

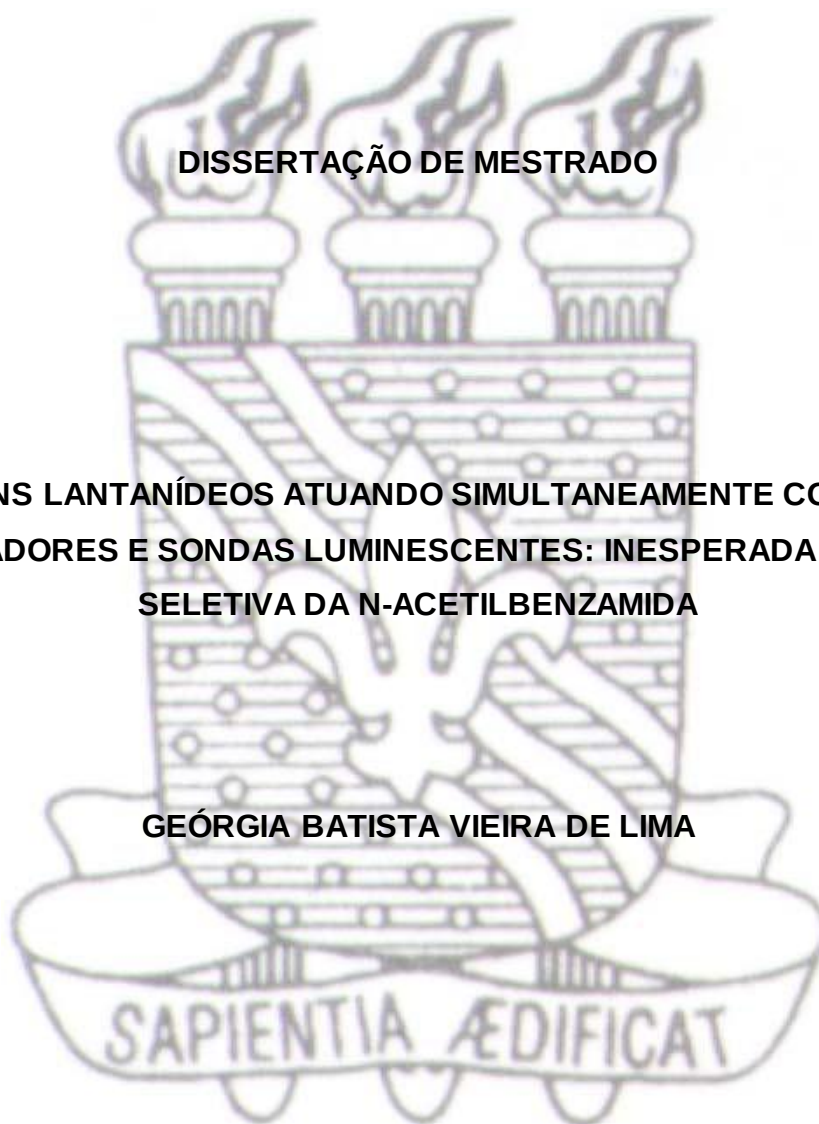


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ÍONS LANTANÍDEOS ATUANDO SIMULTANEAMENTE COMO
CATALISADORES E SONDAS LUMINESCENTES: INESPERADA CLIVAGEM
SELETIVA DA N-ACETILBENZAMIDA**

GEÓRGIA BATISTA VIEIRA DE LIMA



João Pessoa – PB – Brasil

Dezembro / 2012



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ÍONS LANTANÍDEOS ATUANDO SIMULTANEAMENTE COMO
CATALISADORES E SONDAS LUMINESCENTES: INESPERADA CLIVAGEM
SELETIVA DA N-ACETILBENZAMIDA**

GEÓRGIA BATISTA VIEIRA DE LIMA*

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

**1º Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio
2º Orientador: Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino**

***Bolsista CAPES**

**João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro / 2012**

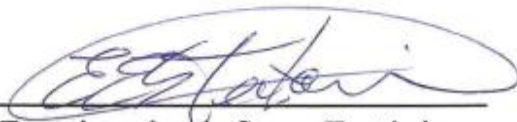
L732i Lima, Geórgia Batista Vieira de.
Íons lantanídeos atuando simultaneamente como catalisadores e sondas luminescentes: inesperada clivagem seletiva da n-acetilbenzamida / Geórgia Batista Vieira de Lima.-- João Pessoa, 2012.
102f. : il.
Orientadores: Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio, Wagner de Mendonça Faustino
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN
1. Química. 2. Lantanídeos. 3. Catálise. 4. Luminescência.

UFPB/BC

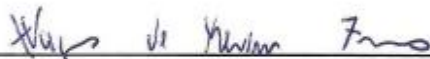
CDU: 54(043)

Íons Lantanídeos Atuando Simultaneamente como Catalisadores e Sondas Luminescentes: Inesperada Clivagem Seletiva da N-Acetilbenzamida.

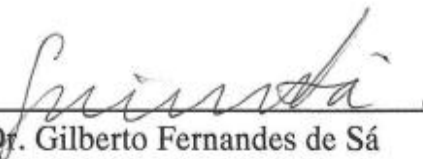
Dissertação de Mestrado de Geórgia Batista Vieira de Lima
aprovada pela banca examinadora em 21 de dezembro de 2012:



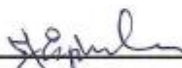
Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
2º. Orientador



Prof. Dr. Gilberto Fernandes de Sá
Examinador



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador

“O correr da vida embrulha tudo. A vida é assim:
esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e
depois desinquieta. O que ela quer é coragem.”

João Guimarães Rosa

Dedico este trabalho aos meus pais, Geraldo e Celia, pelo exemplo de amor que transmitem.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao REUNI e a CAPES, pelo suporte financeiro.
- ✓ Aos professores Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio e Wagner de Mendonça Faustino, pela paciência, competência, amizade e inteligência ímpar na orientação deste trabalho.
- ✓ À professora Juliana Alves Vale, por ter acompanhado de perto todo o trabalho; pela colaboração, disponibilidade no treinamento e uso do CG, pelas sugestões e por todo o apoio prestado durante estes dois anos.
- ✓ Ao professor José Geraldo de Paiva Espínola, pelas sugestões na qualificação.
- ✓ Ao professor Mário Vasconcellos e ao LASOM, pela disponibilidade na realização das análises de espectrometria de massas.
- ✓ Ao professor Hermi Felinto de Brito, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ – USP), pela obtenção das análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.
- ✓ A Jacqueline Bueno e a Elaine Vasconcelos, que acompanharam de perto as aflições e alegrias ao longo deste trabalho e souberam ouvir, opinar e acalmar. Muito obrigada pela paciência, dedicação e força extraordinária na conclusão desta dissertação.
- ✓ A Haryane Ribeiro, pela disponibilidade, pelo empréstimo do computador e pela sua amizade.
- ✓ Ao Departamento de Química da UFPB, pela oportunidade de poder desenvolver esta dissertação em seus laboratórios. E a todo o corpo docente, pelos ensinamentos transmitidos durante este período.
- ✓ Aos meus lindos amigos do LCCQS: Hugo, Israel, Dariston, Evandro, André, Gilvan, Iran, Berg, Laura, Bruna, José Hemerson, Katharynne, Paulo, Gracy, Clarissa, Handerson, Jandeilson, Hellockston, que contribuíram muito na realização deste trabalho e souberam me alegrar nos dias de cansaço.
- ✓ Aos meus amigos do LASOB: João Batista, Poliane, Isabelle, Claudionor, Jannine, Willyanne, por estarem sempre à disposição nos trabalhos de bancada e pela enorme amizade.
- ✓ Aos amigos dos outros laboratórios: Marília Gabriela, Cleilson, Pedro Henrique, Rafael Farias, Jefferson Maul, Inakã, Maurício, Juliana Kelly, Helivaldo,

Hebert, Marcelo Batista, Augustos, Francisco Xavier, Wagner, Kaline, Francisco, João Jarllys. Muito obrigada pelas conversas de corredor, pelo esclarecimento de dúvidas durante as disciplinas e pelos momentos inesquecíveis de alegria.

✓ Aos professores do LCCQS: Fernando Volpi e Júlio Santos Rebouças, por estarem sempre à disposição para qualquer esclarecimento.

✓ Aos meus amigos do IFPB: Edson, Kleiton, Ernani e Diogo, pela amizade e apoio constantes, apesar de cada um ter seguido rumos diferentes.

✓ Aos meus eternos amigos Tarsis e Paola, que sempre torceram pelo fim deste trabalho.

✓ As minhas primas Élide e Gabriela, pelas orações e força.

✓ As minhas tias (Céris, Célida e Cilene) e tios (Francinaldo, Francisco, Francinaldo, Ernando e Raimundo), por sempre estarem torcendo pelas minhas conquistas.

✓ A Ricardo, Neto e Antuérpyo, por sempre torcerem pelo meu sucesso.

✓ A vovó Terezinha, pelas orações.

✓ A minha princesa, Letícia Maria, que apesar de não entender nada disso, sempre soube aceitar meus momentos de ausência.

✓ Aos meus pais, Geraldo e Celia, que estão sempre ao meu lado, dando apoio, incentivo e muito amor. Eles são minha fortaleza e a razão da minha vida.

✓ A minha irmã Cláudia, que apesar de distante se preocupou comigo nestes dias de correria e está sempre torcendo pelo meu sucesso.

✓ A minha irmã Geovanna, pela amizade, companheirismo, incentivo e cuidados nestes últimos dias.

✓ Aos meus anjos da guarda (*in memoriam*), vovô Paciência, vovó Maria e Isaura, que nos momentos de angústia foi a eles que pedi socorro.

✓ Agradeço a Deus, pelo dom da vida, pela fé, pela perseverança para vencer os obstáculos e pelas pessoas que colocou no meu caminho. Foram elas que fizeram mais fácil a conclusão deste mestrado.

✓ Enfim, a todos os meus familiares e amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste sonho.

✓ A todos, agradeço profundamente, por ter concluído este trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, é reportada, pela primeira vez, a ação catalítica de íons lantanídeos trivalentes, Ln^{3+} , na clivagem de imidas. Além de acelerar a reação da N-acetilbenzamida com o nucleófilo, os Ln^{3+} induzem uma regiosseletividade não usual para a mesma. As concentrações de NABZ e benzamida, ao longo do tempo, investigadas por cromatografia gasosa, se ajustam bem a uma cinética de primeira ordem, mas o tempo de meia vida das reações são dependentes da proporção Ln^{3+} :imida, tendendo a diminuir com o aumento da quantidade do íon Ln^{3+} . A clivagem da N-acetilbenzamida mediada pelos íons Ln^{3+} é altamente dependente do solvente, o que sugere que o mesmo atua como nucleófilo na reação. Ela também é dependente do tipo de íon Ln^{3+} , a velocidade da reação segue a ordem: $\text{Yb}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$. Ao contrário do que ocorre com a NABZ, nem a ftalimida nem a N-benzoil-N-(piridina-2-il)benzamida sofrem clivagem mediada pelos íons Ln^{3+} nas mesmas condições, o que sugere que a reação reportada neste trabalho só é operante em imidas acíclicas do tipo $\text{R}_1\text{CONHCOR}_2$. Ambos os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} puderam ser utilizados, além de catalisadores, como sondas luminescentes para o monitoramento qualitativo da reação de clivagem da N-acetilbenzamida em etanol. Finalmente, um mecanismo consistente com as observações experimentais supracitadas foi proposto.

Palavras chave: Lantanídeos. Catálise. Luminescência.

ABSTRACT

This work reports, for the first time, the catalytic action of trivalent lanthanide ions, Ln^{3+} , on the cleavage of imides. In addition to accelerating the N-acetylbenzamide reaction with the nucleophile, the Ln^{3+} induces an unusual regioselectivity of it. The concentrations of NABZ and benzamide, investigated by gas chromatography over time, fit well to a first order kinetics, but the reactions half-life are dependent on the proportion Ln^{3+} : imide, tending to decrease with increasing amount of Ln^{3+} ions. The cleavage of the N-acetylbenzamide mediated by Ln^{3+} ions is highly solvent dependent, suggesting that it acts as a nucleophile in the reaction. It is also dependent on the Ln^{3+} ion type, with the reaction rate order as follows: $\text{Yb}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$. Unlike what occurs with the NABZ, nor phthalimide neither N-benzoyl-N-(pyridin-2-yl)benzamide undergo cleavage mediated by ions Ln^{3+} under the same conditions, suggesting that the reaction reported in this work is only operative with acyclic $\text{R}_1\text{CONHCOR}_2$ imides. Both Eu^{3+} and Tb^{3+} ions could be used as catalysts, as well as luminescent probes for monitoring qualitatively the N-acetylbenzamide cleavage reaction in ethanol. Finally, a mechanism consistent with the experimental observations above was proposed.

Key words: Lanthanides. Catalysis. Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama de níveis de energia ilustrando o “efeito antena” em um complexo luminescente do íon Eu^{3+}	18
Figura 1.2	Esquema da clivagem regioseletiva da N-acetilbenzamida	19
Figura 2.1	Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5p e 6s do Gd	23
Figura 2.2	Representação esquemática da quebra na degenerescência dos níveis $^{2S} + ^{1L_J}$ dos íons Ln^{3+} pela interação com o campo ligante (Γ_i = representação irredutível do grupo).....	24
Figura 2.3	Representação esquemática das possíveis formas de transferência de energia intramolecular em complexos de Ln^{3+} (S_0 – estado singlete fundamental; S_1 – estado singlete excitado; T – estados tripleto excitados; CIS – cruzamento intersistema; TE – transferência de energia; E_m – nível emissor do íon Ln^{3+} ; E_0 – nível fundamental do íon Ln^{3+})	26
Figura 2.4	Representação do complexo $[(R)-1,1'\text{-bi-2,2' -Naftoxi}]\text{LnI}(\text{THF})_2$ (Ln: Yb, Sm, La)	29
Figura 2.5	Complexo de ditiocarbamato de lantanídeos	29
Figura 2.6	Esquema da ação dos complexos de Ln^{3+} (Tb^{3+} e Eu^{3+}) na hidrólise do BDNP	30
Figura 2.7	Mecanismo proposto para hidrofosforilação de aldeídos ou aldiminas, catalisada pelos complexos de lantanídeos sintetizados por Zhu e colaboradores	32
Figura 2.8	Representação do novo composto $\text{TBA}_6\text{TR-POM}$	32
Figura 2.9	Forma geral de uma imida	33
Figura 2.10	Rotâmeros de imida acíclica	33
Figura 2.11	Esquema dos principais equilíbrios envolvidos na reação de acilação da benzamida (1 – cátion isoimidinocarboxilato, 2 – nitrila, 3 – NABZ)	35
Figura 3.1	Representação esquemática da reação do $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3\text{:N-acetilbenzamida}$ (1:4)	42
Figura 4.1	Esquema de reação para síntese da NABZ	46
Figura 4.2	Esquema de reação para síntese da NB2PB	46
Figura 4.3	Espectro de absorção na região do infravermelho da imida NABZ	47

Figura 4.4	Espectro de absorção na região do infravermelho da imida NB2PB	47
Figura 4.5	Espectro de massa da NABZ	48
Figura 4.6	Espectro de massa da NB2PB	48
Figura 4.7	Fragmentações do espectro de massa da NABZ	48
Figura 4.8	Fragmentações do espectro de massa da NB2PB	49
Figura 4.9	Esquema da clivagem regioselectiva na NABZ mediada por íons Ln^{3+} ..	50
Figura 4.10	Cromatograma do padrão contendo benzamida, NABZ e octanol	51
Figura 4.11	Curva de calibração para benzamida	52
Figura 4.12	Curva de calibração para NABZ	53
Figura 4.13	Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 15$ min; (c) $t = 60$ min; (d) $t = 120$ min	54
Figura 4.14	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	54
Figura 4.15	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 0,1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	56
Figura 4.16	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 0,5:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	56
Figura 4.17	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para imida NABZ em etanol, na ausência do íon Ln^{3+} , analisada por CG	57
Figura 4.18	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 1:4, em butanol, monitorada por cromatografia gasosa	59
Figura 4.19	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 1:4, em pentanol, monitorada por cromatografia gasosa	59
Figura 4.20	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 1:4, em hexanol, monitorada por cromatografia gasosa	60
Figura 4.21	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por	

	cromatografia gasosa	61
Figura 4.22	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	62
Figura 4.23	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{CaCl}_2\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	63
Figura 4.24	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O:NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	64
Figura 4.25	(a) Esquema cromatograma obtido por CCD para reação da ftalimida com o $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ (4:1) e (b) esquema do comportamento esperado da ação do íon Eu^{3+} para ftalimida	65
Figura 4.26	(a) Esquema do comportamento esperado da ação do íon Eu^{3+} na N-benzoil-N-(piridin-2-il)benzamida e (b) Esquema cromatograma obtido por CCD para reação da NB2PB com o $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ (4:1)	65
Figura 4.27	Esquema de coordenação bidentada do íon Ln^{3+} com os oxigênios da N-benzoil-N-(piridin-2-il)benzamida	66
Figura 4.28	Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia do íon Eu^{3+} pelas interações das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e a perturbação do campo ligante	68
Figura 4.29	Espectros de emissão da reação Eu:NABZ (1:4) no intervalo de 580 a 630 nm, registrados a temperatura ambiente, durante 60 minutos. E na figura inserida o Espectro de emissão da solução etanólica do $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ e no instante $t=0$ min, no intervalo de 580 a 630 nm	71
Figura 4.30	Espectros de emissão da reação de clivagem da NABZ do sistema reacional $t = 60$ min e da solução etanólica de Eu^{3+} com benzamida, nas proporções 1:4 e 1:8, respectivamente. Registrados no intervalo de 580 a 630 nm, com excitação em 317 nm	72
Figura 4.31	Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia do íon Tb^{3+} pelas interações das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e a perturbação do campo ligante	74
Figura 4.32	Espectros de emissão da reação Tb:NABZ (1:4) no intervalo de 520 a	

	566 nm, registrados a temperatura ambiente, durante 1 hora	75
Figura 4.33	Mecanismo proposto para a clivagem regioseletiva da N-Acetilbenzamida mediada por íons Ln^{3+}	77
Figura A.1	Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 15$ min; (d) $t = 30$ min.....	91
Figura A.2	Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1/10:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 10$ min; (d) $t = 60$ min.....	92
Figura A.3	Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1/2:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 10$ min; (d) $t = 60$ min.....	93
Figura A.4	Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em butanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 20$ min; (d) $t = 60$ min.....	94
Figura A.5	Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em pentanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 10$ min; (d) $t = 60$ min.....	95
Figura A.6	Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em hexanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 10$ min; (d) $t = 60$ min.....	96
Figura A.7	Cromatogramas para reação Yb^{3+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 10$ s; (c) $t = 1$ min; (d) $t = 5$ min.....	97
Figura A.8	Cromatogramas para reação Tb^{3+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 2$ min; (d) $t = 20$ min.....	98
Figura A.9	Cromatogramas para reação Ca^{2+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 2$ min; (c) $t = 60$ min; (d) $t = 120$ min.....	99
Figura A.10	Cromatogramas para reação Cu^{2+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 20$ min; (c) $t = 40$ min; (d) $t = 60$ min.....	100
Figura B.1	Espectros de emissão da reação Tb :NABZ (1:4) no intervalo de 460 a 720 nm, registrados a temperatura ambiente, para $t = 0$ e $t = 60$ min	102
Figura B.2	Espectros de emissão da reação Eu :NABZ (1:4) no intervalo de 570 a 720 nm, registrados a temperatura ambiente, para $t = 0$ e $t = 60$ min. O espectro da reação após 1 hora foi multiplicado por um fator de cinco para melhor visualização	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Solventes e reagentes usados na síntese dos compostos	39
Tabela 4.1	Resultado das injeções dos padrões	52
Tabela 4.2	Tempos de meia-vida da diminuição de NABZ e aumento de BZA, na clivagem da NABZ para diferentes proporções de Eu^{3+}	55
Tabela 4.3	Tempos de meia-vida de aumento na concentração de bza e diminuição de NABZ, no processo de clivagem da NABZ em diferentes alcoóis	58
Tabela 4.4	Tempos de meia-vida de diminuição na concentração NABZ e aumento na concentração de BZA para os diferentes Ln^{3+}	61
Tabela 4.5	Parâmetros de intensidade das soluções etanólicas do perclorato de európio $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$, do sistema reacional no $t=60\text{min}$ e da mistura Eu^{3+} -bza em diferentes razões molares	73
Tabela A.1	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	83
Tabela A.2	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 0,5:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	84
Tabela A.3	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 0,1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	85
Tabela A.4	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para imida NABZ em etanol, na ausência do íon Ln^{3+} , analisada por CG	86
Tabela A.5	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em butanol, monitorada por cromatografia gasosa	86
Tabela A.6	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em pentanol, monitorada por cromatografia gasosa	87
Tabela A.7	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em hexanol, monitorada por cromatografia gasosa	88

Tabela A.8	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	89
Tabela A.9	Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa	90

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	18
1.1	INTRODUÇÃO	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo geral	19
1.2.2	Objetivos específicos	20
1.3	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	PROPRIEDADES GERAIS DOS ÍONS LANTANÍDEOS	22
2.2	LUMINESCÊNCIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS	24
2.3	ÍONS LANTANÍDEOS COMO CATALISADORES	27
2.4	PROPRIEDADES GERAIS DAS IMIDAS ACÍCLICAS: N-ACETILBENZAMIDA COMO LIGANTE	33
2.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
3	PARTE EXPERIMENTAL	39
3.1	SOLVENTES E REAGENTES	39
3.2	SÍNTESE DOS LIGANTES	40
3.2.1	Síntese da N-acetilbenzamida	40
3.2.2	Síntese da N-benzoil-N-(piridin-2-il)benzamida	40
3.3	SÍNTESE DOS SAIS DE LANTANÍDEOS	40
3.3.1	Percloratos de íons lantanídeos	40
3.3.2	Síntese do Perclorato de Tb³⁺	41
3.4	REAÇÃO DO PERCLORATO DE Ln ³⁺ COM A N-ACETILBENZAMIDA	41
3.5	MEDIDAS INSTRUMENTAIS	42
3.5.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – IV	42
3.5.2	Espectrometria de luminescência	43
3.5.3	Espectrometria de massa (GC-MS)	43
3.5.4	Cromatografia gasosa (CG)	44
3.5.5	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio	44
3.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	SÍNTESE DOS LIGANTES	46

4.2	MONITORAMENTO POR CROMATOGRAFIA GASOSA DA CLIVAGEM DA N-ACETILBENZAMIDA MEDIADA POR ÍONS LANTANÍDEOS	50
4.2.1	Preparação das curvas de calibração	50
4.2.2	Estudo da clivagem seletiva da N-acetilbenzamida mediada pelo íon Eu^{3+} ...	55
4.2.3	Estudo da dependência do solvente na clivagem da N-acetilbenzamida mediada pelo íon Eu^{3+}	58
4.2.4	Estudo da dependência da clivagem da N-acetilbenzamida com o tipo de íon Lantanídeo	60
4.2.5	Clivagem da N-acetilbenzamida mediada por outros íons metálicos	62
4.3	INVESTIGAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE CLIVAGEM DE IMIDAS CÍCLICAS MEDIADAS POR ÍONS LANTANÍDEOS: ENSAIO COM A FTALIMIDA	64
4.4	INVESTIGAÇÃO DA CLIVAGEM EM IMIDAS N-SUBSTITUÍDAS: ENSAIO COM A N-BENZOIL-N-(PIRIDIN-2-IL)BENZAMIDA	65
4.5	MONITORAMENTO DA REAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA	66
4.5.1	Monitoramento da reação de clivagem da NABZ catalisada pelo íon Eu^{3+} ...	66
4.5.2	Monitoramento da reação de clivagem da NABZ catalisada pelo íon Tb^{3+} ...	73
4.6	SOBRE A REGIOSELETIVIDADE NA CLIVAGEM DE IMIDAS ACÍCLICAS MEDIADAS POR ÍONS LANTANÍDEOS	76
4.7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	80
5.1	CONCLUSÕES	80
5.2	PERSPECTIVAS	81
	ANEXOS	82

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1.1 Introdução

1.2 Objetivos

1.3 Referências bibliográficas

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Os lantanídeos (Ln), também conhecidos como *terras raras*, apresentam características químicas e físicas peculiares que são atribuídas ao efeito de blindagem das subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ sobre a subcamada incompleta $4f$, sendo bastante distintas das apresentadas por outros íons metálicos. Uma consequência deste efeito é que a interação desses íons com átomos vizinhos tende a ser predominantemente iônica [1].

Os lantanídeos possuem uma forte tendência a coordenar-se com átomos de oxigênio e/ou nitrogênio como átomos doadores e, portanto, são classificados como ácidos duros. Assim, eles ligam-se fortemente a bases duras. Devido ao elevado raio iônico dos íons Ln^{3+} , eles exibem, em geral, um elevado número de coordenação, que pode variar de três a doze, sendo os números de coordenação entre sete e nove os mais comuns [2]. Nos últimos anos, os químicos orgânicos têm descoberto que, devido às suas propriedades químicas tão particulares, os íons lantanídeos podem atuar como excelentes ácidos de Lewis para aplicações em diversas reações [3-5].

Por outro lado, uma importante propriedade de alguns íons lantanídeos que não tem sido raramente explorada pelos químicos orgânicos é a capacidade que os mesmos possuem de apresentarem fotoluminescência quando coordenados a certos cromóforos orgânicos. Este processo, esquematizado na Figura 1.1 para o caso do íon Eu^{3+} , e que recebe a designação de “efeito antena”, é a base das aplicações que exploram a fotoluminescência dos íons lantanídeos em compostos de coordenação [6].

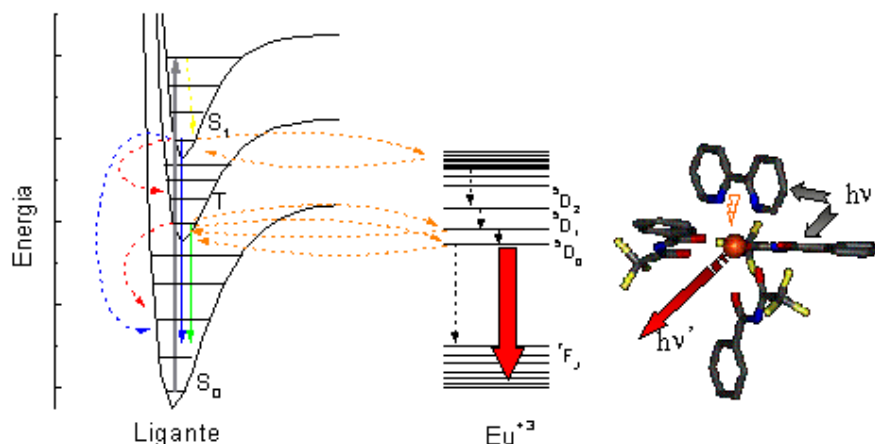


Figura 1.1 – Diagrama de níveis de energia ilustrando o “efeito antena” em um complexo luminescente do íon Eu^{3+} .

Visando ao estudo das propriedades espectroscópicas de complexos catiônicos de íons lantanídeos trivalentes com imidas acíclicas neutras, na tentativa de sintetizar complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NABZ})_4]^{3+}$, sendo NABZ a N-acetilbenzamida, descobriu-se que este ligante sofre decomposição ao interagir com íons Ln^{3+} . Ademais, conforme será discutida ao longo da presente dissertação, esta clivagem é regioseletiva e não usual, conforme esquematizado na figura abaixo.

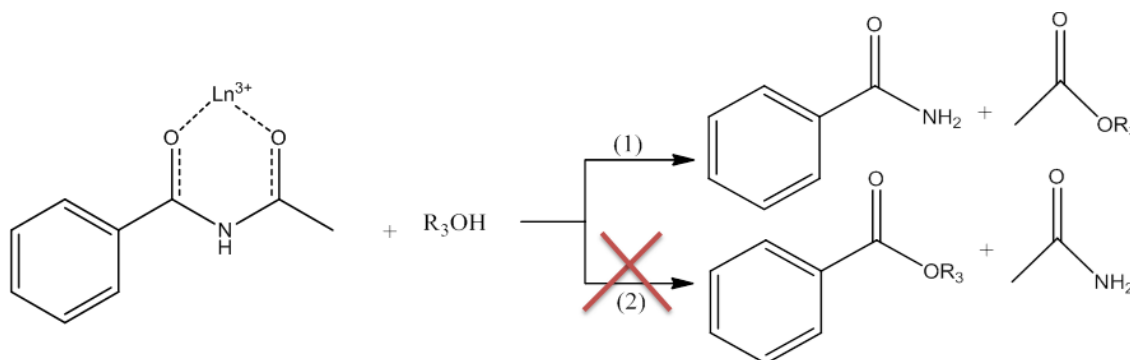


Figura 1.2 – Esquema da clivagem regioseletiva da N-acetilbenzamida

No presente trabalho, a reação descoberta da clivagem regioseletiva da N-acetilbenzamida foi sistematicamente investigada. Neste quadro, a partir de um fato inesperado, obteve-se resultados reprodutíveis que serviram para avaliação da ação catalítica dos íons lantanídeos em mais um tipo de reação, dentre outras já conhecidas em que os mesmos atuam como eficientes catalisadores em síntese orgânica. Ademais, tomando vantagem das propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos, estes foram utilizados também como sondas luminescentes no estudo da reação recém-descoberta.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo principal investigar a atuação de íons Ln^{3+} como catalisadores e sonda luminescente na clivagem seletiva da N-acetilbenzamida.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar a atividade catalítica dos íons Ln^{3+} na clivagem da NABZ;
- ✓ Analisar o efeito do solvente na reação da N-acetilbenzamida com o íon Eu^{3+} , em uma série de alcoóis;
- ✓ Avaliar a atuação de outros íons (Cu^{2+} e Ca^{2+}) na reação em estudo;
- ✓ Observar a contribuição do hidrogênio ácido na clivagem de imidas cíclicas e acíclicas, na presença do íon Eu^{3+} .

1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jones, C. J.; A Química dos Blocos d e f, Bookman: Porto Alegre, 2002.
- [2] de Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. M.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; Silva Jr, E. F.; Coord. Chem. Rev.; 196, 165 (2000).
- [3] Vale, J. A.; Faustino, W. M.; Menezes, P. H.; de Sá, G. F.; J. Braz. Chem. Soc., 17, N° 5, 829 (2006).
- [4] Camargo, M. A.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Fischer, F. L.; Terenzi, H.; Serra, O. A.; Santos, V. G.; Vaz, B. G., Eberlin, M. N.; Inorg. Chem., 49, 6013 (2010).
- [5] Suzuki, k.; Sugawa, M.; Kikukawa, Y.; Kamata, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N.; J. Inorg. Chem., 51, 6953 (2012).
- [6] Teotonio, E. E. S.; Silva Jr, F. A.; Pereira, D. K. S.; Santo, L. M.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H.; Moreno-Fuquen, R.; Kennedy, A. R.; Gilmore, D. Inorg. Chem Comm (2010).

Capítulo 2

Fundamentação teórica

**2.1 Propriedades gerais dos íons
lantanídeos**

**2.2 Luminescência dos íons
lantanídeos**

**2.3 Íons lantanídeos como
catalisadores**

**2.4 Propriedades gerais das
imidaz acíclicas: N-
acetilbenzamida como ligante**

2.5 Referências bibliográficas

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROPRIEDADES GERAIS DOS ÍONS LANTANÍDEOS

Segundo recomendações da IUPAC, os metais terras raras compreendem os elementos do lantânio ao lutécio, incluindo o escândio e o ítrio; já o termo “lantanídeos” é restrito aos elementos do cério ao lutécio [1]. A semelhança das propriedades químicas e físicas dos lantanídeos decorre da sua configuração eletrônica, sendo a separação destes metais bastante difícil. Alguns métodos para obtê-los são cristalização fracionada, precipitação e reações térmicas [2, 3].

Os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que os lantanídeos são altamente eletropositivos e seus compostos são essencialmente iônicos. Apesar dos lantanídeos formarem cátions trivalentes, alguns podem se apresentar nos estados de oxidação +2 ou +4, sendo estes últimos sempre menos estáveis que os trivalentes.

Pela definição de Pearson, os lantanídeos são ácidos duros coordenando-se preferencialmente com bases duras. Desta forma, ligantes com átomos de oxigênio e nitrogênio favorecem a formação de complexos.

Devido à natureza eletrostática da ligação, a química de coordenação dos íons lantanídeos trivalentes apresenta ausência de direcionalidade nas interações metal-ligante, fazendo com que os números de coordenação e a geometria de seus complexos sejam determinados pelo tamanho do íon central, pelas características dos ligantes, pela interação entre grupos doadores e moléculas de solvente [4]. Neste sentido, os números de coordenação dos íons Ln^{3+} podem variar de seis até doze, sendo os números oito e nove os mais comuns. É importante ressaltar que outros números de coordenação podem ser também encontrados, porém são mais raros.

Os átomos neutros derivam da configuração do gás nobre xenônio (Xe), seguida do preenchimento gradativo da subcamada 4f com o aumento da carga nuclear, conduzindo ao decréscimo do raio atômico dos elementos, do mais leve, Ce, ao mais pesado, Lu. Este efeito é denominado de contração lantanídica, que ocorre devido à blindagem imperfeita de um elétron 4f sobre os outros [2, 4].

