

Síntese e Caracterização de Complexos Dinucleares de Íons Lantanídeos com Emissão no Infravermelho Próximo

William Moreno Oliva* (IC), Italo Odone Mazali (PQ), Fernando Aparecido Sigoli (PQ)

Resumo

Tendo em vista os crescentes interesses no estudo da luminescência de íons lantanídeos – em especial visando seu uso no imageamento de sistemas biológicos, no tratamento de doenças e na preparação de sensores de temperatura e de oxigênio – este projeto visa a síntese e a caracterização estrutural e espectroscópica de um complexo dinuclear contendo o ligante 1,3-di(piridin-4-il)propano-1,3-dionato e os íons Yb^{III} e Nd^{III} . Dadas as dificuldades experimentais encontradas e o tempo dedicado às obtenções do ligante β -dicetonato e dos aquo-complexos de partida, bem como a otimização das condições de síntese que se fez necessária, de início prezou-se aqui pela purificação e caracterização inequívoca destes precursores, mantendo-se a busca do composto proposto como objetivo último de etapas futuras.

Palavras-chave

Luminescência, Lantanídeos, Infravermelho Próximo

Introdução

Uma série de compostos dinucleares de íons lantanídeos, tendo como ligantes o ânion derivado da 2-tenoiltrifluoroacetona [*H(tta)*, **Fig. 1a**], o trifenilfosfinóxido (*tppo*, **Fig. 1b**) e uma ponte intramolecular feita pelo ligante [2-(difenilfosforil)etil]difenilfosfinóxido (*dpepo*, **Fig. 1c**), foi estudada em um trabalho recente deste grupo de pesquisas¹, os quais mostraram boas estabilidades térmica e fotoquímica – motivos pelos quais julga-se este um sistema promissor, se otimizadas suas propriedades de emissão na região do infravermelho próximo (NIR). No caso do complexo heteronuclear contendo o par $\text{Yb}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$, não foi observada eficiente transferência de energia entre os ligantes e os metais, além de ter sido verificada a rápida desativação não-radiativa dos níveis emissores deste sistema.

O presente projeto de pesquisa se propôs, pois, a realizar a síntese, a caracterização estrutural e o estudo das propriedades fotoluminescentes de complexos dinucleares análogos, especialmente contendo os íons Yb^{III} e Nd^{III} , mantendo-se os ligantes fosfinóxidos e permutando-se o ligante β -dicetonato de modo que a energia do nível tripleto do tripleto esteja mais próxima das energias dos níveis emissores dos íons lantanídeos escolhidos – a exemplo do derivado da **1,3-di(piridin-4-il)propano-1,3-diona** [*H(bppd)*, **Fig. 1d**], recém-sintetizada em um trabalho paralelo do grupo – visando uma melhor transferência de energia intramolecular, a minimização das taxas de decaimento não-radiativo e a consequente intensificação da emissão dos ativadores luminescentes no infravermelho próximo.

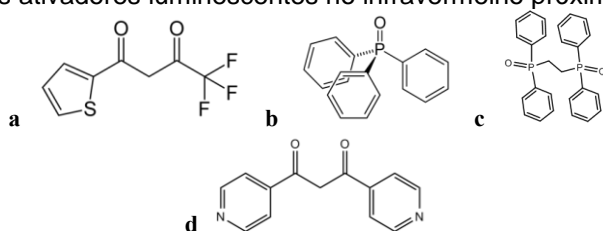


Figura 1. Estruturas de a) *H(tta)*, b) *tppo*, c) *dpepo* e d) *H(bppd)*.

Resultados e Discussão

O ligante **H(bppd)** foi sintetizado com sucesso a partir da reação entre 4-acetilpiridina e isocianato de etila, envolvendo a formação de um ânion enolato como

intermediário. Este procedimento foi adaptado de metodologias utilizadas para a obtenção de compostos semelhantes².

A partir dele, buscou-se sintetizar os complexos precursores [*RE(bppd)*₃(H₂O)_x], ($RE^{\text{III}} = \text{La}^{\text{III}}, \text{Gd}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}, \text{Nd}^{\text{III}}$), também por meio da adaptação de um método tradicionalmente utilizado para tal fim³. Entretanto, esta não se mostrou totalmente eficiente e bastante dependente do pH do meio, o qual de fato não foi controlado durante as sínteses iniciais e levou, por exemplo, à precipitação dos respectivos hidróxidos de íons lantanídeos. A síntese se mostrou, ainda, sensível à presença de água no meio, uma vez que esta é também o agente precipitante do processo. Efetuadas as otimizações necessárias e a purificação dos aquo-complexos, procedeu-se à elucidação estrutural destes, em especial utilizando a espectroscopia vibracional no infravermelho, análise elementar e análises térmicas.

Conclusões

A determinação da estrutura e da estequiometria exatas dos complexos precursores é essencial para o andamento do projeto, visto que será necessária, por exemplo, a substituição das moléculas de água supostamente coordenadas para a obtenção dos complexos dinucleares objetivados – cujas metodologias certamente exigirão refinamentos experimentais similares para a realização de sínteses satisfatórias.

Agradecimentos

Agradece-se ao CNPq pela bolsa concedida, ao Instituto de Química da UNICAMP pelo uso de sua infraestrutura e por seu material humano e a CNPq, CAPES e FAPESP por financiamentos correlatos.

¹Petiotte, L.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 2015.

²a) Cho, W.; *et al. Synthetic Metals* 175 (2013), 68-74. b) Burrows, A. D.; Frost, C. G.; *et al. Chem. Comm.* 46 (2010), 5067-5069.

³a) Melby, L. R.; Rose, N. J.; Abramson, E.; Caris, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964), 5117-5125. b) Charles R. G.; Ohlmann, R. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965), 259-260.