

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0705581-1 A2**



\* B R P I 0 7 0 5 5 8 1 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 03/10/2007

(43) **Data da Publicação: 26/05/2009**  
(RPI 2003)

(51) **Int.Cl.:**

**C01F 17/00 (2009.01)**

**C07F 19/00 (2009.01)**

**C09K 11/77 (2009.01)**

(54) Título: **COMPLEXOS COM METAIS DE TERRAS RARAS, PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO, E SUA APLICAÇÃO**

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

(72) Inventor(es): Emy Niyama, Valter Stefani

(57) Resumo: COMPLEXOS COM METAIS DE TERRAS RARAS, PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO, E SUA APLICAÇÃO. Os Ions de terras raras trivalentes ( $Nd^{+3}$ ,  $Tm^{+3}$ ,  $Eu^{+3}$  e  $Tb^{+3}$ ) coordenados a ligantes orgânicos apresentam emissão na região do infravermelho e/ou do visível, os quais têm aplicação potencial em dispositivos ópticos. E os complexos de gadolínio trivalentes apresentam propriedades transportadoras de carga que atuam como coadjuvantes no processo de funcionamento de dispositivos óptico.



## Relatório Descritivo

### COMPLEXOS COM METAIS DE TERRAS RARAS, PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO, E SUA APLICAÇÃO.

#### 5 Campo da Invenção

A presente invenção consiste na síntese de complexos de terras raras, em especial complexos de Neodímio/ $\text{Nd}^{3+}$ , Túlio/ $\text{Tm}^{+3}$ , Térbio/ $\text{Tb}^{+3}$  e Európio/ $\text{Eu}^{+3}$ , que apresentam emissão de infravermelho e luz visível (azul, verde e vermelho, respectivamente), os quais têm aplicação potencial como dispositivos ópticos.

Adicionalmente, complexos de gadolínio ( $\text{Gd}^{+3}$ ) apresentam propriedades que aumentam a eficiência no funcionamento dos aparelhos acima citados. Além disso, os complexos desenvolvidos também podem ser aplicados em materiais de segurança (como "marcadores" em papéis, polímeros orgânicos e inorgânicos e na revelação de digitais latentes); e em diagnósticos médicos, como agente de contraste em exames.

#### Antecedentes da Invenção

Os íons terras raras trivalentes coordenados a ligantes orgânicos primários bi ou tridentados apresentam os espectros de emissão na região do infravermelho e/ou do visível, de acordo com a escolha do íon terra rara e do ligante primário. Tais espectros apresentam característica atômica, ou seja, o perfil espectral do íon terra rara, onde o ligante orgânico atua na absorção de energia que é transferida para o íon terra rara que então emite nos comprimentos de onda específicos de cada metal ( $\text{Tb}^{+3}$  que apresenta emissão verde,  $\text{Tm}^{+3}$  que apresenta emissão azul,  $\text{Eu}^{3+}$  que apresenta emissão vermelha e  $\text{Nd}^{+3}$  que apresenta emissão na região do infravermelho). A escolha de um segundo ligante orgânico aumenta a intensidade de emissão, o rendimento quântico (q), a estabilidade térmica e a volatilidade do composto de acordo com Niyama, E. *et al.* (Spectrochimica Acta Part A 2005, 61, 2643).

Os complexos de terras raras apresentam grandes vantagens em relação aos compostos orgânicos emissores de luz, já que estes últimos apresentam rendimento quântico limitado a 25% para os compostos fluorescentes, ou seja, que apresentam emissão proveniente do estado singleto do composto. Existem compostos orgânicos que apresentam fosforescência, ou seja, emissão dos estados tripleto do composto, porém estes, da mesma forma que os compostos fluorescentes, apresentam bandas largas no espectro de emissão; fato que resulta em emissão de mistura de cores. Os complexos de (TR<sup>+3</sup>) não apresentam limitação de rendimento quântico, uma vez que a emissão é proveniente do estado emissor do íon terra rara. Além disso, os espectros de emissão dos complexos de terra rara apresentam bandas espectrais finas, o que implica na emissão de cores puras, objeto de grande interesse na aplicação em dispositivos eletroluminescentes de acordo com Kido, J. *et al.* (Chemical Reviews 2002, 102, 2357).

