

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE CRIPTATOS DE LANTANÍDEO DO TIPO  $[Ln\text{c}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$

Suzana P. Vila Nova, Giovannia A. de L. Pereira, Gilberto F. de Sá e Severino Alves Júnior\*

Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife - PE

Hervé Bazin, Hervé Autiero e Gérard Mathis

Cis bio international, Div. In Vitro Technology, Research and New Technologies, BP 175, F-30200 Bagnols Sur Cèze - France

Recebido em 20/8/03; aceito em 29/3/04; publicado na web em 9/8/04

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF  $[Ln\text{c}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  LANTHANIDE CRYPTATES. This work reports on the synthesis, characterization (infrared and hydrogen nmr spectra) and photophysical properties (luminescence spectra and emission quantum yield) of the lanthanide cryptates  $[Ln\text{c}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  with  $Ln = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  or  $\text{Gd}^{3+}$ , which can be applied as efficient Light-Conversion-Molecular-Devices. From emission spectra of  $[\text{Eu}\text{c}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  it was possible to assign  $C_3$  symmetry to the metal ion. The spectroscopic studies show a higher emission quantum yield ( $q=25\%$ ) for  $[\text{Tb}\text{c}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  in aqueous solution, whereas the europium cryptate presents  $q=14\%$ . This is justified by a more efficient energy transfer between triplet and emission levels of terbium ( $T \rightarrow {}^5D_4$ ).

Keywords: lanthanide cryptate; synthesis; emission quantum yield.

INTRODUÇÃO

A química de coordenação de ligantes macrocíclicos vem se tornando uma área de pesquisa fascinante para os químicos inorgânicos de todo o mundo. O interesse contínuo no design de novos ligantes advém do seu amplo potencial de aplicação<sup>1,2</sup>, particularmente do encapsulamento de íons lantanídeos em estruturas supramoleculares, originando compostos que atuam como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs), os quais absorvem radiação na região do ultravioleta e emitem na região do visível<sup>3,4</sup>. Estes DMCLs são testados e utilizados freqüentemente em aplicações médicas e clínicas como radioimunoterapia<sup>5-7</sup>, tomografia de emissão de pósitron<sup>8,9</sup>, agente de aumento de contraste em imagem de ressonância<sup>10-13</sup> e marcadores luminescentes em fluoroinmunoensaios<sup>14-17</sup>. Dentre os compostos macrocíclicos mais estudados pode-se destacar os criptatos de lantanídeos, devido às suas habilidades de coordenação com antígenos ou anticorpos estarem bem estabelecidas<sup>14-17</sup>.

Jean-Marie Lehn<sup>1,18</sup>, na década de 60, obteve em um sistema macromolecular a presença de grupos doadores em arranjo tridimensional, de forma flexível, que permitia que um cátion fosse não apenas complexado, mas também encapsulado. As primeiras espécies que apresentaram esta capacidade foram denominadas criptantes, e seus complexos metálicos, criptatos.

Criptatos com íons lantanídeos apresentam boa solubilidade em água e elevadas estabilidades cinética e termodinâmica<sup>19</sup>. Os principais estudos foto-físicos mostram que estes criptatos populam eficientemente o nível emissor ( ${}^3D_0$  para o európio e  ${}^5D_4$  para o térbio) do íon metálico através de processos não-radiativos, fornecendo assim, altos rendimentos quânticos de emissão, em solução aquosa<sup>20</sup>. Devido aos criptatos de lantanídeos apresentarem grande aplicabilidade em sistemas biológicos<sup>21-23</sup>, há uma necessidade crescente de pesquisas de novos criptatos projetados para estes fins.

Dentro de uma visão supramolecular, este trabalho tem como objetivo geral a síntese, a caracterização e o estudo das propriedades espectroscópicas de novos criptatos de lantanídeos (6-8) a partir de ligantes piridínicos (1) e bipyridínicos (2-4), visando suas possíveis aplicações em sistemas biológicos.

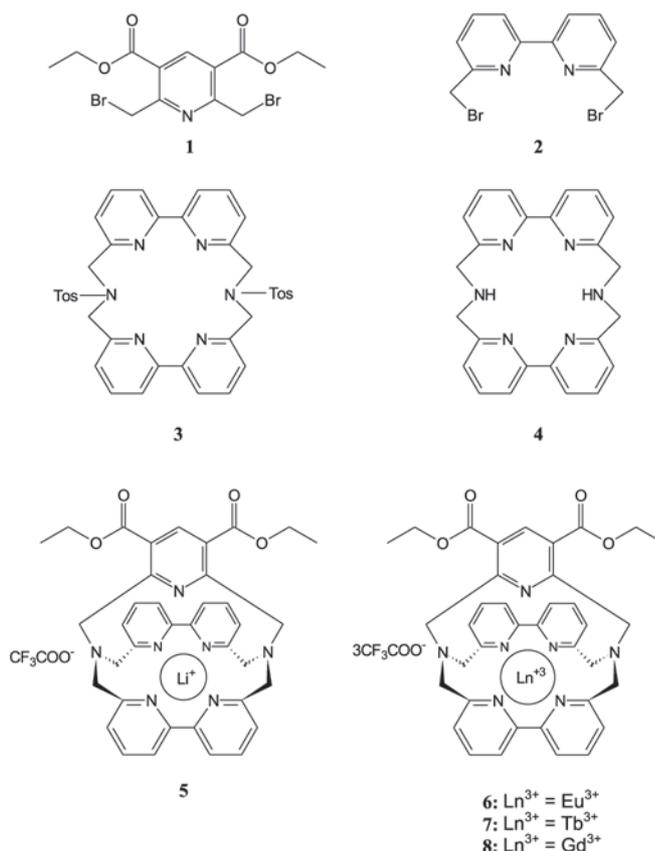


Figura 1. Ligantes precursores e criptatos sintetizados

\*e-mail: salvesjr@ufpe.br

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes dietil-2,6-dimetil-3,5-piridinacarboxilato (99%), 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (98%), N-bromosuccinimida (99%), 1,1'-azo-bis (ciclohexanocarbonitrila) (98%), ácido 3-cloroperoxibenzóico (77%), peróxido de hidrogênio (30 volumes), peróxido de benzoíla (97%), anidrido trifluoroacético (99%), p-toluenosulfonamida (98%), cloreto de európio (99,9%), cloreto de térbio (99,9%) e cloreto de gadolínio (99,9%) foram adquiridos da Aldrich e utilizados sem purificação prévia. O reagente 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina foi fornecido como doação pela indústria francesa Cis bio international.

