



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese, caracterização e estudo de novos complexos de  
Európio(III) e Térbio(III), contendo como ligantes a  
[1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina e derivados de  
pirazolonas

Edivandro Giroto

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em  
química da Universidade Federal de Santa Catarina título de  
Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

Florianópolis /SC  
2010

Edivandro Giroto

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE NOVOS COMPLEXOS DE EURÓPIO(III) E TÉRPIO(III), CONTENDO COMO LIGANTES A [1,2,5]TIADIAZOLO[3,4-F][1,10]FENANTROLINA E DERIVADOS DE PIRAZOLONAS

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção de **Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis 18 de Fevereiro de 2010

---

**Prof. Dr. Ademir Neves**

Coordenador do Programa de Pós-graduação  
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Hugo Gallardo**

**Orientador**

Universidade Federal de Santa Catarina  
UFSC

---

**Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos**

Universidade Federal de Santa Catarina  
UFSC

---

**Prof. Dr. José Roberto Bertolino**

Universidade Federal de Santa Catarina  
UFSC

---

**Prof. Dr. Ademir Neves**

Universidade Federal de Santa Catarina  
UFSC

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa e pelo apoio financeiro à pesquisa.

Ao professor Hugo Gallardo pela orientação e amizade.

Aos membros da banca examinadora Prof. José Roberto Bertolino, Prof. Josiel Barbosa Domingos e Prof. Ademir Neves

Aos Professores do Departamento de Química da UFSC. À Grace e ao Jadir da Secretaria de Pós-Graduação em Química.

Aos amigos de laboratório: Molin, Gilmar, Deise, André, Tiago, Behramand, Marli, Eduard, Japa, Neto, Danilo, Samuel... e também os muitos amigos de outros laboratórios.

Aos Professores Minatti (UFSC), Ivan (Física, UFSC) e Faruk pelo livre acesso aos equipamentos de UV e fluorescência, ao Prof. Admir (UFSC) pelas análises de voltametria cíclica e à Marli Soldi pelo TGAs.

À minha família, em especial à minha esposa Elisandra pelo amor e compreensão.

## SUMÁRIO

1-Introdução.....	12
1.1-Luminescência .....	12
1.2 - Lantanídeos.....	17
1.3 - Pirazol.....	23
2 - Objetivo geral.....	23
2.1- Objetivo específico .....	23
3 - Resultados e Discussão.....	24
3.1- Derivados de 1,10-fenantrolina.....	24
3.2 - Sínteses dos derivados da pirazolonas .....	33
3.3 - Síntese e caracterização dos complexos.....	52
3.4 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	59
3.5 - Análises por difração de raio-X .....	61
3.6 - Propriedades Fotofísicas .....	65
3.7 – Propriedades eletroquímicas .....	70
4 - Conclusões.....	77
5 - Parte experimental .....	75
6- Referências bibliográficas .....	87
7 – Anexos.....	92

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Sulfato de quinina.....	13
Figura 2- Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto tripleto .....	14
Figura 3 - Possíveis caminhos desexcitação de uma molécula excitada .....	15
Figura 4 - Diagrama de Perrin-Jablonski.....	16
Figura 5 - A) Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão dos complexos com íon $\text{Ln}^{3+}$ . Como exemplo foi usada um dos complexos sintetizados neste trabalho $(\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$ , que será descrita posteriormente. (B) Diagrama de níveis de energia e mostrando a origem da luminescência de um íon lantanídeo através de excitação indireta .....	19
Figura 6 - Ligantes utilizados na coordenação com íons $\text{Ln}^{3+}$ : acetilacetato (acac), 2-tioniltrifluoroacetoacetona (TTA), 1,10-fenantrolina (phen), 4-isobutil-3-metil-1-fenil-5-pirazolona (PMIP), pirazino[2,3-f][1,10]fenantrolina-2, 3-dicarbononitrila (PhCN) .....	20
Figura 7 - tautomerismos pirazolona .....	22
Figura 8 - estrutura do 4,5diazofluren-9-ona .....	24
Figura 9 - Espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-diona, <b>2</b> (em pastilha de KBr). .....	25
Figura 10 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\delta$ ppm) em $\text{CDCl}_3$ de 1,10-fenantrolina-5,6-diona, <b>2</b> .....	26
Figura 11 - 1,2,5-Oxadiazolo[3,4-f]-1,10-fenantrolina .....	27
Figura 12 - Espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, <b>3</b> (em pastilha de KBr).. .....	27
Figura 13 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\delta$ ppm) em DMSO de 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, <b>3</b> .....	28
Figura 14 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\delta$ ppm) em DMSO / $\text{H}_2\text{D}$ de 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, <b>3</b> .....	29

Figura 15 - Espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, <b>4</b> (em pastilha de KBr).....	30
Figura 16 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz, δ ppm) em DMSO da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, <b>4</b> .....	31
Figura 17 - Espectro de IV de [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina, TDPHEN (pastilha de Figura 1 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz, δ ppm) em CDCl <sub>3</sub> de [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina, TDPHEN.....	32
Figura 18 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz, δ ppm) em DMSO de 1-fenil-3-trifluorometil-5-hidroxipirazolona, <b>Z</b> .....	33
Figura 19 - Espectro de RMN <sup>13</sup> C (400 MHz, δ ppm) DMSO de 1-fenil-3-trifluorometil-5-hidroxipirazolona, <b>Z</b> .....	34
Figura 20 - Espectro de RMN <sup>13</sup> C (400 MHz, δ ppm) DMSO de 1-fenil-3-trifluorometil-5-hidroxipirazolona, <b>Z</b> .....	35
Figura 21 - Representação ORTEP do 2-fenil-5-(trifluorometil)pirazol-3(2H)-ona, tautomero NH.....	35
Figura 22 - Equilíbrio Tautomérico, (NH) identificado em estado solido e (OH) em solução.....	36
Figura 23 - Espectro de IV do 4-formil-1-fenil-3-(trifluorometil)-5-pirazolona EFPP em KBr.....	38
Figura 24 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz, δ ppm) em CDCl <sub>3</sub> de 4-formil-1-fenil-3-(trifluorometil)-5-pirazolona, MFPP.....	39
Figura 25- Espectro de RMN <sup>13</sup> C (400 MHz, δ ppm) em CDCl <sub>3</sub> de 4-formil-1-fenil-3-(trifluorometil)-5-pirazolona, MFPP.....	39
Figura 26 - Espectro de IV do 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona, AMFPP (em pastilha de KBr).....	41
Figura 27 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz, δ ppm) em CDCl <sub>3</sub> de 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona, (AMFPP).....	42
Figura 28 - Espectro de RMN <sup>13</sup> C (400 MHz, δ ppm) em CDCl <sub>3</sub> 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona, (AMFPP).....	42

Figura 29- Representação ORTEP do 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona (a, b), (AMFPP).....	43
Figura 30 - Espectro de IV de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, <b>9</b> (pastilha de KBr). .....	45
Figura 31 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\delta$ ppm) em $\text{CDCl}_3$ de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, <b>9</b> .....	46
Figura 32 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (400 MHz, $\delta$ ppm) em $\text{CDCl}_3$ de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, <b>9</b> .....	46
Figura 33 - Espectro de IV de 1-fenil-3-metil-4-formil-2-pirazolin-5-ona, MPFP (em pastilha de KBr). .....	47
Figura 34 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\delta$ ppm) em DMSO de 1-fenil-3-metil-4-formil-2-pirazolin-5-ona, MPFP.....	48
Figura 35 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (400 MHz, $\delta$ ppm) em $\text{CDCl}_3$ de 1-fenil-3-metil-4-formil-2-pirazolin-5-ona, MPFP.....	49
Figura 36 - Espectro de IV de 1-fenil-3-metil-4-acetilpirazolona-5, AMPP (em pastilha de KBr). .....	50
Figura 37 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\delta$ ppm) em $\text{CDCl}_3$ de 1-fenil-3-metil-4-acetilpirazolona-5, AMPP.....	51
Figura 38 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (400 MHz, $\delta$ ppm) em $\text{CDCl}_3$ 1-fenil-3-metil-4-acetilpirazolona-5, AMPP. ....	51
Figura 39 - Ligantes MPFP e MFPP .....	53
Figura 40 - Espectro de IV (pastilha de KBr) do $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ e AMPP.....	54
Figura 41 - $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , <b>20</b> .....	54
Figura 42 - Espectro de IV (pastilha de KBr) de $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$ e AMPP.....	55
Figura 43 - $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$ , <b>21</b> .....	56
Figura 44 - Espectro de IV (pastilha de KBr) de $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$ e AMPP. ....	56
Figura 45 - $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$ .....	57

Figura 46 - Espectro de IV (pastilha de KBr) de Tb(TDPHEN)(AMFPP) <sub>3</sub> e AMPP. ....	58
Figura 47 - Tb(TDPHEN)(AMFPP) <sub>3</sub> , <b>23</b> .....	58
Figura 48 - Termograma de TGA dos complexos <b>20</b> , <b>21</b> , <b>22</b> e <b>23</b> , obtidos sob atmosfera de Oxigênio e a taxa de aquecimento de 10 OC/min. ....	59
Figura 49- Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo Eu(TDPHEN)(AMFPP) <sub>3</sub> .....	61
Figura 50 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo Tb(TDPHEN)(AMFPP) <sub>3</sub> .....	63
Figura 51 - Espectro de UV. a) Espectro de UV dos ligantes TDPHEN, AMFPP e AMPP em solução acetonitrila, (com. 1x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> ). b) Espectro de UV dos complexos <b>20</b> , <b>21</b> , <b>22</b> e <b>23</b> em acetonitrila (com. 1x10 <sup>-1</sup> mol.L <sup>-1</sup> ). c) Espectro de UV dos compostos <b>20</b> , <b>21</b> , <b>22</b> e <b>23</b> em filme.....	..66
Figura 52 - Espectro de emissão dos compostos Eu(TDPHEN)(AMPP) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , Tb(TDPHEN)(AMPP) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O), Eu(TDPHEN)(AMFPP) <sub>3</sub> e Tb(TDPHEN)(AMFPP) <sub>3</sub> em acetonitrila e em estado sólido.....	67
Figura 53 - Níveis de energia dos íons lantanídeos Sm(III), E(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III). ....	68
Figura 54 - Voltamogramas do complexo a) Eu(TDPHEN)(AMPP) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <b>20</b> b) voltamograma ampliado. ....	71
Figura 55 - Voltamogramas do complexo a) Tb(TDPHEN)(AMPP) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <b>21</b> b) voltamograma ampliado .....	71
Figura 56 - Voltamograma do complexo a) Eu(TDPHEN)(AMFPP) <sub>3</sub> <b>22</b> , b) voltamograma ampliado, obtido em acetonitrila. ....	72
Figura 57 - Voltamogramas do complexo a) Tb(TDPHEN)(AMFPP) <sub>3</sub> <b>23</b> , b) voltamograma ampliado, obtido em acetonitrila .....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS

Abs. – Absorção  
Ar – Aromático  
DMSO – Dimetilsulfóxido  
d - Dubleto  
dd - Duplo dubleto  
dt - Duplo tripleto  
HOMO – (Highest Occupied Molecular Orbital) Orbital Molecular mais Alto Ocupado  
IV – Infravermelho  
*J* - Constante de Acoplamento em Hertz  
Ln – Lantanídeos  
LUMO – (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Orbital Molecular mais Baixo Desocupado  
m – multiplete  
RGB – (Red, Green and Blue), Vermelho, Verde e Azul  
RMN – Ressonância Magnética Nuclear  
SCE – (Saturated Calomel Electrode) Eletrodo Calomelano Saturado  
s – Singleto  
TGA – Análise Termogravimétrica  
t – Tripleto  
UV – Ultravioleta

## RESUMO

Neste trabalho foi sintetizado o ligante [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina, TDPHEN, juntamente com os ligantes derivados da pirazolona. Com estes ligantes foram obtidos novos compostos de coordenação de íons lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ). Os mesmos foram caracterizados mediante a determinação do ponto de fusão, análise de composição elementar, voltametria cíclica, espectroscopia de absorção nas regiões UV-vis e Infravermelho e espectroscopia de emissão. Para aqueles compostos nos quais foi possível obter bons cristais, (cristais únicos ou monocristais) sua caracterização foi feita por difração de raio-X.

Também foram feitas as análises termogravimétricas (TGA), para determinar a estabilidade térmica dos compostos de coordenação sintetizados. O estudo eletroquímico permitiu obter os valores de - 4,07, - 4,17, - 4,09, - 4,23 eV e - 3,34, - 3,17, - 3,32, - 3,34 eV HOMO e LUMO e de suas diferenças de energia 'band gap' 0,73, 1,0, 0,77 e 0,89 eV para os complexos  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  **20**,  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$  **21**,  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **22** e  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **23**. As propriedades fotofísicas foram analisadas através de seus espectros de absorção UV-vis e emissão, quer seja em solução quer no estado sólido, no qual os espectros de emissão exibiram bandas características dos íons lantanídeos, sendo em 546 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ) e 613 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) para Têrbio e Európio respectivamente. Os complexos **22** e **23** estão octa-coordenados com seus respectivos ligantes, os complexos **20** e **21** além de seus ligantes, também possuem água em suas esferas de coordenação. Os complexos de  $\text{Eu}^{+3}$  e  $\text{Tb}^{+3}$  apresentam uma estrutura de cristalização triclinico. Os valores médios das ligações entre Eu-O e Eu-N foram 2,35 e 2,61 Å e para Tb-O e Tb-N foram 2,33 e 2,58 Å.

## ABSTRACT

In the present work [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline TDPHEN and some ligands based on pyrazolone derivatives were synthesized. These ligands were used to obtain new complexes of Terbium (III) and Europium (III). The mentioned complexes were characterized by melting point, infrared spectroscopy, elemental analysis (CHNS). Two of the four synthesized complexes gave fine crystals and were also characterized by X-ray diffraction.

Furthermore the thermal stabilities of these complexes were determined by TGA. The electrochemical study obtained values of - 4.07, - 4.17, - 4.09, - 4.23 eV and - 3.34, - 3.17, - 3.32, - 3.34 eV for HOMO and LUMO and their differences in energy 'band gap' 0.73, 1.0, 0.77 and 0.89 eV for the complexes Eu(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> **20**, Tb(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) **21**, Eu(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> **22** and Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> **23**. The photophysical properties were analyzed by UV-Vis absorption and emission spectra in solution and in solid estate. The emission spectra exhibit the characteristic peaks of the lanthanide ions at 546 nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>) and 613 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>) for Terbium and Europium respectively. Complexes **22** and **23** are octa-coordinated with their respective ligands. The complexes **20** and **21** also present as their ligands water in their spheres of coordination. The complex Eu(III) and Tb(III) have a structure of crystallization triclinic. The average values of the connections between Eu-O and Eu-N were 2.35 and 2.61 Å and Tb-O and Tb-N were 2.33 and 2, 58 Å.

## 1-Introdução

Desde que Joseph Swan, na Grã-Bretanha e Thomas Edison, nos E.U.A inventaram a lâmpada de forma independente em 1879, a tecnologia de iluminação tornou-se indispensável em nosso cotidiano<sup>(5)</sup>. A partir de então, novas pesquisas têm sido desenvolvidas no intuito de se obter novas tecnologias que possam melhorar nosso dia a dia<sup>(6)</sup>. Tang e Van Slyke na Eastman Kodak Company foram os pioneiros nos estudos da eletroluminescência em filmes orgânicos, desenvolvendo assim o OLED (Díodos Orgânico Emissores de Luz). Os dispositivos OLEDs apresentam alto desempenho como, baixo consumo de energia, amplo ângulo de visão e espessura reduzida em comparação aos monitores de cristal líquido. Displays OLEDs podem ser fabricados sobre vários tipos de substratos, incluindo substratos flexíveis e ainda oferecem uma escolha quase ilimitada de cores.

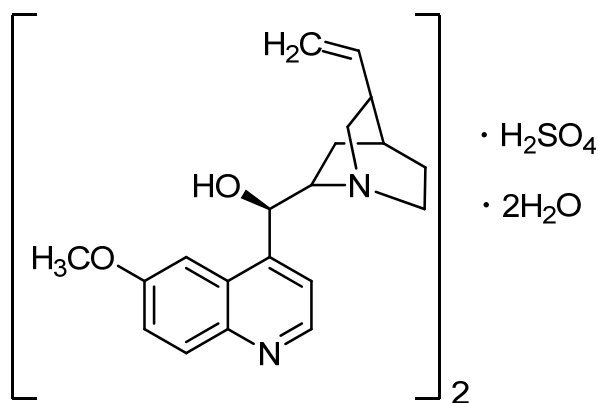
A pesar do grande potencial tecnológico que os OLEDs possuem, alguns desafios precisam ser superados como: aumentar a vida útil do dispositivo orgânico responsável pela cor azul (acima de 50.000 horas), nos casos dos displays, depositar sobre grandes áreas de substrato e diminuir o custo, podendo assim ser comercializado em grande escala<sup>(7)</sup><sup>(8)</sup>.

Tendo em vista o aprimoramento e domínio das confecções de materiais funcionais orgânicos usados na fabricação destes dispositivos (OLEDs), a busca da redução da dependência externa e a independência científica e tecnológica do Brasil, com o domínio de tecnologias avançadas de produção e caracterização de novos materiais e dispositivos orgânicos, neste trabalho apresentaremos a síntese e caracterização de novos materiais, com aplicabilidade em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

### 1.1-Luminescência

Para os investigadores do século XIX das propriedades ópticas, que hoje chamamos emissão fluorescente, eram conhecidos na época alguns minerais e plantas que possuíam esta propriedade, porém este fenômeno ainda era inexplicado. A cor enigmática dessas soluções e de algumas amostras de minerais (fluorspar ( $\text{CaF}_2$ )), por vezes encarada como dispersão interna, era considerado um exemplo peculiar de reflexão da luz ou espalhamento. Em 1852, GG Stokes introduziu o termo “fluorescência” em seu estudo sobre a dispersão interna de sulfato de quinina (Figura 1). Este trabalho marcou uma mudança na investigação da luminescência, pois Stokes corretamente identificou como um

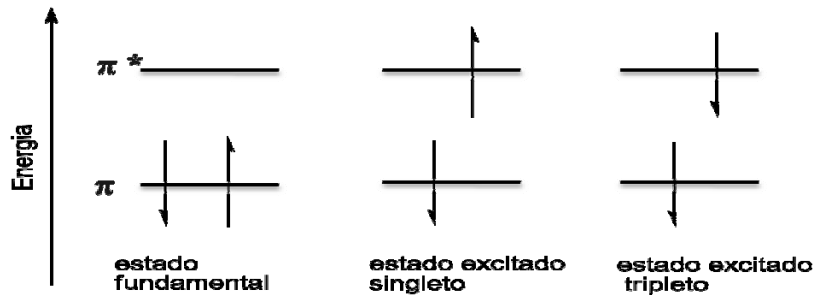
processo de fluorescência, devido à absorção de luz <sup>(9)</sup>. Atualmente, a diferença entre o comprimento de onda máximo de emissão e o de absorção é chamado deslocamento de Stokes, em sua homenagem.



**Figura 1** - Sulfato de quinina

A luminescência em materiais orgânicos ocorre devido às transições eletrônicas entre os orbitais  $\pi - \pi^*$ . No estado eletrônico fundamental, sempre que dois elétrons ocuparem um mesmo orbital atômico ou molecular, obrigatoriamente eles devem possuir spins opostos, sendo que nessas circunstâncias diz-se que eles estão ‘emparelhados’. Porém, quando um elétron é excitado para um orbital atômico ou molecular de mais alta energia, duas situações distintas podem acontecer. Na primeira delas, a excitação do elétron ocorre sem que haja alteração do seu spin original, sendo assim, o elétron promovido mantém o sentido de rotação (estado excitado singleto).

Entretanto, no segundo caso, a excitação do elétron ocorre mediante alteração do seu spin original, ou seja, ocorre uma mudança no sentido de rotação do elétron promovido (estado excitado tripleto). Porém, cabe ressaltar que um elétron não pode ser diretamente excitado para o estado tripleto, mas pode atingir este estado mediante a inversão do elétron singleto, sendo esse processo chamado de cruzamento intersistemas. Na figura 2 estão representados o estado fundamental e os estados excitados singleto e tripleto.



**Figura 2** - Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto.

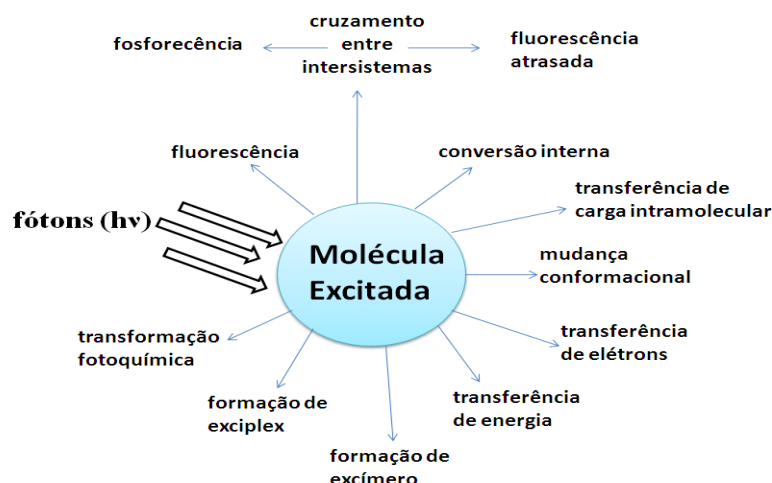
Os tipos de luminescência podem ser classificados de acordo com o modo de excitação, conforme demonstrada na tabela 1.

**Tabela 1.** Tipos de luminescência e seus modos de excitação

Tipo de luminescência	Modo de excitação
<b>Fotoluminescência (Fluorescência e fosforescência)</b>	Absorção de fons (luz)
<b>Catodoluminescência</b>	Radiação (raios-X, partículas $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
<b>Eletroluminescência</b>	Campo elétrico
<b>Termoluminescência</b>	Aquecimento
<b>Quimioluminescência</b>	Reação química
<b>Bioluminescência</b>	Processo bioquímico (organismos vivos)
<b>Triboluminescência</b>	Fricção e forças eletrostáticas
<b>Sonoluminescência</b>	Ultra-som

Uma vez que uma molécula é excitada por absorção de fóton, ela pode retornar para seu estado fundamental com emissão fluorescente, porém outros caminhos de desexcitação são possíveis (Figura 3). Processos de conversão interna podem ocorrer por meio de retorno ao estado fundamental sem emissão de luz, ou pelo processo de conversão inter-sistema (possivelmente isto ocorra seguido de emissão fosforescência ou fluorescência atrasada). Outros caminhos de desexcitação como, transferência de energia ou de carga, formação de

excímeros e exciplex estão associados com interações intermoleculares no estado excitado.



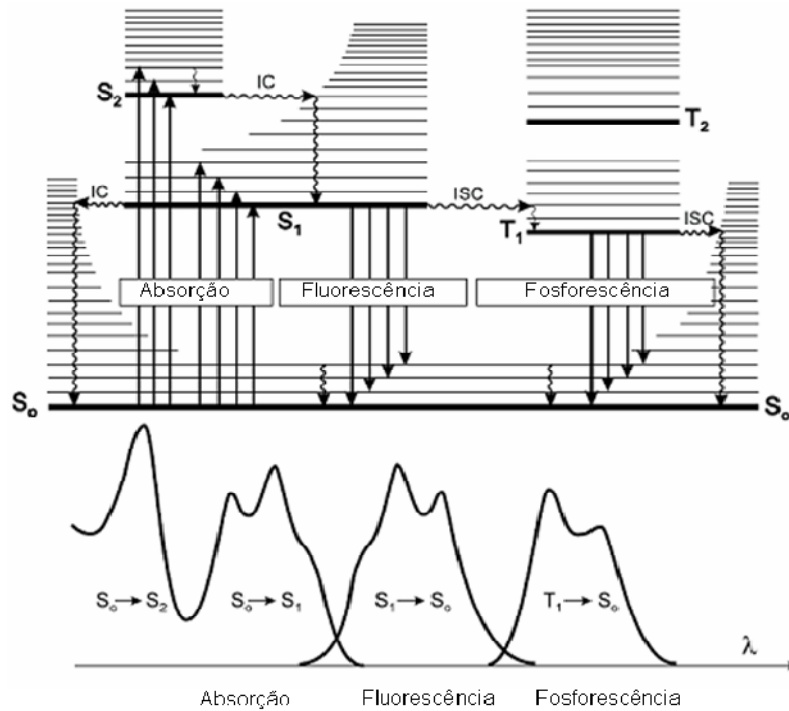
**Figura 3** - Possíveis caminhos de desexcitação de uma molécula excitada.

Os compostos que apresentam o fenômeno da luminescência podem ser de diferentes tipos:

- ✓ Compostos inorgânicos: íon urânio ( $\text{UO}_2^{+}$ ) íon lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) vidros dopados com Nd, Mn, Ce, Sn, Cu, Ag; cristais ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GaS}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_3/\text{Cr}^{3+}$  (ruBi)), etc.
- ✓ Compostos orgânicos: hidrocarbonetos aromáticos (naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno etc.) rodaminas, cumarinas, oxazimas, polienos, difenilpolienos, aminoácidos (triptofano, tirosina, fenilalanina), etc.
- ✓ Complexos: complexos de rutênio ( $\text{Ru}(\text{biPy})_3$ ) complexos com íon lantanídeos, complexos com agentes quelantes (8-hidroxiquinolina), etc.

O fenômeno da fotoluminescência é dividido em duas categorias, fosforescência e fluorescência. O diagrama de Perrin-Jablonskin (Figura 4) ajuda a visualizar de forma simples os caminhos dos seguintes processos: absorção de fóton, conversão interna (ic), fluorescência, fosforescência.

As linhas mais grossas representam diferentes níveis de energia da molécula ou estado eletrônico, enquanto que as linhas finas são níveis vibracionais associados a cada estado eletrônico.



