

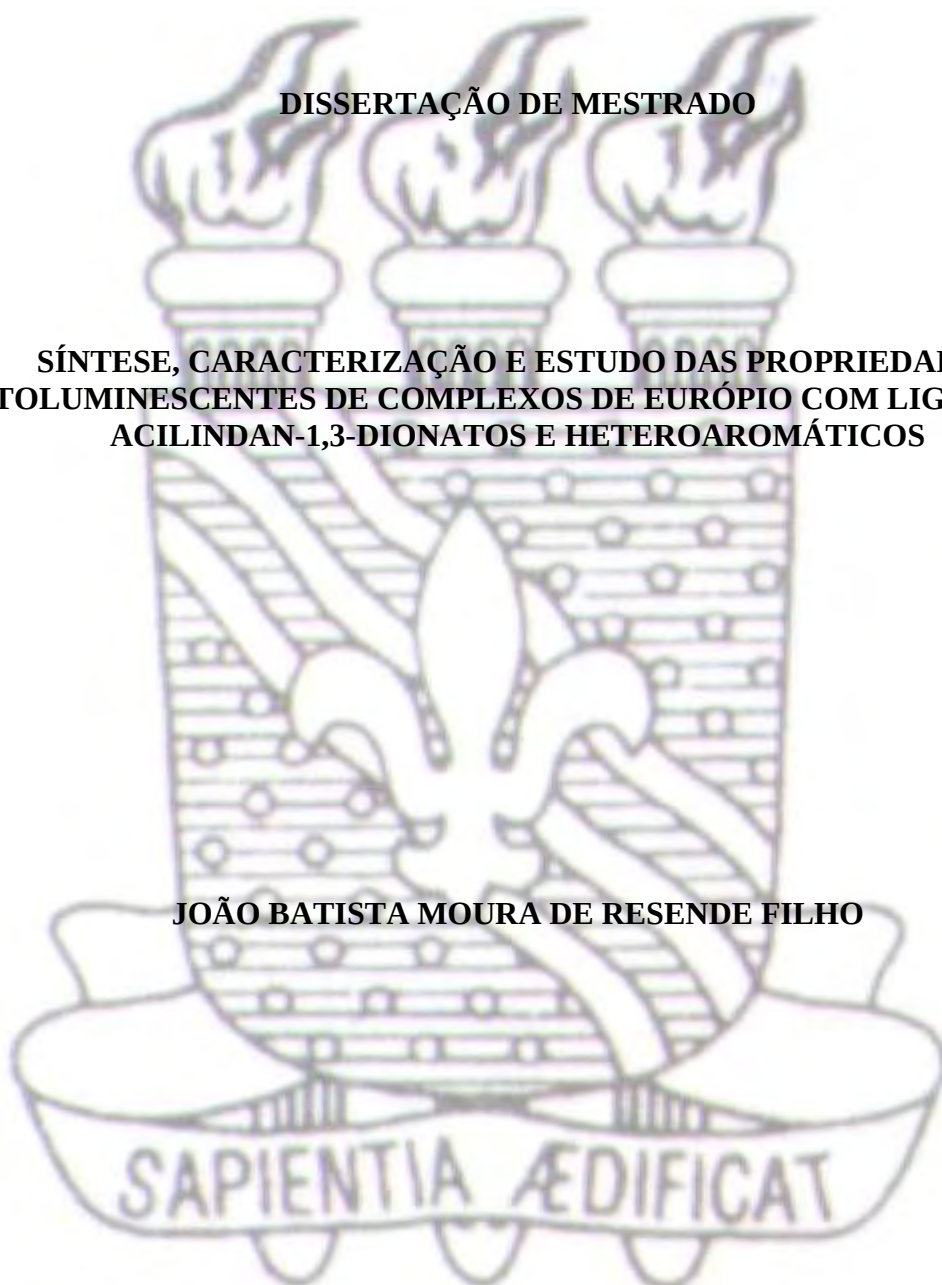


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES DE COMPLEXOS DE EURÓPIO COM LIGANTES 2-
ACILINDAN-1,3-DIONATOS E HETEROAROMÁTICOS**

JOÃO BATISTA MOURA DE RESENDE FILHO



**JOÃO PESSOA – PB
2011**



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES DE COMPLEXOS DE EURÓPIO COM LIGANTES 2-
ACILINDAN-1,3-DIONATOS E HETEROAROMÁTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Inorgânica.

JOÃO BATISTA MOURA DE RESENDE FILHO

1º ORIENTADOR: ERCULES EPAMINONDAS DE SOUSA TEOTONIO

2º ORIENTADOR: JULIANA ALVES VALE

**JOÃO PESSOA – PB
2011**

R433s Resende Filho, João Batista Moura de.

Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoluminescente de complexos de európio com ligantes 2-Acilindan-1,3-Dionatos e Heteroaromáticos / João Batista Moura de Resende Filho. - - João Pessoa: [s.n.], 2011.
134f. il.

Orientadores: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio e Juliana Alves Vale.

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN.

1. Química. 2. Complexos de Európio. 3. 2-acilindan. 4. 1,3-dionas. 5. Luminescência.

UFPB/BC

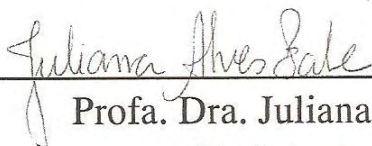
CDU: 54(043)

Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Fotoluminescentes de Complexos de Európio com Ligantes 2-Acilindan-1,3-Dionatos e Heteroaromáticos.

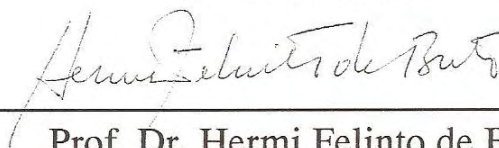
Dissertação de Mestrado de João Batista Moura de Resende Filho aprovada pela banca examinadora em 21 de dezembro de 2011:



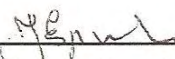
Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Orientador/Presidente



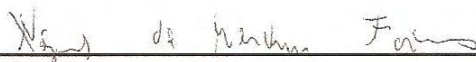
Profa. Dra. Juliana Alves Vale
2ª. Orientadora



Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
Examinador



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Dr. Ercules Epaminondas de S. Teotonio, pela orientação, auxílio e exemplo de dedicação à pesquisa.

À professora e coorientadora Dra. Juliana Alves Vale, pela paciência e contribuição ímpar para o meu desenvolvimento acadêmico.

Às amigas Rafaella Camilla M. Prado de Brito e Jacqueline C. Bueno J. de Jesus, pelo apoio incondicional prestado durante o Mestrado, nos bons e maus momentos; pelo auxílio na efetivação dos experimentos no laboratório; pela atenção cedida nas conversas e discussões sobre os mais diversos temas; enfim, por simplesmente serem minhas amigas.

À amiga Yasmine Ísis Fernandes do Nascimento, pelo companheirismo, carinho, dedicação e apoio incondicional. Pela ajuda dada no laboratório, pelo incentivo à pesquisa e ao estudo, pelo ombro amigo nos bons e maus momentos e, principalmente, pela amizade franca e sincera que me dedica.

Às amigas Stephanie de Holanda Santana e Ellyssa Salvino Braga que, mesmo distantes, me ajudaram a passar por mais uma etapa da minha vida.

Às amigas Poliane Karenine Batista e Yen Galdino de Paiva pela ajuda ímpar concedida no laboratório e nas discussões dentro e fora das salas de aula.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito do IQ/USP, pela colaboração e pela disponibilidade do laboratório para a realização de medidas instrumentais.

Ao Prof. Dr. Mário Vasconcellos e ao LASOM pela oportunidade para a realização das análises de espectrometria de massas que contribuíram imensamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Wagner Faustino, pelas sugestões concedidas durante a construção deste projeto, nos seminários de grupo e nas discussões sobre a pesquisa.

Aos colegas de curso e de laboratório: Dariston Pereira, Evandro Martins, Francisco Seixas, Franklin Aguiar, Geórgia Batista, Gilvan Pozzobom, Gleidistony de Almeida, Isabelle Peixoto, Israel Ferreira, Iran Ferreira, Haryane Ribeiro, Hundemberg Barbosa, Líbia Queiroga, Lucas Abreu, Márcia Silva, Michelle Menezes, Mirella Avelino, Saloana Santos, Vera Lúcia, Victor Hugo, pelos momentos compartilhados no laboratório e/ou nas salas de aula.

À Universidade Federal da Paraíba, ao PPGQ (Programa de Pós-Graduação em Química) e ao seu corpo docente pela contribuição na minha formação acadêmica.

Ao secretário da Pós-Graduação em Química, Marcos Pequeno, pela simpatia, compreensão e paciência em atender.

À CAPES pela concessão da bolsa. Ao CNPq e à FACEPE que através do projeto PRONEX auxiliaram no desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os meus familiares (pais, avós, irmãos, tios etc.) pelo apoio e estímulo aos estudos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa.

O “barato” da descoberta científica é o conhecimento interior que dela derivamos, a satisfação silenciosa com algo compreendido. Na ciência, ao se descobrir alguma coisa nova, mesmo que pequena, você flutua numa nuvem por alguns dias.

Michael Berry

RESUMO

O presente trabalho retrata a síntese, caracterização e o estudo das propriedades fotoluminescentes de complexos de európio(III) com ligantes tris-(2-acilindan-1,3-dionatos) (ACIND = 2-acetilindan-1,3-diona; BIND = 2-benzoilindan-1,3-diona; e PROPIND = 2-propionoilindan-1,3-diona) e heteroaromáticos auxiliares N coordenantes (bipy = 2,2'-bipiridina; e phen = 1,10-fenantrolina). Os ligantes foram obtidos via reação de condensação do éster dietilftalato com uma cetona, obtendo-se rendimentos em torno de 12%. Os ligantes β -dicetonatos apresentaram elevado grau de pureza, sendo caracterizados pelos seguintes métodos: determinação de ponto de fusão, espectrometria de massas e cromatografia gasosa (GC-MS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C (RMN ^1H e RMN ^{13}C). Os dados de titulação complexométrica foram concordantes com as fórmulas gerais $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ e $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{L-L})]$, onde B é uma das 2-acilindan-1,3-dionas sintetizadas e L-L é um ligante heteroaromático bidentado nitrogenado. Os espectros de IV corroboraram que a coordenação dos ligantes β -dicetonatos e heteroaromáticos aos íons Eu^{3+} ocorre através dos átomos de oxigênio dos grupos carbonila e dos átomos de nitrogênio, respectivamente. Através da análise dos desdobramentos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ nos espectros de emissão dos complexos de európio, pode-se inferir que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico de baixa simetria. Os complexos tris-dicetonatos com os ligantes auxiliares heteroaromáticos apresentaram maiores valores da eficiência quântica (η) quando comparados com os seus respectivos complexos hidratados. Todavia, esses valores quando comparados com complexos análogos com outros ligantes auxiliares (fosfinóxidos) apresentam valores de η significativamente baixo, sugerindo, em conformidade com os demais parâmetros de intensidade de luminescência, que grande parte da energia é dissipada pelo mecanismo de retrotransferência de energia do estado emissor do íon Eu^{3+} para os estados singletos e tripleto de energias menores dos ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos.

Palavras-chave: 2-acilindan-1,3-dionas. Complexos de Európio. Luminescência.

ABSTRACT

This work shows the synthesis, characterization, and study of the photoluminescent properties of europium(III) complexes with ligands tris-(2-acylindan-1,3-dionatos) (ACIND = 2-acetylindan-1,3-dione; BIND = 2-benzoylindan-1,3-dione; and PROPIND = 2-propionylindan-1,3-dione) and auxiliary coordinating N heteroaromatic ligands (bipy = 2,2'-bipyridine, and phen = 1,10-phenanthroline). The ligands were obtained by condensation reaction of the diethylphthalate ester with a ketone (yields $\cong$ 12%). The β -diketonates ligands showed a high purity, characterized by the following methods: determination of melting point, mass spectrometry and gas chromatography (GC-MS), absorption spectroscopy in the infrared (IR) and ^1H nuclear magnetic resonance and ^{13}C (^1H and ^{13}C NMR). The Eu-complexes were characterized by complexometric titration and infrared spectroscopy. Complexometric titration data were consistent with the general formulas $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ e $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{L-L})]$, where B is the 2-acylindan-1,3-diones and L-L is a coordinating N bidentate heteroaromatic ligand. The IR spectra give evidences that coordination of the β -diketonates and heteroaromatics ligands to the Eu^{3+} ions occur through the oxygen atoms of carbonyl groups and nitrogen atoms, respectively. Analysis of the unfolding transitions of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ in the emission spectra of the europium complexes, can suggests that the Eu^{3+} ion is located in a chemical environment of low symmetry. The tris-diketonates complexes with auxiliary heteroaromatic ligands present higher values of quantum efficiency (η) when compared with their respective hydrated complexes. However, these values when compared to similar complexes with other auxiliary ligands (phosphinoxides) have significantly lower values of η , suggesting, in accordance with the other luminescence parameters, that the energy is dissipated by the retrotransfer mechanism from excited states of the Eu^{3+} ion to the 2-acylindan-1,3-dionates ligands.

Key-words: 2-acylindan-1,3-diones. Europium complexes. Luminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Elementos metálicos que constituem os lantanoides	22
Figura 2.2	Estrutura geral de uma cetona e nomenclatura das posições adjacentes à carbonila	28
Figura 2.3	Estrutura geral de uma β -dicetona	28
Figura 2.4	Equilíbrio dinâmico apresentando as formas canônicas da β -dicetona ..	29
Figura 2.5	Equilíbrio cetoenólico deslocado e visualização dos orbitais envolvidos na ruptura da ligação $\pi_{C=O}$ e formação da ligação $\pi_{C=C}$	29
Figura 2.6	Ligação de hidrogênio intramolecular na forma canônica enólica	30
Figura 2.7	Esquema geral da síntese de β -dicetonas pelo método análogo à Condensação de Claisen-Schmidt	31
Figura 2.8	Estrutura da indan-1,3-diona	32
Figura 2.9	Esquema geral da síntese da indan-1,3-diona via condensação de Claisen cruzada	32
Figura 2.10	Estrutura geral das 2-acilindan-1,3-dionas	33
Figura 2.11	Esquema geral da síntese das 2-acilindan-1,3-dionas via reação de condensação	34
Figura 2.12	Formas tautoméricas da 2-acetilindan-1,3-diona	35
Figura 2.13	Estruturas dos principais ligantes heteroaromáticos N coordenantes: (a) 2,2'-bipiridina; (b) 1,10-fenantrolina; (c) terpiridina; (d) 6,6'-[bis(4-metiltiazolil)]-2,2'-bipiridina	38
Figura 2.14	Diagrama de Jablonski mostrando os processos fotofísicos que podem ocorrer em um sistema molecular	40
Figura 2.15	Efeito antena em complexos com lantanídeos	42
Figura 2.16	Mecanismos de transferência intramolecular ligante-metal nos compostos de coordenação dos íons terras raras trivalentes (TR^{3+})	43
Figura 3.1	2-acilindan-1,3-dionas sintetizadas: (a) 2-acetilindan-1,3-dionas (ACIND); (b) 2-benzoilindan-1,3-dionas (BIND); e (c) 2-propinoilindan-1,3-dionas (PROPIND)	49
Figura 3.2	Sistema de refluxo para a síntese das β -dicetonas	50
Figura 3.3	(a) Sal de sódio da β -dicetona; (b) PROPIND	52
Figura 4.1	Espectros de massas dos ligantes: (a) ACIND; (b) BIND e (c)	

	PROPIND	60
Figura 4.2	Fragmentações dos espectros de massas das 2-acilindan-1,3-dionas	62
Figura 4.3	Espectros de absorção na região do infravermelho da ACIND, BIND e PROPRIND	65
Figura 4.4	Espectros de absorção na região do infravermelho da bipy e phen	66
Figura 4.5	Espectro de RMN ^1H da ACIND em CDCl_3	68
Figura 4.6	Espectro de RMN ^1H da BIND em CDCl_3	68
Figura 4.7	Espectro de RMN ^1H da PROPIND em CDCl_3	69
Figura 4.8	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$; $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{L-L})]$	74
Figura 4.9	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$; e $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{L-L})]$.	75
Figura 4.10	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; e $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$	76
Figura 4.11	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Gd}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Gd}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; e $[\text{Gd}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	77
Figura 5.1	Espectros de excitação dos ligantes ACIND, BIND e PROPIND, no estado sólido, registrados a 77 K, com emissão em 525,5, 528 e 529 nm, respectivamente	80
Figura 5.2	Espectros de emissão dos ligantes ACIND, BIND e PROPIND, no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 350 nm, respectivamente	81
Figura 5.3	Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados às temperaturas ambiente e de N_2 líquido, com emissão em ~614 nm	83
Figura 5.4	Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados às temperaturas ambiente e de N_2 líquido, com emissão em ~614 nm	84
Figura 5.5	Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados às temperaturas ambiente e de N_2 líquido, com emissão em ~614 nm	85

Figura 5.6	Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados às temperaturas ambiente e de N_2 líquido, com emissão em ~ 614 nm	86
Figura 5.7	Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados às temperaturas ambiente e de N_2 líquido, com emissão em ~ 614 nm	87
Figura 5.8	Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm	89
Figura 5.9	Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm	90
Figura 5.10	Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm	91
Figura 5.11	Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm	92
Figura 5.12	Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm	93
Figura 5.13	Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm	94
Figura 6.1	Cromatograma da ACIND recristalizada (pura)	117
Figura 6.2	Cromatograma da BIND recristalizada (pura)	117
Figura 6.3	Cromatograma da PROPIND recristalizada (pura)	118
Figura 6.4	Espectro de RMN ^{13}C da BIND	119
Figura 6.5	Espectro de RMN ^{13}C da PROPIND	120
Figura 6.6	Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente, com excitação monitorada em 370 nm	121
Figura 6.7	Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a temperatura	

	ambiente (~298 K), com excitação monitorada em 370 nm	122
Figura 6.8	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, no estado sólido, registrado a temperatura ambiente (~298 K), com excitação monitorada em 370 nm	123
Figura 6.9	Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$; e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~298 K), com excitação monitorada em 370 nm	124
Figura 6.10	Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{bipy})]$; e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~298 K), com excitação monitorada em 370 nm	125
Figura 6.11	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrado a temperatura ambiente (~298 K), com excitação monitorada em 370 nm	126
Figura 6.12	Espectros de emissão dos ligantes ACIND, BIND e PROPIND, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~298 K), com excitação monitorada em 350 nm, respectivamente	127
Figura 6.13	Espectros de excitação dos ligantes ACIND, BIND e PROPIND, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~298 K), com emissão em 525,5, 528 e 529 nm, respectivamente	127
Figura 6.14	Curvas de decaimento de luminescência dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~298 K)	130
Figura 6.15	Curvas de decaimento de luminescência dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~298 K)	131
Figura 6.16	Curvas de decaimento de luminescência dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~298 K)	132
Figura 6.17	Curvas de decaimento de luminescência dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~298 K)	133
Figura 6.18	Curvas de decaimento de luminescência dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~298 K)	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Abundâncias estimadas em ppm dos terras raras	21
Tabela 2.2	Configuração eletrônica, símbolo químico e número atômico dos lantanoides	23
Tabela 2.3	Configuração eletrônica, números de oxidação (Nox) e raios iônicos dos Ln^{3+}	24
Tabela 2.4	Número de coordenação, geometrias e grupos pontuais comuns em complexos com Ln^{3+}	26
Tabela 2.5	Nomes, estruturas e abreviações de compostos 2-acilindan-1,3-dionas ...	35
Tabela 3.1	Solventes e reagentes usados nos procedimentos experimentais e suas procedências	48
Tabela 4.1	Rendimento das sínteses e IFs das 2-acilindan-1,3-dionas	59
Tabela 4.2	Deslocamentos químicos dos sinais de RMN ^{13}C da BIND e da PROPIND	70
Tabela 4.3	Rendimentos das sínteses dos complexos	71
Tabela 4.4	Porcentagens dos íons Ln^{3+} determinados por titulação complexométrica	72
Tabela 4.5	Atribuições das principais frequências vibracionais dos ligantes β -dicetonatos (ACIND, BIND e PROPIND) e dos complexos de Ln^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1})	78
Tabela 4.6	Atribuições das principais frequências vibracionais dos ligantes heteroaromáticos (bipy e phen) e dos complexos de Ln^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1})	78
Tabela 5.1	Parâmetros de intensidades experimentais e tempos de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ dos complexos sintetizados	99
Tabela 6.1	Informações do cromatograma da ACIND pura	116
Tabela 6.2	Informações do cromatograma da BIND pura	116
Tabela 6.3	Informações do cromatograma da PROPIND pura	116
Tabela 6.4	Abertura das fendas de emissão e excitação (mm) e incremento (nm) dos espectros de emissão registrados a ~ 298 K ou 77 K	128
Tabela 6.5	Abertura das fendas de emissão e excitação (mm) e incremento (nm) dos espectros de excitação registrados a ~ 298 K ou 77 K	129

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

δC	Deslocamento químico dos picos nos espectros de RMN ^{13}C
δH	Deslocamento químico dos picos nos espectros de RMN 1H
η	Rendimento quântico
Ω_2	Parâmetro de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
Ω_4	Parâmetro de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
A_{nrad}	Taxa de decaimento não-radiativa
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativa
A_{total}	Taxa de decaimento total
AcOEt	Acetato de etila
ACIND	2-acetilindan-1,3-diona ou 2-acetilindan-1,3-dionato
B	B-dicetonato ACIND ⁻ , BIND ⁻ ou PROPIND ⁻
BIND	2-benzoilindan-1,3-diona ou 2-benzoilindan-1,3-dionato
bipy	2,2'-bipiridina
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CE	Configuração eletrônica
CHN	Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CR-X	Cristalografia de Raios-X
dmphen	4,4'-dimetil-1-10'-fenantrolina
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético (<i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i>)
EGFR	Receptor de Fator do Crescimento Epitelial (<i>Epidermal Growth Factor Receptor</i>)
ESIPT	Transferência de Próton Intramolecular no Estado Excitado (<i>Excited State Intramolecular Proton Transfer</i>)
FAS	Fator do Ângulo Sólido (<i>Solid Angle Factor</i>)
GC	Cromatógrafo Gasoso (<i>Gas Chromatograph</i>)
GCMS	Espectrômetro de Massas acoplado ao Cromatógrafo Gasoso (<i>Gas Chromatograph Mass Spectrometer</i>)
IF	Intervalo de fusão
IND	2-substituído-indan-1,3-dionas ou 2-substituído-indan-1,3-dionatos
IR	Infravermelho (<i>Infrared</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada

(*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

L-L	Ligantes auxiliares: bipy ou phen
Ln	Lantanoides/Lantanídeos
Ln(III)	Íons lantanídeos trivalentes
Ln ³⁺	Íons lantanídeos trivalentes
MEK	Metil-etil-cetona (butan-2-ona)
MS	Espectrômetro de Massas (<i>Mass Spectrometer</i>)
NC	Número de coordenação
Nox	Número de oxidação
OLEDs	Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (<i>Organic Light-Emitting Devices</i>)
P.A.	Pureza Analítica
PDGFR	Receptor do Fator de Crescimento Derivado de Plaqueta (<i>Platelet-Derived Growth Factor Receptor</i>)
PF	Ponto de fusão
phen	1,10-fenantrolina
PROPIND	2-propinoilindan-1,3-diona ou 2-propinoilindan-1,3-dionato
R ₀₂	Parâmetro relacionado ao grau de mistura dos estados ⁷ F ₀ e ⁷ F ₂
RC≡O ⁺	Íon acílio
Rf	Fator de retenção
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
SAS	Soma do Ângulo Sólido (<i>Solid Angle Total</i>)
TEPO	Trietilfosfinóxido
TMPO	Trimetilfosfinóxido
tol.	Tolueno
TPPO	Trifenilfosfinóxido
TR	Terras Raras
VEGFR	Receptor do Fator de Crescimento Endotelial Vascular (<i>Vascular Endothelial Growth Factor Receptor</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivos	18
1.1.1	OBJETIVO GERAL	18
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Lantanídeos	21
2.2	β-dicetonas	27
2.2.1	2-SUBSTITUÍDO-INDAN-1,3-DIONAS	32
2.3	Ligantes heteroaromáticos	37
2.4	Complexos com os ligantes 2-acilindan-1,3-dionas	38
2.5	Luminescência	40
2.6	Parâmetros de Intensidade	43
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	47
3.1	Solventes e Reagentes	47
3.2	Síntese dos Ligantes	49
3.2.1	β -DICETONA ACIND	49
3.2.2	β - DICETONA BIND	51
3.2.3	β - DICETONA PROPIND	52
3.3	Síntese dos Complexos de Ln^{3+}	52
3.3.1	COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL $[\text{Ln}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	53
3.3.2	COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$	53
3.3.3	COMPLEXOS CONTENDO LIGANTES HETEROAROMÁTICOS	54
3.3.3.1	Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{L-L})]$	54
3.3.3.2	Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{L-L})]$	54
3.3.3.3	Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{L-L})]$	55
3.4	Medidas Instrumentais	55
3.4.1	ESPECTRO DE MASSA	56
3.4.2	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO E CARBONO-13	56
3.4.4	ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ...	56
3.4.5	PORCENTAGEM DE ÍONS LANTANÍDEOS TRIVALENTES	56

3.5	Espectros de Luminescência	57
4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	59
4.1	Caracterização dos Ligantes	59
4.1.1	ESPECTROMETRIA DE MASSA	59
4.1.2	ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	63
4.1.3	RMN ¹ H E RMN ¹³ C	67
4.2	Caracterização dos Complexos	71
4.2.1	DADOS ANALÍTICOS	71
4.2.2	ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	72
5	ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES	80
5.1	Espectros de Luminescência dos Ligantes	80
5.2	Estudos Fotoluminescentes dos Complexos do íon Eu ³⁺	82
5.3	Parâmetros de intensidade experimentais	94
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	101
6.1	Considerações Finais	101
6.2	Perspectivas	102
REFERÊNCIAS		104
APÊNDICE A		116
APÊNDICE B		119
APÊNDICE C		121
APÊNDICE D		128
APÊNDICE E		130

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos

1. Introdução

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

1.1.2 Objetivos Específicos

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta a síntese de novos complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonatos (2-acilindan-1,3-dionatos) e heteroaromáticos auxiliares (bipiridina e fenantrolina), realizando, por conseguinte, a caracterização dos compostos sintetizados e o estudo das suas propriedades fotoluminescentes.

Para melhor explanação do trabalho desenvolvido durante o Mestrado (2009-2011), esta dissertação encontra-se organizada da seguinte maneira:

No capítulo introdutório serão apresentada a estrutura da dissertação e seus objetivos, geral e específicos, concedendo ao leitor um quadro sintético deste trabalho.

No segundo capítulo, intitulado **Fundamentação Teórica**, será demonstrado todo o suporte teórico para a construção da pesquisa, abordando desde os conceitos, características e aplicações dos lantanídeos, perpassando pela abordagem dos ligantes orgânicos comumente usados na complexação dos elementos do bloco f, focalizando no estudo e na compreensão dos ligantes β -dicetonatos e heteroaromáticos. Em última instância, serão trabalhados conceitos e características concernentes à luminescência de sistemas com íons lantanídeos trivalentes.

Posteriormente, no capítulo denominado **Procedimentos Experimentais**, será apresentada a síntese das β -dicetonas trabalhadas nesse projeto, seguida da rota sintética para a obtenção dos cloretos de íons lantanídeos a partir de seus respectivos óxidos e dos complexos de lantanídeos a partir dos seus cloretos e ligantes (β -dicetonas e heteroaromáticos N coordenantes). Nos últimos tópicos, detalhamos os métodos de caracterização e estudo das propriedades fotoluminescentes usados na pesquisa para corroborar a formação dos compostos almejados.

No quarto capítulo, designado por **Caracterização dos Compostos**, serão apresentados os resultados oriundos dos métodos de caracterização dos compostos sintetizados, discutindo-os a luz do embasamento teórico deste trabalho. No capítulo seguinte, designado por **Estudo das Propriedades Fotoluminescentes**, serão demonstrados os espectros de emissão e excitação dos ligantes/complexos, assim como as curvas de decaimento de luminescência destes últimos, discutindo-os a luz da fundamentação teórica.

No sexto capítulo, alcunhado **Considerações Finais**, será realizada uma síntese dos principais resultados desta pesquisa, mostrando um quadro geral do trabalho e emitindo um parecer final sobre a efetivação dos objetivos desejados, além de dispor algumas perspectivas para trabalhos futuros. No capítulo seguinte, intitulado **Referências**, estão

citadas as referências (bibliográficas e eletrônicas) usadas para a construção do determinado projeto.

E, por fim, no capítulo denominado **Apêndices**, estão dispostos os cromatogramas dos ligantes 2-acilindan-1,3-dionas purificados, assim como os seus relatórios (Apêndice A); os espectros de RMN ^{13}C das β -dicetonas (Apêndice B); e os espectros de luminescência a temperatura ambiente dos ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos e dos complexos de európio (Apêndice C).

1.1 Objetivos

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o estudo das propriedades fotoluminescentes dos complexos de Európio com fórmulas gerais $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ e $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{L-L})]$.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar levantamento bibliográfico acerca dos compostos 2-substituído-indan-1,3-dionas (IND), de complexos de íons lantanídeos trivalentes, com enfoque nos complexos de európio, e de estudos das propriedades fotoluminescentes desses compostos.
- Sintetizar os cloretos de lantanídeos (Eu^{3+} e Gd^{3+}) a partir dos seus óxidos (Eu_2O_3 e Gd_2O_3).
- Sintetizar os derivados da indan-1,3-diona: 2-acetilindan-1,3-diona (ACIND), 2-benzoilindan-1,3-diona (BIND) e 2-propanoilindan-1,3-diona (PROPIND).
- Caracterizar os compostos tricarbonilados (ACIND, BIND e PROPIND) sintetizados por técnicas usuais como GC-MS, IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C .
- Sintetizar os complexos de fórmulas $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ e $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{L-L})]$.
- Caracterizar os complexos sintetizados através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e de titulação complexométrica com EDTA.

- Realizar estudo das propriedades fotoluminescentes dos determinados complexos e das 2-acilindan-1,3-dionas as temperaturas ambiente (~ 298 K) e de nitrogênio líquido (77 K).

CAPÍTULO 2

Fundamentação Teórica

2.1 Lantanídeos

2.2 β -dicetonas

2.3 Ligantes Heteroaromáticos

2.4 Complexos com os ligantes 2-acil-indan-1,3-dionas

2.5 Luminescência

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os conceitos teóricos que fundamentam o presente trabalho, englobando os seguintes temas: lantanídeos (terminologias, propriedades e aplicações), β -dicetonas, indan-1,3-dionas e seus derivados (2-substituído-indan-1,3-dionas) e luminescência.

2.1 Lantanídeos

Os elementos da tabela periódica de número atômico (Z) 57-71 (La-Lu), o escândio (Sc, Z=21) e o ítrio (Y, Z=39) constituem o conjunto de elementos denominados de terras raras (TR) (IUPAC, 2005). Esse conjunto de dois termos é amplamente usado na Química, apesar de ser considerado inadequado, tendo em vista que o termo “terras” não corresponde aos determinados elementos (tendo sido utilizado porque eles foram encontrados nas formas dos seus óxidos) e o termo “raras” também não traduz corretamente a abundância dos mesmos (**Tabela 2.1**), pois elementos conhecidos, tais como a prata, a platina e o mercúrio apresentam abundâncias menores (0,080, 0,037 e 0,067 ppm, respectivamente) que os elementos constituintes do grupo terras raras (ISOLANI et al., 2005).

Tabela 2.1 – Abundâncias estimadas em ppm dos terras raras

Terras Raras									
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
34	60	8,7	33	–	6,0	1,8	5,2	0,94	6,2
Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y			
1,2	3,0	0,45	2,8	0,56	26	29			

Fonte: JONES, 2002, p 13.

Já o grupo de elementos de número atômico 57-71 constitui o grupo dos lantanoides (**Figura 2.1**). A ideia do nome (lantanoides) era a de que o grupo compreenderia todos os elementos após o lantânio e até o lutécio, estando este último incluso. Por conseguinte, embora o lantânio não pertença a esse conjunto de elementos (devido a sua estrutura eletrônica não apresentar elétrons no subnível 4f), a sua inclusão neste tornou-se comum devido ao fato do nome do grupo ter origem nesse elemento (IUPAC, 2005).



Figura 2.1 – Elementos metálicos que constituem os lantanoides

Fonte: Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Lanthanoide.jpg>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

Por fim, outra terminologia bastante usada para se referir a esses elementos é o termo “lantânídeos”. De acordo com a IUPAC (2005), o prefixo “*ide*” (ídeo) geralmente indica um íon negativo (ânion). Por conseguinte, ela recomenda que o termo “*lanthanoids*” (“lantanoídeos”) seja usado para se referir aos elementos químicos de $Z=57-71$ e que o termo “*lanthanides*” (“lantânídeos”) seja utilizado para fazer referência aos íons desses elementos, na forma livre ou agregados em compostos. No entanto, deve-se ressaltar que esta diferença de nomenclatura não é observada em trabalhos científicos no Brasil, sendo o termo “lantânídeos” o mais utilizado para se referir tanto aos elementos como seus íons.

Os lantanoides são elementos metálicos, sendo considerados condutores térmicos e elétricos relativamente fracos, apresentando, respectivamente, condutividades 25 e 50 vezes menores do que as do cobre (ATKINS; SHRIVER, 2008, p. 595). Eles apresentam propriedades físicas e químicas muito semelhantes, requerendo um imenso trabalho para separá-los, dificultando o processo de obtenção de espécies relativamente puras. Este foi o principal motivo para a pouca exploração desses elementos durante anos (ISOLANI et al., 2005).

Todos os lantanoides são metais eletropositivos com uma notável uniformidade nas propriedades químicas. Frequentemente, a única diferença significativa entre dois lantanoides é o seu tamanho; a possibilidade de escolha de um lantanóide de um tamanho particular geralmente permite um “ajuste” nas propriedades dos seus compostos (ATKINS; SHRIVER, 2008, p. 596).

Atualmente, os lantanoides apresentam inúmeras aplicações (RICHARDSON et al., 1976; BLASSE, 1993; MAESTRO et al., 1995; ELBANOWSKI et al., 1996; TROVARELLI et al., 1999; NOME et al., 2003), estando estas relacionadas às suas propriedades, notadamente as espectroscópicas e as magnéticas que, por sua vez, estão relacionadas com a estrutura eletrônica desses elementos, em especial aos elétrons do subnível 4f (BRITO et al., 2009).

As configurações eletrônicas dos lantanoides apresentam em comum o subnível $4f^x$ ($1 \leq x \leq 14$, com $x \neq 2$ e $x \neq 8$) parcialmente ou totalmente preenchidos (com exceção do lantânio, que não apresenta elétrons nesse subnível), conforme demonstra a **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2 – Configuração eletrônica, símbolo químico e número atômico dos lantanoides

Elemento Químico	Símbolo Químico	Número Atômico (Z)	Configuração Eletrônica
Lantânio	Ln	57	[Xe] $5d^1 6s^2$
Cério	Ce	58	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$
Praseodímio	Pr	59	[Xe] $4f^3 6s^2$
Neodímio	Nd	60	[Xe] $4f^4 6s^2$
Promécio	Pm	61	[Xe] $4f^5 6s^2$
Samário	Sm	62	[Xe] $4f^6 6s^2$
Európio	Eu	63	[Xe] $4f^7 6s^2$
Gadolínio	Gd	64	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$
Térbio	Tb	65	[Xe] $4f^9 6s^2$
Disprósio	Dy	66	[Xe] $4f^{10} 6s^2$
Hólmio	Ho	67	[Xe] $4f^{11} 6s^2$
Érbio	Er	68	[Xe] $4f^{12} 6s^2$
Túlio	Tm	69	[Xe] $4f^{13} 6s^2$
Itérbio	Yb	70	[Xe] $4f^{14} 6s^2$
Lutécio	Lu	71	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$

Fonte: JONES, 2002, p 31.

Nesses elementos, os elétrons 4f encontram-se mais internos na estrutura atômica do que os elétrons 5d e 7s, sendo estes mais externos os responsáveis pela banda de condução (TEOTONIO, 2004). Os lantanoides podem apresentar estados de oxidação que variam do +2 ao +4, sendo o estado de oxidação +3 o mais comum e o que confere maior estabilidade termodinâmica aos mesmos (ISOLANI et al., 2005), apresentando relevância praticamente ubíqua na denominada Química dos Lantanídeos (JONES, 2002).

Vale a pena frisar que o estado de oxidação +3 desses elementos não é dependente apenas da configuração eletrônica, mas também de uma série de outros fatores tais como as “energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções” (ISOLANI et al., 2005, p. 111).

Os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) apresentam raios iônicos entre 116 pm e 98 pm (ATKINS; SHRIVER, 2008). A **Tabela 2.3** apresenta as configurações eletrônicas dos íons Ln^{3+} , os números de oxidação possíveis e o raio iônico dos íons Ln^{3+} (para o número de coordenação igual a 8).

Tabela 2.3 – Configuração eletrônica, números de oxidação (Nox) e raios iônicos (r) dos Ln^{3+}

Nome	Ln^{3+}	r (pm)*	Nox**
Lantânio	$[\text{Xe}]4f^0$	116	2, 3, 4
Cério	$[\text{Xe}]4f^1$	114	2, 3, 4
Praseodímio	$[\text{Xe}]4f^2$	113	2, 3, 4
Neodímio	$[\text{Xe}]4f^3$	111	2, 3
Promécio	$[\text{Xe}]4f^4$	109	3
Samário	$[\text{Xe}]4f^5$	108	2, 3
Európio	$[\text{Xe}]4f^6$	107	2, 3
Gadolínio	$[\text{Xe}]4f^7$	105	3
Térbio	$[\text{Xe}]4f^8$	104	3, 4
Disprósio	$[\text{Xe}]4f^9$	103	2, 3
Hólmio	$[\text{Xe}]4f^{10}$	102	3
Érbio	$[\text{Xe}]4f^{11}$	100	3
Túlio	$[\text{Xe}]4f^{12}$	99	2, 3
Itérbio	$[\text{Xe}]4f^{13}$	99	2, 3
Lutécio	$[\text{Xe}]4f^{14}$	98	3

* Raios iônicos para íons lantanídeos trivalentes e para número de coordenação 8.

** Os números de oxidação em negrito indicam o(s) estado(s) de oxidação mais estável(is).

Fonte: ATKINS; SHRIVER, 2008, p. 597.

Como podemos observar na **Tabela 2.3**, conforme aumenta o número atômico do íon lantanídeo, ocorre uma diminuição gradual dos seus raios iônicos. Esse fenômeno, denominado de contração lantanídica, ocorre devido ao aumento da carga nuclear efetiva sobre os elétrons das camadas mais externas e ao baixo efeito de blindagem que os elétrons do orbital 4f exercem sobre os demais elétrons (TEOTONIO, 2004), além da contribuição de efeitos relativísticos de acordo com alguns cálculos teóricos (FREEMAN et al., 1979; BATISTA, 2003).

Outro fator importante na química dos lantanídeos está relacionado ao número de coordenação (NC) que os complexos desses elementos apresentam. Em Química Inorgânica, o

NC de um íon metálico (centro de um complexo) pode ser definido como o número de ligações σ entre o átomo central e os ligantes (íons, átomos ou moléculas) (IUPAC, 2006).

Os lantanídeos apresentam NCs elevados, geralmente entre 6-12, sendo os NCs 7, 8 e 9 os mais comuns. Isso se deve ao fato de apresentarem raios iônicos consideravelmente grandes (o que aumenta a esfera de coordenação e possibilita a interação com um número maior de ligantes), além do alto caráter iônico pertinente às ligações Metal-Ligante (TEOTONIO, 2004), já que os orbitais 4f estão situados numa região mais interna do átomo, apresentando uma extensão radial menor do que os orbitais 5s e 5p, sendo blindados do ambiente químico pelos elétrons destes últimos. Deste modo, os elétrons situados nesses orbitais mais externos blindam os orbitais 4f do ambiente químico, fazendo com que estes praticamente não tenham envolvimento com os orbitais dos ligantes (ISOLANI et al., 2005).

Outro fator relevante para explicar o alto valor dos NCs dos íons lantanídeos é o caráter não-direcional dos orbitais f, induzindo que as estruturas desses complexos sejam determinadas pelas interações ligante-ligante (JONES, 2002).

Por conseguinte, as interações estéricas entre os ligantes são de grande importância nos complexos de lantanídeos, praticamente definindo o NC do complexo, afetando a estabilidade do mesmo. Podemos analisar a estabilidade de um complexo de lantanídeo estudando o fator do ângulo sólido (FAS) associado ao(s) ligante(s) e ao somatório desses fatores (Σ FAS), denominada soma dos ângulos sólidos (SAS) (*Ibidem*).

Ainda sobre o NC de complexos de lantanídeos, vale a pena mencionar que complexos apresentando NC entre 3 e 5, apesar de incomuns, já foram reportados na literatura (BRADLEY et al., 1974; HART et al., 1972).

Um complexo de lantanídeo pode apresentar o mesmo número de coordenação que outro complexo similar e apresentar geometrias dessemelhantes e, conseqüentemente, grupos pontuais diferentes (**Tabela 2.4**). O NC e a geometria do complexo dependerão, basicamente, do(s) tipo(s) de ligante(s) envolvido(s), da sua natureza e das interações entre eles (TEOTONIO, 2004).

Os lantanídeos são considerados ácidos duros (conceitos de Pearson para ácidos e bases) por serem espécies pouco polarizáveis. Conseqüentemente, eles têm a tendência de se ligar a bases duras, especialmente espécies químicas que tenham oxigênio e nitrogênio, que são átomos pequenos e também apresentam baixa polarizabilidade. Dentre essas espécies químicas, podemos destacar a água, dicetonas, oxinas, carboxilatos, fosfóxidos, sulfóxidos, aminas aromáticas bidentadas (SILVA JÚNIOR, 2011) e também, em alguns casos,

moléculas de alcoóis (ROH) que são geralmente usados como solventes nas sínteses dos complexos (TEOTONIO, 2005; TEOTONIO et al., 2006).

Tabela 2.4 – Número de coordenação, geometrias e grupos pontuais comuns em complexos com Ln^{3+}

Número de Coordenação	Algumas Geometrias possíveis	Grupos pontuais
NC=6		O_h , D_{3h} , D_{3d}
NC=7		D_{5d} , C_{2v} , C_{3v}
NC=8		D_{2d} , D_{4d}
NC=9		D_{3h} , C_{4v}

* As letras nas geometrias indicam tipos de sítios ligantes diferentes.

Fonte: TEOTONIO, 2005, p. 18-22.

Os lantanídeos apresentam propriedades espectroscópicas ímpares, devido à fraca interação existente entre os elétrons do orbital 4f com o ambiente químico (elétrons dos átomos circundantes ao centro metálico). Consequentemente, os espectros de absorção e emissão de compostos com lantanídeos apresentam bandas extremamente finas, oriundas das transições intraconfiguracionais f-f (TEOTONIO, 2004; SILVA JÚNIOR, 2011).

Todavia, a intensidade dessas transições é muito fraca devido ao baixo coeficiente de absorvidade molar dos íons lantanídeos (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), oriunda da ausência de uma interação efetiva com o ambiente químico e das proibições pertinentes às regras de seleção que conduzem as transições eletrônicas (transições f-f são proibidas por paridade – regra de Laporte – e, em algumas delas, por spin) (KIRK et al., 2004).

