

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LARISSA ALVES CORRÊA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS LUMINESCENTES DE  
NOVOS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS:** Complexos de  
Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com ligantes 1,3-dicarbonílicos não usuais

Belo Horizonte

2017

UFMG/ICEx/DQ.1236<sup>a</sup>

D.679<sup>a</sup>

LARISSA ALVES CORRÊA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS LUMINESCENTES DE  
NOVOS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS: Complexos de Eu(III),  
Tb(III) e Gd(III) com ligantes 1,3-dicarbonílicos não usuais**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Orgânica.

BELO HORIZONTE

2017

C824s Corrêa, Larissa Alves  
2017 Síntese, caracterização e estudos luminescentes de  
D novos híbridos orgânico-inorgânicos [manuscrito] :  
complexos de Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com ligantes  
1,3-dicarbonílicos não usuais / Larissa Alves Corrêa.  
2017.  
[viii], 73 f. : il.

Orientador: Claudio Luis Donnici.  
Coorientadora: Maria Helena de Araújo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

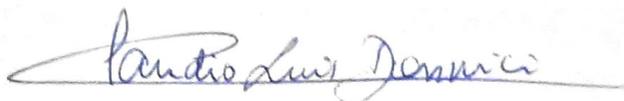
1. Química orgânica - Teses 2. Compostos de  
coordenação - Teses 3. Európio - Teses 4.  
Luminescência - Teses 5. Fotoluminescência - Teses 6.  
Compostos orgânicos - teses 7. Compostos de metais de  
terras raras I. Donnici, Claudio Luis, Orientador II.  
Araújo, Maria Helena de, Coorientadora III. Título.

CDU 043

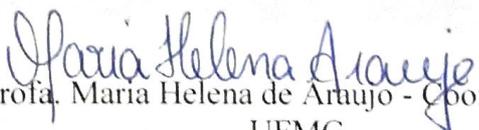
**"Síntese, Caracterização e Estudos Luminescentes de Novos Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Complexos de Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com Ligantes 1,3-dicarbonílicos não Usuais"**

**Larissa Alves Corrêa**

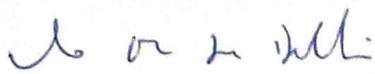
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



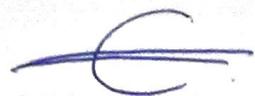
Prof. Claudio Luis Donnici - Orientador  
UFMG



Prof. Maria Helena de Araujo - Coorientadora  
UFMG



Prof. Vito Modesto De Bellis  
UFMG



Prof. Eduardo Eliezer Alberto  
UFMG

Belo Horizonte, 28 de julho de 2017.

A Deus essa energia maior, que me guia, protege e fortifica.

Às mulheres da minha vida, minha avó Marília e minha mãe Patrícia, por acreditarem e me apoiarem em cada passo que dou em minha vida, vocês caminham junto comigo, todas as minhas conquistas, são nossas!

Às pessoas que tenho orgulho em chamar de minha família: meus irmãos Junior e Isabela e meus tios Fábio, Luciano e Josiane.

Ao orientador Professor Doutor Claudio Luis Donnici pela paciência, carinho e amizade em todos estes anos trabalhando juntos e por me ensinar conteúdos científicos, mas acima de tudo me mostrar que a formação profissional caminha lado-a-lado da pessoal e espiritual.

À coorientadora Professora Doutora Maria Helena de Araújo pela atenção e cuidado comigo e por todas as conversas produtivas sobre inorgânica.

Ao Professor Doutor Alex dos Santos Borges pelos espectros de emissão, tratamento dos dados e atenção.

A Doutora Lucilaine do DESA-Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, por ceder o equipamento ESI/MS.

Ao professor Doutor Sidney Ribeiro e ao Sergio Luiz Scarpari pelas medidas de luminescência a baixa temperatura.

Aos amigos que fiz ao longo de todos esses anos na universidade e que estão na caminhada até hoje, Gleiston e Juliana, a convivência diária e as conversas às vezes produtivas, outras nem tanto, deixam o dia-a-dia menos carregado.

Aos colegas de trabalho do laboratório 252, pela convivência diária agradável e leve: Cabral, Marina, Marcos, Hércio, Carol, Juliana e Vinicius.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFMG.

Aos órgãos de fomento CNPq e FAPEMIG pelo custeio da pesquisa e a CAPES pela bolsa concedida.

Os compostos de coordenação de európio e térbio com ligantes 1,3-dicarbonílicos (RCOCH<sub>2</sub>COR) apresentam enorme e importante aplicabilidade em dispositivos fotoeletrônicos. O desenvolvimento de novos complexos deste tipo com propriedades físico-químicas potencializadas para dispositivos de maior eficiência e menor custo é imprescindível. O planejamento racional de novos agentes fotoluminescentes promissores pela síntese de derivados híbridos moleculares bis-funcionalizados inéditos, como “blocos de construção” (“*building blocks*”) específicos com sub-unidades já fluorescentes, para sinergismo das propriedades físico-químicas, fotofísicas e fotoeletroquímicas é técnica estratégica. No caso dos híbridos moleculares orgânico-inorgânicos, pode-se acoplar a alta eficiência eletroluminescente e especificidade das propriedades físico-químicas dos lantanídeos com a alta conjugação e poder elétron-doador dos compostos orgânicos aromáticos como ligantes de alta fluorescência pela investigação de novos derivados. Na literatura, pouco há sobre complexos de metais do bloco *d* e *f* com ligantes 1,3-dicetônicos oriundos do 3-acetil-tiofeno e, do tipo 1,3-monocarbonil-monoamida e 1,3-diamidas; estas amidas propostas (compostos podem se complexar pelos átomos de oxigênio carboxil-amídicos ou pelos átomos de nitrogênio), formando-se assim complexos que podem apresentar maior estabilidade térmica e/ou química, com propriedades físico-químicas melhoradas para maior aplicabilidade em dispositivos fotoeletrônicos.

O presente trabalho apresenta a investigação da preparação de compostos tiofênicos 1,3-dicarbonílicos e, a síntese de compostos do tipo 1,3-monocarbonil-monoamida- e 1,3-diamida aromáticos substituídos, com caracterização por técnicas espectrométricas usuais: ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono, espectroscopias na região do infravermelho, do ultravioleta e visível e, espectrometria de massas de alta resolução. Estes compostos foram estudados como ligantes para complexação com lantanídeos: európio, térbio e gadolínio. Os complexos apresentados neste trabalho são inéditos e com a estrutura geral [Ln(1,3-carbonílico)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>, com ligantes 1,3-monocarbonil-moamida e 1,3-diamidas sugerindo-se que pode haver quelação com os átomos de oxigênio carbonílicos e, ou pelos átomos de nitrogênio amídicos. Os complexos foram caracterizados por termogravimetria, espectroscopias na região do infravermelho e do ultravioleta-visível e fluorescência. É digno de nota, que os complexos obtidos mostram alta fluorescência e que os tempos de decaimento dos complexos com ligantes 1,3-diamídicos foram maiores. Os estudos das propriedades luminescentes permitiram inferir sugestões sobre os detalhes estruturais dos complexos. Com estes resultados e a observação de estabilidade térmica esperada pode-se constatar a promissora aplicabilidade dos complexos investigados para dispositivos fotoeletrônicos.

Palavras chave: luminescência, európio, térbio, gadolínio, *beta*-dicetonas.

Eu (III) and Tb (III) coordination compounds with 1,3-dicarbonyl ligands (RCOCH<sub>2</sub>COR) present very important applicability in photoelectronic devices. The development of these new complexes with enhanced physicochemical properties for devices with higher efficiency and lower cost is essential. The rational planning of promising novel photoluminescent agents by the synthesis of bis-functionalised molecular hybrid derivatives as specific building blocks with ever well-known fluorescent subunits is the key-step for the synergism of physicochemical and photophysical properties. In the case of organic-inorganic molecular hybrids, the high electroluminescent efficiency and specificity of the physicochemical properties of some lanthanides (Eu and Tb, among others) can be coupled with the high conjugation and electron-donating ability from some high fluorescent organic compounds as ligands for the investigation of novel derivatives. In the literature, there is a few investigation about the complexes of metals of the block d and f with 1,3-diketonic ligands from 3-acetyl-thiophene and 1,3-monocarbonyl-monoamide and 1,3-diamides; thus forming complexes that may exhibit greater thermal and / or chemical stability, with improved physicochemical properties for greater applicability in photoelectronic devices.

The present work shows the attempts of 1,3-dicarbonylic thiophene compounds preparation and the successful synthesis of substituted aromatic 1,3-monocarbonyl-monoamide and 1,3-diamide compounds with characterization by usual spectrometric techniques: Nuclear magnetic resonance and carbon spectroscopy, infrared, ultraviolet, visible spectroscopy, and high-resolution mass spectrometry. These compounds were also studied as ligands for coordination studies with lanthanides metals: europium, terbium and gadolinium. The complexes presented in this work are unpublished and with the general structure [Ln(1,3-carbonyl)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>, with 1,3-monocarbonyl-moamide and 1,3-diamides as ligands; it has been suggested that these compounds may be coordinated by the carboxyl-amidic oxygen atoms or by the nitrogen ones. The complexes were characterized by thermogravimetry, infrared and ultraviolet-visible spectroscopies and fluorescence. It is noteworthy that these novel coordination compounds presented high fluorescence, the 1,3-diamide congeners showed higher decay times and the investigation of the luminescent properties allowed some suggestions about the molecular structure. These stimulating results and the normal expected thermal stability corroborated the promising applicability of these novel complexes for utilization in optoelectronic devices.

Title: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND LUMINESCENT STUDIES OF NEW ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS: Eu (III), Tb (III) and Gd (III) complexes with unusual 1,3-dicarbonyl ligands

Key words: luminescence, europium, térbium, gadolinium, 1,3-dicarbonyl.

---

1.	Introdução .....	1
1.1.	Histórico .....	1
1.2.	Dispositivos eletrônicos .....	2
1.3.	Luminescência e lantanídeos .....	2
1.3.1.	Európio .....	8
1.3.2.	Térbio .....	9
1.3.3.	Gadolínio .....	10
1.4.	Compostos <i>beta</i> -dicarbonílicos, ou 1,3-dicetonas, como ligantes para lantanídeos .....	11
1.4.1.	1,3-dicetonas .....	11
1.4.2.	1,3-dicetonas mono- e diamido funcionalizadas .....	14
2.	Justificativas e objetivos .....	16
2.1.	Justificativas .....	16
2.2.	Objetivos gerais .....	17
2.3.	Objetivos específicos .....	17
3.	Parte Experimental .....	19
3.1.	Equipamentos .....	19
3.2.	Materiais .....	19
3.2.1.	Reagentes usados .....	19
3.2.2.	Purificação de solventes e reagentes .....	20
3.3.	Descrição das metodologias desenvolvidas para a obtenção dos precursores carboxílicos usados para a preparação de 1- e 2-naftil-(3-tienil)-1,3-propanodiona (IA e IB) .....	21
3.3.1.	Preparação do 1-naftoato de etila (I.1) <sup>93</sup> .....	21
3.3.1.	Preparação do 2-naftoato de etila (IB.1) <sup>93</sup> .....	22
3.3.2.	Preparação do 3-tiofenocarboxilato de metila (II.1) <sup>94</sup> .....	22
3.3.3.	Preparação do cloreto de ácido 1-naftóico (I.1.1) <sup>95</sup> .....	23
3.3.4.	Preparação do cloreto de 3-carboxitiofeno (II.0.1) <sup>96</sup> .....	23
3.4.	Descrição das metodologias desenvolvidas para a obtenção de 1- e 2-naftil-(3-tienil)-1,3-propanodiona (IA e IB) .....	24
3.4.1.	Preparação dos compostos <i>beta</i> -carbonílicos derivados do 3-tiofeno .....	24
3.5.	Síntese dos ligantes 1,3-monocarbonil-monoamida e 1,3-diamidas .....	29
3.5.1.	Preparação de acetoacetanilida (1 A) <sup>100</sup> .....	29
3.5.2.	Preparação de acetoaceta-1-naftilamida (2 A) <sup>102</sup> .....	30
3.5.3.	Preparação de N,N'-difenilmalonamida (1 B) <sup>104</sup> .....	30
3.5.4.	Preparação de N,N'-di-1-naftilmalonamida (2 B) <sup>104</sup> .....	31
3.6.	Rota sintética para obtenção dos complexos de lantanídeos .....	32
3.6.1.	Preparação das soluções dos cloretos de Ln .....	32
3.6.2.	Tentativas iniciais de obtenção dos complexos .....	32
3.6.3.	Preparação do cloreto de tris-(acetoacetanilida)európio(III) - (Eu1A) .....	34
3.6.4.	Preparação do cloreto de tris-(acetoacetanilida)térbio(III) - (Tb1A) .....	35
3.6.5.	Preparação do cloreto de tris-(acetoacetanilida)gadolínio(III) - (Gd1A) .....	35

3.6.6. Preparação do cloreto de tris-(N,N'-difenilmalonamida)europio(III) - (Eu1B)..	36
3.6.7. Preparação do cloreto de tris-(N,N'-difenilmalonamida)térbio(III) – (Tb1B)	36
3.6.8. Preparação do cloreto de tris-(N,N'-difenilmalonamida)gadolinio(III) – (Gd1B)	37
4. Resultados e discussão	38
4.1. Obtenção dos ligantes 1,3-dicarbonílicos tiofênicos, 1,3-monocarbonilmonoamida e 1,3-diamida	38
4.1.1. Tentativas para preparação dos ligantes tiofênicos 1,3-dicarbonílicos (IA e IB) a partir da condensação de Claisen	38
4.1.2. Obtenção dos Ligantes 1,3-carboxamidas (1A e 2A) e 1,3 diamidas (1B e 2B)	45
4.2. Reações de complexação entre os ligantes acetoacetamida (1A) e N,N'-difenilmalonamida (1B)	50
4.2.1. Tentativas iniciais de obtenção dos complexos	50
4.2.2. Caracterização dos complexos	53
4.3. Estudos de luminescência dos complexos obtidos	60
4.3.1. Complexos de europio	60
4.3.2. Complexos de térbio	62
4.3.3. Complexos de gadolinio	65
4.4. Considerações Finais	66
5. Conclusões e perspectivas	67
5.1. Conclusões	67
5.2. Perspectivas	67
6. Referências bibliográficas	69
Anexos	73

Figura 1: Exemplos de OLED's em telas de dispositivos eletrônicos.....	2
Figura 2: Diagrama de Jablonski, adaptado <sup>37</sup> .....	3
Figura 3: Estruturas compostos poliaromáticos com propriedades luminescentes.....	4
Figura 4: Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . .....	5
Figura 5: a) diagrama de cromaticidade do complexo $\text{Eu}(\alpha\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>11, 30, 48</sup> . b) foto de uma nota de 50 euros sob irradiação UV, complexos de $\text{Eu}^{3+}$ .....	6
Figura 6: Diagrama de Jablonski para complexos de $\text{Ln}^{3+}$ , mecanismos de transferência de energia do ligante para o metal (adaptado) <sup>42</sup> .....	7
Figura 7: Diagrama de energia para os lantanídeos, construído por Carnall <sup>31</sup> .....	8
Figura 8: Características estruturais das 1,3-dicetonas. a) Posições relativas as carbolinas. b) Tautômeros ceto-ceto e ceto-enol, respectivamente. ....	11
Figura 9: a) Condensação de Claisen Clássica b) Condensação de Claisen Cruzada entre um éster e uma cetona.....	11
Figura 10: Estrutura dos principais 1,3-dicetonatos usados para complexação com $\text{Ln}^{3+}$ .....	12
Figura 11: $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PHEN})$ e espectro de emissão a 77 K, $\lambda_{\text{exc}} = 396 \text{ nm}$ . Todas as transições são a partir do estado $^5\text{D}_0$ .....	12
Figura 12: Estrutura química dos complexos que formam OLED com emissão na cor branca. ....	13
Figura 13: Estruturas da 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona e da 4,4,4-trifluoro-1-(3-tienil)-1,3-butanodiona, isômeros de posição no anel tiofeno. ....	13
Figura 14: Estruturas de 1,3-dicetonas mono e diamidas.....	15
Figura 15: a) Estruturas dos compostos IA e IB. b) Rotas retrossintéticas para obtenção destes compostos. ....	17
Figura 16: a) Estruturas dos compostos 1A, 2A, 1B e 2B. b) Rotas retrossintéticas para obtenção destes compostos. ....	18
Figura 17: Mecanismo reação do ácido carboxílico e álcool primário para obtenção de ésteres. ....	38
Figura 18: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200MHz) do 1-naftoato de etila, solvente $\text{DMSO} - d_6$ .....	39
Figura 19: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (200MHz) do 1-naftoato de etila, solvente $\text{DMSO} - d_6$ .....	40
Figura 20: Espectro de massas ESI/MS do 1-naftoato de etila.....	40
Figura 21: Espectro de absorção na região do infravermelho para o 1-naftoato de etila (I.1).....	41
Figura 22: Mecanismo da reação de condensação de Claisen para obtenção dos compostos IA e IB. ....	42
Figura 23: Mecanismo geral da reação do ácido carboxílico aromático e cloreto de tionila para a obtenção do cloreto de ácido.....	44
Figura 24: Espectro de massas obtido da reação de desprotonação do 3-acetiltifeno com hidreto de sódio e tratada com água e ácido deuterado.....	45

Figura 25: Mecanismo geral de obtenção de amidas a partir de ésteres. ....	46
Figura 26: Espectro de RMN <sup>1</sup> H (200MHz) da acetoacetamida, solvente DMSO – d <sub>6</sub> . ....	47
Figura 27: Espectro de RMN <sup>13</sup> C (200MHz) da acetoacetamida, solvente DMSO – d <sub>6</sub> . ....	48
Figura 28: Espectro de absorção na região do infravermelho para a acetoacetamida (1A). ....	49
Figura 29: Espectro de massas em solução ESI/MS da acetoacetamida. ....	49
Figura 30: Complexos do tipo A e complexos do tipo B. ....	51
Figura 31: Estruturas propostas para os complexos Eu1A, Tb1A, Gd1A, Eu1B, Tb1B e Gd1B. ....	53
Figura 32: Fotografia em câmara UV-Vis dos complexos do ligante 1A, λ <sub>exc</sub> = 365 nm, da esquerda para direita: o 1A, Eu1A, Tb1A e Gd1A. ....	53
Figura 33: Fotografia em câmara UV-Vis dos complexos do ligante 1B, λ <sub>exc</sub> = 365 nm, da esquerda para	54
Figura 34: Comparação dos espectros na região do infravermelho do ligante 1A e seus complexos (Eu1A, Tb1A e Gd1A). ....	54
Figura 35: Curvas de TG/DTG dos complexos Eu1A, Tb1A e Gd1A e do ligante 1A, obtidos em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min. ....	56
Figura 36: Comparação dos espectros na região do infravermelho do ligante 1B e seus complexos (Eu1B, Tb1B e Gd1B). ....	57
Figura 37: Curvas de TG/DTG dos complexos Eu1B, Tb1B e Gd1B e do ligante 1B, obtidos em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min. ....	59
Figura 38: Espectros de emissão para o complexo Eu1A, a) 298 K e b) 77 K, λ <sub>exc</sub> = 396 nm. ....	60
Figura 39: Espectros de emissão para o complexo Eu1B, a) 298 K, b) 77 K, λ <sub>exc</sub> = 396 nm. ....	61
Figura 40: Espectro de emissão para o complexo Tb1A, à 298 K, λ <sub>exc</sub> = 327 nm. ....	63
Figura 41: Espectro de emissão para o complexo Tb1B, 298 K, λ <sub>exc</sub> = 335 nm. ....	64
Figura 42: Espectro de emissão do complexo Gd1A representa a fosforescência do ligante, λ <sub>exc</sub> = 350 nm a 77 K. ....	65
Figura 43: Espectro de emissão do complexo Gd1B representa a fosforescência do ligante. λ <sub>exc</sub> = 345 nm a 77K. ....	66

<i>Tabela 1: Transições eletrônicas que conferem propriedades espectroscópicas para o <math>\text{Eu}^{3+}</math> .....</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 2: Transições que conferem propriedades espectroscópicas para o <math>\text{Tb}^{3+}</math> .....</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 3: Energias do tripleto de algumas beta-dicetonas .....</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 4: Marcas dos reagentes usados .....</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 5: Reações testadas para obtenção dos derivados beta-carbônicos 3-tiofeno, usando como grupo abandonador éster .....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 6: Caracterização dos compostos 2A, 1B e 2B, RMN, infravermelho e ESI/MS. ....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 7: Metodologias testadas para obtenção dos complexos .....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 8: Parâmetros espectroscópicos dos complexos Eu1A e Eu1B. ....</i>	<i>62</i>

ACAC	→	2,4-pentadiona
AcO	→	Acetato
BACAC	→	1-fenil-1,3-butadiona
BIPY	→	Bipiridina
DBSO	→	Dibenzilsulfóxido
DE	→	Dipolo Elétrico
DM	→	Dipolo Magnético
DMB	→	1,3-difenil-1,3-propanodiona
DMSO	→	Dimetilsulfóxido
DTG	→	Diferencial da Termogravimetria
ESI	→	Ionização por eletrospray
HFACA	→	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadiona
IC	→	Conversão Interna
ISC	→	Sistema de conversão intramolecular
IV	→	Infravermelho
LCD	→	<i>Liquid Crystal Display</i>
LED	→	<i>Light-Emitting Diode</i>
Ln	→	Lantanídeos
MeOH	→	Metanol
MS	→	Espectrometria de Massas
OLED	→	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
PHEN	→	1,10-fenantrolina
RMN	→	Ressonância Magnética Nuclear
TE	→	Transferência de Energia
TFACA	→	1,1,1-trifluoro-2,4-pentadiona
TFB	→	1,1,1-trifluoro-2,4-pentadiona
TG	→	Termogravimetria
THF	→	Tetrahidrofurano
TMPHEN	→	3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina
TTA	→	4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butadiona
UV	→	Ultravioleta
VIS	→	Visível

### 1.1. Histórico

Em 1794, Johan Gadolin (1760-1852) na Universidade de Abø, onde hoje atualmente é a Finlândia, descobriu o primeiro lantanídeo (Ln), o Ítrio, nas décadas seguintes os demais 15 elementos foram descobertos (do Lantânio  $Z=57$  ao Lutécio  $Z=71$ )<sup>1-3</sup>. Durante mais de um século só serviram de estímulo na produção científica e não havia nenhuma aplicação prática para estes elementos<sup>1, 3-5</sup>. Há 120 anos, em 1897, Urbain preparou os primeiros complexos de lantanídeos com 1,3-dicetonato: o tetraquisacetilacetatocério(IV) e os complexos trisacetilacetatonatos correspondentes de lantânio(III), gadolínio(III) e ítrio(III)<sup>6, 7</sup>. Atualmente estes complexos vem sendo crescente e excessivamente investigados devido sua ampla aplicabilidade em diversas áreas científicas e tecnológicas<sup>3-5</sup>.

Os elementos lantanídeos são encontrados juntos na natureza na forma de óxidos. A concentração de cada um deles na crosta terrestre é superior à concentração de prata, por exemplo. A China possui a maior reserva destes metais e foi pioneira em extração e separação, meados do século XX, já considerando as grandes aplicações tecnológicas que poderiam apresentar. O Brasil possui a sétima maior reserva mundial, porém, grande parte apresenta metais radioativos como Tório e Urânio, o que torna a exploração complicada<sup>8-10</sup>. A China acertou em cheio ao apostar no potencial dos Ln, a importância destes metais só aumentou com o advento da tecnologia, hoje esses metais estão presentes no nosso cotidiano<sup>4, 5, 11</sup>.

De fato a luminescência é a principal aplicação de alguns lantanídeos e foi descoberta pelo próprio Urbain, em 1906<sup>7</sup>, pela emissão do material  $Y_2O_3:Eu(III)$ , que é o mais importante para o desenvolvimento dos agentes fluorescentes dos tubos de raios catódicos e lâmpadas fluorescentes que vem sendo usados até hoje<sup>12</sup>. Outras descobertas notáveis e dignas de nota sobre a aplicabilidade de materiais com lantanídeos como agentes luminescentes são: a) 1965 - utilização pioneira da granada de ítrio e alumínio YAG (do inglês “*yttrium aluminium garnet*”,  $Y_3Al_5O_{12}$ ) dopada com neodímio gerando o material NdYAG que foi o primeiro utilizado para lasers<sup>13</sup>; b) 1987 – utilização de poliaminocarboxilatos de Eu(III), de Tb(III), de Sm(III) e de Dy(III) para exames clínicos de radioimunoensaio<sup>14, 15</sup>; c) com posteriores aplicações mais amplas para testes em fase homogênea<sup>16</sup>, bioconjugação com quelatos<sup>17</sup>, microscopia por luminescência resolvida no tempo<sup>18</sup>, bioprobes (sondas biológicas)<sup>19</sup> e avançadíssimas aplicações na área de análise clínica por bioimagem<sup>20</sup>. Ainda mais destacáveis são as aplicações dos complexos com Ln para o desenvolvimento de OLEDs (“*Organic Light Emitting Diodes*”, Diodos Orgânicos Emissores de Luz)<sup>4, 11, 21, 22</sup>, que podem ser emissores na região do infravermelho próximo (NIR, “*Near InfraRed*”)<sup>23</sup>, no visível<sup>4, 24</sup>, ou ainda serem emissores de luz branca<sup>4</sup>, particularmente no caso de complexos ternários de 1,3-dicetonatos de Eu(III) e Tb(III)<sup>4, 25-27</sup>.

## 1.2. Dispositivos eletrônicos

A tecnologia permeia o cotidiano da sociedade atual, os meios de comunicação estão cada vez mais acessíveis à população e as informações são disponibilizadas cada vez mais rapidamente, as pessoas estão conectadas a todo tempo seja por televisão, *notebook*, *smartphone* ou *tablets*, todos são dispositivos eletrônicos por tela. Nos últimos anos vários tipos de tecnologia para dispositivos eletrônicos foram lançados: LCD (*Liquid Crystal Display*), LED (*Ligth Emitter Diode*) e mais recentemente o OLED, no qual a emissão de luz ocorre por compostos de origem orgânica no estado sólido<sup>11</sup>.

Os OLED's são cada vez mais estudados surgindo várias publicações recentes de produção de novos compostos mais estáveis que possam ser usados nesse tipo de dispositivo<sup>4, 28-31</sup>, o grande interesse se dá pelo fato desse tipo de tela apresentar maior espectro de cores e contraste e, tempos de resposta mais curtos; e em telas de grande detalhamento de imagem e de mínima espessura (Figura 1). A grande desvantagem dessa tecnologia é a durabilidade, os compostos orgânicos capazes de emitir apresentam um tempo de vida útil menor do que os materiais equivalentes inorgânicos. Vale destacar que essa tecnologia pode ser aplicada em qualquer dispositivo eletrônico de tela<sup>11, 32-35</sup>.

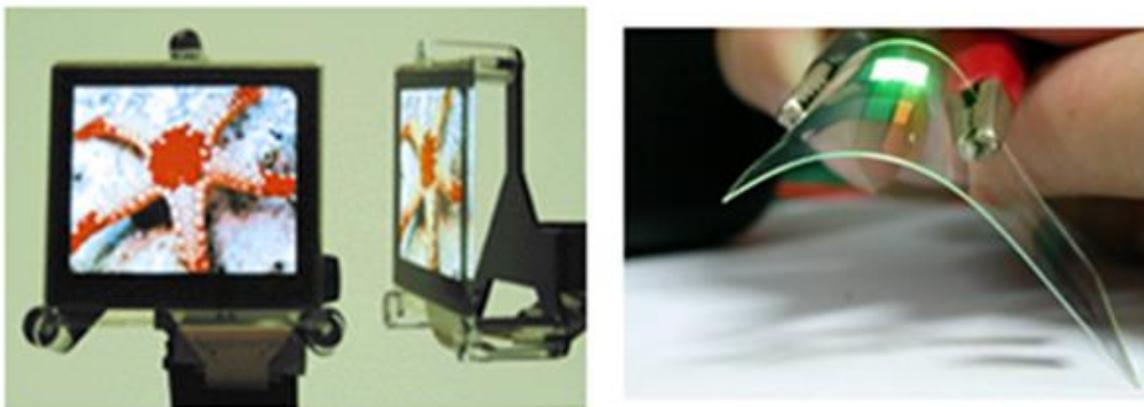
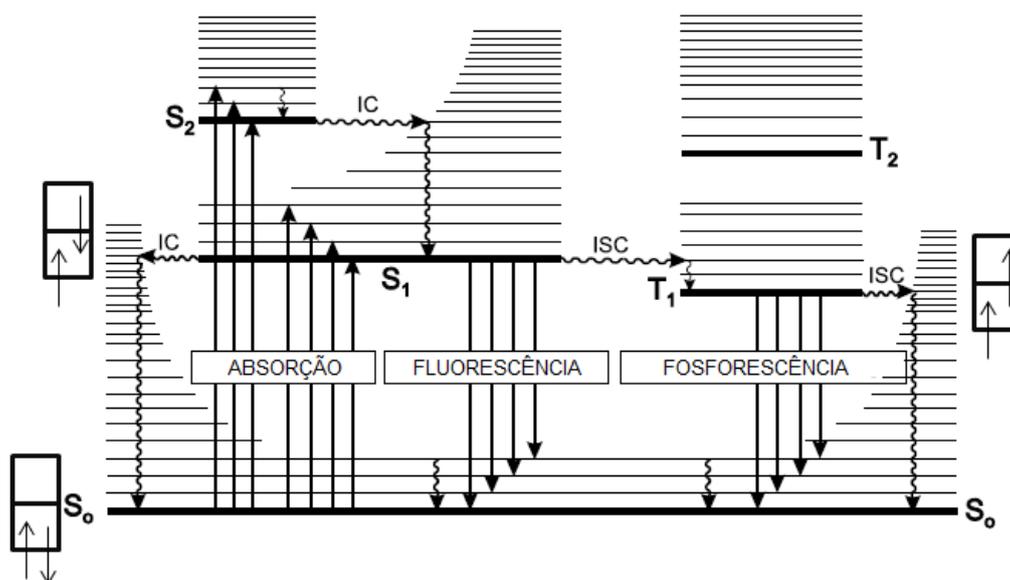


Figura 1: Exemplos de OLED's em telas de dispositivos eletrônicos.

## 1.3. Luminescência e lantanídeos

A origem da palavra luminescência vem do latim *lumem*, que significa luz. Em 1888 o termo "*luminescenz*" foi usado pela primeira vez pelo físico e historiador da ciência Eilhardt Wiedemann, com intuito de descrever os fenômenos que geram luz por meios diferentes do aquecimento (incandescência)<sup>36</sup>. A luminescência é um dos campos científicos e tecnológicos mais estudados, pois como já citado, a sociedade moderna depende da iluminação: lâmpadas de LED, dispositivos eletrônicos de imagem (televisores, celulares, *tablets*, computadores e etc.), são exemplos de dispositivos indispensáveis no cotidiano das pessoas<sup>4, 11, 22</sup>. O fenômeno ocorre quando há o decaimento radiativo de uma substância previamente excitada eletrônica-

mente, por absorção de energia, a fonte de excitação caracteriza o tipo de luminescência: fótons (fotoluminescência); campo elétrico (eletroluminescência); processo biológico (bioluminescência)<sup>37, 38</sup>. Quando o fenômeno de luminescência ocorre pela absorção da radiação na região ultravioleta do espectro e, portanto, invisível ao olho humano e a luz emitida está na região visível, tem-se a fluorescência ou a fosforescência, cujos detalhes dessas transições podem ser compreendidos através do diagrama de Jablonski na Figura 2.

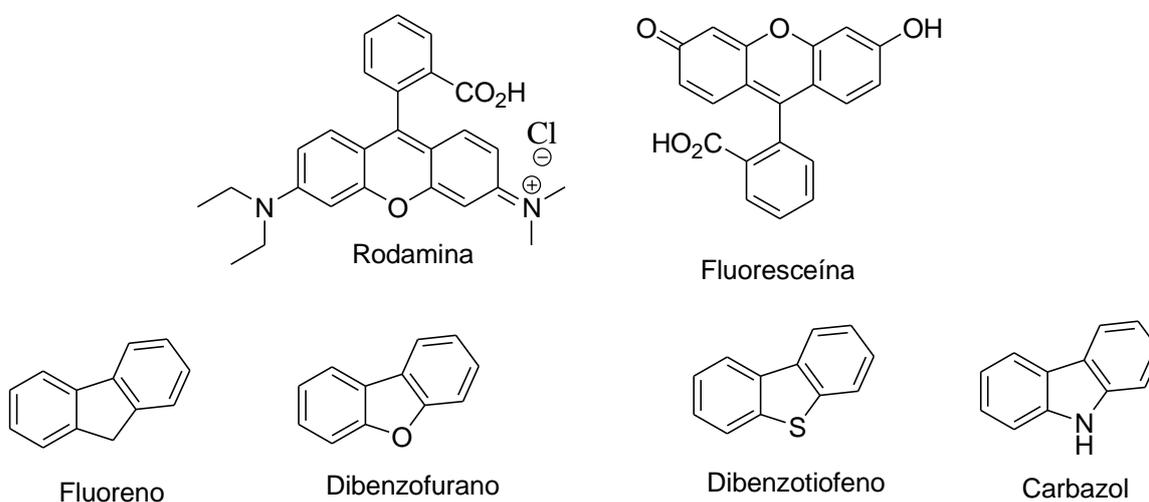


**Figura 2:** Diagrama de Jablonski, adaptado<sup>37</sup>.

Uma vez no estado excitado a substância retorna ao estado fundamental, esta perda de energia pode ocorrer basicamente por três mecanismos e eles são competitivos entre si. Um deles não luminescente é a conversão interna por estados vibracionais (IC); os demais são luminescentes: Fluorescência ocorre quando o estado excitado tem o spin oposto ao do estado fundamental e é chamado de estado singleto (S), o retorno do elétron excitado ao estado fundamental é mais fácil e, portanto a velocidade desse mecanismo é mais rápida<sup>37, 38</sup>; Fosforescência ocorre quando o estado excitado tem o mesmo spin que o estado fundamental e é chamado de estado tripleto (T), o retorno do elétron ao estado fundamental é uma transição proibida, segundo a regra de Hund e, portanto a velocidade é mais lenta comparativamente com a fluorescência<sup>37</sup>.

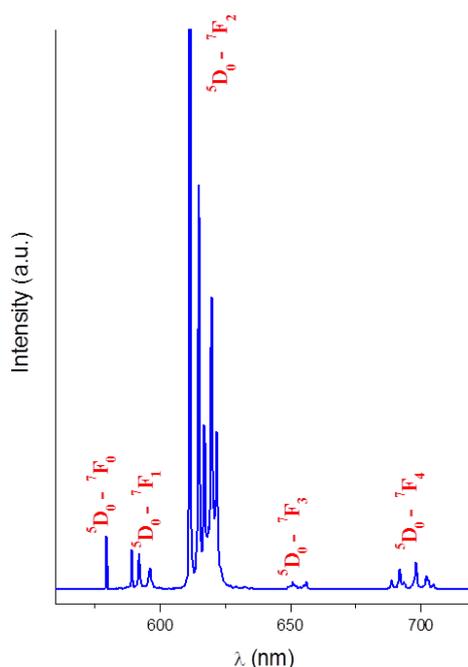
Como os fenômenos são competitivos, apenas algumas classes de compostos inorgânicos, orgânicos e híbridos orgânico-inorgânicos apresentam propriedades luminescentes. Exemplos de inorgânicos são nanopartículas de cádmio e de zinco com selênio e enxofre, conhecidos como “*quantum dots*”<sup>37, 39</sup>. Compostos orgânicos que apresentam luminescência devem conter grupos que absorvam energia na região do ultravioleta, que podem ser ligações duplas e heteroátomos. Para a luminescência prevalecer os compostos devem ser preferencialmente conjugados e com estruturas planares e rígidas, para que não possuam muitos níveis

vibracionais<sup>37, 40</sup>, os compostos aromáticos apresentam essas características, entre os mais comuns a rodamina e a fluoresceína<sup>39</sup>. Entretanto, mesmo unidades moleculares pequenas e mais simples, tais como o fluoreno, dibenzofurano, carbazol e dibenzotiofeno, que são usualmente chamados de derivados bifenílicos em ponte (“*bridged biphenyl derivatives*”) apresentam também intensa fluorescência<sup>40, 41</sup>. (Figura 3)



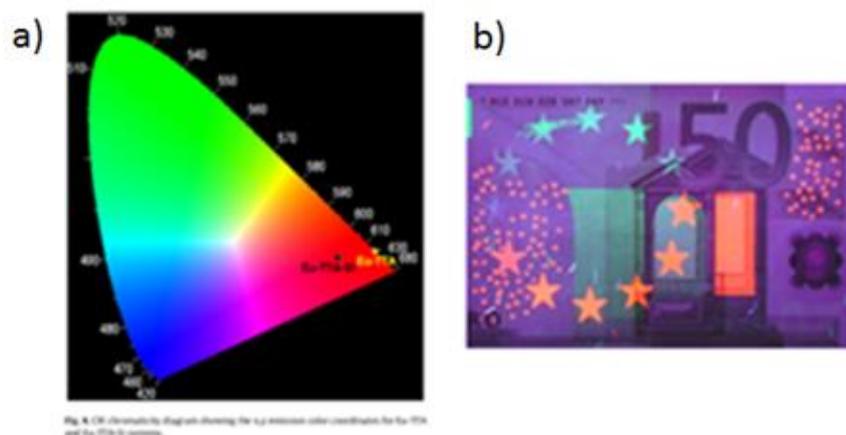
**Figura 3:** Estruturas compostos poliaromáticos com propriedades luminescentes.

O ultimo grupo de compostos que pode apresentar luminescência são os híbridos orgânico-inorgânicos, exemplos são complexos de metais de transição e lantanídeos<sup>37, 39</sup>. Recentemente, os complexos com lantanídeos são alvo de grande estudo e interesse, pois, os espectros de emissão destes compostos apresentam linhas finas e a cor da emissão ser característica da cada metal: európio (vermelho), samário (laranja), disprosio (amarelo), térbio (verde) e túlio (azul)<sup>31</sup>, na Figura 4 representado o espectro de emissão do complexo de európio mais estudado e conhecido o  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>42</sup>



**Figura 4:** Espectro de emissão do complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Esse tipo de emissão apresenta as cores mais puras, característica desejada para telas de dispositivos eletrônicos<sup>11, 28, 29, 31, 42, 43</sup>. A enorme aplicabilidade nesta área com inúmeros pesquisadores envolvidos em projetos atuais e inovadores de alta tecnologia<sup>11, 44, 45</sup>, mostra estudos com muitos tipos de materiais, tendo-se destacado recentemente os complexos orgânicos com íons  $\text{Ln}^{3+}$ <sup>11, 22</sup>. Estes ligantes absorvem energia no UV e passam-na para o metal por transferência de energia interna conhecida como “efeito antena”<sup>31, 46</sup> gerando luminescência de alta eficiência e com alta pureza de cor dos íons lantanídeos cujas cores foram anteriormente citadas<sup>31</sup>. Características importantes para desenvolvimento de OLED’s devido a monocromaticidade especial destes complexos, pois se têm cores mais puras, uma variedade maior de cores oriundas de emissões de dois ou três compostos com luminescência nas cores primárias vermelho, amarelo e azul que pode ser verificada pelo uso de diagrama de cromaticidade CIE (“*Comission Internationale de l’Eclairage*”) (Figura 5 (a)). Particularmente de grande escopo e aplicabilidade é a luminescência no vermelho a partir do complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  tris-(tiofenilltrifluoroacetato) (ou  $(\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ <sup>11</sup>. Destacam-se atualmente o desenvolvimento destes complexos luminescentes incorporando: sílica, que combinam as características de matrizes inorgânicas e as propriedades ópticas dos complexos de  $\text{Ln}$ <sup>30, 47</sup> e, visando inclusive aplicações biológicas específicas como antígenos fluorescentes biomarcadores<sup>47</sup>. Na verdade, a mais conhecida e mais importante aplicação de complexos luminescentes de európio é realmente financeira e está na marcação das cédulas de euros do Mercado Comum Europeu, como a de 50 euros (Figura 5 (b)).

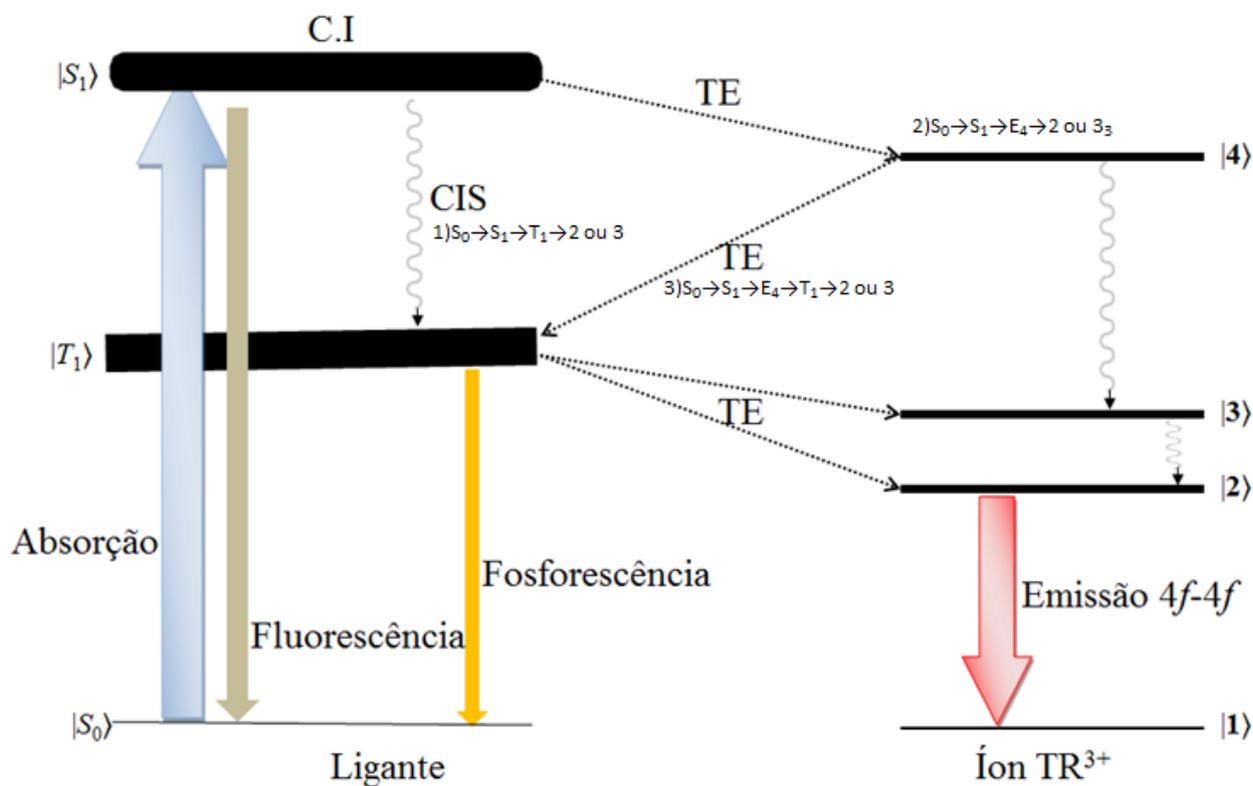


**Figura 5:** a) diagrama de cromaticidade do complexo  $\text{Eu}(\alpha\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>11, 30, 48</sup>. b) foto de uma nota de 50 euros sob irradiação UV, complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ .

A emissão em cor específica para cada metal sugere uma transição atômica e pode ser compreendida pelo efeito antena<sup>31</sup>. As camadas de valência dos lantanídeos são os orbitais  $4f$ , como são orbitais mais internos do que os orbitais  $5d$ ,  $6s$  e  $6p$ , as ligações entre o metal e o ligante ocorrem em orbitais internos, dando um caráter fortemente iônico à ligação. As transições responsáveis pelas cores ocorrem apenas entre os orbitais  $f$  preenchidos e vazios, transições proibidas pela regra de *Laporte* (orbitais de mesma paridade) e, espera-se que as bandas de emissão sejam de baixa intensidade; porém os complexos de lantanídeos apresentam luminescência com intensidades de transições permitidas<sup>31, 46, 49</sup>, o efeito antena também explica as altas intensidades observadas.

**Efeito Antena:** absorção de energia na região do ultravioleta pelo ligante (composto orgânico) o qual passa para o estado Singleto  $S_1$ , que pode decair como já explicado anteriormente pelo diagrama de Jablonski<sup>37</sup>, porém quando ele passa pelo processo de interconversão de sistemas e chega ao estado Tripleto  $T_1$ , essa energia ao invés de ser perdida pelo próprio ligante, pode ser transferida para o metal que em seguida decai emitindo luz, esse processo pode ser entendido com uma excitação indireta do metal, assim as transições atômicas (os complexos apresentam a cor característica do íon metálico) se tornam permitidas. O diagrama na Figura 6 ilustra o mecanismo do efeito antena, o estado excitado  $T_1$  deve ser maior que o estado excitado do metal para que a transferência de energia ocorra de forma eficiente. A transferência de energia para o íon metálico pode ocorrer por três mecanismos distintos: 1) uma vez no estado excitado  $S_1$  o ligante decai para o estado  $T_1$  (IC = conversão interna) e deste estado ocorre à transferência para os estados 2 ou 3 do  $\text{Ln}^{3+}$ , seguida da emissão. 2) o ligante no estado  $S_1$  transfere energia para o estado 4 do  $\text{Ln}^{3+}$  que decai por meios não radiativos para o estado 2, em sequência a emissão. 3) no terceiro mecanismo o ligante no estado  $S_1$  transfere energia para o estado 4 do  $\text{Ln}^{3+}$ , esta energia é transferida de volta para ligante dei-

xando-o no estado  $T_1$  e, então para os estados 2 ou 3 e por fim a emissão do metal. (Figura 6)<sup>42</sup>.



**Figura 6:** Diagrama de Jablonski para complexos de  $\text{Ln}^{3+}$ , mecanismos de transferência de energia do ligante para o metal (adaptado)<sup>42</sup>.

Carnall e colaboradores, em 1989, analisaram os espectros de emissão de cristais de  $\text{LnF}_3$  para toda a série metais lantanídeos<sup>50</sup>, este trabalho sistemático gerou um diagrama dos níveis de energia para todos os metais, usado para interpretação dos espectros de emissão de qualquer complexo de  $\text{Ln}^{3+}$ . Na Figura 7 está apresentado o diagrama, destacando-se na figura os metais európio, térbio e gadolínio.

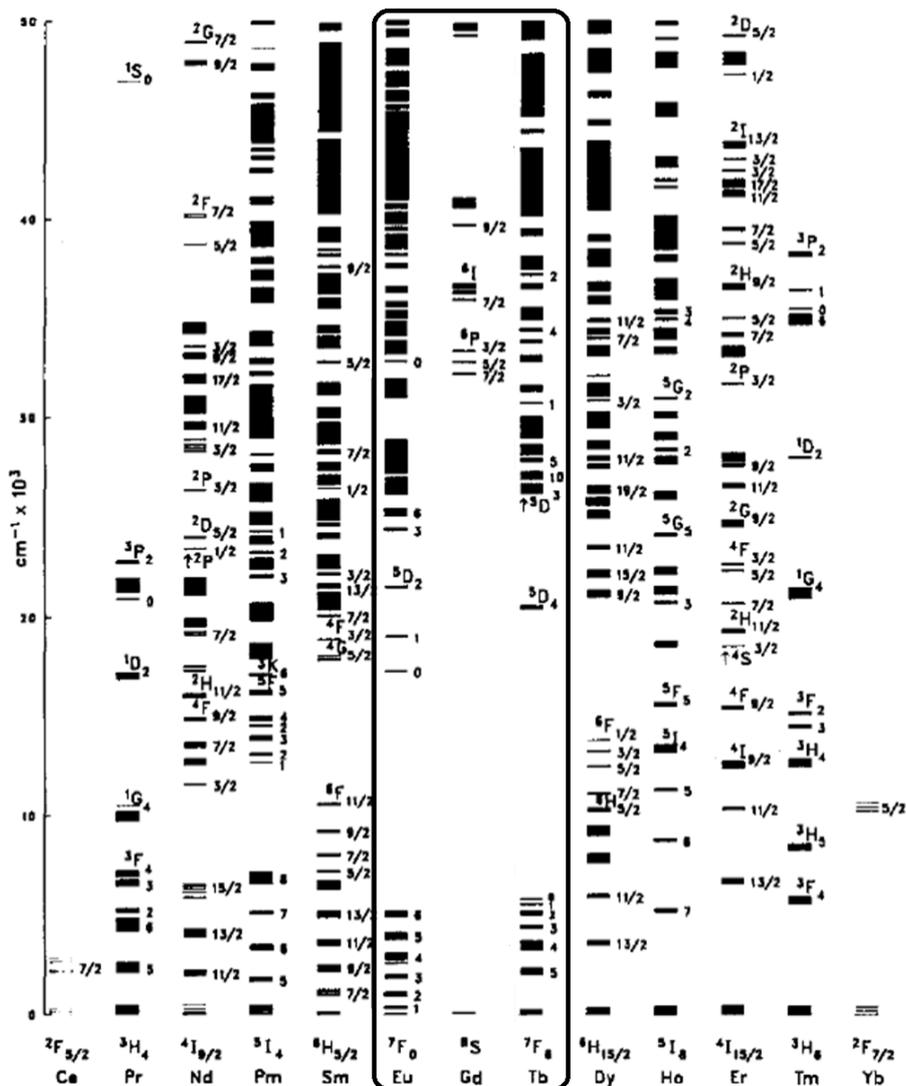


Figura 7: Diagrama de energia para os lantanídeos, construído por Carnall<sup>31</sup>

### 1.3.1. Európio

O európio é o elemento de configuração eletrônica  $[Xe]4f^76s^2$ , número atômico 63 e, apresenta comportamento paramagnético<sup>30, 31, 49</sup>. O estado de oxidação mais comum é o  $Eu^{3+}$ , com configuração  $[Xe]4f^6$  e, nessa configuração, quando complexado, emite radiação eletromagnética na região do vermelho. As transições eletrônicas responsáveis pela emissão são dos níveis excitados  $^5D_0$  para os níveis  $^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ), transições que apresentam caráter dipolo elétrico ou dipolo magnético. Como regras de seleção: transições permitidas  $\Delta J = \pm 1$  e transições proibidas  $\Delta J = 0$ , a Tabela 1 apresenta transições que conferem propriedades espectroscópicas para o  $Eu^{3+}$ .

