

AUDREY NUNES DE ANDRADE

**NOVOS COMPLEXOS DE EURÓPIO COM LIGANTES
HETEROCÍCLICOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
ESTUDO ESPECTROSCÓPICO**

**Recife
2012**

AUDREY NUNES DE ANDRADE

**NOVOS COMPLEXOS DE EURÓPIO COM LIGANTES
HETEROCÍCLICOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
ESTUDO ESPECTROSCÓPICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Departamento de Química Fundamental da UFPE
como parte dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

Co-Orientadora: Profa. Dr. Janaína Versiani dos Anjos

**Recife
2012**

Catalogação na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

A553n Andrade, Audrey Nunes de.
Novos complexos de Európio com ligantes heterocíclicos: síntese, caracterização e estudo espectroscópico / Audrey Nunes de Andrade. – 2012.
115 f.: fig., tab.

Orientador: Oscar Manoel Loureiro Malta.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Química Fundamental, Recife, 2012.
Inclui referências e apêndices.

1. Química inorgânica. 2. Complexos de Európio. 3. Ligantes heterocíclicos. 4. Espectroscopia. I. Malta, Oscar Manoel Loureiro (Orientador). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-46

Dissertação submetida ao Corpo Docente do programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Oscar Manoel Loureiro Malta
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa Dra. Beate Seagesser Santos
Departamento de Ciências Farmacêuticas
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Novos complexos de európio com ligantes heterocíclicos: síntese, caracterização e estudo
espectroscópico

Por
Audrey Nunes de Andrade

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife – PE- Brasil
20 de Agosto de 2012

À minha família

AGRADECIMENTOS

Ao professor Oscar Malta, pela oportunidade e por contribuir de forma significativa no desenvolvimento do trabalho.

À professora Janaína, pela oportunidade, dedicação e atenção, fornecidas de maneira salutar no período do mestrado.

Ao Laboratório de Síntese Orgânica (LSO-DQF) por todo apoio científico dado para a conclusão desta dissertação

A Augusto Xavier, Hugo Branco e Nery Neuriane pelas sínteses de ligantes relatados neste estudo.

Ao Leonis por todo apoio dado na realização das medidas espectroscópicas dos complexos.

Ao BSTR, em especial ao professor Severino Júnior, pelas contribuições científicas dadas em todo período do mestrado.

Ao Professor Eduardo Falcão pelos ensinamentos e disponibilidade.

À Central Analítica da UFPE, em especial a Eliete e Conceição, pelas medidas de infravermelho e análise elementar.

Ao IQ-USP pelas medidas de análise elementar, em especial ao professor Hermi Brito.

Aos Funcionários do DQF, em especial a Maurílio, Patrícia e Gustavo pelo suporte dados no período do mestrado.

A FACEPE pela bolsa concedida e ao INCT-INAMI pelo suporte financeiro.

RESUMO

Um estudo visando a síntese, a caracterização e o estudo espectroscópico de doze complexos de európio inéditos com ligantes heterocíclicos como o 1,2,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol, tetrazol, 4-(3H)-pirimidinona foi realizado. Os complexos obtidos foram caracterizados e os resultados foram consistentes com as fórmulas moleculares propostas. Os espectros de emissão mostraram as transições características do íon Eu (III) e a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indicaram que o íon encontra-se em um ambiente de simetria do tipo C_n , C_s ou C_{nv} . O complexo $[Eu(tetra)_2(H_2O)_4(MeOH)_2]Cl$ apresentou uma intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ maior do que $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, o que pode estar associado a pequenas distorções em uma simetria alta. A série de complexos com ligantes 1,2,4-oxadiazóis possuíram propriedades espectroscópicas bem diferenciadas das outras séries relatadas no presente estudo, com eficiências quânticas em torno de 50% e tempos de vida altos, sendo o complexo $[Eu(Fen)(p-toluil-Ox)_2(H_2O)_2]Cl$ o que apresentou o tempo de vida mais longo e o maior relatado até o presente momento na literatura para sistemas desta natureza. As taxas radiativas foram muito menores que as não-radiativas para os complexos das séries dos 1,2,3-triazóis, tetrazol, 4-(3H)-pirimidinonas, o que pode estar associado à presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu (III). Os parâmetros de intensidades experimentais, Ω_2 e Ω_4 , apresentaram valores aproximados para todos os complexos, exceto para o complexo $[Eu(p-toluil-Pir)(Fen)_2(H_2O)_2](H_2O)_2Cl_2$, que apresentou uma diferença significativa entre os valores dos parâmetros. O parâmetro R02 mostrou que o efeito de misturas dos J's é mais eficiente para o complexo $[Eu(tetra)_2(H_2O)_4(MeOH)_2]Cl$. O complexo $[Eu(Fen)(p-toluil-Ox)_2(H_2O)_2]Cl$ apresentou o maior grau de covalência dentre os complexos sintetizados, sendo, inclusive, maior do que o complexo $[Eu(pic-NO)_3(terpy)]$, relatado na literatura. Os parâmetros de intensidades teóricos obtidos para o complexo $[Eu(Fen)(p-toluil-Ox)_2(H_2O)_2]Cl$, reforçaram a importância do mecanismo de acoplamento dinâmico para as intensidades f-f.

Palavras-chave: Európio (III). Ligantes Heterocíclicos. Estudo Espectroscópico. Parâmetros de Intensidades f-f.

ABSTRACT

A study involving the synthesis, characterization and spectroscopic properties of twelve new europium complexes with heterocyclic ligands (1,2,4-oxadiazoles, 1,2,3-triazoles, tetrazole, 4-(3*H*)-pyrimidinones) was carried out. The complexes obtained have been characterized and the results are consistent with the proposed molecular formula. Emission spectra have shown the Eu (III) ion characteristic transitions and these information indicate C_s , C_n , C_{nv} point symmetry types around the ion. The complex $[\text{Eu}(\text{tetra})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$ presents an abnormal intensity for the transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, which may be related to distortions from rather high symmetry. The series of complexes containing 1,2,4-oxadiazoles as ligands have shown spectroscopic properties clearly distinguished from the other series reported in this study. For example, oxadiazole complexes have presented quantum efficiencies around 50% and high lifetime values. This way, the complex $[\text{Eu}(\text{phen})(p\text{-tolyl-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ showed the highest lifetime value amongst Eu (III): organic ligands systems reported to date. The non-radiative transition rates were found to be higher than the radiative ones for 1,2,3-triazoles, tetrazole and 4-(3*H*)-pyrimidinones complexes. This indicates the presence of molecules of water in the first coordination sphere. The experimental intensity parameters, Ω_2 and Ω_4 , showed similar values for all synthesized complexes, except the complex $[\text{Eu}(p\text{-tolyl-Pir})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$, which showed a significant difference among the parameter values. The R02 parameter values indicate that the J-mixing effect is more efficient in the complex $[\text{Eu}(\text{tetra})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$. The complex $[\text{Eu}(\text{phen})(p\text{-tolyl-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ showed the highest degree of covalency observed in the literature, even higher than the complex $[\text{Eu}(\text{pic-NO})_3(\text{terpy})]$. The theoretical intensity parameters found for the complex $[\text{Eu}(\text{Fen})(p\text{-tolyl-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ emphasize the importance of the dynamic coupling mechanism for the f-f intensities.

Keywords: Europium (III). Heterocyclic Ligands. Spectroscopic Study. Intensity Parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Série dos 1,2,4-Oxadiazóis.	17
Figura 2: Série dos triazóis e tetrazol.	17
Figura 3: Série das 4-(3 <i>H</i>)-Pirimidinonas.	17
Figura 4: Importantes compostos heterocíclicos naturais: da esquerda para a direita: cafeína, prolina, porfirina, vitamina B12.	20
Figura 5: Núcleos heterocíclicos utilizados como ligantes nos complexos.	21
Figura 6: 1,2,4-Oxadiazóis utilizados na síntese dos complexos de európio	22
Figura 7: Estrutura do tetrazol e dos triazóis utilizados.	23
Figura 8: Ligantes 4-(3 <i>H</i>)-pirimidinonas utilizados nas sínteses dos complexos de európio.	24
Figura 9: Ataque de uma base ao hidrogênio na posição N-3 e formação da base de pirimidinona.	24
Figura 10: Esquema mostrando o processo de transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo.	25
Figura 11: Esquema mostrando o mecanismo de transferência de energia para o íon európio (III).	26
Figura 12: Representação do modelo simples de recobrimento.	28
Figura 13: Esquema mostrando o mecanismo de acoplamento dinâmico.	30
Figura 14: O aumento do tamanho da cavidade está associado a vários ciclos de compressão e expansão.	36
Figura 15: Esquema demonstrando o processo de criação das cavidades no meio reacional.	37
Figura 16: Esquema mostrando a radiação de micro-ondas no reator.	38
Figura 17: A radiação eletromagnética produzindo um campo oscilante.	39
Figura 18: RMN de ^1H do ligante 6-oxo-2-fenil-4-p-toluil-1,6-diidropirimidina-5-carbonitrila (p-toluil-Pir).	54
Figura 19: Espectro de RMN ^1H do ligante Tzol.	55
Figura 20: Espectros de infravermelho dos ligantes Tzol e Dtzol.	56
Figura 21: Luminescência dos complexos sintetizados.	59

Figura 22: Estrutura do 1,2,4-Oxadiazol.	62
Figura 23: Espectro na região do infravermelho do ligante Ox, Fen e do complexo [Eu(Ox) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl.	63
Figura 24: Estrutura do Triazóis (esquerda e abaixo) e Tetrazol (direita).	62
Figura 25: Espectro na região do infravermelho do ligante Tzol e do complexo [Eu(tzol) ₂ (H ₂ O) ₄](MeOH)Cl.	62
Figura 26: Espectro na região do infravermelho do ligante Tetrazol e do complexo [Eu(tetra) ₂ (H ₂ O) ₄ (MeOH) ₂]Cl.	66
Figura 27: Anel Pirimidinônico.	67
Figura 28: Espectro na região do infravermelho do ligante <i>p</i> -toluil-Pir, Fen e do complexo [Eu(<i>p</i> -toluil-Pir)(Fen) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ .	68
Figura 29: Espectro de excitação do complexo [Eu(Pir) ₂ (H ₂ O) ₃ (TEA)]Cl.	70
Figura 30: Espectro de excitação do complexo [Eu(Ox) ₂ (Phen)(H ₂ O) ₃]Cl.	71
Figura 31: Espectro de emissão do complexo [Eu(Ox) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl.	73
Figura 32: Espectro de emissão do complexo [Eu(Fen)(Ox) ₂ (H ₂ O) ₃]Cl.	73
Figura 33: Espectro de emissão do complexo [Eu(Fen)(Ox) ₂ (H ₂ O) ₃]Cl.	74
Figura 34: Espectro de emissão do complexo [Eu(<i>p</i> -toluil-Ox) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₂]Cl.	75
Figura 35: Espectro de emissão do complexo [Eu(tzol) ₂ (H ₂ O) ₄](MeOH)Cl.	75
Figura 36: Espectro de emissão do complexo [Eu ₂ (Ditzol) ₃ (Fen) ₂ (H ₂ O) ₆]Cl ₂ .	76
Figura 37: Espectro de emissão do complexo [Eu(tetra) ₂ (H ₂ O) ₄ (MeOH) ₂]Cl.	77
Figura 38: Espectro de emissão do complexo [Eu(Pir) ₂ (H ₂ O) ₃ (TEA)]Cl.	77
Figura 39: Espectro de emissão do complexo [Eu(<i>p</i> -toluil-Pir) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl.	77
Figura 40: Espectro de emissão do complexo [Eu(<i>p</i> -toluil-Pir)(Fen) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂ Cl ₂ .	78
Figura 41: Espectro de emissão do complexo [Eu(tiofen-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl.	78
Figura 42: Espectro de emissão do complexo [Eu(metiltio-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₂].	79
Figura 43: Curva de decaimento do estado excitado, ⁵ D ₀ , do íon Eu ³⁺ no complexo [Eu(Ox) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl.	80
Figura 44: Estrutura do ligante ácido piridina-2,6-dicarboxílico.	81

Figura 45: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(<i>p</i> -toluil-Pir)(Fen) $_2$ (H $_2$ O) $_4$]Cl $_2$.	81
Figura 46: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(triazol) $_2$ (H $_2$ O) $_3$ (MeOH)]Cl.	82
Figura 47: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu $^{3+}$ no complexo Eu(<i>p</i> -toluil-Pir) $_2$ (H $_2$ O) $_4$]Cl.	82
Figura 48: Valores da polarizabilidade da região de recobrimento (α_{op}^*) versus energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon Eu (III) nos complexos relatados por Malta e cols. e os compostos sintetizados no presente estudo.	88
Figura 49: Esquema simplificado mostrando as etapas de otimização e obtenção dos parâmetros de intensidade teóricos dos complexos em estudo.	89
Figura 50: Estrutura do ligante Ox, otimizado pelo método AM1.	90
Figura 51: Estrutura do complexo [Eu(Ox) $_2$ (Fen)(H $_2$ O) $_2$]Cl otimizada pelo método Sparkle/AM1.	90
Figura 52: Espectro na região do infravermelho do ligante Ox, do complexo [Eu(Fen)(<i>p</i> -toluil-Ox) $_2$ (H $_2$ O) $_2$]Cl.	102
Figura 53: Espectro na região do infravermelho do ligante Ox e do complexo [Eu(Ox) $_2$ (H $_2$ O) $_4$]Cl.	102
Figura 54: Espectro na região do infravermelho do ligante Ox, do complexo [Eu(Ox)(Fen)(OAc)(H $_2$ O) $_2$](AcOH)Cl.	103
Figura 55: Espectro na região do infravermelho do ligante Ox e do complexo [Eu(Ditzol) $_2$ (Fen)(H $_2$ O) $_3$](H $_2$ O) $_2$ Cl.	103
Figura 56: Espectro na região do infravermelho do ligante Pir e do complexo [Eu(Pir) $_2$ (H $_2$ O) $_3$ (TEA)]Cl.	104
Figura 57: Espectro na região do infravermelho do ligante <i>p</i> -toluil-Pir e do complexo [Eu(<i>p</i> -toluil-Pir) $_2$ (H $_2$ O) $_4$]Cl.	104
Figura 58: Espectro na região do infravermelho do ligante Tiofen-Pir e do complexo [Eu(tiofen-Pir) $_2$ (Fen)(H $_2$ O) $_3$]Cl.	105
Figura 59: Espectro na região do infravermelho do ligante Tiometil-Pir e do complexo [Eu(tiometil-Pir) $_2$ (Fen) (H $_2$ O) $_2$] (TEA) $_2$ Cl.	105
Figura 60: Espectro de excitação do complexo [Eu(Fen)(<i>p</i> -toluil-Ox) $_2$ (H $_2$ O) $_2$]Cl.	106
Figura 61: Espectro de excitação do complexo [Eu(Ox) $_2$ (H $_2$ O) $_4$]Cl.	106
Figura 62: Espectro de excitação do complexo [Eu(Ox)(Fen)(Act)(H $_2$ O) $_2$](ActOH)Cl.	107

Figura 63: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tetra})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$.	107
Figura 64: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tzol})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{MeOH})\text{Cl}$.	108
Figura 65: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{Ditzol})_3(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	108
Figura 66: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	109
Figura 67: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})(\text{Fen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$.	109
Figura 68: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tiofen-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$.	110
Figura 69: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tiometil-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TEA})_2\text{Cl}$.	110
Figura 70: Curva de decaimento do estado excitado, $^5\text{D}_0$, do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	111
Figura 71: Curva de decaimento do estado excitado, $^5\text{D}_0$, do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{Fen})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcOH})\text{Cl}$.	111
Figura 72: Curva de decaimento do estado excitado, $^5\text{D}_0$, do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{tetra})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$.	112
Figura 73: Curva de decaimento do estado excitado, $^5\text{D}_0$, do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}_2(\text{Ditzol})_3(\text{Fen})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	112
Figura 74: Curva de decaimento do estado excitado, $^5\text{D}_0$, do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	113
Figura 75: Curva de decaimento do estado excitado, $^5\text{D}_0$, do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})(\text{Fen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$.	113
Figura 76: Curva de decaimento do estado excitado, $^5\text{D}_0$, do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{tiofen-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$.	114
Figura 77: Curva de decaimento do estado excitado, $^5\text{D}_0$, do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{tiometil-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TEA})_2\text{Cl}$.	114
Figura 78: Espectro de RMN de ^{13}C do ligante p-toluil-Pir.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais absorções dos ligantes Tzol e Ditzol e suas atribuições.	56
Tabela 2: Pontos de fusão dos ligantes sintetizados.	57
Tabela 3: Resultados analíticos de C, N, H e S para os complexos sintetizados.	60
Tabela 4: Ponto de decomposição dos complexos sintetizados.	61
Tabela 5: Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos da série com 1,2,4-oxadiazóis como ligantes.	63
Tabela 6: Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos da série com ligantes da série triazol e tetrazol e suas atribuições.	66
Tabela 7: Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos da série com ligantes 4 -(3H)- pirimidinonas e suas atribuições.	68
Tabela 8: Máximo(s) de excitação dos complexos de európio (III).	71
Tabela 9: Valores de tempo de vida (τ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}) e eficiência quântica (η).	83
Tabela 10: Parâmetros de Intensidade fenomenológicos, Ω_λ e R02.	85
Tabela 11: Energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (cm^{-1}) e α_{op}^* para os complexos de európio da referência e sintetizados.	87
Tabela 12: Coordenadas esféricas para o complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$.	91
Tabela 13: Valores de polarizabilidade (\AA^3) e fator de carga para o complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$.	91
Tabela 14: Parâmetros de intensidades teóricos para o complexo otimizado.	92
Tabela 15: Valores das parcelas referentes ao mecanismo de dipolo elétrico forçado $\Omega_\lambda^{d.e.}$ e acoplamento dinâmico $\Omega_\lambda^{a.d.}$ em unidades de 10^{-20} cm^2 .	92

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Síntese da (Z)-N'-hidroxibenzimidamida	50
Esquema 2: Síntese do ácido 3-[3-(fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il] propanóico (Ox) e Ácido 3-(3-p-toluil-1,2,4-oxadiazol-5-il) propanóico (p-toluil-Ox)	51
Esquema 3: Formação do 5-(tiofen-2-il)-2H-tetrazol	51
Esquema 4: Formação da azido-acetato de metila	52
Esquema 5: Formação dos triazóis.	52
Esquema 6: Hidrólise dos triazóis.	52
Esquema 7: Obtenção das 2,6-diaril-4-(3H)-Pirimidinonas	53
Esquema 8: Obtenção das 4-(3H)-Pirimidinonas com uma porção tiometil	53
Esquema 9: Reação de cloreto de európio hexahidratado com ligante Ox e fenantrolina mediada por micro-ondas.	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	Os íon Lantanídeos	19
2.2	Ligantes Heterocíclicos	20
2.3	Transferência de Energia Intramolecular	25
2.4	Teoria do Campo Ligante	26
2.5	Modelo Simples de Recobrimento (MSR)	27
2.6	Intensidades f-f	28
2.7	Taxas Radiativas e Não-Radiativas	31
2.8	Parâmetros de Intensidades Fenomenológicos	32
2.9	Parâmetro R02	33
2.10	Modelagem Computacional – Modelo Sparkle	34
2.11	Fontes Alternativas de Energia para as Reações Químicas – Sonoquímica e Radiação de Micro-Ondas	35
3.	PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1	Equipamentos	40
3.2	Reagentes e solventes	41
3.3	Síntese dos ligantes	41
3.4	Síntese dos Sais de Európio	45
3.5	Síntese dos Complexos de Európio	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Sínteses dos ligantes	50
4.2	Caracterização dos ligantes	53
4.3	Síntese dos complexos de európio	57
4.4	Propriedades físicas	59
4.5	Análise elementar	59
4.6	Ponto de decomposição	61
4.7	Espectroscopia na região do infravermelho	61
4.8	Espectroscopia de Luminescência	70
4.9	Parâmetros de Intensidades Experimentais	85

4.10	Efeito nefelauxético e α_{op}^*	86
4.11	Modelagem do complexo [Eu(Fen)(Ox)₂(H₂O)₃]Cl	89
5.	CONCLUSÕES	93
6.	PERSPECTIVAS	95
	REFERÊNCIAS	96
	APÊNDICE I	102
	APÊNDICE II	106
	APÊNDICE III	111
	APÊNDICE IV	115

1. INTRODUÇÃO

Em 1900, Alfred Werner (WERNER, A., 1983) com sua teoria da coordenação, postulou que o íon metálico é rodeado por vários ligantes e que as características do composto resultante são determinadas pela geometria e natureza da ligação dos ligantes ao redor do íon. Mesmo com o grande impacto desta teoria da coordenação, até a década de 40, a inorgânica apresentou pouca atividade.

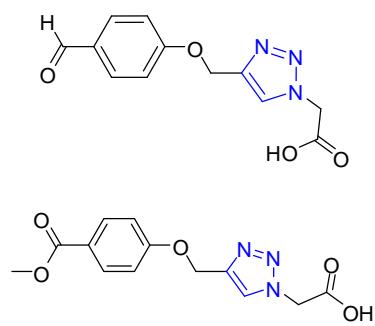
Somente na década de 40, os complexos de íons lantanídeos foram estudados inicialmente com a finalidade de aprimorar o processo de separação dos elementos (SOUZA, A. P., 2005) e até hoje estes complexos são estudados com uma variedade enorme de ligantes. Com isto, atualmente, complexos de íon lantanídeos e o estudo de suas propriedades espectroscópicas são possivelmente uma das áreas mais estudadas da química inorgânica. Isto se deve, principalmente porque eles podem agir como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz (com acrônimo DMCL) uma vez que eles absorvem radiação no ultravioleta (através dos ligantes) e emitem no visível (LEHN, J. -M., 1990). Esta propriedade faz com que estes complexos tenham várias aplicações, tais como: ressonância magnética de imagem, sensores luminescentes e materiais eletroluminescentes (de SÁ, G. F., et al., 2005). Para que haja conversão de luz nestes complexos, o ligante deve absorver a radiação ultravioleta (efeito “antena”), esta energia é transferida para os níveis 4f do íon lantanídeo e daí a emissão de radiação no visível, o que irá depender do íon que está complexado.

Dentre os vários ligantes utilizados, estão os compostos heterocíclicos, que são vastamente estudados por serem unidades encontradas em produtos naturais e fármacos (GOMTSYAN, A., 2012; www.catalao.ufg.br/siscomp/sis_prof/admin/files/petacci_f/heterociclicos.pdf). No presente estudo, serão relatadas as sínteses de doze complexos de európio (III) inéditos contendo diversos ligantes que possuem pelo menos um núcleo heterocíclico, utilizando fontes alternativas de energia tais como o ultrassom e a radiação de micro-ondas. Os ligantes utilizados estão divididos em séries de acordo com a natureza do anel hetetocíclico: 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,3-Triazol, Tetrazol e 4-(3*H*)-Pirimidinona (KATRITZKY A. R. e REES C. W., 1997), como mostrados nas Figuras 1-3 com suas respectivas siglas.

Figura 1: Série dos 1,2,4-Oxadiazóis. De cima para baixo: Ácido 3-(3-*p*-toluil-1,2,4-oxadiazol-5-il) propanóico (***p*-toluil-Ox**) e Ácido 3-(3-fenil-1,2,4-oxadiazol-5-il) propanóico (**Ox**).

(Fonte: o autor)

Figura 2: Série dos triazóis e tetrazol. De cima para baixo: Ácido 2-{4-[4-formilfenóxi]metil]-1*H*-1,2,3-triazol-1-il} acético (**Tzol**), Ácido 2-(4-{[4-(metoxicarbonil)fenoxy]metil}-1*H*-1,2,3-triazol-1-il) acético (**Ditzol**) e 5-(tiofeno-2-il)-2*H*-tetrazol (**Tetra**).



(Fonte: o autor)

Figura 3: Série das 4-(3*H*)-Pirimidinonas. De cima para baixo, da esquerda para a direita: 6-oxo-2,4-difenil-1,6-diídropirimidina-5-carbonitrila (**Pir**); 6-oxo-2-fenil-4-*p*-toluil-1,6-diídropirimidina-5-carbonitrila (***p*-toluil-Pir**); 2-(metiltio)-6-oxo-4-(tiofen-2-il)-1,6-diídropirimidina-5-carbonitrila (**Tiofen-Pir**) e 2-(metiltio)-6-oxo-4-fenil-1,6-diídropirimidina-5-carbonitrila (**Tiometil-Pir**).

(Fonte: o autor)

Desta forma, o objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar, estudar as propriedades espectroscópicas de complexos de európio com ligantes contendo núcleos heterocíclicos, além de realizar um estudo teórico de um dos complexos sintetizados utilizando os modelos computacionais *Sparkle-AM1* (ANDRADE, A. V. M. de, et al., 1995) e teoria de Judd e Ofelt (JUDD B. R., 1962; OFELT, G. S., 1962).

Estes complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e ponto de fusão/decomposição. Como estudo espectroscópico, espectros de emissão, excitação e tempo de vida foram realizados. Calculou-se, com base no estudo realizado por Malta e colaboradores (Malta, O. L. et al., 2002), uma escala de covalência dos complexos sintetizados, levando-se em conta a polarizabilidade da região de recobrimento da ligação európio-ligantes. O estudo teórico pretende obter a provável estrutura de um dos complexos sintetizados, utilizando o modelo *Sparkle-AM1* (ANDRADE, A. V. M. de, et al., 1995), desenvolvido pelo grupo de Arquitetura Molecular do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os parâmetros de intensidades f-f experimentais e teóricos foram determinados com base na teoria de Judd-Ofelt. Determinou-se ainda as parcelas referentes aos mecanismos de acoplamento dinâmico (JORGENSEN, C. K., JUDD, B. R., 1964) e dipolo elétrico forçado separadamente (MALTA, O. L., CARLOS, L. D., 2003).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Os Íons Lantanídeos

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os lantanídeos são uma série de elementos da Tabela Periódica que vai desde o Cério (Z=58) até o Lutécio (Z=71). Os lantanídeos se caracterizam pelo preenchimento gradativo da subcamada 4f, que é blindada pelas subcamadas 5s e 5p que estão totalmente preenchidas. Fato curioso é que o lantânio (Z=57), que não apresenta elétrons na camada 4f, dá nome a esta família de elementos (SILVA, W. E., 2006).

Os íons lantanídeos trivalentes são os que possuem maior estabilidade. Sua configuração eletrônica no estado fundamental é $[Xe]4f^N$ e os estados $4f^N$ possuem níveis discretos de energia representados pelos símbolos $^{2S+1}L_J$ estados de momento angular total, em que L simboliza o número quântico de momento angular orbital total, S momento angular de spin total e J simboliza o número quântico de momento angular total. Devido ao fato dos orbitais 4f serem parcialmente ocupados e sofrerem uma blindagem pelas subcamadas mais externas, a presença de um ambiente químico é pouco sentida; mesmo assim há uma quebra de degenerescência nos $2J+1$ estados, dependendo da simetria ao redor do íon. A este efeito dá-se o nome de Stark (MALTA, O. L., CARLOS, L. D., 2003).

A luminescência dos íons lantanídeos dimana do aparecimento de transições 4f-4f que são proibidas por paridade (MALTA, O. L. e de SÁ, G. F., 1980). Devido a isto, a excitação direta ao íon lantanídeo exibe baixa intensidade nos espectros de emissão e absorção. Porém, estes metais trivalentes formam, com ligantes orgânicos (os quais possuem alta absorvividade molar), complexos que possuem alta luminescência e estabilidade, devido à transferência de energia intramolecular.

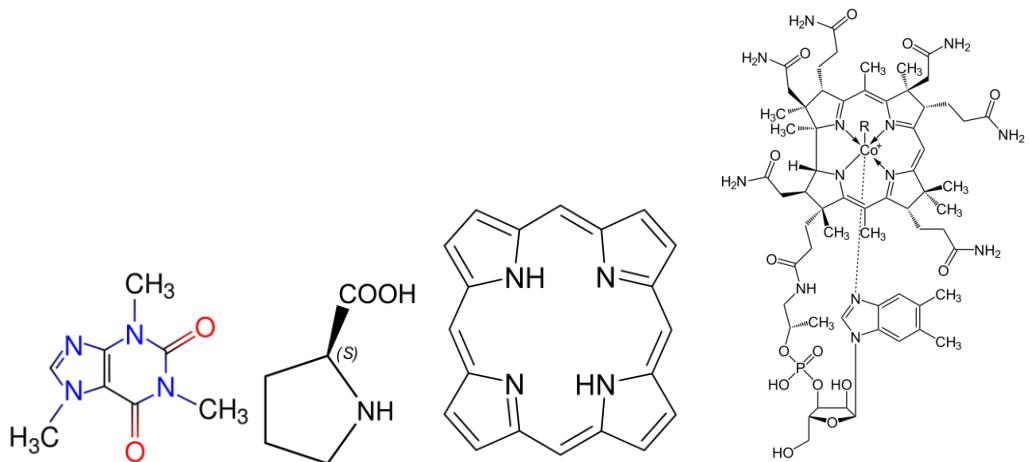
Algumas transições 4f-4f são hipersensíveis ao ambiente químico. No caso do íon Eu^{3+} , que possui 6 elétrons na subcamada 4f, os estados excitados são: 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 , 5L_6 e 5D_4 (em ordem crescente de energia), nos quais se observa a luminescência na região do vermelho devido a transições do estado excitado 5D_0 . A luminescência de complexos de európio também se deve aos multipletos 7F_J , onde a transição para o 7F_2 é considerada hipersensível (SAMELSON, H. et al., 1964)

2.2 Ligantes Heterocíclicos

A procura de complexos que possuam excelentes propriedades luminescentes motiva os cientistas a desenvolverem ligantes que possuam elevada absorvividade molar, níveis eletrônicos em ressonância com o íon lantanídeo e que possuam regiões apropriadas de coordenação (ALPHA, B., et al., 1990). Para tal, são utilizados principalmente oxigênios ou nitrogênios com pares de elétrons não-ligantes.

Dentre os mais diversos ligantes utilizados na obtenção de complexos de lantanídeos, estão os compostos heterocíclicos. São caracterizados por serem estáveis e por conterem no anel pelo menos um heteroátomo (geralmente N, O ou S), sendo sua estabilidade explicada pela teoria da ressonância [<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/heterocy.htm>; BROWN, D. J. e MASON, S. F., 1962]. A grande maioria dos compostos heterocíclicos é encontrada na natureza e possuem diversas aplicações farmacológicas e funções biológicas importantes. Exemplos destes compostos incluem a cafeína (alcalóide presente nos grãos de café), prolina (aminoácido essencial), porfirina (estrutura comum à hemoglobina e clorofila), dentre outros (Figura 4).

Figura 4: Importantes compostos heterocíclicos naturais. Da esquerda para a direita: cafeína, prolina, porfirina, vitamina B12.



(Fonte: o autor)

Os ligantes utilizados no presente trabalho apresentam a característica principal de possuírem núcleos heterocíclicos de cinco (1,2,4-oxadiazol, tetrazol e 1,2,3-triazol) e seis (*4-(3H)-pirimidinona*) membros, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5: Núcleos heterocíclicos utilizados como ligantes nos complexos.

(Fonte: o autor)

- 1,2,4-Oxadiazóis

Os oxadiazóis são núcleos heterocíclicos de cinco membros em que dois são átomos de nitrogênio e um é oxigênio e que apresentam um caráter aromático, sendo, portanto, melhor representado por um sistema conjugado (PACE, A. e PIERRO, P., 2009). Compostos derivados de 1,2,4-oxadiazóis foram sintetizados há mais de 120 anos por Tiemann e Kruger (TIEMANN, F., 1884) e atualmente o número de citações e publicações crescem devido às reconhecidas atividades biológicas (antitumoral (ZHANG H. Z., et al., 2005), anti-diabético (XU, J., et al, 2005), antimicrobiano (TYRKROV, A. G. e SUKHENKO, L. T., 2004) anti-inflamatório (BEZERRA, N. M. M., et al., 2005), anti-asmático (PALMER, J. T. 2006), entre outras), além da sua aplicação em materiais, fazendo parte da estrutura de polímeros, cristais líquidos e dispositivos fotoluminescentes [BUSCEMI, S., et al., 2006; PARRA, M. I., et al. 2008).