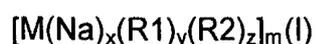
A literatura patentária é bem limitada quanto a complexos de terras raras, em especial os lantanídeos úteis na emissão de luz. A patente US 6,677,262 descreve óxidos de metais de terras raras para uso em displays de plasma (PDP). Assim como ela, a patente US 5,013,534 descreve fluoretos de metais de terras raras com propriedades melhoradas.

Os documentos WO 06/05648 e WO 04/081017 descreve novos complexos de metais de transição para uso em dispositivos como OLEDs.

A presente invenção difere desses documentos, pois apresenta novos complexos de terras raras com propriedades únicas no que se refere à estabilidade térmica, volatilidade, coordenada de cores CIE (Comission Internacionale de l'Eclairage) e transporte de cargas. Além disso, a presente invenção também apresenta rotas de síntese adaptadas para cada complexo.

### **Objeto da invenção**

É um objeto da invenção complexos de terras raras de acordo com a formula geral (I), (II), (III):



Onde:

M é um metal escolhido do grupo que compreende,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Tm}^{3+}$ ;

x é um inteiro escolhido entre 0 e 1;

5 y é um inteiro escolhido entre 2, 3 e 4;

z é um inteiro escolhido entre 0, 1 e 2;

m é um inteiro escolhido entre 1 e 2;

R1 é escolhido do grupo que compreende:

-  $\beta$ -dicetonas e/ou seus tautômeros de fórmula geral (II)



Onde: R3 e R4 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende alquil C1-C4,  $\text{CF}_3$ , aril, opcionalmente substituído, ou anel tiofênico, opcionalmente substituído;

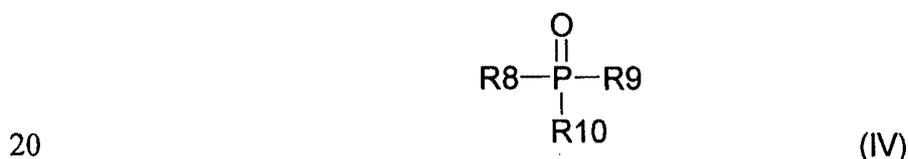
R2 é escolhido do grupo que compreende:

15 (a) sulfóxidos de fórmula geral (III):



Onde: R6 e R7 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende  $\text{CH}_3$  ou aril, opcionalmente substituídos;

(b) fosfinóxidos de fórmula geral (IV):



Onde: R8, R9 e R10 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende aril, opcionalmente substituídos.

É um adicional objeto da presente invenção um processo de preparo de complexos monoméricos envolvendo as etapas de:

- a) obter os sais hidratados dos metais de terras raras a partir dos respectivos óxidos;
- b) substituição dos íons por ligantes de estrutura R1;
- c) substituição das moléculas de água por ligantes de estrutura R2;

5 Em uma realização preferencial, os complexos hidratados obtidos em b) podem opcionalmente sofrer uma etapa de purificação antes de serem submetidos a etapa c).

É um adicional objeto da presente invenção um processo de preparo de complexos diméricos envolvendo as etapas de:

- 10 a) obter os sais hidratados dos metais de terras raras a partir dos respectivos óxidos;
- b) substituição dos íons por ligantes de estrutura R1;
- c) dimerizar o complexo;
- d) substituição das moléculas de água por ligantes de estrutura R2;

15 Em uma realização preferencial, os complexos hidratados obtidos em c) podem opcionalmente sofrer uma etapa de purificação antes de serem submetidos a etapa d).

É um adicional objeto da presente invenção um dispositivo ótico compreendendo pelo menos um complexo de terras raras.

20 Em uma realização preferencial, o dispositivo ótico compreende pelo menos um complexo de neodímio, térbio, túlio e/ou európio associado a pelo menos um complexo de gadolínio.

### **Descrição das Figuras**

25 A Figura 1 mostra os complexos de terras raras sob radiação UV, com suas respectivas regiões de emissão: azul (complexo de  $Tm^{+3}$ ), verde (complexo  $Tb^{+3}$ ) e vermelho (complexo  $Eu^{+3}$ ).

A Figura 2 mostra o fluxograma com as etapas de síntese dos cloretos hidratados de Me.