Os lantanídeos também apresentam propriedades magnéticas peculiares devido a sua configuração eletrônica. Todos os íons Ln(III) são paramagnéticos (exceto os íons La^{3+} ,

Lu³⁺ e Yb³⁺), ou sejam, apresentam elétrons desemparelhados nos orbitais 4f (*Ibidem*, p. 3912-3914).

Devido à fraca interação entre os elétrons dos orbitais 4f com o meio químico (ambiente externo ao íon metálico), o momento magnético (μ) dos lantanídeos não obedece à regra de acoplamento “*spin-only*” ($\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}$; $\mu_s = [n(n+2)]^{1/2}$, em que n é o número de elétrons desemparelhados), diferentemente dos elementos de transição. O momento magnético daqueles pode ser descrito usando-se o momento angular de spin total (S) e o momento angular orbital total (L), através do acoplamento Russel-Sanders (ou acoplamento L-S), que nos permite determinar os valores do vetor J (JONES, 2002):

- para configurações f^1 - f^7 : $J=L-S$ (mínimo valor de J);
- para configurações f^8 - f^{14} : $J=L+S$ (máximo valor de J).

Por conseguinte, o momento magnético de um J -estado de um íon lantanídeo pode ser expresso pela equação de Landé (ATKINS; FRIEDMAN, 1997):

$$\mu = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.1)$$

em que μ_B é o magneto de Bohr.

Na prática, a equação de Landé antevê corretamente somente os momentos magnéticos observados em complexos de íons lantanídeos trivalentes. Todavia, ainda nesses complexos, são encontradas duas discrepâncias: as medidas experimentais dos íons Sm(III) e Eu(III) apresentam valores significativamente maiores do que os valores calculados. Essa discrepância encontra explicação no seguinte processo: a temperatura ambiente, a energia térmica é suficiente para povoar o primeiro estado excitado dos respectivos íons lantanídeos trivalentes, estando estes suficientemente próximos do estado fundamental. Logo, como os valores de J para os estados fundamental e excitado são diferentes, o momento magnético observado não depende exclusivamente do estado fundamental, pois ocorre uma mistura com o momento magnético do estado excitado. Ao se considerar as misturas dos J -estado na equação de Landé, os valores observados dos momentos magnéticos dos íons Sm(III) e Eu(III) também podem ser encontrados com elevado grau de precisão (JONES, 2002).

2.2 β -dicetonas

Cetonas são funções orgânicas caracterizadas pela presença de um grupo carbonila (C=O) ligado a dois grupos alquila e/ou arila. As posições, assim como os carbonos,

são denominadas por números (segundo o sistema da IUPAC), considerando a carbonila com o carbono 1, ou por letras gregas (segundo a nomenclatura comum). Os carbonos que estão diretamente ligados à carbonila são denominados carbonos α ; os que se encontram ligados aos carbonos α são chamados de carbonos β (**Figura 2.2**) e assim sucessivamente (COSTA et al., 2003; SOLOMONS et al., 2009).

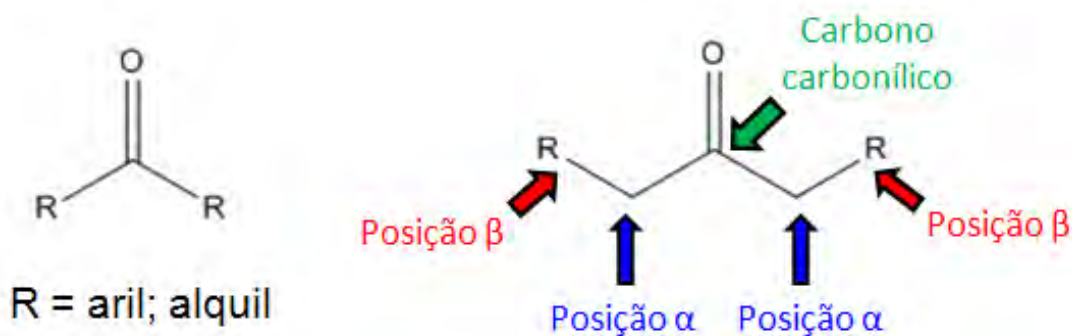


Figura 2.2 – Estrutura geral de uma cetona e nomenclatura das posições adjacentes à carbonila

Por sua vez, as denominadas betadicetonas (β -dicetonas ou 1,3-dicetonas) são compostos dicarbonílicos, caracterizadas pela presença de uma segunda carbonila na posição do carbono beta em relação à primeira carbonila (**Figura 2.3**). Destarte, o carbono alfa apresenta dois grupos R (R_3 , R_4), que podem ser dois átomos de hidrogênio (na maioria dos casos) ou grupos alquila, arila ou derivados desses grupos (SILVA JÚNIOR, 2011).

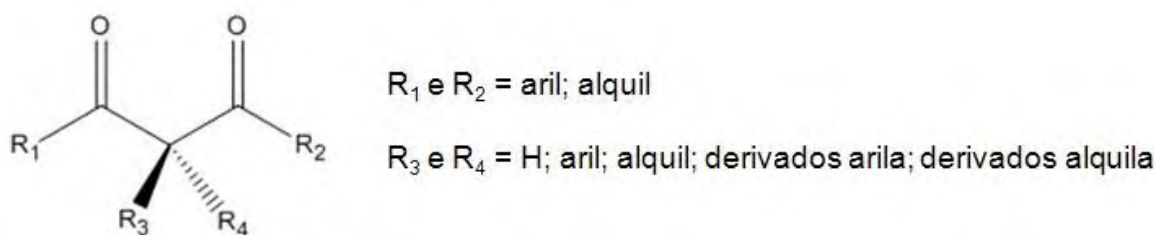


Figura 2.3 – Estrutura geral de uma β -dicetona

A β -dicetona que apresenta a menor massa molecular e a estrutura mais simples é a denominada acetilacetona (acac), onde o R_1 e o R_2 são grupos metila e o R_3 e R_4 são átomos de hidrogênio (*Ibidem*).

Compostos β -dicarbonílicos apresentam tautomerismo cetoenólico em solução (**Figura 2.4**), resultante da transferência de próton do carbono alfa (C_α), através da clivagem da ligação $\pi_{C=O}$ e formação da ligação $\pi_{C=C}$, simultaneamente, necessitando, para tanto, de um arranjo conformacional, onde a ligação σ_{C-H} se oriente ortogonalmente em relação ao

plano de simetria que contém a carbonila, permitindo a deslocalização da ligação σ_{C-H} para o orbital vazio $\pi^*_{C=O}$ (**Figura 2.5**) (COSTA et al., 2003).

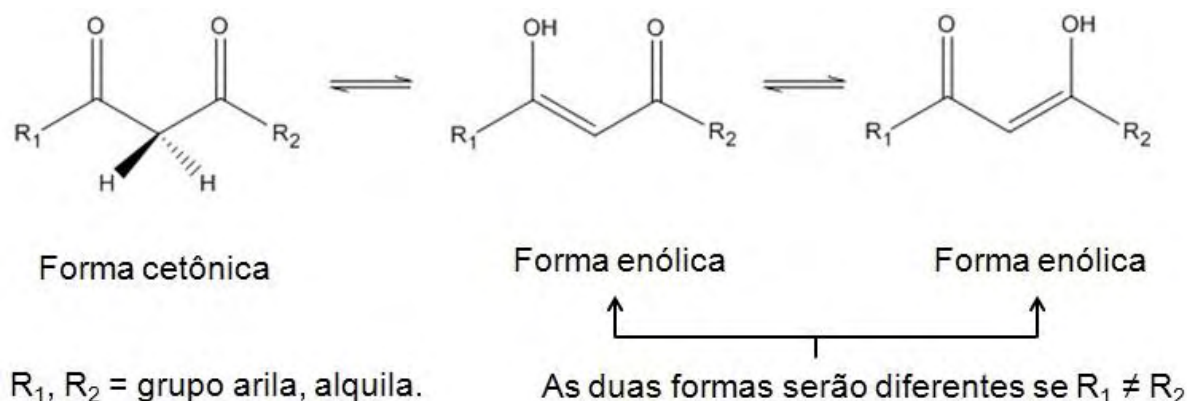


Figura 2.4 – Equilíbrio dinâmico apresentando as formas canônicas da β -dicetona



Figura 2.5 – Equilíbrio cetoenólico deslocado e visualização dos orbitais envolvidos na ruptura da ligação $\pi_{C=O}$ e formação da ligação $\pi_{C=C}$

Fonte: COSTA et al, 2003, p. 55.

Compostos monocarbonílicos em solução apresentam equilíbrio dinâmico tendendo, geralmente, para a forma cetônica, enquanto que compostos β -dicarbonílicos apresentam um deslocamento do equilíbrio para a forma enólica, devido à forte estabilização oriunda da ligação de hidrogênio intramolecular (**Figura 2.6**) (SOLOMONS et al., 2009). Por exemplo, em equilíbrio dinâmico a acetona (cetona de estrutura mais simples e menor massa molecular) apresenta-se 99,998% na forma cetônica e 0,002% na forma enólica, enquanto que a acetilacetona apresenta-se 16% na forma cetônica e 84% na forma enólica, utilizando o clorofórmio como solvente (COSTA et al., 2003). As porcentagens das formas canônicas podem ser encontradas através da integração nos espectros de RMN 1H , tendo em vista que os deslocamentos dos sinais dos tautômeros são dessemelhantes (SILVERSTEIN et al., 2005).

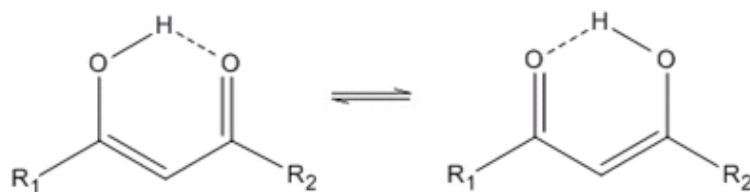


Figura 2.6 – Ligação de hidrogênio intramolecular na forma canônica enólica

Nos espectros de RMN ^1H , o sinal do próton da hidroxila da forma enólica surge em campo baixo (entre 15-16 ppm), devido à forte estabilização concedida pela ligação de hidrogênio intramolecular, diferenciando-o do sinal do próton de outras hidroxilas, como nos alcoóis e fenóis que apresentam deslocamentos entre 0,5-4,0 ppm e 4,0-7,5 ppm, respectivamente (SILVERSTEIN et al., 2005).

Ligações de hidrogênio intramoleculares O-H são fracamente afetadas pelo ambiente químico, diferenciando-as das ligações de hidrogênio O-H intermoleculares. Aquelas não apresentam alterações significativas quando a concentração ou o solvente do sistema são modificados. Os deslocamentos das ligações de hidrogênio intermoleculares dependem de uma série de fatores, sobre os quais podemos realizar algumas considerações, desde que os demais fatores sejam mantidos iguais (*Ibidem*):

- Polaridade do solvente: decrescendo a polaridade do solvente, os sinais deslocam-se para campo baixo (alta frequência), quebrando o “efeito polimérico” das ligações de hidrogênio intermoleculares.
- Temperatura: aumentando a temperatura do sistema, enfraquecemos as interações intermoleculares, apresentando o mesmo efeito do fator anterior.
- Concentração: elevando-se a concentração do sistema, as interações intermoleculares são aumentadas, deslocando os sinais para campo alto (baixa frequência).

Considerando a estrutura geral das β -dicetonas, vários trabalhos já foram realizados utilizando os mais diversos tipos desses compostos: estruturas alifáticas (PERIANA et al., 2011; WECKHUYSEN et al., 2000; VICENTE et al., 1999; VLCKOVÁ et al., 1987) ou cíclicas/bicíclicas (RAZUS et al., 2005; AHMEDOVA et al., 2003; 2006; 2008; 2009a; 2010a; 2010b; TEOTONIO et al., 2006a; 2006b), contendo grupos alquila (CALDWELL et al., 2001; BERNASCONI et al., 1990; MARTIN et al., 1958) e/ou arila (LIMA NETO et al., 2006; SANTOS, 2008) e/ou derivados desses (SILVA JÚNIOR, 2011; TEOTONIO, 2004; RIBEIRO et al., 2003; BRITO et al., 1998).

A maioria dos métodos de obtenção das β -dicetonas consiste, basicamente, na acilação de compostos, através do ataque eletrofílico a um carbono carbonílico (comumente de um éster), na qual o agente da acilação é geralmente uma cetona, sendo necessário o uso de um base forte (Na, NaH, MeONa EtONa etc.) para desprotonar o carbono alfa ao grupo da carbonila cetônica (**Figura 2.7**) (CHISOLM et al., 1991; KRBECHKEK et al., 1995; KRBECHKEK et al., 1999).

Outro agente de acilação frequentemente usado é o cloreto de acila, onde o cloro é liberado na forma aniônica com a formação de um íon acílio ($RC\equiv O^+$), que, por sua vez, realiza um ataque eletrofílico ao carbono carbonílico de uma cetona ou de uma enona (ANDO et al., 2008).

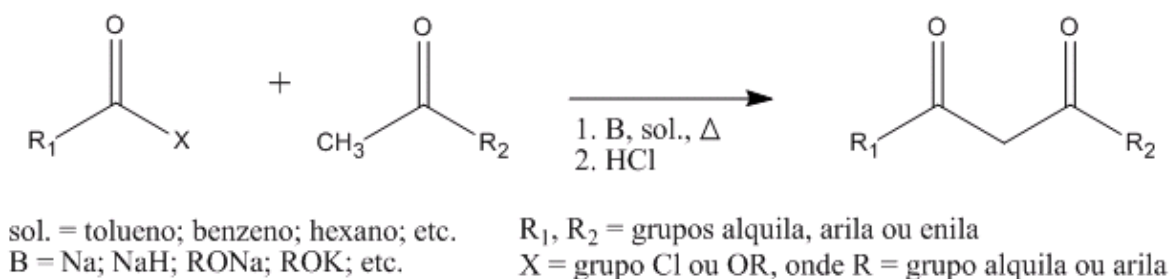


Figura 2.7 – Esquema geral da síntese de β -dicetonas pelo método análogo à Condensação de Claisen-Schmidt

Os solventes utilizados nessas reações geralmente são solventes de baixa polaridade, tais como o tolueno, o benzeno, o hexano, entre outros (CHISOLM et al., 1991; KRBECHKEK et al., 1995; KRBECHKEK et al., 1999). Outros métodos menos usuais, consistem na utilização de solventes mais polares (NUGIEL, 2011).

As β -dicetonas constituem-se em um grupo de compostos frequentemente empregados na síntese de complexos com metais de transição (bloco d) (SILVA JÚNIOR, 2011) ou com lantanídeos (BINNEMANS, 2005). Novos grupos funcionais vêm sendo utilizados para se agregar a substâncias β -dicetonadas, possibilitando a obtenção de “novas classes de compostos com estruturas supramoleculares capazes de originar sistemas organizados com características químicas e/ou físicas peculiares” (SILVA JÚNIOR, 2011, p. 14).

A síntese de complexos de lantanídeos com ligantes β -dicetonados tem por o intuito aperfeiçoar as propriedades espectroscópicas e/ou magnéticas características do respectivo íon metálico, possibilitando o emprego desses materiais em várias áreas (*Ibidem*).

O *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* lista uma série de β -dicetonas comumente usadas como ligantes em complexos com TR (BINNEMANS, 2005).

2.2.1 2-SUBSTITUÍDO-INDAN-1,3-DIONAS

A indan-1,3-diona (**Figura 2.8**) é uma β -dicetona aromática com carbonilas fixas na posição trans em um anel de cinco membros, apresentando-se na forma de um sólido incolor a amarelado. Derivados da indan-1,3-diona apresentam atividade biológica, sendo bastante utilizados em anticoagulantes, raticidas, medicamentos antitrombóticos, entre outros (KURTH et al., 1985; MURDOCK, 1959; RAMESH et al., 2011).

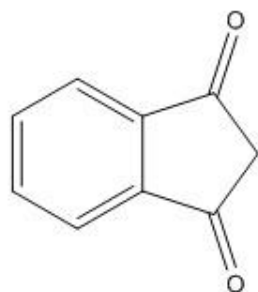


Figura 2.8 – Estrutura da indan-1,3-diona

A indan-1,3-diona pode ser obtida via condensação de Claisen cruzada entre o dietilftalato e o acetato de etila, tendo como base o EtONa e o solvente o EtOH (**Figura 2.9**), apresentando um rendimento de 69% (COSTA et al., 2003).

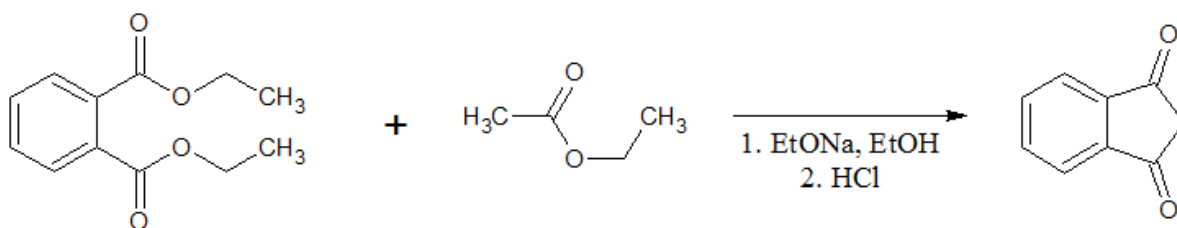


Figura 2.9 – Esquema geral da síntese da indan-1,3-diona via condensação de Claisen cruzada

Devido às propriedades peculiares da indan-1,3-diona, várias β -dicetonas derivadas dela foram sintetizadas, substituindo um (ou os dois) hidrogênio alfa por grupos acila, alquila, arila e/ou derivados destes, originando as 2-substituído-1,3-dionas (KILGORE et al., 1942; MURDOCK, 1959; RAMESH et al., 2011).

Esses compostos, em especial as 2-acilindan-1,3-dionas (**Figura 2.10**) são bastante utilizados para síntese de uma grande variedade de compostos bi e/ou tricíclicos com presença de heteroátomos na região cíclica, tais como indenopirazóis através de reação de adição com hidrazinas (NUGIEL et al., 2001), indenodiazepinas por meio de reação de adição com diaminas (MOSHER et al., 2009), indenopirimidinas via condensação com benzamidas (BAZGIR et al., 2011), indenoisoxazóis através de reação de substituição com hidroxilaminas (LEMKE et al., 1983) etc.

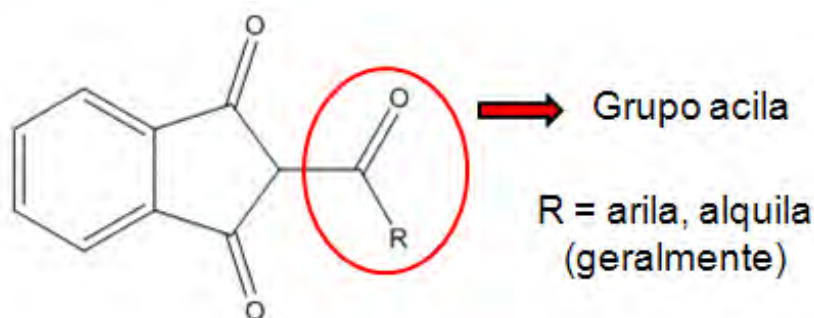


Figura 2.10 – Estrutura geral das 2-acilindan-1,3-dionas

Vale a pena destacar que as 2-acilindan-1,3-dionas são os precursores mais usados para a síntese de indenopirazóis (SLOOP et al., 2002), que apresentam atividade biológica como inibidores de quinases dependentes de ciclinas (YUE et al., 2002), em especial a tirosina quinase do EGFR (Receptor de Fator do Crescimento Epitelial) (NAKAMURA et al., 2008), com grande seletividade nas subfamílias PDGFR (Receptor do Fator de Crescimento Derivado de Plaqueta) e VEGFR (Receptor do Fator de Crescimento Endotelial Vascular) (SILVA et al., 2009).

A indan-1,3-diona e seus derivados constituem um grupo ímpar de compostos, atraindo a atenção de biólogos e químicos devido a suas características. Esse fato se deve às propriedades que esses compostos apresentam, surtindo interesse nas mais diversas áreas. Dentre as propriedades das 2-acilindan-1,3-dionas, podemos destacar:

- **Propriedades fotofísicas:** a possibilidade de fototautomerismo via processo de Transferência de Próton Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT – *Excited State Intramolecular Proton Transfer*), confere grande interesse no estudo desses compostos como ligantes em complexos de metais de transição (bloco d) e lantanídeos (AHMEDOVA et al., 2009b; 2008; 2006; TEOTONIO et al., 2006a; 2009).

- **Propriedades físico-químicas:** propriedades eletroquímicas redox (ENCHEV et al., 2001; BABU et al., 2009), características adequadas para a formação de filmes policristalinos (TEOTONIO, 2005; LATVELS et al., 2011) etc.
- **Propriedades biológicas:** antimicrobianas, antitumorais, anti-inflamatórias, antivirais, anti-hepatites, anticoagulantes, rodenticidas, herbicidas, inseticidas etc (KILGORE et al., 1942; LIU et al., 2003).
- **Potencial sintético:** atuam como precursores para a síntese (condensação, decomposição, redução, ciclização, rearranjos etc.) de uma série de compostos, devido à presença do grupo β -dicarbonil (RAMESH et al., 2011; ENCHEV et al., 2003).

As 2-acilindan-1,3-dionas são geralmente obtidas via condensação (**Figura 2.11**) através da reação de um éster ftálico (usualmente dietilftalato ou dimetilftalato, por apresentarem bons grupos abandonadores – EtO^- e MeO^-) com uma cetona (TEOTONIO, 2005).

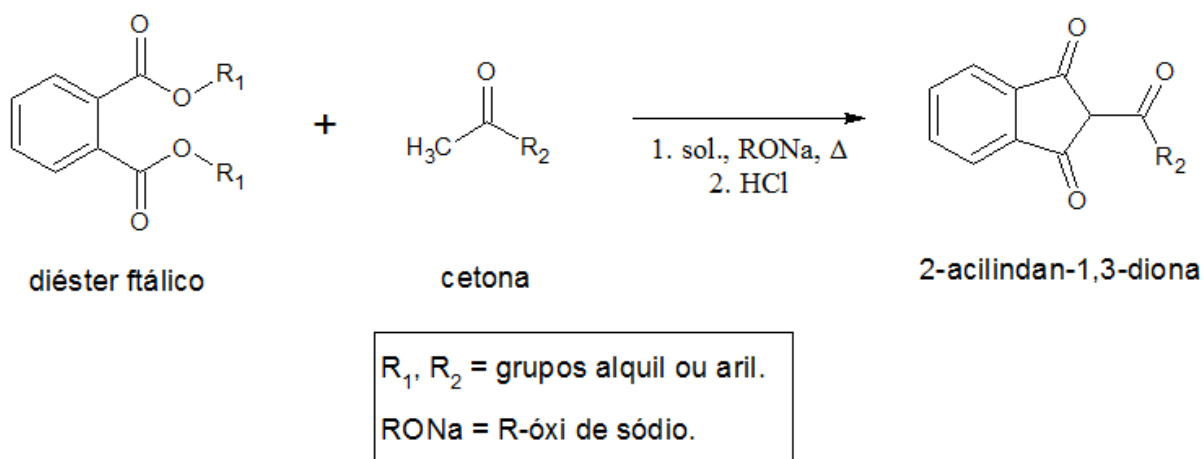
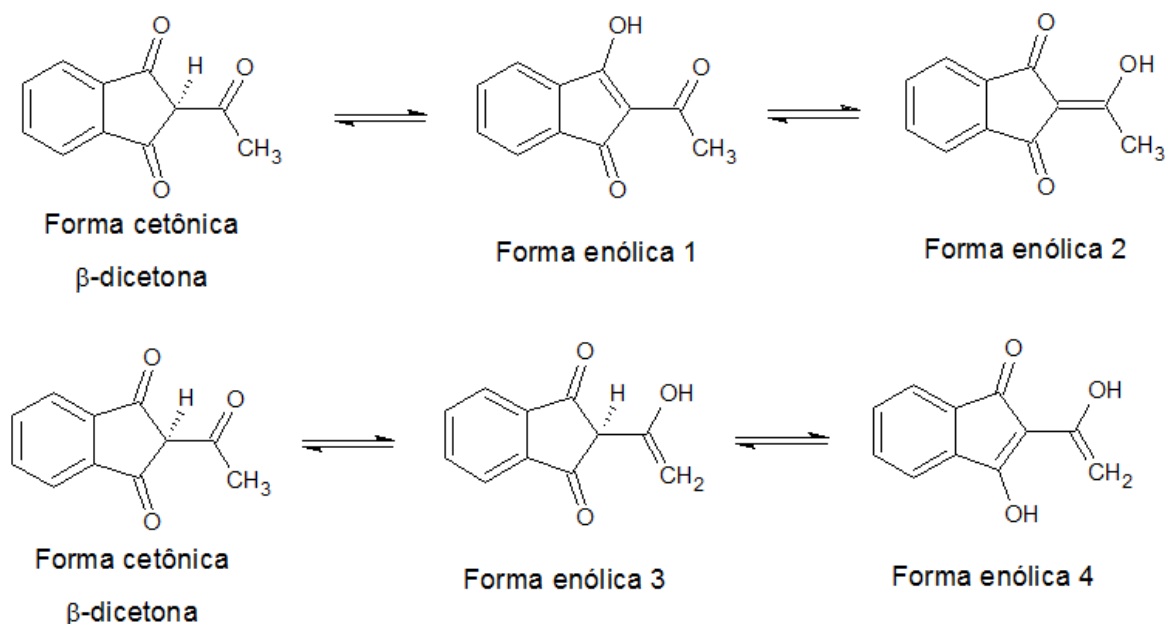


Figura 2.11 – Esquema geral da síntese das 2-acilindan-1,3-dionas via reação de condensação

Nessas reações, obtêm-se compostos tricarbonilados (tricetonas), podendo, nesses casos, apresentar até cinco formas tautoméricas, conforme a **Figura 2.12** que denota os tautômeros da 2-acetilindan-1,3-diona (WANG et al., 2010).

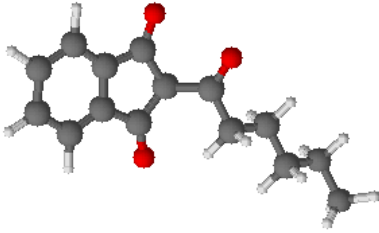
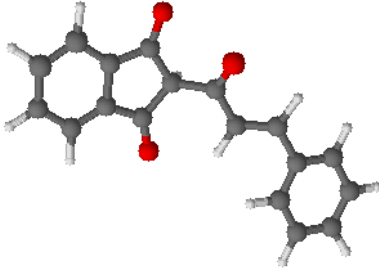
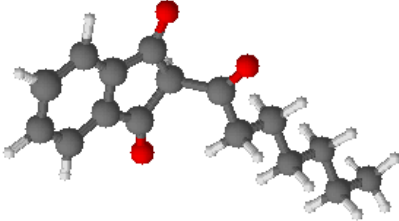
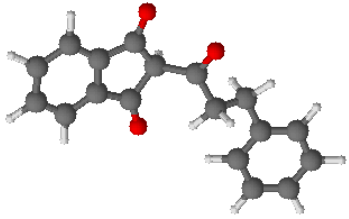
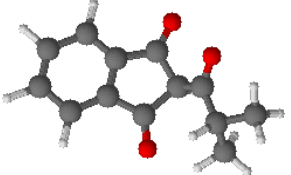
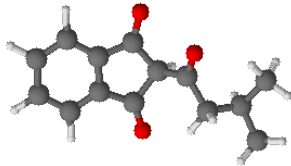
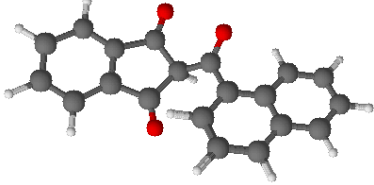
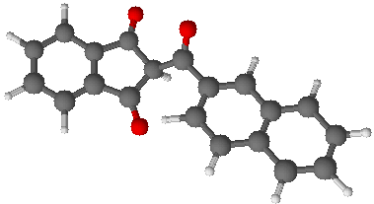
Figura 2.12 – Formas tautoméricas da 2-acetilindan-1,3-diona

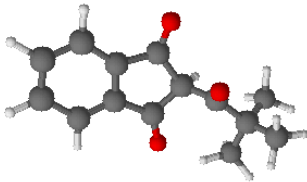
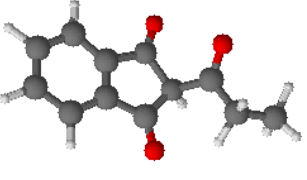
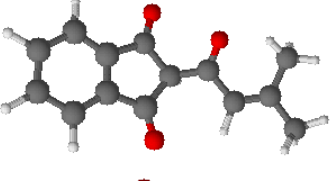
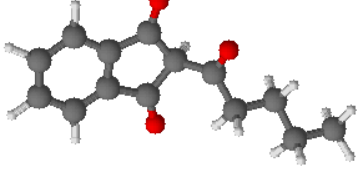


A **Tabela 2.5** mostra as estruturas e os nomes de várias 2-acilindan-1,3-dionas (com substituintes acilas), segundo alguns trabalhos desenvolvidos até o presente momento (AHMEDOVA et al., 2010a; 2010b; KILGORE et al., 1942).

Tabela 2.5 – Nomes, estruturas e abreviações de compostos 2-acilindan-1,3-dionas

Nome	Estrutura	Abreviação
2-acetilindan-1,3-diona		ACIND
2-benzoilindan-1,3-diona		BIND
2-butanoilindan-1,3-diona		BUTIND

2-caproilindan-1,3-diona		CIND
2-cinamoilindan-1,3-diona		CINAMIND
2-enantoilindan-1,3-diona		ENIND
2-(β-fenilpropinoil)-1,3-diona		β-FEPROPIND
2-isobutiloilindan-1,3-diona		ISOBUTIND
2-isovalerilindan-1,3-diona		ISOVIND
2-(α-naftoilindan)-1,3-diona		α-NIND
2-(β-naftoilindan)-1,3-diona		β-NIND

2-pivaloilindan-1,3-diona		PIVIND
2-propinoilindan-1,3-diona		PROPIND
2-senecioilindan-1,3-diona		SENIND
2-valerilindan-1,3-diona		VIND

2.3 Ligantes Heteroaromáticos

O nome heteroaromáticos é derivado das palavras *hetero* (que significa diferente, em grego) e aromáticos (referentes ao benzeno). Por conseguinte, moléculas heteroaromáticas são aquelas que apresentam átomos diferentes do carbono (O, N, S etc.) na estrutura aromática (IUPAC, 2006).

Compostos que apresentam átomos de oxigênio e nitrogênio pouco polarizáveis são considerados bases duras de Pearson e podem se coordenar facilmente aos íons lantanídeos (SILVA JÚNIOR, 2011).

De acordo com TEOTONIO (2004, p. 9-10), “os ligantes heteroaromáticos *N* coordenantes mais estudados na química de coordenação dos íons terras raras são a 2,2'-bipiridina (*bipy*) e a 1,10-fenantrolina (*phen*) e seus derivados substituídos.”

Essas moléculas (**Figura 2.13**) apresentam dois sítios de coordenação (dois átomos de nitrogênio), funcionando, portanto, como ligantes quelantes. O modo de coordenação bidentado do tipo quelante apresenta preferência de ligação, pois confere maior estabilidade ao complexo formado, desde que estes não apresentem impedimentos estéreos devido aos outros ligantes presentes.

Os ligantes heteroaromáticos são frequentemente empregados como uma segunda classe de ligantes na formação de adutos com os complexos tris(β -dicetonatos), com

o intuito de proteger a primeira esfera de coordenação do íon TR^{3+} , principalmente do íon Eu^{3+} de moléculas supressoras de luminescência. (TEOTONIO, 2004, p. 10)

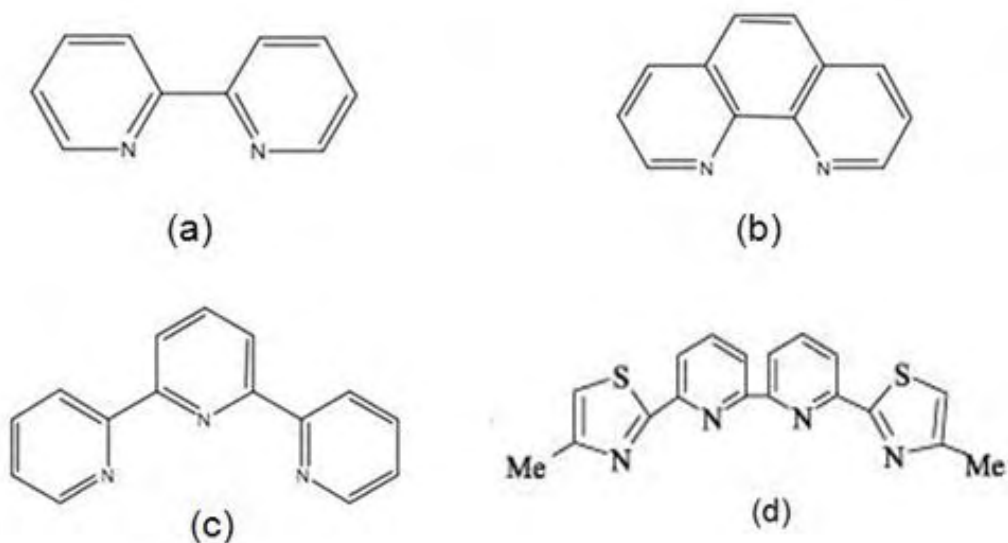


Figura 2.13 – Estruturas dos principais ligantes heteroaromáticos N coordenantes: (a) 2,2'-bipiridina; (b) 1,10-fenantrolina; (c) terpiridina; (d) 6,6'-[bis(4-metiltiazolil)]-2,2'-bipiridina

Em outras palavras, os ligantes auxiliares heteroaromáticos N coordenantes, assim como outras classes de ligantes (fosfinóxidos, sulfóxidos, arsenóxidos etc.) são geralmente utilizados para substituir as moléculas de água presentes em complexos de lantanídeos com β -dicetonatos, retirando, por conseguinte, um dos mecanismos que suprimem a luminescência dos complexos, esperando, portanto, que a eficiência da luminescência seja aumentada.

2.4 Complexos com os ligantes 2-acilindan-1,3-dionas

Neste tópico serão reportados os trabalhos desenvolvidos até o presente momento que envolvem complexos com ligantes 2-acilindan-1,3-dionas, sejam eles com íons metálicos do bloco d ou com lantanídeos.

Existem diversos trabalhos envolvendo complexos de metais de transição com as 2-susbtituído-indan-1,3-dionas na literatura (AHMEDOVA et al., 2006, 2008, 2009a, 2009b; PALKINA et al., 2009; 2011a; SADIKOV et al., 2007).

Além de complexos com elementos do bloco d, também foram reportados complexos com elementos representativos, tais como o sódio (PALKINA et al., 2010b; 2011b), o potássio (PALKINA et al., 2010a) e o cézio (PALKINA et al., 2010b).

AHMEDOVA et al. sintetizaram complexos de ferro(III) (2006), cobalto(II) (2008; 2009b), cobre(II), zinco(II), níquel(II) e cádmio(II) (2009a; 2009b) com derivados 2-acilindan-1,3-dionas, recorrendo sobre a síntese, caracterização (IV e difração de raios X pelo método de monocristal, DRX), estudo das propriedades magnéticas e espectroscópicas e estudos teóricos.

WANG et al. (2010) aborda a síntese e caracterização de complexos de prata com a 2-acetilindan-1,3-diona (ACIND) e ligantes fosfina (trifenilfosfina) ou fosfinóxidos (TMPO e TEPO), caracterizando-os via IV e DRX.

Todos os trabalhos de PALKINA et al. (2009-2011), envolvem o ligante 2-(difenilacetil)-inda-1,3-diona. Nestes artigos, os autores descrevem como foi realizada a síntese dos complexos com o determinado ligante, assim como a caracterização daqueles via IV e DRX. SADIKOV et al. (2007) discute sobre a síntese e a caracterização (IV e DRX) de complexos de Zn(II) com a 2-(2-piridil)-indan-1,3-diona.

Os trabalhos desenvolvidos na área de química dos lantanídeos com as 2-acilindan-1,3-dionas são recentes, sendo o primeiro reportado em 2004 por TEOTONIO (tese de doutorado da USP). Os demais são pertencentes ao mesmo grupo de pesquisadores: TEOTONIO, 2005; TEOTONIO et al., 2006; 2007; 2009; SANTOS et al., 2007

TEOTONIO et al., 2006, reportam a síntese e o estudo das propriedades fotoluminescentes de complexos de Eu(III) com as β -dicetonas 2-acetilindan-1,3-diona (ACIND), 2-benzoilindan-1,3-diona (BIND) e 2-isovalerilindan-1,3-diona (ISOVIND) e o ligante fosfinóxido TPPO (trifenilfosfinóxido), caracterizando seus espectros de emissão e excitação a temperatura de nitrogênio (77 K) e determinando a eficiência quântica de emissão dos complexos sintetizados. Outro enfoque dado neste trabalho é a estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{ISOVIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ determinada por DRX.

Ainda sobre esses complexos, TEOTONIO et al., 2009, discutem sobre a fabricação e as propriedades eletroluminescentes de dispositivos usando esses complexos como camadas emissores em OLEDs (Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz).

Já os trabalhos de TEOTONIO et al. (2007) e SANTOS et al. (2007) descrevem os complexos de Eu(III) com a BIND, sendo o primeiro trabalhando com o 2-aromáticos-1,3-dionas (aromáticos = BIND, Br-BIND, Cl-BIND, Me-BIND), e o segundo utilizando a BIND com ligantes heteroaromáticos nitrogenados (bipy, phen e dmphen).

Em última análise, o trabalho de ZHOU et al. (2007) aborda o uso do cloreto de samário(III) não para complexação com os ligantes 2-acilindan-1,3-dionas, mas sim como

catalisador na reação de ciclização do cloreto de 2-(3-oxo-3-fenilpropanoil)benzoíla para a síntese do composto tricarbonilado BIND.

2.5 Luminescência

O processo de luminescência pode ser classificado em vários subtipos: fotoluminescência, quimiluminescência, bioluminescência, triboluminescência ou mecanoluminescência, sonoluminescência, radioluminescência, termoluminescência, entre outros. Dentre os fenômenos ópticos relacionados à luminescência, os mais difundidos são a fotoluminescência e a quimiluminescência (DIAS et al., 2008; TURRO, 1991).

O fenômeno de fotoluminescência é geralmente classificado em fluorescência ou fosforescência. Nestes fenômenos, a molécula é inicialmente excitada através da absorção de fótons, sendo promovida para um estado eletrônico de maior energia (estado excitado), emitindo radiação eletromagnética ao retornar para o estado fundamental. A diferença entre esses dois fenômenos está relacionada com os momentos de spin dos estados envolvidos nas transições eletrônica, como demonstra o Diagrama de Jablonski na **Figura 2.14** (DIAS et al., 2008).

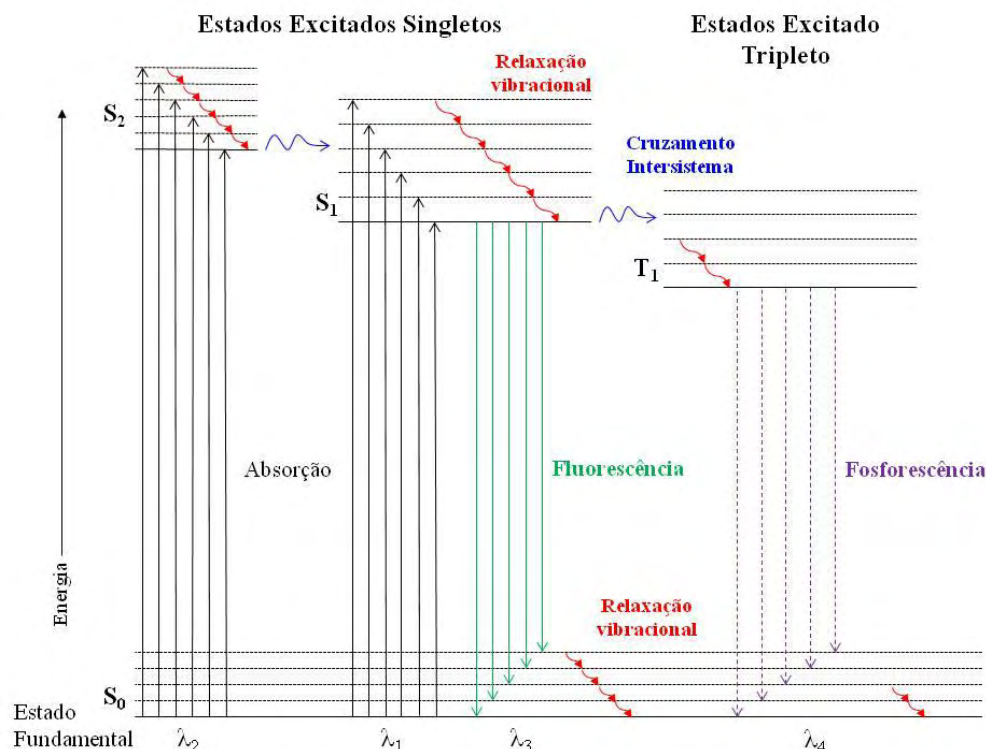


Figura 2.14 – Diagrama de Jablonski mostrando os processos fotofísicos que podem ocorrer em um sistema molecular

Fonte: DIAS et al., 2008.

A fluorescência refere-se a transições eletrônicas envolvendo estados que apresentam os mesmos números quânticos de spin total (transição eletrônica $S_1 \rightarrow S_0$). Neste caso, a emissão da transição do nível emissor S_1 para algum dos níveis vibracionais do estado eletrônico S_0 apresenta tempos de vida extremamente curtos (aproximadamente 10^{-9} a 10^{-6} s, ou seja, na escala de nanosegundos a microsegundos) (DIAS et al., 2008). Já a fosforescência, refere-se a transições entre estados em que ocorre mudança no número quântico de spin total, ou seja, as transições proibidas por spin. Por exemplo, na transição $T_1 \rightarrow S_0$, o estado tripleto apresenta spin dessemelhante ao estado fundamental (JONES, 2002). Por conseguinte, o tempo de vida da radiação emitida na fosforescência é da ordem de 10^{-4} a 10 s (DIAS et al., 2008).

Vale a pena frisar que processos paralelos de dissipação da energia absorvida, como a conversão interna e externa e o relaxamento vibracional, podem competir com a emissão de radiação eletromagnética via fosforescência (**Figura 2.14**) (*Ibidem*).

Os processos de fosforescência e fluorescência podem ser observados em ligantes β -dicetonatos, especialmente nos espectros de emissão a temperatura de nitrogênio líquido, na faixa espectral de 350 a 500 nm. Um grande número desses compostos apresenta os níveis de energia próximos do estado emissor de alguns íons lantanídeos (TEOTONIO, 2005; SILVA JÚNIOR, 2011).

Por conseguinte, é através da transferência de energia ligante-metal nos complexos de lantanídeos com β -dicetonatos que podemos sensibilizar a luminescência desses íons metálicos. Como já foi mencionado anteriormente, as intensidades das transições intraconfiguracionais f-f são extremamente baixas, devido ao seu baixo coeficiente de absortividade molar, considerando as regras de seleção que proíbem as determinadas transições (BURDICK et al., 2000).

A utilização de ligantes orgânicos (β -dicetonatos, carboxilatos, iminas etc.) como sensibilizadores de luminescência é um dos métodos mais usados e vem sendo bastante utilizado em pesquisas na área da Química dos Lantanídeos. Essa sensibilização recebe o nome de “efeito antena” (**Figura 2.15**). Esse termo compreende “uma série de etapas que envolve desde a absorção eficiente de energia pelos ligantes, transferência de energia intramolecular e emissão do íon metálico, superando assim os baixos coeficientes de absorção molares do íon Ln^{3+} ” (SILVA JÚNIOR, 2011, p. 34).

