



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CRIPTATOS DE LANTANÍDEOS DERIVADOS DE ÁCIDOS
PIRIDINA-DICARBOXÍLICOS: MODELAGEM, SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO**

RAPHAEL HENRIQUE SOARES DE ANDRADE

Recife- PE

Agosto, 2007



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

RAPHAEL HENRIQUE SOARES DE ANDRADE

**CRIPTATOS DE LANTANÍDEOS DERIVADOS DE ÁCIDOS
PIRIDINA-DICARBOXÍLICOS: MODELAGEM, SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao curso
de Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química Fundamental da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito para a obtenção do título de Mestre
em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Recife- PE

Agosto, 2007

Andrade, Raphael Henrique Soares de

Criptatos de lantanídeos derivados de ácidos piridina-dicarboxílicos: modelagem, síntese, caracterização e estudo espectroscópico / Raphael Henrique Soares de Andrade. - Recife : O Autor, 2007.

102 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Departamento de Química Fundamental, 2007.

Inclui bibliografia e anexos.

1. Química inorgânica. 2. Química supramolecular. 3. Química de coordenação. 4. Luminescência. I. Título.

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Prof. Severino Alves Junior
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Beate Soegesser Santos
Departamento de Farmácia
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Ivoni Molvestiti
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

*"Criptatos de Lantanídeos Derivados de Ácidos Piridina-Dicarboxílicos:
Modelagem, Síntese, Caracterização e Estudo Espectroscópico"*

por

Raphael Henrique Soares de Andrade

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
20 de Setembro de 2007

À **Bruline**, minha esposa,
pelo amor verdadeiro e companheirismo
incondicional em todos os momentos da
minha vida e, em especial, durante a
construção desta dissertação.
Te amo!!!

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, meu maior incentivador, Paulo Roberto de Amaral, homem de nomes, para poder alojar suas qualidades e, com quem me surpreendo todos os dias por me ensinar o que significa a palavra “amor”. Te amo, vêio!!!;

À minha mãe, minha melhor amiga, Tereza Cristina Soares, exemplo de mulher, a quem diria assim: “.como é grande o meu amor por vo-cê!!!”;

Às minhas irmãs, Rebecca e Adressa, mulheres que amo e admiro incondicionalmente, escolhidas por Deus para serem as minhas companheiras mais longas de viagem no Trem da Vida;

A Bruline, meu coração, sem o qual eu não sinto, eu não vivo;

A tio Lilo, um segundo pai. Isto já diz tudo!!!;

À minha família, vovó Maria, tia Carmem, Múcio, Fred, Suzana, Márcio, Arthurzinho e Geovaninha...;

A Alyson, verdadeiro AMIGO, e PALAVRA nos momentos de angústia, além de companheiro nos inúmeros finais de semana no DQF;

Ao professor Valberes Nascimento, exemplo de profissional, amigo e incentivador da carreira acadêmica desde os meus primeiros passos no curso de graduação em química;

Ao professor Júnior, um exemplo de orientador, pelo seu apoio, confiança, presteza imediata para discussões importantes, e paciência por respeitar o “meu tempo” até a conclusão da minha maturidade para a pesquisa. Obrigado!! ;

Ao professor Oscar Malta, pelas importantes explanações durante suas aulas em Teoria de Grupos, Espectroscopia dos Íons Lantanídeos e Teoria do Campo Ligante;

A Lourinaldo, amigo que conquistei nesse mestrado e a quem respeito e admiro sinceramente;

Aos amigos conquistados no DQF, Andréia, Débora, Juliana, Ribamar, Fred, Mari, Aderivaldo e Wilson;

Aos valiosos amigos Mônica, Cláudia e Wagner, que além de tudo, ainda me receberam e foram de fundamental importância, sobretudo no início, para a execução e conclusão deste trabalho;

A Bruno, suporte imediato para valiosas discussões acerca de estratégias sintéticas e eficiente utilização do HPLC;

A Ana Paula, Tripa, pela amizade e disponibilidade para discussões teóricas importantes acerca de Luminescência;

Aos demais amigos do BSTR, Michelle, Beth, Denise, Ana Rosa, Andreza, Natércia, Kelly, Juliana, Patrícia e Viviane, pessoas importantes durante este período e os que virão de agora por diante;

Aos professores Gerd Rocha e Hélcio Batista, pelas ensinamentos fundamentais na área da Química Teórica;

A Ricardo Freire, pela modelagem das geometrias e das propriedades espectroscópicas dos criptatos estudados;

A todos da Central Analítica e, em especial, a Ricardo e Eliete;

Aos amigos: Silano, Jean, Marinho, Alceu, Adauto, Mendes, Carlos André, João Grandão, Rogério Costa, Daniel e Manoel, exemplos e incentivadores;

Aos amigos de graduação da UFRPE;

A todos os professores do DQF e a coordenação da pós-graduação;

A CAPES, pela bolsa concedida.

É um paradoxo que a terra se move ao redor do sol e que a água seja constituinte de dois gases altamente inflamáveis. A verdade científica é sempre um paradoxo, se julgada pela experiência cotidiana, que apenas agarra a aparência efêmera das coisas.

(Karl Marx)

RESUMO

O design e a síntese de ligantes macrocíclicos e seus complexos luminescentes de lantanídeos (Ln) são uma fascinante área de pesquisa devido a sua importância em processos básicos e em química aplicada. A habilidade destes ligantes em encapsular íons trivalentes lantanídeos, bem como sua singular eficiência em absorver a radiação ultravioleta, transferindo a energia ao cátion metálico central com pérdidas mínimas em processos de desativação, torna-os valiosos dispositivos supramoleculares conversores de luz seja em sondas luminescentes, em sistemas biológicos e/ou diagnóstico médico. Desde os trabalhos de Jean-Marie Lehn na década de 60, diversos criptatos de lantanídeos foram e vêm sendo sintetizados sistematicamente devido a sua versatilidade funcional enquanto antenas eficientes em dispositivos fotônicos. Neste trabalho, nós realizamos um estudo teórico e experimental de nove criptatos de Ln (III), em que Ln = Eu, Tb e Gd, os quais foram sintetizados e caracterizados através de técnicas convencionais de espectroscopias (RMN, infravermelho e UV-Vis) e espectroscopia de luminescência (excitação e emissão).

As sínteses dos novos criptatos foram realizadas a partir de uma classe de ligantes dicarboxílicos derivados da piridina: os ácidos dipicolínico, quelidâmico e quelidônico, obtidos comercialmente puros. Em princípio os ácidos foram convertidos em cloretos de ácido com SOCl_2 , seguido de sua reação com o 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano, através de uma síntese *template*, em condições de alta diluição. Os criptatos de lantanídeos mostraram-se eficientes sistemas dispositivos moleculares conversores de luz (DMLC's), apresentando potencial aplicação enquanto marcadores e sondas luminescentes.

Palavras-chave: Química supramolecular, criptatos, lantanídeos, luminescência.

ABSTRACT

The design and synthesis of macrocyclic ligands and their luminescent lanthanide (Ln) complexes are a fascinating area of research, owing to their importance in either basic or applied chemistry. The ability of macrocyclic ligands to recognize lanthanide ions, and their singular efficiency to absorb the ultraviolet radiation, transferring the energy to the central metallic cation with minimal losses in deactivation processes, makes them valuable for the development of supramolecular devices, probes in biological systems, luminescent labels, and medical diagnostics. Since Jean-Marie Lehn's works in 1960s, many lanthanides cryptates have been systematically synthesized due to their functional versatility as efficient antennas as photonic devices. In this work, we made theoretical and experimental studies of nine Ln (III) cryptates, where Ln = Eu, Tb and Gd. The complexes were produced and characterized by using conventional techniques of absorption spectroscopies (NMR spectroscopy, infrared and UV-Vis) and luminescence spectroscopies (excitation and emission).

The synthesis of the new cryptates used a pyridine-dicarboxylic ligand class: dipicolinic, chelidamic and chelidonic acids. These acids were converted to their acid chlorides with SOCl_2 , followed by their reaction with 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecane, by using a *template* synthesis, in *highly diluted* conditions. The lanthanide cryptates demonstrated to be efficient systems and Light Converters Molecular Devices (LCMD's), presenting a potential application as markers and luminescent probes.

Keywords: Supramolecular chemistry, cryptates, lanthanides, luminescence.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	02
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	04
2.1. ÍONS LANTANÍDEOS	05
2.1.1. Configuração eletrônica	06
2.1.2. Propriedades magnéticas e espectroscópicas	07
2.2. O EFEITO ANTENA	10
2.2.1. Processos de Transferência de Energia Intramolecular	11
2.2.2. Teoria do Campo Cristalino x Teoria do Campo Ligante	13
2.2.2.1. Teoria do campo ligante	14
2.2.2.2. Tempo de Vida de Luminescência (τ)	16
2.2.2.3. Coeficientes de Emissão Espontânea e Parâmetros de Intensidade Fenomenológicos (Ω_λ)	16
2.3. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	18
2.3.1. Coronantes	21
2.3.2. Podantes	23
2.3.3. Criptantes	23
2.3.3.1. Os criptatos de terras raras	25
2.4. Modelagem Molecular de Complexos de Lantanídeos	26
2.5. APLICAÇÕES	29
3. OBJETIVOS	31
3.1. OBJETIVO GERAL	32
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4. PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1. SÍNTESE DOS CRIPTATOS DERIVADOS DOS ÁCIDOS DIPICOLÍNICO (DPA), QUELIDÂMICO (DAMIC) E QUELIDÔNICO (DONIC)	35
4.2. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO	40
4.3.1. Ponto de fusão	40
4.3.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	41
4.3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	41
4.3.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	42
4.3.4. Espectroscopia Eletrônica de Absorção UV/Visível	42
4.3.5. Espectroscopia Eletrônica de Luminescência	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Sínteses dos criptatos derivados dos ácidos: DPA, DAMIC e DONIC.	45
5.1.1. Cloração dos ácidos	45
5.1.2. Reação dos cloretos de ácido com o 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano	49
5.1.3. Características macroscópicas gerais dos sistemas sintetizados	56
5.2. Espectroscopia de Absorção UV-Visível	57
5.2.1. Os criptatos de lantanídeos do DPA	59

5.2.2. Os criptatos de lantanídeos com DAMIC e DONIC	61
5.3. Espectroscopia de Infravermelho	61
5.3.1. O ácido dipicolínico (DPA) e seus respectivos criptatos de lítio e de lantanídeos.	61
5.3.2. O ácido quelidâmico (DAMIC) e seus respectivos criptatos de lítio e de lantanídeos	65
5.3.3. O ácido quelidônico (DONIC) e seus respectivos criptatos de lítio e de lantanídeos	69
5.4. Espectroscopia eletrônica dos compostos de terras raras	71
5.4.1. Fosforescência dos complexos de Gd^{3+}	71
5.4.2. Estudo espectroscópico dos complexos de Eu^{3+}	74
5.4.2.1. Espectroscopia de excitação	74
5.4.2.2. Espectroscopia de emissão	76
5.4.3. Estudo espectroscópico dos Complexos de Tb^{3+}	79
5.4.3.1. Espectroscopia de excitação	79
5.4.3.2. Espectroscopia de emissão	80
5.4.3. Parâmetros de Intensidades Experimentais Ω_2 , Ω_4 e R_{02}	81
5.4.4. Resultados Teóricos e Discussão	82
5.4.4.1. Geometria do Estado Fundamental	83
5.4.4.2. Espectros de Absorção Teóricos	84
6. CONCLUSÕES	91
7. PERSPECTIVAS	95
ANEXO I: MATERIAIS UTILIZADOS: SOLVENTES E REAGENTES	98
ANEXO II: PROTOCOLO DE UTILIZAÇÃO DO HPLC	99
ANEXO III: ESPECTROS DE ABSORÇÃO ELETERÔNICA	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Transições eletrônicas do Eu^{3+} e os vários níveis J devido ao acoplamento spin-órbita.	08
Figura 2.2. Esquema exemplificando um processo de absorção (A), transferência de energia (TE) e emissão de luminescência (E) que ocorre após a excitação de um quelato de európio.	10
Figura 2.3. Primeiro mecanismo proposto por Weissman para a transferência intramolecular de energia não-radiativamente.	11
Figura 2.4. Segundo mecanismo proposto por Weissman para a transferência intramolecular de energia não-radiativamente.	12
Figura 2.5. Terceiro mecanismo proposto por Weissman para a transferência intramolecular de energia não-radiativamente.	13
Figura 2.6. Interações dos potenciais H_0 , H_C , H_{SO} , e H_{CL} com os níveis de energia da configuração $4f^N$ do íon lantanídeo.	15
Figura 2.7. Fórmulas estruturais dos compostos dibenzo-[18]-coroa-6 (1) e 2-(ohidroxifenóxi) etil éter (2).	20
Figura 2.8. Alguns exemplos de éteres-coroa (3) e de azo-éteres-coroa (4).	22
Figura 2.9. Alguns exemplos de podantes (5).	23
Figura 2.10. Exemplo de criptando.	24
Figura 4.1. Macro ciclos, onde $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} .	34
Figura 4.2. Fórmulas estruturais dos ácidos dipicolínico (DPA), quelidâmico (DAMIC) e quelidônico (DONIC).	35
Figura 4.3. Esquema da reação 1: síntese dos cloretos de ácido, onde $R = H$ ou OH .	36
Figura 4.4. Esquema da etapa 2 que ilustra a obtenção do criptato, com o Li^+ como pré-organizador deste processo.	38
Figura 4.5. Esquema da etapa 3 para as sínteses dos criptatos de lantanídeos dos ácidos DPA, DAMIC e DONIC.	40
Figura 4.6. Criptatos derivados dos ácidos dipicolínico, quelidâmico e quelidônico.	40
Figura 5.1. Esquema da reação de transformação de um ácido carboxílico em um cloreto de acila, através da reação com o cloreto de tionila, em que se observa o intermediário clorossulfito de acila protonado.	46
Figura 5.2. Espectro de ^1H -RMN do dicloreto de 2,6-dicarbonila-piridina em benzeno (300MHz).	47
Figura 5.3. Espectro de ^1H -RMN do dicloreto de 2,6-dicarbonila-piridina em tolueno (300MHz).	48
Figura 5.4. Espectro de ^1H -RMN do 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano em D_2O (300MHz).	50
Figura 5.5. Espectro de ^1H -RMN do $\text{Li} \subset \text{CRIPDAMIC}$ em D_2O (300MHz).	51

Figura 5.6. Espectro de ^1H -RMN do ligante DAMIC em D_2O (300 MHz).	53
Figura 5.7. Espectro de ^1H -RMN do $\text{Li}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$ em D_2O (300 MHz).	54
Figura 5.8. Espectro de ^1H -RMN do $\text{Li}^{\text{+}}\text{CRIPDONIC}$ em D_2O (300 MHz)..	55
Figura 5.9. Espectro de absorção UV-Vis do ligante livre DPA em solução metanólica 10^{-5} M.	57
Figura 5.10. Espectro de absorção UV-Vis do ligante livre DAMIC em solução metanólica 10^{-5} M.	58
Figura 5.11. Espectro de absorção UV-Vis do ligante livre DONIC em solução metanólica 10^{-5} M.	58
Figura 5.12. Espectro de absorção dos criptatos de lantanídeos do ácido dipicolínico, em que $\text{Li}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$ (em preto), $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$ (em vermelho), $\text{Tb}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$ (em verde) e $\text{Gd}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$ (em azul).	60
Figura 5.13. Espectro de absorção UV-Vis do $\text{Li}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$ em solução metanólica 10^{-5} M.	60
Figura 5.14. Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido dipicolínico, em KBr.	62
Figura 5.15. Espectro vibracional na região do infravermelho do diazo-éter-coroa, em KBr.	62
Figura 5.16. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido dipicolínico (azul), do diazo-éter-coroa (vermelho) e do criptato $\text{Li}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$ (preto), em KBr.	63
Figura 5.17. Espectro vibracional na região do infravermelho dos criptatos de lantanídeos do ácido dipicolínico, em KBr. Em preto, o $\text{Li}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$; em vermelho, o $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$; em verde, o $\text{Tb}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$; e, em cinza, o $\text{Gd}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$.	65
Figura 5.18. Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido quelidâmico, em KBr.	66
Figura 5.19. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido quelidâmico (azul), do diazo-éter-coroa (vermelho) e do criptato $\text{Li}^{\text{+}}\text{CRIPDAMIC}$ (preto), em KBr.	67
Figura 5.20. Espectro vibracional na região do infravermelho dos criptatos de lantanídeos do ácido quelidâmico, em KBr. Em preto, o $\text{Li}^{\text{+}}\text{CRIPDAMIC}$; em vermelho, o $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDAMIC}$; em verde, o $\text{Tb}^{\text{+}}\text{CRIPDAMIC}$; e, em cinza, o $\text{Gd}^{\text{+}}\text{CRIPDAMIC}$.	68
Figura 5.21. Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido quelidônico, em KBr.	69
Figura 5.22. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido quelidônico (azul), do diazo-éter-coroa (vermelho) e do criptato $\text{Li}^{\text{+}}\text{CRIPDONIC}$ (preto), em KBr.	70
Figura 5.23. Espectro vibracional na região do infravermelho dos criptatos de lantanídeos do ácido quelidônico, em KBr. Em preto, o $\text{Li}^{\text{+}}\text{CRIPDONIC}$; em vermelho, o $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDONIC}$; em	71

verde, o Tb₃CrIPDONIC; e, em cinza, o Gd₃CrIPDONIC.

Figura 5.24. Espectro de emissão do Gd ₃ CrIPDPA a 77 K, excitado em $\lambda = 362\text{nm}$.	73
Figura 5.25. Espectro de emissão do Gd ₃ CrIPDAMIC a 77 K, excitado em $\lambda = 362\text{nm}$.	73
Figura 5.26. Espectro de emissão do Gd ₃ CrIPDONIC a 77 K, excitado em $\lambda = 362\text{nm}$.	74
Figura 5.27. Espectro de excitação do Eu ₃ CrIPDPA com emissão monitorada em $\lambda=612\text{nm}$.	75
Figura 5.28. Espectro de excitação do Eu ₃ CrIPDAMIC com emissão monitorada em $\lambda=612\text{nm}$.	75
Figura 5.29. Espectro de excitação do Eu ₃ CrIPDONIC com emissão monitorada em $\lambda=612\text{nm}$.	76
Figura 5.30. Espectro de emissão do Eu ₃ CrIPDPA excitado em $\lambda=393\text{nm}$.	77
Figura 5.31. Espectro de emissão do Eu ₃ CrIPDAMIC excitado em $\lambda=393\text{nm}$.	78
Figura 5.32. Espectro de emissão do Eu ₃ CrIPDONIC excitado em $\lambda=393\text{nm}$.	78
Figura 5.33. Espectro de excitação do Tb ₃ CrIPDPA a 298 K excitado em 545 nm.	79
Figura 5.34. Espectro de excitação do Tb ₃ CrIPDAMIC a 298 K excitado em 545 nm.	80
Figura 5.35. Espectro de emissão do Tb ₃ CrIPDPA a 298 K excitado em 284 nm.	81
Figura 5.36. Espectro de emissão do Tb ₃ CrIPDAMIC a 298 K excitado em 284 nm.	81
Figura 5.37. Geometrias otimizadas dos complexos: (a) Eu ₃ CrIPDPA; (b) Eu ₃ CrIPDAMIC; e (c) Eu ₃ CrIPDONIC.	83
Figura 5.38. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em vermelho) do criptato Eu ₃ CrIPDPA.	85
Figura 5.39. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em vermelho) do criptato Eu ₃ CrIPDAMIC.	86
Figura 5.40. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em vermelho) do criptato Eu ₃ CrIPDONIC.	86
Figura 5.41. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em verde) do criptato Tb ₃ CrIPDPA.	87
Figura 5.42. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em verde) do criptato Tb ₃ CrIPDAMIC.	87
Figura 5.43. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em verde) do criptato Tb ₃ CrIPDONIC.	88
Figura 5.44. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em azul) do criptato Gd ₃ CrIPDPA.	88

Figura 5.45. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em azul) do criptato Gd \subset CRIPDAMIC.	89
Figura 5.46. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em azul) do criptato Gd \subset CRIPDONIC.	89

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Configurações eletrônicas dos lantanídeos.	06
TABELA 2. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção dos ligantes DPA, DAMIC e DONIC.	58
TABELA 3. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção dos criptatos $\text{Li}_{\text{C}}\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}_{\text{C}}\text{CRIPDPA}$, $\text{Tb}_{\text{C}}\text{CRIPDPA}$ e $\text{Gd}_{\text{C}}\text{CRIPDPA}$.	59
TABELA 4. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de infravermelho dos criptatos $\text{Li}_{\text{C}}\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}_{\text{C}}\text{CRIPDPA}$, $\text{Tb}_{\text{C}}\text{CRIPDPA}$ e $\text{Gd}_{\text{C}}\text{CRIPDPA}$.	64
TABELA 5. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de infravermelho dos criptatos $\text{Li}_{\text{C}}\text{CRIPDAMIC}$, $\text{Eu}_{\text{C}}\text{CRIPDAMIC}$, $\text{Tb}_{\text{C}}\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Gd}_{\text{C}}\text{CRIPDAMIC}$.	68
TABELA 6. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de infravermelho dos criptatos $\text{Li}_{\text{C}}\text{CRIPDONIC}$, $\text{Eu}_{\text{C}}\text{CRIPDONIC}$, $\text{Tb}_{\text{C}}\text{CRIPDONIC}$ e $\text{Gd}_{\text{C}}\text{CRIPDONIC}$.	70
TABELA 7. Parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 das transições 4f-4f nos complexos de európio em unidades de 10^{-20} cm^2 e R_{02} .	82
TABELA 8. Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação das geometrias otimizadas dos compostos $\text{Eu}_{\text{C}}\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}_{\text{C}}\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Eu}_{\text{C}}\text{CRIPDONIC}$.	84
TABELA 9. Posições dos estados singletos e tripletos, teóricos e experimentais, dos complexos em unidades de cm^{-1} .	90

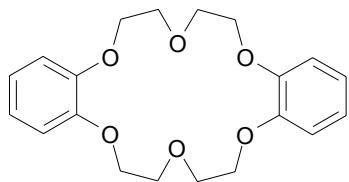
ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DPA	Ácido 2,6-piridina-dicarboxílico
DAMIC	Ácido quelidâmico
DONIC	Ácido quelidônico
MeCN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
^1H -RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1
^{12}C -RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-12
IV	Infravermelho
UV-Vis	Ultravioleta-visível
AE	Análise elementar
GC-MS	Espectrometria de Massas-cromatografia gasosa
J	Momento Angular Total
L	Momento Angular Orbital Total
S	Momento Angular de Spin Total
DMCL	Dispositivo Molecular Conversor de Luz
TC	Transferência de Carga
TCC	Teoria do Campo Cristalino
A_{rad}	Taxa de emissão radiativa
A_{nrad}	Taxa de emissão não-radiativa
SMLC/AM1	Sparkle Model for Lanthanide Compounds/Austin Model 1 – Modelo Sparkle para Compostos de Lantanídeos/Modelo Austin 1
SOCl_2	Cloreto de Tionila
LnCl_3	Cloreto de Lantanídeo (III)
HPLC	High Performance Liquid Chromatograf – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
NBS	N-bromosuccinamida
AZOBIS	Ciclohexanocarbonitrila
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
FLIM	Fluorescence Lifetime Imaging

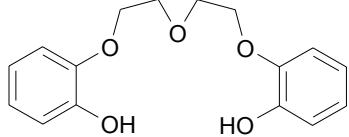
PDT

Photodynamic Therapy of Tumors – Terapia Fotodinâmica
de Tumores

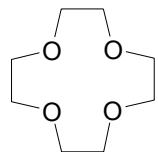
ÍNDICE DE ESTRUTURAS



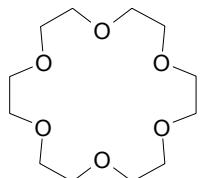
Dibenzo-[18]-coroa-6



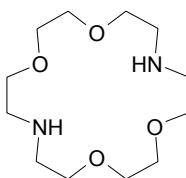
2,9(o-hidroxifenóxi)etil éter



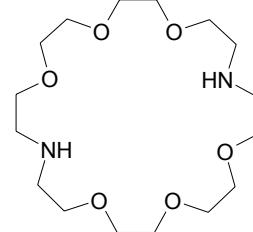
12-coroa-4



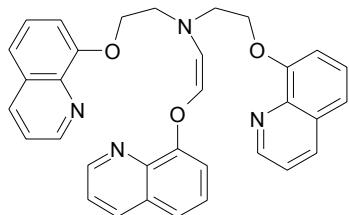
18-coroa-6



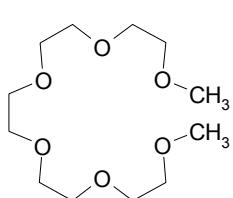
1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano



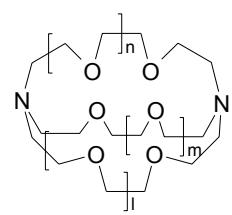
1,4,7,13,16,19-hexaoxa-10,22-diaza-ciclotetraicosano



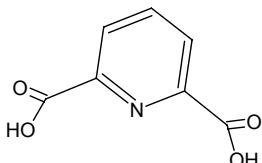
Podante-1



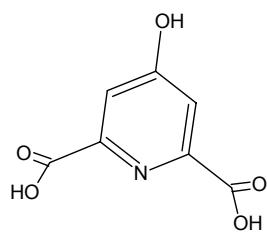
Podante-2



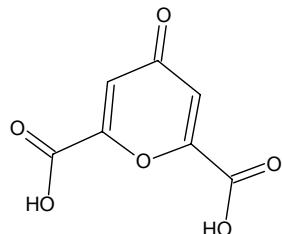
Criptato



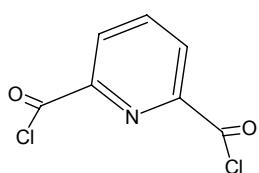
DPA



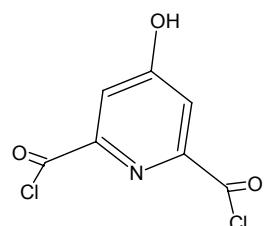
DAMIC



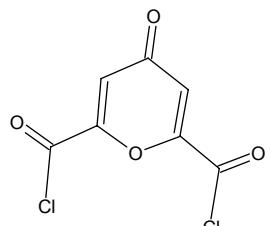
DONIC



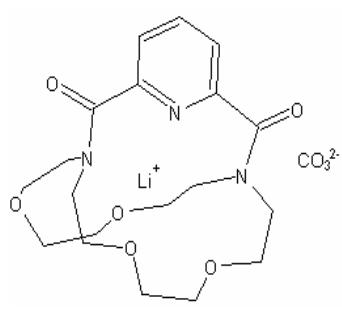
DPA-Cl₂



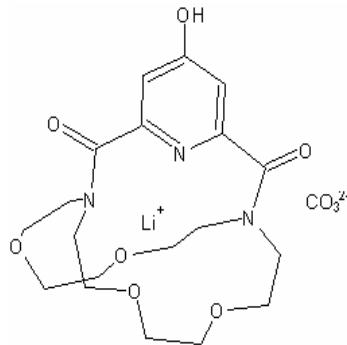
DAMIC-Cl₂



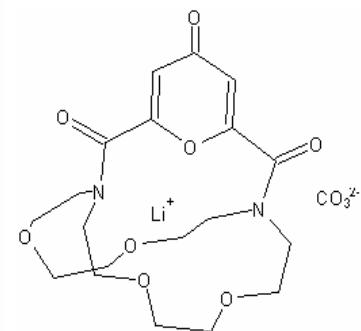
DONIC-Cl₂



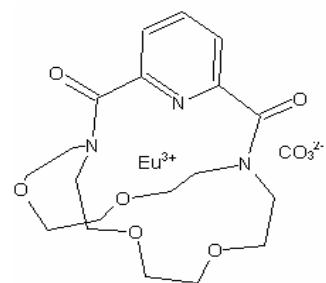
Li_cCRIPDPA



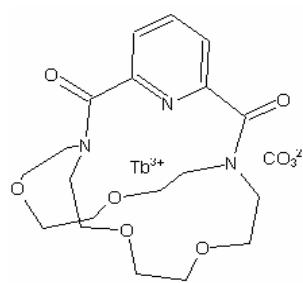
Li_cCRIPDAMIC



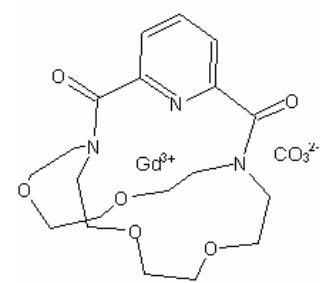
Li_cCRIPDONIC



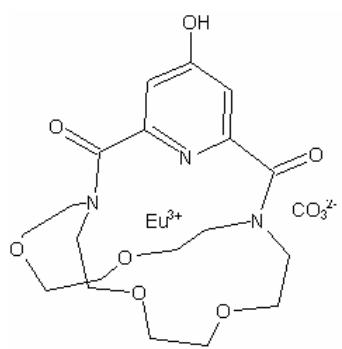
Eu_cCRIPDPA



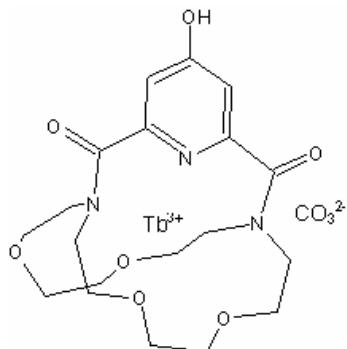
Tb_cCRIPDPA



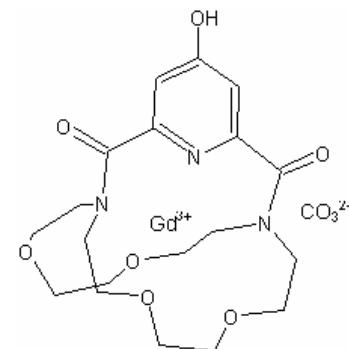
Gd_cCRIPDPA



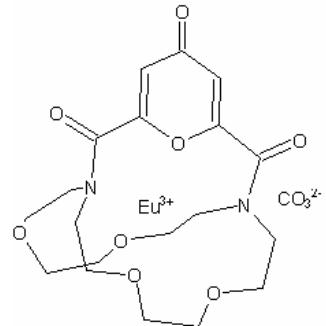
Eu_cCRIPDAMIC



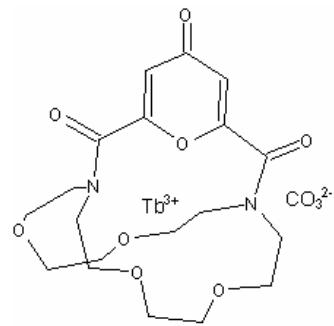
Tb_cCRIPDAMIC



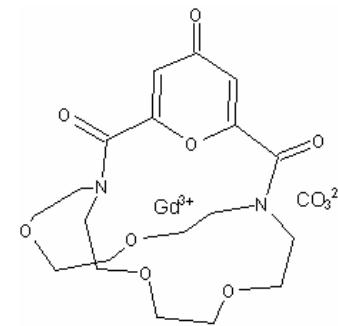
Gd_cCRIPDAMIC



Eu_cCRIPDONIC



Tb_cCRIPDONIC



Gd_cCRIPDONIC

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

O otimismo é a fé em ação. Nada se pode levar a efeito sem otimismo.

