

## Síntese e caracterização do ácido crileno, ligante em potencial para coordenação de compostos luminescentes

### RESUMO

**Lucas do Prado Cardoso**  
[lucascardoso@alunos.utfpr.edu.br](mailto:lucascardoso@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Michele do Rocio Gonçalves Dias**  
[michele.rgdias@gmail.com](mailto:michele.rgdias@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Cristiane Pilissão**  
[cristianepi@yahoo.com.br](mailto:cristianepi@yahoo.com.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Renata Danielle Adati**  
[renataadati@utfpr.edu.br](mailto:renataadati@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

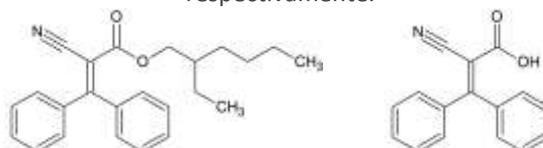
A síntese do ácido crileno (CLN, 2-ciano-3,3-difenil ácido 2-propenóico), cromóforo orgânico, é de interesse no uso do mesmo como ligante para estudo de propriedades ópticas de compostos de coordenação contendo lantanídeos. O CLN é obtido por hidrólise alcalina do octocrileno (OCR, 2-ciano-3,3-difenil-2-propenoato), resultado da adição de NaOH em solução de OCR. Para a obtenção de  $[Gd(CLN)_3(H_2O)_2]$ , solução aquosa de  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  foi adicionada à solução etanólica do ligante (NaCLN). O sólido branco formado foi filtrado, lavado com água gelada e seco sob vácuo. Neste trabalho, o sucesso da síntese do CLN foi observado principalmente por espectros na região do infravermelho (FT-IR) devido a: (i) mudança nas frequências associadas à carbonila; frequências atribuídas ao OCR, em  $1718\text{ cm}^{-1}$ , denotadas em  $1687\text{ cm}^{-1}$  para o CLN, (ii) identificação do estiramento OH. A pureza do CLN foi confirmada por CCD, e por CG-EM/EM. Resultados obtidos por FT-IR evidenciam deslocamento de  $69\text{ cm}^{-1}$  no espectro do GdCLN quando comparado ao do ligante, a interação entre os átomos de oxigênio e gadolínio evidencia coordenação do CLN ao íon  $Gd^{3+}$ . Os espectros de infravermelho e de massas confirmam ocorrência de hidrólise do OCR. Deslocamentos para a nitrila não foram identificados no espectro do GdCLN, resultado que confirma a coordenação por átomos de oxigênio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Octocrileno. Hidrólise alcalina. Cromóforo orgânico. Composto de coordenação. Fotoluminescência.

## 1 INTRODUÇÃO

O octocrileno (OCR; 2-ciano-3,3-difenil-2-propenoato de 2-etil-hexila), **Figura 1**, é um filtro solar fotoestável, absorvedor na região do UVB (280~320 nm). Neste trabalho foi explorada a hidrólise alcalina do OCR para obter ácido crileno (CLN; 2-ciano-3,3-difenil ácido 2-propenóico), **Figura 1**, ligante cromóforo a ser coordenado a metais da série de lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ). (LOPES; CRUZ; BATISTA, 2013)

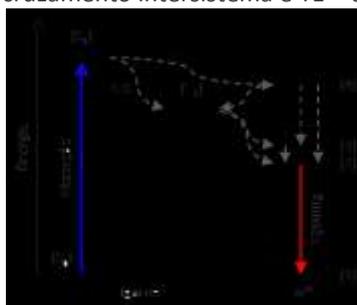
Figura 1 – Representações do octocrileno (OCR) e do ácido crileno (CLN), respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2017).

Os lantanídeos apresentam emissão de luz monocromática, ao terem seus elétrons excitados, por terem orbitais 4f blindados pelos orbitais 5s e 5p. Porém, na forma de sal ou óxido, têm baixa absorvidade molar pela ausência de interação entre elétrons dos orbitais 4f e elétrons dos outros átomos, assim é preciso ligantes cromóforos coordenados aos lantanídeos. O cromóforo absorve, com alta eficiência, energia da radiação UV e transfere ao metal, processo denominado de efeito antena. Essa transferência depende da proximidade do estado tripleto (**T1**) excitado do ligante com os estados emissores do metal (**Figura 2**). Após a transferência de energia os fótons decaem espontaneamente emitindo luz (cor monocromática). (WEISSMAN, 1942)

Figura 2 – Representação simplificada da transferência de energia entre ligante e lantanídeo, onde CIS = cruzamento intersistema e TE = transferência de energia.