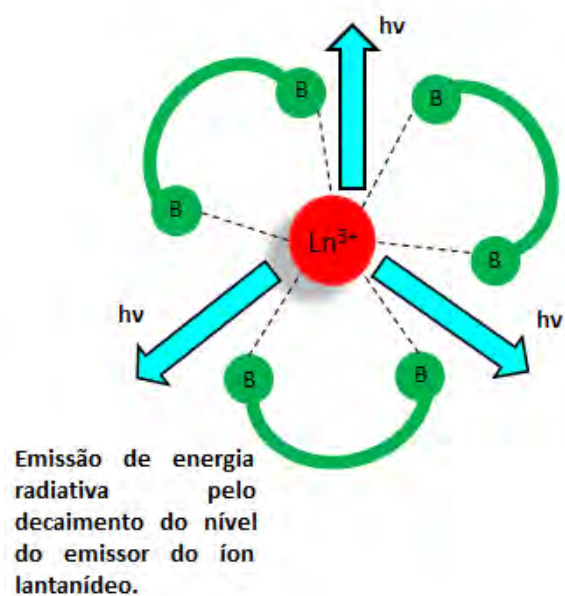
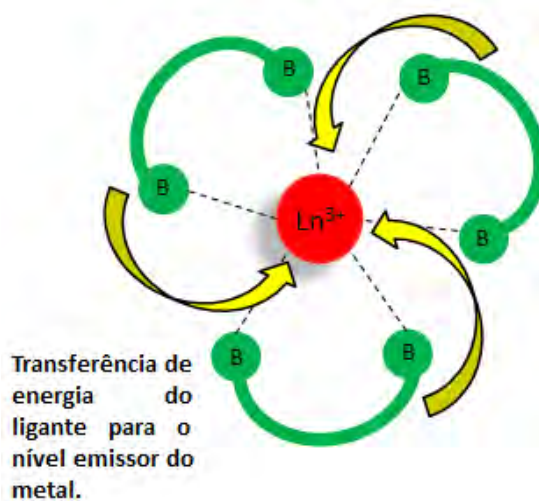
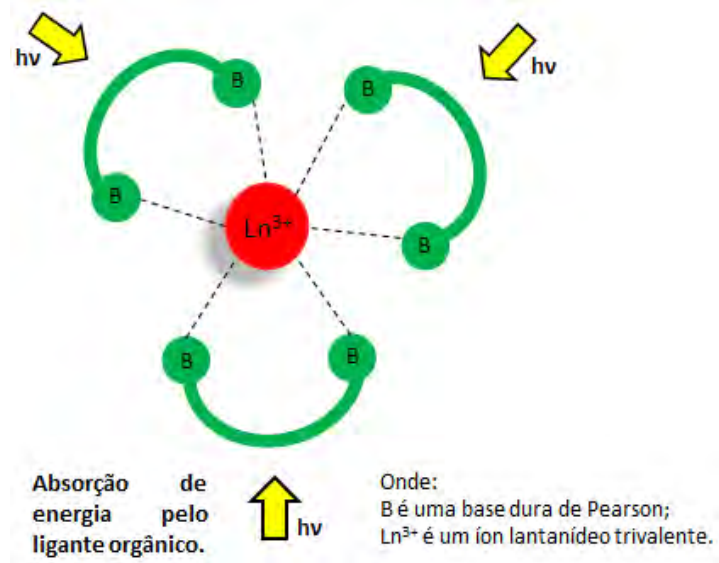


Figura 2.15 – Efeito antena em complexos com lantanídeos

A transferência de energia intramolecular ligante-metal pode ocorrer via mecanismos diferentes, que visam explicar a transferência de energia ligante-metal buscando elucidar as etapas intermediárias desse processo. Considerando que os ligantes absorvem energia incidente, transferindo-a para o centro metálico Ln^{3+} que, por sua vez, emite energia de forma radiativa, pode-se fazer as seguintes considerações ao analisar a **Figura 2.16** que mostra alguns dos possíveis mecanismos para esse efeito.

- O estado excitado doador $|S_1\rangle$ transfere energia para o mais alto estado excitado $|4\rangle$ do íon Ln^{3+} que então decai não-radiativamente, populando o estado emissor $|2\rangle$ [...]
- Após o estado doador transferir energia a um estado $|4\rangle$, este transfere a energia de volta a um estado mais baixo tripleto do ligante $|T_1\rangle$ que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} [...]
- O estado $|S_1\rangle$ decai não-radiativamente para um estado $|T_1\rangle$ que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ [...] (SILVA JÚNIOR, 2011, p. 35).

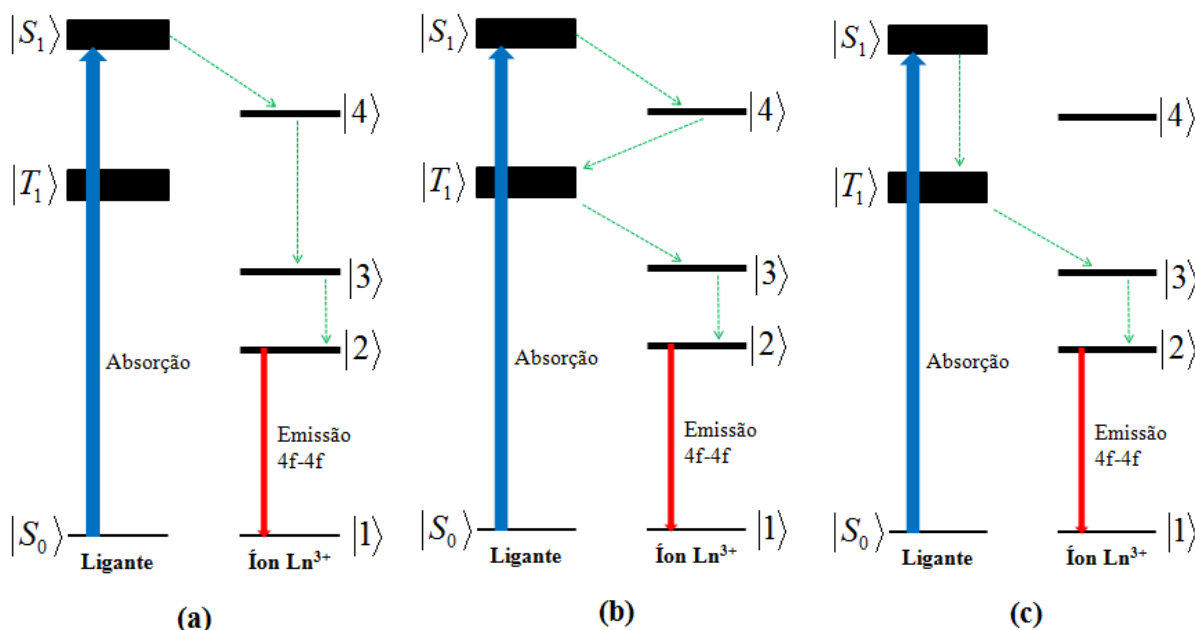


Figura 2.16 – Mecanismos de transferência de energia intramolecular ligante-metal nos compostos de coordenação dos íons terras raras trivalentes (TR^{3+})
 Fonte: SILVA JÚNIOR, 2011, p. 36.

2.6 Parâmetros de Intensidade

Os parâmetros de intensidade trazem informações acerca do íon lantanídeo e os efeitos do ambiente químico em sua estrutura eletrônica. A intensidade de luminescência (I)

das transições 4f-4f oriundas do nível emissor 5D_0 para os níveis 7F_J , em que $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 (níveis do íon Eu^{3+}) pode ser expressa pela equação a seguir (TEOTONIO, 2004):

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar \omega_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \quad (2.2)$$

em que $A_{0 \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N_0 é a população do nível emissor (5D_0) e $\omega_{0 \rightarrow J}$ é a frequência angular da determinada transição. Vale a pena ressaltar que o coeficiente de emissão espontânea de Einstein relacionado a transições de um nível emissor J para o nível J' , $A_{JJ'}$, pode ser descrito pela seguinte equação (2.3), em que e é a carga do elétron, c é a velocidade da luz, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , ω é a frequência angular da transição e n é o índice de refração do meio (BRITO et al., 2009):

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n+2)^2}{9} \right] S_{ED} + n^3 S_{MD} \quad (2.3)$$

As forças de transições de dipolos elétricos e magnéticos, S_{ED} e S_{MD} (em unidades de e^2), são descritas pelas equações (2.4) e (2.5), em que o termo Ω_λ é referente aos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (*Ibidem*), que trazem contribuições de mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico (SÁ et al., 2000; TEOTONIO, 2004).

$$S_{ED} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (2.4)$$

$$S_{MD} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} \langle \alpha' J' \| L + 2S \| \alpha J \rangle^2 \quad (2.5)$$

Experimentalmente, os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 de complexos de Eu^{3+} com β -dicetonatos podem ser estimados através da integração das áreas das bandas nos espectros de emissão, usando as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$, respectivamente (BRITO et al., 2009). As equações utilizadas para a determinação experimental dos parâmetros de intensidade estão dispostas na seção 5.3 (p. 94).

Os parâmetros de intensidade teóricos Ω_λ dependem tanto do ambiente químico quanto do íon lantanídeo e, teoricamente, eles são descritos pela equação (2.6), onde os valores de $B_{\lambda p}$ são conhecidos como parâmetros de intensidade das transições individuais entre níveis Stark, sendo determinados usando-se a equação (2.7), em que ΔE é a diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^5 5d$ e $4f^6$, $\langle r^\lambda \rangle$ é o valor radial esperado, σ_λ é

o fator de blindagem, $\theta(t, \lambda)$ é um fator numérico, e $C^{(\lambda)}$ é o operador tensor de Racah de ordem λ (MALTA et al., 1996).

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)} \quad (2.6)$$

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{1/2} \langle r^{\lambda} \rangle (1 - \sigma_{\lambda}) \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (2.7)$$

Os valores referentes às taxas (radiativas, não-radiativas e total) podem ser determinados experimentalmente, utilizando-se os valores dos coeficientes de emissão espontânea de Einstein, $A_{JJ'}$, e o tempo de emissão do estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} , encontrado através do ajuste na curva de decaimento de luminescência. Através desses valores, pode-se determinar a eficiência de emissão (η) do estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} (BRITO et al., 2009).

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

3.1 Solventes e Reagentes

3.2 Síntese dos Ligantes

3.3 Síntese dos Complexos de Ln^{3+}

3.4 Medidas Instrumentais

3.5 Espectros de Luminescência

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão retratados os procedimentos experimentais do presente trabalho, identificando os reagentes/solventes empregados e discorrendo sobre os métodos de síntese e caracterização dos compostos orgânicos e inorgânicos, assim como o tratamento dos solventes utilizados.

3.1 Solventes e Reagentes

Os reagentes e solventes usados nas sínteses (das β -dicetonas, dos cloretos de lantanídeos e dos complexos) e nos métodos de caracterização, assim como suas procedências, estão listados na **Tabela 3.1**.

É importante frisar que os solventes (tolueno e etanol) e os reagentes (acetona, acetofenona, butanona e dietilftalato) usados nas sínteses das 2-acilindan-1,3-dionas (ACIND, BIND e PROPIND) foram previamente tratados e secos de acordo com os métodos descritos por PERRIN et al. (1980). No processo de secagem do tolueno foi utilizado um sistema em refluxo contendo sódio metálico (que reage com a água presente como impureza no solvente) durante 4 horas. Para indicar o término do respectivo processo, foi adicionado benzofenona ao sistema, que altera a coloração do mesmo (transparente para uma coloração azul escura), indicando, dessa forma, que o solvente se encontra na forma anidra (FERREIRA, 1992). Após o processo de secagem, o tolueno foi destilado (via destilação simples) e recolhido em balão de fundo redondo com peneira molecular de 3 Å (Aldrich) ativada para uso imediato.

O processo de secagem do etanol absoluto (EtOH) foi realizado em um sistema em refluxo, tendo como agente secante uma mistura de pequenos pedaços de magnésio metálico e iodo (PERRIN et al., 1980). O sistema permaneceu em refluxo por 4 horas e, em seguida, foi destilado, coletando-se em um balão de fundo redondo contendo peneira molecular 3 Å.

Tabela 3.1 – Solventes e reagentes usados nos procedimentos experimentais e suas procedências

Solvente/Reagente	Procedência
1,10-fenantrolina (C ₁₂ H ₈ N ₂)	MERCK
2,2'-bipiridina (C ₁₀ H ₈ N ₂)	MERCK
Acetato de etila (C ₄ H ₈ O ₂)	Tedia
Acetofenona (C ₈ H ₈ O)	Riedel-de Haën
Acetona (C ₃ H ₆ O)	Dinâmica / Tedia
Ácido clorídrico (HCl)	Dinâmica
Alaranjado de xilenol (C ₃₁ H ₂₈ N ₂ Na ₄ O ₁₃ S)	VETEC
Benzofenona (C ₁₃ H ₁₀ O)	MERCK
Carbonato de potássio anidro (K ₂ CO ₃)	VETEC
Clorofórmio (CHCl ₃)	VETEC
Clorofórmio deuterado (CDCl ₃)	Cambridge Isotope Laboratories Inc.
Dietilftalado (C ₁₂ H ₁₄ O ₄)	Aldrich
EDTA (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O)	Sigma-Aldrich
Etanol (C ₂ H ₆ O)	Cinética
Éter de petróleo	VETEC
Hexano (C ₆ H ₁₄)	Tedia
Hidróxido de sódio (NaOH)	VETEC
Iodo (I ₂)	Reagen
Magnésio (Mg)	MERCK
MEK (C ₄ H ₈ O)	VETEC
Metanol (CH ₄ O)	Tedia
Óxido de Európio(III) (Eu ₃ O ₂)	Aldrich
Óxido de Gadolínio(III) (Gd ₃ O ₂)	Aldrich
Piridina (C ₅ H ₅ N)	Dinâmica
Sódio Metálico (Na)	Riedel-de Haën
Sulfato de Sódio Anidro (Na ₂ SO ₄)	VETEC
Tolueno (C ₇ H ₈)	Tedia / F. Maia

Vale a pena frisar que, antes do processo, o magnésio foi lavado três vezes com uma solução de ácido clorídrico 0,001 mol/L, com o intuito de remover a camada de óxido que tenha se formado sobre o mesmo, tornando-o mais ativo. Em seguida, ele foi lavado três

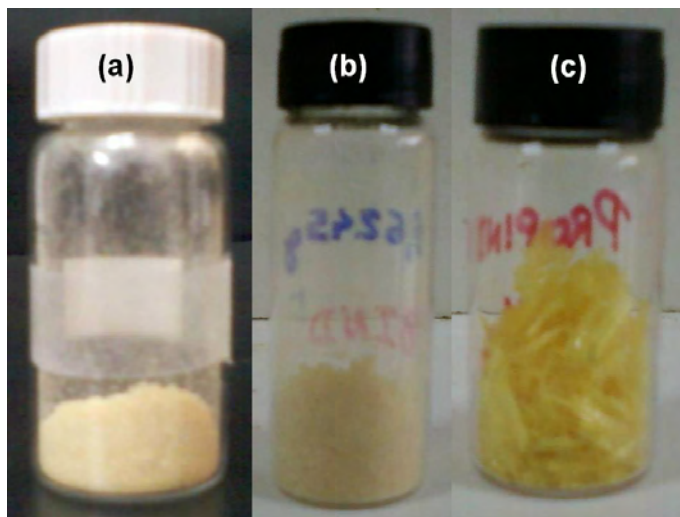
vezes com água destilada e colocado em estufa a 200 °C por 2 horas. Ao término do tempo de aquecimento, o magnésio foi levado ao dessecador para resfriamento.

A acetona utilizada foi inicialmente tratada tendo como agente secante o carbonato de potássio anidro, K_2CO_3 (PERRIN et al., 1980). O sistema foi mantido em refluxo por 4 horas. Após este período, o reagente foi destilado e recolhido em balão de fundo redondo para uso imediato. Os reagentes acetofenona e butanona não sofreram o mesmo processo de tratamento que a acetona, estas foram simplesmente armazenadas em balão com peneira molecular de 3 Å ativada, permanecendo por vários dias nesse sistema.

3.2 Síntese dos Ligantes

De um modo geral, os ligantes 2-acilindan-1,3-dionas (**Figura 3.1**) foram obtidas via acilação do éster dietilftalato, seguindo os procedimentos experimentais descritos na literatura (KILGORE et al., 1942; TEOTONIO et al., 2006), com algumas modificações (rotaevaporação do solvente, síntese do etóxido de sódio no sistema com tolueno e sódio fundido, purificação por coluna etc.).

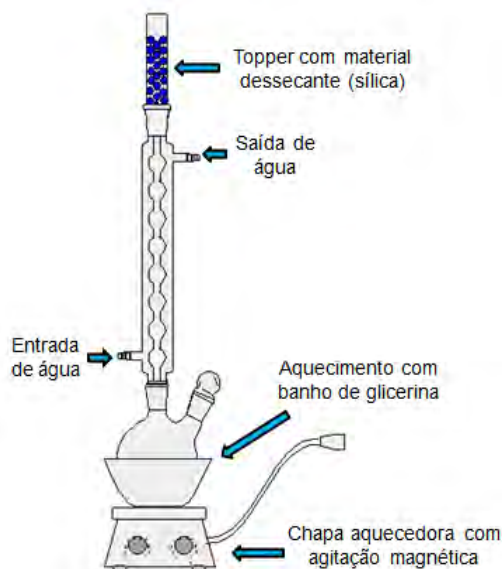
Figura 3.1 – 2-acilindan-1,3-dionas sintetizadas: (a) 2-acetilindan-1,3-dionas (ACIND); (b) 2-benzoilindan-1,3-dionas (BIND); e (c) 2-propinoilindan-1,3-dionas (PROPIND)



3.2.1 β -DICETONA ACIND

Após o tratamento dos solventes/reagentes que seriam usados na respectiva síntese, foi montado um sistema de refluxo conforme a **Figura 3.2**.

Figura 3.2 – Sistema de refluxo para a síntese das β -dicetonas



Inicialmente, colocou-se o tolueno (250,0 mL) e o sódio metálico (13 g, 565 mmol) em um balão de fundo redondo, principiando o aquecimento até que o sódio metálico presente no sistema entrasse em processo de fusão. Em seguida, o etanol (33,0 mL, 565 mmol) foi adicionado ao sistema para a formação do etóxido de sódio (EtONa), que funciona como base na reação de condensação. Após todo o sódio ser consumido, uma mistura contendo a acetona (34,6 mL, 471 mmol) e o dietilftalato (93,4 mL, 471 mmol) foi acrescentada ao sistema, o qual permaneceu em refluxo por aproximadamente 7 horas (TEOTONIO et al., 2006).

A reação foi acompanhada por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) com base de alumínio (Whatman 250 μ m Al-Sil Fluorescence UV₂₅₄), usando como eluente uma mistura de hexano-acetato de etila (Hex:AcOEt) 1:1, apresentando os seguintes fatores de retenção: $R_{f\text{éster}} = 0,59$ (dietilftalato) e $R_{f\text{ACIND}} = 0,00$ (base).

Após o término da reação, o tolueno foi retirado em um rotaevaporador IKA RV 10 basic com banho de aquecimento IKA HB 10 basic. O produto com aparência pastosa foi lavado com éter de petróleo e filtrado. O sólido resultante de coloração marrom avermelhado foi recolhido em um béquer e dissolvido em água destilada (500,0 mL), permanecendo nesse solvente por 12 horas em repouso. Em seguida, o meio foi acidificado com ácido clorídrico a 4 mol/L até pH 1 (*Ibidem*), ocorrendo a formação de duas fases. O material foi extraído com acetato de etila (AcOEt), seco com Na₂SO₄ anidro, filtrado e rotaevaporado. Após um período de aproximadamente 12 horas observou-se a formação de cristais amarelos no óleo resultante.

Esse sólido foi recolhido, lavado com metanol (MeOH) gelado, seco sobre pressão reduzida e recristalizado (três vezes) em uma mistura MeOH-H₂O.

O óleo remanente da reação foi purificado por coluna cromatográfica contendo sílica gel para cromatografia (0,035-0,070 mm, 60 Å) da Acros Organics como suporte, usando a seguinte mistura de eluentes: hexano, 9:1 (Hex:AcOEt), 7:1, 5:1, 3:1, 2:1, 1:1 e AcOEt. As frações mais puras foram reunidas em balão de fundo redondo e o solvente foi removido utilizando o rotaevaporador. O sólido resultando foi recristalizado em uma mistura MeOH-H₂O.

3.2.2 β-DICETONA BIND

Os procedimentos para a síntese da BIND foram semelhantes àqueles utilizados na síntese da ACIND, usando-se as seguintes quantidades: tolueno (250,0 mL), sódio metálico (16,0 g, 695,6 mmol), etanol (40,5 mL, 695,6 mmol), acetofenona (67,5 mL, 579,7 mmol) e dietilftalato (115,0 mL, 579,7 mmol).

A reação também foi acompanhada por CCD, usando como eluente uma mistura de Hex:AcOEt 5:1, apresentando os seguintes fatores de retenção: $R_{f_{éster}} = 0,21$ (dietilftalato), $R_{f_{cetona}} = 0,36$ (acetofenona) e $R_{f_{BIND}} = 0$ (base).

Após o término da reação, o sistema foi filtrado sobre pressão reduzida e em seguida lavado com éter de petróleo, obtendo-se um sólido castanho-alaranjado. Este, por sua vez, foi seco sobre pressão reduzida e dissolvido em água destilada (500,0 mL), permanecendo por 12 horas em repouso. Em seguida, o sistema foi filtrado a vácuo novamente obtendo-se um sólido alaranjado. Por conseguinte, o sólido foi colocado em água destilada, acidificando o meio com uma solução de HCl 4 mol/L até pH 1. O sólido amarelo foi lavado com MeOH gelado, seco a vácuo e recristalizado (três vezes) em MeOH (TEOTONIO et al., 2006).

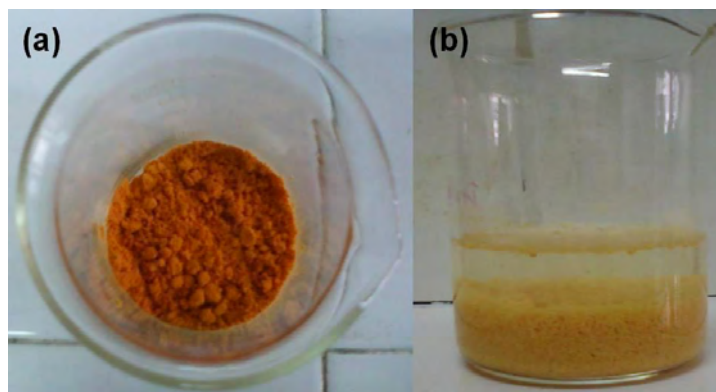
Vale a pena ressaltar que em alguns processos de síntese do ligante BIND, ao invés de formar um sólido amarelo na etapa da acidificação, pode-se formar um óleo de coloração castanho alaranjado, assim como no procedimento de obtenção da ACIND. Isto ocorre devido à presença de éster e/ou acetofenona em excesso que promovem a dissolução do produto. Nesses casos, a purificação do produto foi realizada utilizando-se uma coluna cromatográfica usando a seguinte mistura de eluentes: hexano, 9:1 (Hex:CHCl₃), 7:1, 5:1, 3:1, 2:1, 1:1 e clorofórmio. As frações mais puras foram rotaevaporadas e o produto obtido foi recristalizado (três vezes) em MeOH e seco sobre pressão reduzida.

3.2.3 β -DICETONA PROPIND

Os procedimentos para a síntese da PROPIND foram idênticos aos das β -dicetonas ACIND e BIND, utilizando-se as seguintes quantidades: tolueno (250,0 mL), sódio metálico (10,0 g, 434,8 mmol), etanol (25,0 mL, 434,8 mmol), MEK (2,4 mL, 362 mmol) e dietilftalato (72,0 mL, 362 mmol).

Após o término da reação, o solvente do sistema reacional foi rotaevaporado. Em seguida, o resíduo foi lavado com éter de petróleo e filtrado (1) a vácuo. O material sólido foi seco sobre pressão reduzida e recolhido em um béquer, dissolvido em água destilada (500,0 mL), permanecendo nesse solvente por 12 horas em repouso, resultando na formação de um sólido alaranjado (**Figura 3.3a**). Esse sólido foi novamente filtrado (2) e colocado em água destilada, acidificando o meio com uma solução de HCl 4 mol/L até pH 1. O sólido amarelo (**Figura 3.2b**) obtido foi lavado com MeOH gelado, seco sobre pressão reduzida e recristalizado em MeOH (TEOTONIO et al., 2006). Vale a pena ressaltar que o filtrado (2) também foi deixado em repouso, ocorrendo a precipitação de um sólido amarelo que foi recristalizado em MeOH.

Figura 3.3. (a) Sal de sódio da β -dicetona; (b) PROPIND



Para a purificação da PROPIND, foi utilizado apenas o método de cristalização, sendo desnecessário o uso de cromatografia em coluna.

3.3 Síntese dos Complexos de Ln^{3+}

Os cloretos de lantanídeos hexahidratados utilizados nas reações de complexação foram sintetizados a partir dos seus óxidos, Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}$ ou Gd) utilizando-se HCl concentrado, conforme descrito por SILVA JÚNIOR (2011). É importante ressaltar que os

complexos hidratados de Eu^{3+} e Gd^{3+} foram sintetizados utilizando os mesmos procedimentos experimentais. Por conseguinte, serão denotadas apenas as descrições das sínteses dos complexos de Eu^{3+} .

3.3.1 COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL $[\text{Ln}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Gd^{3+} ; $\text{B} = \text{ACIND}$, BIND ou PROPIND) foram sintetizados utilizando-se os procedimentos descritos por TEOTONIO et al. (2006).

Inicialmente, uma suspensão contendo aproximadamente 1,59 mmol do ligante ACIND, BIND ou PROPIND foi dissolvida em 20 mL de água pela adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). Após a dissolução, continuou-se adicionando a solução da base até a solução atingir um valor de pH entre 6 e 7. Sob a solução resultante, adicionou-se gota a gota uma solução aquosa contendo 0,53 mmol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Imediatamente, observou-se a formação de um precipitado amarelado. Finalmente, o sólido formado foi filtrado, lavado com água para remover o excesso de ligante e/ou de cloreto, e seco sobre pressão reduzida.

Quando os precipitados obtidos foram expostos à radiação proveniente de uma lâmpada de luz negra, observou-se que estes exibiam fraca intensidade de luminescência vermelha característica do íon Eu^{3+} .

3.3.2 COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$

É importante salientar que o produto obtido pelo procedimento descrito anteriormente, não favorecia a formação de monocristais, tendo em vista que a precipitação ocorria imediatamente após a adição do cloreto de Európio(III). Deste modo, recorreu-se ao procedimento de síntese em que os complexos eram obtidos em solução etanólica. Neste contexto, a precipitação lenta dos complexos poderia resultar na formação de monocristais. Todavia, os produtos exibiram maiores intensidades de luminescência que aqueles obtidos utilizando somente água como solvente. Estes dados podem evidenciar a formação de uma nova classe de complexos contendo moléculas de etanol coordenadas ao centro metálico (TEOTONIO et al., 2005; 2006).

Os complexos quando sintetizados em meio etanólico- H_2O apresentavam uma mistura de complexos di- e mono-hidratados. Por conseguinte, os complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, em que $\text{B} = \text{ACIND}$ ou BIND , foram preparados dissolvendo-se o

respectivo complexo hidratado, $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, em etanol, seguido de evaporação do solvente. A intensidade de luminescência vermelha do sólido resultante era consideravelmente maior que a do complexo hidratado. A síntese do complexo com a PROPIND e uma molécula de água não foi possível, provavelmente, devido ao efeito estérico do grupo etila da respectiva betadiketona.

3.3.3 COMPLEXOS CONTENDO LIGANTES HETEROAROMÁTICOS

3.3.3.1 Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{L-L})]$

Os complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{L-L})]$ (em que L-L = bipy ou phen) foram sintetizados a partir do $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e uma mistura dos ligantes (ACIND e L-L) (SILVA JÚNIOR, 2011), usando as seguintes quantidades:

- Para o complexo $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$: 195 mg do cloreto de Európio(III) hexahidratado (0,53 mmol), 300,0 mg da ACIND (1,6 mmol) e 83,0 mg da 2,2'-bipiridina (0,53 mmol).
- Para o complexo $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{phen})]$: 195 mg do cloreto de Európio(III) hexahidratado (0,53 mmol), 300,0 mg da ACIND (1,6 mmol) e 95,8 mg da 1,10-fenantrolina (0,53 mmol).

O cloreto de Európio foi dissolvido em água e a mistura dos ligantes (ACIND e L-L) foi dissolvida em etanol. Em seguida, a solução aquosa do cloreto de Európio foi adicionada à solução etanólica, ocorrendo a formação de um precipitado amarelo que apresentava intensa luminescência vermelha na presença de radiação oriunda de uma lâmpada de luz negra.

3.3.3.2 Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{L-L})]$

Os complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{L-L})]$ (em que L-L = bipy ou phen) foram sintetizados a partir dos seus respectivos complexos hidratados $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (TEOTONIO et al., 2006).

Aproximadamente 10 mL de uma solução etanólica de bipy (33,8 mg, 0,21 mmol) foi adicionada a uma solução etanólica do complexo $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (200 mg, 0,21

mmol), verificando, com o auxílio de uma lâmpada de luz negra, um aumento na intensidade da luminescência.

Na síntese dos complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{L-L})]$, em que $\text{L-L} = \text{phen}$, usou-se aproximadamente 38,5 mg do ligante auxiliar (0,21 mmol) e 200 mg do complexo hidratado (0,21 mmol), $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, também sendo observado o aumento na intensidade da luminescência no sistema.

Por conseguinte, ambos os sistemas foram filtrados e deixados em repouso até a formação de um precipitado amarelo. Após a formação do respectivo sólido, a solução foi transferida para outro sistema e o precipitado amarelo foi recolhido e seco sobre pressão reduzida.

3.3.3.3 Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{L-L})]$

O complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$ foi sintetizado a partir do seu respectivo complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (TEOTONIO et al., 2006), todavia apresentando diferenças na estequiometria da reação (1 eq. do complexo hidratado para 2 eq. do ligante heteroaromático) e no solvente utilizado.

Aproximadamente 10 mL de uma solução de acetona de phen (84,7 mg, 0,43 mmol) foi adicionada a uma solução de acetona do complexo hidratado, $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (169,3 mg, 0,21 mmol). Após a formação de um precipitado amarelo, o sistema foi filtrado e o sólido recolhido foi seco a vácuo.

O complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{bipy})]$ não foi obtido pela rota sistemática descrita para os complexos com a ACIND e a BIND.

3.4 Medidas Instrumentais

As técnicas analíticas quantitativas e as medidas instrumentais para caracterizar os ligantes 2-acilindan-1,3-dionas foram as seguintes: espectrometria de massa, espectrofotometria de absorção no infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono-13. Enquanto que os complexos de Európio e gadolínio sintetizados foram caracterizados utilizando-se as técnicas de titulação complexométrica e espectrofotometria de absorção na região do infravermelho.

3.4.1 ESPECTROS DE MASSA

Os espectros de massa e os cromatogramas gasosos das 2-acilindan-1,3-dionas foram registrados no espectrômetro GCMS QP2010S da Shimadzu (*Gas Chromatograph Mass Spectrometer*), pertencente ao Laboratório de Síntese Orgânica e Medicinal (LASOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O programa utilizado para a análise e o tratamento dos espectros de massa foi o GCMSsolution versão 2.4 (LabSolutions) da Shimadzu, sendo o software GCMS Real Time Analysis usado para ajustar os parâmetros do método de análise e o software GCMS Postrun Analysis utilizado para tratamento dos dados.

Para as análises no GCMS, as amostras foram dissolvidas em acetato de etila (ACIND) ou em clorofórmio (BIND e PROPIND).

3.4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO E CARBONO-13

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C das 2-acilindan-1,3-dionas foram registrados no VARIAN Mercury 200 MHz, pertencente à Central Analítica da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os dados foram tratados no software MestReC, versão 4.7.

3.4.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram registrados em um espectrofotômetro FTIR, Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, modelo IRPRESTIGE-21 da Shimadzu, localizado no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química (DQ) da UFPB, utilizando-se pastilhas de KBr como suporte para a análise das amostras.

Os espectros de absorção na região do IV foram registrados via programa computacional IRSolution, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , e tratados no OriginPro 8.5.

3.4.4 PORCENTAGEM DE ÍONS LANTANÍDEOS TRIVALENTES

Usou-se a técnica de titulação complexométrica para identificar a porcentagem de íons lantanídeos trivalentes presentes nos complexos sintetizados (IONASHIRO et al., 1983), verificando os dados obtidos a luz dos valores teóricos calculados.

Nas titulações complexométricas, foi usada como agente titulante uma solução padrão de EDTA a 0,001 mol/L. As amostras foram preparadas dissolvendo-se em um erlenmeyer de 50 mL aproximadamente 20 mg do complexo sintetizado em aproximadamente 20 mL de etanol P.A., seguido da adição de aproximadamente 3 mL de uma solução tampão pH 5,8 ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$), duas gotas de piridina destilada e 12 gotas do indicador alaranjado de xilenol. A adição da piridina nas amostras tem por intuito facilitar a observação do ponto final da complexometria (SILVA JÚNIOR, 2011).

As soluções das amostras, inicialmente apresentando uma coloração vermelha violácea, demonstram uma coloração amarela no ponto final da titulação.

3.5 Espectros de Luminescência

Os espectros de emissão e excitação dos complexos β -dicetonatos de Európio e gadolínio foram registrados às temperaturas ambiente (~ 298 K) e de nitrogênio líquido (77 K) no intervalo espectral de 250 a 720 nm, utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3 da HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de $22,5^\circ$ (face frontal).

As fendas de emissão e excitação utilizadas para registrar os espectros de luminescência (emissão e excitação) encontram-se dispostas no **Apêndice D** (p. 128-129).

As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0,04 a 10 ms, em temperatura ambiente. Para tal, usou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro.

Os espectros de luminescência (emissão e excitação) e as curvas de decaimento foram controlados via programa computacional Fluorescence e tratados no OriginPro 8.5.

Capítulo 4

Caracterização dos Compostos

4.1 Caracterização dos Ligantes

4.2 Caracterização dos Complexos

4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

4.1 Caracterização dos Ligantes

Os rendimentos das sínteses das 2-acilindan-1,3-dionas encontram-se dispostos na **Tabela 4.1**. É importante ressaltar que os valores apresentados na **Tabela 4.1** são referentes às reações que apresentaram maiores rendimentos. Os intervalos de fusão dos ligantes também obtidos utilizando-se um Determinador de Ponto de Fusão PF1500 Gehaka também estão apresentados na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1 – Rendimento das sínteses e IFs das 2-acilindan-1,3-dionas

2-acilindan-1,3-diona	Rendimento (%)	Rendimento da literatura (%)	Intervalos de fusão (°C)	Intervalos de fusão da literatura (°C)
ACIND	11,45	40,0*	109,4 – 110,6	109 – 111**
BIND	14,31	40,0*	108,3 – 108,6	108 – 110**
PROPIND	16,32	40,0*	100,5 – 101,3	101**

* TEOTONIO, 2005, p. 9.

** KILGORE, L. B.; et al. *Ind. Eng. Chem.*, v.34, n.4, p. 494-497, 1942.

Como podem ser observados, os valores dos intervalos de fusão dos compostos estão concordantes com os dados da literatura e evidenciam um elevado grau de pureza dos produtos obtidos, corroborados com os cromatogramas do GCMS, nos quais é observado um único pico característico dos compostos sintetizados (**Apêndice A**, p. 116-118).

4.1.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA

A espectrometria de massa (MS) é uma técnica instrumental microanalítica, empregada para conseguir dados sobre a massa e auxiliar na elucidação das características estruturais das moléculas de uma dada amostra (FERREIRA et al., 2009).

O espectrômetro de massa é um equipamento analítico que transforma moléculas neutras em íons na forma gasosa, segregando-os conforme a sua razão massa/carga (m/z), através da presença de campos eletromagnéticos (CARVALHO et al., 2006). O espectrômetro usado na pesquisa é composto basicamente por uma fonte ionizante, tubo analisador e um detector, estando este acoplado a um GC com uma coluna RTX-5 e a uma bomba de vácuo rotativa, funcionando como uma balança de íons de elevada precisão.

De um modo geral, os espectros de massa dos ligantes sintetizados apresentaram picos semelhantes, característicos das 2-acilindan-1,3-dionas (**Figuras 4.1a – 4.1c**).

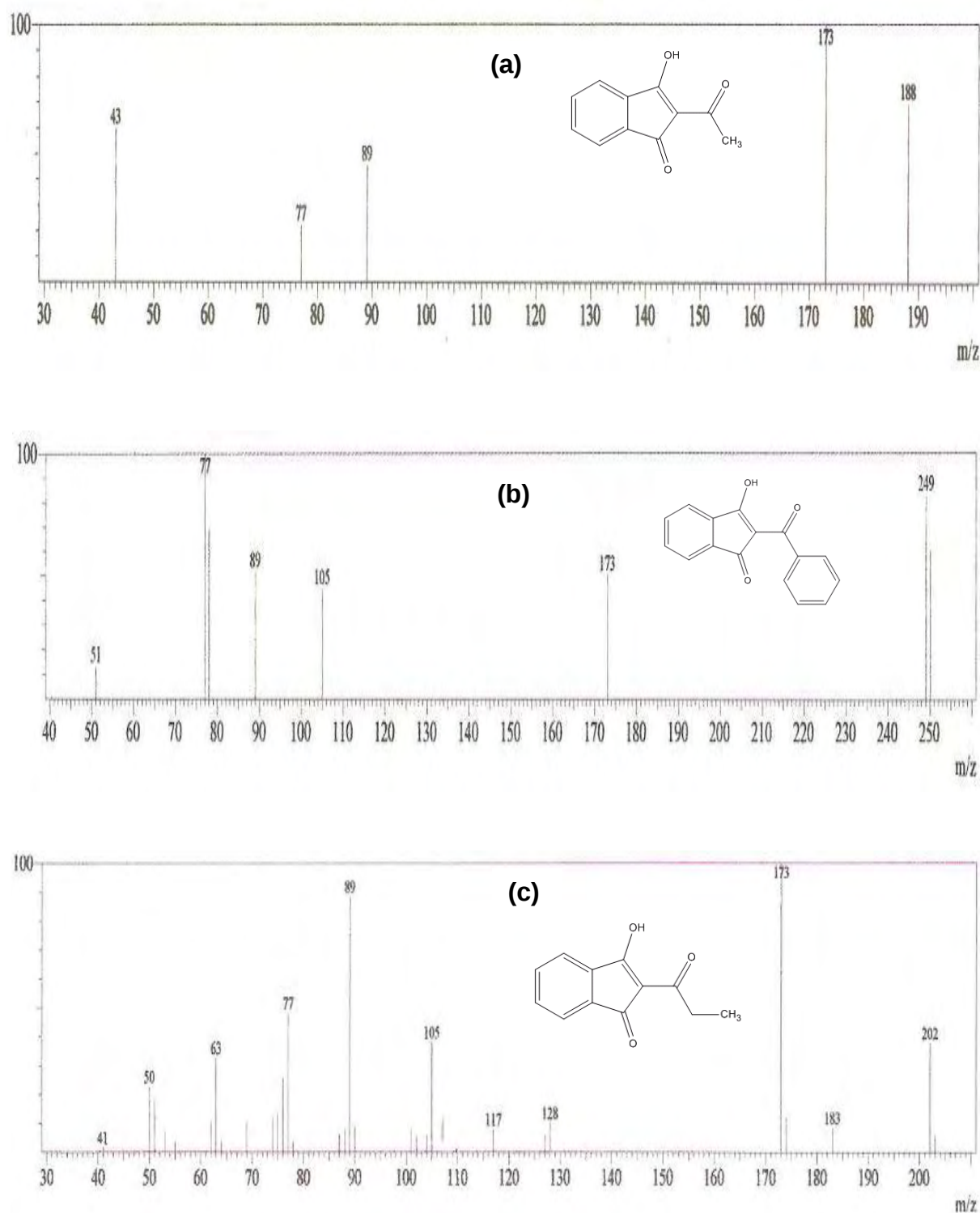


Figura 4.1 – Espectros de massa dos ligantes: (a) ACIND; (b) BIND e (c) PROPIND

Seguem abaixo as atribuições dos principais picos observados nos espectros de massas:

- ACIND (**Figura 4.1a**): m/z 188 (pico do íon molecular), m/z 173 (perda de um grupo metila, M-15), m/z 77 (caracteriza a presença do grupo fenila, $C_6H_5^+$).
- BIND (**Figura 4.1b**): m/z 250 (pico do íon molecular), m/z 249 (perda de um hidrogênio, M-1), m/z 173 (perda de um grupo fenila, M-77), m/z 105 (caracteriza a presença de carbonila ligada ao grupo fenila – íon radical acílio, $PhCO^+$), m/z 77 (caracteriza a presença do grupo fenila).
- PROPIND (**Figura 4.1c**): m/z 202 (pico do íon molecular), m/z 173 (perda de um grupo etila, M-29), m/z 105 (caracteriza a presença de $PhCO^+$), m/z 77 (caracteriza a presença de $C_6H_5^+$).

Na **Figura 4.2**, estão representadas as fragmentações das 2-acilindan-1,3-dionas observadas nos espectros de massa.