30 A Figura 3 mostra o fluxograma das etapas de síntese de  $[M(DBM)_3H_2O]$  e  $[M(TTA)_3(H_2O)_2]$ .

A Figura 4 mostra o fluxograma das etapas de purificação dos produtos impuros  $[M(\text{DBM})_3\text{H}_2\text{O}]$  e  $[M(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

A Figura 5 mostra os espectros de excitação dos complexos de Túlio a 298K: (a)  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 452 \text{ nm}$ ); (b) complexo 6 ( $\lambda_{\text{ex}} = 466,6 \text{ nm}$ );  
5 (c) complexo 5 ( $\lambda_{\text{ex}} = 450,0 \text{ nm}$ ).

A Figura 6 mostra espectros de excitação dos complexos de Térbio a 298K: (a)  $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 540 \text{ nm}$ ); (b) complexo 2 ( $\lambda_{\text{ex}} = 545,7 \text{ nm}$ );  
(c) complexo 1 ( $\lambda_{\text{ex}} = 544,0 \text{ nm}$ ).

A Figura 7 mostra o espectro de excitação do complexo de  
10  $[\text{EuNa}(\text{DBM})_3\text{TTA}]$  a 298K ( $\lambda_{\text{ex}} = 612 \text{ nm}$ ).

A Figura 8 mostra os espectros de emissão dos complexos de Túlio a 298K: (a)  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 253 \text{ nm}$ ); (b) complexo 6 ( $\lambda_{\text{ex}} = 295,0 \text{ nm}$ );  
(c) complexo 5 ( $\lambda_{\text{ex}} = 337,5 \text{ nm}$ ).

A Figura 9 mostra os espectros de emissão dos complexos de Térbio a  
15 298K: (a)  $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 339 \text{ nm}$ ); (b) complexo 2 ( $\lambda_{\text{ex}} = 336,5 \text{ nm}$ );  
(c) complexo 1 ( $\lambda_{\text{ex}} = 329,0 \text{ nm}$ ).

A Figura 10 mostra o espectro de excitação do complexo de  
 $[\text{EuNa}(\text{DBM})_3\text{TTA}]$  a 298K ( $\lambda_{\text{ex}} = 408 \text{ nm}$ ).

A Figura 11 mostra o diagrama de Coordenadas CIE de cores.

20

### **Descrição detalhada da invenção**

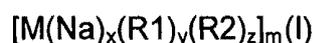
Os exemplos aqui mostrados têm o objetivo apenas de exemplificar uma das possíveis realizações da invenção, sem, contudo limitá-la, de forma que realizações similares estão dentro do escopo da invenção.

25

#### **Exemplo 1. Estrutura dos Complexos**

Os complexos da presente invenção possuem estrutura conforme fórmula geral

(I)



30

Onde:



grupos alquila com até 4 átomos de carbono, grupos alcóxila com até 4 átomos de carbono, CF<sub>3</sub> e hidroxila.

Em especial, as β-dicetonas e seus respectivos tautômeros da presente invenção são preferencialmente escolhidas dentre acetilacetona (HACAC),  
 5 dibenzoimetanato (HBDM) trifluoroacetilacetona (HTFACAC) e tenoilltrifluoroacetato (HTTA). A estrutura desses ligantes está mostrada em detalhes na Tabela I.

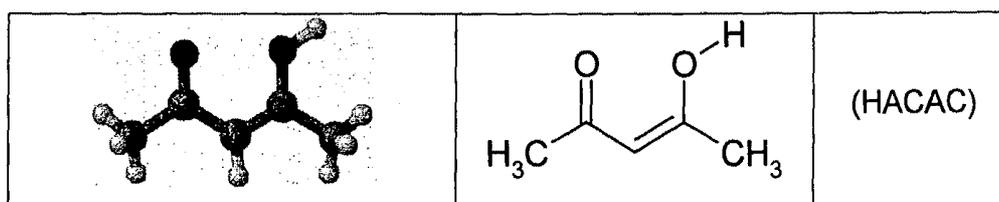
Além disso, outras β-dicetonas e seus respectivos tautômeros substituídos de fórmula geral (IV) são consideradas estruturas adequadas de  
 10 acordo com a presente invenção. A título de exemplo, estruturas com R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> que podem ser independentemente escolhidos do grupo que compreende alquila C1-C4, CF<sub>3</sub>, arila opcionalmente substituído, um anel furanosídico opcionalmente substituído, um anel pirrólico opcionalmente substituído, um anel tiofênico opcionalmente substituído.