Os demais reagentes e solventes tinham grau de pureza P. A. e foram adquiridos da Nuclear, Fluka, Vetec, Reagen, Pro Análisi, Carlos Erba, Merk e Quimex, sendo empregados também sem prévia purificação, excetuando-se os casos relacionados no texto.

### Metodologia de caracterização

Os pontos de fusão/decomposição foram determinados em aparelho digital da Electrothermal modelo 9100, série IA 9100/IA 9200, com resolução de 0,1 °C e precisão de 0,5 °C. As medidas foram realizadas em tubos capilares de ~ 1mm de diâmetro.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) foram obtidos em pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo, utilizando o espectrômetro com transformada de Fourier Bruker modelo IF66 na região entre 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

O acompanhamento e a purificação das reações foram efetuados em um cromatógrafo Shimadzu equipado com duas bombas LC-10AV, detector UV-VIS SPD-10AV e integrador SCL-10A. Foram empregadas colunas analíticas RP18 (5 microns, 125 mm x 4,6 mm) e coluna semi-preparativa RP18-E (5 microns, 250 mm x 10,5 mm). Empregou-se um gradiente com as fases móveis acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN) e H<sub>2</sub>O acidificada (1% ácido trifluoroacético), onde 0-5min: CH<sub>3</sub>CN 15%, 5-35min: CH<sub>3</sub>CN 15-100%, 35-40min: CH<sub>3</sub>CN 100%, 40-45min: CH<sub>3</sub>CN 100-15%.

A medida de espectrometria de massas (EM) foi obtida em equipamento Finnigan MAT com analisador de massa "Ion Trap", através de inserção direta e ionização por impacto de elétrons.

As análises de RMN-<sup>1</sup>H foram obtidas em CDCl<sub>3</sub>, utilizando um equipamento Varian Unity Plus, com frequência de 300 MHz. Os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão em relação ao pico residual do CDCl<sub>3</sub> (7,26 ppm).

Os espectros de absorção dos produtos, em água destilada, foram medidos no espectrofotômetro UV-VIS Lambda 6 modelo 2688-002, com concentração de 10<sup>-4</sup> M (**6** e **8**) e de 10<sup>-5</sup> M para os demais compostos.

As medidas espectroscópicas de emissão foram obtidas a 298 e 77 K, em equipamento Jobin-Yvon Ramonor U-1000 com duplo monocromador. Para excitação foi utilizado um monocromador Jobin-Yvon modelo H-10, usando uma lâmpada de Xe-Hg (150 W). Utilizou-se como detector uma fotomultiplicadora RCA C31034RF refrigerada por um sistema "peltier". O registro e o processamento do sinal foi feito através de uma interface, Spectralink, ligada a um microcomputador IBM®.

As medidas dos tempos de decaimento dos estados excitados (τ) foram obtidas utilizando-se um laser Nd:YAG modelo GCR-170 da Spectra-Physics para excitar as amostras em 355 nm (3º harmônico). A monitoração do sinal foi feita através de uma fotomultiplicadora acoplada a um "boxcar" com integrador modelo 4420 e 4422 da EG&G (Princeton Applied Research Corp.), cujo tempo de integração é tipicamente fixado em 20 ns.

## Sínteses

### Síntese de 2,6-dibromometil-3,5-dicarboxilato de etil piridina (**1**)<sup>24-26</sup>

Reagiu-se o 2,6-dimetil-3,5-dicarboxilato de etil piridina (0,50 g) com N-bromosuccinimida (NBS; 0,90 g) em CCl<sub>4</sub>, sob efeito do catalisador 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrila) (AZOBIS, 4 mg). A reação transcorreu sob irradiação de lâmpada de tungstênio (100 W), refluxo e agitação por 4 h e a reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada (CCD) em placa de sílica e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A reação foi finalizada com banho de gelo e filtração do precipitado. O filtrado foi evaporado e o produto purificado via coluna cromatográfica de sílica gel e CHCl<sub>3</sub>. Obteve-se **1** na forma de um sólido branco com 40% de rendimento; P. f. = 55-60 °C; Rf = 0,53 (CHCl<sub>3</sub>); Tr (HPLC) = 26,8 min; IV(cm<sup>-1</sup>): 2979 (f, ν C-H saturado); 1723 (F, ν C=O de éster aril); 1590 e 1547 (m, ν C=C + C=N de anel piridínico); 1444 (f, δC-H saturado); 1298 e 1237 (F, νC-O de éster aril); 1096 (F, δC-H de anel piridínico); 865 (f, δC-H de aromáticos substituídos), 741 (f, νC-Br); RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,80 (s, H-py, 1H); 5,01(s, CH<sub>2</sub>-Br, 4H); 4,47 (q, J = 7,2 Hz, OCH<sub>2</sub>, 4H); 1,45(t, J = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>, 6H).