Uma importante característica dos orbitais 4f é que eles estão mais próximos do núcleo do que os orbitais 5s e 5p, que são menos energéticos. Isto pode ser observado por meio da densidade de probabilidade radial (Figura 2.1). Neste sentido, a penetração dos

elétrons nas camadas 5s e 5p na região mais interna do átomo é maior do que a de um elétron 4f. Deste modo, os elétrons 5s e 5p são menos blindados do que os elétrons 4f [2].

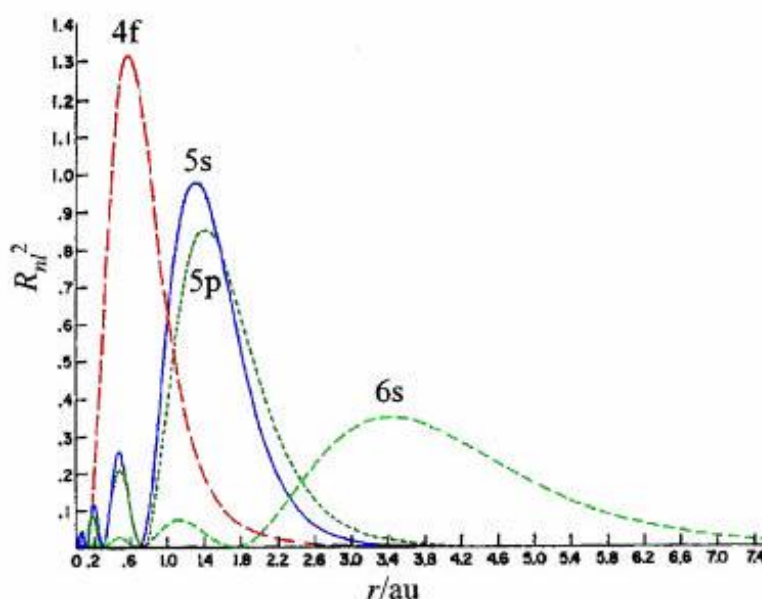


Figura 2.1 – Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5p e 6s do Gd [5].

Os íons lantanídeos trivalentes apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n$, com n variando de 1 a 14. Como pode ser observado na Figura 2.1, o efeito de penetração faz com que os elétrons presentes na subcamada 4f sejam blindados de interações efetivas com um campo ligante pelas subcamadas mais externas totalmente preenchidas $5s^2 5p^6$. Consequentemente, a ligação química dos íons lantanídeos com os ligantes é predominantemente iônica e as propriedades eletrônicas dos íons Ln^{3+} são pouco afetadas pelo ambiente químico. Por exemplo, os espectros de absorção e emissão dos compostos de íons lantanídeos são caracterizados por bandas estreitas, oriundas das transições intraconfiguracionais- $4f^n$. Esse comportamento é diferente daquele observado nos espectros de compostos de metais de transição, em que os espectros apresentam bandas alargadas [2]. Portanto, ao contrário dos metais de transição, os íons lantanídeos trivalentes nos compostos preservam suas propriedades atômicas [1].

Os níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes quando se encontram em um ambiente de simetria esférica (íon livre) são representados por $^{2S+1}L_J$, onde $(2S+1)$ é a multiplicidade de spin, L é o número quântico de momento angular orbital e J é o número quântico de momento angular total. Estes níveis de energia possuem um hamiltoniano (H_{IL}) representado como sendo a soma de três parcelas, referentes ao campo central (H_0), a repulsão intereletrônica (H_C) e a interação spin-órbita (H_{SO}), como representado na Equação 2.1 [6].

$$H_{IL} = H_O + H_C + H_{SO} \quad (2.1)$$

Quando o íon Ln^{3+} está em um ambiente químico, a próxima interação que deve ser considerada é a do campo ligante. Portanto, o hamiltoniano deve ser escrito como na Equação 2.2:

$$H = H_{IL} + H_{CL} \quad (2.2)$$

H_{IL} é dado pela Equação (1) e H_{CL} é a interação entre os elétrons do íon central e o campo ligante. Esta nova interação resulta na mistura de configurações de paridades opostas, permitindo algumas transições antes proibidas, bem como a quebra na degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$, alterando os níveis de energia do íon livre (Figura 2.2).

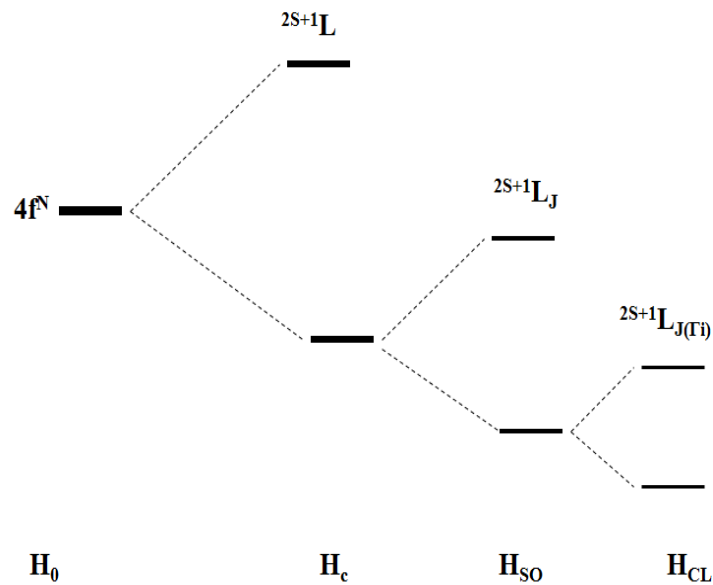


Figura 2.2 – Representação esquemática da quebra na degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ dos íons Ln^{3+} pela interação com o campo ligante (G_i = representação irredutível do grupo).

2.2 LUMINESCÊNCIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS

A luminescência trata-se da emissão de luz resultante de um processo de excitação eletrônica. E de acordo com o tipo de energia de excitação (energia absorvida) para a formação do estado excitado, tem-se diferentes processos de luminescência. Neste trabalho, o processo de luminescência enfatizado será o da fotoluminescência, que consiste na absorção de fótons com posterior excitação eletrônica, seguida de uma relaxação para o estado fundamental com emissão de fótons [7].

Frequentemente, a fotoluminescência recebe denominações específicas (fluorescência e fosforescência) que dependem das transições realizadas pelos materiais luminescentes. A fluorescência é o decaimento radiativo de um estado excitado de mesma multiplicidade que a do estado fundamental. Como a transição é permitida por spin, os tempos de vida dos estados excitados são curtos, da ordem de nanossegundos. A fosforescência é o decaimento radiativo de um estado de multiplicidade diferente do estado fundamental, este é um processo proibido por spin e, conseqüentemente, considerado mais lento que a fluorescência [7].

As transições intraconfiguracionais- $4f^n$ dos íons lantanídeos livres, nas quais estão envolvidos os orbitais parcialmente preenchidos $4f$, são proibidas de acordo com a regra de seleção de Laporte. Segundo esta regra, em uma molécula ou íon centrossimétrico, somente transições acompanhadas por mudanças de paridade são permitidas por dipolo elétrico. No entanto, quando a simetria é diminuída pela presença do ambiente químico, as transições tornam-se permitidas, podendo-se observar luminescência dos íons lantanídeos [6].

Contudo, as misturas intraconfiguracionais, efeitos de acoplamento spin-órbita, populações ativadas termicamente, dentre outros efeitos, faz com que as emissões f-f sejam intensas [6, 8]. Nos complexos de lantanídeos, o espectro de absorção na região UV-Vis consiste de bandas largas e intensas devido às transições localizadas nos ligantes, e o espectro de emissão é caracterizado por apresentar bandas estreitas devido às transições f-f. No entanto, a variação do ambiente químico do íon causa desdobramentos dos níveis de energia e nas intensidades relativas das bandas.

É possível excitar os íons Ln^{3+} diretamente, mas devido a seus baixos coeficientes de absorvidade e às estreitas bandas de absorção f-f, é necessária uma fonte de radiação intensa como, por exemplo, lasers. Um mecanismo de excitação mais facilmente disponível é coordenar ao íon lantanídeo moléculas orgânicas que absorvam fortemente na região do ultravioleta e tenham a propriedade de transferir energia eficientemente para o íon. Este processo de excitação indireta é denominado de *efeito antena*.

O *efeito antena* ocorre quando o ligante orgânico absorve radiação e há transição eletrônica do seu estado singleto fundamental para um estado singleto excitado. A partir deste, o ligante decai para o estado tripleto excitado de menor energia (cruzamento intersistema), ocorrendo transferência de energia para o nível emissor do íon metálico, levando à luminescência [8, 9]. É importante destacar que a eficiência da transferência de energia

ligante-metal depende da posição energética relativa do estado tripleto dos ligantes orgânicos, como ilustrado na [Figura 2.3 \[8\]](#). Neste caso, quatro situações distintas podem ser observadas:

- i) O estado tripleto (T_1) do ligante está localizado abaixo do nível emissor do íon Ln^{3+} (E_m). Desta forma, não ocorre transferência de energia intramolecular ligante-metal;
- ii) O estado tripleto (T_2) do ligante possui energia muito próxima ao nível emissor do íon Ln^{3+} (E_m). Neste caso, ocorre um balanço competitivo entre a doação não-radiativa e o processo de retrotransferência de energia do íon lantanídeo para o ligante ($T \leftrightarrow E_m$), o que torna baixa a intensidade de luminescência;
- iii) O estado tripleto (T_3) do ligante encontra-se acima do nível emissor do íon lantanídeo, sendo esta uma ótima posição para uma eficiente transferência de energia e uma minimização no processo de retrotransferência;
- iv) O estado tripleto do ligante (T_4) tem energia muito acima do nível emissor do íon lantanídeo, não ocorrendo transferência de energia eficiente.

Destes mecanismos, o (iii) é a forma de maior probabilidade de transferência de energia intramolecular ligante-metal, em compostos de coordenação de íons lantanídeos.

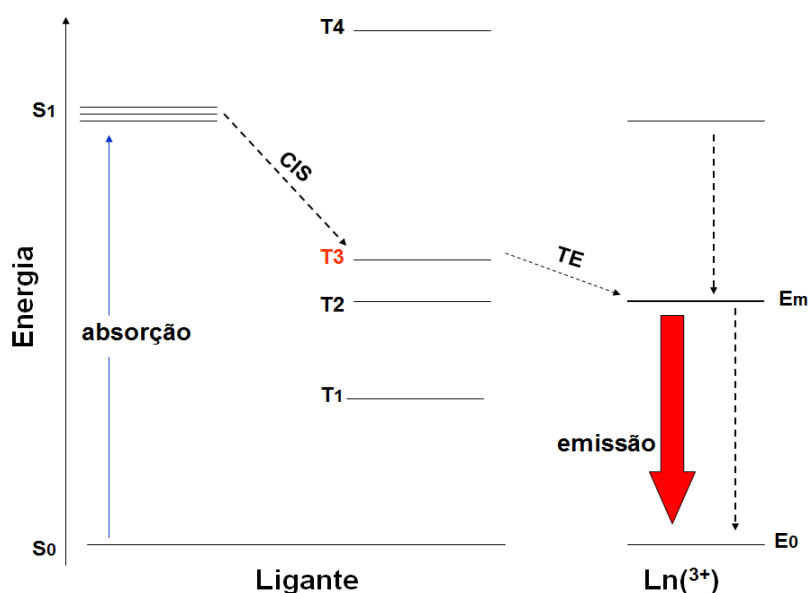


Figura 2.3 – Representação esquemática das possíveis formas de transferência de energia intramolecular em complexos de Ln^{3+} (S_0 – estado singlete fundamental; S_1 – estado singlete excitado; T – estados tripleto excitados; CIS – cruzamento intersistema; TE – transferência de energia; E_m – nível emissor do íon Ln^{3+} ; E_0 – nível fundamental do íon Ln^{3+}).

Há também vários canais não radiativos que geralmente suprimem a luminescência. O solvente pode contribuir bastante para esta supressão quando seus modos vibracionais forem de alta frequência, como é o caso dos estiramentos envolvendo grupos O – H de moléculas de água [12].

Em particular, os compostos contendo o íon Eu^{3+} são os mais estudados, por apresentarem alta luminescência na região do vermelho. Além disso, a partir de seus espectros de emissão podem-se obter informações sobre os desdobramentos do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor. Estes espectros apresentam principalmente, bandas características das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ apresentam intensidades muito baixas e dificilmente são observadas nos espectros. O desdobramento associado a cada transição depende da simetria ao redor do íon Ln^{3+} e pode ser determinada usando a teoria de grupo [5].

A grande contribuição para explicar as transições f-f foi dada há 50 anos por Judd e Ofelt, em 1962. Estes autores, em trabalhos independentes, utilizando os métodos da álgebra de Racah, elaboraram um procedimento teórico que permitiu os cálculos das intensidades destas transições. A ideia fundamental consistiu em considerar a mistura entre configurações de paridades opostas, utilizando o potencial elétrico produzido pelos íons vizinhos como uma parte perturbadora do hamiltoniano do íon livre [5].

A partir destes estudos a química dos lantanídeos evoluiu rapidamente, despertando a atenção de grupos de pesquisas das mais diversas áreas, tais como: química de coordenação, compostos organometálicos, compostos luminescentes, química do estado sólido, química analítica e na medicina [10]. Desta forma, expandiram-se suas aplicações, como, por exemplo, na fabricação de laser, em reações de catálise e como materiais luminescentes. Os lantanídeos também são muito estudados em sistemas biológicos, devido às suas propriedades espectroscópicas e magnéticas, sendo utilizados como traçadores biológicos e agentes de contraste em RMN (ressonância magnética nuclear) [9, 12]. O foco deste trabalho é o uso de íons Ln^{3+} como catalisadores e sondas luminescentes.

2.3 ÍONS LANTANÍDEOS COMO CATALISADORES

Durante os últimos anos os lantanídeos têm encontrado um papel cada vez maior na síntese orgânica e isto tem sido reconhecido pelo grande número de artigos publicados que

citam os vários aspectos da química orgânica sintética mediada por estes metais. Diante disto, os lantanídeos já se tornaram uma verdadeira ferramenta para o químico orgânico.

Quando comparados com os metais de transição, os íons lantanídeos apresentam algumas vantagens sobre os primeiros na eficiência catalítica, principalmente devido ao efeito de carga, a grande esfera de coordenação combinada com a baixa direcionalidade de ligação, típico de complexos de lantanídeos, permitindo um elevado número de coordenação e uma geometria de coordenação flexível [13].

Além disso, a diminuição progressiva do raio iônico percorrendo sobre a série dos lantanídeos permite um ajuste na atividade e seletividade dos reagentes e catalisadores. Com isso, a reatividade pode ser controlada pela escolha apropriada do íon lantanídeo. Desta forma, a acidez de Lewis aumenta dentro da série dos lantanídeos de acordo com a diminuição do raio iônico.

A diminuição do raio iônico deveria ser expressa como um aumento da relação carga-raio, Z/r . Quanto maior este raio, mais forte a acidez de Lewis do cátion, a medida que se torna mais polarizado. Contudo, uma análise de espectrometria de massa realizada por Tsuruta e colaboradores [14], apresentou que a acidez de Lewis do Yb^{3+} é maior do que a do Lu^{3+} , embora o raio iônico do lutécio seja menor. Isto se deve a subcamada $4f^{13}$ do itérbio, que apresenta uma tendência em se tornar completa, sendo o íon Yb^{3+} mais elétron-atrativo que o íon Lu^{3+} .

Como o estado trivalente é o mais comum estado de oxidação para os lantanídeos, estes são frequentemente utilizados em sínteses orgânicas. Além disso, vários complexos trivalentes de lantanídeos são conhecidos como catalisadores ácidos de Lewis, e em muitos casos a reação é verdadeiramente catalisada de acordo com a quantidade de lantanídeo utilizado. Estes compostos são eficientes catalisadores em uma série de reações orgânicas, incluindo reações de Diels-Alder; condensação aldólica; polimerização de olefinas; bromação de compostos aromáticos; hidrólise de ligações fosfodiéster, incluindo as cadeias de DNA e RNA; e a acilação direta de alcoóis, que pode ser conseguida usando ácido acético e uma quantidade catalítica de $\text{Ln}(\text{OTf})_3$, dentre outras aplicações [13-21].

Além disto, ainda podemos citar outras aplicações dos lantanídeos como catalisadores, como, por exemplo, o cério que é um importante componente na tecnologia da catálise de três vias usada no controle da poluição atmosférica a partir da combustão interna de motores. A adição de cério ajuda na oxidação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono durante o ciclo de ar e combustível. Haletos de lantanídeos (em particular NdCl_3) são

catalisadores muito ativos na polimerização de dienos. Os produtos são polímeros com melhor elasticidade e propriedades termoplásticas. O processo de polimerização é altamente eficiente; por exemplo, 60.000 mols de butadieno são polimerizados por um átomo de lantanídeo. Óxido de samário dopado com haletos de metais alcalinos é um eficiente catalisador na produção de etileno [13].

A literatura apresenta um número significativo de trabalhos envolvendo íons Ln^{3+} como catalisadores:

- a) Collin, J. et al., 2003: o complexo $[(R)\text{-}1,1'\text{-}2,2'\text{-Naftoxi}]\text{LnI}(\text{THF})_2$ (Ln: Yb, Sm, La) (Figura 2.4) tem sido preparado e caracterizado pela reação do sal bispotássio de (R)-binaftol com triiodetos de lantanídeos. Eles são catalisadores ativos nas reações de Diels-Alder. O iodo de lantânio produz um excesso enantiomérico ligeiramente maior do que os complexos com Yb e Sm [15].

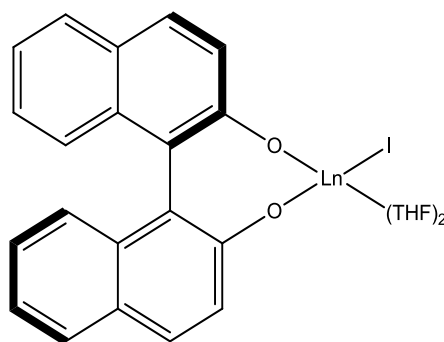


Figura 2.4 – Representação do complexo $[(R)\text{-}1,1'\text{-}2,2'\text{-Naftoxi}]\text{LnI}(\text{THF})_2$ (Ln: Yb, Sm, La).

- b) Vale, J. A. et al., 2006: complexos ditiocarbamato de lantanídeos (Figura 2.5) foram utilizados para promover a cianossililação de aldeídos para obter as correspondentes cianidrinhas, com bons rendimentos e curto tempo de reação a temperatura ambiente. Este trabalho apresentou a eficácia na utilização de complexos de lantanídeos como ácidos de Lewis na adição de TMSCN para diferentes aldeídos [16].

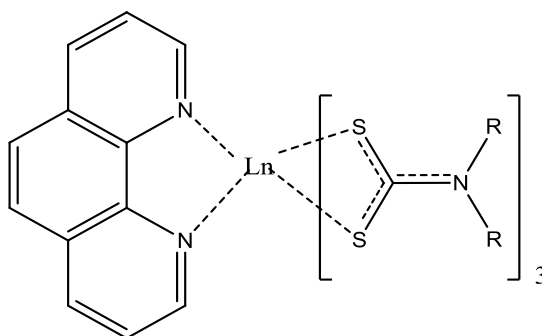


Figura 2.5 – Complexo de ditiocarbamato de lantanídeos.

- c) Sato, S. et al., 2007: A fase de vapor da desidratação catalítica de 1,3-butanodiol foi investigada em óxidos de terras raras. Na reação de 1,3-butanodiol em 325°C, a desidratação em álcoois insaturados e a decomposição em 2-propanol, propanona, metanol, etanol ocorreram simultaneamente. Óxidos de terras raras, em especial, os La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 e Sm_2O_3 provocaram a decomposição catalítica de 1,3-butanodiol em 2-propanol, propanona, metanol e etanol, enquanto que CeO_2 , Sc_2O_3 e Tm_2O_3 provocaram a formação catalisada de álcoois insaturados, tais como 3-buten-2-ol e trans-2-buten-1-ol [17].
- d) Camargo, M. A. et al., 2010: dois complexos de Ln^{3+} , com $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$ e Eu^{3+} , apresentaram comportamento similar em relação a hidrólise do substrato 2,4-bis(dinitrofenil)fosfato (BDNPP) (Figura 2.6), sendo possível monitorar as duas etapas separadamente, graças as propriedades luminescentes destes íons, com uma possível aplicação como marcadores luminescentes. Estes complexos apresentaram fatores catalíticos na ordem de milhões e os dados sugerem que a espécie binuclear é mais ativa na catálise. Além disso, tais complexos também foram capazes de clivar hidroliticamente o DNA plasmidial, apresentando regioespecificidade na ligação com o mesmo, indicando suas potenciais ações

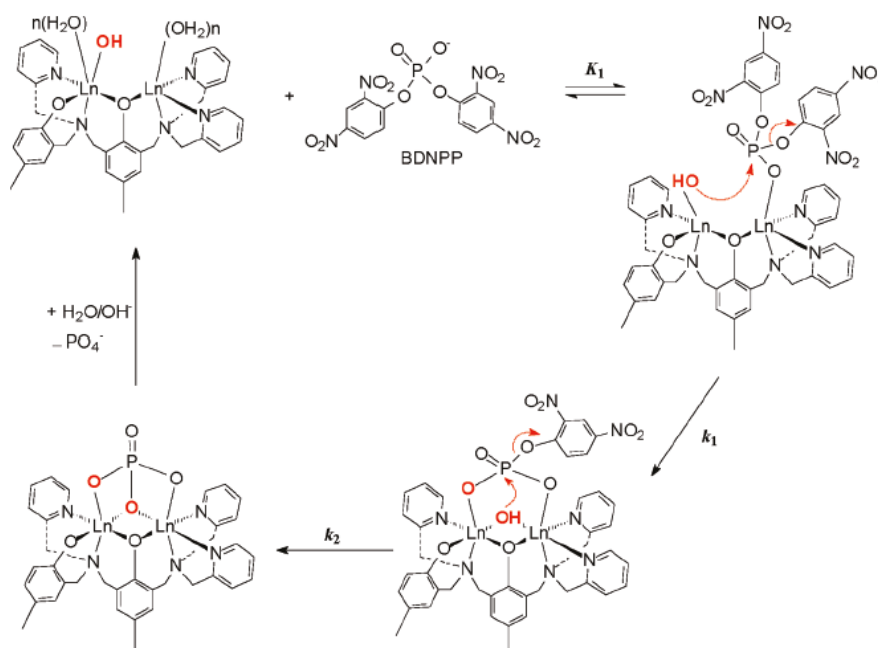


Figura 2.6 – Esquema da ação dos complexos de Ln^{3+} (Tb^{3+} e Eu^{3+}) na hidrólise do BDNPP [18].

e) Simões, A. L. C. et al., 2011: Os catalisadores de lantanídeos são muito eficientes na polimerização estereoespecífica de dienos, principalmente aqueles à base de neodímio. No trabalho citado foi apresentado o estudo da polimerização do 2-metil-1,3-butadieno com catalisadores à base de neodímio, utilizados comercialmente na polimerização do 1,3-butadieno. Foi estudado o efeito da temperatura, do tipo de alquilalumínio e da concentração de catalisador. As reações foram realizadas em reator de aço inox sob atmosfera inerte, usando como solvente o hexano e uma concentração de 2-metil-1,3-butadieno de 12% [19].

Recentemente, Zhu e colaboradores [20] desenvolveram novos complexos de lantanídeos amido $[\mu\{-\{\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-3-(CyNHCH}_2\text{)-Ind}\}_2\text{Li}\}\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$ (Cy = ciclohexil; Ind = indolil; Ln = Sm (1), Eu (2), Dy (3), Yb (4)), tendo o lítio amido coordenado como ponte. Ligantes bis(indolil) foram sintetizados e isolados com bons rendimentos. Estes complexos foram sintetizados a partir da interação de $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ com 2 equivalentes de 3-(CyNHCH₂)-C₈H₅NH em tolueno. E o tratamento do complexo $[\mu\{-\{\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-3-(CyNHCH}_2\text{)-Ind}\}_2\text{Li}\}\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$ com THF obteve-se novos complexos de lantanídeos amido $[\mu\{-\{\eta^1:\eta^1\text{-3-(CyNHCH}_2\text{)-Ind}\}_2\text{Li}(\text{THF})\}\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$ (Ln = Eu (5), Dy (6), Yb (7)), que podem ser transformados nos complexos 2, 3 e 4 por refluxo dos complexos correspondentes em tolueno. Assim, duas séries de amidas de metais de terras raras podem ser facilmente convertidas por uma simples alteração do solvente nas reações. Estes novos complexos de lantanídeos foram sintetizados para exibirem excelente atividade catalítica na hidrofosforilação de aldeídos e aldiminas. Os resultados indicaram que estes complexos apresentaram uma elevada atividade catalítica para a formação da ligação C-P, até mesmo na presença de uma baixa percentagem do catalisador (Figura 2.7).

Outro estudo recente do uso de compostos de lantanídeos como catalisadores foi apresentado por Suzuki e colaboradores [21], no qual foi sintetizado um polioxometalato (POM) contendo metais terras raras (TR = Y³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺), como representado na Figura 2.8. Esta síntese foi promovida pela reação de TBA₄H₄[γ-SiW₁₀O₃₆] (TBA = tetra-n-butilamônio) com TR(acac)₃ (acac = acetilacetato). O novo composto TBA₆TR-POM consiste de duas unidades silicotungstato pilarizadas com cátions de terras raras. Nesta estrutura, o oxigênio nucleofílico enriquecido pela superfície de POMs carregada negativamente funciona como base de Lewis, enquanto que o metal TR que foi incorporado naquela age como ácido de Lewis. Neste contexto, a cianossililação de compostos

carbonílicos com TMSCN foi eficientemente promovida na presença de POMs contendo metal TR. Entre os catalisadores POM examinados, o POM contendo neodímio (TBA₈Nd-POM) apresentou uma notável atividade catalítica na cianossililação de várias cetonas e aldeídos, resultando na correspondente cianidrina trimetilsilil.

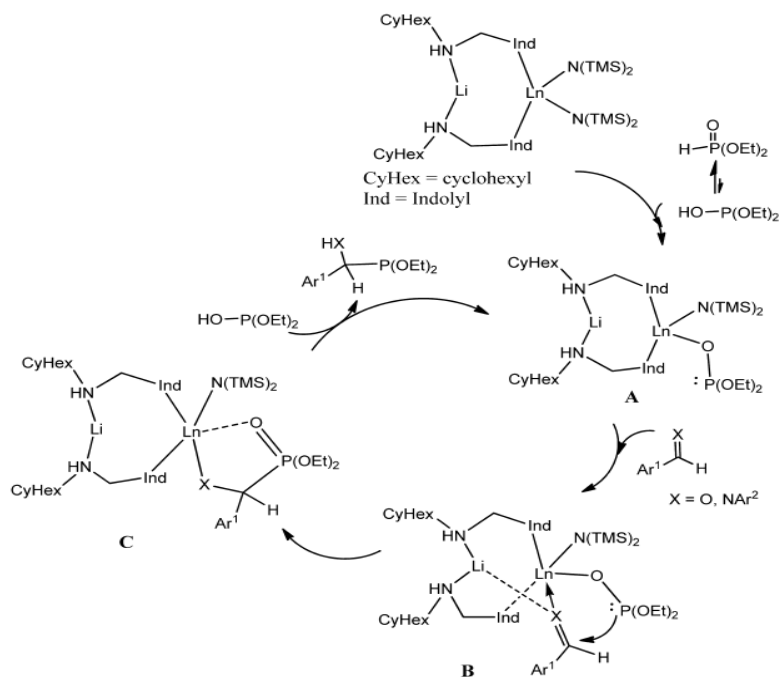


Figura 2.7 – Mecanismo proposto para hidrofosforilação de aldeídos ou aldiminas, catalisada pelos complexos de lantanídeos sintetizados por Zhu e colaboradores [20].

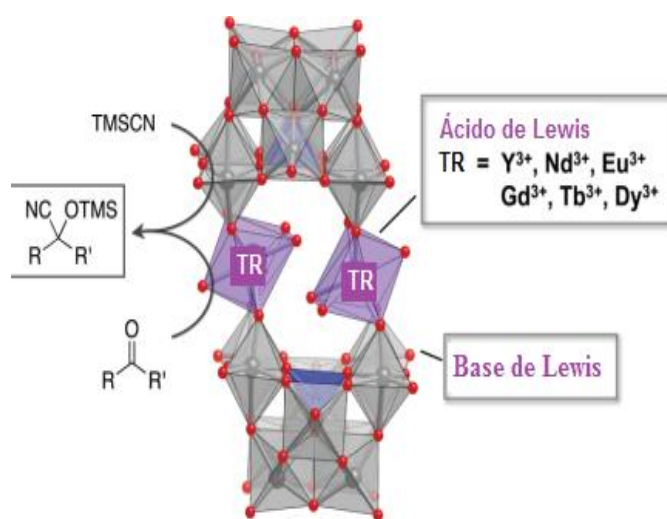


Figura 2.8 – Representação do novo composto TBA₆TR-POM [21].

2.4 PROPRIEDADES GERAIS DAS IMIDAS ACÍCLICAS: N-ACETILBENZAMIDA COMO LIGANTE

As imidas acíclicas constituem um grupo funcional caracterizado por duas carbonilas ligadas ao mesmo nitrogênio (Figura 2.9). A habilidade de coordenação destas imidas tem sido demonstrada nos complexos formados com metais de transição [22] e lantanídeos [23, 24]. Nestes últimos, os ânions destas imidas constituem eficientes antenas para o processo de transferência de energia.

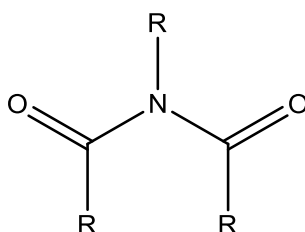


Figura 2.9 – Forma geral de uma imida.

Nas imidas acíclicas, existe a possibilidade de formação de três conformações planas (Figura 2.10), cis-cis, cis-trans e trans-trans, diferenciadas pela posição do grupo carbonila em relação à ligação central N–H [24, 25]. São elas:

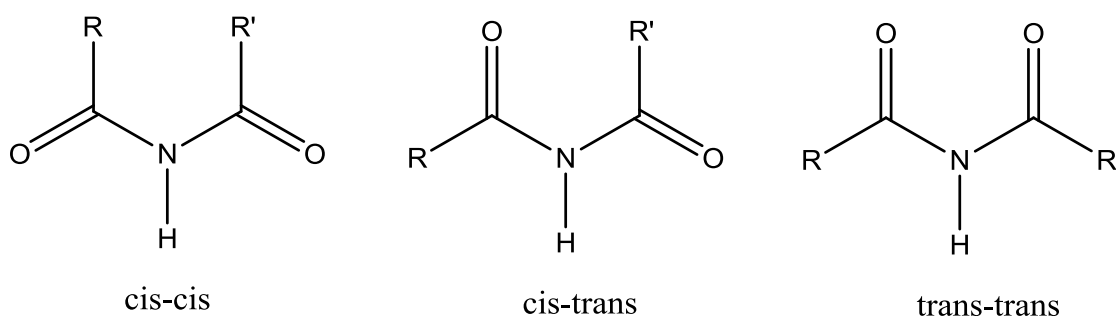


Figura 2.10 – Rotâmeros de imida acíclica.

A conformação cis-cis tem a mais alta energia devido a efeitos estéricos entre os grupos R e R'. Esta conformação não tem sido observada em solução ou no estado sólido por quaisquer imidas acíclicas conhecidas [25]. No entanto é encontrada apenas em imidas cíclicas, tais como succinimida e ftalimida [22]. Por outro lado, a conformação cis-trans é a mais estável, sendo observada em solução na maioria das imidas acíclicas. A conformação trans-trans é desestabilizada para conformação cis-trans por repulsão eletrostática entre os dois grupos carbonila da imida, sendo frequentemente observada no estado sólido.

O isomerismo rotacional das imidas acíclicas foi estudado inicialmente com a diacetamida. Através destes estudos, concluiu-se que a conformação cis-trans é a mais comum

no estado cristalino e que ocorre também em soluções concentradas quando o solvente é apolar, enquanto que a trans-trans, de simetria mais alta, é instável na forma cristalina, a temperatura ambiente [22]. Quando complexada com moléculas orgânicas, a conformação cis-trans não é permitida.

Outros exemplos de imidas acíclicas simples são as N-acetilbenzamida, N-propionilbenzamida e N-butilbenzamida que geralmente se cristalizam na conformação cis-trans. Estas imidas são assimétricas e apresentam duas conformações possíveis, nas quais apenas uma é encontrada na estrutura cristalina.

A N-propionilbenzamida e N-butilbenzamida cristalizam-se na forma cis-trans com o grupo fenil *syn* ao hidrogênio da ligação central N-H. Esta conformação também está presente em seus complexos. Já a N-acetilbenzamida é uma exceção, pois cristaliza-se predominantemente na forma trans-trans [25]. Esta imida é o foco deste trabalho e a conformação trans-trans será a admitida para a complexação com os íons lantanídeos.

São conhecidos vários métodos de preparação das imidas acíclicas. Um dos mais utilizados é a reação entre uma amida e o correspondente derivado ácido, levando à formação, por um lado, da imida e o ácido, e para o outro, da nitrila e o ácido [26, 27]. Por esta razão, a síntese de imidas acíclicas não é de fácil obtenção, e geralmente apresentam baixo rendimento.

