

# Espectroscopia de luminescência como sonda na investigação mecanística de reações orgânicas catalisadas por íons lantanídeos

Juliana A. Vale (PQ)<sup>1</sup>, Wagner M. Faustino(PQ)<sup>2</sup>, Bruno P. Lima (PG)<sup>3</sup>, Gilberto F. de Sá (PQ)<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP, CP :6154.

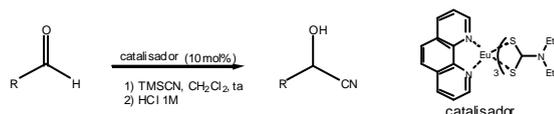
<sup>2</sup>Departamento de Eletrônica Quântica, IFGW, UNICAMP, Campinas-SP, CP :6154.

<sup>3</sup>Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife-PE,

Palavras Chave: Lantanídeos, Cianosilação, Catálise

## Introdução

Uma das propriedades mais interessantes dos íons lantanídeos, que não têm sido aproveitadas pelos químicos orgânicos, é a fotoluminescência. No presente trabalho, demonstramos como as propriedades luminescentes dos íons Lantanídeos, particularmente, do íon Eu(III), podem ser convenientemente aproveitadas na investigação de mecanismos de reações orgânicas que utilizam compostos desses íons como ácidos de Lewis, particularmente para a adição de TMSCN a aldeídos<sup>1,2</sup> (Esquema 1).



Esquema 1

## Resultados e Discussão

Partindo do fato que o ligante ditiocarbamato atua como supressor da fotoluminescência do íon Eu(III),<sup>3</sup> a substituição do mesmo por outras espécies que não atuam como supressoras pode ser verificada pelo surgimento da fotoluminescência. Quando 1 mmol de benzaldeído é adicionado a 10 mol% de [Eu(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>fen], ao longo do tempo, começa a surgir fotoluminescência do Eu(III), indicando a substituição dos ânions ditiocarbamatos por moléculas de benzaldeído. Esta reação pôde ser acompanhada por espectroscopia de fotoluminescência (figura 1).

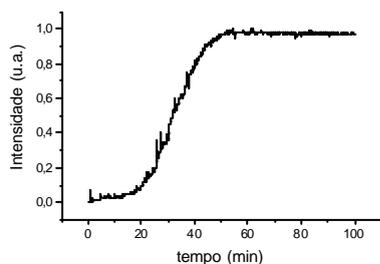


Figura 1: Intensidade de luminescência (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>) em função do tempo para a mistura de [Eu(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>fen]:benzaldeído.

Na figura 2(A) é mostrado o espectro de luminescência do sistema reacional após 100 min. A título de comparação, na figura 2(B), é mostrado o espectro de luminescência de uma mistura

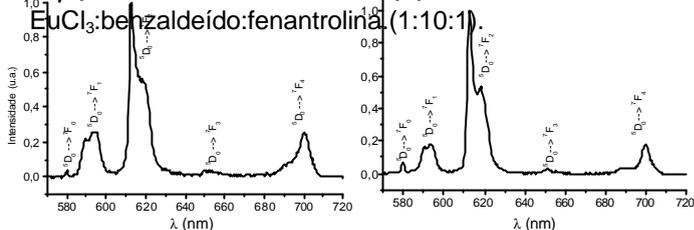


Figura 2: Espectro de luminescência da mistura de [Eu(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>fen]:benzaldeído após 100 min (A) e da mistura de EuCl<sub>3</sub>:benzaldeído(B).

O fato de haver a formação de um intermediário fotoluminescente, juntamente com a semelhança entre os espectros das figuras 2(A) e 2(B), indica que na reação investigada ocorre substituição completa dos ligantes ditiocarbamatos.

Uma vez identificado o intermediário luminescente como sendo [Eu(O=CHPh)<sub>m</sub>fen]<sup>3+</sup>, provavelmente m igual a 6, a reação de cianosilação do benzaldeído envolvendo este intermediário também foi investigada via espectroscopia de luminescência (resultados não apresentados neste resumo). Com base nos resultados obtidos, um mecanismo plausível para a reação mostrada no Esquema 1 foi proposto. O mecanismo da adição assimétrica de TMSCN a aldeídos, na presença de  $\alpha$ -aminoácidos,<sup>2</sup> também foi investigado por fotoluminescência.

## Conclusões

A aplicação de espectroscopia de luminescência na investigação mecanística de reações orgânicas catalisadas por ácidos de Lewis baseados em compostos de íons Lantanídeos foi demonstrada, por meio de exemplos envolvendo a cianosilação de aldeídos.

## Agradecimentos

CNPq, IMMC.

<sup>1</sup> Vale, J. A; *et al. J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 829; <sup>2</sup> Vale, J. A; *et al. Chem. Commun.* **2006**, 31, 3340; <sup>3</sup> Faustino W. M., *et al. J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 2510.