Fonte: Autoria própria (2017).

## 2 METODOLOGIA

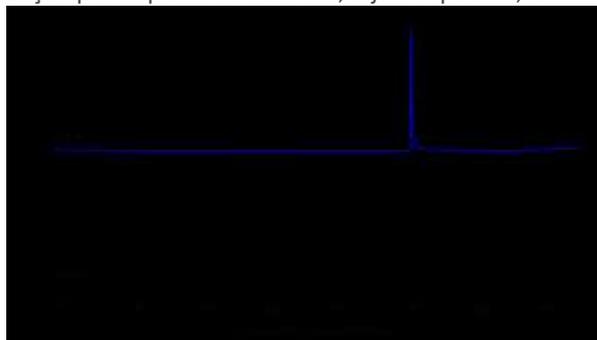
A modificação do OCR através da reação de hidrólise alcalina foi realizada na adição de solução de NaOH à solução de OCR, com posterior adição de HCl e precipitação ao formar o CLN. O CLN foi analisado por cromatografia em camada delgada (TLC; sílica gel com revelador a 254 nm) e então purificado por coluna cromatográfica usando sílica gel 60 (230-400 mesh) como fase estacionária e hexano/acetato de etila (9:1) e etanol como eluentes. Foi caracterizado por GC-MS/MS, FT-IR, UV-Vis e Ponto de Fusão.

Para obter o composto de coordenação de gadolínio (GdCLN) na proporção molar de 3:1 (ligante:metal), sendo  $[\text{Gd}(\text{CLN})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  a estequiometria pretendida, solução aquosa de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi adicionada à solução etanólica do ligante (NaCLN), sob aquecimento a  $45^\circ\text{C}$  durante 1h. O sólido branco formado foi filtrado, lavado com água gelada e seco sob vácuo.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A cromatografia em camada delgada (TLC) indicou conversão incompleta do OCR em CLN, ficando este impuro. Na cromatografia gasosa do OCR, ao usar coluna cromatográfica apolar, observou-se menor tempo de retenção deste em relação ao CLN. Com base nisso foi determinado a pureza do CLN após a realização da coluna cromatográfica, comprovando a separação eficiente de ambos, **Figura 3**.

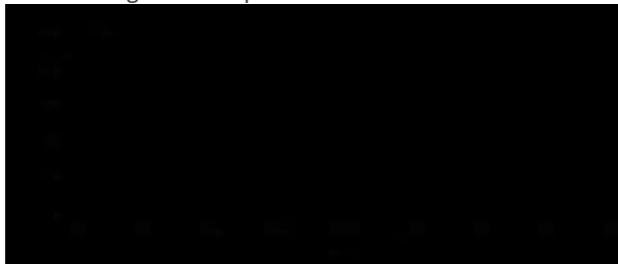
Figura 3 – Cromatograma de OCR e CLN obtido com as seguintes configurações: coluna apolar com fase estacionária 5% difenil e 95% dimetil siloxano; gás hélio; rampa de  $60^\circ\text{C}$  até  $300^\circ\text{C}$ ; ionização por impacto de elétrons; injetor splitless; detector quadrupolo.



Fonte: Autoria própria (2017).

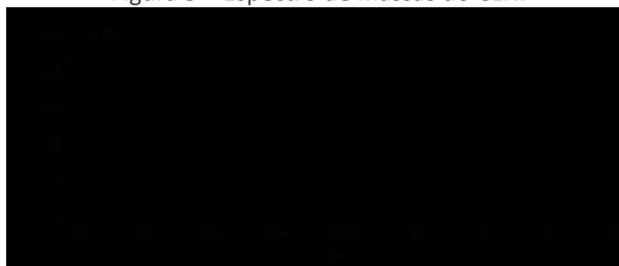
Por espectroscopia de massas foi observado o pico do íon molecular do OCR, na **Figura 4**, em  $m/z = 361$ , e o pico base em  $m/z = 205$ , referente ao OCR após perder a carboxila. No espectro do CLN, **Figura 5**, não constou o pico do íon molecular em  $m/z = 249$ , porém foi comprovado a obtenção do mesmo pelo pico base em  $m/z = 205$ .