Em especial, os óxidos, como sulfóxidos e fosfinóxidos são preferencialmente escolhidos dentre trifenilfosfóxido (TPPO), dimetilsulfóxido (DMSO) e p-toluilsulfóxido (PTSO). A estrutura desses ligantes está mostrada em detalhes na Tabela II.

Além disso, compostos benzazólicos também são considerados  
 20 estruturas adequadas de acordo com a presente invenção. A título de exemplo, compostos benzazólicos adequados incluem, mas não se limitam, os 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazóis, 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazóis e 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazóis e compostos relacionados (pirimido-, naftaleno-, antraceno-, pirenoazolas-, amino derivados, entre outros).

25

Tabela I – Estrutura das β-dicetonas preferenciais



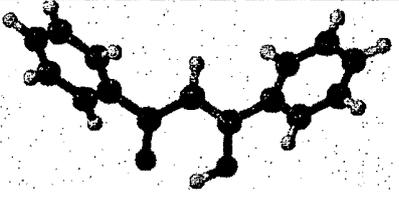
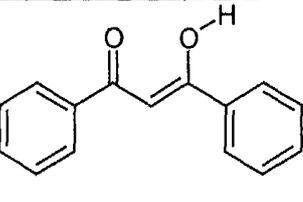
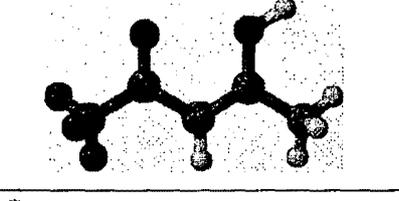
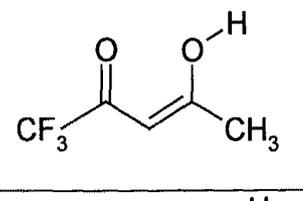
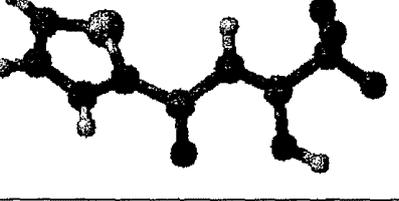
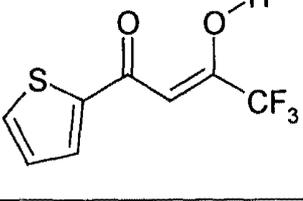
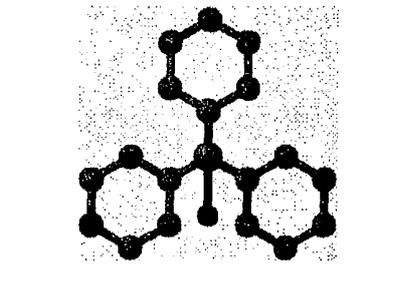
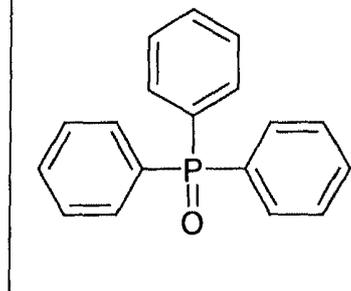
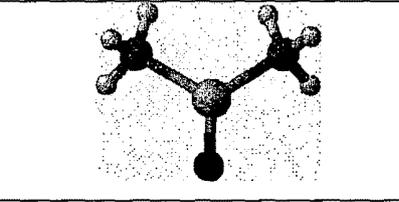
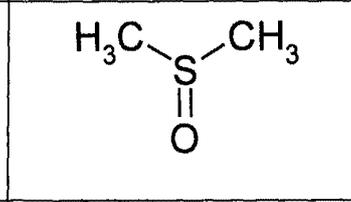
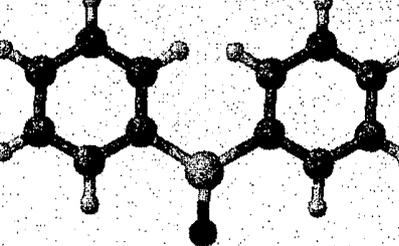
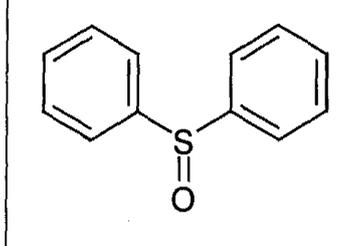
		(HDBM)
		(HTFACAC)
		(HTTA)

Tabela II – Estrutura dos sulfóxidos e fosfinóxido preferenciais

		(TPPO)
		(DMSO)
		(PTSO)

- 5 A lista abaixo enumera os compostos preferenciais de acordo com a presente invenção.