Estas reações são reversíveis, em um equilíbrio de três vias, sendo alcançado em aproximadamente 200°C (Figura 2.11). Com a O-acilação da amida pelo derivado ácido obtém-se a formação do cátion isoimidinocarboxilato (equilíbrio C). Este pode sofrer decomposição ou um rearranjo para formação da imida (equilíbrio D). Este último processo só ocorre na presença de um catalisador [26].

Hurd e Prapas [26] citam algumas de reações de preparação de imidas acíclicas. Por exemplo, quando uma mistura de benzamida e anidrido acético é aquecida, por 3 minutos na presença de ácido sulfúrico concentrado, um rendimento de 61% de N-acetilbenzamida pode ser obtido.

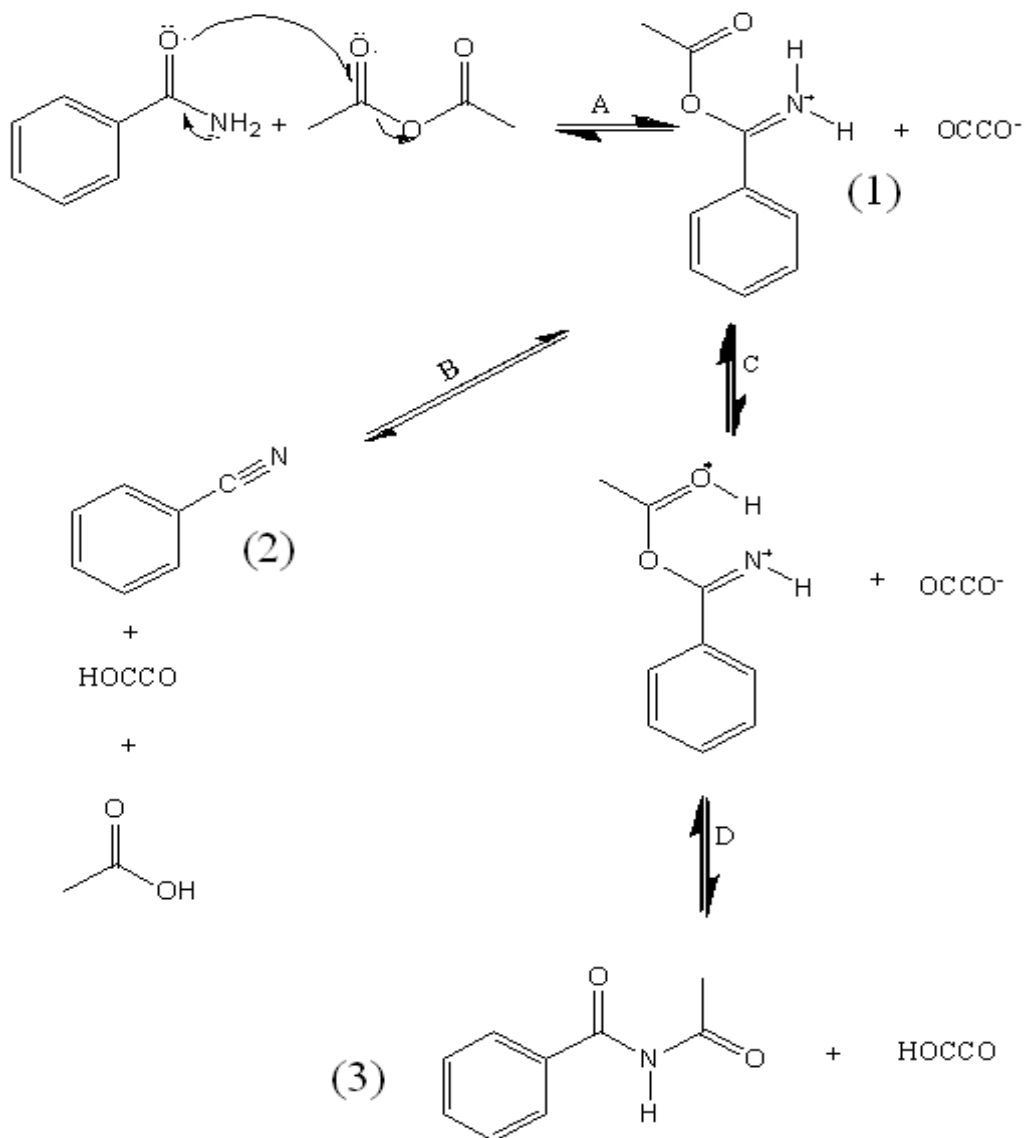


Figura 2.11 – Esquema dos principais equilíbrios envolvidos na reação de acilação da benzamida (1 – cátion isoimidinocarboxilato, 2 – nitrila, 3 – NABZ) [26, 27].

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] “Comission on Nomenclature of Inorganic Chemistry”, J. Am. Chem Soc, 82, 5523 (1960).
- [2] Jones, C. J.; A Química dos Blocos d e f, Bookman: Porto Alegre, 2002.
- [3] Abrão, A. Química e Tecnologia das terras raras. Rio de janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- [4] Bünzli, J. C. G.; André, N.; Elhabisi, M.; Muller, G.; Piguet, C., J. Alloys Comp., 303-304, 666 (2000).
- [5] Teotonio, E.E.S. “Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de

lantanídeos com ligantes amidas” Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, (2004).

- [6] Malta, O. L. Química Nova, São Paulo, v. 26, n. 6, 889 (2003).
- [7] Lakowicz, J. R., “Principles of Fluorescence Spectroscopy”: Springer (2006).
- [8] Teotonio, E. E. S.; Silva Jr, F. A.; Pereira, D. K. S.; Santo, L. M.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H.; Moreno-Fuquen, R.; Kennedy, A. R.; Gilmore, D. Inorg. Chem Comm (2010).
- [9] Parker, D.; Coord. Chem. Rev.; 205, 109, (2000).
- [10] Martins, T. S.; Isolani, P. C., Quím. Nova, vol. 28. n. 1, 11 (2005).
- [11] Caravan, P.; Ellison, J. J.; McMurry, T. J.; Lauffer, R. B.; Chem. Rev., 99, 2293 (1999).
- [12] Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W.; Coord. Chem. Rev., 184, 157, (1999).
- [13] Sastri, V. S.; Bünzli, J. C.; Rao, V. R.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J. R.; “Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes”: Elsevier (2003).
- [14] Tsuruta, H.; Yamaguchi, K.; Imamoto, T.; Tetrahedron, 59, 10419 (2003).
- [15] Collin, J.; Carrée, F.; Giuseppone, N.; Santos, I.; J. Mol. Catalysis A: Chemical, 200, 185 (2003).
- [16] Vale, J. A.; Faustino, W. M.; Menezes, P. H.; de Sá, G. F.; J. Braz. Chem. Soc., 17, Nº 5, 829 (2006).
- [17] Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Igarashi, A.; Inoue, H.; Appl. Catal. A, 328, 109 (2007).
- [18] Camargo, M. A.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Fischer, F. L.; Terenzi, H.; Serra, O. A.; Santos, V. G.; Vaz, B. G., Eberlin, M. N.; Inorg. Chem., 49, 6013 (2010).
- [19] Simões, A. L. C.; Pires, N. M. T.; Dolinsky, M. de C. B.; Dias, M. A. P.; Polímeros, vol. 21, Nº 1, 19 (2011).
- [20] Zhu, X.; Wang, S.; Zhou, S.; Wei, Y.; Zhang, L.; Wang, F.; Feng, Z.; Guo, L.; Mu, X.; Inorg. Chem., 51, 7134 (2012).
- [21] Suzuki, k.; Sugawa, M.; Kikukawa, Y.; Kamata, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N.; J. Inorg. Chem., 51, 6953 (2012).
- [22] Charles S. Kraihanzel; Stanley C. Grenda, Inorg. Chem., 4, 1037 (1965).
- [23] Y. Gushikem, C. Airoidi; O. L. Alves; J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1159 (1973).
- [24] Alves, O. L.; Gushikem, Y.; Airoidi, C.; J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1079 (1974).
- [25] Etter, M. C.; Reutzel, S. M.; J. Am. Chem. Soc., 113, 2586 (1991).
- [26] Hurd, C. D.; Pradas, A. G.; J. Org. Chem, 24, 388 (1959).

[27] Faustino, W. M.; “Desing de Compostos de Coordenação com íons Lantanídeos: Conversores Moleculares de Luz.” Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química Fundamental da UFPE, (2001).

Capítulo 3

Parte experimental

3.1 Solventes e reagentes

3.2 Síntese dos ligantes

3.3 Síntese dos sais de Ln^{3+}

3.4 Reação $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$

3.5 Medidas instrumentais

3.6 Referências bibliográficas

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SOLVENTES E REAGENTES

Os reagentes e solventes foram utilizados na sua forma comercial sem nenhum tratamento prévio, exceto o cloreto de benzoíla que foi destilado para purificação. Na [Tabela 3.1](#) encontra-se a relação das substâncias empregadas neste trabalho com suas respectivas procedências.

Tabela 3.1 – Solventes e reagentes usados na síntese dos compostos.

Substância	Procedência
2-aminopiridina	Janssen Chimica
Acetato de etila	Cinética
Acetona (P.A.)	Dinâmica
Ácido perclórico concentrado	Cinética
Ácido sulfúrico concentrado	Synth
Álcool etílico P.A. 95%	Dinâmica/cinética
Anidrido acético	Dinâmica
Benzamida	Vetec
Butanol	Sigma-Aldrich
Cloreto de benzoíla	Janssen Chimica
Cloreto de cálcio	Vetec
Cloreto de cobre (II) dihidratado	Vetec
Ftalimida	Aldrich
Hexanol	Sigma-Aldrich
Octanol	Vetec
Pentanol	Sigma-Aldrich
Peróxido de hidrogênio	Cinética
Piridina	Dinâmica

3.2 SÍNTESE DOS LIGANTES

3.2.1 Síntese da N-acetilbenzamida (NABZ)

Em um béquer de 250 mL, fundiram-se 10,0304 g de benzamida. Em seguida, foram adicionados 10 mL de anidrido acético. Esta reação foi catalisada por ácido sulfúrico concentrado (5 gotas) e aquecida em torno de 135-140 °C por 3 minutos [1], sob leve agitação. A mistura resultante, ainda quente, foi adicionada a um béquer contendo 50 mL de água deionizada gelada e colocada na geladeira por aproximadamente 20 minutos. O precipitado branco foi filtrado à pressão reduzida e lavado com etanol gelado (5,4164 g, 54%).

3.2.2 Síntese da N-benzoil-N-(piridin-2-il)benzamida (NB2PB)

A obtenção da NB2PB foi realizada de acordo com a rota de síntese das Reações de Schotten-Bauman, que consiste no uso de cloreto ácido com álcool ou aminas, na presença de base, para obtenção de amidas e ésteres [2].

Em um balão de reação adicionou-se 2-aminopiridina (5,5164 g) dissolvida em clorofórmio e acrescentou-se piridina (1,4 mL) e logo em seguida colocou-se cloreto de benzoíla (~ 8,5 mL), em banho de gelo, sob agitação, por aproximadamente 30 minutos. A mistura resultante foi lavada algumas vezes com uma solução diluída de Na_2CO_3 e a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio, filtrada e rotoevaporada. O precipitado resultante foi lavado com álcool etílico para retirada do ácido benzoico que porventura tenha se formado e recristalizado com etanol quente, dando origem a um sólido branco na forma de agulhas (9,484 g, 94,84%).

3.3 SÍNTESE DOS SAIS DE Ln^{3+}

3.3.1 Percloratos de íons lantanídeos

As soluções de $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$, Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Yb^{3+}), foram preparadas a partir dos respectivos óxidos, Ln_2O_3 , (1 g). Inicialmente, foram formadas suspensões adicionando-se aproximadamente 5 mL de água deionizada aos óxidos de lantanídeos. Em seguida, sob

agitação magnética, acrescentou-se gota-a-gota ácido perclórico (HClO_4) concentrado até todos os óxidos das suspensões serem consumidos. Posteriormente, as soluções resultantes foram aquecidas sem ebulição até que o volume fosse reduzido quase à secura para eliminação do excesso de HClO_4 . Subsequentemente, adicionou-se água deionizada e mediu-se o pH da solução. Este procedimento foi repetido até que o pH final das soluções ficasse em torno de 5 (medido com papel indicador). Porém para que estas soluções fossem utilizadas nas reações e na formação dos complexos, a água foi trocada por etanol através da adição de um excesso deste álcool à solução, com posterior evaporação, sendo o processo repetido aproximadamente 3 vezes. Finalmente, padronizou-se as soluções etanólicas dos percloratos de íons lantanídeos através da titulação complexométrica com EDTA ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$).

3.3.2 Síntese do Perclorato de Tb^{3+}

A solução de $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3$ foi preparada a partir do óxido Tb_4O_7 (1 g), empregando um procedimento similar àquele utilizado na preparação das soluções dos outros percloratos de lantanídeos. A principal diferença foi à adição de água oxigenada à suspensão do óxido para redução dos íons Tb^{4+} a íons Tb^{3+} . Assim, uma solução incolor foi formada à medida que o óxido marrom era consumido.

3.4 REAÇÃO DO PERCLORATO DE Ln^{3+} COM A N-ACETILBENZAMIDA

Para reação $\text{Ln}^{3+}:\text{NABZ}$ (1:4) (Figura 3.1) dissolveu-se 100 mg (0,6135 mmol) de NABZ em 5 mL de etanol, em um balão de reação de 50 mL. Sob a solução resultante, acrescentou-se uma solução etanólica de perclorato de lantanídeo (0,1363 mmol). O sistema reacional foi mantido, sob agitação magnética, à temperatura de 28°C . Este procedimento foi realizado para os diferentes álcoois com o íon Eu^{3+} , e para os diferentes Ln^{3+} em etanol. Estas reações foram acompanhadas por 2 horas para análise por cromatografia gasosa e por 1 hora para análise de luminescência.

A reação de clivagem da NABZ realizada em outros solventes (butanol, pentanol e hexanol) utilizou o perclorato de Eu^{3+} preparado em solução etanólica. Para tanto, rotaevaporou-se o etanol e, em seguida, dissolveu-se o perclorato de Eu^{3+} no respectivo solvente.

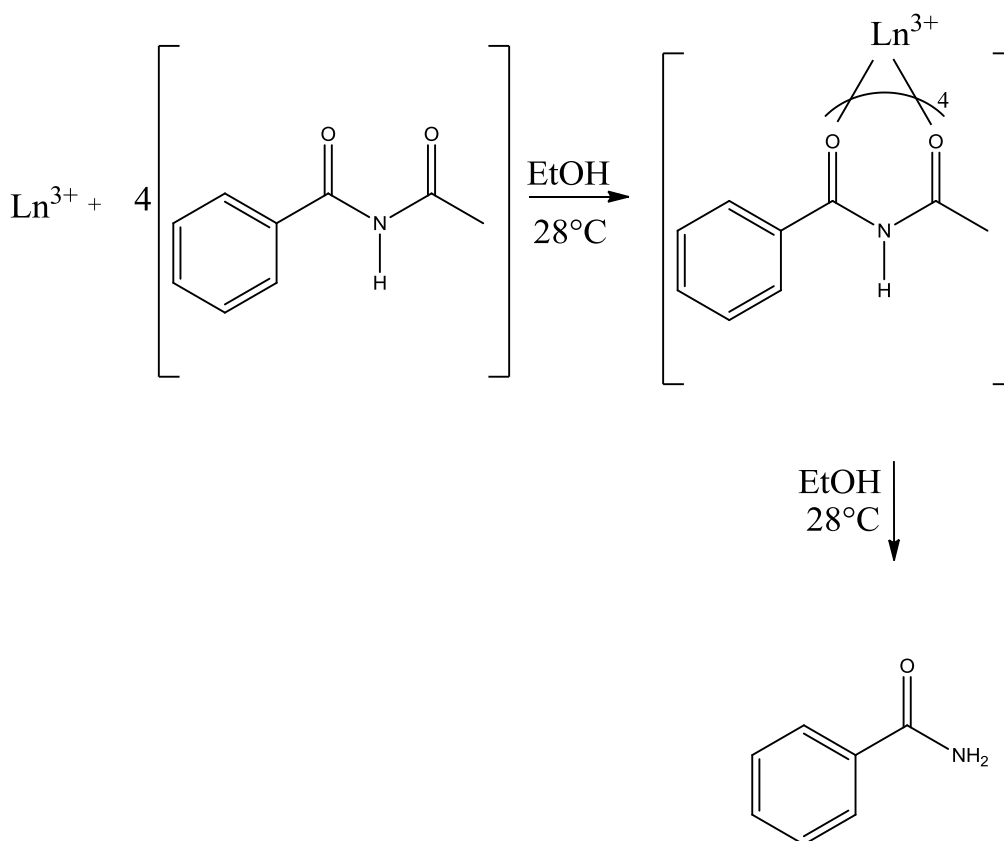


Figura 3.1 – Representação esquemática da reação do $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$:N-acetilbenzamida (1:4).

Com o intuito de verificar o efeito catalítico dos Ln^{3+} em relação aos outros metais, a clivagem da NABZ, também foi estudada com Ca^{2+} e Cu^{2+} e analisada por cromatografia gasosa. E na finalidade de investigar a reação descoberta no presente trabalho com outras imidas, foram realizados ensaios com a ftalimida e a N-benzoil-N-(piridin-2-il)benzamida (NB2PB) e analisada por cromatografia em camada delgada. Estes experimentos seguiram os mesmos procedimentos da reação do $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ com a NABZ em meio etanólico, na razão molar perclorato:imida (1:4).

3.5 MEDIDAS INSTRUMENTAIS

3.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – IV

Os espectros na região do infravermelho dos compostos, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , foram registrados em um espectrofotômetro FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*, modelo IRPRESTIGE-21 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB, utilizando

pastilhas de KBr. Estes espectros foram registrados através do programa computacional IRSolution e tratados no OriginPro 8.0.

3.5.2 Espectrometria de luminescência

Os espectros de emissão da mistura reacional foram registrados a temperatura ambiente, 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 Molecular do Departamento de Química da UFPB. Os espectros foram registrados em um ângulo de 90°, com fendas de 3,0 mm e 0,5 mm nos monocromadores de excitação e emissão, respectivamente, para reação de clivagem da NABZ mediada pelo íon Eu^{3+} . E no caso do íon Tb^{3+} , as fendas foram de 5,0 mm e 0,4 mm nos monocromadores de excitação e emissão, respectivamente.

Todos os espectros foram registrados com excitação monitorada no estado singleto do ligante NABZ, em torno de 317 nm.

Neste estudo luminescente, adicionou-se a imida NABZ na cubeta de quartzo e, em seguida, o $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ na proporção 4:1, respectivamente. E o logo após a adição do Ln^{3+} , registrou-se os espectros de emissão em intervalos de cinco minutos, durante 60 minutos.

3.5.3 Espectrometria de massas (GC-MS)

Os espectros de massa para identificação das substâncias sintetizadas (NABZ e NB2PB) foram registrados no espectrômetro GCMS QP2010S da Shimadzu (*Gas Chromatograph Mass Spectrometer*), pertencente ao Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal (LASOM) da UFPB – DQ. O programa utilizado para a análise e o tratamento dos espectros de massas 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 o tratamento dos dados. Para as análises, as amostras foram dissolvidas em acetado de etila.

3.5.4 Cromatografia gasosa (CG)

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás, acoplado a um detector de ionização em chama (FID) modelo Shimadzu GC-2010, utilizando uma coluna RTX-5 de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm . A temperatura do injetor e do detector foram mantidas em 250 e 330°C, respectivamente, e a programação do forno foi de 80 até 300°C com taxa de aquecimento de 15°C·min⁻¹. O volume de injeção foi de 1 μL .

Para fins quantitativos nas análises por cromatografia gasosa, construiu-se duas curvas de calibração pelo método do padrão interno, uma para benzamida e outra para NABZ. Foi utilizada como padrão interno uma solução 10⁻² mol·L⁻¹ de octanol [3].

Para esta análise, foi necessária fazer a extração da NABZ e benzamida presentes nas alíquotas correspondentes a cada instante de reação. Então, para cada tempo foi retirada da reação uma alíquota de 500 μL , que foi adicionada em um tubo de ensaio com 2 mL de água deionizada, onde, logo em seguida, foi acrescentado 2 mL de acetato de etila. Posteriormente, retirava-se uma alíquota de 500 μL da fase em acetato de etila contida no tubo de ensaio. Esta alíquota foi armazenada em um *vial* para posterior análise.

3.5.5 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

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

3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. D. Hurd and A. G. Pradas, J. Org. Chem, 24, 388 (1959).
- [2] Blanke, S. R.; Blanke, R. V.; J. of Anal. Toxic., 8, 231 (1984).
- [3] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Princípios de Análise Instrumental, 5^a ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1 Síntese dos ligantes

4.2 Monitoramento da reação $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$ por cromatografia gasosa

4.3 Monitoramento da reação $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$ por espectroscopia de luminescência

4.4 Investigação da clivagem em imidas cíclicas:ftalimida

4.5 Investigação da clivagem em imidas N-substituídas: N-benzoil-N-(piridin-il)benzamida

4.6 Referências bibliográficas

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESE DOS LIGANTES

A N-acetilbenzamida (NABZ) foi preparada por acetilação da benzamida (Figura 4.1) com anidrido acético, catalisada por ácido sulfúrico. Já a N-benzoil-N-(piridin-2-il)benzamida (NB2PB) foi preparada via catálise básica (Figura 4.2), utilizando como catalisador a piridina e como agente acilante o cloreto de benzoíla. Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, espectrometria de massas e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

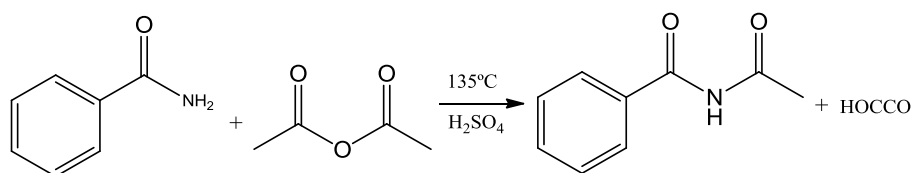


Figura 4.1 – Esquema de reação para síntese da NABZ.

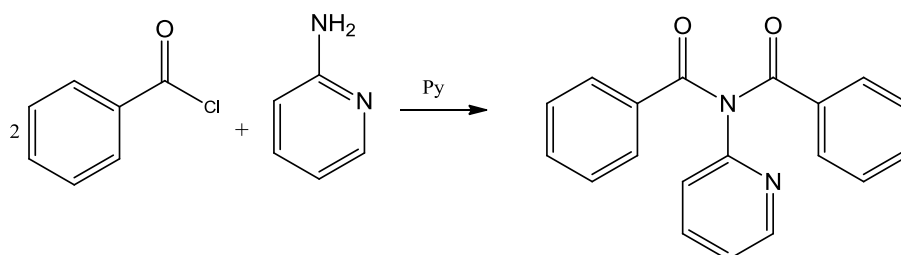


Figura 4.2 – Esquema de reação para síntese da NB2PB.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) dos ligantes NABZ e NB2PB estão mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4. Nestes, estão presentes duas bandas intensas que são atribuídas às frequências de estiramento: $\nu(\text{PhC=O})$ em 1735 cm^{-1} e $\nu(\text{C=O})$ em 1678 cm^{-1} . As bandas na região entre 1600 e 1500 cm^{-1} estão associadas aos modos de estiramento C=C do anel aromático.

A banda na região entre 3400 e 3140 cm^{-1} no espectro IV da NABZ é atribuída à deformação axial da ligação N-H , enquanto que as bandas relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H são verificadas na região entre 2962 e 2853 cm^{-1} . Outra banda importante para a caracterização da imida é a banda em 554 cm^{-1} , característica da deformação angular no plano da ligação N-H .

Assim como no espectro do ligante NABZ, o espectro IV da NB2PB (Figura 4.4) exhibe as bandas características do grupo imida tais como, $\nu(\text{PhC=O})$, $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C=C})$. No

entanto, a ausência da banda característica da deformação axial da ligação N-H confirma a obtenção de uma imida N-substituída. Além disso, o espectro IV da NB2PB na região entre 3100 e 2853 cm^{-1} apresenta somente as bandas atribuídas aos grupos C-H de grupos aromáticos. A Tabela 4.1 apresenta as principais frequências vibracionais das imidas NABZ e NB2PB na região do infravermelho (em cm^{-1}).

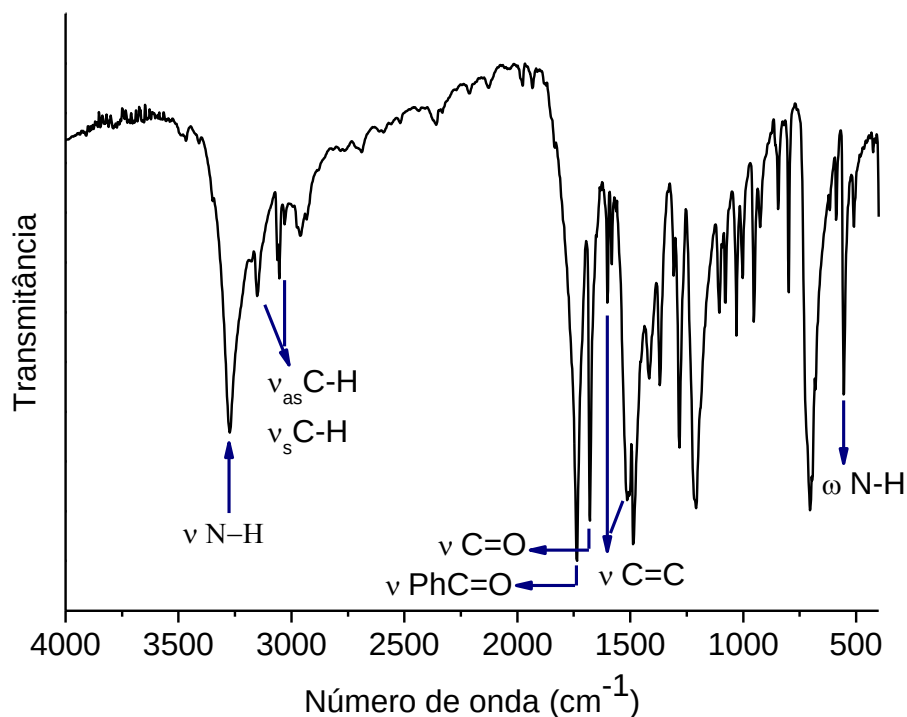


Figura 4.3 – Espectro de absorção na região do infravermelho da imida NABZ.

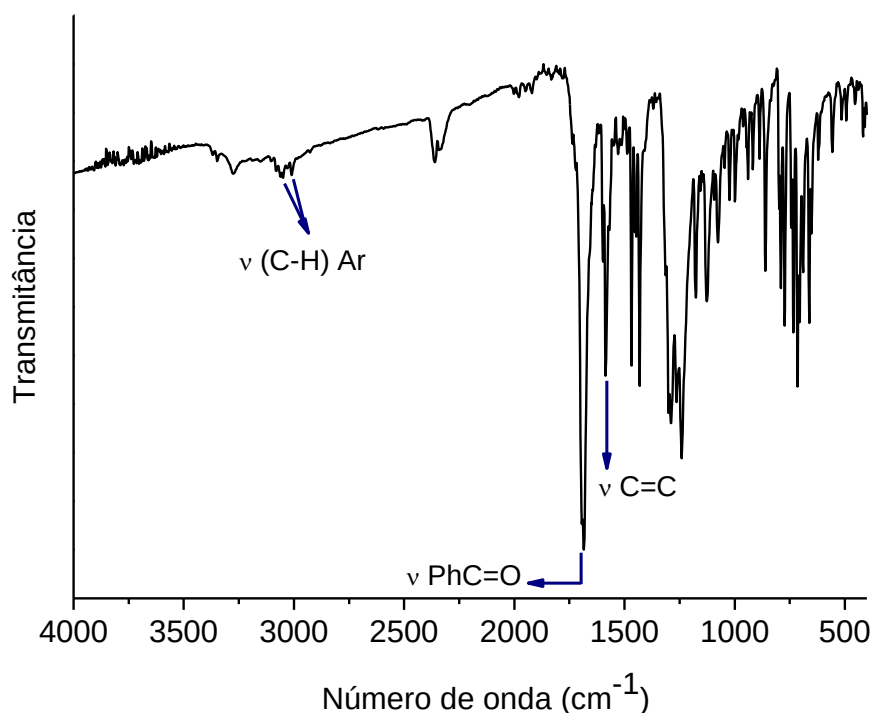


Figura 4.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho da imida NB2PB.

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os espectros de massas das imidas NABZ e NB2PB.

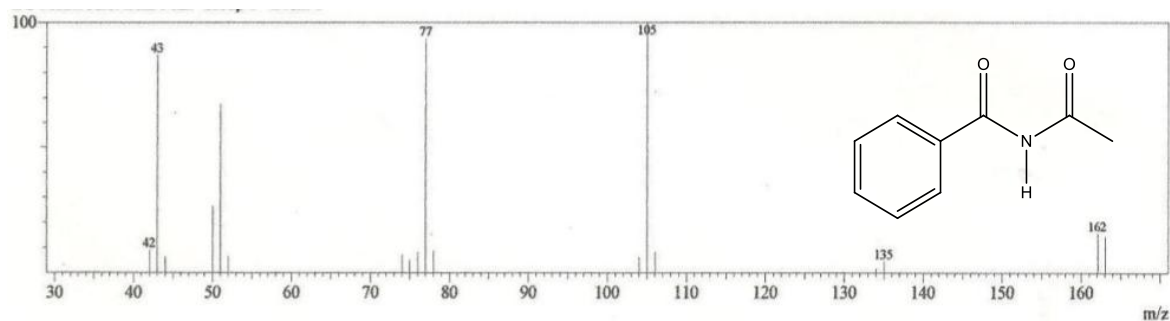


Figura 4.5 – Espectro de massas da NABZ.

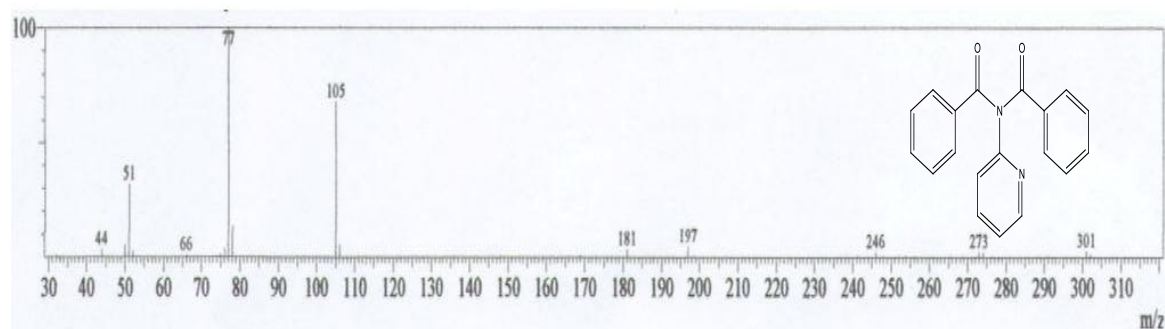


Figura 4.6 – Espectro de massas da NB2PB.

A seguir são apresentados as fragmentações (Figuras 4.7 e 4.8) e os principais picos observados nos espectros de massas:

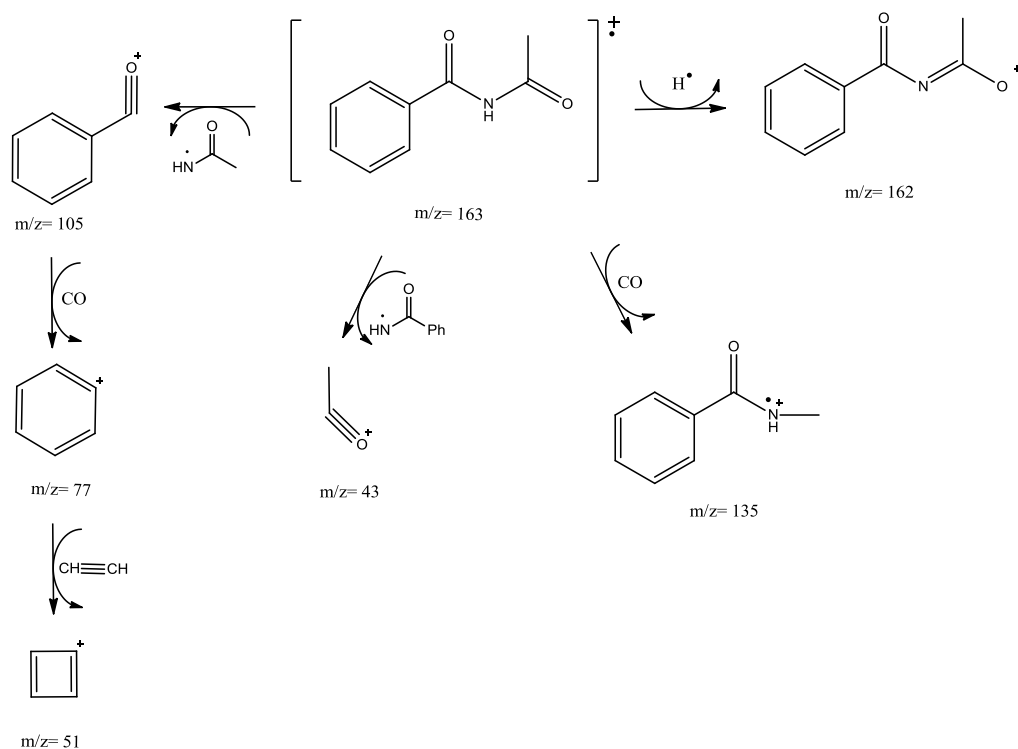


Figura 4.7 – Fragmentações do espectro de massas da NABZ.