**Figura 4** - Diagrama de Perrin-Jablonski

Os estados de transição singlete são denominados  $S_0$  (estado fundamental eletrônico),  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_n$  e o estado tripleto  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_n$ . A fluorescência ocorre entre os estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin ( $S_1$ - $S_0$ ), essas transições são “permitidas” e possuem uma curta duração de tempo ( $10^{-10}$ - $10^{-7}$  s). A fosforescência é a emissão de fótons (luz) que ocorre através das transições “proibidas” por meio do cruzamento inter sistema (isc), no qual se dá a inversão do spin, que é representado pelos estados eletrônicos ( $T_1$ - $S_0$ ), tempo de duração de  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  s<sup>(10)</sup>.

## 1.2 – Lantanídeos

Os elementos que pertencem ao bloco *f*, do Cério (Ce, Z=58) ao Lutécio (Lu, Z=71) foram denominados de lantanídeos (Ln), por possuírem semelhanças químicas ao Lantânio (La). Porém com o passar dos tempos o Lantânio foi incluído aos lantanídeos pelo senso comum. Os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y), por possuírem semelhanças químicas aos demais lantanídeos, podem ser considerados como terras raras. Mas, segundo recomendações da IUPAC, usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do La ao Lu e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o Sc e o Y<sup>(11)</sup>. Contudo, há autores que não recomendam o uso dessa denominação, pois com exceção do Promécio (Pm), o qual não possui isótopos estáveis, os lantanídeos são mais abundantes que muitos outros elementos, como por exemplo, a Prata (Ag), o Bismuto (Bi), entre outros<sup>(12) (13)</sup>. As configurações eletrônicas dos metais lantanídeos que estão demonstradas na Tabela 2, possuem estrutura eletrônica do gás nobre Xenônio (Xe) 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup>.

**Tabela 2.** Configurações eletrônicas e estados de oxidações dos lantanídeos.

Elementos	Símbolo	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica M <sup>3+</sup>	Estados de oxidação
Lantânio	La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>0</sup>	+III
Cério	Ce	[Xe] 4f <sup>3</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	+III +IV
Praseodímio	Pr	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	+II +III
Neodímio	Nd	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	+II +III
Promécio	Pm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	+II +III
Samário	Sm	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	+II +III
Európio	Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	+III
Gadolínio	Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	+III
Térbio	Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	+III +IV
Disprósio	Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	+III +IV
Hólmio	Ho	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	+III
Érbio	Er	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	+III
Túlio	Tm	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	+II +III
Itérbio	Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	+II +III
Lutécio	Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	+III

Poderia-se esperar que os 14 elétrons, do cério ao lutécio, fossem obtidos pela adição sucessiva de 1,2,3,....,14 elétrons ao nível 4f. Com exceção do Ce, Gd e Lu, o deslocamento do elétron 5d para o nível 4f é

energeticamente mais favorável. O Gd mantém o arranjo  $5d^1$ , isto ocorre porque o subnível  $4f$  fica semi preenchido, o que é energeticamente mais favorável. O Lu mantém o arranjo  $5d^1$ , devido ao fato do nível  $4f$  já estar totalmente preenchido. Apesar de alguns íons lantanídeos possuírem estados de oxidações atípicos que predominam quando o íon tem uma subcamada vazia ( $f^0$ ), semi preenchida ( $f^7$ ) ou cheia ( $f^{14}$ ), os lantanídeos se caracterizam pela química dos elementos no estado de oxidação (+III), observada na tabela acima <sup>(14)</sup>.

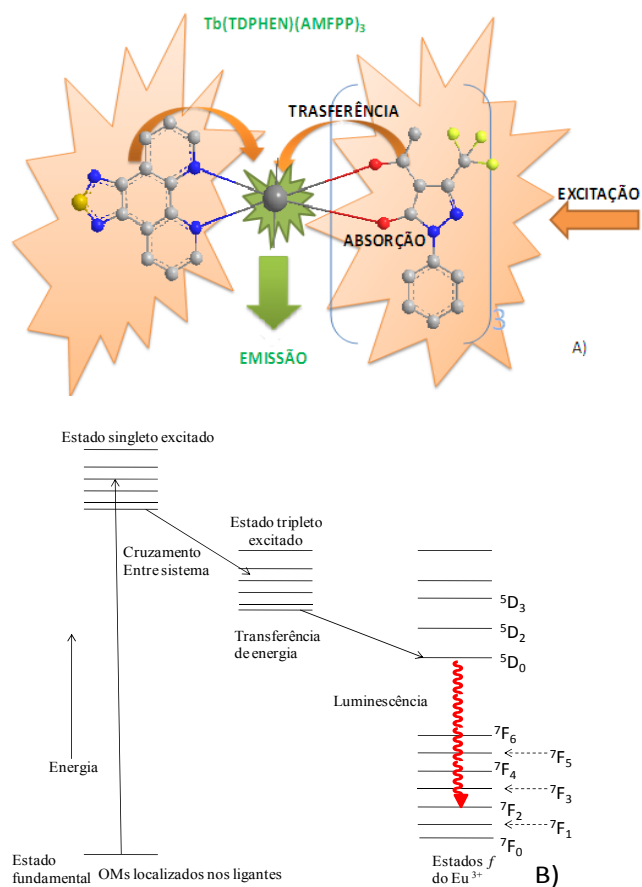
De acordo com Pearson, os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros, coordenando-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas que contenham oxigênio, nitrogênio e enxofre <sup>(12)</sup>.

As emissões de cores observadas devem-se as transições  $f-f$ . Estas transições são proibidas pela regra de seleção de Laporte, pois a variação do número quântico secundário é igual a zero. Com isso, as cores observadas são pouco intensas, pois as transições eletrônicas dependem da relaxação desta regra. Os orbitais internos se situam numa região mais interna do átomo, tornando-o pouco influenciável pela vizinhança, como a natureza e o número dos ligantes, conseqüentemente os ligantes adotam uma posição que tendem a minimizar a repulsão ligante-ligante. Portanto, a posição da banda de absorção (isto é a cor) não varia em função do ligante coordenado <sup>(14)</sup>.

Todos os íons lantanídeos (III), com exceção dos íons  $\text{La}^{3+}$ ,  $f^0$ , e  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $f^{14}$ , exibem alguma emissão luminescente; os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , particularmente emitem fortemente. É possível excitar diretamente os íons  $\text{Ln}^{3+}$ , mas, devido às baixas intensidades das bandas de absorção  $f-f$ , são necessárias fontes de radiação intensas, por exemplo, lasers para efetuar a excitação. Outro mecanismo para excitar os  $\text{Ln}^{3+}$  mais facilmente é através de transferência de energia de um estado excitado de um ligante. Usa-se um ligante que absorve luz e este transfere energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central. Esse efeito é conhecido como “efeito antena”, o qual pode ser observado na figura 5A. A eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo.

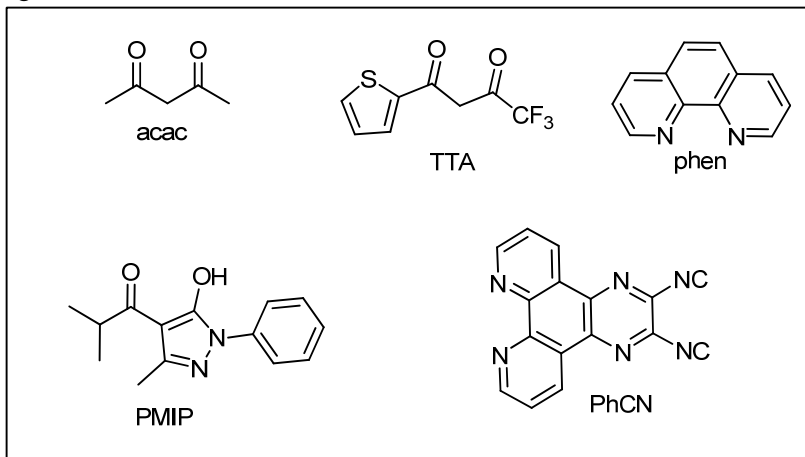
A excitação indireta de um íon lantanídeo envolve, inicialmente, a excitação de um elétron do ligante para um dos níveis vibracionais de um estado excitado singleto localizado no ligante, como mostrado na figura 5B. Este estado singleto relaxa rapidamente para o nível vibracional de menor energia do estado excitado e pode ocorrer

transferência de energia para um dos orbitais localizados sobre o íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Observa-se luminescência se a relaxação deste estado excitado para um estado de menor energia, ou para o estado fundamental, for acompanhada de emissão de radiação<sup>(15)</sup>.



**Figura 5** - A) Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão dos complexos com íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Como exemplo foi usado um dos complexos sintetizados neste trabalho ( $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$ ), que será descrita posteriormente. B) Diagrama de níveis de energia mostrando a origem da luminescência de um íon lantanídeo através de excitação indireta.

A luminescência dos complexos dos íons lantanídeos, em particular Tb(III) e Eu(III), com uma variedade de ligantes orgânicos têm sido reportado na literatura. Alguns desses ligantes estão demonstrados na figura 6.

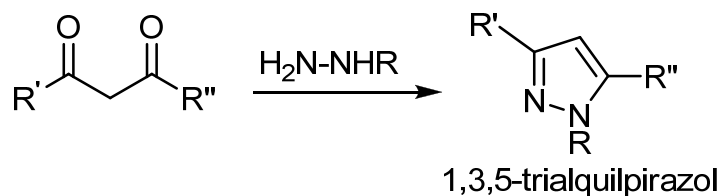


**Figura 6** - Ligantes utilizados na coordenação com íons Ln<sup>3+</sup>: acetilacetato (acac)<sup>(1)</sup>, 2-tionitrotrifluoroacetoacetona (TTA)<sup>(2)</sup>, 1,10-fenantrolina (phen)<sup>(3)</sup>, 4-isobutil-3-metil-1-fenil-5-pirazolona (PMIP)<sup>(4)</sup>, pirazino[2,3-f][1,10]fenantrolina-2,3-dicarbonitrila (PhCN)<sup>(4)</sup>.

A cor da luz emitida depende dos íons lantanídeos. Normalmente, o ligante age como efeito antena, influenciando na intensidade da luz emitida. O íon Tb(III) emite na região verde e Eu(III) na região vermelha<sup>(16)</sup>. Com isso, esses íons têm tido uma ampla aplicação nas áreas biológicas e tecnológicas. Na área biológica são utilizados como marcadores luminescentes chamados de fluoroimunoensaio e são usados na investigação de enzimas, anticorpos, células e hormônios, entre outros<sup>(17)</sup>. Na área tecnológica são candidatos a diversas aplicações, tais como: sensores, fibra lasers, amplificadores e OLEDs, entre outros<sup>(18)</sup><sup>(19)</sup>. Devido a estas características os complexos de Eu<sup>+3</sup> e Tb<sup>+3</sup> são promissores candidatos a monitores full-collor de tela plana, pois têm características de emitir cor pura, sendo essencial para o sistema RGB (red, green e blue) vermelho, verde e azul. Essas cores, consideradas primárias, são utilizadas nos mostradores de informações<sup>(19)</sup>.

### 1.3 – Pirazol

Algumas características interessantes dos compostos derivados dos pirazóis são conhecidas há um certo tempo. Estes compostos têm sido amplamente utilizados como analgésico e anti-inflamatório <sup>(20)</sup>. Normalmente, 1,3-dicetona é usada para formar um heterocíclico de cinco membros, contendo dois nitrogênios, como está demonstrado no esquema 1 <sup>(21)</sup>.



Esquema 1

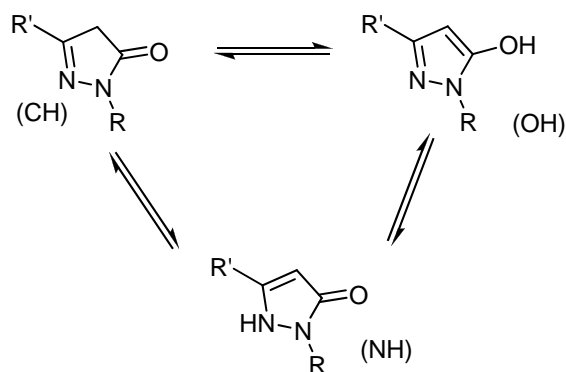
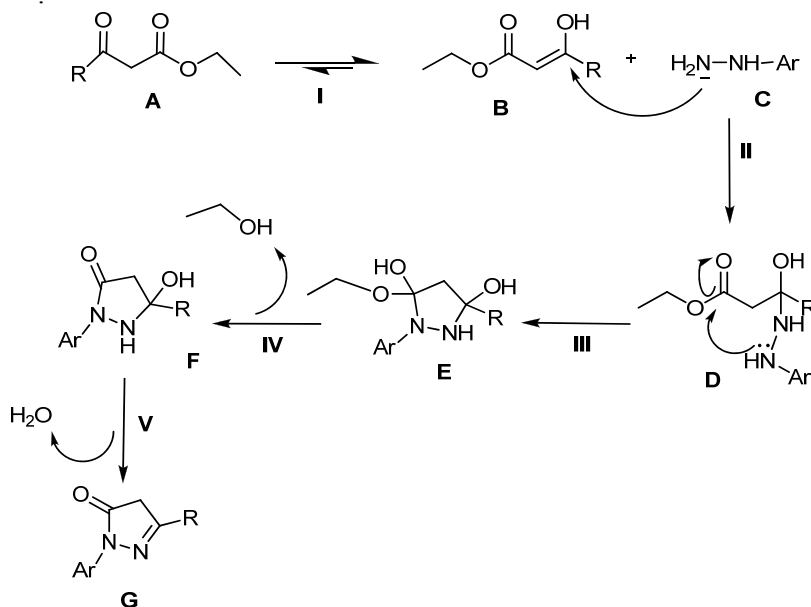


Figura 7 - Tautomerismos pirazolona

O mecanismo de formação das pirazolonas está demonstrado no esquema 2. Na etapa **I**, ocorre o equilíbrio ceto enólico, que está deslocado para o tautômero (**B**); a formação do enolato é favorecida pelo grupo éster, proporcionando o ataque nucleofílico da fenilhidrazina (**C**) ao carbono do enol, demonstrada na etapa **II**. Na etapa **III**, há formação do ciclo (**E**), e posteriormente na etapa **IV**, ocorre a eliminação do grupo etanol, formando o composto (**F**). Por fim, na etapa **V** há eliminação de uma molécula de água e a formação da pirazolona (**G**).<sup>(22)</sup>



**Esquema 2** – Mecanismo proposto para formação das pirazolonas.

A química de coordenação dos derivados dos pirazóis tem sido objeto de intensos estudos nos últimos anos, devido a suas versatilidades peculiares<sup>(23)</sup>. Vários compostos pirazolonicos são utilizados em estudos de materiais luminescentes, com complexos de íons lantanídeos, destacando os íons Tb(III) e Eu(III)<sup>(24)</sup>.

## 2 - Objetivo geral

Os complexos contendo os íons lantanídeos têm recebido uma grande atenção, por parte da comunidade científica e das indústrias privadas, por possuir um grande potencial para aplicações em OLEDs.

Portanto, o objetivo geral deste trabalho consiste em investigar e desenvolver novas moléculas funcionais, com propriedades ópticas ou eletro-ópticas, que possam ter aplicações em tecnologias avançadas para transistores, emissores de luz, display, células fotovoltaicas e armazenamento de dados.

### 2.1- Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar ligantes derivados da 1,10-fenantrolina e do 3-metil-5-pirazolona e, posteriormente, formar complexos com os íons Eu(III) e Tb(III).
- ❖ Caracterizar os ligantes, bem como seus intermediários, através dos seus pontos de fusões e análises de IV, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ .
- ❖ Caracterizar os complexos por ponto de fusão, análise elementar de CHNS, IV e difração de Raio-X, cujos compostos conseguir obter monos cristais.
- ❖ Estudar as propriedades térmicas, ópticas e eletroquímicas dos complexos por análise de TGA, espectrometria de absorção no UV-vis, emissão e voltametria cíclica.

### 3- Resultados e Discussão

#### 3.1- Derivados de 1,10-fenantrolina

Um dos primeiros e mais estudados *N*-heterocíclico quelante é o bidentado 1,10-fenantrolina **1**. Este *N*-heterociclo relacionado é amplamente empregado na química de coordenação. Alguns derivados deste ligante 1,10-fenantrolina são usados para formar complexos com íons lantanídeos e podem ser utilizados na fabricação de display, conversão de energia solar, sondas biológicas e sensores químicos<sup>(19)</sup>. Alguns complexos formados dos seguintes metais Re (I), Ru (II), Rh (III) e Os (II) têm sido propostos como sondas de DNA luminescentes, em função da sua forte ligação a uma dupla hélice do DNA<sup>(25) (26)</sup>. Devido as interessantes propriedades citadas acima, dos derivados da 1,10-fenantrolina, o ligante [1,2,5]tiadiazolo[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (TDPHEN) foi sintetizado.

O composto 1,10-fenantrolina, **1** foi obtido comercialmente, sendo oxidado para obter 1,10-fenantrolina-5,6-diona, **2** (Esquema 3). Na reação de oxidação foi utilizado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e KBr. Inicialmente, o KBr foi oxidado para formar Br<sub>2</sub> e auxiliar na oxidação do composto **1**. Durante esta etapa foram necessários certos cuidados, pois houve liberação de Br<sub>2</sub>. No processo final, foi necessário neutralizar o meio ácido com base até pH próximo de 7, pois ao se ultrapassar o pH 7 poderia haver formação de subproduto como a 4,5-diazofluren-9-ona<sup>(27)</sup>, esta estrutura está demonstrada na figura 8.

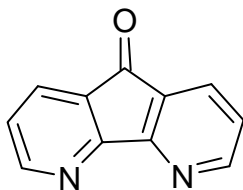
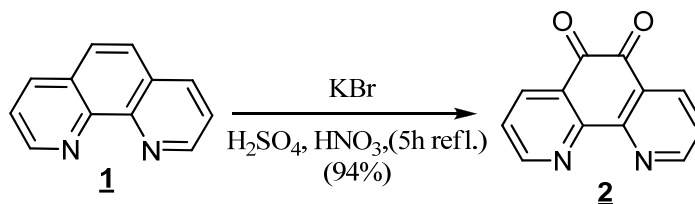
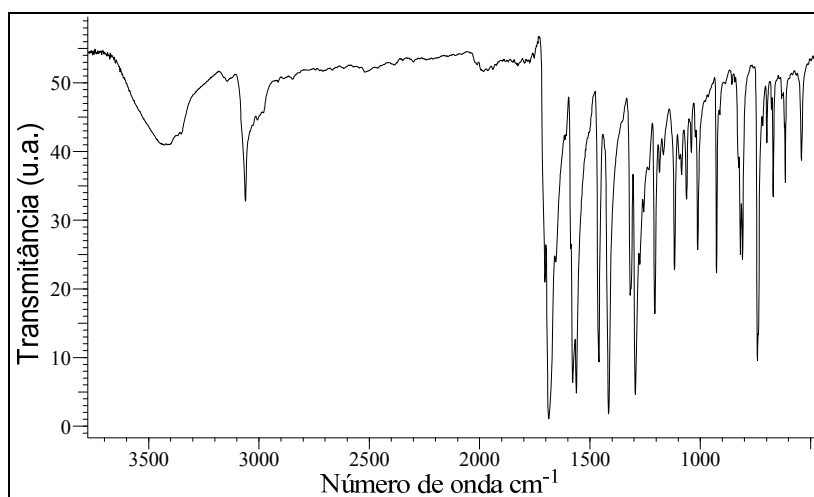


Figura 8 - estrutura do 4,5diazofluren-9-ona



**Esquema 3-** síntese do 1,10-fenantrolina-5,6-diona

O rendimento de 94% do composto **2** é considerado excelente. O mesmo foi caracterizado por ponto de fusão, apresentando experimental 255-257 °C e literatura 257-258 °C<sup>(28)</sup>. Realizou-se também análise de espectroscopia de infravermelho (IV), demonstrada na figura 9.

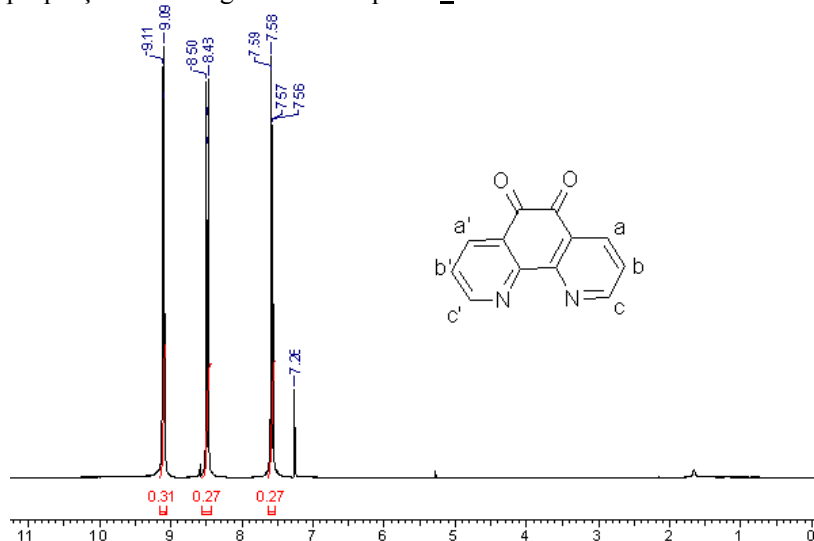


**Figura 9** - Espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-diona, **2** (em pastilha de KBr).

O espectro de IV do composto **2** apresentou as seguintes bandas características: uma banda atribuída a água em 3419 cm<sup>-1</sup>, provavelmente devido a umidade da amostra; em 3060 cm<sup>-1</sup> estiramento assimétrico C-H aromático; em 1685 cm<sup>-1</sup> estiramento carbonílico simétrico C=O e em 1578 cm<sup>-1</sup> estiramentos assimétricos referentes C=C.

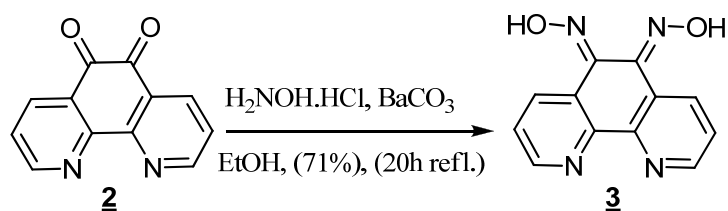
O composto **2** também foi caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H, demonstrado na figura 10. O mesmo apresentou os seguintes picos: em

9,10 ppm um duplo duplete com  $J = 1,95$  e  $4,88$  Hz referente aos hidrogênio (c, c'), em 8,59 ppm um duplo duplete com  $J = 1,95$  e  $8,01$  Hz referente aos hidrogênios (a, a'), em 7,58 ppm um duplo duplete com  $J = 4,0$  e  $8,0$  Hz referente aos hidrogênios (b,b') e em 7,26 ppm um pico do  $\text{CDCl}_3$ . As integrais dos picos estão de acordo com a proporção de hidrogênio do composto 2.



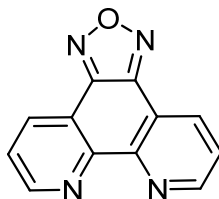
**Figura 10** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  de 1,10-fenantrolina-5,6-diona, 2.

A pós obter o composto 2, o mesmo foi reagido com cloridrato de hidroxilamina em metanol para formar o composto 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, 3. Reação demonstrada no esquema 4.



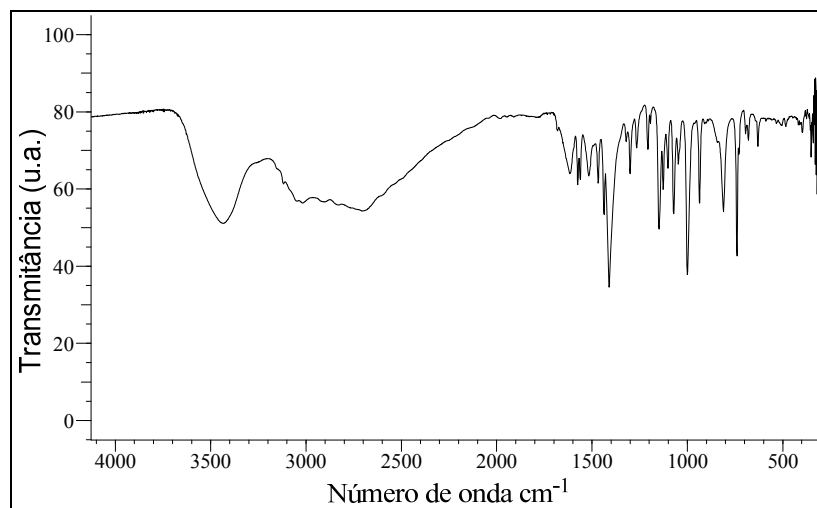
**Esquema 4** - Síntese de 1,10-fenatrolina-5,6-dioxima 3

Nesta reação são necessários certos cuidados como, usar uma base fraca ( $\text{BaCO}_3$ ) para neutralizar o excesso de  $\text{HCl}$  liberado pelo cloridrato de hidroxilamina, pois se a reação ficar em meio muito básico ou muito ácido, pode haver formação de subproduto como 1,2,5-Oxadiazolo[3,4-f]-1,10-fenantrolina (figura 11)<sup>(29)</sup>.