Na área de química de complexos, ligantes derivados de 1,2,4-oxadiazóis são relatados na literatura (CHEN, Z., 2010) como ligantes secundários em complexos de lantanídeos com propriedades eletroluminescentes. Na presente pesquisa, os oxadiazóis utilizados estão dispostos na Figura 6 abaixo:

Figura 6: 1,2,4-Oxadiazóis utilizados na síntese dos complexos de európio

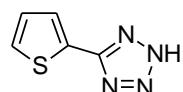
(Fonte: o autor)

- *Triazóis e Tetrazóis*

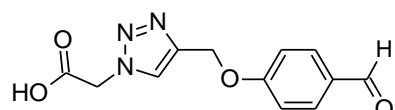
Destes, os sistemas heterocíclicos mais estudados são os triazóis, que despertam interesse por possuírem um extenso campo de aplicações desde a agricultura até a farmacologia (Fischel, F. M., 2008). Possuem também aplicações como ligantes em complexos de metais de transição, tais como ferro e zinco (ZAREBA, S., 1995). Estruturalmente, triazóis são moléculas hetero-aromáticas, contendo três nitrogênios e seis elétrons do tipo π . Os 1,2,3-triazóis utilizados para as sínteses dos complexos estão mostrados na Figura 7.

Já os tetrazóis são moléculas constituídas por quatro nitrogênios, sendo três vicinais (MYZRIKOV, L. V., 2007). Os tetrazóis monossubstituídos caracterizam-se por serem sistemas de grande estabilidade mesmo quando desprotonados uma vez que o hidrogênio residual é bastante ácido, tendo pKa em torno de 4,9 em água e 8,2 em DMSO. O tetrazol utilizado na síntese, está mostrado na figura 7.

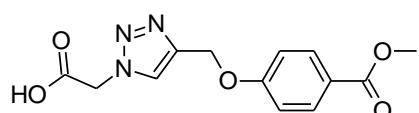
Figura 7: Estrutura do tetrazol e dos triazóis utilizados.



5-(tiofeno-2-il)-2*H*-tetrazol



Ácido {4-[(4-formilfenoxi)metyl]-1*H*-1,2,3-triazol-1-il} acético



Ácido (4-[[4-(acetoxymethyl)phenoxyl]metyl]-1*H*-1,2,3-triazol-1-il) acético

(Fonte: o autor)

*-4-(3*H*)-Pirimidinonas*

As pirimidinonas são núcleos derivados das pirimidinas heteroaromáticos e semelhantes ao benzeno, possuindo dois nitrogênios em posições alternadas do anel. As pirimidinonas diferem das pirimidinas por possuírem um grupo carbonila ligado ao um carbono alfa a um dos nitrogênios do anel. Estes anéis são vastamente relatados na literatura por possuírem ações biológicas importantes, tais como: propriedades antivirais, antitumorais, citotóxicas e antimicrobianas (BROWN, D. J. e MASON, S. F., 1962).

Até o presente momento, de acordo com o nosso conhecimento, não foram relatados na literatura estudos utilizando estes heterocíclicos como ligantes em complexos de európio. Os ligantes pirimidinônicos utilizados nesta pesquisa estão dispostos na Figura 8:

Figura 8: Ligantes 4-(3*H*)-pirimidinonas utilizados nas sínteses dos complexos de európio.

(Fonte: o autor)

Todos os ligantes pirimidinônicos possuem um hidrogênio ácido que, ao sofrer desprotonação por uma base orgânica, passa por uma forma tautomérica que possibilita a deslocalização de elétrons e posterior coordenação com o íon Európio (III).

Figura 9: Ataque de uma base ao hidrogênio na posição N-3 e formação da base de pirimidinona.

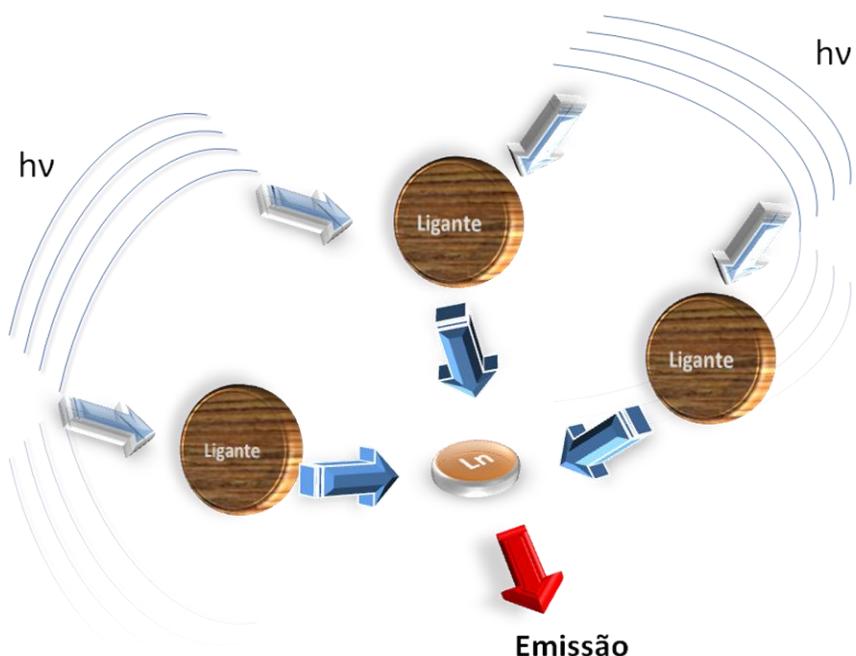
(Fonte: o autor)

Diferentemente dos outros núcleos heterocíclicos utilizados em nosso trabalho, temos evidências experimentais de que o íon európio trivalente complexa diretamente no núcleo pirimidinônico.

2.3 Transferência de Energia Intramolecular

Weissman foi o primeiro a descrever as características de emissão de luz de complexos de íons TR^{3+} coordenados a ligantes orgânicos, em 1940 (WEISSMAN, S. J. 1949). Neste processo, a energia na região do ultravioleta é absorvida pelos ligantes orgânicos que transferem a energia para o íon metálico e este emite do visível (Figura 10).

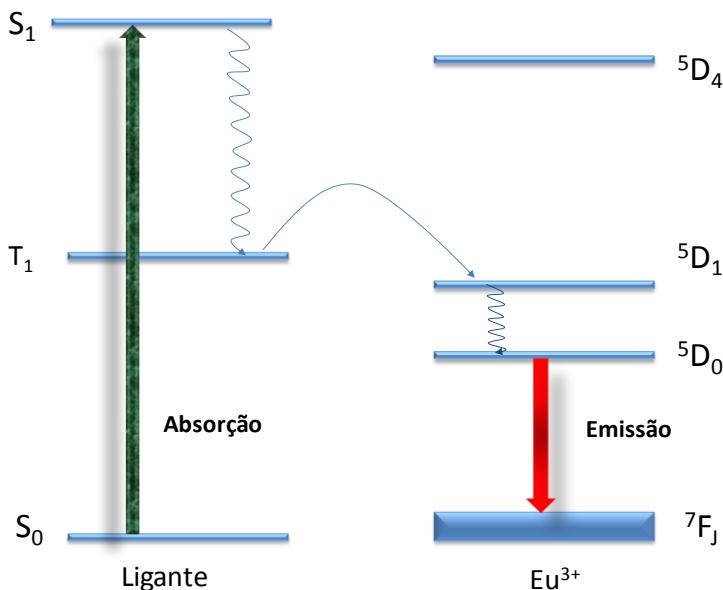
Figura 10: Esquema mostrando o processo de transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo.



(Fonte: o autor)

Na literatura são considerados alguns mecanismos pelo qual a energia absorvida pelo ligante pode ser transferida para o íon lantanídeo. O mecanismo mais aceito envolve a transferência de energia para o estado excitado do metal a partir do estado tripleto do ligante. Este mecanismo está esquematizado na Figura 11 (BUNZLI, J. C. G. e CHOPPIN G. R., 1989).

Figura 11: Esquema mostrando o mecanismo de transferência de energia para o íon európio (III). Com a forte absorção de energia, o ligante é excitado para o estado S_1 , decai não-radiativamente para o estado tripleto T_1 e transfere energia para o estado excitado do íon lantanídeo, 5D_1 . Daí decai não-radiativamente para o 5D_0 e finalmente decai radiativamente para o estado fundamental, emitindo na região do vermelho do espectro eletromagnético.



(Fonte: o autor)

2.4 Teoria do Campo Ligante

Desde a descoberta da existência de compostos de coordenação, várias teorias tentam explicar suas propriedades químicas e físicas. As três principais são a dos orbitais moleculares (TOM), do campo cristalino (TCC) e do campo ligante (TCL). Cada teoria possui pontos fortes e lacunas e sua aplicação vai depender de qual propriedade se está mais interessada (CRIFFITH, J. S. e ORGEL L. E., 1957).

A TOM, basicamente, tem respaldo nas funções de onda vindas da mecânica quântica. Nesta teoria, orbitais atômicos se unem para gerar orbitais moleculares - matematicamente, os orbitais moleculares são obtidos pela combinação linear de orbitais atômicos. É uma ferramenta adequada para compreender os aspectos qualitativos das ligações químicas. Na teoria do campo cristalino, as ligações metal-ligantes são entendidas como de natureza puramente eletrostática, ou seja, os ligantes são esferas de densidade negativa e o metal, positiva. É uma teoria satisfatória quando se quer explicar propriedades magnéticas, espectros

eletrônicos e alguns aspectos termodinâmicos. A limitação intrínseca da TCC é tratar os ligantes como cargas pontuais, ou como dipolos elétricos, e que fazia com que as ligações fossem entendidas como sendo puramente iônicas. A teoria do campo ligante vem como uma forma mais apropriada para determinação e compreensão de propriedades espectroscópicas de complexos do bloco f, por conter elementos das duas teorias, pois leva em consideração certas interações dos orbitais do metal e os ligantes, mas é menos complexa teoricamente do que a TOM (LEE, J. D., 2006).

2.5 Modelo Simples de Recobrimento (MSR)

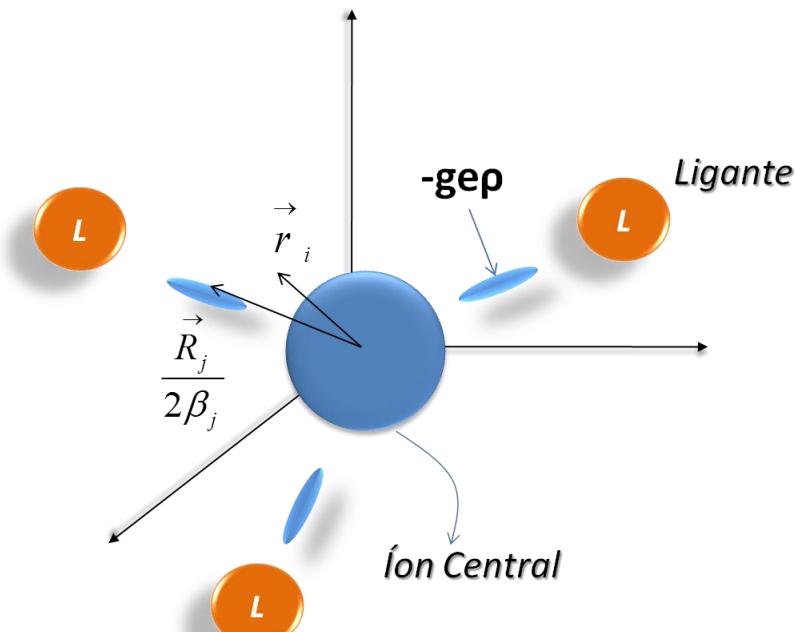
O modelo simples de recobrimento desenvolvido por Malta (MALTA, O. L., 1982) há 30 anos é um modelo que descreve o efeito do campo ligante nos orbitais 4f e resolve algumas discordâncias entre resultados experimentais e teóricos. Este modelo se baseia em dois postulados:

- As cargas uniformemente distribuídas em pequenas regiões centradas em torno da metade da distância entre o metal e cada ligante são responsáveis por produzir a energia potencial dos elétrons **f** e **d** devido à presença de um ambiente químico;
- A carga total em cada região é dada por $-g\rho$, onde ρ é a integral de recobrimento entre o par metal-ligante e g é o fator de carga que pode variar de 0 à valência do átomo doador. A integral ρ tem sido calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$\rho = 0,05 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3,5}; \quad (1)$$

em que R_0 é a menor das distâncias entre o metal e o ligante (Figura 12).

Figura 12: Representação do modelo simples de recobrimento.



(Fonte: o autor)

A grande vantagem de se utilizar o MSR é a possibilidade de obter parâmetros de campo ligante diretamente de dados estruturais sem a necessidade de construção de orbitais moleculares.

2.6 Intensidades f-f

Os espectros de emissão e absorção característicos dos complexos de lantanídeos, na região do visível, infravermelho próximo e ultravioleta próximo são atribuídos a transições entre níveis 4f. Estas transições são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico, mas são permitidas por quadrupolo elétrico, vibrônico, dipolo magnético e mecanismo de dipolo elétrico forçado (BROER, L. J. F., GORTER, C. J., 1945). Foi observado que, dentre estes, apenas os mecanismos dipolo magnético e dipolo elétrico forçado poderiam ser responsáveis pelas intensidades observadas. Em 1962, *Judd e Ofelt* trataram o mecanismo de dipolo elétrico forçado com mais detalhamento utilizando a técnica de operadores tensoriais irreduzíveis. Dois anos mais tarde, *Jorgensen e Judd* (JORGENSEN, C. K. e JUDD, B. R., 1964) estudaram a influência de um mecanismo 4f-4f adicional, chamado inicialmente de

pseudoquadrupolar. Propuseram, então, que este mecanismo poderia ser tão, ou mais importante em relação ao dipolo elétrico forçado, para as intensidades f-f.

A força de dipolo elétrico pode ser escrita como:

$$S_{d.e.} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda}^{d.e.} \langle (4f^N) \Psi J' | U^{\lambda} | (4f^N) \Psi J \rangle^2, \quad (2)$$

onde os $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$ são os parâmetros de intensidade 4f-4f dados pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado:

$$\Omega_{\lambda}^{d.e.} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda t p}^{d.e.}|^2}{(2t+1)}. \quad (3)$$

A quantidade $B_{\lambda t p}^{d.e.}$ representa a parcela de dipolo elétrico forçado (e. d.), onde $\lambda = 2, 4, 6$ sendo dada por:

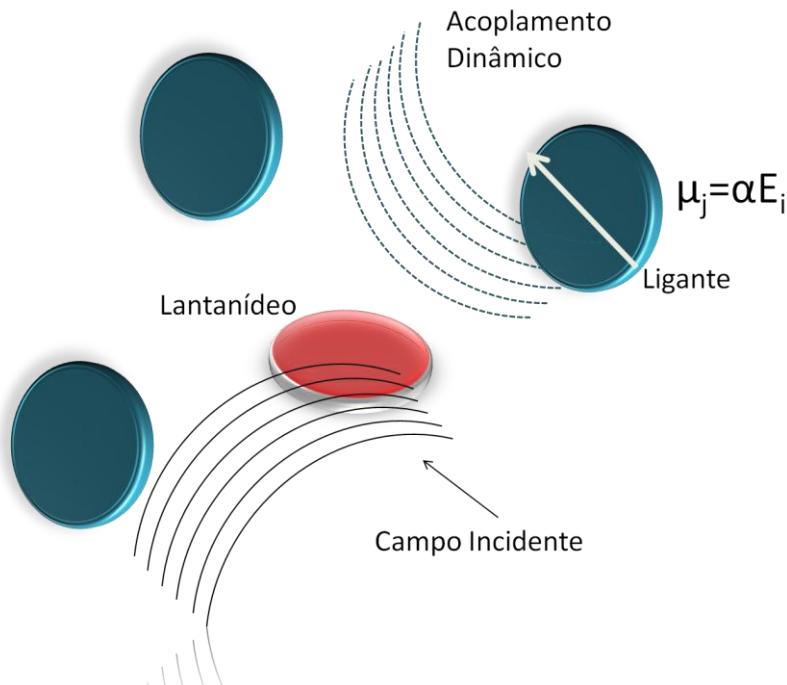
$$B_{\lambda t p}^{d.e.} = \Xi(t, \lambda) \gamma_p^t; \quad (4)$$

em que:

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n,l} \begin{Bmatrix} f & 1 & l \\ t & f & \lambda \end{Bmatrix} \langle f | C' | l \rangle \langle l | C' | f \rangle \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r^t | 4f \rangle \frac{1}{\Delta E(nl)}. \quad (5)$$

O mecanismo explica as intensidades de transições 4f-4f, porém observou-se que havia mudanças nos parâmetros de intensidade (Ω_{λ}) que não poderiam ser explicadas por alterações no campo ligante. Assim como mencionado anteriormente, em 1964, *Jørgensen e Judd* propuseram um mecanismo adicional o qual denominaram pseudoquadrupolar. Este mecanismo (Figura 13) explica a variação incomum de intensidade de certas transições 4f-4f, denominados transições hipersensíveis.

Figura 13: Esquema mostrando o mecanismo de acoplamento dinâmico.



(Fonte: o autor)

De acordo com este mecanismo, a radiação incidente induz dipolos oscilantes nos átomos vizinhos ao íon lantanídeo e com isso um campo adicional é produzido e pode induzir transições 4f-4f com forças do oscilador da ordem de 10^{-6} . Os dipolos induzidos têm dependência com a polarizabilidade (α), que depende da natureza do ligante.

Desta forma, o dipolo elétrico forçado pode ser agora dado por:

$$B_{\lambda t p}^{a.d.} = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{1/2} \langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1}, \quad (6)$$

em que:

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j). \quad (7)$$

O parâmetro de intensidade total passa a ser calculado considerando $B_{\lambda t p} = B_{\lambda t p}^{d.e.} + B_{\lambda t p}^{a.d.}$ que é a quantidade usada na Equação 3 para obtenção dos Ω_λ teóricos. Um

fato interessante a ressaltar é que, em relação aos parâmetros de intensidade experimentais, não se pode obter os valores separados de acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado. Porém, com estas equações encontra-se teoricamente os valores de maneira separada. Isto é importante quando se pretende saber qual mecanismo é dominante nas intensidades f-f no complexo de európio a ser estudado.

2.7 Taxas Radiativas e Não-Radiativas

As propriedades fotofísicas dos complexos de íon európio (III) podem ser investigadas a partir de dados obtidos da curva de decaimento do estado emissor, 5D_0 , deste íon. O ajuste da curva ao decaimento obtido experimentalmente fornece o tempo de vida (τ). Este é constituído de parcelas radiativas e não-radiativas e é obtido usando a aproximação de dois níveis (NICKEL, B., 1980). A variação da população do nível emissor, 5D_0 , do íon európio é dada por:

$$\frac{dN_{emissor}}{dt} = -K_T N_{emissor}; \quad (8)$$

em que K_T é dado pela soma das parcelas da taxa radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}). Integrando ambos os lados a Equação 8, obtemos a seguinte equação:

$$N_{emissor}^* = N_{emissor}^0 e^{-K_T t}. \quad (9)$$

Com isto, pode-se determinar as taxas radiativa e não-radiativa à partir da taxa total, fazendo $t = \tau$ e $N_{emissor}^* / N_{emissor}^0 = 1/e \therefore 1/e = e^{-K_T \tau} \therefore \tau = 1/K_T$ e assim obtemos:

$$K_T = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad}; \quad (10)$$

partindo-se da definição que o tempo de vida é definido como o tempo necessário para a população do estado emissor decair de $1/e$ da população inicial (WERTS, M. H. V., 2000).

Pode-se então definir a eficiência quântica como a razão entre a taxa de emissão radiativa e a taxa total:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}. \quad (11)$$

A partir dos espectros de emissão dos complexos sintetizados é possível obter a taxa de emissão radiativa. Pela diferença da taxa de emissão total e a taxa radiativa obtemos a taxa de emissão não-radiativa.

2.8 Parâmetros de Intensidades fenomenológicos

Os parâmetros de intensidades fenomenológicos (experimentais) foram calculados baseados na teoria de *Judd-Ofelt* publicada em 1962 (JUDD B. R., 1962; OFELT, G. S., 1962). Para isto utilizamos as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ para determinar os parâmetros Ω_2 e Ω_4 , respectivamente, de acordo com a expressão abaixo (MALTA, O. L., 1981):

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

onde:

\hbar = Constante de Planck dividida por 2π ;

c = Velocidade da luz;

A_{0J} = Coeficiente de emissão espontânea das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$;

e = carga do elétron;

ω = energia do baricentro da transição em freqüência angular;

χ = Coeficiente de correção de Lorentz;

$\chi = n(n^2+2)^2/9$; n = Índice de refração do composto;

$\langle {}^7F_J | U^{(\lambda)} | {}^5D_0 \rangle^2 =$ Elementos de matriz reduzidos quadrados das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, cujos valores são 0,0032 e 0,0023, respectivamente (CARNALL, W. T., CROSSWHITE, H., 1977)

Para determinar os coeficientes de emissão espontânea, utiliza-se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência, uma vez que esta é pouco sensível a mudanças no ambiente químico do íon európio. A expressão para o A_{0J} é dada a seguir:

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right), \quad (13)$$

em que S é a área sob a curva do espectro de emissão e ν_{0J} é a energia do baricentro da transição em cm^{-1} . O coeficiente de emissão espontânea A_{01} , é dado pela expressão:

$$A_{0,1} = 0,31 \cdot 10^{11} n^3 (\nu_{01})^3 \quad (14)$$

O valor estimado para $A_{0,1}$ é 50 s^{-1} e n igual a 1,5. As constantes utilizadas nos cálculos dos Ω_λ estão no sistema de unidades CGS.

Os valores de Ω_λ experimentais fornecem informações sobre o ambiente químico ao redor do íon európio. O mecanismo dominante pode ser calculado considerando as parcelas de acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado separadamente no cálculo dos Ω_λ .

2.9 Parâmetro R02

A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ no espectro de emissão até meados da década de 60 era muito discutida (Blasse, G., 1966), devido ao fato de que ela não deveria ocorrer na configuração $4f^N$ por mecanismos de dipolo elétrico forçado, acoplamento vibrônico nem acoplamento dinâmico, já que o elemento de matriz reduzido do operador $U^{(0)}$ é nulo.

Uma elucidação para este fato foi proposta por Malta abaixo (MALTA, O. L., 1981), onde esta transição é determinada por um mecanismo devido a mistura dos J 's, que descreve a participação dos estados 7F_2 , 7F_4 , 7F_6 na formação do estado 7F_0 . Esta mistura dos J 's ocorre

pelos termos pares do hamiltoniano do campo ligante. Com isto, pode-se descrever o estado 7F_0 como uma combinação linear dos estados com $J = 0, 2, 4$ e 6 :

$$| ^7F_0 \rangle = \sum_{JM_j} C_{JM_j} | ^7FJM_j \rangle. \quad (15)$$

Assumindo a condição que a mistura dos J 's ocorre somente no termo 7F e que apenas o termo $J = 2$ é levado em conta, pode-se reescrever a Equação 15 na forma:

$$| ^7F_0 \rangle = C_{00} | ^7F_{00} \rangle + \sum_{M_J} C_2 M_2 | ^7F_2 M_2 \rangle. \quad (16)$$

Pela dependência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, pode-se chamá-la de pseudo-hipersensível e a partir daí definir um parâmetro para análise desta transição e do efeito de mistura dos J 's, obtendo informação sobre a força exercida pelo campo ligante. A Equação 17 mostra a expressão para obtenção do parâmetro R02.

$$R02 = \frac{I(0,0)}{I(0,2)} = \frac{S(0,0)}{S(0,2)} = \frac{\sigma_{0,0} A(0,0)}{\sigma_{0,2} A(0,2)} \cong \frac{A(0,0)}{A(0,2)} \quad (17)$$

em que:

$I_{J,J'}$ = intensidade da transição $J-J'$,

$S_{J,J'}$ = área sob a curva da transição,

$\sigma_{J,J'}$ = média da energia da transição (cm^{-1}).

2.10 Modelagem Computacional – Modelo Sparkle

Devido à dificuldade de se obter cristais dos complexos sintetizados e, por conseguinte, conseguir dados de geometria advindos da técnica de difração de raios-x de monocrystal, faz-se necessário o uso de métodos computacionais que prevejam a geometria do composto de coordenação com exatidão. Os dados estruturais dos complexos são obtidos pelo modelo Sparkle (ANDRADE, A. V. M., et al., 1994) de, desenvolvido pelo Grupo de

Arquitetura Molecular do Departamento de Química Fundamental. O cálculo leva em consideração o pouco recobrimento na ligação química metal-ligante e representa o Eu (III) como um *Sparkle*, isto é, como uma espécie iônica sem orbitais, potenciais de ionização e tomando o calor de atomização como sendo igual à soma do calor de sublimação com seus primeiros potenciais de ionização (ANDRADE, A. V. M. de., et al., 1998)

O estudo teórico desenvolvido para o complexo de európio com ligante Ox do presente trabalho segue uma sequência de etapas que vão desde a pré-modelagem utilizando Mecânica Molecular até a obtenção de parâmetros de intensidades teóricos, utilizado, em nosso caso, como forma de sugerir que a estrutura está possivelmente correta (RODRIGUES, M. O., et al., 2010)

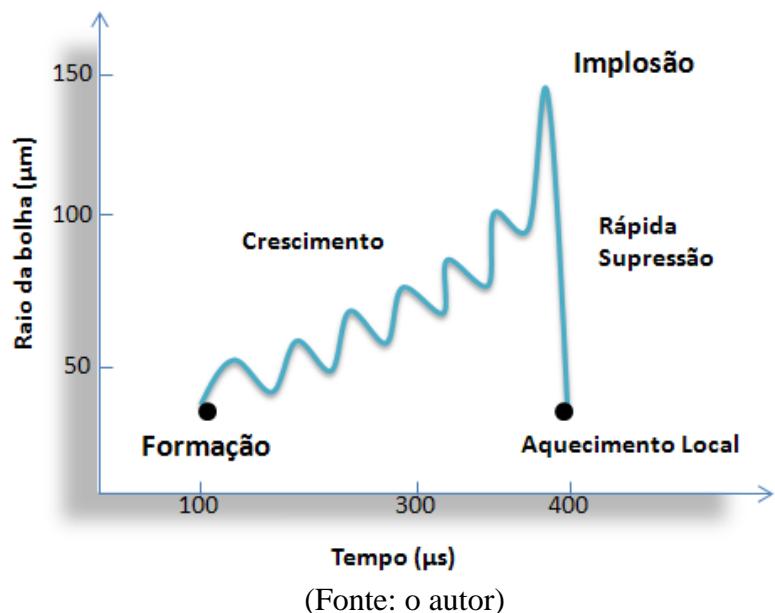
2.11 Fontes Alternativas de Energia para as Reações Químicas – Sonoquímica e Radiação de Micro-Ondas

É crescente a busca de vias sintéticas que minimizem a geração de efluentes, promovam a economia de água e solventes, além de fornecer diminuição de tempo reacional. Tendo em vista todos estes fatores, realizamos as sínteses dos complexos e de alguns ligantes relatados no presente estudo, utilizando duas fontes de energia alternativas: ultrassom e radiação de micro-ondas. As características de cada via sintética estão dispostas nas seções seguintes.

- Uso do Ultrassom em Reações Químicas - Sonoquímica

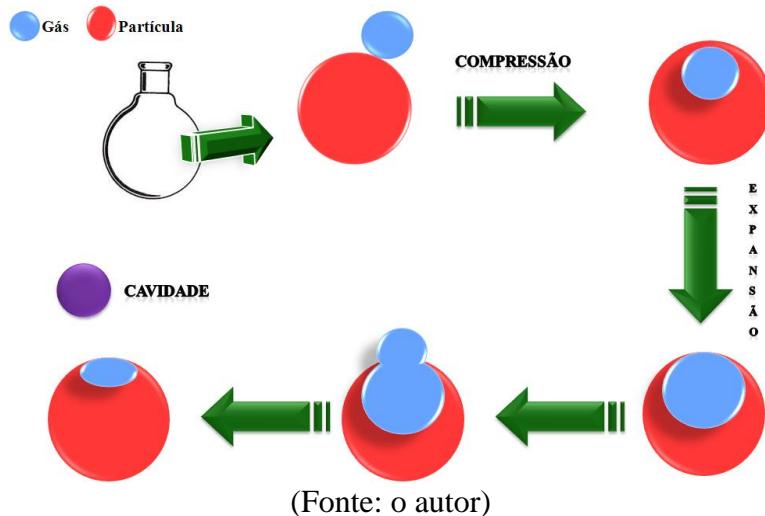
O estudo da utilização do ultrassom em reações químicas é chamado de sonoquímica (LUMB, M. D., 1978). A produção de ultrassom é um processo físico baseado no fenômeno de cavitação. A cavidade, (Figuras 14 e 15) formada no meio reacional, ao atingir um tamanho máximo implode, gerando grande quantidade de pressão e calor em um curto período de tempo em certos pontos no interior do líquido (HALL, N. (org), 2004; MASON J. J., 1997)

Figura 14: O aumento do tamanho da cavidade está associado a vários ciclos de compressão e expansão. Quando a cavidade chega a um ponto crítico implode gerando uma quantidade de calor que pode chegar 5000 °C e uma pressão de 500 atm em um período muito curto de tempo e em pontos bem localizados do líquido.



O emprego dessas ondas em reações químicas tem contribuído na seletividade, redução do tempo, aumento do rendimento e viabilização de reações que não ocorrem em condições normais, especialmente em presença de água (SUSLICK, K. S., 1989). Existem basicamente dois tipos de equipamento de ultrassom que são utilizados para reações químicas: banho ultrassônico e o sonda de ultrassom. O mais utilizado por ser de baixo custo e fácil de manusear é o banho ultrassônico. Apesar de haver muita dispersão de energia ultrassônica no meio (líquido, geralmente água), a principal vantagem, diferentemente da sonda ultrassônica, é que o banho não introduz impurezas no meio reacional.

Figura 15: Esquema demonstrando o processo de criação das cavidades no meio reacional. Na etapa de compressão, os gases são comprimidos para o interior da partícula e na etapa de expansão esses gases são dirigidos para o exterior da partícula. A cavidade aumenta seu tamanho e separa-se da partícula permanecendo um núcleo na cavidade.



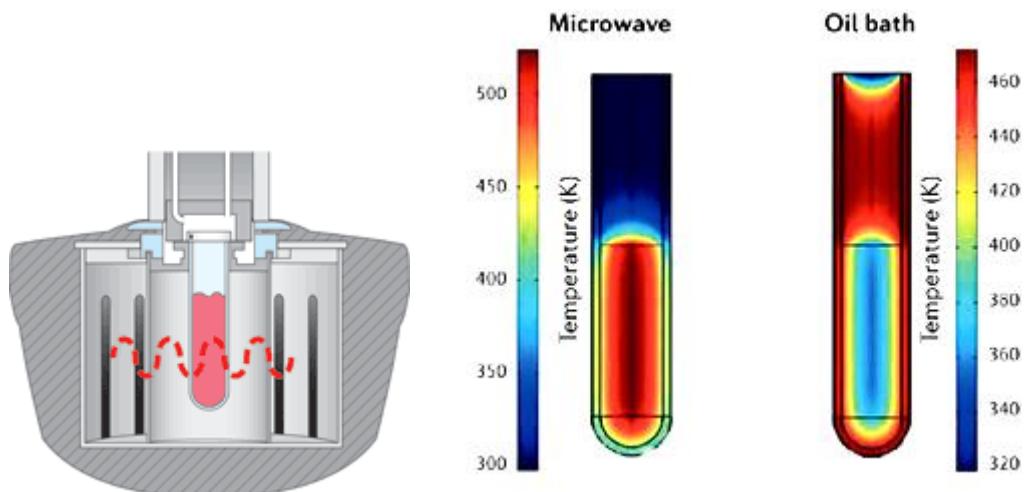
Várias sínteses e processos utilizando ultrassom já foram relatados na literatura (MASON J. J., 1997), demonstrando a importância do uso de ondas ultrassônicas na química, porém não há relatos, até o presente momento, do seu uso na síntese de complexos com o íon européio (III).