### Síntese de 6,6'-dibromometil-2,2'-bipiridina (**2**)<sup>25,27</sup>

Dissolveu-se 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina (0,30 g) em CHCl<sub>3</sub> anidro, sob agitação, à temperatura ambiente. Separadamente, dissolveu-se 0,56 g do ácido 3-cloroperoxibenzóico (mCPBA) em CHCl<sub>3</sub> e adicionou-se Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. Após 30 min, filtrou-se o sulfato de sódio e adicionou-se o mCPBA diretamente ao balão reacional. Manteve-se a agitação à temperatura ambiente, por 20 h. Extraíu-se o excesso de mCPBA em funil de separação, seguido de lavagem com solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> (3x20 mL). Em seguida, o extrato orgânico foi lavado com uma solução saturada de NaCl (3x15 mL) e seco na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. O sulfato foi filtrado após 30 min e o solvente foi evaporado. O produto obtido foi identificado como sendo o intermediário 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina N, N'-dióxido, sendo utilizado na etapa seguinte sem prévia purificação. Todas estas etapas de reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada em sílica e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Rf=0,08).

Após secagem do produto, 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina N, N'-dióxido (0,18 g), este foi dissolvido em CHCl<sub>3</sub> anidro (8 mL). Em seguida, adicionou-se anidrido trifluoroacético (7,3 mL) e manteve-se o refluxo da mistura por 19 h. Evaporado o solvente da reação, adicionou-se LiBr (0,76 g), DMF anidro (135 µL) e THF anidro (13,2 mL), e a reação foi mantida em refluxo, sob atmosfera de N<sub>2(g)</sub>, por 48 h. O acompanhamento desta reação foi feito via HPLC e a purificação do produto **2** foi feita utilizando-se coluna cromatográfica de sílica gel, e uma mistura de CH<sub>3</sub>Cl/MeOH (95/5) como eluente. Rendimento de 20%. P. f. > 180 °C (observou-se o escurecimento do produto, o que sugere um processo de degradação).

### Síntese alternativa de **2**<sup>24,28</sup>

A mistura de 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina (0,50 g) e NBS (1 g) em 30 ml de CCl<sub>4</sub> foi refluxada por 30 min. Em seguida, adicionou-se peróxido de benzoíla (6 mg), mantendo-se o refluxo por mais 3 h sob irradiação de lâmpada de tungstênio (100 W). Filtrou-se a mistura ainda quente e resfriou-se o filtrado, obtendo-se **2**, que foi recristalizado em CCl<sub>4</sub>. O acompanhamento da reação, nesta etapa, foi feito via HPLC e o rendimento foi de 27%. Tr (HPLC) = 20,6 min; IV(cm<sup>-1</sup>): 2926 (m, ν C-H saturado); 1569 (m, ν C=C + C=N de anel piridínico); 1462 (m, δC-H saturado); 1076 (m, δC-H de anel piridínico); 807 (f, δC-H de aromáticos substituídos), 744 (f, νC-Br); RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,38 (dd, J = 7,8; 0,9 Hz, H3-py, 2H), 7,82 (t, J = 7,8 Hz, H4-py, 2H), 7,47 (dd, J = 7,5; 0,9 Hz, H5-bipy, 2H), 4,62 (s, CH<sub>2</sub>-Br, 4H).

*Síntese de 8, 21-ditosil-8, 21, 27, 28, 29, 30, hexaazapentaciclo[21. 3. 1. 1<sup>2,6</sup>, 1<sup>10,14</sup>, 1<sup>15,19</sup>] triaconta-1(27), 2, 4, 6(30), 10, 12, 14(29), 15, 17, 19(28), 23, 25-dodecaeno (3)<sup>28,29</sup>*

Primeiramente preparou-se o sal monossódico do p-toluenosulfonamida (tosilato de sódio), pela adição de p-toluenosulfonamida a um sistema sob atmosfera inerte, contendo EtOH anidro e sódio metálico. Manteve-se o sistema sob refluxo até que todo o sódio metálico fosse consumido. Em seguida, evaporou-se o solvente e obteve-se o tosilato de sódio na forma de um pó leve, de coloração amarela clara. Dissolveu-se **2** (0,10 g) em EtOH anidro e a este adicionou-se tosilato de sódio (0,11 g) dissolvido no mesmo solvente, mantendo refluxo e agitação por 25 h. O sistema da reação foi colocado em banho de gelo, o precipitado resultante deste resfriamento, lavado com água gelada, CHCl<sub>3</sub> e EtOH gelados, alternadamente. Os extratos orgânicos foram evaporados até a secura e reunidos ao sólido do funil. O produto **3** obtido foi empregado na etapa seguinte, sem prévia purificação. O rendimento foi de 50% e o ponto de fusão > 300 °C, conforme observado na literatura<sup>28,29</sup>.

#### *Síntese alternativa de 3*

Dissolveu-se **2** (0,10 g) em CH<sub>3</sub>CN anidra e a este adicionou-se p-toluenosulfonamida (0,11 g) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,09 g). Manteve-se a reação sob agitação e à temperatura ambiente por 25 h, ao final das quais a mistura reacional foi colocada em um banho de gelo. O precipitado foi lavado com água gelada, CHCl<sub>3</sub> e EtOH gelados, alternadamente. Os extratos orgânicos foram reunidos e evaporados. O produto obtido na forma de pó esbranquiçado foi empregado na etapa seguinte, sem prévia purificação. Rendimento de 30%.

*Síntese de 8, 21, 27, 28, 29, 30, hexaazapentaciclo[21. 3. 1. 1<sup>2,6</sup>, 1<sup>10,14</sup>, 1<sup>15,19</sup>] triaconta-1(27), 2, 4, 6(30), 10, 12, 14(29), 15, 17, 19(28), 23, 25-dodecaeno (4)<sup>28,29</sup>*

Dissolveu-se o produto **3** (0,04 g) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (1 mL) e manteve-se refluxo por 2 h. Em seguida, neutralizou-se com solução super-saturada de NaOH e extraiu-se a mistura com CHCl<sub>3</sub> (4x15 mL). Os extratos orgânicos foram secos em presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. Após filtração e evaporação do solvente, obteve-se o produto na forma de pó esbranquiçado com rendimento de 80%. P. f. >300 °C; EM (EI+) m/z: 394,0 (M<sup>+</sup>); RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,71 (dd, J = 7,5; 1,8 Hz, H3-py, 4H), 7,43 (t, J = 7,8 Hz, H4-py, 4H), 6,95(d, J = 7,8 Hz, H5-py, 4H), 4,06(s, CH<sub>2</sub>, 8H), 2,23 (ombro largo, NH, 4H).