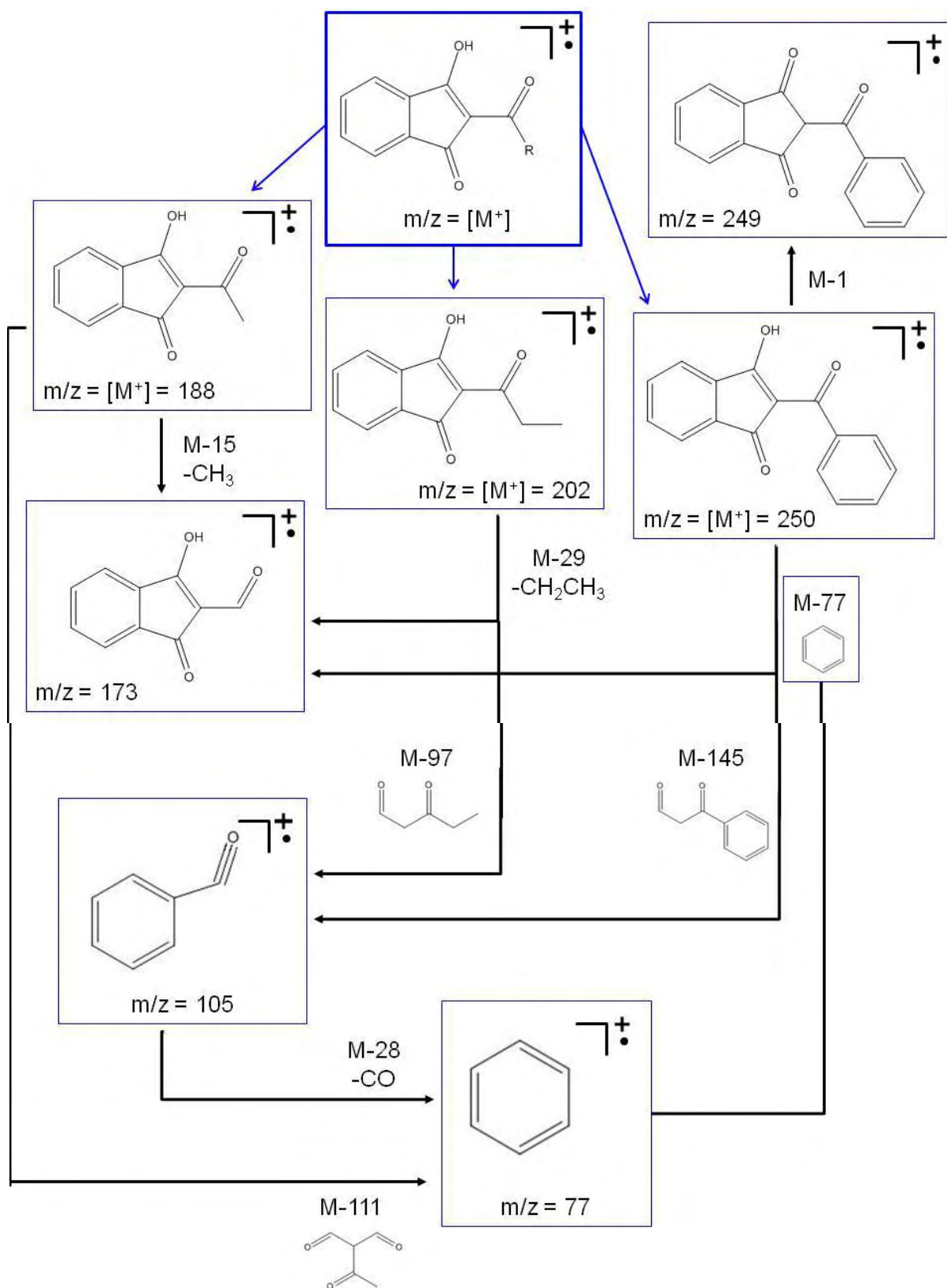


Figura 4.2 – Fragmentações dos espectros de massas das 2-acilindan-1,3-dionas

4.1.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha compreende a parte do espectro eletromagnético entre a região do visível e a região de microondas. A região do infravermelho próximo compreende a faixa de 14290 a 4000 cm^{-1} , enquanto que o infravermelho distante abrange a faixa de 700 a 200 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al., 2005).

A radiação infravermelha é absorvida e convertida por moléculas orgânicas em energia de vibração molecular. Apesar desta absorção ser quantizada, os espectros vibracionais aparecem como bandas ao invés de linhas, porque uma única mudança de energia vibracional é acompanhada por uma série de mudanças de energia rotacional. É com essas bandas de vibração-rotação, particularmente aquelas que ocorrem entre 4000 e 400 cm^{-1} , que os espectros de moléculas orgânicas são analisados. A frequência ou o comprimento de onda de absorção depende de vários fatores, dentre os quais estão as massas relativas dos átomos, as forças das ligações nas moléculas e a geometria molecular (*Ibidem*).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) fornecem valiosas informações a respeito da natureza dos grupos carbonílicos dos β -dicetonatos ligados aos íons metálicos nos compostos de coordenação. Os espectros de IV dos ligantes β -dicetonas geralmente apresentam bandas na faixa de 1700 e 1725 cm^{-1} , atribuídas à carbonila na forma cetônica e uma forte em torno de 1510 cm^{-1} , associada ao estiramento simétrico da ligação do carbono enólico. Além dessas, a banda pertinente ao estiramento $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ da forma enólica surge em torno de 1620 cm^{-1} e a da hidroxila pode ser identificada nos espectros de infravermelho em torno de 3500 cm^{-1} (SCHWEITZER et al., 1968).

Na **Figura 4.3**, estão dispostos os espectros de IV dos ligantes sintetizados. Os espectros, de um modo geral, mostram uma banda larga (fraca) na região de $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ (especialmente a BIND e a PROPIND) que são atribuídas ao modo de estiramento $\nu(\text{O-H})$ (SILVERSTEIN, 2005), característico da forma enólica das 2-acilindan-1,3-dionas. As bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C-H})$ dos grupos alifáticos e aromáticos das 2-acilindan-1,3-dionas estão presentes nas regiões espectrais de 3000 a 2800 cm^{-1} e 3100 a 3000 cm^{-1} , respectivamente (TEOTONIO, 2005).

As bandas mais intensas nos espectros de infravermelho dos ligantes que se encontram entre $1591\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$ (ACIND), $1560\text{-}1712\text{ cm}^{-1}$ (BIND) e $1589\text{-}1701\text{ cm}^{-1}$ (PROPIND) caracterizam os modos de estiramento $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ e uma mistura dos modos $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ e $\nu_s(\text{C}=\text{C})$. A banda forte que surge em torno de 1700 cm^{-1} , em todos os ligantes, é

pertinente ao estiramento da carbonila que não participa da ligação de hidrogênio intramolecular (TEOTONIO, 2005).

As demais bandas (de intensidades moderada a forte) que surgem no intervalo de 640 a 800 cm^{-1} estão relacionadas às deformações angulares dos grupos aromáticos, como a banda forte que surge por volta de 730 cm^{-1} indicando a deformação fora do plano $\pi(-\text{C}-\text{H})$ aromática (*Ibidem*).

Vale a pena mencionar que as bandas entre 2250-2500 cm^{-1} que surgem em quase todos os espectros de infravermelho dos ligantes e dos complexos não são características dos compostos. Essas bandas surgem devido à presença de gás carbônico (CO_2) presente no ambiente (PAVIA et al., 2010).

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes auxiliares heteroaromáticos N coordenantes (2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina monohidratada) utilizados nas sínteses dos complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{L}-\text{L})]$ encontram-se dispostos na **Figura 4.4**. Eles apresentam as seguintes bandas características: estiramento do anel $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ na faixa de 1600-1430 cm^{-1} ; deformação fora do plano $\pi(-\text{C}-\text{H})$ aromática (756 e 738 cm^{-1} para a bipy; 738 e 723 cm^{-1} para a phen); estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})$ aromático na faixa de 3100 a 2800 cm^{-1} ; e a presença de uma banda larga por volta de 3300 cm^{-1} no espectro da fenantrolina, indicando a presença de hidratação no composto.

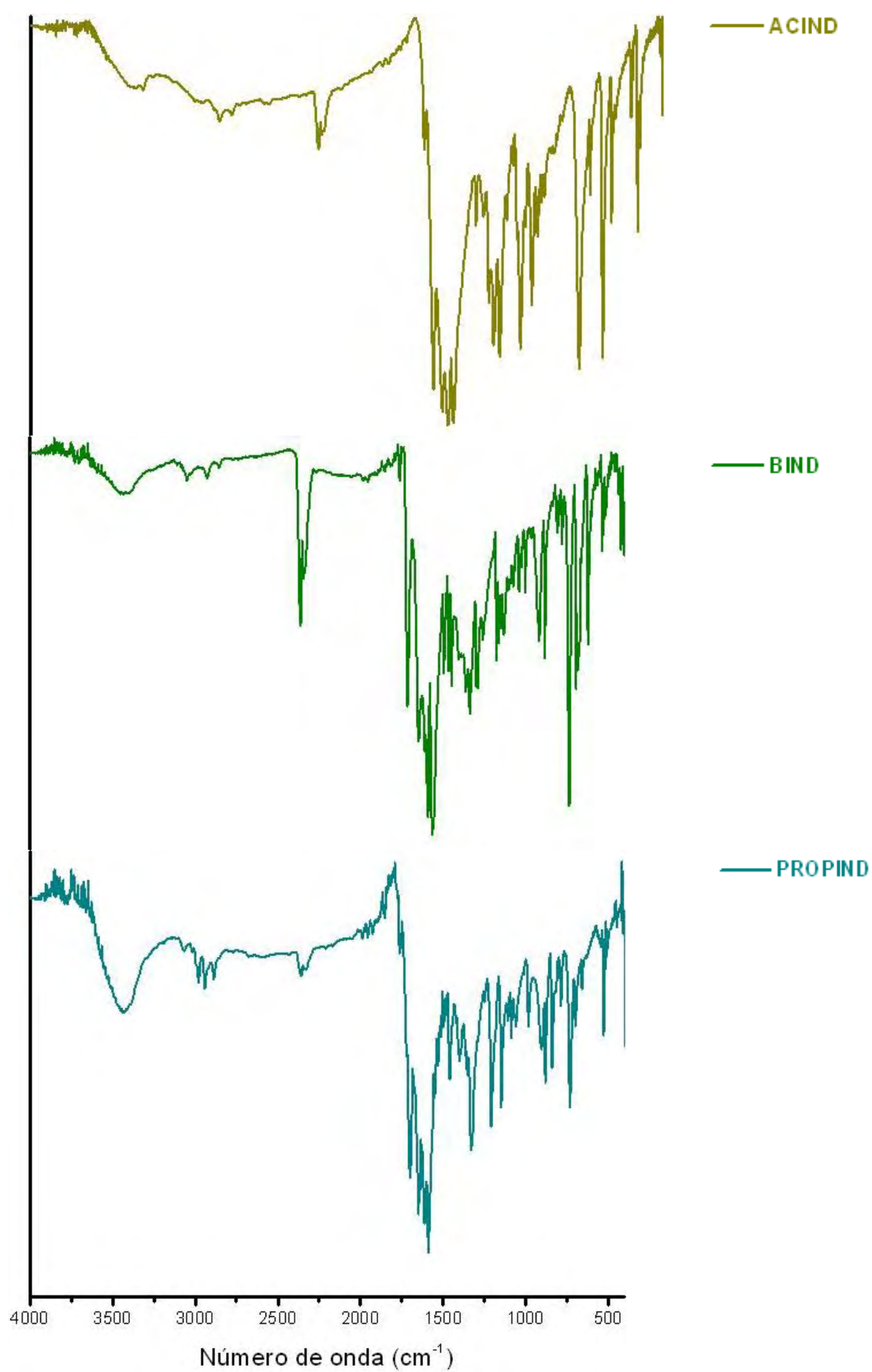


Figura 4.3 – Espectros de absorção na região do infravermelho da ACIND, BIND e PROPIND

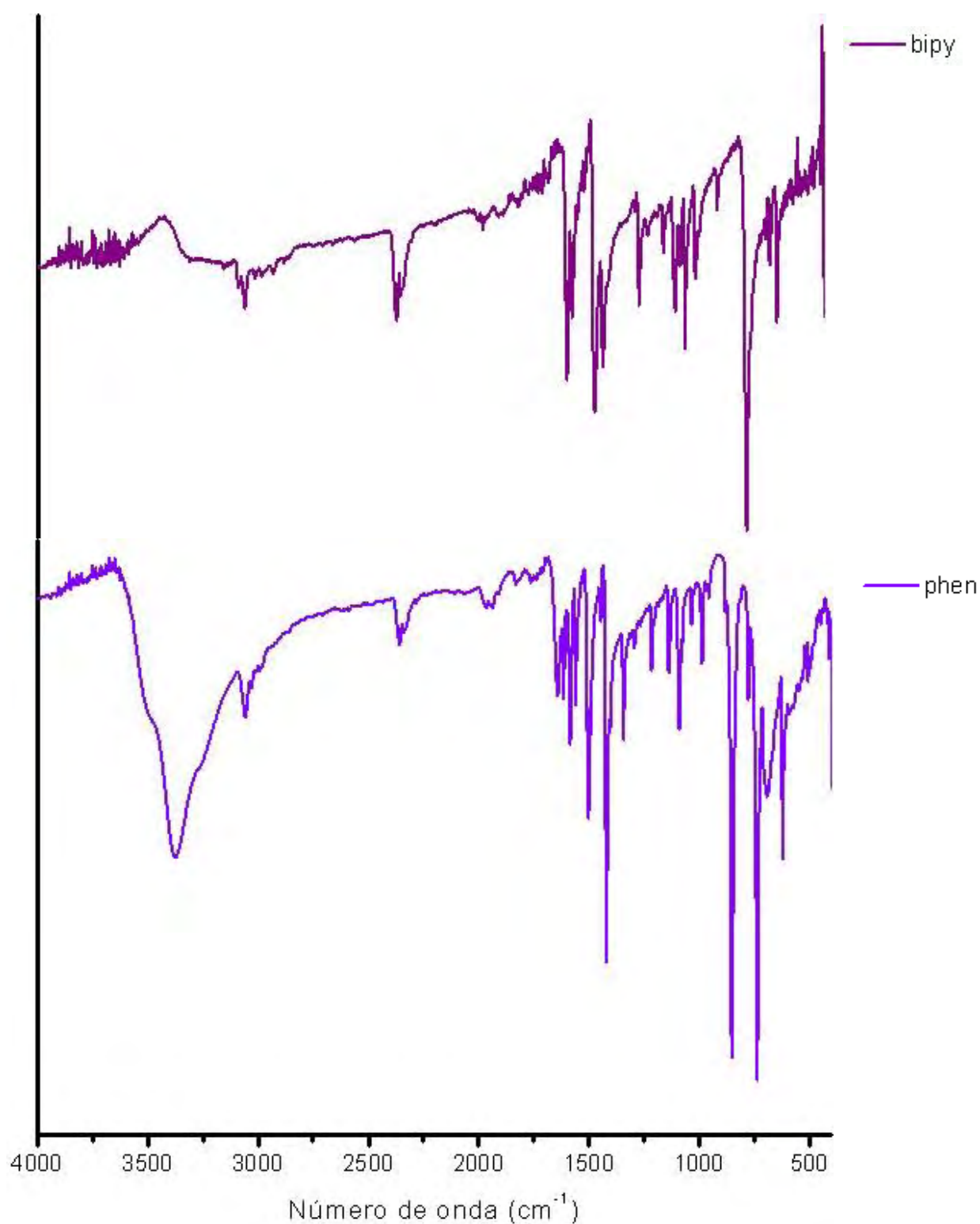


Figura 4.4 – Espectros de absorção na região do infravermelho da bipy e phen

4.1.3 RMN ^1H E RMN ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) dos ligantes sintetizados (ACIND, BIND e PROPRIND) estão ilustrados nas **Figuras 4.5 a 4.7**. Através da análise dos sinais e de seus respectivos desdobramentos nos espectros de RMN ^1H desses ligantes, foi possível realizar a atribuição desses sinais aos determinados prótons de cada composto.

Um fator a considerar para a interpretação desses espectros são as formas tautoméricas nas quais esses ligantes podem surgir, como foi abordado no tópico 2.2.1. As 2-acilinda-1,3-dionas podem apresentar até cinco tautômeros (WANG et al., 2010).

Todos os espectros (RMN ^1H e ^{13}C) foram registrados em clorofórmio deuterado, CDCl_3 . Em conformidade com os espectros de RMN ^1H , pode-se inferir que, nesse solvente, a forma predominante é a enólica, tendo em vista que o hidrogênio do carbono sp^3 da posição 2 da estrutura da indan-1,3-diona, não é identificado em nenhum dos espectros dos determinados ligantes.

O espectro de RMN ^1H da ACIND (**Figura 4.5**) é caracterizado pela presença do conjunto de dois sinais, sendo o primeiro um singlete em campo mais alto ($\delta\text{H} = 2,50$ ppm), que está associado aos prótons do grupo metila (**a**), enquanto que os dois multipletos (δH entre 7,61-7,66 ppm e δH entre 7,69-7,79 ppm) são referentes aos prótons (**b**) e (**c**) do anel aromático, respectivamente. O sinal referente ao próton enólico (**d**) não é identificado no espectro, pois o mesmo surge em campo baixo ($\delta\text{H} = 15\text{-}16$ ppm), fora da faixa compreendida no espectro (SANDIFER, 2009; SPYROUDIS, 2005).

Devido à ausência de sinal referente ao hidrogênio do carbono alfa carbonílico e ao deslocamento do grupo metila, infere-se que o tautômero enólico 1 ou 2 (ver **Figura 2.12**, p. 35) seja predominante em solução (solvente clorofórmio).

Os valores de deslocamento químico dos sinais, δH , estão em conformidade com aqueles reportados na literatura (TEOTONIO, 2005). Os valores das integrais (tomando o sinal de campo alto como valor-base equivalente a três prótons) apresentam concordância com o número de hidrogênios da estrutura da ACIND na forma enólica, confirmando a sua obtenção.

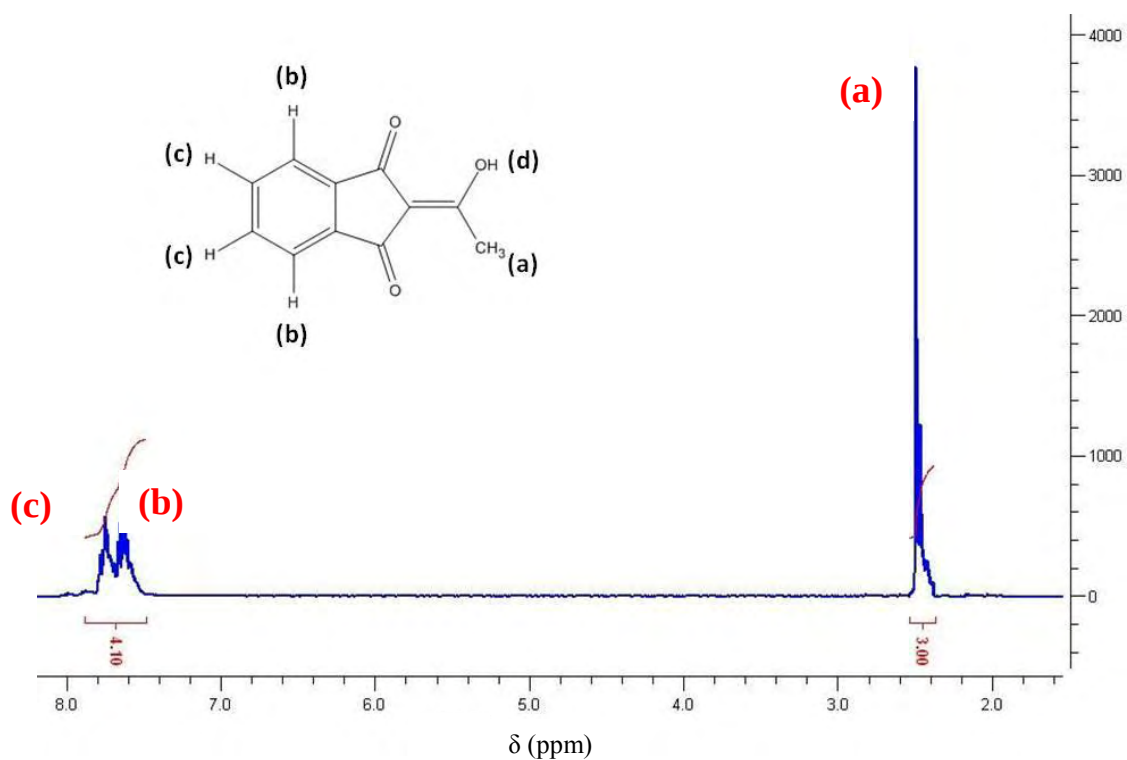


Figura 4.5 – Espectro de RMN ^1H da ACIND em CDCl_3

O espectro de RMN ^1H da BIND (**Figura 4.6**) apresenta apenas sinais em campo baixo, referentes aos prótons dos anéis aromáticos (SILVERSTEIN et al., 2005).

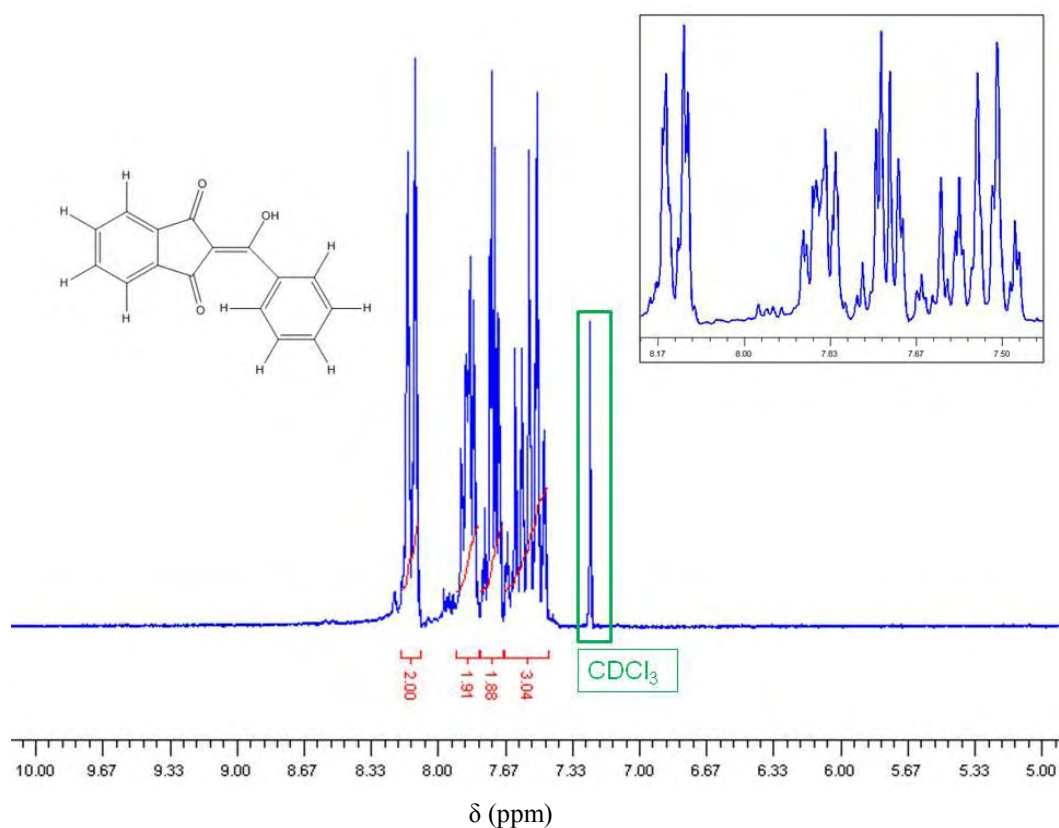


Figura 4.6 – Espectro de RMN ^1H da BIND em CDCl_3

A atribuição dos sinais aos seus respectivos prótons na BIND é de difícil classificação, considerando a sobreposição dos picos no espectro. A faixa que compreende os valores de deslocamento químico dos picos (7,24-8,18 ppm) está em concordância com àqueles reportados na literatura (TEOTONIO, 2005).

A PROPIND é caracterizada pela presença do conjunto de três sinais (**Figura 4.7**). Os “ombros” presentes nos deslocamentos pertinentes aos hidrogênios de CH₃ e CH₂ sugerem a presença de dois tautômeros enólicos (ver **Figura 2.12**, p. 35), considerando que o sinal referente ao δH de CH não está presente no espectro. A diferença de valores dos picos de δH de CH₃ e CH₂ dos tautômeros é bastante pequena (0,006 e 0,008 ppm, respectivamente). A presença desses isômeros também pode ser percebido nos sinais referentes ao δH de H-Ar, onde um pequeno conjunto de picos surge entre os dois multipletos, indicando uma leve diferença entre o hidrogênio (c) próximo ao grupo carbonila (forma enólica 2) e o hidrogênio (c) próximo ao grupo enólico (forma enólica 1).

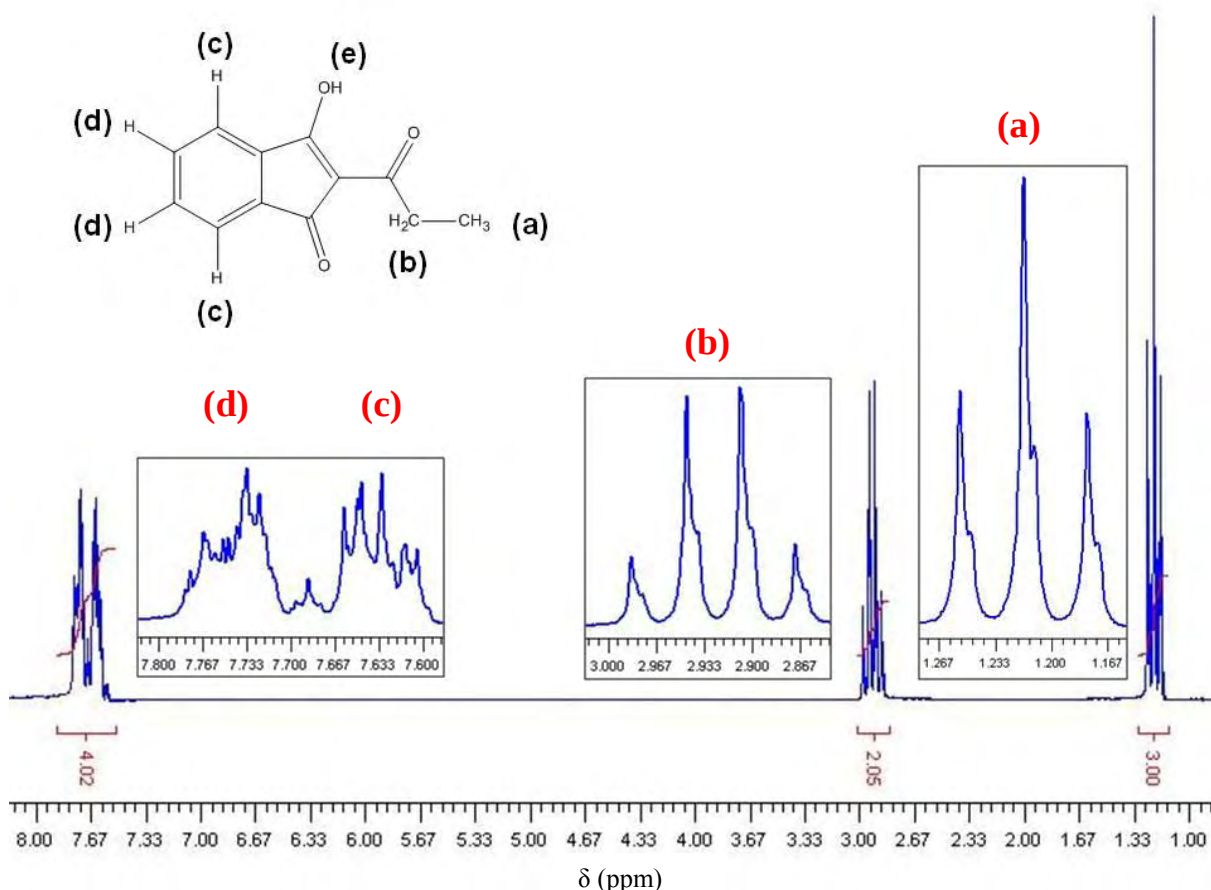


Figura 4.7 – Espectro de RMN ¹H da PROPIND em CDCl₃

O primeiro sinal do RMN ¹H da PROPIND é um tripleto em campo alto (δH = 1,18, 1,22, 1,25 ppm; J = 7,6 Hz) referente ao acoplamento dos prótons equivalentes do grupo

metila (CH₃) com os prótons do metileno (CH₂). Os hidrogênios do grupo CH₂, por sua vez, apresentam um quarteto em campo mais baixo em comparação com os da metila ($\delta H = 2,87, 2,91, 2,95, 2,99$ ppm; $J = 7,6$ Hz). Os hidrogênios aromáticos apresentam um conjunto de dois multipletos (δH entre 7,60-7,66 ppm e δH entre 7,72-7,78 ppm) e um pequeno conjunto de sinais entre eles (δH entre 7,69-7,70 ppm) (TEOTONIO, 2005). Assim como na ACIND e na BIND, o hidrogênio enólico (**e**) não é identificado no espectro por se apresentar em campo baixo por volta de 15-16 ppm (SANDIFER, 2009; SPYROUDIS, 2005).

Os espectros de RMN ¹³C dos ligantes BIND e PROPIND estão ilustrados nas **Figuras 6.4 a 6.5 (Apêndice B, p. 119-120)**, e os valores dos deslocamentos químicos dos sinais (δC) estão dispostos na **Tabela 4.2** a seguir.

Tabela 4.2 – Deslocamentos químicos dos sinais de RMN ¹³C da BIND e da PROPIND

δC característico	BIND	PROPIND
δC C=O	198,79	188,40
δC C=O ₍₁₎	186,69	—
δC C-OH (enol)	179,61	197,17
δC CH ₃	—	10,14
δC CH ₂	—	25,83
δC C _(g)	107,52	107,84
δC Ar (C _(a) ; C _(b))	122,29; 122, 86	122,36; 122,66
δC Ar (C _(c) ; C _(d))	133,57; 134,08	133,96; 134,90
δC Ar (C _(e) ; C _(f))	138,82; 140,13	138,07; 140,62
δC Ar (C _(k) ; C _(n) ; C _(q))	130,17	—
δC Ar (C _(m) ; C _(n))	128,03	—
δC Ar (C _(h))	135,21	—

4.2 Caracterização dos Complexos

As sínteses dos complexos de Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}$ ou Gd) apresentaram bons rendimentos (**Tabela 4.3**), sendo estes compostos caracterizados via complexometria com EDTA (apenas com os complexos com a ACIND e BIND) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Tabela 4.3 – Rendimentos das sínteses dos complexos

Complexo	Rendimento (%)
$[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	92,7
$[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	86,8
$[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^*$	99,9
$[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$	85,6
$[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{bipy})]$	71,3
$[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{phen})]$	97,6
$[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{phen})]$	70,4
$[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]^*$	73,7
$[\text{Gd}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	76,2
$[\text{Gd}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	72,9
$[\text{Gd}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^*$	76,1

* Complexos não caracterizados por complexometria nem por análise de CHN. Os rendimentos calculados tomam como referência as fórmulas análogas aos sistemas com a ACIND e a BIND.

A síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{L-L})]$ apresentou algumas dificuldades. O complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{bipy})]$ não foi obtido a partir da reação entre o complexo hidratado com o ligante bipy. Esse resultado indica que, provavelmente, devido aos efeitos estéreis dos ligantes, a rotação da ligação entre os carbonos 2,2' da bipyridina não foi viabilizada, impedindo a coordenação desta ao complexo com a PROPIND.

4.1.1 DADOS ANALÍTICOS

As porcentagens dos íons Ln^{3+} (Eu^{3+} ou Gd^{3+}) foram determinadas por titulação complexométrica com EDTA (em duplicata), sendo estes dados analisados a luz dos seus valores teóricos calculados (**Tabela 4.4**).

Tabela 4.4 – Porcentagens dos íons Ln^{3+} determinados por titulação complexométrica

Complexos	%Ln	
	Teor.	Exp.
$[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	20,29	20,22
$[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	16,26	16,68
$[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$	19,56	19,52
$[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$	15,78	15,98
$[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$	17,49	17,10
$[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{bipy})]$	14,41	14,70
$[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{phen})]$	17,02	17,53
$[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{phen})]$	14,09	14,17
$[\text{Gd}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	20,82	20,70
$[\text{Gd}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	16,70	16,68

Os complexos com os ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos apresentam alta estabilidade em pH acima de 4, dificultando a análise de íons $\text{Ln}(\text{III})$ nos complexos, tendo em vista que a complexometria com EDTA é realizada em pH 5,8 (TEOTONIO, 2005). Por conseguinte, os complexos com a PROPIND não puderam ser analisados via titulação complexométrica, pois o complexo apresentava alta estabilidade e, consequentemente, o ponto final da titulação não pôde ser detectado.

4.1.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de IV dos complexos de Európio (**Figuras 4.8 a 4.10**), quando comparados com aqueles dos ligantes 2-acilindan-1,3-dionas, apresentam a banda de estiramento $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ significativamente deslocada (30-40 cm^{-1}) para região de menor frequência, indicando que a coordenação dos ligantes ao centro metálico está ocorrendo através dos átomos de oxigênio das carbonilas. Além disso, observa-se também uma banda larga em torno de 3500 cm^{-1} , procedente dos estiramentos $\nu(\text{O}-\text{H})$ das moléculas de água (nos complexos di-hidratados) e de etanol e água (nos complexos mono-hidratados) (TEOTONIO, 2005).

As bandas de menor intensidade localizadas na faixa de 2850 a 2960 cm^{-1} referem-se aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H de grupos CH_3 e/ou

CH₂ (SILVERSTEIN et al., 2005), presentes nas moléculas de etanol, da ACIND e da PROPIND.

As bandas associadas ao modo vibracional de estiramento do anel $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ no complexo contendo o ligante auxiliar, bipy ou phen, (**Figuras 4.8 a 4.10**) sofreram um deslocamento para a região de menor número de onda, evidenciando a coordenação desses ligantes aos íons lantanídeos através dos átomos de nitrogênio.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos hidratados de Gd³⁺ (**Figura 4.11**) encontram bandas semelhantes às aquelas encontradas nos complexos hidratados de Eu³⁺, variando apenas nos valores dos seus deslocamentos.

As principais bandas observadas nos espectros vibracionais utilizadas na caracterização dos complexos e dos ligantes e suas atribuições encontram-se nas **Tabelas 4.5 e 4.6** (p. 78).

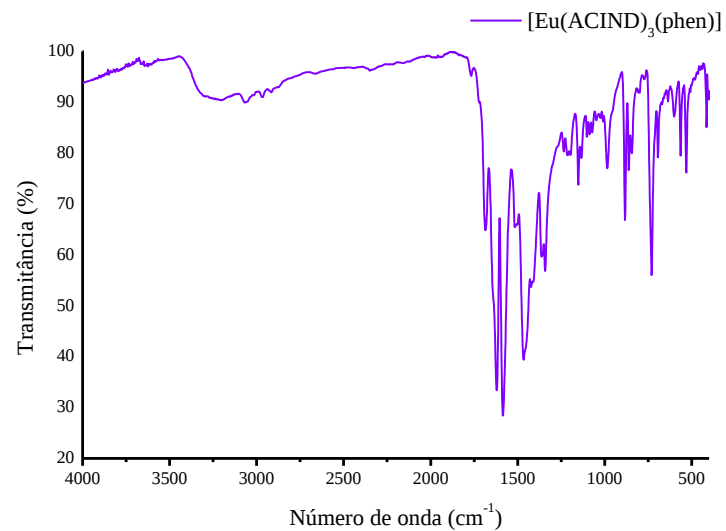
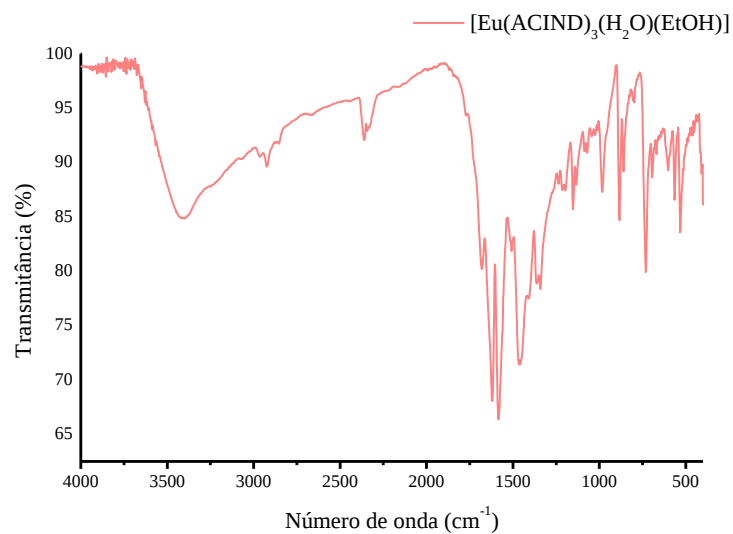
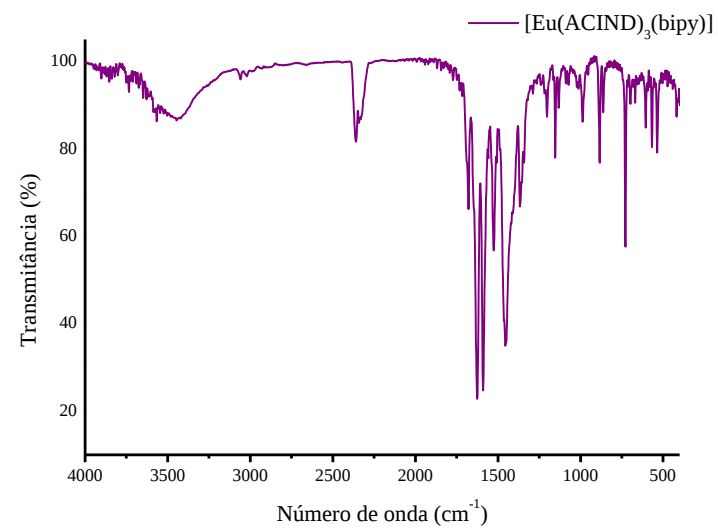
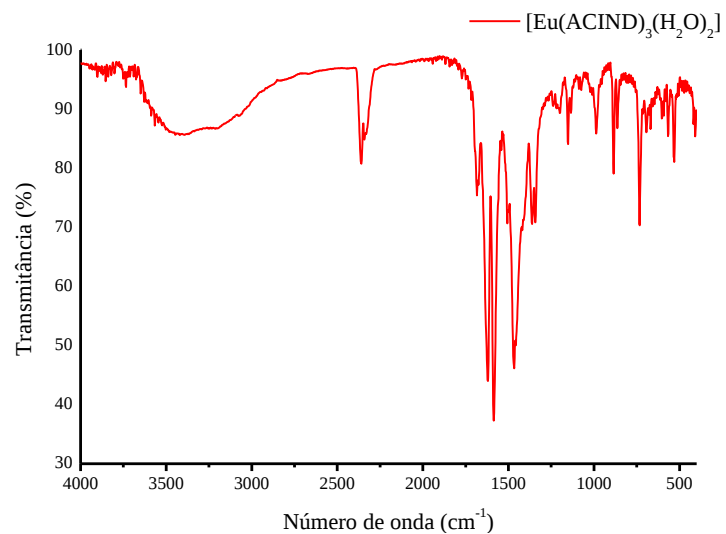


Figura 4.8 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$; e $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{L-L})]$

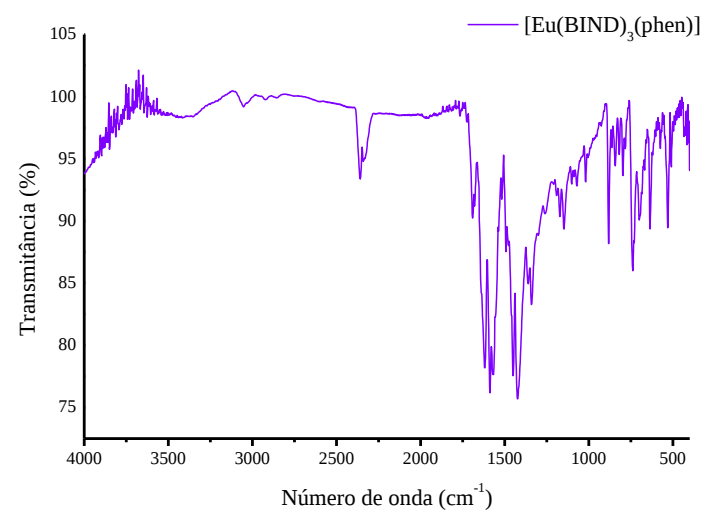
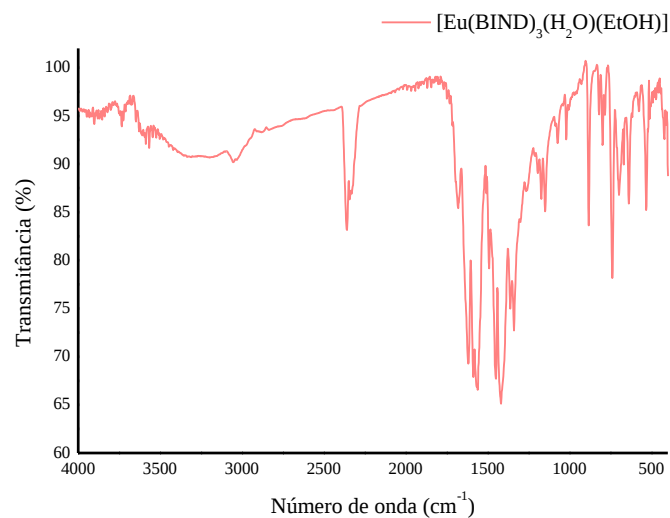
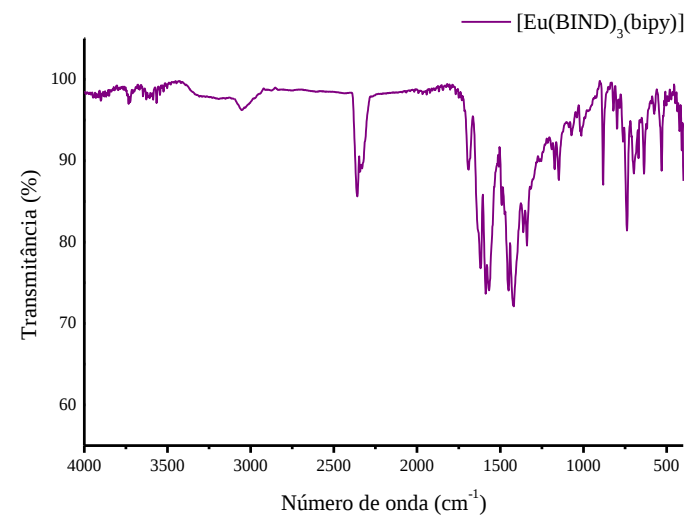
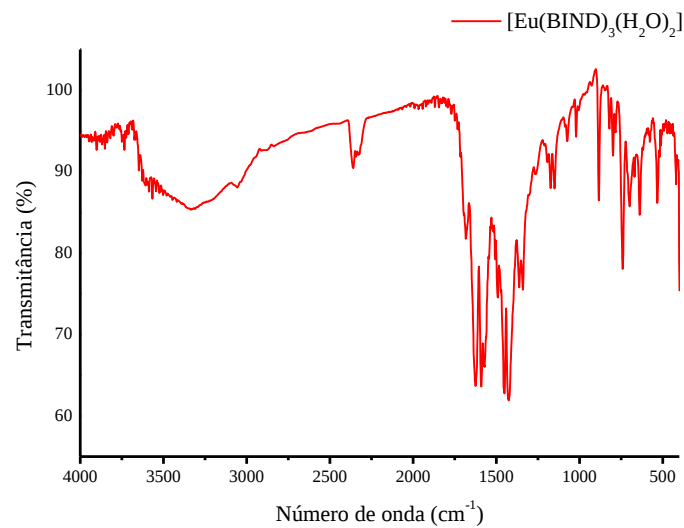


Figura 4.9 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$; e $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{L-L})]$

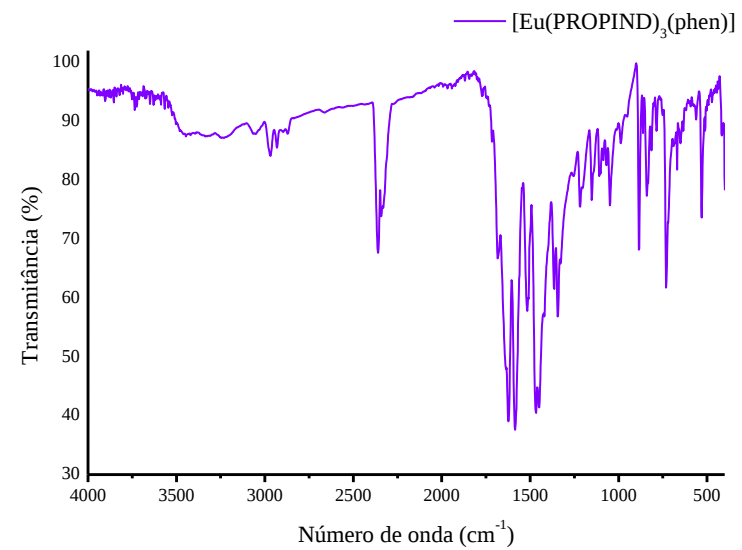
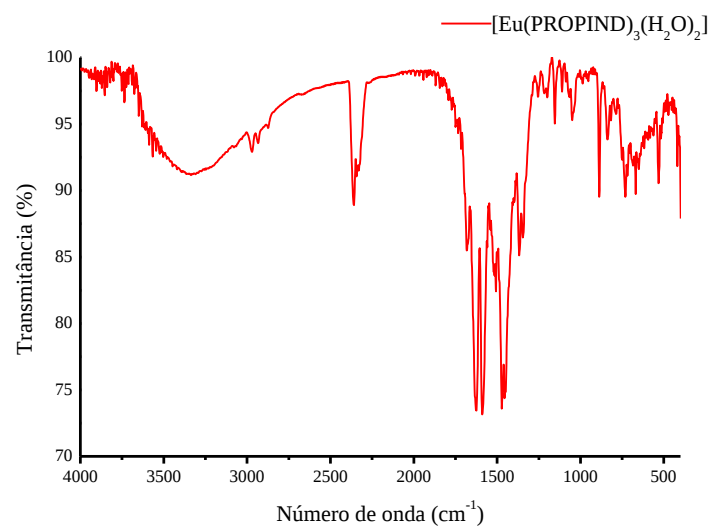