- Uso de Micro-ondas em Síntese Química

A radiação de micro-ondas são ondas eletromagnéticas de alta frequência (300 MHz - 3 GHz) e baixos comprimento de onda (entre 1 mm a 1 m) e que estão próximos às ondas de rádio. O uso de micro-ondas em síntese vem crescendo muito nos últimos anos por se mostrar um processo simples, rápido, eficiente e possuir, sobretudo, uma via verde, já que o uso de solventes é diminuído ou até anulado (SANSEVERINO, A. M., 2002). O uso da energia das micro-ondas está presente em diversas áreas da química, que vai desde preparação de amostras, tratamento de resíduos, obtenção de polímeros, hidrólise de proteínas e peptídeos e sínteses para a obtenção de compostos inorgânicos, como MOFs (metal organic frameworks) e alguns complexos (NI Z. e MASEL R., 2006; WANDERLEY, K. A., et al., 2011; CHOI, J. Y., et. al., 2006)

O efeito mais interessante em relação à radiação de micro-ondas é o de aquecimento, já que o calor é gerado no interior do material. Este calor é gerado de maneira uniforme, sendo as maiores temperaturas geradas no interior do frasco de reação. Já em sínteses com o uso de banho óleo, em que calor é fornecido a partir de fontes externas, o gradiente de temperatura é menos uniforme no meio de reação, o que aumenta substancialmente o tempo reacional (Figura 16).

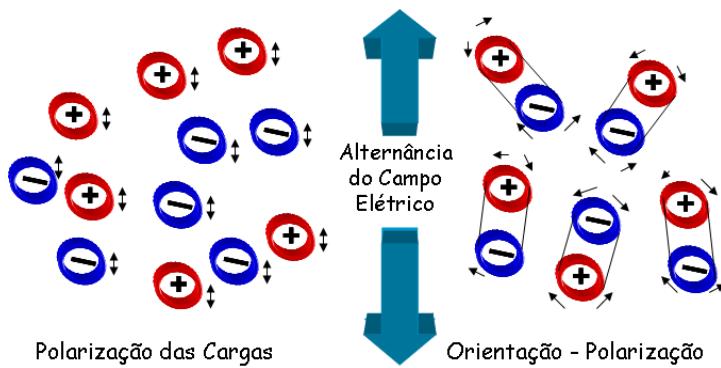
Figura 16: Esquerda: esquema mostrando a radiação de micro-ondas no reator. Direita: Gradiente de temperatura em uma reação microondas em comparação com uma síntese em banho de óleo.



(Fonte: Nature Reviews Drug Discovery doi:10.1038/nrd1926)

A radiação na região das micro-ondas não é suficiente para ativar especificamente as ligações em uma molécula, portanto a eficiência das micro-ondas nas sínteses é atribuída, praticamente, a efeitos térmicos, ou seja, o aquecimento dielétrico e convencional (GABRIEL, A., et al., 1998; LOUPY, A. (org.), 2002). O aumento da velocidade de reação poderia então estar associado ao superaquecimento de solventes que podem chegar a uma temperatura alta sem entrar em ebulação. As moléculas do solvente, sendo ele polar ou com constante dielétrica alta, ao receber a radiação de micro-ondas, tendem a se alinhar com o campo eletromagnético oscilante aumentando a fricção entre elas e consequentemente há um aumento no aquecimento (ENGLAND, R., 2003) (Figura 16).

Figura 17: A radiação eletromagnética produz um campo oscilante, daí os dipolos ou íons tentam continuamente se realinhar ao campo elétrico. Dependendo das escalas de tempo e do fenômeno de orientação e desorientação em relação à frequência da irradiação, diferentes quantidades de calor são produzidas por meio de fricção molecular e perda dielétrica.



(Fonte: o autor)

Porém, como explicar as reações que se processam com a ausência de solventes? A explicação pode estar associada ao chamado ‘efeito micro-ondas’ que é considerado um efeito não térmico e que é relacionado à diminuição da energia de ativação e o aumento do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (dependente da área de contato entre as moléculas). Portanto, este efeito é vantajoso quando se tem reações com alta energia de ativação. Ainda há um grande debate se esse efeito realmente existe ou não, já que como mencionado anteriormente, essa radiação não ativa as ligações químicas. Entretanto, apesar dos debates existentes, o uso de micro-ondas nas sínteses se mostra única pelas grandes vantagens e que podem ser aplicadas em inúmeras reações químicas (LOUPY, A., et al., 2004; CHEMAT, F. e Esueld, E., 2001)

Apesar da crescente utilização da radiação na região das micro-ondas na química inorgânica, há poucos relatos do seu uso em síntese hidrotermais para obtenção de complexos de európio.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

Ponto de fusão/decomposição

Os pontos de fusão dos complexos e das substâncias orgânicas foram obtidos com o equipamento *Electrothermal* modelo *Mel-Temp*, com temperatura máxima de 300°C e não são corrigidos.

Análise Elementar

As análises elementares de carbono e hidrogênio foram obtidas em um equipamento modelo EA 1110, Carlo Erba utilizando hélio como gás de arraste. Estas análises foram realizadas pela Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (DQF-UFPE) e no Instituto de Química da USP (IQ-USP).

Banho Ultrassônico

As sínteses em ultrassom foram feitas no aparelho de banho ultrassônico *Unique*, com temperatura variando entre 30 e 50°C e 40 kHz de frequência.

Micro-ondas

As sínteses utilizando radiação de micro-ondas foram realizadas no aparelho *CEM* modelo *Discover SP*.



Aparelho de Micro-ondas utilizado nas sínteses.

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca Bruker, modelo IF66 com janela de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr. Estas análises foram realizadas pela Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (DQF-UFPE).

Espectrometria de massas de alta resolução e Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C foram obtidos com espetrômetro da marca Varian UNMRS de 400 MHz. O espectro de massas de alta resolução foi realizado no equipamento da marca Shimadzu LC/MS-IT-TOF Eletrospray. Todas as análises foram realizadas pela Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (DQF-UFPE).

Espectros de Emissão, Excitação, Tempo de Vida e Rendimento Quântico

As medidas de tempo de vida do decaimento do nível emissor do nível ⁵D₀ do íon európio (III), emissão e excitação foram medidas com o fluorímetro Jobin Ivon no laboratório de espectroscopia II do BSTR da UFPE.

3.2 Reagentes e solventes

Todos os solventes e reagentes utilizados foram obtidos através de fornecedores Aldrich, Sigma, Acros, Merck e Vetec. Os solventes foram utilizados sem purificação prévia. Trietilamina anidra foi obtida através de secagem com hidróxido de sódio sob refluxo, seguida de destilação. A cromatografia em camada delgada (CCD) foi realizada utilizando-se placas de sílica em suporte de alumínio contendo indicador fluorescente F₂₅₄ da marca Macherey-Nagel ou Merck (Alemanha). Para a revelação das mesmas utilizou-se lâmpada ultravioleta.

3.3 Síntese dos ligantes

- *Síntese da (Z)-N'-hidroxibenzimidamida (benzamidoxima)*

Em um balão de fundo redondo, misturou-se 0,05 mol (1 eq, 5 mL) de benzonitrila em 20 mL de etanol. Separadamente, em um bêquer, dissolveu-se 0,2 mol (4 eq, 16,8 g) de bicarbonato de sódio e 0,2 mol (4 eq, 13,9 g) de cloridrato de hidroxilamina em 100 mL de água. Após 24 horas de reação, confirmado por cromatografia em camada delgada (CCD), verificou-se o término da reação. O etanol foi evaporado sob pressão reduzida e o produto foi extraído duas vezes (2 x 30 mL) com acetato de etila. As fases orgânicas foram reunidas e secas com sulfato de sódio anidro. O solvente foi rotaevaporado e o produto formado foi recristalizado em clorofórmio/hexano. O produto foi filtrado sob pressão reduzida e acondicionado em dessecador com sílica azul. *Aparência: cristais brancos. Rendimento: 57%. P.F.: 74-75°C (lit. 71-72°) (GERFAUD, T., 2011)*

- *Síntese do Ácido 3-[3-(fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il] propanóico (Ox)*

O ácido 3-[3-(fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il] propanóico foi sintetizado através da reação da benzamidoxima (2 g, 0,025 mmol, 1 eq) com o anidrido succínico (2,2 g, 0,022 mmol, 1,5 eq), sem solvente, em banho de óleo a 140°C. Após verificado o término da reação por cromatografia em camada delgada, a mistura reacional foi resfriada até a temperatura ambiente e à mistura foram adicionados 10 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio e 10 mL de acetato de etila. Este sistema bifásico permaneceu sob agitação por 12 horas. Após este período de tempo, as fases foram separadas e a fase aquosa foi neutralizada com solução saturada de ácido cítrico. A fase orgânica desta primeira extração foi descartada. A fase aquosa, já neutralizada, foi extraída com acetato de etila (2 x 20 mL). Estas últimas fases orgânicas foram reunidas, secas com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado em evaporador rotativo. O produto bruto foi finalmente recristalizado em clorofórmio e *n*-hexano para fornecer Ox em rendimento de 49%. *Aparência: cristais brancos. P.F.: 109-112°C (lit. 112°C). (NEVES FILHO R. A. W., et. al., 2009) I.V.T.F. (KBr): 3958 (f), 2942 (f), 1700 (f), 1583 (f), 1419 (f), 1320 (f), 1205 (f), 1015 (f), 912 (f), 685 (f).*

- *Síntese do Ácido 3-(3-p-toluil-1,2,4-oxadiazol-5-il) propanóico (p-toluil-Ox)*

O procedimento foi semelhante ao realizado para obtenção do Ox. *Rendimento 51%. Aparência: sólido branco. P.F.: 147-148°C (lit. 144-145°C) (AUREGGI, V., 2007). I.V.T.F. (KBr): 3479 (m), 3337 (f), 2918 (f), 1728 (f), 1611 (f), 1410 (f), 1158 (f), 811 (m).*

- Síntese do 5-(tiofen-2-il)-2H-tetrazol (**Tetra**)

Em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo, misturou-se 0,046 moles (1 eq, 5 g) de 2-tiofeno-carbonitrila, azida de sódio (0,09 moles, 2 eq, 6 g) e cloreto de amônio (0,09 moles, 2 eq, 5 g) em 20 mL de dimetilformamida. O sistema foi aquecido à temperatura de refluxo do solvente. Após 24 horas, confirmou-se o término da reação por CCD pela ausência do produto de partida. Verteu-se a solução em gelo picado e acidificou-se com ácido clorídrico. Os cristais brancos formados foram filtrados sob pressão reduzida e recristalizados em etanol/água. *Rendimento: 42%. Aparência: Cristais amarelos. P.F.: 198-201°C (lit. 201-207°C). (AUREGGI, V., 2007) I.V.T.F. (KBr): 2852 (l), 1703 (f), 1587 (m), 1394 (m), 1051 (m), 1044 (m), 702 (f).*

- Síntese Ácido 2-{4-[*(4-formilfenóxi)metil*]-1*H*-1,2,3-triazol-1-il} acético (**Tzol**)

Em um balão de fundo redondo, foi misturado 4,1 mmol de bromo-acetato de etila em 20 mL de DMSO. Adicionou-se a este sistema 8,2 mmoles (2 eq, 0,53 g) de NaN₃ à temperatura de 0°C. Deixou-se o sistema resfriado por mais 30 minutos e após este período, deixou-se aquecer até temperatura ambiente. O sistema permaneceu sob agitação por 48 horas e após este período, adicionou-se 20 mL de solução saturada de cloreto de sódio e 20 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram reunidas e lavadas com solução aquosa de NaHCO₃, secas com Na₂SO₄ e filtradas em carvão ativo. O solvente foi rotaevaporado gerando o azido-acetato de metila com rendimento de 80%.

O azido-acetato de metila bruto (1 mmol) foi misturado com 1,1 mmol (1,1 eq) do 4-(etiniloxi)benzaldeído em 5 mL de CH₂Cl₂. A esta solução foi adicionado uma mistura de 0,05 mmol Cu(OAc)₂ (0,01 g, 0,05 eq, 5 mol %) e 0,15 mmol (0,03 g, 0,15 eq, 15 mol %) de ascorbato de sódio. A mistura foi agitada à temperatura ambiente até o término da reação, confirmada por CCD. A mistura foi diluída em CH₂Cl₂ (10 mL) e água (10 mL) e a fase orgânica foi separada. A fase aquosa foi extraída novamente com 10 mL de CH₂Cl₂. As fases orgânicas foram reunidas e secas com Na₂SO₄. O solvente foi rotaevaporado e o resíduo foi recristalizado em uma mistura de clorofórmio/hexano, gerando o triazol com rendimento moderado. *Aparência: cristais amarelos. Rendimento 38%. P.F.: 95-98°C.*

Após esta etapa, 0,37 mmols do triazol obtido na etapa anterior, foram dissolvidos em 10 mL de uma solução metanol e 10 mL de solução aquosa de NaOH a 20%. Esta mistura ficou sob agitação por 24 horas. Após verificado o término da reação por CCD, adicionou-se HCl concentrado até pH ácido. Após acidificação, 10 mL de uma solução saturada de NaCl e 10 mL de acetato de etila foram adicionados à mistura e as fases foram separadas. A fase

orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O produto bruto foi recristalizado em mistura de acetato de etila e hexano para fornecer o ligante Tzol em 61% de rendimento. *Aparência: sólido amarelo. P.F.: 177-180°C. RMN de 1H (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ (ppm): 5,30 (s, 4H, CH_3), 7,25- 7,88 (dd, 4H), 8,15 (s, 1H_{triazol}). I.V.T.F. (KBr): 2910 (m), 1476 (f), 1662 (f), 1587 (f), 1503 (f), 1401 (f), 1260 (f), 1210 (f), 1044 (m), 843 (m).*

-Síntese do Ácido 4-{{[1-(carbóximetil)-1H-1,2,3-triazol-4-il]metóxi} benzóico (Ditzol)}

A obtenção do Ditzol foi semelhante à reação de formação Tzol. *Aparência: sólido branco. Rendimento: 75%. P.F.: 204-206°C. I.V.T.F. (KBr): 3507 e 3449 (l), 3000 (m), 1732 (f), 1684 (f), 1587 (f), 1433 (m), 1250 (f), 1154 (f).*

- Síntese do 2-(metiltio)-6-oxo-4-fenil-6-diidropirimidina-5-carbonitrila (Tiometil-Pir)

Dissolveu-se 1,13 mmol (1,2 eq, 0,128 g) de hemissulfato de pseudo-metiltiouréia e 1,88 mmol (2 eq, 0,26 g) de K_2CO_3 em 8 mL de água. À parte, dissolveu-se, em 8 mL de etanol, 0,94 mmol (1eq, 0,1 mL) de benzaldeído e 1,13 mmol (1,2 eq, 0,128 mg) de cianoacetato de etila. Estas duas soluções foram misturadas em um balão de fundo redondo e o sistema foi colocado sob ação do ultrassom por 2 horas. Após o término da reação, confirmada pela ausência de benzaldeído por CCD, o sistema foi acidificado e vertido em gelo. O produto formado foi recristalizado em etanol, filtrado sob pressão reduzida e armazenado em dessecador com sílica azul. *Aparência: sólido branco. Rendimento: 39%. P.F.: 283-284°C (lit 275°C). (SCHMIDT, R. R., 1965) I.V.T.F. (KBr): 2843 (m), 2208 (m), 1623 (f), 1536 (f), 1477 (m), 1376 (m), 1250 (m), 992 (m), 771 (m), 661 (m).*

- Síntese do 2-(metiltio)-6-oxo-4-(tiofen-2-il)-1,6-diidropirimidina-5-carbonitrila (tiofen-Pir)

O procedimento foi o mesmo realizado para a síntese do tiometil-Pir. *Aparência: sólido amarelo. Rendimento: 20%. P.F.: 275-280°C (lit. 283°C). (RAM, V. J., 1988) I.V.T.F. (KBr): 2818 (m), 2214 (m), 1645 (f), 1561 (f), 1520 (f), 1410 (f), 1267 (f), 972 (f), 711 (f), 570 (f).*

-Síntese do 6-oxo-2,4-difenil-1,6-diidropirimidina-5-carbonitrila (Pir)

Em um frasco próprio para reações em micro-ondas, com capacidade para 35 mL, foram adicionados 1,13 mmol (1,2 eq, 176 mg) de cloridrato de benzamidina e 1,88 mmol (2 eq, 249 mg) de carbonato de potássio dissolvidos em 10 mL de água destilada. A mistura foi

agitada em temperatura ambiente até total neutralização do sal de benzamidina. À solução básica límpida, foram adicionadas 0,94 mmol (1 eq, 0,1 g) de benزالdeído e 1,88 mmol (2 eq, 0,21 g) de cianoacetato de etila. A mistura foi colocada em um reator de micro-ondas sob as seguintes condições: temperatura de 100°C, potência inicial de 300 W por 40 minutos. Após este tempo, foi verificado o término da reação por CCD (hexano:acetato de etila, 7:3 v/v) pela observação do total consumo do aldeído de partida. A reação foi esfriada à temperatura ambiente, acidificada e vertida em gelo. O precipitado formado foi filtrado sob pressão reduzida, lavado com água destilada e recristalizada em etanol. *Aparência: sólido branco.* *Rendimento: 36%.* *P.F.: >300°C (lit 350-356°C).* (RAMIZ, M. M. M., 2011) *I.V.T.F. (KBr):* 3052 (fr), 2216 (m), 1552 (f), 1486 (m), 1359 (m).

*- Síntese do 6-oxo-2,4-difenil-1,6-diidropirimidina-5-carbonitrila (**p-toluil-Pir**)*

O procedimento de obtenção do *p*-toluil-Pir foi semelhante ao realizado para a síntese do Pir. *Aparência: sólido branco.* *Rendimento: 33%.* *R_f: 0,59 (Acetato de etila).* *Pf.: >300°C.* *RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm):* 2.60 (s, 3H, CH₃), 7.58 8.15 (d, 2H, J = 8,0 Hz, H_{arom}), 7,75-7.87 (m, 3H, H_{arom}), 8.15 (d, 2H, J = 8,0 Hz, H_{arom}), 8.42 (d, 2H, J = 8,0 Hz, H_{arom}) 13.81 (s, 1H, NH).

I.V.T.F. (KBr): 3036 (fr), 2205 (m), 1654 (f), 1554 (f), 1497 (f), 1361 (m). *RMN de ¹³C (DMSO-d₆, 100 MHz) δ (ppm):* 20.9; 91.3; 119.4; 128.0; 128.6; 130.3; 135.0; 137.4; 139.7; 162.9; 167.3; 170.1. *II.I.V.T.F. (KBr):* 3036 (fr), 2205 (m), 1654 (f), 1554 (f), 1497 (f), 1361 (m). *GC/MS - m/z:* 288.1134 (*Calc. para C₁₈H₁₄N₃O [M + H⁺]: 288.1131*).

3.4 Síntese dos Sais de Európio

- Obtenção do Cloreto de Európio (EuCl₃.H₂O)

Para a síntese do cloreto de európio, partiu-se de 1 g (6 mmol) de óxido de európio (Eu₂O₃) e 1,42 mL (1 mmol) de ácido clorídrico concentrado (HCl). Colocou-se o óxido de európio disperso em 30 mL de água juntamente com o ácido clorídrico em um bêquer, o qual permaneceu sob agitação e aquecimento a 140°C em capela de exaustão até completa evaporação do ácido. Adicionou-se água deionizada até pH 5,0. Em seguida, colocou-se 1 mL de etanol duas vezes. O cloreto de európio hexa-hidratado obtido foi armazenado em um dessecador com sílica azul até sua utilização.

- Obtenção do Acetato de Európio ($\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$)

Para a síntese do acetato de európio, utilizou-se 0,1 g (0,27 mmol) de cloreto de európio e 0,05 mL de ácido acético (0,81 mmol). Os dois reagentes foram colocados em um balão de fundo redondo e a estes foram adicionados uma mistura de solventes contendo metanol e acetonitrila (1:0,2 v/v) e trietilamina (TEA) até pH 6. A mistura reacional foi colocada na cuba do banho de ultrassom, a 40 kHz por 1 h, em temperatura ambiente. O precipitado branco obtido foi lavado duas vezes com metanol, seco sob alto vácuo e armazenado em dessecador com sílica azul até sua utilização.

3.5 Síntese dos Complexos de Európio

- Síntese (1a)

Em um balão de fundo redondo, foi adicionado 1,24 mmol (0,27 g) do Ox previamente solubilizado em acetonitrila (10 mL) a uma solução metanólica (5 mL) de 0,41 mmol (0,15 g) de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O pH da mistura foi ajustado a 6,0 com trietilamina (TEA) e colocado em um banho de ultrassom de 40 kHz por 1 h, em temperatura ambiente. Após este período de tempo, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o precipitado branco formado foi lavado com acetonitrila, seco sob alto-vácuo e armazenado em dessecador com sílica. *Anal. Elem.:* $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{ClEuN}_4\text{O}_{10}$ *Calc.(%)*: C, 38,08; H, 3,78; N, 8,07. *Exp.(%)*: C, 38,20; H, 3,86; N, 7,83. *Solubilidade*: insolúvel em MeOH, EtOH, diclorometano, água, clorofórmio, acetato de etila. *I.V.T.F. (KBr)*: 3347 (l) 3000 (fr), 2684 (m), 2483 (fr), 1738 (fr), 1570 (fr), 1430 (f), 1285 (f), 1210(fr), 803 (fr) 692 (m). *P.F.:* d 155°C.

- Síntese (2a)

Em um balão de fundo redondo, foi adicionado 0,25 mmol (0,057 g) de *p*-toluil-Ox previamente solubilizado em uma mistura de metanol e acetonitrila em excesso (1:10 mL) a uma solução de 0,08 mmol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,03 g) em 1 mL de metanol. Adicionou-se, lentamente à solução, 0,08 mmol de fenantrolina (0,015 g) dissolvida em 2 mL de metanol. O pH da mistura foi ajustado a 6,0 com TEA e colocado em banho de ultrassom de 40 kHz por 1h a temperatura ambiente. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o precipitado branco foi lavado com metanol e acetonitrila, seco em alto-vácuo e armazenado em dessecador com sílica azul. *Anal. Elem.:* $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{ClEuN}_6\text{O}_8$ *Calc.(%)*: C, 49,92; H, 3,96; N,

9,70. *Exp.(%)*: C, 49,91; H, 3,68; N, 9,34. *Solubilidade*: insolúvel em MeOH, EtOH, diclorometano, água, clorofórmio, acetato de etila e pouco solúvel em DMSO. I.V.T.F. (KBr): 3437 (l), 2935 (fr), 1600 (f), 1443 (f), 831 (fr), 741 (fr). P.F.: d155°C.

- Síntese (3a)

Em um frasco apropriado para reações em reator micro-ondas com capacidade para 35 mL, adicionou-se 0,46 mmol (0,1 g) do ligante Ox solubilizado em mistura metanol/água (0,1:1 mL) a uma solução aquosa (2 mL) de 0,45 mmol (0,017 g) de EuCl₃.6H₂O. Adicionou-se então, gota a gota, uma solução aquosa (2 mL) contendo 0,92 mmol (0,083 g) de fenantrolina. Na primeira etapa da síntese, as condições utilizadas no reator micro-ondas foram 90°C em 10 min e na segunda etapa, 150°C em 15 min. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água destilada e seco sob alto vácuo. O sólido branco formado foi armazenado em dessecador com sílica azul. *Anal. Elem.*: C₃₄H₃₄Cl₂EuN₆O₉ *Calc.(%)*: C, 45,71 ; H, 3,84; N, 9,41. *Exp.(%)*: C, 45,81; H, 3,16; N, 9,34. *Solubilidade*: Insolúvel em MeOH, EtOH, diclorometano, água, clorofórmio, acetato de etila. I.V.T.F. (KBr): 3400 (l), 3075 (fr), 2950 (fr), 1608 (f), 1443 (f), 1367 (m), 734 (m). P.F.: d215°C

- Síntese (4a)

Em um tubo reator de microondas, adicionou-se 0,3 mmol (0,06 g) do ligante Ox solubilizado em mistura metanol/água (1/10 mL) a uma solução aquosa (2 mL) de 0,3 mmol (0,1 g) de Eu(CH₃COO)₃.XH₂O. Adicionamos, gota a gota, uma solução aquosa (2 mL) de 0,3 mmol (0,055 g) de fenantrolina. O pH foi ajustado a 6-7 com TEA. Na primeira etapa da síntese, as condições utilizadas foram 90°C por 5 min e na segunda etapa, 150°C por 15 min. O precipitado branco formado foi filtrado, lavado com água destilada, seco sob alto vácuo e armazenado em dessecador com sílica azul. *Anal. Elem.*: C₂₇H₂₉ClEuN₄O₉ *Calc.(%)*: C, 43,77 ; H, 3,90 ; N, 7,56. *Exp.(%)*: C, 43,77; H, 3,32; N, 7,64. *Solubilidade*: Insolúvel em MeOH, EtOH, diclorometano, água, Clorofórmio, acetato de etila. I.V.T.F. (KBr): 3389 (l), 2926 (fr), 1596 (f), 1426 (m), 1294 (fr). P.F.: d187°C

- Síntese (1b)

O procedimento foi semelhante ao utilizado para a síntese de **1a**, porém a quantidade utilizada do ligante Tetra foi 0,82 mmol (0,12 g) e 0,24 mmol (0,1 g) de EuCl₃.6H₂O. *Anal. Elem.*: C₁₂H₂₂ClEuN₈O₆S₂ *Calc.(%)*: C, 23,00; H, 3,05; N, 17,90; S, 10,25. *Exp.(%)*: C, 22,75; H, 3,54; N, 17,53; S, 9,94. *Aparência*: sólido amarelo. *Solubilidade*: Insolúvel em

MeOH, EtOH, diclorometano, água, clorofórmio, acetato de etila. I.V.T.F. (*KBr*): 3380 (*l*), 1654 (*fr*), 1567 (*m*), 1469 (*m*), 1396 (*fr*), 1325 (*fr*), 1235 (*fr*), 973 (*fr*), 853 (*fr*), 702 (*m*). P.F.: *d*240°C.

- Síntese (2b)

O procedimento foi o mesmo utilizado para a síntese de **1a**, porém a quantidade utilizada do Tzol foi 0,05 mmol (0,043 g) e 0,027 mmol (0,01 g) de EuCl₃.6H₂O. *Anal. Elem.*: C₂₅H₃₂ClEuN₆O₁₃ *Calc.(%)*: C, 37,00 ; H, 3,97 ; N, 10,35. *Exp.(%)*: C, 37,38; H, 3,61; N, 9,64. *Aparência*: Sólido amarelo. *Solubilidade*: Insolúvel em MeOH, EtOH, diclorometano, água, clorofórmio, acetato de etila. I.V.T.F. (*KBr*): 3397 (*l*), 1600 (*m*), 1514 (*fr*), 1404 (*fr*), 1256 (*fr*), 1162 (*fr*) 998 (*fr*). P.F.: *d*230°C.

- Síntese (3b)

O procedimento foi o mesmo utilizado para a síntese de **2a**, porém a quantidade utilizada do DiTzol foi 0,2 mmol (0,06 g) e 0,14 mmol (0,05 g) de EuCl₃.6H₂O e 0,14 mmol (0,02g) de fenantrolina. *Anal. Elem.*: C₃₈H₄₄EuN₈O₁₅Cl. *Calc.(%)*: C, 43,80 ; H, 3,98 ; N, 10,75. *Exp.(%)*: C, 43,05; H, 3,78; N, 10,21. *Solubilidade*: Insolúvel em MeOH, EtOH, diclorometano, água, clorofórmio, acetato de etila. P.F.: 240 °C.

- Síntese (1c)

Em um balão de fundo redondo, foi adicionado 0,11 mmol (0,03 g) do ligante Pir previamente solubilizado em metanol a quente a uma solução metanólica de 0,036 mmol (0,013 g) de EuCl₃.6H₂O. O pH da mistura foi ajustado a 6,0 com trietilamina (TEA) e colocou-se o sistema em um banho de ultrassom de 40 kHz por 1h e 20 min, em temperatura ambiente. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o precipitado formado foi lavado com metanol a quente e seco em alto-vácuo. O sólido branco obtido foi colocado em frasco plástico e armazenado em um dessecador com sílica azul. *Anal. Elem.*: C₄₀H₄₁ClEuN₇O₅ *Calc.(%)*: C, 55,24 ; H, 4,75; N, 10,74. *Exp.(%)*: C, 56,72; H, 4,34; N, 10,31. *Solubilidade*: pouco solúvel em clorofórmio. I.V.T.F. (*KBr*): 3047 (*l*), 2216 (*m*), 1536 (*f*), 1495 (*f*), 1354 (*m*), 972 (*m*), 771 (*m*), 700 (*m*). P.F.: *d*227°C.

- Síntese (2c)

O procedimento foi o mesmo utilizado para a síntese de **1c**, porém a quantidade utilizada do ligante *p*-toluil-Pir foi 0,41 mmol (0,1 g) e 0,14 mmol (0,05 g) de EuCl₃.6H₂O.

Anal. Elem.: C₃₆H₃₂ClEuN₆O₆ Calc.(%): C, 51,96; H, 3,88; N, 10,10. Exp.(%): C, 51,11; H, 4,18; N, 10,17. Aparência: sólido róseo. Solubilidade: pouco solúvel em clorofórmio à quente. I.V.T.R. (KBr): 3404 (l), 2205 (m), 1667 (f), 1377(m), 1520 (f), 980 (fr), 790 (fr). P.F.: d188°C.