Figura 4 – Espectro de massas do OCR.



Fonte: Autoria própria (2017).

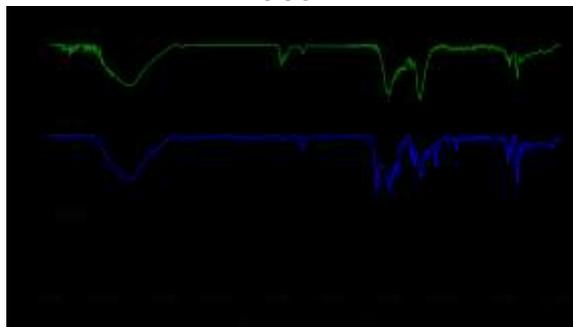
Figura 5 – Espectro de massas do CLN.



Fonte: Autoria própria (2017).

Por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR), além da identificação referente ao estiramento da ligação O-H, os deslocamentos das vibrações da carbonila foram as principais evidências das obtenções dos produtos (deslocamentos do OCR para o CLN), (**Figura 6 e Tabela 1**), resultado da dimerização de ácidos carboxílicos, diminuindo a constante de força de estiramento e a frequência. A nitrila não apresentou deslocamentos relevantes do OCR para o CLN, indicando que não houve modificação neste grupamento. Os espectros da **Figura 6** evidenciam deslocamento de  $69\text{ cm}^{-1}$  do espectro do GdCLN comparado ao do CLN. O GdCLN exibiu intensa banda de estiramento O-H, indicando provável coordenação de água ao metal. Não houve deslocamento para a nitrila, confirmando coordenação pelos átomos de oxigênio. (PAVIA et al., 2010) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006)

Figura 6 – Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de GdCLN, CLN e OCR.



Fonte: Autoria própria (2017).

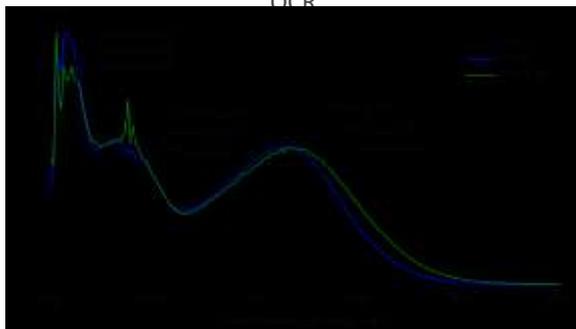
Tabela 1 – Atribuições dos modos de vibração dos compostos.

Composto	Número de onda / $\text{cm}^{-1}$					
	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C-O}$	$\nu\text{C=C}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{O-H}$	$\delta\text{O-H}$
GdCLN	1618	1388	1604	2214	3343	—
CLN	1687	1273	1597	2220	3435	931
OCR	1718	1235	1560	2217	—	—

Fonte: Pavia et al. (2010) e Silverstein, Webster e Kiemle (2006)

Resultados obtidos por espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) confirmam deslocamentos nos comprimentos de onda, cujas absorções e transições dos compostos estão apresentadas na **Figura 7**. As transições foram atribuídas relacionando a cromóforos orgânicos da literatura, **Tabela 2**. (PAVIA et al., 2010) (FARIAS, 2009)

Figura 7 – Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta de GdCLN, CLN e OCR



Fonte: Autoria própria (2017).

Tabela 2 – Transições de cromóforos orgânicos segundo a literatura.

Composto	Transição	$\lambda$ (nm)
Carboxila	$n \rightarrow \pi^*$	205
Carboxila $\alpha,\beta$ -insaturada	$\pi \rightarrow \pi^*$	225
Estireno	$\pi \rightarrow \pi^*$	244; 282

Fonte: Pavia et al. (2010) e Farias (2009).