Figura 4.10 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; e $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$

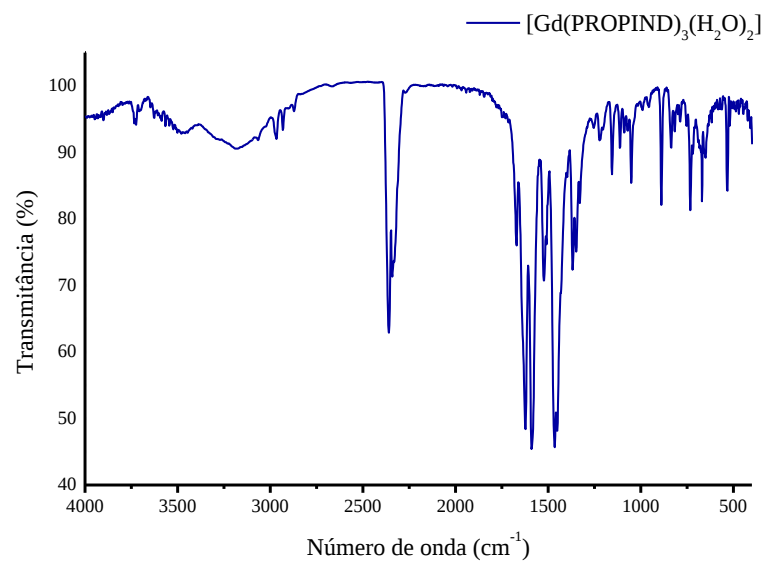
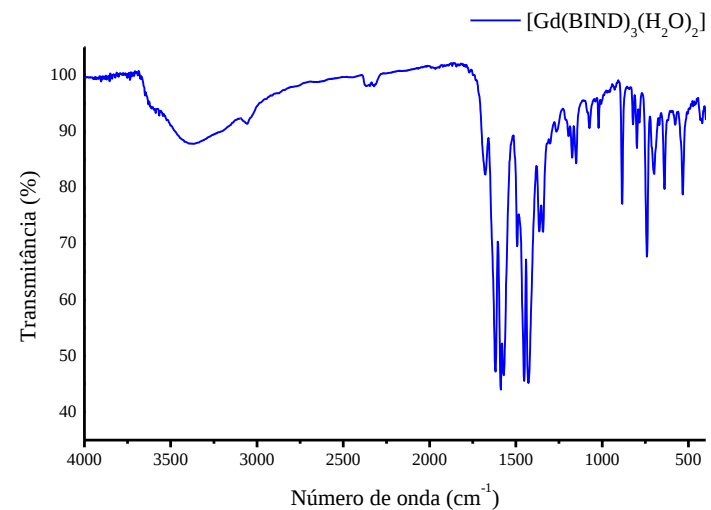
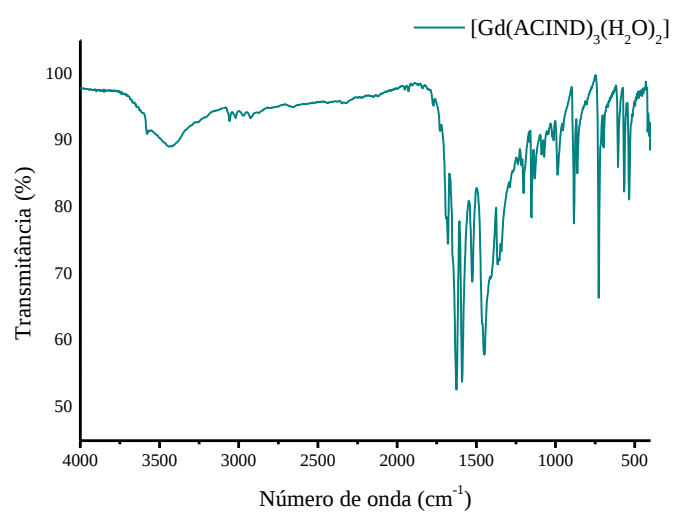


Figura 4.11 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Gd}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Gd}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; e $[\text{Gd}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Tabela 4.5 – Atribuições das principais frequências vibracionais dos ligantes β -dicetonatos (ACIND, BIND e PROPIND) e dos complexos de Ln^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1})

Compostos	$\nu_s(\text{C=O})$	$\nu_s(\text{C=C})$	$\nu_{as}(\text{C=O}) + \nu_{as}(\text{C=C})$
ACIND	1654,9	1593,2	1622,1
[Eu(ACIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	1620,2	1456,2	1465,9
[Eu(ACIND) ₃ (H ₂ O)(EtOH)]	1620,2	1456,2	1467,8
[Eu(ACIND) ₃ (bipy)]	1625,9	1456,2	1463,9
[Eu(ACIND) ₃ (phen)]	1620,2	1454,3	1465,9
[Gd(ACIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	1625,9	1448,5	1462,0
BIND	1643,4	1560,4	1587,4
[Eu(BIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	1591,3	1425,4	1450,5
[Eu(BIND) ₃ (H ₂ O)(EtOH)]	1618,4	1417,7	1450,5
[Eu(BIND) ₃ (bipy)]	1618,3	1419,6	1450,5
[Eu(BIND) ₃ (phen)]	1616,3	1417,7	1456,2
[Gd(BIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	1618,3	1427,3	1452,4
PROPIND	1649,1	1612,5	1589,3
[Eu(PROPIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	1624,1	1456,2	1471,7
[Eu(PROPIND) ₃ (phen)]	1624,0	1448,5	1467,8
[Gd(PROPIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	1622,1	1450,5	1463,9

Tabela 4.6 – Atribuições das principais frequências vibracionais dos ligantes heteroaromáticos (bipy e phen) e dos complexos de Ln^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1})

Compostos	$\nu(\text{C=C, C=N})$			
bipy	1415,8	1452,4	1556,6	1579,7
[Eu(ACIND) ₃ (bipy)]	1342,4	1367,5	1508,3	1525,7
[Eu(BIND) ₃ (bipy)]	1338,6	1361,7	1473,6	1490,9
phen	1404,2	1421,5	1490,9	1502,5
[Eu(ACIND) ₃ (phen)]	1342,4	1361,7	1409,9	1417,7
[Eu(BIND) ₃ (phen)]	1338,6	1361,7	1417,7	1423,5
[Eu(PROPIND) ₃ (phen)]	1327,0	1344,4	1419,6	1448,5

Capítulo 5

Estudo das Propriedades Fotoluminescentes

5.1 Espectros de luminescência dos ligantes

**5.2 Estudos fotoluminescentes dos complexos
do íon Eu^{3+}**

5.3 Parâmetros de intensidade experimentais

5 Estudo das Propriedades Fotoluminescentes

5.1 Espectros de Luminescência dos Ligantes

Os estudos fotoluminescentes dos ligantes 2-acilindan-1,3-dionas foram realizados com base nos espectros de emissão e excitação registrados às temperaturas ambiente (298 K) e de N₂ líquido (77 K). Nas **Figuras 5.1** e **5.2** estão expostos os espectros de excitação e emissão dos ligantes 2-acilindan-1,3-dionas no estado sólido a 77 K. Os espectros a temperatura ambiente estão dispostos no **Apêndice C** (p. 121-127).

Os espectros de excitação dos ligantes ACIND, BIND e PROPIND foram registrados no intervalo de 250-520nm, com emissão monitorada em 525,5, 528 e 529 nm, respectivamente. Como podem ser observados (**Figura 5.1**), esses espectros são caracterizados por bandas largas e intensas associadas às transições $S_0 \rightarrow S_{1-2}$, que apresentam forte caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ (TEOTONIO, 2005).

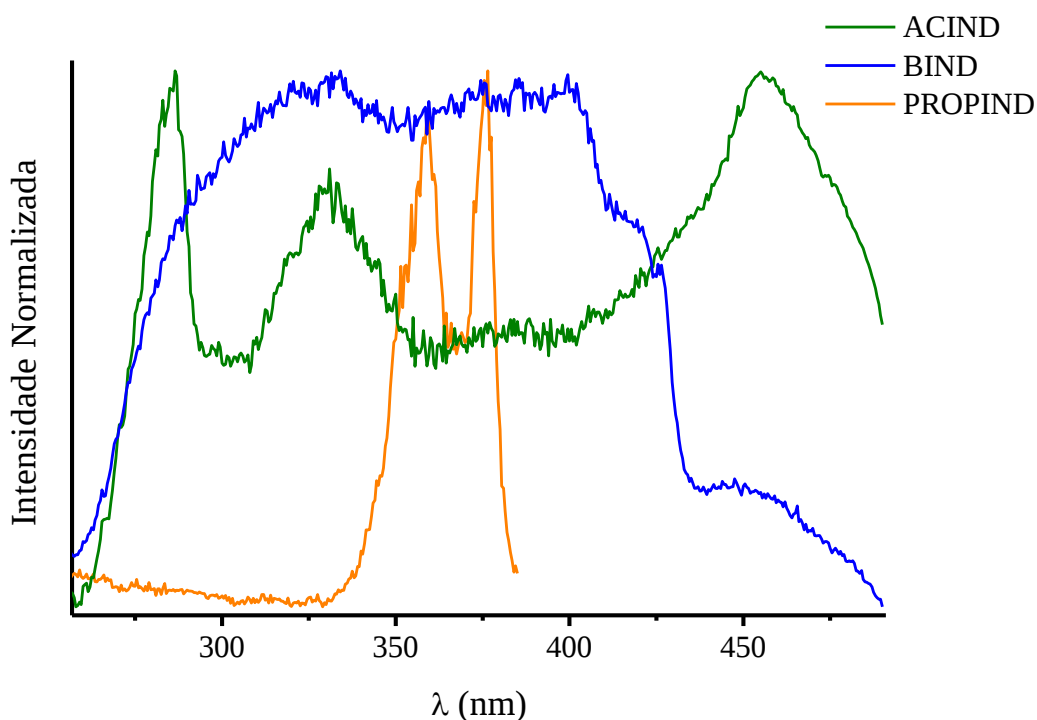


Figura 6.13 – Espectros de excitação dos ligantes ACIND, BIND e PROPIND, no estado sólido, registrados a 77 K, com emissão em 525,5, 528 e 529 nm, respectivamente

Os espectros de emissão dos ligantes foram registrados no intervalo de 420 a 700 nm, correspondente à região espectral de emissão de β -dicetonas, monitorando-se a excitação

em 370 nm. De um modo geral, os espectros de emissão dos ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos estudados (**Figura 5.2**) exibem bandas largas e intensas que podem ser atribuídas à fosforescência dos ligantes ($T \rightarrow S_0$) (TEOTONIO, 2005). Esses espectros demonstram máximos em comprimentos de onda diferentes, sendo o ligante BIND o que apresenta ponto máximo mais deslocado para a região de maior energia (menor comprimento de onda). Esse efeito pode ser explicado considerando que o anel aromático do grupo acila localizado na posição 2 da estrutura da indan-1,3-diona pode se encontrar fora do plano, diminuindo o caráter doador desse substituinte.

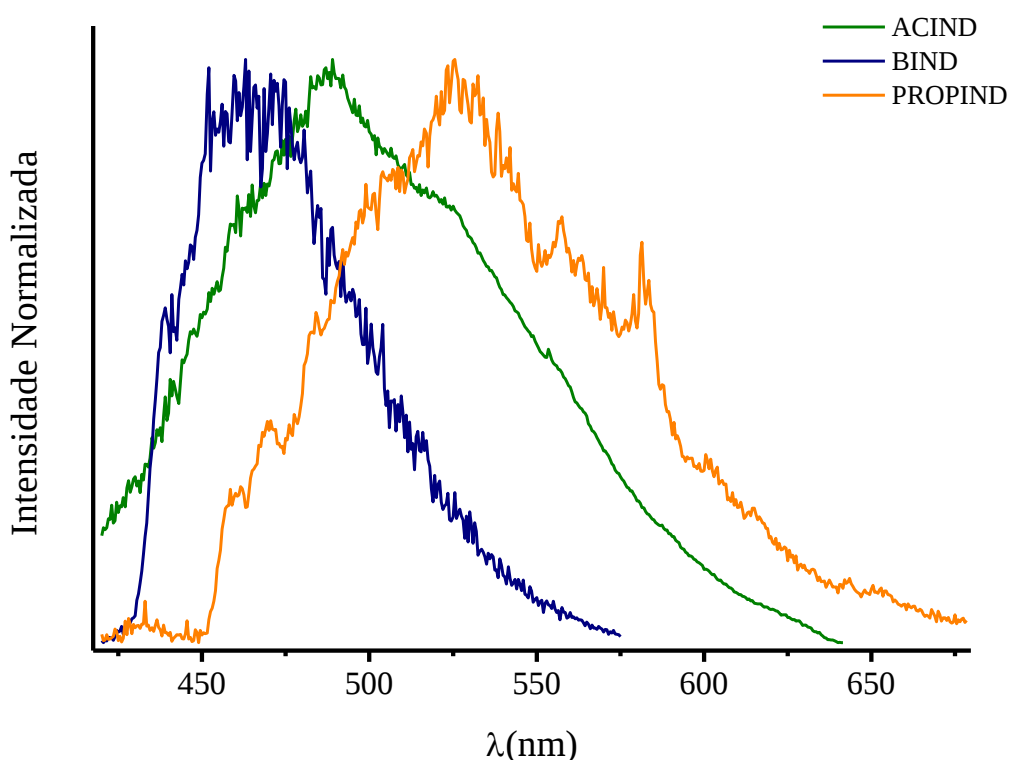


Figura 6.12 – Espectros de emissão dos ligantes ACIND, BIND e PROPIND, no estado sólido, registrados a temperatura a 77 K, com excitação monitorada em 350 nm, respectivamente

Os perfis espectrais observados mostram que os compostos 2-acilindan-1,3-dionatos apresentam uma banda extremamente larga de emissão. Além disso, esses ligantes apresentam elevado coeficiente de absorção molar, conforme reporta Teotonio (2005). Esses dois fatores evidenciam que esses ligantes podem funcionar como excelentes antenas em complexos com lantanídeos, transferindo energia para o íon metálico, sensibilizando a luminescência característica deste íon lantanídeo.

5.2 Estudos Fotoluminescentes dos Complexos do íon Eu^{3+}

O íon Európio trivalente possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$ e é caracterizado pelos seguintes termos espectroscópicos: $^1\{\text{S}(4)\text{PD}(6)\text{F}(4)\text{G}(8)\text{H}(4)\text{I}(7)\text{K}(3)\text{L}(4)\text{M}(2)\text{N}(2)\text{Q}\}$, $^3\{\text{P}(6)\text{D}(5)\text{F}(9)\text{G}(7)\text{H}(9)\text{I}(6)\text{K}(6)\text{L}(3)\text{M}(3)\text{NO}\}$, $^5\{\text{SPD}(3)\text{F}(2)\text{G}(2)\text{H}(2)\text{I}(2)\text{KL}\}$ e ^7F , sendo os algarismos entre parênteses o número de vezes que cada termo surge na configuração (SILVA JÚNIOR, 2011). Dentre os termos espectroscópicos relacionados anteriormente, daremos enfoque às transições que ocorrem entre o ^5D e o ^7F , que governam, praticamente, os espectros de emissão de complexos com Európio(III).

Os estudos fotoluminescentes dos complexos tris-(2-acilindan-1,3-dionatos) de Európio foram realizados com base nos espectros de emissão e excitação registrados as temperaturas ambiente ($\sim 298\text{ K}$) e de N_2 líquido (77 K).

Os espectros de excitação foram registrados no intervalo espectral de 250 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\sim 614\text{ nm}$). Nas **Figuras 5.3 a 5.7** estão dispostos os espectros de excitação dos complexos hidratados com os 2-acilindan-1,3-dionatos e contendo os ligantes heteroaromáticos (bipy e phen) registrados à temperatura de nitrogênio líquido. Estes espectros exibem bandas extremamente largas na faixa espectral de 250–500 nm, apresentando valores máximos em torno de 300 e 450 nm, pertinentes às transições permitidas $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ e $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ centralizadas nos ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos, evidenciando a sensibilização de luminescência do íon Eu^{3+} pelos ligantes indandionatos. Ou seja, a absorção de energia do ligante do estado S_0 para o estado S_{1-2} é seguida de decaimento para o estado tripleto do ligante e transferência de energia para os estados excitados do íon Eu^{3+} , permitindo a detecção da emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (transição em que são monitorados os espectros de excitação).

É importante ressaltar que bandas com menores intensidades são observadas nos espectros em torno de 475 nm, 535 nm e 578 nm, as quais são atribuídas às transições intraconfiguracionais $^7\text{F}_1 \rightarrow ^{2\text{S}+1}\text{L}_J$: $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ ($\sim 579\text{ nm}$), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ ($\sim 525\text{ nm}$), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ($\sim 465\text{ nm}$), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ($\sim 394\text{ nm}$), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ ($\sim 379\text{ nm}$), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ ($\sim 590\text{ nm}$), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ ($\sim 536\text{ nm}$). De um modo geral, nos espectros registrados a baixa temperatura, as bandas finas associadas às transições $^7\text{F}_1 \rightarrow ^{2\text{S}+1}\text{L}_J$ exibem menores intensidades que aquelas nos espectros registrados à temperatura ambiente. Esse resultado deve-se a uma maior população do primeiro nível excitado $^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} a temperatura ambiente. As bandas finas oriundas das

transições intraconfiguracionais- $4f^6 \ ^7F_0 \rightarrow \ ^5G_6$, $\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5H_4$ e $\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5L_6$ de maiores energias não são observadas nos espectros de excitação, pois estas encontram-se sobrepostas pelas bandas largas dos ligantes.

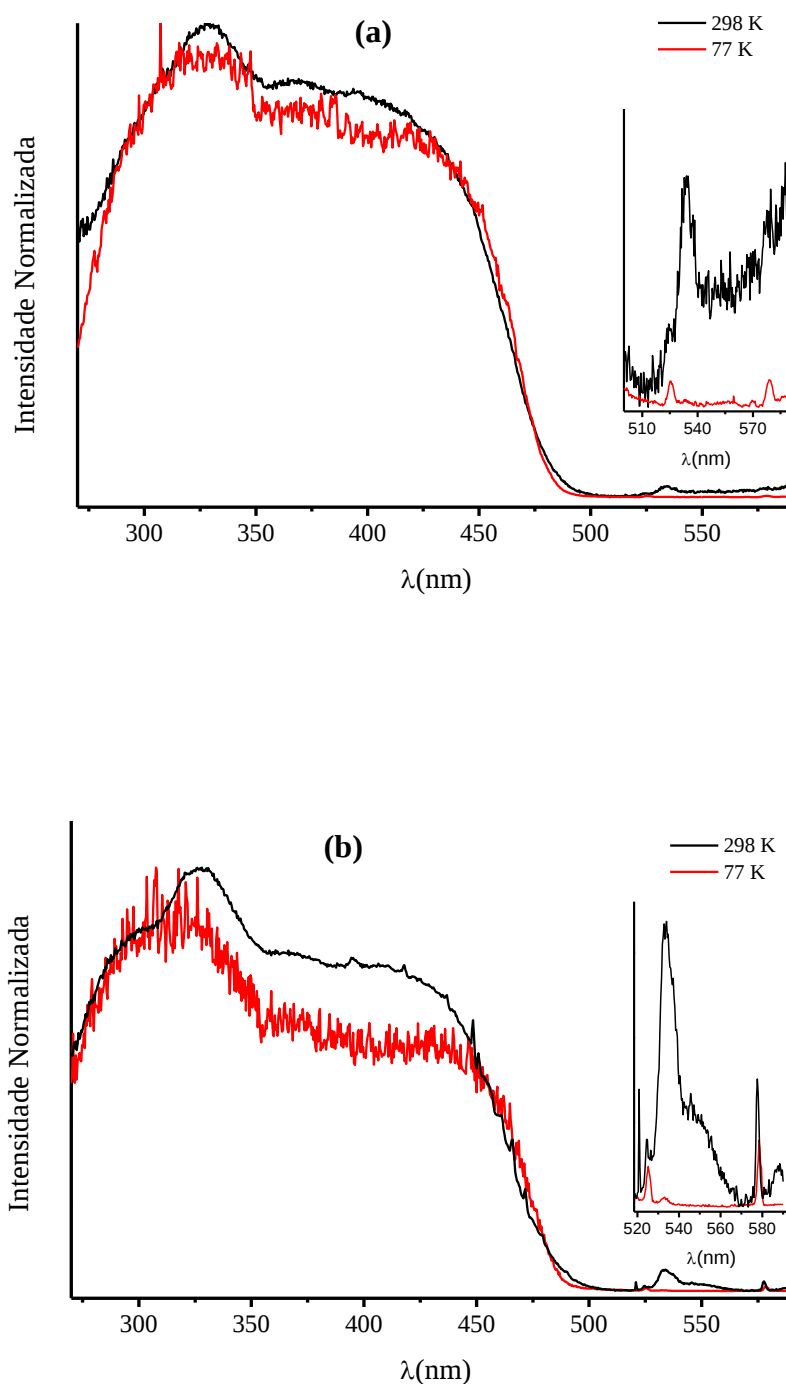


Figura 5.3 – Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados às temperaturas ambiente e de N_2 líquido, com emissão em ~ 614 nm

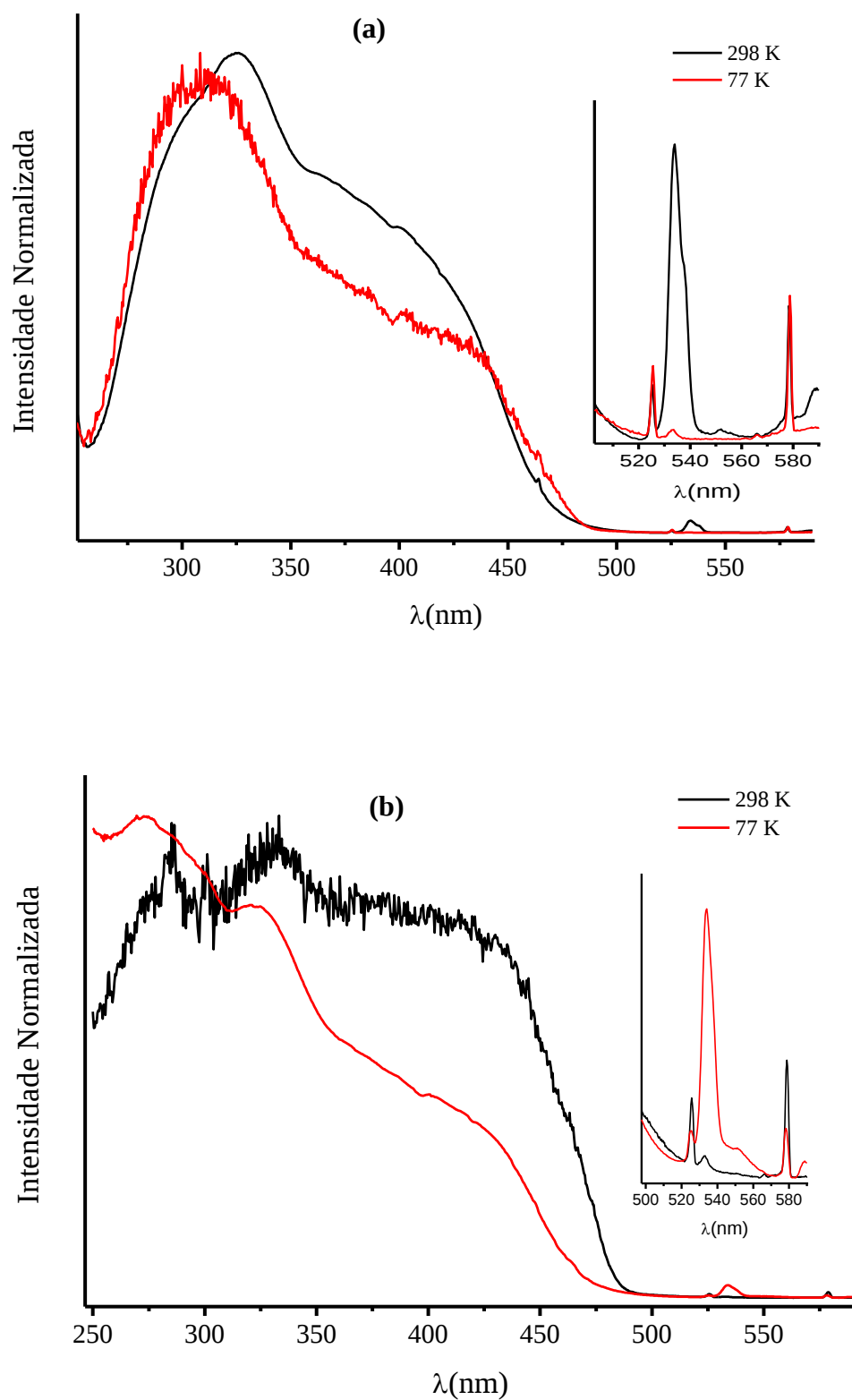


Figura 5.4 – Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados às temperaturas ambiente e de N_2 líquido, com emissão em ~ 614 nm

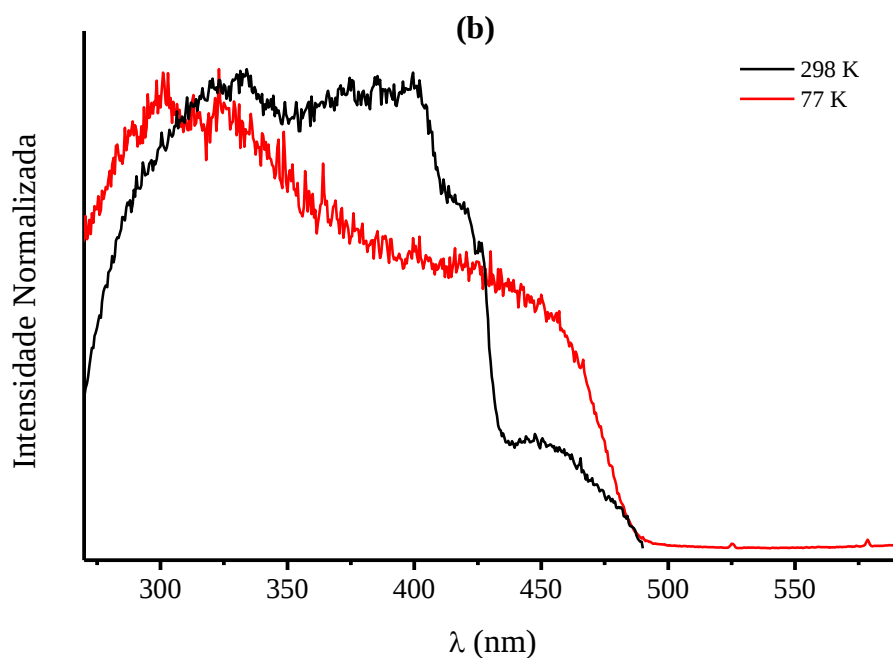
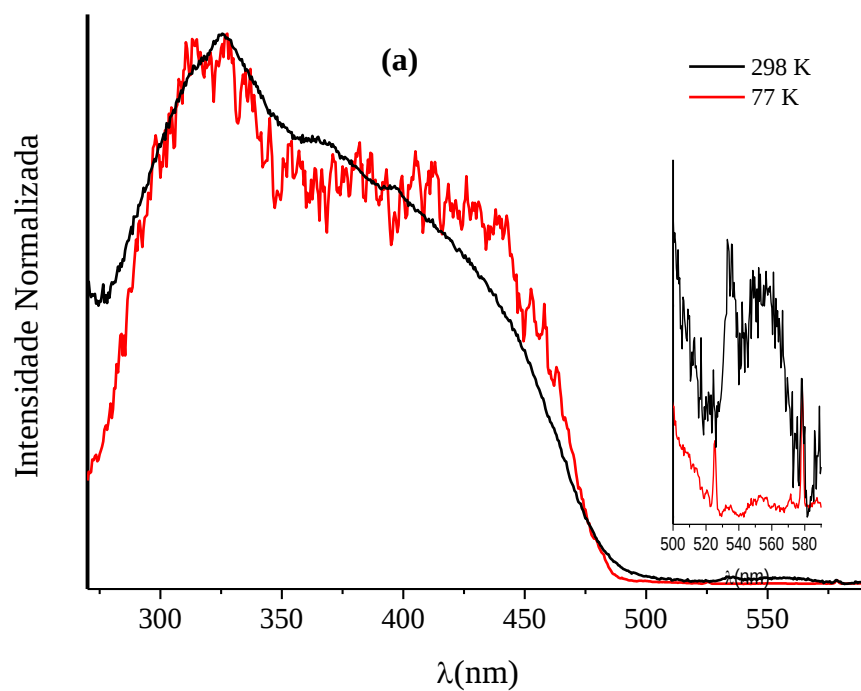


Figura 5.5 – Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados às temperaturas ambiente e de N_2 líquido, com emissão em $\sim 614 \text{ nm}$

De um modo geral, não é observada uma mudança significativa entre os espectros de excitação dos complexos hidratado se aqueles dos complexos contendo os ligantes heteroaromáticos. As pequenas diferenças estão, provavelmente, associadas às pequenas mudanças nos níveis de energia dos ligantes indandionatos, devido às distorções causadas pelos ligantes bipy e phen, que exerce um efeito estéreo mais acentuado do que as moléculas de água e de etanol.

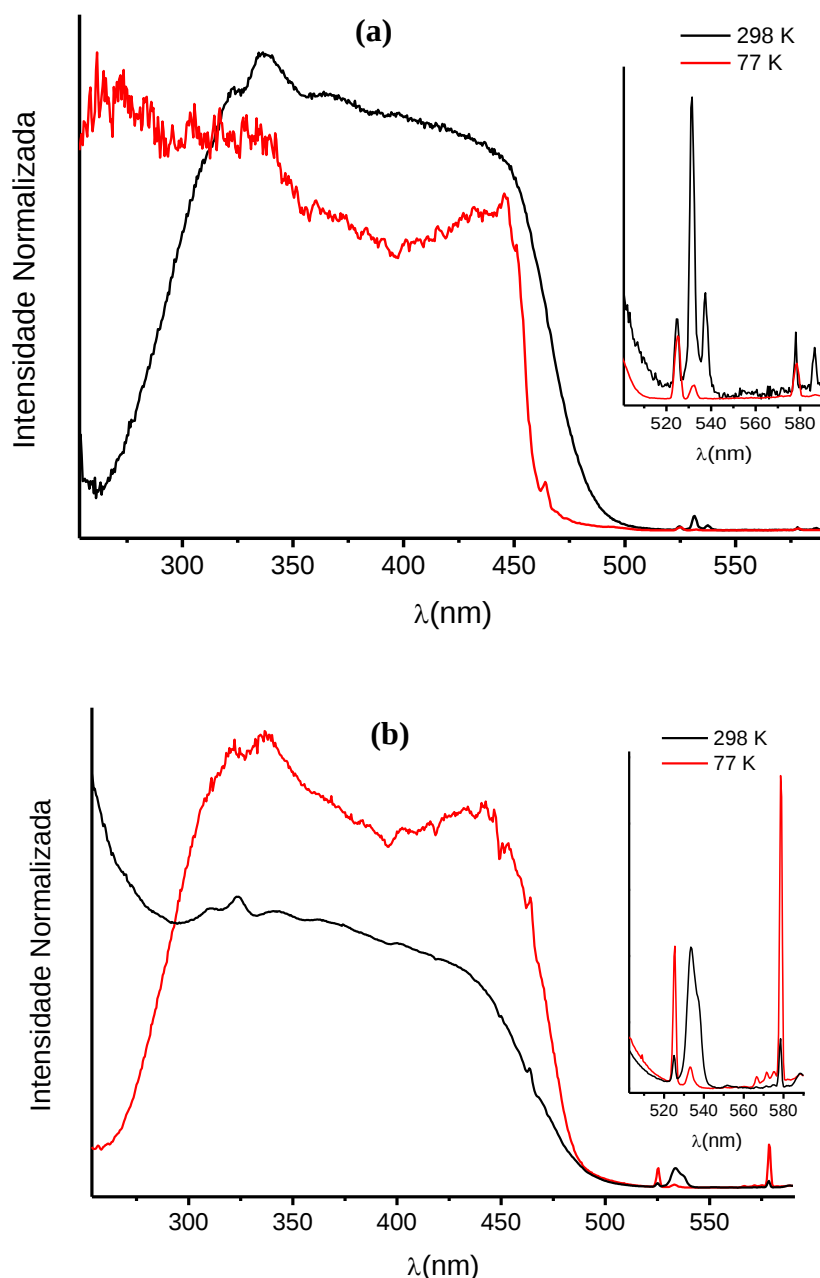


Figura 5.6 – Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados às temperaturas ambiente e de N_2 líquido, com emissão em $\sim 614 \text{ nm}$

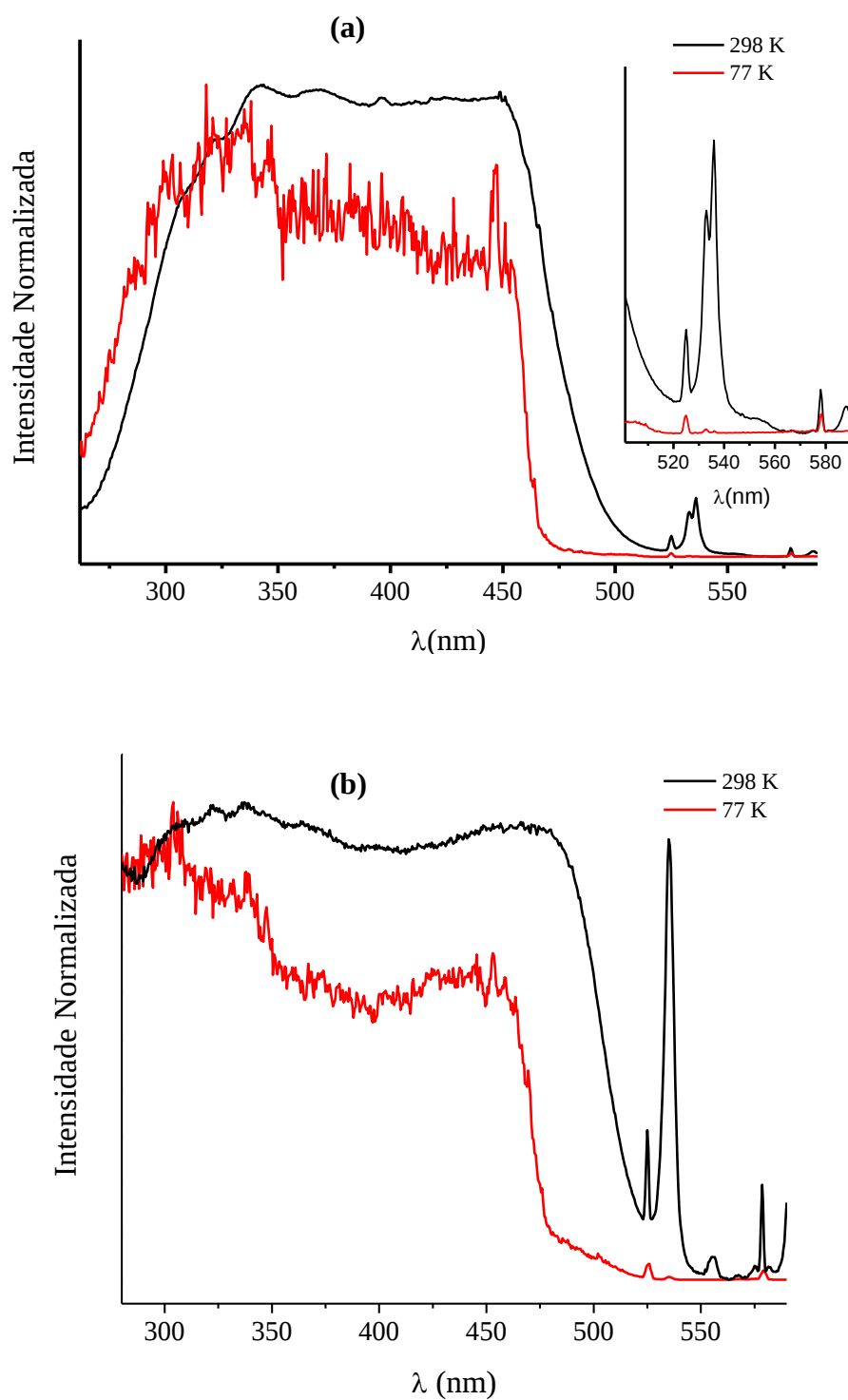


Figura 5.7 – Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados às temperaturas ambiente e de N_2 líquido, com emissão em ~ 614 nm

Os espectros de emissão foram registrados no intervalo de 420 a 730 nm, correspondentes às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$. Os espectros de emissão foram monitorados em ~ 370 nm.

Os espectros de emissão não apresentam distinções significativas quando registrados a 298 e 77 K. Todavia, os espectros a temperatura de 77 K apresentam melhores resoluções (**Figuras 5.8 a 5.13**), pois com a diminuição da temperatura os sistemas apresentam menor acoplamento vibrônico, facilitando a interpretação dos dados.

Todos os espectros apresentam as bandas características das transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) do íon Eu^{3+} : $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (577-581 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (585-600 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610-625 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (640-655 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (680-710 nm). Vale a pena destacar que os espectros de emissão dos respectivos complexos não exibem as bandas largas no intervalo espectral 420-700 nm, características dos ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos, responsáveis pelos fenômenos da fluorescência e/ou fosforescência. Esse quadro mostra que os estados excitados dos ligantes transferem energia eficientemente para os níveis excitados do íon Európio.

Apesar de a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ser proibida ($J = J' = 0$), sua banda característica surge nos espectros de emissão dos complexos sintetizados como um único pico (tendo em vista que $J = 0$, logo, $2J + 1 = 1$) em aproximadamente 579 nm. Por conseguinte, podemos inferir a existência de um único sítio de simetria em torno do ambiente químico do íon Eu^{3+} . Vale a pena ressaltar que a regra de seleção ($\Delta J = 0$; $J \neq J' = 0$) para esta transição geralmente não é obedecida, devido a mistura de J estados causada pelo campo ligante. Por conseguinte, quanto maior a intensidade da banda dessa transição, maior será a mistura com o nível de energia 7F_2 do íon, relaxando a regra de seleção para essa transição. Além disso, em concordância com a regra de seleção por simetria, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ só é permitida quando o íon Eu^{3+} encontra-se situado em um ambiente químico de simetria C_{nv} , C_n ou C_s (TEOTONIO, 2005).

Os complexos di- ou mono-hidratados apresentam as bandas levemente alargadas, dificultando a verificação do desdobramento dos níveis de energia. Esse alargamento também pode ser percebido nos demais complexos com os ligantes auxiliares. Esse fenômeno pode ser uma consequência da formação de ligações de hidrogênio intermolecular entre as moléculas de água (complexos di- e mono-hidratados) e entre as carbonilas livres dos ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos, resultando em uma cadeia polimérica.