- Síntese (3c)

Em um balão de fundo redondo, foi adicionado 0,13 mmol (0,12 g) do *p*-toluil-Pir previamente solubilizado em metanol a quente a uma solução metanólica de 0,043 mmol (0,05 g) de EuCl₃.6H₂O. A esta mistura, foi adicionado lentamente uma solução de 0,043 mmol (0,007 g) de fenantrolina em acetonitrila. O pH da mistura foi ajustado a 6,0 com trietilamina (TEA) e colocado em um banho de ultrassom de 40 kHz por 1h e 20 min a temperatura ambiente. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o precipitado formado foi lavado com metanol à quente e seco sob alto-vácuo. O sólido amarelo obtido foi armazenado em um dessecador com sílica azul. *Anal. Elem.: C₄₂H₃₆Cl₂EuN₇O₅ Calc.(%): C, 53,57; H, 3,85; N, 10,41. Exp.(%): C, 53,62; H, 3,38; N, 10,44. Solubilidade: pouco solúvel em clorofórmio a quente. I.V.T.R. (KBr): 3400 (l), 3048 (fr), 2215 (m), 1516 (f), 1366 (m), 973 (m), 773 (m). P.F.: d187°C.*

- Síntese (4c)

O procedimento foi o mesmo utilizado para a síntese de **3c**, porém a quantidade utilizada do ligante *tiofen*-Pir foi 0,14 mmol (0,035 g), 0,05 mmol (0,017 g) de EuCl₃.6H₂O e 0,05 mmol (0,008 g) de fenantrolina. *Anal. Elem.: C₃₂H₂₆ClEuN₈O₄S₄ Calc.(%): C, 42,60; H, 2,90; N, 12,42; S, 14,07 Exp.(%): C, 41,13; H, 2,81; N, 12,26; S, 14,22. Aparência: sólido amarelo. Solubilidade: insolúvel em MeOH, EtOH, diclorometano, água, clorofórmio, acetato de etila. I.V.T.F. (KBr): 3390 (l), 2208 (m), 1525 (f), 1341 (m), 1279 (m), 988 (m), 790 (m). P.F.: d220°C.*

- Síntese (5c)

O procedimento foi análogo ao utilizado para a síntese de **3c**, porém a quantidade utilizada do ligante *metiltio*-Pir foi 0,17 mmol (0,04 g), 0,055 mmol (0,02 g) de EuCl₃.6H₂O e 0,055 mmol (0,01 g) de fenantrolina. *Anal. Elem.: C₄₈H₅₈ClEuN₁₀O₄S₂ Calc.(%): C, 52,86; H, 5,36; N, 12,84; S, 5,88 Exp.(%): C, 52,40; H, 5,42; N, 12,41; S, 5,73. Aparência: cristais agulhados brancos. Solubilidade: solúvel em diclorometano e pouco solúvel em clorofórmio.*

Solvente de cristalização: metanol. IVTF (KBr): 3382 (l), 2937 (fr), 2067 (fr), 2208 (fr), 1529 (m), 1294 (m), 994 (fr), 778 (fr). P.F.: 155°C.

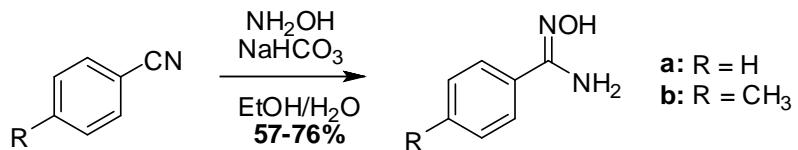
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos ligantes

4.1.1 Síntese dos ligantes ácidos 3-[3-(aril)-1,2,4-oxadiazol-5-il] propanóicos

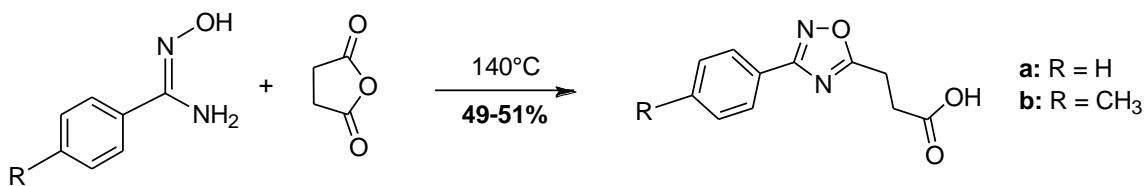
A síntese destes ligantes foi realizada em duas etapas. A primeira consiste na preparação da arilamidoxima de partida que reage com o anidrido succínico na segunda etapa para a formação do ligante ácido 3-[3-(aril)-1,2,4-oxadiazol-5-il] propanóico. Para a síntese da amidoxima, utilizou-se o método de Tiemann, no qual a nitrila aromática reage com o cloridrato de hidroxilamina, em presença de bicarbonato de sódio e em meio hidro-etenólico, fornecendo a amidoxima com bom rendimento (Esquema 1).

Esquema 1: Síntese das arilamidoximas



O ácido 3-[3-(fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il] propanóico (Ox) é sintetizado através da reação da benzamidoxima com o anidrido succínico, sem o uso de solvente, em altas temperaturas (acima de 120°C). Estas condições são imprescindíveis para que haja a formação da *O*-acilamidoxima, seguida da etapa de ciclização térmica com perda de uma molécula de água (Esquema 2). A síntese do ácido 3-(3-*p*-toluil-1,2,4-oxadiazol-5-il) propanóico foi realizada de maneira semelhante, porém foi utilizada a *p*-toluil-amidoxima como reagente de partida.

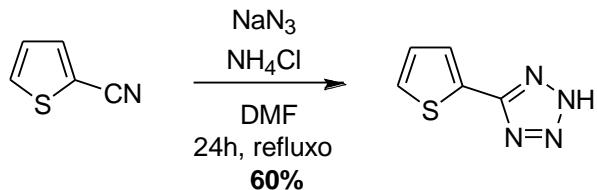
Esquema 2: Síntese do ácido 3-[3-(fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il] propanóico (Ox) e ácido 3-(3-*p*-toluil-1,2,4-oxadiazol-5-il) propanóico (*p*-toluil-Ox).



4.1.2- Síntese do ligante 5-(tiofen-2-il)-2H-tetrazol

Para a síntese do tetrazol utilizado neste trabalho foi utilizada a tiofeno-2-carbonitrila como material de partida, onde a porção nitrila foi submetida à reação de cicloadição 1,3-dipolar com o ácido azidróico, formado *in situ*, através da reação da azida sódica com o cloreto de amônio, na presença de *N,N*-dimetilformamida sob refluxo (Esquema 3).

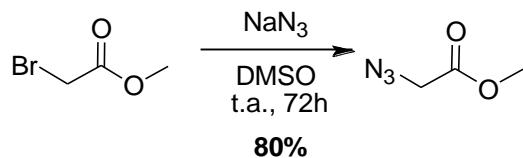
Esquema 3: Formação do 5-(tiofen-2-il)-2*H*-tetrazol.



4.1.3- Síntese dos triazóis

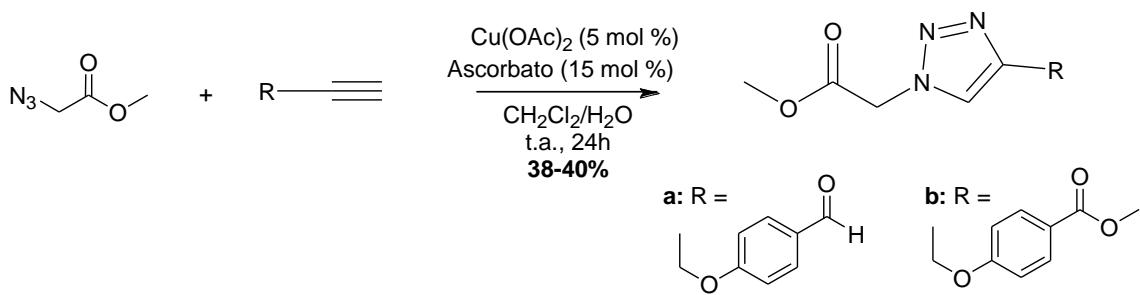
As reações de obtenção dos triazóis obtidos no presente trabalho foram realizadas a partir da reação do azido-acetato de metila com alcinos terminais em presença de sais de Cu(II) e ascorbato de sódio. Nestas reações, os alcinos exercem papel de dipolarófilos enquanto que as azidas atuam como dipolos. O ascorbato de sódio foi utilizado como agente redutor para formação de Cu (I) *in situ*, que exerce papel catalítico na reação. A azida foi sintetizada a partir do bromo-acetato de metila através de substituição nucleofílica bimolecular usando o íon azida como nucleófilo (Esquema 4).

Esquema 4: Formação do azido-acetato de metila.



O azido-acetato de metila, então, reage com alcinos, na presença de acetato de cobre e ascorbato de sódio, para dar origem aos triazóis inéditos com rendimentos de 38% (**a**) e 40% (**b**) (Esquema 5).

Esquema 5: Formação dos triazóis.



Os triazóis foram então hidrolisados em meio básico, fornecendo os seus respectivos derivados ácidos carboxílicos, como mostrado no Esquema 6.

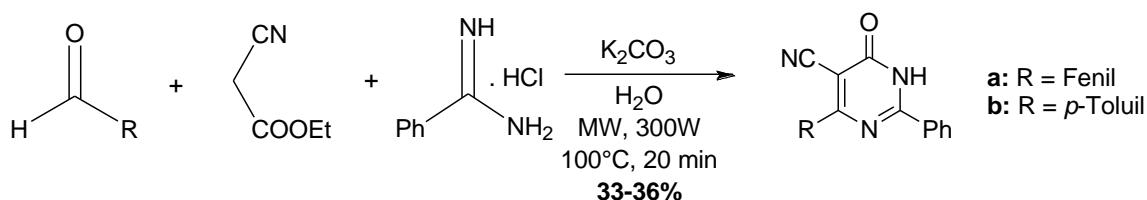
Esquema 6: Hidrólise dos triazóis.

- Síntese das 4-(3H)-Pirimidinonas

- Obtenção das 2,6-diaril-4-(3H)-Pirimidinonas

Para a obtenção das 2,6-diaril-pirimidinonas aldeídos aromáticos reagiram com o cianoacetato de etila e o cloridrato de benzamidina na presença de carbonato de potássio, numa reação multicomponente. As reações foram realizadas sob irradiação de micro-ondas utilizando água como solvente. Os rendimentos obtidos foram moderados como mostrado no Esquema 7.

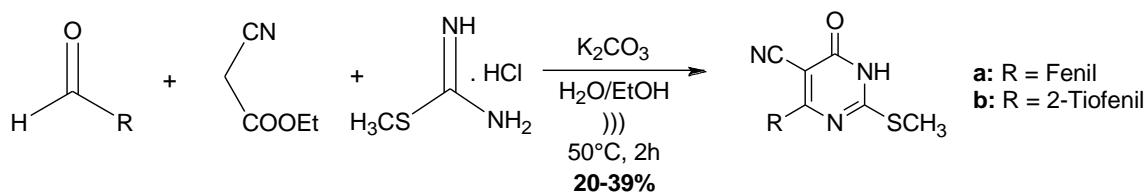
Esquema 7: Reação multicomponente de obtenção das 2,6-diaril-4-(3*H*)-pirimidinonas



4.1.4.2- Obtenção das 4-(3*H*)-Pirimidinonas com uma porção tiometil

Para a obtenção das pirimidinonas com uma porção tiometil, também foi utilizada uma abordagem multicomponente em que os aldeídos aromáticos reagem com o cianoacetato de etila juntamente com o hemissulfato de pseudo-metiltiouréia na presença de carbonato de potássio em água e etanol, sob a ação do ultrassom (Esquema 8).

Esquema 8: Reação multicomponente em ultrassom de obtenção das 4-(3*H*)-pirimidinonas com uma porção tiometil.



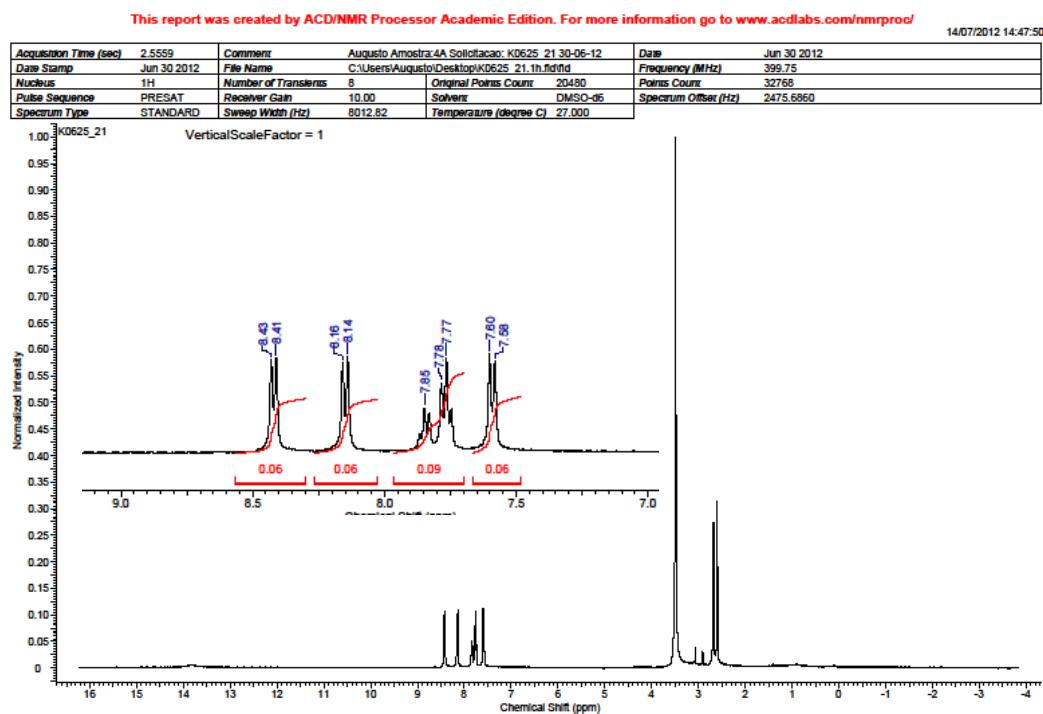
4.2 Caracterização dos ligantes

Os ligantes relatados na literatura foram caracterizados por comparação dos pontos de fusão e fatores de retenção com aqueles encontrados na literatura. Somente os ligantes Ditzol, Tzol e *p*-toluil-Pir não foram relatados na literatura até o presente momento, sendo o ligante *p*-toluil-Pir, caracterizado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio, carbono, espectroscopia no infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução (ESI). Já o ligante Tzol foi caracterizado apenas por RMN de ^1H . O ligante Ditzol foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho fazendo a comparação com o ligante Tzol.

A Figura 18 mostra o espectro de RMN de hidrogênio para o ligante *p*-toluil-Pir. No campo mais alto do espectro, observa-se um sinal em 2,60 ppm, referente ao simpleto da metila ligada ao anel arila da posição C-6 da pirimidinona. Em seguida, observa-se o sistema

de sinais aromáticos, com integração para 9 hidrogênios. Em 7,58 ppm há um dupletos referente ao acoplamento de dois prótons aromáticos do grupo *p*-toluil com constante de acoplamento igual a 8,0 Hz. Estes dois hidrogênios estão mais próximos da metila. Em seguida, observa-se a presença de um multiplo em 7,75-7,87 ppm, com integração para os três prótons do grupo fenila, sendo estes os mais distantes do núcleo da pirimidinona. Observam-se então os dois dupletos dos conjuntos de hidrogênios próximos ao anel do heterociclo, com constantes de acoplamento iguais a 8,0 Hz. Este efeito de desblindagem para estes conjuntos de prótons pode ser atribuído ao efeito puxador de elétrons do anel pirimidinônico. Finalmente, em campo baixo, observa-se um simpleto largo, referente ao próton ligado ao N-3 do anel da pirimidinona. É possível, portanto, confirmar a obtenção do ligante *p*-toluil-Pir.

Figura 18: RMN de ^1H do ligante 6-oxo-2-fenil-4-*p*-toluil-1,6-diidropirimidina-5-carbonitrila (*p*-toluil-Pir).

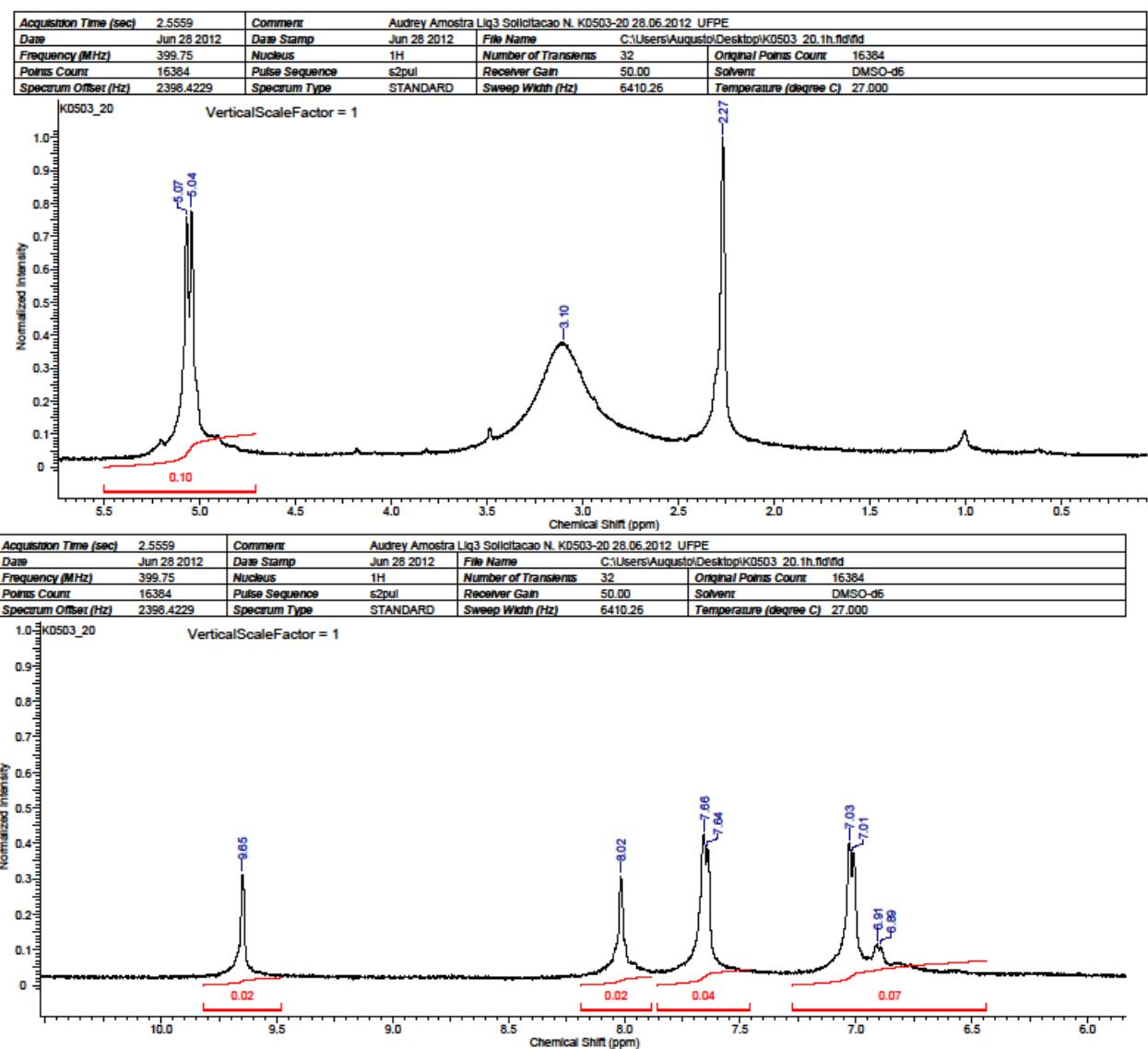


(Fonte: o autor)

O espectro de RMN de próton para o ligante Tzol está mostrado na Figura 19. Na região de 5,30 ppm, obervam-se dois simpletos referentes aos dois grupos metilenos da molécula. Observam-se, em seguida, dois dupletos na região dos prótons aromáticos (em 7,25 e 7,88

ppm), caracterizando o sistema AA'BB' presente na molécula. Em 8,15 ppm, observa-se o sinal do próton triazólico, mostrando que a reação foi regiosseletiva e apenas um regioisômero foi formado (provavelmente o 1,4-dissubstituído, conforme relatos da literatura dos ANJOS, J. V., et al., 2009). Por fim, em 9,88 ppm, há o simpleto referente ao próton do grupo aldeído. Não é possível visualizar o sinal largo referente ao grupamento OH, pois o espectro não foi varrido acima de 10,0 ppm.

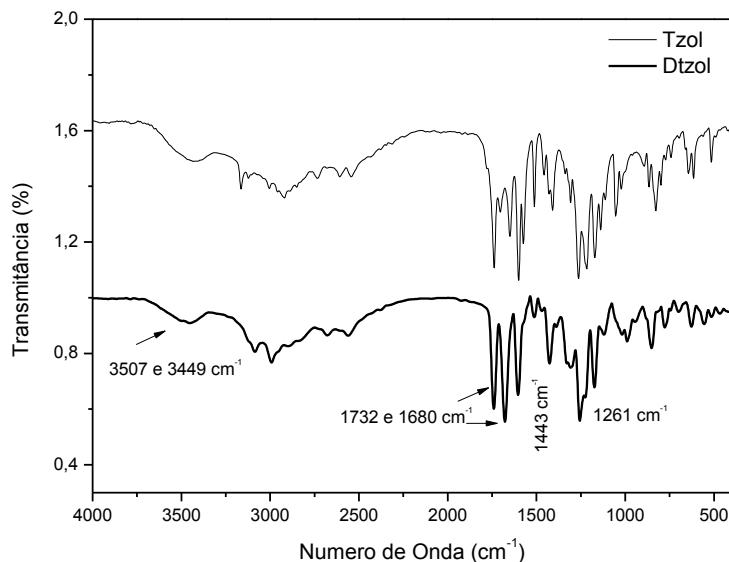
Figura 19: Espectro de RMN de ^1H do ligante Tzol.



(Fonte: o autor)

O ligante Ditzol possui um grupamento carboxílico e um grupo éster. Espera-se que seu espectro de infravermelho apresente duas fortes absorções dos grupos C=O, além de uma banda larga referente ao estiramento OH do ácido (Figura 20).

Figura 20: Espectros de infravermelho dos ligantes Tzol e Dtzol.



(Fonte: o autor)

Devido ao fato de os grupos C=O estarem ligados a espécies diferentes entre si, é possível diferenciá-los no espectro. A Tabela 1 mostra as principais absorções dos ligantes Tzol e Ditzol e suas atribuições.

Tabela 1: Principais absorções dos ligantes Tzol e Ditzol e suas atribuições.

Ligante	Absorção (cm⁻¹)	Intensidade	Atribuição
Tzol	3435	Larga	Estiramento OH
	1742	Forte	Estiramento C=O de éster
	1709	Média	Estiramento C=O aldéido
	1602	Forte	Torção C=C de anel aromático
	1259	Forte	Estiramento C-O
Ditzol	3507 e 3449	Larga	Estiramento OH
	1732	Forte	Estiramento de

			C=O de éster
1680	Forte		Estiramento de C=O de ácido
1261	Forte		Estiramento C-O

Como mencionado anteriormente, os ligantes não-inéditos foram caracterizados por ponto de fusão e comparados aos relatados na literatura (Tabela 2). Todos os compostos mostraram valores iguais ou próximos do ponto de fusão, evidenciando que a síntese forneceu os produtos desejados.

Tabela 2: Pontos de fusão dos ligantes sintetizados.

Ligante	P.F. (°C)	P.F (°C) ^(lit.)
Ox	110-115	112
<i>p</i> -Toluil-Ox	147-148	144-145
Tetra	198-201	201-207
Tzol	177-180	*
Ditzol	204-206	*
Pir	>300	350-356
<i>p</i> -toluil-Pir	>300	*
tiofen-Pir	283-284	283
tiometil-Pir	275-280	275

4.3 Síntese dos complexos de európio

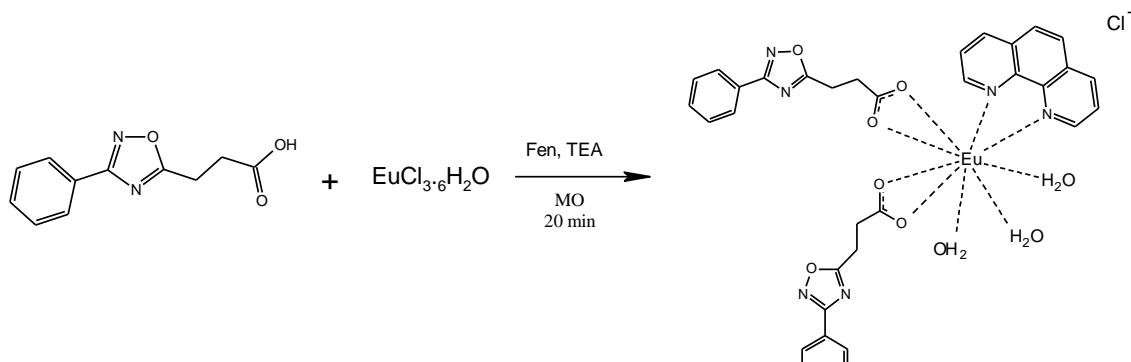
Para a síntese dos complexos, foram utilizadas as energias do ultrassom e das micro-ondas. Estas rotas de síntese de permitiram uma diminuição bastante pronunciada do tempo de reação, além do baixo consumo de solventes orgânicos e economia de água, se comparados a sínteses realizadas em sistema de refluxo de solventes (1 dia de refluxo gasta aproximadamente 500 L de água para refrigeração do condensador).

Para as sínteses em micro-ondas, foi utilizada a estequiometria 1:1 (ligantes:Eu³⁺) e para a síntese em ultrassom, a estequiometria 3:1 (ligantes:Eu³⁺). Para as sínteses realizadas

em banho ultrassônico, nenhum dos complexos formados obedeceu à estequiometria de partida. Isto pode estar relacionado, provavelmente, a fatores estéricos. Utilizou-se, nas sínteses mediadas por ultrassom, acetonitrila destilada para diminuir a probabilidade de formação de radicais que possam influenciar na formação do complexo. O uso de água, alcoóis e solventes halogenados pode ocasionar a liberação, devido à vibração ultrassônica, de radicais •OH (MARTINES M. A. V., et al., 2000). Para a desprotonação dos ligantes, foi utilizado trietilamina (TEA) destilada, já que o uso de hidróxidos de metais alcalinos pode acarretar na precipitação de hidróxido de európio.

As substituições das moléculas de água foram realizadas utilizando o ligante fenantrolina comercial, o qual se coordena ao íon Európio (III) de modo bidentado, completando a esfera de coordenação e impedindo que mais moléculas de água coordenem ao íon metálico. Isto é importante, pois os osciladores OH suprimem a luminescência do íon lantanídeo, aumentando a taxa não-radiativa e diminuindo o rendimento quântico de emissão (VOLOSHIN, A. I., et al., 2001). O Esquema 9 exemplifica a obtenção dos complexos de európio em micro-ondas.

Esquema 9: Reação do cloreto de európio hexa-hidratado com o ligante Ox e fenantrolina mediada por micro-ondas.



(Fonte: o autor)

Além dos ligantes utilizados nas sínteses dos complexos abordados no presente estudo, foram realizadas inúmeras tentativas de obtenção de complexos com outros ligantes contendo os grupos oxadiazóis e pirimidinonas, porém, observou-se que não havia formação dos complexos. De maneira geral, os ligantes testados sem sucesso na complexação possuíam um grupamento *p*-BrPh, *p*-ClPh ou *p*-FPh. Ao término da reação de complexação, os produtos apresentavam coloração rósea e não apresentavam luminescência característica para os complexos de európio (III), ou eram extremamente instáveis nos solventes orgânicos usuais.

4.4 Propriedades físicas

Pôde-se observar, sob a excitação da luz de uma lâmpada de ultravioleta, a luminescência dos complexos na região do vermelho do espectro visível, o que é esperado para complexos com íon Eu⁺³ (Figura 21).

Figura 21: Complexo [Eu(Fen)(Ox)₂(H₂O)₃]Cl sem excitação da radiação de ultra-violeta (direita). Emissão do complexo [Eu(Fen)(Ox)₂(H₂O)₃]Cl (centro) e do complexo [Eu(tiofen-Pir)₂(Fen)(H₂O)₃]Cl (esquerda).



(Fonte: o autor)

Os complexos foram obtidos como sólidos sem cristalinidade bem definida e apresentaram uma coloração variada, sendo pouco solúveis ou insolúveis nos solventes orgânicos usuais. Os complexos com ligantes derivados das pirimidinonas apresentaram uma solubilidade maior do que o observado para os complexos com ligantes heterocíclicos contendo grupos ácidos carboxílicos. Isto é particularmente interessante ao se observar a solubilidade dos ligantes livres. Por exemplo, as pirimidinonas livres apresentam menor solubilidade em metanol que seus complexos. O contrário é observado para os heterocíclicos de cinco membros, ou seja, para os tetrazóis, triazóis e oxadiazóis, a solubilidade é maior quando na forma livre que na forma coordenada.

4.5 Análise elementar

A Tabela 3 mostra os resultados das análises elementares para carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre dos complexos sintetizados. Os valores apontaram uma boa concordância entre a fórmula mínima proposta e o obtido experimentalmente, apresentando erros menores que 7%.

Tabela 3: Resultados analíticos de C, N, H, para os complexos sintetizados.

Complexo	% H		% C		% N	
	exp.	teo.	exp.	teo.	exp.	teo
[Eu(Fen)(<i>p</i> -toluil-Ox) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	3,68	3,96	49,92	49,81	9,34	9,70
[Eu(Ox) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	3,86	3,78	38,20	38,08	7,83	8,07
[Eu(Fen)(Ox) ₂ (H ₂ O) ₃]Cl	3,16	3,84	45,81	45,71	9,34	9,41
[Eu(Ox)(Fen)(OAc)(H ₂ O) ₂] (AcOH)Cl	3,32	3,90	43,77	43,77	7,63	7,56
[Eu(tetra) ₂ (H ₂ O) ₄ (MeOH) ₂]Cl	3,54	3,05	22,75	23,00	17,53	17,90
[Eu(tzol) ₂ (H ₂ O) ₄](MeOH)Cl	3,61	3,97	37,38	37,00	9,64	10,35
[Eu(Ditzol) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃] (H ₂ O) ₂ Cl	3,78	3,98	43,05	43,80	10,21	10,75
[Eu(Pir) ₂ (H ₂ O) ₃ (TEA)]Cl	4,34	4,75	56,72	55,24	10,31	10,74
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	4,18	3,88	51,11	51,96	10,17	10,10
[Eu(<i>p</i> -toluil- Pir)(Fen) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂ Cl ₂	3,38	3,85	53,62	53,57	10,44	10,41
[Eu(tiofen-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl	2,81	2,85	41,13	41,85	12,26	12,20
[Eu(tiometil-Pir) ₂ (Fen) (H ₂ O) ₂] (TEA) ₂ Cl	5,42	5,36	52,40	52,86	12,41	12,84

Dados analíticos de C, N e H obtidos no IQ-USP

De acordo com os dados analíticos é possível observar a presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos complexos e isto é confirmado pelas técnicas de infravermelho conjuntamente, quando possível, com análises termogravimétricas, já que não se tem dados cristalográficos. O complexo [Eu(metiltio-Pir)₂(Fen)(H₂O)₂](TEA)₂Cl parece apresentar duas moléculas da trietilamina (utilizada para desprotonação do ligante e ajuste de pH) na segunda esfera de coordenação. A isto é atribuída a maior solubilidade deste complexo em solventes orgânicos e uma relativa instabilidade, verificada pelas várias tentativas de obtenção de cristais. Ainda, quando na evaporação do solvente, é possível perceber uma mudança de coloração do sólido de branco para róseo, indicando possivelmente a perda de moléculas de fenantrolina.

É importante salientar que devido à dificuldade encontrada na obtenção de cristais destes complexos, por questões de solubilidade e estabilidade em solventes orgânicos, utiliza-se normalmente o resultado da análise elementar (com base no modo de coordenação) como dado de entrada em programas e métodos computacionais para determinação da geometria do

estado fundamental do íon Eu³⁺, o qual utilizamos, no presente estudo, para o complexo de európio (III) com o ligante Ox.

4.6 Ponto de decomposição

Todos os complexos sintetizados, exceto [Eu(metiltio-Pir)₂(Fen)(TEA)₂]Cl apresentaram decomposição térmica. Os valores de temperatura referem-se ao início da decomposição. A tabela abaixo mostra os valores dos pontos de decomposição para os complexos sintetizados (Tabela 4).

Tabela 4: Ponto de decomposição dos complexos sintetizados.