Os complexos de európio podem ter as intensidades de luminescência comparadas pela relação entre as áreas das curvas das transições a partir dos estados  $^7F_2$  e  $^7F_1$ , parâmetro:  $R_{21} = ^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . Ainda sobre as áreas das bandas de emissão do európio obtêm-se o parâmetro  $R_{20} = ^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  que fornece informações sobre a mistura de  $J$ 's associados a estes níveis<sup>31, 46</sup>.

**Tabela 1:** Transições eletrônicas que conferem propriedades espectroscópicas para o  $\text{Eu}^{3+}$

<b>Transição</b>	<b>Dipolo</b>	<b>Faixa/nm</b>	<b>Intensidade</b>	<b>Observações</b>
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	DE	577 – 581	Ff	Não degenerada e ganha intensidade com a mistura de J's em complexos com simetria $C_s$ , $C_c$ e $C_{nv}$
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	DM	585 – 600	F	Pouco intensa dependendo do ambiente, forte atividade óptica
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	DE	610 – 625	f-FF	$\Delta J=2$ , ausente em compostos com centro de inversão
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	DE/DM	640 – 655	Ff	Permitido pela mistura de J's
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	DE	680 – 710	m-F	Sensível ao ambiente
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	DE	740 – 770	Ff	Raramente observada
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	DE	810 – 840	Ff	Raramente medida
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	DM	524 – 528	Ff	-
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	DE	530 – 540	Ff	Sensível ao ambiente
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	DE	550 – 565	Ff	-

Legenda: FF=muito forte; F=forte; m=médio; f=fraca e Ff=muito fraca. DM = dipolo magnético e DE = dipolo elétrico.

Outros dados podem ser obtidos a partir do espectro de emissão: os parâmetros de intensidade e os coeficientes de emissão espontânea:

- Os parâmetros de intensidade, também são conhecidos como parâmetros de Judd-Ofeld -  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  – e, são determinados a partir das transições:  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ , respectivamente, nessas transições são considerados simultaneamente os mecanismos de Dipolo Elétrico Forçado (DEF) e de acoplamento dinâmico (AD)<sup>31</sup>.
- Coeficientes de emissão espontânea,  $A_{rad(O \rightarrow J)}$  são em geral determinados tomando-se como referencia o coeficiente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , permitida por dipolo magnético e portanto o seu coeficiente de emissão independe do campo cristalino ao redor do metal e seu valor pode ser considerado constante<sup>51</sup>.

Dados do tempo de vida ( $\tau$ ) do decaimento dos estados excitados fornecem informações a respeito da população no estado excitado e, dos processos que competem com a fosforescência do complexo (mecanismos não radiativos, anteriormente citados)<sup>31, 37</sup>. O decaimento dos estados excitados pode ser expresso por uma relação matemática exponencial do tipo:

$$\eta_{em}(t) = \eta_{em}(0) \cdot e^{-K_T t}$$

Onde:  $\eta_{em}(t)$  = população no nível emissor;  $\eta_{em}(0)$  = população no estado fundamental; t = tempo e  $K_T = (A_{rad} + A_{nrad})$ , soma dos coeficientes de emissão espontânea radiativas e não radiativas<sup>31, 51</sup>.

### 1.3.2. Térbio

O térbio é o elemento de configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^9 6s^2$ , número atômico 65 e, apresenta comportamento paramagnético<sup>30, 31, 49</sup>. O estado de oxidação mais comum é o  $\text{Tb}^{3+}$ , e tem configuração  $[\text{Xe}]4f^8$ , nessa configuração, quando complexado, emite radiação eletromagnética na região do verde. Os espectros de emissão geralmente apresentam bandas referentes às transições  ${}^5\text{D}_4$  para os níveis  ${}^7\text{F}_J$  ( $J = 0,1,2,3,4,5,6$ ). A transição  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  é que confere ao

complexo a cor verde e, é a mais sensível ao ambiente químico, com a intensidade variando de acordo com a simetria do complexo. Na Tabela 2 estão apresentadas as transições eletrônicas que conferem propriedades espectroscópicas ao Tb<sup>3+</sup>.

**Tabela 2:** Transições que conferem propriedades espectroscópicas para o Tb<sup>3+</sup>

<b>Transição</b>	<b>Faixa/nm</b>	<b>Intensidade</b>	<b>Observações</b>
<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	675 – 680	Ff	Sempre fraca
<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub>	660 – 670	Ff	Sempre fraca
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>	640 – 655	F	Sensível ao ambiente químico
<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub>	615 – 625	m-F	Atividade óptica media a forte
<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub>	580 – 600	m-F	Sensível ao ambiente
<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub>	535 – 555	F-FF	Hipersensível
<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>6</sub>	480 – 505	m-F	Sensível ao ambiente

Legenda: FF=muito forte; F=forte; m=médio; f=fraca e Ff=muito fraca.

### 1.3.3. Gadolínio

O gadolínio é o elemento com configuração eletrônica [Xe]4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>, número atômico 64 e, apresenta comportamento paramagnético<sup>30, 31, 49</sup>. O estado de oxidação mais comum é o Gd<sup>3+</sup> e tem configuração [Xe]4f<sup>7</sup>; é o íon mais estável comparando-se aos demais Ln<sup>3+</sup>, estabilidade adquirida por possuir elétrons em todos os orbitais *f*, como consequência a diferença de energia entre os níveis excitados e os níveis fundamentais é maior, cerca de 32000 cm<sup>-1</sup>, o európio, por exemplo, tem diferença de energia de aproximadamente 18000 cm<sup>-1</sup>. Como a diferença de energia é alta, o gadolínio não apresenta o efeito antena, pois, os compostos orgânicos apresentam a energia do estado excitado T<sub>1</sub> menores que o estado excitado deste metal, logo as transições eletrônicas deste metal ocorrem na região do ultravioleta. Os complexos de gadolínio são usados para estudar as propriedades do ligante no ambiente químico do metal, incluindo os estudos para encontrar o valor de T<sub>1</sub>. A Tabela 3 apresenta os valores de T<sub>1</sub> de alguns ligantes conhecidos, cujas estruturas estão apresentadas na Figura 10<sup>28</sup>.

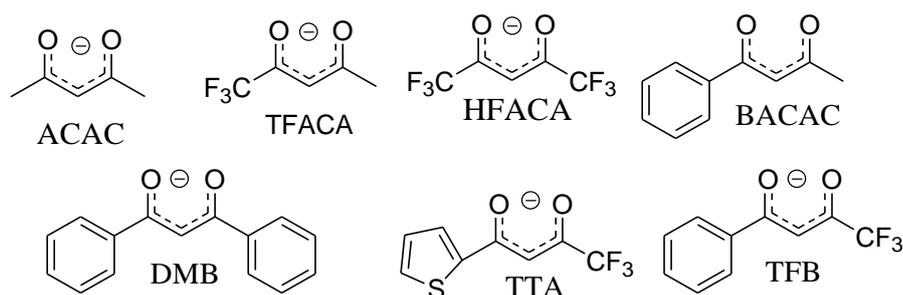
**Tabela 3:** Energias do tripleto de algumas *beta*-dicetonas

<b>Ligante complexado com Gd<sup>3+</sup></b>	<b>Energia/cm<sup>-1</sup></b>	<b>Energia/eV</b>
<b>ACAC</b>	24300	3,01
<b>TFACA</b>	21700	2,69
<b>HFACA</b>	20800	2,57
<b>DBM</b>	19100	2,36
<b>TTA</b>	18800	2,33

Os lantanídeos são considerados ácidos duros segundo a teoria de Pearson e por isso tendem a ligar a bases duras como átomos de oxigênio e nitrogênio. Assim, os ligantes mais comuns para estes metais contêm átomos duros, dentre os compostos orgânicos os mais estudados para complexação com lantanídeos são as 1,3-dicetonas<sup>31</sup>.



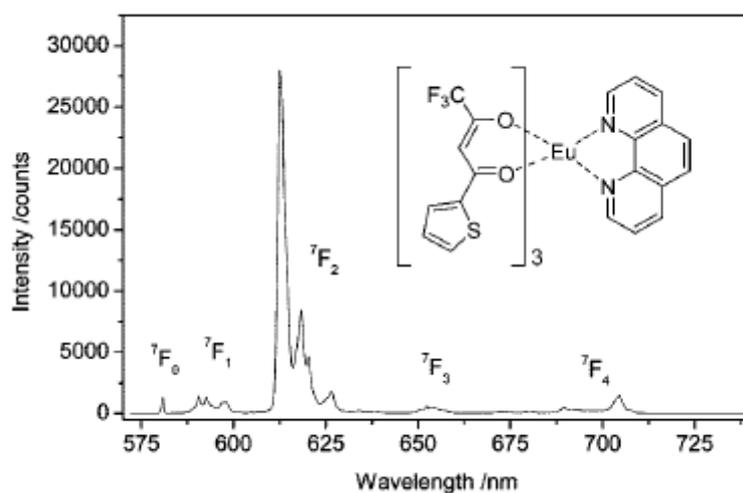
complexos. Na Figura 10 estão apresentados os principais ligantes 1,3-dicetonatos usados na complexação com  $\text{Ln}^{3+}$ .



**Figura 10:** Estrutura dos principais 1,3-dicetonatos usados para complexação com  $\text{Ln}^{3+}$ .

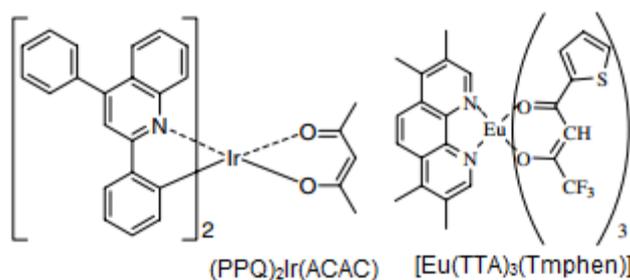
Contudo, cabe ressaltar que há complexos derivados do TTA que apresentam rendimentos quânticos otimizados, da ordem de 85%, quando se tem outros ligantes adicionais tais como o  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DBSO}]$  (DBSO = dibenzilsulfóxido)<sup>53</sup>. Combinações de substituintes aromáticos e alifáticos nas 1,3-dicetonas (BACAC, TTA e TFB (Figura 10)) aumentam a intensidade de luminescência quando complexados ao  $\text{Eu}^{3+}$ , nestes sistemas a transferência de energia do ligante para o metal é mais eficiente; o aumento da luminescência também é atribuído ao aumento da anisotropia do európio<sup>29</sup>.

Um complexo bastante conhecido por suas boas propriedades luminescentes é o  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PHEN})]$ , onde PHEN é a 1,10-fenantrolina (Figura 11)<sup>30</sup>. Complexos com estruturas planares e rígidas aumentam a intensidade de luminescência, pois, a transferência de energia do ligante para o metal ocorre mais efetivamente, o exemplo desse efeito é o fato do complexo  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PHEN})]$  ser mais luminescente do que o  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$ , onde BIPY é bipyridina<sup>30</sup>,



**Figura 11:**  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PHEN})$  e espectro de emissão a 77 K,  $\lambda_{\text{exc}} = 396$  nm. Todas as transições são a partir do estado  $^5\text{D}_0$ .

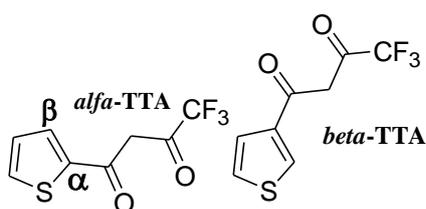
E ainda mais interessantemente, tem-se a descrição de um OLED muito eficiente que emite na cor branca a partir da combinação do complexo  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Tmphen})]$ , vermelho, com o complexo de  $(\text{PPQ})_2\text{Ir}(\text{ACAC})$ , azul, formando uma camada no OLED (Figura 12)<sup>55</sup>.



**Figura 12:** Estrutura química dos complexos que formam OLED com emissão na cor branca.

Ou seja, é de enorme interesse a síntese e a investigação de novos ligantes 1,3-dicarbonílicos - e o correspondente estudo dos complexos de Ln - com funcionalização de unidades moleculares fluorescentes para verificação do possível sinergismo na fluorescência e a obtenção de complexos inéditos ainda mais eficientes nas características fotofísicas. Uma das possibilidades é o estudo com ligantes do tipo 1,3-dicarbonílicos e 1,3-diamidas aromáticos substituídos por unidades tipo amino-naftaleno ou amino-fluoreno.

O chamado Eu-TTA, o complexo tris-tenoiltrifluoroacetato, ou tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanedionato]europio(III) é um dos compostos de coordenação mais investigados por causa de suas propriedades de fluorescência<sup>4, 31</sup>. Na verdade, o ligante TTA pode existir em duas formas isoméricas: o 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona ( $\alpha$ : *alfa*- (ou 2-) TTA) e o 4,4,4-trifluoro-1-(3-tienil)-1,3-butanodiona ( $\beta$ : *beta*- (ou 3-) TTA), praticamente todos os casos descritos na literatura referem-se ao derivado *alfa*-TTA e realmente o complexo Eu-TTA deve ser melhor representado por Eu- $\alpha$ -TTA (Figura 13).



**Figura 13:** Estruturas da 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona e da 4,4,4-trifluoro-1-(3-tienil)-1,3-butanodiona, isômeros de posição no anel tieno.

Na literatura, só há quatro referências de complexos de európio com o *beta*-TTA<sup>56-59</sup>, das quais três são do mesmo autor, Singaravadivel e colaboradores<sup>56-58</sup>. Em todos os quatro artigos citou-se que o ligante usado é comercial, desde que só o *alfa*-TTA é disponível comercialmente, aparentemente houve um engano nestes artigos e desta forma a síntese e caracterização do complexo de európio com *beta*-TTA parece ainda inédita na literatura. O próprio *beta*-TTA não é muito bem descrito na literatura, apesar de constar na base de dados Scifinder

® que há 14 empresas que o comercializem, além das referências já citadas, há apenas mais três referências o citam como reagente e todos os dados encontrados para ele são calculados<sup>60-62</sup>. De fato, em 2015 na base de dados Scifinder ® não havia dados para este composto e não havia empresas que o comercializam, assim durante trabalho de conclusão de curso<sup>63</sup> realizou-se a síntese e a caracterização espectrométrica completa do ligante *beta*-TTA, inclusive com o detalhamento da medida, calculada a partir de dados de RMN de <sup>1</sup>H, da proporção entre os tautômeros ceto-ceto e ceto-enol<sup>64</sup>; a formação de seus complexos de európio (III) e gadolínio (III) correspondentes - Eu( $\beta$ TTA)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O e Gd( $\beta$ TTA)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O - também foi investigada, bem como a completa caracterização e os estudos fotoquímicos que mostraram resultados promissores. Cabe ressaltar que o *beta*-TTA somente pode ser preparado satisfatoriamente após várias tentativas reacionais e que sua obtenção somente foi possível com a utilização de metodologia de reação de condensação de Claisen cruzada em THF com o metóxido de sódio como base<sup>65</sup>.

Assim, desde que muitos ligantes 1,3-dicetonas de grande interesse são derivados funcionalizados do tiofeno na posição 2- (ou *alfa*-)<sup>28, 29</sup> e que os isômeros correspondentes na posição 3- (ou *beta*-) são ainda inéditos na literatura é um estudo muito promissor a investigação de outros ligantes análogos *beta*-substituídos devido a suas propriedades singulares e promissoras (Figura 13).

#### 1.4.2. 1,3-dicetonas mono- e diamido funcionalizadas

As 1,3-metileno-diamidas ou *beta*-carboxamidas são compostos análogos às 1,3-dicetonas e com características similares, podem ser obtidos a partir da reação de substituição ao grupo carbonila de 1,3-cetoésteres ou 1,3-diésteres com aminas alifáticas ou aromáticas, como em uma reação de substituição a carbonila clássica<sup>52, 66</sup>.

Os derivados 1,3-dicarboxamida aromáticos são conhecidos desde meados do século XX; a N,N'-difenilmalonamida (**1B**) foi primeiramente descrita na década de 1930 por diversos pesquisadores<sup>67-69</sup> já tendo mostrado sua grande absorvidade na região do UV<sup>69</sup> que até recentemente vem sendo investigada<sup>70</sup> e sua preparação é ainda investigada por ser importante intermediário sintético para preparação de compostos de relevante atividade farmacológica<sup>71</sup>, o correspondente derivado dinaftílico, a N, N'-di-1-naftilmalonamida (**2B**) também já tem a síntese e a absorvidade no UV-Vis relatada<sup>69</sup>.

Os derivados 1,3-monocarbonil-moamidas correspondentes a acetoacetanilida (**1A**) e a aceto-1-aceta-1-naftilamida (**2A**) também foram preparados e investigados espectrometricamente na região do UV-Vis<sup>68, 69</sup>. Estas 1,3-ceto-amidas apresentam estrutura apropriada para a possível formação de compostos de coordenação com metais, para a acetoacetanilida (**1A**) já foram relatados complexos de cobre<sup>72, 73</sup>, vanádio<sup>74</sup>, cobalto<sup>75, 76</sup>, titânio, crômio, níquel, alumínio<sup>77-80</sup>, zinco<sup>72, 81</sup>, ferro<sup>73, 80</sup> e entre os metais do bloco *f* tem-se estudos com complexos de urânio<sup>82-85</sup>, neodímio, samário, praseodímio e ítrio<sup>86</sup>; contudo, para a diamida **1B**, somente em

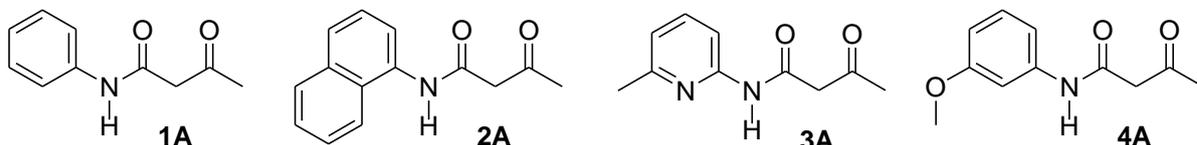
1994 houve o primeiro estudo para obtenção de complexos: efetuado por Dutta e Basu<sup>87</sup> sobre a complexação com zinco e posteriormente, houve a descrição da coordenação com urânio (VI) por Kannan, em dois artigos subsequentes nos anos de 1997 e 2000<sup>84, 85</sup>. Cabe destacar que neste segundo artigo, de 2000, há a descrição do estudo comparativo da complexação com o derivado 1,3-dicarbonílico mais investigado e conhecido, o TTA. Além destes estudos, Xi-Shi descreveu complexos európio e térbio usando como ligantes a acetoacetaamida-2-6-metilpiridina (**3A**)<sup>88</sup> e a acetoaceta-3-metilnilida (**4A**)<sup>89</sup> (Figura 14).

a) Estruturas gerais de derivados 1,3-monocarbonil-monoamida (A) e 1,3-diamida (B):



R = H, alquil, aril

b) Derivados: 1,3-monocarbonil-monoamida (A):



c) Derivados: 1,3-diamida (B):

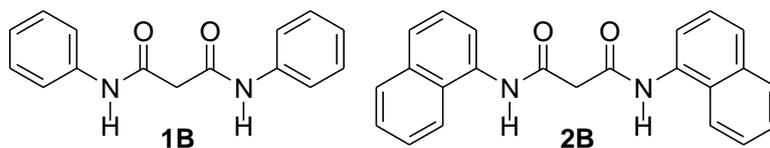


Figura 14: Estruturas de 1,3-dicetonas mono e diamidas.

### 2.1. Justificativas

Diante da incontestável importância dos compostos de coordenação de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com derivados 1,3-dicarbonílicos ( $\text{RCOCH}_2\text{COR}$ ), a pesquisa de novos complexos deste tipo com propriedades físico-químicas potencializadas para o desenvolvimento de dispositivos de maior eficiência e menor custo é área científico-tecnológica estratégica. Uma das possibilidades mais modernas para o planejamento racional de novos agentes fotoluminescentes promissores é a investigação da síntese de derivados híbridos moleculares bis-funcionalizados inéditos com sub-unidades já fluorescentes que conduzam a possível sinergismo das propriedades físico-químicas, fotofísicas e fotoeletroquímicas. Assim, podem-se acoplar duas unidades moleculares fluorescentes pela formação de ligação covalente entre dois diferentes “blocos de construção” (“*building blocks*”) específicos como, por exemplo, derivados naftalênicos e outros compostos benzenóides.

No caso dos híbridos moleculares orgânico-inorgânicos, pode-se acoplar a alta eficiência eletroluminescente e especificidade das propriedades físico-químicas dos lantanídeos com a alta conjugação e poder elétron-doador dos compostos orgânicos aromáticos como ligantes de alta fluorescência pela investigação de novos derivados. De fato, embora existam na literatura indicações sobre o possível incremento da luminescência de complexos de lantanídeos com ligantes contendo unidades moleculares aromáticas, mais rígidas e planares, ainda não se relataram estes complexos de európio e de térbio, por exemplo, com ligantes 1-monocarbonil-3-monoamida- e 1,3-diamida- substituídos ( $\text{ArNHCOCH}_2\text{COMe}$  e  $\text{ArNHCOCH}_2\text{CONHAr}$ ) oriundos de aminas fluorescentes aromáticas (tais como amino-naftaleno). A investigação da síntese e das propriedades luminescentes de complexos de lantanídeos com ligantes aril-amídicos de alta fluorescência, como a naftilamina e outras, ainda é pouco descrita na literatura, conhecendo-se até então somente os trabalhos de Xi-Shi, citados anteriormente<sup>88, 89</sup>.

Adicionalmente, como verificado na revisão bibliográfica atualizada, o complexo  $\text{Eu}-\alpha$ -TTA, formado a partir do ligante com anel tiofênico *alfa*-substituído 4,4,4-trifluor-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (2- ou  $\alpha$ -TTA:  $\text{Tf-2-COCH}_2\text{COCF}_3$ ), bem como outros derivados análogos ( $\text{Tf-2-COCH}_2\text{COAr}$ ) são de grande relevância e aplicabilidade. Todavia, o ligante isomérico  $\beta$ - ou 3-TTA e outros derivados análogos  $\beta$ -substituídos, tanto quanto os complexos correspondentes, não estão adequadamente descritos ou nem são conhecidos na literatura; desde que os tiofenos *beta*-funcionalizados apresentam propriedades singulares e promissoras<sup>90</sup>, é de interesse também investigar a obtenção, a caracterização e as propriedades fotofísicas de complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com ligantes 1,3-dicarbonílicos derivados de precursores tiofênicos  $\beta$ -funcionalizados com unidades aromáticas fluorescentes ( $\text{Tf-3-COCH}_2\text{COAr}$ ).

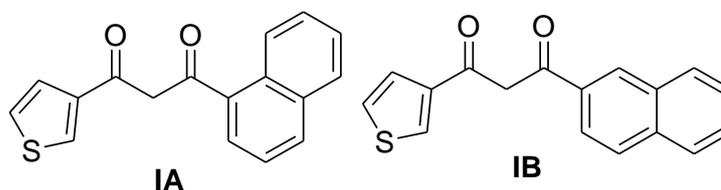
## 2.2. Objetivos gerais

O objetivo geral do presente trabalho é a obtenção de complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  inéditos com ligantes 1,3-dicarbonílico-*beta*-tiofeno-substituídos ( $\text{Ln-}\beta\text{-COCH}_2\text{COAr}$ ) e, com ligantes 1-monocarbonil-3-monoamida e 1,3-diamidas ( $\text{ArNHCOCH}_2\text{CONHMe}$  e  $\text{Ar-NHCOCH}_2\text{CONHAr}$ ).

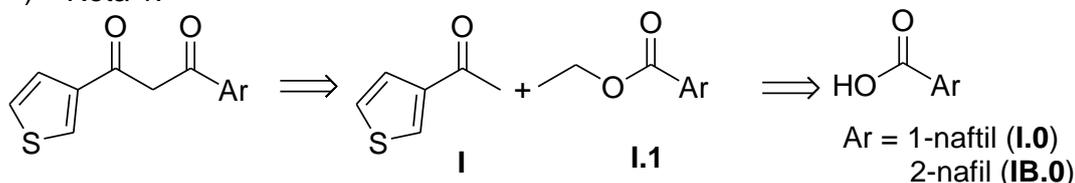
## 2.3. Objetivos específicos

- Síntese e caracterização espectrométrica e físico-química (faixa de fusão, IV; RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , UV-Vis, espectrometria de massas de alta resolução) de ligantes híbridos orgânicos 1,3-tiofênicos-carbonilaromático substituídos, 1-(1-naftil)-3-(3-tionil)-1,3-propanodiona (**IA**) e 1-(2-naftil)-3-(3-tionil)-1,3-propanodiona (**IB**). As estruturas dos compostos e as duas rotas retrossintéticas escolhidas para a obtenção destes ligantes estão apresentadas na Figura 15.

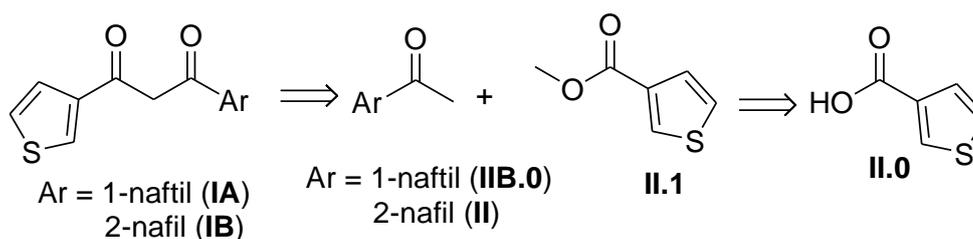
a)



b) Rota 1:



Rota 2:

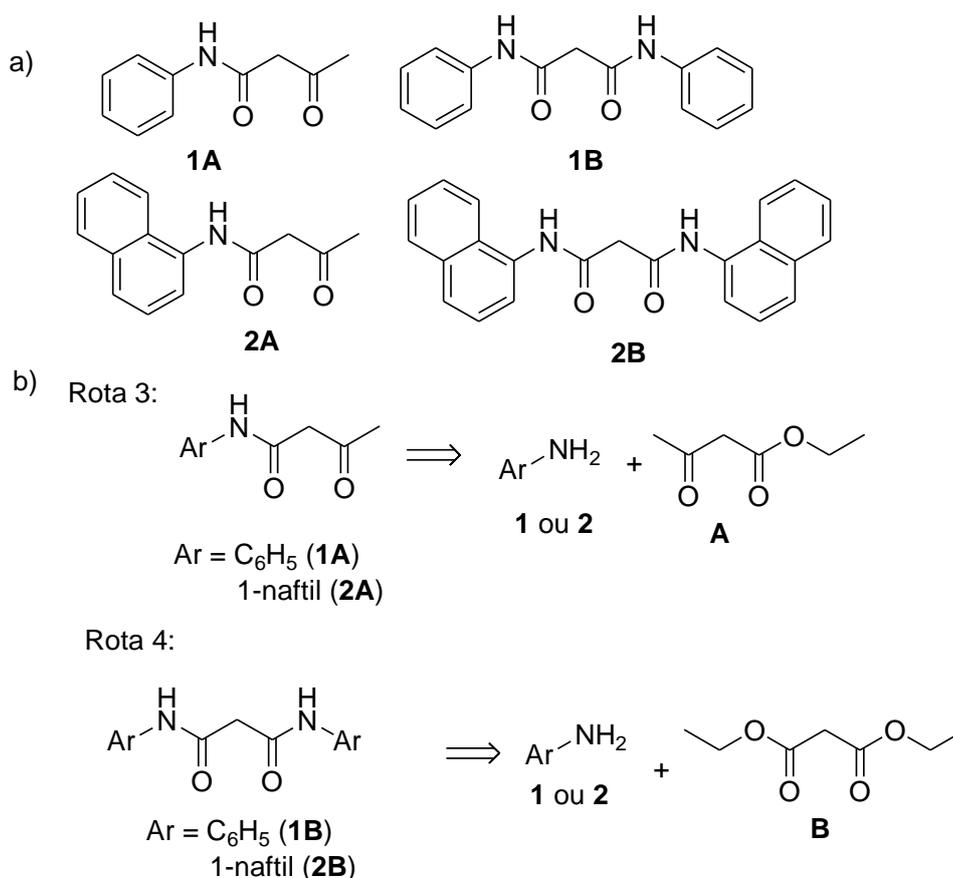


**Figura 15:** a) Estruturas dos compostos **IA** e **IB**. b) Rotas retrossintéticas para obtenção destes compostos.

- Síntese e caracterização espectrométrica e físico-química (faixa de fusão, IV, UV-Vis, TG/DTG, espectrometria de massas ESI-MS) de complexos do tipo  $[\text{Ln}(\beta\text{-Tf-COCHCOAr})_3]$  -  $\text{Ln} = \text{Eu, Tb e Gd}$  e  $\text{Ar} = 1$  e  $2$  naftila -, obtidos com os ligantes sintetizados **IA** e **IB**, por metodologias diversas a partir da desprotonação dos ligantes gerando o enolato e assim posterior reação com solução do cloreto do metal correspondente,

de forma a obter um complexo neutro. Investigação das propriedades luminescentes em estado sólido em estado sólido à temperatura ambiente e a 77 K.

- Síntese e caracterização espectrométrica e físico-química (faixa de fusão, IV; RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , UV-Vis, espectrometria de massas de alta resolução) de ligantes orgânicos 1,3-dicarbonílicos mono ou diamidas aromáticos, a saber, acetoacetanilida (**1A**), 1-acetoacetanaftilamida (**1B**), N,N'-difenilmalonamida (**2A**) e N,N'-di-1-naftilmalonamida (**2B**). As estruturas dos compostos e as rota retrosintéticas escolhidas para obtenção destes ligantes estão apresentadas na Figura 16.



**Figura 16:** a) Estruturas dos compostos **1A**, **2A**, **1B** e **2B**. b) Rotas retrosintéticas para obtenção destes compostos.

- Síntese e caracterização espectrométrica e físico química (faixa de fusão, IV, UV-Vis, TG/DTG, espectrometria de massas ESI-MS) de complexos do tipo  $[\text{Ln}(\text{ArNHCOCH}_2\text{COR})_3]\text{Cl}_3$  - Ln = Eu, Tb e Gd, R =  $\text{CH}_3$  e  $\text{C}_6\text{H}_5$  e Ar =  $\text{C}_6\text{H}_5$  e 1-naftil - com os ligantes sintetizados **1A**, **2A**, **1B** e **2B**. Investigação de metodologias para a obtenção dos complexos com e sem desprotonação do ligante. Investigação das propriedades luminescentes em estado sólido à temperatura ambiente e a 77 K.

### 3.1. Equipamentos

A determinação das faixas de fusão foi realizada utilizando-se o aparelho digital de ponto de fusão da marca Micro – Química modelo MQAOF-301 e os valores não foram corrigidos.

Para pesagem usou-se a balança ANALYTICAL Standard da marca OHAUS.

A obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho foi efetuada em espectrômetro na região do Infravermelho Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR, na região de alta frequência (4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ ). Realizando-se a amostragem por ATR (Reflectância Total Atenuada), em cristal de ZnSe. (Grupo NIEAMBAV – Departamento de Química – UFMG).

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , e de  $^{13}\text{C}$  e sub-espectros DEPT foram realizados em solução. Os solventes usados foram dimetilsulfóxido hexadeuterado e clorofórmio deuterado, o equipamento da marca Bruker Advance modelo DPX 200 (Departamento de Química – UFMG)

A cromatografia em camada delgada (CCD) foi efetuada em placa comercial de sílica gel 60 Merck F<sub>254</sub> TLC.

Os espectros de massas com ionização por eletrospray (ESI/MS) foram registrados em solução de metanol em concentração 100 mg/L no espectrômetro Micro TOF – Q II da marca Bruker (DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG).

As curvas de TG/DTG foram obtidas na termobalança DTG-60 da empresa Shimadzu (Laboratório 141 do Departamento de Química – UFMG). A quantidade de amostra foi de 3 a 4 mg, com razão de aquecimento 10 °C/min, temperatura máxima de 650 °C e atmosfera de ar.

Os espectros de emissão e medições do tempo de vida a temperatura ambiente foram obtidos em um espectrofluorimêtro FLUOROLOG3 ISA / Jobin-Yvon, dotado com uma lâmpada Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Os dados foram tratados no programa LUMPAC - Lanthanide Luminescence Software - version 1.0<sup>91</sup>. (Prof. Dr. Alex dos Santos Borges da IFES – Instituto Federal do Espírito Santo).

Os espectros de emissão a 77 K foram obtidos em um espectrofluorimêtro Fluorolog FL3-22 / Jobin-Yvon Model, dotado com uma lâmpada Xenônio de 450 W como fonte de excitação. (Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro da UNESP – Universidade do Estado de São Paulo).

### 3.2. Materiais

#### 3.2.1. Reagentes usados

As procedências dos reagentes e solventes usados no presente trabalho foram organizadas na Tabela 4 a seguir.

**Tabela 4:** Marcas dos reagentes usados

<b>MARCA</b>	<b>REAGENTE</b>
<b>Sigma - Aldrich</b>	Cloreto de európio; Dimetilsulfóxido hexadeuterado; DMSO anidro; 3-acetiltiofeno(I), 3-carboxitiofeno(II.0), anilina(1), 1-aminonaftaleno(2); ortoformiato de trimetila, acetoacetato de etila(A), malonato de dietila(B), ácido 1-naftóico(I.0), ácido 2-naftóico(II.0) e 2-acetilnaftaleno(II).
<b>Vetec</b>	Ácido Clorídrico; Tetraidrofurano.
<b>Synth</b>	Clorofórmio; Metanol; Etanol; Éter etílico; Acetato de etila; Hexano; Benzeno, Tolueno, Ácido acético.
<b>Strem Chemicals</b>	Óxido de európio; Óxido de gadolínio, Óxido de térbio.

### 3.2.2. Purificação de solventes e reagentes

#### a) Metanol e etanol anidro<sup>92</sup>

Em um balão monotubulado de fundo redondo de 1000 mL, em manta de aquecimento, adicionaram-se 5,0 g de magnésio metálico e 0,5 g de iodo. Em seguida adicionaram-se 75 mL do álcool absoluto (metanol ou etanol), acoplou-se ao balão um condensador de refluxo, e a mistura foi aquecida em refluxo até o desaparecimento de iodo, visualmente ocorrem mudanças da coloração marrom escuro para um sólido branco. Quando todo iodo desaparece, adicionaram-se 500 mL do álcool e o refluxo seguiu por mais uma hora. Ao final adaptou-se a montagem de destilação fracionada e o solvente destilado foi mantido sob peneira molecular de 3 Å e armazenado em geladeira.

#### b) THF, hexano, benzeno e tolueno anidro<sup>93</sup>

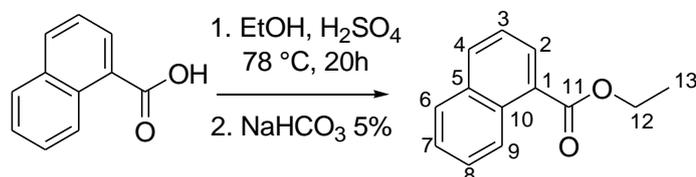
Em um balão monotubulado de fundo redondo de 500 mL adicionaram-se 300 mL do solvente desejado, uma pequena quantidade de benzofenona e 2 g de sódio metálico; adaptou-se um condensador ao balão e a solução foi submetida a refluxo até adquirir uma coloração azul escuro, indicando que o solvente estava anidro, o que dura de cerca de 4 horas. Ao final adaptou-se a aparelhagem de destilação fracionada e o solvente destilado foi armazenado sob peneira molecular de 3 Å.

#### c) Purificação de anilina<sup>93</sup>

Em um balão de 100 mL cobriu-se o fundo com hidróxido de potássio e adicionaram-se 80 mL de anilina. O balão foi acoplado em sistema de destilação fracionada com manta de aquecimento e iniciou-se a destilação com a montagem envolta em papel alumínio, a fração de destilação usada nas reações foi aquela coletada em torno 180 °C.

### 3.3. Descrição das metodologias desenvolvidas para a obtenção dos precursores carboxílicos usados para a preparação de 1- e 2-naftil-(3-tienil)-1,3-propanodiona (IA e IB)

#### 3.3.1. Preparação do 1-naftoato de etila (I.1)<sup>94</sup>



Em um balão monotubulado de fundo redondo com 0,600 g de ácido 1-naftóico (3,48 mmol) adicionaram-se 5 mL de etanol anidro, que não se solubiliza completamente. Em um béquer de 10 mL pesou-se 0,1288 g de ácido sulfúrico concentrado (equivalente a 38%) que foi misturado em 3 mL de etanol anidro, esta mistura foi adicionada no balão reacional. O balão foi colocado em uma chapa elétrica com agitação magnética, aquecimento e banho de silicone, no balão acoplou-se um condensador para refluxo. A reação ocorreu por 20 horas a 78 °C. O término da reação foi determinado por CCD, usando como eluente hexano / acetato de etila 8:2 v/v. A reação foi resfriada lentamente a temperatura ambiente e adicionaram-se 10 mL de solução de bicarbonato de sódio a 5%, e extraiu-se com diclorometano 3 x 20 mL. A fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada sob pressão reduzida e ao final obteve-se 0,5059 g de um óleo amarelo (Rendimento: 74%).

#### **Características do composto:**

Aspecto físico: óleo amarelo

Fórmula molecular: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>

Massa molar: 200,24 g/mol

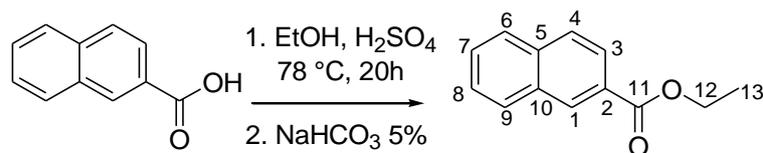
Solubilidade: EtOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, AcOEt, THF.

IV ATR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (CH) 2977,  $\nu$ (C=O) 1705,  $\nu$ (C-O-C) 1130,  $\delta$ (aromático) 776.

RMN: <sup>1</sup>H (200MHz, DMSO – d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 1,36 (H<sub>13</sub>, t, 3H);  $\delta$ : 4,39 (H<sub>12</sub>, q, 2H);  $\delta$ : 7,62 (H 6 a 8, m, 3H);  $\delta$ : 8,10 (H 2 a 4, m, 3H);  $\delta$ : 8,74 (H<sub>9</sub>, d, 1H). <sup>13</sup>C (200MHz, DMSO – d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 14,1 (C<sub>13</sub>);  $\delta$ : 60,9 (C<sub>12</sub>);  $\delta$ : 124,6 e 125,1 (C<sub>4</sub> e C<sub>6</sub>);  $\delta$ : 126,4, 127,8 e 128,7 (C<sub>3</sub>, C<sub>7</sub> e C<sub>8</sub>);  $\delta$ : 127,7 (C<sub>5</sub>);  $\delta$ : 129,7 (C<sub>9</sub>);  $\delta$ : 130,4 (C<sub>10</sub>);  $\delta$ : 133,2 (C<sub>2</sub>);  $\delta$ : 133,4 (C<sub>1</sub>);  $\delta$ : 166,9 (C<sub>11</sub>).

ESI/MS: Esperado m/z = 223,0735; observado (M+Na<sup>+</sup>) m/z = 223,0722.

### 3.3.1. Preparação do 2-naftoato de etila (IB.1)<sup>94</sup>



O procedimento adotado idêntico ao do item 3.3.1, com as mesmas quantidades. Quantidade obtida: 0,413 g, rendimento: 62%.

#### **Características do composto:**

Aspecto físico: óleo amarelo

Fórmula molecular: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>

Massa molar: 200,24 g/mol

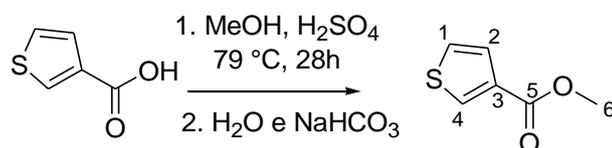
Solubilidade: EtOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, AcOEt, THF.

IV ATR (cm<sup>-1</sup>): ν(CH) 2978, ν(C=O) 1709, ν(C-O-C) 1128, δ(aromático) 776 e 759.

RMN: <sup>1</sup>H (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,46 (**H13**, *t*, 3H); δ: 4,45 (**H12**, *q*, 2H); δ: 7,55 (**H 7 e 8**, *m*, 2H); δ: 7,87 (**H 4 e 6**, *d*, 2H); δ: 7,95 (**H9**, *d*, 1H); δ: 8,08 (**H3**, *d*, 1H), δ: 8,62 (**H1**, *s*, 1H). <sup>13</sup>C 200MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 14,5 (**C13**); δ: 61,2 (**C12**); δ: 125,4 (**C4**); 126,7, 127,9, 128,2, 128,3, 129,5, 131,1 (**C2-C4 e C6-C9**); δ: 132,7 (**C5**); δ: 135,7 (**C10**); δ: 166,9 (**C11**).

ESI/MS: Esperado m/z = 223,0735; observado (M+Na<sup>+</sup>) m/z = 223,0723.

### 3.3.2. Preparação do 3-tiofenocarboxilato de metila (II.1)<sup>95</sup>



Em um balão monotubulado de 25 mL com 0,500 g de 3-carboxitiofeno (3,9 mmol) adicionou-se 0,39 mL de ácido sulfúrico concentrado (7,3 mmol) e 8 mL de metanol anidro. O balão foi colocado em uma chapa elétrica com agitação magnética, aquecimento e banho de silicone, no balão acoplou-se um condensador para refluxo. O término da reação foi determinado por CCD, usando como eluente hexano / acetato de etila 9:1 v/v. A reação ocorreu a 79 °C por 28 horas. O balão reacional foi resfriado lentamente a temperatura ambiente e deixado no freezer por 15 minutos e, adicionaram-se 60 mL de diclorometano gelado, em seguida gotejou-se 25 mL de uma solução gelada de bicarbonato de sódio a 5%. As fases foram separadas e a fase orgânica foi lavada com 25 mL de solução de bicarbonato de sódio a 10% para neutralização, a fase orgânica foi separada, secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada sob pressão reduzida e obteve-se 0,350 g de um óleo amarelo (Rendimento 63%).

### Características do composto:

Aspecto físico: óleo amarelo

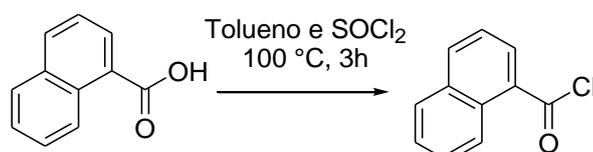
Fórmula molecular:  $C_6H_6O_2S$

Massa molar: 142,18 g/mol

Solubilidade: EtOH,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , AcOEt, THF.

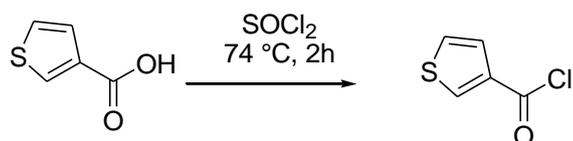
RMN:  $^1H$  (200MHz,  $CHCl_3 - d_7$ )  $\delta$ : 3,86 (**H6**, s, 3H);  $\delta$ : 7,3 (**H2**, m, 1H);  $\delta$ : 7,52 (**H1**, dd, 1H);  $\delta$ : 8,10 (**H4**, m, 1H).  $^{13}C$  (200MHz, DMSO -  $d_6$ )  $\delta$ : 51,8 (**C6**);  $\delta$ : 126,0 (**C2**);  $\delta$ : 127,9 (**C1**);  $\delta$ : 132,7 (**C4**);  $\delta$ : 133,6 (**C3**);  $\delta$ : 163,2 (**C5**).

### 3.3.3. Preparação do cloreto de ácido 1-naftóico (I.1.1)<sup>96</sup>



Em um balão monotubulado de 100 mL com 0,86 g de ácido 1-naftóico (5 mmol) dissolvido em 18 mL de tolueno quente e permaneceu em aquecimento por 30 minutos, em seguida adicionou-se 0,5 mL de cloreto de tionila recém destilado (6,9 mmol) e a reação ocorreu sob refluxo por 3 horas. O tolueno foi evaporado sob pressão reduzida e ao final obteve-se um sólido branco, que sólido foi solubilizado em THF anidro e usado na próxima etapa imediatamente, considerando conversão de 100%.

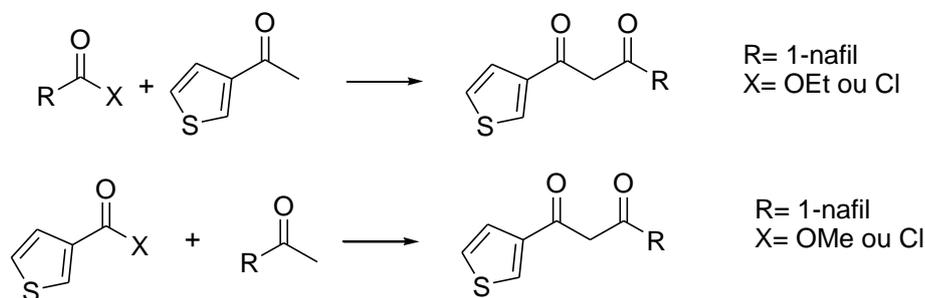
### 3.3.4. Preparação do cloreto de 3-carboxitiofeno (II.0.1)<sup>97</sup>



Em um balão monotubulado de 25 mL com 0,64 g de 3-carboxitiofeno (5 mmol) adicionaram-se 5 mL de cloreto de tionila recém destilado, o balão foi acoplado em sistema para refluxo e a reação ocorreu a 74 °C por 2 horas. O cloreto de tionila foi destilado sob pressão reduzida e por três vezes adicionaram-se 5 mL de benzeno anidro e evaporou sob pressão reduzida, ao final obteve-se um óleo verde que foi imediatamente usado na próxima etapa da reação, considerando que houve conversão de 100%.

### 3.4. Descrição das metodologias desenvolvidas para a obtenção de 1- e 2-naftil-(3-tienil)-1,3-propanodiona (IA e IB)

#### 3.4.1. Preparação dos compostos beta-carbônicos derivados do 3-tiofeno



##### 3.4.1.1. Experimentos de condensação entre o 3-acetiltiofeno e os ésteres (1-naftoato de etila e 2-naftoato de etila)

Método A<sup>65</sup>: MeO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>/THF, foram realizadas três reações com pequenas modificações:

- (Entrada 1 da Tabela 5) a) Preparo do MeO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>: em um balão monotubulado de 50 mL com 0,023 g de sódio metálico (1,00 mmol) adicionaram-se 2 mL de metanol anidro recém-destilado (a reação é exotérmica e imediatamente o sódio é consumido) deixou-se o balão resfriar a temperatura ambiente e o excesso de metanol foi evaporado sob pressão reduzida, até a obtenção de um sólido branco seco; b) O balão contendo o metóxido de sódio foi colocado em um banho de gelo a 0 °C e adicionaram-se 2 mL de THF anidro, e adicionaram-se uma solução com 0,126 g de 3-acetiltiofeno (1,0 mmol) dissolvido em 3 mL de THF anidro, gota-a-gota durante 20 minutos. Após 3 horas de reação o metóxido é consumido e a solução reacional adquire uma coloração amarela. Ainda em banho gelo, adicionaram-se 0,200 g do 1-naftoato de etila (1,0 mmol) dissolvido em 4 mL de THF anidro (lentamente por 15 minutos). A reação se manteve à temperatura ambiente por 24 horas e foi acompanhada por CCD (hexano / acetato de etila 8:2 v/v), mas só se observou manchas referentes ao reagentes e deu-se início o refluxo por 18 horas e ainda não havia mudança na CCD, de modo que a reação foi tratada com 20 mL de solução saturada de cloreto de amônio e extraída com éter etílico 2 x 30 mL. A fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada sob pressão reduzida e obteve-se um óleo amarelo e um sólido branco (recristalizado em clorofórmio), respectivamente o 1-naftoato de etila e o 3-acetiltiofeno.
- (Entrada 2 da Tabela 5) Essa reação foi repetida, porém com excesso de 20% de base (0,03 g de sódio, 1.20 mmol) e partindo-se direto para o refluxo. Como na primeira reação ao final obtiveram-se os reagentes.

- (Entrada 15 da Tabela 5): Utilizou-se o 2-naftoato de etila como éster, com exatamente as mesmas quantidades, como na reação com o 1-naftoato de etila a reação não ocorreu e os reagentes foram recuperados.

Método B: NaH/THF foram realizadas onze reações com pequenas modificações:

- (Entrada 3 na Tabela 5) Em um balão monotubulado de 25 mL dotado de agitação magnética e aquecimento com 0,069 g de hidreto de sódio em óleo mineral a 60% (1,73 mmol de NaH) que foi tratado com 3 x 5 mL de hexano anidro para retirada o óleo mineral. Em seguida, adicionaram-se 3 mL de THF anidro e formou-se uma suspensão. Uma solução com 0,219 g de 3-acetiltiofeno (1,73 mmol) dissolvido em 3 mL de THF anidro foi gotejada à suspensão de hidreto a temperatura de 0 °C por 30 minutos. Após a adição da cetona, adicionou-se o 1-naftoato de etila 0,347 g (1,73 mmol) dissolvido em 3 mL de THF anidro. A reação prosseguiu à temperatura ambiente por 24 horas e foi acompanhada por CCD (hexano / acetato de etila 8:2 v/v), observando-se que não houve formação de produto. A reação foi tratada com 20 mL de solução saturada de cloreto de amônio e extraída com éter etílico 3 x 30 mL, a fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada sob pressão reduzida e obteve-se um óleo amarelo com um sólido branco e ao adicionar clorofórmio ocorre a separação do éster e da cetona.
- Entrada 4 na Tabela 5: Partindo-se das mesmas quantidades reacionais e tratamento reacional similar, porém a adição do éster foi realizada a temperatura ambiente e em seguida a refluxo por 24 horas. Obteve-se um óleo amarelo com sólido branco.
- Entrada 5 na Tabela 5: Utilizando-se excesso de 10% de base, o éster foi adicionado a temperatura ambiente e a reação em refluxo por 24 horas. Ao final obteve-se um óleo amarelo com um sólido branco.
- Entrada 6 na Tabela 5: Utilizando-se excesso de 10% de base, nesse procedimento o éster foi adicionado a temperatura ambiente e a reação em refluxo por 96 horas. Em seguida adicionou-se somente água; extraiu-se com éter etílico, acetato de etila e clorofórmio e, as fases orgânicas foram secadas com sulfato de sódio anidro, filtradas e evaporadas sob pressão reduzida separadamente, ao final de cada fase orgânica obteve-se um óleo marrom, caracterizado por CCD com o éster de partida.
- Entrada 7 na Tabela 5: A adição do éster foi realizada a 66 °C e a reação ocorreu por 48 horas. Em seguida adicionou-se água e extraiu com éter etílico, acetato de etila e clorofórmio; as fases orgânicas foram secadas com sulfato de sódio anidro, filtradas e evaporadas sob pressão reduzida separadamente. Ao final de cada fase orgânica obteve-se a mistura de um óleo amarelo com um sólido branco, que ao analisar-se por CCD apresentaram-se como o ácido 1-naftóico, o 1-naftoato de etila e o 3-acetiltiofeno.