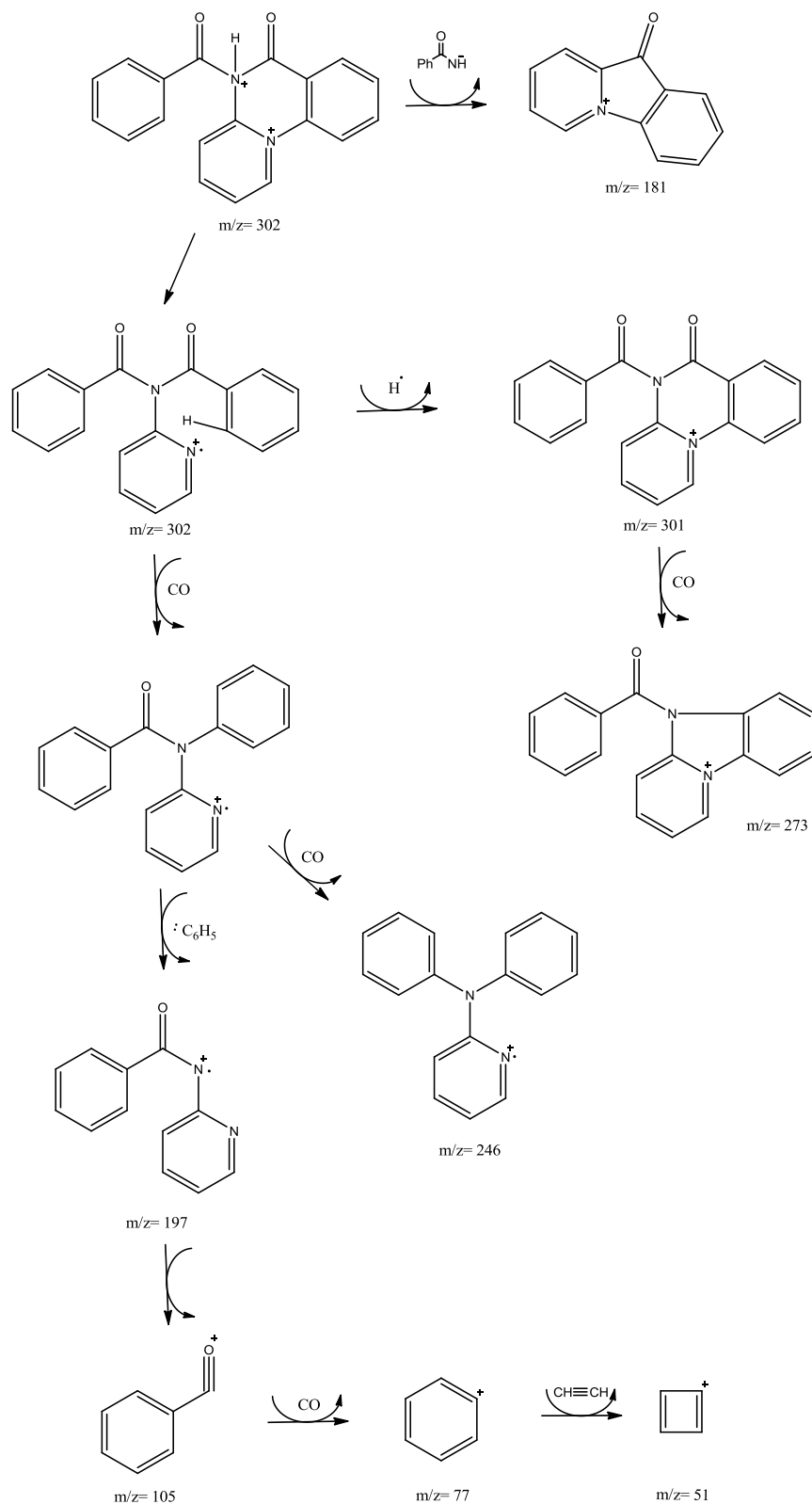


Figura 4.8 – Fragmentações do espectro de massas da NB2PB.

Os dados experimentais da análise elementar de C, H e N (em percentagens) são concordantes com os dados calculados dos ligantes NABZ e NB2PB sintetizados neste trabalho.

NABZ (C₉H₉NO₂) – (Calc./Exp.) C: 66,25/66,09; H: 5,56/5,66 e N: 8,58/8,61.

NB2PB (C₁₉H₁₄N₂O₂) – (Calc./Exp.) C: 75,48/75,37; H: 4,67/4,89 e N: 9,27/9,28.

Como pode ser observado, os valores calculados e experimentais estão muito próximos, demonstrando um alto grau de pureza dos ligantes sintetizados.

4.2 MONITORAMENTO POR CROMATOGRAFIA GASOSA DA CLIVAGEM DA N-ACETILBENZAMIDA MEDIADA POR ÍONS LANTANÍDEOS

Neste estudo, a cromatografia gasosa por padronização interna envolve a quantificação do teor de benzamida na clivagem seletiva da N-acetilbenzamida por ação dos íons Ln³⁺ (Figura 4.9), tendo como padrão interno o octanol.

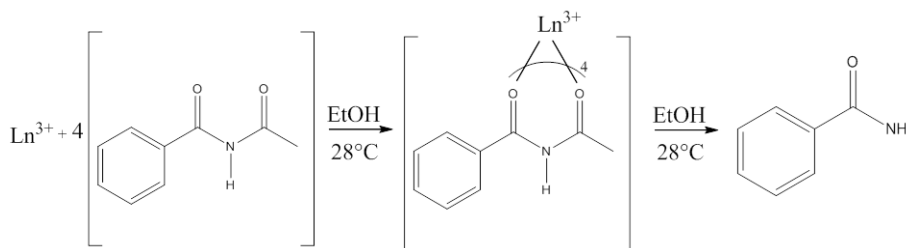


Figura 4.9 – Esquema da clivagem regioseletiva na NABZ mediada por íons Ln³⁺.

A cromatografia é uma técnica de alta sensibilidade, que permite confirmar a presença ou a ausência de um ou mais compostos presentes numa mistura. Esta técnica também pode ser utilizada para fins quantitativos, uma vez que o cromatógrafo está ligado a um detector do tipo FID, capaz de responder a uma determinada substância de maneira proporcional a sua concentração [1].

No presente trabalho, foi utilizado o método de padronização interna para análises quantitativas. Neste método, uma quantidade de substância que atua como padrão interno é introduzida em cada amostra. A razão entre as áreas do pico da amostra e do padrão interno funcionam como dados analíticos [2].

4.2.1 Preparação das curvas de calibração

Foram construídas duas curvas de calibração, uma para benzamida e outra para NABZ. Cada curva foi constituída por cinco pontos. As soluções padrão, de benzamida e NABZ, foram preparadas em acetato de etila nas concentrações $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$ e

$1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Também foi preparada uma solução do padrão interno (octanol) na concentração de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em acetato de etila.

Para análise, foram preparadas cinco alíquotas, cada uma contendo 500 μL de cada padrão e 250 μL de octanol, obtendo-se como concentração final de cada alíquota $4 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$ e $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Os cromatogramas obtidos foram integrados e as curvas de calibração foram plotadas utilizando-se as áreas dos picos em função das concentrações finais.

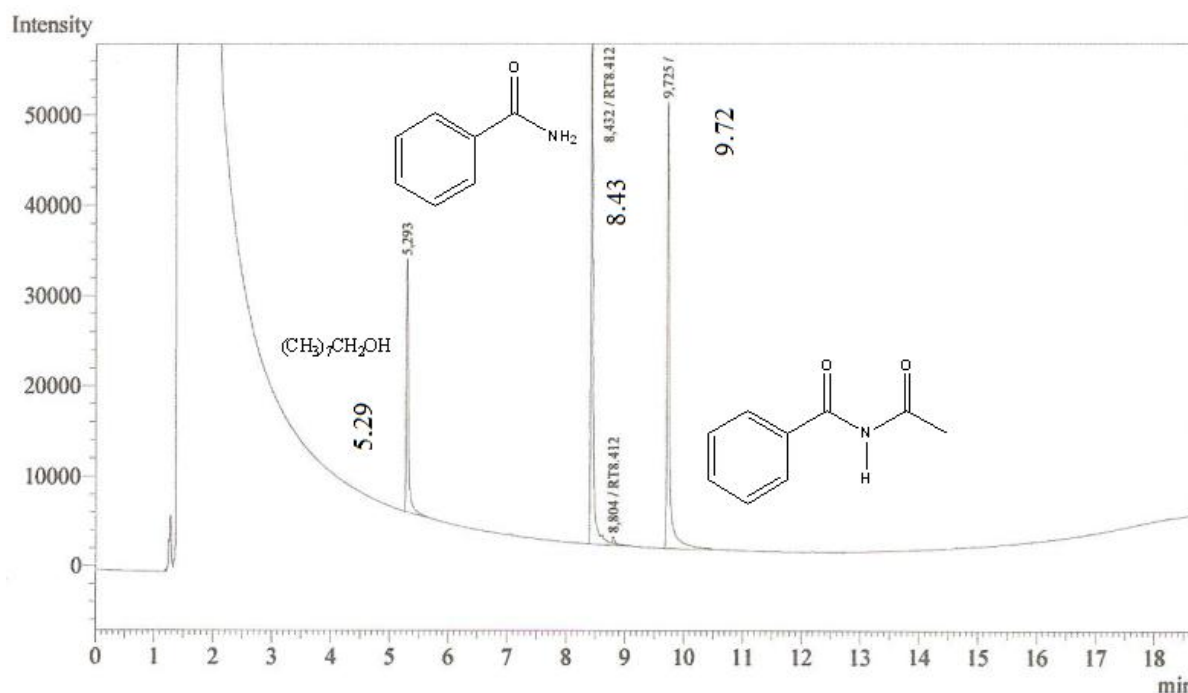
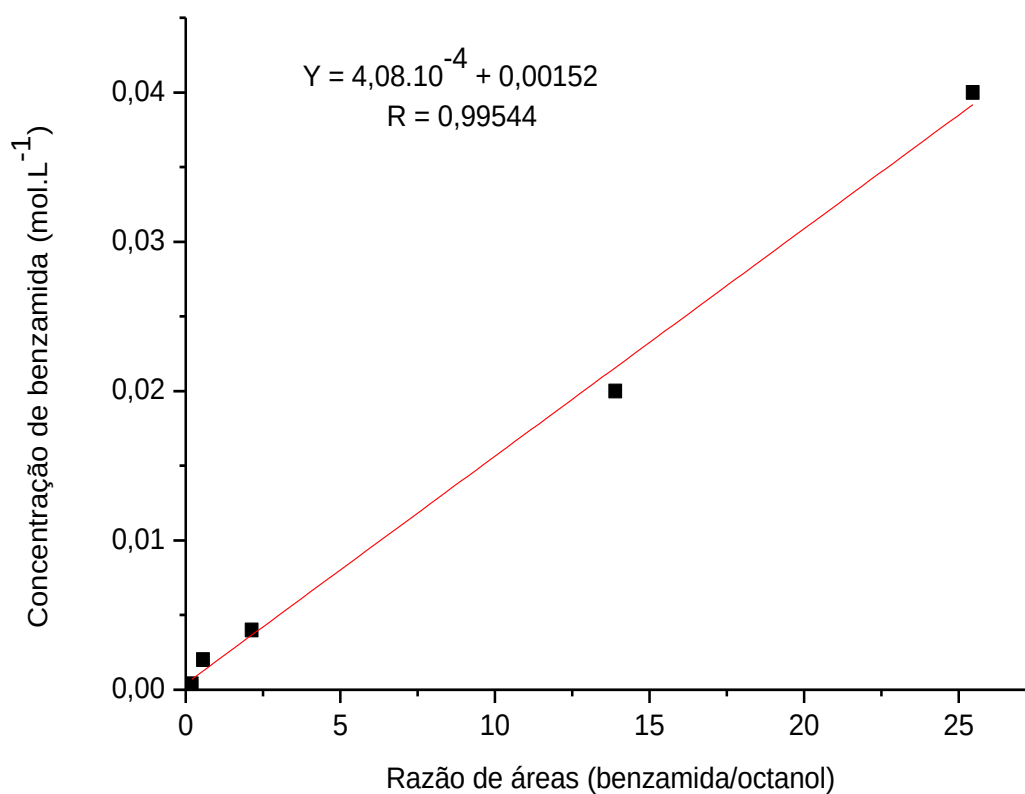


Figura 4.10 – Cromatograma do padrão contendo benzamida, NABZ e octanol.

A [Figura 4.10](#) mostra o cromatograma obtido a partir da injeção de uma das alíquotas. Os sinais com tempos de retenção de 5,29, 8,43 e 9,72 minutos referem-se ao octanol (padrão interno), à benzamida (BZA) e à NABZ, respectivamente. Os valores obtidos para as áreas dos padrões e a razão entre as áreas são apresentados na [Tabela 4.2](#).

Tabela 4.1 – Resultado das injeções dos padrões.

Padrão	Área benzamida	Área NABZ	Área octanol	Áreas benzamida/octanol	Áreas NABZ/octanol
1	10417	9627	51534	0,2021	0,1868
2	40884	59822	73170	0,5587	0,8175
3	155770	140480	72758	2,1409	1,9307
4	1035480	860013	74521	13,8951	11,5405
5	1918736	1953855	75368	25,4582	25,9241

**Figura 4.11** – Curva de calibração para benzamida.

A curva de calibração para benzamida, [Figura 4.11](#), foi construída usando sua concentração versus a razão dos sinais de benzamida e octanol de cada solução-padrão. O mesmo foi feito para o composto NABZ ([Figura 4.12](#)).

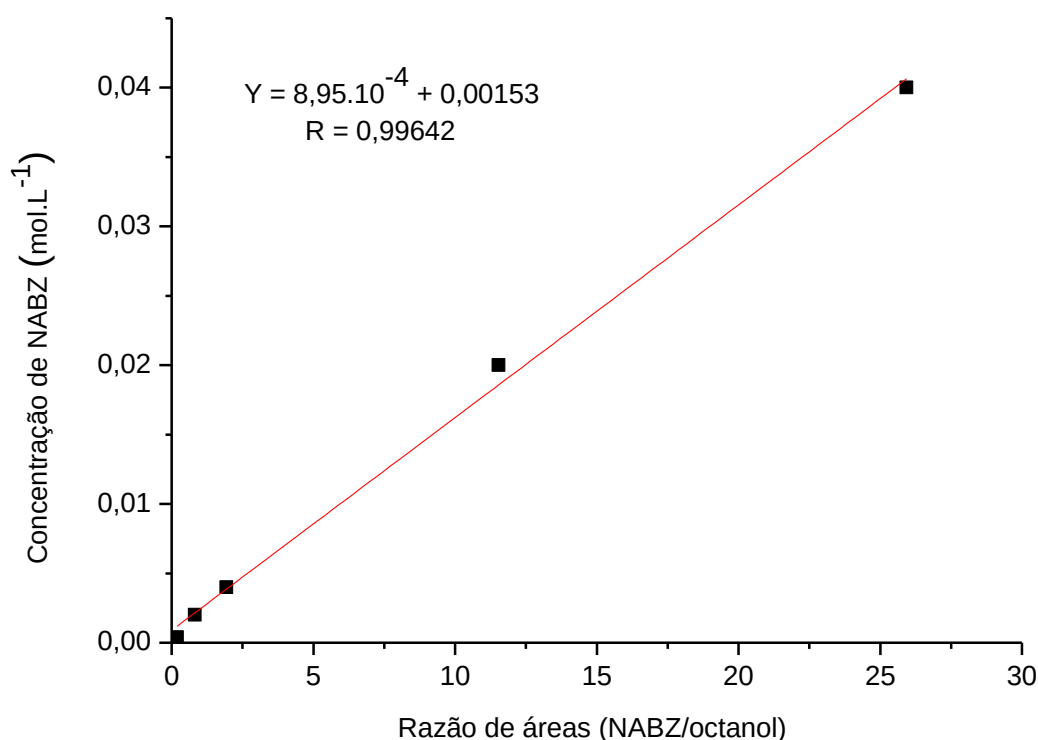


Figura 4.12 – Curva de calibração para NABZ.

A reação da clivagem seletiva da imida NABZ foi acompanhada por duas horas para análise por cromatografia gasosa. Esta reação foi realizada na proporção 4:1, NABZ e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$, respectivamente, sob agitação e em temperatura ambiente, 28°C.

O procedimento da reação foi realizado diversas vezes: (1) em diferentes álcoois para o íon Eu^{3+} ; (2) para diferentes Ln^{3+} em etanol; (3) com outros metais, como Ca^{2+} e Cu^{2+} , em solução etanólica; (4) e com outras imidas. A [Figura 4.13](#) apresenta os cromatogramas da reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em etanol, para alguns instantes.

Na [Figura 4.13\(a\)](#), correspondente ao tempo $t = 0$ (antes da adição do Eu^{3+}), mostra que uma pequena quantidade de benzamida está presente como impureza da imida NABZ. Para os cálculos das concentrações de BZA, ao longo de todas as reações investigadas, levou-se em consideração esta quantidade oriunda da amostra inicial.

Após 15 minutos de reação ([Figura 4.13\(b\)](#)), observa-se um aumento na área correspondente à quantidade de benzamida em relação à de NABZ, com a formação de ácido benzóico (tempo de retenção de 6,650 minutos), devido à presença de água no meio reacional. Após 1 hora do início da mistura reacional, a área proporcional à concentração de benzamida no sistema é superior à de NABZ. Em 2 horas, a quantidade de NABZ é praticamente insignificante em relação à de BZA.

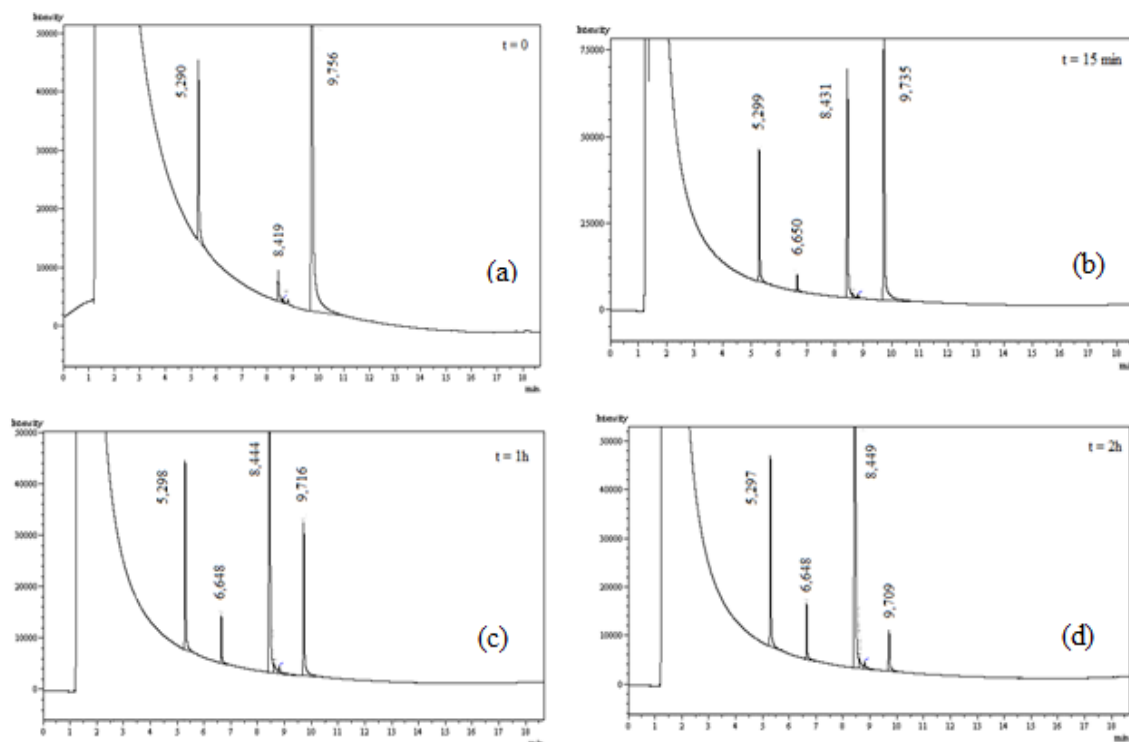


Figura 4.13 – Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 15$ min; (c) $t = 60$ min; (d) $t = 120$ min.

Com base nos cromatogramas obtidos (Figura 4.13) e nas curvas de calibração (Figuras 4.11 e 4.12), foi possível construir curvas da concentração de NABZ e benzamida (BZA) em função do tempo para todas as reações. Na Figura 4.14 é mostrada a curva obtida para a mistura do $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ com a NABZ, na proporção 1:4, em etanol, a 28°C .

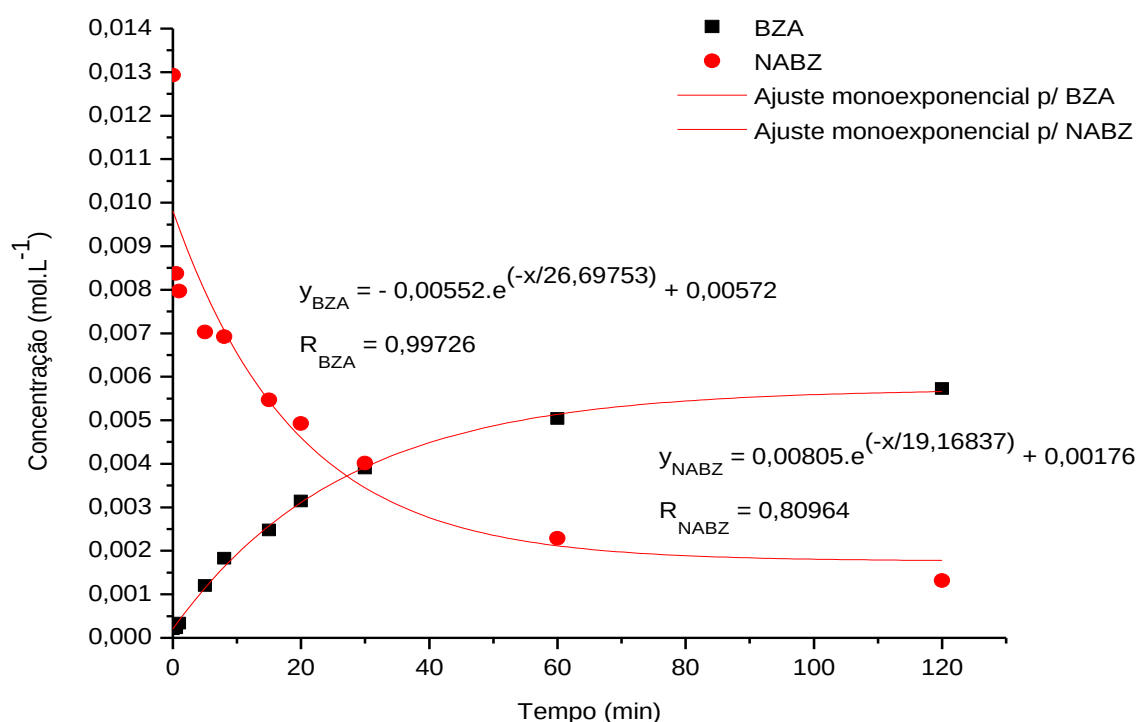


Figura 4.14 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Nesta curva, observa-se que ao longo do tempo ocorre uma diminuição na concentração da imida NABZ, com consequente aumento na concentração de benzamida, por ação do íon Eu^{3+} . A reação segue uma cinética de pseudo primeira ordem, que através de um ajuste monoexponencial, obteve-se tempos de meia-vida para a NABZ e BZA de 13,28 minutos e 18,50 minutos, respectivamente.

4.2.2 Estudo da clivagem seletiva da N-acetilbenzamida mediada pelo íon Eu^{3+}

Durante o estudo da reatividade catalítica do íon Eu^{3+} na clivagem da imida NABZ, verificou-se que este íon pode funcionar como catalisador eficiente com alta atividade e seletividade mesmo em baixas concentrações.

Tabela 4.2 – Tempos de meia-vida da diminuição de NABZ e aumento de BZA, na clivagem da NABZ para diferentes proporções de Eu^{3+} .

Ln^{3+}	$t_{1/2}$ (NABZ) (min)	$t_{1/2}$ (BZA) (min)
0,1 Eu^{3+} :4NABZ	8,50	9,82
0,5 Eu^{3+} :4NABZ	6,07	8,75
1 Eu^{3+} :4NABZ	13,28	18,50

Na [Tabela 4.3](#), observa-se os tempos de meia-vida da diminuição de NABZ e aumento de BZA, para clivagem seletiva da imida, em diferentes proporções de Eu^{3+} . Observou-se que quando este processo ocorre na proporção de 0,1 equivalentes de Eu^{3+} para quatro equivalentes de NABZ, como observado na [Figura 4.15](#), estas substâncias apresentam tempos de meia vida de 8,50 e 9,82 minutos de NABZ e BZA, respectivamente.

Quando a reação foi realizada na razão molar de 0,5 equivalentes de Eu^{3+} para quatro equivalentes da imida, os tempos de meia vida dessas substâncias não são muito alterados em relação à primeira proporção, como pode ser observado na [Figura 4.16](#).

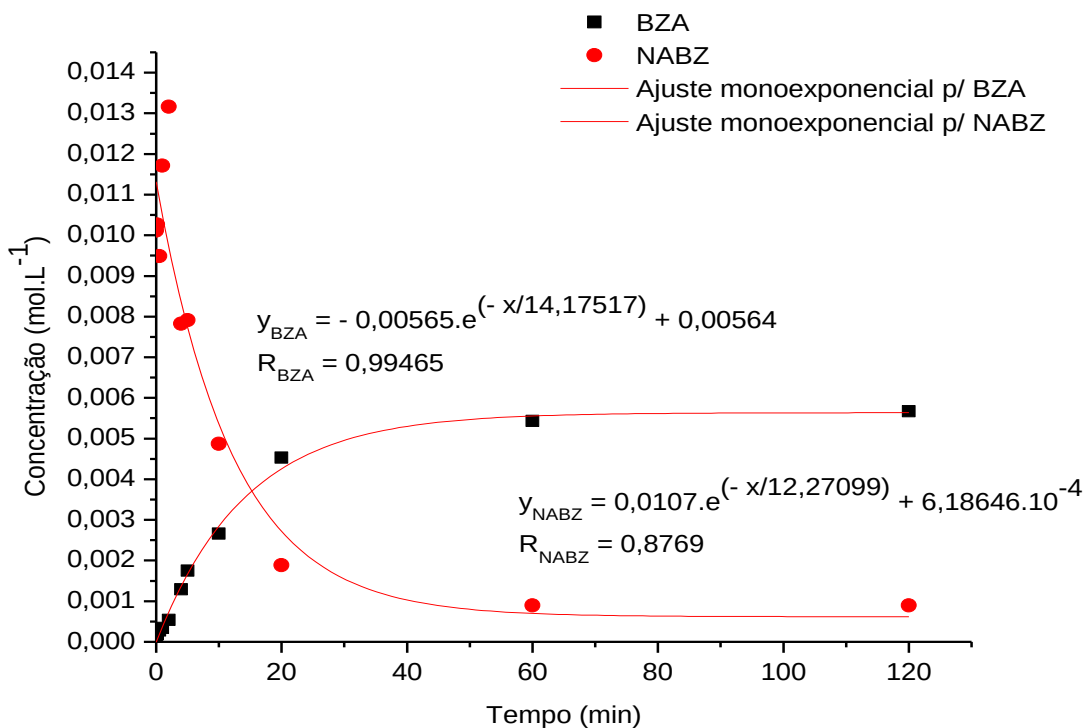


Figura 4.15 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3:\text{NABZ}$, na proporção 0,1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

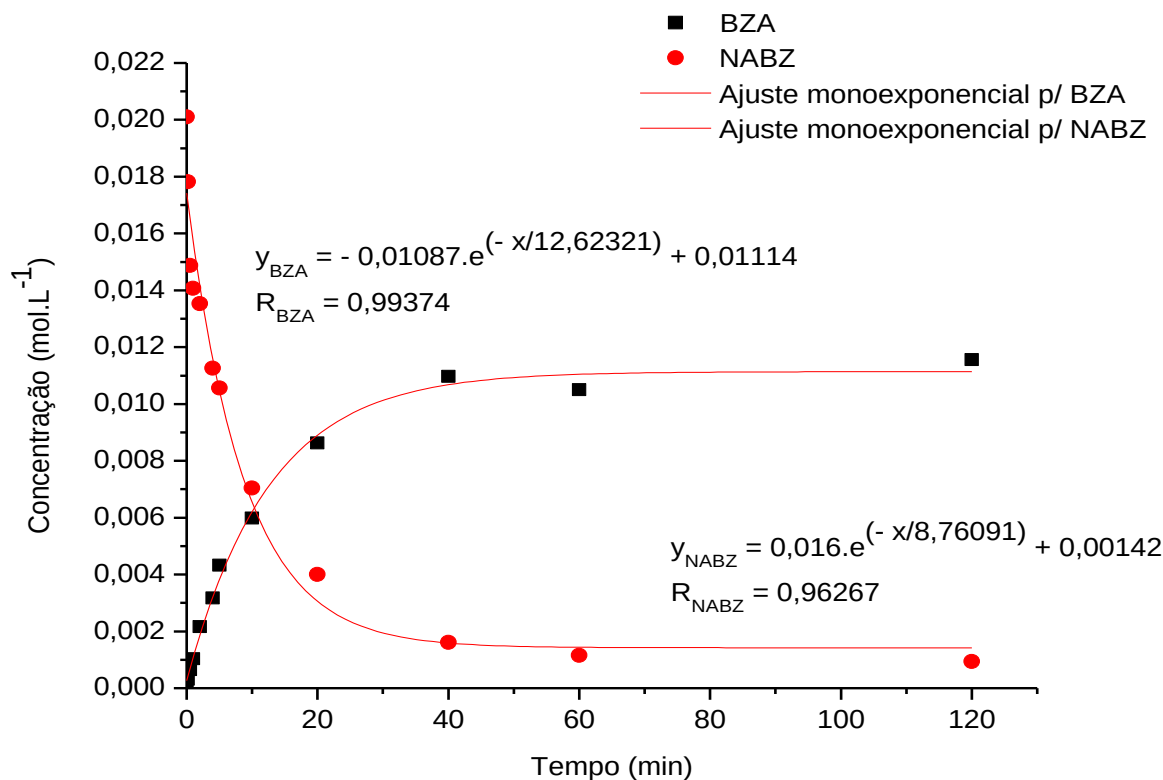


Figura 4.16 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3:\text{NABZ}$, na proporção 0,5:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

No entanto, quando se adiciona ao sistema a quantidade “ótima” para formação do complexo $[\text{Eu}(\text{NABZ})_4]$, o processo de clivagem se torna mais lento, como observado na [Figura 4.14](#). Esta reação apresentou tempos de meia vida de 13,28 e 18,50 minutos para a diminuição de NABZ e aumento de BZA, respectivamente.

Como pode ser verificada, a cinética da reação é influenciada pela quantidade de Eu^{3+} presente no meio reacional e, ao adicionar excesso de ligante, a reação apresenta tendência de ser tornar mais rápida.

É de fundamental importância mencionar que a clivagem da NABZ não ocorre na ausência do íon Eu^{3+} , conforme foi observado inicialmente, utilizando-se Cromatografia em Camada Delgada (CCD). Mesmo após semanas em etanol ou em outros alcoóis utilizados neste estudo, a imida não sofreu qualquer alteração. Este comportamento também foi analisado por CG, em condições similares à reação na presença do Eu^{3+} , como pode ser verificado na [Figura 4.17](#).