Complexo	Temperatura de Decomposição (d) /Fusão (°C)
[Eu(Fen)(p-toluil-Ox) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	d155
[Eu(Ox) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	d155
[Eu(Fen)(Ox) ₂ (H ₂ O) ₃]Cl	d215
[Eu(Ox)(Fen)(OAc)(H ₂ O) ₂](AcOH)Cl	d187
[Eu(tetra) ₂ (H ₂ O) ₄ (MeOH) ₂]Cl	d240
[Eu(tzol) ₂ (H ₂ O) ₄](MeOH)Cl	d230
[Eu(Ditzol) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃](H ₂ O) ₂ Cl	d240
[Eu(Pir) ₂ (H ₂ O) ₃ (TEA)]Cl	d227
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	d188
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir)(Fen) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₂	d187
[Eu(tiofen-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl	d220
[Eu(tiometil-Pir) ₂ (Fen) (H ₂ O) ₂] (TEA) ₂ Cl	155

4.7 Espectroscopia na região do infravermelho

Para que haja absorção da radiação no infravermelho é preciso que se tenha mudança do momento de dipolo elétrico como resultado do movimento rotacional ou vibracional da molécula (SILVERSTEIN, R. M., 2005). Os espectros, portanto, são respostas das interações

do campo eletromagnético incidente com a molécula. A caracterização dos complexos por espectroscopia na região do infravermelho é uma ferramenta importante, pois indica a provável coordenação do ligante com o íon metálico, o que pode ser constatado através da comparação das principais absorções do ligante livre e o complexo. De uma maneira geral, observa-se que, quando há a complexação de um ligante com um metal, os picos de absorção originais do ligante se deslocam para números de onda menores, já que a frequência de vibração da ligação diminui.

Série dos 1,2,4-Oxadiazóis

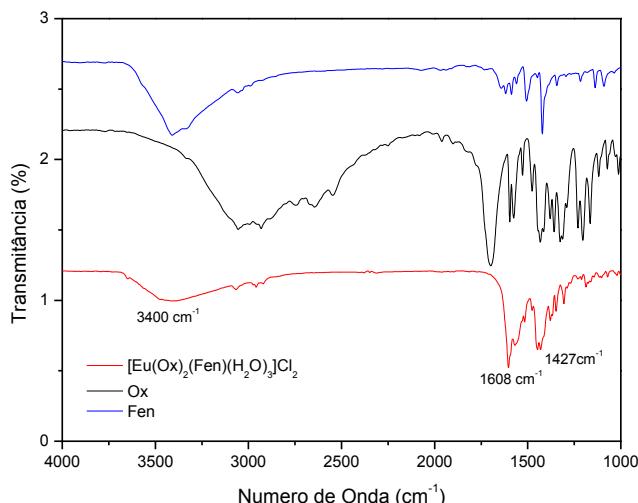
Para a série de complexos com ligantes de 1,2,4-oxadiazóis (Figura 22) contendo uma cadeia ácido propanóico, observa-se o deslocamento de aproximadamente 100 cm^{-1} da forte absorção do grupo C=O (1700 cm^{-1}) para números de onda menores e o deslocamento do grupo C-O (1592 cm^{-1}) para número de onda maiores, o que sugere que a coordenação tenha se dado por esta região.

Figura 22: Estrutura do 1,2,4-Oxadiazol.

(Fonte: o autor)

O espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ está mostrado na Figura 23. Constata-se também a presença da absorção do grupo OH em torno de 3400 cm^{-1} , o que reforça o resultado obtido na análise elementar onde os complexos desta série apresentam moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon metálico.

Figura 23: Espectro na região do infravermelho do ligante Ox, Fen e do complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$



(Fonte: o autor)

É possível observar a presença de fracas bandas de estiramento de C-H de aromático em 2950 cm⁻¹ no complexo e no ligante fenantrolina, indicando a presença desta molécula no complexo. Observando a banda de absorção em 1427 cm⁻¹ (estiramento N-H) é possível constatar a presença desta banda tanto no complexo, quanto para o ligante Ox, reforçando o fato de que o íon európio não coordenou na região do anel oxadiazol.

Os demais complexos contendo ácidos 3-[3-(aryl)-1,2,4-oxadiazol-5-il] propanóicos apresentaram padrão espectroscópico semelhante e não serão discutidos em detalhes (apêndice I). A Tabela 5 mostra as principais bandas de absorção dos complexos com os ligantes da série dos ácidos 3-[3-(aryl)-1,2,4-oxadiazol-5-il] propanóicos.

Tabela 5: Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos da série com 1,2,4-oxadiazóis como ligantes.

Complexo	Absorção (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição
$[\text{Eu}(p\text{-toluil-Ox})_2(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$			
	3437	Larga	Estiramento OH água
	2935	Fraca	Estiramento C-H arila
	1595	Forte	Estiramento C=O

			Ácido
[Eu(Ox) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	1600	Forte	Estiramento C-O
	3347	Larga	Estiramento OH água
	2929	Média	Estiramento C-H arila
	1581	Forte	Estiramento C=O ácido
	1432	Forte	Estiramento C-N
[Eu(Ox) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl			
	3421	Larga	Estiramento O-H água
	3066	Fraca	Estiramento C-H alquila
	2950	Fraca	Estiramento C-H Arila
	1602	Forte	Estiramento C=O
	1430	Média	Estiramento C-N
[Eu(Ox)(Fen)(OAc)(H ₂ O) ₂](AcO H)Cl			
	3389	Larga	Estiramento OH água
	1596	Forte	Estiramento C=O ácido
	1426	Forte	Estiramento C-N

Série dos triazóis e tetrazol

Observa-se, para os complexos contendo o núcleo 1,2,3-triazol (Figura 24) e grupos ácidos carboxílicos em suas estruturas, o deslocamento da banda de absorção referente ao grupo C=O do ligante original para regiões um pouco mais baixas do espectro (Figura 25).

Figura 24: Estrutura do Triazóis (esquerda e abaixo) e Tetrazol (direita).

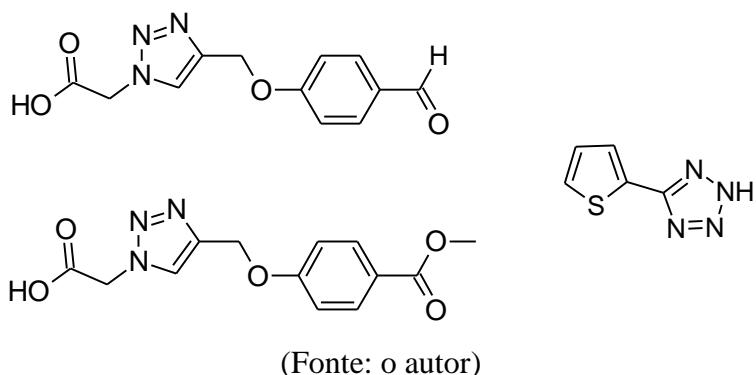
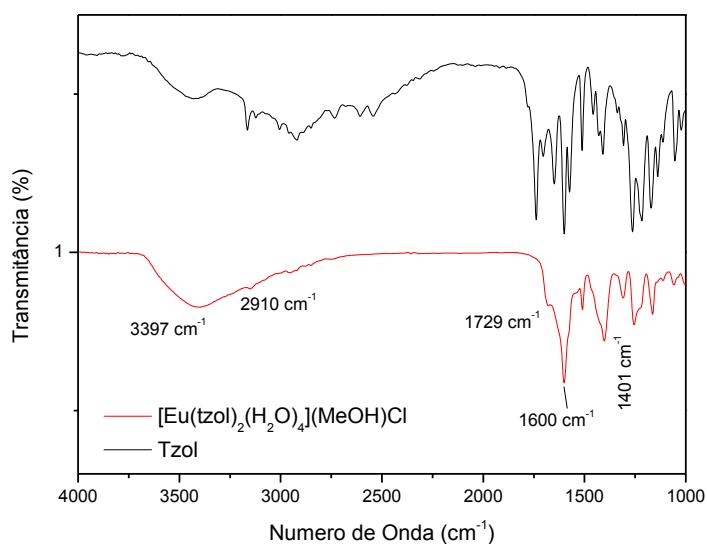


Figura 25: Espectro na região do infravermelho do ligante Tzol e do complexo $[\text{Eu}(\text{tzol})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{MeOH})\text{Cl}$.

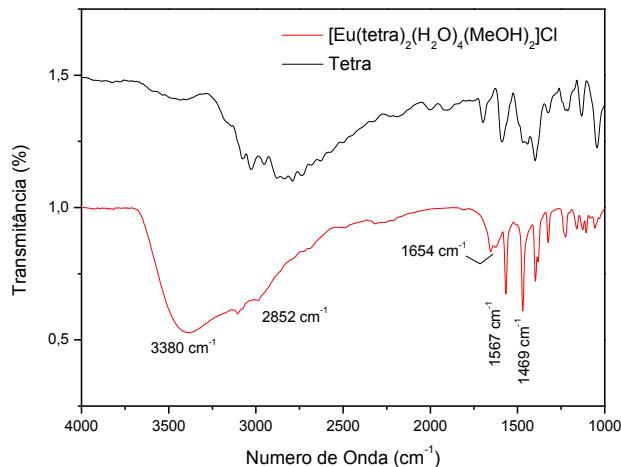


(Fonte: o autor)

Já para o complexo contendo um anel de tetrazol em sua estrutura, observa-se o deslocamento da banda referente ao grupo N-H. Isto acontece porque há a troca do próton ácido ligado ao heterociclo por íons európio nesta região da molécula (Figura 26). Mais uma vez, observa-se a banda de absorção do grupo OH indicando a presença de moléculas de água de coordenação na primeira esfera de coordenação. O ligante tetrazol possui uma ligação C-S (tiofeno), porém não foi atribuída nenhuma absorção deste grupo devido ao fato de ocorrer na região de 700-600 cm⁻¹ (PAVIA, D. L., 2001) e ser muito fraca, às vezes até recoberta por

outra absorção. Em relação ao anel tetrazol, podemos observar uma absorção em torno de 1109 cm^{-1} típico de anéis tetrazóis.

Figura 26: Espectro na região do infravermelho do ligante Tetra e do complexo $[\text{Eu(tetra)}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$.



(Fonte: o autor)

A Tabela 6 mostra as atribuições das principais bandas de absorção dos complexos com ligantes da série triazóis e tetrazóis.

Tabela 6: Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos da série com ligantes da série triazol e tetrazol e suas atribuições.

Complexo	Absorção (cm^{-1})	Intensida de	Atribuição
$[\text{Eu(tzol)}_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{MeOH})\text{Cl}$	3397	Larga	Estiramento OH água
	1729	Forte	Estiramento C=O
	1600	Média-Forte	Estiramento C-O ⁻
	1401	Média-Forte	Estiramento C-N
$[\text{Eu(Ditzol)}_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$	3371	Larga	Estiramento OH água
	1745	Forte	Estiramento C=O éster

			Estiramento C=O ácido
1596	Forte		
[Eu(tetra) ₂ (H ₂ O) ₄ MeOH) ₂]Cl			
			Estiramento OH água
3380	Larga		
			Estiramento N-H Ligante
1595	Média		
			Deslocamento
1567	Média-Forte		Estiramento N-H
			Estiramento C=C do anel
1469	Média-Forte		
			Estiramento N-
1218 e 1109	Fraca		N=N do anel
			tetrazol

Série das 4-(3H)-Pirimidinonas

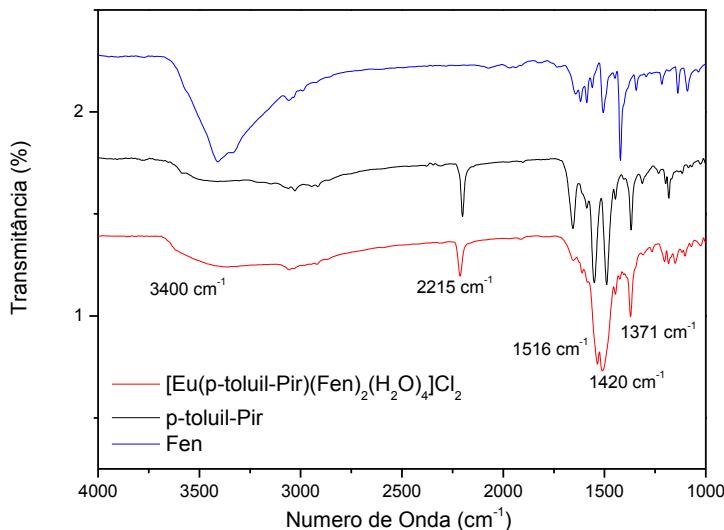
Nesta série observa-se principalmente o deslocamento da absorção do grupo N-H (1650 cm^{-1}) e o deslocamento da absorção do grupo C=O de 1600 cm^{-1} para 1516 cm^{-1} após a coordenação com o íon metálico; o que reforça o fato de que o íon európio coordenado de modo bidentado aos ligantes da série 4-(3H)-pirimidinona (Figura 27).

Figura 27: Anel Pirimidinônico.

(Fonte: o autor)

A presença de bandas largas devido a estiramentos do grupo OH da água em torno de 3400 cm^{-1} é observada em todos os espectros, confirmando os dados analíticos (Figura 28). Todos os espectros desta série apresentaram estas características, portanto em conformidade com o obtido na análise elementar (apêndice I).

Figura 28: Espectro na região do infravermelho do ligante *p*-toluil-Pir, Fen e do complexo $[\text{Eu}(\text{p-toluil-Pir})(\text{Fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$.



(Fonte: o autor)

A forte absorção em torno de 2200 cm^{-1} específico de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, mostra que não há coordenação do íon lantanídeo nesta região, já que as absorções do ligante livre e do complexo estão bastante sobrepostas, evidenciando que não houve deslocamento desta absorção. É possível observar a presença de bandas fracas de absorção do estiramento C-H de anel aromático em 3048 cm^{-1} , reforçando a presença do ligante fenantrolina na primeira esfera de coordenação do complexo.

A Tabela 7 mostra as atribuições das principais absorções dos complexos com ligantes da série das 4 -(3*H*)- pirimidinonas.

Tabela 7: Principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos da série com ligantes 4 -(3*H*)- pirimidinonas e suas atribuições.

Complexo	Absorção (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
$[\text{Eu}(\text{Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{TEA})]\text{Cl}$	3407	Larga	Estiramento OH água
	3054	Fraca-Encoberta	Estiramento N-H
	2216	Média	Estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$
	1535	Forte	Estiramento $\text{C}-\text{O}^-$

	1505	Forte	Torção N-H
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	3404	Larga	Estiramento OH
	2205	Média	Estiramento C≡N
	1660		Estiramento N-H Lactama
	1538 e 1494	Forte	Estiramento C=O e C-O ⁻
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir)(Fen) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂ Cl ₂	3388	Larga	Estiramento O-H Água
	3048	Muito Fraca	Estiramento N-H
	2215	Média	Estiramento C≡N
	1650	Média	Estiramento N-H Lactama
	1516	Forte	Estiramento C-O ⁻
	1371	Média-Forte	
[Eu(tiofen-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl	3390	Larga	Estiramento O-H Água
	2208	Média	Estiramento C≡N
	1525	Forte	Deformação C-O ⁻
	1416	Média	Estiramento C=N (Fen)
[Eu(metiltio-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₂] (TEA) ₂ Cl	3382	Larga	Estiramento OH água
	2937	Fraca	Estiramento C-H arila
	2208	Fraca	Estiramento C≡N

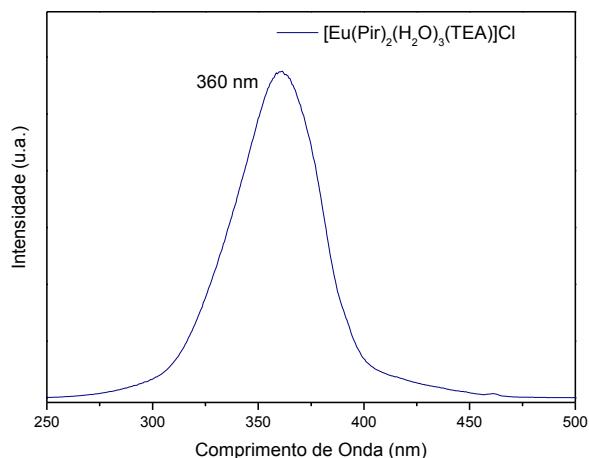
			Deformação
1529	Média		
			Simétrica N-H

4.8 Espectroscopia de Luminescência

- Espectros de Excitação

Os espectros de excitação são importantes para determinar em qual comprimento de onda o íon Eu (III) será excitado no espectro de emissão. De acordo com os espectros de excitação, pode-se inferir se a excitação direta no ligante está sendo eficiente, ou seja, se está funcionando como uma “antena”. Os espectros foram obtidos na faixa de 250 – 500 nm, monitorando no comprimento de onda máximo na transição $^5D_0 - ^7F_2$. A maioria dos espectros de excitação (Figura 29) apresentou uma banda larga com máximo na região do ligante, o que confirma que a excitação direta nos ligantes orgânicos é mais eficiente do que a excitação direta no íon európio. Somente o complexo $[Eu(Ox)_2(H_2O)_4]Cl$ apresentou um pico mais intenso em 396 nm (5L_6 do íon Eu^{3+}), indicando que a excitação direta no ligante não é eficiente.

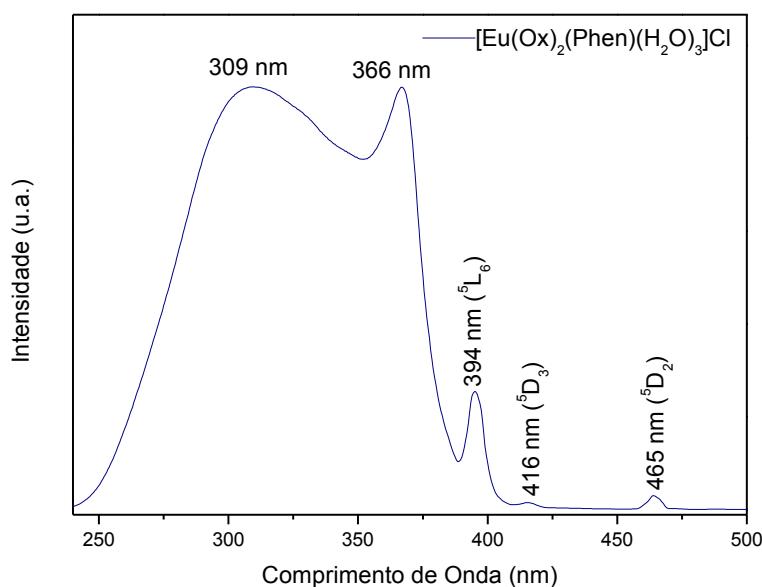
Figura 29: Espectro de excitação do complexo $[Eu(Pir)_2(H_2O)_3(TEA)]Cl$ com máximo em 360 nm monitorado em 612 nm a 293 K, amostra sólida.



(Fonte: o autor)

Em alguns espectros de excitação, pode-se observar linhas finas (Figura 30) que são decorrentes da excitação direta no íon európio, vindas do estado 7F_0 para estados excitados 5L_6 (396 nm ou 25200 cm^{-1}), 5D_3 (416 nm ou 24000 cm^{-1}), 5D_2 (465 nm ou 21400 cm^{-1}), 5D_1 (526 nm ou 19000 cm^{-1}). A Tabela 8 mostra os máximos de excitação de todos os complexos de európio sintetizados. Os espectros de excitação dos demais complexos estão dispostos no apêndice II.

Figura 30: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ com máximo em 309 nm monitorado em 615 nm a 293 K, amostra sólida.



(Fonte: o autor)

Tabela 8: Máximo(s) de excitação dos complexos de európio (III).

Complexo	Máximo(s) Excitação (nm)
$[\text{Eu}(\text{Fen})(p\text{-toluil-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	347
$[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	396
$[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$	309 e 366
$[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{Fen})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcOH})\text{Cl}$	347
$[\text{Eu}(\text{tetra})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$	391
$[\text{Eu}(\text{tzol})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{MeOH})\text{Cl}$	319
$[\text{Eu}(\text{Ditzol})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$	346
$[\text{Eu}(\text{Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{TEA})]\text{Cl}$	360
$[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	356

[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir)(Fen) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂ Cl ₂	315 e 382
[Eu(tiofen-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl	360
[Eu(tiometil-Pir) ₂ (Fen) (H ₂ O) ₂] (TEA) ₂ Cl	356

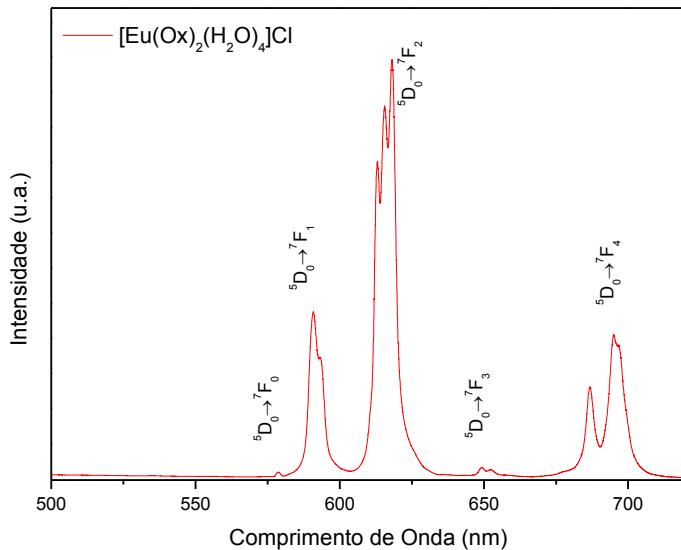
- Espectros de Emissão

Os espectros de emissão foram obtidos varrendo a faixa de 500-720 nm, sendo o comprimento de onda de excitação característico de cada complexo, com a amostra sólida. Foram observadas as linhas finas características relativas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ (onde $J=0,1,2,3,4$) do íon európio. Todos os espectros, excetuando-se o complexo [Eu(tetra)₂(H₂O)₄(MeOH)₂]Cl, apresentaram a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ como a mais intensa e em número de linhas da transição igual ou menor a $2J+1$ sugerindo que não há presença de isômeros, concordando com o observado na análise elementar. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em todos os espectros indica um ambiente de simetria baixa em torno do íon európio, do tipo C_n, C_{nv}, ou C_s.

Série dos 1,2,4-Oxadiazóis

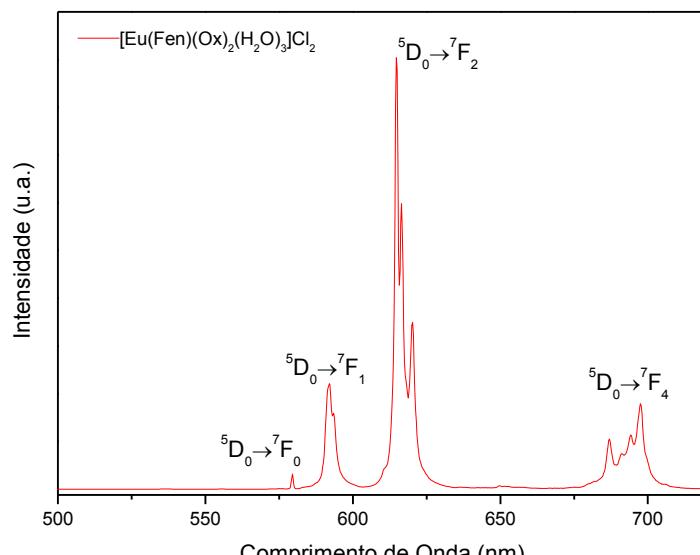
Nesta série observamos a presença de linhas mais finas de transição (Figuras 31-34) dos que as encontradas para os espectros de emissão das outras séries.

Figura 31: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ excitado em 396 nm, a 298 K e amostra sólida.



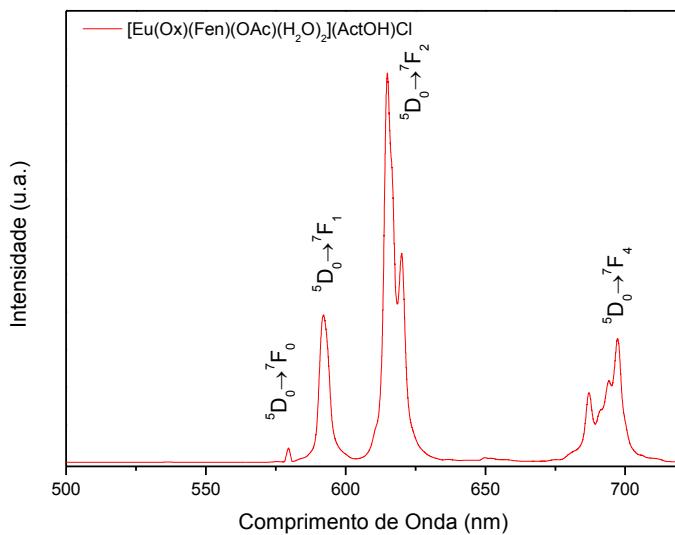
(Fonte: o autor)

Figura 32: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$ excitado em 309 nm, a 298 K e amostra sólida.



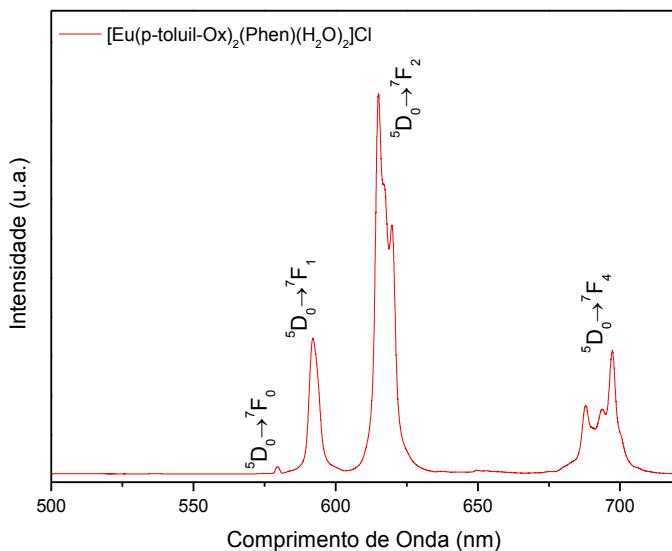
(Fonte: o autor)

Figura 33: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{Fen})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcOH})\text{Cl}$ excitado em 347 nm, a 298 K e amostra sólida.



(Fonte: o autor)

Figura 34: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Ox})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ excitado em 347 nm, a 298 K e amostra sólida.



(Fonte: o autor)

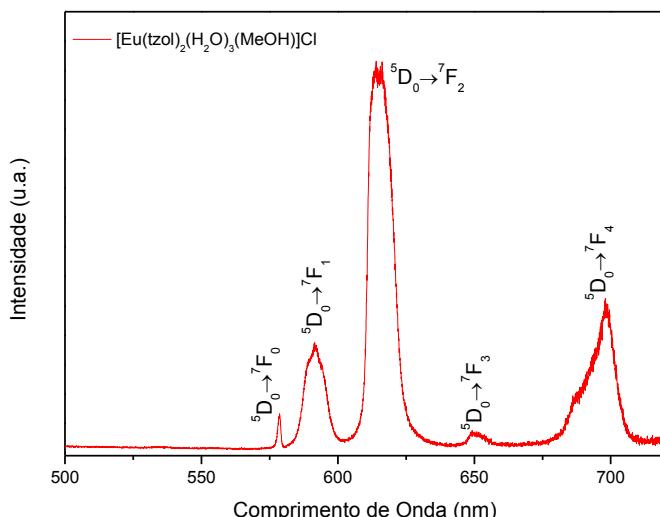
Observando o comportamento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ nos complexos desta série, podemos constatar que ela possui uma intensidade anormal, comparadas à transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. De acordo com Sá Ferreira e colaboradores (SÁ FERREIRA, R. A., et al., 2006) este fato pode estar associado com pequenas distorções na geometria em torno do íon európio, ou seja, uma pequena quebra de uma simetria alta sem centro de inversão. Este

fato é confirmado no fato de que os parâmetros de intensidades, Ω_λ , possuírem valores muito próximos, ou até com Ω_4 maior que o Ω_2 para estes complexos.

Série dos triazóis e tetrazóis

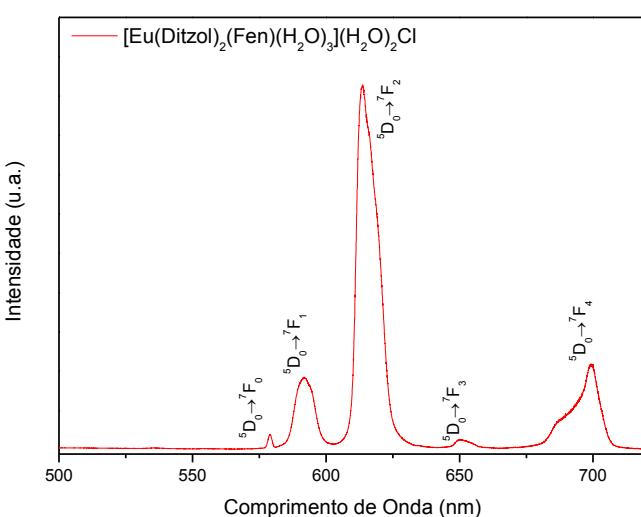
Para a série dos triazóis e tetrazol, observamos diferenças nos espectros entre si, demonstrando que o ambiente químico está mudando as propriedades espectroscópicas para os complexos (Figuras 35-37).

Figura 35: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tzol})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{MeOH})\text{Cl}$ excitado em 319 nm, a 298 K e amostra sólida.



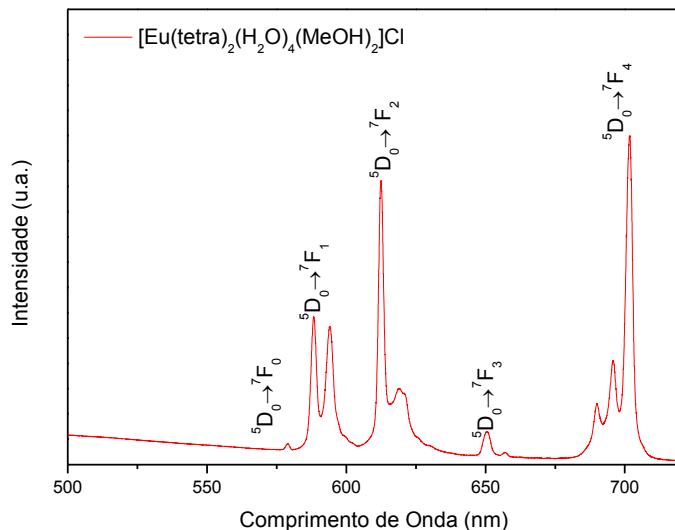
(Fonte: o autor)

Figura 36: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{Ditzol})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ excitado em 346 nm, a 298 K e amostra sólida.



(Fonte: o autor)

Figura 37: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tetra})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$ excitado em 391 nm, a 298 K e amostra sólida.



(Fonte: o autor)

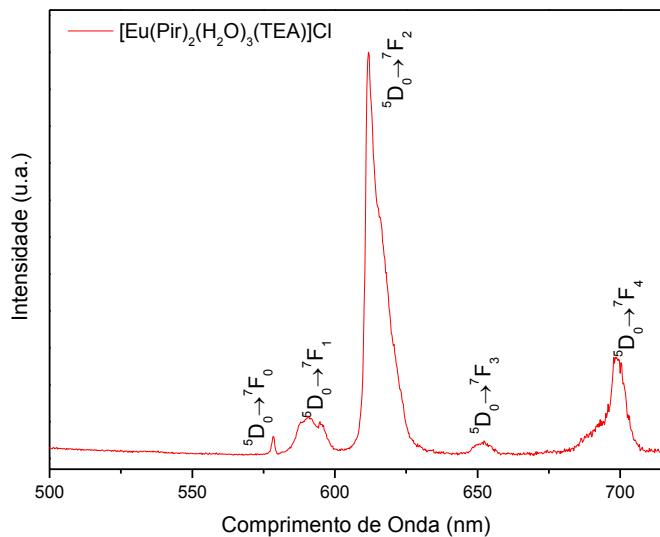
Analizando o espectro de emissão do complexo com o ligante Tetra (Figura 37), observamos um comportamento anômalo, onde a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é um pouco menos intensa em comparação a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. Mais uma vez, como discutido anteriormente para ao caso da série dos 1,2,4-oxadiazóis, é possível que o complexo esteja em uma simetria alta levemente distorcida, sem centro de inversão.