## A) Compostos monoméricos

1. [Tb(ACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]
2. [Tb(ACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]
- 5 3. [Gd(ACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]
4. [Gd(ACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]
5. [Tm(ACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]
6. [Tm(ACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]
7. [Tb(TFACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]
- 10 8. [Tb(TFACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]
9. [Gd(TFACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]
10. [Gd(TFACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]
11. [Tm(TFACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]
12. [Tm(TFACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]
- 15 13. [Tm(DBM)<sub>3</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]
14. [Tm(DBM)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]
15. [Nd(DBM)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]
16. [Nd(DBM)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]
17. [EuNa(DBM)<sub>3</sub>TTA]
- 20 18. [Gd(DBM)<sub>3</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]
19. [Gd(DBM)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]
32. [Nd(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]
33. [Nd(TTA)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]

## 25 B) Compostos diméricos

20. [Tb(ACAC)<sub>2</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>
21. [Tb(ACAC)<sub>2</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>
22. [Gd(ACAC)<sub>2</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>
23. [Gd(ACAC)<sub>2</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>
- 30 24. [Tm(ACAC)<sub>2</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>
25. [Tm(ACAC)<sub>2</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

26.  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_2(\text{PTSO})_2]_2$   
 27.  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_2(\text{TPPO})_2]_2$   
 28.  $[\text{Gd}(\text{TFACAC})_2(\text{PTSO})_2]_2$   
 29.  $[\text{Gd}(\text{TFACAC})_2(\text{TPPO})_2]_2$   
 5 30.  $[\text{Tm}(\text{TFACAC})_2(\text{PTSO})_2]_2$   
 31.  $[\text{Tm}(\text{TFACAC})_2(\text{TPPO})_2]_2$

### **Exemplo 2.** Processo de Preparo dos Complexos

Os complexos da presente invenção foram preparados a partir dos  
 10 respectivos óxidos dos metais de terras raras. Em especial, o processo de  
 preparo dos complexos monoméricos envolve as etapas de:

- a) obter os sais hidratados dos metais de terras raras a partir dos respectivos óxidos;
- b) substituição dos cloretos por ligantes de estrutura R1;
- 15 c) substituição das moléculas de água por ligantes de estrutura R2;

Os complexos hidratados obtidos em b) podem opcionalmente sofrer uma etapa de purificação antes de serem submetidos a etapa c).

Em especial, o processo de preparo dos complexos diméricos envolve as etapas de:

- 20 a) obter os sais hidratados dos metais de terras raras a partir dos respectivos óxidos;
- b) substituição dos cloretos por ligantes de estrutura R1;
- c) dimerizar o complexo;
- d) substituição das moléculas de água por ligantes de estrutura R2;

25 Os complexos hidratados obtidos em c) podem opcionalmente sofrer uma etapa de purificação antes de serem submetidos a etapa d).

#### **2.1) Obtenção dos sais de metais de terras raras.**

Os cloretos de terras raras  $[\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  foram preparados a partir dos  
 30 óxidos de terras raras ( $\text{M}_2\text{O}_3$ ).

Na síntese do  $[MCl_3 \cdot 6H_2O]$  pesou-se 15 mmol de  $Me_2O_3$  e adicionou-se cerca de 200 mL de  $H_2O$  deionizada. Colocou-se esta suspensão sob aquecimento e agitação. Nesta etapa deve ocorrer a adição lenta de HCl concentrado até obtenção de  $pH=6,0$ . Para a obtenção dos cloretos hidratados de Tm e Tb também deve ocorrer a adição de um agente oxidante, como por exemplo ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio ou ácido sulfúrico. Após a obtenção de  $pH=6,0$  foi realizada a filtração da suspensão e a evaporação do filtrado para obtenção dos respectivos cloretos hidratados:  $[TmCl_3 \cdot 7H_2O]$ ,  $[EuCl_3 \cdot 6H_2O]$ ,  $[GdCl_3 \cdot 6H_2O]$ ,  $[TbCl_3 \cdot 6H_2O]$  e  $[NdCl_3 \cdot 6H_2O]$ .