*Sínteses do criptato de 3,5-dicarboxilato de etil piridina [Li-[(bipy)<sub>2</sub>py(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(CF<sub>3</sub>COO)<sup>-</sup>, 5]<sup>24,25,28</sup>*

Em um sistema sob fluxo de N<sub>2(g)</sub>, adicionou-se a um balão de 3 bocas o produto **4** (0,05 g) dissolvido em 100 mL de CH<sub>3</sub>CN anidra. Em seguida adicionou-se o Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,11 g) sob agitação e aquecimento. No início do refluxo, adicionou-se gota-a-gota, o reagente **1** (0,06 g) dissolvido em 60 ml de CH<sub>3</sub>CN anidra. Manteve-se o refluxo por 24 h e a reação foi acompanhada via HPLC. Ao término da reação, o balão foi submetido a um banho de gelo e após filtração do precipitado, evaporou-se o solvente. As etapas de purificação foram efetuadas via HPLC, em coluna semi-preparativa e o produto obtido apresentou-se como um pó amarelado. Rendimento de 60%. Tr (HPLC) = 13,5 min; RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,92 (s, H-py, 1H), 7,94 - 7,54 (conjunto de sinais atribuídos aos prótons aromáticos biperidínicos, 12H), 5,10 (d, J = 15,3 Hz, CH-bipy, 4H), 4,87 (d, J = 15 Hz, CH-bipy, 4H), 4,51 - 4,39 (m, OCH<sub>2</sub>, 4H), 4,20 (d, J = 15 Hz, CH-py, 2H), 3,88 (d, J = 15 Hz, CH-py, 2H), 1,42 (t, J = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>, 3H), 1,41 (t, J = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>, 3H).

*Substituição do íon Li<sup>+</sup> por íons Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, 6, 7 e 8)<sup>24,26</sup>*

A **5** dissolvido em uma mistura de CH<sub>3</sub>CN e MeOH, adicionou-se o cloreto de lantanídeo LnCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O desejado. A mistura foi

mantida sob agitação e aquecimento por 3 h após o início do refluxo. O acompanhamento da reação foi feito via HPLC e ao término, filtrou-se o precipitado após resfriamento. Os extratos orgânicos foram concentrados até a secura e a purificação foi feita através de HPLC, em coluna semi-preparativa. Os produtos finais apresentaram-se como sólido amarelado. Rendimento de 90%. Tr (HPLC) = 18,2 min; IV(cm<sup>-1</sup>): 3414 (f, v O-H); 2922 (f, v C-H saturado); 1712 (F, v C=O de éster e de ácido); 1603 (m, v C=C + C=N de anel piridínico); 1435 (m, δC-H saturado); 1311 (m, v C-N amina terciária); 1209 (F, v C-O de éster e de ácido); 1132 (F, v C-F); 1010 (m, δC-H de anel piridínico); 791 (m, δC-H de aromáticos substituídos).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

As bandas características de deformação (δ) e estiramento (ν) no espectro vibracional dos produtos analisados permitiram observar os deslocamentos das principais bandas características de cada ligante em relação aos espectros dos criptatos de lantanídeos. Assim, aquelas atribuídas aos estiramentos C-H e C=N dos ligantes livres **1** e **4** são deslocadas para frequências maiores nos criptatos de lantanídeos, sendo um indicativo da coordenação dos átomos de nitrogênio do criptato aos íons metálicos<sup>30,31</sup>.

Nos espectros dos criptatos de lantanídeos, a banda em 1310 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento ν C-N da amina terciária resultante do fechamento do macrociclo e a presença das bandas próximas de 3400 cm<sup>-1</sup>, foi atribuída aos estiramentos do grupo OH, sugerindo a existência de moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos íons Ln<sup>3+</sup>. Ainda analisando os espectros no infravermelho dos criptatos resultantes, a banda observada em 1132 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento ν C-F, confirmando a troca dos contra-íons Cl<sup>-</sup>, provenientes dos cloretos de lantanídeos, pelos ânions CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, provenientes da fase móvel utilizada na purificação dos criptatos.

### Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN - <sup>1</sup>H)

O espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 6,6'-dibromometil-2,2'-biperidina (**2**) foi analisado e comparado ao obtido para seu produto de partida 6,6'-dimetil-2,2'-biperidina, apresentando como diferença apenas o deslocamento dos hidrogênios dos grupos CH<sub>2</sub>-Br, que no produto final encontram-se mais desprotegidos. A análise do espectro de ressonância do bipy.bipy (**4**) foi comparada ao espectro citado na literatura<sup>29</sup>, observando-se uma reprodução dos deslocamentos químicos do material já estudado.

Apesar do espectro de RMN-<sup>1</sup>H o criptato de Li<sup>+</sup> apresentar baixa resolução dos sinais dos hidrogênios aromáticos, seus deslocamentos e integrações indicam como correta as atribuições feitas. A principal característica deste espectro é a identificação de dois sinais referentes aos hidrogênios CH<sub>2</sub>-piridina e CH<sub>2</sub>-biperidina<sup>32</sup>. Estes foram identificados como prótons axiais e equatoriais ligados aos carbonos supracitados, evidenciando uma estrutura rígida do criptato obtido. Essa rigidez reflete-se também nos hidrogênios CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> da função éster da molécula, os quais apresentam diferentes deslocamentos químicos para a mesma função. Também foram analisados os criptatos **6-8** e, como esperado para os compostos paramagnéticos, os sinais sofrem deslocamentos e desdobramentos, apresentando-se muitas vezes sem linha de base ou com sinais negativos. Desta forma, a obtenção dos espectros dos criptatos com estas características indica a inclusão do lantanídeo na cavidade do mesmo<sup>33,34</sup>.

### Espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Visível (UV-VIS)

A intensa absorção na região do ultravioleta é, geralmente, ca-

racterística fundamental dos complexos com intensa luminescência na região do visível.

Os espectros de absorção de **1** e **4** apresentam uma banda de absorção em 248 nm e bandas em 244 e 286 nm, respectivamente, atribuídas às transições eletrônicas  $\pi$ - $\pi^*$  dos anéis piridínicos<sup>35,36</sup>.

Observou-se que, após a formação do  $[\text{Li}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^+$  houve uma inversão nas intensidades dos máximos das bandas (244 e 298 nm), em relação a **4**, mantendo-se as posições dos deslocamentos. Este fato é indicativo de coordenação dos ligantes ao íon  $\text{Li}^+$ . Após a complexação dos íons lantanídeos, observa-se nova inversão das intensidades dos máximos de absorção, desta vez em relação ao criptato **5** (Figura 2). Detectou-se o surgimento de um ombro na segunda banda de absorção (~290 nm) e pequeno deslocamento das bandas de absorção observado após a coordenação aos íons lantanídeos, que também foram anteriormente observados por Sabbatini e Guardigli<sup>35</sup>.

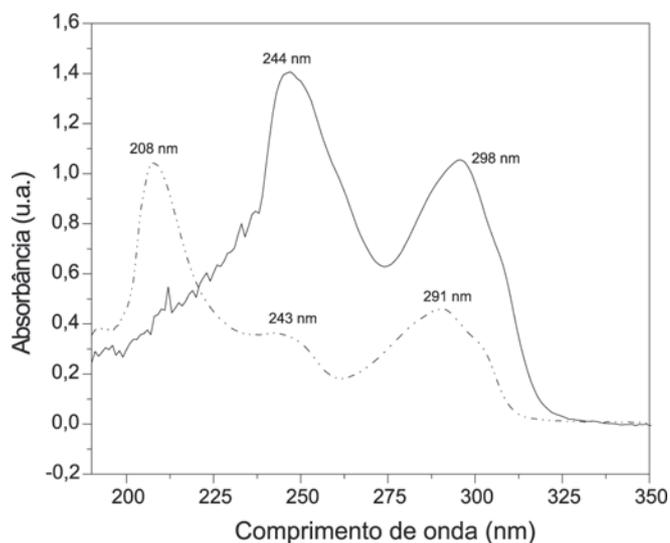


Figura 2. Espectros de absorção dos criptatos  $[\text{Li}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^+$  (linha contínua) e  $[\text{Eu}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  (linha interrompida)

Os espectros de absorção nos criptatos de  $\text{Tb}^{3+}$  e de  $\text{Gd}^{3+}$  (**7** e **8**) são semelhantes ao espectro do criptato de  $\text{Eu}^{3+}$  (**6**), com uma pequena variação nas posições dos picos de maior intensidade<sup>37</sup>.

### Espectroscopia eletrônica de luminescência

Na análise dos espectros de luminescência do complexo de  $\text{Eu}^{3+}$ , que emite predominantemente na região do vermelho, as transições mais estudadas são as que partem do nível  $^5\text{D}_0$ , um estado com  $J=0$  e não degenerado, que não é desdobrado pelo campo cristalino. As transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  são geralmente bem separadas e, dentre elas, as mais estudadas são as  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,4}$ .

Assim como nos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ , os complexos de  $\text{Tb}^{3+}$  apresentam bandas finas referentes às transições 4f-4f. São elas:  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J=0,1,2,3,4,5$  e 6), localizadas entre 480 e 640 nm, sendo a mais intensa a  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (543 nm, na região do verde), a qual é predominantemente promovida por dipolo magnético.

### Espectroscopia eletrônica de luminescência do $[\text{Eu}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$

Os espectros de emissão, em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{D}_2\text{O}$ , foram obtidos através da excitação das amostras em 320 nm, que permite obter a máxima intensidade de emissão, mantendo-se o mesmo alinhamento das

amostras e as fendas utilizadas. O criptato  $[\text{Eu}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  (**6**) apresenta uma única linha referente à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , o que indica a não existência de isômeros<sup>36-38</sup>. Analisando-se as transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em **6** ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ,  $J=0,1,2,4$ ) e, de acordo com a literatura<sup>37-40</sup>, atribuiu-se a este composto a simetria pontual do tipo  $\text{C}_3$ .

Os espectros de emissão de **6** em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{D}_2\text{O}$  a 298 K são semelhantes, diferenciando-se apenas na intensidade de emissão. Devido à diminuição dos modos vibracionais O-H das moléculas do solvente, o espectro obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 3) apresenta três vezes mais contagem de fótons por segundo em relação ao obtido em  $\text{H}_2\text{O}$ . A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  não apresenta desdobramentos, enquanto as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  desdobram-se em duas bandas de intensidade média, três bandas de intensidade alta, três bandas de intensidade média e seis bandas de intensidade média, respectivamente. Comparando os espectros do criptato de  $\text{Eu}^{3+}$  em ambos os solventes, a 298 e a 77 K, verifica-se o aparecimento de linhas adicionais nas transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , sugerindo uma mistura de isômeros conformacionais<sup>36-38</sup>.