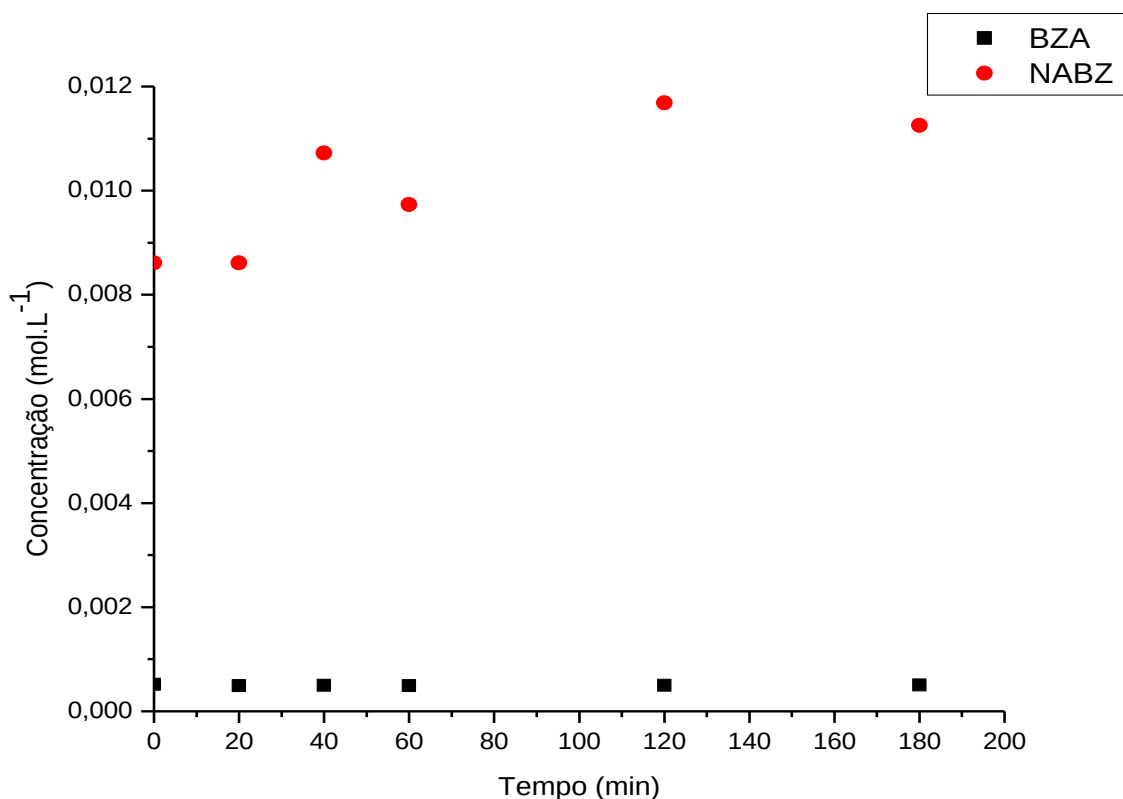


Figura 4.17 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para imida NABZ em etanol, na ausência do íon Ln^{3+} , analisada por CG.

4.2.3 Estudo da dependência do solvente na clivagem da N-acetilbenzamida mediada pelo íon Eu^{3+}

Como a reação de clivagem regioseletiva de imida acíclica, reportada pela primeira vez no presente trabalho, ocorre em solução, é importante obter informações sobre o papel do solvente na mesma. Este estudo foi realizado com uma série de alcoóis tendo como íon catalisador o Eu^{3+} . Os alcoóis utilizados foram etanol, butanol, pentanol e hexanol.

Na [Tabela 4.4](#), observa-se os tempos de meia-vida de diminuição na concentração da NABZ e aumento da BZA para a reação do perclorato de európio com N-acetilbenzamida, na razão molar 1:4, nos diferentes álcoois. O butanol foi o solvente que realizou o processo de clivagem da NABZ na presença do íon Eu^{3+} , em menor tempo de meia-vida (1,89 minutos para NABZ e 3,17 minutos para BZA) ([Figura 4.18](#)), seguido do pentanol ([Figura 4.19](#)) e do etanol ([Figura 4.14](#)).

No entanto, em hexanol, os tempos de meia vida para inversão das concentrações de NABZ e BZA, apresentaram-se bastante distantes, como observado na [Figura 4.20](#). O comportamento da clivagem da NABZ não apresentou nenhuma relação com o tamanho da cadeia dos álcoois.

Tabela 4.3 – Tempos de meia-vida de aumento na concentração de BZA e diminuição de NABZ, no processo de clivagem da NABZ em diferentes álcoois.

Ln^{3+}	$t_{1/2}$ (NABZ) (min)	$t_{1/2}$ (BZA) (min)
Etanol	13,28	18,50
Butanol	1,89	3,17
Pentanol	3,49	4,58
Hexanol	12,32	2,02

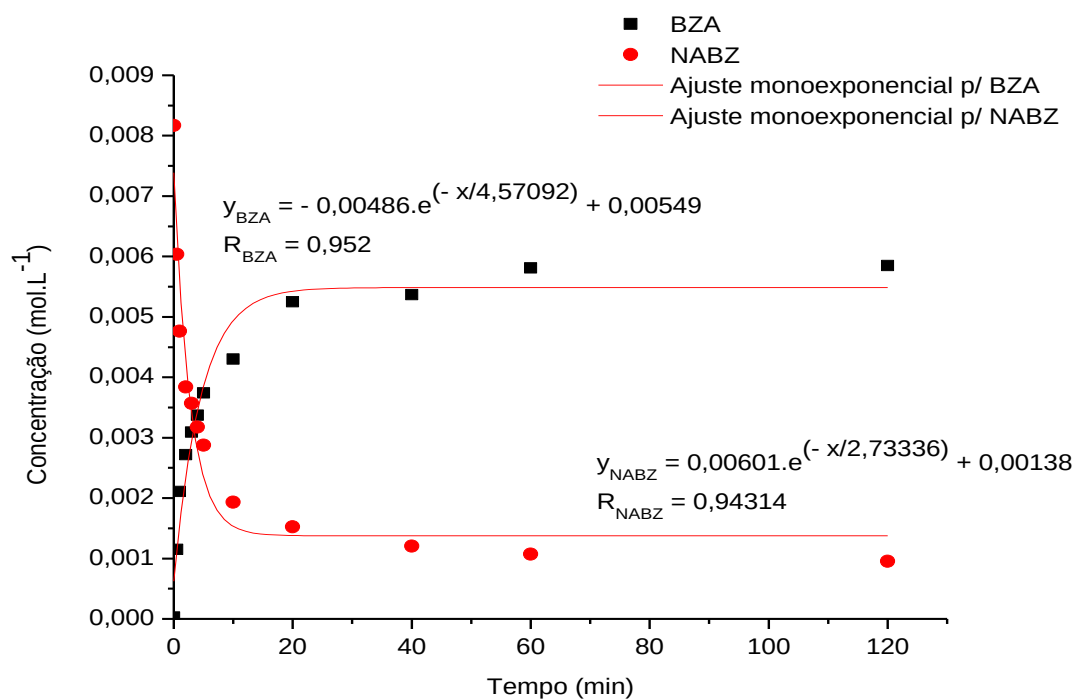


Figura 4.18 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3:\text{NABZ}$, na proporção 1:4, em butanol, monitorada por cromatografia gasosa.

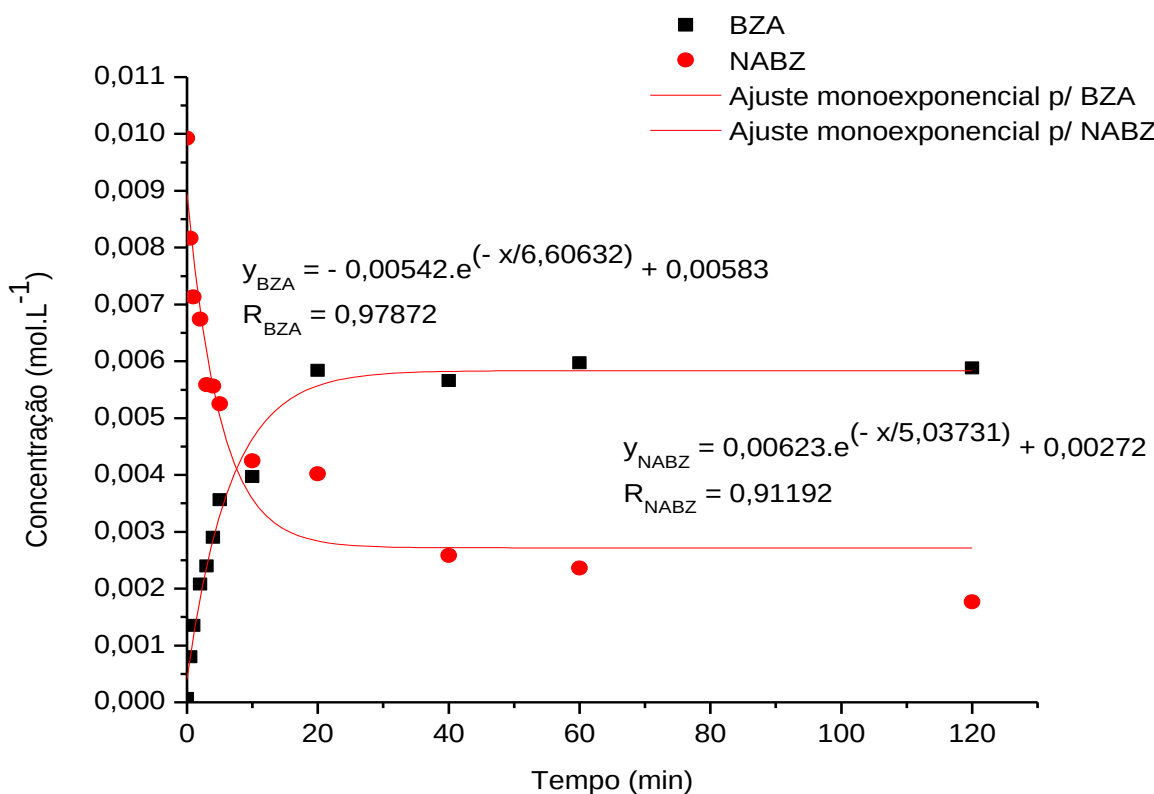


Figura 4.19 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3:\text{NABZ}$, na proporção 1:4, em pentanol, monitorada por cromatografia gasosa.

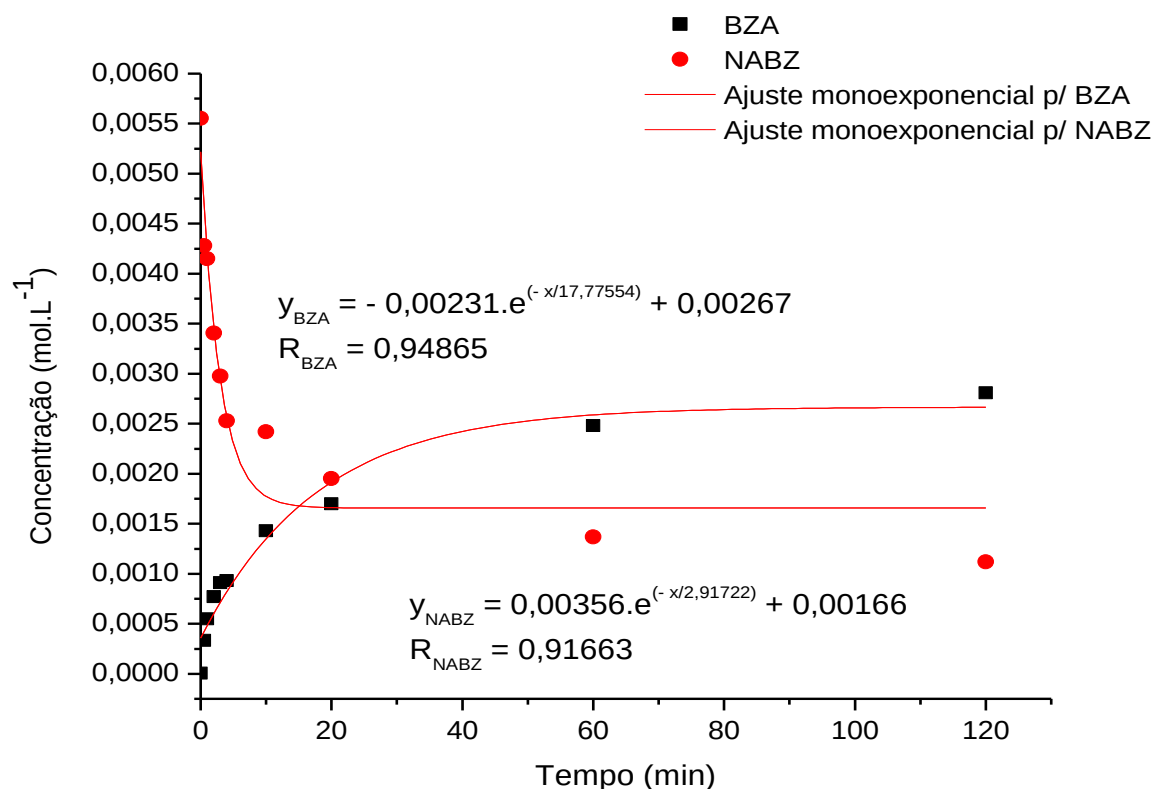


Figura 4.20 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 1:4, em hexanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Como pode ser observada, a cinética da reação é altamente influenciada pelo solvente. No entanto, em todos os casos a alta regioseletividade não parece ter sido influenciada pelo solvente, o que sugere que a mesma tem origem da interação direta entre a imida NABZ e o íon Eu^{3+} .

4.2.4 Estudo da dependência da clivagem da N-acetilbenzamida com o tipo de íon Lantanídeo

Nas Figuras 4.21 e 4.22, e a Figura 4.14 apresentam-se as curvas das concentrações em função do tempo para a reação do $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ com a imida NABZ, na proporção 1:4, respectivamente, para diferentes íons lantanídeos ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Yb^{3+}). Cada curva representa um experimento diferente e seu comportamento apresenta informações sobre o tempo de meia-vida de reação que cada lantanídeo proporciona na catálise da NABZ para produção de benzamida (Tabela 4.5).

Tabela 4.4 – Tempos de meia-vida de diminuição na concentração NABZ e aumento na concentração de BZA para os diferentes Ln^{3+} .

Ln^{3+}	$t_{1/2} (\text{NABZ}) (\text{min})$	$t_{1/2} (\text{BZA}) (\text{min})$
Eu^{3+}	13,28	18,50
Tb^{3+}	1,45	3,62
Yb^{3+}	0,43	0,42

Pode-se verificar que o processo de clivagem seletiva da NABZ mediada pelos íons Ln^{3+} , segue o aumento de acidez ao longo da série. Neste sentido, à medida que o raio iônico do íon diminui, ocorre o aumento da carga nuclear efetiva e elétrons são adicionados à subcamada 4f. Desse modo, a acidez do íon aumenta e, com isto, é notado um aumento na atividade catalítica.

Desta forma, como apresentado na Tabela 4.5, a reação com o íon Yb^{3+} (Figura 4.21) é mais rápida, apresentando tempos de meia vida, para a diminuição da NABZ e a aumento de BZA de 0,43 e 0,42 minutos, respectivamente.

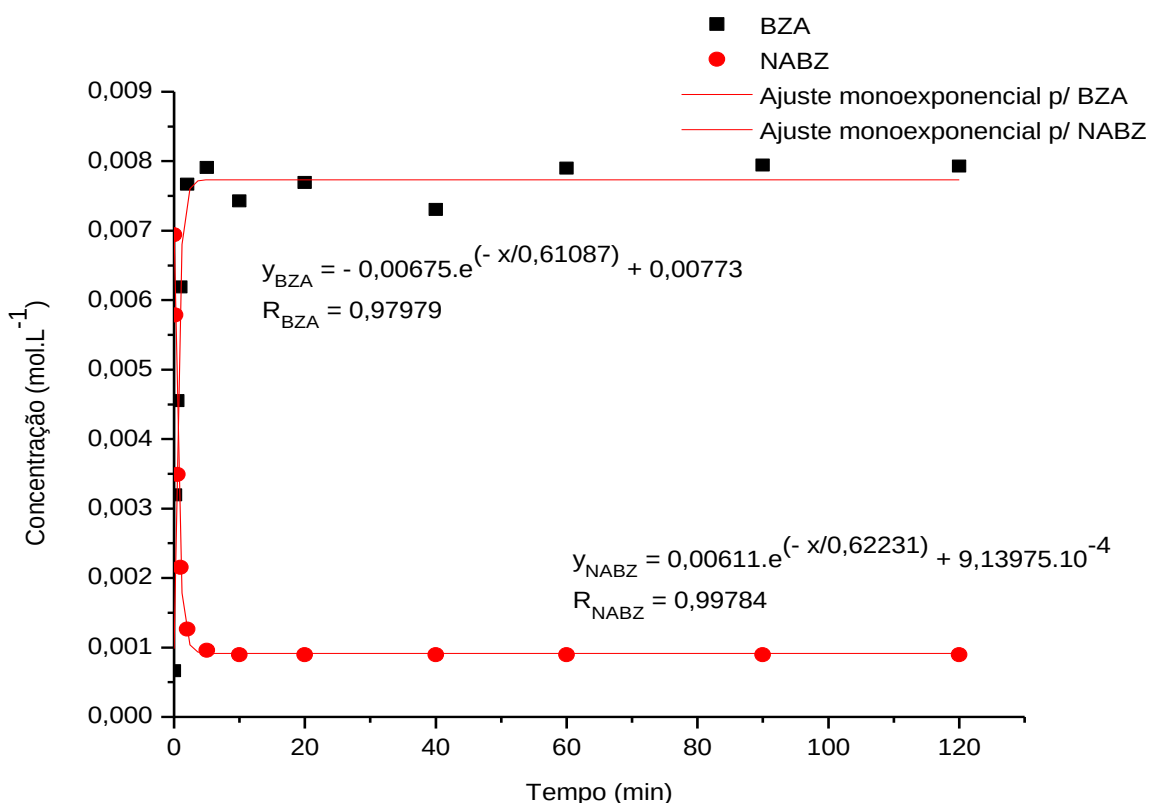


Figura 4.21 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Como apresentado na Figura 4.22, o íon Tb^{3+} se comportou como o esperado, de acordo com a ordem de acidez ao longo da série dos lantanídeos, observando tempos de meia vida para NABZ e BZA mais lentos, em relação à reação na presença do íon Yb^{3+} .

No caso do íon Eu^{3+} , há um aumento considerável nesses tempos de meia vida. A concentração de BZA aumenta em 18,50 minutos e de NABZ diminui em 13,28 minutos, como apresentado na Figura 4.14.

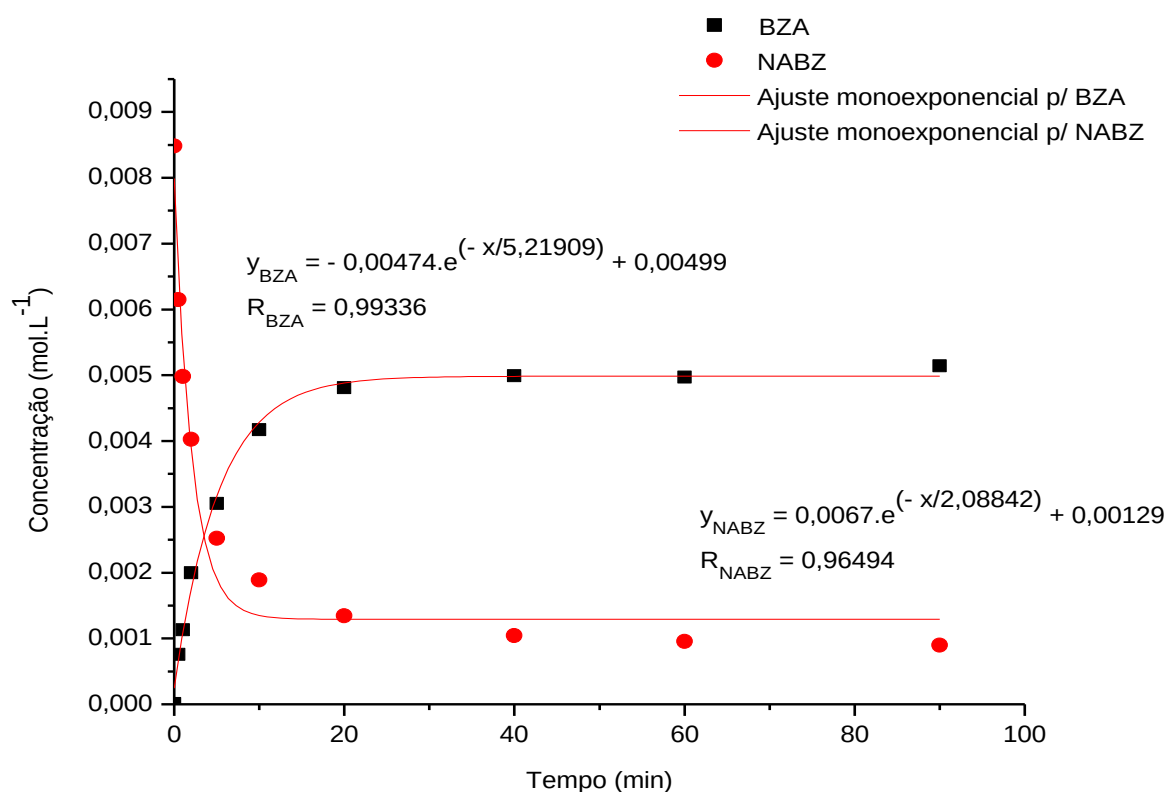


Figura 4.22 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $Tb(ClO_4)_3:NABZ$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

4.2.5 Clivagem da N-acetilbenzamida mediada por outros íons metálicos

No intuito de investigar o efeito catalítico dos íons lantanídeos, decidiu-se testar a clivagem seletiva da NABZ utilizando outros centros metálicos como catalisadores. Os centros metálicos escolhidos foram os íons Ca^{2+} e Cu^{2+} , os quais apresentam cargas menores que os íons trivalentes. No primeiro caso, apesar da diferença de carga, o raio iônico e a natureza das ligações químicas Ca^{2+} –ligante são semelhantes àqueles envolvendo íons lantanídeos. Por outro lado, o íon Cu^{2+} possui propriedades químicas bastante diferentes daquelas apresentadas por íons lantanídeos.

O procedimento experimental utilizado no estudo catalítico de clivagem da NABZ com os íons Ca^{+2} e Cu^{+2} foi o mesmo empregado na investigação com os lantanídeos para a proporção 1:4 (metal:NABZ) em meio etanólico. As reações foram acompanhadas durante 2 horas por cromatografia gasosa (CG).

Os dados experimentais obtidos a partir da cromatografia gasosa estão apresentados nas Figuras 4.23 e 4.24. Como pode ser observado, nas reações com os íons Ca^{2+} e Cu^{2+} existe somente uma pequena variação na concentração da NABZ, evidenciando baixa eficiência destes íons metálicos como catalisadores no processo de clivagem da NABZ, quando comparados com os lantanídeos. Além disso, não são observadas diferenças significativas nas atividades catalíticas dos íons Ca^{2+} e Cu^{2+} . Esses resultados indicam que os lantanídeos são mais eficazes que o cálcio e o cobre, por exemplo.

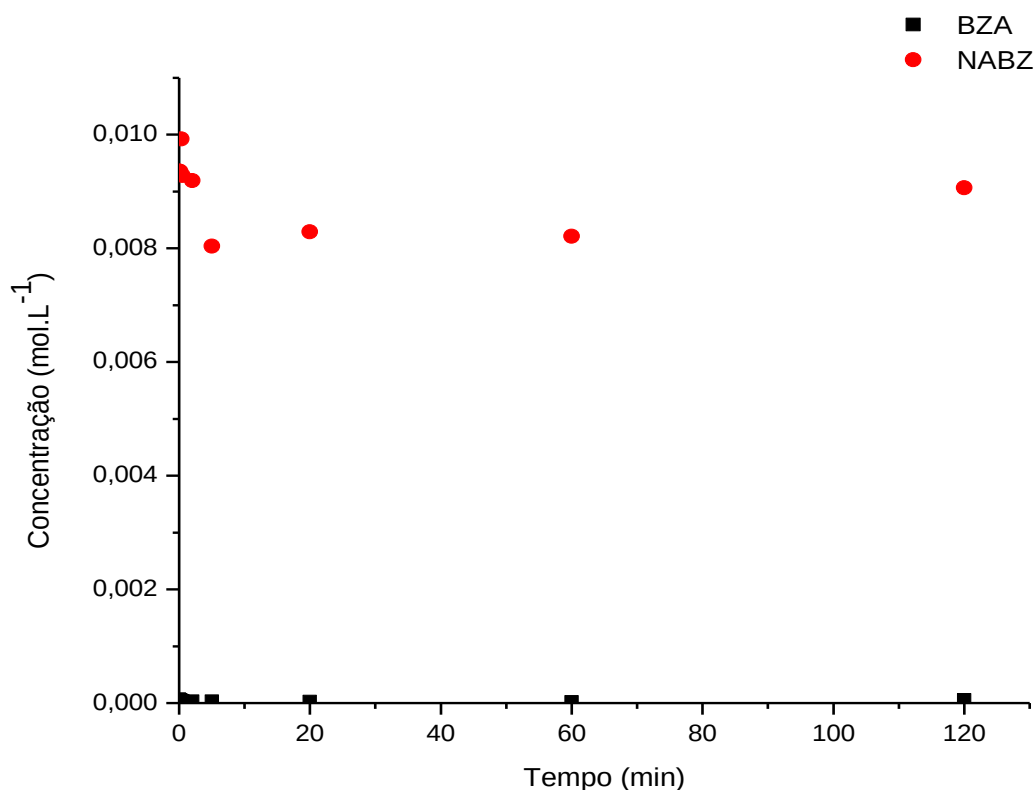


Figura 4.23 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação CaCl_2 :NABZ, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

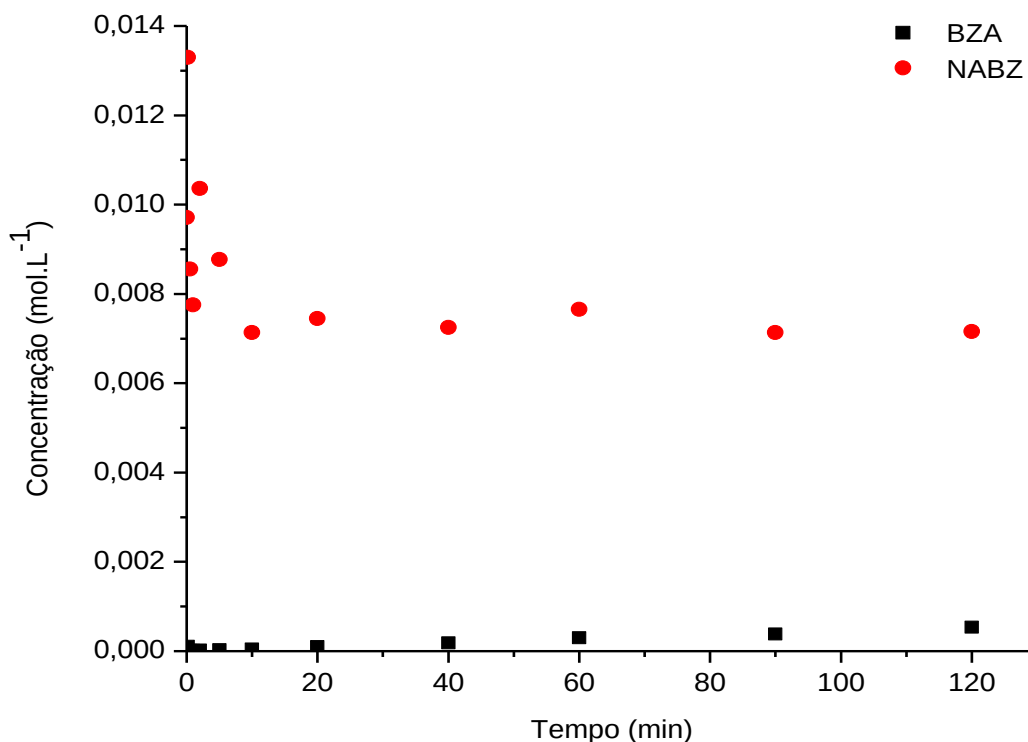


Figura 4.24 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

4.3 INVESTIGAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE CLIVAGEM DE IMIDAS CÍCLICAS MEDIADAS POR ÍONS LANTANÍDEOS: ENSAIO COM A FTALIMIDA

Com a finalidade de investigar a reação descoberta no presente trabalho em imidas cíclicas, foram realizados ensaios com a ftalimida ([Figura 4.25](#)). Os experimentos foram realizados em condições similares àqueles realizados para a reação N-acetilbenzamida. Em etanol a quente, dissolveu-se a ftalimida e acrescentou-se o $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ na proporção de 4:1 (Imida: $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$). A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) e observou-se que tanto a amostra extraída da solução da reação (R) quanto a ftalimida (F) apresentaram o mesmo fator de retenção ($R_{f_F} = R_{f_R} = 0,49$). Tal resultado indica que a ftalimida, uma imida cíclica, não sofreu clivagem na presença do íon Eu^{3+} , tal como ocorreu com a NABZ. Este fato pode indicar que a reação tratada no presente trabalho só ocorre mediante coordenação de ambos os oxigênios carbonílicos, o que ocorre facilmente na imida acíclica.

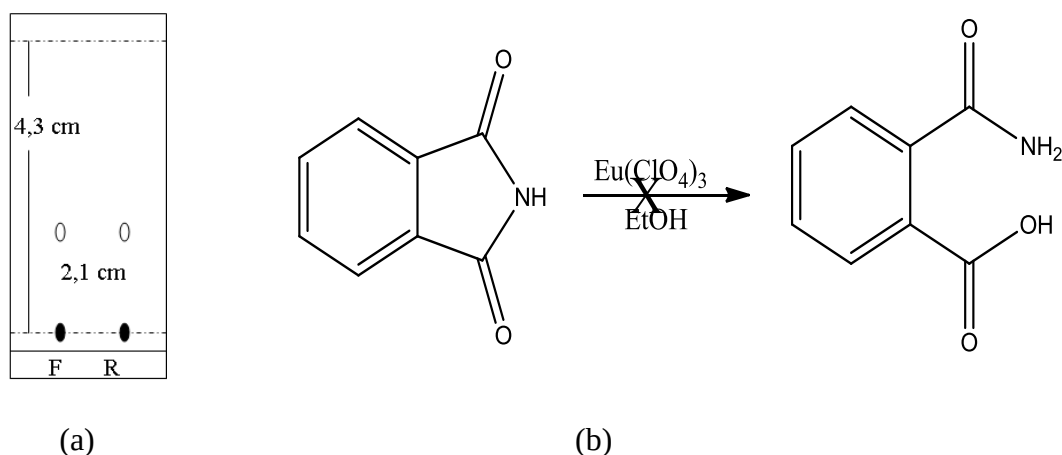


Figura 4.25 – (a) Esquema do cromatograma obtido por CCD para reação da ftalimida com o $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ (4:1) e (b) esquema do comportamento esperado da ação do íon Eu^{3+} para ftalimida.

4.4 INVESTIGAÇÃO DA CLIVAGEM EM IMIDAS N-SUBSTITUÍDAS: ENSAIO COM A N-BENZOIL-N-(PIRIDIN-2-IL)BENZAMIDA

Para verificar o comportamento dos íons lantanídeos na clivagem de uma imida acíclica sem o hidrogênio ácido, realizou-se o experimento do $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ com a N-benzoil-N-(piridin-2-il)benzamida (NB2PB), de forma semelhante à reação do $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ com a NABZ. Em etanol a quente, dissolveu-se a NB2PB e acrescentou-se o $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ na proporção de 4:1. A reação foi acompanhada por CCD ([Figura 4.23.b](#)) e observou-se que tanto a amostra extraída do meio reacional (R) quanto uma amostra de NB2PB (I) apresentaram o mesmo fator de retenção ($R_{fI} = R_{fR} = 0,59$). Já a benzamida (B) apresentou um fator de retenção diferente ($R_{fB} = 0,28$). Estes resultados sugerem que a clivagem da imida N-substituída não ocorreu.

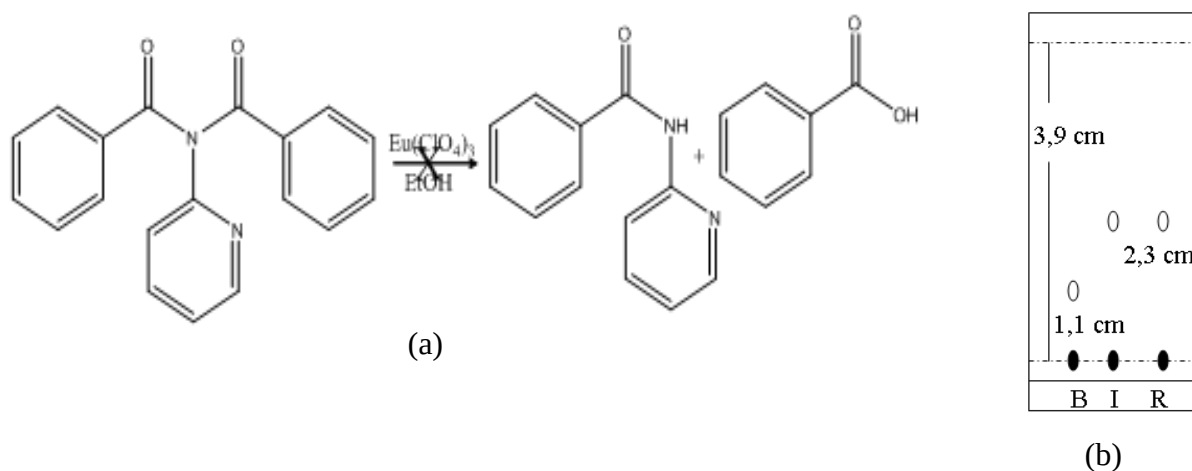


Figura 4.26 – (a) Esquema do comportamento esperado da ação do íon Eu^{3+} na N-benzoil-N-(piridin-2-il)benzamida e (b) Esquema cromatograma obtido por CCD para reação da NB2PB com o $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ (4:1).