(Hellen Keller)

1. INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos dez anos, tem havido uma procura extensiva de complexos de lantanídeos próativos para, entre outras, aplicações biomédicas. As possíveis aplicações destes complexos se estendem desde sensores luminescentes e detecção de funções celulares *in vivo*, até a elucidação das estruturas e funções de enzimas e proteínas, além de servirem como agentes de contraste em MRI (Magnetic Resonance Imaging) ^[1].

Apesar de soluções aquosas de íons lantanídeos apresentarem fracos coeficientes de absorção, a preparação com agentes quelantes ou encapsuladores de lantanídeos, especialmente criptandos, resulta em materiais que apresentam elevada luminescências em meio aquoso ^[2]. Esse fenômeno ocorre devido ao processo de transferência de energia entre o ligante que absorve a energia na região do ultravioleta e transfere de forma eficiente para o íon lantanídeo, que por sua vez emite parte dessa energia na região do visível (esse fenômeno é popularmente conhecido como efeito antena). As emissões características dos íons lantanídeos apresentam estruturas finas (<10 nm), grandes deslocamento de Stokes (>150 nm) e longos tempos de vida (ms).

A busca por novos ligantes e, em particular os bidentados, vêm sendo relatada na literatura há muito tempo ^[3,4]. Uma classe de moléculas bastante eficiente no processo de complexação com cátions metálicos é a dos ácidos dicarboxílicos, que podem utilizar os grupos carboxilatos na coordenação aos íons metálicos ^[5]. Relatos da literatura demonstram a eficiência dos ácidos piridina dicarboxílicos tanto na complexação com lantanídeos como na sua atuação enquanto “antenas” eficientes, uma vez que possuem grupos cromóforos no anel

¹ Paris, J.; Gameiro, C.; Humblet, V.; Mohapatra, P.K.; Jacques, V; Desreux, J.F. *Inorganic Chemistry* (2006).

² Guillaumonts, D.; Bazin, H.; Benech, J. M.; Boyer, M.; Mathis, G. *ChemPhysChem*, 8 (2007), 480.

³ De Sá, G.F.; Barros Neto, B.; Ferreira, Sá, G.F.; Barros Neto, B.; Ferreira, R. *Inorganica Chimica Acta*, 23 (1977) 249-252.

⁴ Airoldi, C.; Dias, F.S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40 (1978) 1537-1541.

⁵ Salama, S.; Richardson, F.S. *Inorg Chem*. 19 (1980) 629.

piridínico e nas carbonilas, assim como um efeito de rigidez estrutural inerente a estes grupamentos^[6].

Por todas estas características realizamos nesta dissertação um estudo teórico-experimental de alguns criptatos de lantanídeos derivados de ácidos piridina-dicarboxílicos, no que se refere às suas sínteses e propriedades espectroscópicas. Inicialmente, faremos uma revisão da literatura acerca de alguns conceitos fundamentais importantes para a compreensão deste trabalho; em seguida, apresentaremos a metodologia teórico-experimental desenvolvida, desde as estratégias sintéticas empregadas, as técnicas de caracterização, a aquisição dos espectros de absorção, excitação e emissão, até os modelos teórico-quânticos empregados; mostraremos e discutiremos os resultados obtidos; e, por fim, demonstraremos as nossas conclusões e perspectivas futuras para o trabalho.

⁶ V. Tsaryuk, V. Zolin, J. Legendziewicz, *J. Lumin.* **2003**, 744, 102-103.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os navios estão a salvo nos portos, mas não foi para ficarem ancorados que eles foram criados.

(Autor desconhecido)

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. ÍONS LANTANÍDEOS ^[7,8]

Os catorze elementos do bloco 4f (do cério Z=58 até o lutécio Z=71) são conhecidos como Lantanídeos e se caracterizam por apresentarem na antepenúltima camada o preenchimento gradual do subnível f, o que lhes confere uma configuração eletrônica $[Xe] 4f^n 6s^2$. Devido ao fato de apresentarem uma estrutura eletrônica muito parecida e serem “blindados” externamente pelos elétrons 5s, 5p e 6s, os elétrons diferenciais do subnível 4f não participam das ligações químicas destes elementos e, sendo assim, os mesmos apresentam propriedades químicas extremamente similares. Por esta razão, até 1907 pensava-se que os lantanídeos eram um único elemento. Juntamente com os elementos do “bloco d”, La, Sc e Y, foram denominados de *terrás raras*, devido ao fato de terem sido isolados em seus óxidos, de ocorrência reduzida na natureza. Contudo, tal denominação é inadequada, pois os mesmos nem sempre apresentam o aspecto de “terrás” e tampouco de rara ocorrência, visto que todos eles são mais abundantes que o iodo, o ouro ou a prata, tendo uma abundância equivalente à do bromo (3 ppm) ^[9]. Alguns metais são menos comuns na natureza, como é o caso da prata (0,07ppm) e do bismuto (0,008ppm) que são superados em muito pela ocorrência dos lantanídeos menos abundantes túlio (0,5ppm) e lutécio (0,8ppm); assim como, o Cério é quase tão abundante quanto o cobre ^[10].

⁷ Dissertação de Mestrado de Fabiana Roberta Gonçalves e Silva (1995), do Departamento de Química Fundamental, da UFPE.

⁸ Wybourne, B.G. *Spectroscopy Properties of Rare Earths*, John Wiley & Sons, Inc., 1965.

⁹ Jones, C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Porto Alegre: Bookman, 2002, p. 13.

¹⁰ Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*. Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999, cap. 29, p. 438.

2.1.1. Configuração eletrônica

Sua configuração eletrônica geral é do tipo $[Xe] 4f^n 6s^2$ e seria de se esperar que a diferença entre cada um destes elementos fosse apenas a adição de mais um elétron ao subnível 4f do metal anterior; mas, para o Ce, o Gd e o Lu, ocorre a promoção de um elétron do subnível 5d para o 4f, resultando em configurações mais favoráveis energeticamente, conforme apresentado na Tabela 1.

TABELA 1. Configurações eletrônicas dos lantanídeos.

Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica do átomo		
Cério	Ce	$[Xe]$	$4f^1$	$5d^1$
Praseodímio	Pr	$[Xe]$	$4f^3$	$6s^2$
Neodímio	Nd	$[Xe]$	$4f^4$	$6s^2$
Promécio	Pm	$[Xe]$	$4f^5$	$6s^2$
Samário	Sm	$[Xe]$	$4f^6$	$6s^2$
Európio	Eu	$[Xe]$	$4f^7$	$6s^2$
Gadolínio	Gd	$[Xe]$	$4f^7$	$5d^1$
Térbio	Tb	$[Xe]$	$4f^9$	$6s^2$
Disprósio	Dy	$[Xe]$	$4f^{10}$	$6s^2$
Hólmlio	Ho	$[Xe]$	$4f^{11}$	$6s^2$
Érbio	Er	$[Xe]$	$4f^{12}$	$6s^2$
Túlio	Tm	$[Xe]$	$4f^{13}$	$6s^2$
Itérbio	Yb	$[Xe]$	$4f^{14}$	$6s^2$
Lutécio	Lu	$[Xe]$	$4f^{14}$	$5d^1$

2.1.2. Propriedades magnéticas e espectroscópicas

Devido ao fato de apresentarem elétrons nos subníveis 5s e 5p, os elétrons 4f são muito bem isolados do ambiente químico, não participando de ligações químicas, não sendo removidos para dar origem a íons ou mesmo participando da energia de estabilização do campo cristalino em complexos. Dessa forma, apenas as propriedades magnéticas e espectroscópicas são influenciadas consideravelmente pelo tipo de preenchimento dos orbitais 4f (configuração eletrônica) ^[10].

A determinação das propriedades magnéticas de um elemento é função do seu momento magnético, que é calculado pela interação dos momentos de spin total e orbital total. No caso dos elementos do bloco d, o momento orbital é suprimido pelos campos elétricos dos ligantes que fazem parte do ambiente químico do íon. Contudo, para os íons lantanídeos, o isolamento dos seus elétrons 4f pelos 5s e 5p impede a supressão do momento orbital e, desse modo, o momento magnético total J é determinado quânticamente pela combinação linear dos momentos de spin total S e orbital total L ^[11], conforme equação:

$$J = L + S$$

onde

$$L = \sum |l|$$

$$S = \sum |s|$$

Este efeito é o acoplamento spin-órbita que, para os elementos do bloco f é fundamental na determinação das propriedades magnéticas e espectroscópicas, conforme demonstraremos mais adiante. Ele quebra a degenerescência dos níveis

¹¹ Malta, O.L.; Carlos, L.D. *Quim. Nova*, 26 (2003), 889-895.

F e D, permitindo as transições eletrônicas do tipo $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, em que $J=0,1,2,3,4$.

Uma outra regra é, para esta transição:

$$\Delta J = 0 \text{ ou } 2$$

de modo que, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é bastante intensa e é dita hipersensitiva (Figura 2.1.).

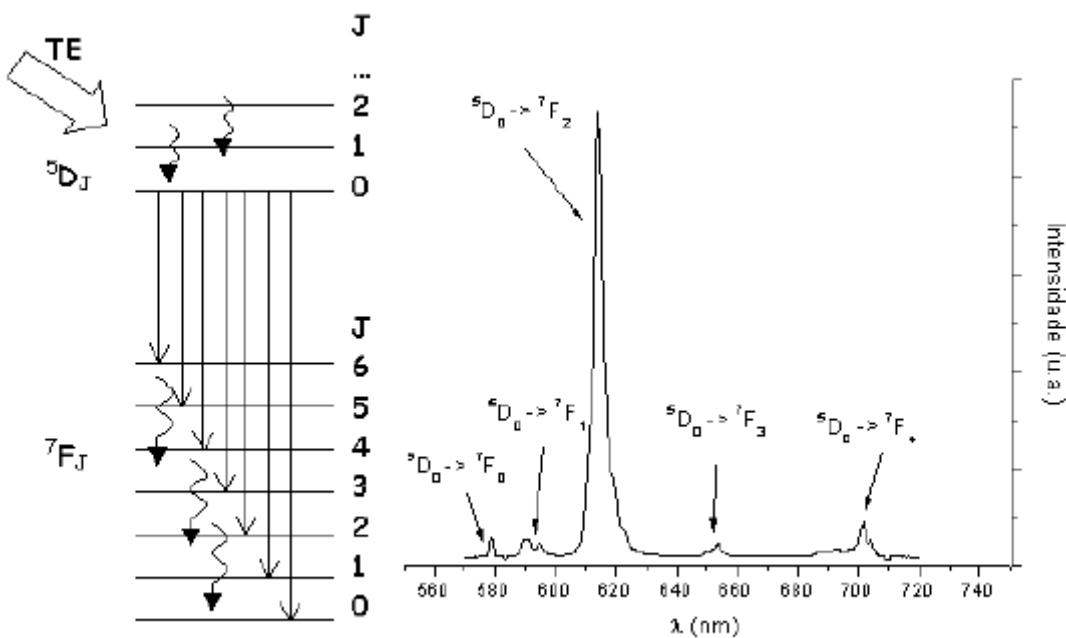


Figura 2.1. Transições eletrônicas do Eu^{3+} e os vários níveis J devido ao acoplamento spin-órbita ^[12].

Devido aos baixos valores das três primeiras energias de ionização, os lantanídeos apresentam caráter iônico e seus íons são, em geral, trivalentes (Ln^{3+}), pois, neste estado de oxidação, apresentam maior estabilidade. O número de elétrons desemparelhados no subnível 4f dos íons lantanídeos trivalentes é um fator determinante das cores que os mesmos podem apresentar tanto no estado sólido como em solução aquosa.

¹² Dissertação de Mestrado de Vitor Ângelo Fonseca Deichmann (2005), do Departamento de Química, da UFPR.

Ao contrário dos metais do bloco d, os do bloco f pouco afetam a energia de estabilização do campo cristalino, causando um desdobramento deste em apenas 100 cm^{-1} . Para os íons lantanídeos, o acoplamento spin-órbita é mais importante e, assim, as transições observáveis são as 4f-4f (Figura 2.1.) que, por inferirem a regra de Laporte (onde $\Delta l = \pm 1$) são ditas proibidas e apresentam uma intensidade baixa nos espectros de absorção e de emissão. Sendo assim, os espectros destes íons (Figura 2.1.) apresentam-se como bandas estreitas e bem-definidas, servindo até para a calibração de instrumentos de espectroscopia ^[13]. O número de bandas que podem ser observadas em um espectro desta natureza é bastante acentuado, uma vez que, o número quântico secundário ($l=3$) está associado a $2l+1$ estados, representados pelos momentos angulares $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2$ e 3 , que determinam diversos termos espectroscópicos distintos.

Além das transições 4f-4f, os lantanídeos podem ainda realizar transições 4f-5d, cujas bandas são largas e intensas, influenciáveis pela natureza dos ligantes. Pode-se ainda constatar um efeito de interação bastante interessante, responsável por forte luminescência nos compostos que o apresentam: é a transferência de carga (TC). A TC é responsável pelas cores vivas de alguns compostos e decorre da transferência de um elétron do ligante para o metal. Logo, é dependente diretamente das propriedades redutoras dos ligantes e do estado de oxidação do metal ^[14,15,16]. Quando a TC acontece do ligante, que possui um nível energético mais acentuado, para o metal, fala-se em transferência de carga do ligante para o metal (TCLM). Um exemplo típico deste processo é o que acontece com os complexos do íon európio (III). Por outro lado, se o nível de energia do metal é maior que o do ligante, a transferência de carga é do metal para o ligante (TCML). Os complexos do Gd (III) exemplificam bem isto.

¹³ Martins, T.S.; Isolani, P.C. *Quím. Nova*, 2005, vol.28, nº 1, p. 111-117.

¹⁴ D. Sun et al. / *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 806 (2007) 105–112.

¹⁵ R.-X. He, X.-Y. Li / *Chemical Physics* 332 (2007) 325–335.

¹⁶ Tese de Doutorado de Hélcio José Batista (2003), do Departamento de Química, da UFPE.

2.2. O EFEITO ANTENA ^[17,18]

Complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos, quando possuem alta eficiência quântica de emissão, são denominados de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL's). Recebem esta designação pelo fato de serem capazes de absorver a luz ultravioleta e, através de processos internos específicos, converterem-na em luz visível, a qual é posteriormente emitida ^[19].

Os eventos envolvidos neste tipo de efeito basicamente podem ser divididos em três etapas:

- I- Absorção da luz ultravioleta pelos ligantes orgânicos externos, que populam seus níveis eletrônicos mais excitados;
- II- Transferência dessa energia, através de processos não-radiativos, dos níveis eletrônicos excitados dos ligantes orgânicos para os níveis 4f do metal; e
- III- Emissão de luz visível quando do decaimento eletrônico dos níveis excitados para o fundamental.

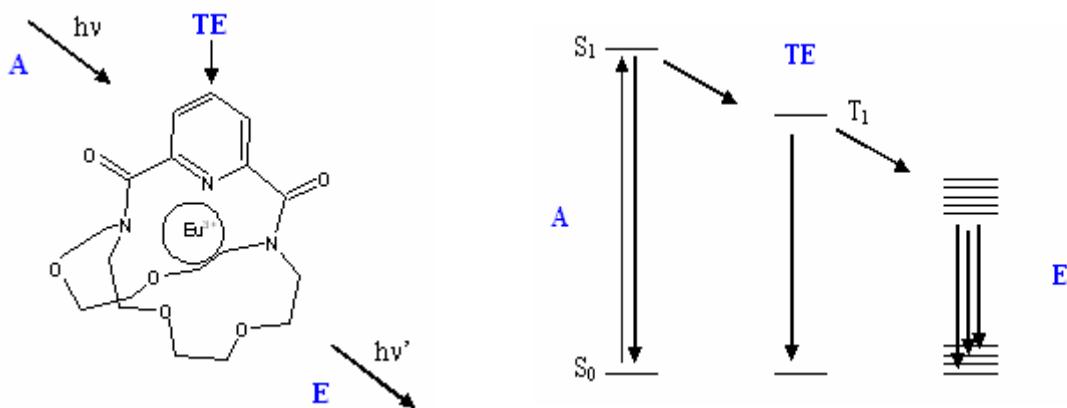


Figura 2.2. Esquema exemplificando um processo de absorção (A), transferência de energia (TE) e emissão de luminescência (E) que ocorre após a excitação de um quelato de európio.

¹⁷ Sabatini, N.; Guardigli, M.; Lehn; J.M. *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201.

¹⁸ Teotonio, E.E.S. et al. / *Journal of Molecular Structure* 751 (2005) 85–94.

¹⁹ Alves Jr, S.; de Almeida, F.V.; de Sá, G.F.; de Mello Donegá, C. *Journal of Luminescence*, 72-74, 1997, 478-470.

2.2.1. Processos de Transferência de Energia Intramolecular

A eficiência de um DMCL está associada ao seu alto rendimento quântico de emissão, o que, por sua vez, depende intimamente dos processos de transferência de energia que ocorrem no interior da molécula, população no estado tripleto e polaridade do solvente ^[20].

Weissman, em 1942, apresentou três prováveis mecanismos que possam ocorrer nestes sistemas depois da absorção de luz que promove os elétrons do nível fundamental (S_0) do ligante orgânico para o nível excitado (S_1) ^[21]. No primeiro deles, a energia é transferida de S_1 do ligante para o mais alto nível excitado 4f do metal $|4\rangle$, que decai não-radiativamente para o estado emissor $|2\rangle$ (Figura 2.3.).

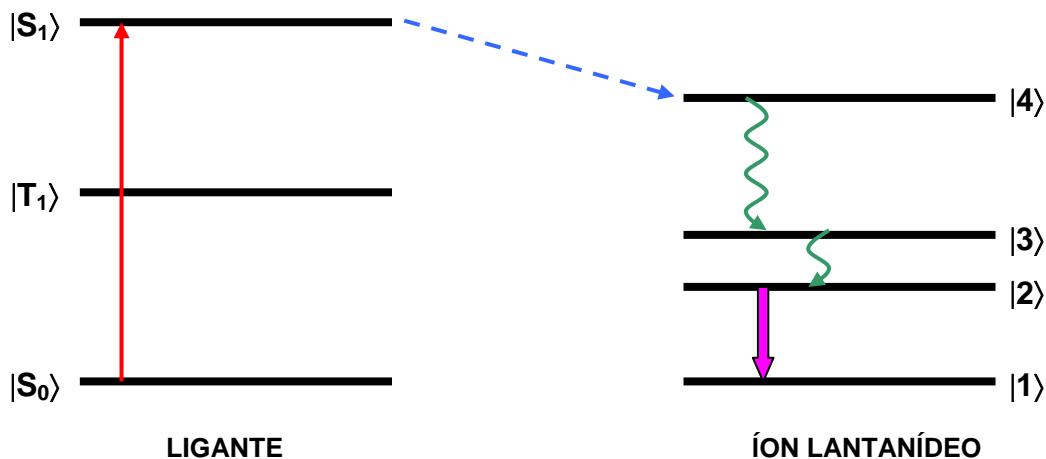


Figura 2.3. Primeiro mecanismo proposto por Weissman para a transferência intramolecular de energia não-radiativamente.

²⁰ M. Mac et al. / *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187 (2007) 78–86.

²¹ Weissman, S.I., *J. Chem. Phys.* 10, 214 (1942).

Já no segundo mecanismo, a energia é transferida do estado excitado $4f |4\rangle$ do metal de volta ao estado tripleto $|T_1\rangle$ do ligante que, a transfere de volta aos níveis $|3\rangle$ e/ou $|2\rangle$ do metal (Figura 2.4.).

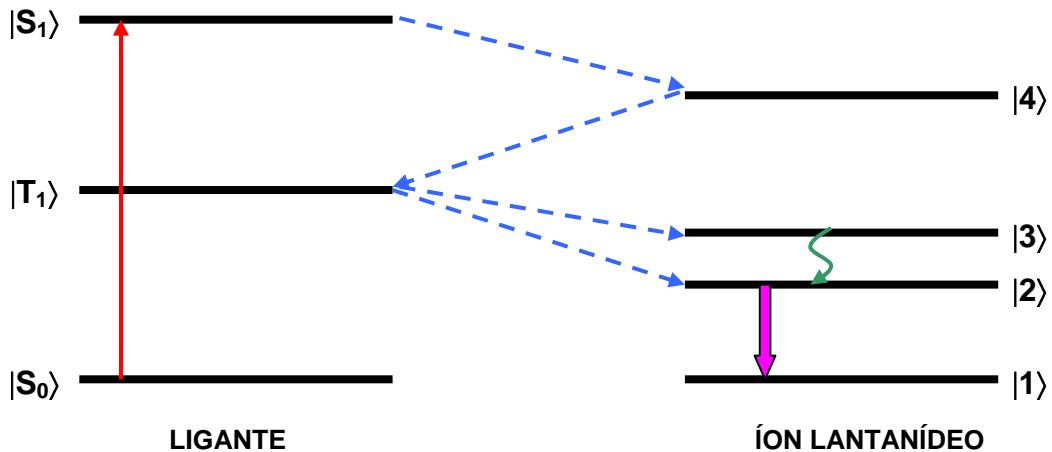


Figura 2.4. Segundo mecanismo proposto por Weissman para a transferência intramolecular de energia não-radiativamente.

Por fim, o terceiro mecanismo, que parece ser o predominante para os íons trivalentes európio e tório^[20,22,23,24], consiste no decaimento não-radiativo do estado $|S_1\rangle$ para o $|T_1\rangle$ do próprio ligante, que então transfere para os estados $|3\rangle$ e/ou $|2\rangle$ do metal (Figura 2.5.).

²² Crosby, G.A. *Molecular Crystals*. **1**, 37-81 (1966).

²³ Buono-Core, G.E.; Li, H.; Marcinia, B. *Coord. Chem. Rev.*. **99**, 55-87 (1990).

²⁴ Malta, O.L.; Gonçalves e Silva, F.R. *Spectrochimica Acta A*. **54**, 1593-99 (1998).

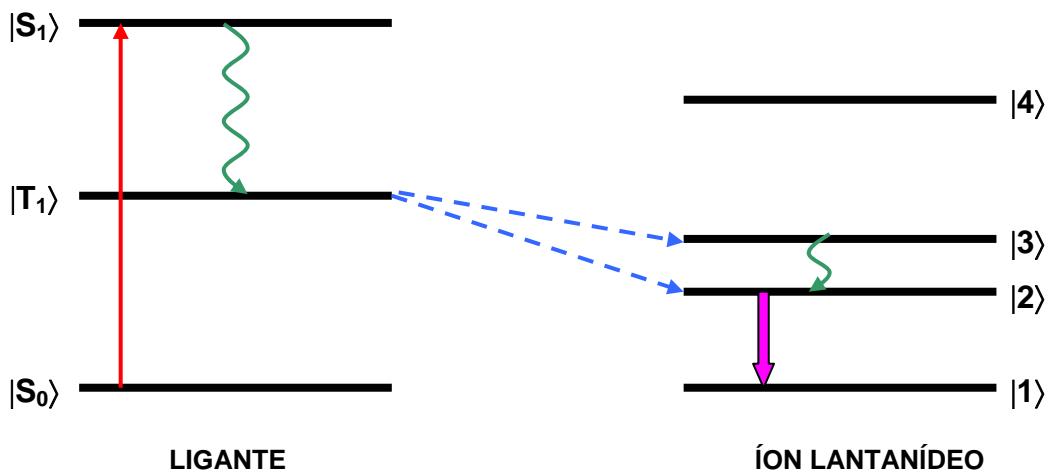


Figura 2.5. Terceiro mecanismo proposto por Weissman para a transferência intramolecular de energia não-radiativamente.

2.2.2. Teoria do Campo Cristalino x Teoria do Campo Ligante

Durante muito tempo foi utilizada a Teoria do Campo Cristalino (TCC), desenvolvida por Bethe em 1929^[25] e Van Vleck^[26], visando a compreensão das interações que existem entre os orbitais dos ligantes e do metal nos complexos metálicos. Contudo, a TCC trata os orbitais como cargas pontuais e suas interações, portanto, como sendo de natureza eletrostática^[27]. Sendo assim, a necessidade por um modelo que fosse capaz de distinguir uma interação de natureza eletrostática de outra de natureza covalente, fez com que fosse desenvolvida a Teoria do Campo Ligante.

A Teoria do Campo Ligante é uma ferramenta muito importante para a compreensão de muitas propriedades dos íons lantanídeos, sobretudo as espectroscópicas.

²⁵ Bethe, H.. *Ann Physik*, [5], 3: 133 (1929).

²⁶ Van Vleck, J.H. *Theory of Magnetic and Electric Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford and New York, 1932.

²⁷ Van Vleck, J.H., *Phys. Rev.*, 41, 208 (1932).

2.2.2.1. Teoria do campo ligante ^[28]

Em uma espécie hidrogenóide, o hamiltoniano (H_0) é dado pela soma das energias cinética do elétron e potencial atrativa elétron-núcleo, conforme equação (1):

$$H_0 = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} \quad (1)$$

Contudo, em espécies polieletônicas, uma outra interação deve ser levada em consideração, que é a energia potencial repulsiva elétron-elétron (H_C). E, assim, o novo Hamiltoniano (H) pode ser calculado da seguinte forma (equação (2)):

$$H = H_0 + H_C \quad (2)$$

E para átomos maiores, como os lantanídeos, em que a interação spin-órbita é observada, esta apresenta uma influência importante na quebra da degenerescência da configuração $4F^N$, sendo da ordem de 10^3 cm^{-1} . Então, o hamiltoniano de um íon lantanídeo livre (H_{IL}) é dado por (3):

$$H_{IL} = H_0 + H_C + H_{SO} \quad (3)$$

As contribuições de cada termo deste hamiltoniano para a quebra da degenerescência da supramencionada configuração $4F^N$, têm magnitudes da ordem de 10^5 cm^{-1} (H_0), 10^4 cm^{-1} (H_C) e 10^3 cm^{-1} (H_{SO}), como já dissemos.

Por outro lado, a modificação do ambiente químico deste íon lantanídeo pela presença de um ligante altera sua simetria, antes esférica, conferindo-lhe a simetria do campo ligante presente, cuja influência é considerável, sendo da ordem de 10^2 cm^{-1} (H_{CL}). E o Hamiltoniano desta nova situação (H') é calculado por (4):

$$H' = H_0 + H_C + H_{SO} + H_{CL} \quad (4)$$

²⁸ E.E.S. Teotonio et al. / *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 451–460.

Assim, calculam-se parâmetros importantes da configuração $4F^N$ dos lantanídeos em ambientes químicos diversos, decorrentes das diversas simetrias destes ligantes. A teoria do campo ligante tem sido bastante utilizada para cálculos envolvendo os orbitais 4f dos lantanídeos ^[29], visto que, a teoria do orbital molecular requer elevada demanda computacional para representar os estados eletrônicos possíveis para as configurações $4F^N$.

A Figura 2.6. esquematiza bem as contribuições de cada termo do Hamiltoniano (H'):

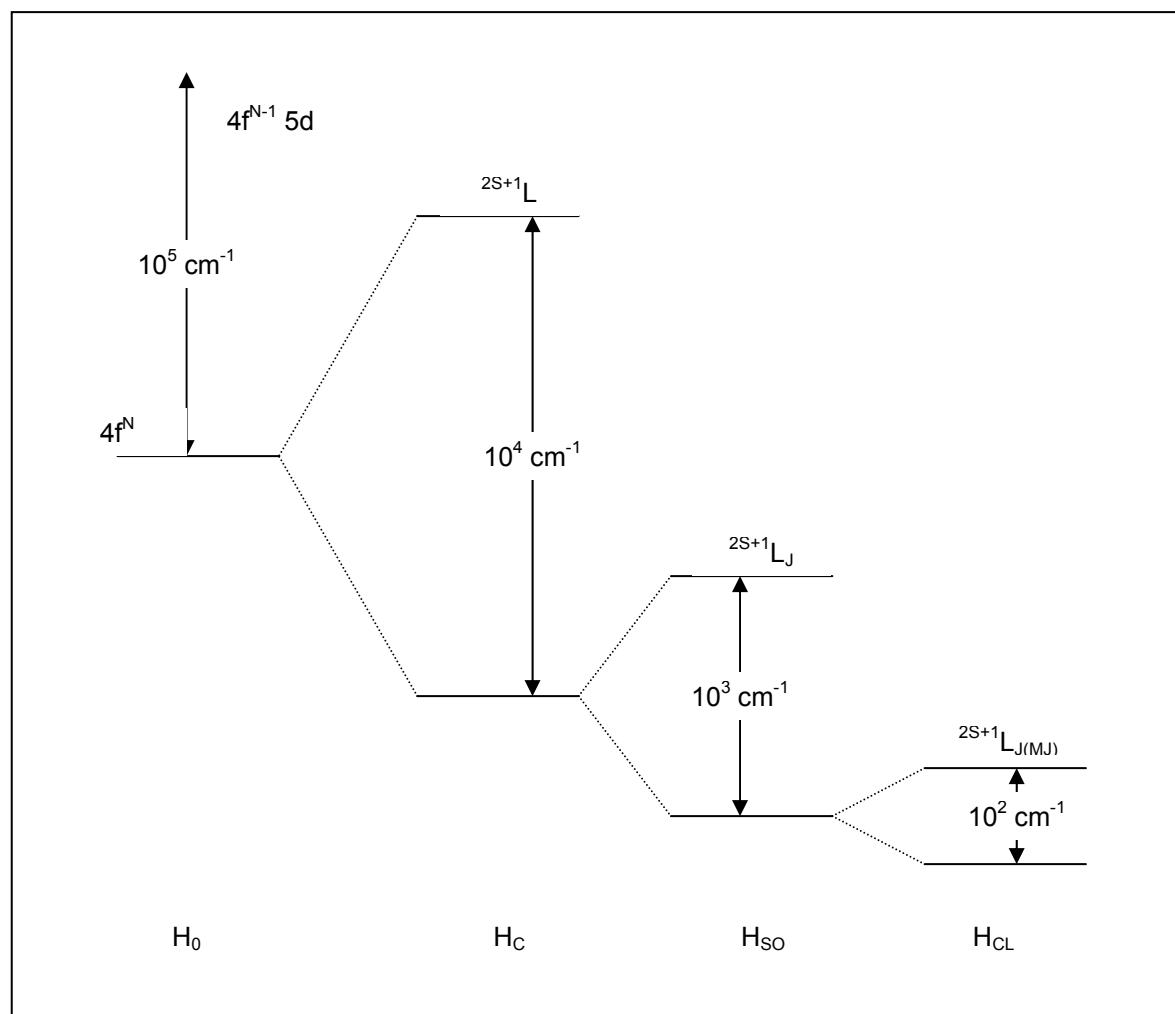


Figura 2.6. Interações dos potenciais H_0 , H_C , H_{SO} , e H_{CL} com os níveis de energia da configuração $4F^N$ do íon lantanídeo.

²⁹ R.Q. Albuquerque et al. / *Chemical Physics Letters* 331 (2000) 519-525.