Na determinação do ponto de fusão por microscopia de luz polarizada, o CLN não exibiu alterações até 190 °C, então desapareceu aos poucos até 200 °C, tendo fusão completa. Para o GdCLN não se observou variações até o limite de 200 °C.

#### 4 CONCLUSÕES

A modificação do OCR foi observada principalmente por resultados obtidos por espectros no infravermelho, devido às mudanças de frequências associadas à carbonila. A pureza e obtenção do CLN confirmada por GC-MS/MS. A interação entre os átomos de oxigênio e o íon gadolínio nos espectros no infravermelho, na região de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  a  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , evidencia coordenação do CLN ao Gd(III). Deslocamentos para a nitrila, região de  $221 \text{ cm}^{-1}$ , não foram identificados, confirmando coordenação pelos átomos de oxigênio da carbonila.

## Synthesis and characterization of crylene acid, potential ligand for luminescent coordination compounds

### ABSTRACT

The synthesis of crylene acid (CLN, 2-cyano-3,3-diphenyl-2-propenoic acid), organic chromophore, is interesting in using it as ligand to study optical properties of coordination compounds containing lanthanides. The CLN is obtained by alkaline hydrolysis of octocrylene (OCR, 2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenyl-2-propenoate), result of addition of NaOH in OCR solution. To obtain  $[\text{Gd}(\text{CLN})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , aqueous solution of  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was added to ethanolic solution of ligand (NaCLN). The White solid formed was filtered out, washed with cold water and dried in vacuum. On this work, the CLN synthesis success was observed mainly by infrared region spectra (FT-IR) due to: (i) change in frequencies associated with carbonyl; frequencies attributed to OCR, at  $1718 \text{ cm}^{-1}$ , denoted at  $1687 \text{ cm}^{-1}$  for the CLN, (ii) identification of the OH stretch. The purity of the CLN was confirmed by CCD, and by GC-MS/MS. Results obtained by FT-IR show a displacement of  $69 \text{ cm}^{-1}$  in the GdCLN spectrum when compared with the ligand, the interaction between the oxygen and gadolinium atoms evidences coordination of the CLN to the  $\text{Gd}^{3+}$  ion. Infrared and mass spectra confirm the occurrence of OCR hydrolysis. Displacements for nitrile were not identified in the GdCLN spectrum, a result that confirms coordination by oxygen atoms.

**PALAVRAS-CHAVE:** Octocrylene. Alkaline hydrolysis. Organic chromophore. Coordination compound. Photoluminescence.

---

## AGRADECIMENTOS

UTFPR, CNPq, Fundação Araucária, DAQBi, LSinCol, NIPTA, LabSintO, LEQ.

## REFERÊNCIAS

FARIAS, Robson Fernandes de. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. Campinas: Átomo, 2009. 424 p.

LOPES, Flavio Marques; CRUZ, Reinan de Oliveira da; BATISTA, Karla de Aleluia. Radiação ultravioleta e ativos utilizados nas formulações de protetores solares. **Ensaio e Ciência: C. Biológicas, Agrárias e da Saúde**. Valinhos, Sp, p. 183-199. 11 dez. 2013. Disponível em: <<http://www.pgskroton.com.br/seer/index.php/ensaioeciencia/article/view/2780>>. Acesso em: 26 ago. 2017.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. California: Cengage Learning, 2010. 716 p.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. New York: Ltc, 2006. 530 p.

WEISSMAN, Samuel Isaac. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal Of Chemical Physics**. [s. L.], p. 214-217. abr. 1942. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1723709>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

**Recebido:** 31 ago. 2017.

**Aprovado:** 02 out. 2017.

**Como citar:**

CARDOSO, L. P. et al. Síntese e caracterização do ácido crileno, ligante em potencial para coordenação de compostos luminescentes. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: 2017.

**Correspondência:**

Lucas do Prado Cardoso

Rua Ponte Nova, número 188, Bairro Campina do Arruda, Almirante Tamandaré, Paraná, Brasil.

**Direito autoral:**

Este resumos expandidos está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-NãoComercial 4.0 Internacional.