É importante mencionar que ao reagir à imida NB2PB com o perclorato de európio uma intensificação da fotoluminescência da solução é observada. Este resultado sugere a formação do seguinte complexo indicado na Figura 4.27.

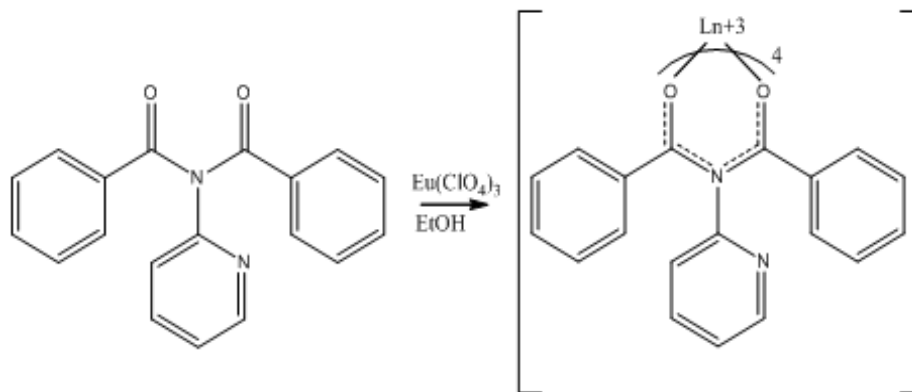


Figura 4.27 – Esquema de coordenação bidentada do íon Ln^{3+} com os oxigênios da N-benzoyl-N-(piridin-2-il)benzamida.

Os resultados descritos acima, juntamente com aqueles descritos nas seções anteriores indicam que a clivagem de imidas mediadas por íons lantanídeos, reportadas pela primeira vez no presente trabalho, ocorre apenas em imidas acíclicas do tipo $\text{RCONHCOR}'$.

4.5 MONITORAMENTO DA REAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Dentre os íons lantanídeos utilizados como catalisadores na reação de clivagem da NABZ, no presente trabalho, os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são caracterizados por exibirem bandas de emissão na região espectral 480-850 nm, atribuídas às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, e 6), respectivamente. As intensidades e perfis dessas transições podem mudar significativamente com as alterações no ambiente químico do íon lantanídeo. Neste contexto, o processo de clivagem seletiva da NABZ foi também monitorado por espectroscopia de fotoluminescência.

4.5.1 Monitoramento da reação de clivagem da NABZ catalisada pelo íon Eu^{3+}

O íon Eu^{3+} apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$, com intensa luminescência na região do vermelho. Os espectros de emissão de seus compostos são geralmente dominados por bandas finas associadas às transições intraconfiguracionais a partir do nível não degenerado $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), com degenerescências iguais a $(2J+1)$. Deve-se ressaltar que esta degenerescência pode ser parcialmente ou completamente

removida quando o íon encontra-se em um ambiente químico de determinada simetria. Consequentemente, o número máximo de picos associados a cada transição intraconfiguracional $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ é no máximo igual a $2J+1$ componentes [3].

Um dos principais aspectos relacionados à estrutura de níveis de energia do íon Eu^{3+} é a diferença de energia entre os níveis 5D_0 e 7F_6 , que é de aproximadamente 12000 cm^{-1} . Isto contribui para minimizar os decaimentos não-radiativos, os quais suprimem a intensidade das transições intraconfiguracionais oriundas do nível 5D_0 [3]. Este *gap* de energia torna o íon Eu^{3+} potencialmente útil como sonda luminescente.

De acordo com as regras de seleção para transições eletrônicas, as transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ são proibidas pelo mecanismo de dipolo-elétrico devido à regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$). Porém são permitidas pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado quando o íon encontra-se em um ambiente químico. Neste contexto, essas transições exibem intensidades significativas, somente quando o efeito antena é operativo e não existem moléculas de água coordenadas ao centro metálico, as quais podem atuar como supressoras de luminescência [4].

Apesar da relaxação da regra de Laporte, outras regras de seleção por simetria e J's devem ser consideradas na interpretação espectral dessas transições. Neste contexto, cada transição apresenta um aspecto peculiar, como segue:

- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida, tanto pelo mecanismo de dipolo elétrico, como por dipolo magnético. No entanto, com a relaxação da regra de seleção, esta transição pode ocorrer por dipolo elétrico, devido à mistura de J's causada pelo campo ligante, ocorrendo apenas em um ambiente de simetria C_{nv} , C_n ou C_s [5]. Considerando que ambos os estados envolvidos não são degenerados esta transição resulta em uma única banda na região espectral de $\sim 579 \text{ nm}$.
- A intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida somente pelo mecanismo de dipolo-magnético e, portanto, sua intensidade é praticamente insensível às mudanças no ambiente do íon metálico [5]. Como será discutida mais adiante, esta transição pode surgir com no máximo três picos em torno de 604 nm , e é geralmente usada como referência interna na investigação quantitativa dos dados espectrais.
- As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ são permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado e proibidas pelo mecanismo de dipolo magnético. Juntamente com as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ são geralmente as bandas mais intensas nos

espectros de emissão dos compostos de Eu^{3+} , sendo utilizadas para caracterizar o grupo pontual em torno do íon Eu^{3+} . É importante ressaltar que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}$ são ausentes em compostos com centro de inversão. Quando o ambiente químico não é centrossimétrico a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\sim 610\text{--}620$ nm) domina a intensidade dos espectros. Além disso, essa transição é hipersensível ao ambiente químico, exercendo o principal papel na investigação espectroscópica dos compostos de Eu^{3+} [6].

- As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{3,5}$, assim como a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, são proibidas pelos mecanismos de dipolo-elétrico e de dipolo magnético. Mas, podem apresentar um momento de transição pequeno, diferente de zero, devido às misturas dos J 's [7].
- A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ é permitida pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado, porém exibe intensidade extremamente baixa, sendo raramente observada nos espectros de emissão [8].

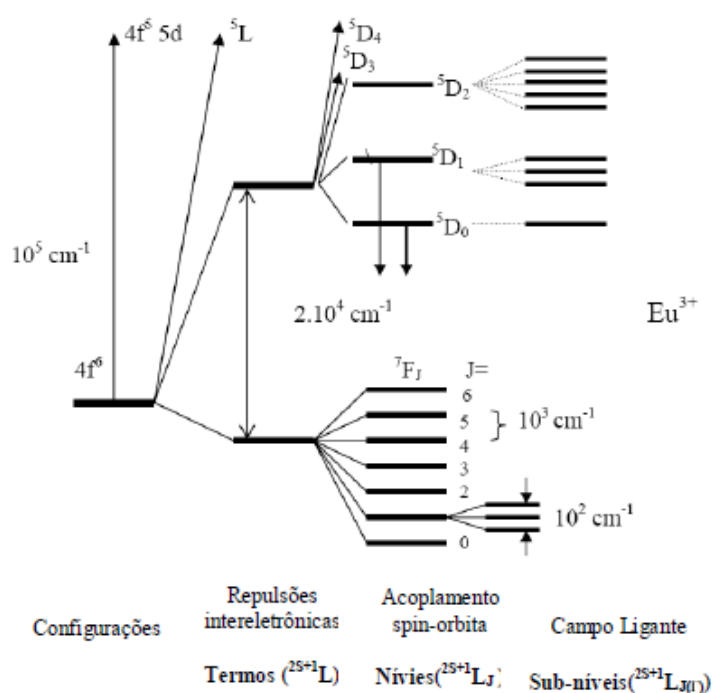


Figura 4.28 – Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia do íon Eu^{3+} pelas interações das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e a perturbação do campo ligante [10].

Além do aspecto qualitativo, as peculiaridades das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} contribui para uma análise quantitativa dos dados espectrais.

A intensidade de luminescência (I) é proporcional à superfície das curvas dos espectros de emissão correspondentes aos picos das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) do íon Eu^{3+} e expressa pela [Equação 4.1](#) [8]:

$$I_{0J} = \hbar\omega_{0J}A_{0J}N_0 \equiv S_{0J} \quad (4.1)$$

na qual $\hbar\omega$ é a energia da transição, A_{0J} é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N_0 é a população do nível emissor e S_{0J} é a área correspondente às bandas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$. O coeficiente de Einstein é utilizado na investigação dos processos de relaxação envolvendo o estado emissor de um composto, representando a probabilidade de uma transição por unidade de tempo. Esse coeficiente é determinado pela [Equação 4.2](#) [7,9]:

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+1)^2}{9} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle \alpha J \| U^{(\lambda)} \| \alpha' J' \rangle^2 + \frac{n^3\hbar^2}{4mc^2} \langle \alpha J \| L + 2S \| \alpha' J' \rangle^2 \right] \quad (4.2)$$

Nesta equação, 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. Os termos $\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle \alpha J \| U^{(\lambda)} \| \alpha' J' \rangle^2 \cdot e^2$ e $\langle \alpha J \| L + 2S \| \alpha' J' \rangle^2 \cdot e^2$ se referem às forças de dipolo elétrico e dipolo magnético, respectivamente, e Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade que possuem contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico [9].

Os valores das taxas radiativas, A_{02} e A_{04} , associadas às transições de dipolo-elétrico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente, podem ser obtidas experimentalmente a partir dos dados espectrais de emissão, considerando a transição puramente de dipolo-magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ como referência, utilizando a seguinte expressão:

$$A_{0 \rightarrow J} = \left(\frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad (4.3)$$

Em que σ é o baricentro em energia e S são as áreas sob as curvas de emissão das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, sendo esta taxa de emissão constante [5]. O coeficiente de Einstein $A_{0 \rightarrow 1}$ é calculado através da relação $A_{0 \rightarrow 1} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 (\sigma_{0 \rightarrow 1})^3$, sendo n o índice de refração do

meio. Para este estudo, utilizou-se o índice de refração do etanol, com valor de n aproximadamente 1,36.

Considerando que o segundo termo (contribuição de dipolo-magnético) da [Equação 4.2](#) é nulo, e o primeiro termo é diferente de zero somente quando $\lambda = J'$, para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J=2, 4 \text{ e } 6}$, os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 podem ser obtidos diretamente a partir dos coeficiente de emissão espontânea A_{02} , A_{04} e A_{06} , respectivamente. Nestes casos, a [Equação 4.4](#) em função de Ω_λ é escrita como segue:

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2\omega^3 A_{0\lambda}}{3\hbar c^3 \chi \left\langle ^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \right\rangle^2} \quad (4.4)$$

em que χ é o termo de correção de Lorentz para o campo local, o qual é dado por $\Omega = n(n^2+2)^2/9$ e $\left\langle ^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \right\rangle^2$ são os quadrados dos elementos reduzidos cujos valores são 0,0032, 0,0023 e 0,0002 para $\Omega = 2, 4$ e 6 , respectivamente [\[4\]](#).

Após a mistura das soluções etanólicas de perclorato de Eu^{3+} e do ligante NABZ na razão molar de 1:4 (metal:ligante), observou-se que a solução resultante exibiu alta intensidade fotoluminescente vermelha oriunda do íon Eu^{3+} . Esse comportamento evidencia a formação de um complexo, em que o ligante NABZ atua eficientemente como sensibilizador de luminescência do íon Eu^{3+} . Os espectros de emissão da solução do complexo foram registrados no intervalo espectral de 580 a 630 nm, monitorando-se a excitação na transição $S_0 \rightarrow S_1$, centrada no ligante (317 nm) ([Figura 4.29](#)). Esses espectros de emissão foram registrados em intervalos de 5 min, durante um período de 60 min após a mistura dos reagentes.

De um modo geral, os espectros exibem as bandas associadas às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ características do íon Eu^{3+} , sendo a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a que apresenta maior intensidade. É importante ressaltar que o espectro registrado no tempo $t = 0$ min (logo após a mistura dos reagentes) apresenta perfil espectral diferente daquele exibido pela solução etanólica do perclorato de Eu^{3+} ([Figura 4.29, inserida](#)). Esse resultado reflete a mudança no ambiente químico do íon Eu^{3+} , indicando a formação do complexo como etapa inicial do processo de clivagem do ligante NABZ. Os espectros de emissão da mistura reacional nos tempos $t = 0$ e $t = 60$ min, compreendendo a região das principais transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4), estão apresentados em anexo ([ANEXO B](#)).

Na [Figura 4.29](#), observa-se que há uma diminuição na intensidade das bandas associadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ao longo do tempo. Além disso, os perfis espectrais também apresentam mudanças. Esse resultado pode ser atribuído à decomposição do complexo inicialmente formado, devido ao processo de clivagem regioseletiva do ligante antena, NABZ, obtendo-se a benzamida. A diminuição da intensidade deve-se à menor eficiência de sensibilização da luminescência do íon Eu^{3+} pela benzamida.

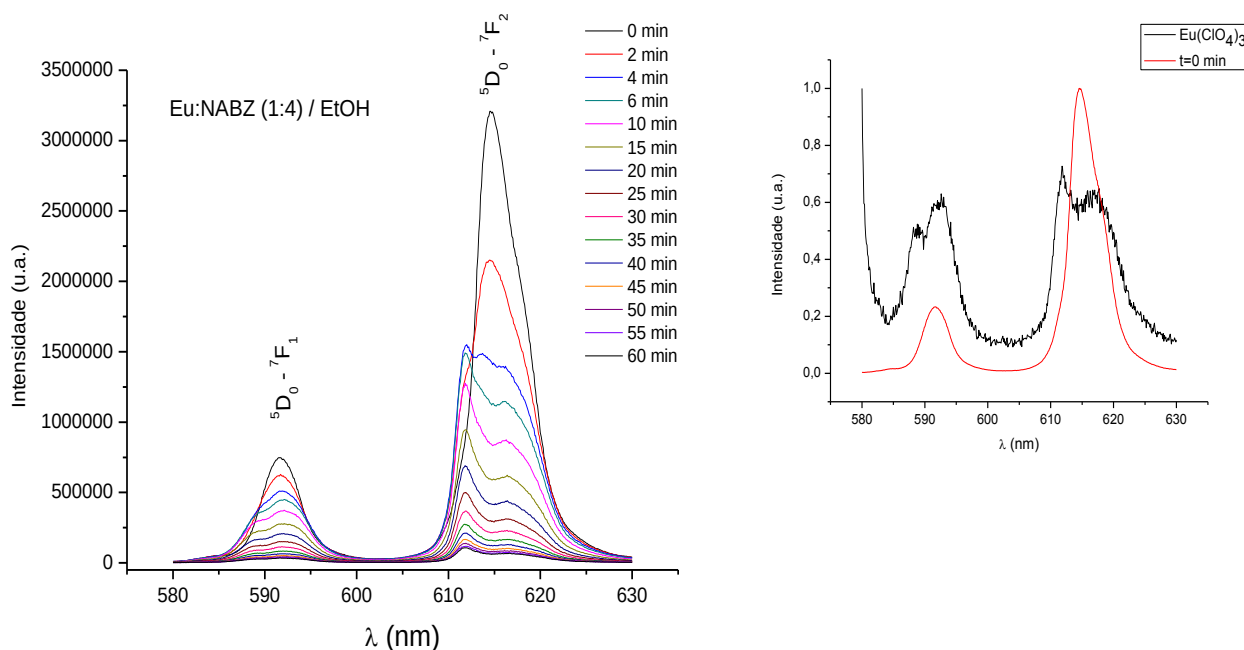


Figura 4.29 – Espectros de emissão da reação Eu:NABZ (1:4) no intervalo de 580 a 630 nm, registrados a temperatura ambiente, durante 60 minutos. E na figura inserida o espectro de emissão da solução etanólica do $\text{Eu(ClO}_4)_3$ e no instante $t = 0$ min, no intervalo de 580 a 630 nm.

Considerando a potencialidade do íon Eu^{3+} em atuar como sonda luminescente, o produto final obtido no processo de clivagem da NABZ foi confirmado comparando-se o espectro de emissão da mistura após 60 min do início da reação com aquele de uma solução etanólica benzamida:perclorato de Eu^{3+} nas razões molares 4:1 e 8:1 ([Figura 4.30](#)). Como pode ser notado, esses espectros apresentam os mesmos perfis, evidenciando a formação do complexo Eu^{3+} -BZA como produto final da reação.

Uma característica importante observada nestes espectros é a ausência das bandas referentes à luminescência do ligante, sugerindo um eficiente processo de transferência de energia da NABZ para o íon Eu^{3+} .

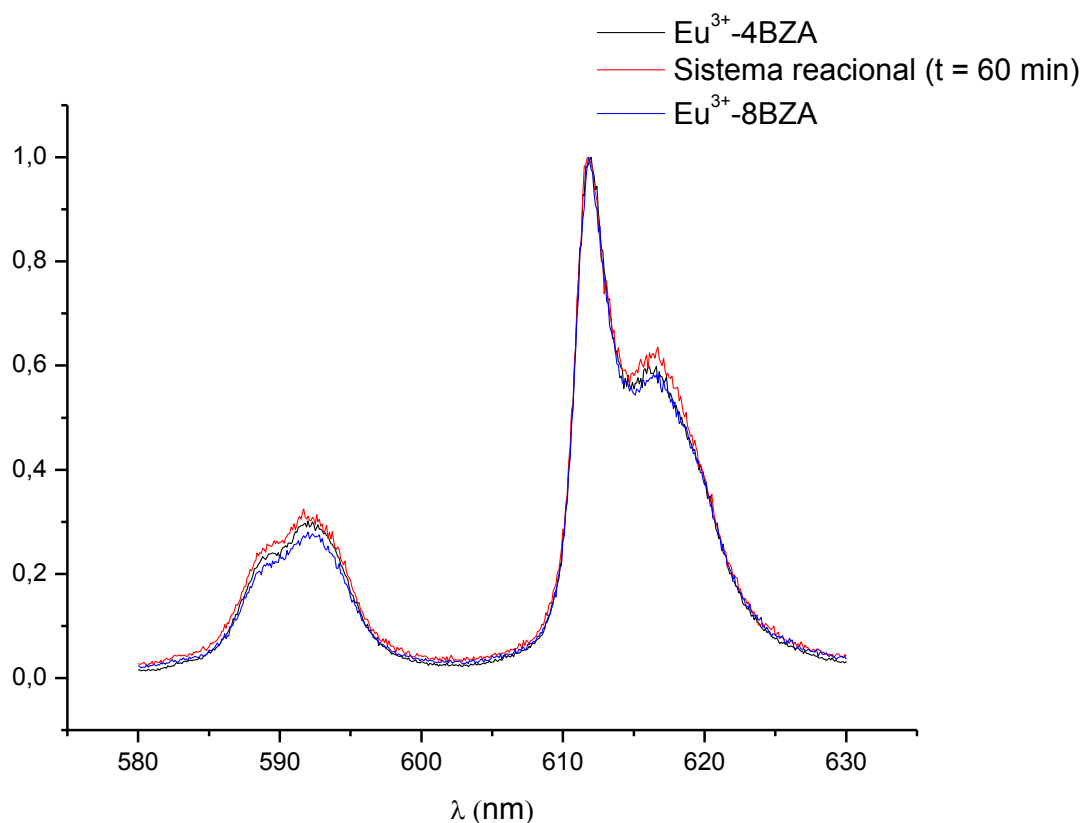


Figura 4.30 – Espectros de emissão da reação de clivagem da NABZ do sistema reacional $t = 60$ min e da solução etanólica de Eu^{3+} com benzamida, nas proporções 1:4 e 1:8, respectivamente. Registrados no intervalo de 580 a 630 nm, com excitação em 317 nm.

A [Tabela 4.6](#) apresenta os valores dos parâmetros de intensidade, A_{02} , A_{04} , Ω_2 e Ω_4 das soluções etanólicas do perclorato de európio $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$, do sistema reacional em $t = 60$ min e da mistura Eu^{3+} -BZA em diferentes razões molares. Os valores das taxas radiativas A_{02} ($\sim 21,5 \text{ s}^{-1}$) e A_{04} ($\sim 29,0 \text{ s}^{-1}$) para a reação no instante $t = 60$ minutos e das soluções (Eu^{3+} :4BZA e Eu^{3+} :8BZA) são semelhantes, refletindo a similaridade nas propriedades espectroscópicas desses sistemas e do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . O mesmo comportamento é observado nos valores dos parâmetros Ω_2 ($\sim 1,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) e Ω_4 ($\sim 2,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). No entanto, todos os valores desses parâmetros diferenciam daqueles determinados para a solução etanólica de $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$.

Tabela 4.5 – Parâmetros de intensidade das soluções etanólicas do perclorato de európio $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$, do sistema reacional no $t = 60\text{min}$ e da mistura Eu^{3+} -BZA em diferentes razões molares.

Soluções	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{02} (s^{-1})	A_{04} (s^{-1})
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$	1,3	9,2	28,5	59,5
Sistema reacional ($t = 60 \text{ min}$)	0,9	2,6	21,9	28,8
$\text{Eu}^{3+}:4\text{BZA}$	0,9	2,9	21,4	31,6
$\text{Eu}^{3+}:8\text{BZA}$	1	2,5	21,9	28,0

4.5.2 Monitoramento da reação de clivagem da NABZ catalisada pelo íon Tb^{3+}

O íon Tb^{3+} (configuração $[\text{Xe}]4f^8$) possui os mesmos níveis de energia da estrutura do íon Eu^{3+} . No entanto, com base na relação elétrons-buracos, a ordem de energia dos níveis resultantes de um termo espectroscópico, considerando o acoplamento spin-órbita, é inversa àquela encontrada no íon Eu^{3+} (Figura 4.31). A diferença de energia entre o estado emissor $^5\text{D}_4$ e o estado $^7\text{F}_0$ é de aproximadamente 15000 cm^{-1} [11]. Assim como no caso do Eu^{3+} , este *gap* minimiza os processos de decaimento não-radiativo.

Nos espectros de emissão dos compostos do íon Tb^{3+} , são observadas as bandas características das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ e 0), em que a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, que surge em aproximadamente 545 nm , é, geralmente, a banda mais intensa do espectro. Apesar da alta intensidade desta banda, deve-se ressaltar que esta transição possui maior contribuição de dipolo-magnético e, por isso, é considerada somente sensível ao ambiente químico [12].

O principal nível emissor do íon Tb^{3+} , $^5\text{D}_4$, pode se desdobrar-se em até nove estados de energias muito próximos, resultando em bandas de emissão mais alargadas que as do Eu^{3+} [12]. Devido ao desdobramento desse nível, um estudo das transições intraconfiguracionais para o íon Tb^{3+} torna-se mais difícil, já que a emissão pode envolver qualquer um dos estados, não fornecendo informações detalhadas sobre o ambiente químico ao redor do centro metálico. Por outro lado, quando comparado com o íon Eu^{3+} , o íon Tb^{3+} sofre menor supressão de luminescência por osciladores de alta energia (OH, NH, CH). Consequentemente, o íon Tb^{3+} , geralmente, apresenta maior intensidade de emissão em

solução do que o íon Eu^{3+} . Portanto, o íon Tb^{3+} pode ser também utilizado como sonda luminescente.

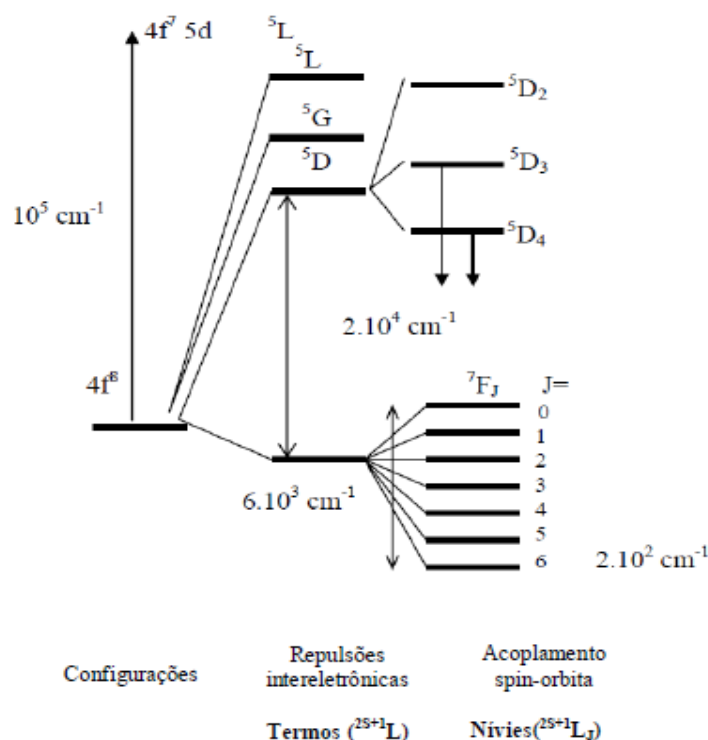


Figura 4.31 – Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia do íon Tb^{3+} pelas interações das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e a perturbação do campo ligante [10].

De maneira similar ao sistema utilizando o íon Eu^{3+} , foi realizada uma análise qualitativa da reação de clivagem da NABZ através do monitoramento das propriedades luminescentes do íon Tb^{3+} . Apesar dos íons Eu^{3+} (conf. $4f^6$) e Tb^{3+} (conf. $4f^8$) apresentarem os mesmos conjuntos de níveis de energia, as estruturas eletrônicas desses níveis nesses centros metálicos são significativamente diferentes. Ao contrário do íon Eu^{3+} , que apresenta o nível não degenerado $^5\text{D}_0$ como principal nível emissor, a emissão do íon Tb^{3+} é oriunda de decaimentos radiativos a partir do nível degenerado $^5\text{D}_4$. Como já mencionado, isto dificulta uma investigação quantitativa dos dados espectrais.

A mistura das soluções etanólicas do ligante NABZ e do $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3$ na razão molar 4:1 (ligante:metal) exibiu alta intensidade luminescente; desta vez, na região do verde, característica do íon Tb^{3+} . Assim como observado no sistema contendo o íon Eu^{3+} , o ligante NABZ atua como eficiente antena no processo de sensibilização de luminescência do íon Tb^{3+} . Esse resultado reforça a formação de um complexo entre o íon Ln^{3+} e o ligante NABZ.

Os espectros de emissão da solução do complexo foram registrados no intervalo espectral de 520 a 566 nm, correspondente à transição intraconfiguracional $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$.

característica do íon Tb^{3+} , com excitação monitorada na transição $S_0 \rightarrow S_1$, centrada no ligante (317 nm). A Figura 4.32 apresenta os espectros de emissão registrados em intervalos de 5 min, durante o período de 60 min, após a mistura dos reagentes. Os espectros de emissão da mistura reacional nos tempos $t = 0$ e $t = 60$ min, compreendendo a região das principais transições intraconfiguracionais $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ e 0), estão apresentados em anexo (ANEXO B).

Similarmente ao sistema contendo o íon Eu^{3+} , os espectros do sistema contendo o íon Tb^{3+} (Figura 4.32) apresentam uma diminuição na intensidade e perfil da banda associada à transição intraconfiguracional $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Esse resultado pode ser atribuído à decomposição do complexo formado, obtendo-se benzamida. O processo de clivagem regioseletiva da imida, mediada pelo íon Tb^{3+} , assim como no Eu^{3+} , demonstra a menor eficiência da benzamida como antena. Além disso, pode-se sugerir que as reações com ambos os íons possuem mecanismos semelhantes.

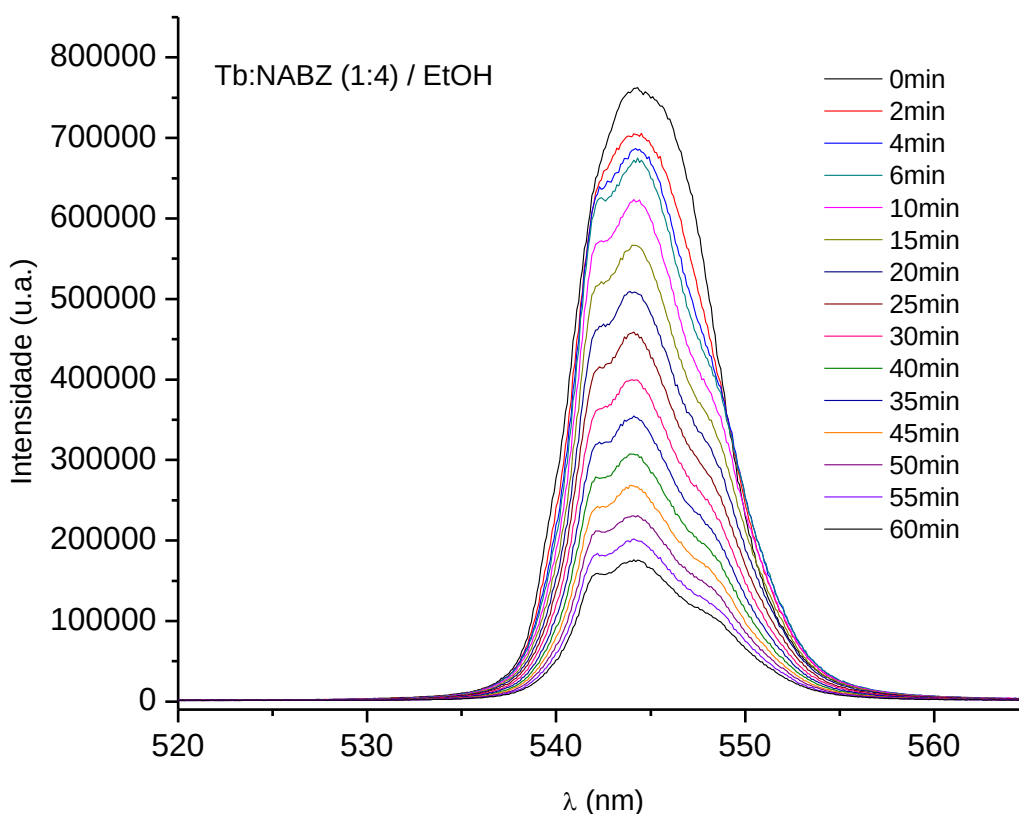


Figura 4.32 – Espectros de emissão da reação $\text{Tb}:\text{NABZ}$ (1:4) no intervalo de 520 a 566 nm, registrados a temperatura ambiente, durante 1 hora.

4.6 SOBRE A REGIOSSELETIVIDADE NA CLIVAGEM DE IMIDAS ACÍCLICAS MEDIADAS POR ÍONS LANTANÍDEOS

Uma imida assimétrica do tipo $R_1\text{CONHCOR}_2$ ao interagir com um nucleófilo do tipo $R_3\text{OH}$ (mediada ou não por um catalisador) pode sofrer clivagem mediante duas possíveis reações: (1) aquela que leva à formação dos produtos $R_1\text{CONH}_2$ e $R_2\text{COOR}_3$ ou (2) a que leva à formação dos produtos $R_1\text{COOR}_3$ e $R_2\text{CONH}_2$. Se R_2 é mais eletronegativo que R_1 , é de se esperar que a reação (1) seja a mais favorável. O inverso deverá ocorrer se R_1 for mais eletronegativo que R_2 .

A N-acetilbenzamida é uma imida assimétrica; portanto, os dois modos de clivagem descritos acima são possíveis. Sendo o carbono com hibridização sp^2 mais eletronegativo que o carbono com hibridização sp^3 , o grupo fenil é mais eletronegativo que o metil. Neste contexto, para a reação da N-acetilbenzamida com um nucleófilo do tipo ROH (que nas reações investigadas nas seções anteriores trata-se do próprio solvente utilizado como meio reacional ou traços de água contidos nos mesmos) seria esperado que, predominantemente se formassem a acetamida e o produto PhCOOR .

A despeito do esperado, nas reações investigadas no presente trabalho, que foram descritas na seção 4.2, o produto predominante foi a benzamida, PhCONH_2 , embora traços de ácido benzóico tenham sido detectados como produto minoritário. No caso do etanol como solvente, o subproduto da reação seria o acetato de etila, que não pôde ser detectado já que este foi utilizado, também, como solvente de extração, conforme descrito no capítulo anterior. Nos demais solventes, ROH, também não foram detectados o subproduto do tipo CH_3COOR que provavelmente possuem tempos de retenção próximos do acetato de etila. Estes resultados são compatíveis com o mecanismo plausível proposto na [Figura 4.33](#).

O mecanismo apresentado na [Figura 4.33](#) sugere que quando Ln^{3+} se coordena com a NABZ (A), duas moléculas do solvente se ligam ao metal para completar a esfera de coordenação (B). No meio reacional outra molécula de NABZ se liga ao metal (C), em substituição as moléculas do solvente. Com o ataque do nucleófilo à carbonila do grupo acetil, o oxigênio do nucleófilo adquire uma densidade de carga positiva, com consequente transferência de hidrogênio para o nitrogênio. E posterior rearranjo de carga para restituição da dupla, seguida da clivagem e estabilização do nitrogênio (D).