2.2.2.2. Tempo de Vida de Luminescência (τ)

O tempo de vida de luminescência dos estados excitados dá uma idéia acerca da população dos níveis excitados, assim como, das contribuições das taxas radiativas e não-radiativas de um sistema emissor. A variação da população do nível emissor em função do tempo pode ser calculada por

$$\frac{d\eta_{\text{emissor}}}{dt} = -KT\eta_{\text{emissor}} \quad (5)$$

em que η_{emissor} corresponde à população do estado emissor. E o inverso do tempo de decaimento τ equivale à taxa total de decaimento (A_T), que, por sua vez, é constituída pelas componentes radiativa (A_{RAD}) e não-radiativa (A_{NRAD}).

$$\tau^{-1} = A_T = A_{\text{RAD}} + A_{\text{NRAD}} \quad (6)$$

2.2.2.3. Coeficientes de Emissão Espontânea e Parâmetros de Intensidade Fenomenológico (Ω_λ)

Como já fora anteriormente mencionado, a taxa de emissão total (A_{total}) de um estado emissor em um composto corresponde ao inverso do tempo de vida (τ) do mesmo e equivale à soma das taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), o que pode ser obtido a partir das curvas de decaimento do estado emissor 5D_0 , conforme equacionado abaixo

$$A_{\text{total}} = 1/\tau = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (7)$$

Dessa forma, é possível ainda determinar a eficiência quântica do sistema, através da equação (8):

$$\eta = \frac{Arad}{Arad + Anrad} \quad (8)$$

Os resultados experimentais para o coeficiente de emissão espontânea de algumas transições 4f-4f, calculados pela expressão (9), permitem determinar a taxa de emissão radiativa, o que é feito através dos espectros de emissão obtidos das amostras dos compostos.

$$I = \hbar\omega NA \propto S \quad (9)$$

onde I é a intensidade de emissão, $\hbar\omega$ é a energia de transição, A , o coeficiente de emissão espontânea, N , a população do nível emissor e S é a área sob a curva do espectro de emissão, correspondente a transição analisada. Contudo, eliminamos o N normalmente, devido ao fato de as emissões ocorrerem em várias direções e dificultar assim a determinação da população do estado emissor. Por esta razão, as intensidades de emissão calculadas são as relativas, o que pode ser feito da seguinte forma:

$$I_2/I_1 = \omega_2/\omega_1 \cdot A_2/A_1 = S_2/S_1 \quad (10)$$

De posse das intensidades de emissão relativas, podemos determinar os coeficientes de emissão espontânea referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{(2 \text{ e } 4)}$ através da equação (11):

$$A_{0J} = A_{01} (S_{0J}/S_{01})(v_{01}/v_{0J}) \quad (11)$$

onde o valor estimado para o coeficiente de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (A_{01}), que é a transição por dipolo magnético utilizada como referência

para o íon Eu^{3+} , é da ordem de 50s^{-1} e é dado por $A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 (v_{01})^3$. Para o cálculo de A_{01} , o índice de refração n admitido foi de 1,5 e v_{01} é o número de onda da transição em cm^{-1} . E assim estabelecemos o A_{0J} .

Feito isto, através da equação (12) determinamos os parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4) experimentais, em que χ é o fator de correlação de Lorentz ($\chi = n(n^2+2)^2/9$) e $\langle {}^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^5D_0 \rangle^2$ são os elementos de matriz reduzidos ao quadrado, com valores de 0,0023 para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e 0,0032 para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ o íon európio ^[30].

$$\Omega_\lambda = \frac{3\eta c^3 A_{0J}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (12)$$

2.3. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Em 1893, Alfred Werner cunhou a expressão Química de Coordenação para designar uma nova área da pesquisa em Química Inorgânica. Os trabalhos de Werner foram muito importantes para que outros cientistas enveredassem pelo mesmo caminho e para que o tema se tornasse a maior vertente de pesquisa inorgânica durante algumas décadas.

Na década de 60 (século XX), com os trabalhos de Pedersen e Lehn sobre os éteres-coroa ^[31,32] e criptatos ^[33,34], respectivamente, a química recebeu um realce com a introdução do conceito de Química Supramolecular. Tal denominação foi criada por Jean-Marie Lehn em 1969 e lhe rendeu o prêmio Nobel em 1987.

³⁰ Dissertação de Mestrado de Ana Paula Teixeira (2005), do Departamento de Química, da UFPE.

³¹ a) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2495; b) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 7017.

³² a) Cassol, A.; Séminara, A.; de Paoli, G. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1973, 9, 1163; b) Heckley, P. R.; King, R. B. *10th Rare Earth Res. Conf.*, 1973, 311.

³³ Lehn, J.M. *Acc Chem. Res.*, 11, 49 (1978).

³⁴ Lehn, J.M. *Science*, 227, 849 (1985).

A química supramolecular trata do estudo de interações fracas entre sistemas moleculares e que podem implicar em algum tipo de resposta. Sempre a busca dos químicos foi no sentido de estudar a magnitude e a natureza de ligações covalentes fortes, como calor de formação ou quebra de ligação, momento dipolar, etc.

Contudo, a observação de diversos processos biológicos – em que rapidamente moléculas estabelecem e desfazem contato entre si em condições ambiente, sem quaisquer alterações de temperatura ou pressão do sistema, e que acarretam mecanismos e processos dos mais variados possíveis – sinalizam para a não-formação (ou não-quebra) de ligações. Aliado a isso, os trabalhos de Emil Fischer sobre enzimas-substratos que se combinam como “chave-fechadura”, fizeram com que Lehn cunhasse a expressão já citada anteriormente de Química Supramolecular, a qual é referida como a Química além da Molécula.

Um sistema supramolecular se caracteriza basicamente por dois aspectos fundamentais: o reconhecimento molecular e a função supramolecular. O primeiro depende intimamente da forma, da posição e do tamanho das moléculas interagentes ^[35]. Lehn definiu reconhecimento molecular como a expressão da energia e da informação armazenadas na ligação de um dado substrato pelo seu receptor. Já o segundo aspecto – a função supramolecular –, consiste nas consequências dinâmicas daquele reconhecimento ^[47]. As interações observadas nestes conjuntos supramoleculares são fracas e de natureza eletrostática (íon-íon, íon-dipolo, dipolo-dipolo), ligações de hidrogênio, forças de empilhamento π - π , forças de dispersão (forças de Van der Waals) e efeitos hidrofóbicos ou solvatofóbicos ^[36].

³⁵ Vila Nova, S.P. *Novos Macro ciclos de Lantanídeos: Marcadores Fotônicos Projetados para Aplicações Biotecnológicas*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2003.

³⁶ a) Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VHC-Weinheim: New York, 1995; b) Vögtle, F. *Supramolecular Chemistry: an Introduction*, Wiley: Chichester, 1993; c) Beer, P. D.; Gale, P. A.; Smith, D. K. *Supramolecular Chemistry*, Oxford University Press Inc.: New York, 1999; d) Constable, E. C. *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Oxford University Press Inc.: New York, 1999.

O reconhecimento molecular está associado a grandes diferenças de energia livre de interação com um dado substrato ou grupo de substratos ^[37]. E, para que o mesmo ocorra, duas propriedades estão inherentemente associadas: a seletividade e a especificidade. Elas dependem da formação de dois ou mais sítios de interação e/ou contribuição simultânea de fatores estéricos, topológicos e eletrônicos (polaridade e polarizabilidade), onde as ligações devem ser essencialmente lábeis, para que se formem e se quebrem rapidamente, permitindo que as supramoléculas possam montar-se, corrigir-se e regenerar-se espontaneamente, tal como as micelas, vesículas e membranas ^[37]. Por esta razão, ligações covalentes C-C não são observadas nestes casos. Por outro lado, ligações coordenadas ligante-metal são bem aceitas nestas situações, não só pela sua versatilidade, mas também pela perspicácia em permitir uma gama de sistemas funcionalmente distintos a depender do tipo e estado de oxidação do metal e do tipo e estereoquímica do ligante.

Dessa forma, percebe-se que os estudos acerca dos compostos de coordenação (ou complexos) constituem uma área bastante importante da química inorgânica e sua evolução sintética e funcional permitiu que uma classe de supramoléculas surgisse, conforme faremos uma breve discussão agora.

Em 1967, C. J. Pedersen tentou sintetizar o 2-(o-hidroxifenóxi) etil éter (2) a partir da reação do 1,5-dicloro-3-oxapentano com sal de sódio de catecol e, obteve como subproduto, o 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadodeca-2,11-dieno, atualmente conhecido como dibenzo-[18]-coroa-6 (1) ^[38].

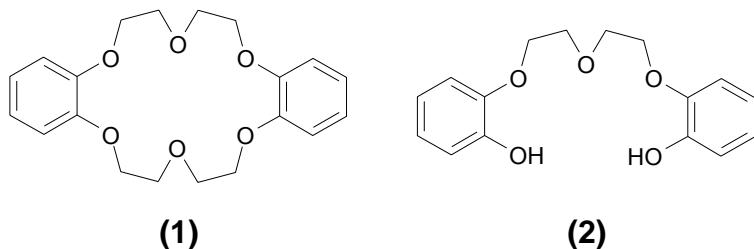


Figura 2.7. Fórmulas estruturais dos compostos dibenzo-[18]-coroa-6 (1) e 2-(ohidroxifenóxi) etil éter (2).

³⁷ Araki, K; Toma, H.E. *Química Nova*, 25, 2002, 962-965.

³⁸ a) Gokel, G. W.; Durst, H. D.; *Synthesis* **1976**, 168; b) Pedersen, C. J.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495, 7017.

Pedersen percebeu que o composto era pouco solúvel em metanol, mas, na presença de sais de sódio, aumentava sobremaneira a sua solubilidade. Esta classe de compostos despertou ainda a atenção de Pedersen pela capacidade que possuía de variar sua solubilidade de acordo com o cátion que a ele estava incorporado; e, assim, conseguia solubilizar o permanganato de potássio em benzeno, por exemplo ^[39]. Surgia, desse modo, o interesse em analisar a sua capacidade enquanto catalisador de transferência de fase.

Dentro da pesquisa na área de compostos ionóforos (transportadores ou carreadores de íons), algumas classes de moléculas foram sintetizadas ao longo dos anos; de modo que, atualmente, algumas delas podem ser enumeradas da seguinte forma:

2.3.1. Coronantes

Os coronantes são monociclos contendo principalmente os heteroátomos oxigênio, nitrogênio ou enxofre, capazes de complexação com os metais. A capacidade de complexar os metais depende: da magnitude de interação dos metais com os heteroátomos, da polaridade do solvente em que se processa a reação e da relação entre a dimensão da cavidade do monociclo e o raio do metal.

A magnitude da interação heteroátomo-metal está associada ao conceito de dureza de ácidos e bases; por exemplo, metais alcalinos e lantanídeos (ácidos duros) interagem bem com nitrogênio, e melhor ainda, com oxigênio (que são bases duras). Já o enxofre (base mole) interage melhor com metais de raios maiores (ácidos moles).

Quanto ao tipo de solvente no qual se processa a reação, em solventes apolares, os elétrons livres do oxigênio se voltam para o interior da cavidade, facilitando a reação de complexação do metal. Por outro lado, em solventes polares, devido à orientação dos elétrons livres do oxigênio para fora da cavidade, as reações de complexação são dificultadas.

³⁹ Vogtle, F. *Supramolecular Chemistry* 1ed., 1991, p 27, Wiley.

Por último, um fator importante à estabilidade da complexação é a relação raio do íon metálico/tamanho da cavidade do monociclo. Quanto mais aproximadas forem estas dimensões, maior será a estabilidade do complexo formado e, menor será sua constante de decomplexação.

Embora Pedersen tenha nomeado os seus compostos, algumas confusões foram observadas, e um sistema de nomenclatura foi proposto em 1980 ^[40]. Desse modo, a nomenclatura destas moléculas pode ser feita de modo usual para diminuir a complexidade requerida por um sistema oficial de nomenclatura. Para tanto, basta mencionar o número de átomos do ciclo, seguido do tipo de função (coroa) e finalizado com o número de átomos de oxigênio. Dois exemplos (3) são apresentados na Figura 2.8.

Dentre seus representantes, talvez os mais conhecidos sejam os éteres-coroa (3), que são oligoéteres cíclicos. Compostos derivados dos éteres-coroa pela substituição de alguns oxigênios do ciclo por átomos de nitrogênio (azoo-éteres-coroa) ou por átomos de enxofre (tioéteres-coroa) também vêm sendo bastante estudados (4).

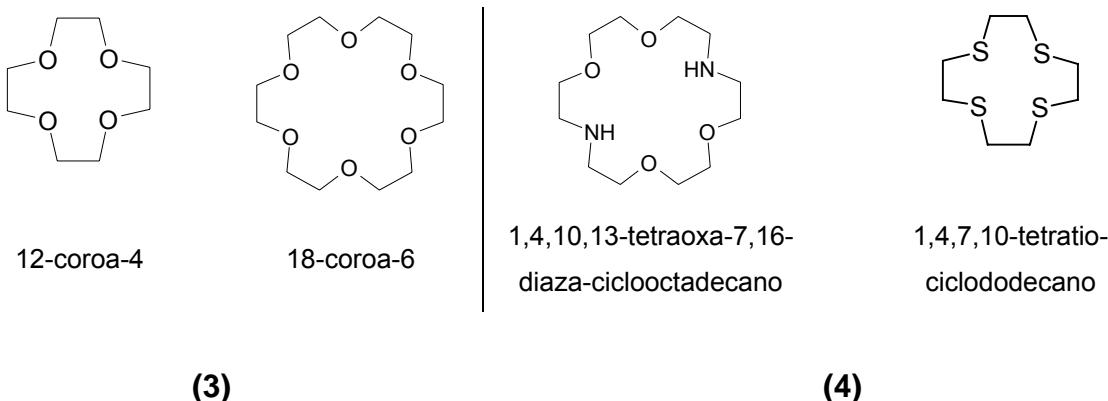
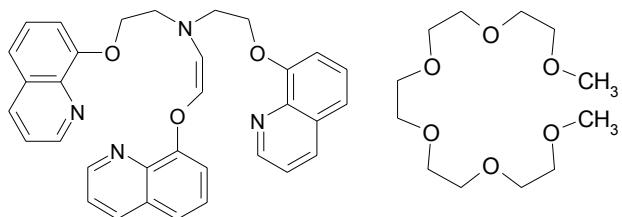


Figura 2.8. Alguns exemplos de éteres-coroa (3) e de azo-éteres-coroa (4).

⁴⁰ Lin, W.O.; Brito Neto, J.T.X. *Química Nova*, 21(5) (1998), 630-634.

2.3.2. Podantes

Os podantes são uma segunda classe de moléculas, que correspondem a oligoéteres de cadeia acíclica, que apresentam uma capacidade de complexação bem interessante e com custo reduzido. Embora sejam conhecidos há mais tempo que outras supramoléculas, suas propriedades químicas (sobretudo de complexação) fazem desta classe de compostos, ainda hoje, objeto de estudo em muitas pesquisas na área de síntese, caracterização e estudo de suas propriedades. Suas moléculas apresentam uma estrutura que se assemelha a de um polvo, repleta de tentáculos (5).



(5)

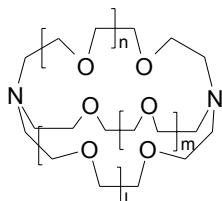
Figura 2.9. Alguns exemplos de podantes (5).

Uma descrição bem interessante da sua sistemática de nomenclatura também pode ser obtida no trabalho dos pesquisadores Lin e Brito Neto ^[40].

2.3.3. Criptantes

Jean-Marie Lehn, o criador da classe dos criptantes, introduziu um braço adicional que se estendia de um heteroátomo de nitrogênio do azo-éter-coroa até outro, gerando um policíclico (6). Estes compostos apresentavam um elevado poder de complexação de metais, protegendo-os da influência do ambiente químico no qual estavam. Por esta razão, foram denominados de criptantes (palavra derivada de *cryptos*, de origem grega, que significa “escondido”) e, seus complexos metálicos, de criptatos.

Devido a este braço adicional que os criptandos possuem, sua especificidade é aumentada sobremaneira se comparada a dos éteres-coroa de Pedersen. E, desse modo, as constantes de decomplexação dos seus complexos metálicos (os criptatos) são também bem menores que as daquelas moléculas.



(6)

Figura 2.10. Exemplo de criptando.

Uma descrição bastante minuciosa sobre sua sistemática de nomenclatura também pode ser obtida no trabalho dos pesquisadores Lin e Brito Neto ^[40].

Criptandos são, portanto, ligantes macropolicíclicos que possuem cavidades tridimensionais em seu interior, às quais podem se coordenar substratos como metais. O complexo de inclusão assim formado recebe o nome de criptato e é simbolizado pelo símbolo matemático de inclusão ($[S \subset L]$), ou seja, o substrato S dentro do ligante L ^[41(a),(b),(c),(d),(e),(f)].

Em uma cavidade esférica, metais alcalinos e metais alcalino-terrosos são incluídos e formam criptatos bastante estáveis, com elevadas constantes de estabilidade (K_s), chegando a serem 10^5 vezes maiores que outros ligantes macrocíclicos naturais ou sintéticos ^[42,43].

Uma outra característica importante é que o tamanho da cavidade do criptante determina seletivamente o metal que nela será incluído, podendo realizar

⁴¹ a) Lehn, J. -M. *Struct. and Bonding* (Berlin), 1973, 16, 1; b) Dietrich, B.; Lehn, J. -M.; Sauvage, J. -P. *Tetrahedron Letters*, 1969, 2885; c) Dietrich, B; Lehn, J. -M.; Sauvage, J. -P.; Blanzat, J. *Tetrahedron*, 1973, 29, 1629; d) Dietrich, B.; Lehn, J. -M.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Letters*, 1969, 2889; *Tetrahedron*, 1973, 29, 1647; e) Lehn, J. -M.; Simon, J.; Wagner, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1973, 12, 579; f) Dietrich, B.; Lehn, J. -M.; Simon, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1974, 13, 406; g) Behr, J. -P.; Lehn, J. -M.; Vierling, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 621.

⁴² Pedersen, C. J.; Frensdorff, H. K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1972) 11, 16.

⁴³ Ovchinnikov, Y. A.; Ivanov, V. T.; Shkrob, A. M. *Membrane Active Complexones*, Elsevier, Amsterdam, 1974.

interações mais estáveis entre os heteroátomos do ligante com os íons metálicos que nele estão encapsulados, caso as dimensões dos mesmos sejam bem próximas, ou mais lábeis, no caso de haver uma diferença mais expressiva nestas dimensões ^[44].

Sendo assim, forte estabilidade, elevada seletividade de complexação e uma eficiente proteção do cátion em relação ao ambiente químico no qual o macrobírculo se encontra são algumas das características mais importantes dos criptatos.

2.3.3.1. Os criptatos de terras raras

Em 1967, Pederson sintetizou complexos 1:1 entre o cério trivalente e alguns éteres-coroa. Seis anos depois, em 1973, surgiram os primeiros complexos cristalinos formados entre lantanídeos e éteres-coroa. Mas, apenas em 1977, foi que Gansow e colaboradores conseguiram publicar os resultados da síntese dos primeiros criptatos de lantanídeos. Tais compostos foram obtidos em condições anidras, tendo acetonitrila como solvente ^[45].

Análises cristalográficas demonstram que os criptatos de lantanídeos apresentam o metal no interior da cavidade, coordenado aos ligantes e, ainda, a alguns contra-íons para completar a sua esfera de coordenação.

O fato de o ligante ser rígido, além de o metal se encontrar incluído em uma cavidade protegida do ambiente circundante, como o solvente, minimizam os eventos que competem com os processos radiativos de emissão. Dessa maneira, diversos estudos espectroscópicos podem ser realizados. Tal interesse é relatado na literatura, por exemplo, desde 1982, em trabalhos do grupo do Professor Balzani, quando estudos envolvendo o estado emissor do európio divalente à

⁴⁴ Dietrich, B.; Lehn, J. -M.; Sauvage, J. -P. *Chem. Unserer Zeit*, 1973, 7, 120.

⁴⁵ Gansow, O. A.; Kausar, A. R.; Triplett, K. M.; Weaver, M. J.; Yee, E. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 7087.

temperatura ambiente e em solução aquosa foram publicados ^[46]. O Laboratório de Terras Raras da Universidade Federal de Pernambuco apresenta uma tradição na produção de trabalhos enfocando estudos experimentais e teóricos de luminescência dos lantanídeos trivalentes do európio, do térbio, do gadolíneo, do neodímio, a 77K e 298K, em sistemas rígidos ou flexíveis, no estado sólido e em solução aquosa, coordenados a ligantes orgânicos e inorgânicos, monodentados e polidentados. Estudos acerca da influência da substituição de hidrogênios por radicais elétron-doadores ou elétron-retiradores em ligantes orgânicos também foram realizados.

2.4. Modelagem Molecular de Complexos de Lantanídeos

A busca por ligantes que atuem como antenas potencialmente eficientes em complexos de lantanídeos tem sido o objetivo de vários grupos experimentais que trabalham desenvolvendo eficientes dispositivos moleculares conversores de luz.

No final da década de 80, geometrias de complexos de lantanídeos podiam ser preditas teoricamente a partir de métodos *ab initio*, usando potenciais efetivos de caroço (ECPs) ^[47,48,49] ou utilizando o método semi-empírico *Intermediate Neglect of Differential Overlap*, INDO, desenvolvido por Zerner e colaboradores ^[50]. Entretanto, ambas as metodologias limitavam-se apenas a tratar pequenas moléculas como tri-haletos de lantanídeos devido à pequena capacidade de processamento dos computadores da época.

Zerner em seu trabalho pioneiro utilizando o método semi-empírico INDO ^[50], em 1987, acerca das geometrias de complexos pequenos de lantanídeos constatou a reduzida participação dos orbitais f nas ligações químicas lantanídeo–átomo ligante, o que corroborou as pesquisas realizadas por outros grupos, que

⁴⁶ a) Sabbatini, N.; Ciano, M.; Dellonte, S.; Bonazzi, A.; Balzani, V. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 90, 265; b) Sabbatini, N.; Ciano, M.; Dellonte, S.; Bonazzi, A.; Bolletta, F.; Balzani, V. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 1534; c) Adachi, G. Y.; Sorita, K.; Kawata, K.; Tomokiyo, K.; Shiokawa, J. *J. Less. Common Metals*, 1983, 93, 81.

⁴⁷ Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1730.

⁴⁸ Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta*, **1989**, 75, 173.

⁴⁹ Cundari, T. R.; Stevens, W. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5555.

⁵⁰ J. C. Culberson, P. Knappe, P. N. Rosch, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **1987**, 71, 21.

sugeriam que estas ligações são puramente iônicas, ou seja, determinadas por forças eletrostáticas ^[49].

Nessa perspectiva, em 1994, foi introduzido na literatura o modelo SMLC/AM1 ^[51] (*Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes with Austin Model 1*). Tal modelo, desenvolvido e aperfeiçoado pelo Grupo de Arquitetura Molecular da Universidade Federal de Pernambuco, UFPE ^[51], foi o pioneiro para cálculos quânticos de complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos volumosos. De forma simples, no modelo Sparkle o íon lantanídeo é representado por um potencial eletrostático, correspondente a uma carga pontual indicada pelo seu estado de oxidação, sobre um potencial exponencial repulsivo, ambos centrados na posição do núcleo do íon lantanídeo.

Constantemente, novas implementações vêm sendo feitas no modelo, oferecendo-lhe maior precisão a cada uma destas intervenções, que são fruto de muita pesquisa e trabalho deste grupo. A colaboração com grupos experimentais, entre eles o grupo de Espectroscopia em Terras Raras (BSTR) da UFPE, vem confirmando a cada dia a importância e capacidade previsão do modelo Sparkle ^[52,53,54].

Durante os 15 anos em que o modelo Sparkle vem sendo desenvolvido, ele evoluiu consideravelmente. Para se ter uma idéia, num conjunto teste contendo 96 diferentes complexos de európio, o erro médio absoluto obtido para distâncias do tipo $\text{Eu}^{3+} - \text{L}$, onde L representa átomos de oxigênio ou nitrogênio, que na versão original era de 0,68Å ^[51], baixou para 0,28Å na segunda versão ^[55] e por fim alcançou 0,09Å na versão atual – Sparkle/AM1 ^[56].

⁵¹ de Andrade, A. V. M.; da Costa, Jr., N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 349.

⁵² Pavithran, R.; Reddy, M.L.P.; Alves Jr, S.; Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Lima, P.P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4129.

⁵³ Santos, E.R.; dos Santos, M.A.C.; Freire, R.O.; Alves Jr, S.; Barreto, L.S.; de Mesquita, M.E. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 418, 337.

⁵⁴ Pavithran, R.; Kumar N.S.S.; Biju, S.; Reddy, M.L.P.; Alves Jr, S.; Freire, R.O. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2184.

⁵⁵ Rocha, G.B., Freire, R.O., da Costa Jr, N.B., de Sá, G.F., Simas, A.M., *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 2346.

⁵⁶ Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Simas, A.M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3299.

Atualmente, geometrias do estado fundamental de complexos de lantanídeo com ligantes orgânicos volumosos podem ser calculadas com elevada exatidão utilizando métodos *ab initio* ou funcionais de densidade com potenciais efetivos de caroço. Entretanto, resultados publicados recentemente ^[55,57] mostram claramente que esta nova parametrização do modelo Sparkle/AM1 ^[55] apresenta um nível de exatidão comparável ou, em alguns casos, superior ao da metodologia *ab initio* ou DFT com potenciais efetivos de caroço, na predição tanto das distâncias entre o íon Ln(III) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação, como também entre os átomos do poliedro. Além do mais, por se tratar de um método semi-empírico, o modelo Sparkle é centena de vezes mais rápido computacionalmente que as metodologias *ab initio* e DFT. Dessa forma o modelo Sparkle passou a ser uma alternativa muito interessante quando se pensa em estudar teoricamente complexos de lantanídeos.

O modelo Sparkle foi desenvolvido com o objetivo de possibilitar o *design* de novos complexos luminescentes de íons lantanídeos, uma vez que o cálculo da geometria do estado fundamental desses complexos é a etapa mais lenta do processo. Entretanto, muitos outros problemas podem ser estudados com o auxílio desta ferramenta teórica. Podemos citar como exemplo a determinação de moléculas de água coordenadas em complexos de lantanídeos ^[58] e a elucidação estrutural de complexos sintetizados, pois, como se sabe, muitas vezes não é possível obter monocristais, com tamanho adequado para a realização de análises de cristalografia de raios-x ^[59].

A combinação do Modelo Sparkle/AM1 para obter a determinação da estrutura molecular com métodos semi-empíricos para cálculo das energias dos estados excitados singuleto e triploto, como por exemplo, o método INDO/S-CI (*Intermediate Neglect of Differential Overlap: Spectroscopic–Configuration Interaction*) constitui uma importante ferramenta teórica para o estudo dos efeitos que diferentes ligantes causam nas propriedades luminescentes de complexos de lantanídeos. A estrutura molecular, os níveis de energia dos estados excitados,

⁵⁷ Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Simas, A.M. *J. Mol. Model.* **2006**, 12, 373.

⁵⁸ Albuquerque, R.Q.; Freire, R.O.; Malta, O.L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4607.

⁵⁹ Mondry, A.; Bukietyńska, K. *J. Alloys Comp.* **2004**, 374, 27.

bem como outras propriedades eletrônicas determinadas por estas metodologias combinadas, têm sido usadas com sucesso para estimar taxas de transferência e retro-transferência de energia entre os ligantes e o íon lantanídeo trivalente, permitindo assim determinar o rendimento quântico de emissão teórico de tais complexos ^[60-61].

5. APlicações

Os lantanídeos foram e continuam sendo bastante utilizados nas diversas áreas da Engenharia e da Medicina. Suas propriedades ópticas os tornam excelentes dispositivos para diversas aplicações, desde sensores luminescentes ^[62] para detecção de funções celulares *in vivo*, até para a elucidação das estruturas e funções de enzimas e proteínas, além de servirem como agentes de contraste em Ressonância Magnética de Imagem (RMI) e dispositivos “full color” ^[63].

A preparação de agentes quelantes ou encapsuladores de íons lantanídeos em soluções aquosas melhora sobremaneira a luminescência destes sistemas, que naturalmente apresentam fracos coeficientes de absorção. Os agentes quelantes são macromoléculas que capturam íons de metais polivalentes do meio, formando algumas ligações coordenadas ou combinações de ligações coordenadas e iônicas. A origem etimológica do termo “quelato” (inglês “Chelate”) deriva da palavra grega *Chela*, que significa pinça, visto que o anel que se forma entre o quelante e o metal é semelhante às pinças dos caranguejos.

Através de um efeito antena, a energia absorvida pelos ligantes do agente complexador, que possui normalmente uma larga banda de absorção, é transferida para o íon lantanídeo, que emite parte desta energia. As emissões

⁶⁰ Freire, R.O.; Albuquerque, R.Q.; Alves Jr, S.; Rocha, G.B.; de Mesquita, M.E. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 405, 123.

⁶¹ Freire, R.O.; Gonçalves e Silva, F.R.; Rodrigues, M.O.; de Mesquita, M.E.; Junior, N.B.C. *J. Mol. Model.* **2005**, 12, 16.

⁶² Mathis, G. *Revue Française des Laboratoires*, 1998, n° 302.

⁶³ Silva, J.E.C.; Malta, O.L.; de Sá, G.F.; Santa-Cruz, P.A. *Química Nova*, 21(3), 1998.

características dos íons lantanídeos apresentam estruturas finas (<10nm), grandes “Stokes-shift” (>150nm) e longos tempos de vida (milisegundos). Por estas características é que são empregados em diagnósticos como marcadores fluorescentes de ensaios homogêneos ^[64,65] ou heterogêneos ^[66,67], além de sondas clínicas de detecção de drogas ^[68,69], uma vez que seus tempos de vida longos podem ser facilmente distinguidos da autofluorescência do meio biológico. Em métodos usando a técnica de FLIM (que corresponde em inglês a “Fluorescence Lifetime Imaging”) e cuja tradução literal para o português não é muito clara, os complexos de lantanídeos são altamente empregados. Esta técnica é bastante empregada para analisar materiais biológicos (tais como proteínas, lipídios, ácidos nucléicos e íons) no campo da pesquisa de histologia. A tecnologia de detecção permite observar o ambiente químico em torno de moléculas isoladas pela diferença de fluorescência das espécies envolvidas. Sendo assim, é possível analisar a fluorescência de alguns dispositivos marcadores, mesmo em fragmentos de tecidos que normalmente exibem autofluorescência. Em terapia, estes materiais têm aplicações em terapia de fotodinâmica de tumores (PDT) e no tratamento de tumores pequenos e superficiais.

⁶⁴ Mathis, G. *Clinical Chemistry*, vol.39, n.9, (1993)1953-1957.

⁶⁵ Mathis, G. *Immunoanal Biol Spec* (1996) 11, 355-360.

⁶⁶ Lopez, E.; Chypre, C.; Alpha, B.; Mathis, G. *Clinical Chemistry*, vol.39, n.2, (1993) 196-201.

⁶⁷ Prat, O.; Lopez, E.; Mathis, G. *Analytical Biochemistry*, 195, (1991) 283-289.

⁶⁸ Zazulak, W.; Chapoteau, E.; Czech, B.P.; Kumar, A. *J. Org. Chem.*, 1992, 57, 6720-6727

⁶⁹ Inerowicz, H.D. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 39, 211-214, 2001.

CAPÍTULO 3 - OBJETIVOS

Para quem tem medo, tudo são ruídos.