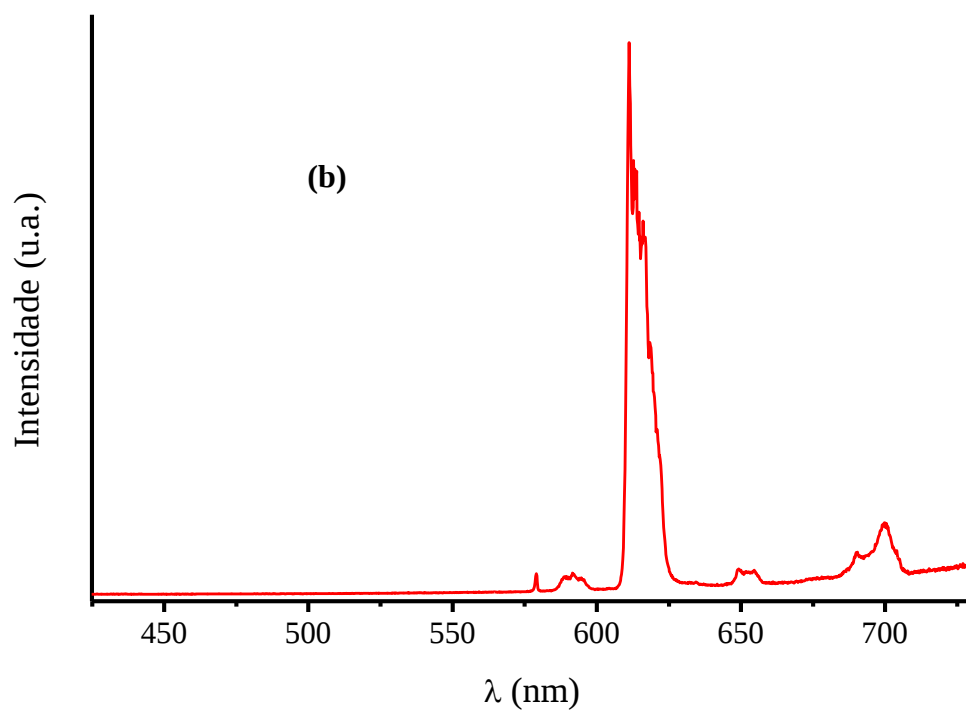
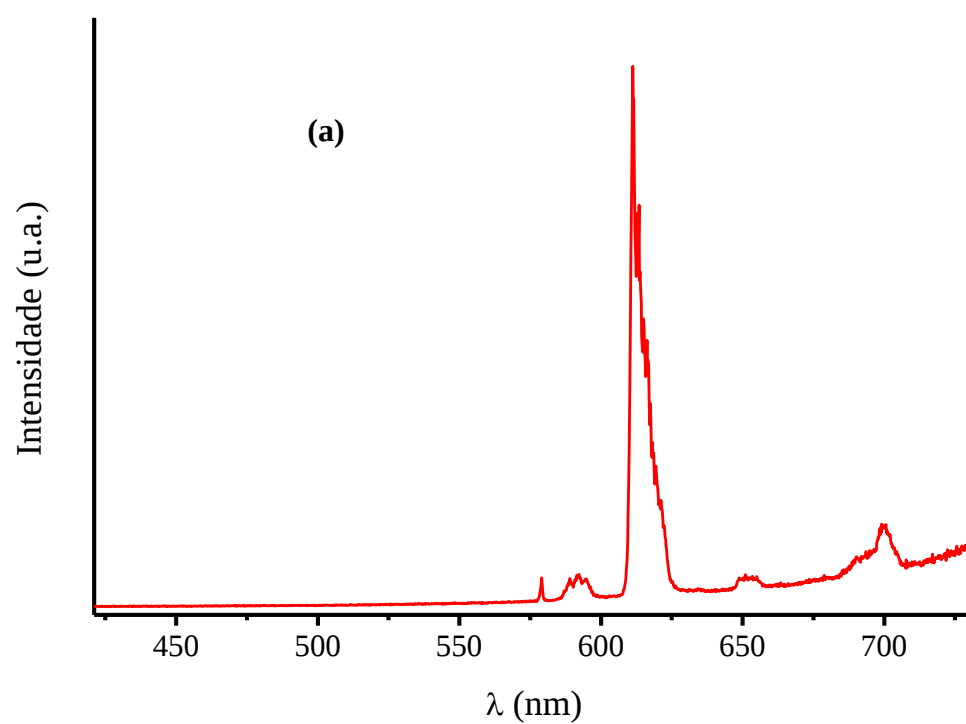


Figura 5.8 – Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm

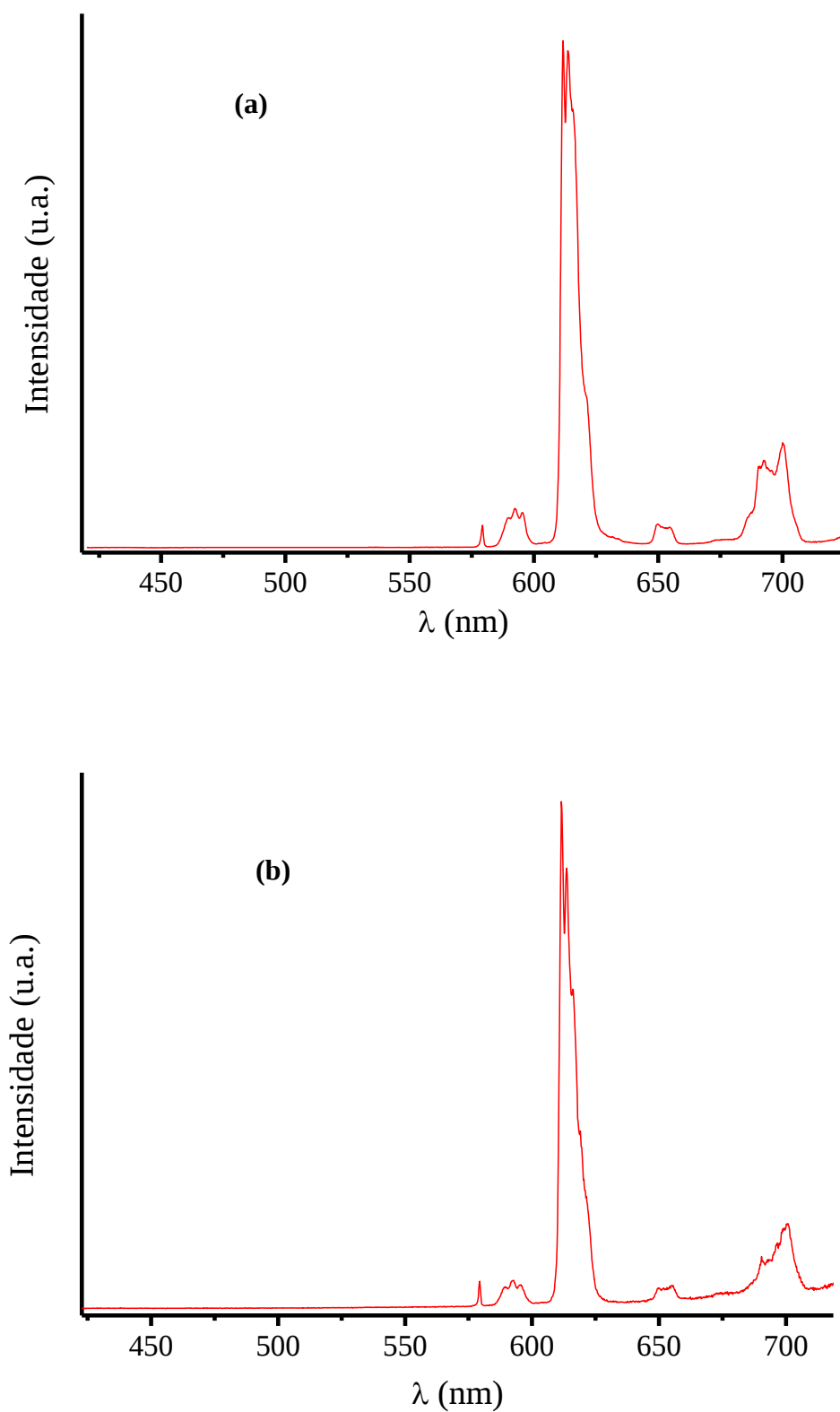


Figura 5.9 – Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm

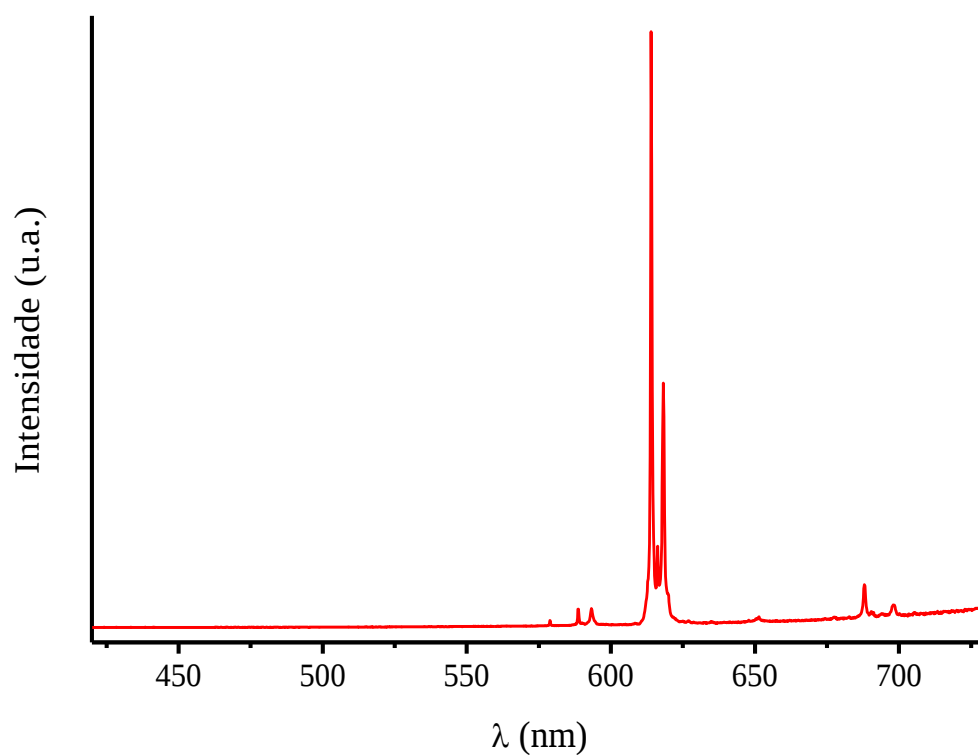


Figura 5.10 – Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm

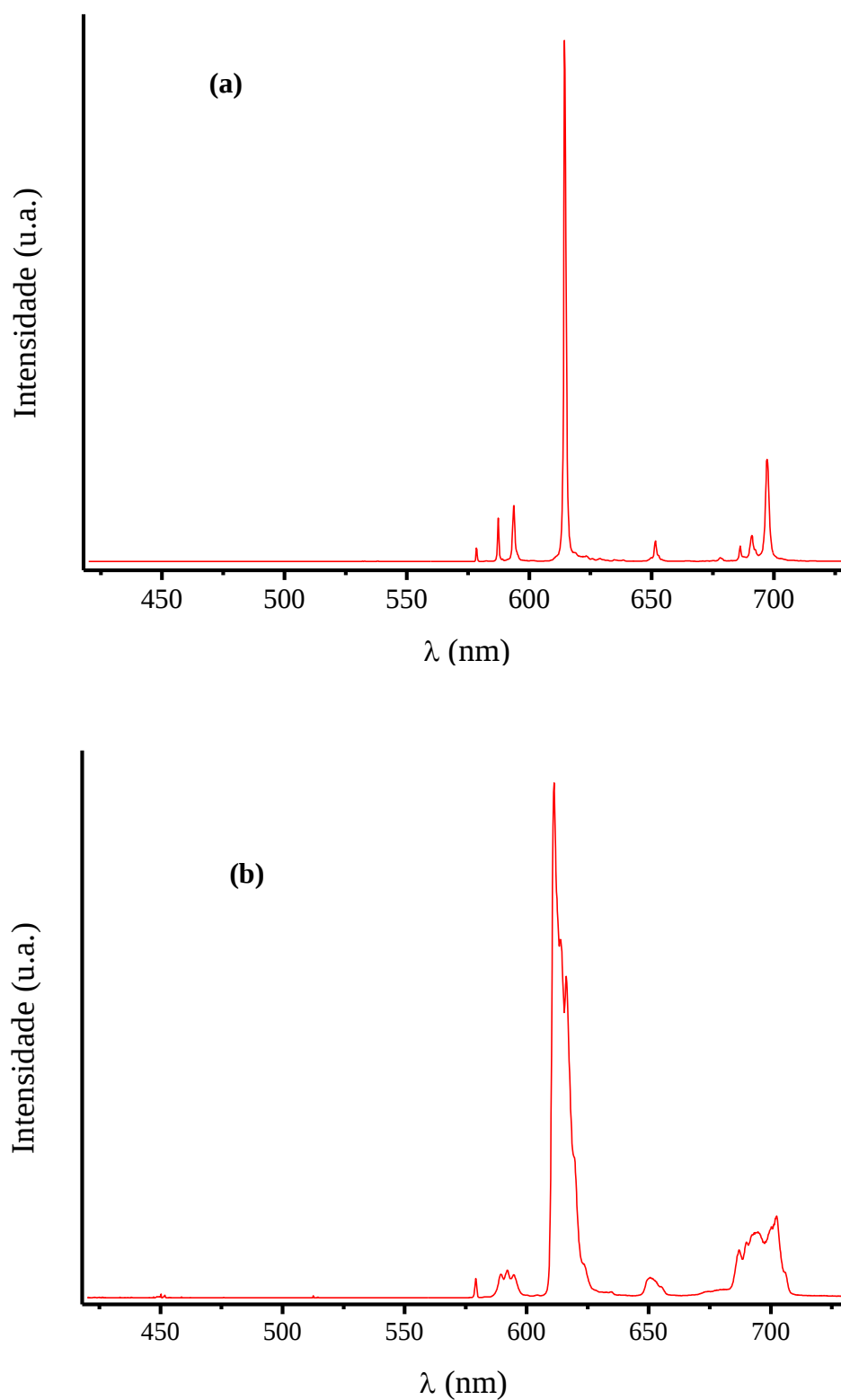


Figura 5.11 – Espectros de emissão dos complexos (a) [Eu(ACIND)₃(bipy)] e (b) [Eu(ACIND)₃(phen)], no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm

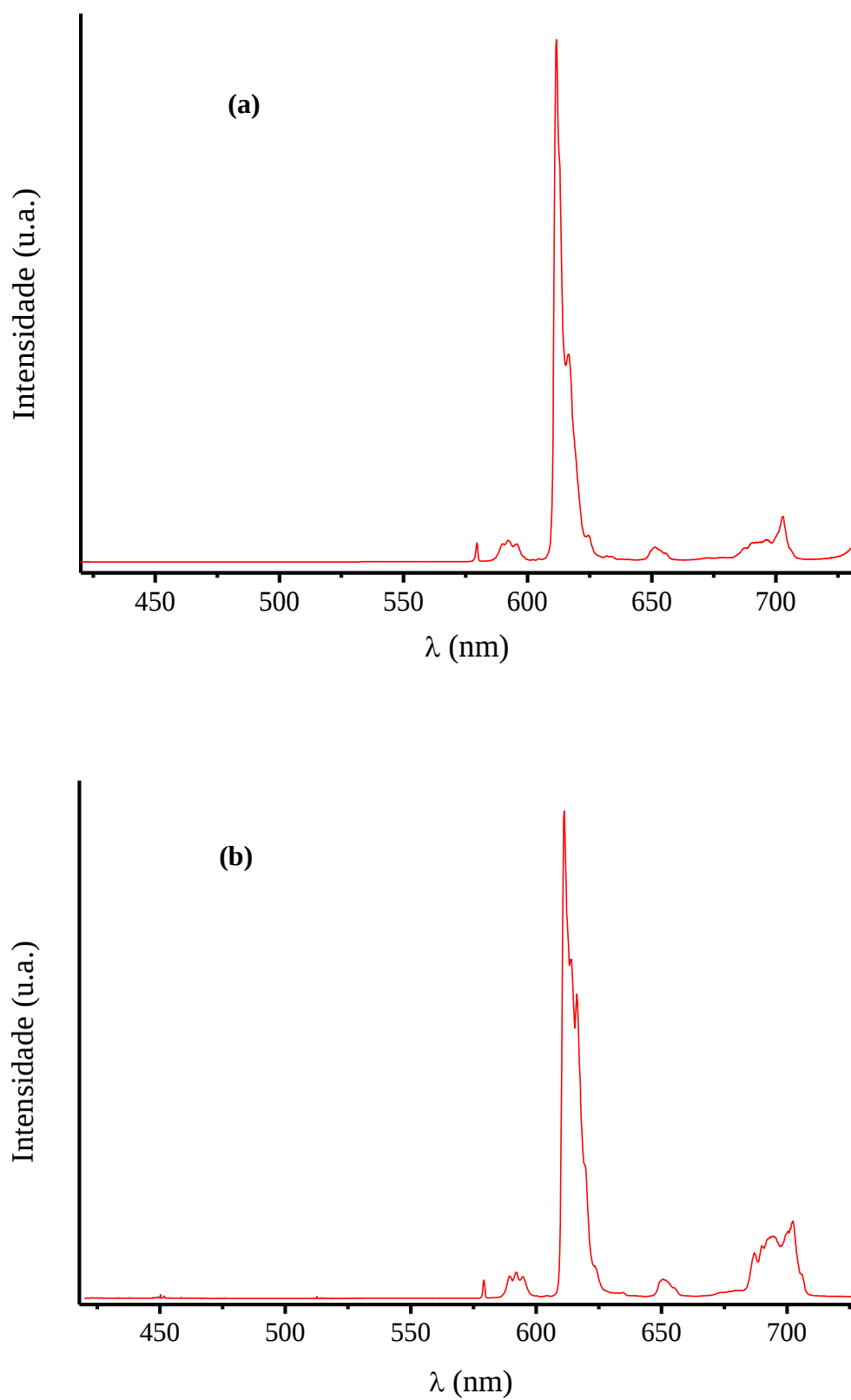


Figura 6.10 – Espectros de emissão dos complexos (a) [Eu(BIND)₃(bipy)] e (b) [Eu(BIND)₃(phen)], no estado sólido, registrados a 77 K, com excitação monitorada em 370 nm

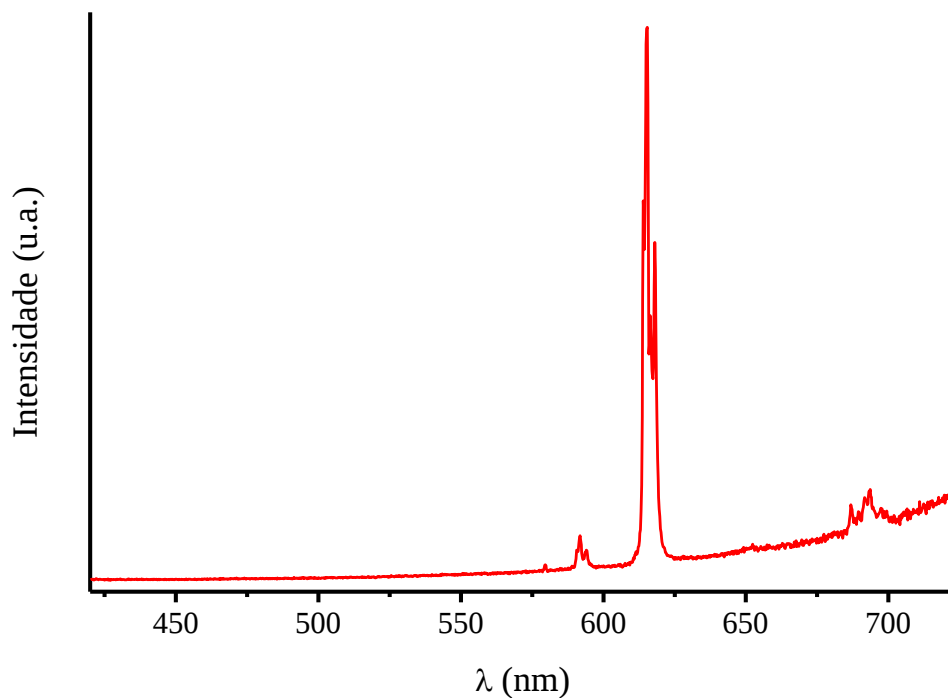


Figura 5.13 – Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura 77 K, com excitação monitorada em 370 nm

5.3 Parâmetros de intensidade experimentais

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ não apresentou, praticamente, nenhuma mudança nos espectros de emissão ocasionada por alterações no ambiente químico (ligantes ao redor do íon Eu^{3+}). Deste modo, a taxa radiativa desta transição não sofre grandes alterações ($A_{01} \cong 50 \text{ s}^{-1}$), sendo bastante utilizada como referência interna para a determinação experimental das taxas radiativas A_{0J} correspondentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ nos complexos de Eu^{3+} (TEOTONIO, 2005).

O cálculo das taxas radiativas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ nos respectivos compostos de coordenação foi realizado através das seguintes expressões:

$$A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} \cdot n^3 \cdot \sigma_{01}^3 \quad (a)$$

$$A_{02} = A_{01} \cdot \left(\frac{S_{02}}{S_{01}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{02}} \right) \quad (b) \quad (5.1)$$

$$A_{04} = A_{01} \cdot \left(\frac{S_{04}}{S_{01}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{04}} \right) \quad (c)$$

em que σ_{0J} é a energia do baricentro (centróide) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (em cm^{-1}) obtidos a partir dos dados espectrais, S_{0J} é a área das bandas de emissão pertinente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, n é o índice de refração das amostras sólidas (tomados como sendo igual a 1,5) (TEOTONIO, 2005).

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 podem ser determinados a partir dos dados espectrais das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (hipersensível ao ambiente químico) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, considerando que haja uma relação direta entre as intensidades dessas transições e os elementos de matriz reduzidos $U^{(2)}$ e $U^{(4)}$. Essa determinação é dada pela expressão:

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2 \omega^3 A_{0\lambda}}{3\hbar c^3 \chi \left\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \right\rangle^2} \quad (5.2)$$

onde χ é o fator de correção de campo local de Lorentz, que está relacionado com o índice de refração, $\chi = n(n^2+2)^2/9$; e o termo $\left\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \right\rangle^2$ são os quadrados dos elementos de matriz duplamente reduzidos, que apresentam valores diferentes para $\lambda = 2$ e 4 (0,0032 e 0,0023, respectivamente) (BRITO et al, 2009).

A taxa de decaimento total foi determinada através do tempo de vida de emissão dos complexos, sendo este último determinado experimentalmente por meio de medidas de decaimento de luminescência (SILVA JÚNIOR, 2010).

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} \quad (5.3)$$

A taxa não radiativa, A_{nrad} , foi calculada utilizando a diferença do valor da taxa de decaimento total da taxa radiativa, A_{rad} , sendo esta última encontrada através do somatório das taxas radiativas A_{0J} (BRITO et al, 2009).

$$A_{rad} = \sum_{J=1}^J A_{0J} \quad (5.4)$$

$$A_{tot} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (5.5)$$

Considerando os valores das taxas de decaimento radiativas e não-radiativas, pode-se determinar a eficiência quântica do estado emissor (η), por meio da seguinte relação (TEOTONIO, 2005):

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (5.6)$$

A **Tabela 5.1** apresenta os parâmetros de intensidade experimental Ω_2 , Ω_4 , τ , A_{rad} , A_{nrad} , A_{total} , R_{02} e η . Os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 para os complexos sintetizados variam de $15 \cdot 10^{-20}$ a $45 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. Valores altos de Ω_2 indicam que o íon Eu^{3+} nos compostos de coordenação situa-se em um ambiente químico de alta polarizabilidade. Esse fato pode ser evidenciado pelo comportamento dos ligantes dicetonatos cíclicos, os quais possuem alta conjugação dos elétrons π do anel quelante formado pelos carbonos β -carbonílicos e pelo carbono alfa.

Vale a pena frisar que os maiores valores de Ω_2 indicam um maior caráter covalente das ligações Eu^{3+} -Ligante, entre os compostos estudados, além de evidenciar o alto comportamento hipersensível da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ nesses complexos. Todos os demais complexos apresentam o parâmetro Ω_2 entre $20 \cdot 10^{-20}$ - $35 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, com exceção do $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$ que se encontra na faixa de $14 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, evidenciando um menor caráter covalente das ligações com o íon Eu^{3+} .

Os valores do parâmetro de Ω_4 em alguns compostos de coordenação, como o $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{phen})]$, são bastante elevados, evidenciando a sensibilidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ nos complexos de Eu^{3+} .

Os complexos mono-hidratados possuem valores de η significativamente maiores do que seus respectivos complexos di-hidratados. Um dos fatores contribuintes para esse comportamento é o menor número de osciladores O-H presentes nos complexos mono-hidratados (3 osciladores, sendo 2 para a molécula de água e um para a hidroxila do etanol), quando comparados com os complexos di-hidratados (que apresenta 4 osciladores, sendo 2 para cada molécula de água). Por conseguinte, com a diminuição do número de osciladores O-H, podemos inferir uma diminuição nos acoplamentos vibrônicos, consequentemente, mitigando a supressão de luminescência nos complexos mono-hidratados.

Os complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{L-L})]$ quando comparados com os complexos hidratados refletem uma diminuição considerável dos valores das contribuições não-radiativas (A_{nrad}) e, consequentemente, ocorre um aumento na eficiência quântica desses complexos. Assim como nos complexos di e mono-hidratados, essa variação depende da diminuição de osciladores O-H coordenados ao centro metálico. Deve-se ressaltar que, os acoplamentos vibrônicos entre os osciladores das ligações O-H das moléculas de água coordenadas ao íon metálico e o nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} promove um despovoamento do nível emissor, permitindo a dissipação da energia transferida para o centro metálico por vias não

luminescentes, conseqüentemente, suprimindo a luminescência do íon Eu^{3+} . No entanto, os valores elevados das taxas não-radiativas observados não podem ser atribuídos somente ao efeito dos osciladores O-H, mas também devido à contribuição de outros caminhos supressores de energia do estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} . Dentre estes possíveis mecanismos supressores de luminescência podem-se citar aqueles envolvendo os estados de transferência de carga e/ou estados singletos e tripleto $n-\pi^*$ de energias baixas. Por conseguinte, a diminuição nas taxas não-radiativas observadas pode estar associada com aspectos estruturais que aumentam as energias desses possíveis estados supressores.

Nos complexos contendo o ligante trifenilfosfinóxido (TPPO) observou-se que os valores das taxas não-radiativas são aproximadamente 10 vezes menores do que seus respectivos complexos hidratados (TEOTONIO, 2005). Nos complexos com os ligantes heteroaromáticos bipy e phen, a diminuição das taxas não-radiativas são menos significativas que aquelas nos complexos com o ligante TPPO. Esse resultado pode ser explicado com base no maior efeito estérico exercido pelo ligante fosfinóxido, quando comparado com os ligantes planares bipy e phen. Assim, espera-se que as mudanças estruturais nas interações 2-acilindan-1,3-dionatos com o íon lantanídeo sejam menos significativas quando os ligantes heteroaromáticos estão coordenados ao centro metálico.

De um modo geral, os valores de eficiência quântica (η) do estado emissor $^5\text{D}_0$ dos complexos de Eu^{3+} com os ligantes auxiliares bipy ou phen (15-21%) são consideravelmente baixos quando comparados com os complexos similares com TPPO e ligantes β -dicetonatos aromáticos DBM (84,2%) ou β -dicetonatos alifáticos TTA (72%) (SILVA JÚNIOR, 2011). Vale a pena frisar que complexos com ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos (ACIND e ISOVIND) e TPPO também apresentam η elevadas (66,7% e 65,1%, respectivamente) quando comparados com os complexos com os ligantes auxiliares heteroaromáticos N coordenantes (TEOTONIO, 2006a).

Diferentemente das taxas não-radiativas, as taxas radiativas (tabela 5.1) apresentaram pouca variação entre os complexos hidratados e aqueles com os ligantes heteroaromáticos. Por conseguinte, as taxas não-radiativas (A_{nrad}) nos complexos com os 2-acilindan-1,3-dionatos dominam o comportamento observado nos valores de eficiência quântica.

Como mencionado anteriormente, a intensidade da transição intraconfiguracional $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ está relacionada à mistura de outros estados $^7\text{F}_j$, em especial o $^7\text{F}_2$. O parâmetro R_{02}

nos oferece informações sobre o grau de mistura dos estados 7F_0 e 7F_2 , ou seja, a contribuição do nível 7F_2 na intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Este parâmetro é calculado através da razão entre as áreas das bandas oriundas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (TEOTONIO, 2005).

Os complexos di-hidratados apresentam valores de R_{02} maiores do que os demais, refletindo um maior grau de misturas dos J's ($J = 0; 2$) nos compostos de coordenação com duas moléculas de água.

Tabela 5.1 – Parâmetros de intensidades experimentais e tempos de vida do estado emissor 5D_0 dos complexos sintetizados

Complexo	Ω_2^* (10^{-20})	Ω_4^* (10^{-20})	τ (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{total} (s^{-1})	R_{02}	η (%)
[Eu(ACIND) $_3$ ·(H $_2$ O) $_2$]	22,8	16,5	0,03679	980,3	26201,0	27181,3	$11,8 \cdot 10^{-3}$	3,6
[Eu(ACIND) $_3$ ·(H $_2$ O)(EtOH)]	30,9	8,1	0,15686	1106,3	5268,9	6375,1	$8,9 \cdot 10^{-3}$	17,4
[Eu(ACIND) $_3$ ·(bipy)]	14,7	13,4	0,28493	696,1	2813,6	3509,6	$10,3 \cdot 10^{-3}$	19,8
[Eu(ACIND) $_3$ ·(phen)]	29,4	11,9	0,16461	1114,8	4960,2	6074,9	$7,9 \cdot 10^{-3}$	18,4
[Eu(BIND) $_3$ ·(H $_2$ O) $_2$]	24,1	17,6	0,05268	1037,0	17945,5	18982,5	$8,3 \cdot 10^{-3}$	5,5
[Eu(BIND) $_3$ ·(H $_2$ O)(EtOH)]	37,4	14,3	0,04604	1387,3	20332,96	21720,24	$6,4 \cdot 10^{-3}$	6,4
[Eu(BIND) $_3$ ·(bipy)]	37,0	15,3	0,15368	1393,9	5113,1	6507,0	$5,3 \cdot 10^{-3}$	21,4
[Eu(BIND) $_3$ ·(phen)]	31,0	58,5	0,14507	1074,4	5818,8	6893,2	$8,2 \cdot 10^{-3}$	15,6
[Eu(PROPIND) $_3$ ·(H $_2$ O) $_2$]	20,8	11,2	0,07265	841,9	12922,66	13764,62	$7,6 \cdot 10^{-3}$	6,1
[Eu(PROPIND) $_3$ ·(phen)]	43,8	12,3	0,12366	1551,2	6535,5	8086,7	$2,5 \cdot 10^{-3}$	19,2

* Ω_2 e Ω_4 estão em unidades de cm^2 .

Capítulo 6

Considerações Finais e Perspectivas

6.1 Considerações Finais

6.2 Perspectivas

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

6.1 Considerações Finais

Tendo como referência os resultados e discussões apresentados nesta dissertação, são feitas as seguintes considerações:

1. As análises dos dados oriundos dos métodos de caracterização permitem afirmar que os ligantes 2-acilindan-1,3-dionas apresentam elevado grau de pureza. De acordo com os dados de RMN ^1H e ^{13}C , assim como os de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, pode-se alegar que o tautômero enólico é predominante nas estruturas das 2-acilindan-1,3-dionas.

2. Os complexos de Európio com os respectivos ligantes foram obtidos, apresentando as fórmulas gerais que se seguem: $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (complexo trisdicetonato di-hidratado), $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ (complexo trisdicetonato mono-hidratado) e $[\text{Eu}(\text{B})_3(\text{L-L})]$ (complexo trisdicetonato com ligante auxiliar heteroaromático). Os complexos de Gd^{3+} com os derivados da indan-1,3-diona foram obtidos apenas na forma di-hidratada, possuindo fórmula geral $[\text{Gd}(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. A complexação dos ligantes ocorre de forma bidentada, através dos átomos de oxigênio (bases duras) das carbonilas. O terceiro grupo carbonila não participa da coordenação, conforme pode ser inferido através da análise do espectro de infravermelho dos complexos.

3. Todas as 2-acilindan-1,3-dionas sintetizadas transferem, efetivamente, energia para o centro metálico (alta eficiência do efeito antena), funcionando como bons sensibilizadores de luminescência para o íon Eu^{3+} .

4. Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 apresentaram valores razoavelmente elevados, sugerindo um ambiente químico consideravelmente polarizável em torno do íon Eu^{3+} . De acordo com os dados de eficiência quântica (η), ocorre um aumento nos respectivos valores dos complexos quando as moléculas de água são substituídas pelos ligantes heteroaromáticos ou por uma molécula de solvente, como nos casos da ACIND e PROPIND.

6.2 Perspectivas

As investigações das propriedades luminescentes dos complexos de Európio(III) com a ACIND, BIND e PROPIND e contendo ligantes heteroaromáticos (bipy ou phen) expostas neste trabalho podem incitar uma série de outros estudos acerca de complexos de Ln^{3+} com os ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos e ligantes auxiliares. Neste contexto, as seguintes etapas podem ser sugeridas para dar continuidade a esta pesquisa:

1) Sintetizar novos complexos de Ln^{3+} (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} etc.) com outros ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos (ACIND, BIND, PROPIND, ISOVIND, NIND etc.) em sistemas aquosos e etanólicos, utilizando também heteroaromáticos auxiliares como a bipy e a phen. Sintetizar novos compostos de coordenação com outros ligantes heteroaromáticos N coordenantes (terpiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 4,4'-difenil-2,2'-bipiridina etc.), no intuito de realizar uma investigação das propriedades luminescentes desses compostos;

2) Sintetizar complexos tetrakis com os ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos, a fim de realizar um estudo das suas propriedades luminescentes;

3) Realizar um estudo estrutural dos complexos com as 2-acilindan-1,3-dionas, utilizando a difração de raios-X, permitindo confrontar os dados experimentais com a estruturas de complexos análogos;

4) Realizar estudo da estabilidade dos complexos de lantanídeos com a determinada classe de ligantes em diferentes solventes orgânicos, através de medidas de parâmetros termodinâmicos;

5) Investigar o processo de equilíbrio cetoenólico das 2-acilindan-1,3-dionas em diversos solventes, verificando a estabilidade dos tautômeros em cada sistema;

6) Investigar o mecanismo de transferência de energia intramolecular ligante-metal, analisando a participação dos estados de Transferência de Carga Ligante-Metal.

Esses estudos podem fornecer informações importantes para a compreensão dos sistemas de complexos de lantanídeos envolvendo essa classe de ligantes, possibilitando sua aplicação na fabricação de filmes finos, DMCLs (Dispositivos Moleculares Conversores de Luz), entre outros.

Referências

REFERÊNCIAS

- AHMEDOVA, A.; RUSANOV, V.; HAZELL, A.; WOLNY, J. A.; GOCHEV, G.; TRAUTWEIN, A. X.; MITEWA, M. X-ray and ^{57}Fe Mössbauer study on Fe(III) complex of 2-acetyl-1,3-indandione. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 10, p. 3123-3128, 2006.
- AHMEDOVA, A.; CADOR, O.; SORACE, L.; CIATTINI, S.; GATTESCHI, D.; MITEWA, M. X-ray structure and magnetochemical study on a Co(II) complex of 2-acetyl-1,3-indandione. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 61, n. 24, p. 3879-3886, 2008.
- AHMEDOVA, A.; MARINOVA, P.; CIATTINI, S.; STOYANOV, N.; SPRINGBORG, M.; MITEWA, M. A combined experimental and theoretical approach for structural study on a new cinnamoyl derivate of 2-acetyl-1,3-indandione and its metal(II) complexes. **Journal of Structural Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 101-111, 2009a.
- AHMEDOVA, A.; ATANASOV, V.; MARINOVA, P.; STOYANOV, N.; MITEWA, M. Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some 2-substituted 1,3-indandiones and their metal complexes. **Central European Journal of Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 429-438, 2009b.
- AHMEDOVA, A.; BURDZHIEV, N.; CIATTINI, S.; STANOEVA, E.; MITEWA, M. Synthesis, structure, spectral and coordination properties of a crown ether derivative of 1,3-indandione. A new structural evidence for the versatile reactivity of 2-acetyl-1,3-indandione. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, n. 10, p. 1269-1277, 2010a.
- AHMEDOVA, A.; PAVLOVIC, G.; ZHIRYAKOVA, D.; SISAK, D.; STOYANOV, N.; SPRINGBORG, M.; MITEWA, M. Experimental and theoretical study on the structure and optical properties of 2-acyl-1,3-indandiones – Conformational effects. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, n. 1, p. 10-20, 2010b.
- ALVES JÚNIOR, S.; MALTA, O. L.; LIMA, P. P. Estudo Espectroscópico de Complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805-808, 2005.
- ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**, 3ª ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 574.
- ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**, 4ª ed. Porto Alegre (RS): Bookman, 2008. 848p.
- BABU, A. R. S.; RAGHUNATHAN, R.; GAYATRI, G.; and SASTRY, G. N. A highly regioselective synthesis of 1-N-methyl-spiro-[2,3'']-oxindole-spiro-[3,2'']indane-1'',3''-dione-4-arylpyrrolidines through 1,3-dipolar cycloaddition protocol. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 1467-1472, 2009.
- BATISTA, H. J. **Novos Desenvolvidimentos e Aplicações de Métodos de Química Quântica para Compostos de Coordenação com Íons Lantanídeos**. 2003. 169 f. Tese (Doutor em Ciências) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife (PE). 2003.

BAZGIR, A.; FEIZ, A.; SHAKIBAEI, G. I. A simple and catalyst-free three-component method for the synthesis of spiro[indenopyrazolopyridine indoline]diones and spiro[indenopyridopyrimidine indoline]triones. **Comptes Rendus Chimie**, v. 14, n. 6, p. 556-562, 2011.

BELSKY, V. K.; CHETKINA, L. A. X-Ray Structure Investigation of 1,3-Indandione and 1,3-Dicyanomethyleneindan Derivatives: A Review. **Crystallography Reports**, v. 53, n. 4, p. 618-645, 2008.

BEMQUERER, M. P.; BLOCH JUNIOR, C.; BRITO, H. F.; TEOTONIO, E. E. S.; MIRANDA, M. T. M. Steady-state luminescence investigation of the binding of Eu(III) and Tb(III) ions with synthetic peptides derived from plant thionins. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 91, n. 2, p. 363-370, 2002.

BERNASCONI, C. F.; OHLBERG, D. A. A.; STRONACH, M. W. Kinetics of Proton Transfer of 3,5-Heptanedione, 2,6-Dimethyl-3,5-heptanedione, and Dibenzoylmethane with Amines in 50% Me₂SO-50% Water. Effect of Steric Crowding and π -Overlap on Intrinsic Rate Constants. **Journal of Organic Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 3016-3020, 1991.

BERNASCONI, C. F.; KETNER, R. J.; RAGAINS, M. L.; CHEN, X.; RAPPOPORT, Z. Unraveling Structure-Reactivity Relationships in S_NV Reactions: Kinetics of the Reactions of Methoxybenzylidenemalononitrile, 2-(Methylthiobenzylidene)-1,3-indandione, 2-(Benzylthiobenzylidene)-1,3-indandione, and Methyl β -Methylthio- α -nitrocinnamate with OH⁻ and Thiolate Ions in Aqueous DMSO. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 10, p. 2155-2164, 2001.

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.

BLASSE, G. Luminescence of rare earth ions at the end of the century. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 192, n. 1, p. 17-21, 1993.

BRADLEY, D. C.; GHOTRA, J. S.; HART, F. A.; HURSTHOUSE, M. B.; RAITHBY, P. R. The Peroxo-group as a Doubly Bidentate Bridging Ligand in Five-co-ordinate Lanthanide Complexes. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 2, p. 40-41, 1974.

BRAUN, R. A.; MOSHER, W. A. Monohydrazones of 2-acyl-1,3-indandiones. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 11, p. 2749-2751, 1958.

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; CARVALHO, C. A. A.; MENEZES, J. F. S.; SOUZA, L. R.; FERRAZ, R. Luminescence behavior of Eu³⁺ with thenoyltrifluoroacetate, sulfoxides and macrocyclics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275, p. 254-257, 1998.

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO, E. E. S.; MENEZES, J. F. S.; SILVA, C. F. B.; TOMIYAMA, C. S.; CARVALHO, C. A. A. Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 2, p. 293-297, 2002.

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.

BRITO, H. F.; NIYAMA, E.; CREMONA, M.; TEOTONIO, E. E. S.; REYES, R.; BRITO, G. E. S.; FELINTO, M. C. F. C. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu^{3+} -dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, n. 11-12, p. 2643-2649, 2005.

BRITO, H. F.; MONTEIRO, M. A. F.; FELINTO, M. C. F. C. M.; BRITO, G. E. S.; TEOTONIO, E. E. S.; VICHI, F. M.; STEFANI, R. Photoluminescence behavior of Eu^{3+} ion doped into γ - and α -alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, n. 3, p. 237-246, 2008.

CALDWELL, J. P.; HENDERSON, W.; KIM, N. D. Luminescent Visualization of Latent Fingerprints by Direct Reaction with a Lanthanide Shift Reagent. **Journal of Forensic Sciences**, v. 46, n. 6, p. 1332-1341, 2001.

CARVALHO, P. C.; FISCHER, J. S. G.; DEGRAVE, W. M.; CARVALHO, M. G. C. Marcadores séricos e espectrometria de massa no diagnóstico do câncer. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v. 42, n. 6, p. 431-436, 2006.

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

CREMONA, M.; BRITO, H. F.; TEOTONIO, E. E. S.; REYES, R.; MALTA, O. L. Voltage color tunable OLED with (Sm, Eu)- β -diketonate complex blend. **Chemical Physics Letters**, v. 396, n. 1, p. 54-58, 2004.

Daniel R. CHISOLM; Richard A. WEISS; Leonid ROZOV. **Process for the preparation of aromatic beta-diketones**. US nº 5015777. C07C 4545. 2 nov. 1989; 14 mai. 1991.

DIAS, I. L.; LANZA, M. R. V; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicações e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1755-1774, 2008.

DOBROTA, C.; STAN, D.; MATAACHE, M.; RUTA, L.; DRAGHICI, C. Synthesis of New Substituted Indan-1,3-diones. **Revista de Chimie**, v. 60, n. 9, p. 876-879, 2009.

ELBANOWSKI, M.; MAKOWSKA, B. The lanthanides as luminescent probes in investigations of biochemical systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 99, n. 2, p. 85-92, 1996.

Elementos metálicos que constituem os lantanoides. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Lanthanoide.jpg>>. Acesso em: 10 nov. 2011. il.

ENCHEV, V.; BAKALOVA, S.; IVANOVA, G.; STOYANOV, N. Excited state intramolecular proton transfer in 2-acetylindan-1,3-dione. **Chemical Physics Letters**, v. 314, n. 3-4, p. 234-238, 1999.

ENCHEV, V.; AHMEDOVA, A.; IVANOVA, G.; WAWER, I.; STOYANOV, N.; MITEWA, M. Quantum chemical and spectroscopy study of the structure of 2-acetylindan-1,3-dione complexes with metal(II) ions. **Journal of Molecular Structure**, v. 591, n. 1, p. 67-79, 2001.

ENCHEV, V.; IVANOVA, G.; PAVLOVIC, G.; ROGOJEROV, M.; AHMEDOVA, A.; MITEWA, M. Reaction of 2-acetyl-indan-1,3-dione with aniline – Schiff base or enamine? **Journal of Molecular Structure**, v. 654, n. 1, p. 11-20, 2003.

ENCHEV, V.; ANGELOVA, S.; KOSTOVA, K.; ROGOJEROV, M.; IVANOVA, G. Theoretical and Spectroscopy Study of 2-Substituted Indan-1,3-diones: A Coherent Picture of the Tautomeric Equilibrium. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 39, p. 9901-9913, 2007.

ENCHEV, V.; ANGELOVA, S.; ROGOJEROV, M.; MONEV, V.; WAWER, I.; TKACZYK, M.; KOSTOVA, K. Solid-State Tautomerism in 2-Carboxyindan-1,3-dione. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 10, p. 2026-2034, 2011.

FERREIRA, C. R.; SARAIVA, S. A.; GARCIA, J. S.; SANVIDO, G. B.; PERECIN, F.; CATHARINO, R. R.; SIMAS, R. C.; GOZZO, F. C.; SANTOS, L. F. A.; MARTINS JÚNIOR, H.; BASSO, A. C.; PONTES, J. H. F.; MEIRELLES, F. V.; COELHO, M. B.; D'ÂNGELO M.; EBERLIN, M. N. Princípios e aplicações da espectrometria de massas em produção animal. In: SIMPÓSIO DE BIOLOGIA MOLECULAR APLICADA À PRODUÇÃO ANIMAL, 2, 2009, São Carlos (SP). **Anais...** São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2009. 741 p.

FERREIRA, V. F. Alguns aspectos sobre a secagem dos principais solventes orgânicos. **Química Nova**, v. 15, n. 4, p. 348-350, 1992.

FREEMAN, A. J.; DESCLAUX, J. P. Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 12, n. 1, 1979, p. 11-21.

GONÇALVES, I. S.; FERNANDES, J. A.; BRAGA, S. S.; PILLINGER, M.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; HAZELL, A.; RIBEIRO-CLARO, P. β -Cyclodextrin inclusion of europium(III) tris(β -diketonate)-bipyridine. **Polyhedron**, v. 25, n. 6, p. 1471-1476, 2006.

HALL, B. J.; BRODBELT, J. S. Study of Diketone/Metal Ion Complexes by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Influence of Keto-Enol Tautomerism and Chelation. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 10, p. 402-413, 1999.

HART, F. A.; HURSTHOUSE, M. B.; COTTON, S. A.; WELCH, A. J. Preparation and Molecular Structure of a σ -Bonded Lanthanide Phenyl. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 1972, n. 22, p. 1225-1226, 1972.

HATA, T.; NAKAJIMA, M.; KUME, A.; SEKINE, M. A new method for acylation of enolates by means dialkyl acylphosphonates as acylating agents. **Chemistry Letters**, v. 10, n. 8, p. 1087-1090, 1981.

HEMILLÄ, I.; LAITALA, V. Progress in Lanthanides as Luminescent Probes. **Journal of Fluorescence**, v. 15, n. 4, p. 529-542, 2005.

HUANG, W.; WANG, L.; WANG, W.; ZHANG, W.; KANG, En-T. Synthesis and Luminescence Properties of Novel Eu-Containing Copolymers Consisting of Eu(III)-Acrylate- β -Diketonate Complex Monomers and Methyl Methacrylate. **Chemical of Materials**, v. 12, n. 8, p. 2212-2218, 2000.

IONASHIRO, M., GRANER, C. A. F., ZUANON NETTO, J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclética Química**, v.8, p.29-32, 1983.