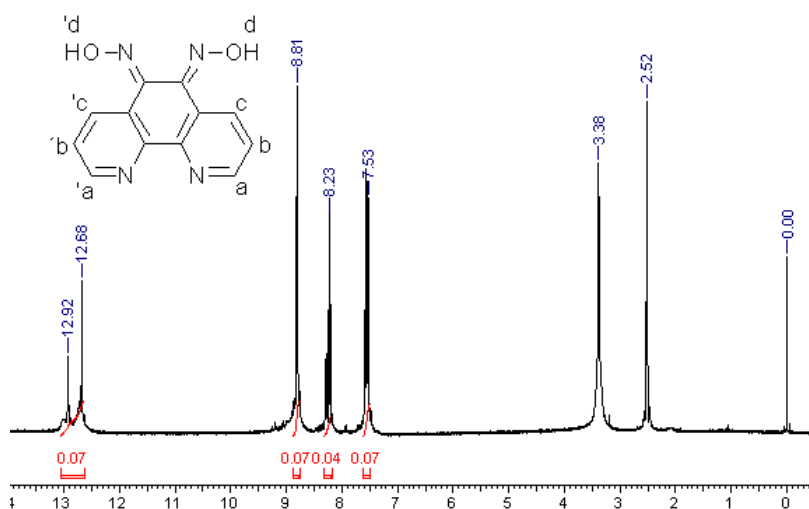
**Figura 11** - 1,2,5-Oxadiazolo[3,4-f]-1,10-fenantrolina

O espectro de IV do composto **3**, demonstrado na figura 12, apresentou as seguintes bandas características: em  $3430\text{ cm}^{-1}$  uma banda larga proveniente do estiramento O-H, em  $3027\text{ cm}^{-1}$  estiramento assimétrico C-H aromático, em  $2793\text{ cm}^{-1}$  uma banda de C-H, em  $1620$  e  $1569\text{ cm}^{-1}$  estiramento simétricos de C=C e C=N.

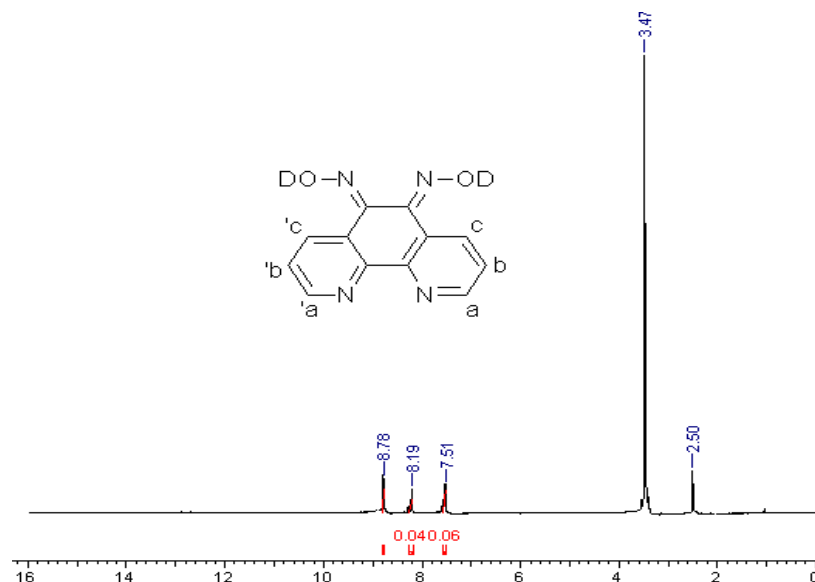


**Figura 12** - Espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3** (em pastilha de KBr).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3**, representado na figura 13, apresentou os seguintes picos: em 12,92 e 12,68 ppm dois singletos referentes aos hidrogênios (d,d') do O-H da oxima, em 8,81 ppm um multipletto atribuído aos hidrogênios (a, a'), em 8,23 ppm um multipletto devido aos hidrogênios (c, c') e em 7,53 ppm um multipletto referente aos hidrogênios (b, b'). Também é observado um pico em 3,38 ppm referente a água do solvente deuterado e em 2,52 ppm um singletto atribuído ao DMSO- $\text{D}_6$ . Para confirmar que os picos em 12,92 e 12,68 ppm se trata dos hidrogênios O-H, foi feito um RMN  $^1\text{H}$  (figura 14), com algumas gotas de água deuterada, no qual foi possível observar que os respectivos picos não apareceram, indicando que houve a troca de hidrogênio (H) por hidrogênio deuterado (D). Com isso, pode-se sugerir que os referentes picos são dos O-H da oxima. Observa-se também que houve um pequeno deslocamento dos demais picos, provavelmente devido à adição de água deuterada.

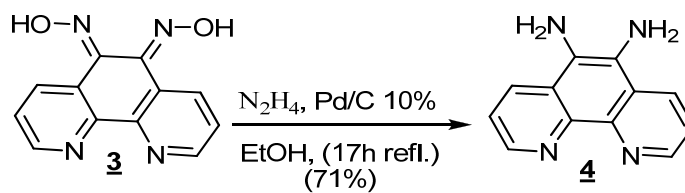


**Figura 13** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em DMSO de 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**.



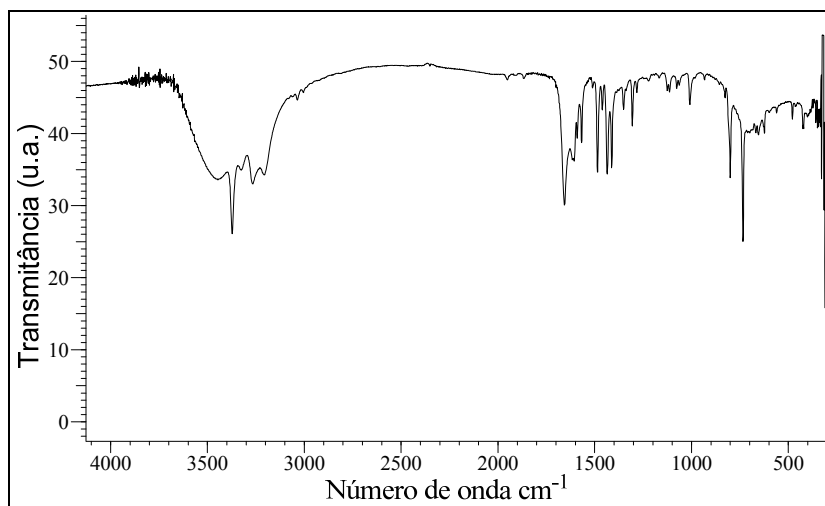
**Figura 14** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em DMSO / $\text{H}_2\text{D}$  de 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**.

O composto 1,10-fenantrolina-5,6-diamina **4**, foi obtido através da redução do composto **3**, utilizando catalisador Pd/C 10% (Esquema 5). O rendimento de 71% é considerado bom.



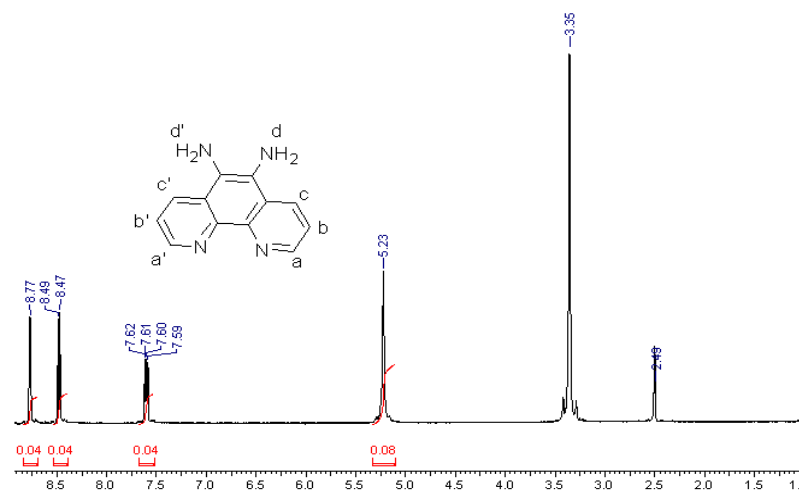
**Esquema 5** - Síntese de 1,10-fenantrolina-5,6-diamina **4**

Para o composto **4** também foi realizada análise de IV (Figura 15), apresentando as seguintes bandas características: em 3378, 3326, 3263 e 3197  $\text{cm}^{-1}$  estiramentos assimétricos e simétricos referentes ao grupo N-H das diaminas primária, em 1654 e 1613  $\text{cm}^{-1}$  duas bandas dos estiramentos assimétricos C=C e C=N.



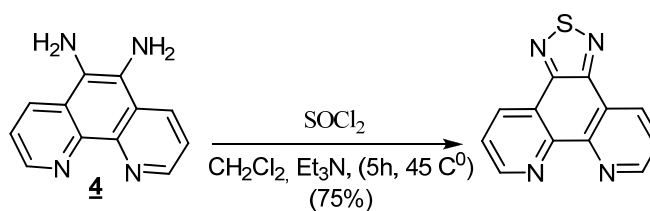
**Figura 15** - Espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, 4 (em pastilha de KBr).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto 4 (Figura 16), apresentou os seguintes picos: em 8,77 ppm um dubleto com  $J = 4,0$  Hz referente aos hidrogênios (a, a'), em 8,4 ppm um dubleto com  $J = 8,0$  Hz relativo aos hidrogênios (c, c'), em 7,61 ppm um duplo dubleto com  $J = 4,0$  e 8,0 Hz relativo aos hidrogênios (b, b') e em 5,23 ppm um singleto largo, relativo aos hidrogênios (d, d') do grupo amina. Outro dado importante é que o valor das integrais dos picos é proporcional ao número de hidrogênio do composto 4 proposto.



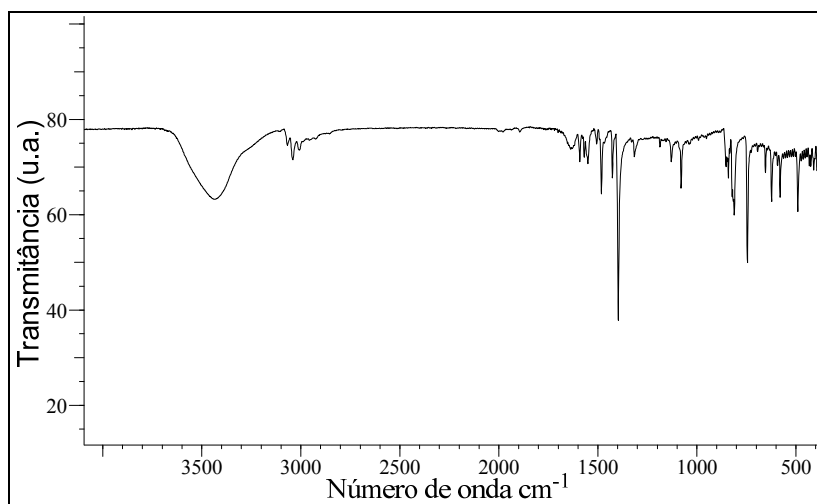
**Figura 16** - Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, δ ppm) em DMSO da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, **4**.

O esquema 6 demonstra a formação do ligante alvo [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina, TDPHEN. O composto **4** foi reagido com SOCl<sub>2</sub> em diclorometano e Et<sub>3</sub>N, no qual houve a ciclização do mesmo e a formação do ciclo TDPHEN.



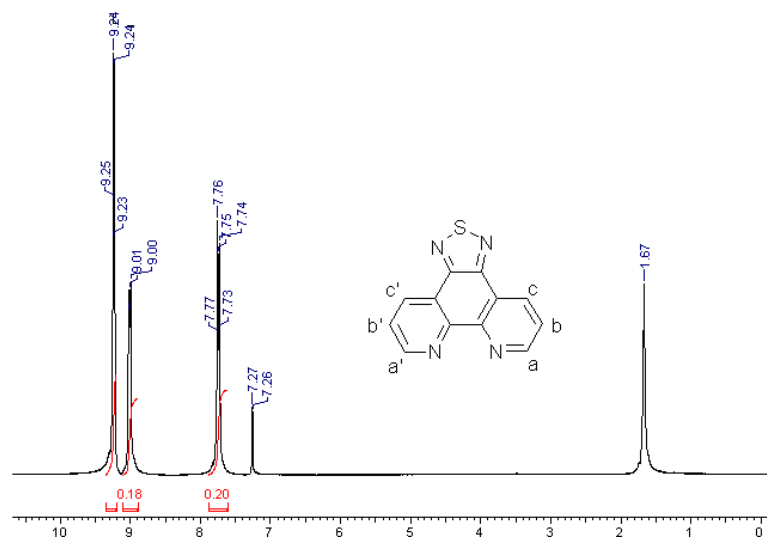
**Esquema 6** – síntese do [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina, TDPHEN.

O espectro de IV do ligante TDPHEN (Figura 17) apresentou as seguintes bandas: em 3441 cm<sup>-1</sup> uma banda característica de água devido à provável umidade da amostra, em 3080, 3043 e 3007 cm<sup>-1</sup> bandas pouco intensas atribuído aos estiramentos assimétricos C-H aromáticos e em 1654, 1598 e 1544 cm<sup>-1</sup> estiramentos simétricos C=C e C=N.



**Figura 17** - Espectro de IV de [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina, TDPHEN (pastilha de KBr).

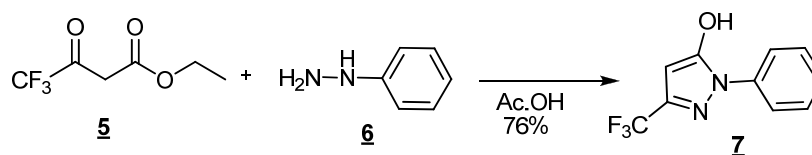
O ligante TDPHEN, também foi caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  (Figura 18). O mesmo apresentou os seguintes picos: em 9,24 ppm um duplo dubleto com  $J = 8,0$  e  $4,0$  Hz, referente aos hidrogênios (a, a') e em 9,01 ppm um pico relativo aos hidrogênios (c, c'). Este pico possui acoplamentos não definidos, provavelmente isto se deve ao problema de calibração do aparelho de RMN, pois pode-se observar o pico do clorofórmio deuterado em 7,27 ppm apresentando um dubleto, quando o mesmo deveria apresentar apenas um singleto. Em 7,76 ppm apresentou um duplo tripleto referente aos hidrogênios (b, b'), porém o esperado seria um duplo dubleto, isto possivelmente também se deve ao problema da calibração do aparelho RMN, discutido acima. O pico em 1,67 ppm é atribuído  $\text{H}_2\text{O}$ , devido a umidade da amostra. Os deslocamentos químicos e as integrais dos picos coincidem com o composto proposto. A caracterização também se deu através do ponto de fusão, sendo o experimental  $225\text{-}228$   $^\circ\text{C}$  e o da literatura  $230\text{-}231$   $^\circ\text{C}$  <sup>(30)</sup>.



**Figura 18** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  de [1,2,5]tiadiazolo[3,4- f][1,10]fenantrolina, TDPHEN.

### 3.2 - Sínteses dos derivados da pirazolonas

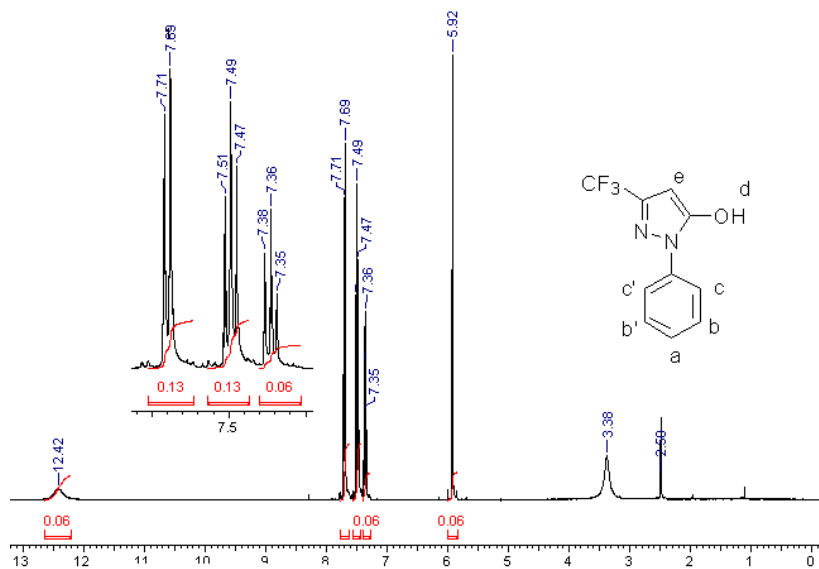
O 1-fenil-3-trifluorometil-5-hidroxipirazolona, **7** é formado através da reação de condensação entre os compostos 4,4,4-trifluoroacetato de etila, **5** e a fenilhidrazina, **6**. O mecanismo da formação do mesmo é apresentado no esquema 2. A reação está demonstrada no esquema 7.



**Esquema 7** - Síntese do 1-fenil-3-trifluorometil-5-hidroxipirazolona, **7**

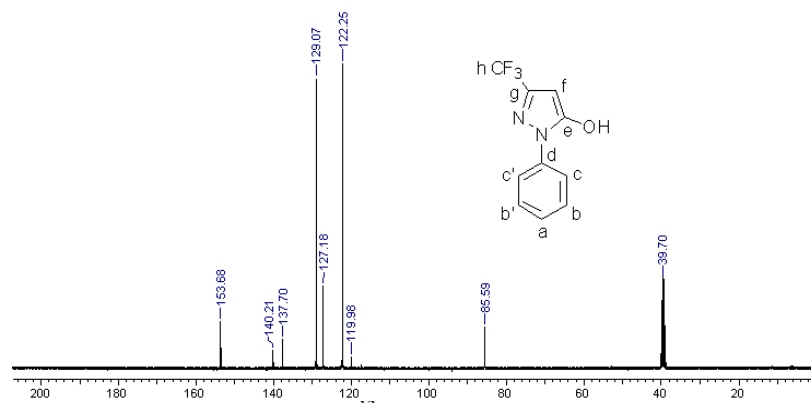
O composto **7** foi caracterizado por ponto de fusão, IV, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e difração de raios-X. O ponto de fusão obtido foi 191–192  $^\circ\text{C}$ , mostrando-se coerente com a literatura 195–196  $^\circ\text{C}$  <sup>(31)</sup>. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 19) apresentou os seguintes picos: em 12,42 ppm um singleto largo referente ao hidrogênio (d), em 7,70 ppm um dubleto com  $J = 8,0$  Hz atribuído aos hidrogênios (c, c'), em 7,49 ppm um

triplete com  $J = 8,0$  Hz referente aos hidrogênios (b, b'), em 7,36 ppm um triplete com  $J = 8,0$ , e 4,0 Hz atribuído ao hidrogênio (a) e em 5,92 ppm um singleto referente ao hidrogênio (e). Os picos em 3,38 e 2,50 ppm, são referentes ao solvente deuterado DMSO-D<sub>6</sub>. As integrais referente aos picos de hidrogênio no espectro de RMN de <sup>1</sup>H, estão coerentes com o número de hidrogênios do composto **7** proposto.



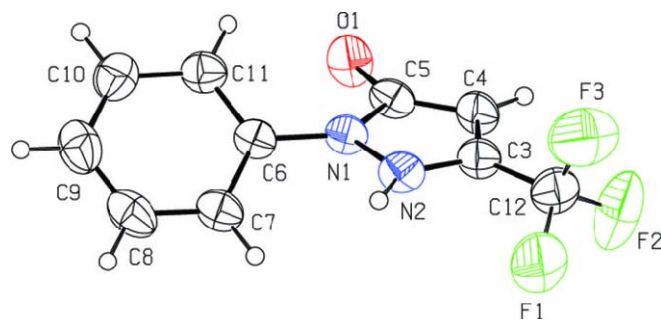
**Figura 19** - Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz,  $\delta$  ppm) em DMSO de 1-fenil-3-trifluorometil-5-hidroxipirazolona, **7**.

O espectro de RMN <sup>13</sup>C (Figura 20) do composto **7**, apresentou oito sinais diferentes: em 153,68 ppm (e), 140,21 ppm (g), 137,70 ppm (d), 129,07 ppm (b, b'), 127,18 ppm (a), 122,25 ppm (c, c'), 119,98 ppm (h), 85,53 ppm (f) correspondentes aos nove átomos de carbono diferentes do ligante. Ambos os espectros analisados são consistentes com a estrutura proposta.



**Figura 20** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) DMSO de 1-fenil-3-trifluorometil-5-hidroxipirazolona, **7**.

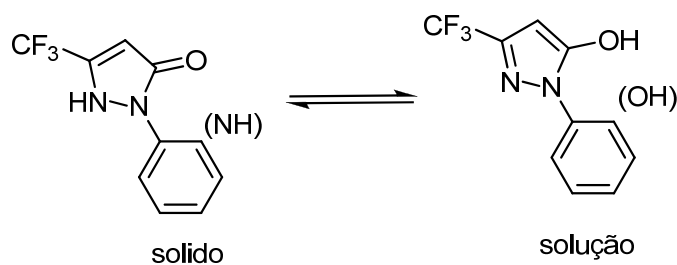
Mono cristais para o composto **7**, foram obtido através da cristalização utilizando acetato de etila e hexano (2:1). Assim sendo, sua estrutura cristalográfica foi elucidada por meio de difração de raios-X (Figura 21). Observa-se que no estado sólido o composto **7** está na forma do tautômero NH, em solução (DMSO- $d_6$ ) está na forma do tautômero enol OH, que pode ser observada na figura 22. Isto ocorre devido à polaridade do solvente que influencia no tautômero formado <sup>(23)</sup>, conforme discutido anteriormente.



**Figura 21** - Representação ORTEP do 2-fenil-5-(trifluorometil)pirazol-3(2H)-ona, tautômero NH.

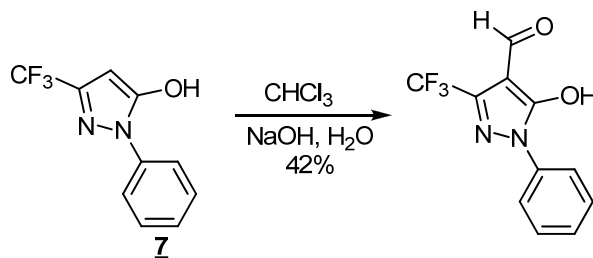
O composto 2-fenil-5-(trifluorometil)pirazol-3(2H)-ona, consiste de um fenil e um pirazol-3(2H)-ona, com um ângulo diedro entre os planos de  $33^\circ$ . A estrutura cristalina é estabilizada por uma ligação

intermolecular entre o grupo N-H e o átomo de oxigênio da carbonila<sup>(32)</sup>. Os dados cristalográfico de 2-fenil-5-(trifluorometil)pirazol-3(2H)-ona, estão apresentados no anexo 1.

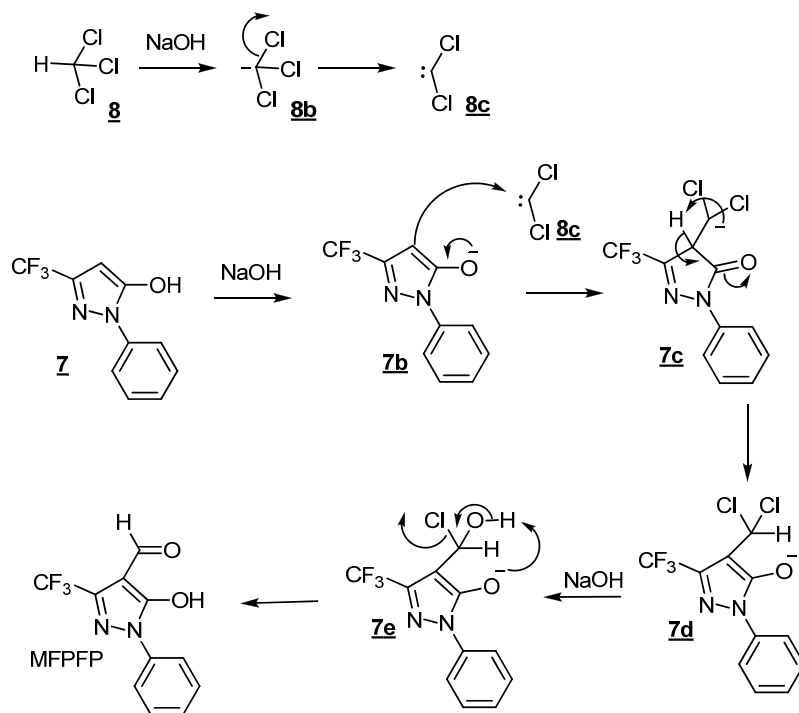


**Figura 22** - Equilíbrio tautomérico, (NH) identificado em estado sólido e (OH) em solução.

O composto **7** foi formulado utilizando uma metodologia similar à do Reimer-Tiemann<sup>(33)</sup>, formando o ligante 4-formil-1-fenil-3-(trifluorometil)-5-pirazolona, MFPPF, demonstrada no esquema 8. Acredita-se que o mecanismo proposto no esquema 9, seja igual ou semelhante ao do Reimer-Tiemann: clorofórmio **8** reagindo com uma base forte (NaOH), forma um carbanion **8b**, no qual há uma alfa eliminação e a formação do diclorocarbênio **8c**. O diclorocarbênio reage com **7b** para formar o composto **7c**, posteriormente ocorre rearranjo de hidrogênio para formar o intermediário **7d**, em seguida o mesmo intermediário sofre ataque nucleofílico da hidroxila formando o **7e**, após ocorre um rearranjo de hidrogênio e a formação do ligante MFPPF.