(Sófocles)

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Modelar, sintetizar e caracterizar criptatos de lantanídeos derivados de ligantes de ácidos dicarboxílicos, realizando estudos espectroscópicos teóricos e experimentais comparativos visando obter eficientes dispositivos moleculares conversores de luz.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Sintetizar criptatos dos lantanídeos Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} derivados dos ligantes DPA, DAMIC e DONIC e caracterizá-los através das técnicas de ^1H -RMN, IR e UV-Vis;
- 2) Realizar estudos espectroscópicos a partir dos espectros de excitação e emissão, à temperatura ambiente (298 K), dos macrociclos sintetizados;
- 3) Determinar os parâmetros fenomenológicos Ω_2 e Ω_4 de intensidade, além do parâmetro R_{02} , para estimar as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e avaliar o efeito da mistura dos J's;
- 4) Realizar estudos teóricos de modelagem dos poliedros de coordenação dos criptatos, bem como, calcular e prever propriedades espectroscópicas teoricamente através do Modelo Sparkle (SMLC/AM1).

CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL

O único modo de evitar os erros é adquirindo experiência; mas a única maneira de adquirir experiência é cometendo erros.

(Autor desconhecido)

4. PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo encontra-se dividido em duas partes: a primeira descreve a metodologia sintética adotada para os macrociclos **(1)**, **(2)** e **(3)** abaixo relacionados (Figura 4.1.), enquanto a segunda parte relata o procedimento de caracterização e estudo espectroscópico dos produtos finais.

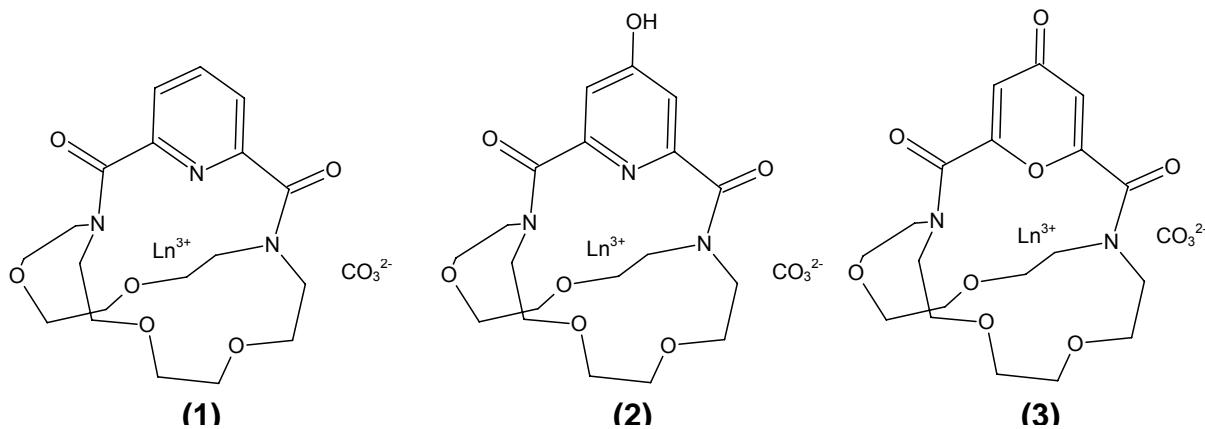


Figura 4.1. Macro ciclos, onde $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+} \text{ e } \text{Gd}^{3+}$.

Os solventes acetonitrila, tolueno e benzeno e os respectivos ligantes foram utilizados sem purificação prévia, os quais estão todos listados com suas fórmulas moleculares e suas respectivas procedências no Anexo I. A partir destes ligantes precursores, foram desenvolvidas rotas sintéticas com o intuito de obtermos os novos criptatos de lantanídeos desejados.

4.1. SÍNTESE DOS CRIPTATOS DERIVADOS DOS ÁCIDOS DIPICOLÍNICO (DPA), QUELIDÂMICO (DAMIC) E QUELIDÔNICO (DONIC)

Os reagentes de partida nestas reações foram os ácidos dipicolínico (DPA), quelidâmico (DAMIC) e quelidônico (DONIC), apresentados na Figura 4.2.

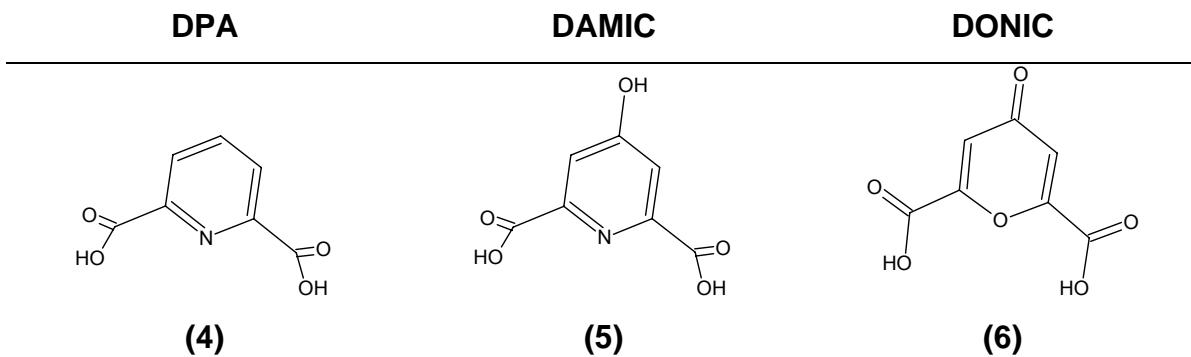


Figura 4.2. Fórmulas estruturais dos ácidos dipicolínico (DPA), quelidâmico (DAMIC) e quelidônico (DONIC).

As metodologias de sínteses dos criptatos **(1)**, **(2)** e **(3)** (Figura 4.1) foram desenvolvidas em uma rota sintética composta basicamente de três reações, conforme serão apresentadas nas etapas 1, 2 e 3 a seguir.

Etapa 1: Reação de cloração

Para as sínteses dos criptatos **(1)**, **(2)** e **(3)** procedeu-se a cloração de **(4)**, **(5)** e **(6)** em acetonitrila, atmosfera inerte, agitação magnética e refluxo a 78°C, durante 24 horas (Figura 4.3).

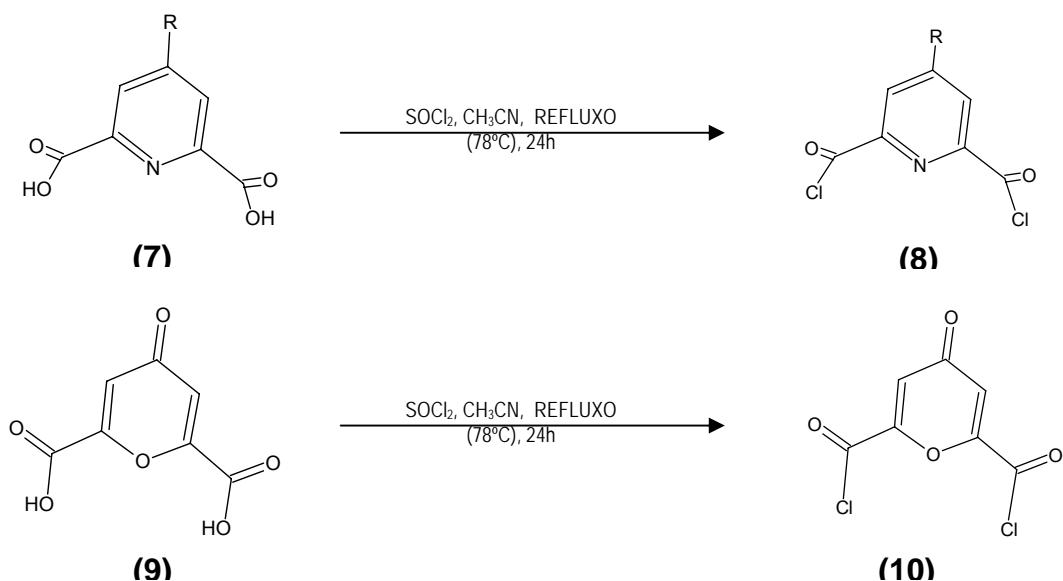


Figura 4.3. Esquema da reação 1: Síntese dos cloretos de ácido, onde R= H ou OH.

A cloração dos ácidos anteriormente mencionados visa transformá-los em cloretos de ácido que, por serem instáveis, reagem mais facilmente com os diaza-éteres-coroa, *a posteriori*. Para realizar esta cloração foi utilizado o cloreto de tionila (SOCl_2), que transformou os ácidos carboxílicos em cloretos de acila, formando ainda dióxido de enxofre e cloridreto como descrito no esquema 1^[70,71].



⁷⁰ Volhardt, K..P.C.; Schore, N.E. *Química orgânica: estrutura e função*, 4.ed., Porto Alegre: Bookman, 2004.

⁷¹ March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, International Students Edition, McGraw-Hill Kogakusha, 1968, p. 346.

Esquema 1. Conversão de ácidos carboxílicos a cloretos de ácido.

Detalhamento do procedimento experimental

Em um balão de 02 bocas de 250mL foram pesados e adicionados 0,57mmol de **(4)**, **(5)** ou **(6)** com 5,7mmol do cloreto de tionila (SOCl_2). Logo em seguida, foi adicionado 100mL do solvente anidro acetonitrila, sob agitação magnética e aquecimento em banho de glicerina. A reação ocorreu em atmosfera de argônio, tendo-se o cuidado para manter sempre abundante quantidade de solvente no sistema, o que garante a condição de alta diluição necessária para o sucesso da síntese. Quando foi atingida a temperatura de 78°C, iniciou o refluxo e, a partir de então, transcorreram 24 horas até o término da reação.

Então o solvente foi rotaevaporado e o resíduo final, um sólido escuro, com rendimento bruto superior a 95%, foi secado na bomba de vácuo. Devido à instabilidade e alta reatividade do composto obtido, o cloreto de ácido, o produto não foi purificado e caracterizado, sendo imediatamente utilizado para a etapa seguinte.

Etapa 2: Reação dos cloretos de ácido derivados do DPA, do DAMIC e do DONIC com o 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano

Nesta etapa, os cloretos de ácido, representados por **(8)** e **(10)**, e o 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano foram adicionados para reagir na proporção de 1:1, em presença de Li_2CO_3 , sob agitação, durante 48 horas, em acetonitrila, sob alta diluição e leve aquecimento (70°C). A reação foi acompanhada via HPLC, tendo sido evidenciada sua conclusão com o desaparecimento do pico inicial da piridina e o aparecimento de um novo pico em 10'30". A Figura 4.4 ilustra esta etapa apenas para a obtenção do criptato de Li^+ derivado do DPA, pois todos os outros criptatos são obtido de forma análogas.

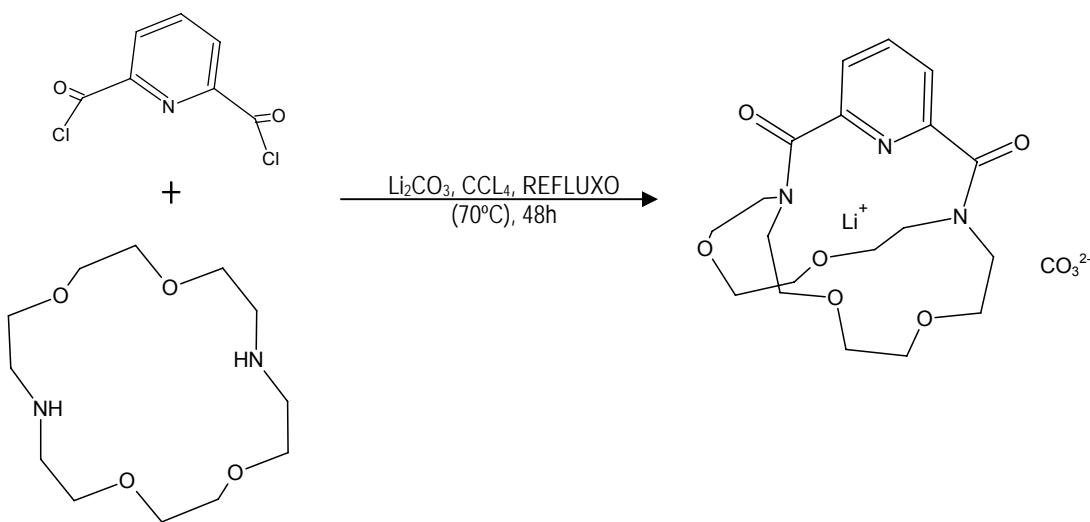


Figura 4.4. Esquema da etapa 2 que ilustra a obtenção do criptato, com o Li^+ como pré-organizador deste processo.

Detalhamento do procedimento experimental

Em um balão de 02 bocas de 250mL de capacidade foram pesados e adicionados 152mg do 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano (0,57mmol) e 427mg do carbonato de lítio (5,7mmol), além de 100mL do solvente anidro acetonitrila, sob agitação magnética e aquecimento em banho de glicerina. Depois de 1 hora de refluxo deste sistema, o material (**8**) (ou (**10**)), produto obtido na etapa 1, previamente diluído em 50mL de acetonitrila anidra, foi introduzido gota-a-gota no sistema reator, lentamente, através de um funil de adição^[72]. Teve-se o cuidado de sempre manter o sistema banhado abundantemente com o solvente acetonitrila, mantendo as condições fundamentais de alta diluição.

O acompanhamento da reação ocorreu via HPLC, em coluna analítica, com injeções de amostras do sistema em análise desde o instante zero, onde alguns picos foram evidenciados, com intervalos de 01 hora, até o seu desaparecimento e concomitante surgimento de um novo pico com tempo de retenção de 10'30"

⁷² Tümmler, B.; Maass, G.; Weber, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Journal of the American Chemical Society*, 99:14 (1977), 4683-4690.

(referente ao criptato de lítio). O protocolo está descrito no Anexo II. P.f.=96-99°C; Tr (HPLC)=10,5min; IV (KBr):

Li₂CRIPDPA: P.f.: 96-99°C; Tr (HPLC) = 10,5 min; IV (KBr): 1120 cm⁻¹ (F, ν C-O-C, éter); 1623 cm⁻¹ (F, ν N-C=O, amida); 3419 cm⁻¹ (F, ν H-O, água); RMN-¹H (300MHz, D₂O): δ 7,90 (s, H-Py, 2H); 3,6 (d, CH₂-O, 16H); 3,20 (s, CH₂-N, 8H).

Li₂CRIPDAMIC: P.f.: 96-99°C; Tr (HPLC) = 10,5 min; IV (KBr): 1120 cm⁻¹ (F, ν C-O-C, éter); 1621,1 cm⁻¹ (F, ν N-C=O, amida); 3439 cm⁻¹ (F, ν H-O, água); RMN-¹H (300MHz, D₂O): δ 7,93 (s, H-Py, 2H); 3,6 (d, CH₂-O, 16H); 3,09 (s, CH₂-N, 8H).

Li₂CRIPDONIC: P.f.: 96-99°C; Tr (HPLC) = 10,5 min; IV (KBr): 1120 cm⁻¹ (F, ν C-O-C, éter); 1632,7 cm⁻¹ (F, ν N-C=O, amida); 3387,6 cm⁻¹ (F, ν H-O, água); RMN-¹H (300MHz, D₂O): δ 7,30 (s, H-Py, 2H); 1,6 (d, CH₂-O, 16H); 1,3 (s, CH₂-N, 8H).

Etapa 3: Encapsulamento do íon lantanídeo no interior do criptato

O encapsulamento do íon lantanídeo (Eu³⁺, Tb³⁺ ou Gd³⁺) no interior do criptato foi realizado através da reação do criptato de lítio com os cloretoes destes lantanídeos (LnCl₃) na proporção de 1:10, em etanol, sob agitação magnética por 96 h a 50°C. Esta proporção objetiva favorecer a complexação do íon Ln³⁺.

Com o término da reação, o solvente foi rotaevaporado e o produto secado com bomba de vácuo. A purificação foi realizada via HPLC, conforme método demonstrado no Anexo II. Mais uma vez realizou-se a extração do solvente e a secagem do produto para o seu encaminhamento para a etapa seguinte de caracterização.

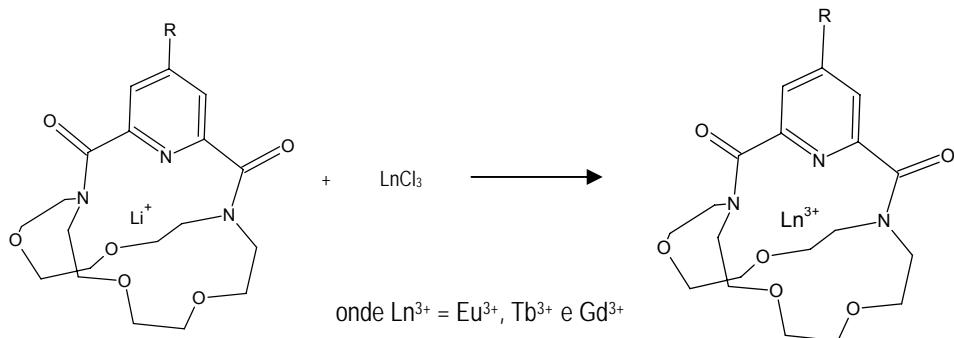


Figura 4.5. Esquema da etapa 3 para as sínteses dos criptatos de lantanídeos dos ácidos DPA, DAMIC e DONIC.

Na Figura 4.6 são ilustrados os criptatos (11), (12) e (13), os quais serão objeto de nosso estudo espectroscópico teórico e experimental.

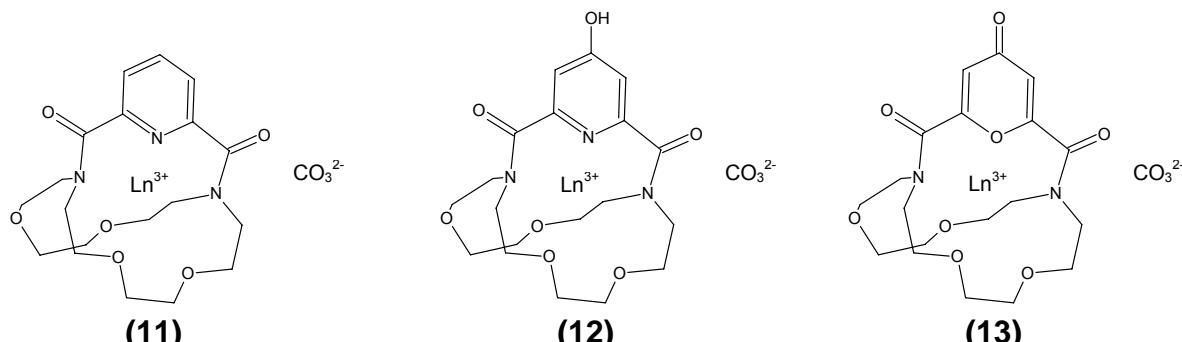


Figura 4.6. Criptatos derivados dos ácidos dipicolínico, quelidâmico e quelidônico.

Eu **CRIPDPA**: IV(KBr): 1631,48cm⁻¹ (vN-C=O, amida); 3382,53cm⁻¹ (vO-H, água); **Tb** **CRIPDPA**: IV(KBr): 1626,34cm⁻¹ (vN-C=O, amida); 3410,81cm⁻¹ (vO-H, água); **Gd** **CRIPDPA**: IV(KBr): 1623,76cm⁻¹ (vN-C=O, amida); 3382,53cm⁻¹ (vO-H, água).

Eu **CRIPDAMIC**: IV(KBr): 1628,91cm⁻¹ (vN-C=O, amida); 3413,38cm⁻¹ (vO-H, água); **Tb** **CRIPDAMIC**: IV(KBr): 1623,76cm⁻¹ (vN-C=O, amida); 3382,53cm⁻¹ (vO-H, água); **Gd** **CRIPDAMIC**: IV(KBr): 1628,91cm⁻¹ (vN-C=O, amida); 3378,67cm⁻¹ (vO-H, água).

Eu **CRIPDONIC:** IV(KBr): 1634,05cm⁻¹ (vN-C=O, amida); 3409,52cm⁻¹ (vO-H, água); **Tb** **CRIPDONIC:** IV(KBr): 1634,05cm⁻¹ (vN-C=O, amida); 3412,10cm⁻¹ (vO-H, água); **Gd** **CRIPDONIC:** IV(KBr): 1631,48cm⁻¹ (vN-C=O, amida); 3381,24cm⁻¹ (vO-H, água).

4.2. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO

Abaixo são relacionadas as principais técnicas empregadas na caracterização e estudo das propriedades ópticas e físico-químicas dos produtos sintetizados.

4.3.1. Ponto de fusão

A medida do ponto de fusão permite conhecer a pureza do composto analisado, bem como, sua resistência ao calor.

Para a mensuração dos pontos de fusão dos criptatos sintetizados e relatados neste trabalho foi utilizado o equipamento modelo Eletrothermal modelo 9100, série IA 9100/ IA 9200, com resolução de 0,1°C e precisão de 0,5°C, e com temperatura de até 300°C. As medidas foram realizadas em tubos capilares com ~1mm de diâmetro.

4.3.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – (High Performance Liquid Chromatography – HPLC)

A cromatografia é conceituada como um método físico-químico de separação, no qual os constituintes da amostra a serem separados são particionados entre duas fases, uma estacionária, geralmente de grande área, e a outra em fluido insolúvel, que percola através da primeira. Os procedimentos sintéticos foram monitorados e os criptatos foram purificados através desta técnica.

Os experimentos foram realizados em um cromatógrafo Schimadzu equipado com duas bombas LC-10AV, detector UV-Vis SPD-10AV e integrador SCL-10A. Foram empregadas colunas analíticas RP18 (5 microns, 125 mm x 4,6 mm) e a coluna semipreparativa RP18-E (5 microns, 250 mm x 10,5 mm). As análises foram desenvolvidas empregando um gradiente de fases móveis, como pode ser conferido no Anexo II.

4.3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de RMN é uma ferramenta auxiliar importante para a elucidação de estruturas químicas dos compostos orgânicos. Seu princípio é baseado nos tempos de relaxação dos spins nucleares fermiônicos ressonantes.

As medidas de ^1H -RMN foram realizadas em um equipamento do tipo VARIAN Unity Plus 300, com freqüência de 300 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) em relação aos picos residuais de CDCl_3 e D_2O .

4.3.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

As medidas espectroscópicas de absorção na região do infravermelho permitem a determinação da presença de grupos funcionais específicos nas moléculas analisadas, informação esta fundamental e complementar para uma acurada análise investigativa. Baseia-se nas freqüências vibracionais internas específicas das moléculas.

Os espectros adquiridos neste trabalho foram todos de amostras sólidas em pastilhas de KBr, dos reagentes de partida e dos produtos obtidos após as sínteses. Para a aquisição dos espectros de infravermelho dos ligantes e criptatos, as medidas foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE em um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Bruker modelo IF66, com resolução espectral de 4cm^{-1} , abrangendo a região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr.

4.3.5. Espectroscopia Eletrônica de Absorção UV/Visível

Para a aquisição dos espectros de absorção eletrônica na região do UV/visível foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 6, equipado com lâmpada de tungstênio e deutério, operando na faixa de 900-190nm.

4.3.6. Espectroscopia Eletrônica de Luminescência

A espectroscopia de emissão dos compostos permite a determinação dos níveis energéticos dos ligantes que estão coordenados a íons lantanídeos, assim como do grupo pontual de simetria ao redor destes íons.

Para a aquisição dos espectros de luminescência a 298K e 77K foi utilizado um equipamento Jobin-Yvon Ramanor U-1000 com duplo monocromador de

resolução 0,5 nm. O monocromador empregado foi um Jobin-Yvon modelo H-10, com lâmpada de Xe-Hg (150W). O detector foi uma fotomultiplicadora RCA C31034RF refrigerada por sistema peltier. Uma interface Spectralink ligada a um microcomputador IBM realizou o registro e processamento do sinal.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mesmo as noites totalmente sem estrelas podem anunciar a aurora de uma grande realização.

(Martin Luther King)

5. RESULTADOS

Neste capítulo iremos tratar da síntese realizada para obtenção dos novos criptatos de lantanídeos bem como suas respectivas caracterizações via espectroscopia de absorção UV-visível, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica de luminescência, juntamente com os resultados teóricos obtidos pelo grupo de Arquitetura Molecular da Universidade Federal de Pernambuco.

5.1. Sínteses dos criptatos derivados dos ácidos: DPA, DAMIC e DONIC.

Para a síntese dos diversos criptatos, desenvolvemos uma estratégia sintética que consistiu: da cloração dos ácidos dicarboxílicos, da reação deste produto obtido com o diazo-éter-coroa e, por fim, da substituição do íon lítio encapsulado pelo criptato pelos lantanídeos európio (III), térbio (III) e gadolíneo (III). A seguir apresentaremos e discutiremos cada uma destas etapas.

5.1.1. Cloração dos ácidos

A cloração dos ácidos dicarboxílicos (DPA, DAMIC e DONIC) teve por objetivo transformá-los em cloretos de acila, compostos mais reativos. Normalmente são utilizados cloretos de acila inorgânicos para esse fim, sendo os mais empregados o PCl_3 , o PCl_5 e o SOCl_2 , em reações de bons rendimentos. Optamos por trabalhar com o cloreto de tionila (SOCl_2), pela sua disponibilidade no laboratório, e elevada quantidade de relatos na literatura^[73,74,75,76]. Suas reações envolvem adição-eliminação nucleofílica de íon cloreto com um intermediário clorossulfito de acila protonado, que é extremamente reativo. Este

⁷³ A. Flores-Parra et al. *Tetrahedron: Asymmetry* 9 (1998) 1661–1671

⁷⁴ Gudasi et al. *J. Serb. Chem. Soc.* 71 (5) 529–542 (2006)

⁷⁵ T. Hirao et al. / *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 113 (1996) 17–130

⁷⁶ Gudasi, K.B. et al. / *Spectrochimica Acta Part A* 65 (2006) 598–604

intermediário contém grupos retirantes de acila melhores do que o produto cloreto de acila como é ilustrado na figura 5.1 ^[77].

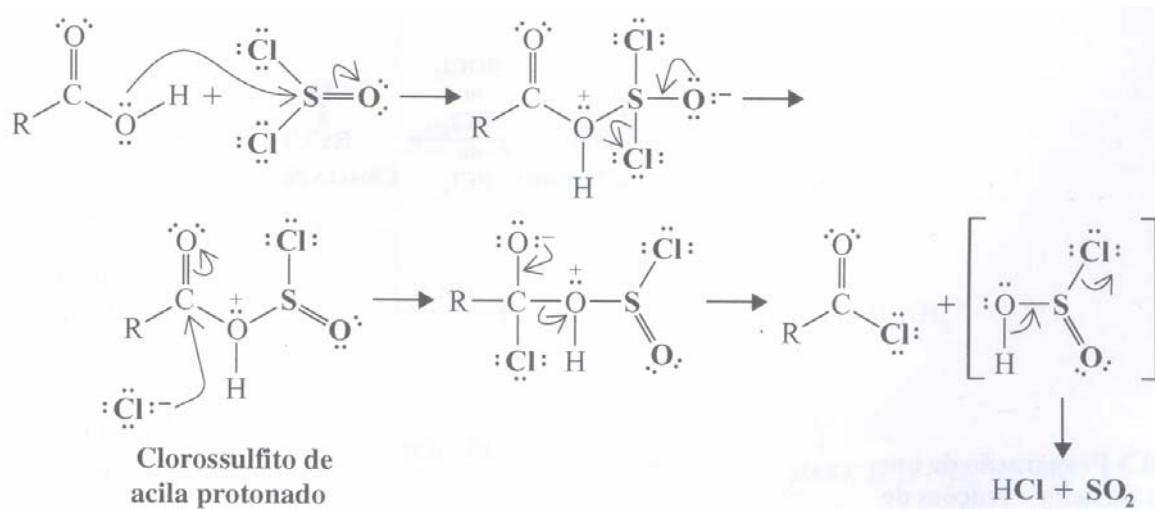


Figura 5.1. Esquema da reação de transformação de um ácido carboxílico em um cloreto de acila, através da reação com o cloreto de tionila, em que se observa o intermediário clorossulfito de acila protonado.

As primeiras reações de cloração dos ácidos dipicolínico (DPA), quelidâmico (DAMIC) e quelidônico (DONIC) foram realizadas com o cloreto de tionila (SOCl_2), utilizando-o como o próprio solvente, sob agitação magnética e refluxo a 78°C , durante 24 horas. Este procedimento visou transformar os ácidos DPA, DAMIC e DONIC em cloretos de ácidos que, por serem reativos, reagem mais facilmente com o 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano (o diaza-éter-coroa), *a posteriori*. A seguir está representada o esquema da equação de reação de cloração (esquema 2):



Esquema 2. Transformação de ácidos carboxílicos em cloretos de acila.

⁷⁷ Solomons, T.W.G.; Fryhle, C.B. *Química Orgânica*, 7 ed., v.2, LTC, 2002, p. 97.

As tentativas de utilização deste produto formado em etapas posteriores não foram bem sucedidas, o que nos levou a tomarmos alguns cuidados a mais para este primeiro momento. Pensamos então em reproduzir a síntese utilizando solventes apolares como uma alternativa ao método anterior ^[72,73]. Para tanto, executamos a síntese em tolueno e em benzeno como solventes, os quais são apolares, o que é bastante favorável teoricamente, uma vez que impede a dissolução do HCl e do SO₂ produzidos durante a reação e impede a regeneração dos ácidos carboxílicos. Contudo, embora as tentativas de cloração dos ácidos dicarboxílicos supramencionados tenham aparentemente obtido êxito, visto que demonstraram o aspecto visual relatado na literatura, muito material indesejado foi obtido como mostra as Figuras 5.2 e 5.3. Os espectros foram realizados em benzeno e tolueno respectivamente.

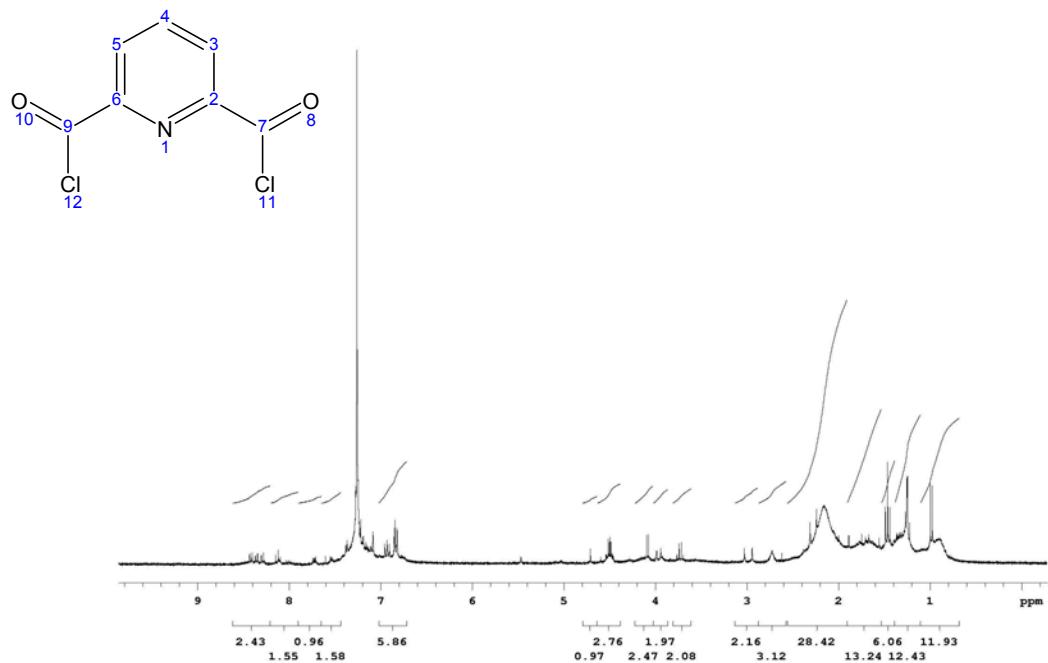


Figura 5.2. Espectro de ¹H-RMN do dicloreto de 2,6-dicarbonila-piridina em benzeno (300MHz).