- Entrada 16 da Tabela 5: Utilizou-se o 2-naftoato de etila como éster, com exatamente as mesmas quantidades, como nas reações anteriores os reagentes de partida foram recuperados.

#### Método C: NaH/DMSO

- (Entrada 8 na Tabela 5) Em um balão monotubulado de 25 mL com 0,088 g de hidreto de sódio em óleo mineral a 60% (2,2 mmol de NaH), adicionaram-se 3 x 5 mL de hexano anidro para retirada do óleo mineral. Em seguida, adicionou-se 1 mL de DMSO anidro e formou-se uma suspensão. Uma solução com 0,252 g de 3-acetiltofeno (2,0 mmol) e em 1,5 mL de DMSO anidro foi gotejada à suspensão de hidreto a temperatura ambiente por 2 horas. No início a solução ficou amarela, ao longo da adição foi se tornando marrom. No final da adição da cetona, adicionaram-se 0,3474 g de 1-naftoato de etila (1,73 mmol) dissolvido em 1 mL de DMSO anidro e a reação prosseguiu a temperatura ambiente por 24 horas. Então, a reação foi tratada com 10 mL água e agitação magnética por 10 minutos e extraiu-se com éter etílico (30 mL), acetato de etila (30 mL) e clorofórmio (30 mL); as fases orgânicas foram secadas com sulfato de sódio anidro, filtradas e evaporadas sob pressão reduzida separadamente, ao final de todas as fases orgânicas obteve-se um óleo marrom, que por CCD observou-se ser apenas o éster de partida. (Eluente: hexano / acetato de etila 8:2 v/v).

#### Método D<sup>98</sup>: Na<sup>0</sup>/tolueno

- (Entrada 9 na Tabela 5) Em balão monotubulado de 25 mL com 0,069g de sódio metálico (3,0 mmol) adicionaram-se 3 mL de tolueno anidro e 0,400 g de 1-naftoato de etila (2,0 mmol) solubilizado em 2 mL de tolueno anidro e, essa mistura foi aquecida em chapa elétrica até o refluxo, em seguida adicionaram-se lentamente 0,252 g de 3-acetiltofeno (2,0 mmol) suspenso em 3 mL de tolueno anidro. No final da adição a reação estava marrom, mas o refluxo foi mantido por 3 horas. Após o resfriamento obteve-se um sólido, que foi filtrado e lavado com uma solução de ácido clorídrico em pH 4 e solubilizado. Então essa solução aquosa foi extraída com solventes orgânicos: 30 mL de éter dietílico, 30 mL de acetato de etila e 30 mL de clorofórmio. As fases orgânicas foram secadas com sulfato de sódio anidro, filtradas e evaporadas sob pressão reduzida separadamente. A análise por CCD (eluente: hexano / acetato de etila 9:1 v/v) mostrou apenas os reagentes de partida em todas as fases orgânicas e um pouco do ácido 1-naftóico na fase orgânica do acetato de etila.

#### Método E<sup>99</sup>: NaH/THF (inversão da adição)

- (Entrada 10 na Tabela 5) Em um balão monotubulado de 25 mL com 0,379 g de 3-acetiltofeno (3,0 mmol) em 3 mL de THF anidro, adicionaram-se 0,600 g de 1-naftoato de etila (3,0 mmol) dissolvido em 2 mL de THF anidro. Em um balão de 10 mL com

0,132 g de hidreto de sódio a 60% (3,3 mmol) tratado com 3 x 5 mL de hexano anidro e, 3 mL de THF anidro. A suspensão formada foi adicionada lentamente ao balão contendo o éster e a cetona sob agitação magnética (com auxílio de uma seringa e agulha). A reação foi aquecida à temperatura de refluxo por 3 horas e depois temperatura ambiente por 24 horas; ao final a solução reacional estava laranja e havia um sólido fino no balão e, à reação adicionou-se 1 mL de água notando-se que o sólido solubilizou. Gotejou-se uma solução de ácido clorídrico a pH 4, e extraiu-se com solventes orgânicos: 30 mL de hexano, 30 mL de acetato de etila e 30 mL de clorofórmio. As fases orgânicas foram secadas com sulfato de sódio anidro, filtradas e evaporadas sob pressão reduzida separadamente. Ao analisar por CCD (eluente: hexano / acetato de etila 9:1 v/v) notou-se haver apenas os reagentes de partida em todas as fases orgânicas e um pouco do ácido 1-naftóico na fase orgânica do clorofórmio.

- Entrada 11 na Tabela 5: Utilizou-se excesso de 100% de hidreto de sódio, nas seguintes proporções: 4,0 mmol de cetona, 4,0 mmol de éster e 8,0 mmol de NaH. Como na tentativa anterior, pela CCD só foram observados os reagentes de partida e ácido 1-naftóico.

#### Método F<sup>66</sup>: NaH/THF

- (Entrada 12 na Tabela 5) Um balão monotubulado de 25 mL com 0,12 g de NaH a 60% em óleo mineral (3,0 mmol) e tratado com 3 x 5 mL de hexano anidro, adicionaram-se 2 mL de THF anidro. O balão foi colocado em chapa elétrica com aquecimento e um condensador de refluxo foi acoplado a ele. Após o início do refluxo do solvente os reagentes foram adicionados juntos; 0,800 g de 1-naftoato de etilal (4,0 mmol) e 0,255 g de 3-acetiltiofeno (2,0 mmol) em 5 mL de THF anidro. Inicialmente a solução reacional ficou amarela, e ao final laranja, houve desprendimento de gás por 30 minutos e a reação permaneceu em refluxo por 40 minutos, acompanhada por CCD (eluente: hexano / acetato de etila 9:1 v/v). Ao chegar a temperatura ambiente o balão reacional foi colocado em banho de gelo e adicionaram-se 10 mL de uma solução aquosa de ácido acético 1:5 v/v, com agitação magnética. A mistura foi extraída com éter dietílico (2 x 80 mL) e, a fase orgânica foi lavada com 3 x 50 mL de água, secada com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida; ao final obteve-se um óleo amarelo escuro, que ao ser analisado por CCD notou-se os reagentes de partida e um pouco do ácido 1-naftóico.

#### 3.4.1.2. Experimentos de condensação entre o 2-acetilnaftaleno e o 3-tiofenocarboxilato de metila

#### Método E:

- (Entrada 13 na Tabela 5) Procedimento idem ao da entrada 10, com as seguintes quantidades: 0,093 g de NaH a 60% em óleo mineral (2,32 mmol) tratado com hexano ani-

dro, 0,300 g de 3-tiofenocarboxilato de metila (2,11 mmol) e 0,359 g de 2-acetilnaftaleno (2,11 mmol). No final obteve-se um óleo amarelo, sua análise por CCD (eluente: hexano / acetato de etila 9:1 v/v) apresentou reagentes e um pouco do ácido 3-carboxitiofeno.

#### Método F:

- (Entrada 14 na Tabela 5) Procedimento idem ao da entrada 12, com as seguintes quantidades: 0,106 g de NaH a 60% em óleo mineral (2,6 mmol) tratado com hexano anidro, 0,500 g de éster metílico 3-tiofeno (3,5 mmol) e 0,299 g de 2-acetilnaftaleno (1,75 mmol). No final obteve-se um óleo amarelo misturado com um sólido branco, ao analisar por CCD constatou-se serem os reagentes de partida e o ácido 3-carboxitiofeno.

#### 3.4.1.3. Experimentos de condensação entre cetona e cloreto de ácido

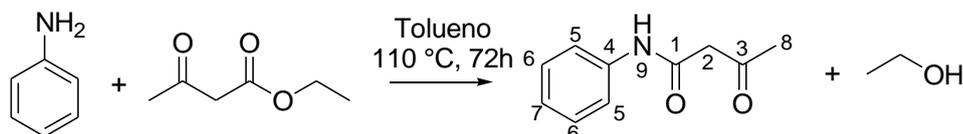
#### Método G<sup>100</sup>:

- (Entrada 17 na Tabela 5) Em um balão monotubulado de 25 mL com 0,711 g de 2-acetilnaftaleno (4,16 mmol) adicionaram-se 3 mL de THF anidro, esse balão foi colocado em banho de gelo em cima de uma chapa elétrica. Em um balão monotubulado de 10 mL com 0,250 g de hidreto de sódio a 60% em óleo mineral tratado com 3 x 5 mL de hexano anidro para eliminar o óleo mineral, adicionaram-se 3 mL de THF anidro, essa suspensão foi lentamente adicionada ao balão contendo a cetona, a adição ocorreu por 10 minutos e após 15 minutos (término do desprendimento de gás) a solução reacional tornou-se rosa. O banho de gelo foi retirado e adicionaram-se, durante 10 minutos, o cloreto de ácido 3-carboxitiofeno (5 mmol) recém-preparado dissolvido em 3 mL de THF anidro. A solução reacional tornou-se incolor e houve formação de um sólido branco. A reação permaneceu em refluxo por 4 horas e foi acompanhada por CCD (eluente: tolueno / acetato de etila 7:3 v/v), adicionaram-se 20 mL de água gelada e extraiu-se 3 x 20 mL com acetato de etila. A fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporado sob pressão reduzida, obteve-se um óleo marrom, que ao ser analisado por CCD notou-se apenas o ácido 3-carboxitiofeno e a 2-acetilnaftaleno.
- Entrada 18 na Tabela 5: Utilizou-se 0,86 g de cloreto do ácido 1-naftóico (5,0 mmol), 0,525 g de 3-acetiltiofeno (4,16 mmol) e 0,250 g de NaH (6,24 mmol). Ao final obteve-se um óleo marrom que ao adicionar clorofórmio precipitou um sólido, ao ser analisado por ressonância magnética nuclear, infravermelho e faixa de fusão, concluiu-se ser o anidrido do ácido 1-naftóico. A análise da CCD do filtrado após recristalização do sólido notou-se a presença do ácido 1-naftóico e do 3-acetiltiofeno.
- Entrada 19 na Tabela 5: Utilizou-se 0,86 g de cloreto do ácido 1-naftóico (5,0 mmol), 0,931 g de 3-acetiltiofeno (5,0 mmol) e 0,28 g de NaH (7,0 mmol). O cloreto de ácido foi adicionado em banho de gelo e a reação ocorreu em temperatura ambiente por 24 horas. Obteve-se um sólido amarelo que foi recristalizado com acetato de etila e ao anali-

sa-lo por ressonância magnética nuclear, infravermelho e faixa de fusão, concluiu-se ser o anidrido do ácido 1-naftóico.

### 3.5. Síntese dos ligantes 1,3-monocarbonil-monoamida e 1,3-diamidas

#### 3.5.1. Preparação de acetoacetanilida (1 A)<sup>101</sup>



Em um balão monotubulado de 50 mL, dotado de condensador para refluxo, em uma chapa elétrica com banho de silicone, com 0,359 g de anilina recém-destilada (3,85 mmol) adicionaram-se 0,501 g de acetoacetato de etila (3,85 mmol) em 25 mL de tolueno, a reação prosseguiu a 110 °C por 72 horas. O término da reação foi detectado por CCD (eluente tolueno / acetato de etila 8:2 v/v). O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e obteve-se um óleo laranja ao qual adicionou-se 25 mL de uma solução de ácido clorídrico a 10% v/v e esta solução foi extraída com acetato de etila 3 x 15 mL, a fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e evapora sob pressão reduzida e ao final obteve-se um sólido amarelo, do qual ao adicionar etanol cristalizou um sólido branco. Obteve-se 0,329 g de um sólido cristalino branco, após recristalização em etanol e benzeno. (Rendimento: 48%).

#### **Características do composto:**

Aspecto físico: sólido branco

Faixa de fusão: 81-83°C (FF na literatura: 84-86 °C)<sup>102</sup>

Fórmula molecular: C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N

Massa molar: 177,18 g/mol

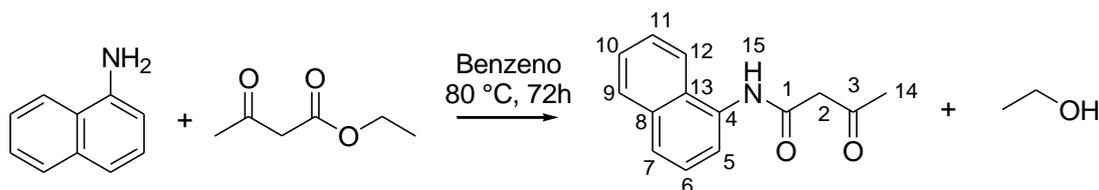
IV ATR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (NH<sub>amida</sub>) 3250,  $\nu$ (CH) 3075,  $\nu$ (C=O) 1710 e 1657,  $\delta$ (NH<sub>amida</sub>) 1541,  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) 1159,  $\delta$ (aromático) 747 e 691.

Solubilidade: EtOH, DMSO, AcOEt, THF.

RMN: <sup>1</sup>H (200MHz, DMSO - d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 2,21 (H<sub>8</sub>, s, 3H);  $\delta$ : 3,55 (H<sub>2</sub>, s, 2H);  $\delta$ : 7,05 (H<sub>7</sub>, t, 1H);  $\delta$ : 7,31 (H<sub>6</sub>, t, 2H);  $\delta$ : 7,57 (H<sub>5</sub>, d, 2H);  $\delta$ : 10,06 (H<sub>9</sub>, s, 1H). <sup>13</sup>C (200MHz, DMSO - d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 30,2 (C<sub>8</sub>);  $\delta$ : 52,3 (C<sub>2</sub>);  $\delta$ : 119,1 (C<sub>6</sub>);  $\delta$ : 123,4 (C<sub>7</sub>);  $\delta$ : 128,7 (C<sub>5</sub>);  $\delta$ : 138,9 (C<sub>4</sub>);  $\delta$ : 165,0 (C<sub>1</sub>);  $\delta$ : 202,8 (C<sub>3</sub>).

ESI/MS: Esperado m/z = 200.0888; observado (M+Na<sup>+</sup>) m/z = 200,0722.

### 3.5.2. Preparação de acetoaceta-1-naftilamida (2 A)<sup>103</sup>



Em um balão monotubulado dotado de condensador para refluxo, em uma chapa elétrica com banho de silicone, de 50 mL com 1,43g (10 mmol) de 1-naftilamina adicionaram-se 30 mL de benzeno e 1,8 g de acetoacetato de etila (10 mmol). A reação prosseguiu por 72 horas a 80 °C. O final a reação foi determinado por CCD (eluente hexano / acetato de etila 1:1 v/v). O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e obteve-se um óleo laranja ao qual adicionaram-se 30 mL de uma solução de ácido clorídrico a 10% v/v e formou-se um sólido lilás que foi filtrado. A solução foi extraída com acetato de etila 3 x 25 mL, a fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada sob pressão reduzida, então obteve-se um sólido branco que foi recristalizado em etanol e lavado com benzeno gelado, foi obtido 0,655 g (Rendimento: 29%).

#### **Características do composto:**

Aspecto físico: sólido branco

Faixa de fusão: 104-107 °C (FF na literatura: 106-107 °C)<sup>104</sup>.

Fórmula molecular: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N

Massa molar: 227,25 g/mol

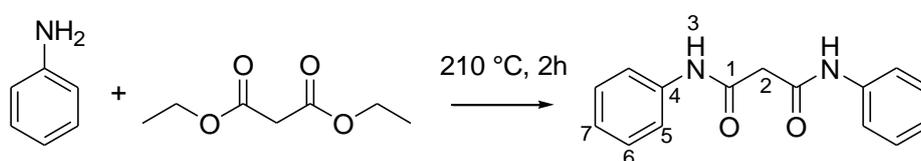
Solubilidade: EtOH, DMSO, AcOEt, THF.

IV ATR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (NH<sub>amida</sub>) 3178,  $\nu$ (CH) 3038,  $\nu$ (C=O) 1710 e 1640,  $\delta$ (NH<sub>amida</sub>) 1545,  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) 1164,  $\delta$ (aromático) 783 e 764.

RMN: <sup>1</sup>H (200MHz, DMSO – d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 2,28 (H<sub>14</sub>, s, 3H);  $\delta$ : 3,75 (H<sub>2</sub>, s, 2H);  $\delta$ : 7,54 (H<sub>5 a 7</sub>, m, 3H);  $\delta$ : 7,76 (H<sub>10 e 11</sub>, m, 2H);  $\delta$ : 7,94 (H<sub>9</sub>, m, 1H);  $\delta$ : 8,14 (H<sub>12</sub>, m, 1H);  $\delta$ : 10,09 (H<sub>15</sub>, s, 1H). <sup>13</sup>C (200MHz, DMSO – d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 30,2 (C<sub>14</sub>);  $\delta$ : 51,9 (C<sub>2</sub>);  $\delta$ : 121,5, 122,6, 125,4, 125,5, 125,9, 126,0 e 127,6 (C<sub>5 a 7 e 9 a 12</sub>);  $\delta$ : 127,6 (C<sub>8</sub>);  $\delta$ : 133,3 (C<sub>13</sub>);  $\delta$ : 133,7 (C<sub>4</sub>);  $\delta$ : 165,8 (C<sub>1</sub>);  $\delta$ : 203,2 (C<sub>3</sub>).

ESI/MS: Esperado m/z = 250,0844; observado (M + Na<sup>+</sup>) m/z = 250,0856.

### 3.5.3. Preparação de N,N'-difenilmalonamida (1 B)<sup>105</sup>



Em um balão monotubulado dotado de condensador para refluxo, em uma chapa elétrica com banho de silicone, de 25 mL com 0,717 g (7.7 mmol) de anilina recém-destilada adicionou-se 0,662 g de malonato de dietila (3.85 mmol). A reação ocorreu a 210 °C, com uma hora de reação observou-se a formação de um precipitado branco, mas a reação prosseguiu por 2 horas, ao final só havia sólido no balão reacional. O balão reacional foi resfriado a temperatura ambiente e o sólido foi filtrado e lavado com acetato de etila. O produto foi purificado por recristalização em etanol, obteve-se 0,548 g de um sólido branco. (Rendimento: 56%).

#### **Características do composto:**

Aspecto físico: sólido branco

Faixa de fusão: 230-232 °C (FF na literatura: 232-234 °C)<sup>105</sup>

Fórmula molecular: C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Massa molar: 254,28 g/mol

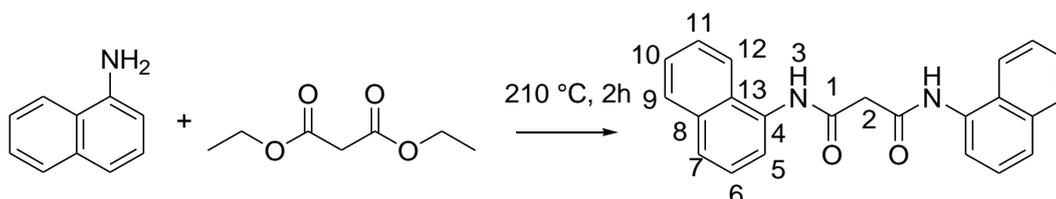
Solubilidade: DMSO.

IV ATR (cm<sup>-1</sup>): ν(NH<sub>amida</sub>) 3267, ν(C=O) 1667 e 1644, δ(NH<sub>amida</sub>) 1534, δ(aromático) 749 e 690.

RMN: <sup>1</sup>H (200MHz, DMSO – d<sub>6</sub>) δ: 3,50 (**H2**, s, 2H); δ: 7,06 (**H7**, t, 2H); δ: 7,32 (**H6**, t, 4H); δ: 7,63 (**H5**, d, 4H); δ: 10,19 (**H3**, s, 2H). <sup>13</sup>C (200MHz, DMSO – d<sub>6</sub>) δ: 40,9 (**C2**); δ: 119,1, 123,4 e 128,8 (**C5 a 7**); δ: 138,9 (**C4**); δ: 165,4 (**C1**).

ESI/MS: Esperado m/z = 277,0953; observado (M + Na<sup>+</sup>) m/z = 277,1049.

#### **3.5.4. Preparação de N,N'-di-1-nafitilmalonamida (2 B)<sup>105</sup>**



Procedimento adotado idem ao do item 3.5.3, com as seguintes quantidades: 1,10 g de 1-aminonaftaleno (7,7 mmmol) e 0,617 g de malonato de dietila (3,85 mmol). Após recristalização em etanol obteve-se 0,841 g de um sólido levemente rosado (Rendimento: 62%)

#### **Características do composto:**

Aspecto físico: sólido levemente rosa

Faixa de fusão: 229-232 °C (FF na literatura: 229 °C)<sup>106</sup>.

Fórmula molecular: C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Massa molar: 354,40 g/mol

Solubilidade: DMSO.

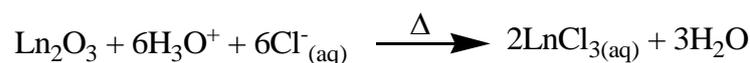
IV ATR (cm<sup>-1</sup>): ν(NH<sub>amida</sub>) 3248, ν(C=O) 1667, δ(NH<sub>amida</sub>) 1526, δ(aromático) 790 e 769.

RMN:  $^1\text{H}$  (200MHz, DMSO –  $d_6$ )  $\delta$ : 3,90 (**H2**, s, 2H); Aromático: (**H 4 a 7 e 9 a 12**) $\delta$ : 7,55 (m, 6H);  $\delta$ : 7,81 (m, 4H);  $\delta$ : 7,95 (m, 2H); 8,20 (m, 2H);  $\delta$ : 10,40 (**H3**, s, 2H).  $^{13}\text{C}$  (200MHz, DMSO –  $d_6$ )  $\delta$ : 44,5 (**C2**);  $\delta$ : 121,5; 122,6; 125,5; 125,6; 126,0; 126,1; 127,6; 128,2; 133,3 e 133,7 (**C4 a 13**);  $\delta$ : 166,2 (**C1**).

ESI/MS: Esperado  $m/z = 377,1266$ ; observado ( $M + \text{Na}^+$ )  $m/z = 377,1292$ .

### 3.6. Rota sintética para obtenção dos complexos de lantanídeos

#### 3.6.1. Preparação das soluções dos cloretos de Ln



Em um béquer de 100 mL com 0,3658 g de  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (1,0 mmol) adicionaram-se 5 mL de água deionizada, formou-se uma suspensão, pois o óxido não é solúvel em água, a mistura foi submetida a aquecimento com agitação magnética, ao iniciar-se a ebulição, iniciou-se o gotejamento de solução de ácido clorídrico a 0,1 mol/L, até que a solução se tornasse límpida; o pH final deve ser 5, portanto para eliminar o excesso de ácido e controlar o pH a mistura foi aquecida para volatilizar o excesso de ácido clorídrico. Ao final a solução já em temperatura ambiente foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume preenchido com água, assim obteve-se uma solução com concentração de cloreto de térbio a 0,04 mol/L.

Para a obtenção da solução dos cloretos de gadolínio e európio o procedimento adotado foi o mesmo para a solução de térbio, porém, com as seguintes quantidades: gadolínio: 0,3044 g de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (0,84 mmol) e a concentração da solução final de 0,034 mol/L e európio: 0,5178 g de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (1,47 mmol) e a concentração da solução final de 0,059 mol/L

#### 3.6.2. Tentativas iniciais de obtenção dos complexos

##### 3.6.2.1. Método A:

- N,N'-difenilmalonamida (**1B**):

##### Procedimento I:

Entrada 1 da Tabela 7: Em um balão monotubulado de 25 mL com 0,250 do ligante **1B** (0,9 mmol) em 5 mL de metanol adicionaram-se 5 mL da solução de cloreto de európio (0,3 mmol). Com agitação magnética a mistura reacional permaneceu por 24 horas a temperatura ambiente, não houve mudança aparente. Aqueceu-se a 60 °C por 24 horas e, também não houve reação.

##### Procedimento II<sup>107</sup>:

Entrada 2 da Tabela 7: Em um balão monotubulado de 25 mL formou-se uma suspensão com 0,049 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,13 mmol) em 1 mL de ortoformiato de trimetila, essa mistura

foi submetida a agitação magnética por 30 minutos até que todo sólido solubilizasse. Adicionaram-se lentamente 0,100 g do ligante **1B** – (0,4 mmol) em 6 mL de THF anidro a quente. A reação permaneceu a temperatura ambiente por 24 horas, ao final havia um sólido amarelo no balão que ao ser filtrado notou-se ser altamente higroscópico. Tentou-se seca-lo de várias formas e em nenhuma delas obteve-se êxito, sendo assim impossível de caracterizá-lo.

Procedimento III:

Entrada 3 da Tabela 7: Em um balão monotubulado de 25 mL com 0,0366 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,10 mmol) em 2 mL de THF anidro, a mistura foi aquecida a 40 °C e adicionaram-se 0,0763 g do ligante **1B** – (0,3 mmol) em 8 mL de THF anidro quente, em seguida a mistura refluxou por 24 horas. Ao final havia um sólido amarelo claro no balão reacional, que ao ser filtrado e secado notou-se ser o ligante (PF: 224-240 °C).

- Acetoacetanilida (**1A**):

Procedimento II:

Entrada 4 da Tabela 7: Idem ao anterior, com as seguintes quantidades: 0,179 g de acetoacetanilida (**1A**) (1,0 mmol) e 0,123 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,3 mmol). Sólido higroscópico, não caracterizado.

Procedimento III:

Entrada 5 da Tabela 7: Idem ao anterior com as seguintes quantidades: 0,0366 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,10 mmol) e 0,0532 g de acetoacetanilida - ligante **1A** – (0,3 mmol).

- Acetoaceta-1-naftilamida (**2A**):

Procedimento II:

Entrada 6 da Tabela 7: Idem ao anterior, com as seguintes quantidades: 0,231 g de acetoaceta-1-naftilamida (**2A**) (1,01 mmol) e 0,123 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,34 mmol). Sólido higroscópico, não caracterizado.

3.6.2.2. Método B:

- N,N'-difenilmalonamida (**1B**):

Procedimento IV: Metóxido de sódio em THF:

Entrada 7 da Tabela 7: a) Preparo do  $\text{MeO}^-\text{Na}^+$ : em um balão monotubulado de 50 mL com 0,023 g de sódio metálico (1,00 mmol) adicionaram-se 2 mL de metanol anidro recém-distilado (a reação é exotérmica e imediatamente o sódio é consumido) deixou-se o balão chegar a temperatura ambiente e o excesso de metanol foi evaporado sob pressão reduzida, até a obtenção de um sólido branco seco; b) Desprotonação do ligante: 0,250 g do ligante **1B** – (0,9 mmol) em 15 mL de THF anidro foram adicionados lentamente, por 20 minutos, ao balão

contendo o metóxido e sódio, então aqueceu-se a 60 °C por 15 horas. O solvente foi evaporado e obteve-se um sólido amarelo, que foi completamente solúvel em 8 mL de metanol; c) Obtenção do complexo: 5,5 mL da solução de cloreto de európio foi gotejada ao balão contendo o ligante desprotonado sob agitação magnética, ao final da adição observou-se a formação de uma pequena quantidade de sólido branco. A reação permaneceu a temperatura ambiente por 48 horas, mais sólido havia se formado, a análise do sólido por faixa de fusão indicou ser o ligante de partida (226-227 °C).

Procedimento V: NaH em THF e ortoformiato de trimetila

Entrada 8 da Tabela 7: a) Desprotonação do ligante: Em um balão monotubulado de 25 mL com 0,016 g de NaH (0,4 mmol) a 60% em óleo mineral tratado com 3 x 5 mL de hexano anidro, para retirada do óleo, adicionou-se 1 mL de THF anidro e 0,100 g de do ligante **1B** – (0,4 mmol) em 5 mL de THF anidro. A reação permaneceu por 24 horas a temperatura ambiente com agitação magnética, ao final a solução reacional estava amarela; b) A suspensão com 0,049 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,13 mmol) em 1 mL de ortoformiato de trimetila foi agitado a temperatura ambiente por 30 minutos, até que todo sólido solubilizasse; c) Obtenção do complexo: a solução contendo o ligante desprotonado foi adicionada ao balão contendo o cloreto de európio, a reação permaneceu a temperatura ambiente por 24 horas e ao final havia formado um sólido levemente amarelo, que ao ser filtrado e secado, notou-se ser o ligante por análise da faixa de fusão (224-228°C).

- Acetoaceta-1-naftilamida (**2A**):

Procedimento V: NaH em THF e ortoformiato de trimetila

Entrada 9 da Tabela 7: Idem ao anterior, com as seguintes quantidades: 0,014 g de NaH (0,35 mmol), 0,080 g de acetoaceta-1-naftilamida (**2A**) (0,35 mmol) e 0,043 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,12 mmol). A caracterização não foi possível, sólido higroscópico.

### 3.6.3. Preparação do cloreto de tris-(acetoacetanilida)európio(III) - (Eu1A)

Em um balão monotubulado de 25 mL com 0,0366 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,10 mmol) adicionou-se 1,0 mL de THF anidro e 0,1 mL de ortoformiato de trimetila (0,9 mmol) e essa suspensão permaneceu em agitação magnética por 2 horas, até que não houvesse mais sólido no balão. A solução de 0,0532 g de acetoacetanilida - ligante **1A** – (0,3 mmol) em 5 mL de THF anidro foi gotejada no balão reacional por 20 minutos e, após 10 minutos do término da adição observou-se a formação de um precipitado branco; deixou-se reagindo por mais 30 minutos. Ao final o sólido foi filtrado e secado; observou-se forte emissão de cor vermelha em câmara ultravioleta com  $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ . Obteve-se 0,0375 g (Rendimento: 48%).

**Características do composto:**

Aspecto físico: sólido branco

Faixa de fusão: Decomposição > 180 °C

Fórmula molecular:  $[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_3]\text{Cl}_3$

Massa molar: 789,92 g/mol

Solubilidade: Etanol, metanol, DMSO. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano.

IV ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH}_{\text{amida}})$  3188,  $\nu(\text{CH})$  3076,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1698 e 1621,  $\delta(\text{NH}_{\text{amida}})$  1556,  $\delta(\text{CH}_3)$  1171,  $\delta(\text{aromático})$  753 e 688.

**3.6.4. Preparação do cloreto de tris-(acetoacetanilida)térbio(III) - (Tb1A)**

A um balão monotubulado de 25 mL com 5 mL da solução de cloreto de térbio (0,2 mmol) adicionaram-se 10 mL de etanol e, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, para obter-se o cloreto de térbio seco, obteve-se um sólido branco, ao qual adicionaram-se 2 mL de THF anidro e 0,2 mL de ortoformiato de trimetila (1,8 mmol), essa suspensão permaneceu sob agitação magnética por 2 horas até que não houvesse mais sólido. Adicionou-se gota-a-gota 0,1064 g de acetoacetanilida - ligante 1A – (0,6 mmol) em 8 mL de THF anidro no balão reacional por 20 minutos, após 10 minutos do término da adição começou a formação de um precipitado branco e deixou-se reagindo por mais 30 minutos. Ao final o sólido foi filtrado e secado; observou-se forte emissão de cor verde em câmara ultravioleta com  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm. Obteve-se 0,0645 g (Rendimento: 41%).

**Características do composto:**

Aspecto físico: sólido branco

Faixa de fusão: Decomposição > 220 °C

Fórmula molecular:  $[\text{Tb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_3]\text{Cl}_3$

Massa molar: 796,88 g/mol

Solubilidade: Etanol, metanol, DMSO. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano.

IV ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH}_{\text{amida}})$  3196,  $\nu(\text{CH})$  3069,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1707 e 1619,  $\delta(\text{NH}_{\text{amida}})$  1552,  $\delta(\text{CH}_3)$  1163,  $\delta(\text{aromático})$  754 e 690.

**3.6.5. Preparação do cloreto de tris-(acetoacetanilida)gadolínio(III) - (Gd1A)**

A um balão monotubulado de 25 mL com 6 mL da solução de cloreto de gadolínio (0,2 mmol) adicionaram-se 10 mL de etanol e, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, para obter-se o cloreto de gadolínio com o mínimo de água, obteve-se um sólido branco, ao qual adicionaram-se 2 mL de THF anidro e 0,2 mL de ortoformiato de trimetila (1,8 mmol) e essa suspensão permaneceu sob agitação magnética por 2 horas até que não houvesse mais sólido. Adicionou-se gota-a-gota 0,1064 g de acetoacetanilida - ligante 1A – (0,6 mmol) e 8 mL de THF anidro no balão reacional por 20 minutos, após 10 minutos do término da adição começou

a formação de um precipitado branco e deixou-se reagindo por mais 30 minutos. Ao final o sólido foi filtrado e secado. Obteve-se 0,0615 g (Rendimento: 39%).

**Características do composto:**

Aspecto físico: sólido branco

Faixa de fusão: Decomposição > 160 °C

Fórmula molecular:  $[\text{Gd}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_3]\text{Cl}_3$

Massa molar: 795,21 g/mol

Solubilidade: Etanol, metanol, DMSO. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano.

IV ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH}_{\text{amida}})$  3244,  $\nu(\text{CH})$  3075,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1705 e 1620,  $\delta(\text{NH}_{\text{amida}})$  1549,  $\delta(\text{CH}_3)$  1163,  $\delta(\text{aromático})$  751 e 689.

**3.6.6. Preparação do cloreto de tris-(N,N'-difenilmalonamida)europio(III) - (Eu1B)**

Procedimento adotado idem ao do item 3.6.3, com as seguintes quantidades: 0,0366 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,1 mmol) em 1 mL de THF anidro. 0,1 mL de ortoformiato de trimetila (0,9 mmol) e 0,0763 g do ligante **1B** – (0,3 mmol) em 8 mL de THF anidro quente. O produto precipitou após 24 horas. Ao final o sólido foi filtrado e secado; e observou-se forte emissão de cor vermelha em câmara ultravioleta com  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm. Obteve-se 0,0377 g (Rendimento: 37%).

**Características do composto:**

Aspecto físico: sólido levemente amarelo

Faixa de fusão: Decomposição > 190 °C

Fórmula molecular:  $[\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{Cl}_3$

Massa molar: 1021,17 g/mol

Solubilidade: Etanol, metanol, dmsO. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano.

IV ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH}_{\text{amida}})$  3259,  $\nu(\text{OH}_{\text{quelado}})$  2830,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1652,  $\delta(\text{NH}_{\text{amida}})$  1549,  $\delta(\text{aromático})$  750 e 688.

**3.6.7. Preparação do cloreto de tris-(N,N'-difenilmalonamida)térbio(III) - (Tb1B)**

Procedimento adotado idem ao do item 3.6.4, com as seguintes quantidades: 5 mL da solução de cloreto de térbio (0,2 mmol), 0,2 mL de ortoformiato de trimetila (1,8 mmol) e 0,1526 g do ligante **1B** – (0,6 mmol) em 15 mL de THF anidro quente. O produto precipitou após 24 horas. Ao final o sólido foi filtrado e secado; observou-se forte emissão de cor verde em câmara ultravioleta com  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm. Obteve-se 0,133 g (Rendimento: 65%).

**Características do composto:**

Aspecto físico: sólido branco

Faixa de fusão: Decomposição > 230 °C

Fórmula molecular:  $[\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{Cl}_3$

Massa molar: 1028,14 g/mol

Solubilidade: Etanol, metanol, dmsO. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano.

IV ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH}_{\text{quelado}})$  3062 e 2799,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1640,  $\delta(\text{NH}_{\text{amida}})$  1555,  $\delta(\text{aromático})$  750 e 690.

### **3.6.8. Preparação do cloreto de tris-(N,N'-difenilmalonamida)gadolínio(III) - (Gd1B)**

Procedimento adotado idem ao do item 3.6.5, com as seguintes quantidades: 6 mL da solução de cloreto de gadolínio (0,2 mmol), 0,2 mL de ortoformiato de trimetila (1,8 mmol) e 0,1526 g do ligante **1B** – (0,6 mmol) em 15 mL de THF anidro. Reação ocorreu por 24 horas. Ao final o sólido foi filtrado e secado. Obteve-se 0,1131 g (Rendimento: 55%).

#### ***Características do composto:***

Aspecto físico: sólido branco

Faixa de fusão: Decomposição > 240 °C

Fórmula molecular:  $[\text{Gd}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{Cl}_3$

Massa molar: 1026,46 g/mol

Solubilidade: Etanol, metanol, dmsO. Pouco solúvel em clorofórmio e diclorometano.

IV ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH}_{\text{quelado}})$  3061 e 2803,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1640,  $\delta(\text{NH}_{\text{amida}})$  1555,  $\delta(\text{aromático})$  756 e 691.

#### 4.1. Obtenção dos ligantes 1,3-dicarbonílicos tiofênicos, 1,3-monocarbonil-monoamida e 1,3-diamida

Com o objetivo final da síntese dos complexos de európio, térbio e gadolínio que devem ser investigados quanto às suas propriedades luminescentes, efetuaram-se primeiramente as reações correspondentes às rotas sintéticas propostas, já descritas conjuntamente antes (Figura 15 e 16), para a preparação dos ligantes 1,3-dicarbonílicos tiofênicos (**IA** e **IB**), 1,3-monocarbonil monoamida (**1A** e **1B**) e 1,3-diamida (**2A** e **2B**), que embora já sejam descritos na literatura não são disponíveis comercialmente.

##### 4.1.1. Tentativas para preparação dos ligantes tiofênicos 1,3-dicarbonílicos (**IA** e **IB**) a partir da condensação de Claisen

A metodologia selecionada para a preparação dos ligantes 1-naftil- e 2-naftil-3-(3-tienil)-1,3-propanodiona (**IA** e **IB**) é a clássica reação de acoplamento cruzado de Claisen entre a cetona-3-tieno substituída (**I**), comercialmente disponível, e os ésteres etilnaftílicos (**I.1** e **IB.1**), que tiveram que ser preparados a partir da esterificação dos ácidos naftóicos correspondentes. Como usualmente, nesta metodologia conhecida como reação de Fischer, os ésteres foram obtidos pela reação do ácido carboxílico com o álcool, no caso etanol, com catálise ácida (ácido sulfúrico concentrado em pequena quantidade); o mecanismo reacional proposto está descrito na Figura 17. Este mecanismo inicia-se com a protonação do átomo de oxigênio carboxílico e aumento da eletrofilia do carbono carboxílico, facilitando então o ataque nucleofílico do átomo de oxigênio do álcool, gerando um intermediário tetraédrico que após troca de próton, elimina uma molécula de água restabelecendo a carboxila ativada, que deve então ser desprotonada por uma molécula de água, reestabelecendo o íon hidrônio e a obtenção do éster como produto final<sup>52</sup>.

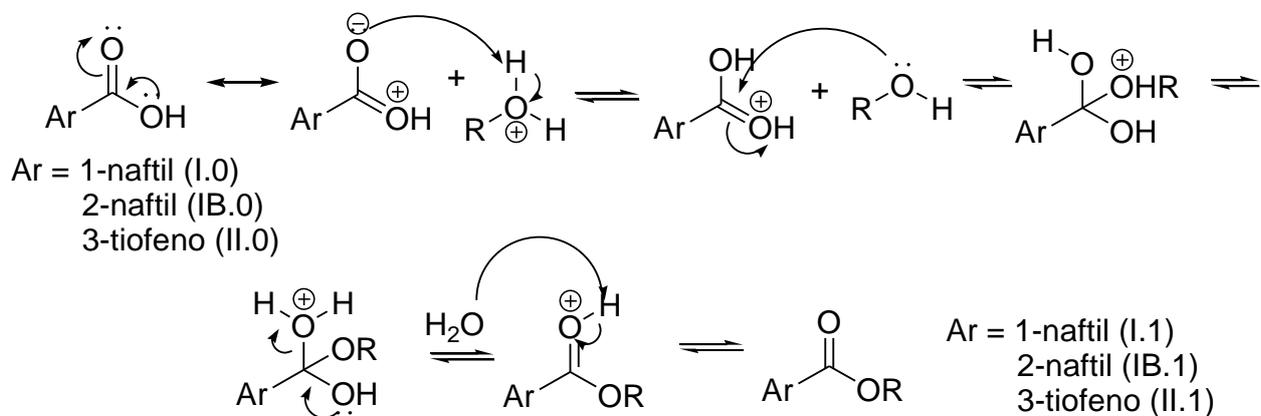
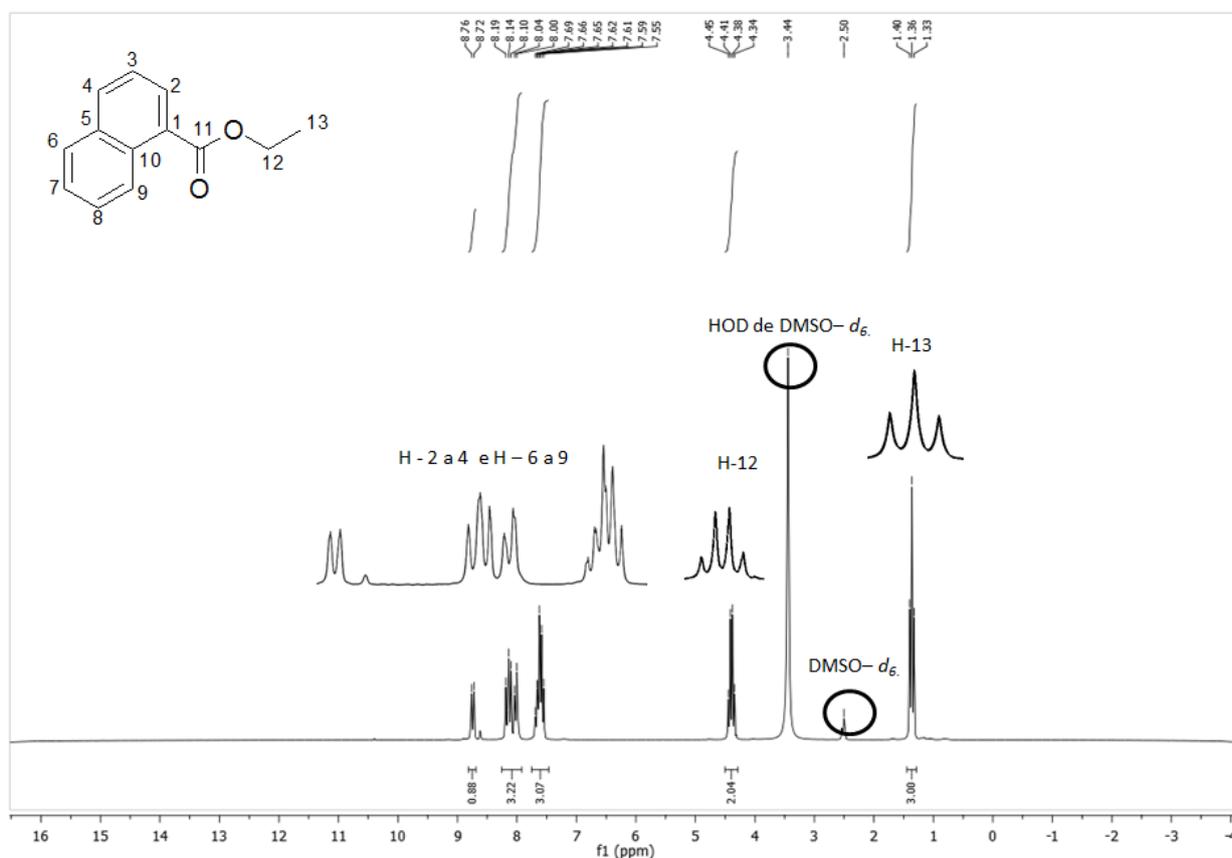


Figura 17: Mecanismo reação do ácido carboxílico e álcool primário para obtenção de ésteres.

Todos os ésteres obtidos (1-naftoato de etila (**I.1**); 2-naftoato de etila (**IB.1**); 3-tiofenocarboxilato de metila (**I.1.1**)) foram preparados com a metodologia, em rendimentos ra-

zoáveis (62-74%) e foram caracterizados utilizando-se as técnicas espectrométricas usuais: RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , infravermelho e espectrometria de massas ESI-MS de alta resolução. Os espectros estão apresentados no Anexo I, porém, para fins de ilustração e discussão da caracterização, traz-se a seguir (Figura 18) o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 1-naftoato de etila (**I.1**). Analisando o espectro de RMN  $^1\text{H}$ , observa-se na região de  $\delta$  7-9 ppm, característica de sinais de hidrogênios aromáticos, a integração de 7 átomos de hidrogênio, condizente com o perfil esperado para hidrogênios de anel naftaleno mono-substituído; a eficiência da formação do éster etílico pode ser particularmente comprovada, pois os sinais em  $\delta$  1.36 ppm (triplete com integração para três átomos de hidrogênio) e em  $\delta$  4.40 ppm (quarteto, 2H) são característicos do grupo etoxila.



**Figura 18:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200MHz) do 1-naftoato de etila, solvente DMSO –  $d_6$ .

O espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ , sobreposto com o sub-espectro DEPT135 (Figura 19), confirma o sucesso da esterificação, pois o produto analisado apresenta o total de treze carbonos magneticamente não equivalentes, sendo dez sinais de átomos de carbono aromáticos, entre 120 e 140 ppm, referentes aos do anel naftaleno; um sinal em  $\delta$  166.9 referente ao átomo de carbono carboxílico e os dois sinais característicos do grupo carboxila ( $\delta$  60 e 13 ppm) e o sub-espectro confirma a inversão do sinal somente para o grupo  $\text{CH}_2$ .

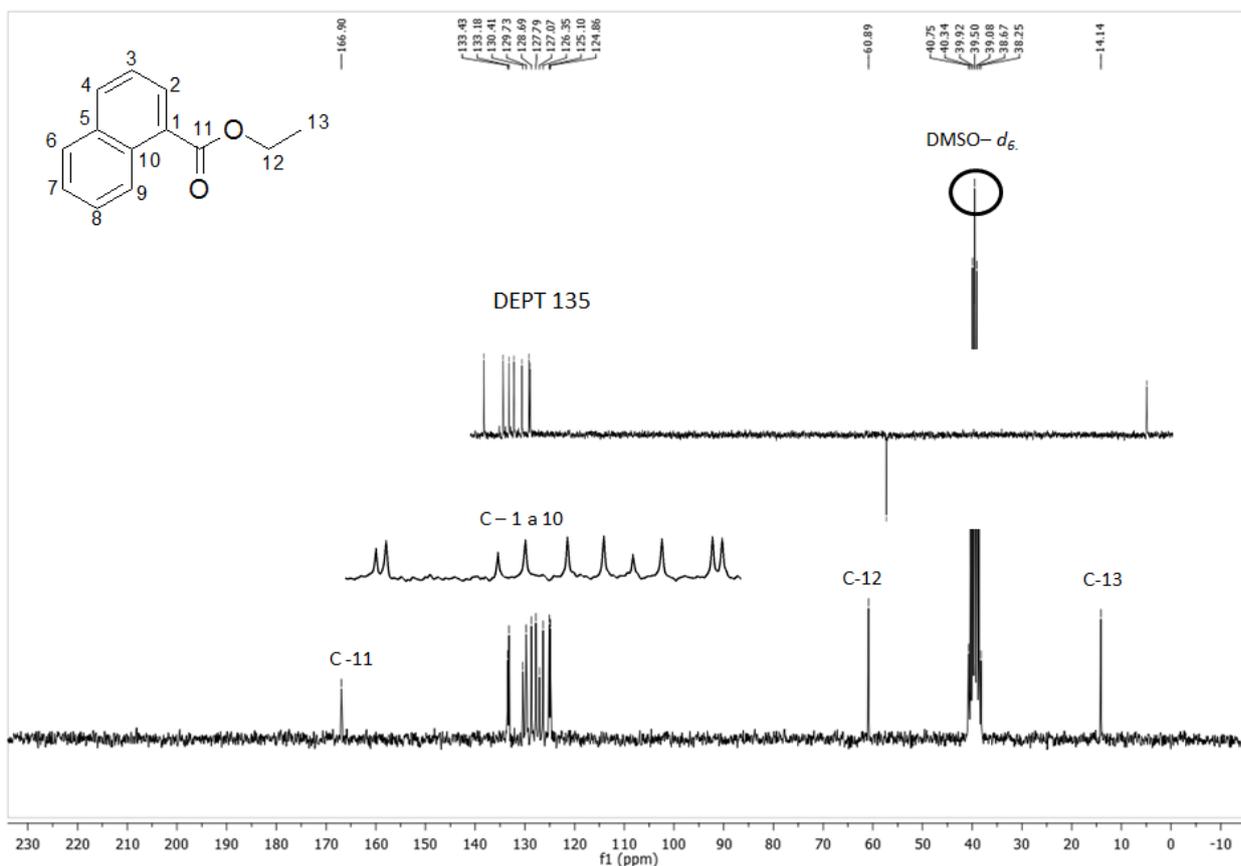


Figura 19: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (200MHz) do 1-naftoato de etila, solvente  $\text{DMSO} - d_6$ .

A espectrometria de massas de alta resolução (ESI-MS) também confirma a obtenção do 1-naftoato de etila (**I.1**), pois o espectro de massas obtido (Figura 20) mostra o pico  $m/z = 223,0723$  que tem valor concordante valor calculado para o íon molecular como aduto de sódio ( $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Na}$ ), o valor esperado: 223,0735.