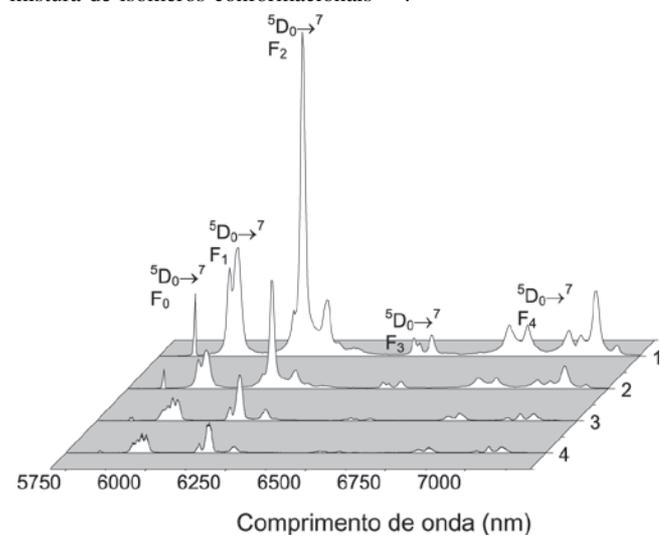


Figura 3. Espectros de emissão do  $[\text{Eu}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$ : 1- $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K; 2- $\text{H}_2\text{O}$ , 298 K; 3- $\text{D}_2\text{O}$ , 77 K; 4- $\text{H}_2\text{O}$ , 77 K

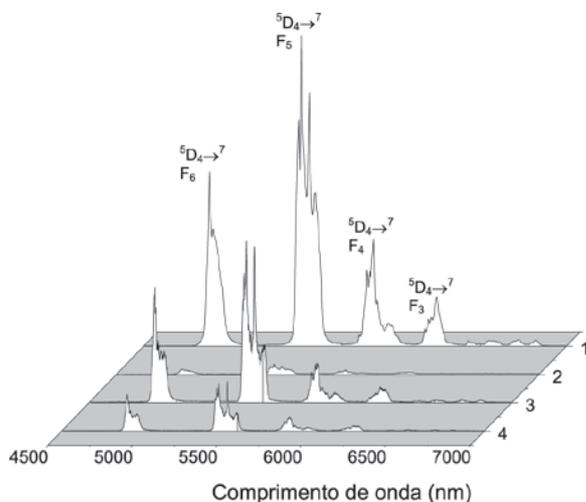
### Espectroscopia eletrônica de luminescência do $[\text{Tb}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$

De modo análogo ao criptato de  $\text{Eu}^{3+}$ , os espectros do complexo  $[\text{Tb}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  (Figura 4) foram obtidos através da excitação em 320 nm, mantendo fixo o alinhamento das amostras e as fendas utilizadas. Os espectros obtidos a 298 K, em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{D}_2\text{O}$  mostram uma intensificação da luminescência do composto em  $\text{D}_2\text{O}$ , devida também à diminuição dos modos vibracionais O-H das moléculas do solvente. Os espectros apresentam linhas de emissão características das transições  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3}$ .

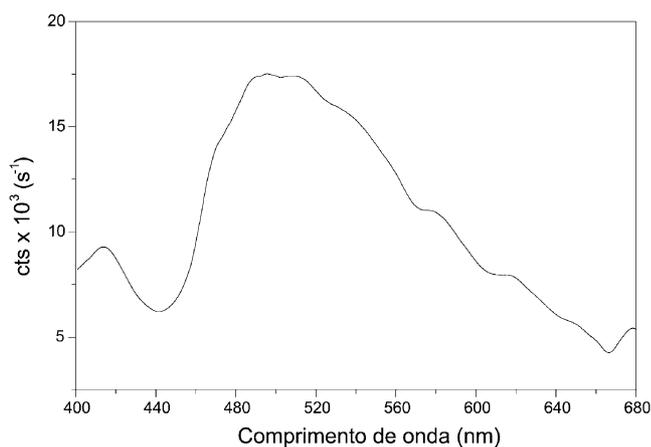
Com relação aos espectros de emissão realizados à temperatura de 77 K para o  $[\text{Tb}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$ , verifica-se um estreitamento e melhor resolução das linhas anteriormente observadas. Este fenômeno é causado pela diminuição da densidade de ocupação de fônons de baixa frequência<sup>19</sup>.

### Espectroscopia eletrônica de luminescência do $[\text{Gd}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$

A posição do nível excitado do ligante foi estimada no início da cauda da banda de emissão do  $[\text{Gd}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  (Figura 5). O valor correspondente ao estado tripleto (nível excitado do ligante de menor energia) é  $23640 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.** Espectros de emissão do  $[Tb(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$ : 1-  $D_2O$ , 298 K; 2-  $H_2O$ , 298 K; 3-  $D_2O$ , 77 K; 4-  $H_2O$ , 77 K



**Figura 5.** Espectro de emissão do  $[Gd(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$  em  $H_2O$  a 77 K

### Determinação dos tempos de vida dos estados excitados

Após atingir o estado excitado, uma espécie tende a retornar ao estado de mais baixa energia, seja radiativamente com emissão de fótons ou não radiativamente via relaxação multifônon, cruzamento intersistemas, conversão interna, vibrações reticulares (fônons), ou transferência de energia.

As curvas de decaimento da emissão do estado excitado  $^5D_4$  para o criptato de  $Tb^{3+}$  foram obtidas a 298 e 77 K, monitorando-se o comprimento de onda de máxima emissão ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ).