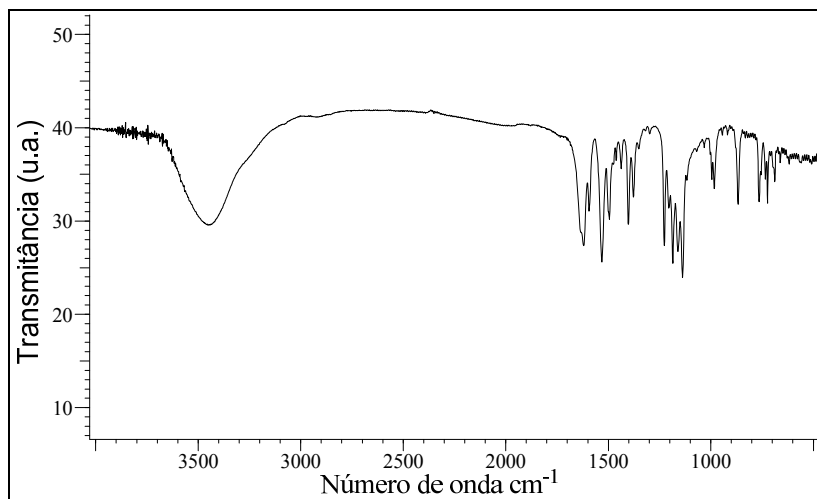


**Esquema 8** – Síntese do composto 4-formil-1-fenil-3-(trifluorometil)-5-pirazolona, MFPPF.



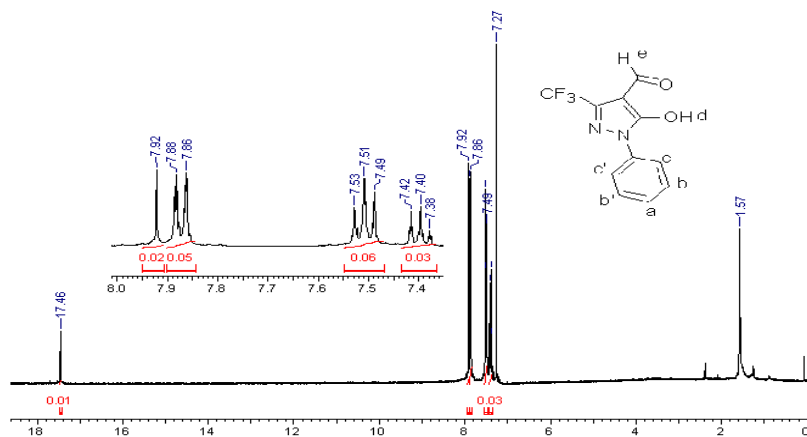
**Esquema 9** – Mecanismo proposto para formação 4-formil-1-fenil-3-(trifluorometil)-5-pirazolona, MFPPF.

O espectro de IV do ligante MFPPF, demonstrado na figura 23, apresentou as seguintes bandas: em  $3453\text{ cm}^{-1}$  uma banda larga referente ao estiramento do grupo O-H, em  $1619\text{ cm}^{-1}$  uma banda devido ao estiramento simétrico C=O do grupo aldeído e em  $1590$  e  $1530\text{ cm}^{-1}$  bandas ocasionadas pelos estiramentos assimétricos C=C e C=N.



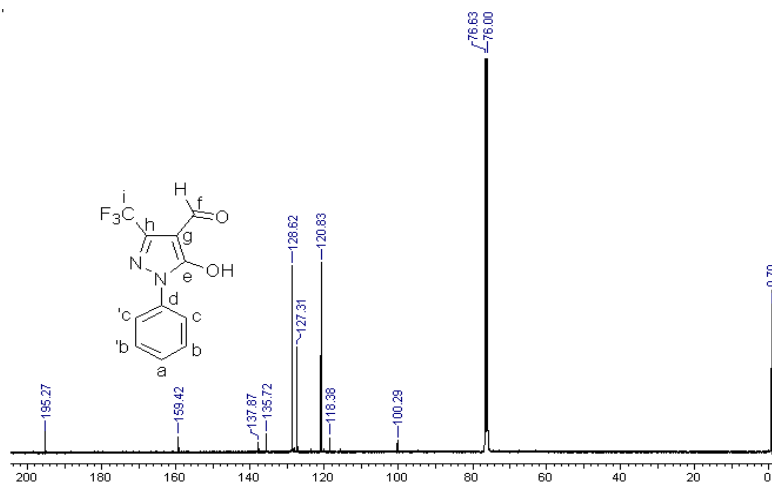
**Figura 23** - Espectro de IV do 4-formil-1-fenil-3-(trifluorometil)-5-pirazolona MFPPF em KBr.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante MFPPF pode ser observado na figura 24, apresentando os seguintes picos: em 17,46 ppm um singleto referente ao hidrogênio (d), em 7,92 ppm um singleto do hidrogênio (e), em 7,87 ppm um dubleto com  $J = 8,0$  Hz gerado pelos hidrogênios (c, c'), em 7,51 ppm um tripleto com acoplamento  $J = 8,0$  Hz referente aos hidrogênios (b, b') e em 7,40 ppm um tripleto com  $J = 8,0$  Hz do hidrogênio (a). O pico em 7,27 ppm corresponde ao  $\text{CDCl}_3$  e em 1,57 ppm de água, devido a provável umidade da amostra.



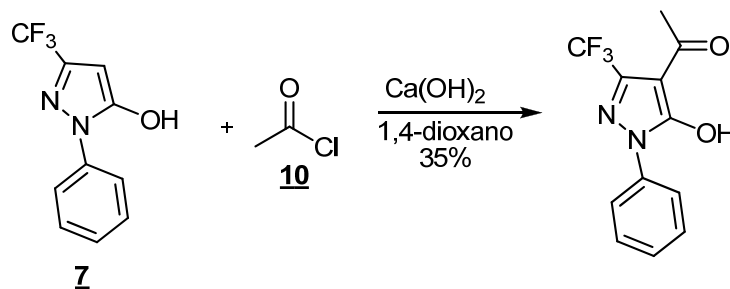
**Figura 24** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  de 4-formil-1-fenil-3-(trifluorometil)-5-pirazolona, MFPFP.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 25) do ligante MFPFP apresentou nove sinais diferentes: em 195 ppm (f), 159 ppm (e), 137 ppm (h), 135 ppm (d), 128 ppm (b, 'b'), 127 ppm (a), 120 ppm (c, 'c'), 118 ppm (i) e 100 ppm (g), correspondentes aos nove átomos de carbono diferentes do ligante.



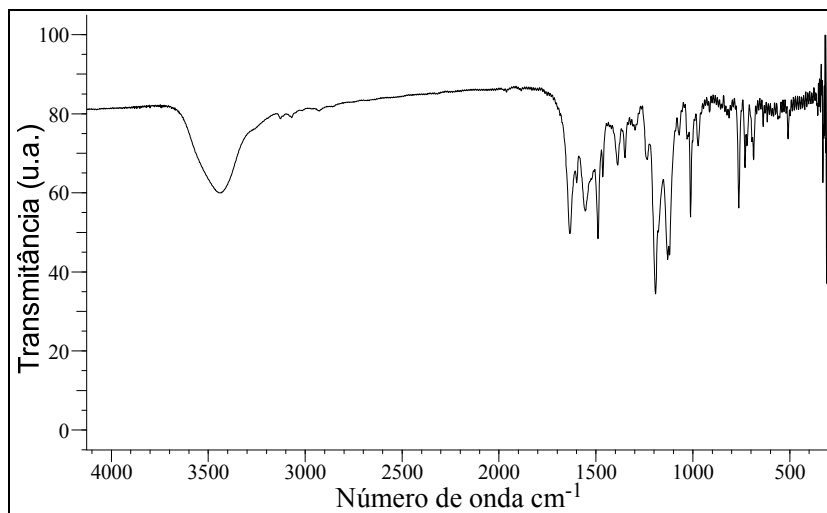
**Figura 25** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  de 4-formil-1-fenil-3-(trifluorometil)-5-pirazolona, MFPFP.

O ligante 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona, AMFPP, foi obtido através da acilação do composto **7**, utilizando o cloreto de acila **10** em 1,4-dioxano seco, conforme apresentado no esquema 10. O rendimento desta reação foi considerado baixo 35%, porém foi possível recuperar 50% da massa do reagente de partida **7**, através do processo de purificação do ligante AMFPP, por coluna cromatográfica em sílica-gel. O ponto de fusão do ligante AMFPP está de acordo com a literatura, sendo o experimental 86-90 °C e a literatura 87 °C<sup>(34)</sup>.



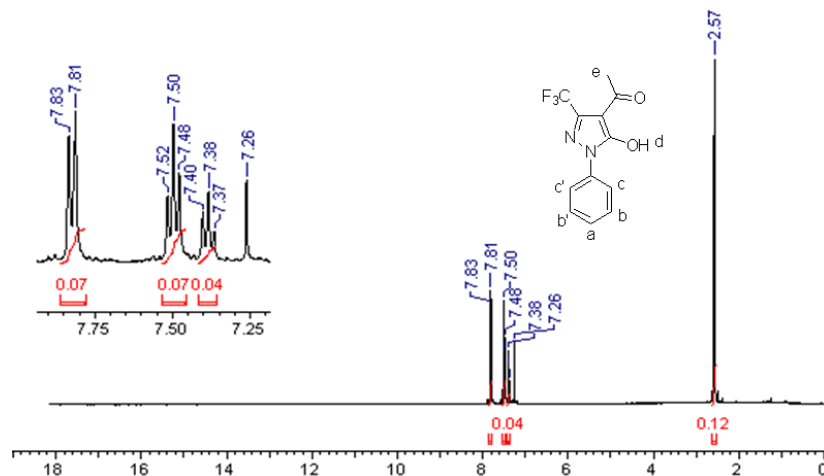
**Esquema 10** – Síntese do ligante 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona, (AMFPP).

O espectro do ligante AMFPP de IV (Figura 26) apresentou as seguintes bandas características: em 3434  $\text{cm}^{-1}$  uma banda larga, devido ao estiramento do grupo O-H; em 1632  $\text{cm}^{-1}$  estiramento simétrico do grupo C=O e em 1604 e 1554  $\text{cm}^{-1}$  bandas referentes aos estiramentos assimétricos C=C e C=N.



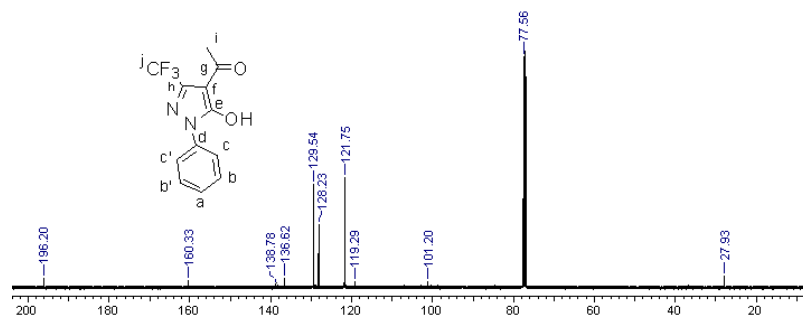
**Figura 26** - Espectro de IV do 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona, AMFPP (em pastilha de KBr).

O espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 27) do ligante AMFPP apresentou os seguintes picos: em 7,82 ppm um dubleto com  $J = 8,0$  Hz referente aos hidrogênios (c, c'), em 7,50 ppm um tripleto com  $J = 8,0$  Hz proveniente dos hidrogênios (b e b'), em 7,38 ppm com  $J = 8,0$  Hz atribuído ao hidrogênio (a) e em 2,57 ppm um singleto, referente aos hidrogênios da metila (e). O pico em 7.26 ppm é do solvente deuterado CDCl<sub>3</sub>. Não é possível observar o hidrogênio da hidroxila (d), provavelmente porque o mesmo possui um deslocamento acima de 18 ppm, devido a forte interação com a carbonila.



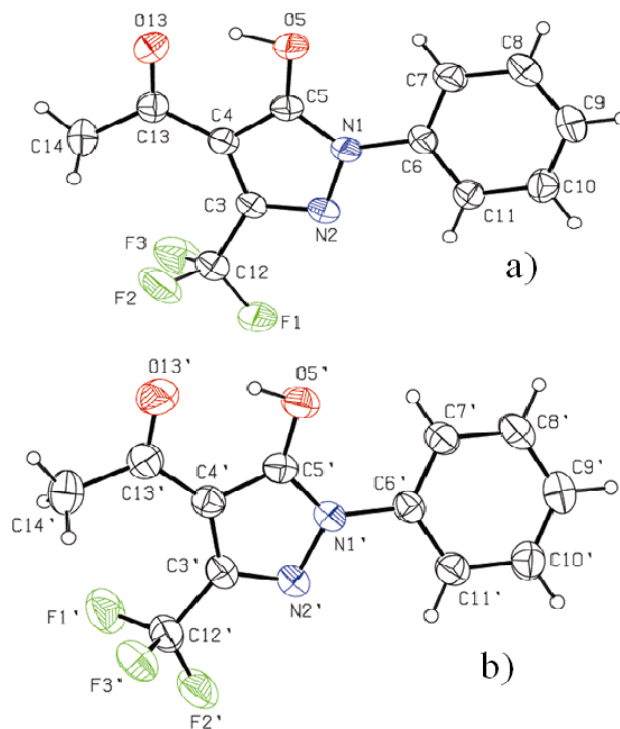
**Figura 27** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  de 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona, (AMFPP).

O ligante AMFPP também foi caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 28) e apresentou dez sinais diferentes: em 196,2 ppm (g), 160,3 ppm (e), 138,78 ppm (h), 136,62 ppm (d), 129,5 ppm (b, b'), 128,2 ppm (a), 121,7 ppm (c, c'), 119,2 ppm (j), 101,2 ppm (f) e 27,9 ppm (i), correspondentes aos dez átomos de carbono diferentes do ligante.



**Figura 28** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona, (AMFPP).

Para o ligante AMFPP, foi obtido mono cristal analisado por difração de raio-X. Sua estrutura cristalina está demonstrada na figura 29.

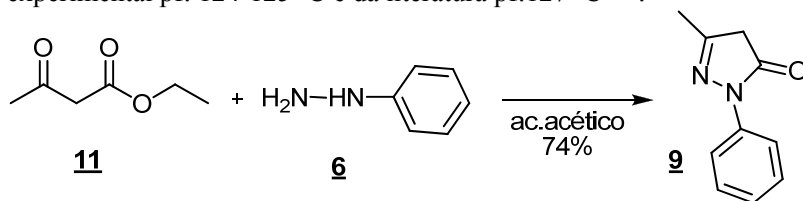


**Figura 29** - Representação ORTEP do 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona (a, b), (AMFPP).

Constatou-se que, em sua estrutura cristalográfica, o composto 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona, possui duas moléculas independentes (Figura 29a, 29b), quimicamente idênticas, porém com diferente conformação espacial. Isto pode ser evidenciado pelos diferentes ângulos diedros entre os planos do fenil e do anel pirazol, com ângulos de  $11,62 (13)^{\circ}$  e  $18,17 (11)^{\circ}$  respectivamente. Nos anéis pirazol para as duas moléculas, as ligações simples são mais curtas e as duplas ligações são mais longas que o esperado, indicando que os anéis pirazol possuem sistemas  $\pi$  deslocalizados. O anel de cinco membros

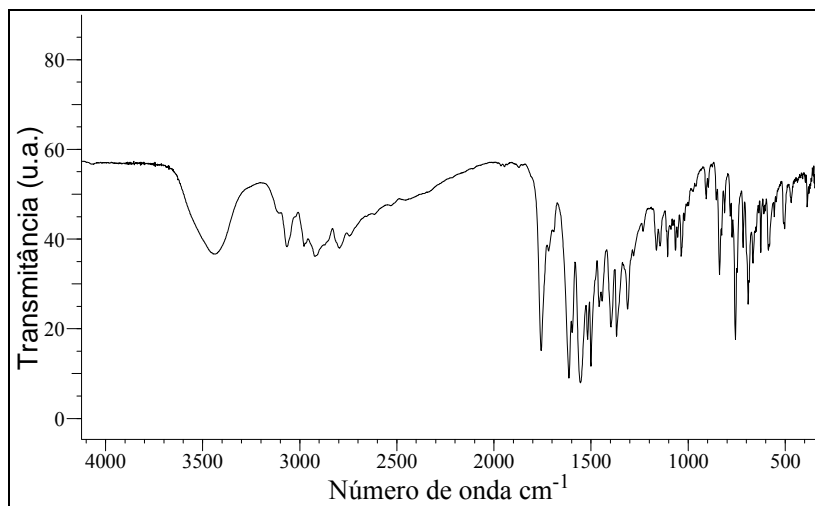
possui fortes ligações intramoleculares de hidrogênio entre os grupos acil e hidroxil. O anel pirazol é coplanar, em ambas as moléculas. As fracas ligações intermoleculares C—H...O e C—H...F de hidrogênios estabilizam a estrutura cristalina. Os dados cristalográfico para o 4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona, estão apresentados no anexo 2.

O composto 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, **9** foi preparado a partir da fenil hidrazina **6** e acetoacetato de etila **11** (Esquema 11), em ácido acético concentrado. A reação de condensação dos mesmos ocasionou a formação do composto **9**, o mecanismo proposto está demonstrado no esquema 9. O ponto de fusão está de acordo com a literatura, sendo o experimental pf: 124-125 °C e da literatura pf: 127 °C<sup>(35)</sup>.



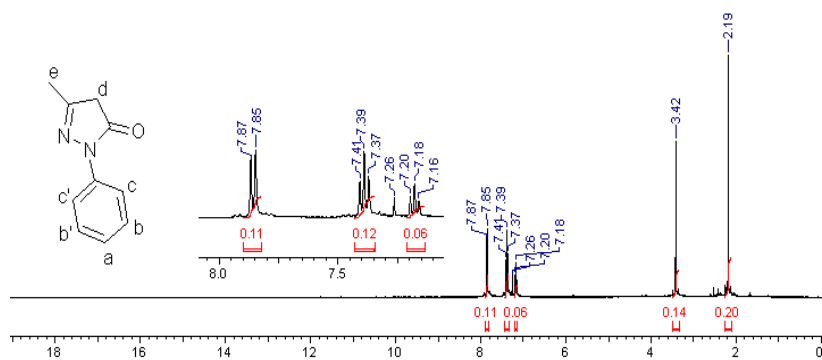
**Esquema 11** – Síntese do 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, **9**.

O espectro de IV (Figura 30) do composto **9**, apresentou as seguintes bandas: em 3437 cm<sup>-1</sup> uma banda, devido ao estiramento O-H; em 3069 cm<sup>-1</sup> estiramento assimétrico do C-H aromáticos; em 2977, 2902 e 2796 cm<sup>-1</sup> estiramentos referentes aos hidrogênios alifáticos; em 1758 cm<sup>-1</sup> estiramento simétrico C=O e em 1621 e 1559 cm<sup>-1</sup> estiramentos assimétricos C=C e C=N.



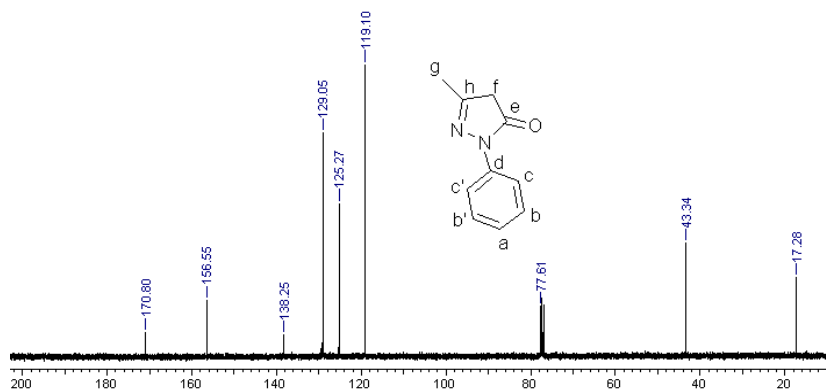
**Figura 30** - Espectro de IV de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, **2** (pastilha de KBr).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 31) do composto **2**, apresentou os seguintes picos: em 7,86 ppm um dubleto com  $J = 8,0$  Hz atribuído aos hidrogênios (c, c'), em 7,39 ppm um triplete com  $J = 8,0$  Hz correspondente aos hidrogênios (b, b'), em 7,18 ppm um triplete com  $J = 8,0$  Hz referente ao hidrogênio (a), em 3,43 ppm um singleto referente aos hidrogênios do  $\text{CH}_2$  (d) e em 2,19 ppm outro singleto devido aos hidrogênios da metila (e). O pico em 7,26 ppm é do solvente deuterado  $\text{CDCl}_3$ . As integrais dos picos estão de acordo com o número de hidrogênio do composto **2** proposto.



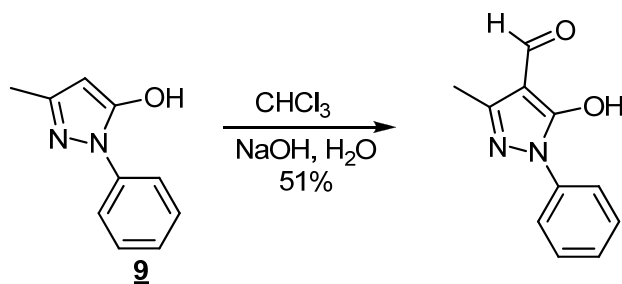
**Figura 31** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, **9**.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 32) do composto **9**, apresentou nove sinais diferentes: em 170 ppm (e), 156 ppm (h), 138 ppm (d), 129 ppm (b, b'), 125 ppm (a), 119 ppm (c, c'), 43 ppm (f) e 17 ppm (g), consistentes aos nove átomos de carbono da molécula.



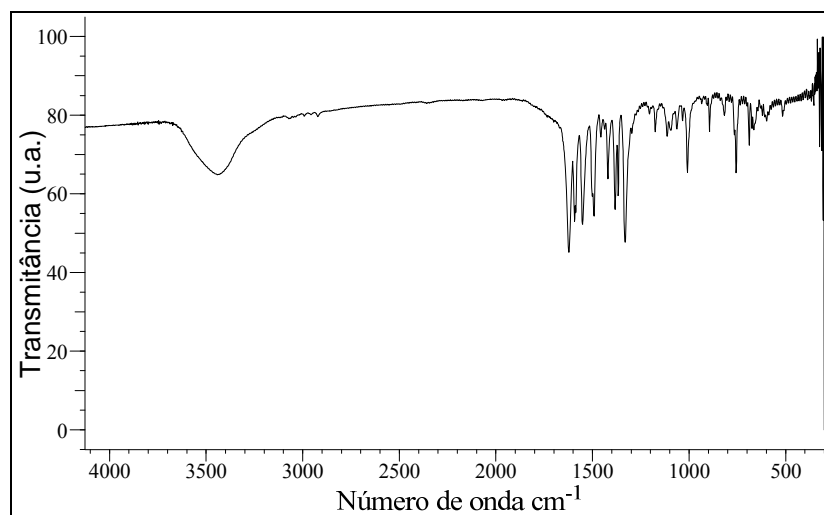
**Figura 32** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, **9**.

O ligante 1-phenyl-3-methyl-4-formyl-2-pyrazolin-5-one (MPFP), foi obtido através da formilação do composto **9** (Esquema 12). O mecanismo proposto para a formilação é similar ao do esquema 9. O ponto de fusão está coerente com a literatura, sendo o experimental 181-183  $^{\circ}\text{C}$  e da literatura 176  $^{\circ}\text{C}$  <sup>(36)</sup>.



**Esquema 12** – Síntese do ligante 1-fenil-3-metil-4-formil-2-pirazolin-5-ona (MPFP)

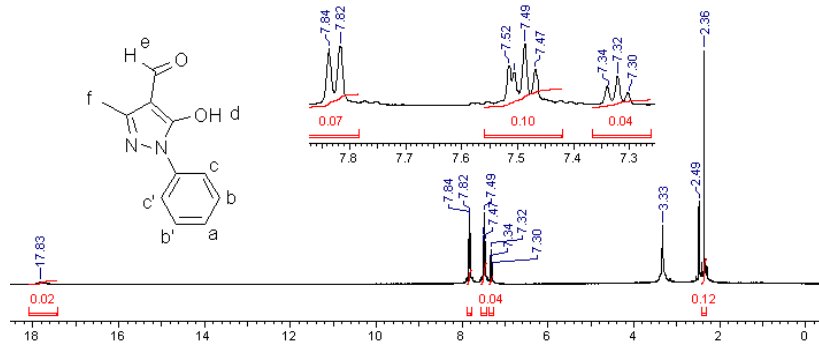
O espectro de IV (Figura 33) apresentou as seguintes bandas características: em  $3441\text{ cm}^{-1}$  uma banda referente ao estiramento O-H, em  $1622\text{ cm}^{-1}$  uma banda intensa devido ao estiramento simétrico C=O e em  $1592$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  bandas ocasionadas pelos estiramentos assimétricos C=C e C=N.



**Figura 33** - Espectro de IV de 1-fenil-3-metil-4-formil-2-pirazolin-5-ona, MPFP (em pastilha de KBr).

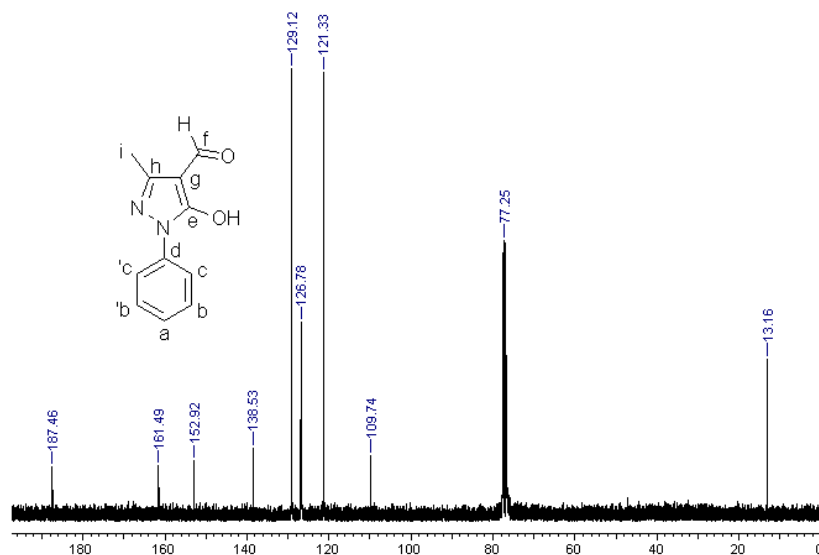
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 34) do ligante MPFP, apresentou os seguintes picos: em  $17,83\text{ ppm}$  um sinal largo referente aos hidrogênios (d), em  $7,83\text{ ppm}$  um duplete com  $J = 8,0\text{ Hz}$  referente aos hidrogênios

(c, c'), em 7,52 ppm um singlete correspondente ao hidrogênio (e), em 7,49 ppm um tripleto com  $J = 8,0$  Hz referente aos hidrogênios (b,b'), em 7,32 ppm um tripleto com  $J = 8,0$  Hz, em 3,33 ppm um singlete referente ao solvente deuterado do DMSO, em 2,49 ppm outro singlete devido a umidade da amostra ( $H_2O$ ) e em 2,32 ppm um singlete referente aos hidrogênios da metila (f).