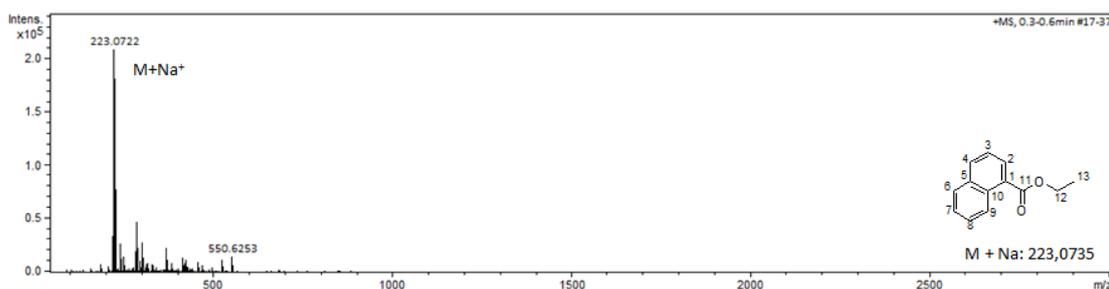
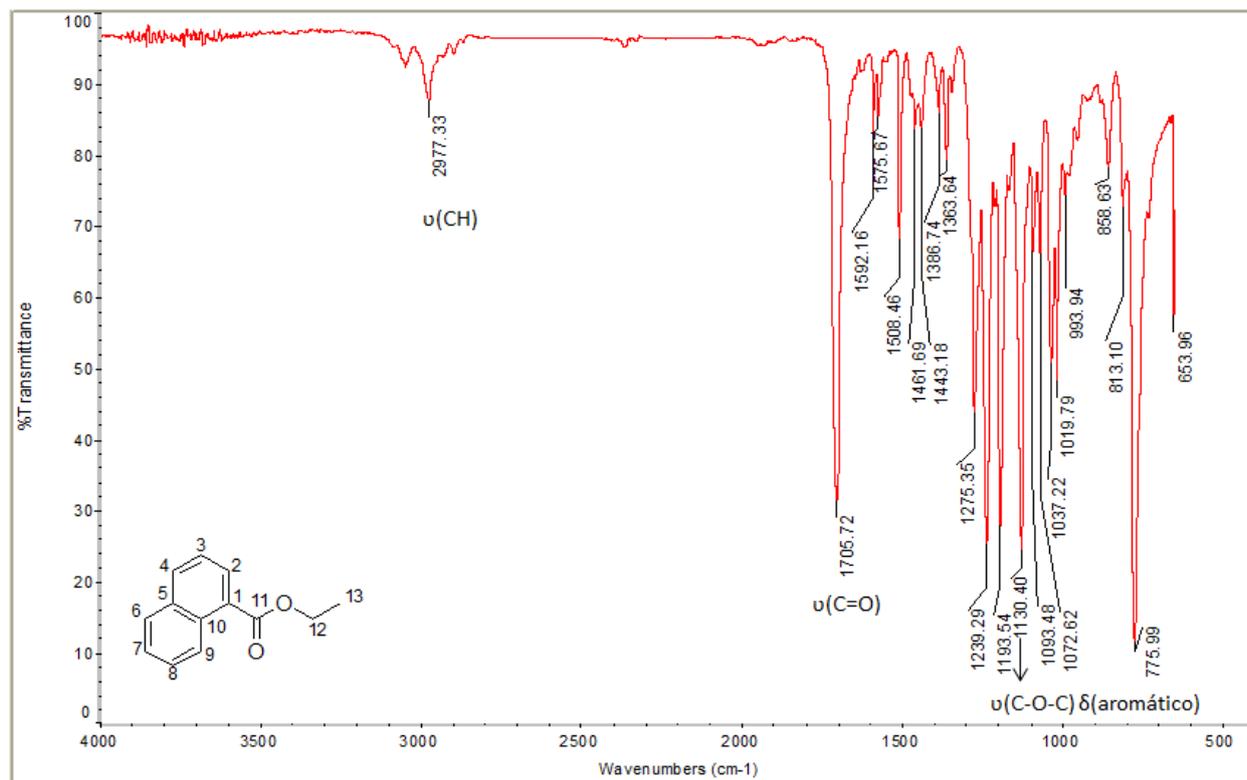


Figura 20: Espectro de massas ESI/MS do 1-naftoato de etila.

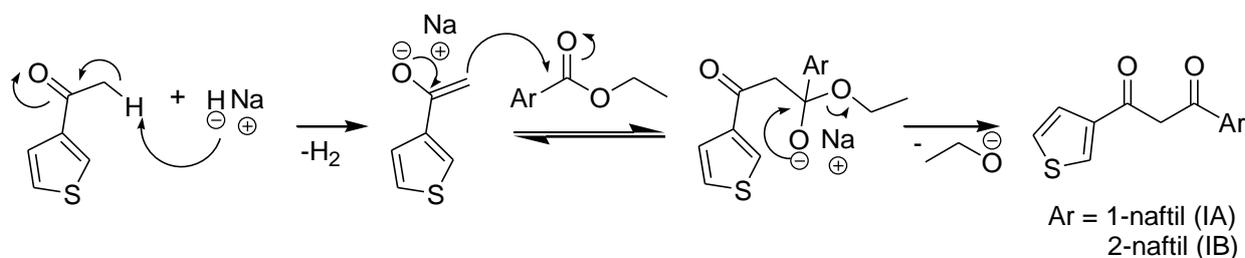
O espectro de absorção na região do infravermelho para o produto obtido (Figura 21), também confirma a obtenção 1-naftoato de etila (**I.1**), pois além da ausência de bandas características do ácido carboxílico de partida (estiramento de OH na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$ ), as bandas características de éster etílico aromático estão presentes: estiramento da ligação C-H aromático em  $2977\text{ cm}^{-1}$ , estiramento de grupo carbonila típica de ésteres em  $1705\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), estiramento da ligação C-O de éster em  $1130\text{ cm}^{-1}$  e, deslocamento típico de éster aromático

em  $776\text{ cm}^{-1}$ , aparecendo como uma banda mais larga que o esperado devido a sobreposição com a banda de deformação angular do anel aromático.



**Figura 21:** Espectro de absorção na região do infravermelho para o 1-naftoato de etila (**I.1**).

Assim, pela análise dos dados espectrométricos dos outros ésteres que foram preparados (1-naftoato de etila (**I.1**); 2-naftoato de etila (**IB.1**); 3-tiofenocarboxilato de metila (**I.1.1**)) relatados na parte experimental deste trabalho (item 3.3), pode-se confirmar a sua obtenção, pois: os dados obtidos dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , condiziam com o número de hidrogênios e de carbonos esperados, bem como o espectro de massas de alta resolução obtido para cada um deles mostrava o pico do íon molecular com o valor da razão massa/carga condizente com a estrutura esperada e os espectros a região do infravermelho mostravam as bandas características dos grupos funcionais presentes, éster e anel (hetero)aromático. Com os derivados carboxílicos aromáticos sintetizados e devidamente caracterizados, partiu-se para síntese dos compostos 1,3-dicarbonílicos aromáticos (**IA** e **IB**), a partir da reação de condensação de Claisen, cujo mecanismo está mostrado a seguir na Figura 22<sup>52</sup>. A primeira etapa do mecanismo se dá pela formação do enolato da cetona em meio básico, este então ataca nucleofílicamente o átomo de carbono carbonílico do éster passando por um intermediário tetra-substituído e, a saída do grupo etóxido restabelece a carbonila gerando a 1,3- ou *beta*-dicetona.



**Figura 22:** Mecanismo da reação de condensação de Claisen para obtenção dos compostos **IA** e **IB**.

Diversas condições reacionais foram testadas com intuito de se obterem os compostos **IA** e **IB**, variou-se o tipo e a concentração de base para a formação do enolato da cetona; o solvente utilizado e a temperatura reacional. As reações efetuadas estão organizadas na Tabela 5 a seguir.

Escolheu-se, inicialmente, usar metóxido de sódio (pKa 16) em THF com banho gelo, (Método A), pois essa era a metodologia clássica descrita para obtenção do derivado *beta*-TTA<sup>65</sup>. Entretanto, com o acompanhamento do andamento da reação por CCD, observou-se que não havia reação a baixa temperatura e optou-se por aquecer, tentativa que também não foi bem sucedida (Entradas 1e 2). Em metóxido de sódio (pKa 16) tem-se uma base mais fraca e o estabelecimento de um equilíbrio químico; inicialmente apenas uma parte do enolato está disponível para reagir, porém, à medida que o produto se forma, mais base é gerada, formando assim mais enolato.

Uma estratégia mais eficiente seria o uso de uma base mais forte e não nucleofílica, o hidreto de sódio (pKa 35), que reage rápida e irreversivelmente gerando gás hidrogênio, ou seja, forçando a formação total do enolato e, por isso, apesar do alto custo e periculosidade no manuseio, a maioria das reações testadas foi com o uso de NaH como base. Contudo, mesmo com diversas variações (Entradas 3-12) nas condições reacionais: ordem de adição (Método E), tratamento final da mistura reacional, razão molar entre os reagentes, solvente anidro utilizado (THF, DMSO e tolueno anidros, Métodos C e D) e temperatura utilizada não se obtinha o produto de Claisen desejado entre o enolato do 3-acetil-tiofeno (**I**) e o éster 1-naftílico (**I.1**).

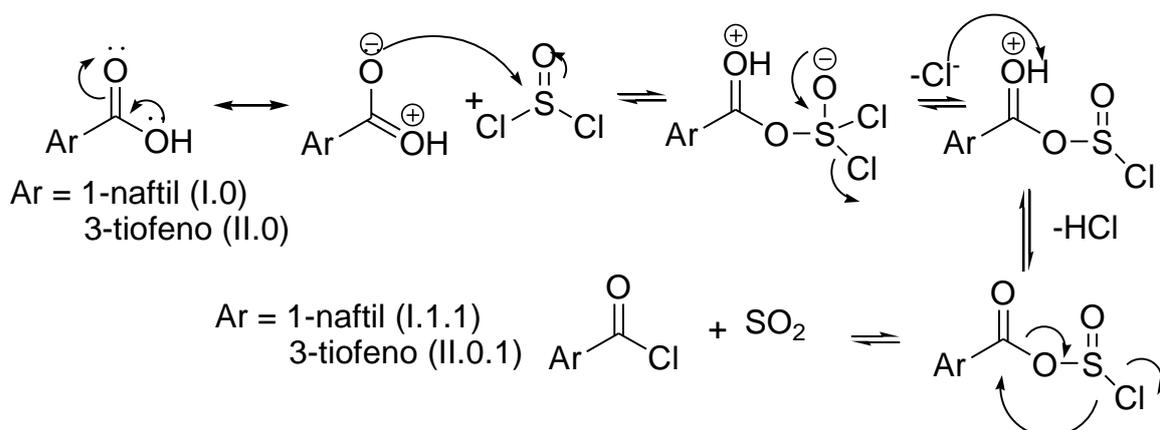
Sabendo-se que os compostos derivados de anéis naftalênicos são menos impedidos estericamente e mais reativos na posição 2, o 2-naftoato de etila (**IB.1**), também foi preparado e testado para a condensação de Claisen com o 3-acetil-tiofeno (**I**), com o intuito de aumentar a reatividade do éster frente ao enolato (Métodos A e B, Entradas 15 e 16, Tabela 5), mas mesmo assim não se obteve sucesso e os reagentes de partida eram recuperados. Assim, a princípio, concluiu-se que os ésteres naftalênicos talvez não fossem adequados para a obtenção dos derivados 1,3-dicetônicos **IA** e **IB** e, uma outra rota sintética proposta foi a inversão dos reagentes, ou seja, testar a condensação de Claisen, a partir de 3-tiofenocarboxilato de metila (**II.1**) e de 2-acetilnaftaleno, já disponível no laboratório (Entradas 13 e 14), porém, a condensação não ocorria e o composto **IB** também não foi obtido.

**Tabela 5:** Reações testadas para obtenção dos derivados beta-carbônicos 3-tiofeno, usando como grupo abandonador éster.

Entrada (método)	Cetona (estequiometria)	Derivado de ácido (estequiometria)	Base/Solvente (estequiometria)	Temperatura	Produto obtido
1 (A)	I 1	I.1 1	MeO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> /THF 1	0 °C → T.A → 66 °C	I + I.1
2 (A)	I 1	I.1 1	MeO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> /THF 1.2	0 °C → 66 °C	I + I.1
3 (B)	I 1	I.1 1	NaH/THF 1	0 °C → T.A	I + I.1
4 (B)	I 1	I.1 1	NaH/THF 1.1	0 °C → T.A → 66 °C	I + I.1 + I.0
5 (B)	I 1	I.1 1	NaH/THF 1.1	0 °C → T.A → 66 °C	I + I.1 + I.0
6 (B)	I 1	I.1 1	NaH/THF 1.1	0 °C → T.A → 66 °C	I + I.1
7 (B)	I 1	I.1 1	NaH/THF 1	0 °C → T.A → 66 °C	I + I.1 + I.0
8 (C)	I 1	I.1 1	NaH/DMSO 1.1	T.A	I + I.1
9 (D)	I 1	I.1 1	Na/Tolueno 1.5	T.A → 110 °C	I + I.1 + I.0
10 (E)	I 1	I.1 1	NaH/THF 1.1	T.A → 66 °C	I + I.1 + I.0
11 (E)	I 1	I.1 1	NaH/THF 2	T.A → 66 °C	I + I.1 + I.0
12 (F)	I 1	I.1 2	NaH/THF 1.5	66 °C	I + I.1 + I.0
13 (E)	II 1	II.1 1	NaH/THF 1.1	T.A → 66 °C	II + II.1
14 (F)	II 1	II.1 2	NaH/THF 1.5	66 °C	II + II.1 + II.0
15 (A)	I 1	IB.1 1	MeO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> /THF 1	0 °C → T.A → 66 °C	I + IB.1
16 (B)	I 1	IB.1 1	NaH/THF 1	0 °C → T.A → 66 °C	I + IB.1
17 (G)	II 1	II.0.1 1.2	NaH/THF 1.5	T.A → 66 °C	II + II.1
18 (I)	I 1	I.1.1 1.2	NaH/THF 1.5	T.A → 66 °C	I + I.1
19 (I)	I 1	I.1.1 1.2	NaH/THF 1.5	T.A → 66 °C	I + I.1

Na literatura, há alguns casos onde se consegue efetuar a condensação de Claisen pela utilização não de éster como centro acceptor eletrofílico do ataque nucleofílico do enolato, mas, cloretos de acila<sup>100, 108</sup>; assim prepararam-se os cloretos do ácido 3-tiofeno carboxílico (II.0.1) e do ácido 1-naftóico (I.1.1), com excesso de cloreto de tionila. A reação, em ambos os casos, deve ter ocorrido por mecanismo clássico descrito na literatura e mostrado na Figura 23. O átomo de oxigênio ataca o átomo de enxofre eletrofílico do cloreto de tionila, gerando um intermediário, que com saída um átomo de cloro reestabelece a ligação S=O; então ocorre a

abstração de um próton deixando um intermediário clorossulfito neutro, que sofre rearranjo gerando, HCl, dióxido de enxofre e o produto desejado, o cloreto de ácido<sup>52</sup>.



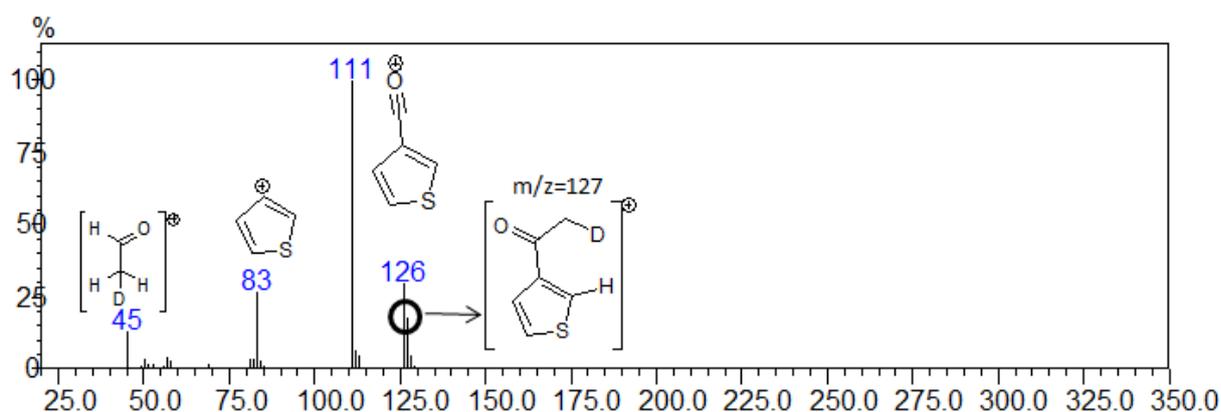
**Figura 23:** Mecanismo geral da reação do ácido carboxílico aromático e cloreto de tionila para a obtenção do cloreto de ácido.

Com os dois cloretos de acila em mãos, do ácido 3-tiofeno carboxílico (**II.0.1**) e do ácido 1-naftóico (**I.1.1**), tentou-se efetuar a reação de condensação de Claisen (Entradas 17-19 da Tabela 5) frente aos enolatos do 2-acetilnaftaleno e 3-acetil-tiofeno correspondentes, contudo em nenhuma destas reações o produto esperado foi obtido, na verdade os reagentes de partida foram recuperados (ácido carboxílicos e cetonas de partida).

Frente a todos estes resultados negativos, ficava a dúvida se nas nossas condições reacionais, havia realmente a desprotonação pela base e a formação do enolato; com o intuito desta verificação realizou-se uma reação para verificar a formação do enolato da cetona. Na qual apenas a etapa de obtenção do enolato foi realizada, com o uso de quantidade equimolar de NaH/THF e 3-acetil-tiofeno, seguida de adição de água deuterada e ácido trifluoroacético deuterado para detecção do derivado deuterado correspondente formado por espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa (Figura 24). Cabe ressaltar que é sabido na literatura que o pKa referente á desprotonação do grupo acetila do 3-acetiltiofeno e do 2-acetilnaftaleno deve ser em torno de 25 (Tabela de pKa Bordwell). A análise do espectro de massas obtido desta reação mostrou: m/z = 126 referente ao 3-acetiltiofeno (~30%) e um pico m/z = 127, atribuído ao 3-acetiltiofeno deuterado (~20%) na reação; os picos m/z = 111 (íon tiofeno-acílio) e m/z = 83 (cátion tiofênico) evidenciam que não houve incorporação do deutério ao anel tiofênico e, além disso, o pico em m/z = 45 referente ao íon acílio deuterado C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>DO confirma que apenas o átomo de hidrogênio *alfa*-carbonílico é abstraído pelo hidreto.

Estes dados evidenciam que a desprotonação pelo NaH e a formação do enolato ocorrem, mas a reação de acoplamento de Claisen com derivado de ácido carboxílico aromático não é favorecida, o que pode ser devido ao impedimento estérico entre as espécies reagentes. Contudo, quando se tenta a reação a quente, quando o enolato termodinâmico (na posição *alfa* do anel tiofeno), parece que há parcial polimerização e formação de derivados de polimeriza-

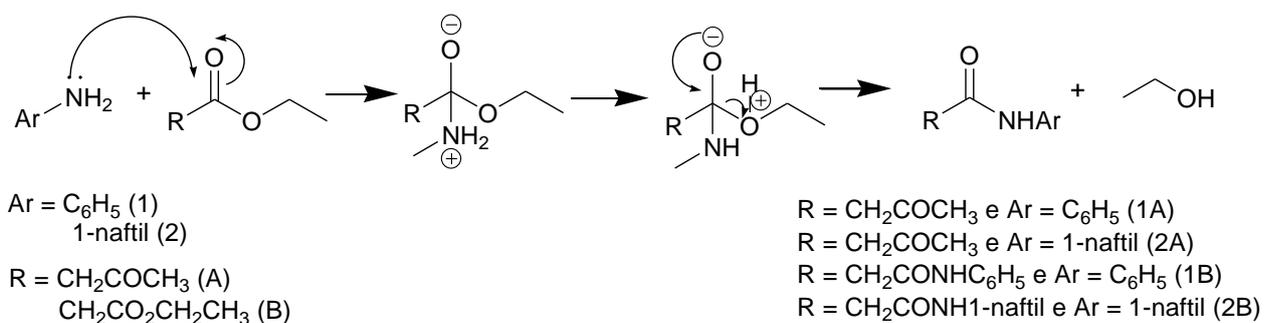
ção caracteristicamente avermelhados que podem ser formados a partir do rearranjo do carbânion do enolato para o H-*alfa* heteroaromático. Na verdade, o pKa do H-*alfa* do tiofeno é cerca de 29 (Tabela de pKa Baran, Richter) e como NaH é base muito mais forte esta desprotonação pode ocorrer e talvez isto colabore ainda mais no insucesso da condensação de Claisen. Na verdade, em uma análise mais cuidadosa da reação de condensação de Claisen constata-se que é uma reação de equilíbrio, ou seja, a reação de retro-claisen pode ocorrer nas mesmas condições reacionais<sup>109</sup>, e assim nos casos aqui estudados e nas condições reacionais testadas no presente trabalho, o equilíbrio está deslocado para o lado dos reagentes e não se obtém o produto desejado.



**Figura 24:** Espectro de massas obtido da reação de desprotonação do 3-acetiltiofeno com hidreto de sódio e tratada com água e ácido deuterado.

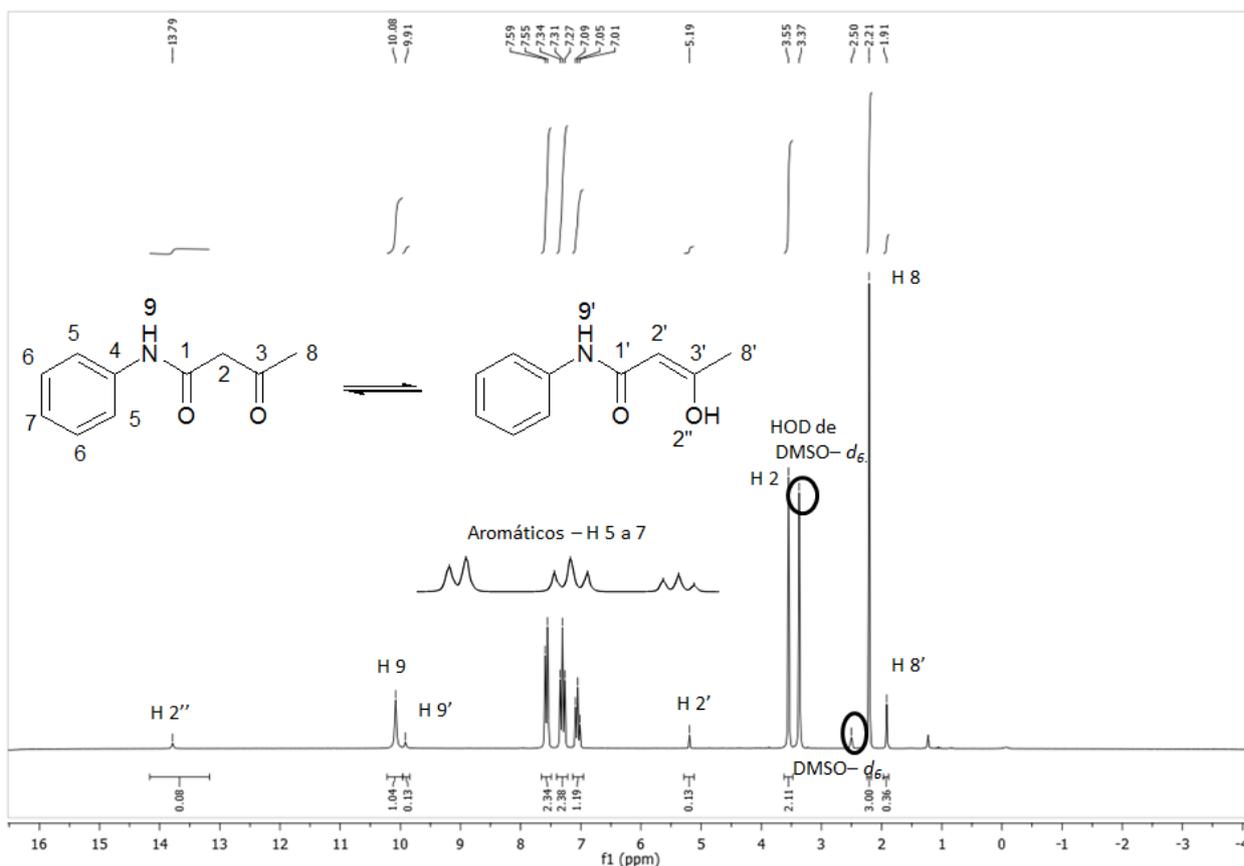
#### 4.1.2. Obtenção dos Ligantes 1,3-carboxamidas (1A e 2A) e 1,3 diamidas (1B e 2B)

Como já citado, as 1,3-metileno-diamidas ou *beta*-carboxamidas podem ser obtidas a partir da reação de substituição ao grupo carbonila de 1,3-cetoésteres ou 1,3-diésteres com aminas alifáticas ou aromáticas, como em reação clássica de substituição a carbonila<sup>52, 66</sup>. Para a preparação dos ligantes acetoacetanilida (**1A**) e acetoaceta-1-naftilamida (**2A**), o método selecionado foi a reação entre o acetoacetato de etila, com as correspondentes aminas aromáticas anilina e 2-naftilamina e para os ligantes N,N'-difenilmalonamida (**1B**) e N,N'-di-1-naftilmalonamida (**2B**), a reação entre o malonato de dietila e as aminas aromáticas correspondentes. É digno de nota, que estes ligantes não são inéditos e seus dados físico-químicos e espectrométricos foram comparados com os dados dos próprios artigos com a descrição da síntese. O mecanismo reacional é muito conhecido, ocorrendo a adição nucleofílica da amina ao carbono eletrofílico carboxílico, formação de intermediário tetraédrico e com a saída do grupo ROH há a regeneração da carboxila e a obtenção da amida<sup>52</sup>. Para as diamida aromáticas (**1B** e **2B**), o mecanismo acontece duplicado para cada um dos grupos carboxílicos do dietilmalonato (Figura 25).



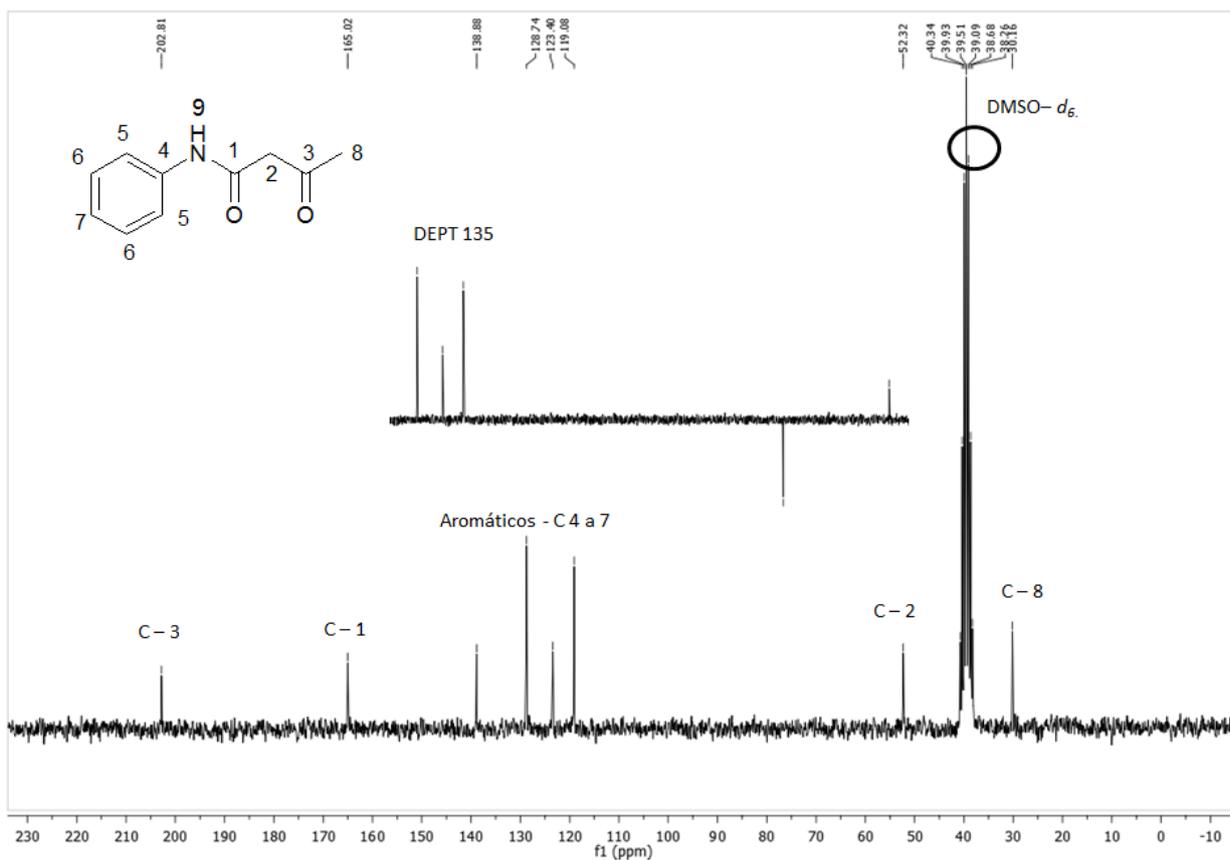
**Figura 25:** Mecanismo geral de obtenção de amidas a partir de ésteres.

Assim com as metodologias reacionais descritas na parte experimental (item 3.5) as amidas **1A**, **2A**, **1B** e **2B**, obtidas das reações de condensação com o acetoacetato de etila e malonato de dietila com a anilina e a 1-naftilamina, foram separadas, purificadas e analisadas pelas técnicas espectrométricas usuais. Para ilustração, selecionou-se detalhar os dados e raciocínios envolvidos na caracterização espectrométrica do derivado acetoacetamida (**1A**). O espectro de RMN-<sup>1</sup>H da amida ceto-fenólica (**1A**) (Figura 26) mostra a ocorrência de tautomerismo ceto-enólico entre as espécies ceto-amida e enol-amida: observa-se em  $\delta$  5.19 ppm o sinal do C-H do enol, denominado H2', em  $\delta$  13.79 o sinal do O-H do enol denominado H2'' e em  $\delta$  9.91 o sinal N-H do tautômero ceto-enol; além dos sinais do anel fenílico amino-substituído (integração de 5H). É possível medir a proporção entre os tautômeros ceto-amida e ceto-enol a partir da razão da integração entre os sinais metílicos correspondentes H8 e H8', tendo-se observado que nestas condições (DMSO-*d*<sub>6</sub>) tem-se cerca de 12% do enol e 88% da ceto-amida.



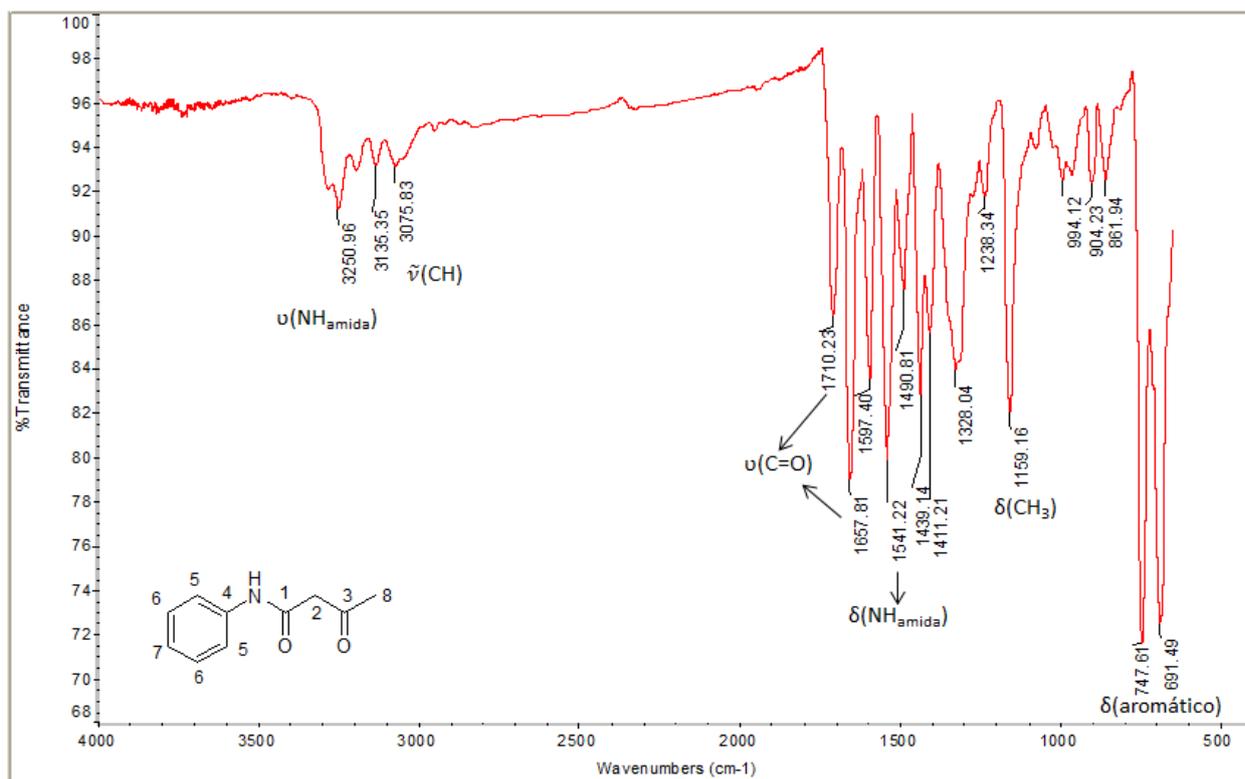
**Figura 26:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200MHz) da acetoacetamida, solvente  $\text{DMSO}-d_6$ .

A Figura 27 mostra-se o sub-espectro DEPT 135 sobreposto ao espectro de  $^{13}\text{C}$ , que também corrobora a obtenção do produto desejado, pois pode-se observar o sinal em  $\delta$  52.32 ppm (de fase invertida) que é referente ao  $\text{CH}_2$  (C2) entre as duas carbonilas; o sinal em  $\delta$  30.16 é referente ao  $\text{CH}_3$  (C8), em  $\delta$  202.81, há o sinal do carbono acetílico (C3), em  $\delta$  165.02, o da carbonila do grupo amida (C1); na região dos sinais de átomos de carbono aromáticos há quatro sinais, como esperado para um anel benzênico monosubstituído (C4, C5, C6 e C7). Não há sinais do tautômero ceto-enol, portanto há apenas sinais do tautômero presente em maior quantidade, o ceto-amida.



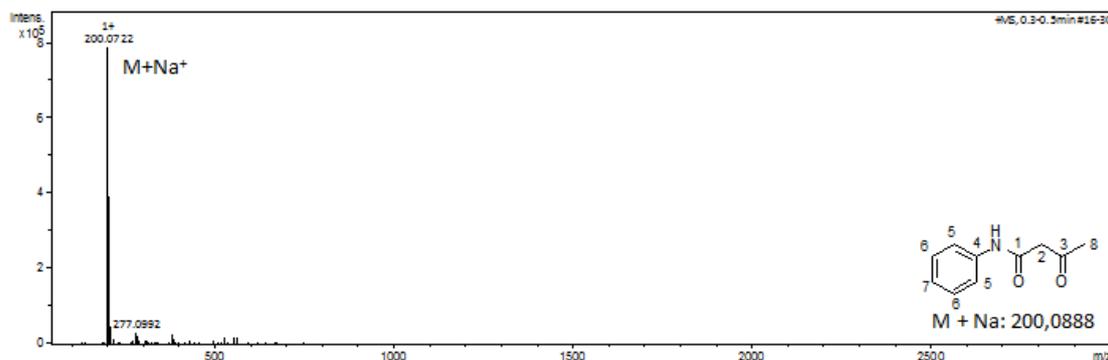
**Figura 27:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (200MHz) da acetoacetamida, solvente  $\text{DMSO-}d_6$ .

Na Figura 28 o espectro de absorção na região do infravermelho para a acetoacetamida (**1A**), mostra as bandas mais importantes a serem destacadas:  $\nu$   $3250\text{ cm}^{-1}$  (estiramento N-H de amida),  $\nu$   $3075\text{ cm}^{-1}$  (estiramento da ligação C-H alifático),  $\nu$   $1710\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O carbonílico),  $\nu$   $1657\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O da amida),  $\delta$   $1541\text{ cm}^{-1}$  (deformação da ligação N-H amida),  $\delta$   $1159\text{ cm}^{-1}$  (deformação do grupo  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$   $747$  e  $691\text{ cm}^{-1}$  são sinais típicos de deformação angular do anel benzênico mono-substituído. O equilíbrio ceto-enol e ceto-amida também não foi observado.



**Figura 28:** Espectro de absorção na região do infravermelho para a acetoacetamida (**1A**).

O espectro de massas de alta resolução (ESI-MS) para o produto obtido que está na Figura 29, confirma a obtenção da acetoacetamida (**1A**), pois mostra o sinal observado em  $m/z = 200,0722$  que é referente ao aduto entre **1A** e um átomo de sódio, cujo valor esperado seria  $m/z = 200,0888$ .

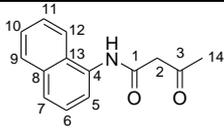
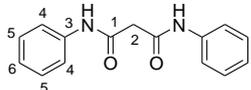
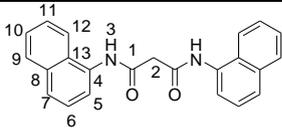


**Figura 29:** Espectro de massas em solução ESI/MS da acetoacetamida.

Os dados obtidos dos espectros de RMN, infravermelho e ESI/MS para a caracterização espectrométrica dos demais ligantes – aceto-aceta-naftilamida (**2A**), N,N'-difenilmalonamida (**1B**) e N,N'-di-1-naftilmalonamida (**2B**) estão apresentados na Tabela 6. Observa-se nos espectros de absorção na região do infravermelho as bandas referentes aos grupos funcionais esperados, os dados dos espectros de RMN mostraram que a posição relativa, bem como o número de hidrogênios e de carbonos magneticamente não equivalentes é condizente com a estrutura proposta; além do mais o valor de massa obtido é coerente com o esperado. Para o

composto **2A**, assim, como para o **1A** observaram-se no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  os picos do tautômero ceto-enol, medidos na ordem de 6%, ou seja, metade do observada para a acetocetamida (**1A**). Para os compostos **1B** e **2B** nos espectros não foram observados sinais de tautômeros. Todos os espectros estão apresentados no Anexo I.

**Tabela 6:** Caracterização dos compostos 2A, 1B e 2B, RMN, infravermelho e ESI/MS.

	 <b>(2A)</b>	 <b>(1B)</b>	 <b>(2B)</b>
<b>RMN <math>^1\text{H}</math></b>	$\delta$ : 2,28 ( <b>H14</b> , s, 3H); $\delta$ : 3,75 ( <b>H2</b> , s, 2H); $\delta$ : 7,54 ( <b>H5 a 7</b> , m, 3H); $\delta$ : 7,76 ( <b>H10 e 11</b> , m, 2H); $\delta$ : 7,94 ( <b>H9</b> , m, 1H); $\delta$ : 8,14 ( <b>H12</b> , m, 1H); $\delta$ : 10,09 ( <b>H15</b> , s, 1H)	$\delta$ : 3,50 ( <b>H2</b> , s, 2H); $\delta$ : 7,06 ( <b>H7</b> , t, 2H); $\delta$ : 7,32 ( <b>H6</b> , t, 4H); $\delta$ : 7,63 ( <b>H5</b> , d, 4H); $\delta$ : 10,19 ( <b>H3</b> , s, 2H)	$\delta$ : 3,90 ( <b>H2</b> , s, 2H); Aromático: ( <b>H 4 a 7 e 9 a 12</b> ) $\delta$ : 7,55 (m, 6H); $\delta$ : 7,81 (m, 4H); $\delta$ : 7,95 (m, 2H); 8,20 (m, 2H); $\delta$ : 10,40 ( <b>H3</b> , s, 2H)
<b>RMN <math>^{13}\text{C}</math></b>	$\delta$ : 30,2 ( <b>C14</b> ); $\delta$ : 51,9 ( <b>C2</b> ); $\delta$ : 121,5, 122,6, 125,4, 125,5, 125,9, 126,0 e 127,6 ( <b>C5 a 7 e 9 a 12</b> ); $\delta$ : 127,6 ( <b>C8</b> ); $\delta$ : 133,3 ( <b>C13</b> ); $\delta$ : 133,7 ( <b>C4</b> ); $\delta$ : 165,8 ( <b>C1</b> ); $\delta$ : 203,2 ( <b>C3</b> ).	$\delta$ : 40,9 ( <b>C2</b> ); $\delta$ : 119,1, 123,4 e 128,8 ( <b>C5 a 7</b> ); $\delta$ : 138,9 ( <b>C4</b> ); $\delta$ : 165,4 ( <b>C1</b> )	$\delta$ : 44,5 ( <b>C2</b> ); $\delta$ : 121,5; 122,6; 125,5; 125,6; 126,0; 126,1; 127,6; 128,2; 133,3 e 133,7 ( <b>C4 a 13</b> ); $\delta$ : 166,2 ( <b>C1</b> ).
<b>Infravermelho</b>	$\nu(\text{NH}_{\text{amida}})$ 3178, $\nu(\text{CH})$ 3038, $\nu(\text{C=O})$ 1710 e 1640, $\delta(\text{NH}_{\text{amida}})$ 1545, $\delta(\text{CH}_3)$ 1164, $\delta(\text{aromático})$ 783 e 764.	$\nu(\text{NH}_{\text{amida}})$ 3267, $\nu(\text{C=O})$ 1667 e 1644, $\delta(\text{NH}_{\text{amida}})$ 1534, $\delta(\text{aromático})$ 749 e 690.	$\nu(\text{NH}_{\text{amida}})$ 3248, $\nu(\text{C=O})$ 1667, $\delta(\text{NH}_{\text{amida}})$ 1526, $\delta(\text{aromático})$ 790 e 769.
<b>ESI/MS</b>	M+Na = 250,0856 2M+Na = 477,1793	M+Na = 277,1049 2M+Na = 531,2171	M+Na = 377,1292 2M+Na = 731,2660 3M+Na = 1085,3991

Com os ligantes (**1A**, **2A**, **1B** e **2B**) sintetizados e devidamente caracterizados, partiu-se para o estudo dos complexos com európio, gadolínio e térbio.

## 4.2. Reações de complexação entre os ligantes acetocetamida (**1A**) e N,N'-difenilmalonamida (**1B**)

### 4.2.1. Tentativas iniciais de obtenção dos complexos

Como descrito na parte experimental (item 3.6.2) a obtenção de complexos usando-se 1,3-dicetonas como ligantes e seus derivados pode ser realizada por dois métodos (Figura 30): Método A: obtiveram-se os complexos desejados quando o ligante usado está na sua forma

neutra, ou seja, protonado, gerando um complexo catiônico, que precisa de um contra-íon, nos casos apresentados no presente trabalho, o cloreto; Método B: os complexos são obtidos quando os ligantes são previamente tratados com base, gerando a forma desprotonada, os enolatos (ou 1,3-dicetonatos) correspondentes, neste caso os complexos obtidos não apresentam carga<sup>31, 46</sup>.

Complexos obtidos pelo método A:



Complexos obtidos pelo método B:



**Figura 30:** Complexos do tipo A e complexos do tipo B.

É notório observar que a maioria dos estudos de complexos com lantanídeos e derivados 1,3-dicarbonílicos o método B é o adotado, complexação efetuada com o enolato formado por desprotonação do ligante com bases fortes. No entanto, como citado anteriormente na introdução do presente texto, as 1,3-diamidas ou 1-monoceto-3-amidas aromáticas não são muito conhecidas como ligantes para lantanídeos, somente para acetoacetanilida (**1A**) é que se tem relatos sobre complexos com urânio<sup>84, 85</sup>, neodímio, samário, praseodímio e ítrio<sup>86</sup>. Na verdade, os únicos trabalhos sobre o estudo sistemático e detalhado sobre a síntese e a caracterização de complexos formados pela reação de 1,3-diamidas com  $\text{Ln}^{3+}$  são os de Vicentini e colaboradores<sup>107</sup> e de Bellis e colaboradores com a investigação do ligante de 1,3-diamida alifática, chamado de TMMA (N,N,N',N'-tetrametilmalonamida)<sup>110</sup>. Nestes trabalhos, o método A é o descrito para obtenção dos complexos de  $\text{Ln}^{3+}$  com o TMMA, usando-se como solvente o ortoformiato de trietila (solvente orgânico que reage com as moléculas de água gerando metanol, ou seja, um agente secante), no procedimento adotado neste trabalho os metais foram usados na forma de sal na presença do solvente desidratante e, ainda citou a necessidade do uso deste tipo de solvente para obtenção do complexo no estado sólido.

Foram então realizadas as reações utilizando-se o ligante neutro (procedimentos I, II e III, Tabela 7) e ortoformiato de trimetila como solvente, e mesmo nessas condições não foi possível obter os complexos desejados (método A). Então com o objetivo de obterem-se complexos neutros (Método B) foram realizadas reações utilizando o ligante desprotonado, duas bases foram testadas, o metóxido de sódio foi substituído por hidreto de sódio para garantir a formação do enolato, mesmo assim não foi possível obter os compostos desejados. (procedimentos IV e V da Tabela 7).

A acidez das amidas pode ser um dos motivos pelos quais a reação de complexação não ocorreu, a avaliação da constante de acidez (pKa) foi realizada para a desprotonação do grupo metilênico da aceto-N,N-dimetil-acetamida ( $\text{Me}_2\text{NCOCH}_2\text{COCH}_3$ )<sup>111</sup> e para o derivado dicarbonílico correspondente, a 1,3-pentanodiona<sup>112</sup>, os valores encontrados respectivamente

foram 18,2 e 13, ou seja, os análogos amídicos das 1,3-dicetonas são muito menos ácidos e, portanto, a sua desprotonação é muito mais difícil; além do mais, como se observou nos resultados obtidos das análises espectrométricas dos ligantes 1,3-diamidas investigados a tautomeria destes derivados não favorece a forma enólica, e portanto, também não deve favorecer o enolato e nem a desprotonação, porém, utilizando-se o hidreto como base (pKa 35) espera-se que a desprotonação das amidas ocorra.

Tabela 7: Metodologias testadas para obtenção dos complexos

Entrada (procedimento)	Ligante (estequiometria)	Metal (estequiometria)	Solvente Temperatura	Produto
1 (I)	1B 3	Eu <sup>3+</sup> 1	Metanol/H <sub>2</sub> O 60 °C	1B
2 (II)	1B 3	Eu <sup>3+</sup> 1	THF/ortoformiato de trimetila. T.A.	Não isolado
3 (III)	1B 3	Eu <sup>3+</sup> 1	THF refluxo	1B
4 (II)	1A 3	Eu <sup>3+</sup> 1	THF/ortoformiato de trimetila. T.A.	Não isolado
5 (III)	1A 3	Eu <sup>3+</sup> 1	THF refluxo	Não isolado
6 (II)	2A 3	Eu <sup>3+</sup> 1	THF/ortoformiato de trimetila. T.A.	Não isolado
7 (IV)	1B (MeO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> )/THF 3	Eu <sup>3+</sup> 1	Metanol/H <sub>2</sub> O 60 °C	1B
8 (V)	1B (NaH)/THF 3	Eu <sup>3+</sup> 1	THF/ortoformiato de trimetila. T.A.	1B
9 (V)	2A (NaH)/THF 3	Eu <sup>3+</sup> 1	THF/ortoformiato de trimetila. T.A.	Não isolado

T.A = temperatura ambiente.

Obteve-se os complexos desejados quando a síntese foi realizada com o ligante neutro, THF anidro como solvente e ortoformiato de trimetila em quantidades estequiométricas, apenas para retirar as moléculas de água de hidratação dos cloretos<sup>110</sup>, e os rendimentos reacionais razoáveis (37 – 65%). Vale a pena ressaltar que o ligante **1A** reagiu completamente em apenas 1 hora, já para os complexos do ligante **1B** a reação levou 24 horas, essa diferença pode ser atribuída ao fato da maior estabilidade do tautômero ceno-enol do ligante **1A**. A Figura 31 apresenta as estruturas propostas para os complexos obtidos, com a coordenação ocorrendo pelo átomos de oxigênio carbonílicos, como esperado para as 1,3-dicetonas comuns.

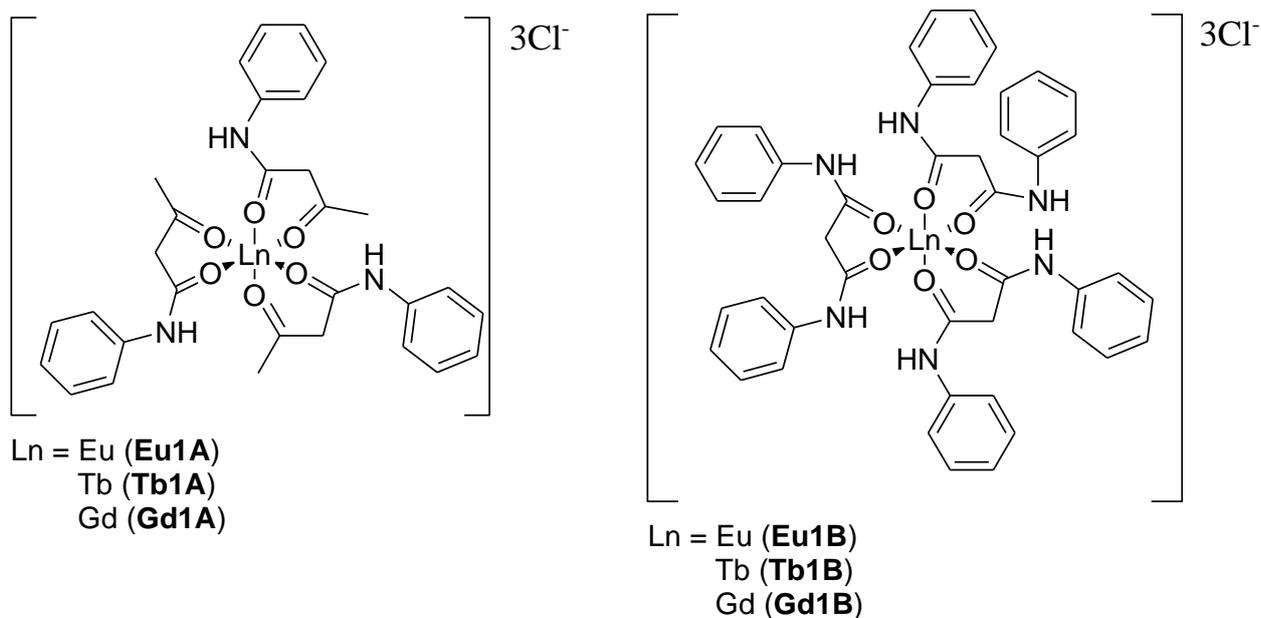


Figura 31: Estruturas propostas para os complexos **Eu1A**, **Tb1A**, **Gd1A**, **Eu1B**, **Tb1B** e **Gd1B**.