## 2.2) Obtenção dos complexos hidratados de $M^{+3}$

A síntese de complexos hidratados de metais de terras raras já está descrita na literatura, e foi realizada segundo o protocolo de Melby, L.R. *et al.* (J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 5117), vide fluxogramas das Figuras 3 e 4.

Os complexos sintetizados nessa etapa foram:  $[Tb(ACAC)_3(H_2O)_4]$ ,  $[Tm(ACAC)_3(H_2O)_4]$ ,  $[Gd(ACAC)_3(H_2O)_4]$ ,  $[Tb(TFACAC)_3(H_2O)_4]$ ,  $[Tm(TFACAC)_3(H_2O)_4]$ ,  $[Gd(TFACAC)_3(H_2O)_4]$ ,  $[Nd(DBM)_3(H_2O)_2]$ ,  $[Gd(DBM)_3(H_2O)_2]$ ,  $[Tm(DBM)_3(H_2O)_2]$ ,  $[Nd(TTA)_3(H_2O)_2]$  e  $[Gd(TTA)_3(H_2O)_2]$ .

### 2.2.1) $[Tb(ACAC)_3(H_2O)_4]$ , $[Tm(ACAC)_3(H_2O)_4]$ e $[Gd(ACAC)_3(H_2O)_4]$

Pesou-se o correspondente a 150 mmol de HACAC em béquer de 100 mL. Dissolveu-se o HACAC em cerca de 50 mL de  $H_2O$  deionizada e adicionou-se cerca de 400 mmol de  $NH_4OH$  (1M) até obtenção de  $pH=8,0$ . Pesou-se o correspondente a 500 mmol de cloreto de TR em béquer de 250 mL e dissolveu-se o produto em cerca de 25 mL de  $H_2O$  deionizada.

Em uma segunda etapa, a solução de  $ACAC^-$  deve ser gotejada sobre a solução de cloreto de M. Após a adição de toda solução de ligante deve haver o ajuste para  $pH=7,0$  com solução de  $NH_4OH$  (1M). A suspensão deve ser mantida sob agitação por cerca de 2 horas. Procedese então a filtração em sistema de filtração a vácuo, lavagem do produto com  $H_2O$  deionizada.

O produto deve ser seco no próprio sistema de filtração a vácuo por cerca de 1 hora. O produto puro deve ser armazenado em dessecador contendo sílica gel com indicador de umidade.

5 2.2.2) [Tb(TFACAC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], [Tm(TFACAC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] e [Gd(TFACAC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]

Pesou-se o correspondente a 150 mmol de HTFACAC em béquer de 100 mL. Dissolveu-se o HTFACAC em cerca de 50 mL de etanol e adicionou-se cerca de 400 mmol de NH<sub>4</sub>OH (1M) até obtenção de pH=8,0. Pesou-se o correspondente a 50 mmol de cloreto de TR em béquer de 250 mL e dissolveu-se o produto em cerca de 25 mL de H<sub>2</sub>O deionizada.

Em uma segunda etapa, a solução de TFACAC<sup>-</sup> deve ser gotejada sobre a solução de cloreto de M sob agitação. Após a adição de toda solução de ligante deve haver o ajuste para pH=7,0 com solução de NH<sub>4</sub>OH (1M). A suspensão deve ser mantida sob agitação por cerca de 2 horas. Procedese então a filtragem em sistema de filtração a vácuo, lavagem do produto com H<sub>2</sub>O deionizada.

O produto deve ser seco no próprio sistema de filtração a vácuo por cerca de 1 hora. O produto puro deve ser armazenado em dessecador contendo sílica gel com indicador de umidade.

20

2.2.3) [Nd(DBM)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], [Gb(DBM)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] e [Tm(DBM)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Pesou-se o equivalente a 150 mmol de HDBM, transferiu-se a massa para um béquer de 500 mL e dissolveu-se o produto em cerca de 200 mL de etanol. Adicionou-se por gotejamento o equivalente 400 mmol de solução NH<sub>4</sub>OH (1M), até obtenção de pH=8,0.

25

Pesou-se o correspondente 50 mmol de [MCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O], transferiu-se o produto para béquer de 1000 mL e dissolveu-se o produto em cerca de 100 mL de etanol.