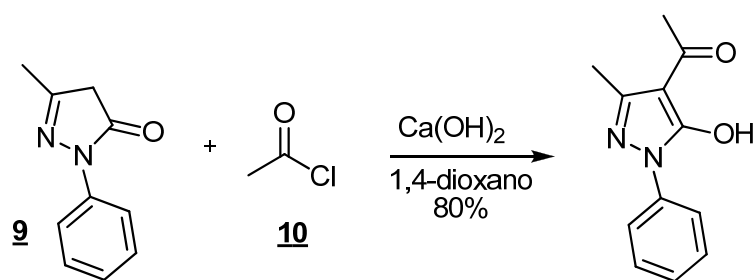
**Figura 34** - Espectro de RMN  $^1H$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em DMSO de 1-fenil-3-metil-4-formil-2-pirazolin-5-ona, MPFP.

O espectro de RMN  $^{13}C$  (Figura 35) do ligante MPFP, apresentou nove sinais diferentes: em 187 ppm (f), 161 ppm (e), 152 ppm (h), 138 ppm (d), 129 ppm (b, 'b'), 126 ppm (a), 121 ppm (c, 'c'), 109 ppm (g) e 13 ppm (i) consistentes com os átomos de carbonos do ligante MPFP.



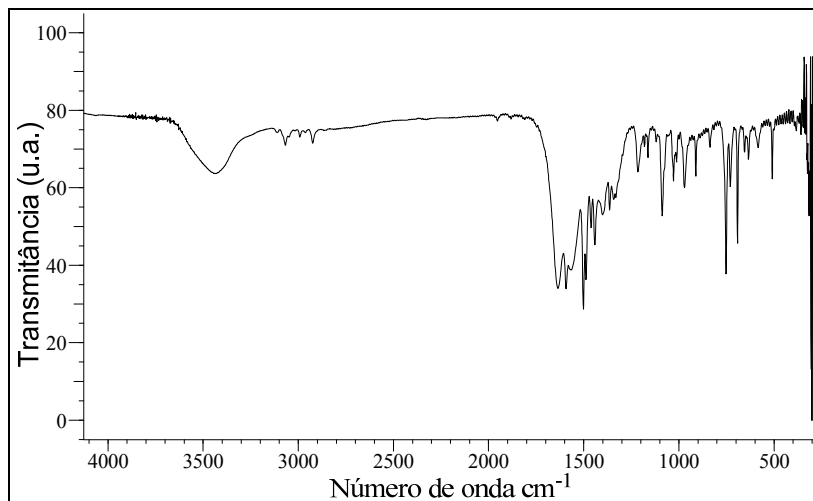
**Figura 35** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  de 1-fenil-3-metil-4-formil-2-pirazolin-5-ona, MPFP.

O composto **9**, foi acilado com cloreto de acila para formar o ligante 1-fenil-3-metil-4-acetilpirazolona-5, AMPP, observado no esquema 13. O rendimento de 80% foi considerado bom. O ponto de fusão está coerente com o da literatura, sendo o experimental  $65\text{-}66^\circ\text{C}$  e a literatura  $66\text{-}67^\circ\text{C}$ <sup>(37)</sup>.



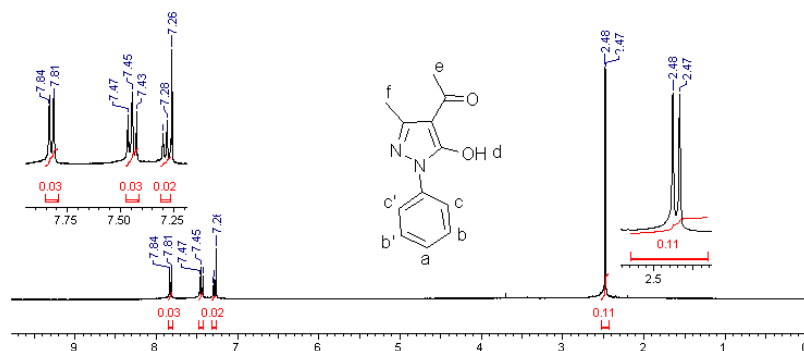
**Esquema 13** - Síntese do ligante 1-fenil-3-metil-4-acetilpirazolona-5, AMPP.

O espectro de IV (Figura 36) do ligante AMPP, apresentou as seguintes bandas: em  $3431\text{ cm}^{-1}$  uma banda larga proveniente do estiramento O-H, em  $3072\text{ cm}^{-1}$  uma banda pequena devido aos estiramentos assimétricos dos hidrogênios aromáticos, em  $2924\text{ cm}^{-1}$  uma banda pequena ocasionada pelos estiramentos C-H dos hidrogênios alifáticos, em  $1634\text{ cm}^{-1}$  uma banda intensa devido ao estiramento simétrico C=O e em  $1593$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  bandas características de estiramentos assimétricos C=C e C=N.



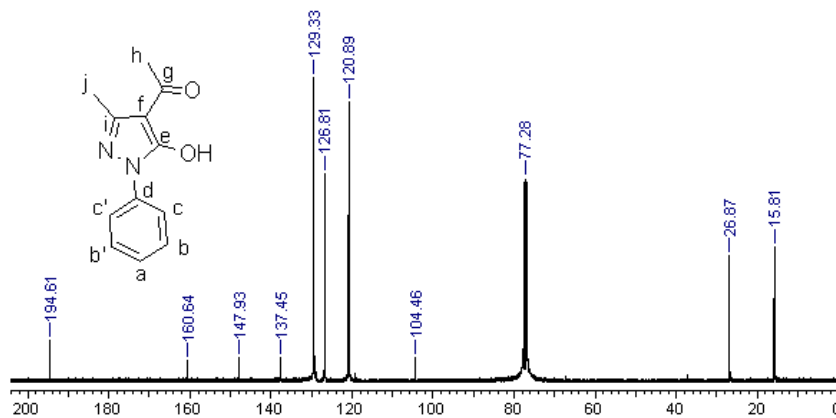
**Figura 36** - Espectro de IV de 1-fenil-3-metil-4-acetilpirazolona-5, AMPP (em pastilha de KBr).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 37) do ligante AMPP, apresentou os seguintes picos característicos: em 7,82 ppm um dubleto com  $J = 8,0$  Hz referente aos hidrogênios (c,c'), em 7,45 ppm um tripleto com  $J = 8,0$  Hz atribuído aos hidrogênios (b, b'), em 7,28 ppm um tripleto com  $J = 8,0$  Hz referente ao hidrogênio (a), o mesmo está sobreposto ao sinal do solvente ( $\text{CDCl}_3$ ) em 7,26 ppm, em 2,48 e 2,47 ppm dois singletos referentes aos hidrogênios das metilas (f, e). O pico do hidrogênio (d) não é observado, isto provavelmente deve-se ao fato de que o mesmo esteja em um deslocamento químico acima de 18 ppm, devido a forte interação com a carbonila.



**Figura 37** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  de 1-fenil-3-metil-4-acetilpirazolona-5, AMPP.

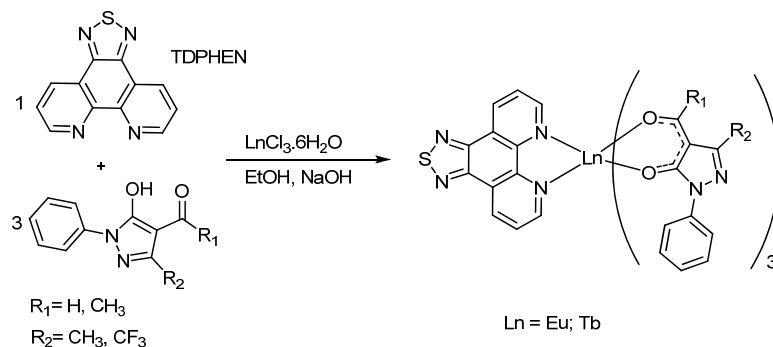
O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 38) do ligante AMPP apresentou dez sinais diferentes em: 194,6 ppm (g), 160,6 ppm (e), 147,9 ppm (i), 137,4 ppm (d), 129,3 ppm (b, b'), 126,8 ppm (a), 120,8 ppm (c, c'), 104,4 ppm (f), 26,8 ppm (h) e 15,8 ppm (j) consistentes com os átomos de carbonos do ligante AMPP.



**Figura 38** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\delta$  ppm) em  $\text{CDCl}_3$  1-fenil-3-metil-4-acetilpirazolona-5, AMPP.

### 3.3 - Síntese e caracterização dos complexos

Após a realização das sínteses e caracterização dos ligantes, partiu-se para sínteses e caracterizações dos complexos com os íons lantanídeos Tb(III) e Eu(III). Foi utilizado o ligante bidentado [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (TDPHEN) para todos os complexos formados, nos quais foram alternados os ligantes derivados da pirazolona. No esquema 14 está demonstrado o procedimento geral utilizado para formação dos complexos dos íons lantanídeos.

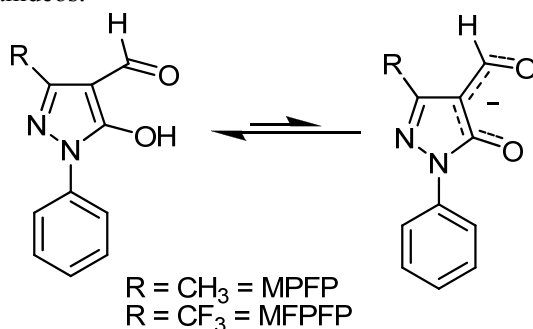


**Esquema 14** – Sínteses dos complexos com íons lantanídeos

As sínteses dos complexos dos íons lantanídeos foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na literatura <sup>(38)</sup>. Em uma solução de etanol adicionou-se um equivalente do ligante TDPHEN e três equivalentes do ligante derivado da pirazolona, em seguida, foram adicionados três equivalentes de NaOH. Observou-se, logo após a adição da base, uma mudança de cor da solução para um vermelho mais intenso, provavelmente isto ocorreu devido à desprotonação do grupo OH da pirazolona. Na sequência, foi adicionado lentamente um equivalente de  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em uma solução de etanol. Este procedimento foi utilizado para todos os complexos.

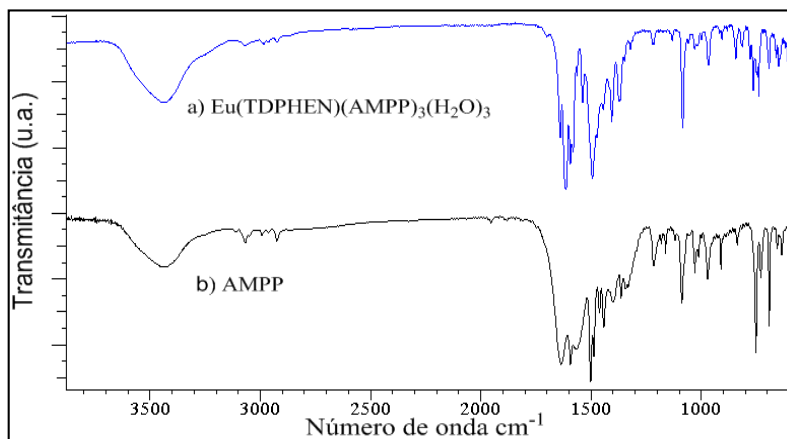
Para os ligantes formulados MFPPF e MPFP, não foi possível obter os complexos com os íons Eu (III) e Tb(III). Foram feitas algumas tentativas com o objetivo de melhorar o método, tal como, aumentar o tempo de reação, adicionar primeiro o ligante da pirazolona e após o NaOH, deixando-os reagindo por mais tempo, adicionando em seguida, o ligante TDPHEN e o  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , porém não foi obtido sucesso. A

reação não ocorreu, provavelmente porque o hidrogênio do aldeído não conseguiu estabilizar a ressonância dos elétrons entre os oxigênios do composto formilado (Figura 39), visto que o deslocamento dos ligantes para o composto desprotonado seria fundamental para coordenar-se com os íons lantanídeos.



**Figura 39** - Ligantes MPFP e MFPPF

O complexo  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  **20** foi sintetizado utilizando os ligantes TDPHEN e AMPP na proporção 1:3, o qual foi inicialmente caracterizado por espectroscopia de infravermelho (IV). O espectro de IV do ligante AMPP (Figura 40b) possui algumas bandas características, já discutidas anteriormente, tais como, estiramentos em  $3434\text{ cm}^{-1}$  do grupo O-H e do C=O  $1634\text{ cm}^{-1}$ . O espectro de IV (Figura 40a) do complexo **20**, apresenta uma banda de C=O em  $1617\text{ cm}^{-1}$ , um pouco deslocada para uma frequência de menor energia, indicando que a carbonila está coordenando com o Eu(III). Isto está de acordo com a literatura, pois quando os grupos C=C e C=O estão coordenados com um metal, suas bandas deslocam-se para uma frequência de menor energia<sup>(39)</sup>. A banda do grupo O-H do ligante AMPP não deve ser observada, pois o oxigênio está coordenando com o metal O-M. No entanto, o complexo **20** apresenta uma banda em  $3441\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuída a umidade do KBr ou pode ser que seja devido ao fato de haver moléculas de água coordenando com o metal.

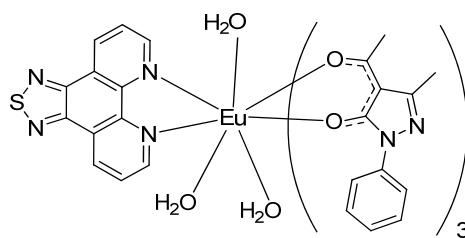


**Figura 40** - Espectro de IV do  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  e AMPP (em pastilha de KBr).

O composto **20** foi submetido à análise elementar de CHNS, apresentada na tabela 3, através da qual foi possível sugerir a provável estrutura do composto **20** (Figura 41), que está coordenando com um ligante TDPHEN, três ligantes AMPP e três moléculas de água.

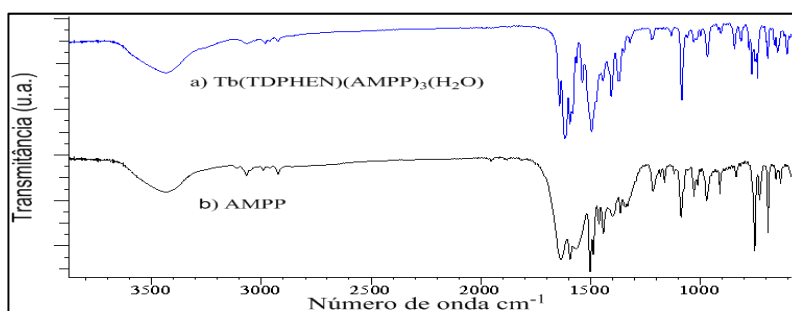
**Tabela 3.** Análise elementar de CHNS do composto  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  **20**

	N %	C %	H %	S %
Experimental	12,62	52,64	3,83	2,97
Teórico	12,85	52,89	4,16	2,94



**Figura 41** -  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  **20**

O composto  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$  **21** foi sintetizado por meio do método citado anteriormente, utilizando o sal  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , caracterizado por IV (Figura 42a). O ligante AMPP apresentou as seguintes bandas: O-H em  $3434\text{ cm}^{-1}$  e C=O em  $1634\text{ cm}^{-1}$  (Figura 42b). O composto **21** apresentou uma banda em  $1617\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da C=O. Observa-se que a banda está um pouco deslocada para uma frequência de menor energia, sugerindo que o ligante AMPP está coordenado com o íon lantanídeo. Também é observado uma banda em  $3437\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuída a umidade do KBr ou pode ser que seja devido ao fato de haver moléculas de água coordenando com o metal.

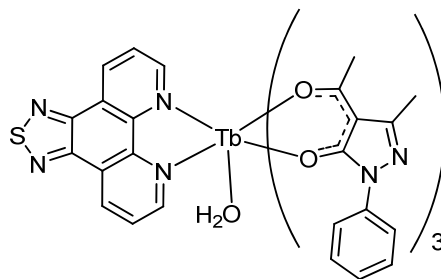


**Figura 42** - Espectro de IV (pastilha de KBr) de  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$  e AMPP.

O composto **21** foi submetido à análise elementar de CHNS, apresentado na tabela 4. Através da mesma foi possível prever a estrutura do composto **21** (Figura 43). Pode-se observar que o  $\text{Tb}(\text{III})$  está coordenado com um ligante bidentado TDPHEN e três ligantes AMPP e possui uma molécula de água na sua esfera de coordenação.

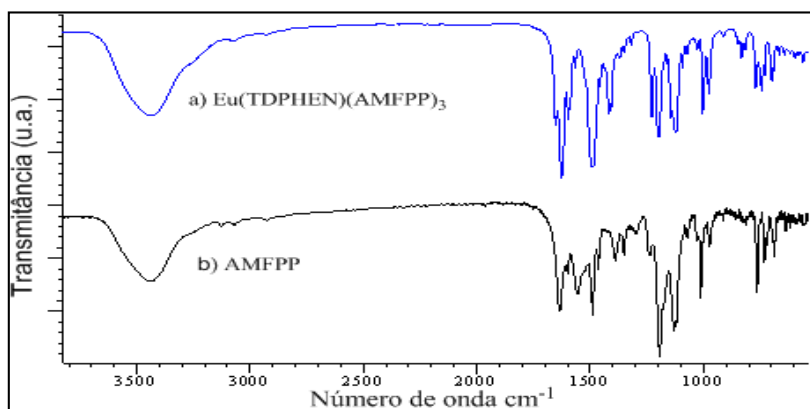
**Tabela 4.** Análise elementar de CHNS do composto  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$  **20**

	N %	C %	H %	S %
<b>Experimental</b>	13,21	54,66	3,55	2,21
<b>Teórico</b>	13,20	54,34	3,90	3,02



**Figura 43** -  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$  **21**

O composto  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **22** também foi sintetizado de acordo com o método citado anteriormente, utilizando o sal  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . O espectro de IV (Figura 44a) do complexo **22** fornece informações importantes como, a banda em  $1625 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$ . Observa-se que esta banda possui um estiramento um pouco deslocado para uma frequência de menor energia, sugerindo que a mesma está coordenando com o metal do íon  $\text{Eu}(\text{III})$ , pois o estiramento da carbonila do ligante AMFPP (Figura 44b) aparece em  $1635 \text{ cm}^{-1}$ . É observado para o composto **22** uma banda em  $3440 \text{ cm}^{-1}$  característica de água, possivelmente devido a umidade da amostra ou do KBr utilizado na análise de IV.

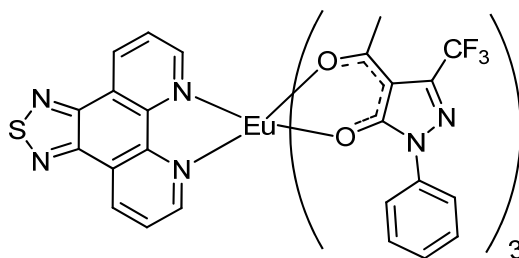


**Figura 44** - Espectro de IV (pastilha de KBr) de  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  e AMPP.

O composto **22** foi submetido à análise elementar de CHNS, apresentado na tabela 5. Através da mesma foi possível prever sua estrutura (Figura 45), na qual o íon lantanídeo está coordenado com um ligante TDPHEN e três ligantes AMFPP.

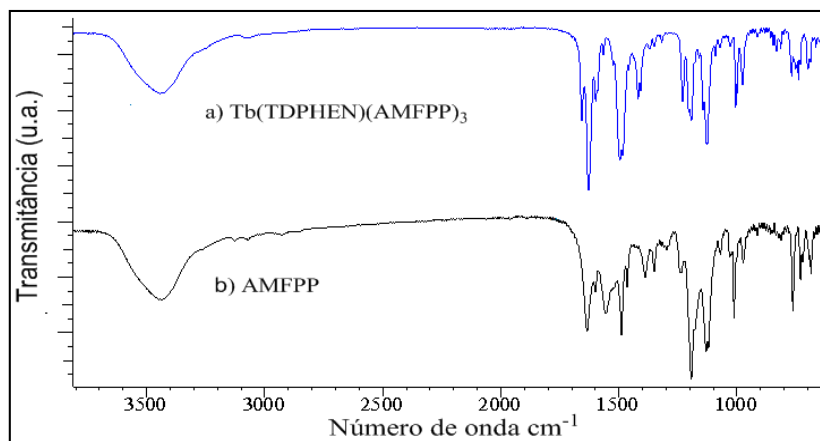
**Tabela 5.** Análise elementar de CHNS do composto  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **22**

	N %	C %	H %	S %
Experimental	11,09	46,55	2,58	1,13
Teórica	11,69	48,13	2,52	2,68



**Figura 45** -  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$

O composto  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **23**, sintetizado de acordo com o método citado anteriormente, utilizando o sal  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , obteve um rendimento satisfatório igual a 87%. Foi submetido à análise de IV (Figura 46a), apresentando uma banda em  $1626 \text{ cm}^{-1}$  estiramento da carbonila  $\text{C}=\text{O}$ . Observa-se que esta encontra-se um pouco deslocada para uma frequência de menor energia, pois a banda da carbonila  $\text{C}=\text{O}$  do ligante AMFPP (Figura 46b) está em  $1635 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que  $\text{C}=\text{O}$  está coordenado com  $\text{Tb}(\text{III})$ . Também é observado para o composto **23** uma banda em  $3439 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento de  $\text{O}-\text{H}$  da água, possivelmente devido a umidade da amostra ou do  $\text{KBr}$  utilizado na análise de IV.

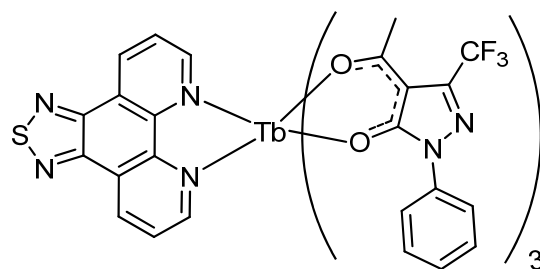


**Figura 46** - Espectro de IV (pastilha de KBr) de  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  e AMFPP.

O composto **23** foi submetido à análise fundamental de CHNS, cujos dados estão apresentados na tabela 6. Através desta análise foi possível sugerir a estrutura do complexo **23** (Figura 47), na qual o Tb(III) está octa-coordenado a uma molécula do ligante bidentado TDPHEN e três ligantes AMFPP.

**Tabela 6.** Análise elementar de CHNS do composto  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **23**

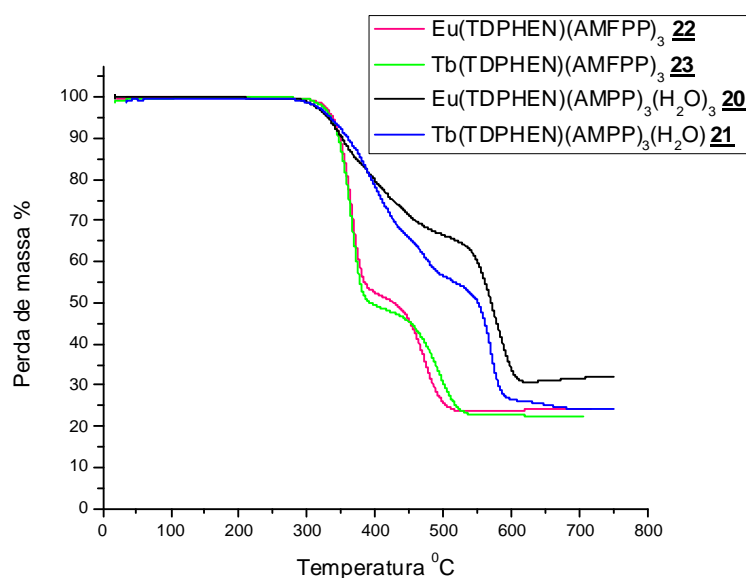
	N %	C %	H %	S %
Experimental	11,75	48,40	2,73	1,34
Teórico	11,63	47,85	2,51	2,63



**Figura 47** -  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **23**

### 3.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)

Os compostos 20, 21, 22 e 23 tiveram sua estabilidade térmica analisada por termogravimétrica (TGA) (Figura 48), cuja taxa de aquecimento foi de 10,0 °C/min. As amostras foram aquecidas até 750,0 °C sob atmosfera oxidativa (O<sub>2</sub>). Observa-se que os compostos 20, 21, 22 e 23 apresentaram um comportamento térmico semelhante. Porém, o composto 23 apresentou uma estabilidade térmica maior, sendo que a temperatura encontrada para a decomposição inicial foi de 329,8 °C (com perda de 3% da massa). Com um maior aumento de temperatura, ocorreu a decomposição total da fase orgânica em 520 °C. Considerando que a perda de massa foi de 76,4%, obtendo um resíduo percentual experimentalmente de 23,6%, caso obtivesse apenas o óxido Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o resíduo encontrado seria de 30,4%, muito acima do encontrado experimentalmente. Isto indica que o resíduo da decomposição total além de conter Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, possivelmente contenha outro subproduto com menor massa molecular.



**Figura 48** - Termograma de TGA dos complexos 20, 21, 22 e 23, obtidos sob atmosfera de Oxigênio e a taxa de aquecimento de 10 0C/min.