#### 4.2.2. Caracterização dos complexos

Os complexos  $[\text{Ln}(\text{ArNHCOCH}_2\text{COR})_3]\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$  e  $\text{Gd}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$  e  $\text{C}_6\text{H}_5$  e  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  e 1-naftil), obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região no infravermelho, termogravimetria e espectroscopia UV-Vis. Nas Figuras 32 e 33 fotografias obtidas em câmara UV e excitação a 365 nm, para a emissão dos ligantes **1A** e **1B** e dos complexos:  $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{COCH}_3)_3]\text{Cl}_3$  (**Eu1A**),  $[\text{Tb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{COCH}_3)_3]\text{Cl}_3$  (**Tb1A**),  $[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{COCH}_3)_3]\text{Cl}_3$  (**Gd1A**),  $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}_3$  (**Eu1B**),  $[\text{Tb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}_3$  (**Tb1B**),  $[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}_3$  (**Gd1B**), como esperado apenas com complexos de európio (**Eu1A** e **Eu1B**) e térbio (**Tb1A** e **Tb1B**) apresentaram luminescência na cor característica do metal, vermelho e verde respectivamente.



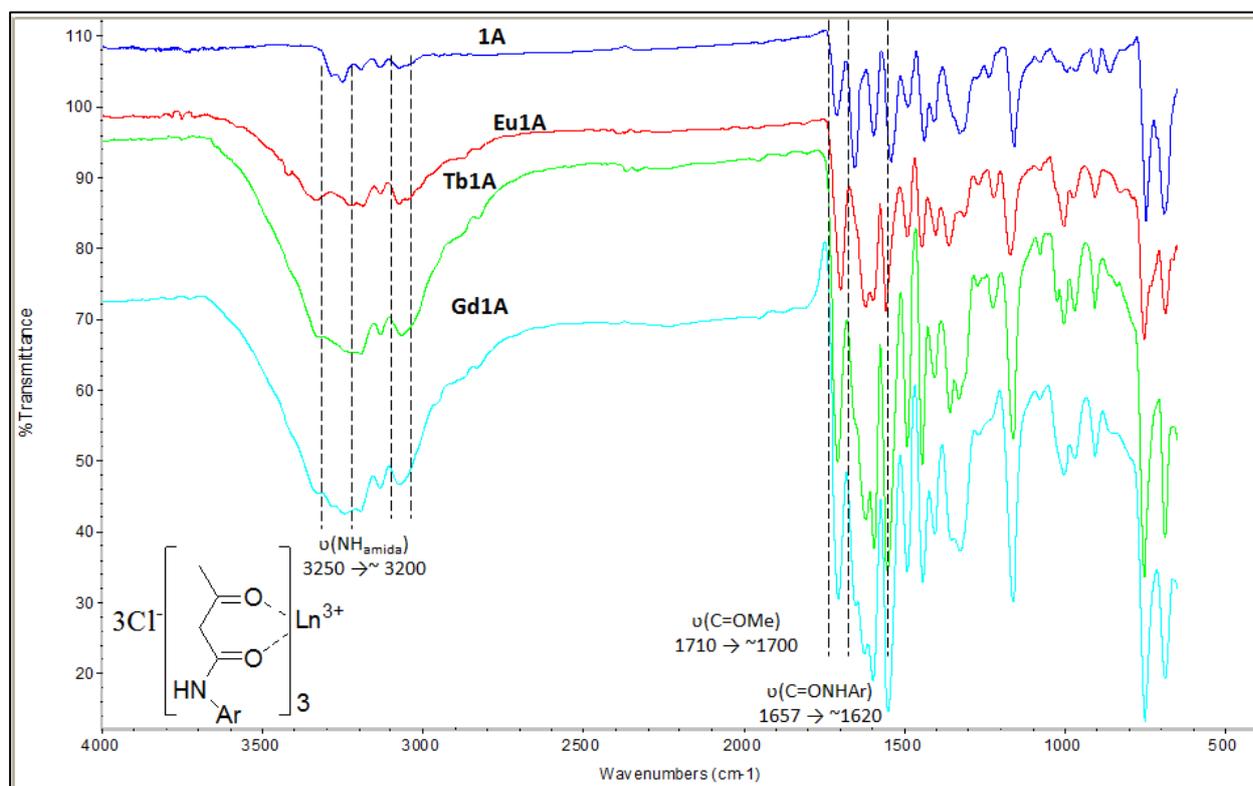
Figura 32: Fotografia em câmara UV-Vis dos complexos do ligante **1A**,  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm, da esquerda para direita: o **1A**, **Eu1A**, **Tb1A** e **Gd1A**.



**Figura 33:** Fotografia em câmara UV-Vis dos complexos do ligante 1B,  $\lambda_{exc} = 365$  nm, da esquerda para direita: 1B, Eu1B, Tb1B e Gd1B.

#### 4.2.2.1. Caracterização dos complexos Eu1A, Tb1A e Gd1A

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram interpretados a partir da comparação com o espectro do ligante (**1A**), os deslocamentos das principais bandas observadas indicam que houve a complexação. O estiramento da ligação N-H deslocou de  $3250\text{ cm}^{-1}$  para a região de  $3200\text{ cm}^{-1}$ ; a ligação C-H não sofreu deslocamento aparente. Os estiramentos referentes às ligações C=O sofreram deslocamento indicando que estes grupos que estão diretamente ligados ao metal ( $1710\text{ cm}^{-1}$  para aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1657\text{ cm}^{-1}$  para aproximadamente  $1620\text{ cm}^{-1}$ )<sup>81</sup> (Figura 34).



**Figura 34:** Comparação dos espectros na região do infravermelho do ligante **1A** e seus complexos (**Eu1A**, **Tb1A** e **Gd1A**).

As curvas de TG e DTG do ligante **1A** e seus complexos estão apresentadas na Figura 35.

Para o complexo **Eu1A**:

1) Entre 50 e 160 °C, 8% em massa, pode ser atribuída a solvente residual.  
2) Entre 180 e 218 °C, 6% em massa, na região de perda de massa do ligante, essa perda pode ser atribuída a resíduo de ligante no complexo.

3) Em 490 °C perda de 56% referente a decomposição do ligante em única etapa. Resíduo: 30% referente à  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Para o complexo **Tb1A**:

1) Entre 95 e 190 °C, em massa 20% referente à perda de um ligante.  
2) Entre 200 e 516 °C, 26% em massa, perda e decomposição de um segundo ligante.  
3) Entre 516 e 650 °C, 27% perda do terceiro ligante e decomposição do complexo.  
Resíduo: 27% de  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ .

Para o complexo **Gd1A**:

1) Entre 40 e 193 °C, 22%, referente à perda e decomposição de um ligante.  
2) Entre 200 e 528 °C, 30%, referente à perda e decomposição do segundo ligante.  
3) Entre 528 e 650 °C, 22%, referente a perda do terceiro ligante e decomposição do complexo. Resíduo: 26% de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Os dados da análise termogravimétrica indicam que os complexos foram obtidos com proporção 3:1 de ligante e metal.

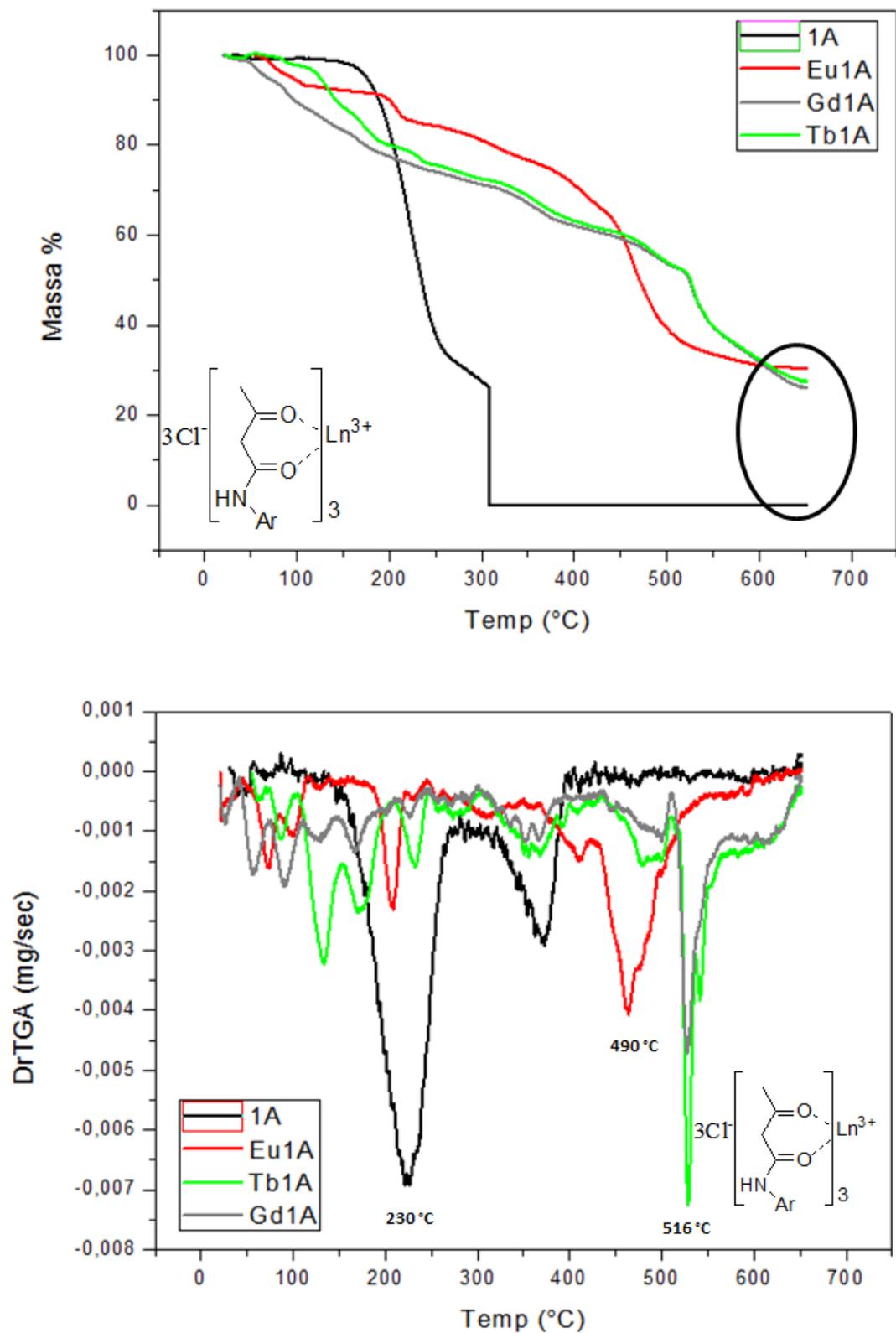
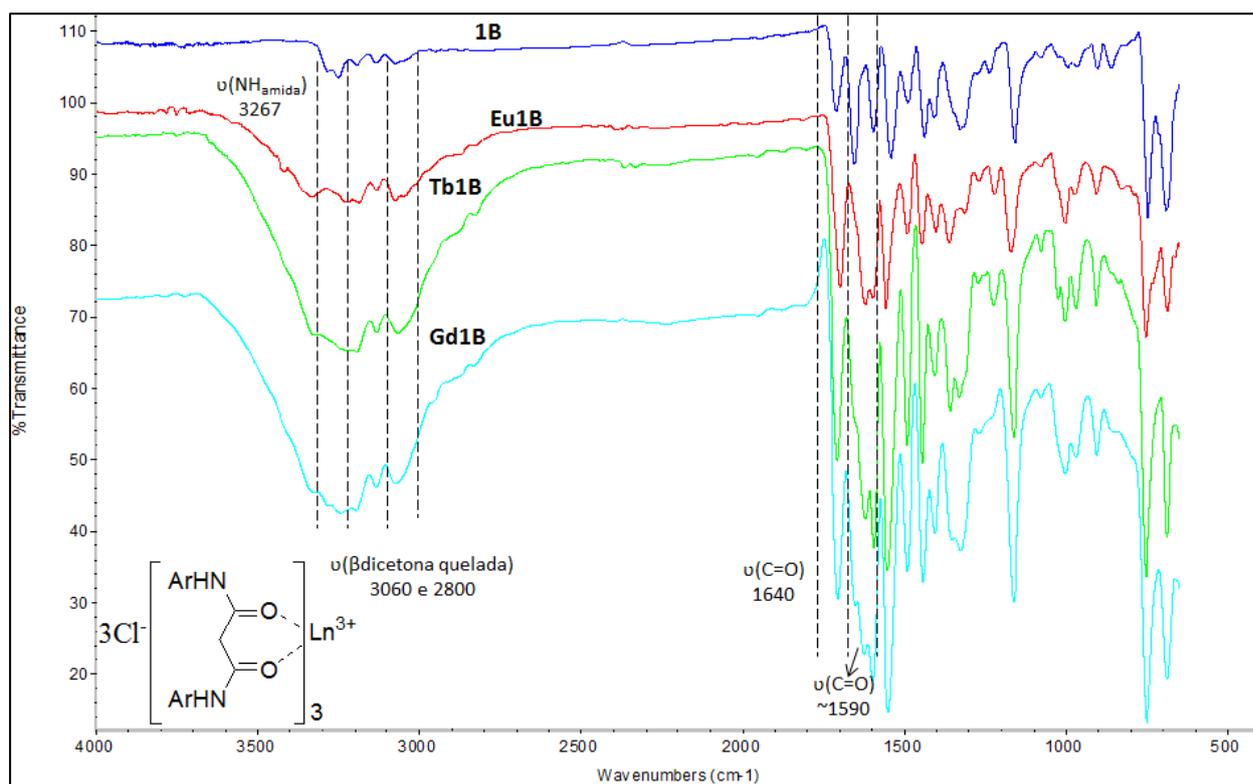


Figura 35: Curvas de TG/DTG dos complexos **Eu1A**, **Tb1A** e **Gd1A** e do ligante **1A**, obtidos em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min.

#### 4.2.2.1. Caracterização dos complexos Eu1B, Tb1B e Gd1B

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram interpretados a partir da comparação com o espectro do ligante (**1B**), os deslocamentos das principais bandas observadas indicam que houve a complexação. O estiramento da ligação N-H, região de  $3250\text{ cm}^{-1}$  ficou encoberto devido ao surgimento de duas bandas nas regiões de  $3060\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao estiramento de *beta*-dicetona quelada. Os estiramentos referentes às ligações C=O nas regiões de  $1640$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$  também são referentes à *beta*-dicetona quelada (Figura 36).



**Figura 36:** Comparação dos espectros na região do infravermelho do ligante **1B** e seus complexos (**Eu1B**, **Tb1B** e **Gd1B**).

As curvas de TG e DTG do ligante **1B** e seus complexos estão apresentadas na Figura 37:

##### Para o complexo **Eu1B**:

- 1) Em  $499\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 63% em massa, decomposição do complexo.
- 2) Entre  $500$  e  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 9% em massa, final da decomposição do complexo. Resíduo: 28% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

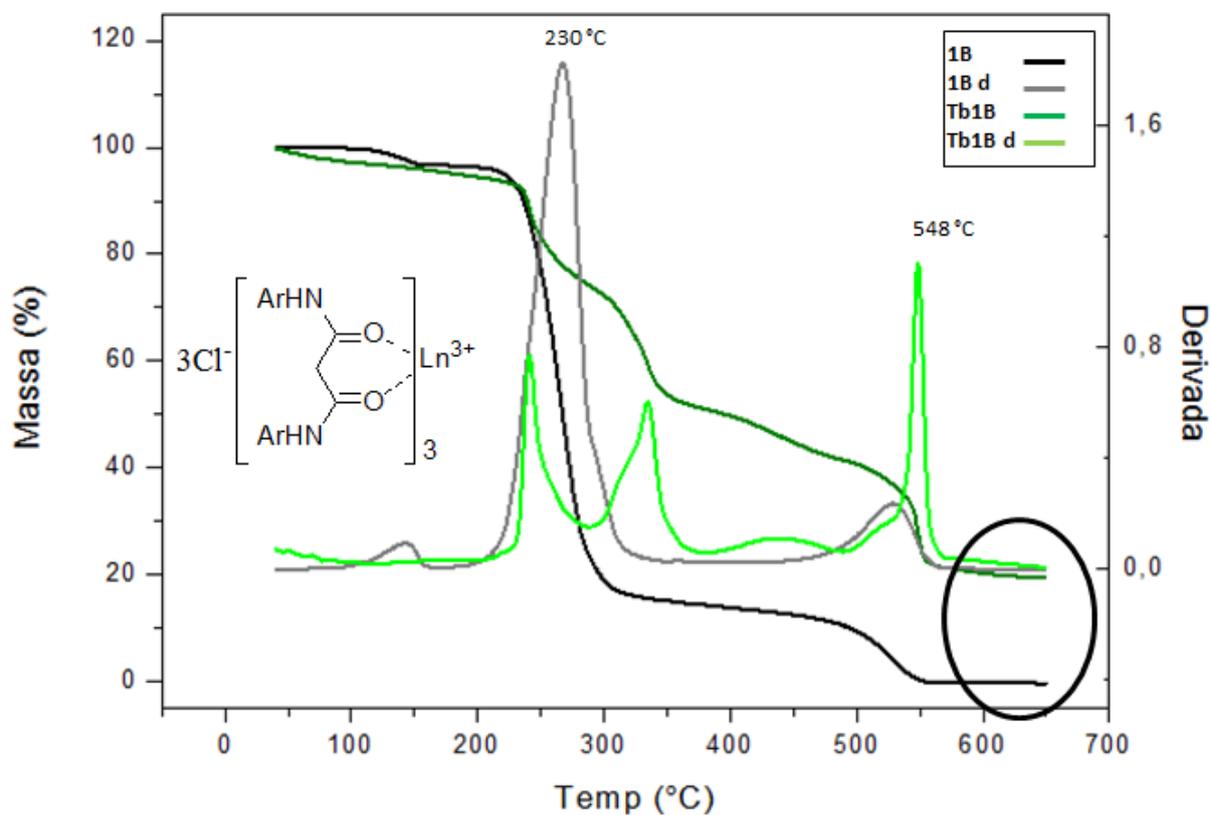
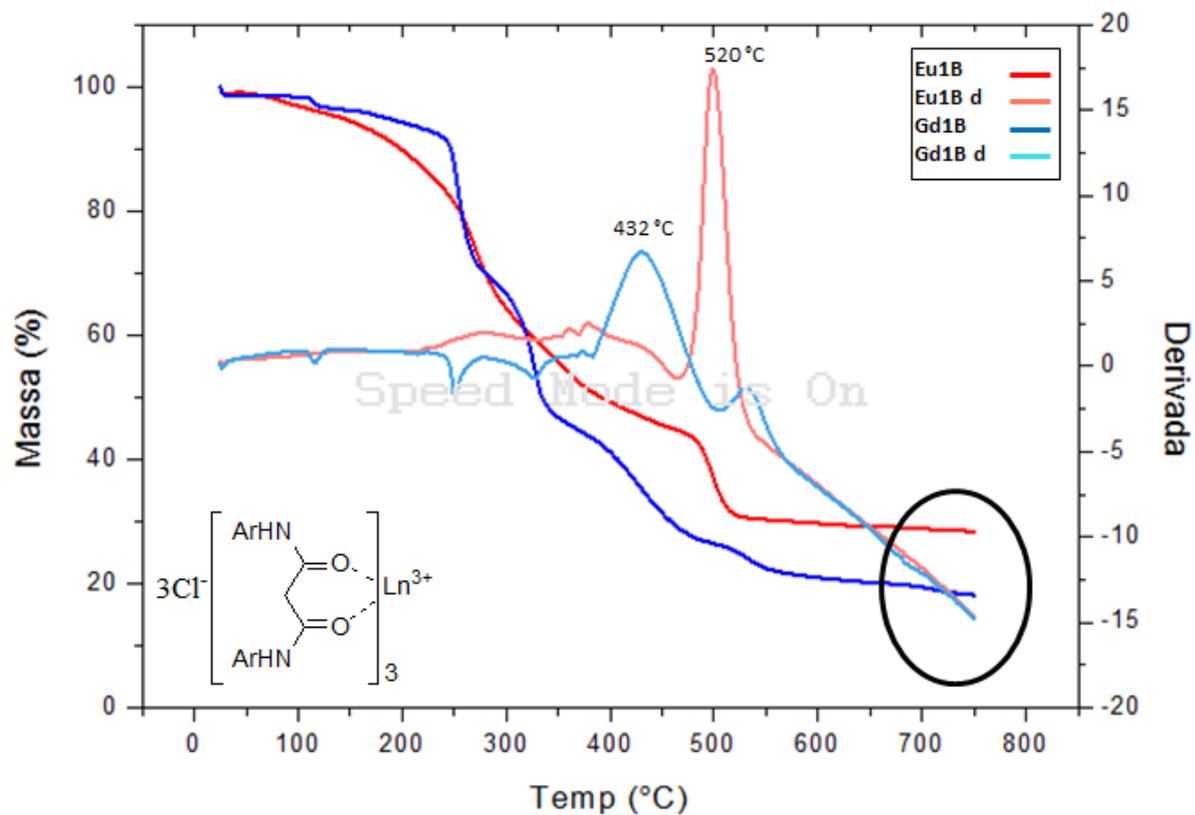
##### Para o complexo **Tb1B**:

- 1) Entre  $50$  e  $241\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 12 % em massa, pode ser atribuída a solvente residual.
- 2) Entre  $241$  e  $334\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 28 % em massa, corresponde a perda de ligante.
- 3) Em  $548\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 32%, correspondente a perda do terceiro ligante. O resíduo: 28% é referente ao  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ .

Para o complexo **Gd1B**:

- 1) Em 115 °C, 3 % em massa, pode ser atribuída a solvente residual.
- 2) Em 254 °C, 21 % em massa, corresponde a perda de ligante.
- 3) Em 326 °C, 27% em massa correspondente a perda de ligante.
- 4) Em 432 °C, 21 em massa, referente a perda do terceiro ligante. O resíduo: 28% é referente ao  $Gd_2O_3$ .

Os dados da análise termogravimétrica indicam que os complexos foram obtidos com proporção 3:1 de ligante e metal.



**Figura 37:** Curvas de TG/DTG dos complexos **Eu1B**, **Tb1B** e **Gd1B** e do ligante **1B**, obtidos em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min.

### 4.3. Estudos de luminescência dos complexos obtidos

#### 4.3.1. Complexos de európio

Os espectros de emissão dos complexos **Eu1A** (Figura 38) e **Eu1B** (Figura 39) foram registrados no intervalo de 560 a 720 nm, a 298 K e 77 K, com excitação na banda do ligante em 396 nm para ambos os complexos. As curvas de decaimento da emissão estão apresentadas no Anexo II.

Para os dois complexos de európio nota-se que os espectros a 298 K e a 77 K são semelhantes, exceto pelo fato de que a 77 K observa-se maior resolução das bandas, pois, em geral a 298 K os espectros de emissão não apresentam todos os desdobramentos dos picos de emissão devido à contribuição vibrônica.

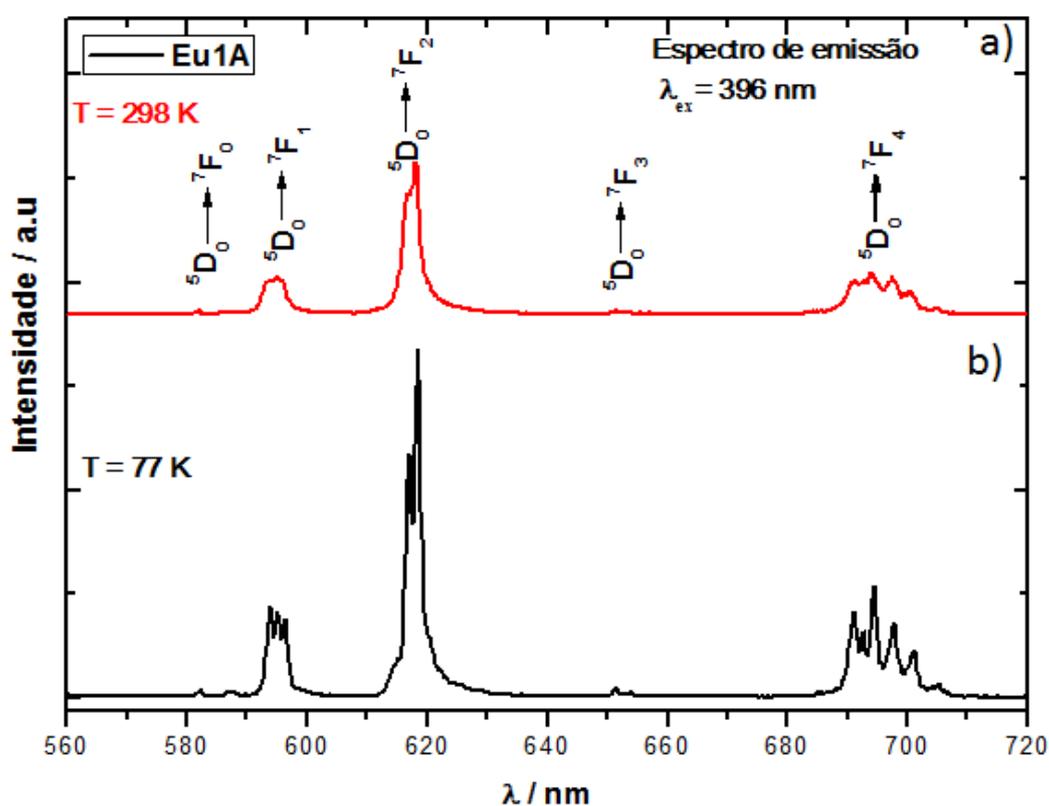
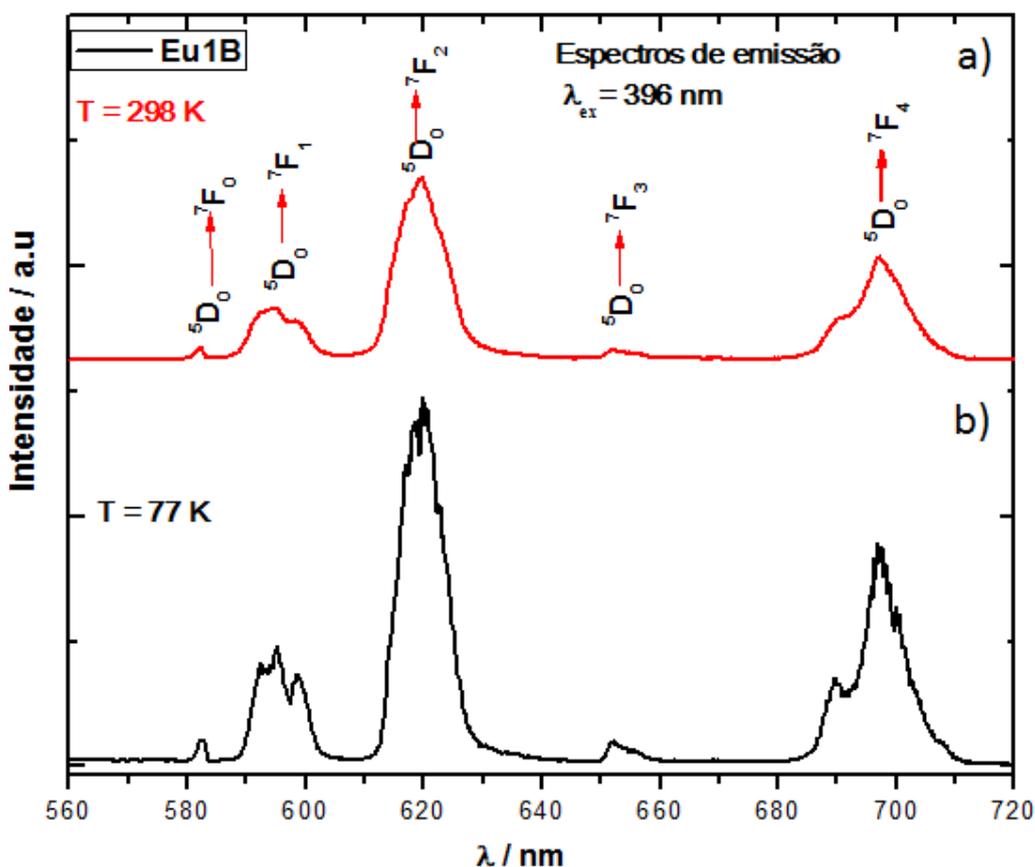


Figura 38: Espectros de emissão para o complexo **Eu1A**, a) 298 K e b) 77 K,  $\lambda_{exc} = 396$  nm.



**Figura 39:** Espectros de emissão para o complexo **Eu1B**, a) 298 K, b) 77 K,  $\lambda_{exc} = 396$  nm.

Os espectros dos dois complexos exibiram as principais transições oriundas do nível emissor  $^5D_0$  do íon  $Eu^{3+}$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ . A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  foi a mais intensa, sugerindo que nenhum desses compostos de  $Eu^{3+}$  apresenta centro de inversão em sua simetria. Além disso, as bandas de emissão do complexo **Eu1A** são mais estreitas e desdobradas, demonstrando que este complexo apresenta um caráter cristalino maior que o complexo **Eu1B**.

A presença da banda correspondente à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  nos espectros de emissão apresentando-se como único pico, indica a existência de um único sítio de simetria em torno do ambiente químico do íon  $Eu^{3+}$ . De acordo com a regra de seleção por simetria, essa transição só é permitida quando o átomo de európio pode ser classificado em um dos grupos pontuais  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ . Como esperado não há variação na intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , permitida por mecanismo de dipolo magnético<sup>51</sup>.

A partir dos espectros de emissão foi possível obter os coeficientes de emissão espontânea  $A_{0 \rightarrow j}$  das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ . A Tabela 8 apresenta os valores dos parâmetros de intensidade experimentais ( $R_{02}$ ,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), as taxas radiativas ( $A_{rad}$ ) e não-radiativas ( $A_{nrad}$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), eficiências quântica de emissão ( $\eta$ ) do estado emissor  $^5D_0$  determinado para os complexos de  $Eu^{3+}$  com os ligantes **1A** e **1B**. O maior valor de  $R_{02}$  foi obtido para o complexo **Eu1B** evidenciando a maior intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  para este complexo. Este fato se deve a uma melhor mistura dos números quânticos  $J$ 's.

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, o valor do parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  é o mais influenciado por pequenas mudanças angulares na geometria local dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>51</sup>. Neste sentido, juntamente com as mudanças na polarizabilidade ( $\alpha$ ) causada pelo ligante, esse parâmetro tem sido utilizado para racionalizar o fato de que certas transições  $4f-4f$  são hipersensíveis a alterações no ambiente químico. É importante comentar que um ambiente centrossimétrico implica na ausência da transição hipersensível da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  devido a proibição pela regra de Laporte, e conseqüentemente, o parâmetro  $\Omega_2$  tenderia a zero. Os complexos apresentaram os valores do parâmetro  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  próximos entre si, tanto a 298 K ( $5,72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  para o complexos **Eu1A** e  $6,25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  para o complexo **Eu1B**), quanto a 77 K ( $6,28 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  para o complexos **Eu1A** e  $5,92 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  para o complexo **Eu1B**), sugerindo que o ambiente químico dos dois complexos são semelhantes em ambas temperaturas.

**Tabela 8:** Parâmetros espectroscópicos dos complexos **Eu1A** e **Eu1B**.

Temperatura	[Eu1A]		[Eu1B]	
	298K	77K	298 K	77 K
$\Omega_2$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	5,72	6,28	6,25	5,92
$\Omega_4$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	8,49	8,70	8,78	8,57
$R_{02}$	0,0194	0,0179	0,0219	0,0192
$A_{rad} (\text{s}^{-1})$	356,26	376,58	377,68	364,85
$A_{nrad} (\text{s}^{-1})$	4082,27	4061,94	956,54	969,37
$\tau$ (ms)	0,2253	0,2253	0,7495	0,7495
$\eta$ (%)	8,03	8,48	28,31	27,35

O valor da eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ), não depende da posição do estado tripleto  $T_1$  do ligante (equação descrita no item 1.3.1), mas apenas do tempo de vida de decaimento de estados excitados e das taxas radiativas ( $A_{rad}$ ) e não radiativa ( $A_{nrad}$ ). Assim, o comportamento mostrado na Tabela 8, reflete os acoplamentos vibrônicos, através das taxas não radiativas ( $A_{nrad}$ ), com os ligantes, influenciando este resultado. Os complexos apresentaram os valores de taxas não radiativa ( $A_{nrad}$ ) em torno de 11 vezes e 2,5 vezes maiores que as taxas radiativas ( $A_{rad}$ ) para os complexos **Eu1A** e **Eu1B**, respectivamente. Estes valores justificam o fato da eficiência quântica ( $\eta$ ) do nível emissor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos complexos apresentarem valores tão diferentes (em torno de 8 % para o complexo **Eu1A** e 28 % para o complexo **Eu1B**). A diferença desses resultados deve-se aos diferentes valores de tempo de vida, taxas radiativas ( $A_{rad}$ ) e taxas não radiativas ( $A_{nrad}$ ), estes resultados levam a concluir que o complexo **Eu1B** apresenta maior rigidez estrutural.

#### 4.3.2. Complexos de térbio

Os espectros de emissão dos complexos de **Tb1A** (Figura 40) e **Tb1B** (Figura 41) foram registrados no intervalo de 400 a 800 nm, a 298 K, com excitação na banda do ligante em 327 nm para o complexo **Tb1A** e 335 nm para complexo **Tb1B**.

A transição mais intensa normalmente é a  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , em torno de 540 nm, responsável pela luminescência verde. Tal transição é hipersensível ao ambiente químico do íon  $Tb^{3+}$ , ou seja, a sua intensidade varia de acordo com a simetria pontual do íon  $Tb^{3+}$ . Os complexos de térbio em geral apresentam os espectros de emissão com menor resolução comparando-se aos de európio, por isso as contribuições vibrônicas não foram observadas<sup>46</sup>.

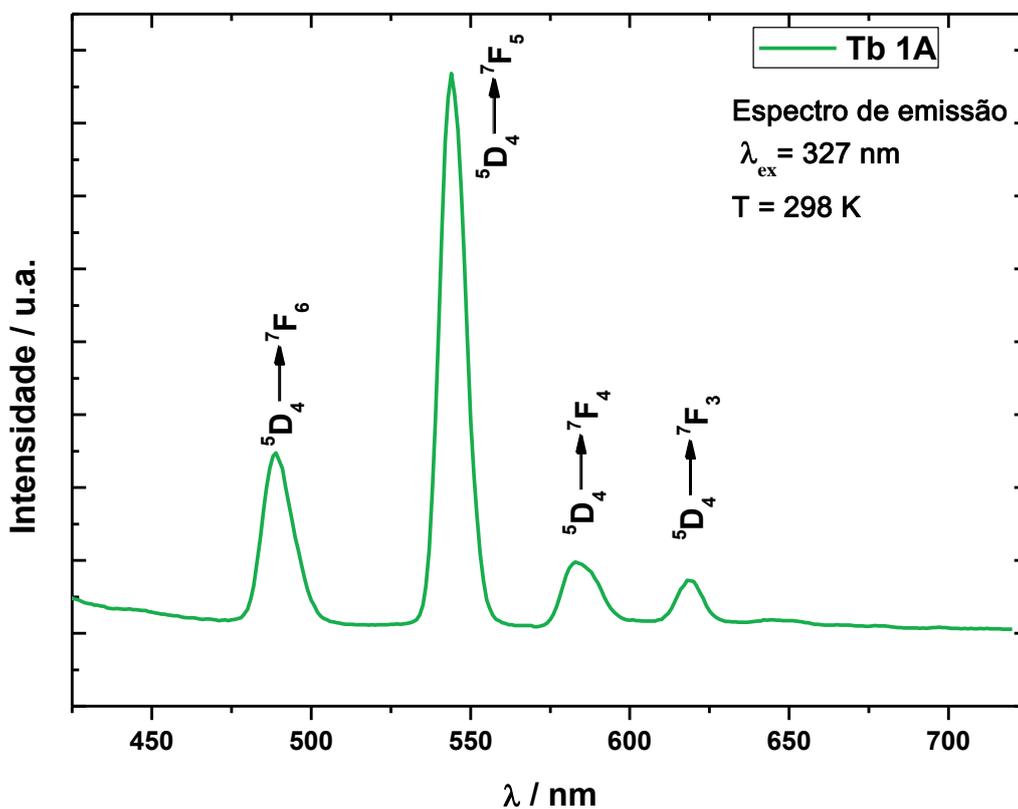


Figura 40: Espectro de emissão para o complexo Tb1A, à 298 K,  $\lambda_{exc} = 327$  nm.

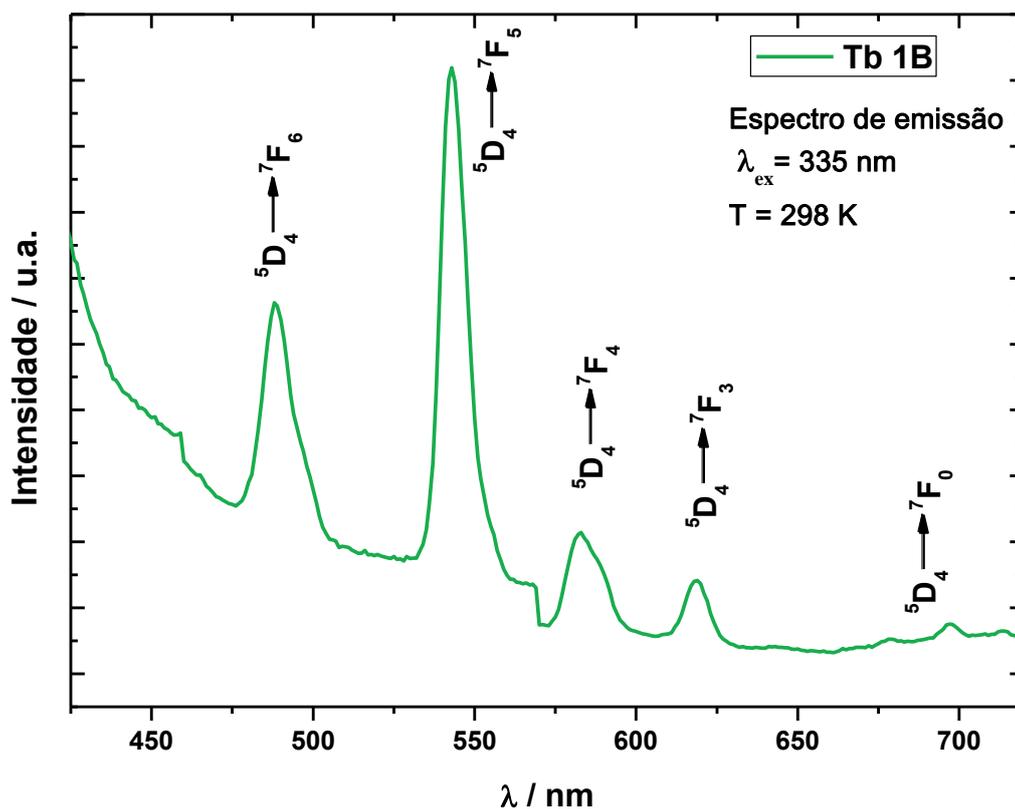


Figura 41: Espectro de emissão para o complexo **Tb1B**, 298 K,  $\lambda_{exc} = 335$  nm.

Os processos de sensibilização para os complexos de  $Tb^{3+}$  pela irradiação ultravioleta são semelhantes àqueles dos complexos de európio. Para que o efeito antena seja observado é necessário que a energia do nível  $T_1$  do ligante seja maior que o primeiro nível de emissor  $^5D_4$  ( $\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$ ) do íon térbio. Latva *et al*<sup>113</sup> sugerem que a transferência intramolecular de energia de um ligante para o íon  $Tb^{3+}$  é mais favorecida quando a diferença de energia entre o estado T do ligante e o primeiro estado emissor  $^5D_4$  do  $Tb^{3+}$  for maior que  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Caso contrário, pode existir um aumento no fenômeno de retro-transferência de energia,  $^5D_4 \rightarrow T$ , (processo não radiativo) e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição da eficiência da luminescência.

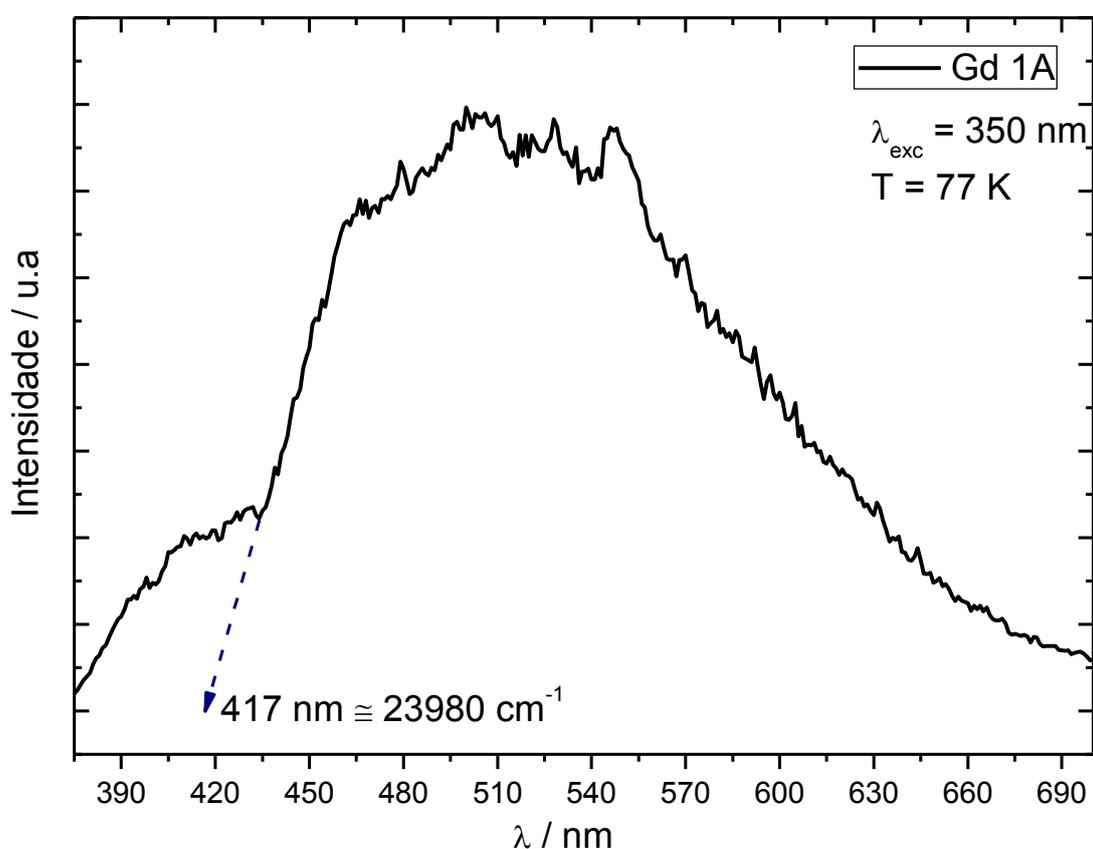
A Figura 40, apresenta um espectro de emissão basicamente sem nenhuma inclinação, ou seja, o ligante **1A** satisfaz melhor as condições citadas anteriormente do que o ligante **1B**, executando satisfatoriamente a transferência de energia (efeito antena). O espectro de emissão do complexo **Tb1B** (Figura 41) apresenta uma inclinação entre 425 nm ~ 650 nm referente a uma sobreposição dos picos de emissão do íon  $Tb^{3+}$  com a banda do ligante, sugerindo que este ligante não transfere energia adequadamente para o metal a temperatura ambiente.

O tempo de vida ( $\tau$ ) dos complexos **Tb1A** (0,4872 ms) e **Tb1B** (0,6559 ms), foram realizados excitando-os em seus comprimentos de onda de máxima de absorção (335 nm para o **Tb1A** e 268 nm para o **Tb1B**), as suas emissões foram monitoradas no comprimento de onda

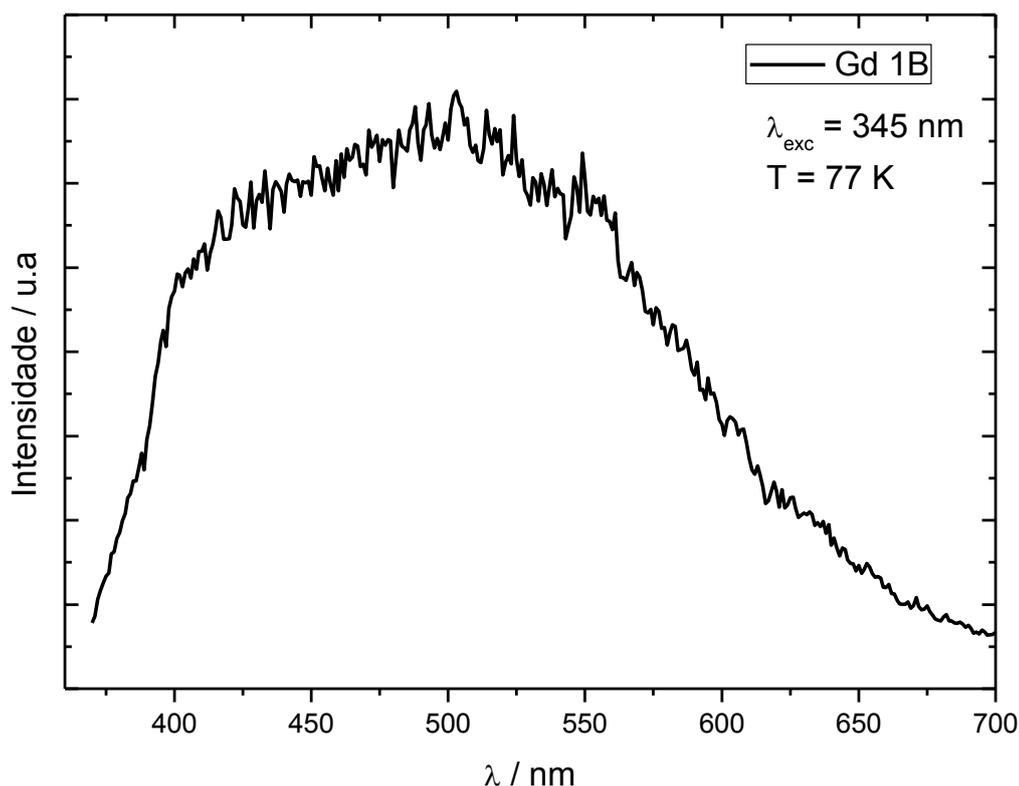
de máxima emissão (543 nm para ambos os complexos), o maior valor do tempo de decaimento para o complexo **Tb1B** sugere maior rigidez estrutural para este complexo. As curvas estão apresentadas no Anexo II.

### 4.3.3. Complexos de gadolínio

A seguir estão apresentados os espectros de emissão dos complexos de gadolínio **Gd1A** (Figura 42) e **Gd1B** (Figura 43) obtidos a 77 K e para o ligante **1A** foi possível determinar a energia correspondente ao seu estado tripleto  $T_1$  em  $23980 \text{ cm}^{-1}$ . Para o ligante **1B** com os dados obtidos não foi possível determinar a energia do tripleto devido a menor resolução da banda de emissão para este complexo. Os espectros de absorção estão apresentados no Anexo II.



**Figura 42:** Espectro de emissão do complexo **Gd1A** representa a fosforescência do ligante,  $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$  a 77 K.



**Figura 43:** Espectro de emissão do complexo **Gd1B** representa a fosforescência do ligante.  $\lambda_{\text{exc}} = 345 \text{ nm}$  a 77K.

#### 4.4. Considerações Finais

Os maiores valores de taxas de decaimento ( $\tau$ ), **Eu1B** (0,685 ms), **Tb1B** (0,656 ms) e **Gd1B** (1,670 ms) quando comparados com os complexos do ligante **1A**, **Eu1A** (0,685 ms), **Tb1A** (0,487 ms) e **Gd1A** (1,501 ms), indicam o que ligante **1B** confere aos complexos com lantanídeos maior rigidez estrutural, o que condiz com estrutura para este ligante que apresenta quatro heteroátomos com possibilidade de coordenação. Estudos de difração de raios-X dos complexos seriam necessários para melhor interpretação estrutural dos complexos obtidos.

O ligante **1A** tem a energia do tripleto  $3580 \text{ cm}^{-1}$  maior que o nível  $^5D_4$  do íon térbio, indicando que o efeito antena é favorecido segundo Latva *et al*<sup>13</sup>, de fato o espectro de emissão para o complexo **Tb1A** não apresentou sobreposição da banda do ligante como o complexo **Tb1B**, infere-se que, entre os complexos de térbio obtidos no presente trabalho, o **Tb1A** é o que apresenta maior eficiência luminescente.