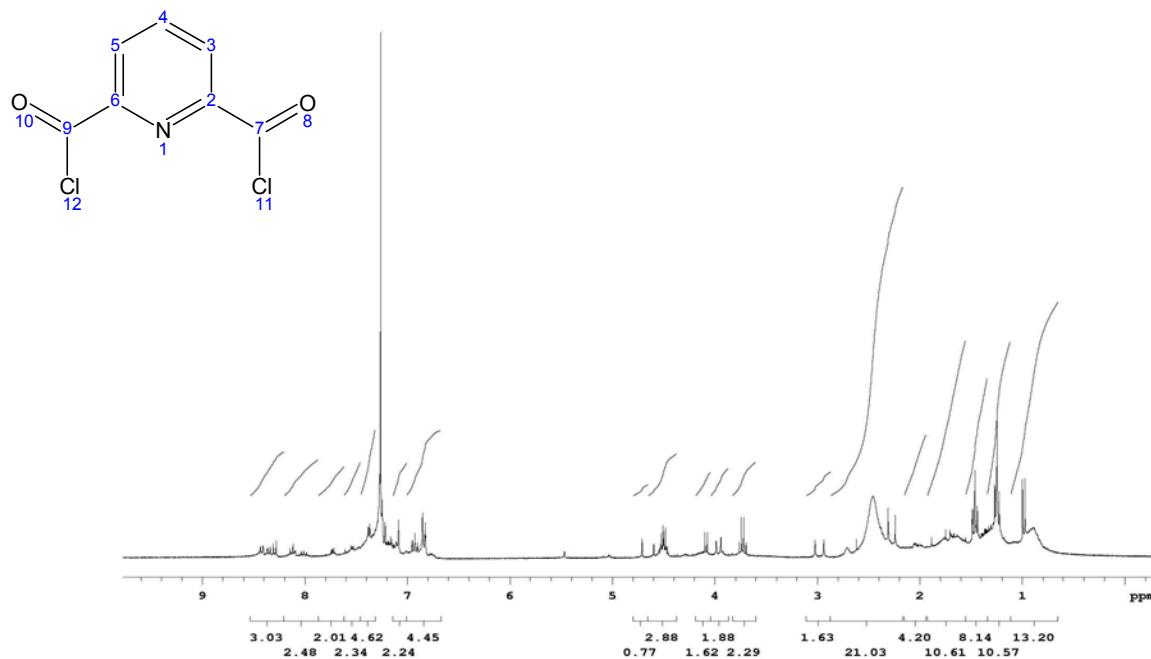


Figura 5.3. Espectro de ^1H -RMN do dicloreto de 2,6-dicarbonila-piridina em tolueno (300MHz).

Devido à presença de muitos sinais de graxas nos espectros de ^1H -RMN optamos por um outro solvente mais limpo que é bastante empregado para reações análogas de halogenação: a acetonitrila. Reproduzimos então a síntese em MeCN e os resultados obtidos foram mais satisfatórios, pois apresentaram os sinais esperados e a presença de poucos sinais de impurezas.

Quando ocorreu a mistura do SOCl_2 com o DPA, DAMIC e DONIC em MeCN, os sistemas ficaram turvos. Com o passar do tempo, a aparência do sistema foi se tornando mais homogênea e límpida. Transcorridas algumas horas, obtivemos um sistema de coloração marrom-claro, confirmando resultados relatados na literatura ^[71]. Contudo, os espectros de ^1H -RMN apresentaram muitos sinais e ruídos, possivelmente referentes a impurezas. Apesar da existência de alguns relatos de espectros destes tipos de produtos na literatura, não conseguimos reproduzir os espectros apresentados nos artigos, o que pode ser justificado talvez pela elevada instabilidade destes produtos cloroacilados, que

capturam gradativamente moléculas de água do ambiente e hidrolisam^[78]. Optamos então por fazer a cloração e seguir para a etapa seguinte sem a imediata caracterização do cloreto de acila.

Todas as tentativas descritas anteriormente (sem solvente, em tolueno, em benzeno e em acetonitrila) foram repetidas em condições anidras, com atmosfera inerte de argônio e solventes pré-secados, constatando-se resultados similares, embora um pouco mais satisfatórios.

As tentativas de purificação do produto em HPLC foram frustradas, visto que, após a passagem da mistura pela coluna, as frações coletadas no final demonstraram espectros de ¹H-RMN muito pobres de sinais, ou seja, aparentemente o produto foi degradado ou retido na coluna, o que é facilmente compreendido pela natureza frágil dos cloretos de acila como já comentado anteriormente.

Optamos assim, por realizar a síntese do cloreto de ácido em condições anidras, sob atmosfera inerte de argônio, agitação magnética, refluxo por 24 horas, sem purificação final. A acetonitrila empregada foi previamente secada em peneira molecular, embora saibamos da existência de traços de água que possam permanecer no solvente. Ao término da reação, realizamos a secagem do produto no rotaevaporador e bomba de vácuo. Imediatamente, redissolvemos o produto em MeCN para a etapa seguinte.

5.1.2. Reação dos cloretos de ácido com o 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano

Os cloretos de ácidos (do DPA, DAMIC e DONIC) obtidos na etapa anterior e o 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano foram colocados para reagir na proporção de 1:1, em presença de Li₂CO₃ (1:10), sob agitação, durante 48 horas, sob alta diluição e leve aquecimento (70°C). Tivemos o cuidado em introduzir gota-a-gota no sistema reator, lentamente, através de um funil de adição, o cloreto de ácido. Fizemos a reação em dois solventes distintos: o etanol e a MeCN. Para

⁷⁸ Carey, F.A. *Organic Chemistry*, 3 ed., McGraw-Hill Companies, 1996, p. 811-813.

o etanol, é bastante provável que tenha havido a formação de um éster^[79]; mas, para a MeCN, a reação parece ter transcorrido conforme esperamos. Acompanhamos a reação via HPLC, em coluna analítica, com injeções de amostras do sistema em análise desde o instante zero, onde alguns picos foram evidenciados, com intervalos de 01 hora, até que houve o desaparecimento do pico de retenção dos reagentes de partida que possuíam em sua estrutura grupos cromóforos (os cloretos de acila do DPA, do DAMIC e do DONIC) e concomitantemente observamos o surgimento gradativo de um novo pico em 10'30" (possivelmente referente ao criptato de lítio). Os produtos obtidos na reação executada em MeCN se apresentaram em duas fases distintas: uma sólida e outra líquida. Foram, então, separadas, secadas e analisadas, obtendo-se os resultados mais satisfatórios para as fases dos sobrenadantes.

Os espectros de ¹H-RMN teoricamente deveriam apresentar sinais de hidrogênios metilênicos com multiplicidade 3 situados entre 3 e 4 ppm, referentes aos sinais dos hidrogênios do 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano. Para uma fidelidade maior de resultados, realizamos a aquisição dos espectros dos diazo-compostos comerciais como é mostrado na Figura 5.4:

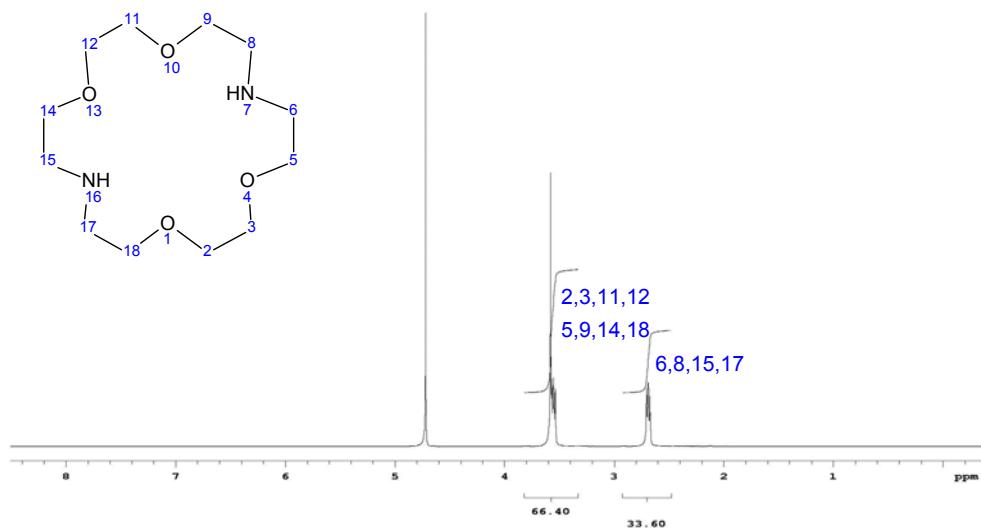


Figura 5.4. Espectro de ¹H-RMN do 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano em D₂O (300MHz).

⁷⁹ Morrison, R.T.; Boyd, R.N. *Organic Chemistry*, 6 ed., Prentice Hall, New Jersey, 1992, p. 737.

Na Figura 5.4 observamos um triploto com δ 2,7 ppm aproximadamente (2,704; 2,688; 2,672) referente aos hidrogênios metilênicos do grupamento CH_2N . Observamos ainda um triploto com δ 3,5 ppm, além de um outro pico com deslocamento muito similar e superposto, ambos referentes aos prótons metilênicos vizinhos aos heteroátomos de oxigênio (CH_2O). O sinal com δ em aproximadamente 4,8 ppm é da água. Percebemos que as integrações foram de 33,60 e 66,40, respectivamente; ou seja, aproximadamente 1:2.

Os espectros dos possíveis criptatos apresentaram comportamento bastante similar no que se refere aos prótons alquílicos, conforme podemos ver na Figura 5.5.

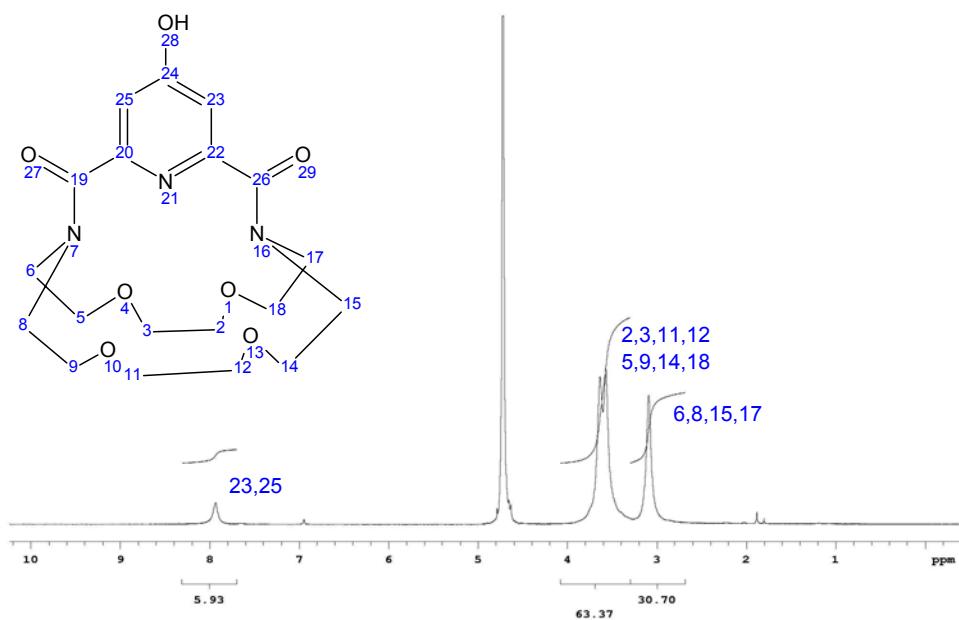


Figura 5.5. Espectro de ^1H -RMN do Li \subset CRIPDAMIC em D_2O (300MHz).

Contudo, embora os sinais no espectro de ^1H -RMN apresentem comportamentos equivalentes aos esperados (em termos de deslocamentos e integração), as multiplicidades sofreram algumas alterações, o que pode ser justificado talvez pela presença do íon lítio, que perturba um pouco os sistemas

estudados, alterando um pouco seus deslocamentos e determinando uma superposição de sinais^[80].

Quanto aos prótons aromáticos, percebemos um singlet com δ em aproximadamente 8 ppm (7,934 ppm), referente aos prótons ortodirigidos em relação à hidroxila piridínica. Percebemos que a multiplicidade está de acordo com o esperado; assim como para os prótons alquílicos, os deslocamentos sofreram alterações em razão do íon lítio, uma vez que deveriam aparecer em 7,5 ppm, conforme verificamos em outro espectro obtido para o ácido quelidâmico, com o dobro de repetições para a sua aquisição (Figura 5.6).

Temos, porém, um problema na integração do sinal. O seu valor (5,93) está numa razão de 1:5 em relação a um dos sinais de prótons alquílicos, quando na verdade deveria estar 1:4. Talvez pudéssemos atribuir isto à presença de impurezas importantes. Para nos certificarmos de que o sinal captado não era de traços do material de partida que não reagiram, realizamos análises de ^1H -RMN do ácido quelidâmico conforme a mesma metodologia empregada para o seu criptato, tendo o cuidado de realizar a aquisição do sinal com o dobro de repetições; por ser o DAMIC pouco solúvel em água, obtivemos um sinal muito discreto. Sendo assim, o sinal de próton piridínico em 8 ppm observado no espectro do produto é, possivelmente, de um produto diferente do material de partida, ou seja, confirma a ocorrência de uma reação. O fato de o produto sintetizado ser bastante solúvel em água, ao contrário do ácido quelidâmico (o material de partida), que é praticamente insolúvel, demonstra a ocorrência da reação. Fica constatada a necessidade de purificação do sistema para a fiel caracterização do produto obtido.

⁸⁰ Dissertação de Mestrado de Maryene Alves Camargo (2003), do Departamento de Química Fundamental, da UFPE.

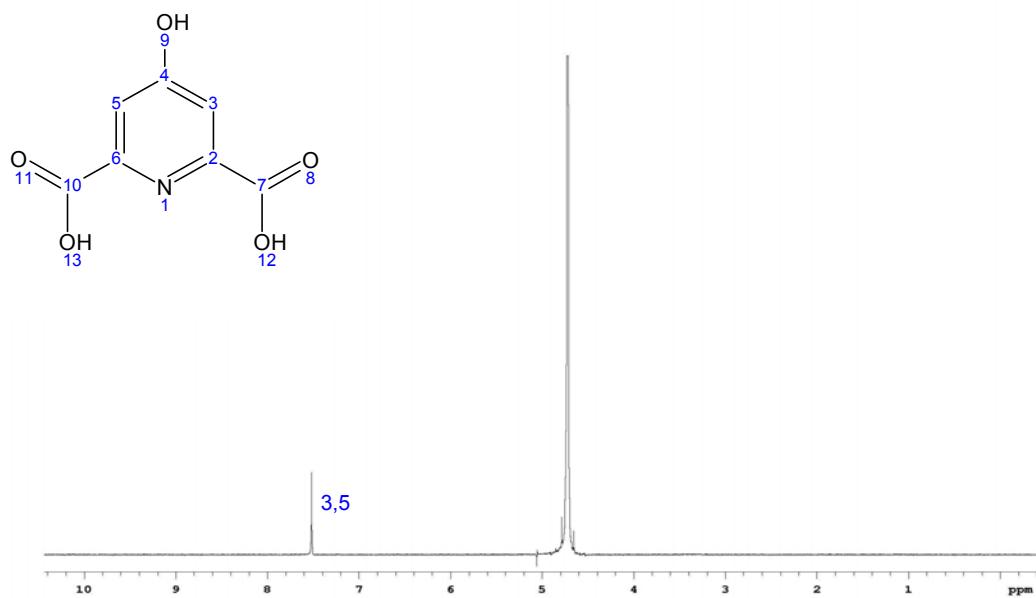
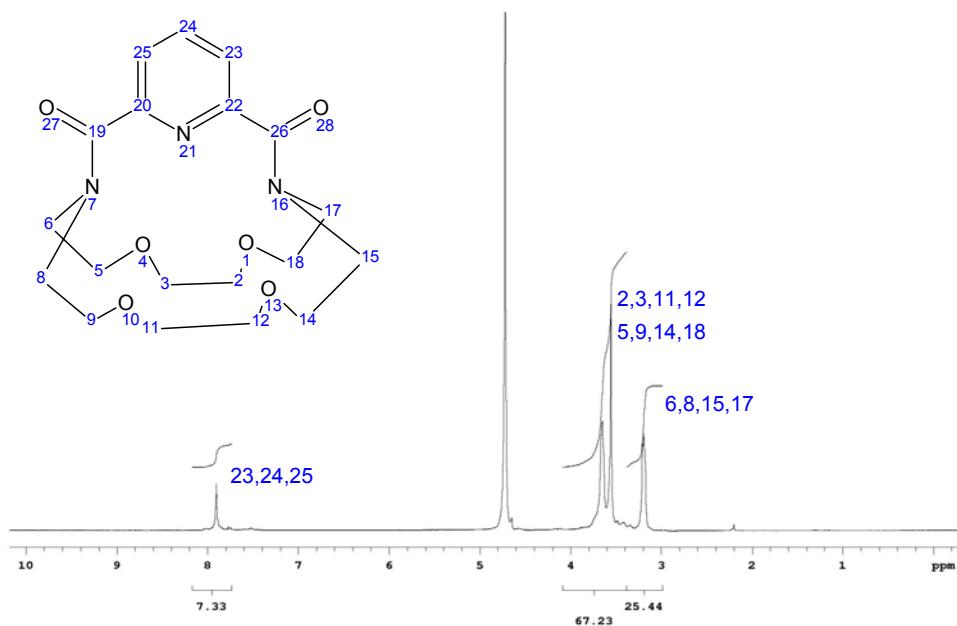


Figura 5.6. Espectro de ^1H -RMN do ligante DAMIC em D_2O (300MHz).

Na tentativa de purificar o sistema, executamos uma cromatografia em coluna de sílica, uma cromatografia de camada delgada (CCD) e outra cromatografia, a líquida de alta eficiência (HPLC), que não expuseram resultados satisfatórios. Na cromatografia em coluna e na CCD, o produto analisado se comportou como uma única fração, saindo todo ele com um tempo único de retenção que foi registrado na placa. Dessa maneira, a necessidade por uma análise de HPLC foi imprescindível e diversos estudos foram executados, tanto para metodologia de análise isocrática quanto para gradiente binário. O resultado mais satisfatório e, aparentemente, o ideal, aconteceu para a metodologia de gradiente binário, visto que constatamos a presença de um pico de contornos bem definidos com tempo de retenção de 10'30''. A fração foi recolhida, secada e analisada. Os espectros de ^1H -RMN, porém, neste caso perderam totalmente o comportamento que possuíam previamente ao HPLC, constatando-se a ausência de sinais fundamentais ao espectro do produto desejado. Acreditamos assim na possibilidade de uma degradação ou retenção dos produtos na coluna.

Optamos por prosseguir para a etapa seguinte de encapsulamento do íon lantanídeo pela cavidade do criptato em substituição ao íon lítio, sem purificação prévia. Esperamos assim acentuar as diferenças de propriedades físicas entre os componentes da mistura e tentar outras metodologias de análise.

Os espectros de ^1H -RMN das amostras obtidas das reações do ácido dipicolínico com o 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano apresentaram comportamentos similares aos do DPA, descrito anteriormente (Figura 5.7).



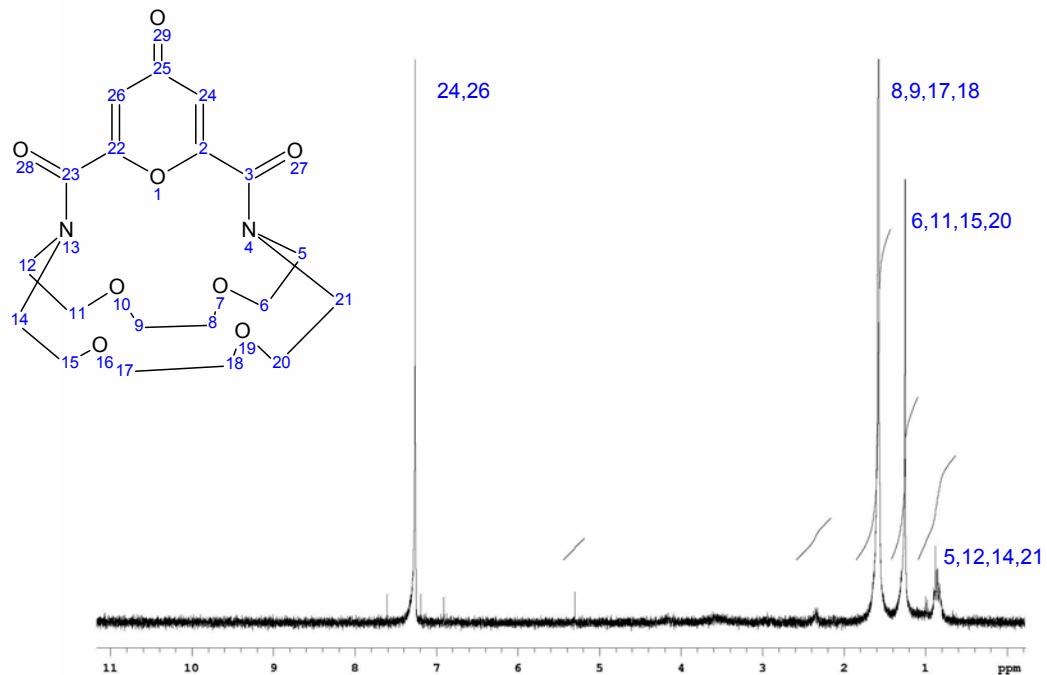
Espectro 5.7. Espectro de ^1H -RMN do $\text{Li}\subset\text{CRIPDPA}$ em D_2O (300MHz).

Os deslocamentos dos prótons alquílicos e arílicos são compatíveis com o esperado. As multiplicidades são idênticas às do caso anterior, sendo um pouco distorcidas em relação a um espectro ideal na ausência do íon lítio (do criptando). E, no que se refere às integrações dos sinais, percebemos que a relação entre o sinal arílico e os alquílicos totais foram bem próximas do esperado (1:12,6), que é de 1:12. Contudo, a relação entre os prótons alquílicos entre si, foi de 25,44:67,23, ou seja, 1:2,44, o que é diferente do ideal 1:2, mas que contribui favoravelmente

para a hipótese de reação ocorrida, quanto ao aspecto de demonstrar que as relações de integração não são perfeitas e correspondem precisamente ao que se espera teoricamente. As condições em que esta reação se desenvolveu foram idênticas àquelas da reação anterior (a do DAMIC) e, portanto, devido à enorme semelhança estrutural dos dois ácidos (o DPA e o DAMIC), deveriam apresentar idênticos comportamentos quanto aos prótons alquílicos. Contudo, os comportamentos foram diferentes; e isto pode ser interpretado como favorável à nossa análise, do ponto de vista de flexibilidade dos resultados desta que é uma química tão refinada e complexa.

Na tentativa de verificar as condições mais favoráveis para a síntese dos criptatos desejados e obter, ainda, resultados mais limpos e precisos, partimos para a reação em THF anidro. A metodologia empregada foi a mesma, isto é, alta diluição, aquecimento, refluxo, atmosfera inerte de argônio. Contudo, os procedimentos de caracterização ainda estão sendo realizados.

O espectro de ^1H -RMN do produto da reação do ácido quelidônico com o 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano está apresentado na Figura 5.8.



Espectro 5.8. Espectro de ^1H -RMN do Li-CRIPDONIC em D_2O (300MHz).

O espectro de ^1H -RMN do $\text{Li}\subset\text{CRIPDONIC}$ está de acordo com o esperado, com um sinal com δ entre 7,3-7,4 ppm referente aos prótons (24 e 26) do anel. O aspecto da região com δ entre 1,0-2,0 ppm está bem similar ao aspecto do espectro do 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano, embora seus deslocamentos não estejam na região esperada (entre 3,0-4,0 ppm). Isto poderia ser talvez justificado pela influência da espécie paramagnética que é o íon lítio presente neste sistema que, como já fora anteriormente explicado, é capaz de interferir na aquisição dos espectros de ressonância magnética nuclear, alterando os deslocamentos dos sinais dos prótons. Uma outra justificativa poderia estar relacionada a ressonância do anel quelidônico que, de alguma forma, é responsável por uma alteração tão significativa nos deslocamentos dos sinais. Esta tão expressiva variância destes deslocamentos nos motiva a investigar mais profundamente tais resultados, que são particulares deste anel quelidônico apenas.

5.1.3. Características macroscópicas gerais dos sistemas sintetizados

Os criptatos de lítio sintetizados ($\text{Li}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Li}\subset\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Li}\subset\text{CRIPDONIC}$) apresentaram-se todos como sólidos de coloração marrom e juntamente com os criptatos de európio ($\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Eu}\subset\text{CRIPDONIC}$), que apresentaram coloração amarelo-leitosa são os mais higroscópicos dos sistemas estudados. Já os criptatos de gadolíneo ($\text{Gd}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Gd}\subset\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Gd}\subset\text{CRIPDONIC}$), apresentaram-se como pó de coloração esbranquiçada, assim como os de térbio. Para todos os sistemas os pontos de fusão variam entre 96°C e 99°C. São bastante solúveis em água; porém, pouco solúveis em acetonitrila, acetato de etila, etanol, ciclohexano, benzeno, tolueno e éter etílico.

5.2. Espectroscopia de Absorção UV-Visível

A espectroscopia eletrônica de absorção é utilizada constantemente para auxiliar na caracterização de compostos de coordenação, o que se dá através do deslocamento dos máximos de absorção e do alargamento dos picos dos ligantes livres, bem como, do possível composto formado (ligante coordenado). Geralmente os DMCL's apresentam intensa absorção na região do ultravioleta, o que é indicativo da coordenação ligante-metal e principalmente da elevada luminescência na região do visível. Neste trabalho, os espectros dos ligantes e dos complexos foram obtidos em solução metanólica com concentração de 10^{-5} mol/L.

As Figuras 5.9 a 5.11. ilustram os espectros de absorção dos ligantes livres DPA, DAMIC e DONIC também nas concentrações de 10^{-5} mol/L. Estes espectros foram obtidos da literatura^[81] e suas bandas são atribuídas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. A tabela 2 reúne os valores dos máximos das principais bandas de absorção eletrônicas dos ligantes livres.

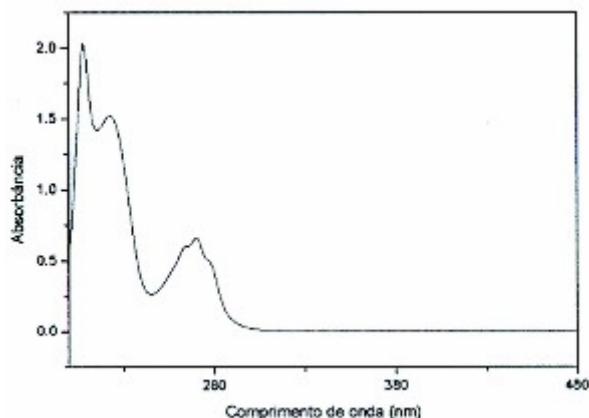


Figura 5.9. Espectro de absorção UV-Vis do ligante livre DPA em solução metanólica 10^{-5} M.

⁸¹ Dissertação de Mestrado de Patrícia Pereira Lima, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

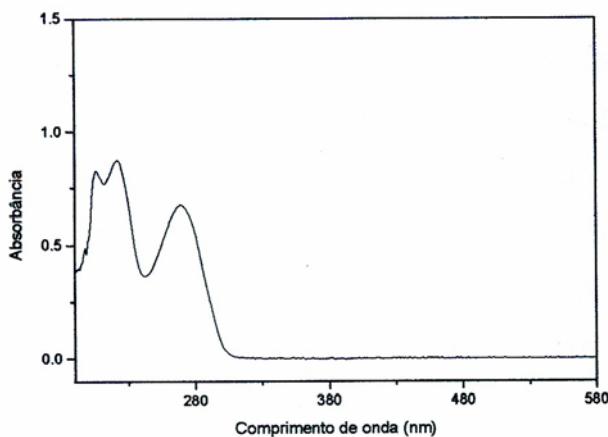


Figura 5.10. Espectro de absorção UV-Vis do ligante livre DAMIC em solução metanólica 10^{-5} M.

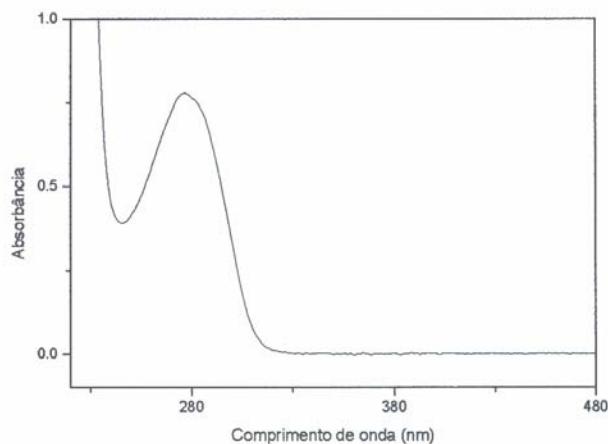


Figura 5.11. Espectro de absorção UV-Vis do ligante livre DONIC em solução metanólica 10^{-5} M.

TABELA 2. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção dos ligantes DPA, DAMIC e DONIC.