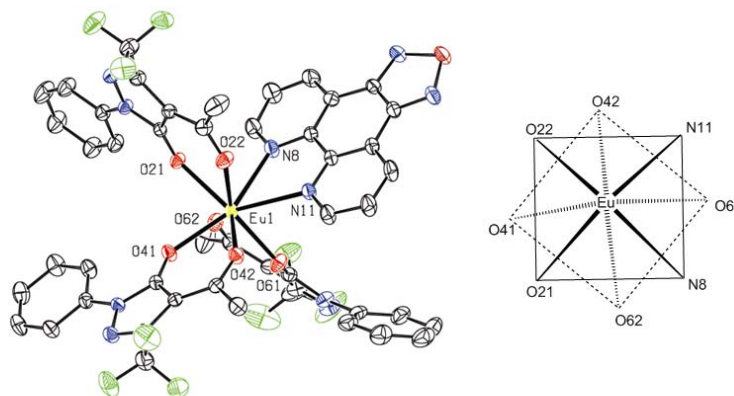
O complexo **22** apresentou temperatura de decomposição inicial em 326,7 °C (com perda de 3% da massa) e decomposição total em 540 °C. Considerando que a perda total de massa foi de 77,3%, obtendo o resíduo experimental de 22,7%, pode-se sugerir que a mistura residual corresponde às misturas dos óxidos  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{EuO}$ , visto que, se obtivesse apenas o óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  o resíduo percentual seria 29,2%, muito acima do resíduo experimental. Contudo, se obtivesse apenas o óxido  $\text{EuO}$ , o resíduo percentual seria 14%, muito abaixo do valor experimental. Com base nisto, acredita-se que houve a formação dos dois óxidos de Európio.

Para o complexo **21** foi observado uma decomposição inicial em 320,6 °C (com perda de 3% da massa) e decomposição total em 601 °C. Considerando que a perda total de massa foi de 74% e o percentual residual de 26%, se obtivesse apenas o óxido  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , o resíduo percentual seria de 34,5%, muito acima do experimental. Assim, sugere-se que o resíduo da decomposição total, além de conter  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , possivelmente contenha outro subproduto com menor massa molecular.

O complexo **20** apresentou uma estabilidade térmica menor que os demais complexos sintetizados. O mesmo apresentou uma decomposição inicial em 317,7 °C (com perda de 3% da massa) e decomposição total em 613 °C. Considerando a perda total de massa de 69% e o resíduo obtido experimentalmente de 31% e sabendo-se que o percentual residual calculado para  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi de 32,3%, podemos sugerir que o resíduo formado seja o óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

### 3.5-Análises por difração de raio-X

Após várias tentativas para se obter mono cristais, em diferentes solventes, foi obtido o mono cristal dos compostos  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  e  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$ , em acetonitrila, os quais foram submetidos à análise por difração de raio-X. Tais estruturas cristalinas estão demonstradas nas figuras 49 e 50.



**Figura 49** - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo Eu(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> **22**.

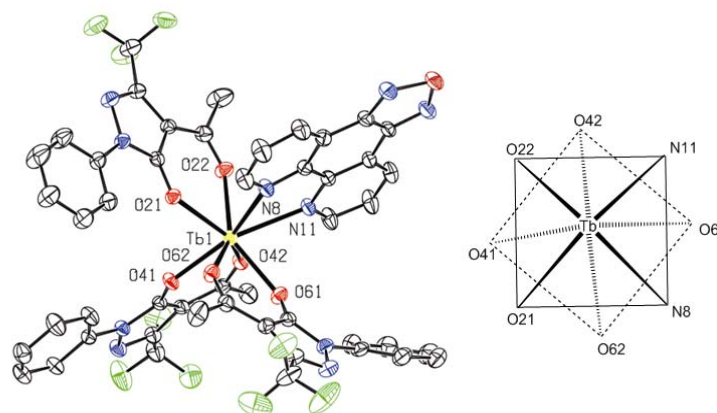
O composto Eu(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> está octa-coordenado, conforme esperado e encontra-se coordenado com três ligantes AMFPP e um ligante N,N'-bidentado TDPHEN, apresentando a seguinte fórmula molecular C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>EuF<sub>9</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S.

O complexo **22** apresenta um sistema de cristalização triclinico, cuja geometria em torno do Eu(III) pode ser descrita como um sistema quadrado antiprismático, com dois quadrados compostos pelos átomos O21;O22;H8;N11 e O41;O42;O62;O61. Estes apresentam um ângulo de rotação de 35<sup>o</sup>, um em relação ao outro (Figura 51). O comprimento médio das ligações encontrado para a ligação Eu-O foi de 2,35 Å. Este valor está próximo ao esperado para ligações entre o európio e o oxigênio dos ligantes da pirazolona (2,38 Å)<sup>(40)</sup>. O comprimento médio da ligação entre o európio e o ligante [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina foi de 2,61 Å, valor muito próximo do encontrado para as ligações do Eu-N para o ligante TDPHEN 2,62 Å<sup>(19)</sup>. O ângulo de ligação formado entre o átomo de európio com os dois nitrogênios do ligante TDPHEN N(8)-Eu(1)-N(11) foi de 62.52(7). A tabela 7 e tabela 13 (Anexo 3) apresentam os dados cristalográficos do complexo Eu(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub>, obtidos a partir de raio-X.

**Tabela 7.** Comprimento de ligações (Å) e ângulo de ligações ( $^{\circ}$ ) para o complexo de Eu(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub>

Ligações	Distancia (Å)	Ligações	Ângulos( $^{\circ}$ )
Eu(1)-O(61)	2.3090(19)	O(61)-Eu(1)-O(41)	98.16(7)
Eu(1)-O(41)	2.3157(18)	O(61)-Eu(1)-O(21)	146.01(7)
Eu(1)-O(21)	2.3413(18)	O(41)-Eu(1)-O(21)	78.49(7)
Eu(1)-O(42)	2.3800(19)	O(61)-Eu(1)-O(42)	79.97(7)
Eu(1)-O(22)	2.401(2)	O(41)-Eu(1)-O(42)	72.65(6)
Eu(1)-O(62)	2.4009(19)	O(21)-Eu(1)-O(42)	129.14(7)
Eu(1)-N(8)	2.601(2)	O(61)-Eu(1)-O(22)	139.60(7)
Eu(1)-N(11)	2.611(2)	O(41)-Eu(1)-O(22)	106.15(7)
		O(21)-Eu(1)-O(22)	71.76(7)
		O(42)-Eu(1)-O(22)	77.24(7)
		O(61)-Eu(1)-O(62)	72.81(7)
		O(41)-Eu(1)-O(62)	77.22(7)
		O(21)-Eu(1)-O(62)	73.48(7)
		O(42)-Eu(1)-O(62)	135.59(7)
		O(22)-Eu(1)-O(62)	143.48(7)
		O(61)-Eu(1)-N(8)	93.01(8)
		O(41)-Eu(1)-N(8)	145.98(7)
		O(21)-Eu(1)-N(8)	74.45(7)
		O(42)-Eu(1)-N(8)	141.20(7)
		O(22)-Eu(1)-N(8)	84.60(8)
		O(62)-Eu(1)-N(8)	75.62(7)
		O(61)-Eu(1)-N(11)	71.62(7)
		O(41)-Eu(1)-N(11)	151.41(7)
		O(21)-Eu(1)-N(11)	124.98(7)
		O(42)-Eu(1)-N(11)	79.20(7)
		O(22)-Eu(1)-N(11)	71.63(7)
		O(62)-Eu(1)-N(11)	122.18(7)
		N(8)-Eu(1)-N(11)	62.52(7)

O complexo Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> (Figura 49) está octacoordenado com três ligantes AMFPP e um ligante N,N'-bidentado TDPHEN, apresentando a seguinte fórmula molecular C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>F<sub>9</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>STb.



**Figura 50** - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> **23**.

O composto Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> apresenta um sistema de cristalização triclinico. Sua geometria em torno do Tb(III) pode ser descrita como um quadrado antiplismático, com dois planos quadrados, compostos por O21;O22;N11;N8 e O41;O42;O61;62. Estes planos apresentam um ângulo de rotação de 35<sup>0</sup>, um em relação ao outro.

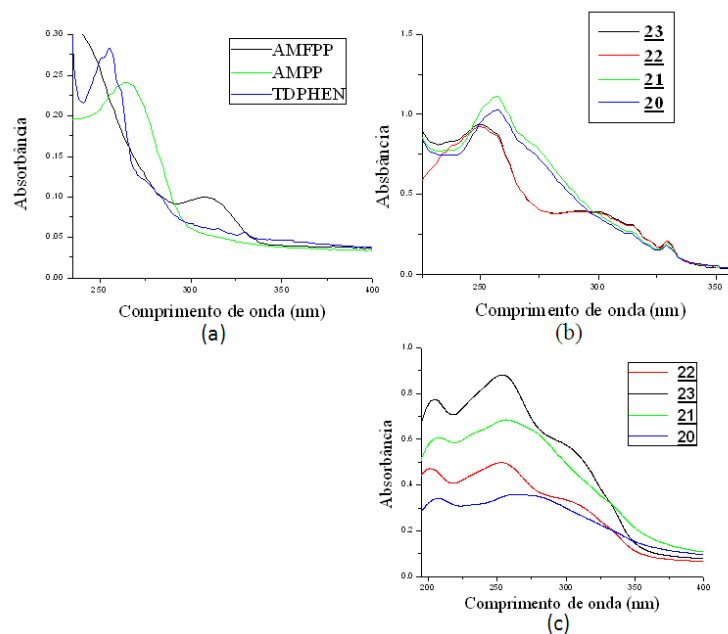
O Têrbio apresenta-se coordenado a seis átomos de Oxigênio, sendo que a distância média entre o átomo de Têrbio e os átomos de (Tb-O) foi de 2,33 Å. Este valor está próximo ao comprimento de ligação apresentado por complexos de Têrbio com ligantes derivados da pirazolona 2,32 Å<sup>(41)</sup>. O comprimento médio das ligações entre o Têrbio e os nitrogênios (Tb-N) do ligante TDPHEN foi de 2,58 Å. O ângulo de ligação formado entre o átomo de Têrbio e os nitrogênio do ligante TDPHEN N(11)-Tb(1)-N(8) foi de 63.02<sup>0</sup>(13). Os dados cristalográficos do complexo Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> estão apresentados na tabela 8 e tabela 14 (Anexo 4).

**Tabela 8.** Comprimento de ligações (Å) e ângulo de ligações ( $^{\circ}$ ) para o complexo de Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub>

Ligações	Distancia (Å)	Ligações	Ângulos( $^{\circ}$ )
Tb(1)-O(41)	2.284(3)	O(41)-Tb(1)-O(61)	97.20(13)
Tb(1)-O(61)	2.286(3)	O(41)-Tb(1)-O(21)	78.37(12)
Tb(1)-O(21)	2.316(3)	O(61)-Tb(1)-O(21)	146.33(12)
Tb(1)-O(42)	2.355(3)	O(41)-Tb(1)-O(42)	73.37(11)
Tb(1)-O(22)	2.365(3)	O(61)-Tb(1)-O(42)	79.38(12)
Tb(1)-O(62)	2.372(3)	O(21)-Tb(1)-O(42)	129.15(12)
Tb(1)-N(11)	2.568(4)	O(41)-Tb(1)-O(22)	107.17(14)
Tb(1)-N(8)	2.594(4)	O(61)-Tb(1)-O(22)	138.95(12)
		O(21)-Tb(1)-O(22)	72.42(11)
		O(42)-Tb(1)-O(22)	76.76(12)
		O(41)-Tb(1)-O(62)	76.46(12)
		O(61)-Tb(1)-O(62)	73.41(11)
		O(21)-Tb(1)-O(62)	73.11(11)
		O(42)-Tb(1)-O(62)	135.99(12)
		O(22)-Tb(1)-O(62)	143.68(12)
		O(41)-Tb(1)-N(11)	145.57(12)
		O(61)-Tb(1)-N(11)	93.73(14)
		O(21)-Tb(1)-N(11)	74.57(13)
		O(42)-Tb(1)-N(11)	140.93(13)
		O(22)-Tb(1)-N(11)	84.55(14)
		O(62)-Tb(1)-N(11)	75.60(13)
		O(41)-Tb(1)-N(8)	151.29(12)
		O(61)-Tb(1)-N(8)	72.17(13)
		O(21)-Tb(1)-N(8)	125.21(12)
		O(42)-Tb(1)-N(8)	78.40(12)
		O(22)-Tb(1)-N(8)	70.64(14)
		O(62)-Tb(1)-N(8)	123.01(13)
		N(11)-Tb(1)-N(8)	63.02(13)

### 3.6 - Propriedades Fotofísicas

Foram realizados estudos das propriedades ópticas dos compostos  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  **20**,  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$  **21**,  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **22** e  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **23** por análise de espectroscopia de absorção de UV-visível, emissão em solução de acetonitrila e em estado sólido (Figura 51), em temperatura ambiente.



**Figura 51** - Espectro de UV. a) Espectro de UV dos ligantes TDPHEN, AMFPP e AMPP em solução acetonitrila, (con.  $1 \times 10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ). b) Espectro de UV dos complexos **20**, **21**, **22** e **23** em acetonitrila (con.  $1 \times 10^{-1}$  mol.L $^{-1}$ ). c) Espectro de UV dos compostos **20**, **21**, **22** e **23** em filme.

Os espectros de absorção de UV-visível obtidos para os complexos **20**, **21**, **22** e **23**, com os íons lantanídeos apresentaram certa semelhança com os espectros de absorção de seus ligantes livres (Figura 51a), indicando que a coordenação dos íons lantanídeos não está influenciando significativamente no estado energético  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Os

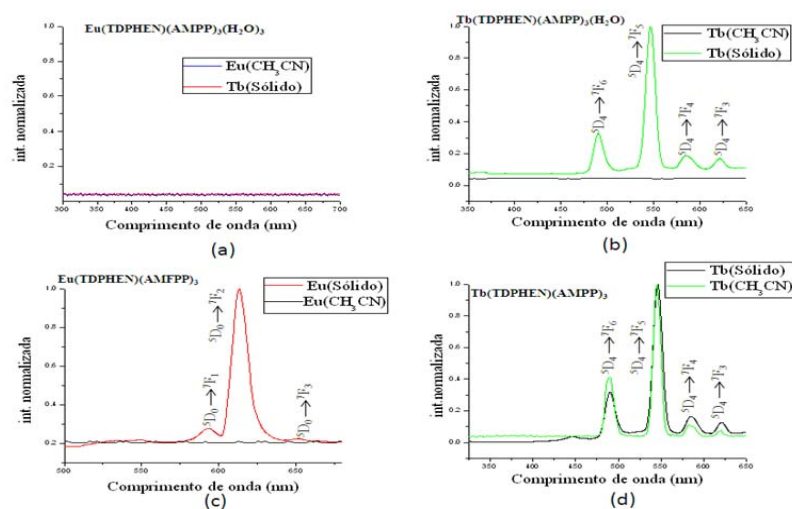
complexos com íons lantanídeos apresentaram uma banda de absorção com um comprimento de onda entre 249 e 329 nm, com uma absorvidade máxima em 257 nm, devido às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do sistema.

As bandas de absorção observadas nos espectros de UV-visível, dos compostos  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  **20** e  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  **21**, na região de 257, 314 e 329 nm podem ser atribuídas ao ligante TDPHEN. Também pode ser observado para os compostos **20** e **21** um pequeno ombro alargado em torno de 269 nm, atribuído ao ligante AMPP, pois o mesmo apresenta uma banda em 265 nm, em seu estado livre. Os espectros de absorção dos complexos  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **22** e  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **23** apresentaram bandas em 314 e 329 nm, atribuídas ao ligante TDPHEN, além de uma banda alargada em torno de 300 nm, atribuída ao ligante AMFPP, pois o mesmo apresenta uma banda em 307 nm, em seu estado livre.

**Tabela 9** - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{max}}$ . (nm) e absorvidade molar ( $\epsilon$ ) observada para os compostos **20**, **21**, **22** e **23** em solução de acetonitrila,  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  e em estado sólido.

Complexos	$\lambda_{\text{max}}$ . (nm)	$\epsilon$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
$\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ <b>20</b> (sol)	257, 314, 329	102.880, 25.500, 18.100
$\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ <b>21</b> (sol)	257, 314, 329	111.000, 27.100, 19.360
$\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$ <b>22</b> (sol)	250, 314, 329	92.100, 30.590, 21.140
$\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$ <b>23</b> (sol)	249, 314, 329	93.500, 31.240, 21.000
$\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ <b>20</b> (filme)	265	
$\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ <b>21</b> (filme)	260	
$\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$ <b>22</b> (filme)	274	
$\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$ <b>23</b> (filme)	257	

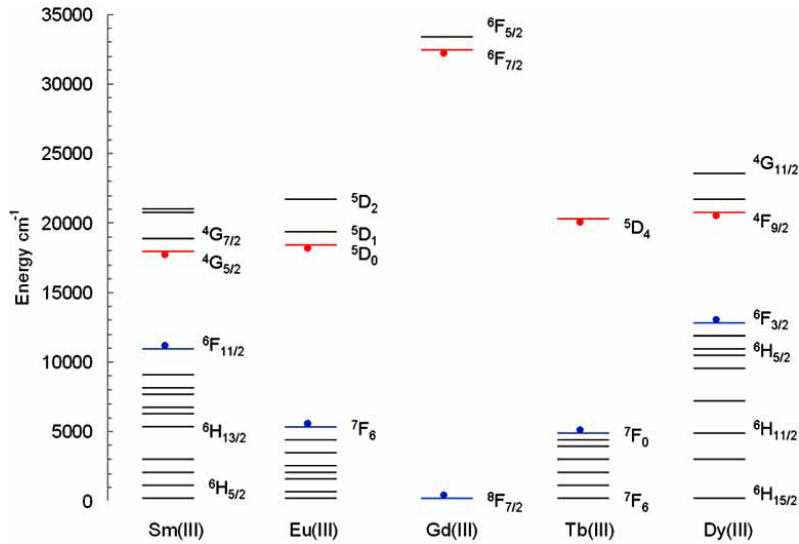
Todos os compostos foram submetidos à análise de emissão, tanto em solução como em estado sólido. Os comprimentos de ondas utilizados para fazer a emissão dos complexos, foram levados em consideração à região em que os mesmos absorvem. Os compostos  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  e  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  foram excitados em 257 nm, o  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  em 250 nm e o  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  em 240 nm. Estes comprimentos de ondas foram selecionados para fazer a emissão em acetonitrila. Para a emissão dos complexos em estado sólido, foram selecionados os mesmos comprimentos de ondas da emissão em solução. Pois, tanto em solução como em estado sólido não apresentaram mudanças significativas nos seus espectros de absorção. Os espectros de emissão podem ser observados na figura 54.



**Figura 52** - Espectro de emissão dos compostos  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  e  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  em acetonitrila e em estado sólido.

Antes de continuar a discutir a respeito dos espectros de emissão, se faz necessário salientar que os íons lantanídeos possuem níveis de energia. A figura 53 está representando os níveis de energia para alguns destes íons lantanídeos, em que as transições de elétrons do nível de

maior energia (representado por um ponto) para um de menor energia (representado por um ponto) é responsável pela cor característica de cada íon lantanídeo. A diferença entre o estado de menor energia e do estado emissivo do íon Tb(III) é de  $20.5000 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que para o íon Eu(III) é de  $17.250 \text{ cm}^{-1}$  <sup>(42)</sup>.



**Figura 53** - Níveis de energia dos íons lantanídeos Sm(III), E(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III).

Latva e colaboradores <sup>(43)</sup>, fizeram importante estudo sobre a luminescência nos íons lantanídeos Tb(III) e Eu(III). Eles trabalharam com diversos ligantes, complexaram com os respectivos íons e chegaram a uma importante constatação. Para um determinado ligante apresentar uma boa transferência de energia para o íon lantanídeo, este necessita apresentar um estado excitado tripleto  $\pi\pi^*$  acima do nível de energia do lantanídeo, caso contrário, a luminescência pode não ser observada devido à retro transferência de energia do íon lantanídeo para o ligante. De acordo com a regra empírica de Lavta e colaboradores, o ideal para o íon Eu(III) é que a diferença entre o ligante e o íon seja de  $\Delta E = (\pi\pi^* - {}^5D_0) > 2500 \text{ cm}^{-1}$  <sup>(3)</sup> e para o Tb(III)  $\Delta E = (\pi\pi^* - {}^5D_0) > 1850 \text{ cm}^{-1}$  <sup>(43)</sup>.

O complexo  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  não apresentou luminescência em solução, nem em estado sólido, conforme observado no espectro de emissão da figura 52a. Este fenômeno é conhecido como processo de decaimento não radiativo. É provável que tal fenômeno tenha ocorrido devido às três moléculas de água que estão coordenando com o composto **20**, pois os grupos OH podem levar a um decaimento não radiativo<sup>(44)</sup>.

O composto  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$  apresentou luminescência em estado sólido, conforme observado na figura 52b. Apresentou uma série de bandas características das transições eletrônicas do íon Tb(III),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  (489 nm),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (546 nm),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (584 nm) e  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (620 nm). A banda mais intensa em 546 nm referente à transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  é a responsável pela emissão na cor verde do composto **21**<sup>(45)</sup>. O fato de o composto **21** apresentar uma boa luminescência em estado sólido, indica que os ligantes TDPHEN e AMPP são eficientes para transferência de energia intramolecular para o íon Tb(III). Apesar do complexo **21** estar coordenado com uma molécula de água, que é supressora da luminescência, isto pode ser compensado pelas eficiências dos ligantes em transferir energia para o íon lantanídeo<sup>(46)</sup>. O espectro de emissão em acetonitrila do composto **21** não apresentou luminescência, possivelmente devido ao solvente estar suprimindo a luminescência, já que em estado sólido o mesmo apresentou luminescência. Solventes contendo OH, CH ou NH podem suprimir a luminescência dos íons, devido à alta energia vibracional dos mesmos<sup>(47; 42)</sup>.

O composto  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  apresentou luminescência no estado sólido (Figura 52c). O espectro do complexo **22**, apresentou bandas características das transições eletrônicas do íon Eu(III),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (592 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (613 nm) e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (651 nm). A transição eletrônica  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  em 613 nm é a banda mais intensa, chamada hipersensível, responsável pela emissão da cor vermelha do composto **22**<sup>(48; 49)</sup>. Para este complexo também não foi observado luminescência em solução de acetonitrila, possivelmente devido ao solvente estar suprimindo a luminescência, conforme já discutido para o composto **21**. Para o complexo  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  foi observado luminescência em estado sólido e em solução de acetonitrila (Figura 52d). O espectro de emissão em estado sólido não exibe nenhuma mudança significativa em relação ao espectro de emissão em solução. Os mesmos apresentaram as seguintes transições eletrônicas características do íon Tb(III),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  (489 nm),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (545 nm),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (582 nm) e

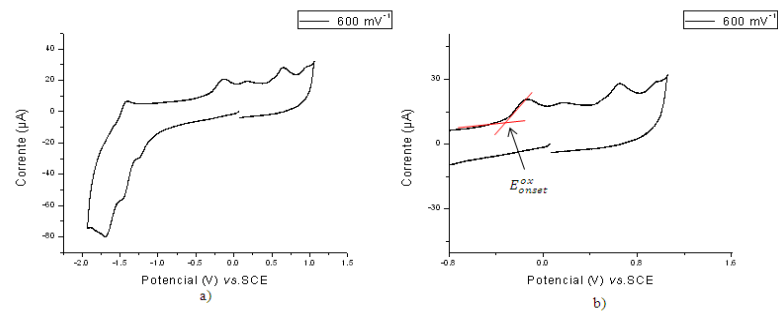
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (620 nm). A banda mais intensa em 545 nm é a responsável pela emissão da cor verde do composto **23**, referente à transição eletrônica  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ <sup>(45)</sup>. O complexo **23** apresentou boa luminescência tanto em estado sólido quanto em solução, indicando que os ligantes AMFPP e TDPHEN são eficientes para transferir energia intramolecular para o íon Tb(III).

### 3.7 - Propriedades eletroquímicas

As medidas de voltametria cíclica dos complexos Eu(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, Tb(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O), Eu(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> e Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> foram realizadas em temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio, em uma solução de acetonitrila contendo 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF<sub>6</sub>) como eletrólito de suporte. Os eletrodos utilizados foram: eletrodo de carbono, de platina como auxiliar e eletrodo Ag/AgCl como referência. Para correção do eletrodo de referência utilizou-se como padrão interno ferroceno ( $E_{1/2} = 0,4$  V)<sup>(50)</sup>.

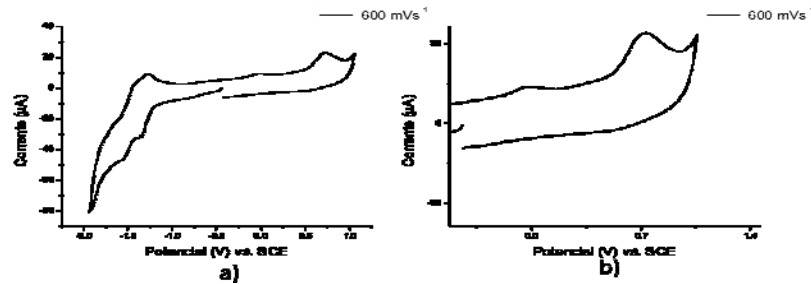
O orbital Homo (*orbital molecular ocupado de mais alta energia*) pode ser calculado, associando-o com o potencial de ionização (IP), utilizando a seguinte fórmula:  $IP = (E_{onset}^{ox} (SCE) + 4,4)$ . O orbital Lumo (*orbital molecular não ocupado de mais baixa energia*) pode ser calculado através da associação com a afinidade eletrônica (EA), utilizando a fórmula  $EA = (E_{onset}^{red} (SCE) + 4,4)$ <sup>(51)</sup>. Os potenciais  $E_{onset}^{ox}$  e  $E_{onset}^{red}$  são calculados no início dos picos de oxidação e redução, demonstrado na figura 54 para  $E_{onset}^{ox}$  no voltamograma cíclico, relativo SCE.

Para todos os compostos analisados através da voltametria cíclica foram empregados diferentes velocidades de varredura 300, 400, 500 e 600 mV.s<sup>-1</sup>. Estes compostos apresentaram as mesmas características em seus potenciais de oxidação e redução, para cada varredura de velocidade, sugerindo que os complexos são eletroquimicamente estáveis.