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

IUPAC. **Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC - Recommendations**. 2005, 366 p. Disponível em: http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf. Acesso em: 19 nov. 2011.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Black Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <<http://goldbook.iupac.org>> (2006) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. Doi: 10.1351/goldbook.

JONES, C. J. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Porto Alegre (RS): Bookman, 2002. 184 p.

KILGORE, L. B.; FORD, J. H.; WOLFE, W. C. Insecticidal Properties of 1,3-Indandiones. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 4, p. 494-497, 1942.

KIRK, M. L.; PECORARO, V. L.; KAMPF, J. S.; DEPPERMAN, E. C.; ZALESKI, C. M. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Large Lanthanide-Transition-Metal Single-Molecule Magnet. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, p. 3912-3914, 2004.

KURTH, M. J.; BRUINS, P.; MOUNT, M. E. Diphacinone: ^{13}C NMR as a predictive tool in tricarbonyl chemistry. **Tetrahedron Letters**, v. 26, n. 40, p. 4883-4886, 1985.

LATVELS, J.; INDRIKOVA, M.; MUZIKANTE, I.; TUROVSKA, B. Photoelectrical Properties and Energetical Structure of Thin Films of Indandione Derivatives. **Materials Science-Medziagotyra**, v. 17, n. 2, p. 125-131, 2011.

LEMKE, T. L.; SAWHNEY, K. N. Chemistry of β -Triketones. 1. Structure of Shiff Base Intermediates of 2-Acyl-1,3-indandiones. **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, n. 23, p. 4326-4329, 1983.

Leroy O. KRBECHKEK; M. I. CASEY. **Process for the production of beta-diketone**. US n° 5457326. 7 mar. 1994; 10 out. 1995.

Leroy O. KRBECHKEK; M. I. CASEY. **Improved process for the production of beta-diketone**. EP n° 0749408 B1. 6 mar. 1995; 11 ago. 1999.

LIMA NETO, Q. A.; NOGUEIRA, M. A.; REIS, R. R.; MELO, E. B. Estudo da relação estrutura-atividade quantitativa de dibenzoilmetanos α -substituídos quanto à atividade

anticâncer da mama (linhagem celular MCF7). **Revista Brasileira de Cancerologia**, v. 52, n. 4, p. 345-357, 2006.

LIU, Y.; SALDIVAR, A.; BESS, J.; SOLOMON, L.; CHEN, C-M.; TRIPATHI, R.; BARRETT, L.; RICHARDSON, P. L.; MOLLA, A.; KOHLBRENNER, W.; KATI, W. Investigating the Origin of the Slow-Binding Inhibition of HCV NS3 Serine Protease by a Novel Substrate Based Inhibitor. **Biochemistry**, v. 42, n. 29, p. 8862-8869, 2003.

LONGO, R.; GONÇALVES E SILVA, F. R.; MALTA, O. L. A theoretical study of the energy-transfer process in $[\text{Eu}(\text{bpy})_3]^{3+}$ cryptates: a ligand-to-metal charge-transfer state? **Chemical Physics Letters**, v. 328, n. 1, p. 67-74, 2000.

MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century? **Journal of Alloys Compounds**, v. 225, n. 2, p. 520-528, 1995.

MALTA, O. L.; SANTOS, M. A. C.; THOMPSON, L. C.; ITO, N. K. Intensity parameters of 4f-4f transitions in the $\text{Eu}(\text{dipivaloylmethanate})_3$ 1,10-phenanthroline complex. **Journal of Luminescence**, v. 69, n. 2, 1996, p. 77-84.

MARTIN, D. F.; SHAMMA, M.; FERNELIUS, W. C. Bis-(β -Diketones). I. Synthesis of Compounds of the Type $\text{RCOCH}_2\text{CO-Y-COCH}_2\text{COR}$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n.18, p. 4891-4895, 1958.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, ed. esp., p. 25-34, 2001.

McMURRY, J. **Química Orgânica**. Combo. 6ª ed. São Paulo (SP): Cengage Learning, 2010, 986 p.

MOSHER, W. A.; INNES, J. E. Synthesis of 3,5-Disubstituted-4,5-dihydroindeno[1,2-c][1,2]diazepin-6(1H)-ones. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 1083-1089, 1970.

MURDOCK, K. C. Triacylhalomethanes: 2-Halo-2-acyl-1,3-indandiones. **Journal of Organic Chemistry**, v. 24, n. 6, p. 845-849, 1959.

NAKAMURA, H.; HIROKAWA, T.; KAWADA, J.; BAN, H. S.; USUI, T. Discovery of indenopyrazoles as EGFR and VEGFR-2 tyrosine kinase inhibitors by in silico high-throughput screening. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 18, n. 1, p. 285-288, 2008.

NIYAMA, E. **Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED**. 2008. 95 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2008.

NOME, F.; MACHADO, V. G.; LONGHINOTTI, E.; DOMINGOS, J. B. A Química dos Ésteres de Fosfato. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 745-753, 2003.

NUGIEL, D. A.; ETZKORN, A.; VIDWANS, A.; BENFIELD, P. A.; BOISCLAIR, M.; BURTON, C. R.; COX, S.; CZERNIAK, P. M.; DOLENIK, D.; SEITZ, S. P. Indenopyrazoles as Novel Cyclin Dependent Kinase (CDK) Inhibitors. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 1334-1336, 2001.

PALKINA, K. K.; KOCHETOV, A. N. Synthesis and Crystal Structure of Fe(III) and Al(III) Complexes with 2-Diphenylacetyl-1,3-indandione. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 1730-1734, 2009.

PALKINA, K. K.; KOCHETOV, A. N. Synthesis and Crystal Structure of the Potassium Complex with 2-Diphenylacetyl-1,3-indandione. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 1216-1220, 2010a.

PALKINA, K. K.; KOCHETOV, A. N. Crystal Structure of $[\text{Cs}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O})(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_3)_3]$. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 1037-1041, 2010b.

PALKINA, K. K.; KOCHETOV, A. N. Synthesis and Crystal Structure of Zinc(II) and Manganese(II) Complexes of 2-(Diphenylacetyl)indandione-1,3. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 6, p. 889-894, 2010c.

PALKINA, K. K.; KOCHETOV, A. N. Synthesis and Crystal Structure of Cobalt(II) Complex with 2-(Diphenylacetyl)-1,3-indandione. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 6, p. 875-880, 2011a.

PALKINA, K. K.; KOCHETOV, A. N. Synthesis and Crystal Structure of the Sodium Complex with 2-(Diphenylacetyl)indandione-1,3. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 1258-1263, 2011b.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**: a guide for students of Organic Chemistry. 3rd ed. Stamford: Thomson Learning, 2001, 680 p.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia. Trad. de Pedro Barros. (4^a ed. norte-americana). São Paulo: Cengage Learning, 2010, 700 p.

PERIANA, R. A.; GODDARD III, W. A.; YOUNG, K. J. H.; MIRONOV, O. A.; NIELSEN, R. J.; CHENG, M.; STEWART, T. Synthesis and Characterization of the κ^2 -acac-O,O Complex $\text{Os}^{\text{IV}}(\text{acac})_2\text{PhCl}$ and Study of CH Activation with Benzene. **Organometallics**, v. 30, n. 19, p. 5088-5094, 2011.

PIKRAMENOU, Z.; DE COLA, L.; WILLIAMS, R. M.; PARSONS, S.; SPENCER, N.; LEWIS, D. J.; GLOVER, P. B.; MAGENNIS, S. W.; BASSETT, A. P. Highly Luminescent, Triple- and Quadruple-Stranded, Dinuclear Eu, Nd, and Sm(III) Lanthanide Complexes Based on Bis-Diketonate Ligands. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 30, p. 9413-9424, 2004.

PRICE, J. R.; TARBELL, D. S. The Use of Mixed Carboxylic-Carbonic Anhydrides to Acylate Carbanions. **Journal of Organic Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 144, 1956.

QURAISHI, M. A. The synthesis of monomethoxy-6-methyl-7H-indeno[2,1-c]quinolines. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 221-223, 1989.

RAMESH, P.; JEYACHANDRAN, M. Synthesis, Antimicrobial, and Anticoagulant Activities of 2-(Arylsulfonyl)indan-1,3-diones. **Organic Chemistry International**, 2011. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/oci/2011/360810/>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

RAZUS, A. C.; BIRZAN, L.; NAE, S.; LEHADUS, O. L.; PAVEL, C.; COSTAN, O. Azulenic β diketones. Synthesis, properties and reactions to form five membered aromatic heterocycles. **ARKIVOC Journal**, v. 2005, part x, p. 71-85, 2005.

REDDY, M. L. P.; KARIUKI, B. M.; RAJ, D. B. A.; BIJU, S. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Novel Eu^{3+} Heterocyclic β -Diketonate Complexes with Bidentate Nitrogen Donors. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 26, p. 10651-10660, 2006.

RIBEIRO, S. J. L.; MOLINA, C.; DAHMOUCHE, K.; MESSADDEQ, Y.; SILVA, M. A. P.; BERMUDEZ, V. Z.; CARLOS, L. D. Enhanced emission from Eu(III) β -diketone complex combined with ether-type oxygen atoms of di-ureasil organic-inorganic hybrids. **Journal of Luminescence**, v. 104, n. 2, p. 93-101, 2003.

RICHARDSON, F. S.; MARTIN, R. B.; BRITTAIN, H. G. Terbium(III) Emission as a Probe of Calcium(II) Binding Sites in Proteins. **Journal of American Chemical Society**, v. 98, n. 25, p. 8255-8260, 1976.

Rink Leonid IGOREVICH. **Method for preparing indanediones-1,3**. RU n° 2 224 739 C2. 22 mai. 2002; 27 fev. 2004.

ROMA, A. C. **Técnicas computacionais aplicadas a complexos de lantanídeos luminescentes**. 2004. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife (PE). 2004.

SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JÚNIOR, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000.

SADIKOV, G. G.; ANTSHYSHKINA, A. S.; SERGIENKO, V. S.; GARNOVSKII, A. D. Crystal and Molecular Structure of 2-(2-Pyridil)-Indandione-1,3 and a Zinc(II) Complex with This Ligand. **Crystallography Reports**, v. 52, n. 1, p. 94-101, 2007.

SANDIFER, J. **Substituted bis(beta-diketone) ligands for molecular squares**. 2009. 74 p. Thesis (Master of Science) – Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College – Southeastern Louisiana University. Louisiana. 2009.

SANTOS, E. L. **Dibenzoilmetanos de *Lonchocarpus filipes***. 2008. 127 f. Dissertação (Mestre em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba (PR). 2008.

SANTOS, L. M.; TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; CAIXETA, B. P. Luminescência de complexos de Eu^{3+} com os ligantes 2-benzoil-1,3-indandionato e heteroaromáticos. In: Reunião Anual da SBQ, 30, 2007, Águas de Lindóia (SP). **Resumos...** Águas de Lindóia (SP): SBQ, 2007. 1 CD.

SCHWEITZER, G. K.; BENSON, E. W. Enol Content of Some Beta-Diketones. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 13, n. 3, p. 452-453, 1968.

SILVA, B. V.; HORTA, B. A. C.; ALENCASTRO, R. B.; PINTO, A. C. Proteínas quinases: características estruturais e inibidores químicos. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 453-462, 2009.

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.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 502 p.

SLOOP, J. C.; BUMGARDNER, C. L.; LOEHLE, W. D. Synthesis of fluorinated heterocycles. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 118, n. 2, p. 135-147, 2002.

SOLOMONS, T. W. F.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. v. 2, 9^a ed. Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2009. 496 p.

SPYROUDIS, S.; TSANAKOPOULOU, M.; KOULOURI, S.; MALAMIDOU-XENIKAKI, E. Studies on the Reactivity of Phenyliodonium Ylide of 2-Hydroxy-1,4-Naphthoquinone: Reactions with Indole Derivatives and Other C-Nucleophiles. **Journal of Organic Chemistry**, v. 70, n. 22, p. 8780-8784, 2005.

TEIXEIRA, K. S. **Estudo das propriedades eletroluminescentes de novos complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio utilizados em OLEDs**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), Rio de Janeiro (RJ). 2010.

TEIXEIRA, L. S. **Estudo das Propriedades Ópticas dos Complexos Európio Tetraciclinas e sua Aplicação na Detecção de Lipoproteínas**. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais – Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Autarquia associada à Universidade de São Paulo – USP), São Paulo (SP). 2010.

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. Influence of the N-[methylpyridil]acetamide ligands on the photoluminescent properties of Eu(III)-perchlorate complexes. **Polyhedron**, v. 21, n. 18, p. 1837-1844, 2002.

TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C.; VIERTLER, H.; MALTA, O. L.; BARTOLONI, F. H. Propriedades luminescentes de novos complexos de Eu^{3+} com 2-alkuil-1,3-indandionatos e TPPO. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 26, 2003, Poços de Caldas(MG). **Resumos...** Poços de Caldas(MG): SBQ, 2003. 1 CD.

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

TEOTONIO, E. E. S. **Preparação e investigação eletroluminescente de novos dispositivos contendo complexos β -dicetonatos de terras raras com ligantes fosfinóxidos**. 2005. 63 f. Relatório de Pós-Doutorado (Pós-Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química (IQ), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo (SP). 2005.

TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; VIERTLER, H.; FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F.; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H. A.; CREMONA, M. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu-ACIND complex. **Polyhedron**, v.25, n.18, p. 3488-3494, 2006.

TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; FETT, G. M.; FELINTO, M. C. F. C. Propriedades espectroscópicas de complexos do íons Eu^{3+} com ligantes 2-aromáticos-1,3-indandionatos. In: Reunião Anual da SBQ, 30, 2007, Águas de Lindóia (SP). **Resumos...** Águas de Lindóia (SP): SBQ, 2007. 1 CD.

TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; CREMONA, M.; QUIRINO, W. G.; LEGNANI, C.; FELINTO, M. C. F. C. Novel electroluminescent devices containing Eu^{3+} -(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPO ligand. **Optical Materials**, v. 32, n. 2, p. 345-349, 2009.

TEOTONIO, E. E. S.; SILVA JÚNIOR, F. A.; BRITO, H. F.; PEREIRA, D. K. S.; SANTO, L. M.; FAUSTINO, W. M.; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H.; MORENO-FUQUEN, R.; KENNEDY, A. R.; GILMORE, D. Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1391-1395, 2010.

TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 353-367, 1999.

TURRO, N. J. **Modern Molecular Photochemistry**, University Science Books: California, 1991.

VICENTE, J.; CHICOTE, M. T. The ‘acac method’ for the synthesis of coordination and organometallic compounds: synthesis of gold complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 195, p. 1143-1161, 1999.

VLCKOVA, B.; STRAUCH, B.; HORAK, M. Measurement and interpretation of infrared and Raman spectra of vanadyl acetylacetonate. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 52, p. 686-695, 1987.

WANG, N.; TAO, X.; DU, F.; FENG, M.; JIANG, L.; SHEN, Y. Synthesis and characterization of organophosphine/phosphate stabilized silver(I) complexes bearing 2-acetyl-1,3-indandione ligand, crystal structure of $[\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{AgC}_{11}\text{H}_7\text{O}_3]$. **Polyhedron**, v. 29, n. 6, 2010, p. 1687-1691.

WECKHUYSEN, B. M.; RAO, R. R.; PELGRIMS, J.; SCHOONHEYDT, R. A.; BODART, P.; DEBRAS, G.; COLLART, O.; DER VOORT, P. V.; VANSANT, E. F. Synthesis, Spectroscopy and Catalysis of $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ Complexes Grafted onto MCM-41 Materials: Formation of Polyethylene Nanofibres within Mesoporous Crystalline Aluminosilicates. **Chemistry – A European Journal**, v. 6, n. 16, p. 2960-2970, 2000.

YANG, D.; CHEN, C.; SHIH, J.; LIN, C. Synthesis of novel triketone-based acidichromic colorants. **Tetrahedron Letters**, v. 46, n. 30, p. 5033-5037, 2005.

YUE, E. W.; HIGLEY, C. A.; DIMEO, S. V.; CARINI, D. J.; NUGIEL, D. A.; BENWARE, C.; BENFIELD, P. A.; BURTON, C. R.; COX, S.; GRAFSTROM, R. H.; SHARP, D. M.; SISK, L. M.; BOYLAN, J. F.; MUCKELBAUER, J. K.; SMALLWOOD, A. M.; CHEN, H.; CHANG, C.; SEITZ, S. P.; TRAINOR, G. L. Synthesis and Evaluation of Indenopyrazoles as Cyclin-Dependent Kinase Inhibitors. 3. Structure Activity Relationships at C3^{1,2}. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 45, n. 24, p. 5233-5248, 2002.

ZHANG, H.; ZHOU, L.; YU, J.; ZHENG, Y.; LI, H.; DENG, R.; PENG, Z.; LI, Z. Efficient Electroluminescence from New Lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 1611-1618, 2005.

ZHAO, S.; WANG, S. Luminescence and reactivity of 7-azaindole derivatives and complexes. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 3142-3156, 2010.

ZHOU, X.; WANG, J.; HUANG, W.; SHEN, Q. SmCl_3 -Catalyzed C-Acylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds and Malonitrile. **Organic Letters**, v. 9, n. 22, p. 4491-4494, 2007.

Apêndices

APÊNDICE A

Neste Apêndice, encontram-se disponíveis os cromatogramas das reações e da β -dicetona pura, assim como os espectros de massas das 2-acilindan-1,3-dionas sintetizadas. As **Tabelas 6.1 a 6.3** abaixo correspondem aos relatórios dos picos (*peak report*) dos cromatogramas de cada uma das β -dicetonas (puras), com enfoque no tempo de retenção do produto (*R. Time*).

Tabela 6.1 – Informações do cromatograma da ACIND pura

Peak Report TIC						
2-acetil-1,3-diona (ACIND)						
Peak#	R. Time	I. Time	F. Time	Area	Height	A/H
1	12,745	12,717	12,775	23.286	11.515	2,02

Tabela 6.2 – Informações do cromatograma da BIND pura

Peak Report TIC						
2-benzoilindan-1,3-diona (BIND)						
Peak#	R. Time	I. Time	F. Time	Area	Height	A/H
1	14,857	14,833	14,833	20.848	14.860	1,40

Tabela 6.3 – Informações do cromatograma da PROPIND pura

Peak Report TIC						
2-propinoil-1,3-diona (PROPIND)						
Peak#	R. Time	I. Time	F. Time	Area	Height	A/H
1	12,035	11,992	12,075	301.751	170.625	1,77

Para o método utilizado no GCMS, utilizou-se a temperatura de injeção igual a 250 °C, um fluxo na coluna cromatográfica de 0,48 mL/min e a temperatura da interface igual a 330 °C. Por conseguinte, temos a seguinte descrição do método: 100 °C (5 min) – 25 °C/min – 330 °C (2 min).

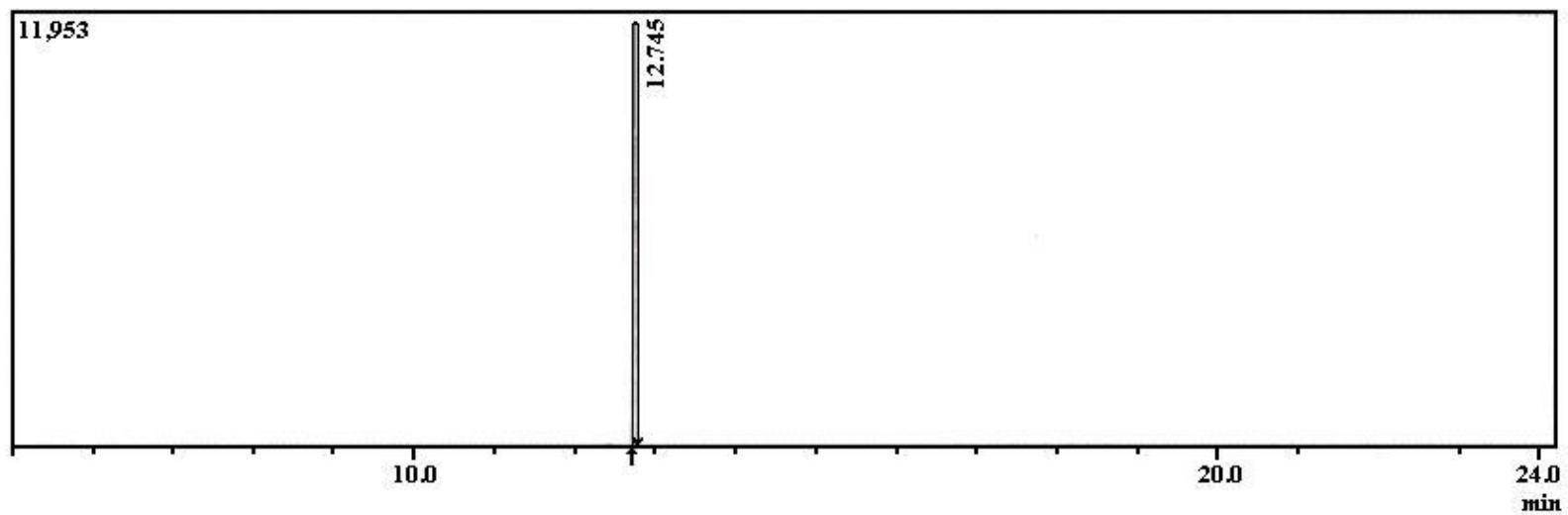


Figura 6.1 – Cromatograma da ACIND recristalizada (pura)

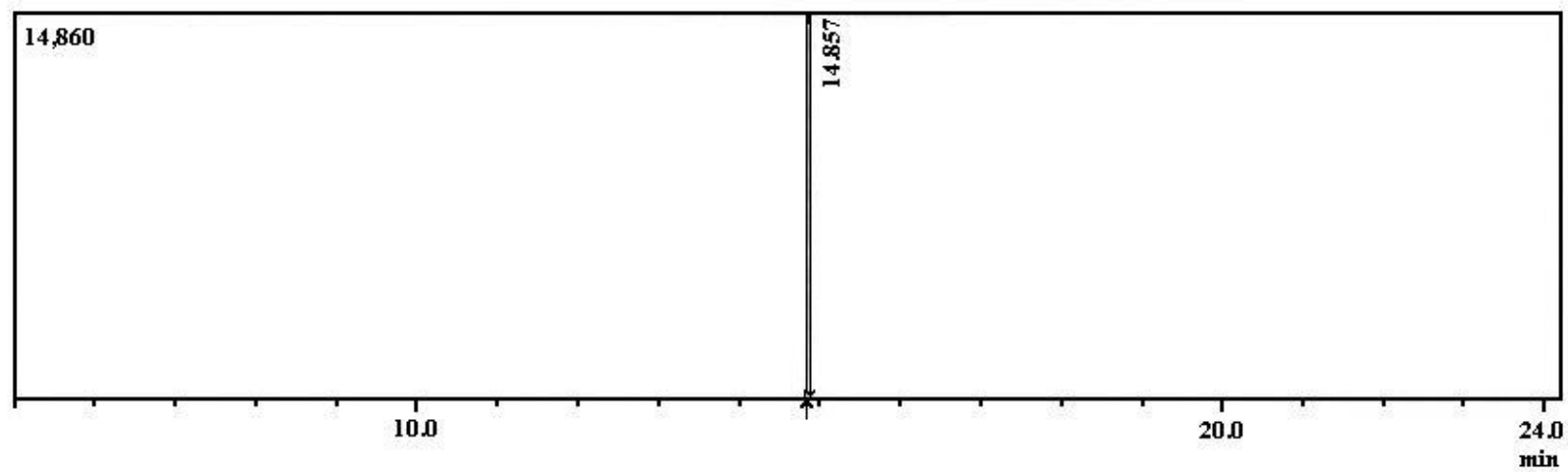


Figura 6.2 – Cromatograma da BIND recristalizada (pura)

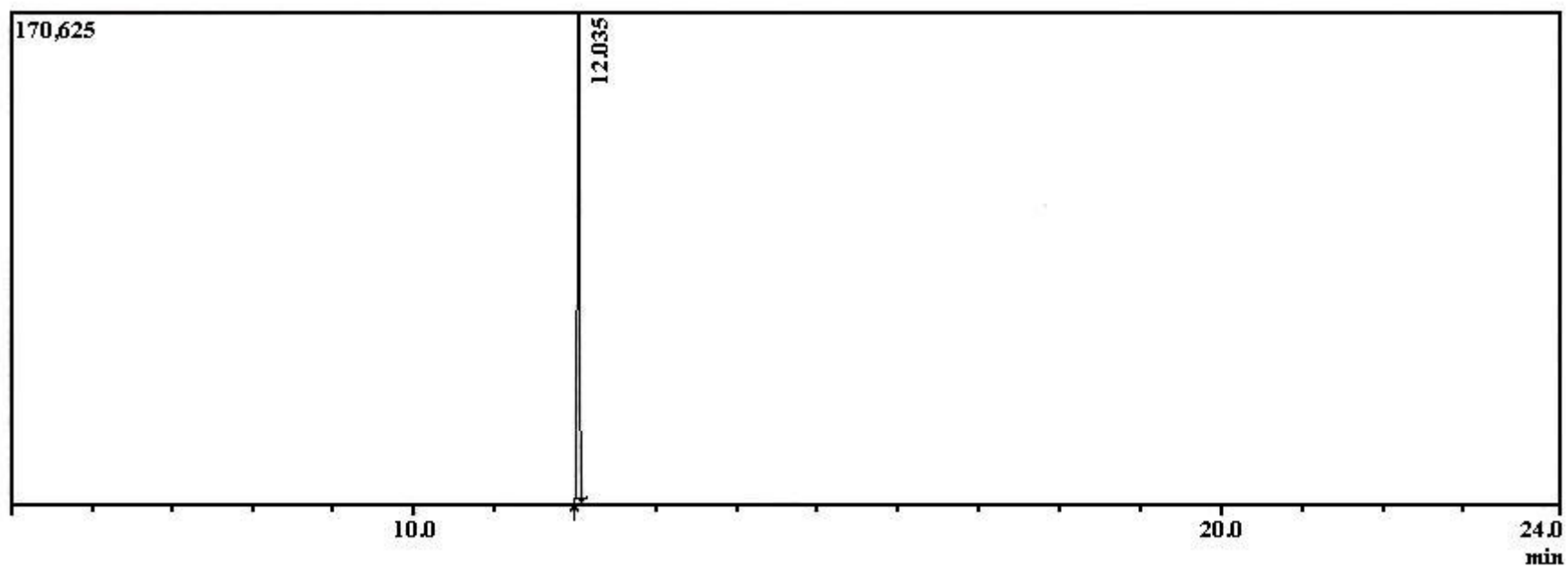


Figura 6.3 – Cromatograma da PROPIND recristalizada (pura)

APÊNDICE B

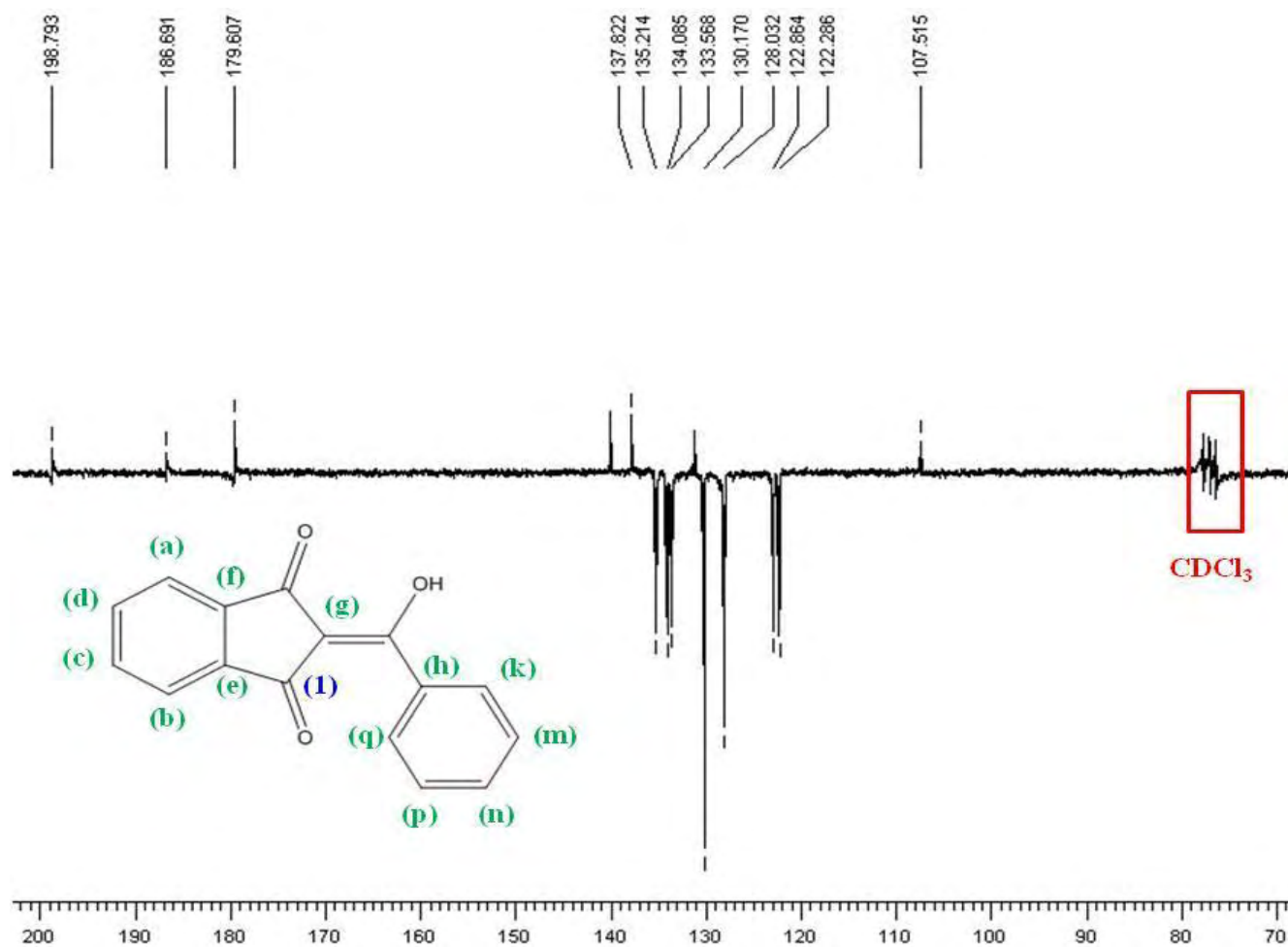


Figura 6.4 – Espectro de RMN ^{13}C da BIND

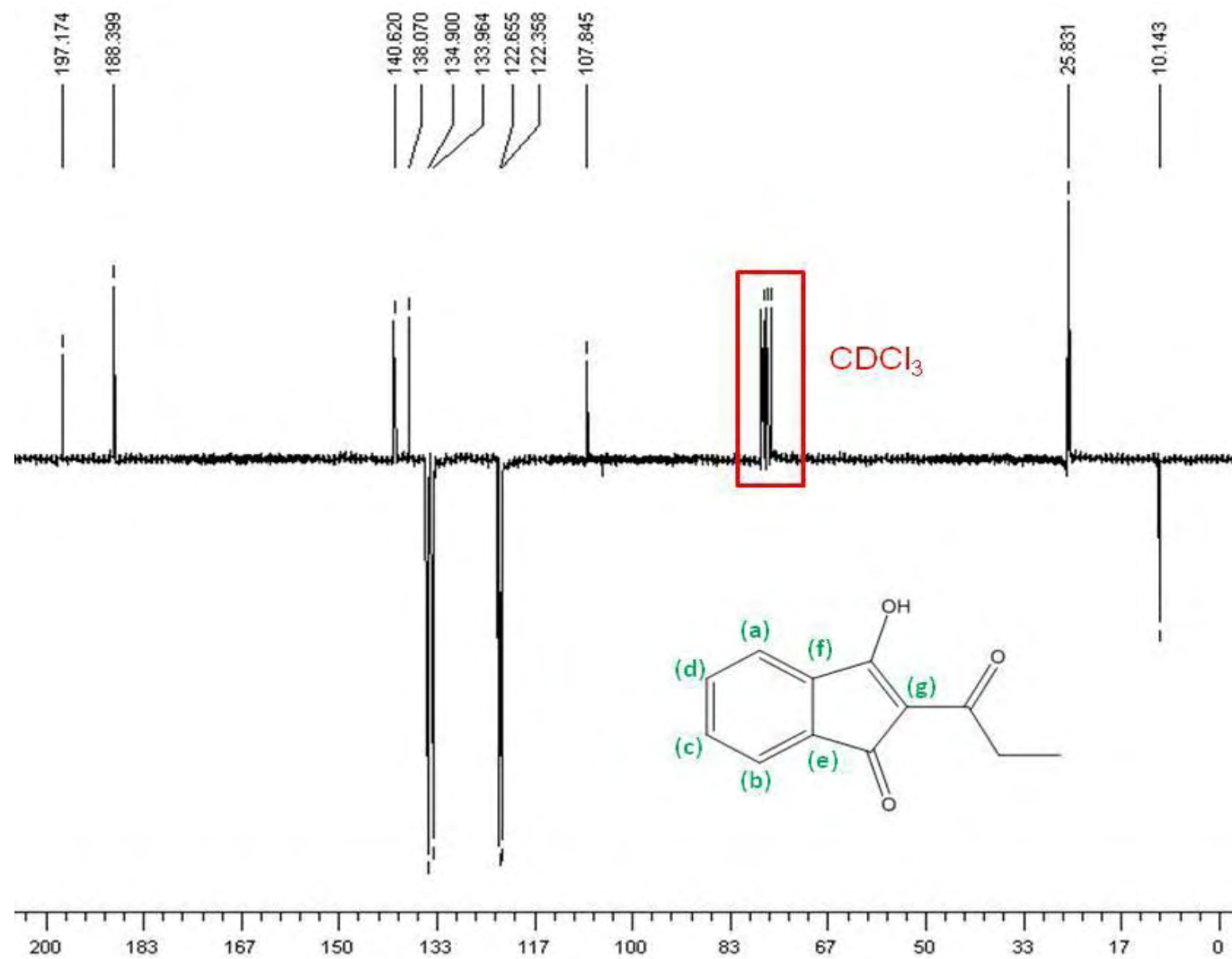


Figura 6.5 – Espectro de RMN ^{13}C da PROPIND

APÊNDICE C

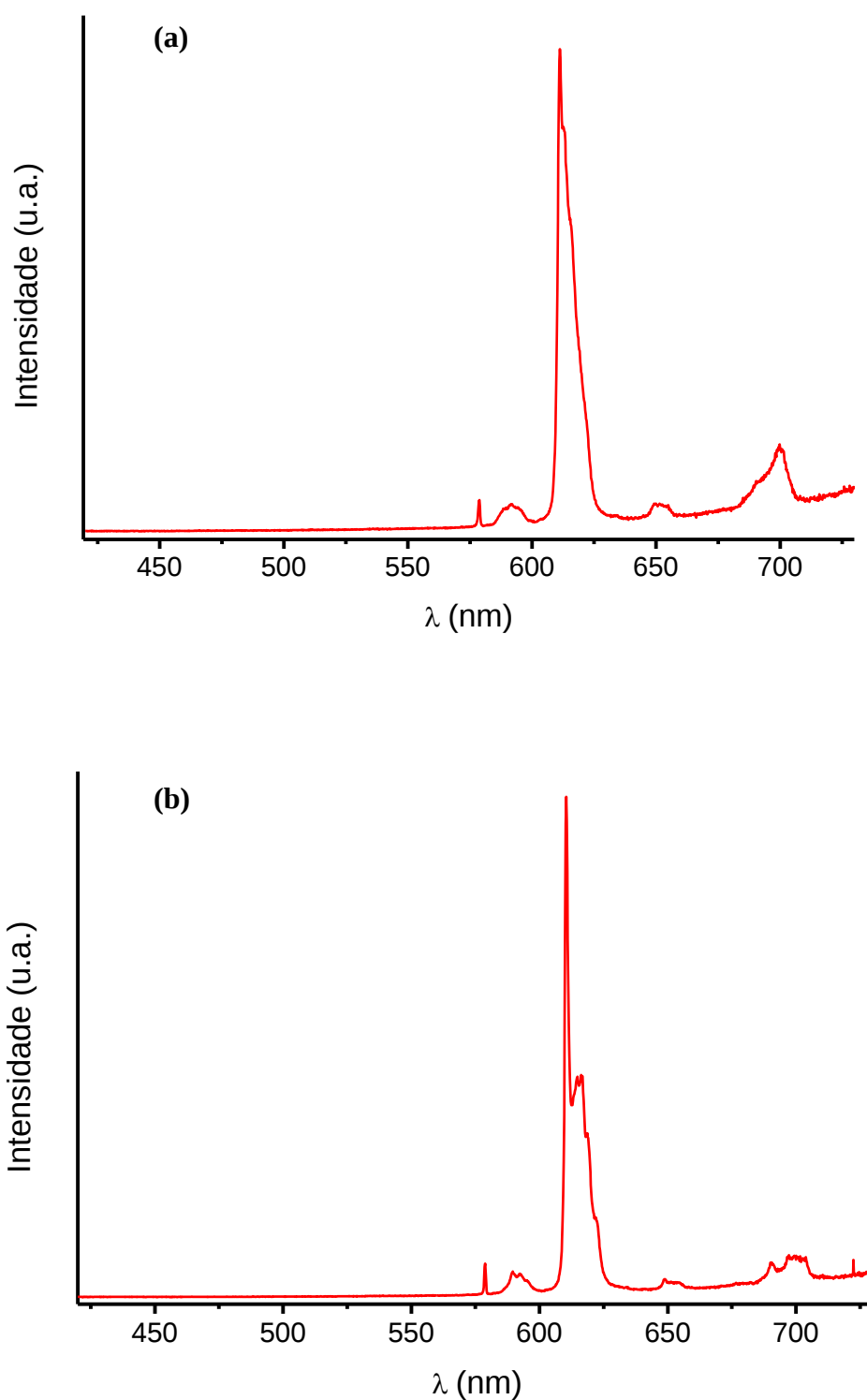


Figura 6.6 – Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~ 298 K), com excitação monitorada em 370 nm

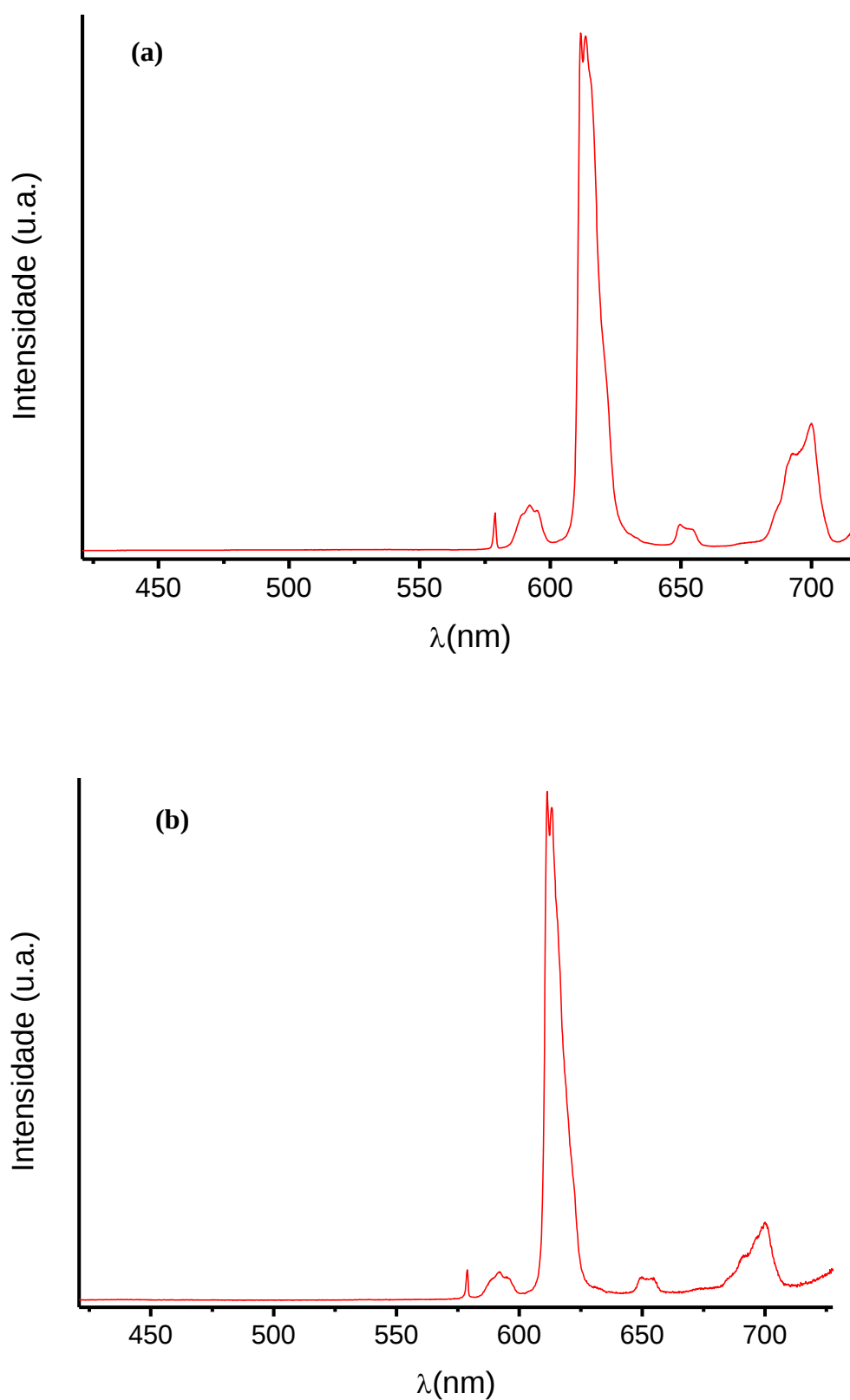


Figura 6.7 – Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~ 298 K), com excitação monitorada em 370 nm

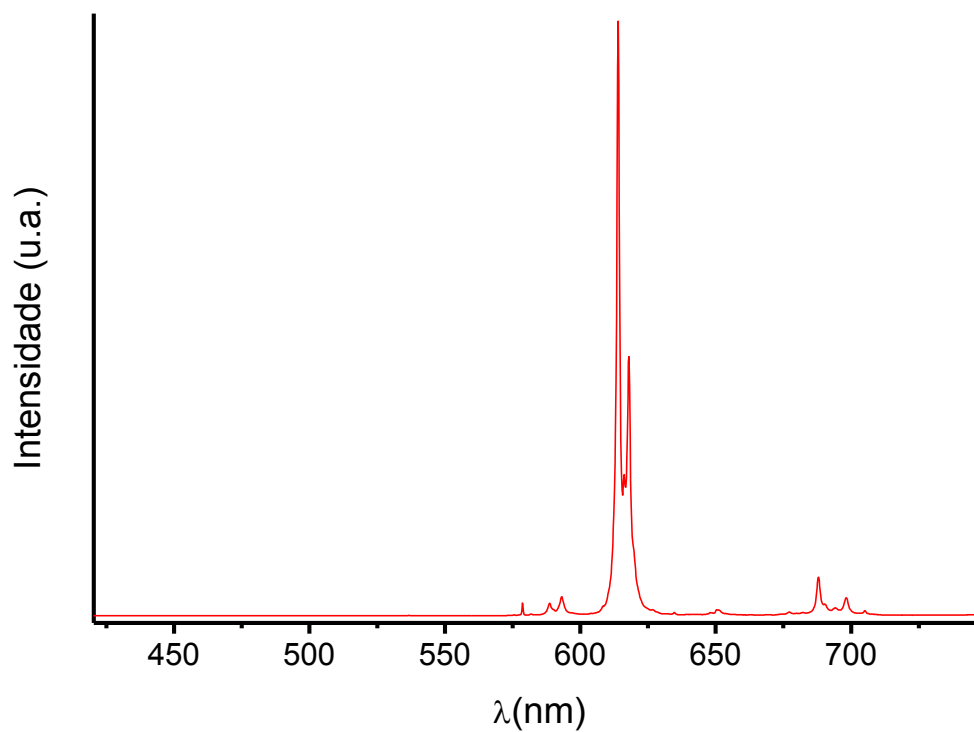


Figura 6.8 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, no estado sólido, registrado a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$), com excitação monitorada em 370 nm