Compostos	Região no UV (nm)
DPA	223, 265, 270, 277
DAMIC	276
DONIC	222, 270

5.2.1. Os criptatos de lantanídeos do DPA

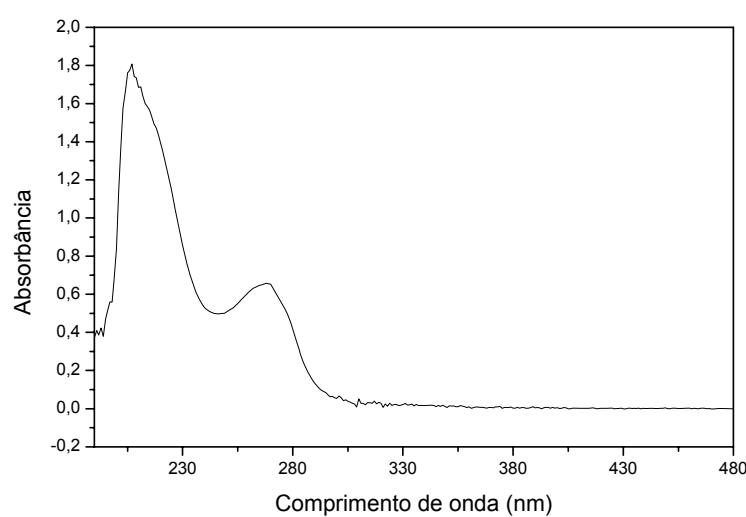
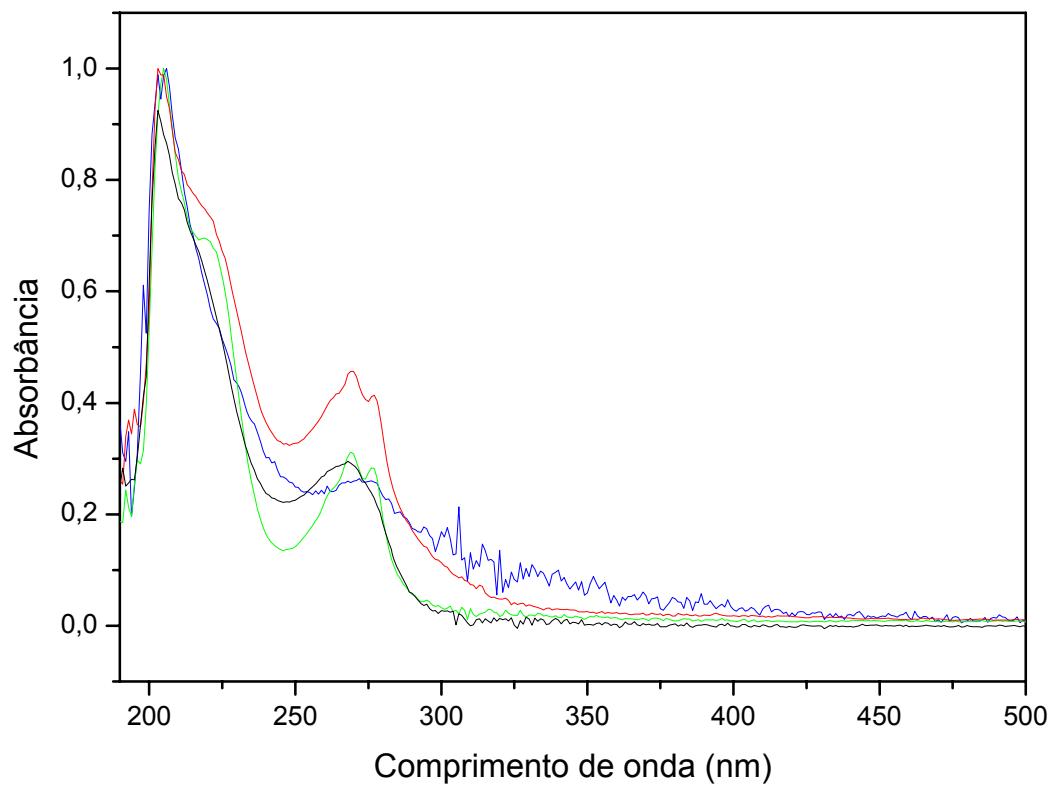
De acordo com a literatura, a espectroscopia de absorção UV-vis pode sugerir a possível coordenação ligante-metal^[35], principalmente quando há a comparação dos valores das bandas de absorção dos ligantes livres com os valores dos criptatos formados, uma vez que, sempre ocorrem pequenos deslocamentos para comprimentos de onda maiores (deslocamento para o vermelho ou batocrômico) ou menores (deslocamento para o azul ou hipsocrômico) (ver Tabela 3).

TABELA 3. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção dos criptatos $\text{Li}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Tb}\subset\text{CRIPDPA}$ e $\text{Gd}\subset\text{CRIPDPA}$.

Compostos	Região no UV (nm)
DPA	223, 265, 270, 277
$\text{Li}\subset\text{CRIPDPA}$	207, 216, 269
$\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$	203, 222, 269, 277
$\text{Tb}\subset\text{CRIPDPA}$	205, 219, 269, 277
$\text{Gd}\subset\text{CRIPDPA}$	206, 272

Os espectros de absorção eletrônica dos criptatos de DPA com európio (III), térbio (III) e gadolíneo (III) são bastante semelhantes entre si, variando um pouco na posição dos picos de maior intensidade (Figura 5.12). Isto está de acordo com dados da literatura, os quais mostram sempre pequenas variantes entre criptatos com íons lantanídeos diferentes^[82]. Vale ressaltar que estes espectros reproduzem seu criptato de partida (criptato de Li^+) no que diz respeito às formas e intensidades relativas das bandas (Figura 5.13). Estes espectros apresentam bandas correspondentes às transições do tipo $\pi\rightarrow\pi^*$, as quais são mostradas na Tabela 3.

⁸² Vila-Nova, S.P; Pereira, G.A.L.; Albuquerque, R.Q.; Mathis, G.; Bazin, H.; Autiero, H.; Sá, G.F.; Alves Jr, S. *Journal of Luminescence*, 109 (2004), 173-179.



5.2.2. Os criptatos de lantanídeos com DAMIC e DONIC

Os espectros de absorção eletrônica dos criptatos com os ligantes DAMIC e DONIC apresentam o mesmo comportamento que os criptatos de DPA lítio (I), európio (III), térbio (III) e gadolíneo (III). Como todos os criptatos apresentam o mesmo comportamento, seus respectivos espectros estão listados no Anexo III.

5.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é decorrente da interação da molécula analisada com a radiação de freqüência situada entre 10000 cm^{-1} e 100 cm^{-1} , resultando em um espectro de bandas cuja faixa de interesse para o presente estudo se encontra na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Nele observamos sobretudo as bandas características, de deformações axiais e angulares, de alguns grupos funcionais de moléculas orgânicas, como carbonilas, álcoois, aminas, piridinas, amidas, etc.

Os espectros adquiridos neste trabalho foram todos de amostras sólidas em pastilhas de KBr, dos reagentes de partida e dos produtos obtidos após as sínteses. Objetivamos com os espectros de infravermelho corroborar com as evidências experimentais de que houve a formação dos criptatos, a coordenação dos íons lantanídeos aos ligantes orgânicos, bem como, verificar a presença de moléculas de água nos macrociclos sintetizados.

5.3.1. O ácido dipicolínico (DPA) e seus respectivos criptatos de lítio e de lantanídeos.

Como citado anteriormente, para podermos inferir acerca da obtenção do criptato de lítio, seguida do encapsulamento dos íons lantanídeos ao mesmo, se faz necessário comparar os espectros de infravermelho dos ligantes livres (ácido dipicolínico (DPA) e 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano) com o produto obtido. Na Figura 5.14. podemos observar que o DPA apresenta uma banda forte

e larga em torno de 1699 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico do grupo COOH, e outra banda na região de 1414 cm^{-1} , atribuída a o estiramento simétrico deste grupo ^[75,83].

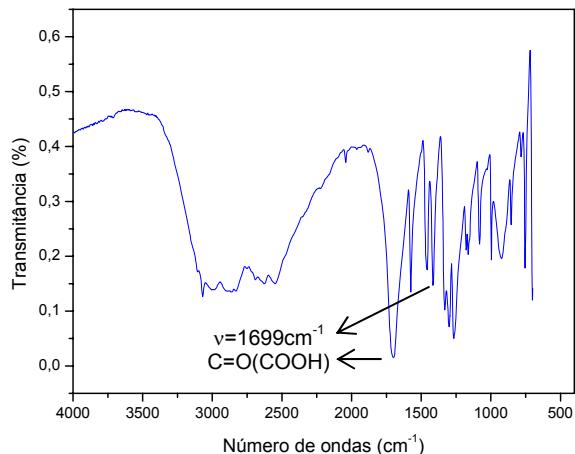


Figura 5.14. Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido dipicolínico, em KBr.

O espectro do 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano (Figura 5.15.), apresentou uma banda forte em 1120 cm^{-1} referente ao estiramento C-O-C das deformações axiais assimétricas, a qual está de acordo com os dados da literatura^[84].

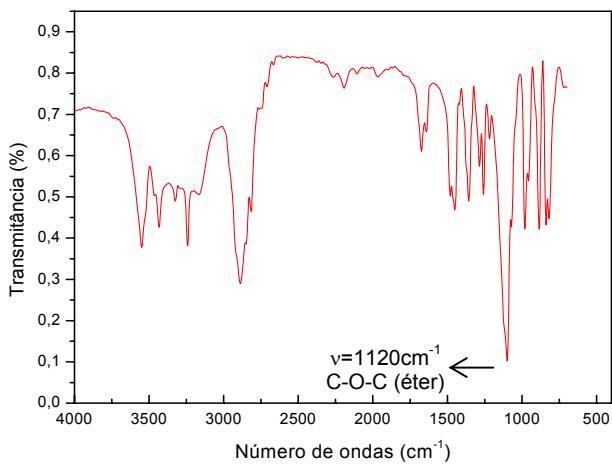


Figura 5.15. Espectro vibracional na região do infravermelho do diazo-éter-coroa, em KBr.

⁸³ Brzyska, W.; Ozga, W. *Thermochimica Acta*, 247, 329, 1994.

⁸⁴ Dissertação de Mestrado de Ana Paula Teixeira (2005), do Departamento de Química, da UFPE.

A evidência da formação do criptato de lítio, via efeito “template”, está na modificação substancial do seu espectro vibracional em relação aos ligantes livres (Figura 5.16.), o qual mostra que a banda em 1699 cm^{-1} do grupamento COOH desapareceu e no seu lugar apareceu uma banda estreita e forte em 1623 cm^{-1} , relacionada ao estiramento assimétrico axial da carbonila da amida terciária, o que sugere a reação de condensação dos ligantes iniciais e, consequentemente, a formação do criptato de lítio.

Pode-se perceber ainda uma banda larga e forte em 3419 cm^{-1} , referente ao estiramento OH da água, a qual pode ser atribuída à coordenação de moléculas de água ao íon metálico.

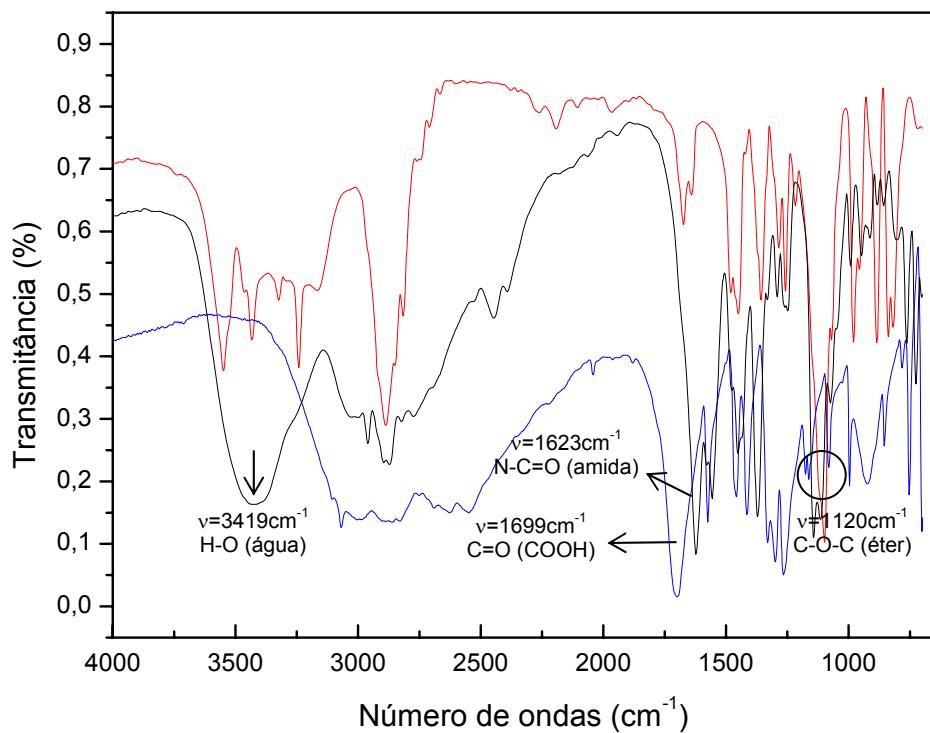


Figura 5.16. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido dipicolínico (azul), do diazo-éter-coroa (vermelho) e do criptato $\text{Li} \subset \text{CRIPTDPA}$ (preto), em KBr.

Os criptatos de lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}), contudo, apresentaram alguns deslocamentos nas freqüências das bandas $\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{OH})$ em relação aos complexos de lítio, o que sugere a coordenação dos íons Ln (III). Isto pode ser sugerido pelo fato de os volumosos íons lantanídeos diminuírem o número de graus de liberdade dos ligantes, o que torna o sistema mais rígido e, consequentemente, aumenta suas constantes de força e aumenta a sua freqüência de vibração, conforme podemos observar na Tabela 4 e na Figura 5.17. a seguir:

TABELA 4. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de infravermelho dos criptatos $\text{Li}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Tb}\subset\text{CRIPDPA}$ e $\text{Gd}\subset\text{CRIPDPA}$.

Atribuições	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{OH})$
$\text{Li}\subset\text{CRIPDPA}$	$1622,48 \text{ cm}^{-1}$	$3428,81 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$	$1631,48 \text{ cm}^{-1}$	$3382,53 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Tb}\subset\text{CRIPDPA}$	$1626,34 \text{ cm}^{-1}$	$3410,81 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Gd}\subset\text{CRIPDPA}$	$1623,76 \text{ cm}^{-1}$	$3382,53 \text{ cm}^{-1}$

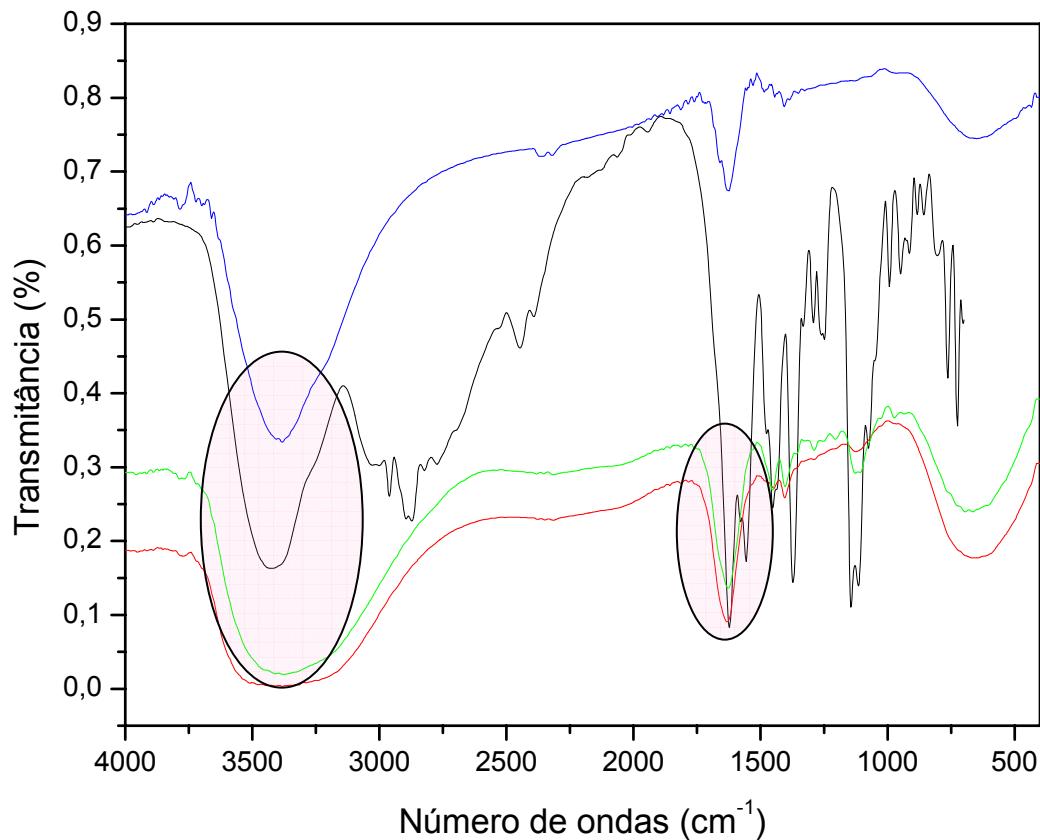


Figura 5.17. Espectro vibracional na região do infravermelho dos criptatos de lantanídeos do ácido dipicolínico, em KBr. Em preto, o $\text{Li}_{\text{3}}\text{CRIPDPA}$; em vermelho, o $\text{Eu}_{\text{3}}\text{CRIPDPA}$; em verde, o $\text{Tb}_{\text{3}}\text{CRIPDPA}$; e, em azul, o $\text{Gd}_{\text{3}}\text{CRIPDPA}$.

5.3.2. O ácido quelidâmico (DAMIC) e seus respectivos criptatos de lítio e de lantanídeos

De forma análoga ao criptato, $\text{Eu}_{\text{3}}\text{CRIPDPA}$, se faz necessário analisarmos o ligante DAMIC e 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazza-ciclooctadecano, para inferirmos quanto à obtenção do criptato $\text{Eu}_{\text{3}}\text{CRIPDAMIC}$. Na figura 5.18. observamos o ligante DAMIC que apresenta uma banda em torno de $1727,9\text{ cm}^{-1}$, referente ao grupo COOH. O estiramento OH do anel piridínico, por sua vez, aparece em 3445 cm^{-1} .

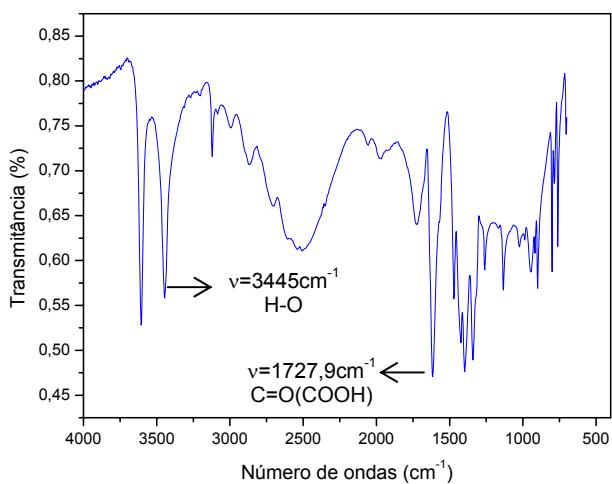


Figura 5.18. Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido quelidâmico, em KBr.

O 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano, apresentou uma banda forte em 1120 cm^{-1} referente ao estiramento C-O-C, conforme já apresentado antes o seu espectro (Figura 5.15.).

Na Figura 5.19. estão ilustrados os espectros dos ligantes livres e seus respectivos criptatos de lítio, onde podemos observar que a banda em $1727,9\text{ cm}^{-1}$ do grupamento COOH desapareceu e no seu lugar apareceu uma banda estreita e forte em $1621,1\text{ cm}^{-1}$, relacionada ao estiramento assimétrico axial da carbonila da amida terciária, sugerindo a reação de condensação dos ligantes iniciais e, consequentemente a formação do criptato de lítio. Podemos observar ainda uma banda larga e forte em 3439 cm^{-1} , referente ao estiramento OH da água, sugestiva da coordenação de moléculas de água ao íon metálico.

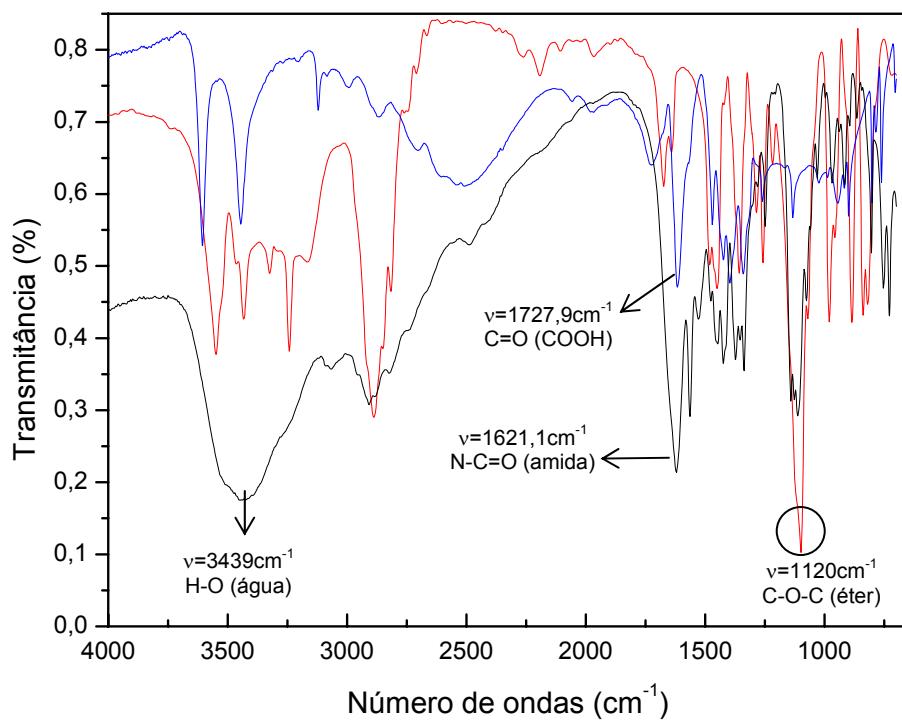


Figura 5.19. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido quelidâmico (azul), do diazo-éter-coroa (vermelho) e do criptato $\text{Li} \subset \text{CRIPDAMIC}$ (preto), em KBr.

De forma análoga aos criptatos de lantanídeos com DPA, os $\text{Ln} \subset \text{CRIPDAMIC}$, apresentaram também deslocamentos nas freqüências das bandas $\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{OH})$ em relação ao complexo de lítio (tabela 5), o que sugere a coordenação dos íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) em substituição ao íon lítio. Isto pode ser explicado pelo fato de os volumosos íons terras-raras diminuírem o número de graus de liberdade dos ligantes, o que torna o sistema mais rígido e, consequentemente, aumenta suas constantes de força e diminui a sua freqüência de vibração (Figura 5.20.):

TABELA 5. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de infravermelho dos criptatos $\text{Li}\subset\text{CRIPDAMIC}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$, $\text{Tb}\subset\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Gd}\subset\text{CRIPDAMIC}$.

Atribuições	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{OH})$
$\text{Li}\subset\text{CRIPDAMIC}$	$1619,91\text{cm}^{-1}$	$3424,95\text{cm}^{-1}$
$\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$	$1628,91\text{cm}^{-1}$	$3413,38\text{cm}^{-1}$
$\text{Tb}\subset\text{CRIPDAMIC}$	$1623,76\text{cm}^{-1}$	$3382,53\text{cm}^{-1}$
$\text{Gd}\subset\text{CRIPDAMIC}$	$1628,91\text{cm}^{-1}$	$3378,67\text{cm}^{-1}$

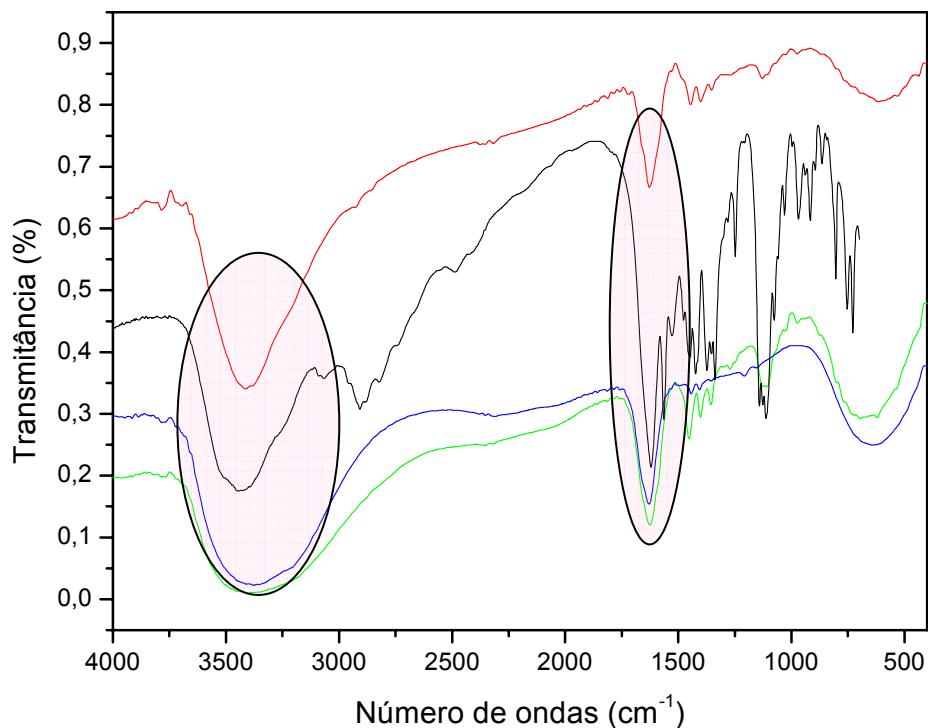


Figura 5.20. Espectro vibracional na região do infravermelho dos criptatos de lantanídeos do ácido quelidâmico, em KBr. Em preto, o $\text{Li}\subset\text{CRIPDAMIC}$; em vermelho, o $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$; em verde, o $\text{Tb}\subset\text{CRIPDAMIC}$; e, em azul, o $\text{Gd}\subset\text{CRIPDAMIC}$.

5.3.3. O ácido quelidônico (DONIC) e seus respectivos criptatos de lítio e de lantanídeos

O ligante DONIIC apresenta uma banda em torno de $1725,3\text{ cm}^{-1}$, referente ao grupo COOH. O estiramento OH do anel piridínico, por sua vez, aparece em 3475 cm^{-1} como mostra a figura 5.21.

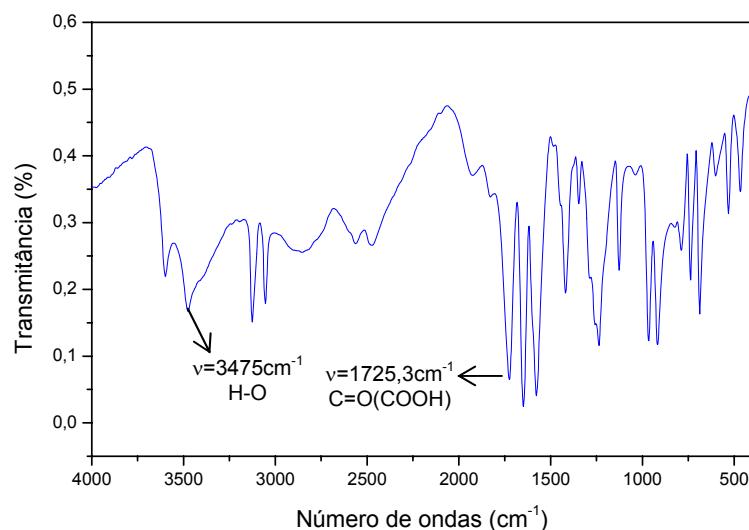


Figura 5.21. Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido quelidônico, em KBr.

A figura 5.22. ilustra os espectros do DONIC, do 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano e do criptato de lítio, o qual mostra que a banda em $1725,3\text{ cm}^{-1}$ do grupamento COOH desapareceu e no seu lugar apareceu uma banda estreita e forte em $1621,1\text{ cm}^{-1}$, relacionada ao estiramento assimétrico axial da carbonila da amida terciária, sugerindo a reação de condensação dos ligantes iniciais e, conseqüentemente a formação do criptato. Podemos também observar a mesma banda larga e média-forte em 3475 cm^{-1} , que foi atribuída nos outros criptatos de lantanídeos, ao estiramento OH da água sugerindo assim a coordenação de moléculas de água ao íon metálico.

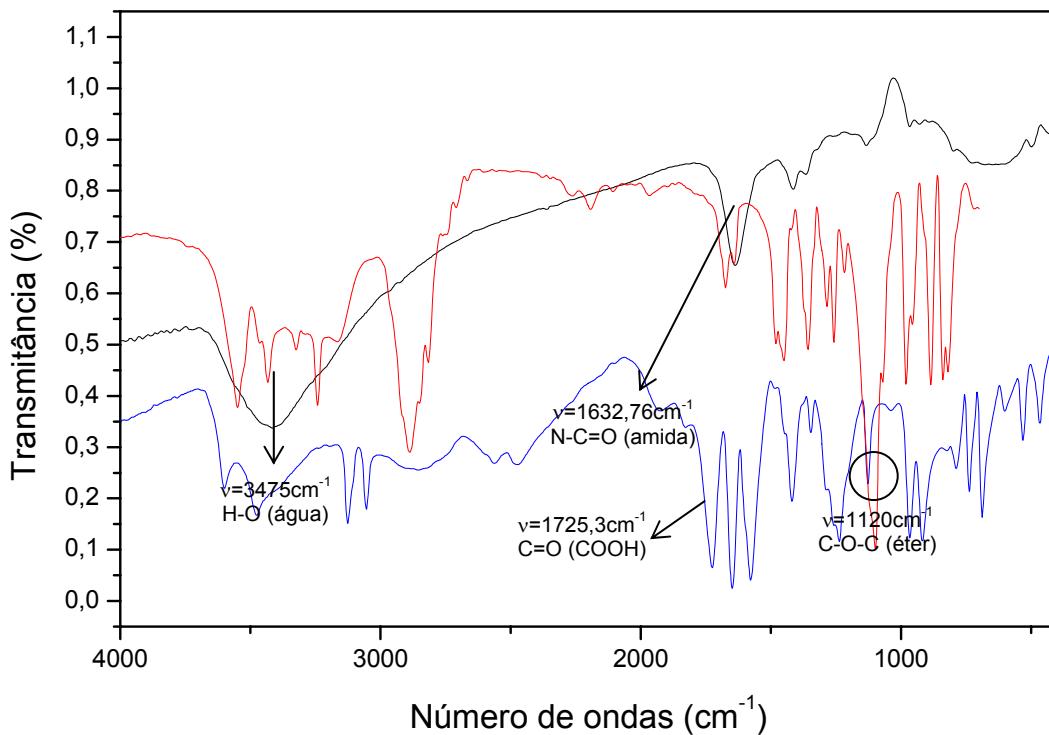


Figura 5.22. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido quelidônico (azul), do diazo-éter-coroa (vermelho) e do criptato $\text{Li}_{\text{C}}\text{CRIPTDONIC}$ (preto), em KBr.

De forma análoga aos outros criptatos de lantanídeos, os criptatos com o ligante DONIC também apresentam suas bandas $\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{OH})$ deslocadas em relação aos compostos de lítio, como podemos observar na tabela 6 e figura 5.23.

TABELA 6. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de infravermelho dos criptatos $\text{Li}_{\text{C}}\text{CRIPTDONIC}$, $\text{Eu}_{\text{C}}\text{CRIPTDONIC}$, $\text{Tb}_{\text{C}}\text{CRIPTDONIC}$ e $\text{Gd}_{\text{C}}\text{CRIPTDONIC}$.