**Tabela 1.** Tempos de vida ( $\tau$ ) do estado excitado do criptato de  $Tb^{3+}$  e número de moléculas de  $H_2O$  ( $n$ )

Composto	$\tau_{H_2O}$ (298 K) (ms)	$\tau_{D_2O}$ (298 K) (ms)	$\tau_{H_2O}$ (77 K) (ms)	$\tau_{D_2O}$ (77 K) (ms)	$n$
$[Tb(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$	0,85	1,41	2,32	2,65	2

**Tabela 2.** Rendimento quântico dos criptatos de  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  em solução aquosa

Composto	Absorbância (A)	Fluxo de fótons integrado ( $\phi$ )	$q_{298}$ (%) ( $\lambda_{exc} = 320$ nm)
* $[Eu(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$	0,1575	$5,24 \times 10^7$	14
* $Ru(bipy)_3$	0,1016	$6,86 \times 10^5$	2,8
** $[Tb(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$	0,0485	$3,38 \times 10^2$	25
**Sulfato de Quinina	0,0628	25,6	55

\* $10^{-4}M$ , \*\* $10^{-6}M$

Os tempos de vida do criptato  $[Tb(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$  a 298 e 77 K (Tabela 1) indicam grande dependência da temperatura, concordando assim com os dados da literatura<sup>35</sup>. O número de moléculas de  $H_2O$ ,  $n$ , na primeira esfera de coordenação foi determinado segundo equação desenvolvida por Horrocks (Equação 1)<sup>41</sup>, sendo  $\tau_{H_2O}$  e  $\tau_{D_2O}$  os tempos de vida do composto em  $H_2O$  e  $D_2O$ , respectivamente, e  $q$  é uma constante de valor 4,2 para compostos com íons  $Tb^{3+}$ .

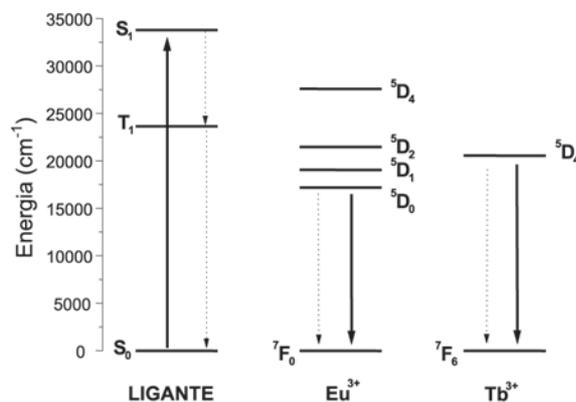
$$n = q \left( \frac{1}{\tau_{H_2O}} - \frac{1}{\tau_{D_2O}} \right) \quad (1)$$

### Rendimento quântico experimental

Os rendimentos quânticos de emissão do nível  $^5D_0$  do  $Eu^{3+}$  e  $^5D_4$  do  $Tb^{3+}$  foram determinados utilizando como padrão  $[Ru(bipy)_3]^{3+}$  e sulfato de quinina para os  $[Eu(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$  e  $[Tb(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$ , respectivamente. Os valores encontram-se na Tabela 2. Em ambos os casos, as medidas foram realizadas com excitação em 320 nm.

O método que utiliza o  $[Ru(bipy)_3]^{3+}$  e o sulfato de quinina como padrões apresenta um erro em torno de 10%, que é igual ao do método que utiliza o  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  como padrão<sup>42</sup> e ao método desenvolvido por Brill e colaboradores<sup>43</sup>, utilizado pelos laboratórios Philips Lighting (Eindhoven-Holanda).

A partir dos espectros de absorção e emissão do criptato de  $Gd^{3+}$  foi possível construir um diagrama de níveis de energia para os criptatos de  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  (Figura 6). O mesmo permite inferir o provável mecanismo de transferência de energia entre os estados excita-



**Figura 6.** Diagramas de níveis de energia do ligante e dos criptatos  $[Eu(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$  e  $[Tb(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$ . Para simplificação, são mostrados apenas os estados excitados de interesse e as larguras das transições foram omitidas para melhor visualização

dos 4f do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$  e o estado tripleto de mais baixa energia do criptato.

O maior rendimento quântico de emissão do criptato  $[\text{Tb}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  ( $q=25\%$ ) em relação ao criptato  $[\text{Eu}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  ( $q=14\%$ ) pode ser atribuído a uma transferência de energia mais efetiva do  $\text{T} \rightarrow {}^5\text{D}_4$  para o criptato de  $\text{Tb}^{3+}$  do que  $\text{T} \rightarrow {}^5\text{D}_0$  para o criptato de  $\text{Eu}^{3+}$ , devido às posições dos níveis excitados do  $\text{Tb}^{3+}$  em relação ao primeiro tripleto do ligante. Pode-se sugerir também que a retrotransferência seja maior no criptato de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Sabe-se que a posição dos tripletos (T) é um dos fatores importantes na determinação do rendimento quântico de um criptato. Conforme observado experimentalmente por Latva e colaboradores<sup>44</sup>, uma distância maior entre o nível tripleto do ligante e o nível emissor do íon  $\text{Tb}^{3+}$  implica no aumento do rendimento quântico observado, diferentemente do comportamento observado para os criptatos de  $\text{Eu}^{3+}$ , quando o aumento do rendimento quântico é tanto mais acentuado quanto maior a ressonância entre esses níveis.

## CONCLUSÃO

Foram sintetizados novos criptatos  $[\text{Ln}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ), que atuam como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL). A estrutura dos criptatos foi inferida a partir dos espectros vibracionais na região do infravermelho e dos espectros de ressonância magnética nuclear dos ligantes e do criptato de  $\text{Li}^+$   $[\text{Li}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^+$ .

A coordenação dos íons lantanídeos aos criptatos foi sugerida pelos espectros eletrônicos de absorção UV-visível, os quais apresentaram inversão de intensidades nas bandas referentes aos ligantes livres. Nos espectros vibracionais na região do IV, a coordenação também foi sugerida pelos deslocamentos dos estiramentos C-H e C=N.

Os espectros de emissão dos criptatos, em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{D}_2\text{O}$  foram obtidos através da excitação das amostras em 320 nm, onde apresentaram a intensidade máxima de emissão. Analisando as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ,  $J=0,1,2,4$ , atribuiu-se ao criptato de  $\text{Eu}^{3+}$  a simetria pontual do tipo  $\text{C}_3$ . Os estudos espectroscópicos mostraram que o criptato  $[\text{Tb}(\text{bipy})_2\text{py}(\text{CO}_2\text{Et})_2]^{3+}$  tem maior rendimento quântico de emissão ( $q=25\%$ ) quando comparado com o criptato de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $q=14\%$ ). Este fato foi atribuído a uma melhor transferência de energia  $\text{T} \rightarrow {}^5\text{D}_4$  para o criptato de  $\text{Tb}^{3+}$  que  $\text{T} \rightarrow {}^5\text{D}_0$  para o criptato de  $\text{Eu}^{3+}$ , devido às posições dos níveis excitados destes íons em relação ao nível tripleto de menor energia do ligante ( $23640 \text{ cm}^{-1}$ ), o qual foi determinado a partir do espectro de emissão do criptato de  $\text{Gd}^{3+}$ .