Ainda analisando o espectro do complexo com ligante Tetra, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ está degenerada em $2J+1$ estados. Corroborando com o fato de que o complexo pode estar em uma simetria alta, como o grupo pontual de simetria D_3 (NOVA, S. P. V., 2003).

Série das 4-(3H)-Pirimidinonas

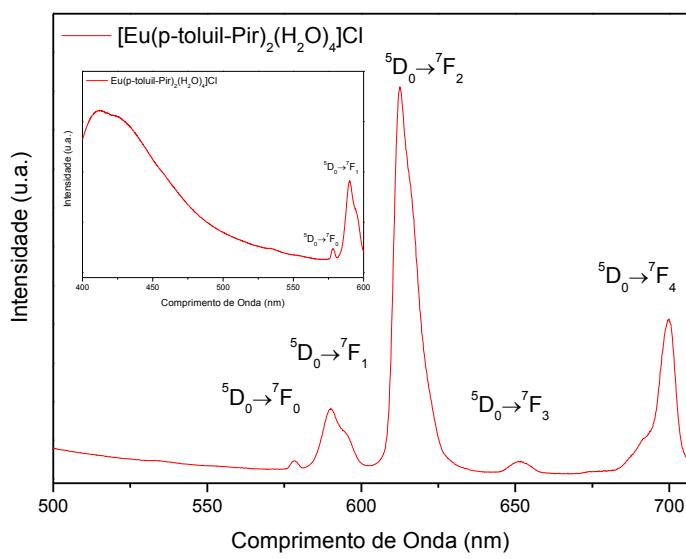
Neste grupo de complexos, todos mostraram linhas espetrais mais alargadas em comparação às encontradas na série dos ligantes 1,2,4-oxadiazóis (Figuras 38-42).

Figura 38: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{TEA})]\text{Cl}$ excitado em 360 nm, a 298 K e amostra sólida.



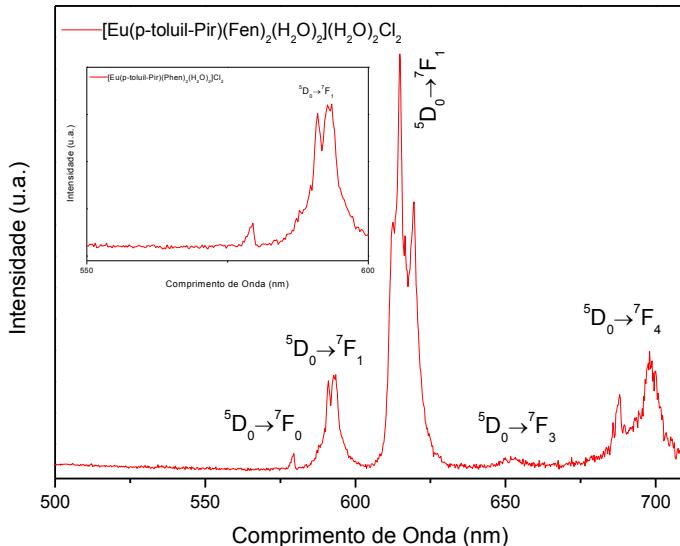
(Fonte: o autor)

Figura 39: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ excitado em 356 nm, a 298 K e amostra sólida. O *inset* mostra a emissão do ligante *p*-toluil-Pir na região de 400 – 550 nm.



(Fonte: o autor)

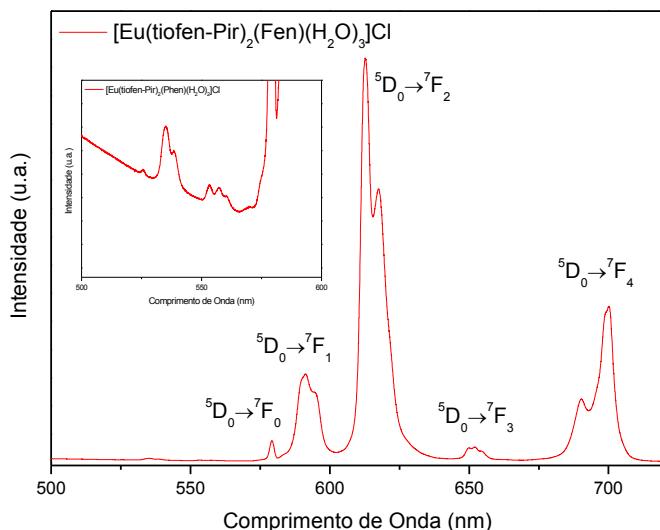
Figura 40: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})(\text{Fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ excitado em 347 nm, a 298 K e amostra sólida. O *Inset* mostra a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.



(Fonte: o autor)

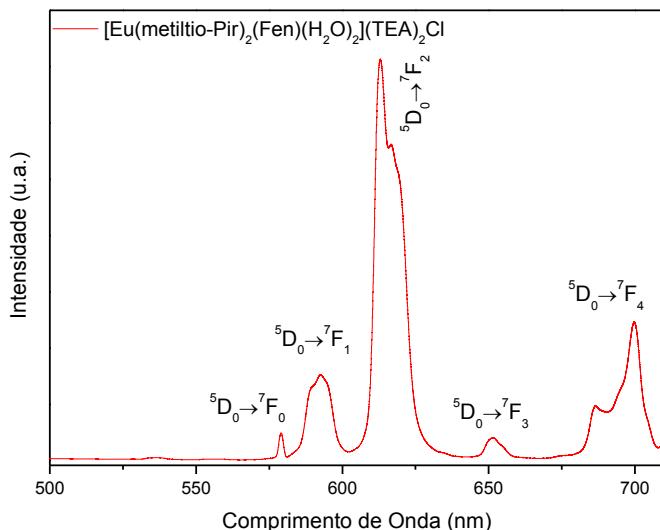
O complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})(\text{Fen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ apresentou dois prováveis sítios de simetria em torno do íon Eu^{3+} já que é possível observar pelo *Inset* da Figura 40 que o pico se desdobra de modo quase simétrico em dois de intensidades levemente diferentes.

Figura 41: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tiofen-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ excitado em 360 nm, a 298 K e amostra sólida. O *Inset* mostra uma fraca emissão por parte do ligante na região de 500 – 550 nm.



(Fonte: o autor)

Figura 42: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{metiltio-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TEA})_2\text{Cl}$ excitado em 356 nm, a 298 K e amostra sólida.



(Fonte: o autor)

Somente o complexo com $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ apresentou uma intensa emissão advinda do ligante na região anterior a 550 nm (Figura 40), sugerindo que a transferência de energia ligante \rightarrow metal não está sendo eficiente.

A maioria das transições observadas no espectro de emissão é caracterizada pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) e o de acoplamento dinâmico (AD). A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é regida pelo mecanismo de dipolo magnético e, portanto é pouco sensível ao ambiente químico. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é regida por dois mecanismos: dipolo elétrico e acoplamento dinâmico (AD); sendo este último, muito sensível ao ambiente químico e, portanto reforça o fato desta transição possuir intensidade maior que as demais transições. Geralmente, o AD é o mecanismo que mais contribui para as intensidades f-f e isto pode ser confirmado com a obtenção dos parâmetros de intensidades teóricos.

É importante salientar que todos os espectros foram repetidos para fornecer linhas espectrais mais finas e com melhor resolução.

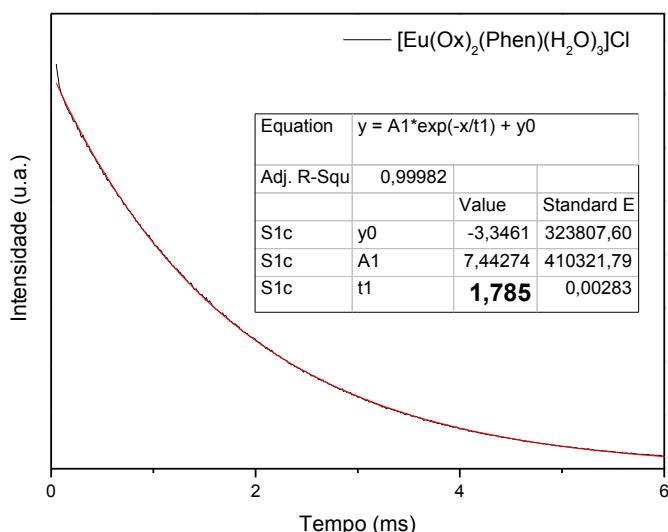
- Tempo de Vida da Luminescência do Estado Emissor $^5\text{D}_0$

O tempo de vida da luminescência do nível emissor ($^5\text{D}_0$) do európio (III) foi monitorado em temperatura ambiente dentro do nível $^7\text{F}_2$, no comprimento de onda máximo de excitação de cada complexo. O valor do tempo de vida foi determinado a partir do ajuste de uma curva exponencial de primeira ordem para o decaimento obtido experimentalmente.

Todas as curvas foram bem ajustadas, ficando o r^2 (valor quadrático do coeficiente de correlação) próximos de 1, o que indica uma grande correlação entre o ajuste e as curvas experimentais.

Os complexos com 1,2,4-oxadiazóis apresentaram valores de tempo de vida bem acima do observado na literatura para complexos de európio com ligantes orgânicos (Figuras 43 e 45). Para o complexo com ligante Ox, obteve-se um valor de 1,78 ms, um valor bastante alto para complexos de európio com ligantes orgânicos e com moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Európio (III). Para fins comparativos, complexos de európio com beta-dicetonas preparados em trabalhos relatados na literatura têm um valor de tempo de vida de luminescência variando em torno de 1,1 ms.

Figura 43: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$, excitando em 309 nm e monitorado em 615 nm.



(Fonte: o autor)

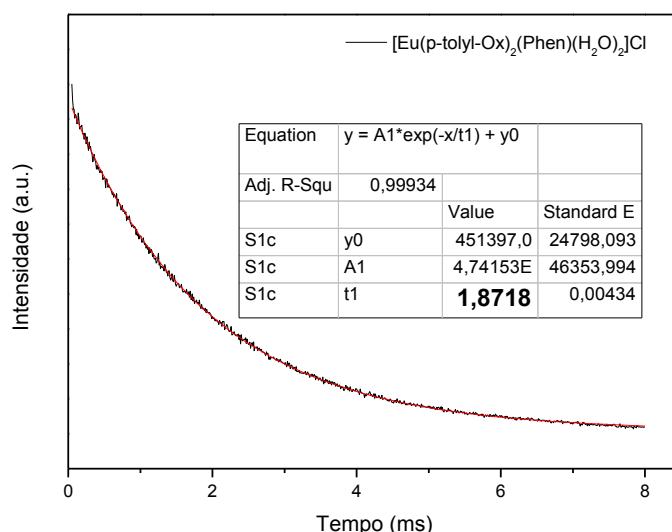
O maior valor de decaimento desta série de complexos foi obtido com o sistema contendo o ligante *p*-toluil-Ox, cujo valor foi de 1,87 ms. Na literatura é relatado um complexo com ligante de derivado de ácido dicarboxílico (Figura 44) que apresenta um tempo de vida de 1,7 ms (LIMA, P. P., 2005).

Figura 44: Estrutura do ligante ácido piridina-2,6-dicarboxílico. O complexo de európio de fórmula mínima $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, possuiu um tempo de vida de 1,7 ms.

(Fonte: o autor)

Este dado confere ao complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Ox})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ um dos mais elevados tempos de vida para sistemas desta natureza (Figura 45).

Figura 45: Curva de decaimento do estado excitado, $^5\text{D}_0$, do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})(\text{Fen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, excitando em 347 nm e monitorado em 615 nm.



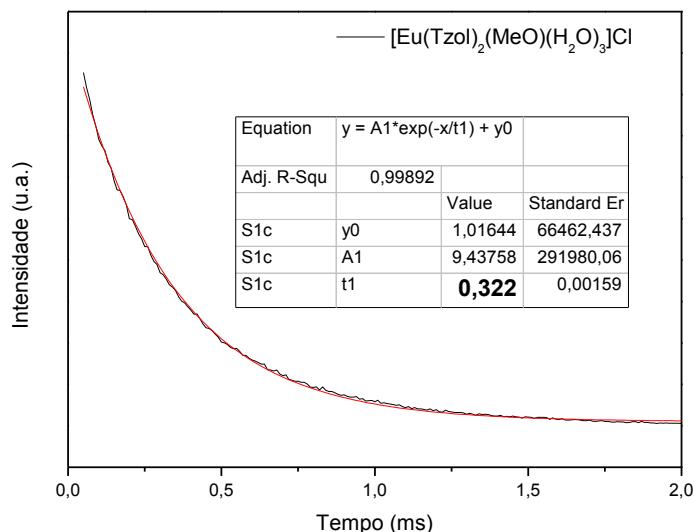
(Fonte: o autor)

Para as séries com 4-(3*H*)-pirimidinonas, triazóis e tetrazol como ligantes, os tempos de vida ficaram na ordem de 0,3 ms, ou seja, muito abaixo do verificado para os complexos com 1,2,4-oxadiazóis, o que mostra a dependência das propriedades espectroscópicas com o campo ligante. O complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, mesmo não possuindo substituição de águas de coordenação apresentou um tempo de vida mais elevado do que os complexos das séries triazol, tetrazol e pirimidinonas, exceto o complexo $[\text{Eu}_2(\text{Ditzol})_3(\text{Fen})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ que mostrou um valor mais próximo (0,57 ms). Este comportamento é interessante para explicar o fato de os complexos da série dos oxadiazóis apresentarem tempos de vida mais longos; o que

decorre de os ligantes Ox e *p*-toluil-Ox estarem de alguma forma favorecendo este ‘atraso’ no decaimento do estado emissor do íon Eu³⁺ comparado com os complexos das outras séries e, inclusive, de complexos da literatura.

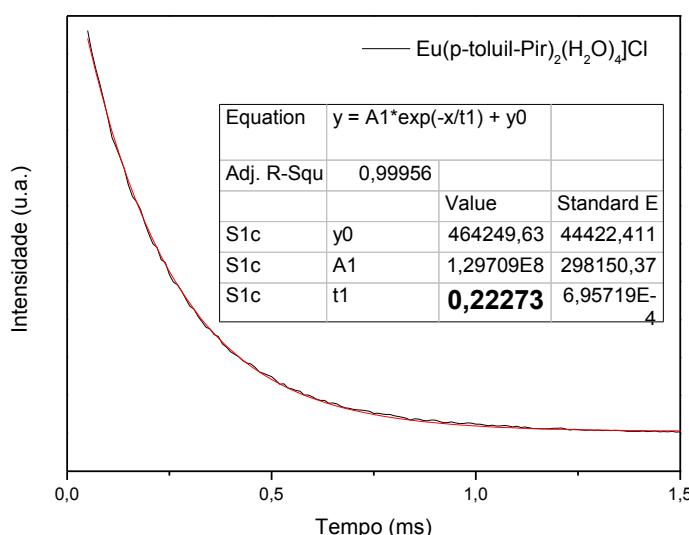
As Figuras 46 e 47 mostram os decaimentos para os complexos [Eu(tzol)₂(H₂O)₄](MeOH)Cl e Eu(*p*-toluil-Pir)₂(H₂O)₄]Cl, respectivamente.

Figura 46: Curva de decaimento do estado excitado, ⁵D₀, do íon Eu³⁺ no complexo [Eu(triazol)₂(H₂O)₃(MeOH)]Cl, excitando em 319 nm e monitorado em 615 nm.



(Fonte: o autor)

Figura 47: Curva de decaimento do estado excitado, ⁵D₀, do íon Eu³⁺ no complexo Eu(*p*-toluil-Pir)₂(H₂O)₄]Cl, excitando em 356 nm e monitorado em 615 nm.



(Fonte: o autor)

Já fora mencionado que, para a série de complexos com pirimidinonas, os tempos de vida de luminescência foram baixos (em torno de 0,25 ms). Isto pode estar associado à presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon európio, o que aumenta a taxa não-radiativa devido ao forte acoplamento vibrônico dos osciladores OH.

A importância de se fazer medidas de tempo de vida de estados excitados decorre do fato de que essa ferramenta permite obter dados sobre a população do estado excitado e, sobretudo valores de taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}). Sendo assim, pode-se determinar a eficiência quântica do complexo e usá-lo como limite superior para o máximo rendimento quântico experimental. A tabela abaixo mostra os valores das taxas de decaimento, a eficiência quântica e o tempo de vida do estado emissor para todos os complexos sintetizados. Todos os decaimentos dos complexos descritos neste trabalho estão dispostos no apêndice III.

Tabela 9: Valores de tempo de vida (τ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}) e eficiência quântica (η).

Complexo	τ (ms)	$A_{rad}(s^{-1})$	$A_{nrad}(s^{-1})$	η (%)
[Eu(Fen)(<i>p</i> -toluil-Ox) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	1,87	305	230	57
[Eu(Ox) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	0,56	264	1521	14,8
[Eu(Fen)(Ox) ₂ (H ₂ O) ₃]Cl	1,78	305	270	53
[Eu(Ox)(Fen)(OAc)(H ₂ O) ₂](AcOH)Cl	1,74	271	304	47
[Eu(tetra) ₂ (H ₂ O) ₄ (MeOH) ₂]Cl	0,18	163	5392	3
[Eu(tzol) ₂ (H ₂ O) ₄](MeOH)Cl	0,32	328	2797	10,5
[Eu(Ditzol) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃](H ₂ O) ₂ Cl	0,57	370	1384	21
[Eu(Pir) ₂ (H ₂ O) ₃ (TEA)]Cl	0,26	353	3493	9,2
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	0,22	371	4175	8,1
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir)(Fen) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂ Cl ₂	0,28	515	3056	14,4
[Eu(tiifen-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl	0,21	363	4398	7,6
[Eu(tiometil-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₂](TEA) ₂ Cl	0,40	363	2137	14,5

Os dados da Tabela 9 mostram que os valores das taxas radiativas foram muito menores do que a não radiativa para os compostos da série das pirimidinonas e dos triazóis e tetrazóis. Observa-se também que a eficiência quântica é baixa quando comparada a complexos com ligantes β -dicetonas. Comparando as eficiências quânticas da série das 4-(3*H*)-pirimidinonas é possível sugerir que a presença do ligante fenantrolina contribui para o aumento da taxa radiativa, uma vez que a razão A_{nrad}/A_{rad} diminui. Um fato interessante para o complexo $[\text{Eu}(\text{tzol})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeO})]\text{Cl}$ é que a eficiência quântica é maior do que o complexo $[\text{Eu}(\text{tiofen-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ mesmo possuindo em sua estrutura o ligante fenantrolina que substitui as moléculas de água.

Um comportamento totalmente inverso é observado para os complexos da série com 1,2,4-oxadiazóis, em que observamos taxas radiativas maiores do que não radiativas (razão A_{nrad}/A_{rad} menor que 1). A eficiência quântica foi cerca de cinco vezes maior, se comparada aos complexos das outras séries. Isto foi observado mesmo com a presença de moléculas de água, as quais que aumentam as perdas não radiativas devido aos osciladores OH. Isto pode ser interpretado pelo fato de que os ligantes estão sendo mais eficientes na transferência de energia (pela presença de uma boa ressonância por parte dos ligantes) em contrapartida do acoplamento vibrônico das duas moléculas de água presente na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . A maior eficiência quântica foi observada para o complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(p\text{-toluil-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, com o valor de 57%. A pequena diferença apresentada (4%) referente à eficiência quântica entre os complexos $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{Fen})(p\text{-toluil-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ pode ser explicada pela presença de uma molécula de água a mais no complexo com ligante Ox, aumentando a taxa de decaimento não-radiativo. O complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{Fen})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcOH})\text{Cl}$, provavelmente pela troca de um ligante Ox por um íon acetato, apresentou um valor de eficiência quântica um pouco menor do que seus análogos. A taxa não radiativa também mostrou-se maior do que a radiativa, relacionado mais uma vez à troca de um ligante Ox por um íon acetato. Já o complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ reforça o fato da importância de minimizar a presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon metálico, apresentando um valor de eficiência quântica bem aquém ao observado nos outros complexos da série dos 1,2,4-oxadiazóis. O papel do ligante secundário, fenantrolina, é determinante nos bons resultados espectroscópicos encontrados nos complexos desta série.

O complexo $[\text{Eu}(\text{tetra})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$, possuiu a menor eficiência quântica por consequência da alta taxa não-radiativa. Além do fato de na primeira esfera de coordenação

do íon metálico, haver 4 moléculas de água, o ligante provavelmente deve possuir um estado tripleto pouco ressonante com o estado emissor do íon, portanto há pouca população deste estado, o que sugere-se que a taxa de retro-transferência está sendo mais eficiente do que o decaimento para os estados 7F_J do európio (III).

4.9 Parâmetros de Intensidades Experimentais

Como mencionado na fundamentação teórica, os parâmetros de intensidades experimentais Ω_λ , baseados na teoria de Judd-Ofelt, e o parâmetro R02 são obtidos a partir do espectro de emissão do complexo. A Tabela 10 mostra os valores dos valores dos parâmetros de intensidades experimentais, Ω_λ e o parâmetro R02.

Tabela 10: Parâmetros de Intensidade fenomenológicos, Ω_λ e R02.

Complexo	$\Omega_2 (10^{-20}) \text{ cm}^2$	$\Omega_4 (10^{-20}) \text{ cm}^2$	R02
[Eu(Fen)(<i>p</i> -toluil-Ox) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	6,9	6,5	0,005
[Eu(Ox) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	5,9	5,8	0,005
[Eu(Fen)(Ox) ₂ (H ₂ O) ₃]Cl	6,8	6,5	0,007
[Eu(Ox)(Fen)(OAc)(H ₂ O) ₂](AcOH)Cl	5,9	6,2	0,009
[Eu(tetra) ₂ (H ₂ O) ₄ (MeOH) ₂]Cl	2,3	6,3	0,043
[Eu(tzol) ₂ (H ₂ O) ₄](MeOH)Cl	7,2	7,4	0,017
[Eu(Ditzol) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃](H ₂ O) ₂ Cl	9,0	6,4	0,010
[Eu(Pir) ₂ (H ₂ O) ₃ (TEA)]Cl	7,7	8,2	0,019
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	8,6	7,5	0,020
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir)(Fen) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂ Cl ₂	13,0	8,1	0,015
[Eu(tiофен-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl	8,2	8,0	0,014
[Eu(tiometil-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₂](TEA) ₂ Cl	8,5	7,2	0,015

Os parâmetros de intensidades para todos os complexos mostraram-se baixos comparados a complexos com ligantes β -dicetonas, indicando que o ambiente químico é pouco polarizável em torno do íon Eu³⁺. Os complexos com 1,2,4-oxadiazóis apresentaram o valor equivalente para os dois parâmetros e isso foi um aspecto comum aos complexos

[Eu(tzol)₂(H₂O)₃(MeO)]Cl e [Eu(tiofen-Pir)₂(Fen)(H₂O)₂]Cl. Ressaltando que o parâmetro Ω_2 leva em conta a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, percebe-se que todos os complexos apresentam diferença quanto aos valores dos parâmetros de intensidades e que somente os complexos [Eu(*p*-toluil-Pir)(Fen)₂(H₂O)₂](H₂O)₂Cl₂ e [Eu(Ditzol)₂(Fen)(H₂O)₃](H₂O)₂Cl mostraram valores bem diferenciados do parâmetro Ω_2 em relação aos outros complexos relatados neste trabalho. Ao analisar suas fórmulas mínimas, observa-se que somente estes dois complexos possuem duas moléculas de fenantrolina. Ora, é conhecido que sua ligação com íons metálicos é mais polarizável do que ligações de carboxilatos, sugerindo, portanto que o grupo fenantrolina está tornando o ambiente químico mais polarizável, comparado com os outros complexos. Já para o caso dos complexos [Eu(Pir)₂(H₂O)₃(TEA)]Cl e [Eu(Ox)(Fen)(OAc)(H₂O)₂](AcOH)Cl, observa-se uma situação inversa: o parâmetro Ω_4 se mostrou um pouco mais elevado do que o Ω_2 , o que pode estar relacionado com a geometria em torno do íon Eu³⁺. Para o complexo [Eu(tetra)₂(H₂O)₄(MeOH)₂]Cl, o parâmetro Ω_4 é cerca de 3 vezes maior do que o Ω_2 . Como observado no espectro de emissão para este complexo (Figura 37), o $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ possui uma intensidade um pouco mais elevada comparada a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e isto é refletido no fato de haver uma inversão mais acentuada nos parâmetros de intensidade comparados aos outros complexos relatados no presente estudo. Como mencionado anteriormente é provável que este complexo em particular possua uma simetria alta levemente distorcida e que gera uma diminuição na intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (BETTINELLI, M., et al., 2011)

O R02 é um parâmetro que indica a eficiência na mistura do J's e considera a razão entre as áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. O complexo [Eu(tetra)₂(H₂O)₄(MeOH)₂]Cl mostrou ser o mais eficiente na mistura dos J's. Levando-se em conta que há uma relação de linearidade entre o parâmetro e a força do campo ligante podemos inferir que os complexos Eu(*p*-toluil-Pir)₂(H₂O)₄]Cl e [Eu(tetra)₂(H₂O)₄(MeOH)₂]Cl possuem um campo ligante mais forte do que os demais, sendo este último o que apresenta o maior valor de R02 (0,043).

4.10 Efeito nefelauxético e α_{op}^*

É comum o estudo do efeito nefelauxético, ou seja, da expansão da nuvem eletrônica para complexos de metais de transição. É atribuído, a este efeito, o grau de covalência da

ligação química. Devido ao fato de o íon európio sentir pouco a presença do campo ligante e, portanto, haver pouco recobrimento na ligação química, geralmente não se estuda o efeito nefelauxético para seus complexos; o grau de covalência é baixo em relação a complexos com metais de transição.

Este efeito foi relacionado a uma escala de covalência descrita por Malta e colaboradores, em que se leva em consideração a polarizabilidade da região de recobrimento da ligação química: metal-átomo ligante. Para isto, relaciona-se um *red-shift* da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ comparado com o íon no estado gasoso e assim estima-se o α_{op}^* (Tabela 11).

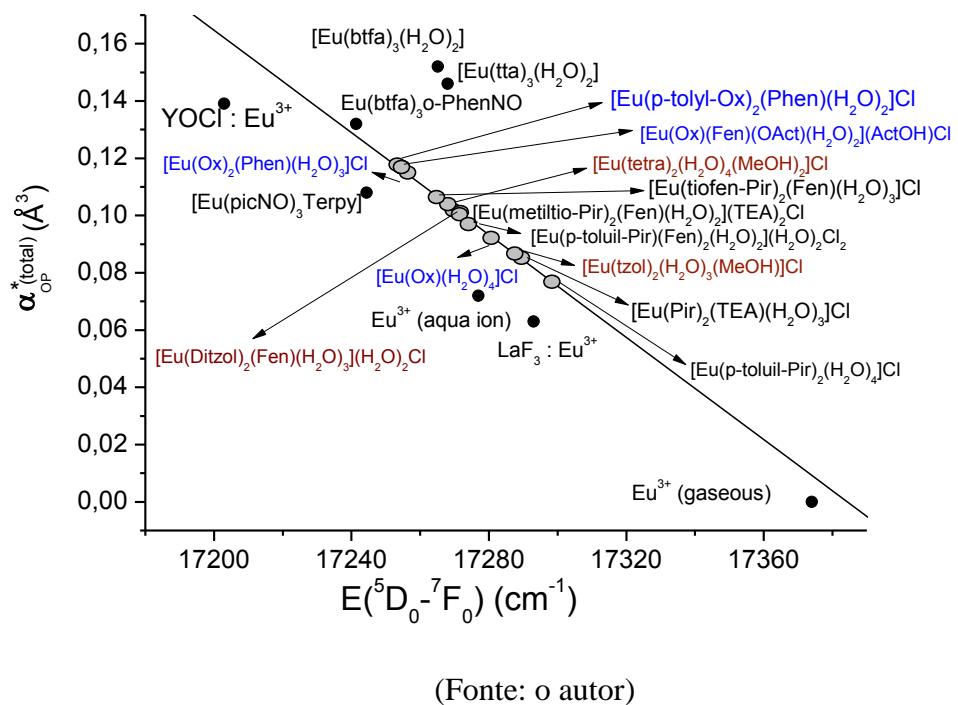
Tabela 11: Energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (cm^{-1}) e α_{op}^* para os complexos de európio da referência e sintetizados.

Complexo	$E^{^5D_0 \rightarrow ^7F_0}$ (cm^{-1})	α_{op}^*
[Eu(Fen)(<i>p</i> -toluil-Ox) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	17253,3	0,116
[Eu(Ox) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	17281,6	0,091
[Eu(Fen)(Ox) ₂ (H ₂ O) ₃]Cl	17256,2	0,115
[Eu(Ox)(Fen)(OAc)(H ₂ O) ₂](AcOH)Cl	17255,1	0,115
[Eu(tetra) ₂ (H ₂ O) ₄ (MeOH) ₂]Cl	17270,6	0,102
[Eu(tzol) ₂ (H ₂ O) ₄](MeOH)Cl	17280,1	0,093
[Eu(Ditzol) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃](H ₂ O) ₂ Cl	17268,8	0,100
[Eu(Pir) ₂ (H ₂ O) ₃ (TEA)]Cl	17286,1	0,087
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	17298	0,077
[Eu(<i>p</i> -toluil-Pir)(Fen) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂ Cl ₂	17275,6	0,098
[Eu(tiofen-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₃]Cl	17271,2	0,102
[Eu(tiometil-Pir) ₂ (Fen)(H ₂ O) ₂](TEA) ₂ Cl	17271,2	0,102
[Eu(pic-NO)₃(terpy)]	17244	0,108
[Eu(Btfa)₃(H₂O)₂]	17253	0,152
[Eu(TTA)₃(H₂O)₂]	17268	0,146
[Eu(Btfa)₃(o-fenNO)]	17235	0,132

Pic-NO (ácido picolínico *N*-óxido), TTA (tenoiltrifluoroacetonato), Btfa (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona), o-fenNO (1,10-fenantrolina *N*-óxido), terpy (2,2':6',2''-terpiridina).

Fazendo a comparação dos complexos relatados na literatura e os preparados no presente estudo, observa-se que a série de complexos com 1,2,4-oxadiazóis apresenta um grau de covalência na ligação química maior do que o complexo de referência $[\text{Eu}(\text{picNO})_3(\text{terpy})]$, com valores de polarizabilidade em torno de 0,115. Os outros complexos apresentaram valores baixos, sendo o complexo $\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ aquele que possui o menor grau de covalência. A Figura 48 mostra a relação do α_{op}^* com a energia da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Figura 48: Valores da polarizabilidade da região de recobrimento (α_{op}^*) versus energia da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ do íon Eu (III) nos complexos relatados por Malta e cols. e os compostos sintetizados no presente estudo.



(Fonte: o autor)

A partir destes valores é possível observar que a presença do ligante fenantrolina na primeira esfera de coordenação do íon európio III, produz um aumento do grau de covalência da ligação química. Somente o complexo $[\text{Eu}(\text{tetra})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$, apresentou um desvio para o vermelho da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ maior do que os outros complexos que não possuem moléculas de água substituídas.