Em uma segunda etapa, deve-se gotejar a solução de ligante sobre a solução de [MCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]. Após a adição de toda solução de ligantes deve-se realizar o ajuste da suspensão para pH=6,0 com adição de solução NH<sub>4</sub>OH

30

(1M). A suspensão deve ser mantida sob agitação por cerca de 2 horas. Após este período deve-se adicionar cerca de 200 mL de H<sub>2</sub>O deionizada para favorecer formação de precipitado. Procede-se então a filtração em sistema de filtração a vácuo, lavagem do produto com H<sub>2</sub>O deionizada. A Figura 3  
5 apresenta o fluxograma das etapas de síntese de [M(DBM)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O] e [M(TTA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

O produto deve ser seco no próprio sistema de filtração a vácuo por cerca de 1 hora. Para purificação do produto deve-se dissolvê-lo em 200 mL de etanol a 80°C sob agitação. Deve-se filtrar a suspensão obtida e ao filtrado  
10 deve-se adicionar 200 mL de H<sub>2</sub>O deionizada para favorecer a precipitação do produto desejado. Procede-se nova filtração para obtenção do produto, que deve ser seco em dessecador a vácuo por cerca de 1 hora. O produto deve ser finalmente lavado com cerca de 20 mL de ciclohexano para retirada de excesso de agente quelante. O produto deve ser mantido em dessecador a vácuo até  
15 que o mesmo não apresente variação de massa.

#### 2.2.4 [Nd(TTA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], [Gd(TTA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Pesou-se o equivalente a 150 mmol de HTTA, transferiu-se a massa para um béquer de 500 mL e dissolveu-se o produto em cerca de 200 mL de  
20 etanol. Adicionou-se por gotejamento o equivalente 400 mmol de solução NH<sub>4</sub>OH (1M), até obtenção de pH=8,0.

Pesou-se o correspondente 50 mmol de [MCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O], transferiu-se o produto para béquer de 1000 mL e dissolveu-se o produto em cerca de 100 mL de etanol.

25 Em uma segunda etapa, deve-se gotejar a solução de ligante sobre a solução de [MCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]. Após a adição de toda solução de ligantes deve-se realizar o ajuste da suspensão para pH=6,0 com adição de solução NH<sub>4</sub>OH (1M). A suspensão deve ser mantida sob agitação por cerca de 2 horas. Após este período deve-se adicionar cerca de 200 mL de H<sub>2</sub>O deionizada para  
30 favorecer formação de precipitado. Procede-se então a filtração em sistema de filtração a vácuo, lavagem do produto com H<sub>2</sub>O deionizada.

O produto deve ser seco no próprio sistema de filtração a vácuo por cerca de 1 hora. A purificação do produto deve ocorrer de acordo com o fluxograma da Figura 4, utilizando pentano ao invés de cicloexano na etapa de lavagem, para retirada do excesso de HTTA presente no produto.

5

### 2.3) Obtenção dos complexos substituídos de $M^{+3}$

Nesta etapa, ocorre com a solubilização do precursor hidratado e do ligante em metanol na proporção 1:2, respectivamente, após agitação de 1 h, o solvente é evaporado. Este produto é colocado em dessecador a vácuo para retirada de excesso de solvente presente nos compostos.

10

Os compostos sintetizados nessa etapa foram  $[M(ACAC)_3(R_2)_2]$  e  $[M(TFACAC)_3(R_2)_2]$ , onde: M: Tb, Tm, e Gd; e  $R_3$ : Trifenilfosfinóxido (TPPO) ou p-toluilsufóxido (PTSO); e  $[M(DBM)_3(R_2)_2]$  e  $[TR(TTA)_3(R_2)_2]$ , onde: M: Tm, Nd e Gd; e  $R_2$ : Trifenilfosfinóxido (TPPO) ou p-toluilsufóxido (PTSO).

15

### 2.4) Obtenção dos complexos diméricos hidratados de $M^{+3}$

A primeira etapa da síntese destes produtos ocorreu de forma análoga à síntese dos produtos previamente apresentados no item 2.2, sendo que o diferencial ocorre com o aquecimento da solução até ebulição para a formação do complexo na forma de dímero. A etapa posterior de agitação é feita sem aquecimento, para evitar a decomposição dos dímeros formados.

20

Os compostos sintetizados nessa etapa foram  $[M(ACAC)_2(H_2O)_2]_2$  e  $[M(TFACAC)_2(H_2O)_2]_2$ .