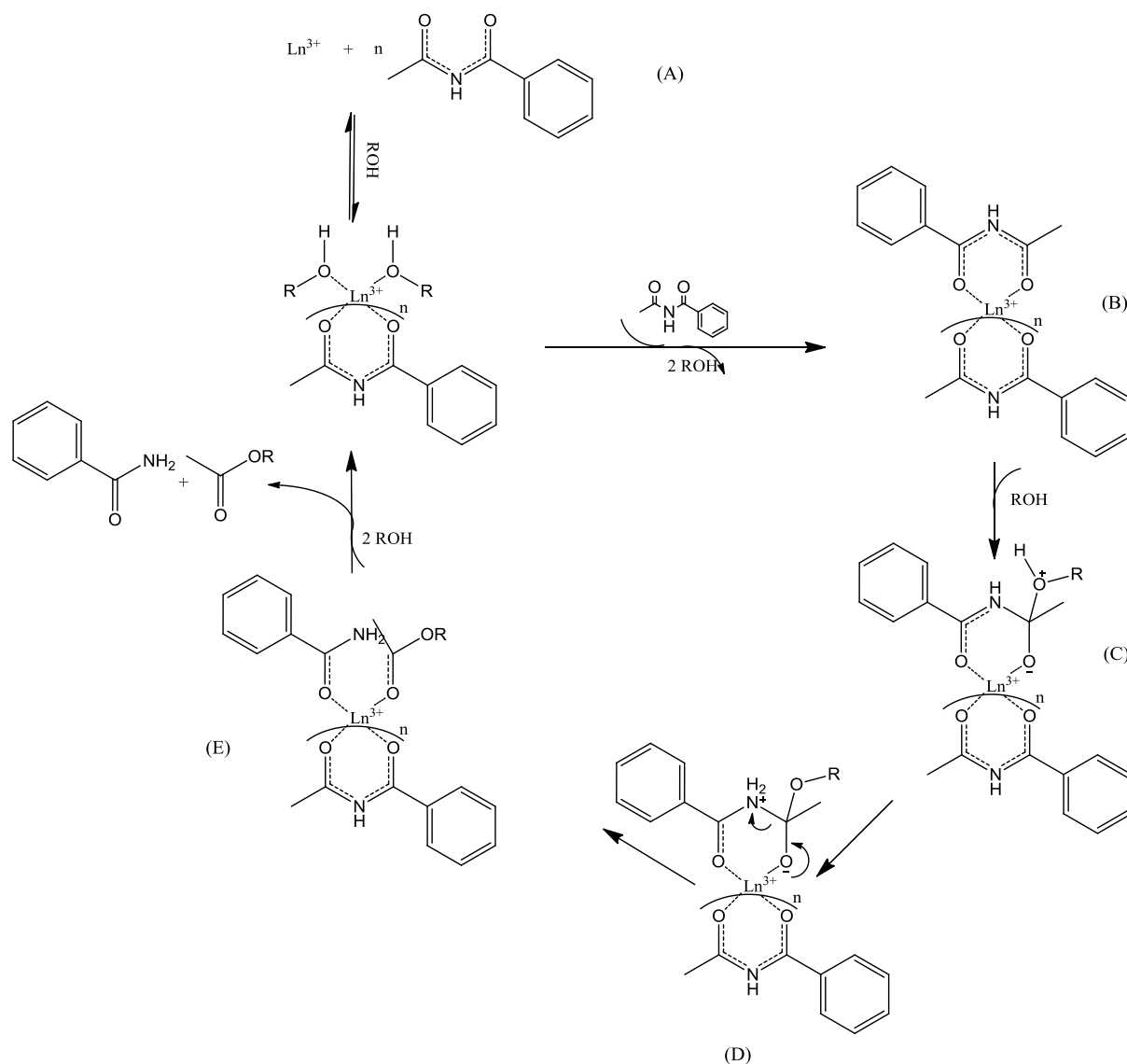


Figura 4.33 – Mecanismo proposto para a clivagem regioseletiva da N-acetilbenzamida mediada por íons Ln^{3+} .

O aspecto mais relevante do mecanismo descrito acima, compatível com as observações experimentais descritas nesta dissertação, é que, aparentemente, a interação da N-acetilbenzamida com o íon Ln^{3+} , além de acelerar a reação da mesma com o nucleófilo, não ocorre na ausência deste íon, como apresentado na [Figura 4.17](#).

4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Princípios de Análise Instrumental, 5ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
- [2] Ligieiro, C. B. P.; dos Reis, L. A.; Parrilha, G. L.; Baptista Filho, M.; Canela, M. C.; Quim. Nova, 32, N°. 5, 1338 (2009).

- [3] Teotonio, E. E. S.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Trindade, A. C.; Najjar, R.; Streck, W.; Inorg. Chim. Acta, 357, 451, (2004).
- [4] Parker, D.; Coord. Chem. Rev.; 205, 109, (2000).
- [5] Teotonio, E. S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Thompson, L. C.; Young, V. G.; Malta, O. L.; J. Mol. Struct.; 751, 85 (2005).
- [6] Felinto, M. C. F. C.; Tomiyama, C. S.; Brito, H. F.; Teotonio, E. E. S.; Malta, O. L.; J. Sol. State Chem, 171, 189 (2003).
- [7] Niyama, E.; Brito, H. F.; Cremona, M.; Teotonio, E. E. S.; Reyes, R.; Brito, G. E. S.; Felinto, M. C. F. C.; Spectrochimica Acta Part. A 61, 2643 (2005).
- [8] Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S., Gonçalves e Silva, F. R.; Farias Jr, F. S.; Andrade, A. V. M. de; J. of Lumin. 75, 225 (1997).
- [9] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Souza, L. R.; Menezes, J. F. S.; Carvalho, C. A. A.; J. Non-Crys. Sol., 247, 129 (1999).
- [10] 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.
- [11] Pandya, S.; Yu, J.; Parker, D.; Dalton Trans.; 2757 (2006).
- [12] Teotonio, E. E. S.; Silva Jr, F. A.; Pereira, D. K. S.; Santo, L. M.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H.; Moreno-Fuquen, R.; Kennedy, A. R.; Gilmore, D. Inorg. Chem Comm (2010).

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

5.1 Conclusões

5.2 Perspectivas

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

No presente trabalho, é reportada, pela primeira vez, a ação catalítica de íons lantanídeos trivalentes na clivagem de imidas. Com base nos resultados discutidos no capítulo anterior, é possível concluir que:

- Íons Ln^{3+} além de acelerar a reação da N-acetilbenzamida com o nucleófilo, causam uma inversão na regioseletividade esperada para uma imida assimétrica.
- Na ausência do íon Ln^{3+} , ou dos outros íons metálicos investigados nesta dissertação, não se observa qualquer reação da N-acetilbenzamida com os diversos álcoois utilizados como solvente e nucleófilo, no período de tempo de uma semana.
- As concentrações de NABZ e benzamida, ao longo do tempo, investigadas por cromatografia gasosa, se ajustam bem a uma cinética de primeira ordem. No entanto, o tempo de meia vida das reações são dependentes da proporção Ln^{3+} :imida, tendendo a diminuir com o aumento da quantidade do íon Ln^{3+} .
- A clivagem da N-acetilbenzamida mediada pelos íons Ln^{3+} é altamente dependente do solvente, o que sugere que o mesmo atua como nucleófilo na reação.
- A clivagem seletiva da NABZ mediada pelos íons Ln^{3+} segue o aumento de acidez ao longo da série, sendo mais rápida na ordem: $\text{Yb}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$.
- Ao contrário do que ocorre com a NABZ, a ftalimida não sofre clivagem mediada pelos íons Ln^{3+} nas mesmas condições, o que sugere que a reação reportada neste trabalho só é operante em imidas acíclicas.
- Os íons Ln^{3+} não promovem a clivagem da imida NB2PB nas mesmas condições em que ocorre a da NABZ, indicando que a reação só é operante em imidas acíclicas que possuem hidrogênio ácido.
- O íon Eu^{3+} pôde ser utilizado, além de catalisador, como sonda luminescente para o monitoramento qualitativo da reação de clivagem da N-acetilbenzamida em etanol. Observa-se a formação de um complexo luminescente entre o íon Eu^{3+} e a NABZ, que evolui para um complexo bem menos luminescente,

envolvendo aquele íon e a benzamida. A confirmação deste último pôde ser realizada mediante comparação dos perfis espectrais e dos parâmetros de intensidade do produto da reação com soluções de $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ contendo 4 ou 8 equivalentes de benzamida.

- O íon Tb^{3+} , além de catalisador, também pôde ser utilizado como sonda luminescente para o monitoramento qualitativo da reação. Assim como no caso do íon Eu^{3+} , uma diminuição contínua da intensidade de luminescência com o tempo foi observada, o que indica que, em ambos os casos, a benzamida é uma antena menos eficiente que a N-acetilbenzamida para sensibilização da luminescência.
- Finalmente, um mecanismo consistente com as observações experimentais supracitadas foi proposto.

5.2 PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos no presente trabalho abriram perspectivas para trabalhos futuros, alguns dos quais já estão em andamento em parceria com alguns grupos da UFPB. Como perspectivas, podemos destacar:

- A fim de entender a regioseletividade incomum causada pelo íon Ln^{3+} na clivagem da N-acetilbenzamida e submeter o mecanismo proposto à prova, realizar cálculos de química quântica *ab initio* para complexos esquematizados na [Figura 4.30](#).
- Tratar quantitativamente os espectros de luminescência das misturas reacionais por métodos quimiométricos, tais como o PARAFAC, a fim de monitorar por fotoluminescência a cinética da reação reportada neste trabalho, quantitativamente e.
- Ampliar a investigação iniciada com este trabalho, aplicando as metodologias desenvolvidas aqui no estudo de outras imidas.

ANEXO A

TABELAS DAS ÁREAS

Tabela A.1 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Tempo	Área (octanol)	Área (bza)	Área (nabz)	Área (bza)/ área (octanol)	Área (nabz)/ área (octanol)	concentração (bza) $y = a + bx$	concentração (bza*) $y = a + bx$	concentração (nabz) $y = a + bx$
0	90956,1	17990,1	715575,9	0,197788823	7,867266736	0,000708873	0,000209873	0,012853631
0,5	95671,6	20453,9	467698,7	0,213792808	4,888584491	0,000733199	0,000234199	0,008326034
1	99172,2	27862,7	458455,1	0,280952727	4,622818693	0,000835282	0,000336282	0,00792207
1,5	97649,6	48521,6	482960,5	0,496895021	4,945852313	0,001163514	0,000664514	0,008413082
2	97634,9	58052,5	458012,8	0,594587591	4,691076654	0,001312007	0,000813007	0,008025823
5	96955,2	82127,5	388583	0,84706648	4,007861363	0,001695775	0,001196775	0,006987335
8	90930,1	114697	358066,2	1,261375496	3,93781817	0,002325525	0,001826525	0,00688087
15	96624,2	163640	288512,3	1,69357159	2,985921746	0,002982463	0,002483463	0,005433987
20	91456,7	194421,2	240798	2,125827851	2,632918091	0,003639492	0,003140492	0,004897421
30	93954	246539,9	191452,6	2,624049003	2,037726973	0,004396788	0,003897788	0,003992731
60	92293	311827,9	83694,7	3,378673356	0,906836922	0,005543818	0,005044818	0,002273778
120	98704,6	378047,1	27219	3,830085933	0,275762224	0,006229965	0,005730965	0,001314545

Tabela A.2 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 0,5:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Tempo	Área (octanol)	Área (bza)	Área (nabz)	Área (bza)/ área (octanol)	Área (nabz)/ área (octanol)	concentração (bza) $y = a + bx$	concentração (bza*) $y = a + bx$	concentração (nabz) $y = a + bx$
0	92379,3	8394	1159689	0,090864512	12,55355908	0,000546348	4,63E-05	0,020102331
0,167	93025,7	24595,3	1029247	0,264392528	11,06411454	0,000810111	3,10E-04	0,017823481
0,5	96502,3	47125,2	881660,9	0,488332402	9,13616463	0,001150499	6,50E-04	0,014873718
1	99035	72862,8	852930,6	0,735727773	8,612415813	0,00152654	1,03E-03	0,014072382
2	95114,5	140979	785292,8	1,482203029	8,256288999	0,002661183	2,16E-03	0,013527508
4	97247,7	208672,3	658974,3	2,14578134	6,776245608	0,003669822	3,17E-03	0,011263042
5	91723	266734,2	579688,6	2,908040513	6,319991714	0,004828456	4,33E-03	0,010564973
10	101429,4	405365,6	407396,4	3,996529606	4,016551414	0,006482959	5,98E-03	0,00704071
20	98858,4	567119,9	201014,8	5,736689042	2,033360847	0,009128001	8,63E-03	0,004006428
40	94917,2	690925,8	44049,3	7,279247597	0,464081326	0,01147269	1,10E-02	0,00160543
60	97323,9	678121,5	16364,4	6,967677004	0,168143693	0,010999103	1,05E-02	0,001152646
120	99211	760569,5	2469,3	7,666181169	0,024889377	0,012060829	1,16E-02	0,000933467

Tabela A.3 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 0,1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Tempo	Área (octanol)	Área (bza)	Área (nabz)	Área (bza)/ área (octanol)	Área (bza)/ área (octanol)	concentração (bza) $y = a + bx$	concentração (bza*) $y = a + bx$	concentração (nabz) $y = a + bx$
0	88146,2	5312,5	531100,2	0,060269189	6,025219465	5,00E-04	9,84E-06	0,010113972
0,167	93271	16410,9	571008,9	0,17594858	6,122041149	6,76E-04	1,86E-04	0,010262109
0,5	93038,4	22139,1	522593,3	0,237956586	5,616963533	7,70E-04	2,80E-04	0,00948934
1	92783,2	25845,1	655892	0,278553661	7,069081472	8,32E-04	3,42E-04	0,011711081
2	96785,9	39809,6	775952,3	0,411316111	8,017203952	0,00103	5,40E-04	0,013161708
4	96405,6	86841,8	436696,1	0,900796219	4,52977939	0,00178	1,29E-03	0,007825948
5	87793,4	105637,3	402694,8	1,203248764	4,586845936	0,00224	1,75E-03	0,00791326
10	92501,8	166967,7	240527,4	1,805021091	2,600245617	0,00315	2,66E-03	0,004873762
20	94589,5	286706,1	61194,7	3,031056301	0,646950243	0,00502	4,53E-03	0,00188522
40	85239,5	443658,3	5811,1	5,204843998	0,068173793	0,00832	7,83E-03	0,000999692
60	88547,4	321357,7	0	3,629216668	0	0,00592	5,43E-03	0,000895386
120	84002,2	317703	0	3,782079517	0	0,00616	5,67E-03	0,000895386

Tabela A.4 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para imida NABZ em etanol, na ausência do íon Ln^{3+} , analisada por CG.

Tempo	Área (octanol)	Área (bza)	Área (nabz)	Área (bza)/ área (octanol)	Área (nabz)/ área (octanol)	concentração (bza) $y = a + bx$	concentração (bza*) $y = a + bx$	concentração (nabz) $y = a + bx$
0	100236,5	7419,6	505505,9	0,07402094	5,043131993	0,000520746	3,07458E-05	0,008611378
20	92165,4	5057,5	464905,8	0,054874172	5,044255219	0,000491643	1,64274E-06	0,008613096
40	78378,5	4723,6	503414,7	0,060266527	6,42286724	0,000499839	9,83912E-06	0,010722373
60	81086,1	4365,9	468425,0	0,053842767	5,776884078	0,000490075	7,5006E-08	0,009734019
120	74733,8	4472,5	527072,7	0,059845746	7,052668271	0,0004992	9,19953E-06	0,011685968
180	73456,9	4512,0	497221,0	0,061423774	6,768880799	0,000501598	1,15981E-05	0,011251774

Tabela A.5 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 1:4, em butanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Tempo	Área (octanol)	Área (bza)	Área (nabz)	Área (bza)/ área (octanol)	Área (nabz)/ área (octanol)	concentração (bza) $y = a + bx$	concentração (bza*) $y = a + bx$	concentração (nabz) $y = a + bx$
0	93594,7	7318	444983,9	0,078188188	4,754370707	0,00052708	2,71E-05	0,008169573
0,5	93602,8	76728,9	314429,3	0,819728683	3,359186905	0,001654222	1,15E-03	0,006034942
1	101142,9	146696,9	255676,3	1,450392465	2,527871951	0,002612831	2,11E-03	0,00476303
2	94093,9	173993,5	180944,9	1,849147501	1,923024766	0,003218938	2,72E-03	0,003837614
3	90784,2	189965,5	158538,9	2,09249517	1,746327004	0,003588827	3,09E-03	0,003567266
4	91203	207607,1	135985	2,276318761	1,49101455	0,003868239	3,37E-03	0,003176638
5	93255,1	235222,2	120836,3	2,522352129	1,295760768	0,004242209	3,74E-03	0,0028779
10	88628,3	255937,5	59910,4	2,887762712	0,675973701	0,004797633	4,30E-03	0,001929626
20	90977,6	319934,5	37397,4	3,516629368	0,411061624	0,005753511	5,25E-03	0,00152431
40	89829,9	323015	18204,9	3,595851715	0,202659693	0,005873929	5,37E-03	0,001205455
60	84435	327568	9810,6	3,879528631	0,116191153	0,006305118	5,81E-03	0,001073158
120	90052	352085	3314,7	3,909796562	0,036808733	0,006351125	5,85E-03	0,000951703

Tabela A.6 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em pentanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Tempo	Área (octanol)	Área (bza)	Área (nabz)	Área (bza)/ área (octanol)	Área (nabz)/ área (octanol)	concentração (bza) $y = a + bx$	concentração (bza*) $y = a + bx$	concentração (nabz) $y = a + bx$
0	67070,3	6905,1	395839,4	0,10295317	5,9018582	0,000564723	6,47E-05	0,009925229
0,5	77662,8	45637	368964,4	0,587630114	4,750851115	0,001301432	8,01E-04	0,008164188
1	79807,9	75789,6	325124,7	0,949650348	4,073841061	0,001851703	1,35E-03	0,007128363
2	81372,2	115999,5	310995,3	1,425542138	3,821886344	0,002575058	2,08E-03	0,006742872
3	82354,6	135229,7	252566,6	1,642041853	3,066818368	0,002904138	2,40E-03	0,005587618
4	80478,6	158468,1	245409,3	1,969071281	3,049373374	0,003401222	2,90E-03	0,005560927
5	73368,6	176383,6	208921,9	2,404074768	2,84756558	0,004062428	3,56E-03	0,005252161
10	77368,6	206669,1	169502,1	2,671227087	2,190838402	0,004468499	3,97E-03	0,004247369
20	67210,8	262083,9	137332,2	3,899431341	2,04330554	0,00633537	5,84E-03	0,004021643
40	74859,4	283437	82636,3	3,786257972	1,103886753	0,006163346	5,66E-03	0,002584333
60	75069	299153,8	71820,3	3,985051086	0,956723814	0,006465512	5,97E-03	0,002359173
120	81346,8	319488	46454,2	3,92748086	0,571063644	0,006378005	5,88E-03	0,001769113

Tabela A.7 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$:NABZ, na proporção 1:4, em hexanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Tempo	Área (octanol)	Área (bza)	Área (nabz)	Área (bza)/ área (octanol)	Área (nabz)/ área (octanol)	concentração (bza) $y = a + bx$	concentração (bza*) $y = a + bx$	concentração (nabz) $y = a + bx$
0	151362,3	8797,6	460745,5	0,058122795	3,043991139	0,000496581	6,58E-06	0,005552692
0,5	153874,2	42065,2	340408,7	0,273373964	2,212253256	0,000823762	3,34E-04	0,004280133
1	155778,7	64954	331515,5	0,416963295	2,128118286	0,001042018	5,52E-04	0,004151407
2	154241,2	86277,3	252978,4	0,55936611	1,640148028	0,00125847	7,68E-04	0,003404812
3	154212,6	100728,4	209590,8	0,653178793	1,359102953	0,001401066	9,11E-04	0,002974814
4	157554,8	105207,2	168037,1	0,667749888	1,066531137	0,001423214	9,33E-04	0,002527179
5	155487,4	131479,6	217836,5	0,845596492	1,400991334	0,001693541	1,20E-03	0,003038903
10	161044,5	160261,8	160279,4	0,995139853	0,995249139	0,001920847	1,43E-03	0,002418117
20	166328,9	195054,5	114985,2	1,172703601	0,691312213	0,002190743	1,70E-03	0,001953094
40	164339	23987,2	69741,4	0,145961701	0,424375224	0,000630096	1,40E-04	0,00154468
60	155026,6	261150,6	47960,4	1,68455349	0,309368844	0,002968755	2,48E-03	0,00136872
120	158127,8	301256,2	23199,4	1,905143814	0,146712975	0,003304053	2,81E-03	0,001119857

Tabela A.8 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Tempo	Área (octanol)	Área (bza)	Área (nabz)	Área (bza)/ área (octanol)	Área (nabz)/ área (octanol)	concentração (bza) $y = a + bx$	concentração (nabz) $y = a + bx$
0	78546,4	4727,6	389534,3	0,060188627	4,959289032	0,000499721	0,008483098
0,167	80342,3	19118,5	309302,8	0,237963066	3,849812614	0,000769938	0,006785599
0,5	82414,4	45403,7	282958	0,5509195	3,433356307	0,001245632	0,006148421
1	84581,3	67251	225887,6	0,795104828	2,670656516	0,001616793	0,00498149
2	82370,8	112548	168424,5	1,366357981	2,044711233	0,002485098	0,004023794
5	89449,9	184245,9	95060,3	2,059766417	1,062721143	0,003539079	0,002521349
10	82518,9	230969,3	53616	2,798986656	0,649742059	0,004662694	0,001889491
20	90511,3	291214,1	26669,4	3,217433624	0,294652712	0,005298733	0,001346205
40	88426,5	294877,3	8547,6	3,334716403	0,096663331	0,005477003	0,001043281
60	91017,7	302716,2	3491,7	3,325904742	0,038362868	0,005463609	0,000954081
90	84037	288517,3	0	3,433217511	0	0,005626725	0,000895386

Tabela A.9 – Gráfico da concentração de NABZ e BZA em função do tempo, para reação $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3\text{:NABZ}$, na proporção 1:4, em etanol, monitorada por cromatografia gasosa.

Tempo	Área (octanol)	Área (bza)	Área (nabz)	Área (bza)/ área (octanol)	Área (nabz)/ área (octanol)	concentração (bza) $y = a + bx$	concentração (nabz) $y = a + bx$
0	25417,5	4236,3	100429,4	0,166668634	3,951191108	0,00066157	0,006940708
0,167	33837	62006,5	108127,1	1,832505837	3,195528563	0,003193643	0,005784545
0,5	33318,7	90779,3	56455,8	2,724575088	1,694417849	0,004549588	0,003487845
1	33144,5	126081,5	27248,8	3,80399463	0,822121317	0,006190306	0,002153232
2	32817,7	156744,8	7914,2	4,776227463	0,241156449	0,0076681	0,001264355
5	33196	163802,6	1390,4	4,93440776	0,041884564	0,007908534	0,000959469
10	38547,2	178002,6	0	4,617782874	0	0,007427264	0,000895386
20	36727,1	175987,9	0	4,791772288	0	0,007691728	0,000895386
40	41159,4	186742,5	0	4,537055934	0	0,007304559	0,000895386
60	35044,3	172646,7	0	4,926527281	0	0,007896555	0,000895386
90	35146,1	174270,5	0	4,958459118	0	0,007945092	0,000895386
120	37768,3	186798,9	0	4,945917608	0	0,007926029	0,000895386

Figura A.1 – Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$ min; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 15$ min; (d) $t = 30$ min.

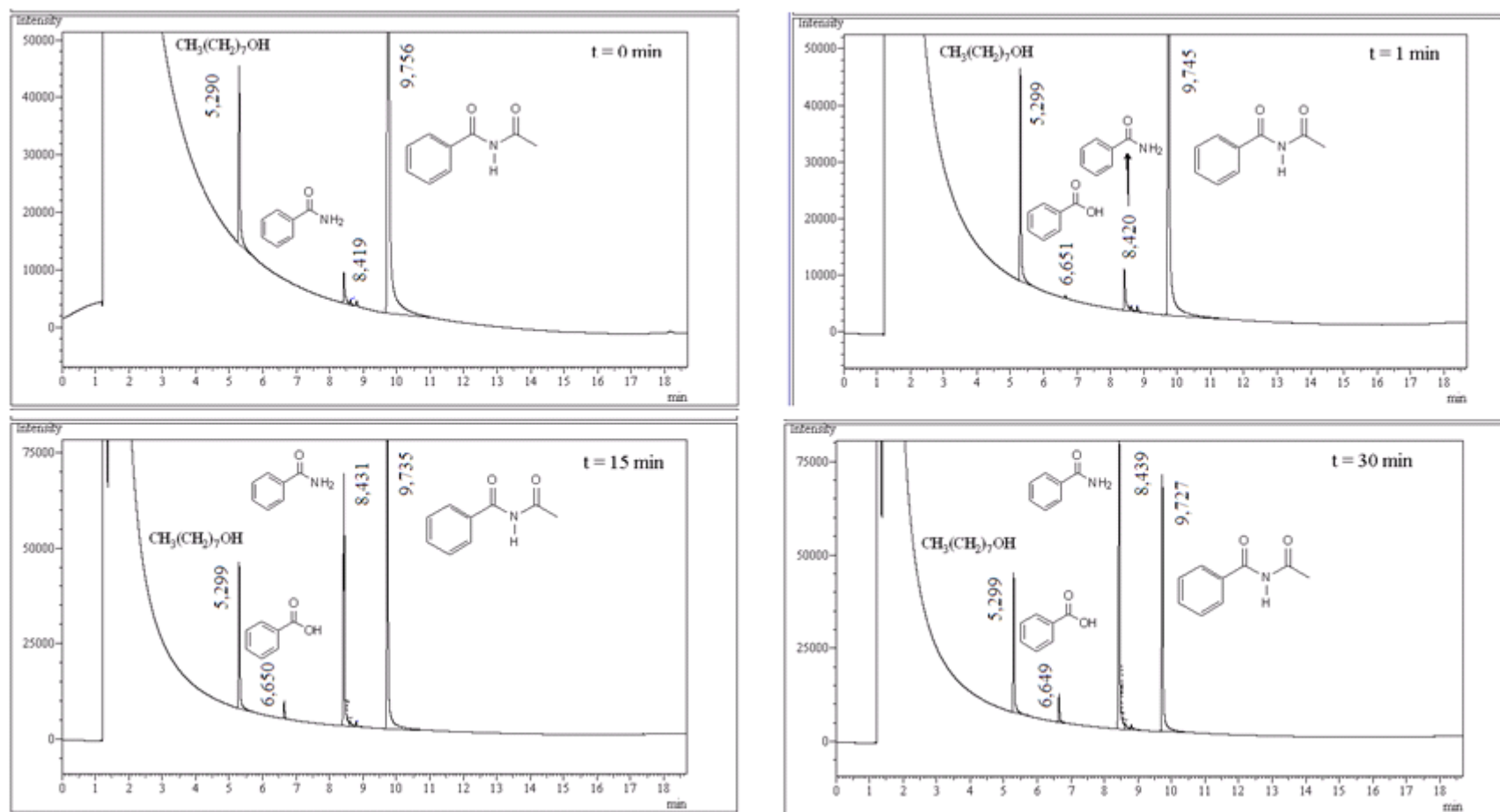


Figura A.2 – Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1/10:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 10$ min; (d) $t = 60$ min.

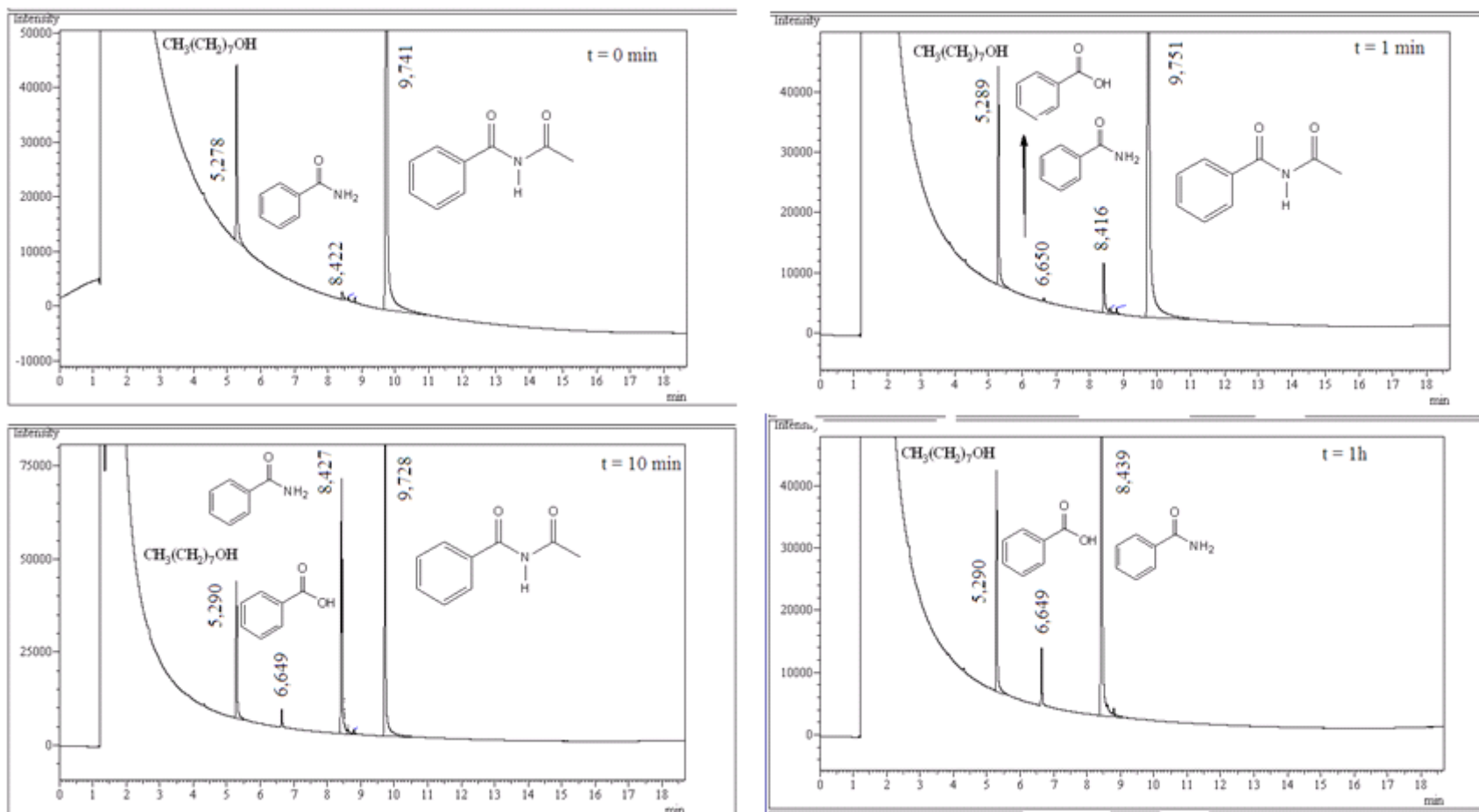


Figura A.3 – Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1/2:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$ min; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 10$ min; (d) $t = 60$ min.

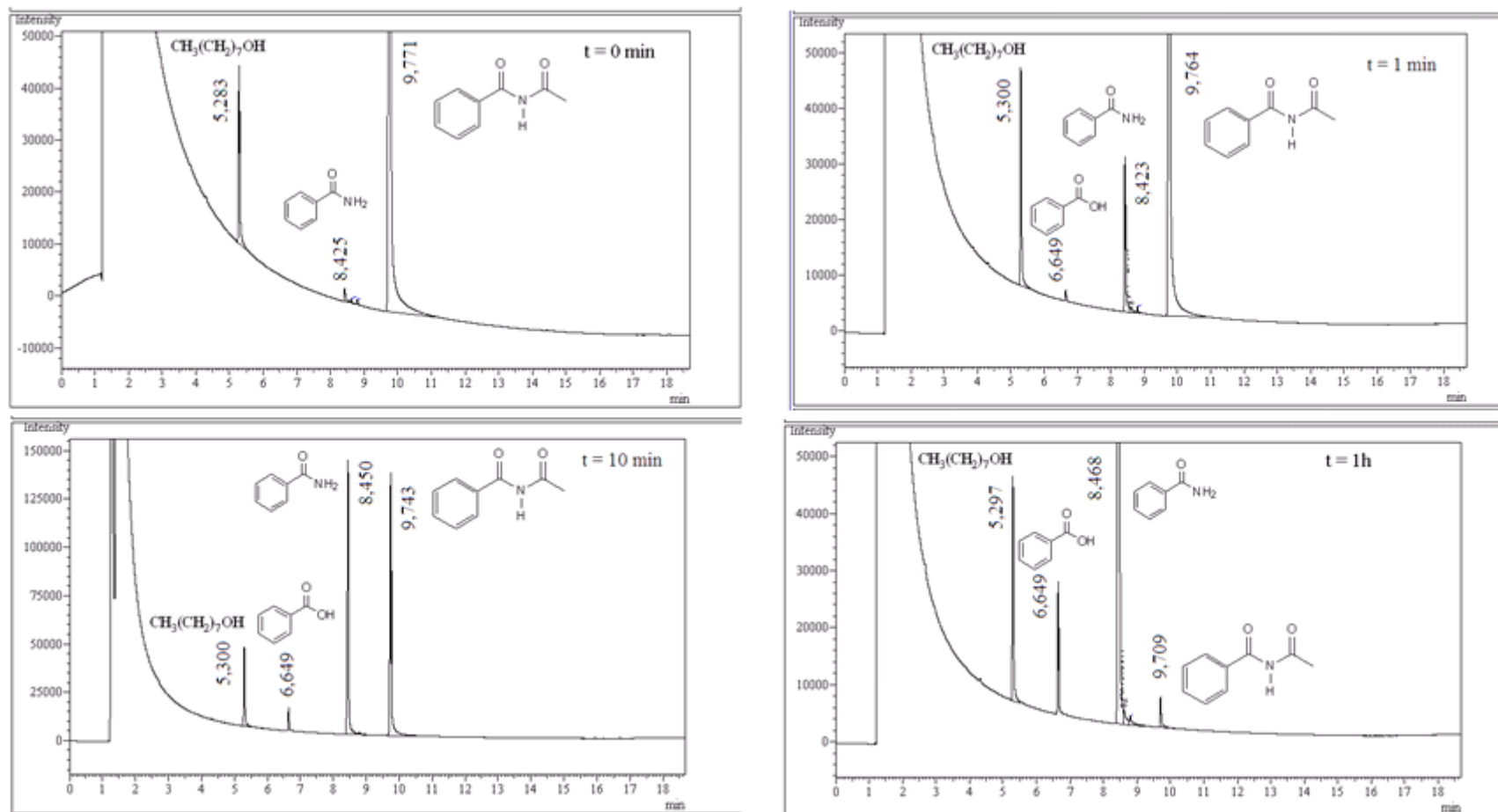


Figura A.4 – Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em butanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 20$ min; (d) $t = 60$ min.