Atribuições	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{OH})$
$\text{Li}_{\text{C}}\text{CRIPTDONIC}$	$1632,76\text{cm}^{-1}$	$3387,67\text{cm}^{-1}$
$\text{Eu}_{\text{C}}\text{CRIPTDONIC}$	$1634,05\text{cm}^{-1}$	$3409,52\text{cm}^{-1}$
$\text{Tb}_{\text{C}}\text{CRIPTDONIC}$	$1634,05\text{cm}^{-1}$	$3412,10\text{cm}^{-1}$
$\text{Gd}_{\text{C}}\text{CRIPTDONIC}$	$1631,48\text{cm}^{-1}$	$3381,24\text{cm}^{-1}$

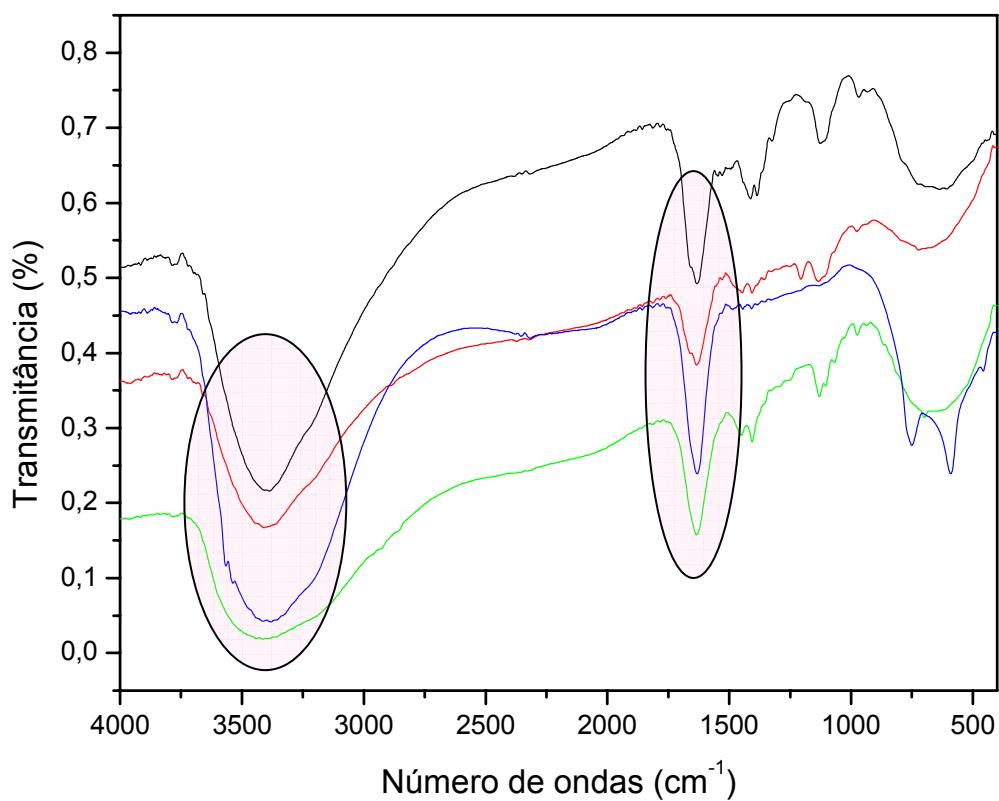


Figura 5.23. Espectro vibracional na região do infravermelho dos criptatos de lantanídeos do ácido quelidônico, em KBr. Em preto, o $\text{Li}_6\text{CRIPTDONIC}$; em vermelho, o $\text{Eu}_6\text{CRIPTDONIC}$; em verde, o $\text{Tb}_6\text{CRIPTDONIC}$; e, em azul, o $\text{Gd}_6\text{CRIPTDONIC}$.

5.4. Espectroscopia Eletrônica dos compostos de Terras Raras

5.4.1. Fosforescência dos Complexos de Gd^{3+}

Em compostos de coordenação, os íons Gd^{3+} têm sido utilizados como sensibilizadores de luminescência para os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} . Isso se deve ao fato de a transferência de energia dos estados tripletos dos ligantes para o estado excitado do Gd^{3+} ser praticamente inviável, pois o estado de menor energia do Gd^{3+} é $\sim 32000\text{ cm}^{-1}$ e se encontra acima dos estados

tripletos das moléculas orgânicas, as quais em geral encontram-se no intervalo de 13000 a 26000 cm⁻¹. Desse modo, os espectros de emissão dos complexos de Gd³⁺ apresentam bandas largas resultantes das transições centradas nos ligantes^[85].

Devido à semelhança entre os raios atômicos dos íons Eu³⁺ ($r=1,066\text{\AA}$) e Gd³⁺ ($r=1,053\text{\AA}$), onde os valores de r são os raios para um número de coordenação fixo, deve-se esperar que níveis de energias dos ligantes nos complexos contendo esses íons com mesma estequiometria apresentem estruturas semelhantes. Logo, os espectros dos complexos de gadolínio servem para analisar a posição dos níveis de energia dos estados tripletos dos ligantes coordenados aos íons lantanídeos. Portanto, este dado é muito importante na interpretação dos processos de transferência de energia intramolecular entre os ligantes-Ln³⁺.

Os espectros de emissão dos complexos com íons Gd³⁺ foram obtidos a 77K, no intervalo de 400 a 700 nm, com excitação monitorada nos estados singletos dos ligantes em 362 nm; estes espectros encontram-se ilustrados nas figuras 5.24. a 5.26. Pode-se observar ainda que estes espectros apresentam duas bandas cada, com baricentros em 412,6nm/560,5nm (para o Gd \subset CRIPDPA), 415,7nm/583,2nm (para o Gd \subset CRIPDAMIC) e 414,3nm/549,3nm (para o Gd \subset CRIPDONIC). As transições zero-fônon para os três criptatos estão situadas nos comprimentos de onda de 450 nm, 452 nm e 453 nm. Os estados eletrônicos dos ligantes associados à transição zero fônon estão localizados acima dos estados emissores dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺; sendo assim, estes resultados estão de acordo com a emissão observada nos espectros de emissão destes íons.

⁸⁵ Hüfner, S. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, San Francisco and London, 1978.

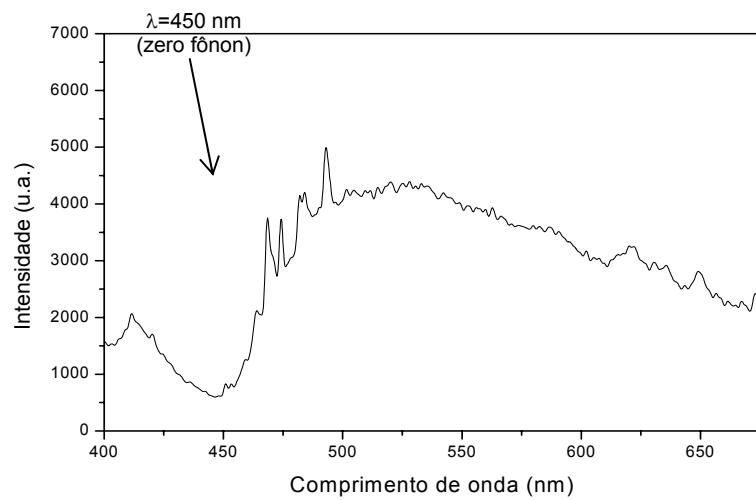


Figura 5.24. Espectro de emissão do Gd_xCRIPDPA a 77 K, excitado em $\lambda = 362\text{nm}$.

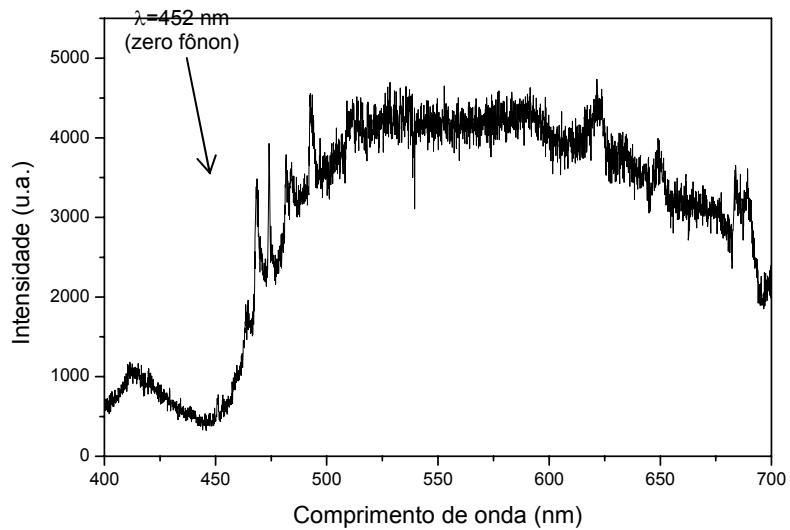


Figura 5.25. Espectro de emissão do Gd_xCRIPDAMIC a 77 K, excitado em $\lambda = 362\text{ nm}$.

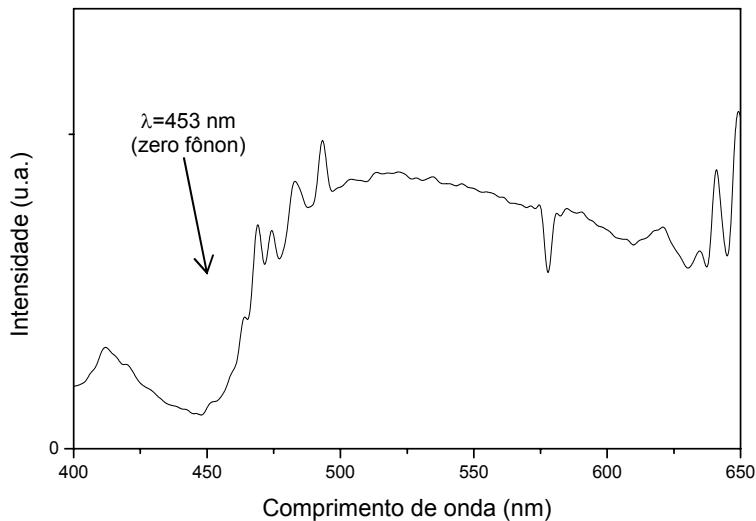


Figura 5.26. Espectro de emissão do Gd-CRIPDONIC a 77 K, excitado em $\lambda = 362$ nm.

5.4.2. Estudo Espectroscópico dos Complexos de Eu³⁺

5.4.2.1. Espectroscopia de excitação

Os estudos espectroscópicos dos criptatos de Eu³⁺, neste trabalho, foram feitos com base nos espectros de excitação e emissão registrados a temperatura ambiente. Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 250 a 400 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612nm), que corresponde ao máximo de emissão do európio.

As Figuras 5.27. a 5.29. mostram os espectros de excitação dos criptatos de Eu³⁺ com os ligantes DPA, DAMIC e DONIC. Na região compreendida entre 250nm e 400nm, a qual apresenta uma banda larga referente aos ligantes, com máximos associados à transição $S_0 \rightarrow S_1$, e à excitação direta do íon.

No espectro de excitação do criptato Eu-CRIPDPA (Figura 5.27.), o máximo de excitação é observado em 290nm, referente ao ligante, e em 393 nm, que corresponde à excitação direta do íon európio no nível $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ^[84].

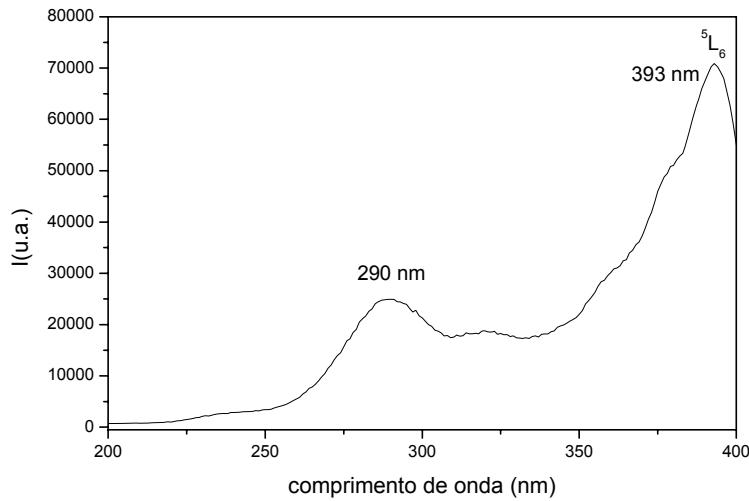
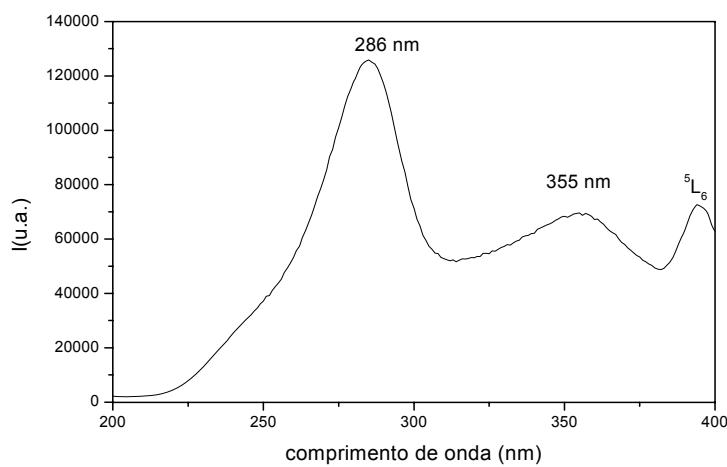


Figura 5.27. Espectro de excitação do Eu₂CRIPDPA com emissão monitorada em $\lambda=612\text{nm}$.

Para o Eu₂CRIPDAMIC (Figura 5.28.), observamos que o espectro de excitação apresenta dois máximos nos seguintes comprimentos de onda: 286nm e 355nm, os quais são referentes ao ligante. Observamos também um máximo em 394 nm, que corresponde, de forma análoga ao Eu₂CRIPDPA, à excitação direta do íon európio no nível ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ^[84].



Espectro 5.28. Espectro de excitação do Eu₂CRIPDAMIC com emissão monitorada em $\lambda=612\text{nm}$.

Para o criptato com DONIC ($\text{Eu} \subset \text{CRIPDONIC}$) também são observados três máximos de excitação, os quais estão localizados em 296nm e 362nm, referentes ao ligante, e em 394 nm, que corresponde à excitação direta do íon európio no nível ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ^[84] (Figura 5.29.).

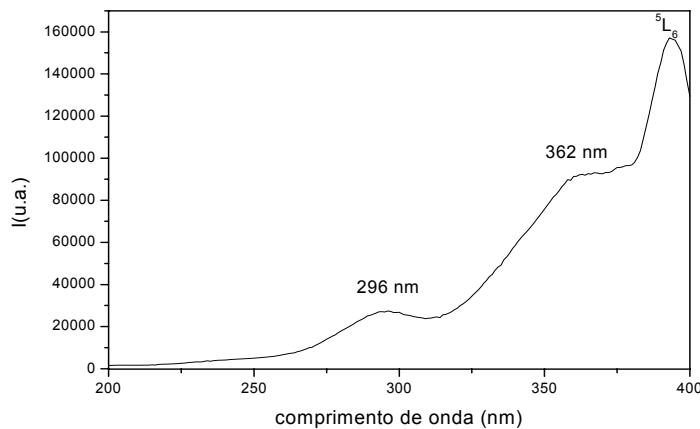


Figura 5.29. Espectro de excitação do $\text{Eu} \subset \text{CRIPDONIC}$ com emissão monitorada em $\lambda=612\text{nm}..$

5.4.4.2. Espectroscopia de emissão

Os espectros de emissão dos criptatos de Eu^{3+} com DPA, DAMIC e DONIC ilustrados nas Figuras 5.30. a 5.32., foram obtidos no estado sólido no intervalo de 560 a 720nm, à 298 K, com excitação via banda do ligante (~290nm). Estes espectros exibem bandas finas atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, (onde $J=0,1,2,3,4$), sendo a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ a mais intensa. É importante frisar que em apenas um espectro de emissão dos criptatos de Eu^{3+} é possível observar bandas largas oriundas da fosforescência dos ligantes. Esse resultado indica que os processos de transferência de energia do estado triplexo para os níveis do európio são muito eficientes em dois dos três criptatos Eu^{3+} .

Na Figura 5.30. está mostrado o espectro de luminescência do complexo $\text{Eu} \subset \text{CRIPDPA}$, onde são observadas todas as transições referentes ao íon európio (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, onde $J=0,1,2,3,4$). A presença da transição $0 \rightarrow 0$ indica que o íon encontra-se em um ambiente de baixa simetria, isto é, de simetria C_n , C_{nv} ou

C_s , em que $n < 4$ ^[86-87]. Vale salientar que a largura a meia altura da transição $0 \rightarrow 0$ é da ordem de 30 cm^{-1} , o que sugere a presença de isômeros conformacionais ^[84].

Como citado anteriormente, a ausência de banda larga entre os comprimentos de 570-650 nm no espectro corrobora com a hipótese de que não está havendo o processo de retrotransferência (ou absorção pelo ligante). Outro ponto importante é que, por apresentar característica higroscópica, o espectro de emissão do criptato apresenta bandas um pouco alargadas.

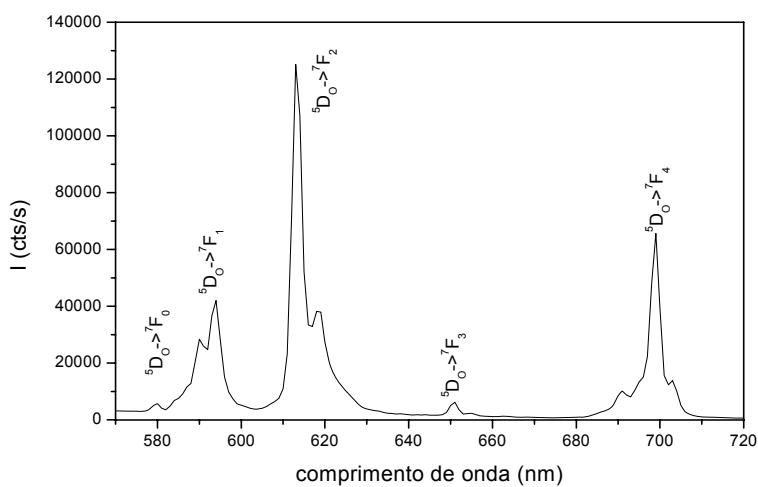


Figura 5.30. Espectro de emissão do Eu₂CRIPDPA excitado em $\lambda=393\text{nm}$.

Na Figura 5.31. está mostrado o espectro emissão do Eu₂CRIPDAMIC, onde são observadas todas as transições referentes ao íon európio ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, onde $J=0,1,2,3,4$). De modo análogo ao criptato Eu₂CRIPDPA, podemos observar a presença da transição $0 \rightarrow 0$, indicando que o íon encontra-se em um ambiente de baixa simetria, isto é, de simetria C_n , C_{nv} ou C_s (em que $n < 4$) ^[86-87]. A largura a meia altura da transição $0 \rightarrow 0$ é da ordem de 36 cm^{-1} , o que sugere a presença de isômeros conformacionais ^[84]. Constatata-se ainda no espectro um aumento na linha de base sugestiva da presença de uma banda larga na região de 570-650 nm, característica do mecanismo de retrotransferência, o qual deve estar sendo favorecido levando assim a uma baixa luminescência deste composto.

⁸⁶ M.C.F.C Felinto et al. / *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003) 189–194

⁸⁷ E.E.S. Teotonio et al. / *Polyhedron* 21 (2002) 1837-1844.

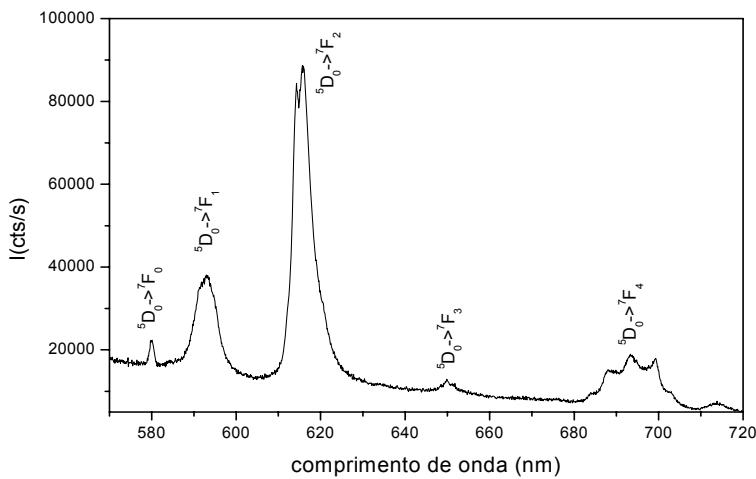


Figura 5.31. Espectro de emissão do Eu_CCRIPDAMIC excitado em $\lambda=393\text{nm}$.

De modo similar aos espectros de emissão dos complexos citados anteriormente, o composto Eu_CCRIPDONIC (Figura 5.32.) apresenta todas as transições referentes ao íon európio ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, onde $J=0,1,2,3,4$). A presença da transição $0 \rightarrow 0$, mais uma vez, indica que o íon encontra-se em um ambiente de baixa simetria, isto é, de simetria C_n , C_{nv} ou C_s (em que $n < 4$)^[86-87]. A largura a meia altura da transição $0 \rightarrow 0$ é da ordem de 24 cm^{-1} , o que sugere a presença de isômeros conformacionais^[84].

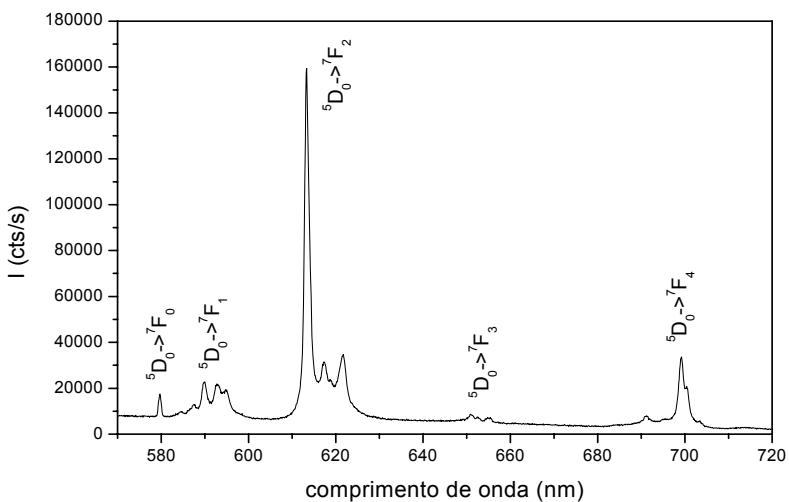


Figura 5.32. Espectro de emissão do Eu_CCRIPDONIC excitado em $\lambda=393\text{nm}$.

5.4.3. Estudo Espectroscópico dos Complexos de Tb^{3+}

5.4.3.1. Espectroscopia de excitação

Os estudos espectroscópicos dos criptatos de Tb^{3+} , de forma análoga aos criptatos de Eu^{3+} , foram realizados com base nos espectros de excitação e emissão registrados exclusivamente a temperatura ambiente. Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 250 a 400 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (~545nm), que corresponde ao máximo de emissão do térbio.

Na Figura 5.33. está ilustrado o espectro do complexo $Tb \subset CRIPDPA$, onde podemos observar dois máximos de excitação: o primeiro em 284nm, e o segundo, em 348nm.

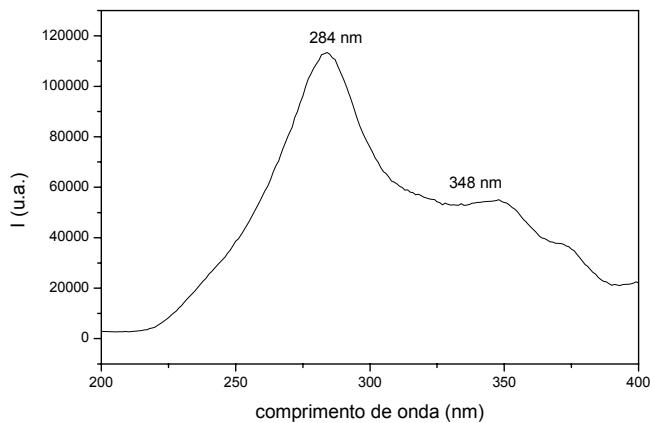


Figura 5.33. Espectro de excitação do $Tb \subset CRIPDPA$ a 298 K excitado em 545 nm.

Já para o complexo $Tb \subset CRIPDAMIC$, foi observado apenas um máximo de excitação centrado em 350nm (Figura 5.34.).

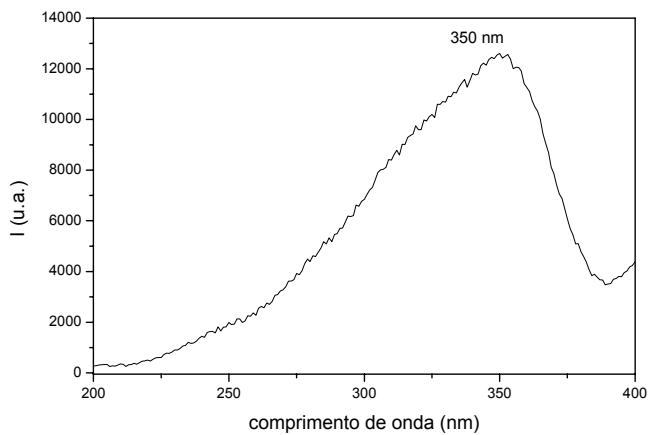


Figura 5.34. Espectro de excitação do Tb_cCRIPDAMIC a 298 K excitado em 545 nm.

Não foi observada emissão a 298 K para o complexo Tb_cCRIPDONIC, o que impossibilitou a aquisição do espectro de excitação.

5.4.3.2. Espectroscopia de emissão

Os espectros de emissão dos criptatos de Tb³⁺ com DPA e DAMIC, ilustrados nas Figuras 5.35. a 5.36., foram obtidos no estado sólido no intervalo de 450 a 700nm, a 298 K, com excitação via banda do ligante. Estes espectros exibem bandas finas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, (onde J=6,5,4,3). Podemos sugerir que para os criptatos de terbio os processos de transferência de energia do estado tripleto para os níveis deste íon são muito eficientes, pois não são observadas bandas largas referentes aos níveis de energia dos ligantes.

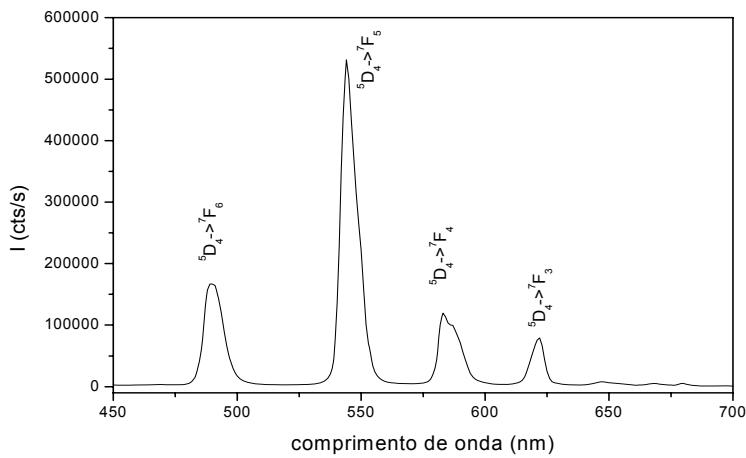


Figura 5.35. Espectro de emissão do $\text{Tb}_{2}\text{CRIPTDPA}$ a 298 K excitado em 284 nm.

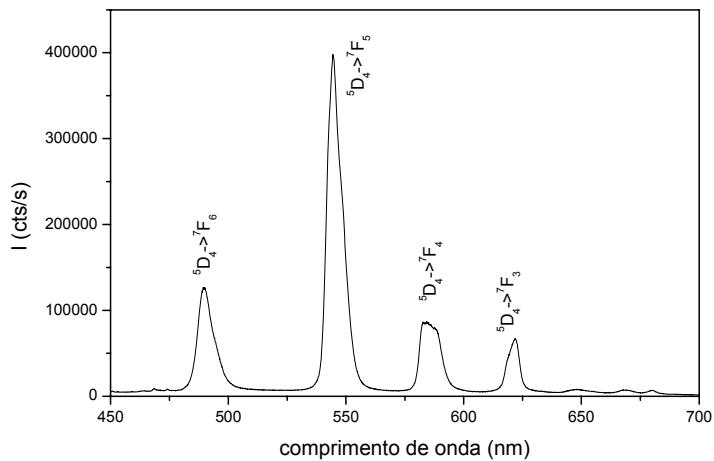


Figura 5.36. Espectro de emissão do $\text{Tb}_{2}\text{CRIPTDAMIC}$ a 298 K excitado em 284 nm.

Assim como para os espectros de excitação, a ausência de luminescência impossibilitou obtermos o espectro de emissão para o complexo $\text{Tb}_{2}\text{CRIPTDONIC}$.

5.4.3. Parâmetros de Intensidades Experimentais Ω_2 , Ω_4 e R_{02}

Partindo dos espectros de emissão dos criptatos de európio a temperatura ambiente (298 K), determinamos os parâmetros de intensidades Ω_2 , Ω_4 e R_{02} . Os cálculos envolvendo a Equação 12, que descreve a intensidade de emissão em

termos das áreas sob as curvas das transições correspondentes, e os valores das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, permitiram a obtenção dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 para os diversos criptatos. Os valores obtidos sugerem que nestes complexos o íon európio está em um ambiente pouco polarizável (Tabela 7).

Tabela 7. Parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 das transições 4f-4f nos complexos de európio em unidades de 10^{-20} cm^2 e R_{02} .

Criptato	Ω_2	Ω_4	R_{02}
Eu<CRIPDPA	3,86	4,29	0,0027
Eu<CRIPDAMIC	3,64	3,83	0,069
Eu<CRIPDONIC	4,31	2,87	0,037

Os valores do parâmetro R_{02} foram determinados a partir da relação entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, conforme o quociente das áreas sob as curvas das respectivas transições. O menor valor para o parâmetro R_{02} foi o apresentado pelo criptato Eu<CRIPDPA, o que indica que nesse composto o efeito de mistura dos J's é o menos eficiente. Conforme os resultados apresentados na Tabela 7, o complexo Eu<CRIPDAMIC possui o maior valor do R_{02} , o que indica que a mistura dos J's entre os níveis 7F_0 e 7F_2 é a mais eficiente. Considerando que o efeito de mistura dos J's apresenta uma relação linear com a força do campo ligante, podemos sugerir que o campo ligante é mais forte no complexo com o ligante CRIPDAMIC.

5.4.4. Resultados Teóricos e Discussão

Foram realizados cálculos para as geometrias dos estados fundamentais das moléculas, assim como, para os parâmetros de intensidades teóricos dos complexos de európio. Em relação ao íon lantanídeo, determinou-se um sistema de coordenadas para obter-se as coordenadas esféricas R , θ e ϕ . Os cálculos realizados se restringiram à primeira esfera de coordenação.

5.4.4.1. Geometria do Estado Fundamental

A Figura 5.37. mostra as geometrias otimizadas dos complexos $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDONIC}$. O poliedro de coordenação de dois dos criptatos foram similares, apresentando-se diferentes do terceiro. No caso dos criptatos $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$ e $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDAMIC}$, têm-se um poliedro constituído de três átomos de nitrogênio (um piridínico e os outros pertencentes ao diazo-éter-coroa) e quatro oxigênios (provenientes do diazo-éter-coroa). Já para o $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDONIC}$, o poliedro de coordenação é dado por dois átomos de níquel (os do diazo-éter-coroa) e cinco átomos de oxigênio (quatro do diazo-áter-coroa e um do anel).