### 5.1. Conclusões

- As 1,3-dicetonas mono-3-acetiltiofênica-monocarboaromáticas, com unidades tiofênicas e naftalênicas que foram propostas neste trabalho **IA** e **IB** não foram obtidas pela reação de condensação de Claisen cruzada, mesmo com investigação de diversas condições reacionais e uso de diversas bases diferentes, variando-se os reagentes de partida usados (tiofeno-cetona com naftil-éster e naftil-cetona com tiofeno-éster, uso de derivados 1- e 2-naftílicos, e até tentativa de usarem-se os cloretos de acila tiofênico e naftalênico correspondentes).
- Os derivados de 1,3-dicarbonil mono- e di-amídicos aromáticos propostos no trabalho: 1,3-monocarbonil-monoamida (acetoacetanilida e acetoaceta-1-naftilamida, **1A** e **2A**) e 1,3-diamidas (N,N'-difenil malonamida e N, N'-di-1-naftilmalonamida, **1B** e **2B**) foram preparados, caracterizados espectroscópicamente e físico-quimicamente e tiveram seus dados comparados com os dados da literatura.
- Seis complexos inéditos de európio, térbio e gadolínio com os ligantes **1A** e **1B** foram sintetizados e caracterizados por técnicas espectrométricas e físico-químicas usuais, destacando-se entre elas o estudo das propriedades luminescentes (**Eu1A**, **Tb1A**, **Gd1A**, **Eu1B**, **Tb1B** e **Gd1B**).
- Os resultados obtidos das investigações das propriedades luminescentes e da estabilidade térmica com os ligantes **1A** e **1B** e com os complexos de Ln correspondentes, demonstraram que os derivados 1,3-monocarbonil-monoamida e as 1,3-diamidas aromáticas são potenciais ligantes para complexos de Ln e que estes produtos são promissores para o desenvolvimento de novos materiais com aplicabilidade em dispositivos fotoeletrônicos, além do mais, cabe-se ressaltar:
  - O complexo **Eu1A** apresenta maior caráter cristalino.
  - O complexo **Tb1A** apresentou maior eficiência de emissão, não apresentou sobreposição de banda do ligante e a energia do tripleto está de acordo com o esperado para que transferência de energia para o metal seja mais eficiente.
  - Os complexos do ligante **1B** apresentaram as maiores taxas de decaimento da emissão, atribuída à maior rigidez estrutural do ligante.

### 5.2. Perspectivas

- Investigação mais aprofundada da baixa reatividade das reações de condensação de Claisen com derivados tiofênicos 3-carbonil/carboxílicos;
- Preparação, caracterização e investigação das propriedades físico-químicas e fotofísicas dos complexos de Eu, Tb e Gd com os ligantes **2A** e **2B**.

- Preparação caracterização e investigação das propriedades de novos ligantes do tipo 1,3-monocarbonil-monoamida e as 1,3-diamidas para complexação com lantanídeos.
- Obtenção de mono-cristais para realizar experimentos de difração de raios-X, com objetivo de obterem-se maiores detalhes da geometria e ligações químicas quando há átomos de nitrogênio vizinhos às carbonilas nas 1,3-dicetonas.
- Investigação da possibilidade da obtenção dos complexos neutros com 1,3-monocarbonil-monoamida e as 1,3-diamidas desprotonadas e, estudo das suas propriedades e estabilidades relativas com os complexos catiônicos.

## 6. Referências bibliográficas

---

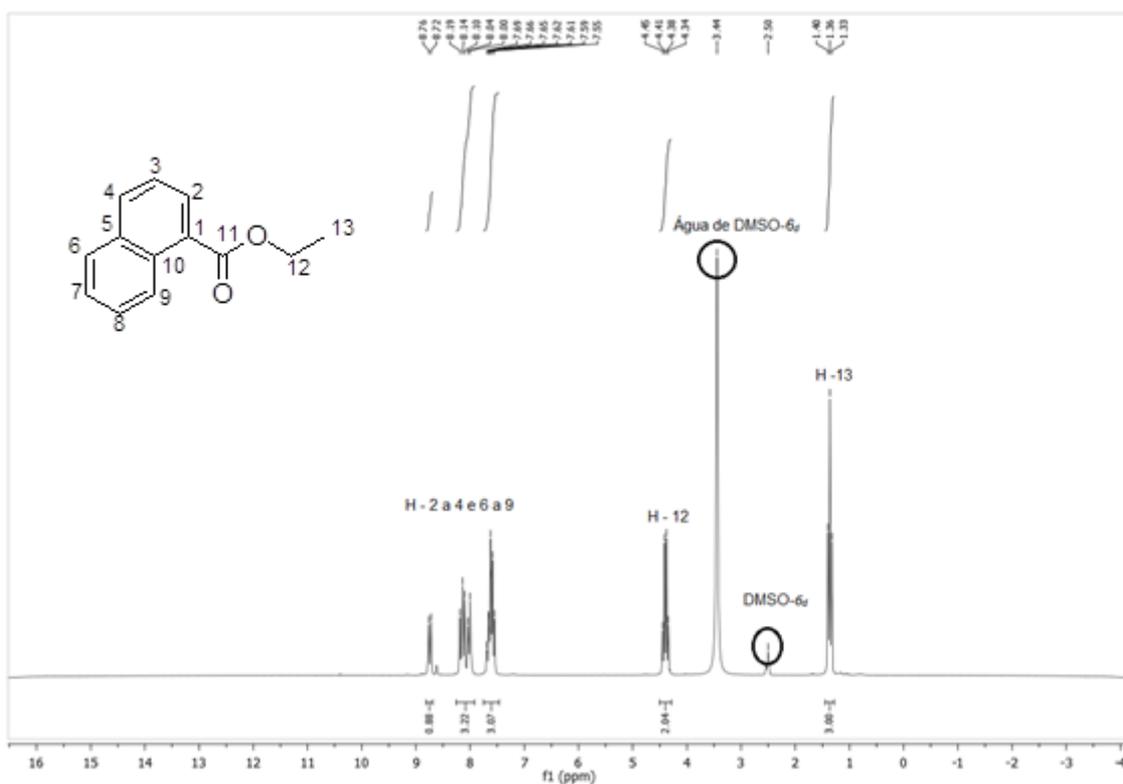
1. Weeks, M. E. *J. Chem. Educ* **1932**, 9 (10), 1751.
2. Pyykkö, P.; Orama, O. *Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, Springer: **1996**; 1-12.
3. Moeller, T., *The Chemistry of the Lanthanides: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*. Elsevier: 2013; Vol. 26. Retrieved 10 March **2015**.
4. Eliseeva, S. V.; Bunzli, J.-C. G. Y. *New Journal of Chemistry* **2011**, (6), 1165.
5. Eliseeva, S. V.; Bunzli, J. C. G. Y. *Chemical Society Reviews* **2010**, (1), 189.
6. Urbain, G. Budischovsky, E. *Comptes Rendus* **1897**, 124, 618.
7. Urbain, G. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L'Academie des Sciences* **1906**, 142, 205.
8. Abrão, A., Química e Tecnologia das Terras-Raras. Mineral, C.-C. d. T., Ed. Rio de Janeiro - Brasil, **1994**.
9. Martins, T. S.; Isolani, P. C. *Química Nova*, **2005**, 111-117.
10. Rocio, M. A. R.; Silva, M. M. d.; Carvalho, P. S. L. d.; Cardoso, J. G. d. R., Terras-raras: situação atual e perspectivas. *BNDS, B. N. d. D.* Ed. Rio de Janeiro RJ, **2012**.
11. Kido, J.; Okamoto, Y. *Chemical Reviews* **2002**, 102 (6), 2357-2368.
12. Kano, T.; Shionoya, S.; Yen, W., Phosphor handbook. by S. Shionoya and WM Yen, *CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA* **1999**, 177-200.
13. Geusic, J.; Marcos, H.; Van Uitert, L. *Applied Physics Letters* **1964**, 4 (10), 182-184.
14. Soini, E.; Hemmilä, I. *Clinical chemistry* **1979**, 25 (3), 353-361.
15. Hemmilä, I.; Stahlberg, T.; Mottram, P., Bioanalytical Applications of Labelling Technologies, edited by P. Mottram: **1995**.
16. Caro, P., *Rare earths*. Editorial Complutense: Madrid, **1998**.
17. Hovinen, J.; Guy, P. M. *Bioconjugate chemistry* **2008**, 20 (3), 404-421.
18. Connally, R. E.; Piper, J. A. *Annals of the New York Academy of Sciences* **2008**, 1130 (1), 106-116.
19. Bünzli, J.-C. G. *Chemistry letters* **2008**, 38 (2), 104-109.
20. Hess, B. A.; Kedzioriski, A.; Smentek, L.; Bornhop, D. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112 (11), 2397-2407.
21. de Bettencourt-Dias, A. *Dalton Transactions* **2007**, (22), 2229-2241.
22. Kalyani, N. T.; Dhoble, S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16 (5), 2696-2723.
23. Khreis, O.; Curry, R.; Somerton, M.; Gillin, W. *Journal of Applied Physics* **2000**, 88 (2), 777-780.
24. He, P.; Wang, H.; Liu, S.; Hu, W.; Shi, J.; Wang, G.; Gong, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, 156 (2), 46-49.
25. Kido, J.; Ikeda, W.; Kimura, M.; Nagai, K. *Japanese journal of applied physics* **1996**, 35 (3B), L394.
26. Zhao, D.; Li, W.; Hong, Z.; Liu, X.; Liang, C.; Zhao, D. *Journal of luminescence* **1999**, 82 (2), 105-109.
27. Pyo, S. W.; Lee, S. P.; Lee, H. S.; Kwon, O. K.; Hoe, H. S.; Lee, S. H.; Ha, Y.-k.; Kim, Y. K.; Kim, J. S. *Thin Solid Films* **2000**, 363 (1), 232-235.
28. Sager, W. F.; Filipescu, N.; Serafin, F. A. *The Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69 (4), 1092-1100.
29. Filipescu, N.; Sager, W. F.; Serafin, F. A.. *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68 (11), 3324-3346.
30. Binnemans, K. *Chemical Reviews* **2009**, 109 (9), 4283-4374.

31. Zabicky, J., *The chemistry of metal enolates*. John Wiley & Sons: New Jersey, **2009**.
32. Wang, Z.; Zhu, J.; Liu, Z.; Wu, P.; Wang, H.; Zhang, Z.; Wei, B. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**.
33. Orwat, B.; Witkowska, E.; Kownacki, I.; Oh, M.-j.; Hoffmann, M.; Kubicki, M.; Grzelak, I.; Marciniak, B.; Glowacki, I.; Luszczynska, B.; Wiosna-Salyga, G.; Ulanski, J.; Ledwon, P.; Lapkowski, M. *Dalton Transactions* **2017**.
34. Chitnis, D.; Thejokalyani, N.; Dhoble, S. J. *Journal of Luminescence* **2017**, 185, 61-71.
35. Chitnis, D.; Kalyani, N. T.; Dhoble, S. J. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* **2017**, 130, 237-244.
36. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Journal of Chemical Education* **2011**, 88 (6), 731-738.
37. Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH: New Jersey, **2001**.
38. Albani, J. R., *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy* 1<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, **2008**.
39. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3<sup>a</sup> ed ed.; Springer: New York, **2006**.
40. Berlman, I., *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*. Elsevier: **2012**.
41. Nijegorodov, N.; Luhanga, P.; Nkoma, J.; Winkoun, D. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, 64 (1), 1-5.
42. dos Santos Borges, A., Preparação, caracterização, estudo fotoluminescente e cinético dos complexos de terras raras coordenados a picratos com contra cátions imidazólicos. **2013**.
43. Divya, V.; Biju, S.; Varma, R. L.; Reddy, M. L. P. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20 (25), 5220-5227.
44. Luo, J.; Li, X.; Hou, Q.; Peng, J.; Yang, W.; Cao, Y. *Advanced Materials* **2007**, 19 (8), 1113-1117.
45. Chang, Y. L.; Lu, Z. H. *Journal of Display Technology* **2013**, 9 (6), 459-468.
46. Binnemans, K. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* **2005**, 35 (225), 107-272.
47. Lourenco, A. V. S.; Kodaira, C. A.; Ramos-Sanchez, E. M.; Felinto, M.; Goto, H.; Gidlund, M.; Malta, O. L.; Brito, H. F. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2013**, 123, 11-17.
48. Blasse, G.; Grabmaier, B. C., *Luminescent Materials*. Springer-Verlag: New York, **1994**.
49. Atkins, P. W.; Shriver, D. F., *Química Inorgânica*. Bookman: São Paulo, **2008**.
50. Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. *Journal of Chemical Physics* **1989**, 90 (7), 3443-3457.
51. De Sa, G.; Malta, O.; de Mello Donegá, C.; Simas, A.; Longo, R.; Santa-Cruz, P.; Da Silva, E. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 196 (1), 165-195.
52. Carey, F. A., *Organic Chemistry*. 4<sup>a</sup> ed.; Editora McGraw-Hill: Edição Internacional, **2000**.
53. Malta, O.; Brito, H.; Menezes, J.; e Silva, F. G.; de Mello Donegá, C.; Alves, S. *Chemical Physics Letters* **1998**, 282 (3), 233-238.
54. Yang, Y.; Gong, M.; Li, Y.; Lei, H.; Wu, S. *Journal of alloys and compounds* **1994**, 207, 112-114.
55. You, H.; Ma, D. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2008**, 41 (15), 155113.
56. Singaravadivel, S.; Babu, E.; Velayudham, M.; Lu, K.-L.; Rajagopal, S. *Polyhedron* **2013**, 60, 54-58.
57. Singaravadivel, S.; Babu, E.; Velayudham, M.; Lu, K.-L.; Rajagopal, S. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, 400, 215-221.
58. Singaravadivel, S.; Babu, E.; Velayudham, M.; Lu, K.-L.; Rajagopal, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, 738, 49-54.
59. Zhang, A.; Sun, N.; Li, L.; Yang, Y.; Zhao, X.; Jia, H.; Liu, X.; Xu, B. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, 3 (38), 9933-9941.

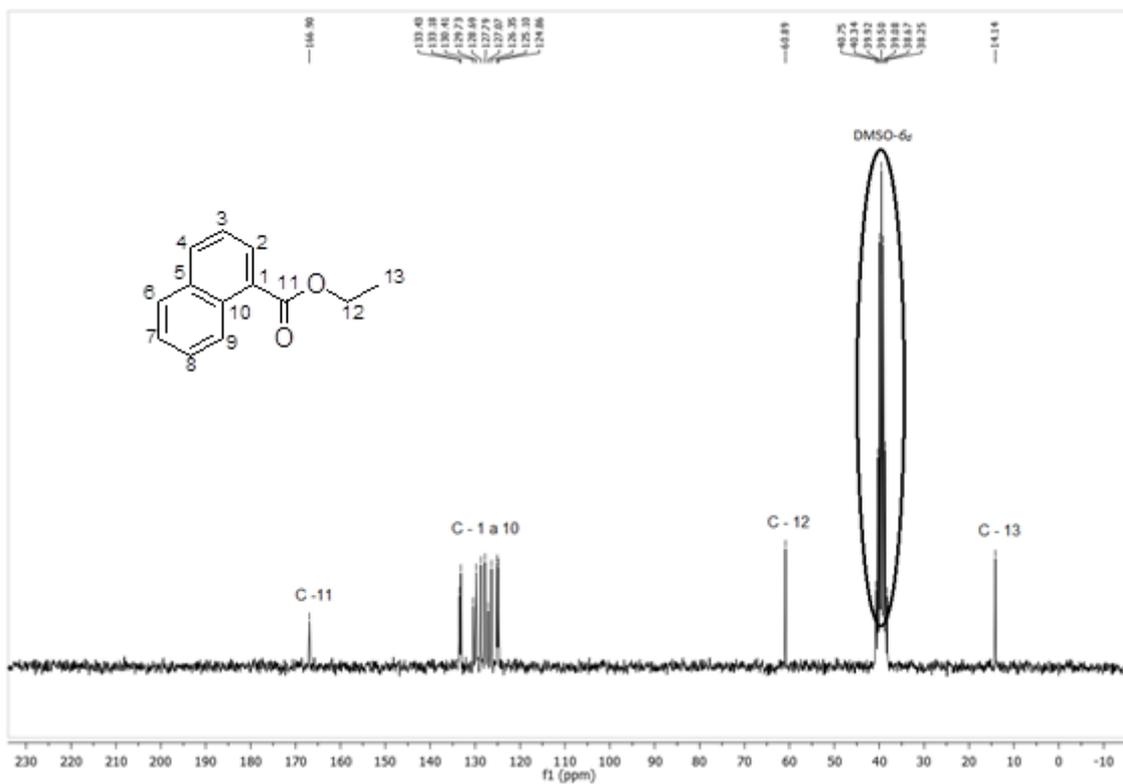
60. Rosenstreich, J. L.; Goldberg, D. E.. *Inorganic Chemistry* **1965**, 4 (6), 909-910.
61. Dal Piaz, V.; Graziano, A.; Haider, N.; Holzer, W. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2005**, 43 (3), 240-245.
62. Schranck, J.; Tlili, A.; Alsabeh, P. G.; Neumann, H.; Stradiotto, M.; Beller, M. *Chemistry-A European Journal* **2013**, 19 (38), 12624-12628.
63. Corrêa, L. A., Síntese e estudo fotoquímico de complexos tiofenil- $\beta$ -acetatos com terras-raras. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte, **2015**.
64. Volkova, K. A.; Volkov, A. N.; Albanov, A. I.; Nakhmanovich, A. S.; Lopyrev, V. A. *Russian Journal of General Chemistry* **2003**, 73 (10), 1623-1626.
65. Wang, N.-Y.; Zuo, W.-Q.; Xu, Y.; Gao, C.; Zeng, X.-X.; Zhang, L.-D.; You, X.-Y.; Peng, C.-T.; Shen, Y.; Yang, S.-Y.; Wei, Y.-Q.; Yu, L.-T. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2014**, 24 (6), 1581-1588.
66. Costa, P.; Pilli, R.; Pinheiro, S.; Vasconcellos, M., Substâncias Carboniladas e Derivados, **2003**. Bookman, Porto Alegre.
67. Mistry, S.; Guha, P., *J. Indinti Chctta. Soc* **1930**, 7, 793-797.
68. Warren, W. H.; Briggs, R. A., *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1931**; 26-30.
69. Gomez, N., *Rev. acad. cienc Madrid.*: **1934**; 563-616.
70. Arsovski, V. M.; Božić, B. Đ.; Mirković, J. M.; Vitnik, V. D.; Vitnik, Ž. J.; Petrović, S. D.; Ušćumlić, G. S.; Mijin, D. Ž. *Journal of molecular modeling* **2015**, 21 (9), 239-239.
71. Wu, S.; Lu, Z. A synthesis process of N,N'-diphenyl malonamide, a medicine intermediat e. **2017**.
72. Wolf, L.; Wetzels, K., *Chemische Berichte* **1957**; 1007-1023.
73. Dudek, E. P.; Barber, M. *Inorganic Chemistry* **1966**, 5 (3), 375-378.
74. Dutta, R. L.; Syamal, A.; Ghosh, S., *Journal of the Indian Chemical Society*: **1966**; 43(7), 526-527.
75. Dutta, R. L.; Bhattacharyya, K. K., *Journal of the Indian Chemical Society*: **1968**; 45(12), 1091-1094.
76. Syamal, A.; Dutta, R. L. *Indian Journal of Chemistry*: **1968**; 6(9), 520-522.
77. Sen, D. N.; Umapathy, P. *Indian Journal of Chemistry*: **1966**; 4(10), 454-455.
78. Sen, D. N.; Umapathy, P. *Indian Journal of Chemistry*: **1966**; 4(10), 455-456.
79. Dudek, E. P.; Barber, M. *Inorganic Chemistry*: **1966**; 5(3), 375-378.
80. Sen, D. N.; Thankarajan, N., *Indian Journal of Chemistry*: **1967**; 5(5), 210-211.
81. Holtzclaw, H. F.; Collman, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79 (13), 3318-3322.
82. Sen, D. N.; Thankarajan, N., *Indian Journal of Chemistry*: **1968**; 6(5), 278-279.
83. Sarkar, A. K., 11(6), 272-4, *Indian Journal of Technology*: **1973**; 11(6), 272-274.
84. Kannan, S.; Ferguson, G. *Inorganic chemistry* **1997**, 36 (8), 1724-1725.
85. Kannan, S.; Usman, A.; Fun, H. *Polyhedron* **2002**, 21 (23), 2403-2407.
86. Budhkar, A. P.; Umapathy, P.; Sen, D. N., *Indian Journal of Chemistry*: **1971**; 9(4), 376-378.
87. Dutta, J.; Basu, S. *Radiochimica Acta* **1994**, 65 (3), 203-206.
88. Tai, X.-S.; Tan, M.-Y. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, 61 (8), 1767-1770.
89. Tai, X. S. *Advanced Materials Research, Trans Tech Publ*: **2011**; 68-71.
90. Joule, J. A., Thiophenes. In *Thiophenes*, Springer: **2015**.
91. Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O. *Journal of computational chemistry* **2014**, 35 (10), 772-775.
92. Morita, T.; Assumpção, R. M. V., Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos. 2ª Ed; São Paulo, **1986**.
93. Perrim, D. D.; Armarego, W. L. F., Purification of Laboratory Chemicals. 2ª Ed.; **1980**.

94. Luňák, S.; Havel, L.; Vyňuchal, J.; Horáková, P.; Kučerík, J.; Weiter, M.; Hrdina, R. *Dyes and Pigments* **2010**, 85 (1), 27-36.
95. Lin, H.; Liu, H.; Qian, X.; Chen, S.; Li, Y.; Li, Y. *Inorganic chemistry* **2013**, 52 (12), 6969-6974.
96. Gonec, T.; Kos, J.; Nevin, E.; Govender, R.; Pesko, M.; Tengler, J.; Kushkevych, I.; Stastna, V.; Oravec, M.; Kollar, P. *Molecules* **2014**, 19 (7), 10386-10409.
97. Wu, Y.; Sun, P.; Zhang, K.; Yang, T.; Yao, H.; Lin, A. *The Journal of organic chemistry* **2016**, 81 (5), 2166-2173.
98. Liu, H.; Yang, J.-H.; Lin, L.; Wang, D.-J.; Fan, L.; Hu, Y.-J. *Research on Chemical Intermediates* **2016**, 42 (4), 2857-2866.
99. McGehee, M. D.; Bergstedt, T.; Zhang, C.; Saab, A. P.; O'Regan, M. B.; Bazan, G. C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J. *Advanced Materials* **1999**, 11 (16), 1349-1354.
100. Ayyagari, N.; Belani, J. D. *Synlett* **2014**, 25 (16), 2350-2354.
101. Gerpe, A.; Boiani, L.; Hernández, P.; Sortino, M.; Zacchino, S.; González, M.; Cerecetto, H. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2010**, 45 (6), 2154-2164.
102. Sirisha, K.; Bikshapathi, D.; Achaiyah, G.; Reddy, V. M. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, 46 (5), 1564-1571.
103. Tai, X.-S.; Feng, Y.-M.; Zhang, H.-X. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2008**, 64 (2), 531.
104. Albert, A.; Brown, D. J.; Duesell, H. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1948**, 1284-1295.
105. Ferretti, M. D.; Neto, A. T.; Morel, A. F.; Kaufman, T. S.; Larghi, E. L. *European journal of medicinal chemistry* **2014**, 81, 253-266.
106. Pauw, E. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1936**, 55 (3), 215-226.
107. Vicentini, G.; De Bellis, V. M. *Journal of the Less Common Metals* **1983**, 94 (2), 285-295.
108. Rossollin, V.; Lokshin, V.; Samat, A.; Guglielmetti, R. *Tetrahedron* **2003**, 59 (39), 7725-7731.
109. Jukic, M.; Sterk, D.; Casar, Z. *Current Organic Synthesis* **2012**, 9 (4), 488-512.
110. De Bellis, V. M., Compostos de adição entre trifluorometanossulfonatos de Lantanídeos (III) AN, N, N', N'-Tetrametilmalonamida (TMMA), **1984**.
111. Bordwell, F. G.; Fried, H. E. *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, 56 (13), 4218-4223.
112. Olmstead, W. N.; Bordwell, F. G. *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, 45 (16), 3299-3305.
113. Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. *Journal of Luminescence* **1997**, 75 (2), 149-169.

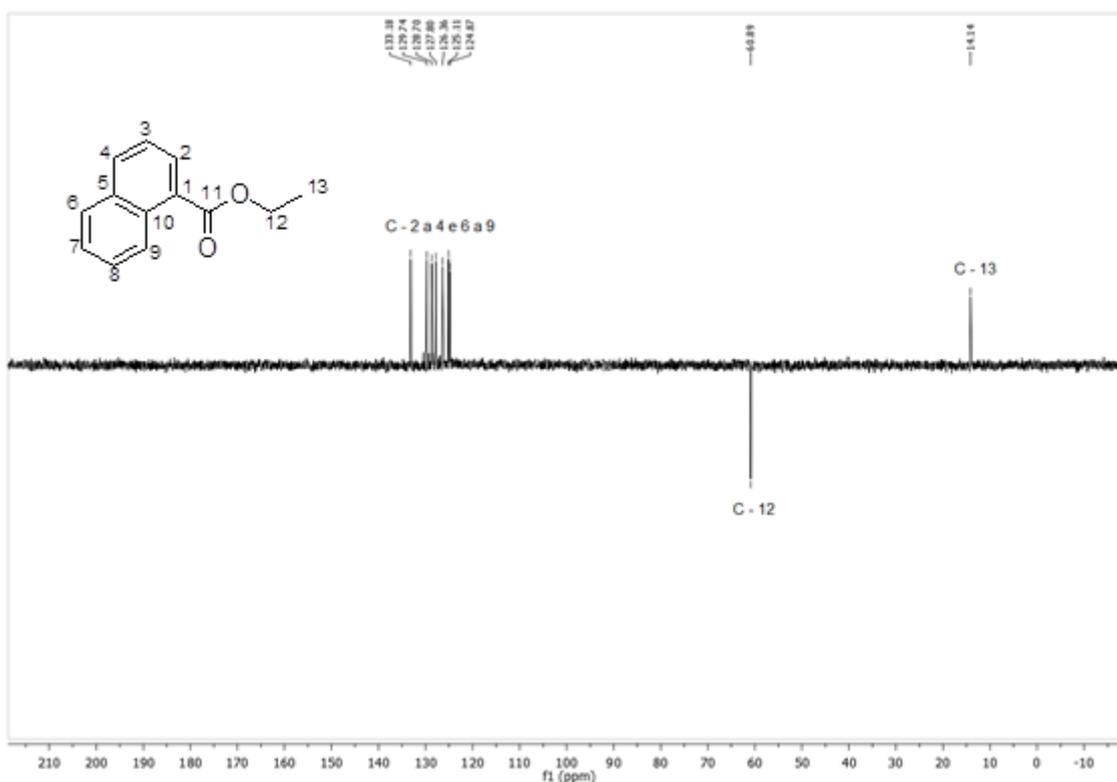
Anexo I  
(Espectros obtidos)



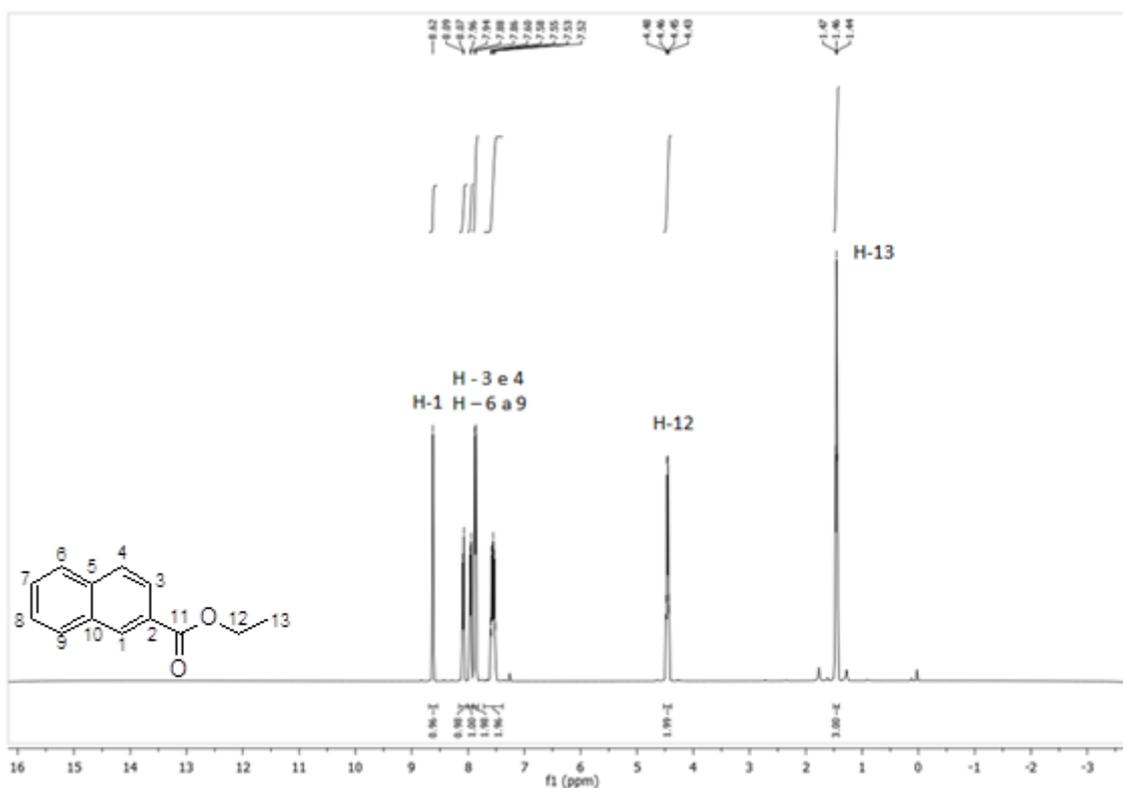
**Espectro 1:** RMN  $^1\text{H}$  (200MHz) do 1-naftoato de etila, solvente DMSO –  $d_6$ . (I.1)



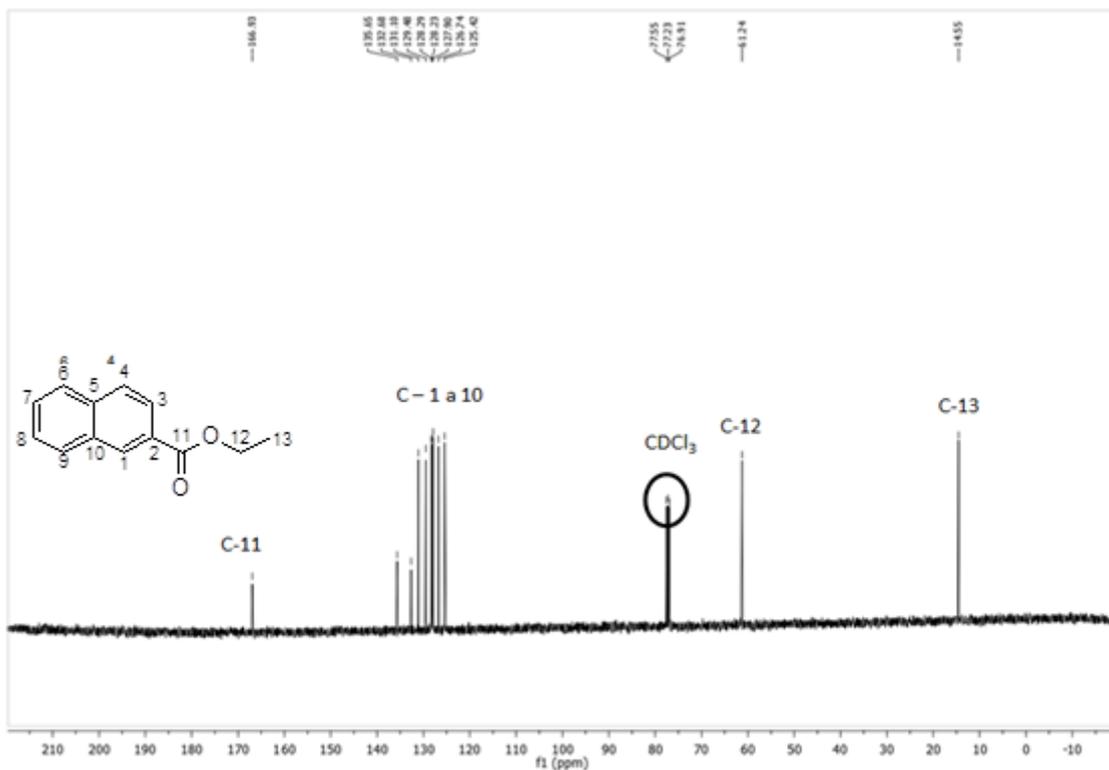
**Espectro 2:** RMN  $^{13}\text{C}$  (200MHz) do 1-naftoato de etila, solvente DMSO –  $d_6$ . (I.1)



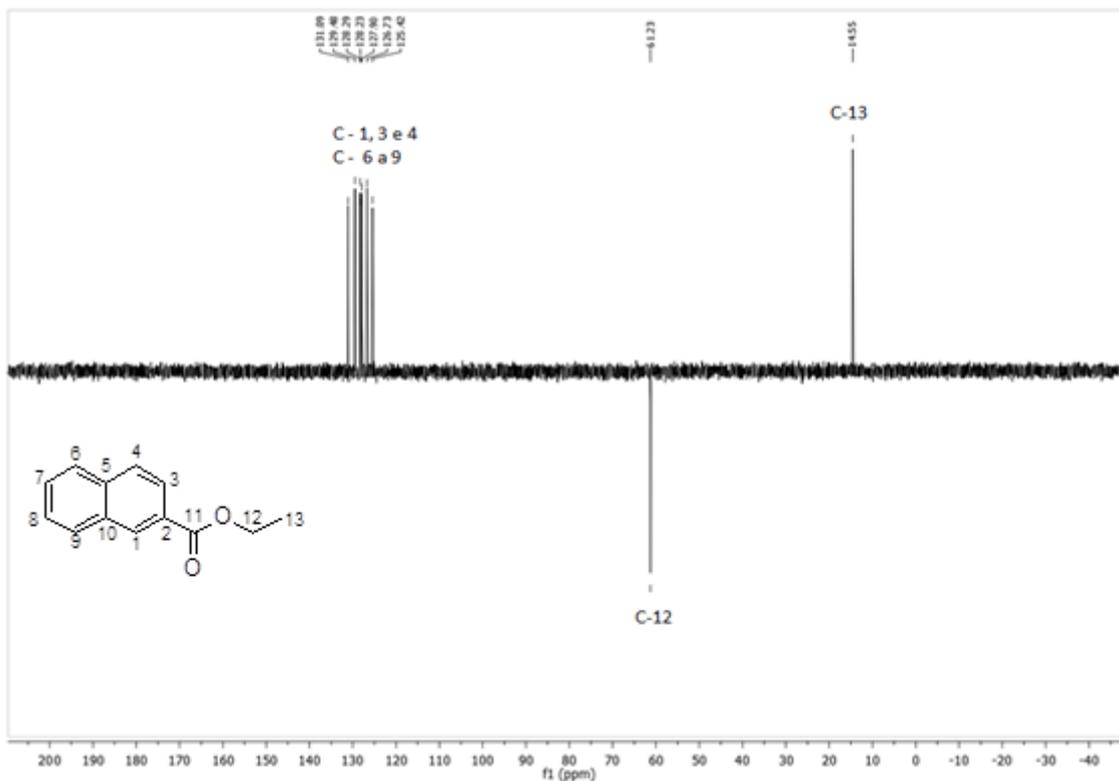
**Espectro 3:** RMN DEPT 135 (200MHz) do 1-naftoato de etila, solvente DMSO –  $d_6$ . (I.1)



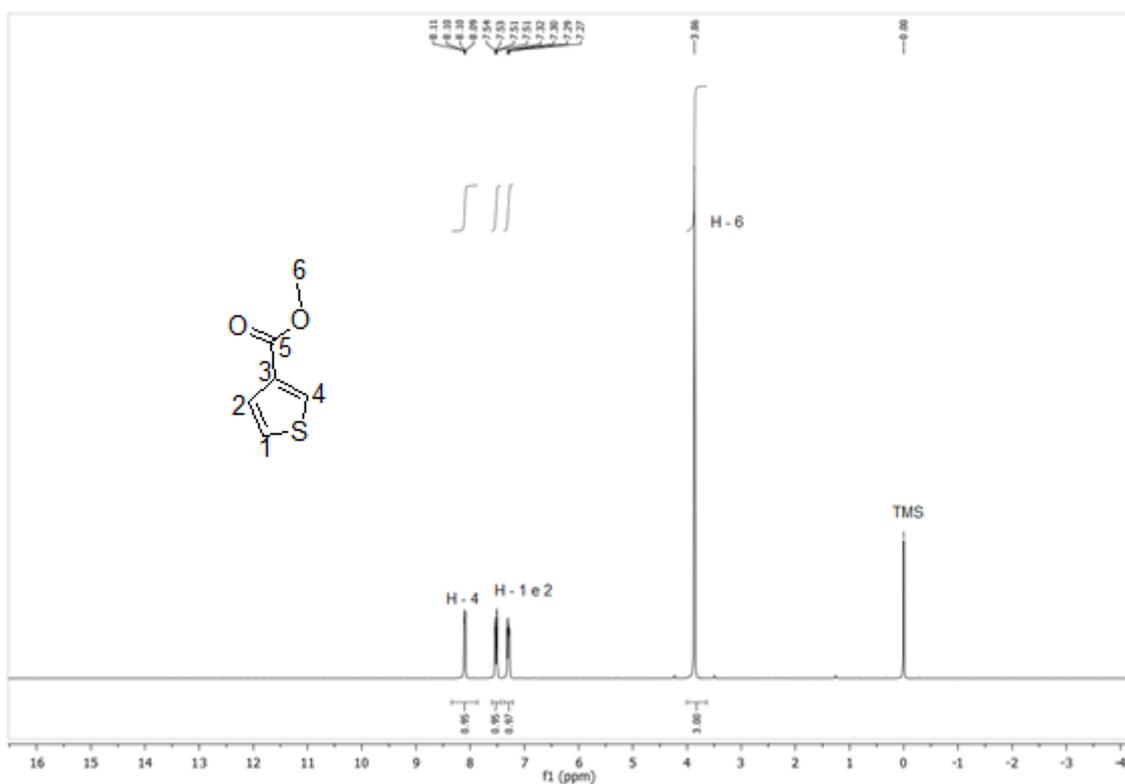
**Espectro 4:** RMN <sup>1</sup>H (200MHz) do 2-naftoato de etila, solvente DMSO –  $d_6$ . (IB.1)



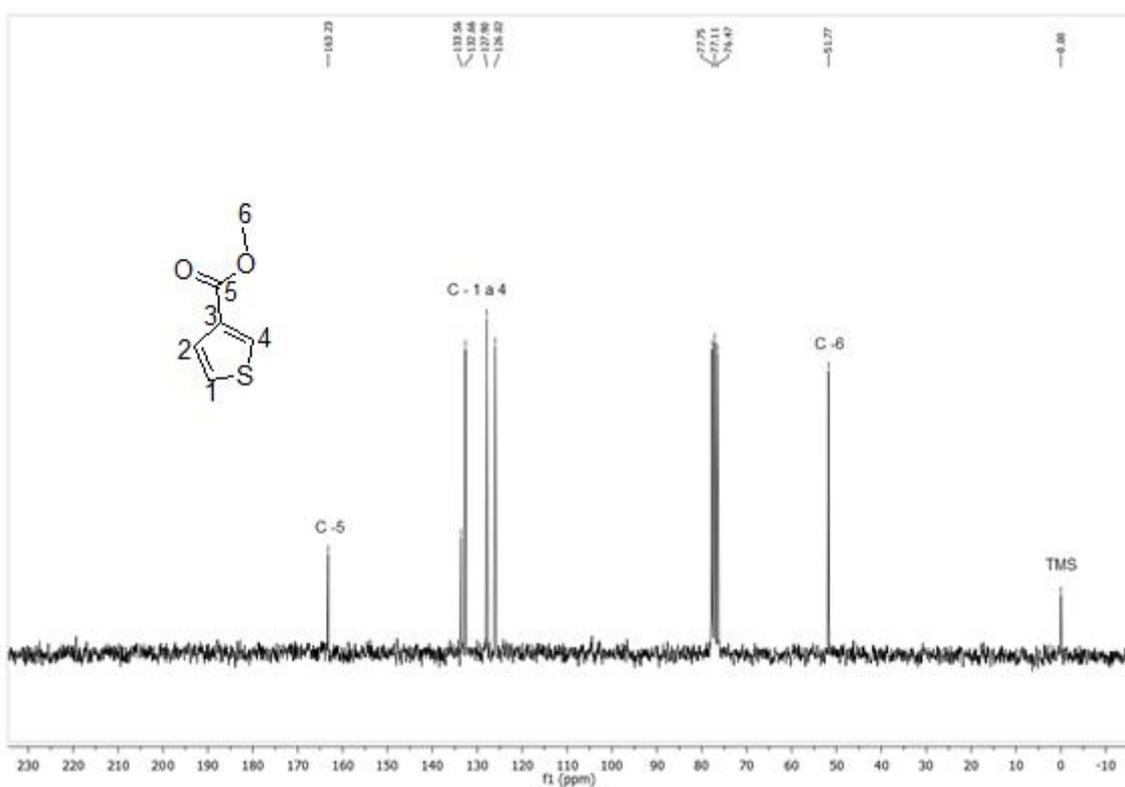
**Espectro 5:** RMN <sup>13</sup>C (200MHz) do 2-naftoato de etila, solvente DMSO – d<sub>6</sub>. (IB.1)



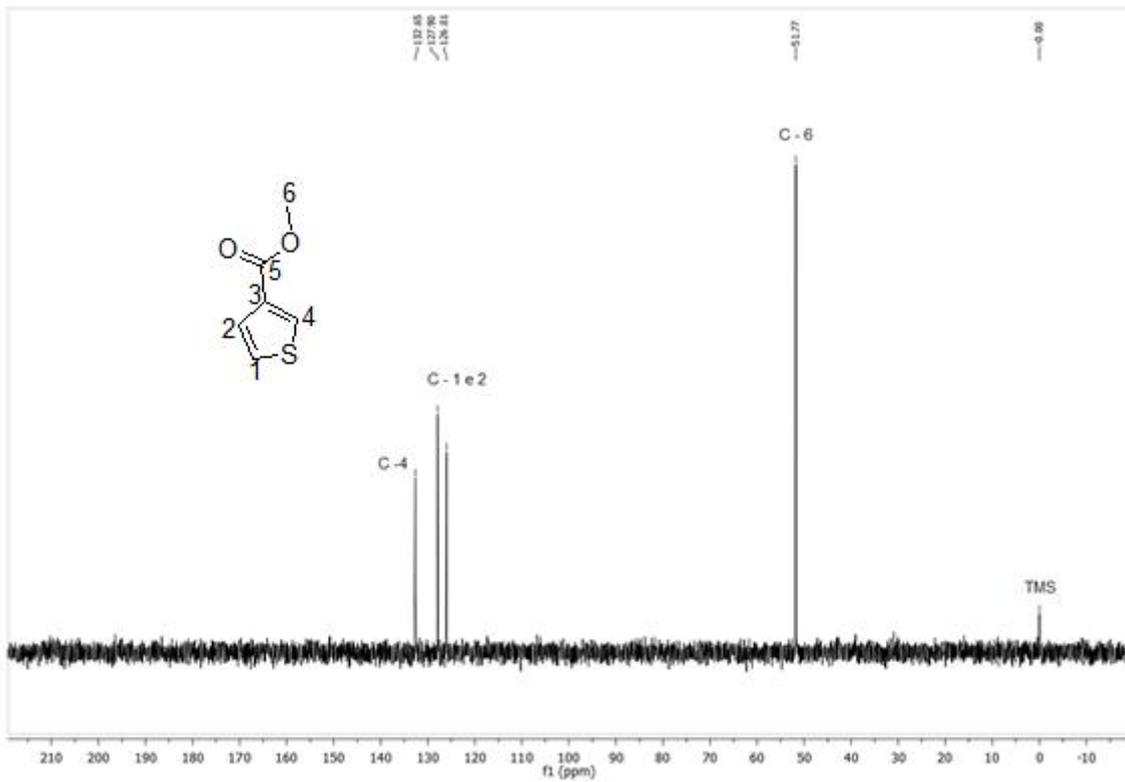
**Espectro 6:** RMN DEPT 135 (200MHz) do 2-naftoato de etila, solvente DMSO – d<sub>6</sub>. (IB.1)



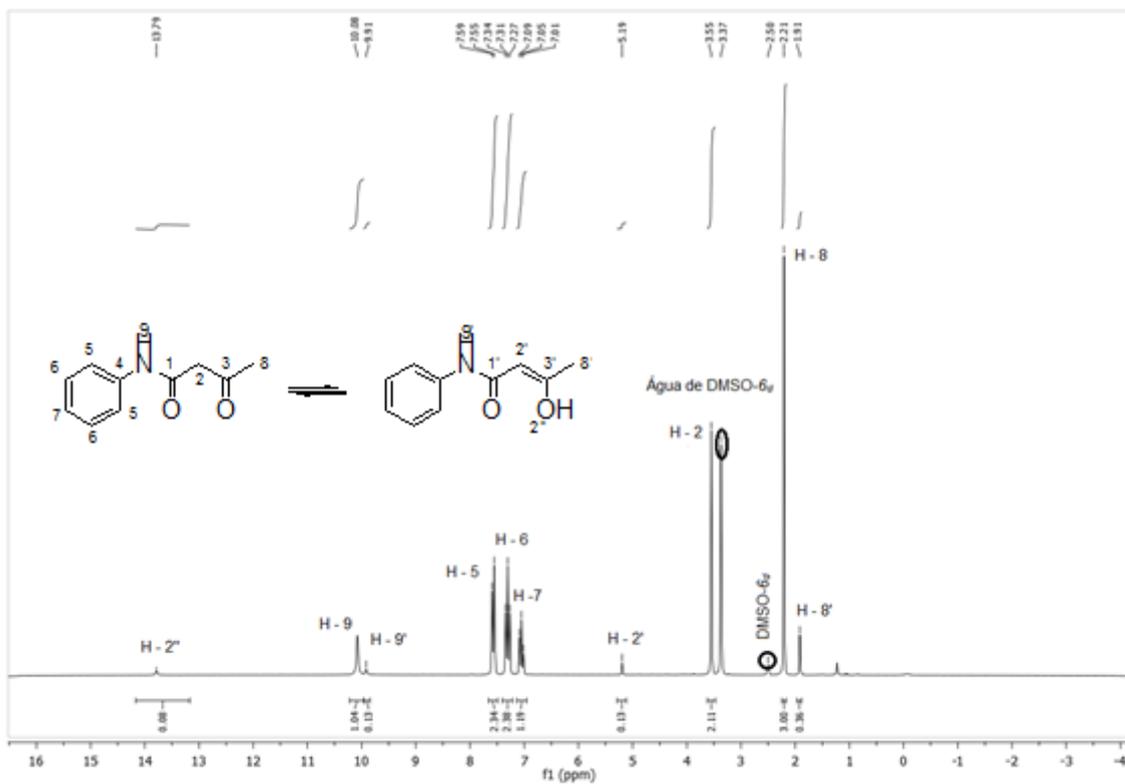
**Espectro 7:** RMN <sup>1</sup>H (200MHz) do 3-tiofenocarboxilato de metila, solvente CDCL<sub>3</sub>. (II.1)



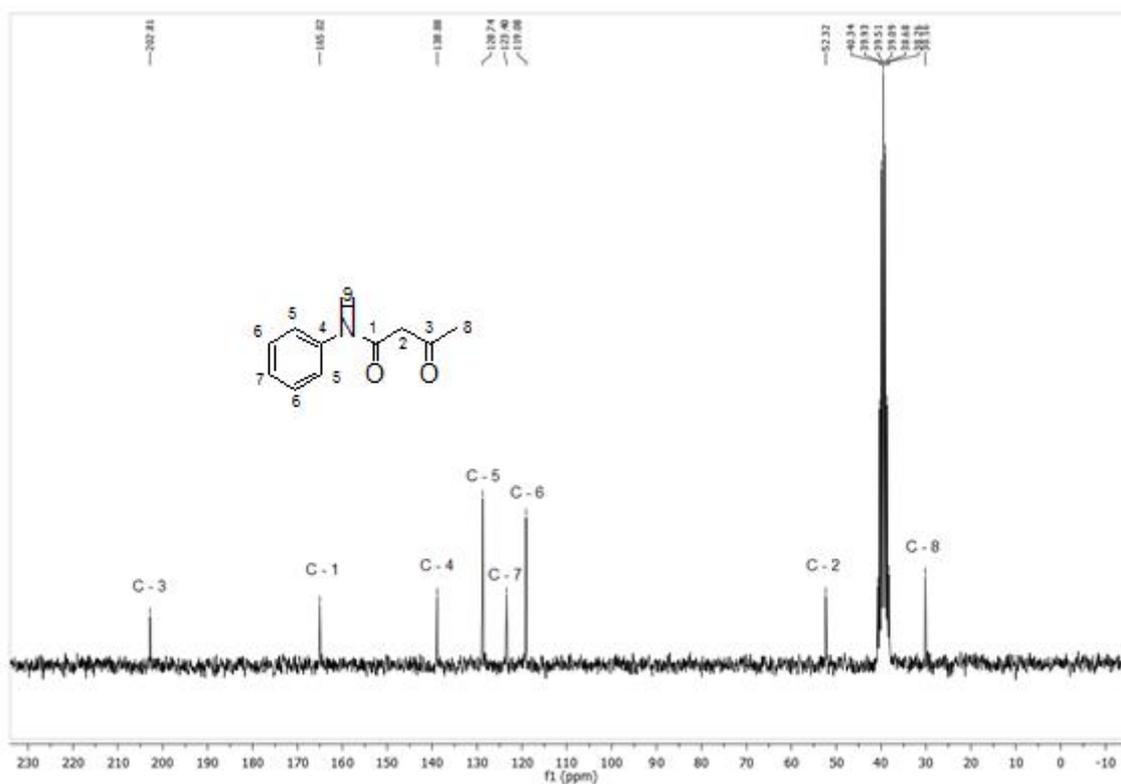
**Espectro 8:** RMN <sup>13</sup>C (200MHz) do 3-tiofenocarboxilato de metila, solvente CDCL<sub>3</sub>. (II.1)