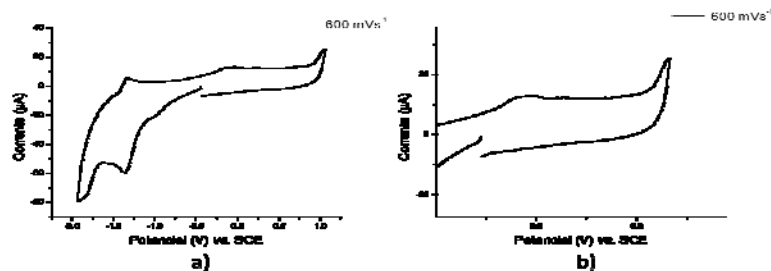
**Figura 54** - Voltamogramas do complexo a)  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  **20** b) voltamograma ampliado.

Para o complexo  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , apresentado na figura 54a, pode ser observada uma reação quase-reversível com um potencial de meia onda em  $E_{1/2} = -1,45$  V, mais duas reduções irreversíveis em  $-1,24$  e  $-1,69$  V e duas reações de oxidação em  $-0,15$  e  $0,64$  V. O potencial de ionização (IP) encontrado para ECS foi de  $4,07$  eV e afinidade eletrônica (EA) para o ECS foi de  $3,34$  eV.



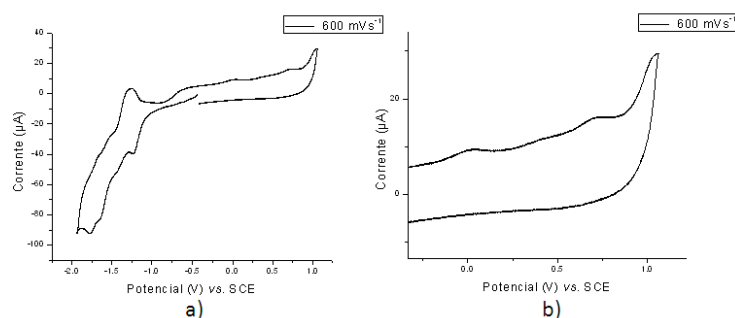
**Figura 55** - Voltamogramas do complexo a)  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$  **21** b) voltamograma ampliado.

O complexo  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})$  (Figura 55) apresentou uma reação quase-reversível com potencial de meia onda em  $E_{1/2} = -1,32$  V, uma redução irreversível em  $-1,57$  V e duas reações de oxidação em  $-0,04$  e  $0,72$  V. Foram obtidos os valores do IP =  $4,17$  eV e EA =  $3,17$  eV.



**Figura 56** - Voltamograma do complexo a)  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **22**, b) voltamograma ampliado, obtido em acetonitrila.

O complexo  $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **22** (Figura 56) apresentou uma reação quase-reversível com um potencial de meia onda de  $E_{1/2} = -1,32$ , um processo de oxidação irreversível em  $-0,11$  V e os seguintes valores para  $IP = 4,09$  eV e  $EA = 3,32$  eV.



**Figura 57** - Voltamogramas do complexo a)  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **23**, b) voltamograma ampliado, obtido em acetonitrila.

O complexo  $\text{Tb}(\text{TDPHEN})(\text{AMFPP})_3$  **23** (Figura 57) apresentou uma reação quase-reversível com um potencial de meia onda de  $E_{1/2} = -1,36$  V, dois processos de redução irreversível em  $-1,23$  e  $-1,77$  V e dois processos de oxidações também irreversíveis em  $0,0065$  e  $0,69$  V. Foram calculados os valores para  $IP = 4,23$  eV e  $EA = 3,34$  eV.

Na tabela 10, se encontram alguns dados relevantes obtidos através da voltametria cíclica para os complexos **20**, **21**, **22** e **23**, tais como: potencial anódico ( $E_{pa}$ ), potencial catódico ( $E_{pc}$ ), potencial de meia onda

( $E_{1/2}$ ) calculada pela equação  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ , valores de HOMO-LUMO e o gap ( $\Delta E$ ).

**Tabela 10:** Propriedades eletroquímicas dos complexos: Eu(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> **20**, Tb(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) **21**, Eu(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> **22** e Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> **23**, obtidos através da voltametria cíclica.

	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)	$E_{onset}^{ox}$ (V)	$E_{onset}^{red}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E$ (eV)
<b>20</b>	-1,41	-1,49	-1,45	-0,33	-1,06	-4,07	-3,34	0,73
	-0,15	-1,04	-	-	-	-	-	-
	0,64	-	-	-	-	-	-	-
<b>21</b>	-1,27	-1,38	-1,32	-0,23	-1,21	-4,17	-3,17	1,0
	-0,04	-1,57	-	-	-	-	-	-
	0,72	-	-	-	-	-	-	-
<b>22</b>	-1,31	-1,38	-1,51	-0,31	-1,08	-4,09	-3,32	0,77
	-0,11	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>23</b>	-1,29	-1,43	-1,36	-0,17	-1,06	-4,23	-3,34	0,89
	0,0065	-1,23	-	-	-	-	-	-
	0,69	-1,77	-	-	-	-	-	-

Através da relação potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica (EA), já discutido anteriormente, foram calculados os níveis de energia de HOMO e LUMO. Os valores encontrados para os complexos: Eu(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, Tb(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O), Eu(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> e Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> foram de -4,07, -4,17, -4,09 e -4,23 eV para o HOMO e -3,34, -3,17, -3,32 e -3,34 eV para o LUMO. Através dos valores de HOMO e LUMO foi possível calcular o gap de energia entre estes orbitais, destacando o complexo Tb(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) que possui o maior valor 1,0 eV e o complexo Eu(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> que possui o menor valor 0,73 eV.

#### 4 - Conclusões

Os ligantes TDPHEN, AMPP, AMFPP, MFPFP e MPFP foram sintetizados e devidamente caracterizados por IV, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  e por ponto de fusão. Foram utilizados íons lantanídeos de Eu(III) e Tb(III) para formar quatro novos complexos **20**, **21**, **22** e **23** com os ligantes citados acima. Não foi possível obter complexo com os íons lantanídeos, utilizando os ligantes MPFP e PFPFP. Todos os complexos foram caracterizados por IV, análise elementar (CHNS) e por ponto de fusão. E para os complexos **22** e **23**, bem como o intermediário **7** e o ligante AMFPP, foram caracterizados por difração de raio-X.

Por meio de análise de TGA foi comprovado que os complexos **20**, **21**, **22** e **23** são termicamente estáveis. A voltametria cíclica possibilitou observar que os complexos também são eletroquimicamente estáveis. Além disso, foram feitas análises das emissões para os complexos **20**, **21**, **22** e **23**. O complexo **20** não apresentou luminescência, já os complexos **21** e **23** apresentaram luminescência com picos de emissão em 546 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ), responsável pela emissão da cor verde, característico do íon Tb(III). O complexo **22** apresentou luminescência, comprovado pelo espectro de emissão. O mesmo apresentou picos de emissões em 613 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ), responsável pela emissão da cor vermelha, característico do íon Eu(III). Com isto, pode-se concluir que os ligantes TDPHEN, AMPP e AMFPP são eficientes em transferir energia para os íons lantanídeos.

## 5 - Parte experimental

### 5.1 - Instrumentação

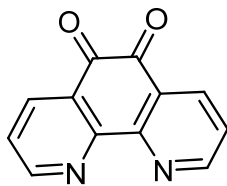
Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400 MHz ( $^1\text{H}$ ) e 100,8 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), usando TMS como padrão interno. Todos os deslocamentos químicos são dados por parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. Os solventes utilizados para obtenção dos espectros de RMN foram: clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), Dimetilsulfoxido deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ).

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em aparelho Perkin-Elmer, modelo 238, em pastilhas de KBr ou filmes.

A análise elementar de carbono, hidrogênio e enxofre (CHNS) dos compostos foi realizada usando um instrumento Carlo Erba modelo E-1110.

Os pontos de fusão foram determinados utilizando um microscópio de luz polarizada Olympus BX50, equipado com uma placa de aquecimento Mattler Toledo FP 90.

Espectros de absorção e fluorescência foram obtidos em HP UV-Vis modelo 8453 e em Hitachi-F-4500, respectivamente a 25  $^{\circ}\text{C}$ .

**1,10-fenantrolina-5,6-diona 2**

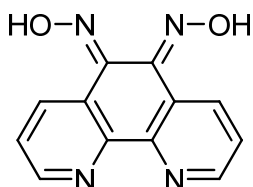
O composto 1,10-fenantrolina-5,6-diona foi sintetizado de acordo com a literatura<sup>(28)</sup>.

**Rendimento:** 94%.

**pf:** 255-257 °C. Literatura 257-258 °C<sup>(28)</sup>

**IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ :** 3419,0, 3060,81, 1685,66, 1578,56.

**RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm:** 9,10 (dd, J = 1,95 e 4,88 Hz, 2H), 8,59 (dd, J = 1,95 e 8,01, 1H), 7,58 (dd, J = 4,88 e 8,0, 2H).

**1,10-fenantrolina-5,6-dioxima 3**

O composto 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima foi sintetizado de acordo com a literatura<sup>(30)</sup>.

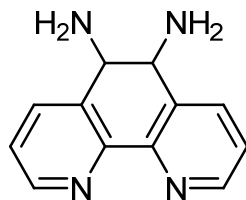
**Rendimento:** 71%.

**Pf :** 234-235 °C (com decomposição). Literatura 230 °C (com decomposição)<sup>(30)</sup>.

**IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ :** 3430, 3027, 1620, 2569, 1155.

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 12,92 (sl), 12,68 (sl), 8,81 (mt), 8,23 (mt), 7,53 (mt).

#### 5,6-diamina-1,10-fenantrolina 4



O composto 5,6-diamina-1,10-fenantrolina foi sintetizado de acordo a literatura <sup>(52)</sup>.

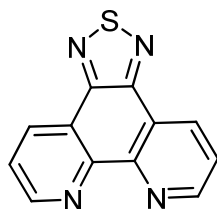
Rendimento 76%.

pf = 290. Literatura: pf > 350  $^{\circ}\text{C}$  <sup>(52)</sup>.

IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 3442,05, 3372,29, 3265,25, 3206,41, 1655,77 .

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 8,77 (d, J = 4,1 Hz, 2H), 8,48 (d, J = 8,4, 2H), 7,61 (dd, J = 4,1 e 8,4 Hz, 2H), 5,23 (sL, 4H)

#### [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina TEDPHEN



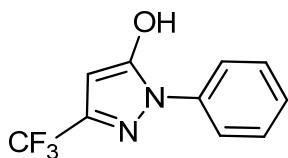
O composto [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina foi sintetizado de acordo com a literatura<sup>(30)</sup>.

Rendimento 65%.

Pf: 225-228 °C. Literatura 230,8-231,9 °C<sup>(30)</sup>.

**IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ :** 3441, 3080, 3043, 3007, 1654, 1598, 1544. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 9,21 (dd, J = 8 e 4 Hz), 9,1, 7,76 (d), 1,67 (s).

#### 1-fenil-3-trifluorometil-5-pirazolona 7

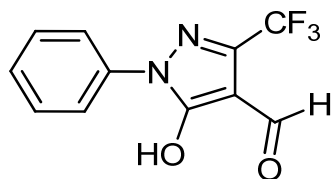


Para um balão de três bocas de 125 mL equipado com condensador, foram transferidos 4,4,4-trifluoroacetoacetato de etila (5,0 g, 27,2 mmol), em ácido acético (50 mL) e foi adicionado fenilhidrazina (2,9 g, 27,2 mmol), lentamente com um funil de adição, deixado em refluxo por 3 h. Ao término da reação, o solvente foi removido através do rota- evaporador, formando um sólido amarelo. Em seguida, realizou-se uma extração com AcOEt (3 x 50 mL). A fase orgânica foi lavada com 50 mL de uma solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> e secada com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Removeu-se o solvente através do rota- evaporador, sendo o sólido recristalizado em AcOEt / n-hexano (2:1), formando um sólido branco (4,68 g). Rendimento 76%

Pf: 191–192 °C. Literatura: 195–196 °C<sup>(31)</sup>

**RMN de <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz, p.p.m.)** 12,42 (1H, s), 7,70 (2H, d, J = 8 Hz), 7,49 (2H, t, J = 8 Hz), 7,36 (1H, t, J = 8 Hz), 5,92 (1H, s).

**RMN de <sup>13</sup>C (DMSO, 400 MHz, p.p.m.)** 153,140, 137, 129, 127, 122, 119, 85.

**4-formil-1-fenil-3-(trifluorometil)-5-pirazolona MFPPF**

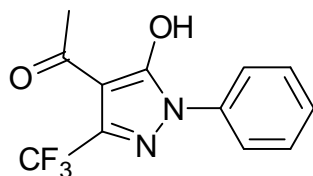
Para um balão de três bocas equipado com um condensador, foram transferidos (3 g 13,2 mmol) do composto **7** e NaOH (6,26 g 156,5 mmol) dissolvido em H<sub>2</sub>O (7 mL). Em seguida, a reação foi aquecida até 70 °C e resfriada à temperatura ambiente. Adicionou-se lentamente CHCl<sub>3</sub> (6 mL), com um funil de adição. Novamente aqueceu-se a 70 °C, por 1h. O pH da reação foi ajustado para 7 com HCl 10%. A mesma foi extraída com CHCl<sub>3</sub> (3 x 40 mL) e a fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Removeu-se o solvente no rota-evaporador, recristalizado em etanol, obtendo um sólido amarelo (1,41 g). Rendimento 42%.

Pf: 86-90 °C. Literatura 87 °C<sup>(34)</sup>.

**IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$ cm<sup>-1</sup>**: 3453, 1619, 1590, 1530.

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm**: 17,46 (s); 7,92 (s, 1H); 7,87 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,51 (t, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,40 (t, *J* = 8,0 Hz, 1H).

**RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm**: 195, 159, 137, 135, 128, 127, 120, 118, 100.

**4-acil-5-hidroxi-1-fenil-3-trifluorometilpirazolona AMFPP**

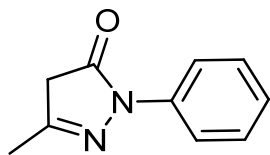
Para um balão de três bocas de 50 mL equipado com condensador, foram transferidos 1-fenil-3-trifluorometil-5-pirazolona **7** ( 1,5 g, 6,57mmol) sobre 1,4-dioxano (seco) (25 mL) e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( 0,67 g, 13,1 mmol). Esta reação foi aquecida até  $90^\circ\text{C}$ , com agitação por 15 minutos e resfriada à temperatura ambiente. Após, adicionou-se lentamente cloreto de acetila (0,56 g, 7.2 mmol), com um funil de adição, permanecendo em refluxo por 24 h. Em seguida, a reação foi vertida em 40 mL de uma solução  $\text{HCl}$  ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ) e gelo, agitada por 30 minutos. O precipitado formado foi filtrado e purificado através de uma coluna cromatográfica em sílica-gel (eluentes: hexano/ ACOEt 3%), obtendo um sólido amarelado (0,62 g), recuperando 0,752g do composto (**7**). Rendimento: 35%.

**Pf** :  $86-90^\circ\text{C}$ . Literatura:  $87^\circ\text{C}$  <sup>(34)</sup>

**IV (KBr pastilha)  $\text{cm}^{-1}$** : 3434, 1632,1554.

**NMR de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm**: 7,82 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H); 7,50 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H); 7,38 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ ,  $J = 4 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H); 2,57 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**NMR de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm**: 196, 160, 138, 136, 129, 128, 121, 119, 101, 27.

**1-fenil-3-metil-5-pirazolona 2**

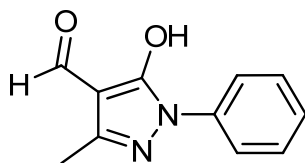
Para um balão de três bocas equipado com condensador, foram transferidos acetoacetato de etila (2 g, 15,3 mmol), em ac. Acético (25 mL) e foi adicionado fenilhidrazina (1,52 mL, 15,3 mmol), lentamente com um funil de adição, permanecendo em refluxo por 3 h. Após o solvente ser retirado no rota-evaporador, observou-se um óleo escuro, que foi vertido em 50 mL de uma solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  e extraído em AcOEt (3 x 50 mL). O sólido foi recristalizado em hexano / AcOEt 3:1, obtendo um sólido marrom (1,97 g). Rendimento: 74%.

Pf: 124-125 °C. Literatura: 127 °C<sup>(35)</sup>.

**IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ :** 3069, 2977, 2902, 2796, 1758, 1621, 1559

**RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm:** 7,86 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H); 7,39 (t,  $J = 8,0$  Hz, 2H); 7,18 (t,  $J = 8,0$  Hz); 3,43 (s, 2H); 2,19 (s, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm:** 170, 156, 138, 129, 125, 119, 43, 17.

**1-fenil-3-metil-4-formil-2-pirazolin-5-ona MPFP**

Para um balão de três bocas equipado com um condensador, foram transferidos (5 g 28,7 mmol) do composto **2** e NaOH (9 g 225 mmol) dissolvido em  $\text{H}_2\text{O}$  (9 mL). A reação foi aquecida até 70 °C e resfriada à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se lentamente  $\text{CHCl}_3$  (9 mL), com um funil de adição. Novamente aqueceu-se a 70 °C, por 1h. O pH da reação foi ajustado para 7 com HCl 10%. Após, extraiu-se com

CHCl<sub>3</sub> (3 x 40 mL) e secou-se a fase orgânica com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O solvente foi removido no rota-evaporador e recristalizado em etanol, obtendo um sólido amarelo (2,95 g). Rendimento 51%.

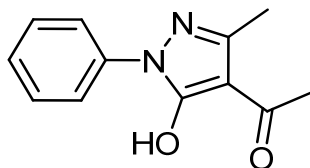
pf: 181-183 °C. Literatura 176 °C<sup>(36)</sup>

IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 3441, 1622, 1592, 1550.

RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 17,83 (s); 7,83 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,52 (s, 1H); 7,49 (t, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,32 (t, *J* = 8,0 Hz, 1H); 2,32 (s, 3H).

RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 187, 161, 152, 138, 129, 126, 121, 109, 13.

### 1-fenil-3-metil-4-acetilpirazolona-5 AMPP



Para um balão de três bocas equipado com um condensador, foram transferidos 1,0 g (5,7mmol) do composto **2** sob 1,4-dioxano (12 mL) e Ca(OH)<sub>2</sub> (0,88 g, 11,8 mmol). A reação foi aquecida até 90 °C, por 15 minutos, com agitação e resfriada à temperatura ambiente. Em seguida, com um funil de adição, foi adicionado lentamente cloreto de acetila (0,27 g, 6,3 mmol), deixado em refluxo por 1h. A reação foi novamente resfriada à temperatura ambiente. Após, foi vertida em HCl (18 mL 3 molL<sup>-1</sup>) e gelo e agitada por 30 minutos. O precipitado foi filtrado e lavado com H<sub>2</sub>O (100 mL) e o composto purificado através da coluna cromatográfica sílica-gel (hexano/Acetato de etila 97:3), obtendo-se um sólido amarelo (0,99 g). Rendimento: 80%.

Pf: 65-66 °C. Literatura: 66-67 °C<sup>(37)</sup>.

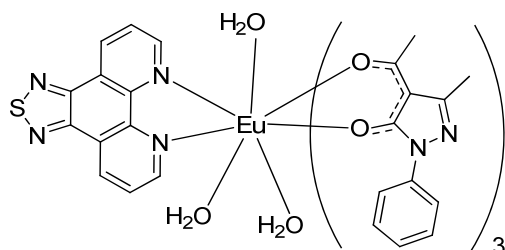
IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 3431, 3072, 2924, 1634, 1593, 1500.

RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,82 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,45 (t, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,28 (t, *J* = 8,0 Hz, 1H); 2,48 (s, 3H).

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 194, 160, 147, 137, 129, 126, 120, 104, 26, 15.

### Sínteses dos complexos

#### Complexo $\text{Eu}(\text{TDPHEN})(\text{AMPP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 20

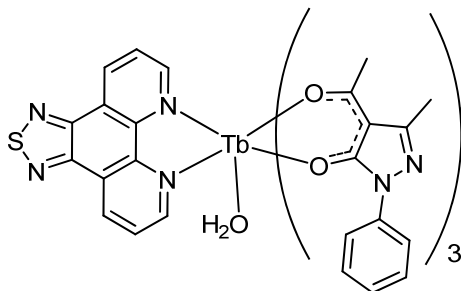


Para um balão de 50 mL equipado com condensador, foram transferidos 0,272 g (1,25 mmol) do ligante AMPP em EtOH (20 mL), sendo agitado até solubilizar. Após, adicionou-se NaOH 0,050 g (1,25 mmol) e deixou-se sob agitação por 20 minutos. Em seguida, foi adicionado o ligante TDPHEN 0,10 g (0,42 mmol) e após ser solubilizado, adicionou-se lentamente  $\text{Cl}_3\text{Eu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,152 g (0,42 mmol). A reação ficou em refluxo por 5 h, sendo deixada resfriar em temperatura ambiente, formou um precipitado bege, que foi filtrado e lavado em abundância com  $\text{H}_2\text{O}$  e EtOH, Obtendo-se um precipitado bege (0,389 g). Rendimento 86%.

Pf: 226-227  $^\circ\text{C}$

IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 3434, 1634, 1617.

Analise elementar (CHNS): Experimental; C: 52,28, N: 12,55, H: 3,55, S: 2,06. Teórica; C: 52,64, N: 12,62, H: 3,83, S: 2,97.

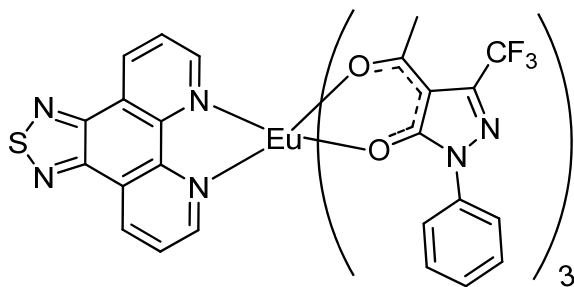
**Complexo Tb(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) 21**

O complexo Tb(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) 21 foi preparado de acordo com procedimento descrito para o composto 20, substituindo o EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O por TbCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, obtendo um sólido bege. Rendimento de 95%.

**Pf:** 226-230 °C

**IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ :** 3434, 1634, 1617.

**Analise elementar (CHNS):** ): Experimental; C: 54,66, N: 13,21, H: 3,55, S: 2,21. Teórica; C: 54,34, N: 13,20, H: 3,90, S: 3,02.

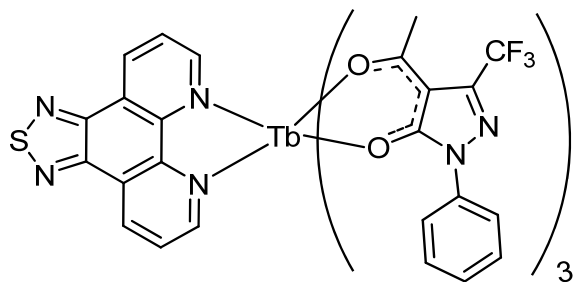
**Complexo Eu(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> 22**

O complexo Eu(TDPHEN)(AMPP)<sub>3</sub> 22 foi preparado de acordo com procedimento descrito para o composto 20, substituindo o ligante AMPP por AMFPP, obtendo um sólido bege. Rendimento de 71%.

Pf: 207-210 °C

IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$ : 3440, 1625.

**Análise elementar (CHNS):** Experimental; C: 46,55, N: 11,09, H: 2,58, S: 1,13. Teórica; C: 48,13, N: 11,69, H: 2,52, S: 2,68.

**Complexo Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> 23**

O complexo Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub> 23 foi preparado de acordo com procedimento descrito para o composto 20, substituindo o ligante AMPP por AMFPP, obtendo um sólido cinza. Rendimento de 78%.

**Pf:** 226-230 °C

**IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ :** 3439, 1626.

**Análise elementar (CHNS):** Experimental; C: 48,40, N: 11,75, H: 2,73, S: 1,34. Teórica; C: 47,85, N: 11,63, H: 2,51, S: 2,66

## 6- Referências bibliográficas

1. CEES, R. *Luminescence*. s.l. : WILEY-VCH, **2008**. pp. 1-56.
2. KITAI, A. *Luminescent Materials and Applications*. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, **2008**. pp. 223-266.
3. THOMPSON, B . *Organic Light-Emitting Materials and Devices*. s.l. : Taylor & Francis, **2007**.
4. FURUTA, P.; DENG, L.; GARON, S.; THOMPSON, M,E.; FRECHET, M, J. Platinum-Functionalized Random Copolymers for Use in Solution-Processible, Efficient, Near-White Organic Light-Emitting Diodes. *American Chemical Society* **2004**, Vol. 126, p. 15389.
5. BERBERAN-SANTOS, M. N. *Fluorescence of Supramolecules, Polymers, and Nanosystems*. s.l. : Springer, **2007**. pp. 4-19. Vol. 4.
6. VALEUR, B. *Molecular Fluorescence*. s.l. : Wiley-VCH, **2001**. pp. 1-70.
7. CONNELLY, N, G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R, M.; HUTTON, A, T. *Nomenclature of Inorganic Chemistry I U P A C Recommendation 2 0 0 5*. s.l. : RSCPublishing, **2005**.
8. MARTINS, T, S.; ISOLANI, P, C. Terras Raras: Aplcações Iindustriais e Biológicas. *Química Nova*. **2005**, Vol. 28, pp. 111-117.
9. SHRIVERD, F.; ATKINS, P, W. *Química Inorgânica*. [trad.] Roberto de Barros Faria. s.l. : Bookman, **2006**. p. Capítulo 22. Vol. 4.
10. LEE, J, D. *Química Inorgânica não tão Concisa*. São Paulo : Blucher, **1999**.
11. JONES, C, J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. s.l. : Bookman, **2003**.
12. BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chemical Reviews*. **2009**, Vol. 109, pp. 4283–4374.
13. XU, H.; YIN, K.; HUANG, W. Comparison of the Electrochemical and Luminescence Properties of Two Carbazole-Based Phosphine Oxide EuIII Complexes: Effect of Different Bipolar Ligand Structures. *ChePhysChem*. **2008**, Vol. 9, pp. 1752 – 1760.