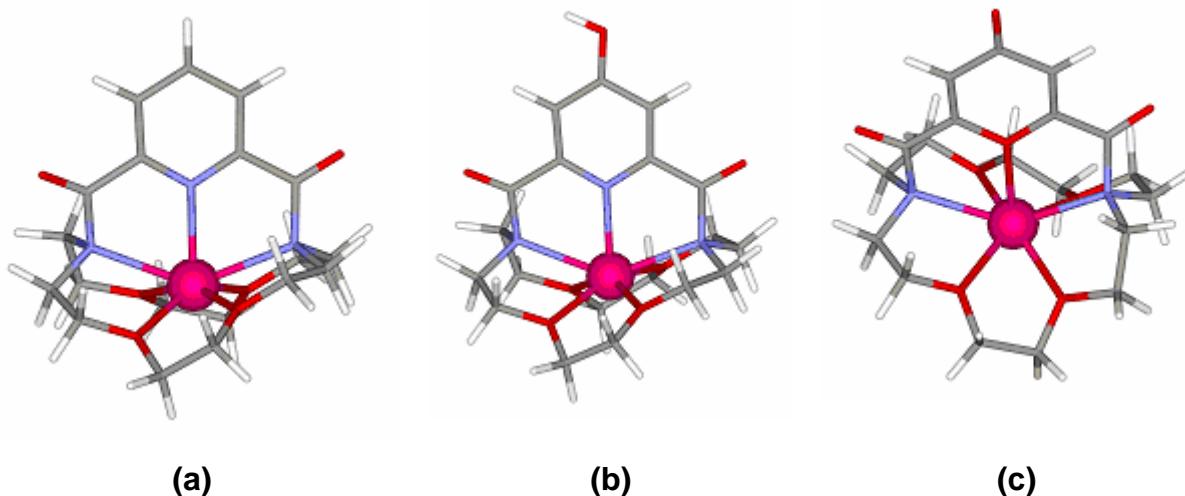


Figura 5.37. Geometrias otimizadas dos complexos: (a) $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDPA}$; (b) $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDAMIC}$; e (c) $\text{Eu}^{\text{+}}\text{CRIPDONIC}$.

A Tabela 8 mostra as coordenadas esféricas obtidas a partir das geometrias otimizadas dos complexos pelo modelo SMCL. Estes dados serviram de entrada para o cálculo dos parâmetros de intensidades e dos espectros de absorção teóricos dos compostos.

Tabela 8. Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação das geometrias otimizadas dos compostos $\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Eu}\subset\text{CRIPDONIC}$.

Criptato	átomo	R (Å)	θ (grau)	ϕ (grau)
$\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$	N	2.5650	-0.0970	-0.0770
		-1.8030	1.6680	0.7270
		0.9780	2.0120	0.9610
	O	0.9300	-1.3580	1.8160
		-1.5080	-0.9300	1.6870
		-1.4340	0.6920	-1.8660
		0.8590	-0.1610	-2.2800
$\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$	N	2.5540	-0.1270	-0.0820
		-1.8070	1.6940	0.6520
		0.9770	2.0040	0.9420
	O	0.9050	-1.4750	1.7350
		-1.5070	-0.8620	1.7210
		-1.5590	0.4740	-1.8280
		0.8590	0.1490	-2.2910
$\text{Eu}\subset\text{CRIPDONIC}$	N	2.5380	-0.1020	-0.0660
		-1.7380	1.7160	0.7050
	O	0.9070	-1.4010	1.7920
		-1.5140	-0.8630	1.7130
		-1.5240	0.6050	-1.8150
		0.8630	0.1580	-2.2860
		1.0150	2.0490	0.9200

5.4.4.2. Espectros de Absorção Teóricos

Os espectros de absorção experimentais e teóricos dos criptatos $\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDONIC}$, $\text{Tb}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Tb}\subset\text{CRIPDAMIC}$, $\text{Tb}\subset\text{CRIPDONIC}$, $\text{Gd}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Gd}\subset\text{CRIPDAMIC}$ e

Gd_CRIPDONIC obtidos a partir do modelo INDO/S-CIS implementado no programa ZINDO, estão apresentados nas Figuras 5.38 a 5.46. A análise dos gráficos demonstra a concordância dos resultados teóricos com os experimentais, visto que apresentam o mesmo número de bandas. No entanto, no geral, um deslocamento da banda de absorção no espectro teórico para a região do azul é constatado nos espectros superpostos, o que pode estar relacionado ao efeito da influência do solvente, que no espectro teórico este é desconsiderado.

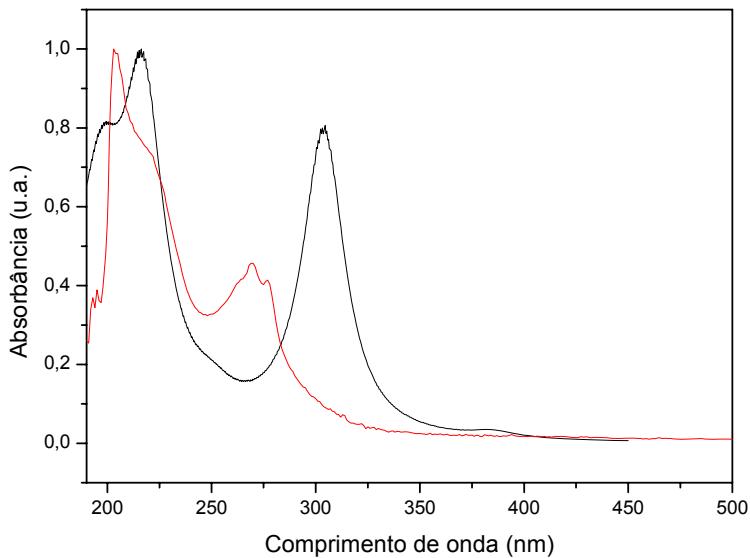


Figura 5.38. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em vermelho) do criptato Eu_CRIPDPA.

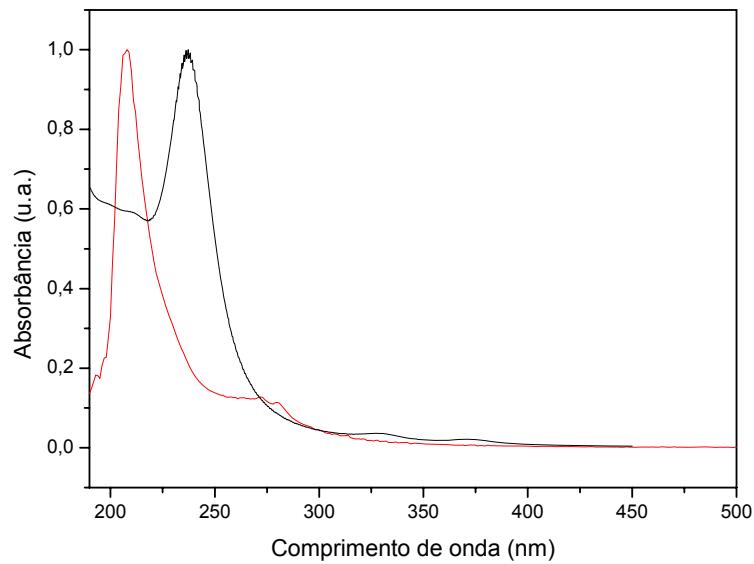


Figura 5.39. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em vermelho) do criptato Eu_cCRIPDAMIC.

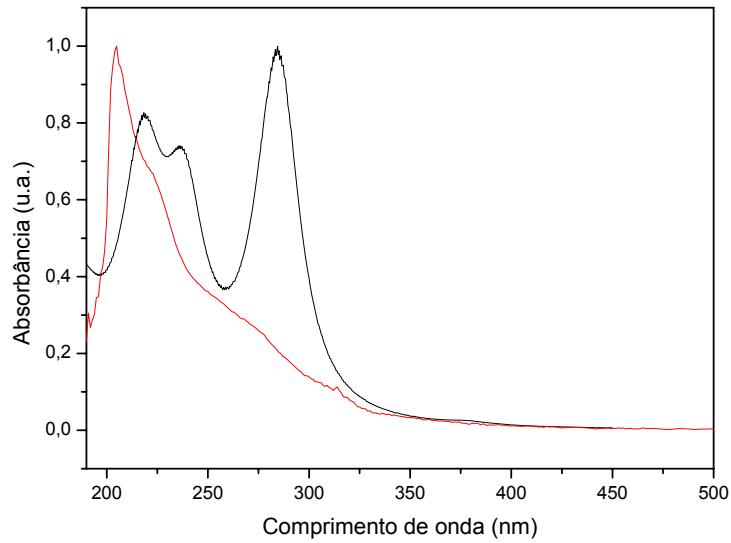


Figura 5.40. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em vermelho) do criptato Eu_cCRIPDONIC.

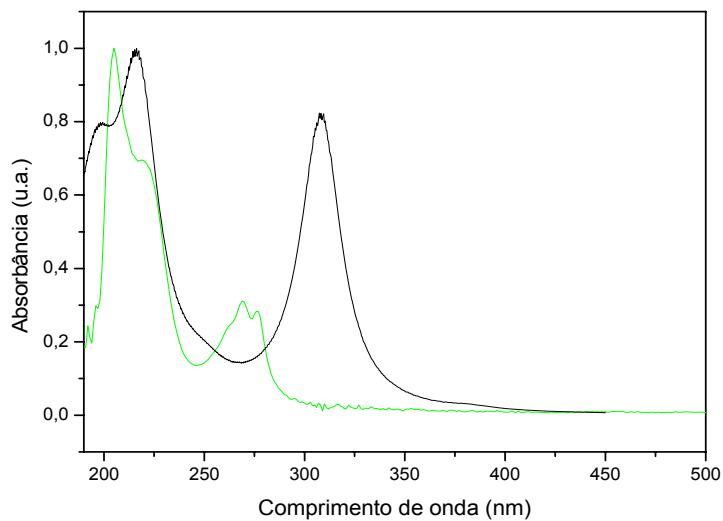


Figura 5.41. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em verde) do criptato Tb₂CRIPDPA.

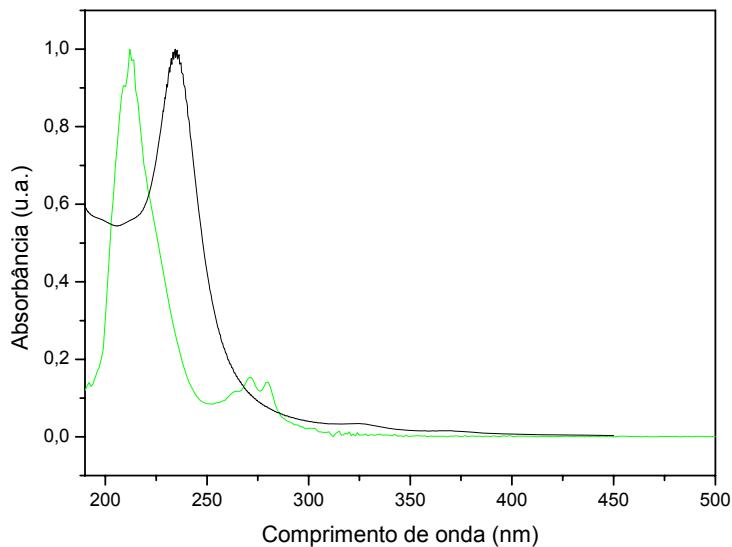


Figura 5.42. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em verde) do criptato Tb₂CRIPDAMIC.

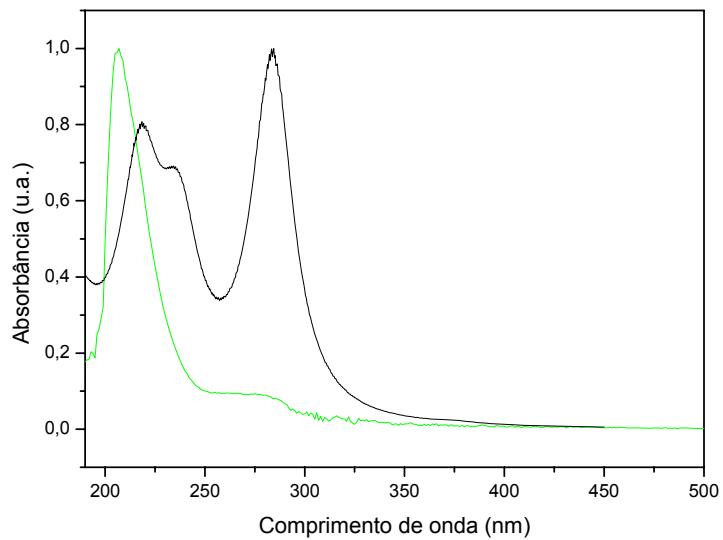


Figura 5.43. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em verde) do criptato Tb₂CRIPDONIC.

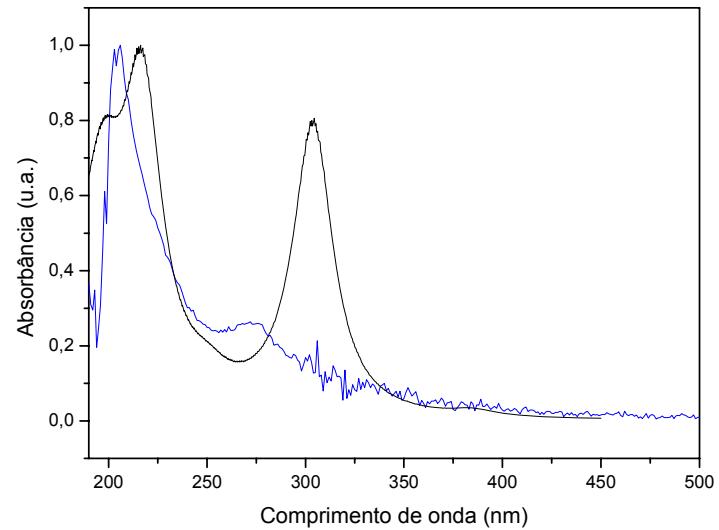


Figura 5.44. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em azul) do criptato Gd₂CRIPDPA.

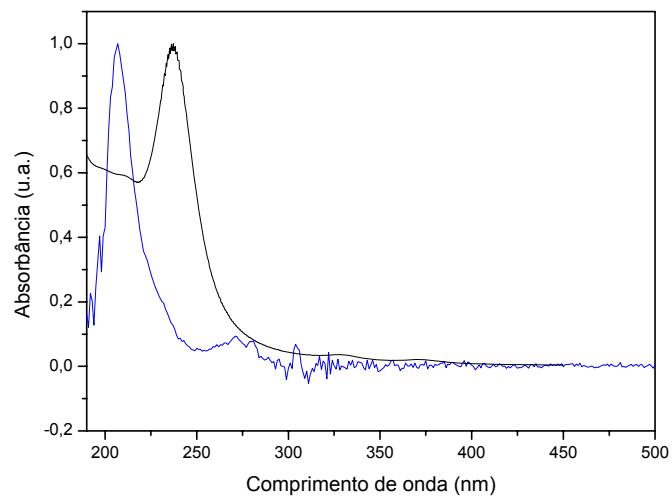


Figura 5.45. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em azul) do criptato Gd₂CRIPDAMIC.

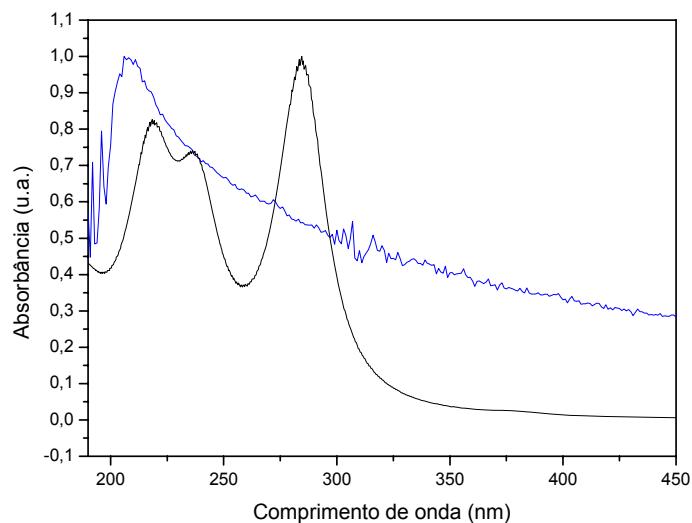


Figura 5.46. Espectros de absorção teórico (em preto) e experimental (em azul) do criptato Gd₂CRIPDONIC.

A Tabela 9 mostra as posições energéticas dos estados singletos experimentais obtidos a partir dos espectros de absorção na região do UV-visível dos complexos de európio dissolvidos em DMSO e as posições dos estados (tripletos) oriundas dos espectros de emissão dos complexos de gadolínio no estado sólido. Embora, na Tabela 9 a posição do estado responsável pela emissão do complexo de gadolínio esteja identificada como sendo referente a um triplete, este dado somente poderá ser confirmado após realização das medidas de tempo de vida deste estado.

As posições calculadas dos estados singletos e tripletos dos complexos (Tabela 9) estão, de modo geral, em boa concordância com os valores experimentais.

Tabela 9. Posições dos estados singletos e tripletos, teóricos e experimentais, dos complexos em unidades de cm⁻¹.

Criptato	Singletos Experimental	Singletos Teórico	Tripleto Experimental	Tripleto teórico
Eu _C CRIPDPA	42735	42753	22222	21231
	34482	31026		
Eu _C CRIPDAMIC	43290	53022	22124	21290
	34482	37593		
Eu _C CRIPDONIC	43103	40306	22075	21217
	31847	32000		

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

Qualquer simples problema se pode tornar insolúvel se for feito um número suficiente de reuniões para o discutir...

(Arthur Bloch)

6. CONCLUSÕES

- ❖ Foram sintetizados três criptatos derivados de ácidos piridina-dicarboxílicos com íon lítio (Li^+) encapsulado. A partir destes, com a substituição do lítio por íons lantanídeos (Ln^{3+}), onde $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} foram sintetizados de outros nove criptatos, dos quais seis são inéditos.
- ❖ Os criptatos sintetizados são bastante solúveis em água, ao contrário, dos ligantes empregados como reagentes de partida, corroborando com a idéia do sucesso das sínteses e consequente obtenção dos criptatos.
- ❖ Nos espectros de ^1H -RMN a presença de picos com deslocamentos dos prótons alquílicos e arílicos compatíveis com o esperado sugerem a obtenção dos referidos criptatos.
- ❖ Nos espectros de absorção UV-visível dos criptatos e espectro de luminescência do íon Gd (III), o deslocamento das bandas com relação aos espectros dos ligantes, indicaram a ocorrência de coordenação.
- ❖ Os espectros de infravermelho dos ligantes livres e dos produtos das reações dos diaza-éteres coroas com os cloretos de ácidos destes mesmos ligantes sugerem a formação dos criptatos, uma vez que desapareceram as bandas dos cloretos de ácidos e surgiram bandas de amidas.
- ❖ Os espectros de infravermelho dos criptatos sugerem que os criptatos $\text{Ln} \subset \text{CRIPDPA}$ e $\text{Ln} \subset \text{CRIPDAMIC}$ se coordenam ao íon lantanídeo pelos oxigênios do diaza-éter-coroa e pelos nitrogênios do anel piridínico e do diazo. Já os criptatos $\text{Ln} \subset \text{CRIPDONIC}$, se coordenam através dos oxigênios e nitrogênios do diaza-éter-coroa e do oxigênio do anel.

- ❖ Nos criptatos de európio dos três sistemas ($\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Eu}\subset\text{CRIPDONIC}$) constatou-se a presença da transição $0\rightarrow 0$, indicando que os íons encontraram-se em ambientes de baixa simetria, isto é, de simetrias C_n , C_{nv} ou C_s , em que $n < 4$.
- ❖ A largura a meia altura da transição $0\rightarrow 0$ foi da ordem de 30 cm^{-1} , o que sugeriu a presença de isômeros conformacionais para os três sistemas ($\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Eu}\subset\text{CRIPDONIC}$).
- ❖ Para os sistemas $\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$ e $\text{Eu}\subset\text{CRIPDONIC}$ não foram observadas bandas largas entre os comprimentos de 570-650 nm nos espectros de emissão, o que indicou que não houve o processo de retrotransferência (ou absorção pelo ligante). Já o criptato $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$ apresentou bandas alargadas em seu espectro, sugerindo a ocorrência de processos de retrotransferência.
- ❖ Aparentemente, não são observadas bandas largas referentes aos níveis de energia dos ligantes nos espectros de emissão dos criptatos, o que corrobora com a hipótese de que o $\text{Tb}\subset\text{CRIPDPA}$ e o $\text{Tb}\subset\text{CRIPDAMIC}$ devem apresentar processos de transferência de energia do estado triplexo para os níveis deste íon muito eficientes.
- ❖ Os valores das transições $^5D_0\rightarrow^7F_2$ e $^5D_0\rightarrow^7F_4$ para os criptatos $\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Eu}\subset\text{CRIPDONIC}$, expressos pelos parâmetros Ω_2 e Ω_4 , sugeriram que nestes complexos o íon európio esteve em ambientes pouco polarizáveis.
- ❖ Os valores do parâmetro R_{02} demonstraram que o criptato $\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$ sofre o menos eficiente efeito de mistura dos J's. O maior valor foi o do complexo $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$, que, portanto, deve possuir o campo ligante mais forte.

- ❖ A modelagem teórica dos sistemas demonstrou que os poliedros de coordenação dos criptatos $\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$ e $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$ foram constituídos de três átomos de nitrogênio (um piridínico e os outros pertencentes ao diazo-éter-coroa) e quatro oxigênios (provenientes do diazo-éter-coroa). Já para o $\text{Eu}\subset\text{CRIPDONIC}$, o poliedro de coordenação foi dado por dois átomos de nirogênio (os do diazo-éter-coroa) e cinco átomos de oxigênio (quatro do diazo-éter-coroa e um do anel).
- ❖ Os espectros de absorção experimentais e teóricos dos criptatos $\text{Eu}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDAMIC}$, $\text{Eu}\subset\text{CRIPDONIC}$, $\text{Tb}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Tb}\subset\text{CRIPDAMIC}$, $\text{Tb}\subset\text{CRIPDONIC}$, $\text{Gd}\subset\text{CRIPDPA}$, $\text{Gd}\subset\text{CRIPDAMIC}$ e $\text{Gd}\subset\text{CRIPDONIC}$ obtidos a partir do modelo INDO/S-CIS implementado no programa ZINDO, apresentaram-se em concordância, visto que apresentaram o mesmo número de bandas com pequenos deslocamentos hipsocrônicos ou batocrônicos, justificados pelo efeito dos solventes.
- ❖ As posições calculadas dos estados singletos e tripletos dos complexos estiveram, de modo geral, em boa concordância com os valores experimentais.

CAPÍTULO 7 - PERSPECTIVAS

A glória é tanto mais tardia quanto mais duradoura há de ser, porque todo o fruto delicioso amadurece lentamente.

(Arthur Schopenhauer)

7. PERSPECTIVAS

Esperamos continuar esse estudo no intuito de melhor esclarecer alguns aspectos associados ao trabalho desta dissertação. Sendo assim, este trabalho tem as seguintes perspectivas:

- ❖ Realizar novos espectros de ^1H -RMN aumentando o número de repetições para as suas aquisições, visando melhor resolvê-los;
- ❖ Realizar a análise elementar e a espectrometria de massas dos criptatos sintetizados;
- ❖ Realizar as medidas dos tempos de vida e rendimentos quânticos teóricos e experimentais;
- ❖ Testar o potencial dos sistemas criptatos sintetizados como marcadores biológicos para células cancerígenas, quando conjugados a determinadas lectinas, as quais são relatadas na literatura como eficientes agentes de conjugação seletiva a carboidratos da membrana celular de células neoplásicas.
- ❖ Desenvolver um sistema que, em contato com um fragmento de tecido misto (com porções normais e neoplásicas), seja seletivo na sua conjugação e luminesça eficientemente quando irradiado por uma fonte de UV.
- ❖ Testar a eficiência do marcador para alguns tipos de neoplasias buco-faciais (carcinoma epidermóide e cisto odontogênico), enquanto método diagnóstico de ensaio homogêneo.

- ❖ Caracterizar o padrão morfológico e bioquímico dos carboidratos que compõem o glicocálix das membranas celulares dessas células neoplásicas, através do sistema desenvolvido.
- ❖ Realizar estudos fotofísicos com o marcador de espectroscopias de absorção e de emissão, teórico e experimentalmente, determinando, ainda, a influência do efeito da conjugação sobre a luminescência do criptato, as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, a eficiência quântica e o tempo de vida dos sistemas conjugado e isolado.

ANEXO I: MATERIAIS UTILIZADOS: SOLVENTES E REAGENTES

TABELA I. Materiais utilizados: solventes e reagentes.

MATERIAL	FÓRMULAS MOLECULARES	REFERÊNCIA
1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-ciclooctadecano	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	ALDRICH
Acetonitrila	CH ₃ CN	M TEDIA
Carbonato de lítio	Li ₂ CO ₃	VETEC
Álcool metílico	CH ₃ OH	ALDRICH
Álcool etílico	CH ₃ CH ₂ OH	ALDRICH
Ácido dipicolínico	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ O ₄	ALDRICH
Ácido quelidâmico	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ O ₅	FLUKA (MERCK)
Ácido quelidônico	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₈	ALDRICH
Cloreto de tionila	SOCl ₂	FLUKA (MERCK)
Benzeno P.A.	C ₆ H ₆	DINÂMICA
Tolueno P.A.	C ₇ H ₈	QUIMEX
Clorofórmio P.A.	CH ₃ Cl	DINÂMICA
Diclorometano P.A.	CH ₂ Cl ₂	DINÂMICA
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	MERCK

ANEXO II: PROTOCOLO DE UTILIZAÇÃO DO HPLC

O procedimento empregado para o acompanhamento das reações de ciclização dos criptatos sintetizados foi a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, onde foram utilizadas colunas analítica e semipreparativa, em metodologia de gradiente binário (acetonirila + água) abaixo descrita:

Tabela II. Gradiente utilizado no monitoramento das reações.

Tempo (min.)	MeCN	Água Milli-Q
0	15%	85%
5	15%	85%
35	100%	0
40	100%	0
45	15%	85%
50	15%	85%

O acompanhamento das reações foi realizado através de corridas cromatográficas analíticas, em que foram injetadas amostras de 10 μ L em fluxo da fase móvel de 1mL/minuto. Neste processo, constata-se a gradativa formação de um pico com $T_r = 10,5$ min. A partir de então nenhuma alteração significativa é observada.

Já para a purificação dos produtos, utilizaram-se as corridas cromatográficas semipreparativas, onde as injeções foram de 1mL a um fluxo de 5mL/minuto da fase móvel. Os criptatos de Li⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ tiveram suas reações acompanhadas por HPLC (coluna analítica) e foram purificados no mesmo equipamento, utilizando-se uma coluna semipreparativa, e o gradiente descrito na Tabela II. Neste caso, o fluxo foi aumentado em 5 vezes para compensar o tamanho da coluna empregada.

Sem o emprego da técnica de HPLC, seria muito difícil a purificação dos criptatos obtidos, porque complexos ou macromoléculas de íons lantanídeos não apresentam mobilidade em colunas de sílica-gel e testes efetuados com alumina não foram satisfatórios.

ANEXO III: ESPECTROS DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA

3.1. Os criptatos de lantanídeos do DAMIC

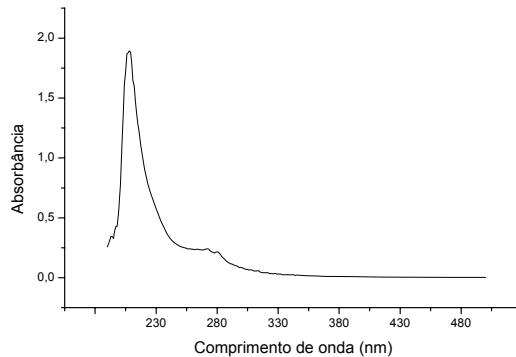


Figura a. Espectro de absorção UV-visível do Eu₂CRIPDAMIC em solução metanólica 10⁻⁵M.

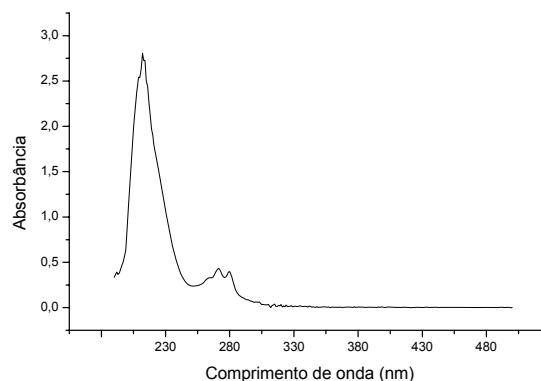


Figura b. Espectro de absorção UV-visível do Tb₂CRIPDAMIC em solução metanólica 10⁻⁵M.

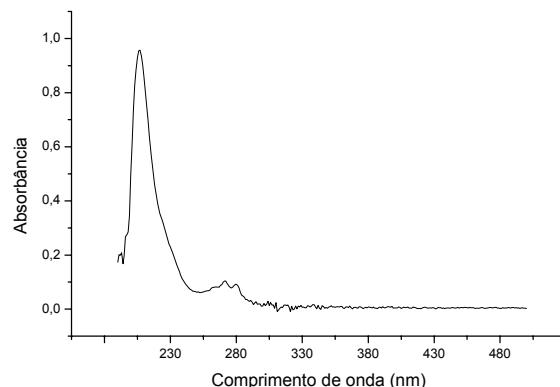


Figura c. Espectro de absorção UV-visível do Gd₂CRIPDAMIC em solução metanólica 10⁻⁵M.

3.2. Os criptatos de lantanídeos do DONIC

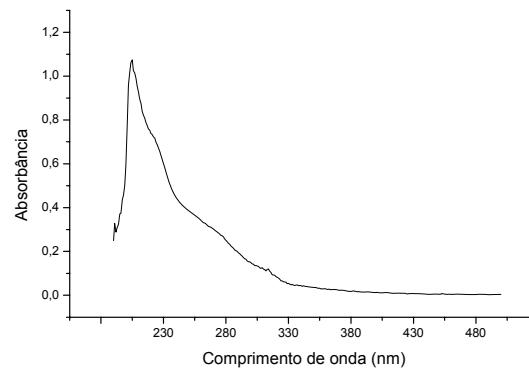


Figura d. Espectro de absorção UV-visível do Eu₂CRIPDONIC em solução metanólica 10⁻⁵M.

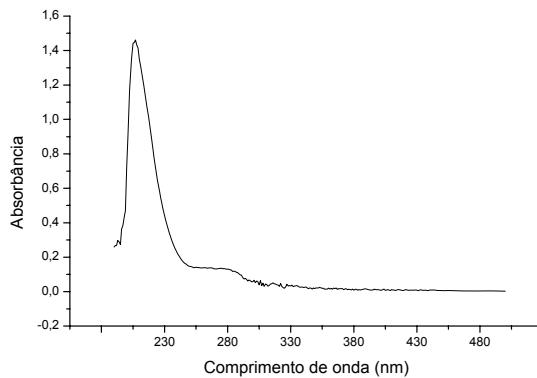


Figura e. Espectro de absorção UV-visível do Tb₂CRIPDONIC em solução metanólica 10⁻⁵M.

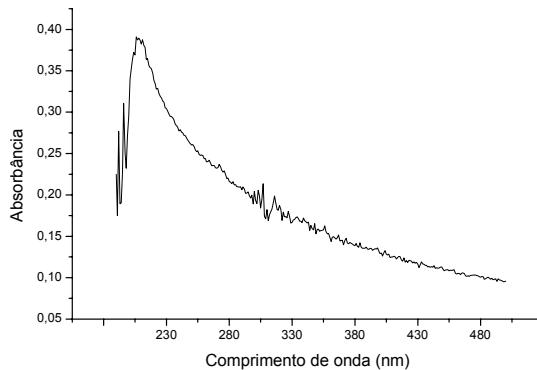


Figura f. Espectro de absorção UV-visível do Gd₂CRIPDONIC em solução metanólica 10⁻⁵M.