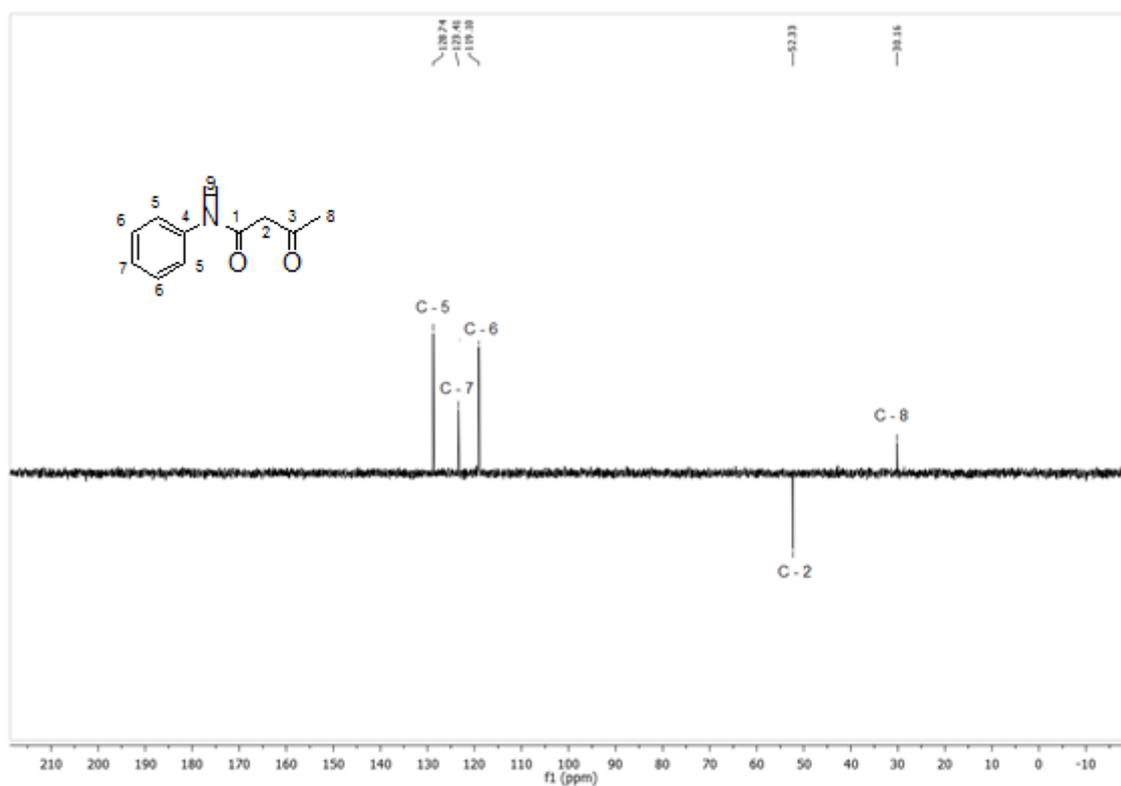
**Espectro 9:** RMN DEPT 135 (200MHz) do 3-tiofenocarboxilato de metila, solvente  $CDCl_3$ . (II.1)



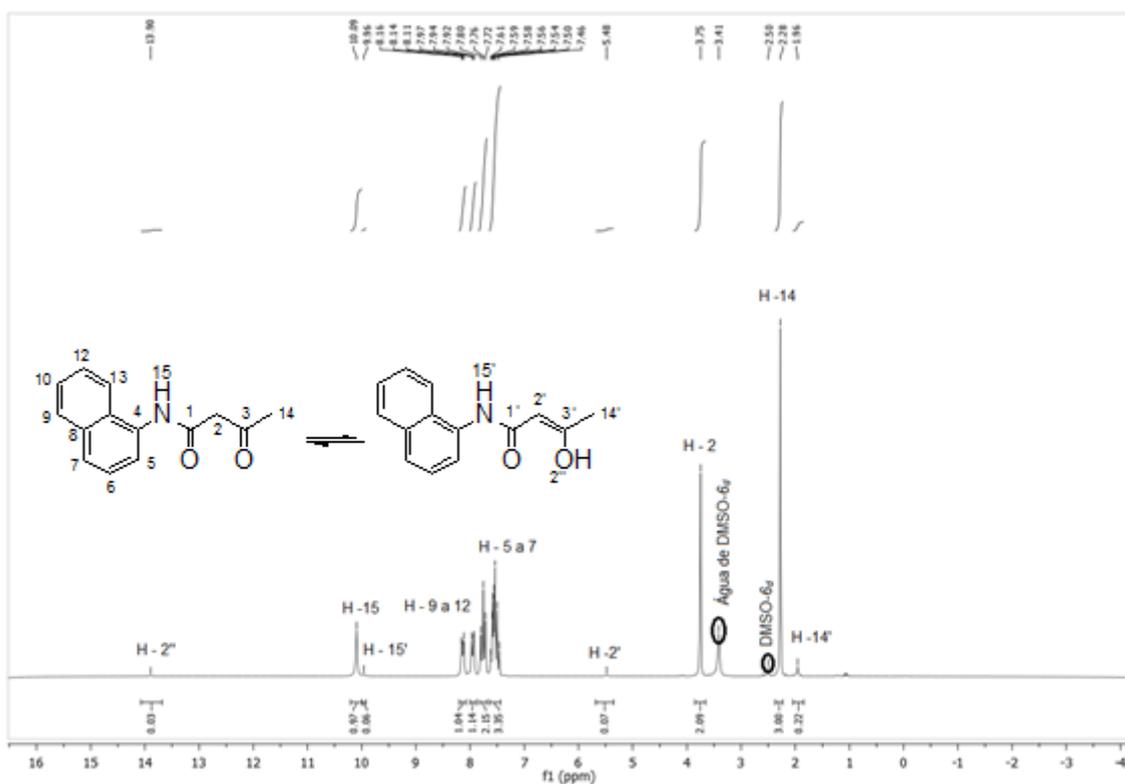
**Espectro 10:** RMN  $^1H$  (200MHz) da acetoacetanilida, solvente  $DMSO - d_6$ . (1A)

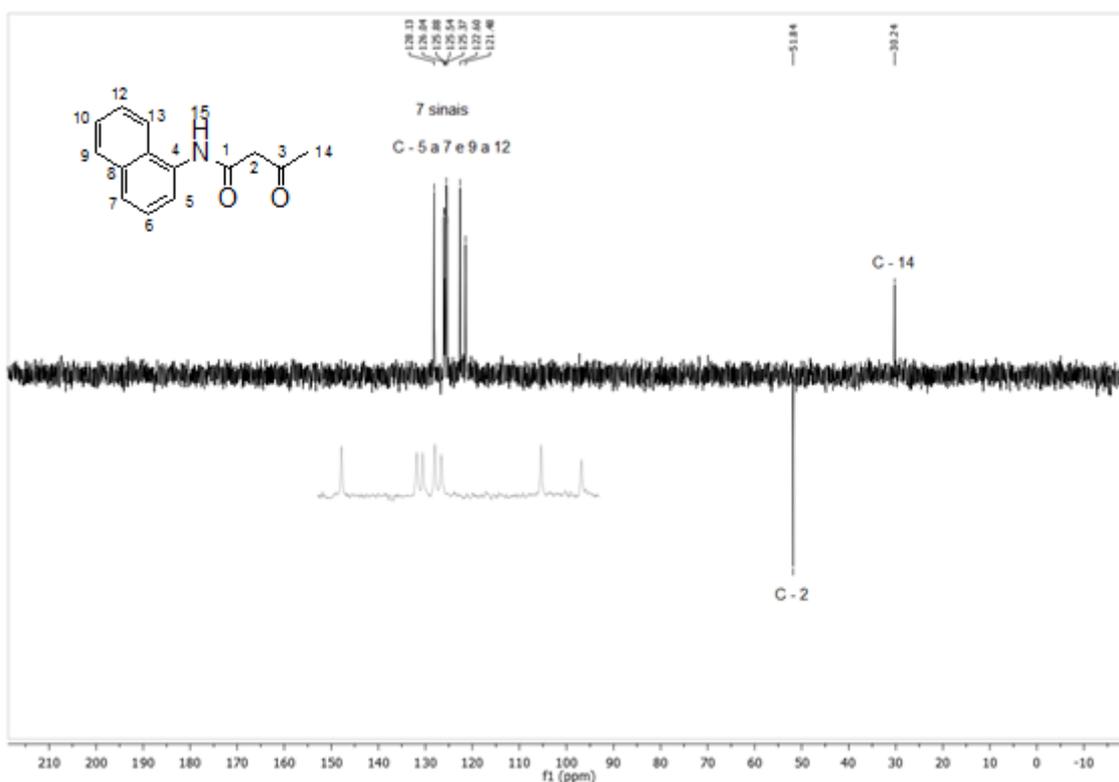


**Espectro 11:** RMN <sup>13</sup>C (200MHz) da acetacetanilida, solvente DMSO – *d*<sub>6</sub>. (1A)

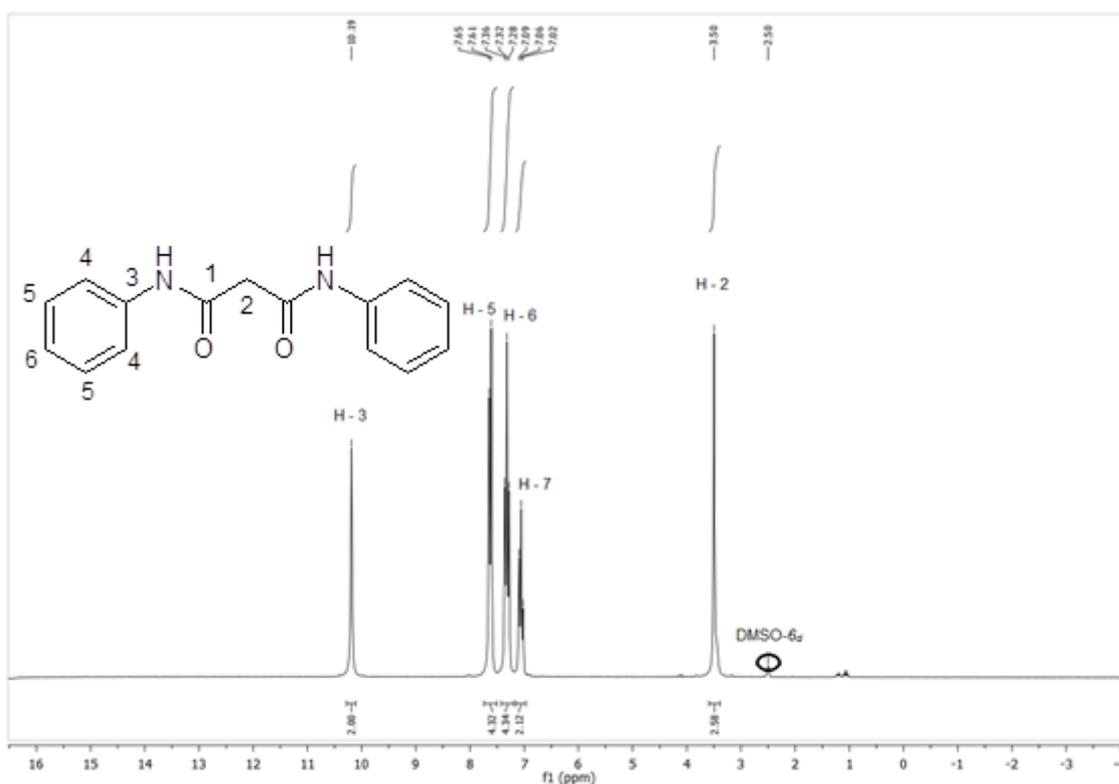


**Espectro 12:** RMN DEPT 135 (200MHz) da acetacetanilida, solvente DMSO – *d*<sub>6</sub>. (1A)

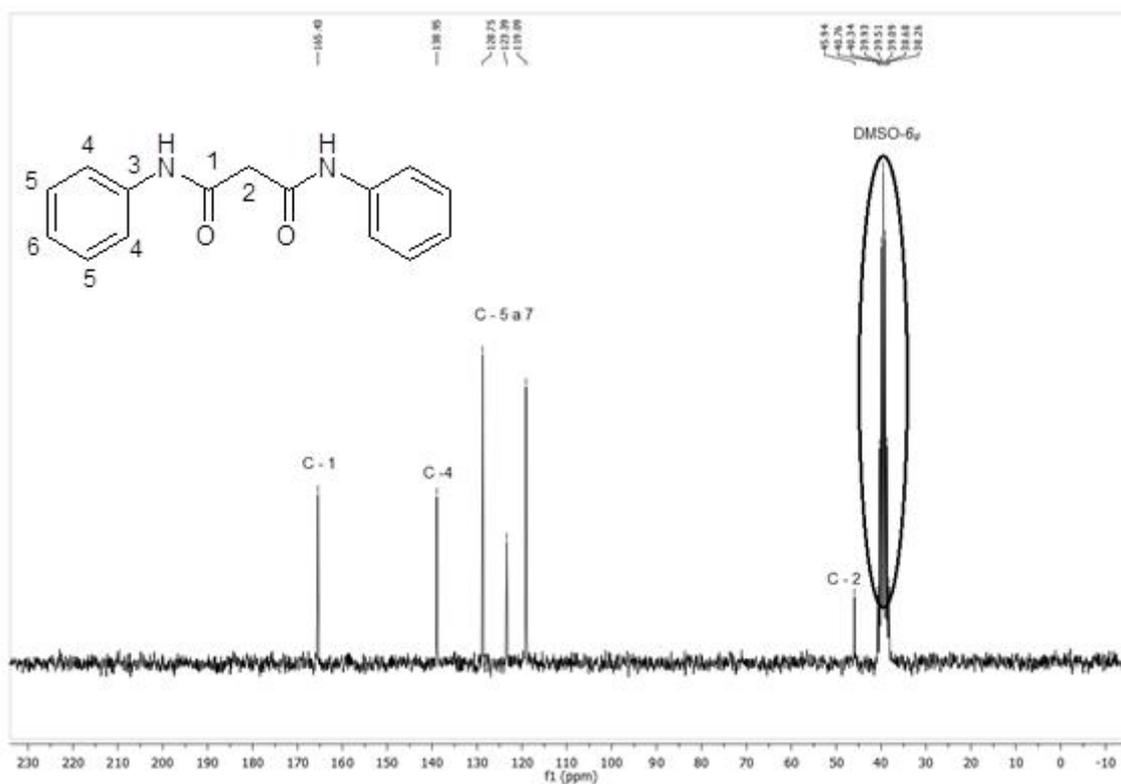




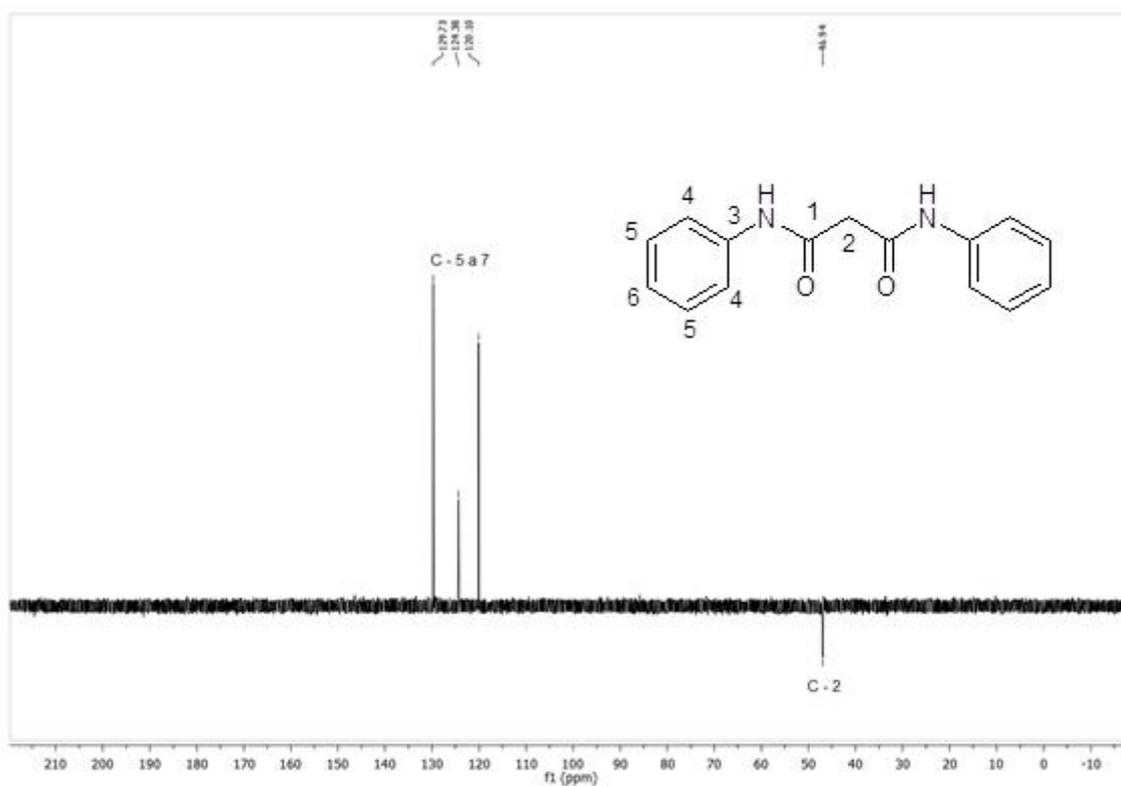
**Espectro 15:** RMN DEPT 135 (200MHz) da acetoaceta-1-naftilamida, solvente DMSO –  $d_6$  (2A)



**Espectro 16:** RMN  $^1\text{H}$  (200MHz) da N,N'-difenilmalonamida, solvente DMSO –  $d_6$  (1B)

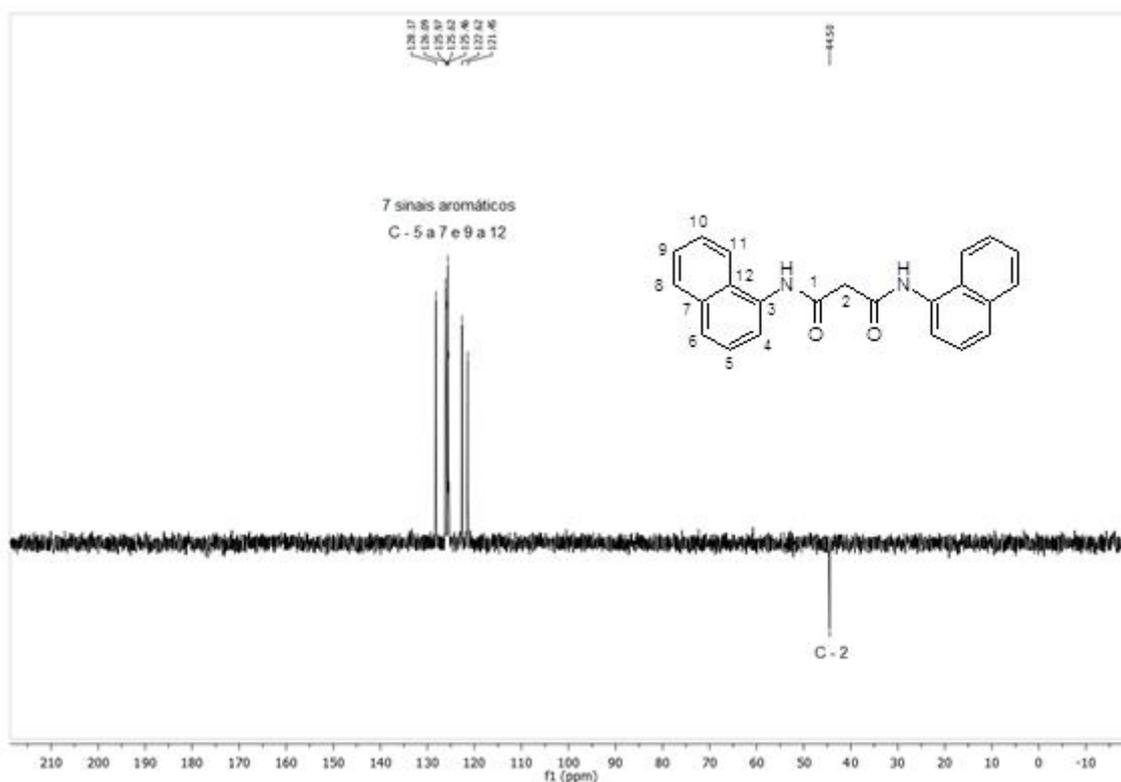


**Espectro 17:** RMN  $^{13}\text{C}$  (200MHz) da *N,N'*-difenilmalonamida, solvente  $\text{DMSO}-d_6$  (**1B**)

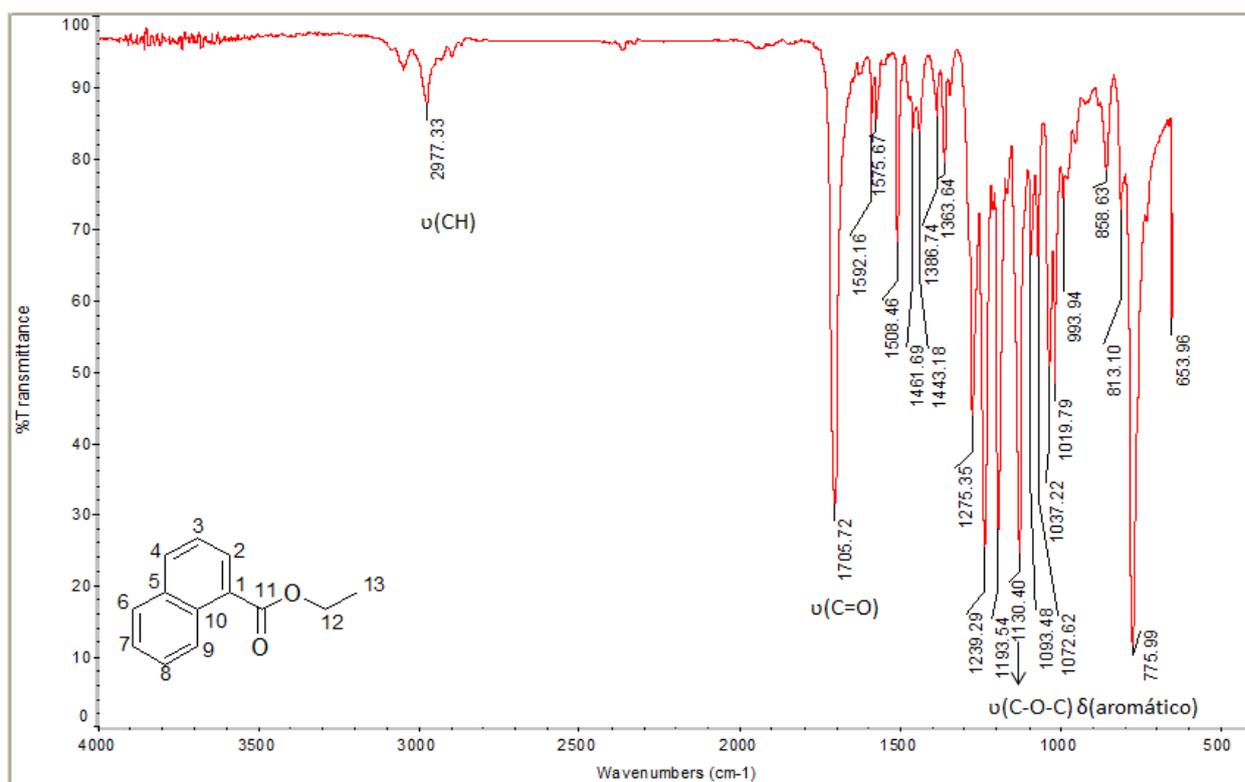


**Espectro 18:** RMN DEPT 135 (200MHz) da *N,N'*-difenilmalonamida, solvente  $\text{DMSO}-d_6$  (**1B**)

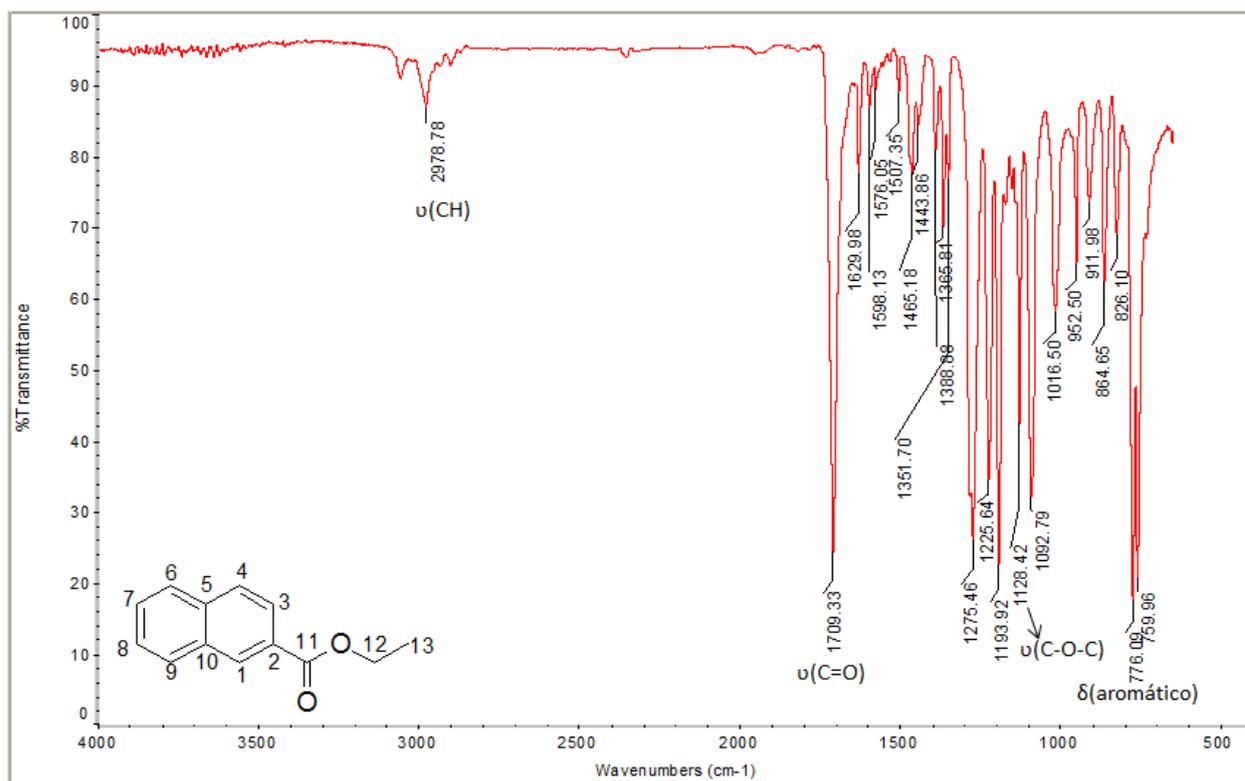




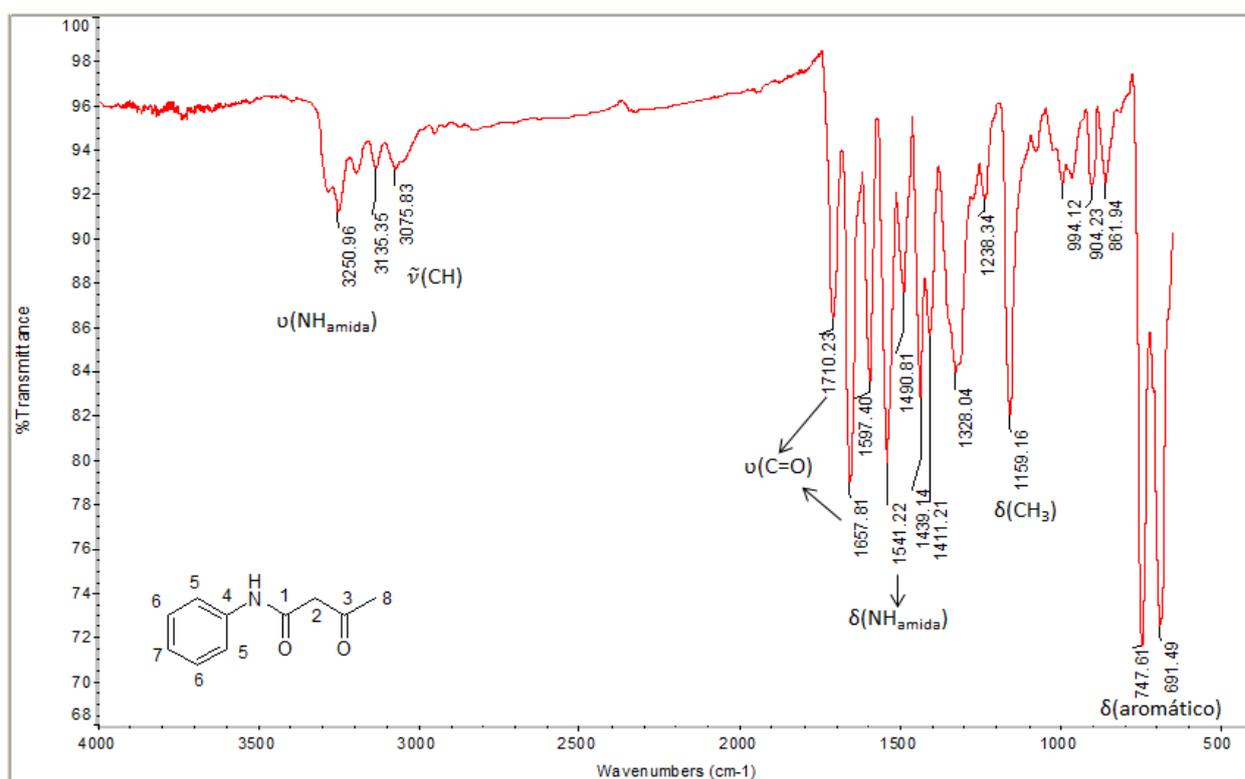
**Espectro 21:** RMN DEPT 135 (200MHz) da N,N'-di-1-naftilmalonamida, solvente DMSO –  $d_6$  (2B)



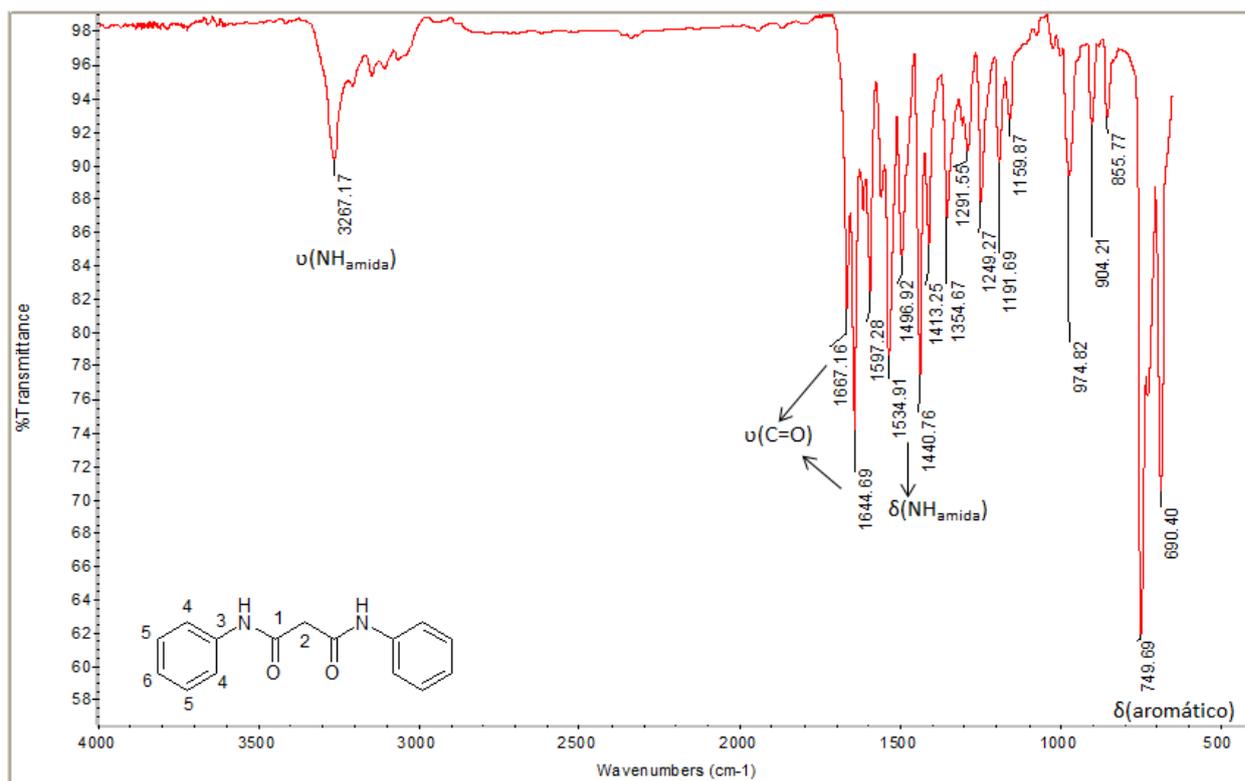
**Espectro 22:** Infravermelho para o 1-naftoato de etila (I.1).



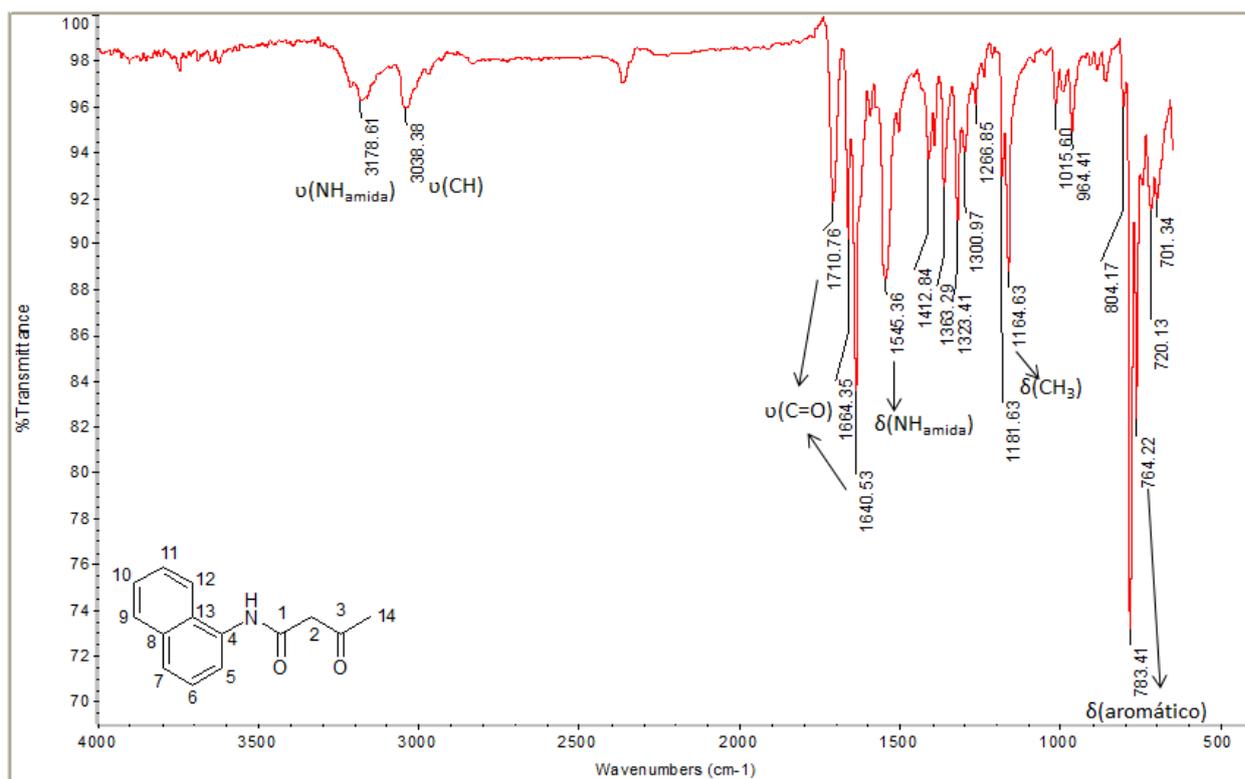
**Espectro 23:** Infravermelho para o 2-naftoato de etila (IB.1).



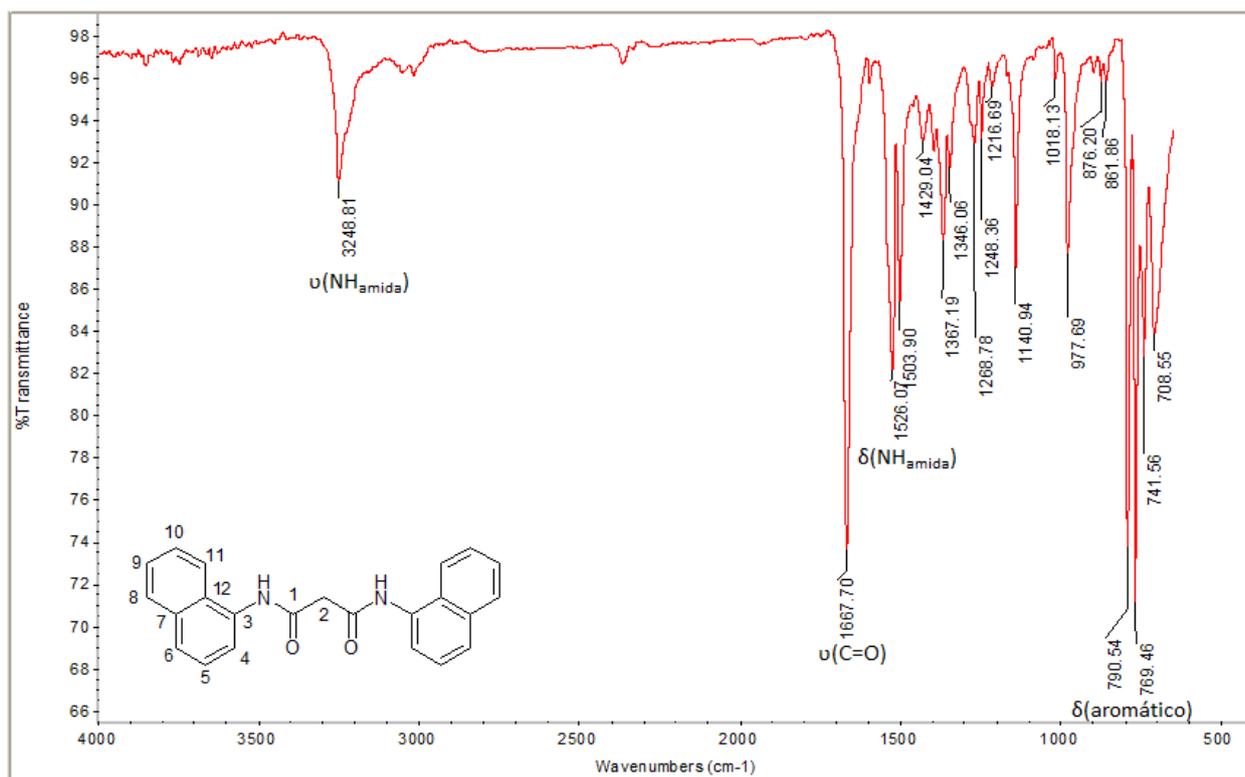
**Espectro 24:** Infravermelho para a acetacetanilida (1A).



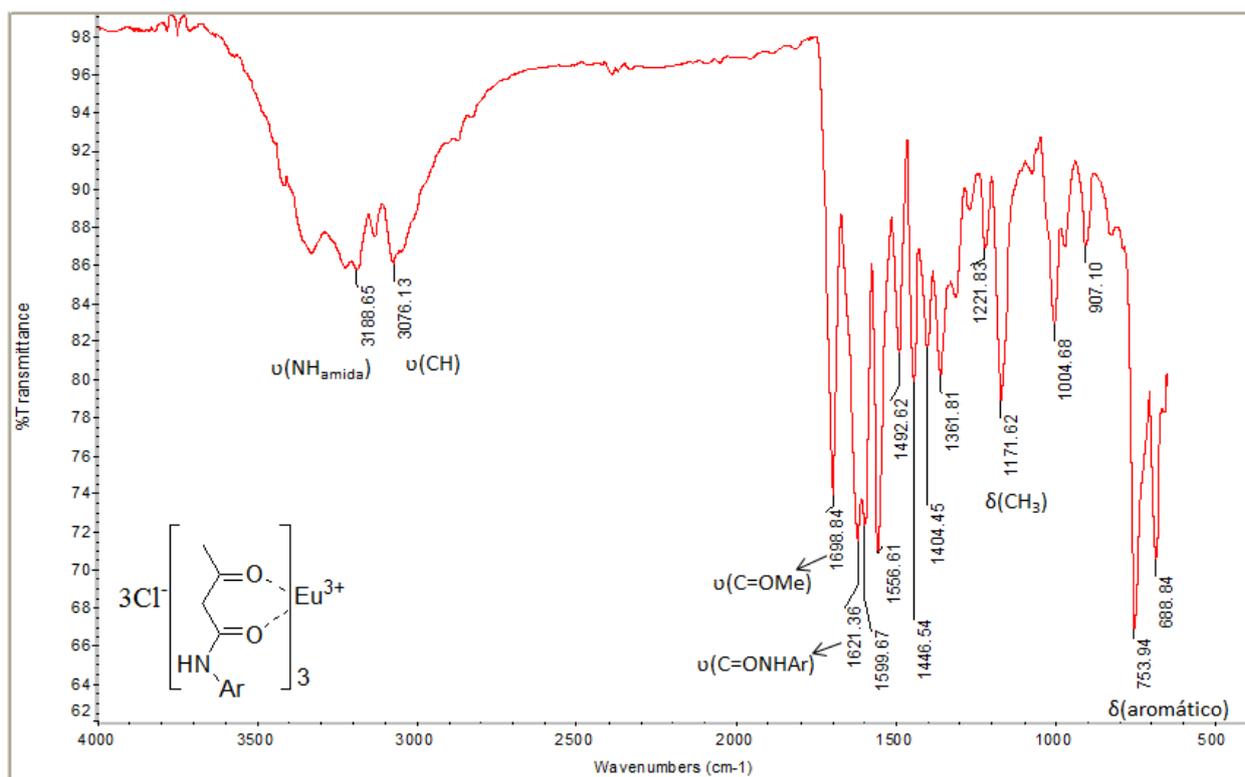
**Espectro 25:** Infravermelho para a N,N'-difenilmalonamida (**1B**).



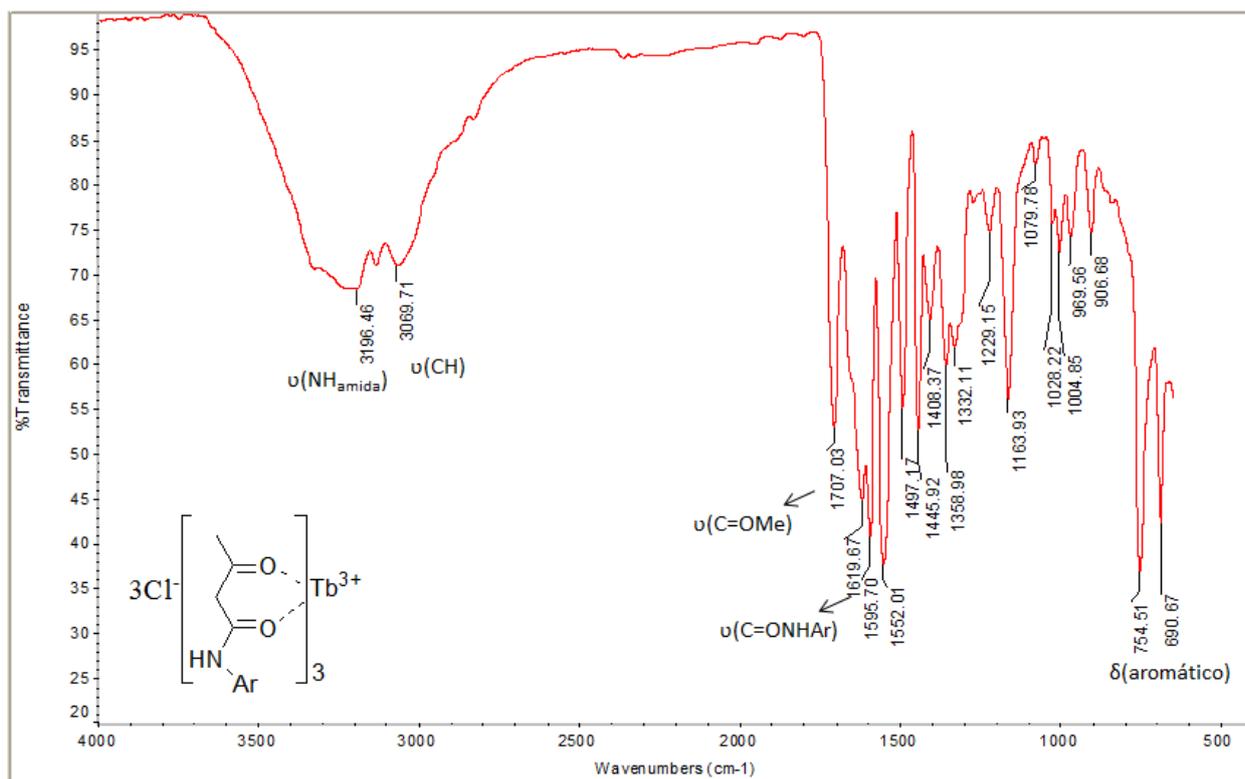
**Espectro 26:** Infravermelho para a acetoaceta-1-naftilamida (**2A**).



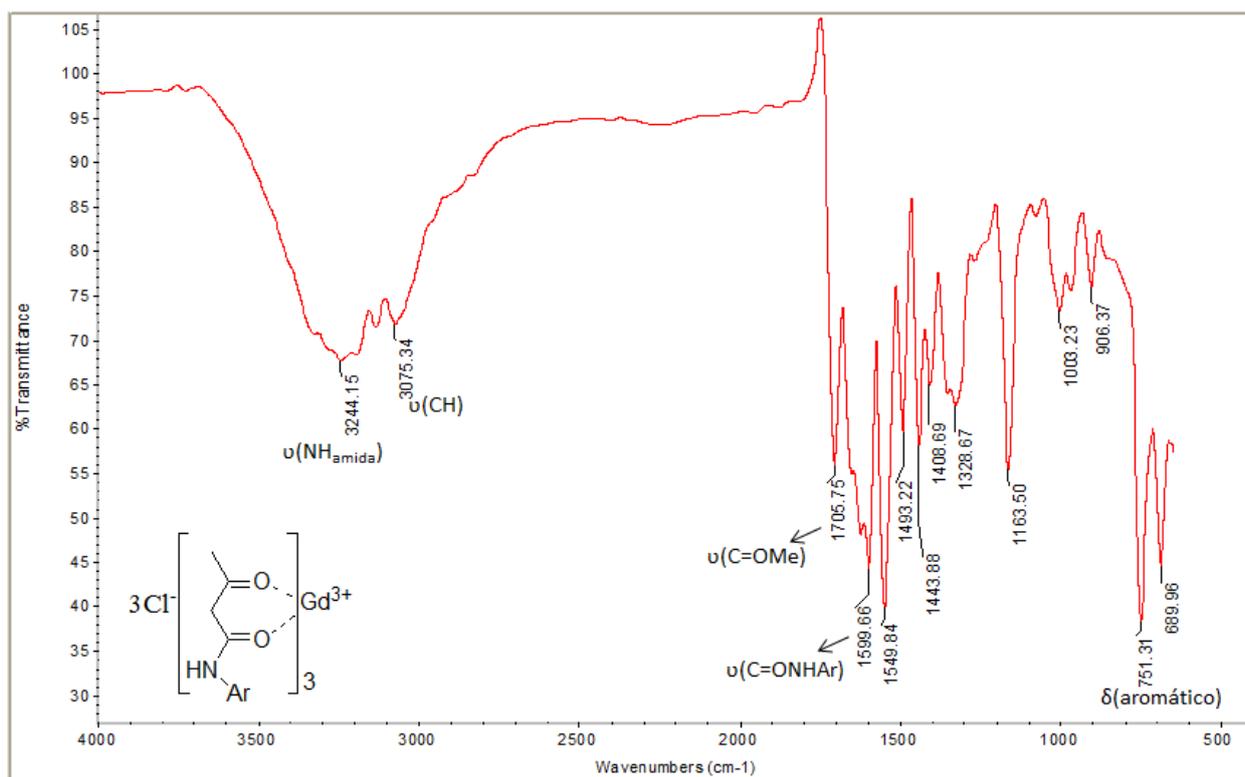
**Espectro 27:** Infravermelho para a N,N'-di-1-nafilmalonamida (**2B**).