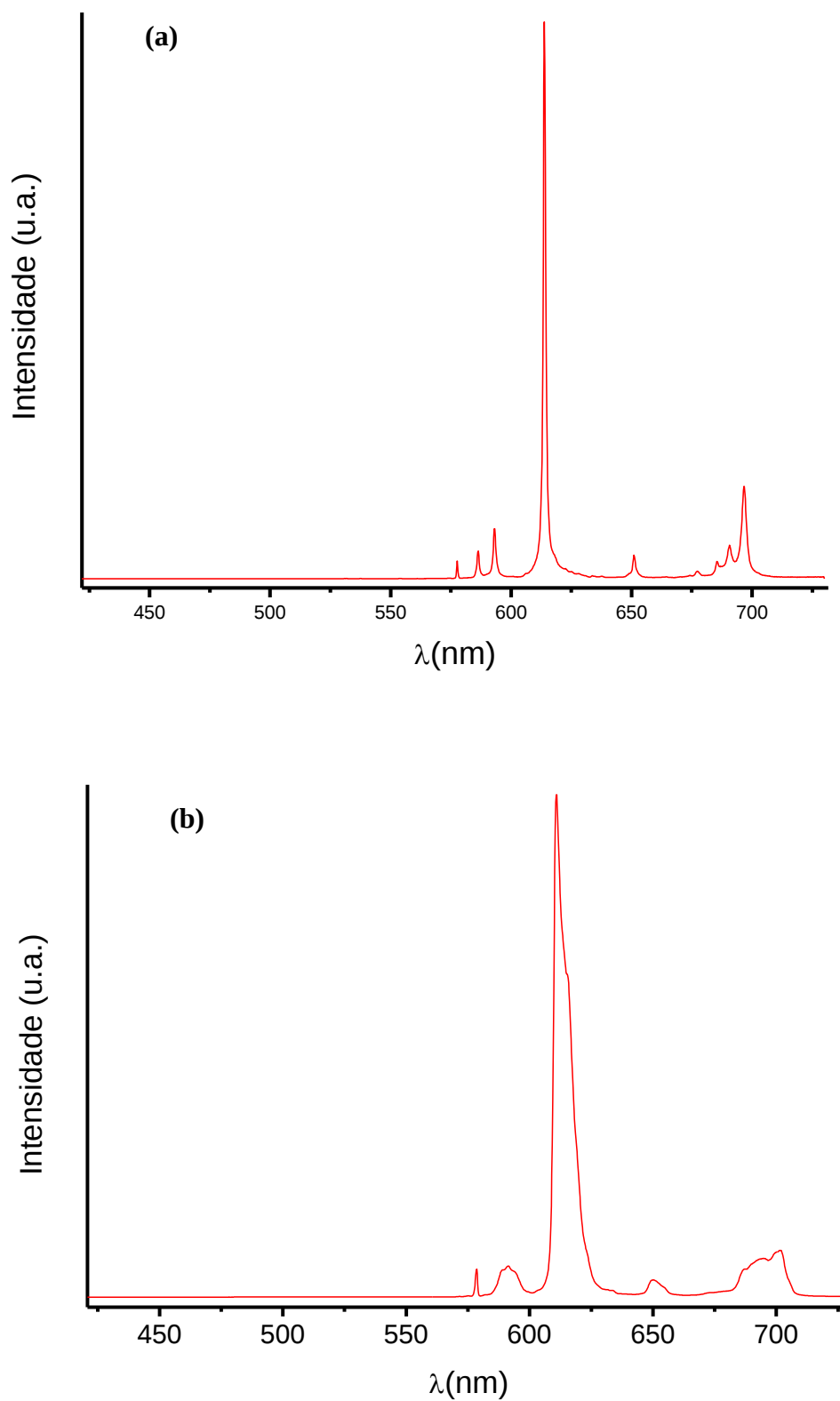


Figura 6.9 – Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~ 298 K), com excitação monitorada em 370 nm

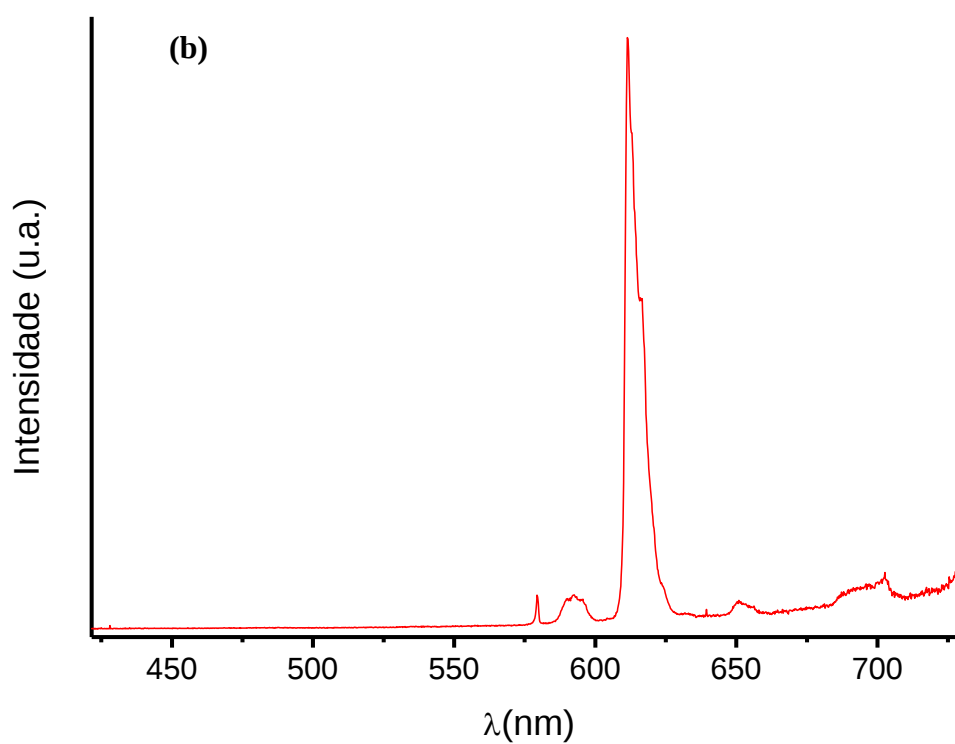
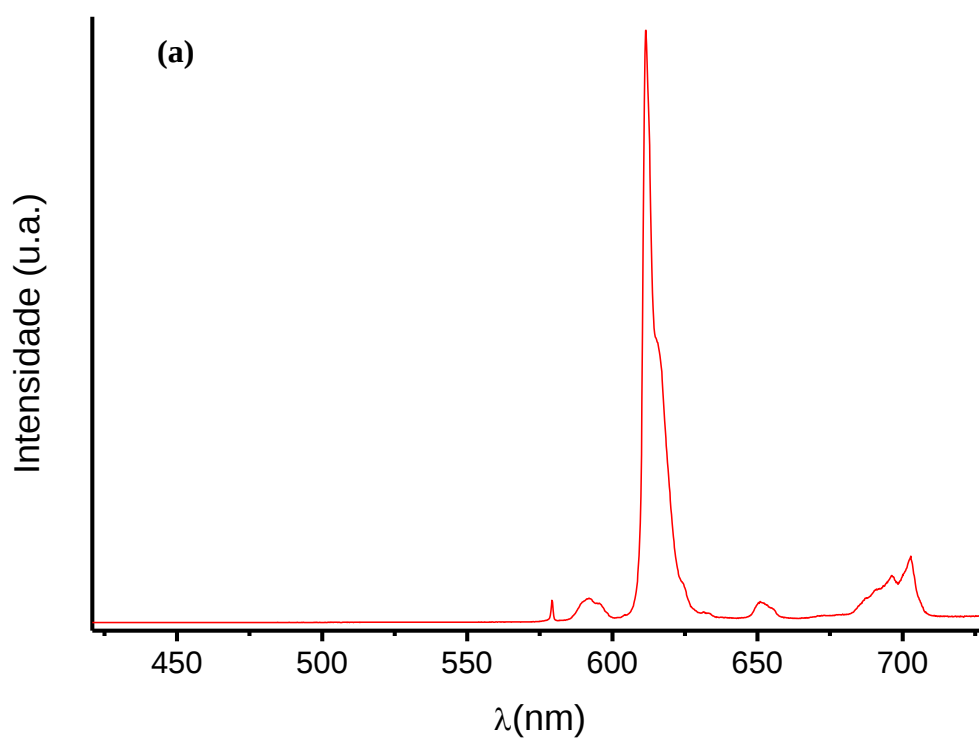


Figura 6.10 – Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$), com excitação monitorada em 370 nm

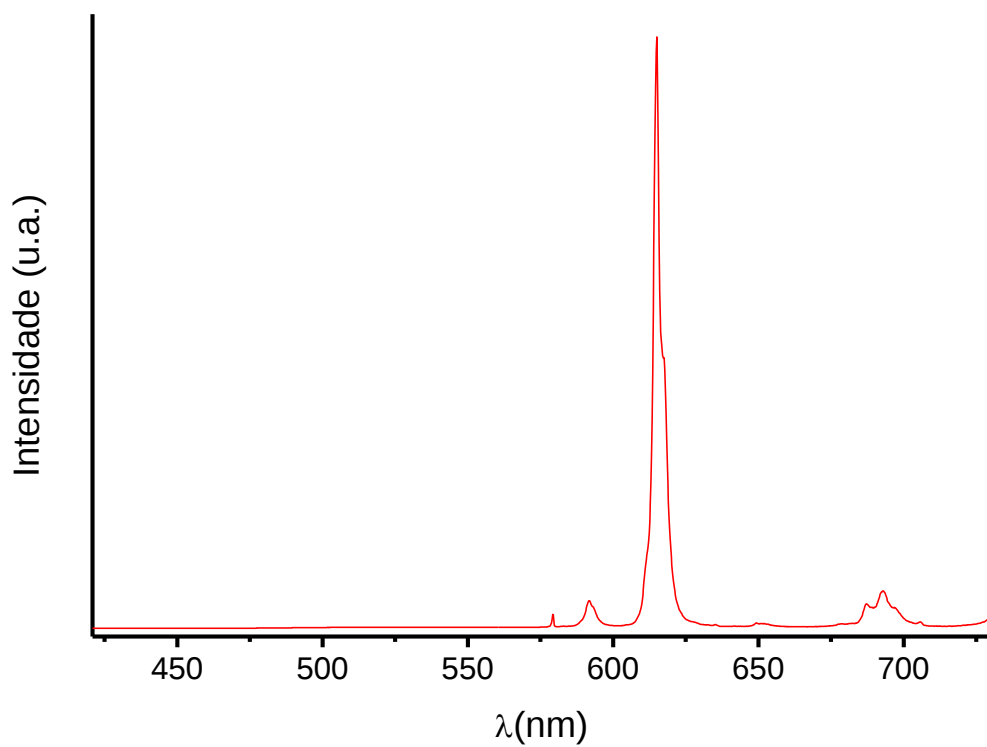


Figura 6.11 – Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~ 298 K), com excitação monitorada em 370 nm

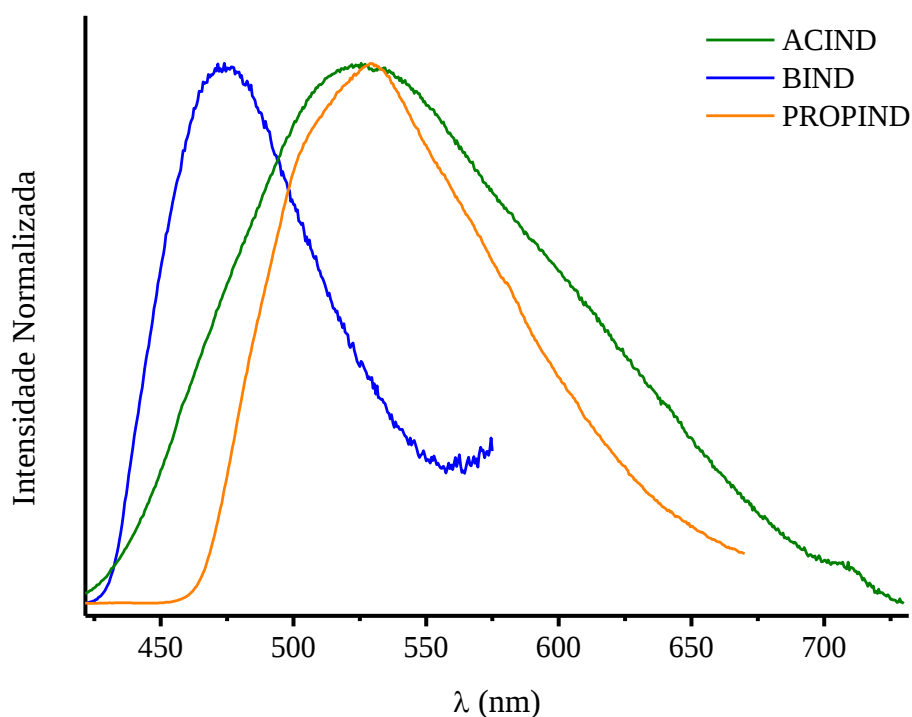


Figura 6.12 – Espectros de emissão dos ligantes ACIND, BIND e PROPIND, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~ 298 K), com excitação monitorada em 350 nm, respectivamente

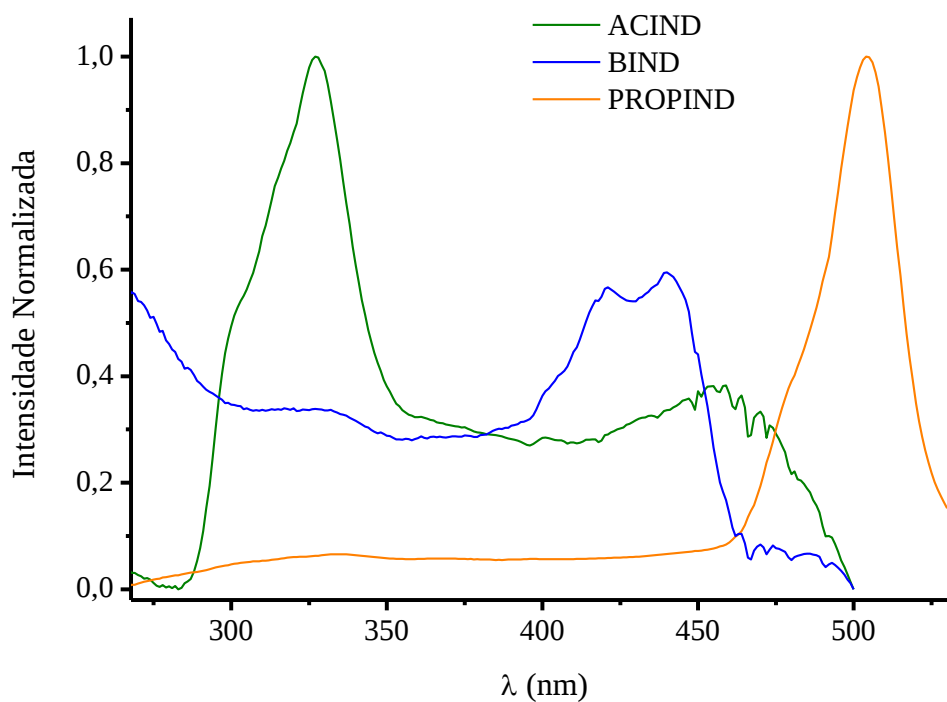


Figura 6.13 – Espectros de excitação dos ligantes ACIND, BIND e PROPIND, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~ 298 K), com emissão em 525,5, 528 e 529 nm, respectivamente

APÊNDICE D

Tabela 6.4 – Abertura das fendas de emissão e excitação (mm) e incremento (nm) dos espectros de emissão registrados a ~298 K ou 77 K

Compostos sintetizados	ESPECTROS DE EMISSÃO						
	Fendas de Emissão (mm)			Fendas de Excitação (mm)			Incremento (nm)
	Entrada	Saída	Intermediária	Entrada	Saída	Intermediária	
ACIND	0,50	0,50	0,50	4,00	4,00	4,00	0,50
BIND	0,60	0,60	0,60	4,00	4,00	4,00	1,00
PROPIND	0,50	0,50	0,50	4,00	4,00	4,00	0,50
[Eu(ACIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,20	0,20	0,20	3,00	3,00	3,00	0,20
[Eu(BIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,20	0,20	0,60	5,00	5,00	5,00	0,20
[Eu(PROPIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,20	0,20	0,40	2,50	2,50	2,50	0,20
[Eu(ACIND) ₃ (H ₂ O)(EtOH)]	0,20	0,20	0,20	3,00	3,00	3,00	0,20
[Eu(BIND) ₃ (H ₂ O)(EtOH)]	0,20	0,20	0,40	4,00	4,00	4,00	0,20
[Eu(ACIND) ₃ (bipy)]	0,20	0,20	0,60	3,00	3,00	3,00	0,20
[Eu(BIND) ₃ (bipy)]	0,20	0,20	0,40	2,50	2,50	2,50	0,20
[Eu(ACIND) ₃ (phen)]	0,20	0,20	0,60	3,00	3,00	3,00	0,20
[Eu(BIND) ₃ (phen)]	0,20	0,20	0,40	3,00	3,00	3,00	0,20
[Eu(PROPIND) ₃ (phen)]	0,20	0,20	0,40	4,00	4,00	4,00	0,20

Tabela 6.5 – Abertura das fendas de emissão e excitação (mm) e incremento (nm) dos espectros de excitação registrados a ~298 K ou 77 K

ESPECTROS DE EXCITAÇÃO							
Compostos sintetizados	Fendas de Emissão (mm)			Fendas de Excitação (mm)			Incremento (nm)
	Entrada	Saída	Intermediária	Entrada	Saída	Intermediária	
ACIND	3,00	3,00	3,00	0,50	0,50	0,50	1,00
BIND	5,00	5,00	5,00	0,60	0,60	0,60	1,00
PROPIND	3,00	3,00	3,00	0,50	0,50	0,50	1,00
[Eu(ACIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	3,00	3,00	3,00	0,50	0,50	1,00	0,50
[Eu(BIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	4,00	4,00	4,00	1,50	1,50	1,50	0,40
[Eu(PROPIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	1,50	1,50	1,50	0,48	0,48	0,48	0,50
[Eu(ACIND) ₃ (H ₂ O)(EtOH)]	3,00	3,00	3,00	0,50	0,50	1,00	0,50
[Eu(BIND) ₃ (H ₂ O)(EtOH)]	4,00	4,00	4,00	0,70	0,70	0,70	0,40
[Eu(ACIND) ₃ (bipy)]	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,50
[Eu(BIND) ₃ (bipy)]	4,00	4,00	4,00	0,40	0,40	0,40	0,40
[Eu(ACIND) ₃ (phen)]	3,00	3,00	3,00	0,50	0,50	1,00	0,50
[Eu(BIND) ₃ (phen)]	4,00	4,00	4,00	0,80	0,80	0,80	0,40
[Eu(PROPIND) ₃ (phen)]	3,00	3,00	3,00	0,50	0,50	0,50	0,50

APÊNDICE E

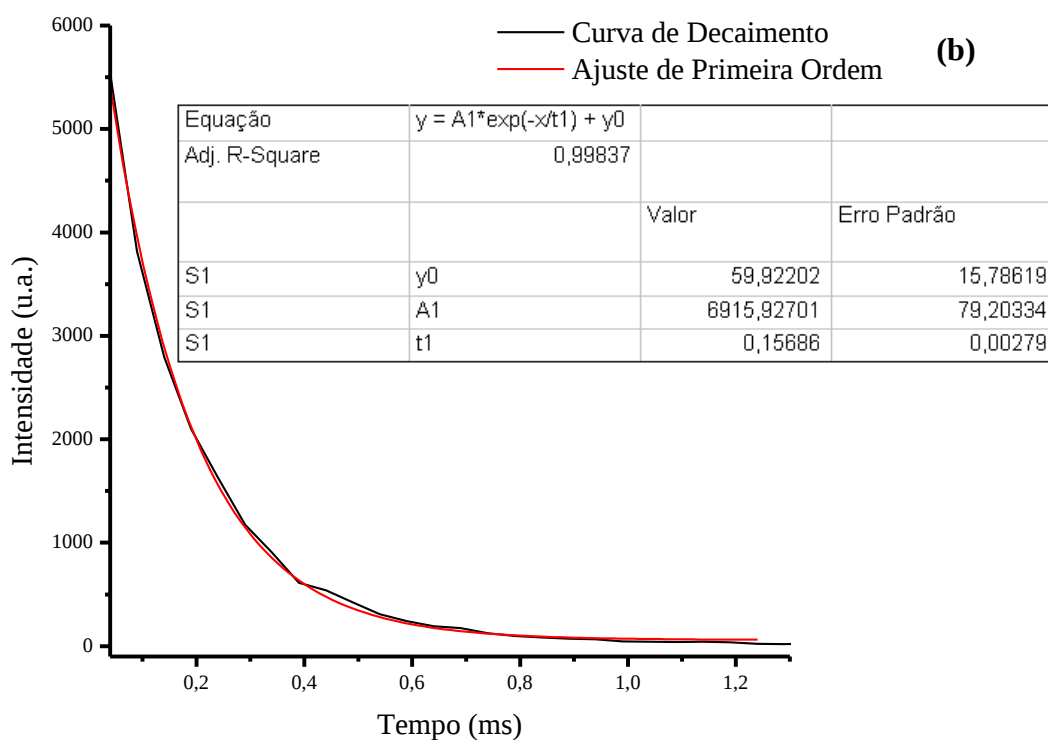
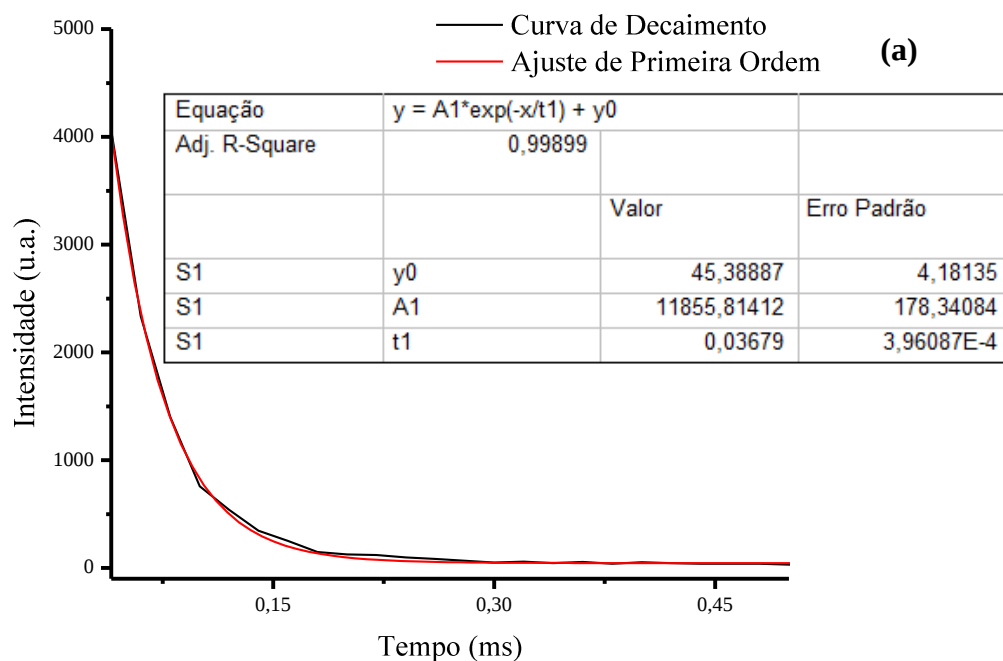


Figura 6.14 – Curvas de decaimento de luminescência dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente (~ 298 K)

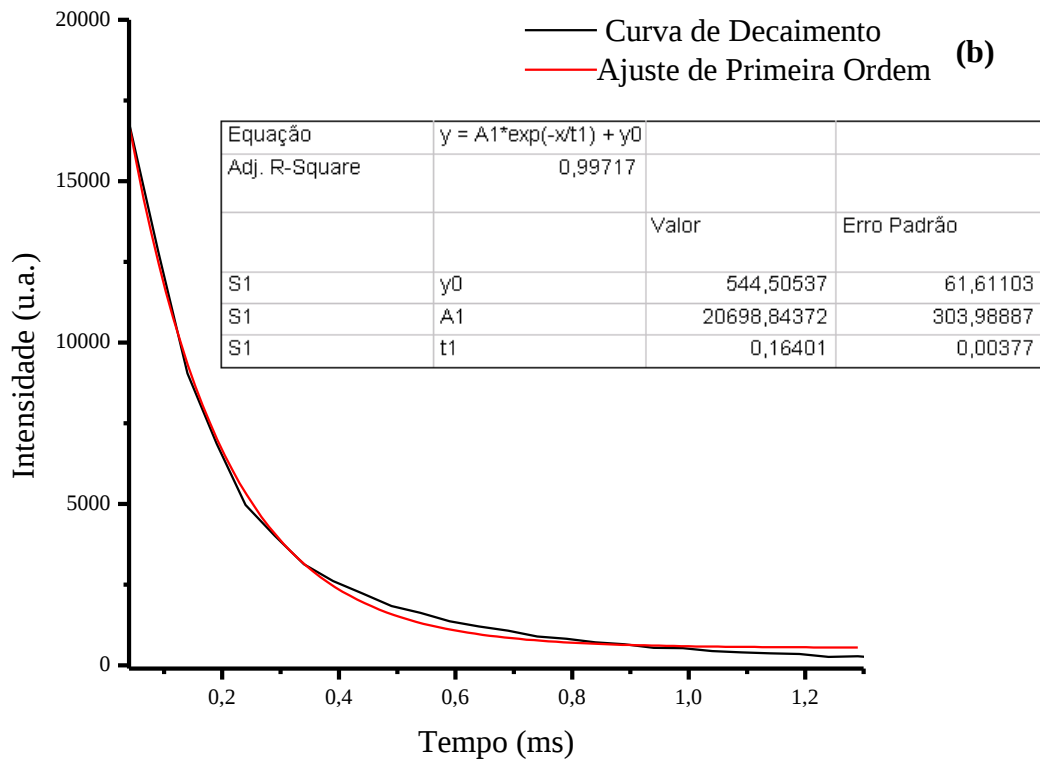
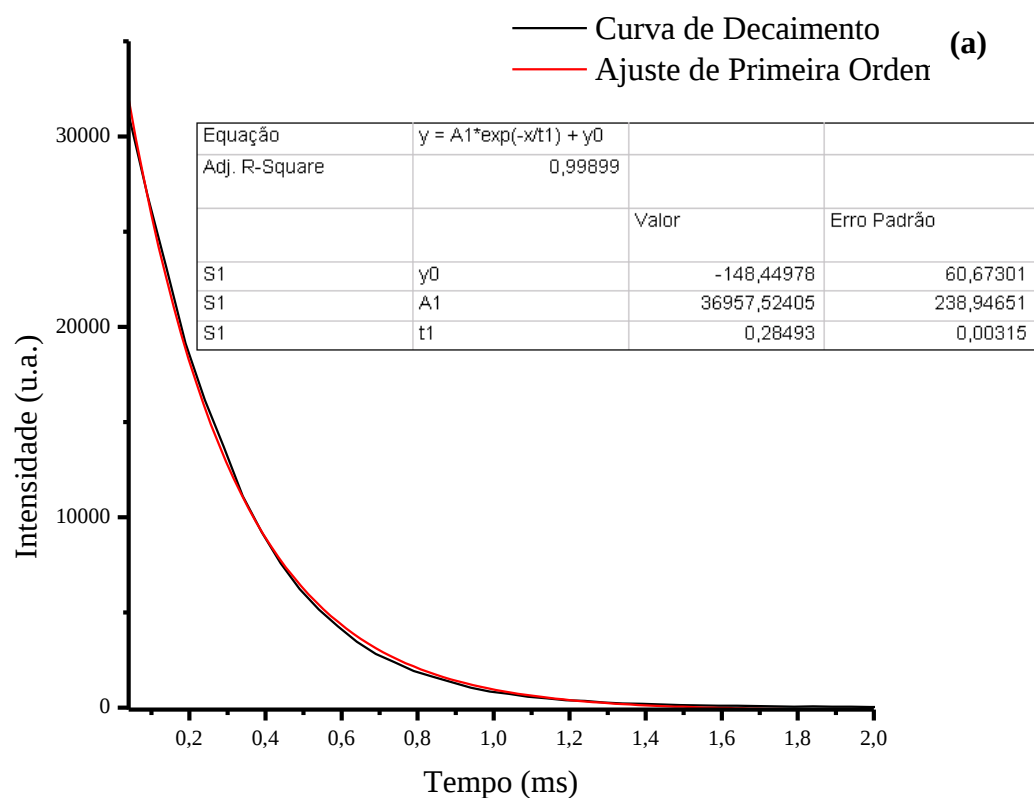


Figura 6.15 – Curvas de decaimento de luminescência dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$)

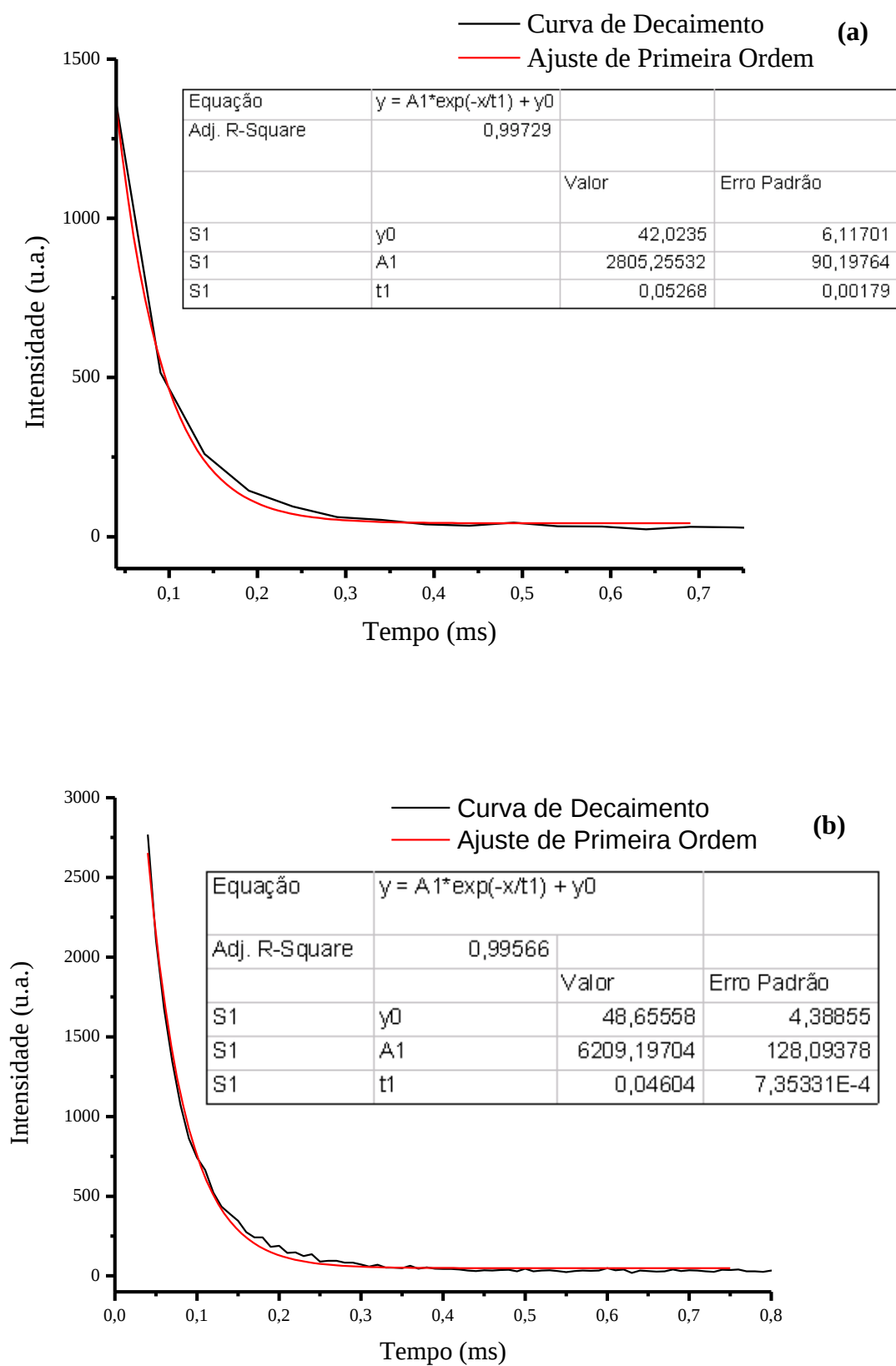


Figura 6.16 – Curvas de decaimento de luminescência dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$)

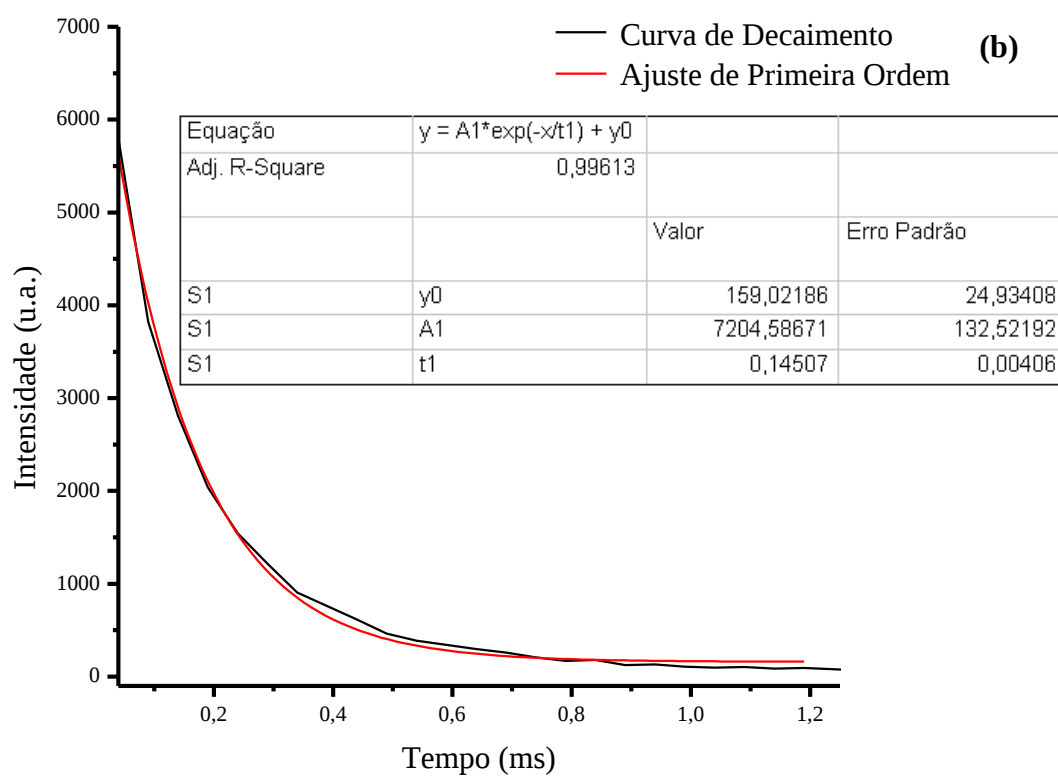
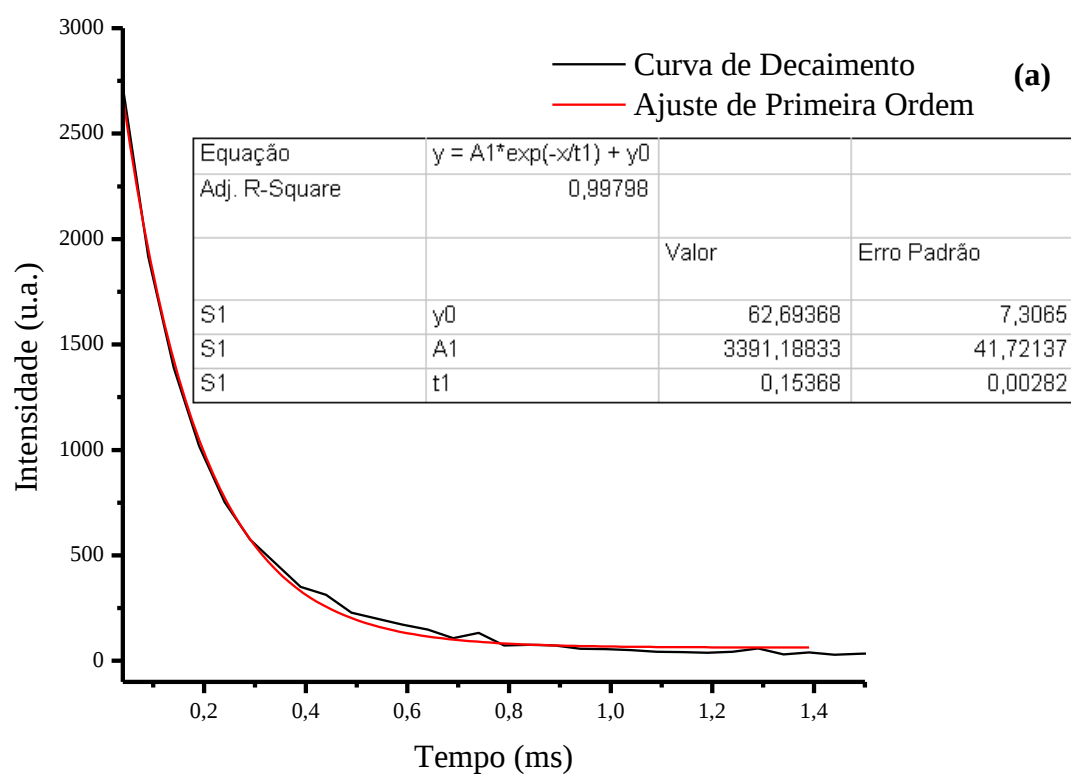


Figura 6.17 – Curvas de decaimento de luminescência dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{bipy})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$)

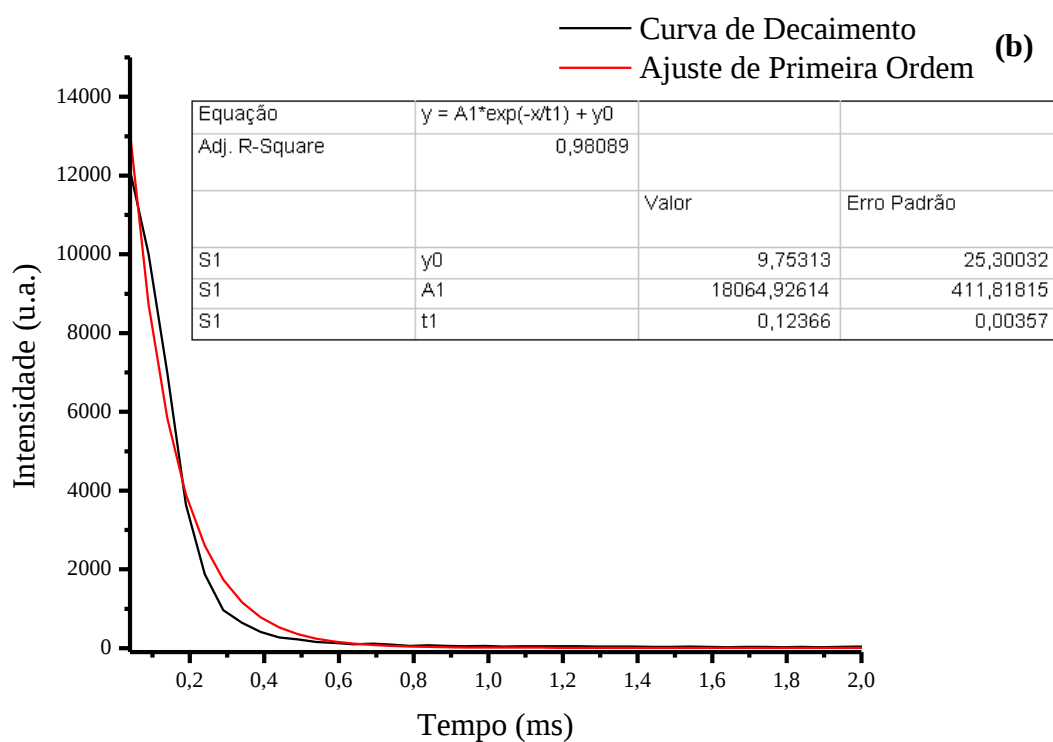
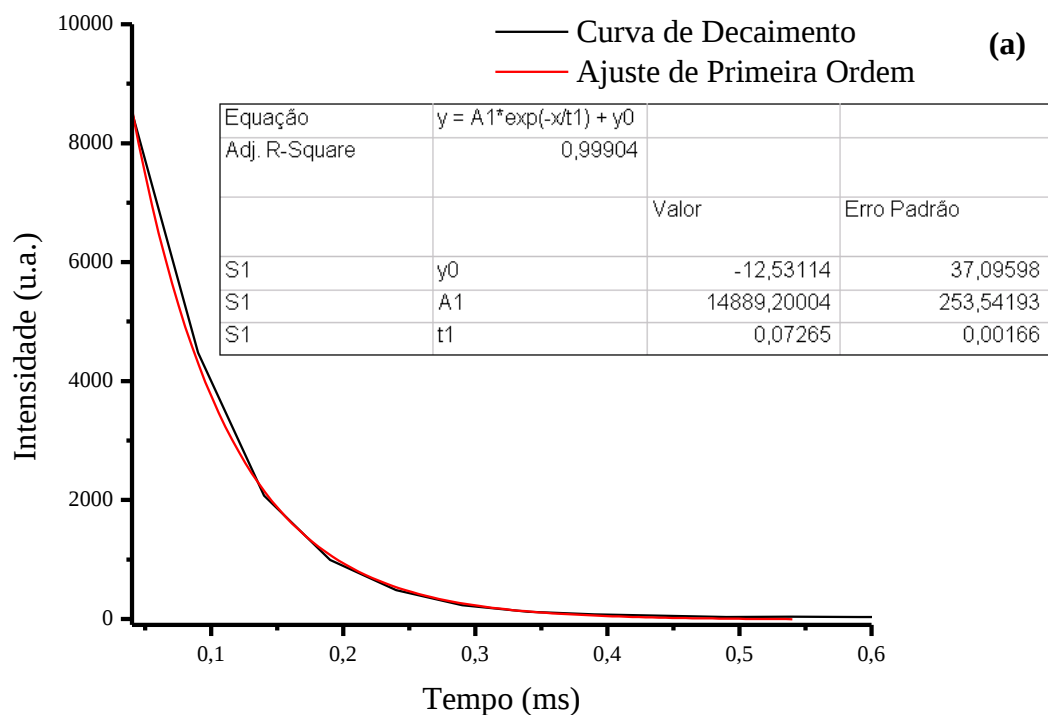


Figura 6.18 – Curvas de decaimento de luminescência dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{PROPIND})_3(\text{phen})]$, no estado sólido, registrados a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$)