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências brasileiras de financiamento CNPq, CAPES, PROFIX e ao programa PRONEX.

## REFERÊNCIAS

- Lehn, J. M.; *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH-Weinheim, 1995.
- Alexander, V.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 273.
- Lehn, J. M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304.
- Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Manet, I.; Ungaro, R.; Casnati, A.; Ziessel, R.; Ulrich, G.; Asfari, Z.; Lehn, J. M.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 135.
- Klein, J. L.; Lechner, P. K.; Callahan, K. M.; Kopher, K. A.; Order S. E.; *Antibody, Immunoconjugates, Radiopharm.* **1988**, *1*, 55.
- Parker, D.; Morphy, J. R.; Karl, J.; Jonathan, C.; *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1637.
- Raicle, M. E.; *Adv. Chem. Ser.* **1981**, *197*, 419.
- Loch, C.; Maziere, B.; Comar, D.; *J. Nucl. Med.* **1981**, *21*, 171.
- Partain, C. L.; James, A. E.; Rollo, F. D.; Price, R. R.; *Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Imaging*, W. B. Saunders, 1983.
- Tweedle, M. F.; Bünzli, J. C.; Choppin, G. R.; *Lanthanide Probes In Life, Chemical, and Science*, Elsevier, 1989.
- Lauffer, R. B.; *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 901.
- Kumar, K.; Tweedle, M. F.; *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 515.
- Taylor, D. L.; Waggoner, A. S.; Murphy, R. F.; Lanni, F.; Birge, R. R.; *Applications of Fluorescence in Biomedical Sciences*, Eds. A. R. Liss Inc., 1986.
- Lopez, E.; Chypre, C.; Alpha, B.; Mathis, G.; *Clin. Chem.* **1993**, *39*, 196.
- Mathis, G.; *Clin. Chem.* **1993**, *39*, 1953.
- Mathis, G.; *Clin. Chem.* **1995**, *41*, 1391.
- Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Manet, I.; Ziessel, R.; Lehn, J. M.; *Med. Biol. Environ.* **1995**, *23*, 101.
- Lehn, J. M.; *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11&12*, 49.
- Blasse, G.; Dirksen, G. J.; Sabbatini, N.; Perathoner, S.; Lehn, J. M.; Alpha, B.; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2419.
- Galaup, C.; Azéma, J.; Tisnes, P.; Picard, C.; Ramos, P.; Juanes, O.; Brunet, E.; Rodríguez-Ubis, J. C.; *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1613.
- Alpha-Bazin, B.; Bazin, H.; Boissy, L.; Mathis, G.; *Anal. Biochem.* **2000**, *286*, 17; Samiotani, M.; Atkowski, M. K.; Ylitalo N.; Landegren, U.; *Anal. Biochem.* **1997**, *253*, 156.
- Walter, N. G.; Yang, N.; Burke, J. M.; *J. Mol. Biol.* **2000**, *298*, 539; Geyer C. R.; San, D.; *J. Mol. Biol.* **1998**, *275*, 483.
- Galaup, C.; *Tese de Doutorado*, Université Paul Sabatier, França, 1997.
- Lehn, J. M.; Regnouf de Vains, J-B.; *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2209.
- Alpha, B.; Anklam, E.; Deschenaux, R.; Lehn, J. M.; Pietraskiewicz, M.; *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1042.
- Lehn, J. M.; Pietraskiewicz, M.; Karpiuk, J.; *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 106.
- Boekelheide, V.; Linn, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1286.
- Rodríguez-Ubis, J. C.; Alpha, B.; Plancherel, D.; Lehn, J. M.; *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2264.
- Newkome, G. R.; Pappalardo, S.; Gupta, V. K.; Fronczek, F. R.; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4848.
- Joshi, K. C.; Pathak, V. N.; Bhargava, S.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 803.
- Tripathi, A. K.; Dilbagi, K.; *J. Fluorine Chem.* **1993**, *62*, 139.
- Caron, A.; Guilhem, J.; Riche, C.; Pascard, C.; Alpha, B.; Lenh, J. M.; Rodríguez-Ubis, J. C.; *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1577.
- Gansow, O. A.; Pruet, D. J.; Triplett, K. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4408.
- Alpha, B.; Lenh, J. M.; Mathis, G.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 266.
- Sabbatini, N.; Guardigli, M.; *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201.
- Galaup, C.; Carrié, M. C.; Tisnès, P.; Picard, C.; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2165.
- Blasse, G.; Dirksen, G. J.; Van Der Voort, D.; Sabbatini, N.; Perathoner, S.; Lenh, J. M.; Alpha, B.; *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *146*, 347.
- Azéma, J.; Galaup, C.; Picard, C.; Tisnès, P.; Ramos, P.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Brunet, E.; *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2673.
- Longo, R.; Silva, F. R. G.; Malta, O. L.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *328*, 67.
- Galaup, C.; Picard, C.; Cathala, B.; Cazaux, L.; Tisnès, P.; Antiero, H.; Aspe, D.; *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 543.
- Horrocks Jr., W. de W.; Sudinck, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334.
- Donegá, C. M.; Ribeiro, S. J. L.; Blasse, G.; *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57*, 1727.
- Birll, A.; Jager-Veenis, W.; *J. Res. Nat. Bureau Stand* **1976**, *80A*, 401.
- Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V. M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J.; *J. Lumin.* **1997**, *75*, 149.