14. BIJU, S.; AMBILI RAJ, D, B.; REDDY, M, L.; KARIUKI, B, M. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Novel Eu<sup>3+</sup>-Heterocyclic  $\beta$ -Diketonate Complexes with Bidentate Nitrogen Donors. *Inorganic Chemistry*. **2006**, Vol. 45, pp. 10651-10660.
15. ZHANG, D.; SHI, M.; LIU, Z.; LI, F.; Huang, C. Luminescence Modulation of a Terbium Complex with Anions and Its Application as a Reagent. *J. Inorganic. Chemistry*. **2006**, pp. 2277-2284.
16. LIMA, P, L.; MALTA, O, L.; ALVES, J, S. Estudo Espectroscópico de Complexos de Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> Com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos. *Química. Nova*. **2005**, Vol. 28, pp. 805-808.
17. PETOUD, S.; MULLER, G.; MOORE, G, E.; XU, J.; Sokolnicki, J. Brilliant Sm, Eu, Tb, and Dy Chiral Lanthanide Complexes with Strong Circularly Polarized Luminescence. *Journal of the American Chemical Society*. **2007**, Vol. 129, pp. 77-83.
18. BAKER, M, H.; DORWEILER, J.; LEY, A, N.; PIKE, R.; BERRY, S, M. Structure and emission spectra of dinuclear lanthanide(III)  $\beta$ -diketonate complexes with a bridging 2,20-bipyrimidine ligand. *Polyhedron*. **2009**, Vol. 28, pp. 188-194.
19. Gallardo, H.; Conte, G.; Tuzimoto, P.; Bortoluzzi, P.; Peralta, R, A.; Neves, A. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris- $\beta$ -diketonate Eu(III) complex with thiadiazolophenanthroline derivative ligand. *Inorganic Chemistry Communications*. **2008**, Vol. 11, pp. 1292-1296.
20. Velikorodov, A, V.; Kovalev, V, B.; Krivosheev, O, O. Synthesis of 3,5-Disubstituted Pyrazole Derivatives with a Carbamate Function. *Russian Journal of Organic Chemistry*. **2009**, Vol. 45, p. 1217-1218.
21. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. *Organic Chemistry*. s.l. : Oxford University Press Inc., **2001**. pp. 1186-1218.
22. SINGH, S, P.; KAPOOR, J, K.; KUMAR, D.; THREADGILL, M, D. Reaction of hydrazinoquinolines with trifluoromethyl- $\beta$ -diketones: structural and mechanistic studies. *Journal of Fluorine Chemistry*. **1997**, Vol. 83, pp. 73-79.
23. BELMAR, J.; ALDERETE, J.; ZUÑIGA, C.; JIMÉNEZ, C.; JIMÉNEZ, V. Synthesis of 1-n-Alkyl-3-Methyl- and 1-n-Alkyl-3-Phenyl-5-Pyrazolones and Formyl Derivatives. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*. **2001**, Vol. 46, pp. 0366-1644.

24. SHI, M.; LI, F.; YI, T.; ZHANG, D.; HU, H.; HUANG, C. Tuning the Triplet Energy Levels of Pyrazolone Ligands to Match the  $^5D_0$  Level of Europium(III). *Inorganic Chemistry*. **2005**, Vol. 44, pp. 8929-8936.
25. ERKKILA, K, E.; ODOM, D, T.; BARTON, J, K. Recognition and Reaction of Metallointercalators with DNA. *Chemical Review*. **1999**, Vol. 99, pp. 2777-2795.
26. CHE, G. LI, W.; CHU, B. Hydrothermal Syntheses of Some. *Synthetic Communications*. **2006**, Vol. 36, pp. 2519–2524.
27. CALUCCI, L.; PAMPALONI, G.; PINZINO, C.; Prescimone, A. Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: Controlled growth of coordination polynuclear derivatives. *Inorganica Chimica Acta*. **2006**, Vol. 359, pp. 3911–3920.
28. GUANGBO, C et al. Hydrothermal syntheses of some derivatives of tetraazatriphenylene. *Synthetic Communications*. **2006**, Vol. 36, pp. 2519-2524.
29. MATTAY, J.; KLEINWEISCHEDE, A. Synthesis of Amino- and Bis(bromomethyl)-Substitued Bi- and Tetradentate N-Heteroaromatic Ligands: Building Blocks for Pyrazino-Functionalized Fullerene Dyads. *European Journal of Organic Chemistry*. **2006**, pp. 947–957.
30. CONTE, G.; BORTOLUZZI, A.; GALLARDO, H. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-f]phenanthroline as a Building Block for Organic Baterials. *Synthesis*. **2006**, Vol. 23, pp. 3945-3947.
31. KIMATA, A.; NAKAGAWA, H.; OHYAMA, R.; FUKUUCHI, T.; OHTA, S. New series of antiprion compounds: pyrazolone derivatives have the potent activity of inhibiting protease-resistant prion protein accumulation. *Journal of Medicinal Chemistry*. **2007**, Vol. 50, pp. 5053-5056.
32. GALLARDO, H.; GIROTTO, G.; BORTOLUZZI, A, J.; TERRA, G, G. 2-Phenyl-5-(trifluoromethyl)pyrazol-3(2H)-one. *Acta Cryst*. **2009**, Vol. E65, pp. o2040–o2041.
33. HANS, W. The Reimer-Tiemann reaction. *Chemical Reviews*. **1960**, Vol. 60, pp. 169-184.
34. BIERINGER, B.; HOLZER, W. 4-Acyl-5-hydroxy-1-phenyl-3-trifluoromethylpyrazoles: synthesis and NMR spectral investigations. *Heterocycles*. **2006**, Vol. 68, pp. 1825-1836.

35. MASOUD, M, S.; ABD EL ZAHER MOSTAFA, M.; AHMED, R, H.; ABD EL MONEIM, N, H. Structures and Chemical Equilibria of Some N-Heterocycles Containing Amide Linkages. *Molecules*. 2003, Vol. 8, pp. 430-438.
36. THAKER, K.; SHAH, B. Synthesis, Spectroscopic and Thermal Investigations of O-Phd and P-Phd Bridged Binuclear Manganese (III) Schiff Base Complexes Derived from Pyrazolone Base Ligands. *Taylor & Francis*. 2008, Vol. 38, pp. 272-279.
37. OKAFOR, E. C. The metal complexes of heterocyclic ( $\beta$ -diketones and their derivatives—II : Lanthanide chelates of 1-phenyl-3-methyl-4-acetylpyrazolone-5, (HPMAP). *Polyhedron*. 1983, Vol. 2.
38. ZHANG, Y., et al. Synthesis and characterization of Highly Fluorescent Europium Functionalized  $\beta$ -diketonate Complexes. *Journal of luminescence*. 2007, Vol. 124, pp. 51-57.
39. GSCHNEIDNER, K. A.; BUNZLI, J. G.; PECHARSKY, V, K. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. s.l. : Elsevier B.V, 2005. Vol. 35.
40. PETTINARI, C.; MARCHETTI, F. CINGOLANI, A.; DROZDOV, A.; TIMOKHIN, I.; TROYANOV, S.; TSARYUK, V.; ZOLIN, V. Syntheses, structural and spectroscopic investigation (IR, NMR and luminescence) of new terbium and europium acylpyrazolonates. *Inorganica Chimica Acta*. 2004, Vol. 357, pp. 4181–4190.
41. XIN, H.; SHI, M.; GAO, X, C.; HUANG, Y, Y.; GONG, Z, L.; NIE, D, B.; CAO, H.; BIAN, Z, Q.; YOU LI, F.; HUANG, H. The Effect of Different Neutral Ligands on Photoluminescence and Electroluminescence Properties of Ternary Terbium Complexes. *Journal of Physical Chemistry*. 2004, Vol. 108, pp. 10796-10800.
42. BRUNET, E.; JUANES, O.; Rodriguez-Ubis, J, C. Supramolecularly Organized Lanthanide Complexes for Efficient Metal Excitation and Luminescence as Sensors in Organic and Biological Applications. *Current Chemical Biology*. 2007, Vol. 1, pp. 11-39.
43. LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKKALA, V.; Matachescuc, C.; Rodriguez-Ubis, J, C.; Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*. 1997, Vol. 75, pp. 149-169.
44. FERNANDES, M.; NOBRE, S.; GON, M, C.; ALVES, CHARAS, A.; MORGADO, J. Dual role of a di-urethanesil hybrid doped with europium b-

diketonate complexes containing either water ligands or a bulky chelating ligand. *Journal of Materials Chemistry*. **2009**, Vol. 19, pp. 733–742.

45. ZHENG, Y.; LIN, J.; LIANG, Y.; LIN, Q.; YU, Y.; MENG, Q.; ZHOU, Y.; WANG, S.; WANG, H.; ZHANG, H. A comparative study on the electroluminescence properties of some terbium b-diketonate complexes. *Journal of Material Chemistry*. **2001**, Vol. 11, pp. 2615–2619.

46. PELLEGGATTI, L.; ZHANG, J.; DRAHOS, B.; VILLETTE, S.; GUILLAUMET, F. S.; PETOUD, S. Pyridine-based lanthanide complexes: towards bimodal agents operating as near infrared luminescent and MRI reporters. *Chemical Communications*. **2008**, pp. 6591–6593.

47. BEEBY, A.; CLARKSON, I. M.; DICKINS, R. S.; FAULKNER, S.; PARKER, D.; ROYLE, L.; SOUSA, A. S.; WILLIAMS, G.; WOODS, M. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. *Journal of Chemical Society*. **1999**, Vol. 2, pp. 493–503.

48. CHEN, X.; YANG, X.; HOLLIDAY, B. J. Photoluminescent Europium-Containing Inner Sphere Conducting Metallopolymer. *Journal of American Chemical Society*. **2008**, Vol. 130, pp. 1546-1547.

49. CUI, J.; WANG, Y.; HAO, J.; CARUSO, F. Mesoporous Silica-Templated Assembly of Luminescent Polyester Particles. *Chemistry of Materials*. **2009**, Vol. 21, pp. 4310–4315.

50. GAGNÉ, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorganic Chemistry*. **1980**, Vol. 19, pp. 2854-2855.

51. BOURGEOUX, B.; PEREZ GUARIN, S. A.; SKENE, W. G. Photophysical, crystallographic, and electrochemical characterization of novel conjugated thiopheno azomethines. *Journal of Materials Chemistry*. **2007**, Vol. 17, pp. 972–979.

52. MACDONNELL, BODIGE, S.; FREDERICK, M. Synthesis of Free and Ruthenium Coordinated 5,6-Diamino- 1,10-phenanthroline. *Tetrahedron Letters*. **1997**, Vol. 38, pp. 8159-8160.

## 7 – Anexos

## Anexo 1

**Tabela 11.** Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligações ( $^{\circ}$ ) para o 2-fenil-5-(trifluorometil)pirazol-3(2H)-ona

Ligações	Distancia(Å)	Ligações	Ângulos( $^{\circ}$ )	Ligações	Ângulos( $^{\circ}$ )
N(1)-C(5)	1.367(3)	F(3)-C(12)-F(1')	39.8(19)	C(8)-C(7)-H(7)	120.6
N(1)-N(2)	1.369(3)	F(2)-C(12)-F(1)	46(3)	C(6)-C(7)-H(7)	120.6
N(1)-C(6)	1.425(3)	F(3)-C(12)-F(1)	106.1(5)	C(9)-C(8)-C(7)	121.0(3)
N(2)-C(3)	1.325(3)	F(1)-C(12)-F(1)	70(2)	C(9)-C(8)-H(8)	119.5
C(3)-C(4)	1.392(3)	F(2)-C(12)-F(2)	59(3)	C(7)-C(8)-H(8)	119.5
C(3)-C(12)	1.479(4)	F(3)-C(12)-F(2)	108.2(6)	C(10)-C(9)-C(8)	119.6(3)
C(4)-C(5)	1.363(4)	F(1)-C(12)-F(2)	132.3(9)	C(10)-C(9)-H(9)	120.2
C(4)-H(4)	0.9300	F(1)-C(12)-F(2)	104.4(5)	C(8)-C(9)-H(9)	120.2
C(5)-O(1)	1.322(3)	F(2)-C(12)-F(3')	104.7(18)	C(9)-C(10)-C(11)	120.4(3)
C(6)-C(11)	1.378(4)	F(3)-C(12)-F(3')	61.1(12)	C(9)-C(10)-H(10)	119.8
C(6)-C(7)	1.385(3)	F(1)-C(12)-F(3')	98.3(13)	C(11)-C(10)-H(10)	119.8
C(7)-C(8)	1.382(4)	F(1)-C(12)-F(3')	134.9(8)	C(6)-C(11)-C(10)	119.7(3)
C(7)-H(7)	0.9300	F(2)-C(12)-F(3')	51.3(13)	C(6)-C(11)-H(11)	120.1
C(8)-C(9)	1.377(5)	F(2)-C(12)-C(3)	117.4(9)	C(10)-C(11)-H(11)	120.1
C(8)-H(8)	0.9300	F(3)-C(12)-C(3)	113.6(4)	F(2)-C(12)-F(3)	128.4(8)
C(9)-C(10)	1.371(4)	F(1)-C(12)-C(3)	114.5(8)	F(2)-C(12)-F(1')	108.1(13)
C(9)-H(9)	0.9300	F(1)-C(12)-C(3)	112.8(4)	F(2)-C(12)-C(3)	111.2(4)
C(10)-C(11)	1.382(4)	C(5)-N(1)-N(2)	110.2(2)	F(2)-F(1)-C(12)	62.2(13)
C(10)-H(10)	0.9300	C(5)-N(1)-C(6)	129.2(2)	F(2)-F(1)-F(1')	108.5(14)
C(11)-H(11)	0.9300	N(2)-N(1)-C(6)	120.60(19)	C(12)-F(1)-F(1')	54.8(9)
C(12)-F(2)	1.218(13)	C(3)-N(2)-N(1)	104.88(19)	F(3)-F(1)-C(12)	68.5(10)
C(12)-F(3)	1.266(7)	N(2)-C(3)-C(4)	112.4(2)	F(3)-F(1)-F(1)	119.4(17)
C(12)-F(1')	1.293(13)	N(2)-C(3)-C(12)	119.5(2)	C(12)-F(1)-F(1)	55.6(12)
C(12)-F(1)	1.305(5)	C(4)-C(3)-C(12)	128.1(3)	F(3)-F(2)-F(2')	113.9(16)
C(12)-F(2)	1.308(6)	C(5)-C(4)-C(3)	104.7(2)	F(3)-F(2)-C(12)	64.4(8)
C(12)-F(3')	1.308(12)	C(5)-C(4)-H(4)	127.7	F(2)-F(2)-C(12)	56.8(14)
O(1)-H(1)	0.89(4)	C(3)-C(4)-H(4)	127.7	F(1)-F(2)-C(12)	71.4(18)
		O(1)-C(5)-C(4)	133.8(2)	F(1)-F(2)-F(2)	132.8(15)
		O(1)-C(5)-N(1)	118.3(2)	C(12)-F(2)-F(2)	63.9(15)
		C(4)-C(5)-N(1)	107.9(2)	F(1)-F(3)-C(12)	71.7(18)
		C(11)-C(6)-C(7)	120.5(3)	F(1)-F(3)-F(3')	127.7(19)
		C(11)-C(6)-N(1)	120.3(2)	C(12)-F(3)-F(3')	61.0(8)
		C(7)-C(6)-N(1)	119.3(2)	F(2)-F(3)-F(3)	117.0(12)
		C(8)-C(7)-C(6)	118.8(3)	F(2)-F(3)-C(12)	64.3(11)
		F(3)-C(12)-C(3)	111.7(6)	F(3)-F(3)-C(12)	57.8(8)
				C(5)-O(1)-H(1)	113(3)

## Anexo 2

**Tabela 4.** Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligações ( $^{\circ}$ ) para o ligante AMFPP

Ligações	Distancia Å	Ligações	Ângulos( $^{\circ}$ )	Ligações	Ângulos( $^{\circ}$ )
N(1)-C(5)	1.352(4)	C(5)-N(1)-N(2)	109.9(2)	F(1'')-F(2'')-(12)	59.0(18)
N(1)-N(2)	1.378(3)	C(5)-N(1)-C(6)	130.8(3)	F(2'')-F(2'')-(12)	57.6(17)
N(1)-C(6)	1.432(4)	N(2)-N(1)-C(6)	119.3(2)	F(3)-F(2'')-(12)	68(2)
N(2)-C(3)	1.312(4)	C(3)-N(2)-N(1)	105.6(2)	F(3)-F(2'')-F(2)	130(3)
C(3)-C(4)	1.412(4)	N(2)-C(3)-C(4)	112.9(3)	C(12)-F(2'')-F(2)	64.3(18)
C(3)-C(12)	1.489(5)	N(2)-C(3)-C(12)	116.9(3)	F(2'')-F(3)-C(12)	61.8(18)
C(4)-C(5)	1.391(4)	C(4)-C(3)-C(12)	130.2(3)	F(2'')-F(3)-F(3'')	114(3)
C(4)-C(13)	1.439(4)	C(5)-C(4)-C(3)	102.8(3)	C(12)-F(3)-F(3'')	55.8(17)
C(5)-O(5)	1.311(3)	C(5)-C(4)-C(13)	119.2(3)	F(1)-F(3'')-C(12)	68(2)
C(6)-C(7)	1.375(4)	C(3)-C(4)-C(13)	138.1(3)	F(1)-F(3'')-F(3)	121(3)
C(6)-C(11)	1.376(4)	O(5)-C(5)-N(1)	123.5(3)	C(12)-F(3'')-F(3)	63.9(19)
C(7)-C(8)	1.379(4)	O(5)-C(5)-C(4)	127.6(3)	O(13)-C(13)-C(4)	118.0(3)
C(8)-C(9)	1.365(5)	N(1)-C(5)-C(4)	108.9(3)	O(13)-C(13)-C(14)	118.8(3)
C(9)-C(10)	1.372(5)	C(7)-C(6)-C(11)	120.5(3)	C(4)-C(13)-C(14)	123.2(3)
C(10)-C(11)	1.382(4)	C(7)-C(6)-N(1)	121.1(3)	C(5'')-N(1'')-N(2'')	110.3(2)
C(12)-F(3'')	1.21(3)	C(11)-C(6)-N(1)	118.4(3)	C(5'')-N(1'')-C(6'')	130.4(3)
C(12)-F(1'')	1.23(3)	C(6)-C(7)-C(8)	119.0(3)	N(2'')-N(1'')-C(6'')	119.2(3)
C(12)-F(2'')	1.25(3)	C(9)-C(8)-C(7)	121.3(3)	C(3'')-N(2'')-N(1'')	105.4(3)
C(12)-F(3)	1.316(5)	C(8)-C(9)-C(10)	119.0(3)	N(2'')-C(3'')-C(4'')	113.0(3)
C(12)-F(1)	1.323(5)	C(9)-C(10)-C(11)	120.9(4)	N(2'')-C(3'')-C(12'')	117.6(3)
C(12)-F(2)	1.330(5)	C(6)-C(11)-C(10)	119.2(3)	C(4'')-C(3'')-C(12'')	129.4(3)
F(1)-F(3'')	1.16(5)	F(3'')-C(12)-F(1'')	110.2(15)	C(5'')-C(4'')-C(3'')	102.7(3)
F(1)-F(1'')	1.22(4)	F(3'')-C(12)-F(2'')	106.5(15)	C(5'')-C(4'')-C(13'')	119.2(3)
F(1'')-F(2)	1.15(5)	F(1'')-C(12)-F(2'')	105.8(17)	C(3'')-C(4'')-C(13'')	138.1(3)
F(2)-F(2'')	1.25(5)	F(3'')-C(12)-F(3)	60(2)	O(5'')-C(5'')-N(1'')	123.2(3)
F(2'')-F(3)	1.08(5)	F(1'')-C(12)-F(3)	136.9(19)	O(5'')-C(5'')-C(4'')	128.1(3)
F(3)-F(3'')	1.27(4)	F(2'')-C(12)-F(3)	50(2)	N(1'')-C(5'')-C(4'')	108.6(3)
C(13)-O(13)	1.251(4)	F(3'')-C(12)-F(1)	54(2)	C(7'')-C(6'')-C(11'')	120.0(3)
C(13)-C(14)	1.485(5)	F(1'')-C(12)-F(1)	57(2)	C(7'')-C(6'')-N(1'')	121.3(3)
N(1'')-C(5'')	1.352(4)	F(2'')-C(12)-F(1)	129.1(18)	C(11'')-C(6'')-N(1'')	118.7(3)
N(1'')-N(2'')	1.375(3)	F(3)-C(12)-F(1)	107.0(4)	C(8'')-C(7'')-C(6'')	119.8(3)
N(1'')-C(6'')	1.432(4)	F(3'')-C(12)-F(2)	141.9(14)	C(7'')-C(8'')-C(9'')	120.5(3)
N(2'')-C(3'')	1.309(4)	F(1'')-C(12)-F(2)	53(2)	C(10'')-C(9'')-C(8'')	119.9(4)
C(3'')-C(4'')	1.416(4)	F(2'')-C(12)-F(2)	58(2)	C(9'')-C(10'')-C(11'')	120.6(4)
C(3'')-C(12'')	1.499(5)	F(3)-C(12)-F(2)	106.1(4)	C(10'')-C(11'')-C(6'')	119.1(3)
C(4'')-C(5'')	1.388(4)	F(1)-C(12)-F(2)	105.6(4)	F(2'')-C(12'')-F(3'')	106.7(3)
C(4'')-C(13'')	1.444(5)	F(3'')-C(12)-C(3)	106.8(14)	F(2'')-C(12'')-F(1'')	107.3(3)
C(5'')-O(5'')	1.308(4)	F(1'')-C(12)-C(3)	109.6(19)	F(3'')-C(12'')-F(1'')	105.9(3)
C(6'')-C(7'')	1.377(4)	F(2'')-C(12)-C(3)	117.8(18)	F(2'')-C(12'')-C(3'')	112.5(3)
C(6'')-C(11'')	1.386(4)	F(3)-C(12)-C(3)	113.3(4)	F(3'')-C(12'')-C(3'')	112.7(3)
C(7'')-C(8'')	1.369(5)	F(1)-C(12)-C(3)	113.0(3)	F(1'')-C(12'')-C(3'')	111.3(3)
C(8'')-C(9'')	1.372(5)	F(2)-C(12)-C(3)	111.2(3)	O(13'')-C(13'')-C(4'')	118.0(3)
C(9'')-C(10'')	1.363(5)	F(3'')-F(1)-F(1'')	114(3)	O(13'')-C(13'')-C(14'')	119.1(4)
C(10'')-C(11'')	1.380(4)	F(3'')-F(1)-C(12)	58.0(17)	C(4'')-C(13'')-C(14'')	122.9(4)
C(12'')-F(2'')	1.318(4)	F(1'')-F(1)-C(12)	57.6(17)		
C(12'')-F(3'')	1.323(4)	F(2)-F(1'')-C(12)	68(2)		
C(12'')-F(1'')	1.335(4)	F(2)-F(1'')-F(1)	126(3)		
C(13'')-O(13'')	1.246(4)	C(12)-F(1'')-F(1)	65.3(19)		
C(13'')-C(14'')	1.495(5)	F(1'')-F(2)-F(2'')	111(3)		

### Anexo 3

**Tabela 13.** Comprimento de ligações (Å) e ângulo de ligações ( $^{\circ}$ ) para o complexo de Eu(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub>.

Fórmula empírica	C <sub>48</sub> H <sub>30</sub> EuF <sub>9</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S
Massa molar	1197.84
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0.71069 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo especial	P-1
Dimensões da célula unitária	a = 11.9250(7) Å b = 11.9738(6) Å c = 19.7999(11) Å
Volume	2527.4(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade (calculada)	1.574 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	1.374 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1192
Tamanho do cristal	0.30 x 0.28 x 0.21 mm <sup>3</sup>
Faixa teata para coleta de dados	1.83 to 27.13°.
Faixa índice	-15 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -25 ≤ l ≤ 25
Reflexão coletada	42930
Reflexão independents	11125 [R(int) = 0.0249]
Correção de absorção	Multiscan
Transmissão max. e min.	0.764 and 0.687
Métado de refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parametro	11125 / 0 / 676
Concordância sobre F <sup>2</sup>	1.256
Índices finais R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0706
Índices (todos os dados)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0937
Maior diferença pico e buraco	0.818 and -0.988 e.Å <sup>-3</sup>

## Anexo 4

**Tabela 14.** Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo Tb(TDPHEN)(AMFPP)<sub>3</sub>

Fórmula empírica	C <sub>48</sub> H <sub>30</sub> F <sub>9</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> STb
Massa molar	1204.80
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo especial	P-1
Dimensões da célula unitária	a = 11.8945(2) Å b = 12.0251(2) Å c = 20.0899(4) Å
Volume	2559.37(8) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade (calculada)	1.563 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	1.513 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1196
Tamanho do cristal	0.34 x 0.16 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Faixa teata para coleta de dados	1.82 to 27.13°
Faixa índice	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -25 ≤ l ≤ 25
Reflexão coletada	41986
Reflexão independents	11152 [R(int) = 0.0425]
Correção de absorção	Multiscan
Transmissão max. e min.	0.835 and 0.629
Métado de refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parametro	11152 / 0 / 679
Concordância sobre F <sup>2</sup>	1.060
Índices finais R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.1070
Índices (todos os dados)	R1 = 0.0712, wR2 = 0.1384
Maior diferença pico e buraco	0.758 and -1.484 e.Å <sup>-3</sup>