

## SÍNTESE E ESTUDO FOTOELETROQUÍMICO DE COMPLEXOS TIOFENIL- $\beta$ -ACETONATOS COM TERRAS-RARAS

Larissa Alves Corrêa  
Claudio Luis Donnici

### Introdução:

*Beta*-dicetonas são amplamente estudadas pela sua capacidade de formação de complexos, com o efeito quelato com metais de transição ou terras-raras<sup>1</sup>. A rota clássica para a síntese de *beta*-dicetonas é denominada Condensação de Claisen que consiste na reação entre dois ésteres ou entre um éster e uma cetona (Claisen Cruzada)<sup>2</sup>. O mecanismo da reação passa pela formação de carbânion, ou enolato (pelo uso de meio fortemente básico, em geral alcóxidos de sódio) que ataca a carbonila do outro reagente, passando por um intermediário tetraédrico e em seguida uma eliminação para obtenção da *beta*-dicetona. Terras-raras apresentam propriedades luminescentes quando complexados, devido ao "efeito antena", que consiste na absorção do ligante na região do UV e transferência de energia para o metal, que emite visível, transições do tipo *f-f*<sup>3</sup>.

Os objetivos do trabalho consistem na síntese de uma nova *beta*-dicetona via Condensação de Claisen Cruzada e posterior complexação com európio e gadolínio para estudos da luminescência.

### Resultados e Discussão:

A metodologia definitiva e eficiente para obtenção do ligante foi somente estabelecida após vários experimentos e o produto obtido foi caracterizado pelas técnicas usuais, RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, infravermelho, ESI/MS. FM: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>SF<sub>3</sub>; PF: 220°C. RMN (DMSO – *δ*<sub>d</sub>) <sup>1</sup>H: 5,82 (H6, *s*, 1,0H); 7,47 (H1,2 e 8, *m*, 3,0H) e 7,96 (H3, *s*, 1,0H). <sup>13</sup>C: 180.71 (C5; C=O); 88,09 (C6; =CH); 168.48 (C7; -C-OH); 119.44 (C9; CF<sub>3</sub>); 127.06 (C1; CH); 126.92 (C2; CH); 146.12 (C3; CH) e 126.00 (C4; CH).

Há o equilíbrio tautomérico entre as formas di-cetônica e ceto-enólica da *beta*-dicetona, mas os dados de RMN e IV mostram que a estrutura predominante é o tautômero ceto-enólico.

Os complexos de Eu e Gd foram preparados, sendo obtidos como sólidos amarelados com alto ponto de fusão e caracterizados por IV, ESI/MS e TG/DTG:

Fórmula Geral: [M(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>F<sub>9</sub>)]<sub>n</sub>.xH<sub>2</sub>O – M = Eu ou Gd. A análise dos espectros na região do infravermelho mostrou que há deslocamento grande das bandas características de carbonila e de enol dos complexos obtidos (Eu: 1616 e 1538 cm<sup>-1</sup>; Gd: 1617 e 1538 cm<sup>-1</sup>), quando comparados às bandas do ligante livre (1668 e 1616 cm<sup>-1</sup>); na literatura<sup>4</sup> esses deslocamentos obtidos são valores típicos de *beta*-dicetona complexada e assim tem-se a confirmação da obtenção dos complexos esperados. ESI/MS: Para o complexo de Eu observou-se o íon molecular sodiado em *m/z* 838,877978, além do padrão isotópico característico para Eu. Já o complexo de Gd observou-se *m/z* 635,928123, referente à perda de uma *beta*-dicetona e o padrão isotópico para o Gd. TG/DTG: Foi possível concluir que há duas moléculas de água em cada complexo, com número de coordenação 8.

### Conclusões:

Os compostos inicialmente propostos foram obtidos e devidamente caracterizados, além disso, as rotas sintéticas para obtenção do ligante e dos complexos foram otimizadas.

### Referências:

1. Lintvedt, R. L.; Kernitsky, L. K. Ligand field information from charge-transfer spectra of substituted tris(1,3-diketonato)iron(III) chelates. *Spectrochemical series for 1,3-diketones. Inorganic Chemistry*, v. 9, n. 3, p. 491-494, 1970.
2. Hauser, C. R., Boyd E. Hudson. **Organic Reactions**. 1942.
3. Zabicky, J. **The chemistry of metal enolates**. 2009.
4. Holtzclaw JR, Henry F.; Collman, J. P. Infrared Absorption of Metal Chelate Compounds of 1,3-Diketones. *Journal of the American Chemical Society*, v. 79, n. 13, p. 3318-3322, 1957.