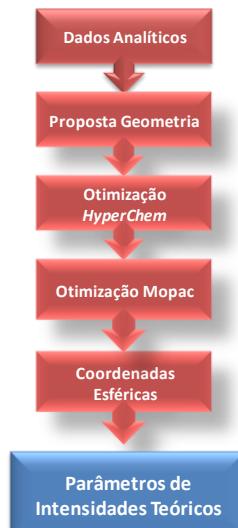
4.11 Modelagem do complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$

Para a modelagem do complexo, alguns passos foram seguidos (Figura 49):

1. Obtem-se o resultado da análise elementar para obter as proporções estequiométricas;
2. Propõe-se uma geometria coerente com a estereoquímica do ligante, no modo e número de coordenação do íon europio (III);
3. Desenha-se e ‘pré-otimiza-se’ a geometria proposta no Software *HyperChem*. Para isto, utiliza-se o modelo de mecânica molecular e utiliza-se o método MM+ para obter os dados de saída do tipo .ZMT (que são os dados de entrada para o Mopac);
4. Otimiza-se, utilizando o Mopac93 o qual vem implementado o Modelo Sparkle/AM1 para lantanídeos, com os seguintes comandos;

```
AM1 PRECISE NOINTER XYZ T=10D GNORM=0.25 + NOLOG GEO-OK
SCFCRT=1.D-10 CHARGE=-1;
```
5. Após a otimização é gerado um arquivo do tipo .SPH contendo as coordenadas esféricas de todos os átomos do complexo. Utiliza-se somente os átomos diretamente coordenados ao íon Eu^{3+} . Estes valores são utilizados no programa Mathcad para obter os parâmetros de intensidades teóricos, Ω_λ , ajustando-se os fatores de carga (α) e a polarizabilidade (g) dentro de limites físicos aceitáveis.

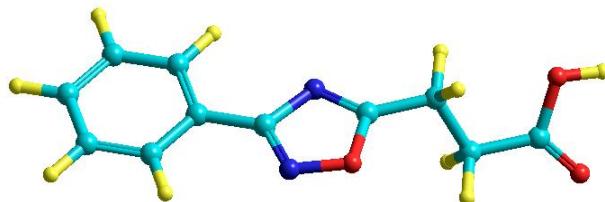
Figura 49: Esquema simplificado mostrando as etapas de otimização e obtenção dos parâmetros de intensidade teóricos dos complexos em estudo.



(Fonte: o autor)

O ligante Ox também foi otimizado utilizando o método semiempírico AM1, que é baseado no método *Neglect of Differential Diatomic Overlap* (NDDO). O AM1 permite obter dados de estrutura com muita rapidez e precisão. A Figura 50 mostra o ligante Ox otimizado.

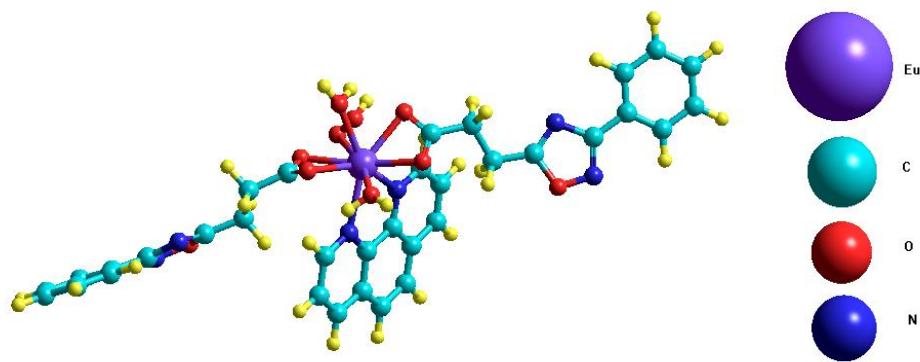
Figura 50: Estrutura do ligante Ox, otimizado pelo método AM1

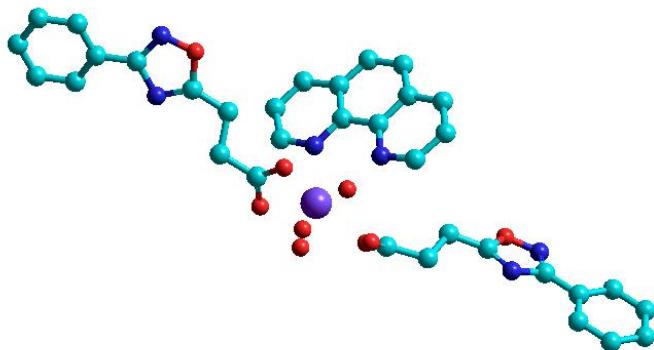


(Fonte: o autor)

O complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ foi, então, otimizado na etapa posterior, fornecendo a estrutura mostrada na Figura 51.

Figura 51: Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ otimizada pelo método *Sparkle/AM1*.





(Fonte: o autor)

Com as coordenadas esféricas (Tabela 12), podemos obter os valores dos parâmetros de intensidade teóricos. Esses valores nos sugerem se a geometria do proposta do complexo é coerente.

Tabela 12: Coordenadas esféricas para o complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$.

Complexo	Átomo	R (\AA)	θ (graus)	ϕ (graus)
$[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	O (Ox)	2.33090	65.75924	335.62967
		2.33140	75.49327	34.95043
		2.33426	105.81091	153.10409
		2.33789	61.29187	188.49761
	O (água)	2.39225	113.86860	87.77324
		2.40060	52.48176	261.26985
		2.39706	16.61340	93.59720
	N (Fen)	2.48216	146.42321	347.07734
		2.48277	124.10173	248.36420

Com os dados de coordenadas esféricas, ajustamos a polarizabilidade e o fator de carga, dentro de limites físicos aceitáveis. Ou seja, a polarizabilidade de zero a 4,5 e o fator de carga de 0 a valência do átomo ligante (Tabela 13).

Tabela 13: Valores de polarizabilidade (\AA^3) e fator de carga para o complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$.

[Eu(Fen)(Ox) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	$\alpha(\text{\AA}^3)$	g
O (Ox)	1,6	1,0
O (água)	1,2	1,3
N (Fen)	3,5	0,4

Com os valores de polarizabilidade ajustados, obtemos os parâmetros de intensidades teóricos (Tabela 14).

Tabela 14: Parâmetros de intensidades teóricos o complexo otimizado.

Complexo	Ω_2 teo (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_2 exp (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 teo (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 exp (10 ⁻²⁰ cm ²)
[Eu(Fen)(Ox) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	6,8	6,8	1,0	6,5

De acordo com os dados da Tabela 13, podemos constatar que o parâmetro Ω_2 está sendo bem reproduzido, em contrapartida, o parâmetro Ω_4 não corrobora com o obtido experimentalmente.

Como citado anteriormente, podemos encontrar as parcelas referentes ao acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado para os parâmetros de intensidades. Quando anulamos os valores de polarizabilidade temos somente a parcela referente ao dipolo elétrico; de forma semelhante, quando anulamos os fatores de carga, temos somente a parcela referente ao mecanismo de acoplamento dinâmico. A Tabela 15 mostra os valores das parcelas dos mecanismos de intensidades f-f.

Tabela 15: Valores das parcelas referentes ao mecanismo de dipolo elétrico forçado $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$ e

acoplamento dinâmico $\Omega_2^{a.d.}$ em unidades de 10⁻²⁰ cm².

Complexo	$\Omega_2^{d.e.}$	$\Omega_2^{a.d.}$	$\Omega_4^{d.e.}$	$\Omega_4^{a.d.}$
[Eu(Fen)(Ox) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	0,69	8,33	1,07	0,31

Os dados obtidos nos mostram que a parcela referente ao acoplamento dinâmico é maior, reforçando a importância da contribuição deste mecanismo para as intensidades f-f.

5. CONCLUSÕES

Foram sintetizados doze (12) complexos de európio (III) inéditos com ligantes heterocíclicos. Os complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e ponto de fusão/decomposição. Os resultados da análise elementar estão em concordância com as fórmulas mínimas propostas e os espectros de infravermelho evidenciam a coordenação do íon metálico.

Foi realizada a síntese de nove (9) ligantes, dentre estes, 3 são inéditos e foram caracterizados por infravermelho, RMN de ^1H e ponto de fusão.

Todos os complexos, exceto o $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, apresentaram o máximo de excitação na região dos ligantes, evidenciando que estão agindo como eficientes ‘antenas’.

Os espectros de emissão apresentaram as transições características do íon európio (III), inclusive a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, que indica que o íon európio (III) se encontra em simetria baixa.

O complexo $[\text{Eu}(\text{tetra})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$, apresentou uma intensidade anormal da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ que pode estar associado ao fato de que este complexo possuir um grupo pontual de simetria alto levemente distorcido.

Os valores de tempo de vida dos complexos ficaram na ordem de milissegundos, o que é esperado para complexos de lantanídeos, sendo os complexos com ligantes da série dos oxadiazóis apresentando um tempo de vida relativamente alto (em torno de 1,7 ms) comparados aos relatados na literatura.

O complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{p-toluil-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, com o tempo de vida de 1,87 ms, é considerado um dos mais altos relatados na literatura até o presente momento, para sistema desta natureza.

As maiores eficiências quânticas foram encontradas nos complexos $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{p-toluil-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{Fen})(\text{Act})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ActOH})\text{Cl}$ em torno de 50%, e o complexo $[\text{Eu}(\text{Ditzol})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$ com 21%.

As taxas radiativas foram superiores as não-radiativas para os complexos $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{p-toluil-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ mostrando que a presença das águas na primeira esfera de coordenação do íon não está diminuindo de maneira eficiente as taxas de decaimento radiativo por acoplamento vibrônico, o que seria esperado.

Os valores dos parâmetros de intensidades experimentais mostraram que os complexos estão em um ambiente químico não muito polarizável em relação a complexos com ligantes β -dicetonas. Os valores destes parâmetros apresentaram equivalentes, exceto para os complexos $[\text{Eu}(\text{Ditzol})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})(\text{Fen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, indicando que o ambiente químico é mais polarizável para estes complexos.

Foi possível obter uma escala de covalência para os complexos estudados, baseando-se no desvio para o vermelho da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, sendo o complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(p\text{-toluil-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ o que apresentou maior grau de covalência, 0,116.

O valor de Ω_2 teórico mostrou boa concordância com o valor experimental, em contrapartida, o valor de Ω_4 não corroborou com o obtido experimentalmente. Os valores de parâmetros de intensidades teóricos, Ω_λ , comprovaram a importância do mecanismo de acoplamento dinâmico para as intensidades f-f.

6. PERSPECTIVAS

Repetir as sínteses dos complexos realizadas em micro-ondas para tentar obter cristais e complexos sem águas na primeira esfera de coordenação.

Realizar uma série de complexos com ligantes 1,2,4-oxadiazóis substituídos com outros radicais para verificar se as propriedades espectroscópicas, tais como o tempo de vida e eficiência quântica, possuirão valores tais quais, ou superiores aos obtidos no presente trabalho.

Realizar análise termogravimétrica (TGA) para confirmação das fórmulas mínimas que foram propostas e descrever o caráter das moléculas de água nos complexo.

Obter os espectros de fosforescência dos complexos sintetizados para construir um diagrama de energias.

Obter os rendimentos quânticos experimentais dos complexos com as melhores eficiências quânticas.

Realizar o estudo computacional de todos os complexos sintetizados para prever a geometria em torno do íon európio e obter os parâmetros de intensidades teóricos.

REFERÊNCIAS

- ALPHA, B. et al. ANTENNA EFFECT IN LUMINESCENT LANTHANIDE CRYPTATES: A PHOTOPHYSICAL STUDY. **Photochemistry and Photobiology**, v. 52, n. 2, p. 299–306, ago. 1990.
- AUREGGI, V.; SEDELMEIER, G. 1,3-dipolar cycloaddition: click chemistry for the synthesis of 5-substituted tetrazoles from organoaluminum azides and nitriles. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 46, n. 44, p. 8440–4, jan. 2007.
- BETTINELLI, M. et al. Luminescence spectroscopy of Eu³⁺ in Ca₃Sc₂Si₃O₁₂. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 5, p. 1026–1028, maio 2011.
- BEZERRA, N. M. M. et al. Synthesis of 3-aryl-5-decapentyl-1,2,4-oxadiazoles possessing antiinflammatory and antitumor properties. **II Farmaco**, v. 60, n. 11–12, p. 955–960, nov. 2005.
- BLASSE, G.; DE VRIES, J. On the Eu³⁺ Fluorescence of Mixed Metal Oxides. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 114, n. 8, p. 875, 1967.
- BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. **Physica**, v. 11, n. 4, p. 231–250, 1945.
- BUSCEMI, S. et al. Synthesis of fluorinated first generation starburst molecules containing a triethanolamine core and 1,2,4-oxadiazoles. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 127, n. 12, p. 1601–1605, dez. 2006.
- CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃, 1978.
- CHEMAT, F.; ESVELD, E. Microwave Super-Heated Boiling of Organic Liquids: Origin, Effect and Application. **Chemical Engineering & Technology**, v. 24, n. 7, p. 735–744, 2001.
- CHEN, Z. et al. Synthesis and electroluminescent property of novel europium complexes with oxadiazole substituted 1,10-phenanthroline and 2,2[prime or minute]-bipyridine ligands. **New Journal of Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 487–494, 2010.
- CHOI, J. Y. et al. Microwave Synthesis of a Porous Metal-Organic Framework , Zinc Terephthalate MOF-5. **Bull Korean Chemical Society**, v. 27, n. 10, p. 1523–1524, 2006.
- DE ANDRADE, A. V. M. et al. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 227, n. 3, p. 349–353, 1994.
- DE ANDRADE, A. V. M. et al. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes of coordination number nine. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 225, n. 1–2, p. 55–59, 15 jul. 1995.

DE ANDRADE, A. V. M. et al. Uma metodologia para o projeto teórico de conversores moleculares de luz. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 51–59, fev. 1998.

DE LA HOZ, A.; LOUPY, A. **Microwaves in Organic Synthesis, 2 Volume Set.** [s.l.] Wiley, 2013.

DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, jan. 2000.

Disponível em <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/heterocy.htm>, acessado em **02/06/2012**.

Disponível em
http://www.catalao.ufg.br/siscomp/sis_prof/admin/files/petacci_f/HETEROCICLICOS.pdf,
acessado em **23/06/2012**.

DOS ANJOS, J. V et al. Synthesis and cytotoxic profile of glycosyl-triazole linked to 1,2,4-oxadiazole moiety at C-5 through a straight-chain carbon and oxygen atoms. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 3571–3576, set. 2009.

ENGLAND, R. Microwave Synthesis : a new wave of synthetic organic chemistry. n. May, 2003.

FISHEL, F. M. **Pesticide Toxicity Profile: Triazole Pesticides**, 2014. Disponível em:
<http://edis.ifas.ufl.edu/pi090>

GABRIEL, C. et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chem. Soc. Rev.**, v. 27, n. 3, p. 213–224, 1998.

GERFAUD, T. et al. Unexpected C-C bond cleavage: synthesis of 1,2,4-oxadiazol-5-ones from amidoximes with pentafluorophenyl or trifluoromethyl anion acting as leaving group. **Organic letters**, v. 13, n. 23, p. 6172–5, 2 dez. 2011.

GOMTSYAN, A. Heterocycles in drugs and drug discovery. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 48, n. 1, p. 7–10, 2012.

GRIFFITH, J. S.; ORGEL, L. E. Ligand-field theory. **Quarterly Reviews, Chemical Society**, v. 11, n. 4, p. 381–393, 1957.

HALL, N. **NEOQUÍMICA: A QUÍMICA MODERNA E SUAS APLICAÇÕES**. [s.l.] BOOKMAN COMPANHIA ED, [s.d.], 2004.

Introduction to the Pyrimidines. In: **Chemistry of Heterocyclic Compounds**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2008. p. 1–30.

JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 8, n. 3, p. 281–290, 12 jan. 1964.

- JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1 ago. 1962.
- KATRITZKY, A. R.; REES, C. W., Comprehensive Heterocyclic Chemistry, (1997) Vol. 3,5,6. Elsevier Science Ltd.
- LEE, J. D. **Concise Inorganic Chemistry**. [s.l.] Wiley, 1999.
- LEHN, J. -M., **Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization**
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 29 (1990) 1304.
- LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES JÚNIOR, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ E Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, out. 2005.
- LOUPY, A.; MAUREL, F.; SABATIÉ-GOGOVÁ, A. Improvements in Diels–Alder cycloadditions with some acetylenic compounds under solvent-free microwave-assisted conditions: experimental results and theoretical approaches. **Tetrahedron**, v. 60, n. 7, p. 1683–1691, 9 fev. 2004.
- MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. **Chemical Physics Letters**, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982.
- MALTA, O. L. Lanthanide f↔f transitions hypersensitive to the environment. **Molecular Physics**, v. 42, n. 1, p. 65–72, 1 jan. 1981.
- MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, dez. 2003.
- MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chemical Physics**, v. 282, n. 1, p. 21–30, 15 ago. 2002.
- MALTA, O. L.; DE SÁ, G. F. Explanation of the Anomalous Hypersensitive 3H4→3P2 Transition in Pr³⁺. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 11, p. 890–893, 15 set. 1980.
- MASON, J. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice. Jean-Claude G. Bünzli and Gregory R. Choppin (Eds). Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 432, £87, ISBN 0-444-88199-9. In: **Magnetic Resonance in Chemistry**. [s.l: s.n.]. v. 28p. 737–738.
- MASON, T. J. Ultrasound in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 26, n. 6, p. 443–451, 1997.
- MYZNIKOV, L. V; HRABALEK, A.; KOLDOBSKII, G. I. Drugs in the tetrazole series. (Review). **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 43, n. 1, p. 1–9, 2007.
- NEVES FILHO, R. A. W. et al. Improved Microwave-Mediated Synthesis of 3-(3-Aryl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)propionic Acids and Their Larvicidal and Fungal Growth Inhibitory Properties. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 57, n. August, p. 819–825, 2009.

NI, Z.; MASEL, R. I. Rapid Production of Metal–Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 38, p. 12394–12395, 1 set. 2006.

NICKEL, B. **Book Review: Luminescence Spectroscopy. Edited by M. D. Lumb.** [s.l.: s.n.]. v. 19, 1980.

NOVA, S. P. V. **Novos Macro ciclos de Lantanídeos : Marcadores Fotônicos Projetados para Aplicações Biotecnológicas.** Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

OFELET, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 1962, p. 511–520, 1962.

PACE, A.; PIERRO, P. The new era of 1,2,4-oxadiazoles. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 7, n. 21, p. 4337–4348, 2009.

PALMER, J. T. et al. Design and synthesis of selective keto-1,2,4-oxadiazole-based trypsin inhibitors. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 16, n. 13, p. 3434–3439, 1 jul. 2006.

PARRA, M. L.; HIDALGO, P. I.; ELGUETA, E. Y. Synthesis and mesomorphic properties of oxadiazole esters derived from (R)-2 - octanol, (S) - 2 - n - octyloxypropanol and (2 S ,3 S) - 2 - chloro - 3 - methylpentanol. **Liquid Crystals**, v. 35, n. 7, p. 823–832, 7 jul. 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry.** [s.l.] Harcourt College Publishers, 2001.

RAM, V. J.; VANDEN BERGHE, D. A.; VLIETINCK, A. J. Pyrido[2,3- d]pyrimidines and pyrido[2,3- d ; 5- d ']dipyrimidines as potential chemotherapeutic agents. VIII. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 217–219, jan. 1988.

RAMIZ, M. M. M. et al. Synthesis and antiviral activity of new substituted pyrimidine glycosides. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1028–1038, 11 set. 2011.

RODRIGUES, M. O. et al. Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂]·4H₂O. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 14, p. 4204–4212, 1 abr. 2008.

SÁ FERREIRA, R. A. et al. A theoretical interpretation of the abnormal 5D0→7F4 intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆]·14H₂O polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, v. 121, n. 2, p. 561–567, dez. 2006.

SAMELSON, H. et al. Laser Phenomena in Europium Chelates. I. Spectroscopic Properties of Europium Benzoylacetone. **The Journal of Chemical Physics**, v. 40, n. 9, p. 2547–2553, 1 maio 1964.

SILVA, W. E. **Dissertação de Mestrado Sistemas Trinucleares Contendo Íons Lantanídeos.** Departamento de Química Fundamental, UFPE (2006).

- SCHMIDT, R. R. Neue Synthese von Pyrimidinderivaten. **Chemische Berichte**, v. 98, n. 2, p. 346–351, fev. 1965.
- SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. [s.l.] Wiley, 2014.
- SOUZA, A. P., Uma investigação teórica e experimental das propriedades luminescentes de novos complexos com b-cetoésteres. Dissertação de Mestrado de, Departamento de Química Fundamental, UFPE (2005)
- SUSLICK, K. S. The Chemical Effects of Ultrasound. **Scientific American**, v. 260, n. 2, p. 80–86, 1989.
- TIEMANN, F. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 17, n. 1, p. 126–129, jan. 1884.
- TYRKOV, A. G.; SUKHENKO, L. T. Synthesis and Antimicrobial Activity of Substituted Nitro-1,2,4-oxadiazole-5-carbaldehyde Hydrazones. **Pharmaceutical Chemistry Journal**, v. 38, n. 7, p. 376–378, 2004.
- VOLOSHIN, A. I.; SHAVALEEV, N. M.; KAZAKOV, V. P. Water enhances quantum yield and lifetime of luminescence of europium(III) tris-β-diketonates in concentrated toluene and acetonitrile solutions. **Journal of Luminescence**, v. 93, n. 3, p. 191–197, jul. 2001.
- WANDERLEY, K. A.; ALVES JÚNIOR, S.; PAIVA-SANTOS, C. DE O. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 434–438, 2011.
- WERNER, A. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. **Zeitschrift für anorganische Chemie**, v. 3, n. 1, p. 267–330, 1893.
- WERTS, M. **Luminescent Lanthanide Complexes: Visible Light Sensitised Red and Near-infrared Luminescence**. [s.l.] Universiteit van Amsterdam [Host], 2000.
- XU, J. et al. Discovery of potent and selective phenylalanine based dipeptidyl peptidase IV inhibitors. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 15, n. 10, p. 2533–2536, 16 maio 2005.
- YUSTER, P.; WEISSMAN, S. I. Effects of Perturbations on Phosphorescence: Luminescence of Metal Organic Complexes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 17, n. 12, p. 1182–1188, 1 dez. 1949.
- ZARĘBA, S. Spectrophotometric determination of zinc in pharmaceutical multimineral preparations by azo-dye derivatives of benzimidazole and 1,2,4-triazole. **Pharmaceutica Acta Helveticae**, v. 70, n. 2, p. 195–198, jul. 1995.

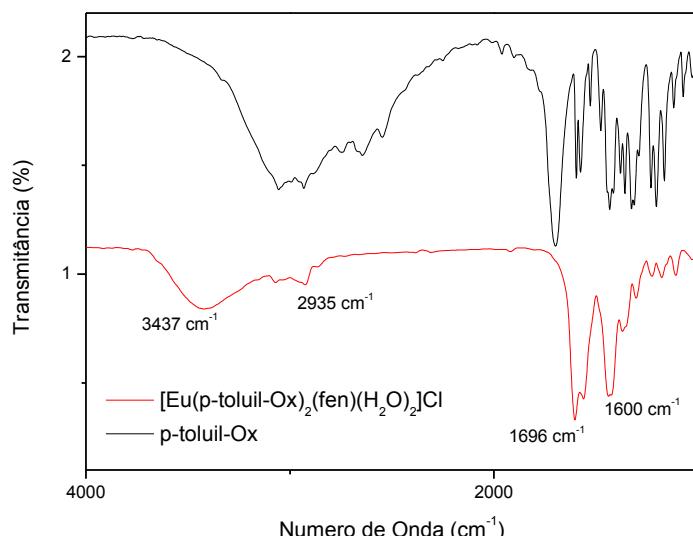
ZHANG, H.-Z. et al. Discovery and structure-activity relationship of 3-aryl-5-aryl-1,2,4-oxadiazoles as a new series of apoptosis inducers and potential anticancer agents. **Journal of medicinal chemistry**, v. 48, n. 16, p. 5215–23, 11 ago. 2005.

APÊNDICE I

Espectros na região do infravermelho dos complexos de európio sintetizados.

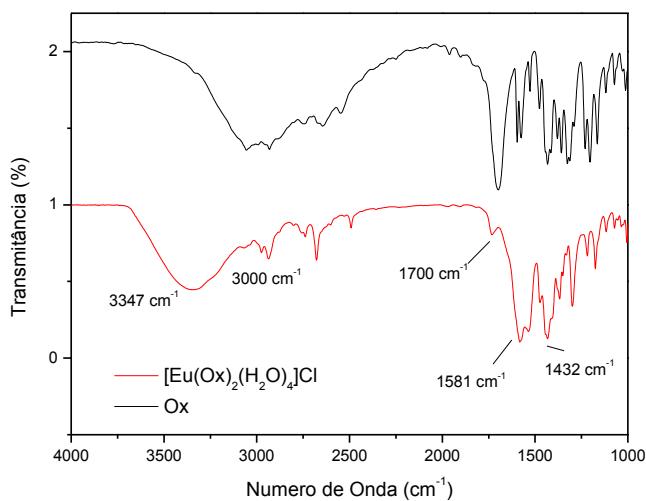
Série dos 1,2,4-Oxadiazóis

Figura 52: Espectro na região do infravermelho do ligante Ox, do complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{p-toluil-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$.



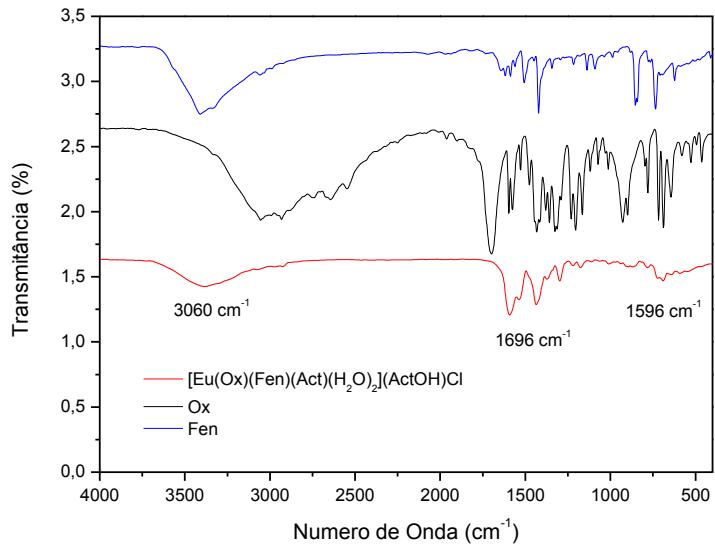
(Fonte: o autor)

Figura 53: Espectro na região do infravermelho do ligante Ox e do complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.



(Fonte: o autor)

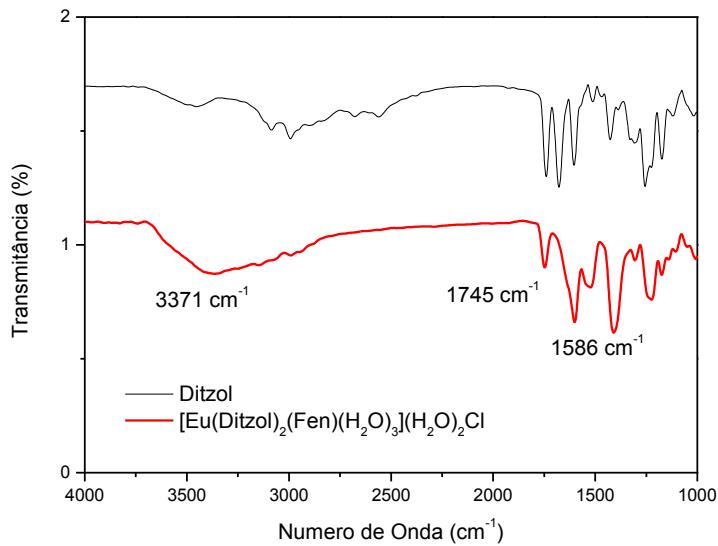
Figura 54: Espectro na região do infravermelho do ligante Ox, do complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{Fen})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcOH})\text{Cl}$.



(Fonte: o autor)

Série dos Triazóis e tetrazol

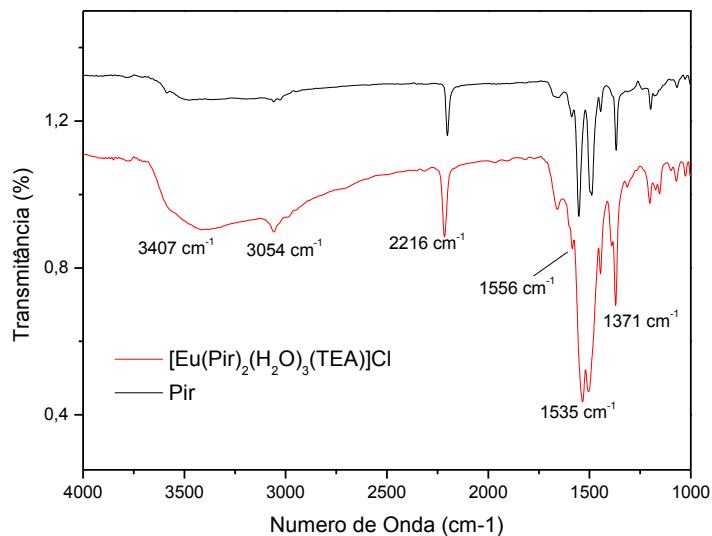
Figura 55: Espectro na região do infravermelho do ligante Ditzol e do complexo $[\text{Eu}(\text{Ditzol})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$.



(Fonte: o autor)

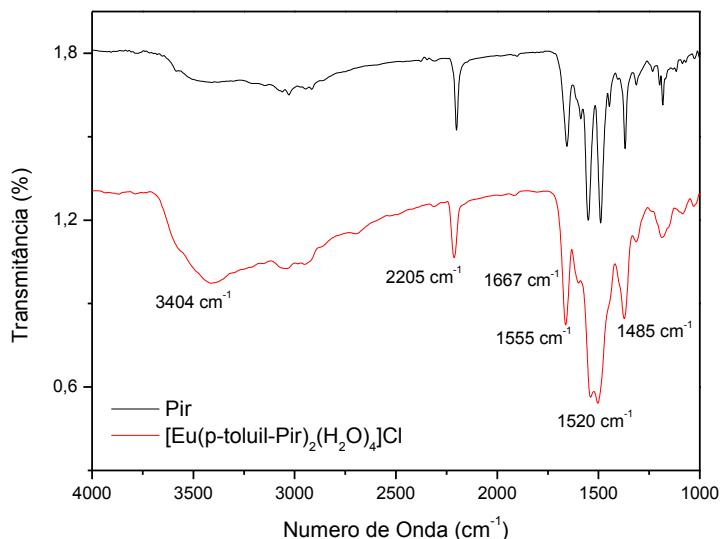
Série das 4-(3H)-Pirimidinonas

Figura 56: Espectro na região do infravermelho do ligante Pir e do complexo $[\text{Eu}(\text{Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{TEA})]\text{Cl}$.



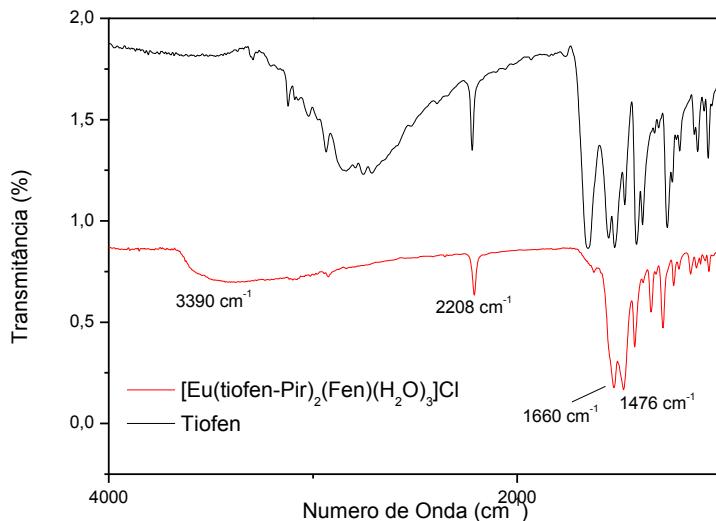
(Fonte: o autor)

Figura 57: Espectro na região do infravermelho do ligante *p*-toluil-Pir e do complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.