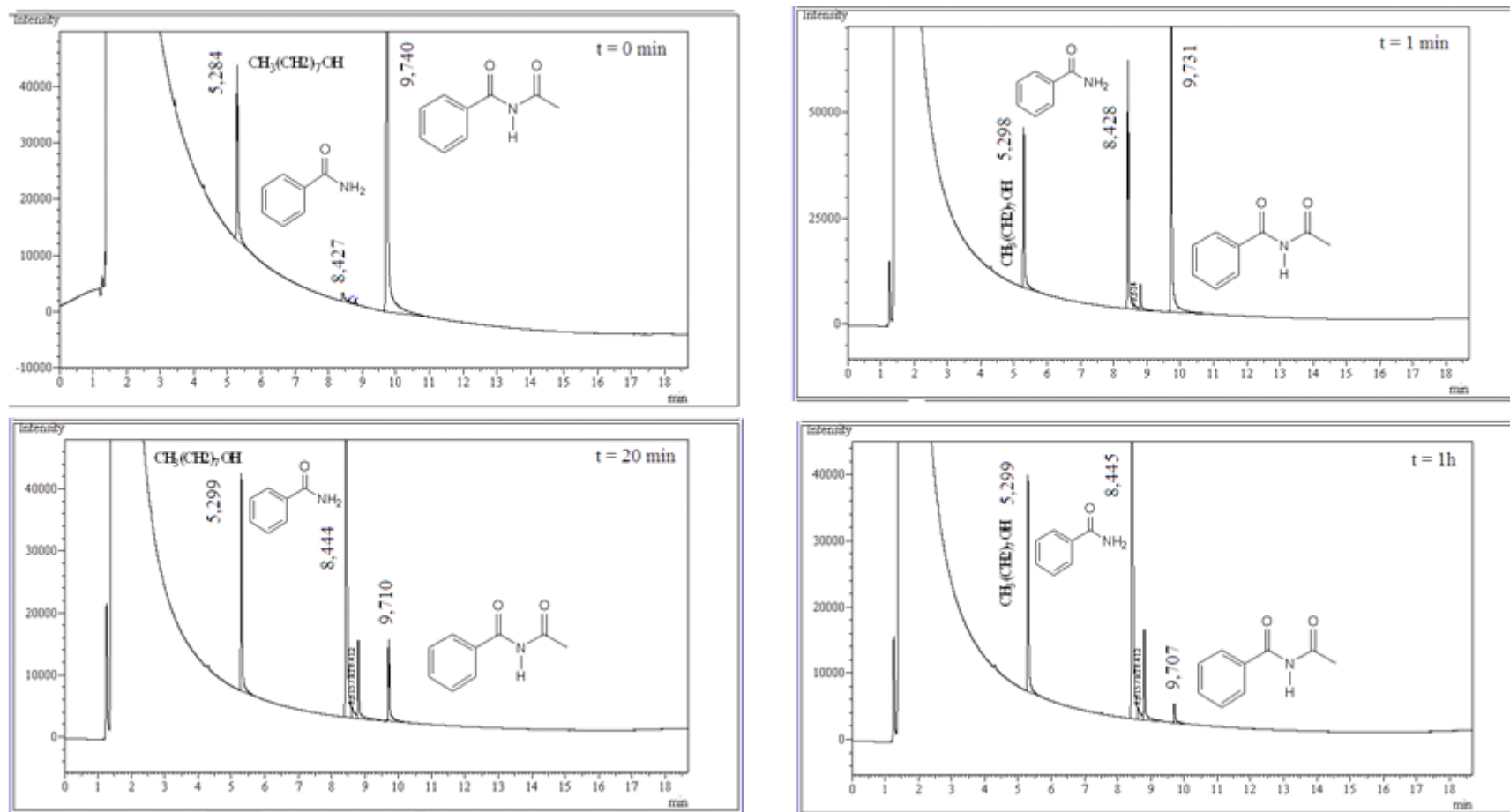


Figura A.5 – Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em pentanol, nos tempos: (a) $t = 0$ min; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 10$ min; (d) $t = 60$ min.

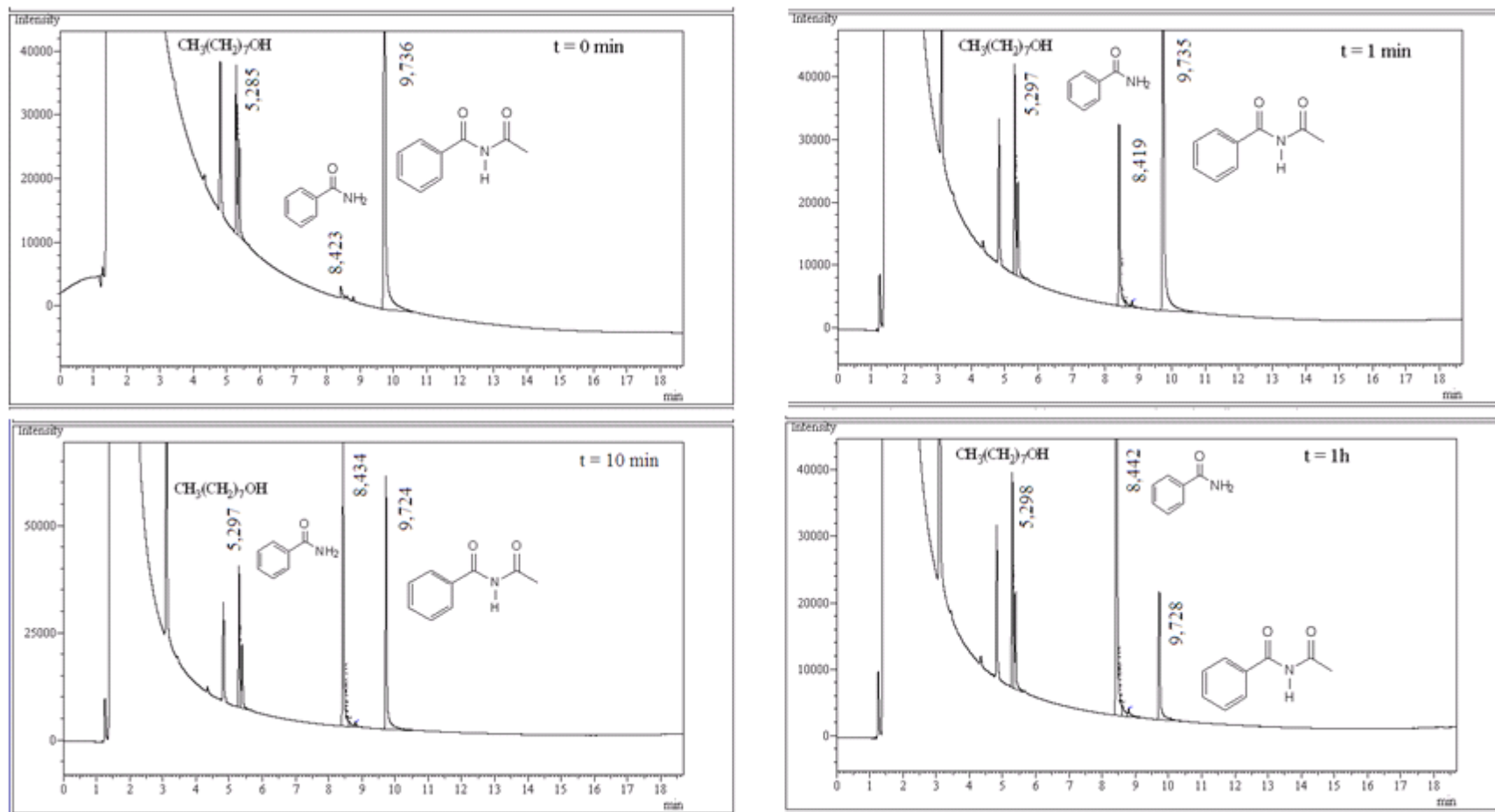


Figura A.6 – Cromatogramas para reação Eu^{3+} :NABZ (1:4), em hexanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 10$ min; (d) $t = 60$ min.

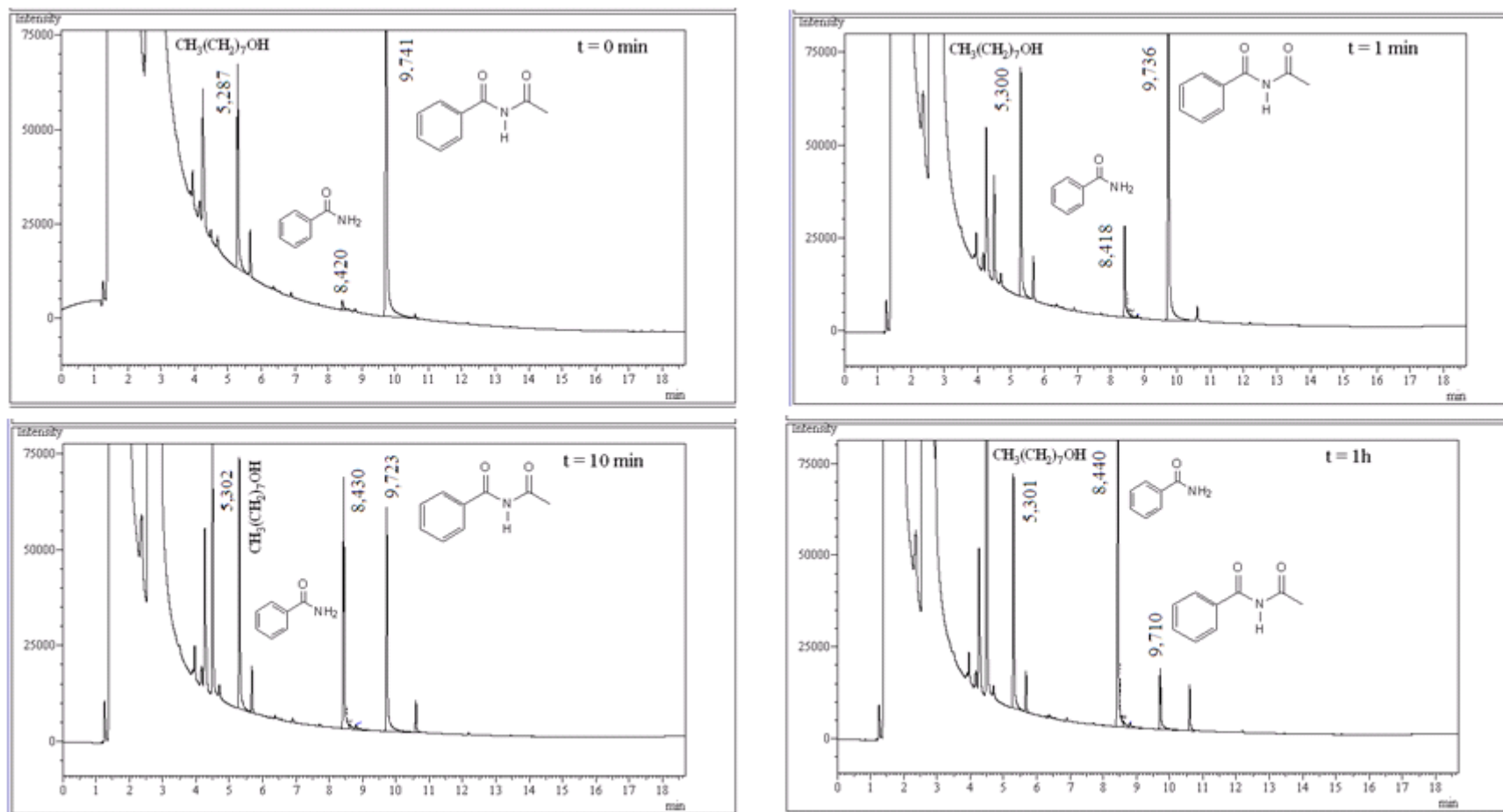


Figura A.7 – Cromatogramas para reação Yb^{3+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 10\text{s}$, (c) $t = 1\text{ min}$; (d) $t = 5\text{ min}$.

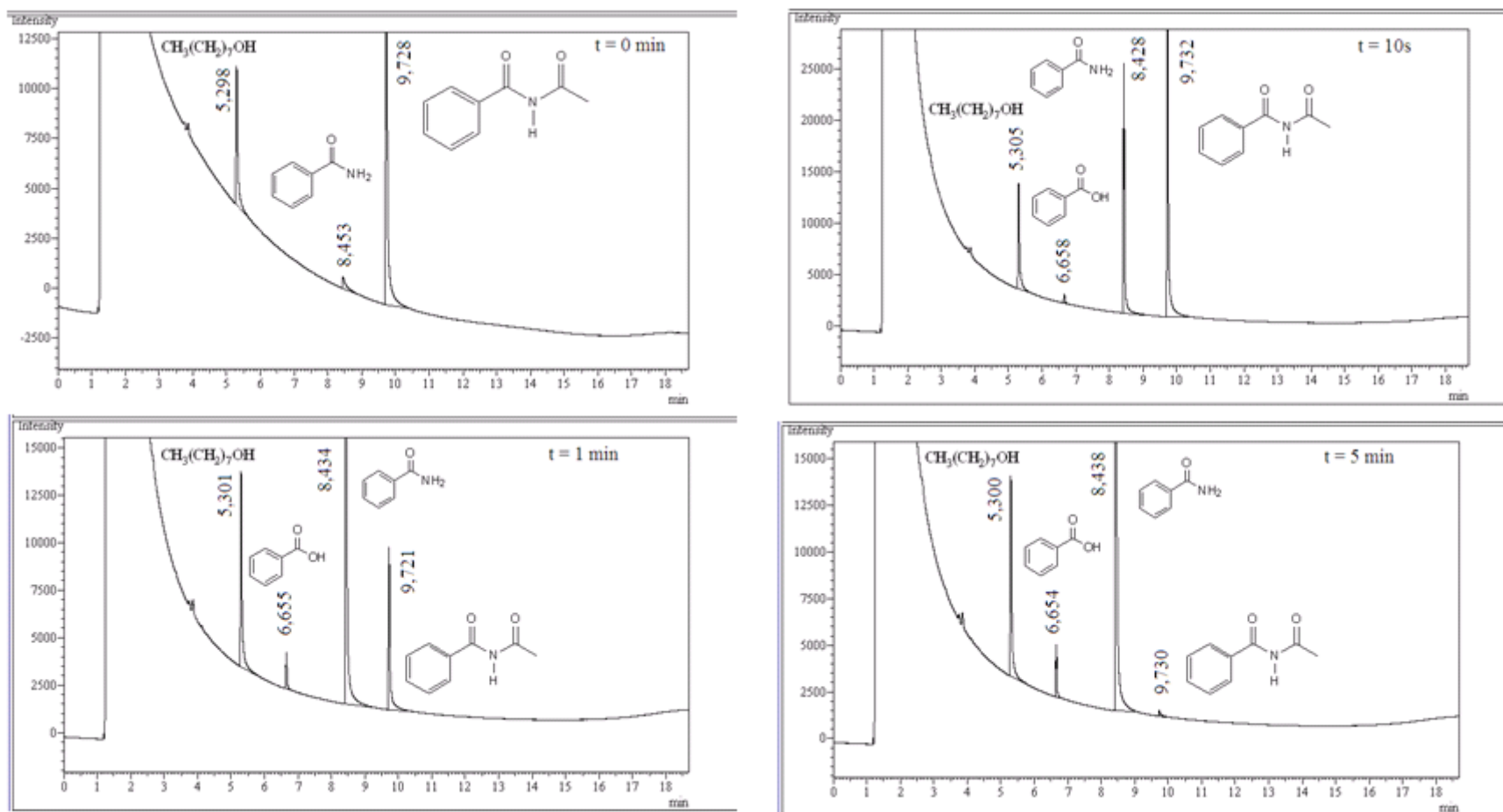


Figura A.8 – Cromatogramas para reação Tb^{3+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$ min; (b) $t = 1$ min; (c) $t = 2$ min; (d) $t = 20$ min.

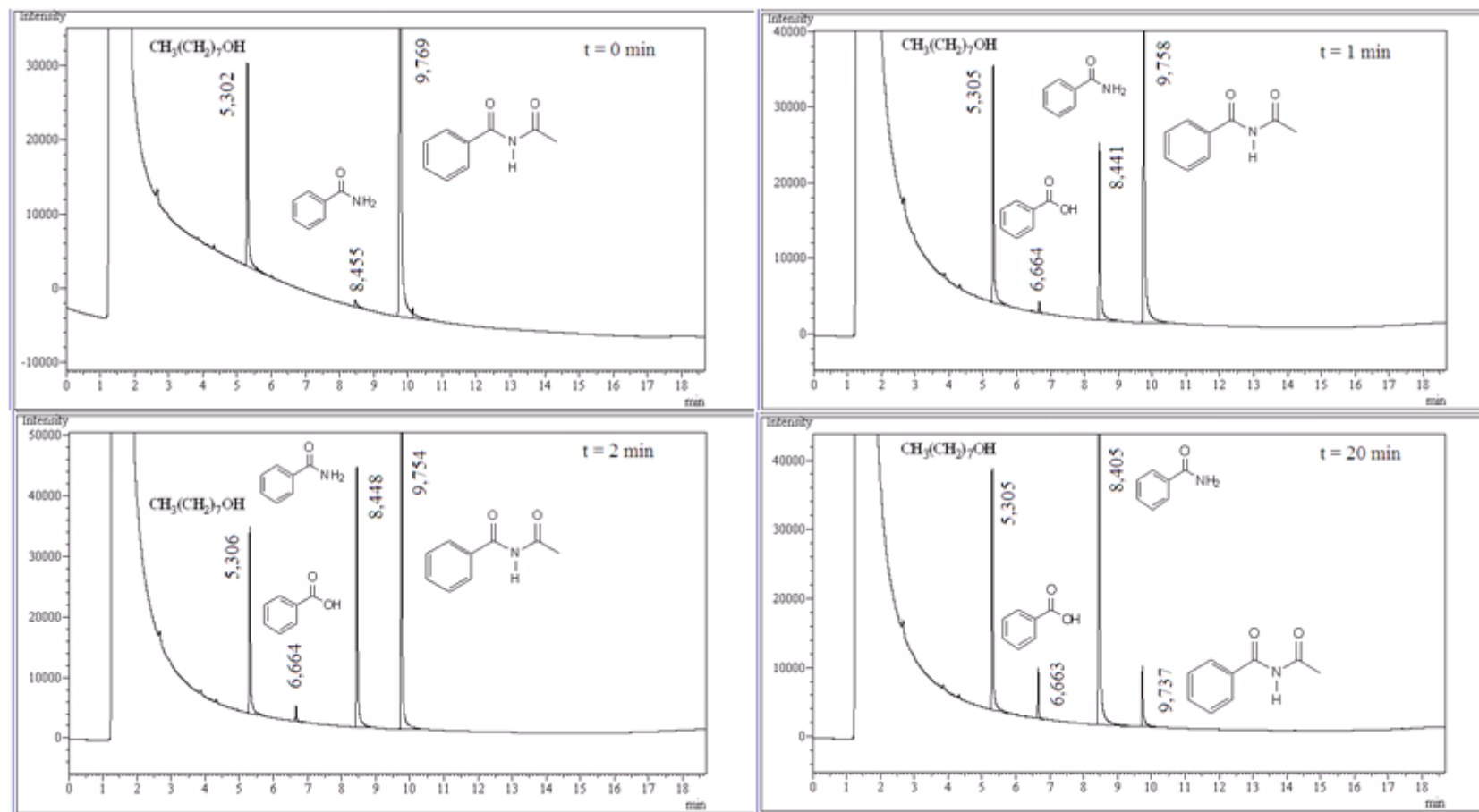


Figura A.9 – Cromatogramas para reação Ca^{2+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$ min; (b) $t = 2$ min; (c) $t = 60$ min; (d) $t = 120$ min.

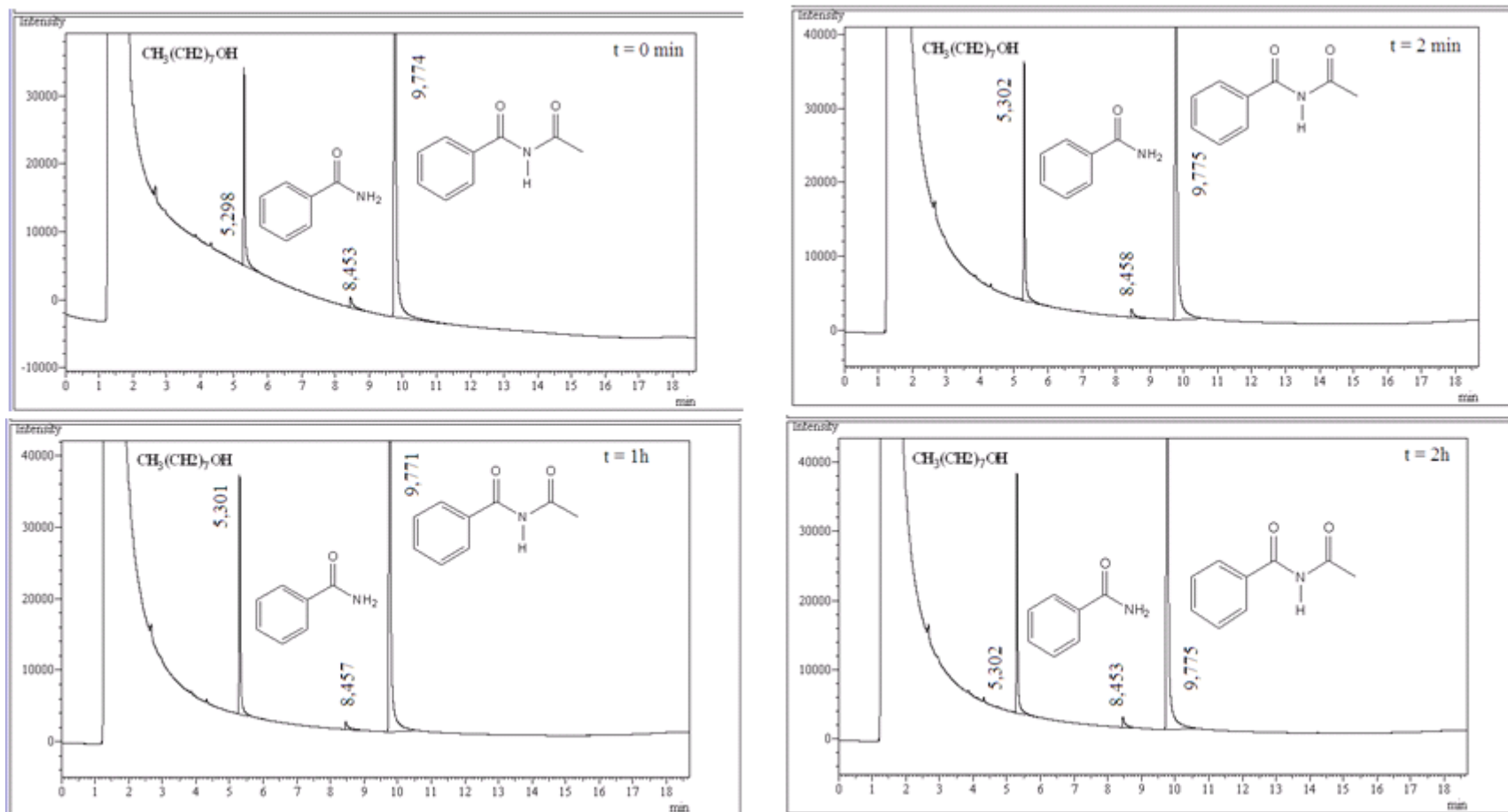
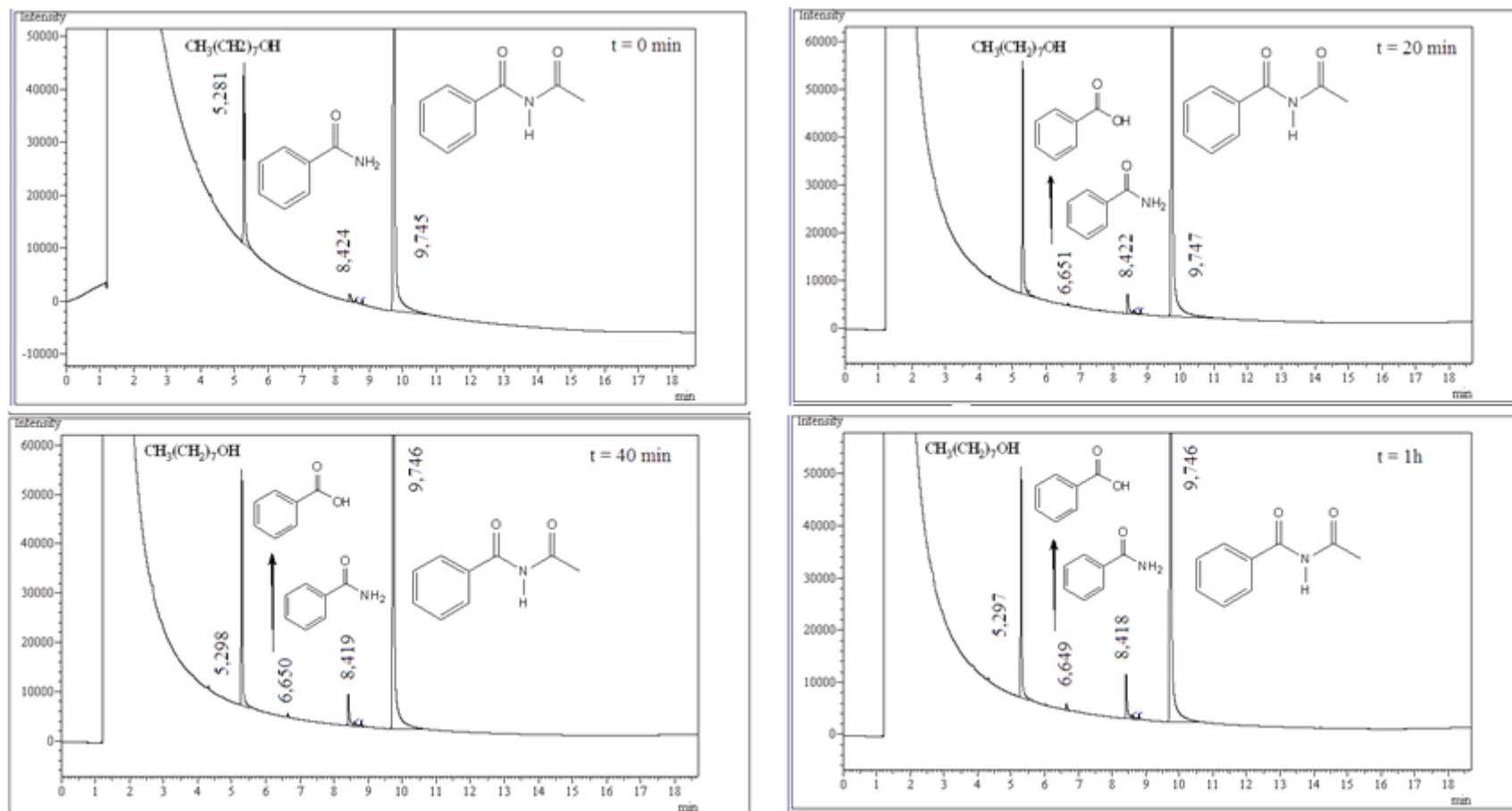


Figura A.10 – Cromatogramas para reação Cu^{2+} :NABZ (1:4), em etanol, nos tempos: (a) $t = 0$ min; (b) $t = 20$ min; (c) $t = 40$ min; (d) $t = 60$ min.



ANEXO B

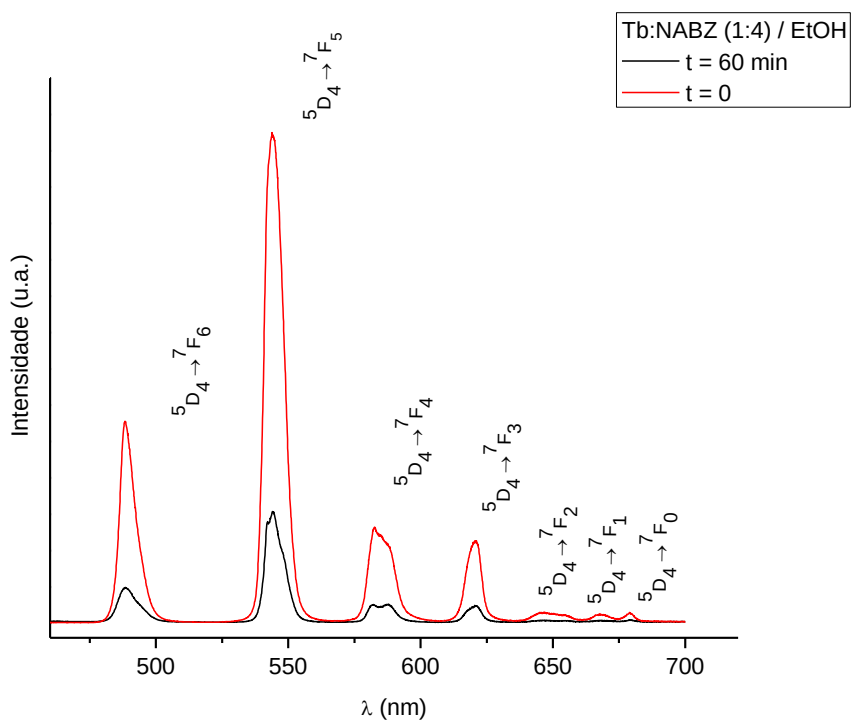


Figura B.1 – Espectros de emissão da reação Tb:NABZ (1:4) no intervalo de 460 a 720 nm, registrados a temperatura ambiente, para $t = 0$ e $t = 60$ min

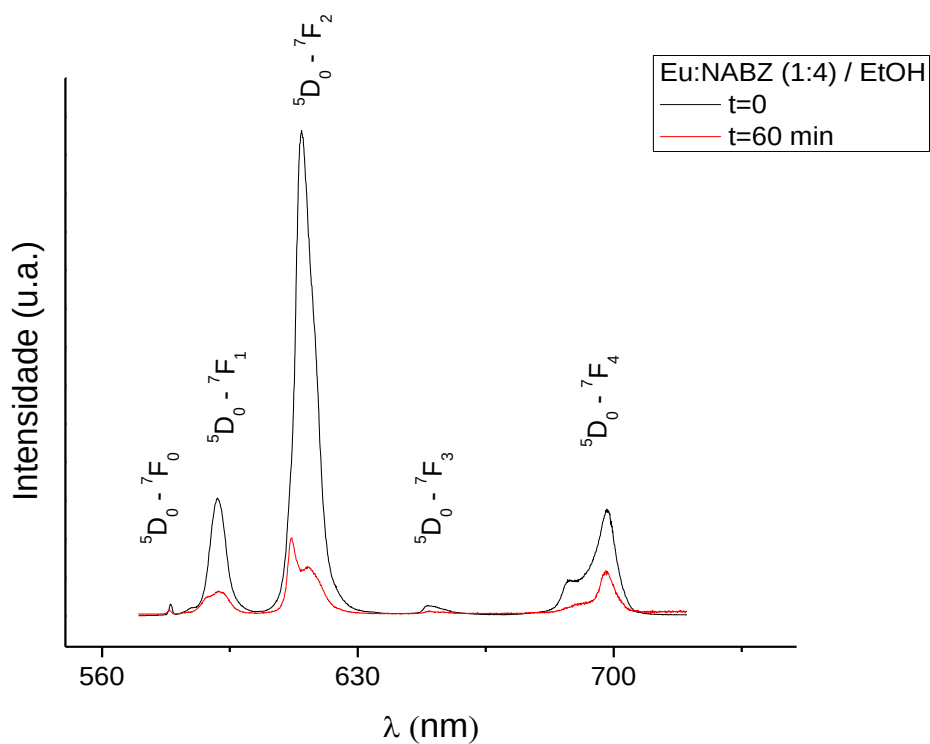


Figura B.2 – Espectros de emissão da reação Eu:NABZ (1:4) no intervalo de 570 a 720 nm, registrados a temperatura ambiente, para $t = 0$ e $t = 1$ h. O espectro da reação após 1 hora foi multiplicado por um fator de cinco para melhor visualização.