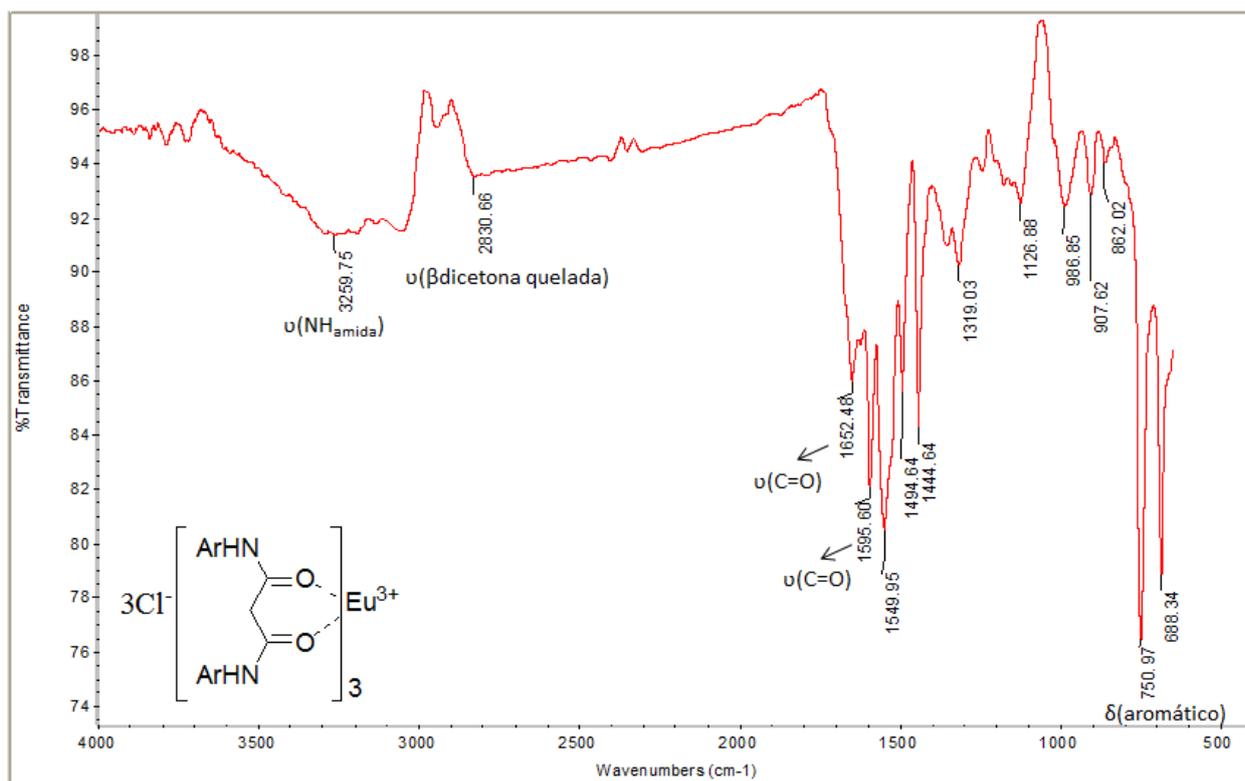
**Espectro 28:** Infravermelho do Cloreto de tris-acetoacetanilidaeuropio(III) - (**Eu1A**)



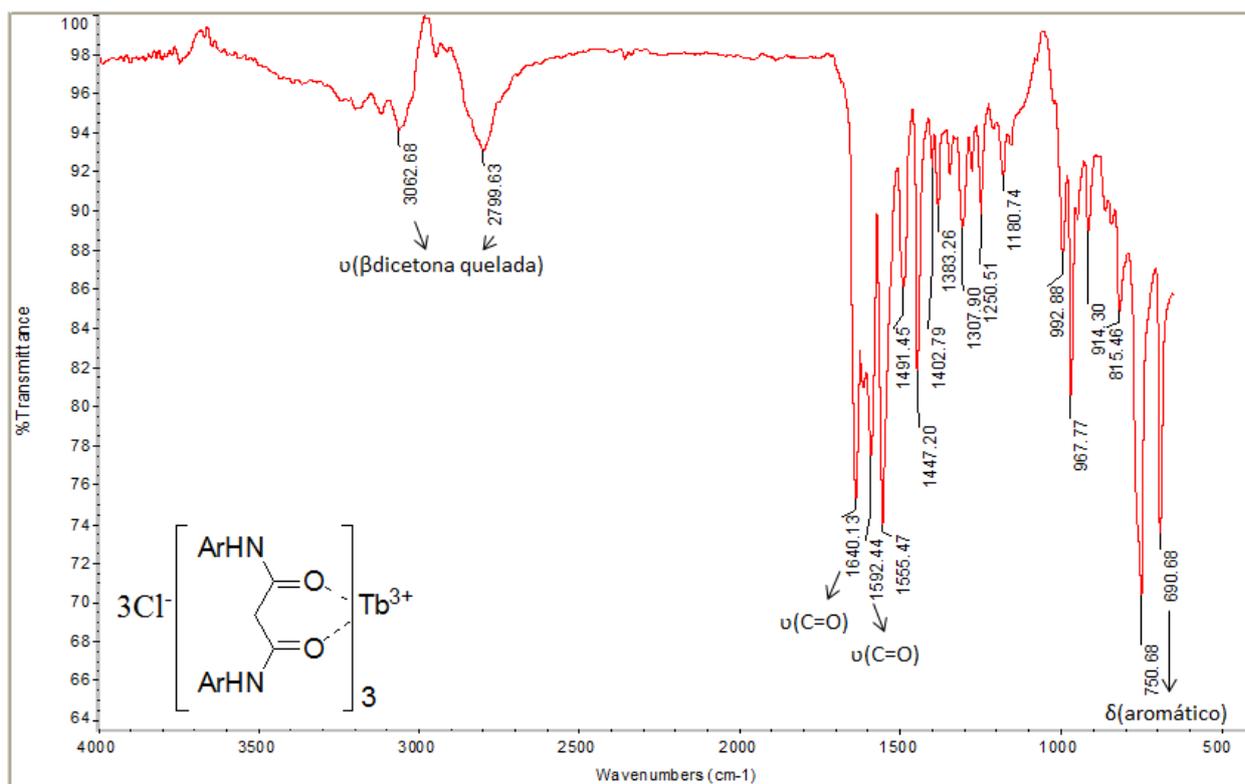
**Espectro 29:** Infravermelho do Cloreto de tris-acetoacetanilidatêrbio(III) - (Tb1A)



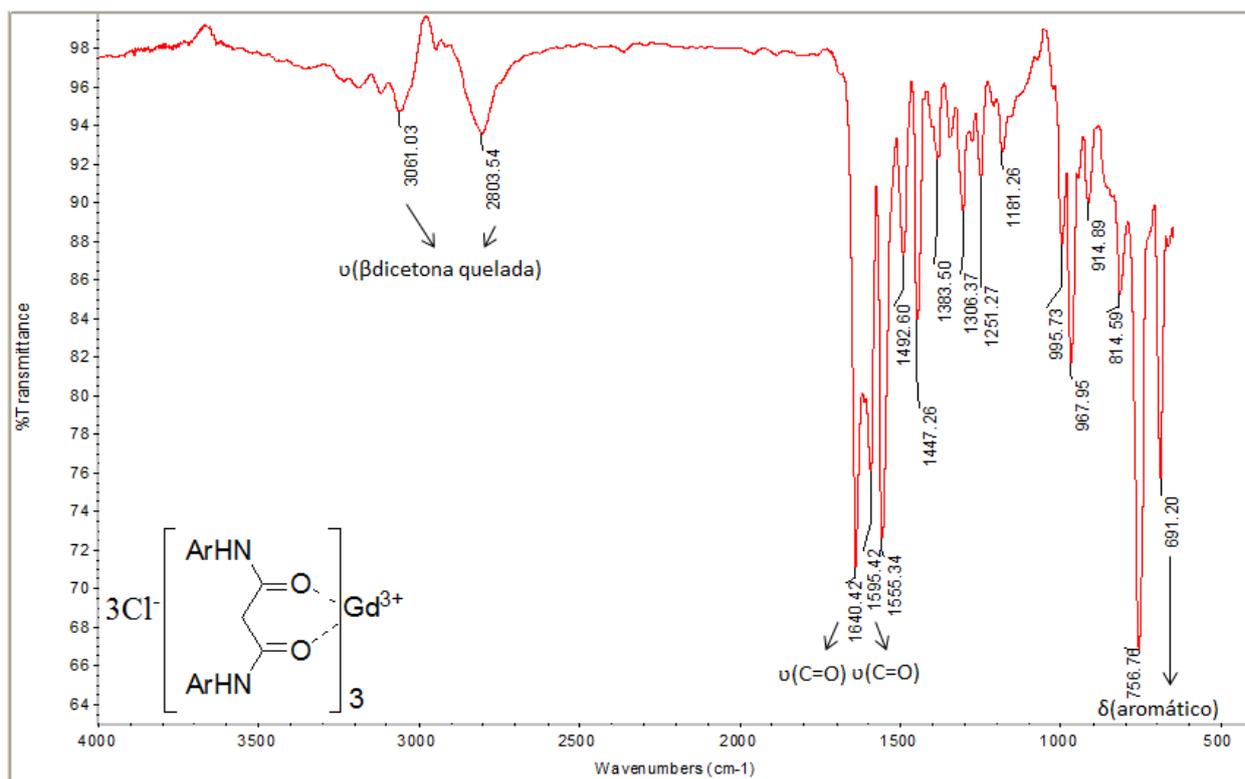
**Espectro 30:** Infravermelho do Cloreto de tris-acetoacetanilidagadólínio (III) - (Gd1A)



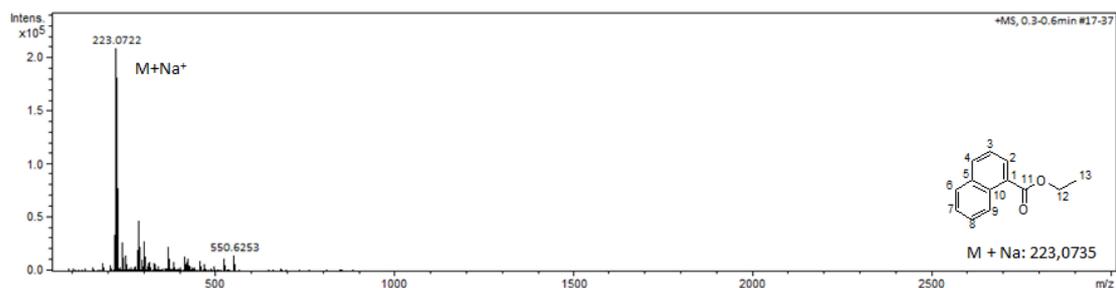
**Espectro 31:** Infravermelho do Cloreto de tris- N,N'-difenilmalonamidaeuropóio(III) - (Eu1B)



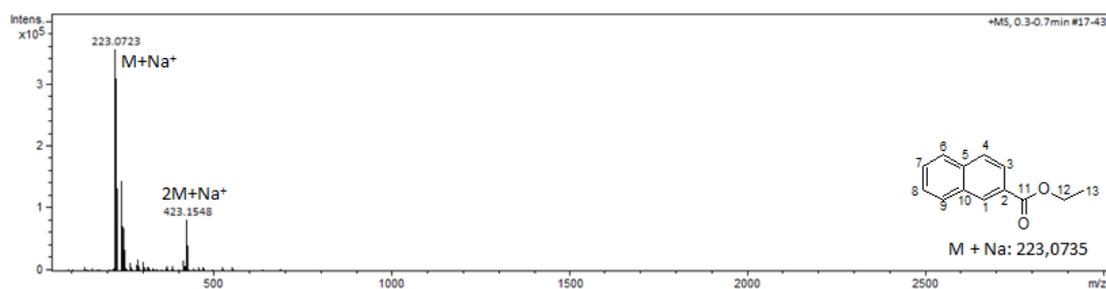
**Espectro 32:** Infravermelho do Cloreto de tris- N,N'-difenilmalonamidatérbio(III) - (Tb1B)



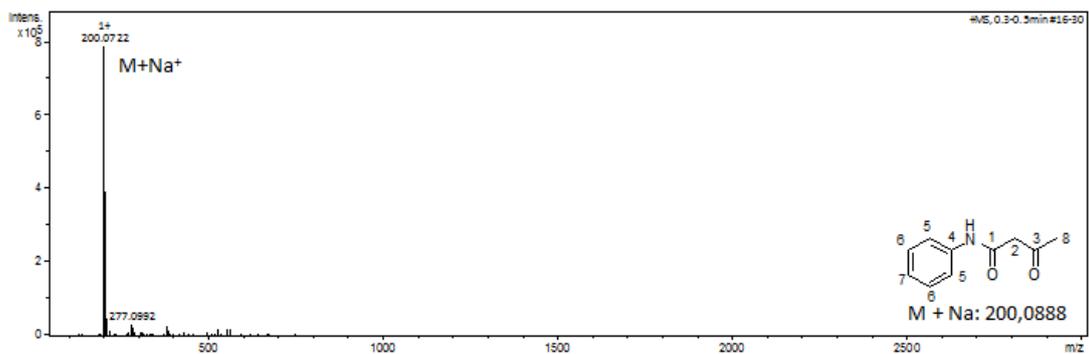
**Espectro 33:** Infravermelho do Cloreto de tris- N,N'-difenilmalonamidagadólíno(III) - (**Gd1B**)



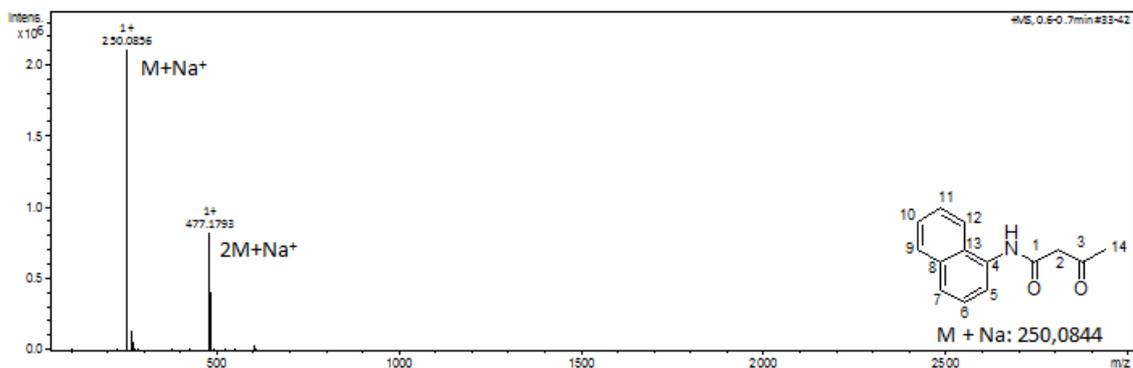
**Espectro 34:** Massas em solução ESI/MS do 1-naftoato de etila (**I.1**).



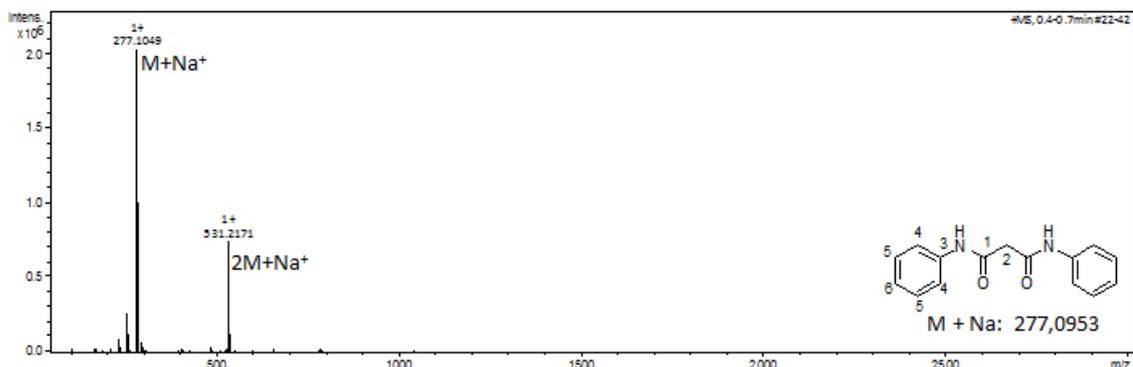
**Espectro 35:** Massas em solução ESI/MS do 2-naftoato de etila (**IB.1**).



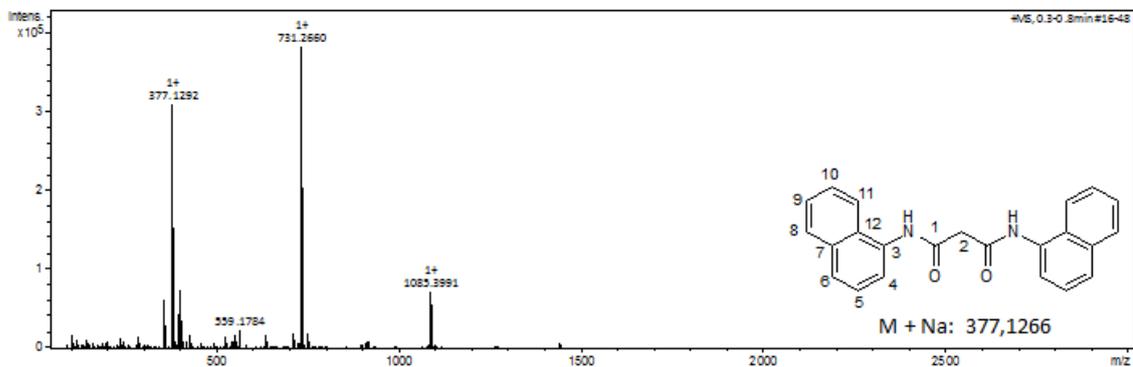
**Espectro 36:** Massas em solução ESI/MS da acetoacetanilida (**1A**).



**Espectro 37:** Massas em solução ESI/MS da acetoaceta-1-naftilamida (**2A**).



**Espectro 38:** Massas em solução ESI/MS da  $N,N'$ -difenilmalonamida (**1B**).



**Espectro 39:** Massas em solução ESI/MS da  $N,N'$ -di-1-naftilmalonamida (**2B**).

Anexo II  
(Curvas TG e DTG e dados de luminescência)

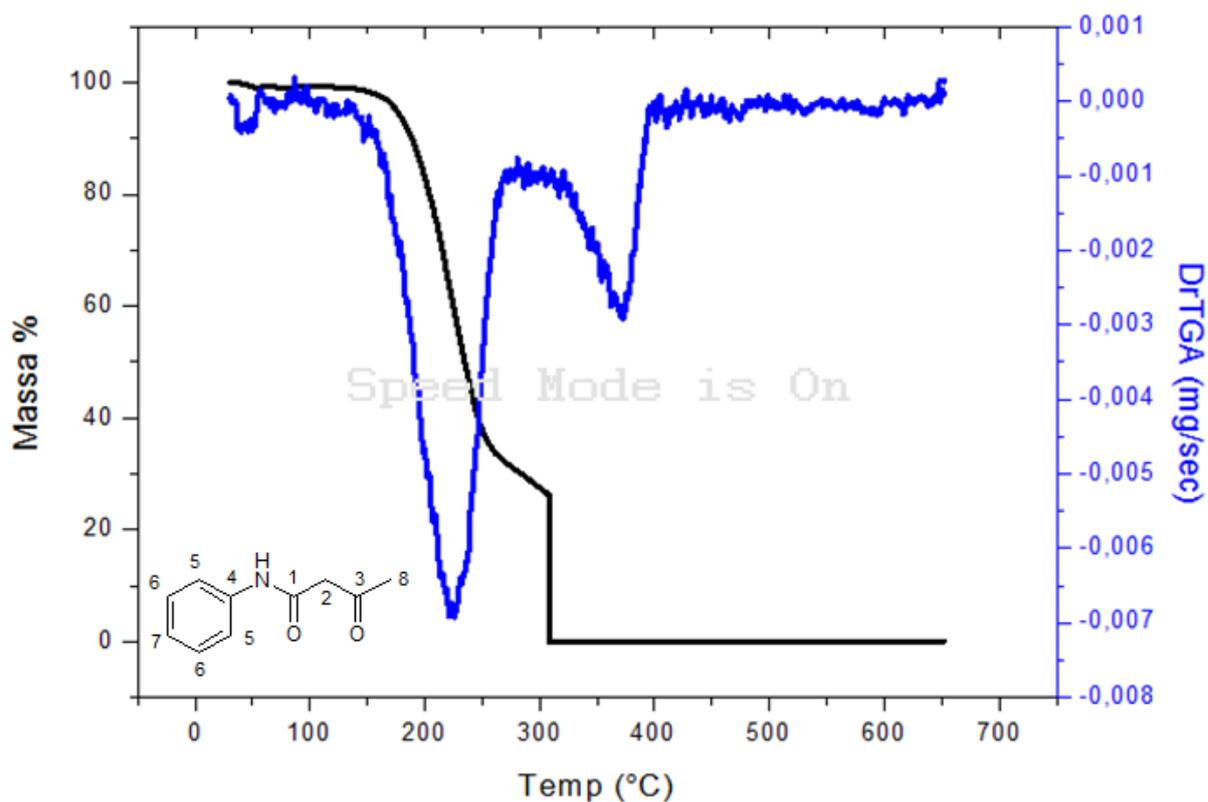


Figura i: Curvas TG e DTG do ligante **1A** em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min.

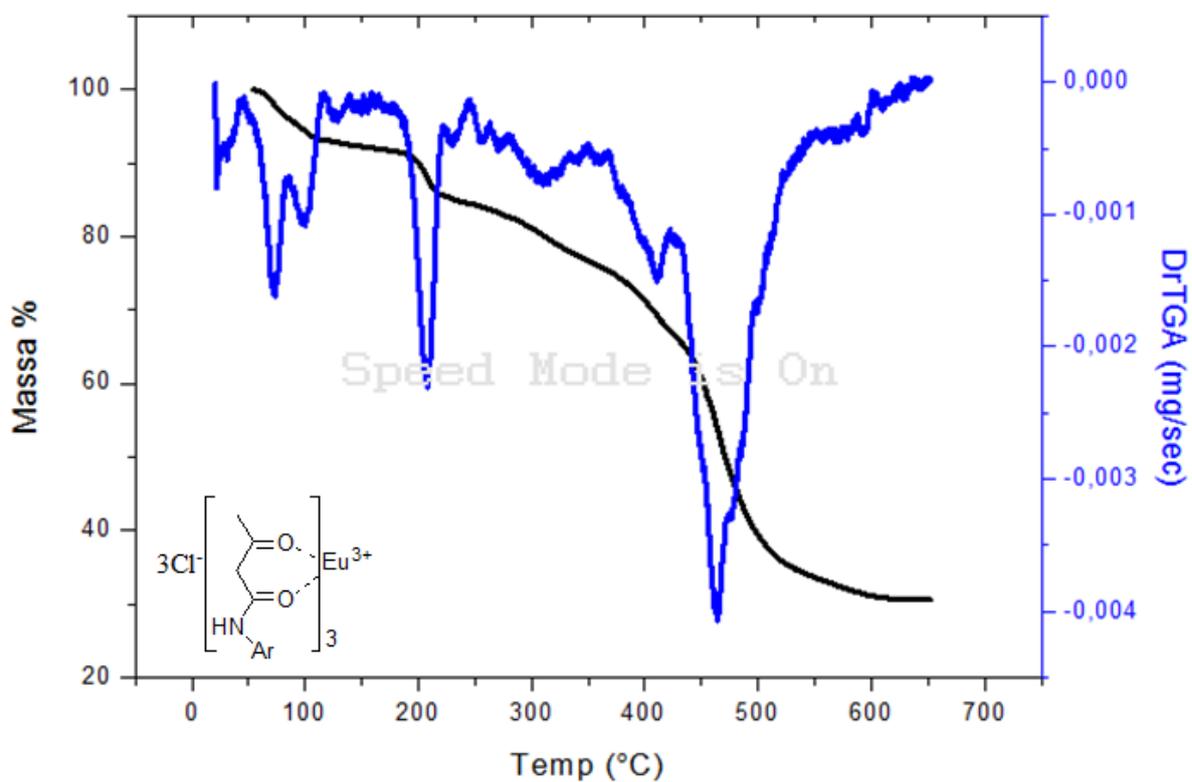


Figura ii: Curvas TG e DTG do complexo **Eu1A** em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min.

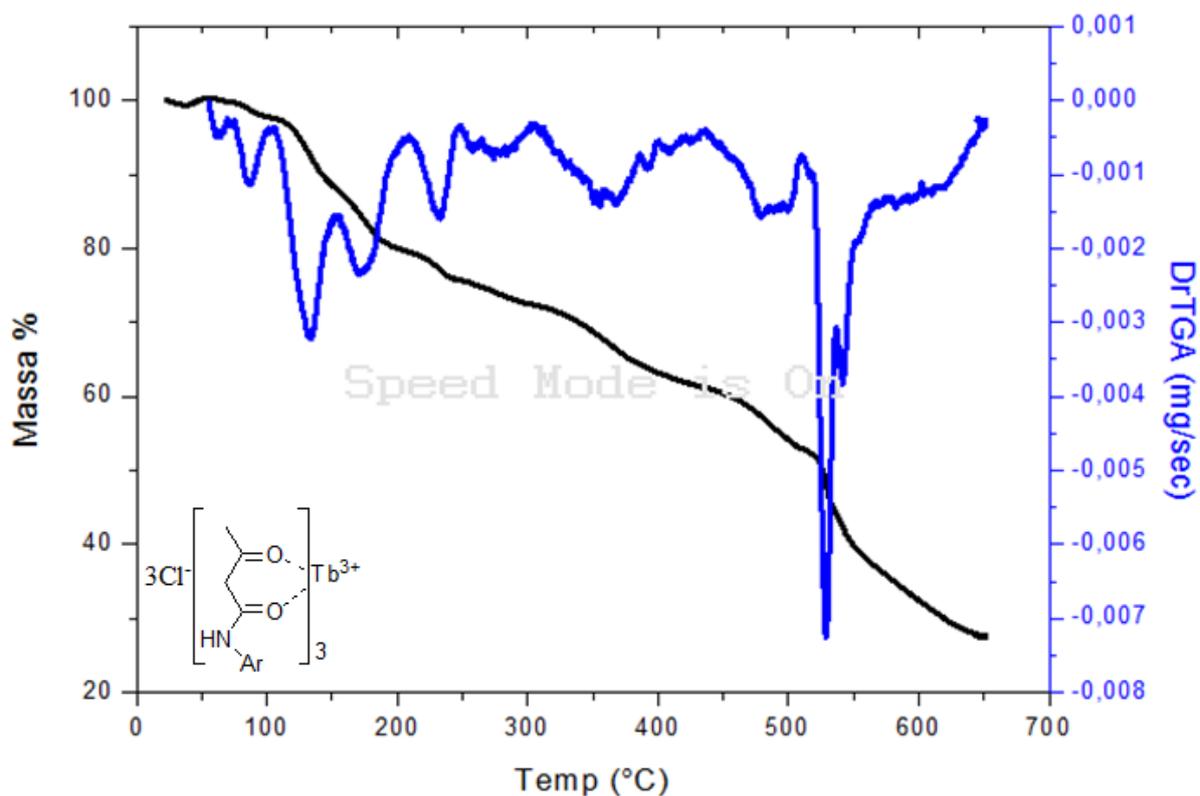


Figura iii: Curvas TG e DTG do complexo **Tb1A** em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min.

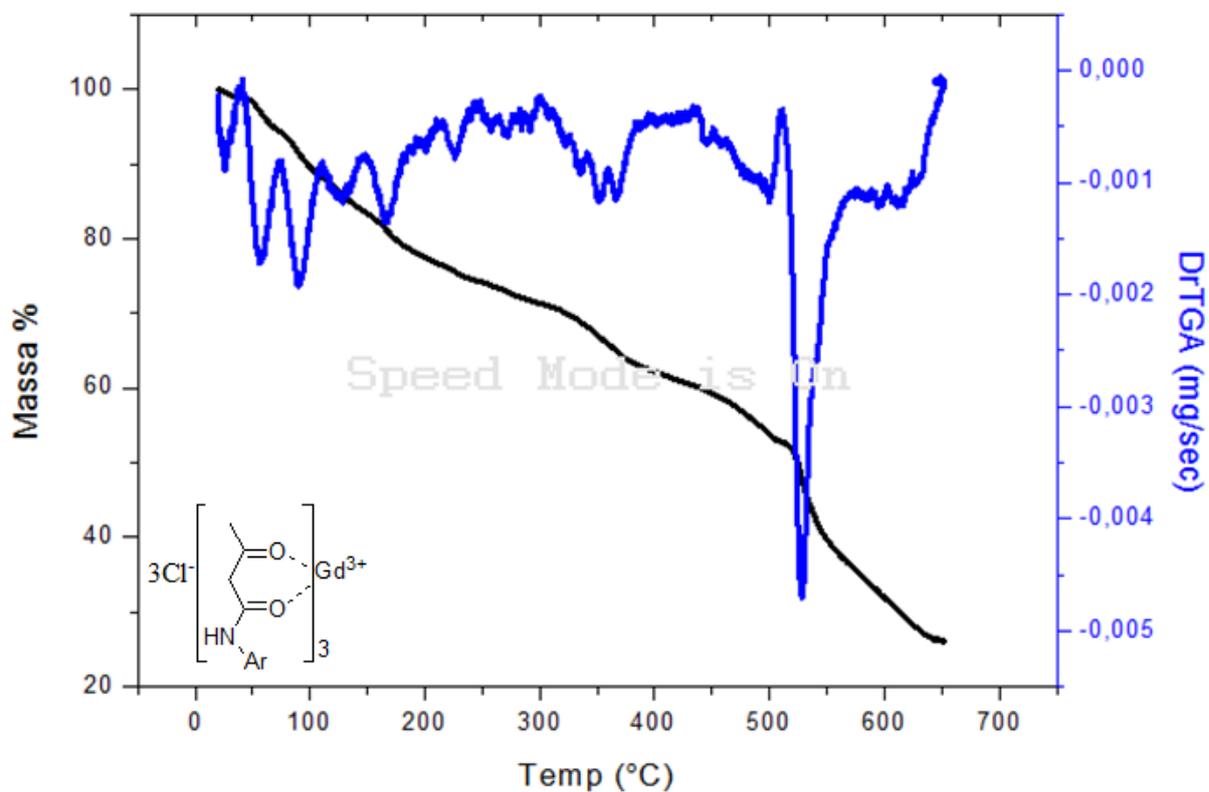


Figura iv: Curvas TG e DTG do complexo **Gd1A** em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min.

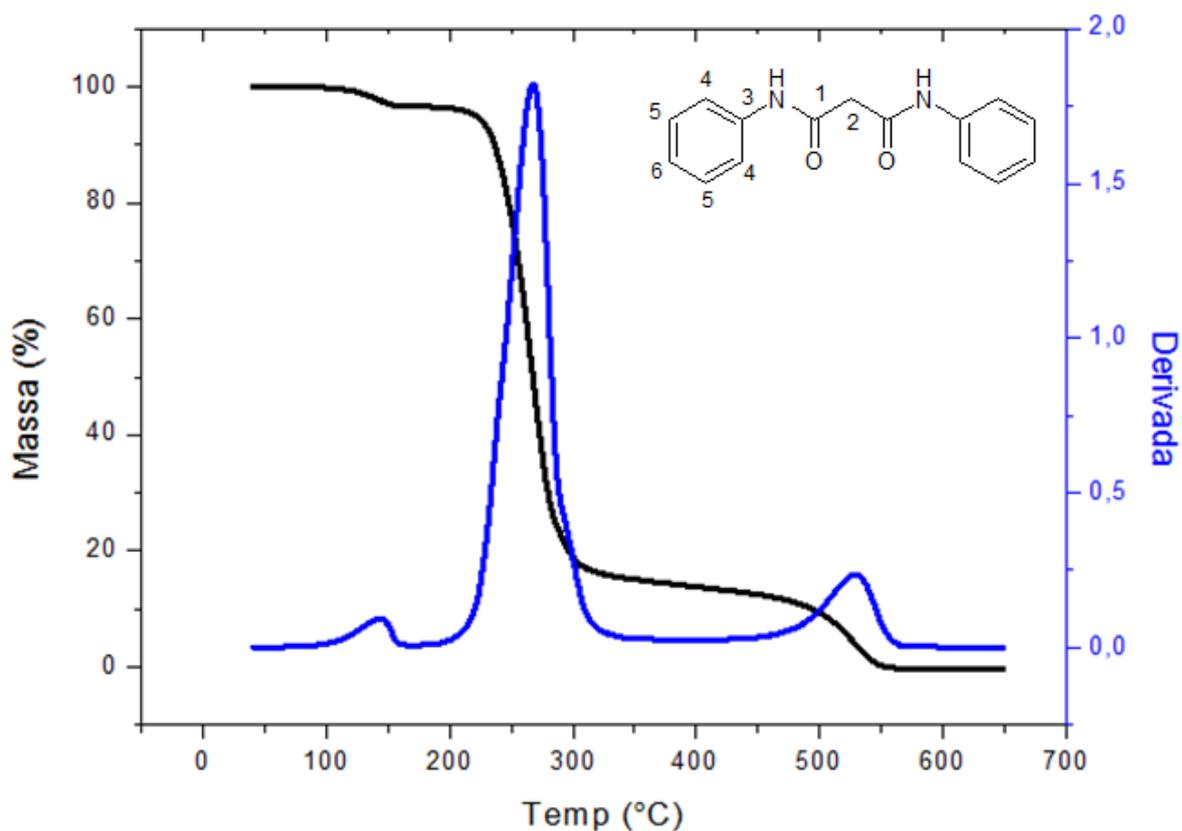


Figura v: Curvas TG e DTG do ligante **1B** em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min.

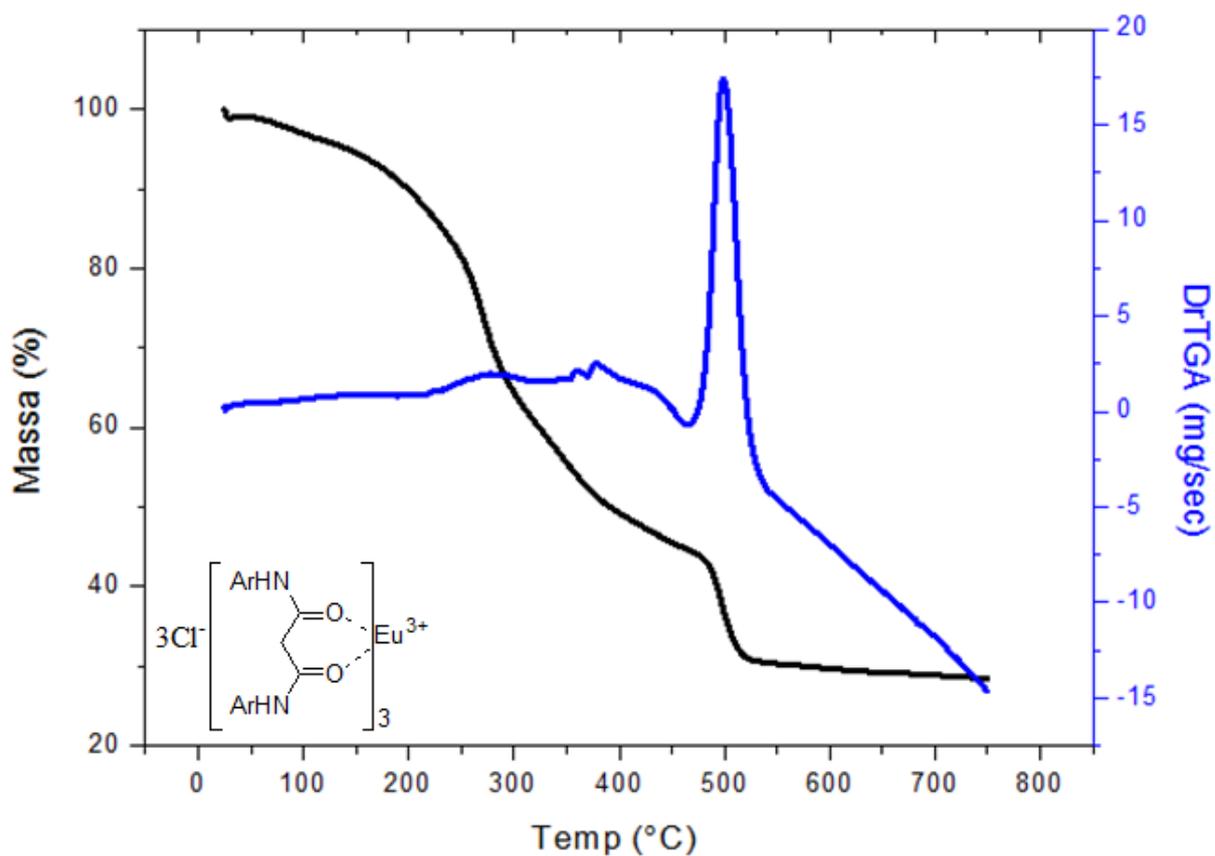


Figura vi: Curvas TG e DTG do complexo **Eu1B** em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min.

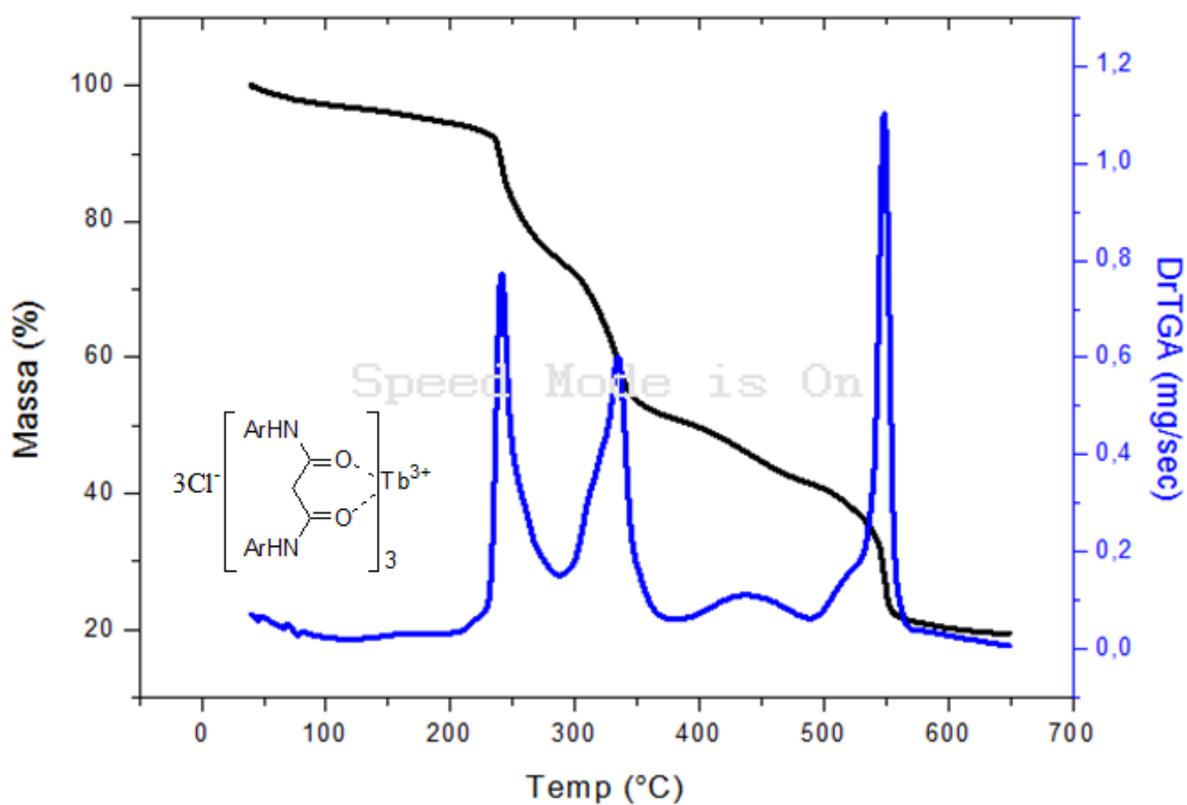


Figura vii: Curvas TG e DTG do complexo **Tb1B** em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min.

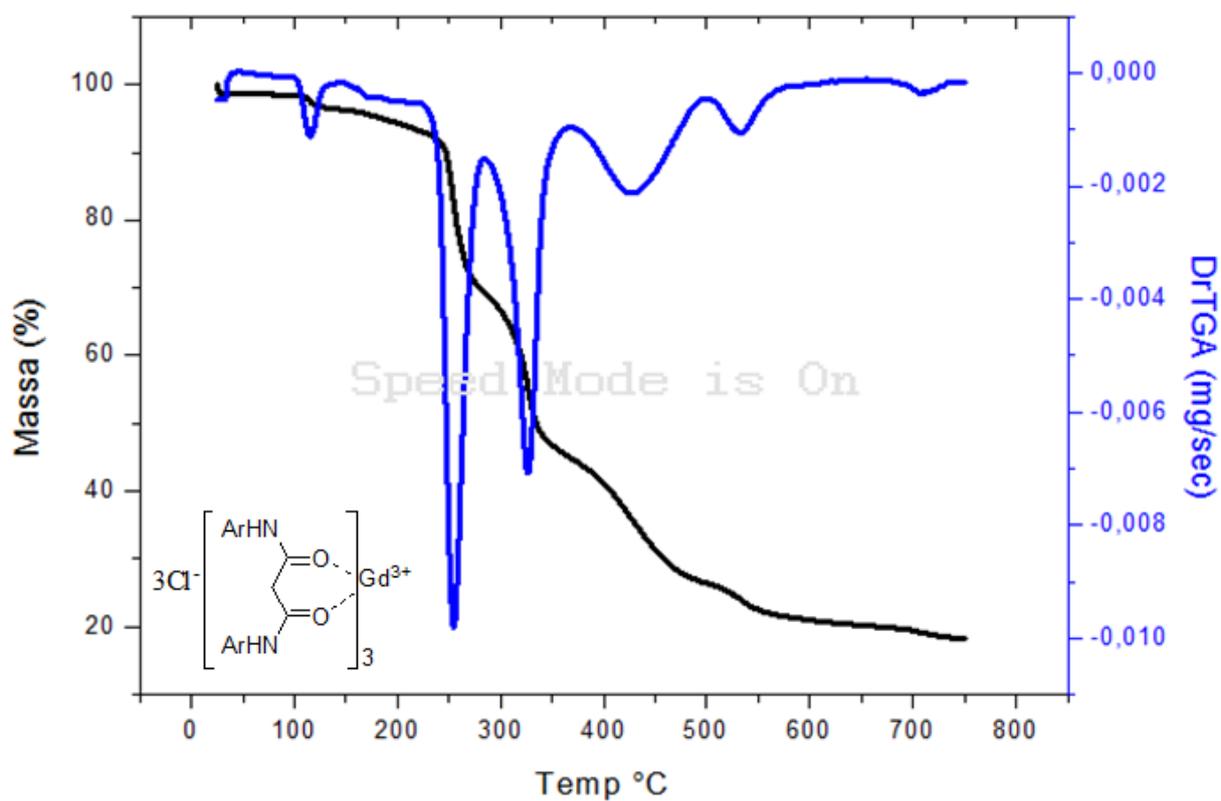


Figura viii: Curvas TG e DTG do complexo **Gd1B** em atmosfera de ar, razão de aquecimento 10 °C/min.

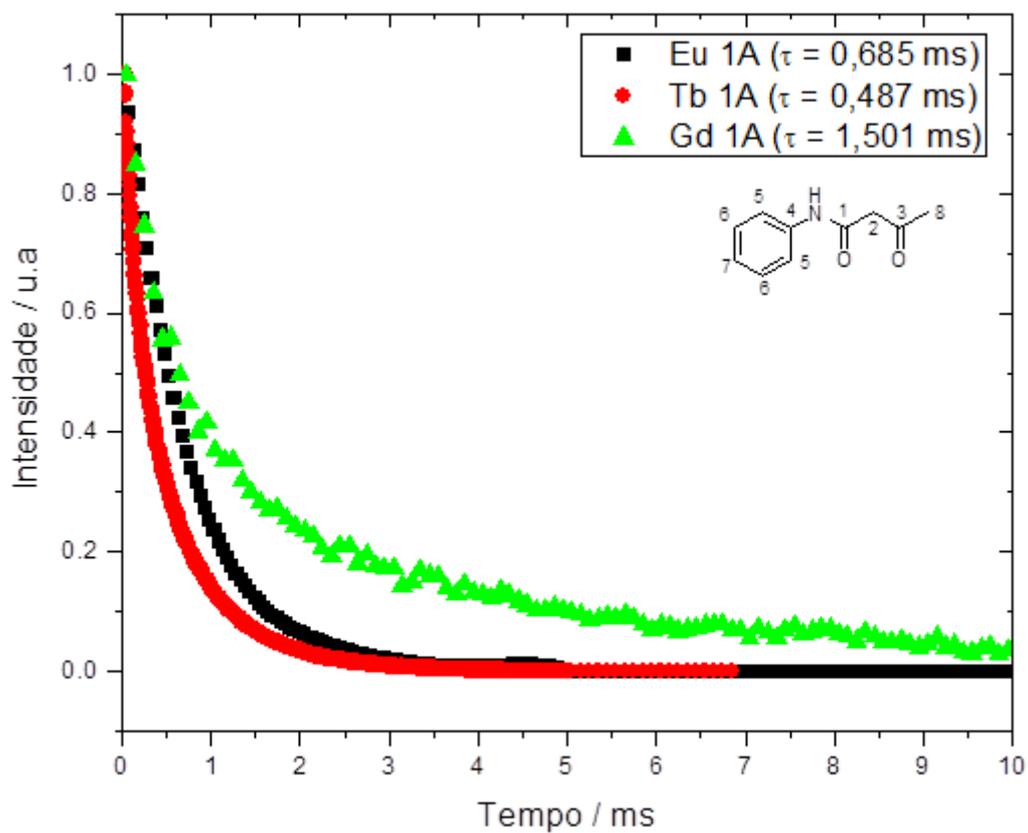


Figura ix: Curvas de decaimento da emissão dos complexos obtidos a partir do ligante 1A.

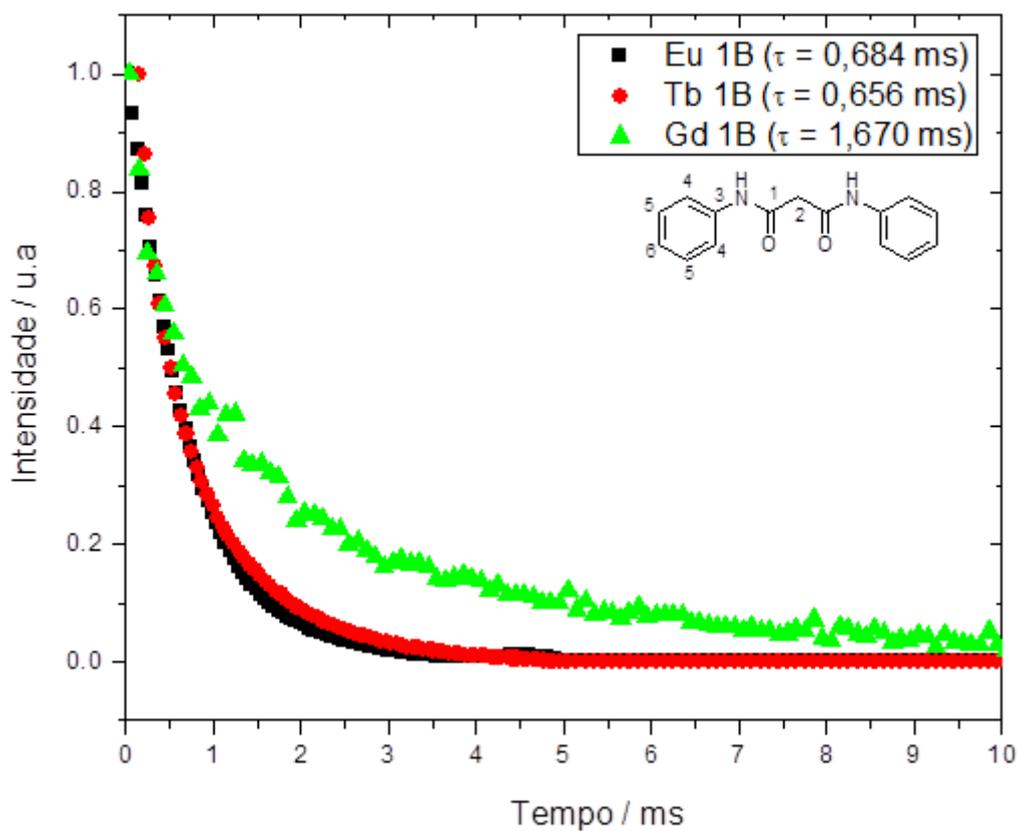
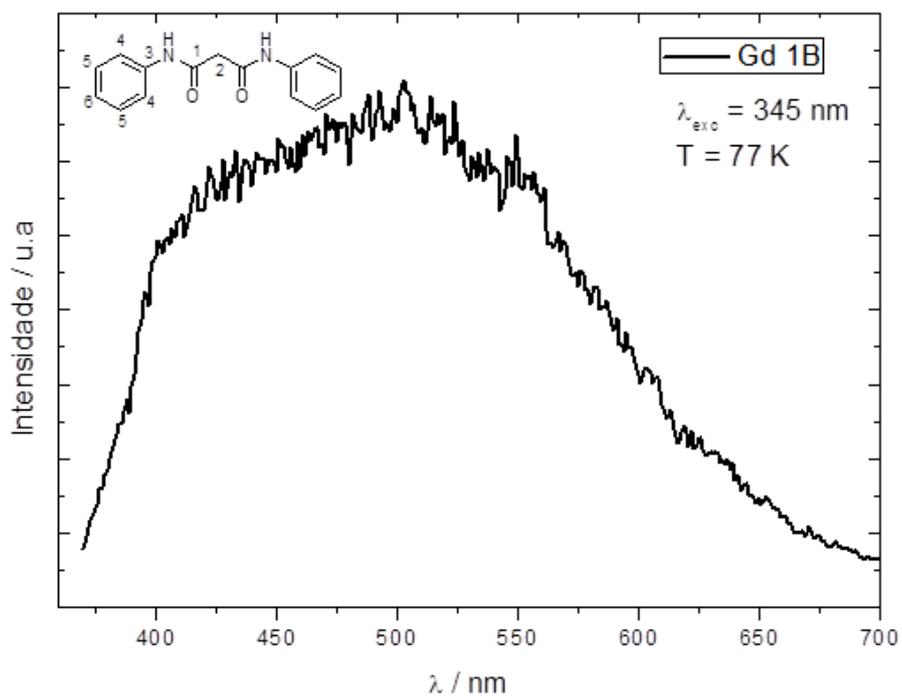
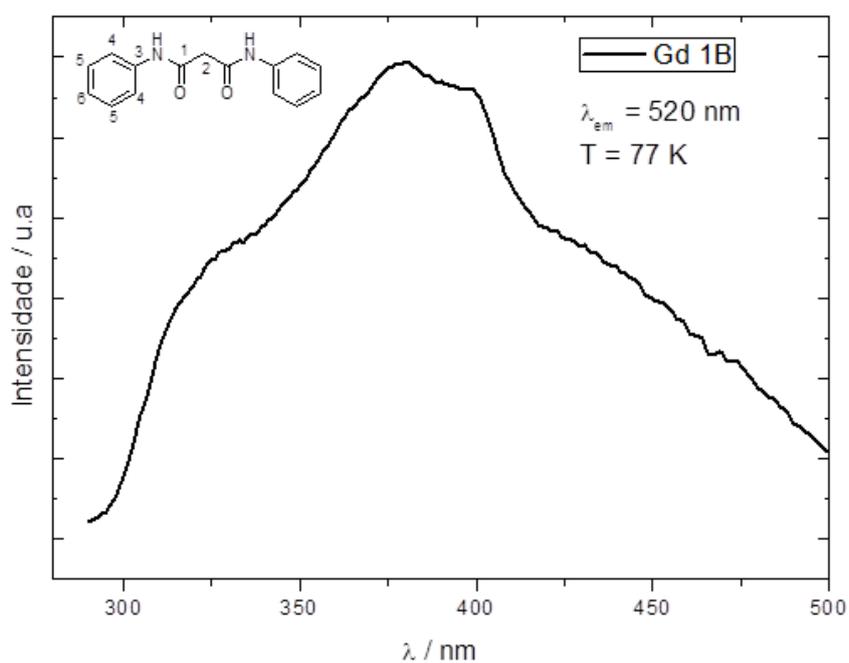


Figura x: Curvas de decaimento da emissão dos complexos obtidos a partir do ligante 1B.



**Espectro 40:** Emissão para o complexo **Gd1B**, 77 K e  $\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$ .



**Espectro 41:** Absorção para o complexo **Gd1B**, 77 K e  $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$ .