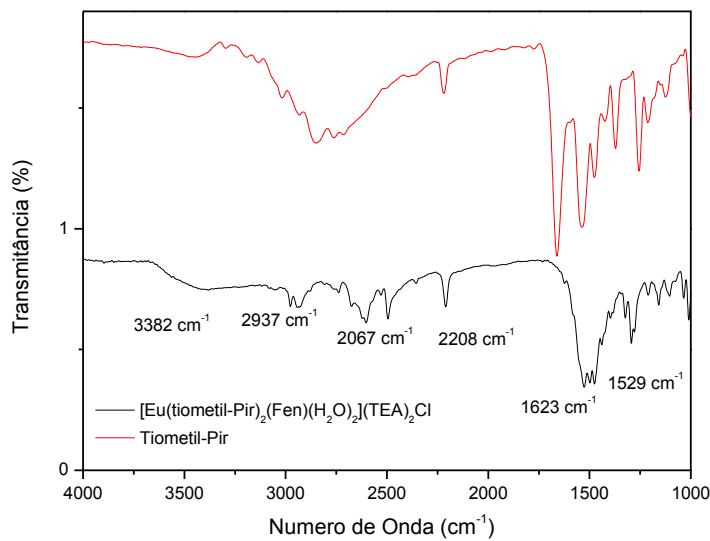
(Fonte: o autor)

Figura 58: Espectro na região do infravermelho do ligante Tiofen-Pir e do complexo $[\text{Eu}(\text{tiofen-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$.



(Fonte: o autor)

Figura 59: Espectro na região do infravermelho do ligante Tiometil-Pir e do complexo $[\text{Eu}(\text{tiometil-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TEA})_2\text{Cl}$.



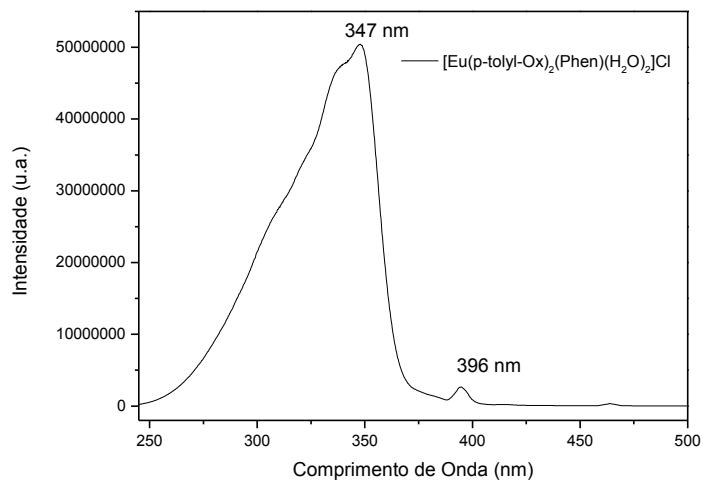
(Fonte: o autor)

APÊNDICE II

Espectros de excitação dos complexos de Európio sintetizados

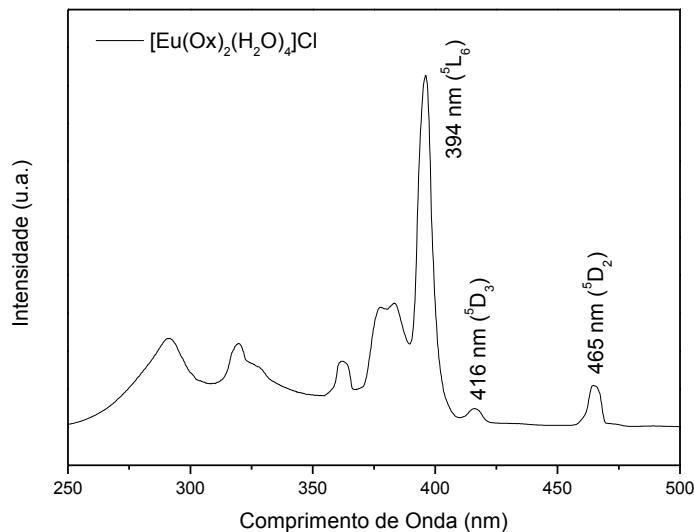
Série dos 1,2,4-Oxadiazóis

Figura 60: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{Fen})(\text{p-tolil-Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ com máximo em 347 nm monitorado em 615 nm a 293 K, amostra sólida.



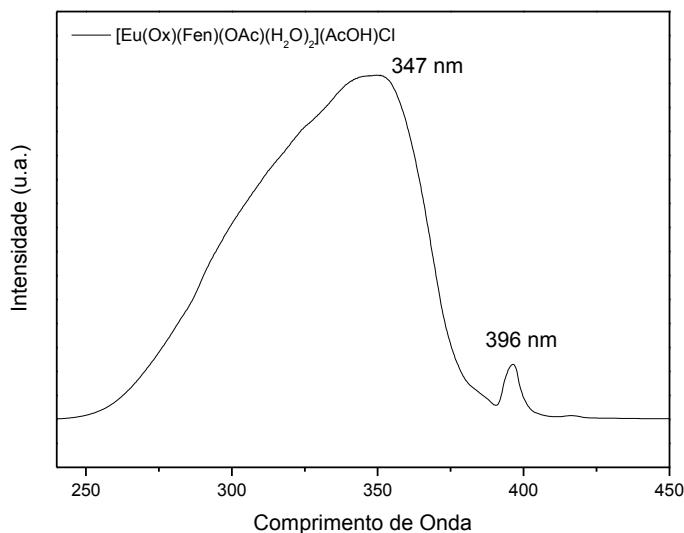
(Fonte: o autor)

Figura 61: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ com máximo em 394 nm monitorado em 618 nm a 293 K, amostra sólida.



(Fonte: o autor)

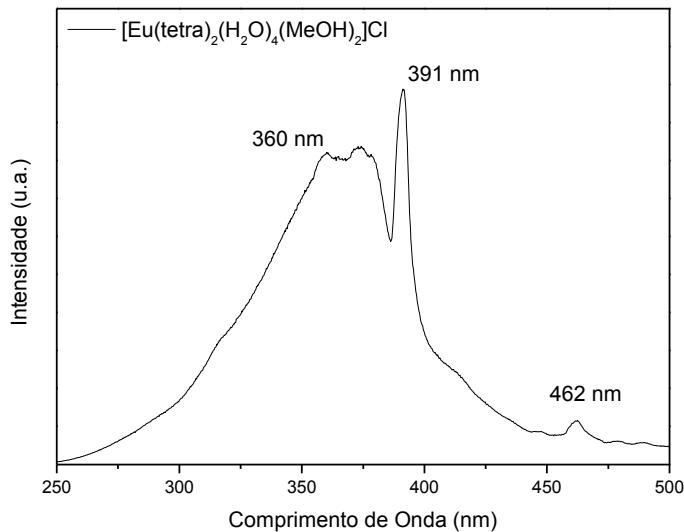
Figura 62: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{Fen})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcOH})\text{Cl}$ com máximo em 347 nm monitorado em 615 nm a 293 K, amostra sólida.



(Fonte: o autor)

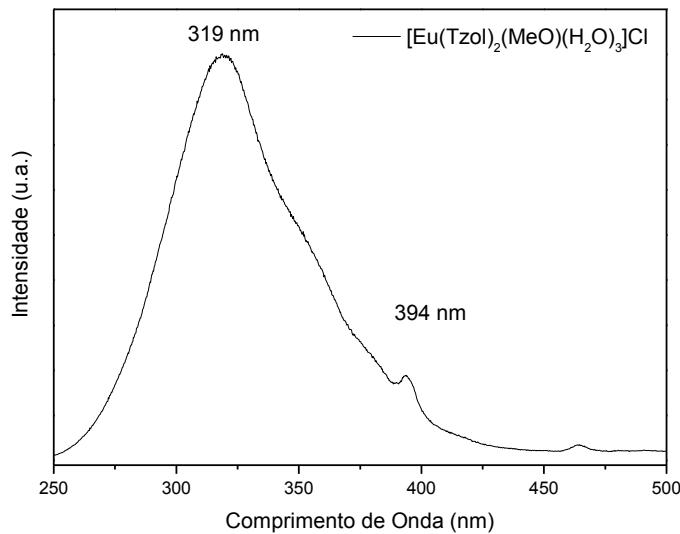
Série dos triazóis e tetrazol

Figura 63: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tetra})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})_2]\text{Cl}$ com máximo em 391 nm monitorado em 612 nm a 293 K, amostra sólida.



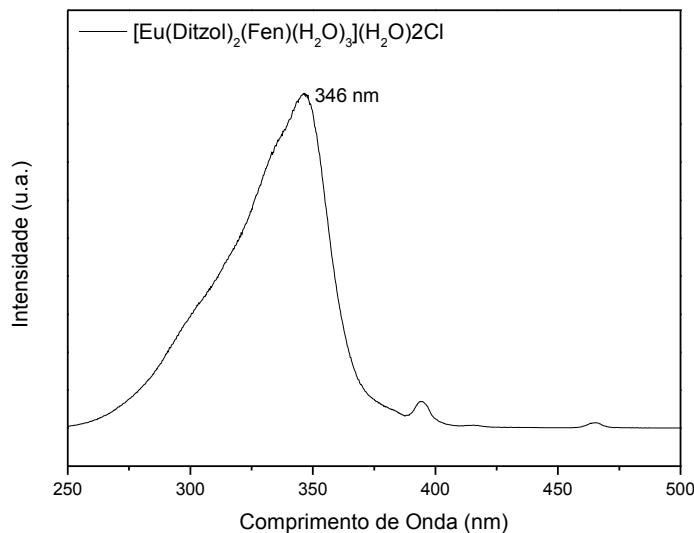
(Fonte: o autor)

Figura 64: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tzol})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{MeOH})\text{Cl}$ com máximo em 319 nm monitorado em 615 nm a 293 K, amostra sólida.



(Fonte: o autor)

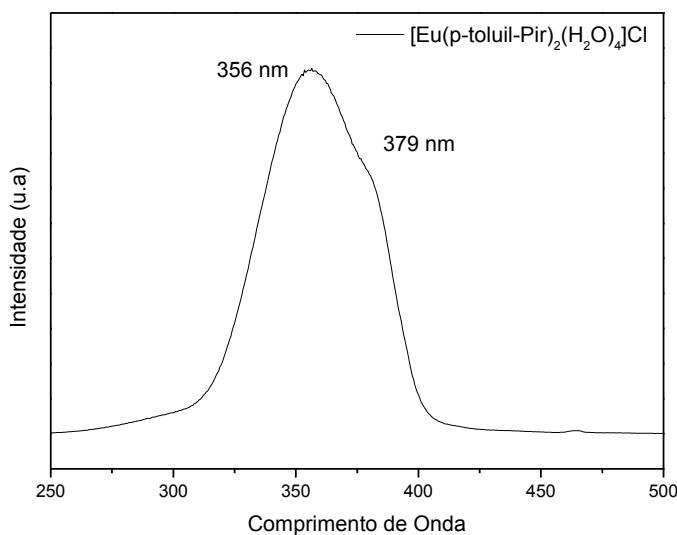
Figura 65: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{Ditzol})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$ com máximo em 360 nm monitorado em 613 nm a 293 K, amostra sólida.



(Fonte: o autor)

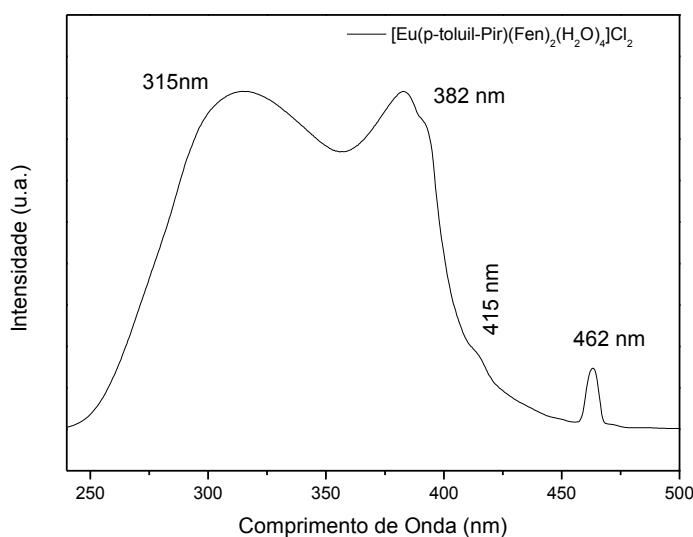
Série das 4-(3H)-Pirimidinonas

Figura 66: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ com máximo em 356 nm monitorado em 613 nm a 293 K, amostra sólida.



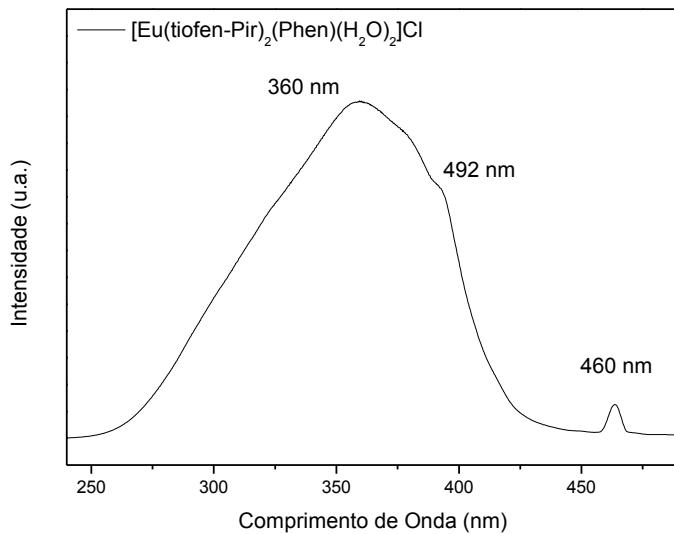
(Fonte: o autor)

Figura 67: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(p\text{-toluil-Pir})(\text{Fen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ com máximo em 315 nm monitorado em 614 nm a 293 K, amostra sólida.



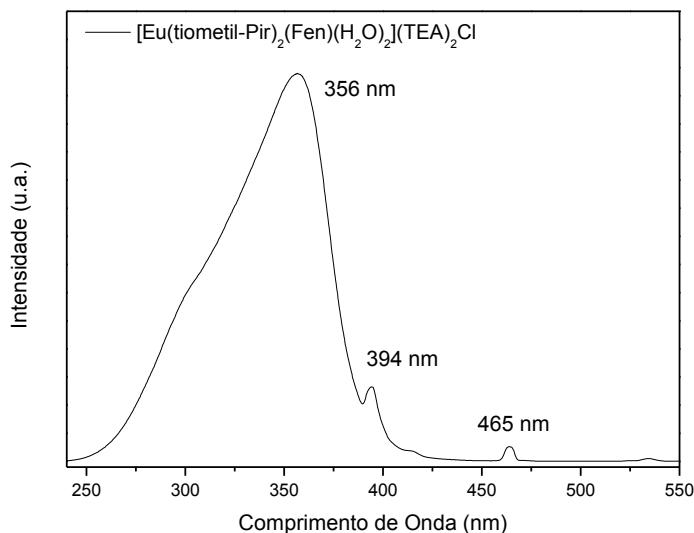
(Fonte: o autor)

Figura 68: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tiofen-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ com máximo em 360 nm monitorado em 612 nm a 293 K, amostra sólida.



(Fonte: o autor)

Figura 69: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tiometil-Pir})_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TEA})_2\text{Cl}$ com máximo em 356 nm monitorado em 614 nm a 293 K, amostra sólida.



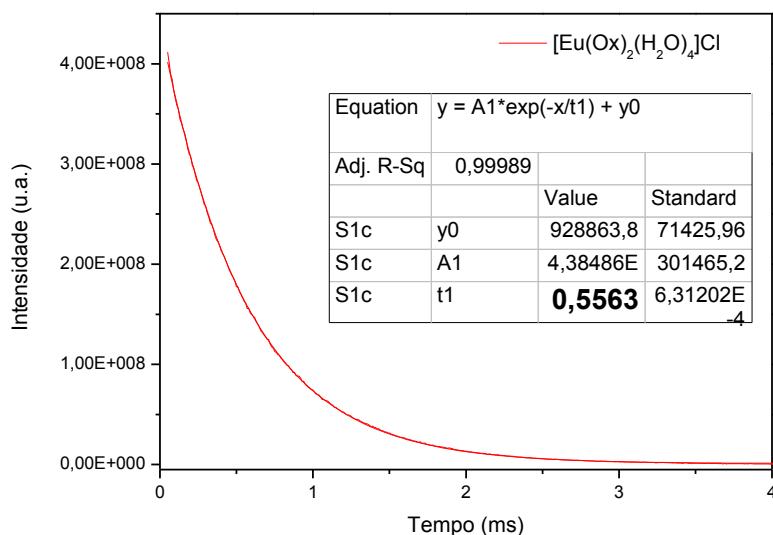
(Fonte: o autor)

APÊNDICE III

Curvas de decaimento do tempo de vida do estado emissor 5D_0 do íon európio dos complexos sintetizados.

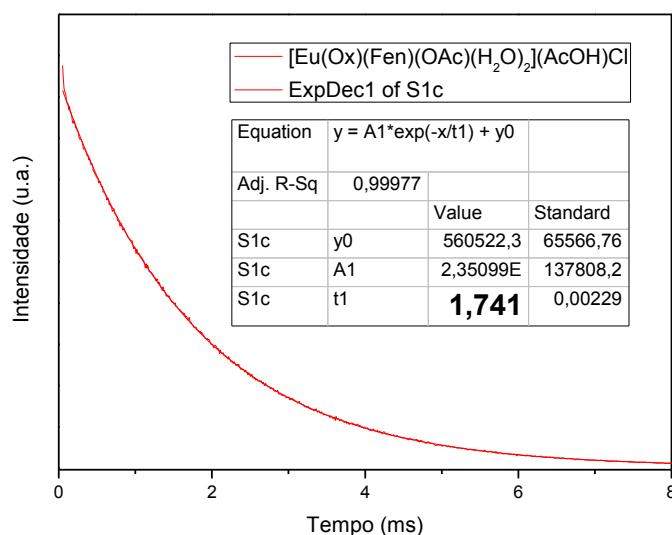
Série dos 1,2,4-Oxadiazóis

Figura 70: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, excitando em 396 nm e monitorado em 618 nm.



(Fonte: o autor)

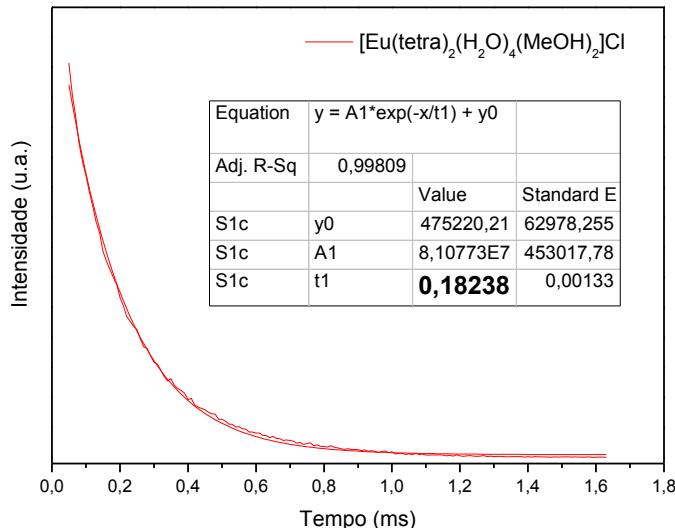
Figura 71: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{Fen})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcOH})\text{Cl}$, excitando em 347 nm e monitorado em 615 nm.



(Fonte: o autor)

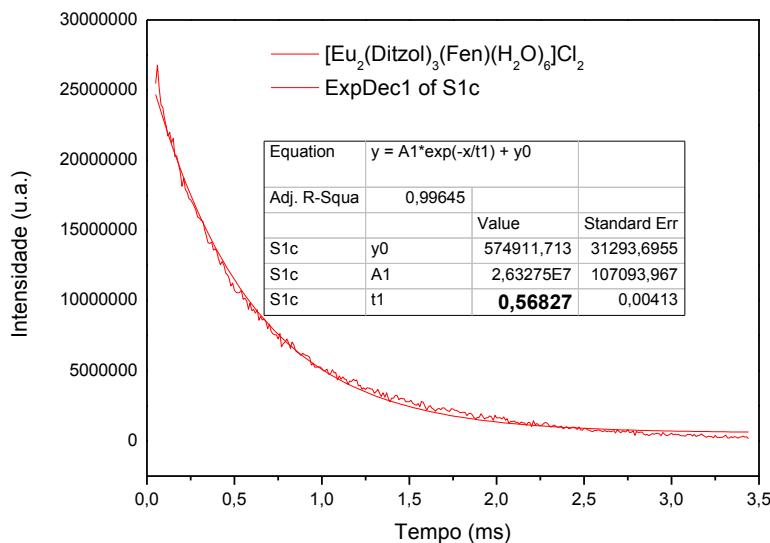
Série dos triazóis e tetrazol

Figura 72: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu(tetra)}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{MeOH}]_\text{2}\text{Cl}$, excitando em 391 nm e monitorado em 612 nm.



(Fonte: o autor)

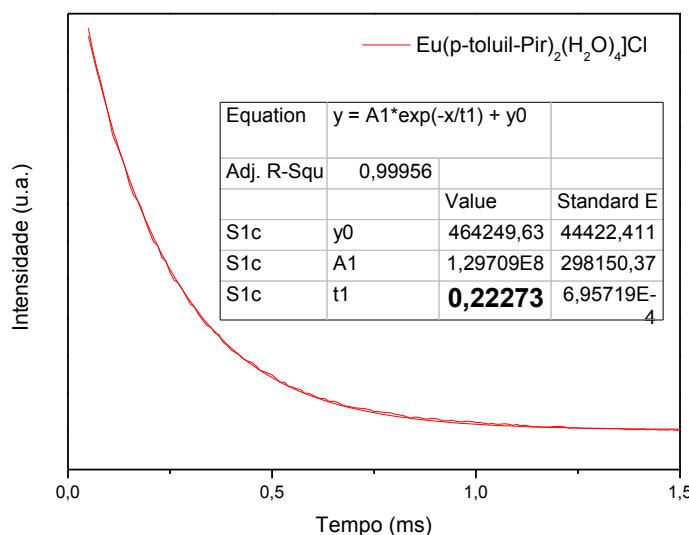
Figura 73: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu(Ditzol)}_2(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$, excitando em 346 nm e monitorado em 613 nm.



(Fonte: o autor)

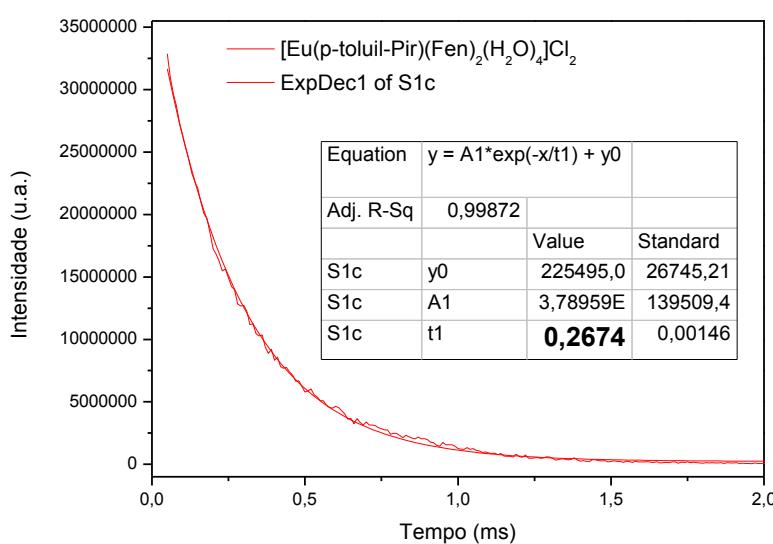
Série das 4-(3H)-Pirimidinonas

Figura 74: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(p-toluil-Pir) $_2$ (H₂O) $_4$]Cl, excitando em 356 nm e monitorado em 613 nm.



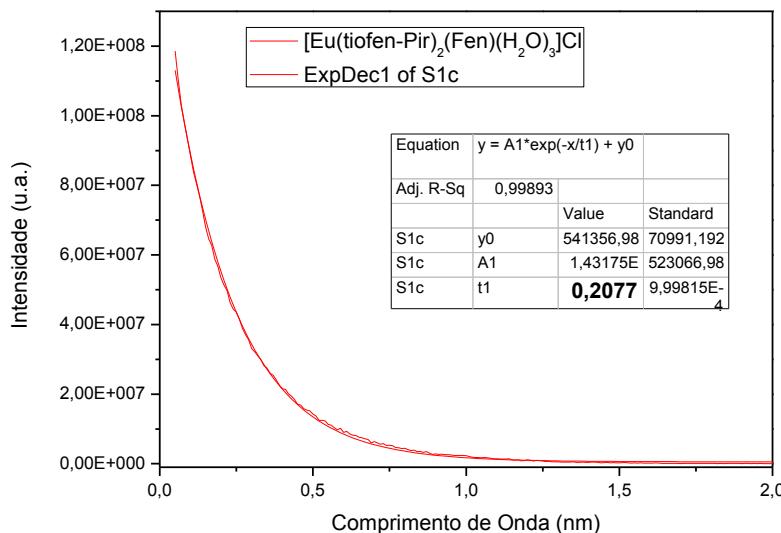
(Fonte: o autor)

Figura 75: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(p-toluil-Pir)(Fen) $_2$ (H₂O) $_4$]Cl₂, excitando em 315 nm e monitorado em 614 nm.



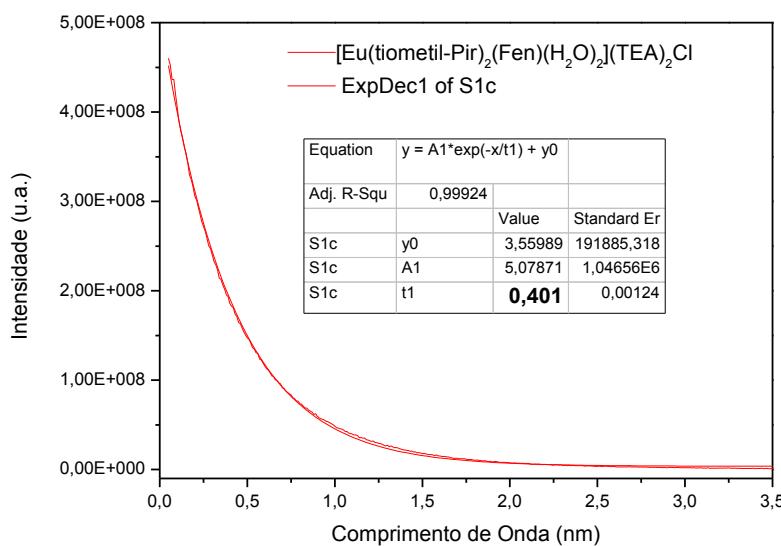
(Fonte: o autor)

Figura 76: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(tiофен-Pir) $_2$ (Fen)(H $_2$ O) $_3$]Cl, excitando em 360 nm e monitorado em 612 nm.



(Fonte: o autor)

Figura 77: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 , do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(tiometil-Pir) $_2$ (Fen)(H $_2$ O) $_2$] (TEA) $_2$ Cl, excitando em 356 nm e monitorado em 614 nm.

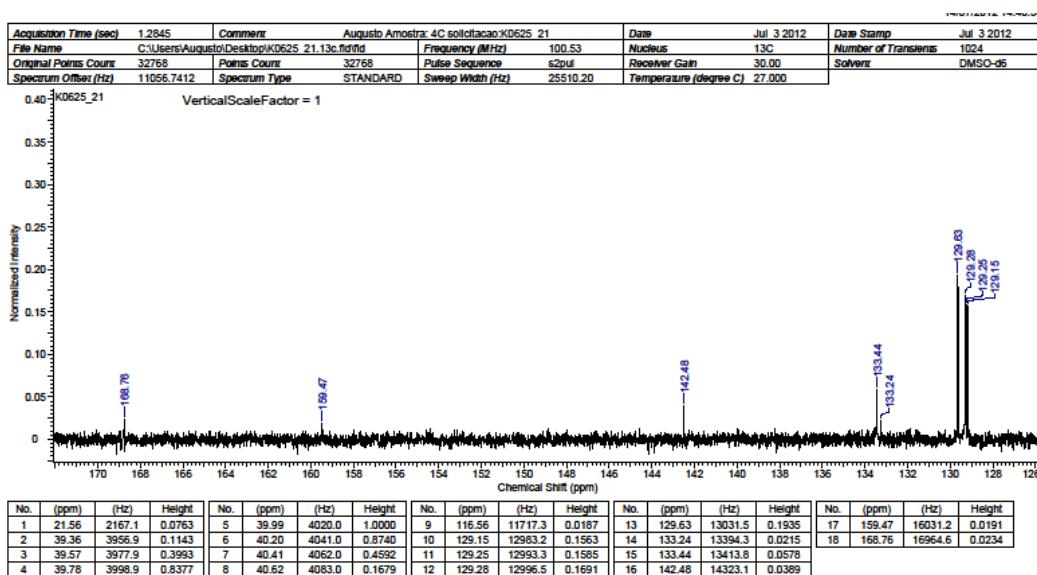
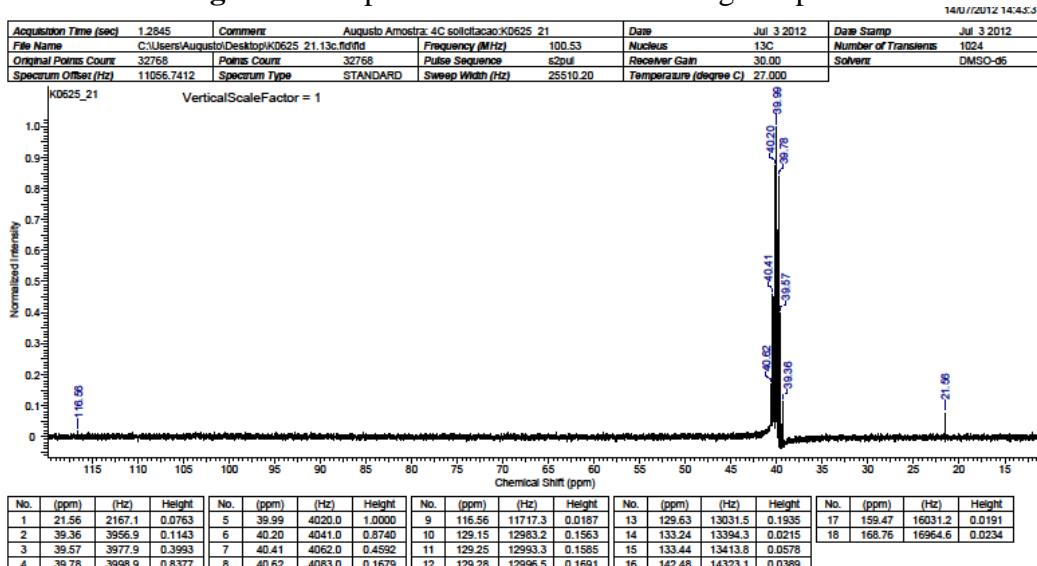


(Fonte: o autor)

APÊNDICE IV

Espectro de RMN de ^{13}C do ligante p-Toluil-Pir

Figura 78: Espectro de RMN de ^{13}C do ligante p-toluil-Pir.



(Fonte: o autor)