25

### 2.5) Obtenção dos complexos diméricos substituídos de $M^{+3}$

Nesta etapa, ocorre com a solubilização do precursor hidratado e do ligante em metanol na proporção 1:4, respectivamente, após agitação de 1 h, o solvente é evaporado. Este produto é colocado em dessecador a vácuo para retirada de excesso de solvente presente nos compostos.

Os compostos sintetizados nessa etapa foram  $[M(ACAC)_2(R2)_2]_2$  e  $[M(TFACAC)_2(R2)_2]_2$ , onde: M: Tm, Tb e Gd; e R2: Trifenilfosfinóxido (TPPO) ou p-toluisulfóxido (PTSO).

#### 5 2.6) Obtenção do complexo $[EuNa(DBM)_3TTA]$

A síntese foi realizada conforme Melby, L.R. *et al.* (J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 5117), conforme a Figura 3 e utilizando NaOH como base. A purificação do produto ocorre de acordo com o fluxograma da Figura 4.

Na primeira etapa da síntese deste complexo quaternário pesou-se o  
10 equivalente a 150 mmol de HDBM, transferiu-se a massa para um béquer de 500 mL e dissolveu-se o produto em cerca de 200 mL de etanol. Em seguida pesou-se o correspondente e 50 mmol de HTTA, transferiu-se a massa para um béquer de 100 mL e dissolveu-se o produto em cerca de 50 mL de etanol. Neste momento misturam-se as soluções dos dois ligantes, adicionou-se sob  
15 agitação o equivalente 550 mmol de solução NaOH (1M), até obtenção de pH=8,0.

Pesou-se o correspondente 50 mmol de  $[EuCl_3 \cdot 6H_2O]$ , transferiu-se o produto para béquer de 1000 mL e dissolveu-se o produto em cerca de 100 mL de etanol.

20 Nesta segunda etapa, deve-se gotejar a solução de ligantes sobre a solução de  $[EuCl_3 \cdot 6H_2O]$  sob agitação. Após a adição de toda solução de ligantes deve-se realizar o ajuste da suspensão para pH=6,0 com adição de solução NaOH (1M). A suspensão deve ser mantida sob agitação por cerca de 2 horas. Após este período deve-se adicionar cerca de 200 mL de H<sub>2</sub>O  
25 deionizada para favorecer formação de precipitado. Procede-se então a filtragem em sistema de filtração a vácuo, lavagem do produto com H<sub>2</sub>O deionizada.

O produto deve ser seco no próprio sistema de filtração a vácuo por cerca de 1 hora. A purificação do produto deve ocorrer de acordo com o  
30 fluxograma da Figura 4, com o acréscimo de uma etapa que corresponde à lavagem com pentano para retirada do excesso de HTTA presente no produto.

**Exemplo 3.** Etapa Opcional de Purificação

A etapa de purificação, quando presente no processo de produção dos complexos da presente invenção, se dá nos complexos hidratados contendo pelo menos um ligante de estrutura R1.

Ela envolve basicamente uma etapa de solubilização do complexo formado e recristalização, seguida de lavagem com ciclohexano ou pentano. A solubilização do complexo é feita em um solvente polar adequado, como por exemplo etanol ou metanol, sendo preferível o uso de etanol. Pode-se aquecer o sistema para facilitar a solubilização. Ao produto solubilizado é adicionado água, para a sua precipitação, seguido de uma etapa de filtragem e secagem

O produto deve ser seco em dessecador a vácuo à temperatura ambiente. A purificação do produto deve ocorrer de acordo com o fluxograma da Figura 4.

15

**Exemplo 4.** Coordenadas de Cores

As Figuras 5 a 10 mostram os espectros de emissão de diversos complexos de acordo com a presente invenção. É possível notar que os complexos de túlio emitem predominantemente luz azul, os complexos de térbio emitem predominantemente luz verde e os complexos de európio emitem predominantemente luz vermelha.

A Tabela III abaixo mostra as coordenadas x e y de alguns dos complexos em função do diagrama CIE de cores. Os respectivos números estão marcados no gráfico da Figura 11.

25

30

Tabela III. Coordenadas (x, y) de cores dos complexos sintetizados para o diagrama CIE de cores.

Composto		Coordenadas	
		x	y
1	[Tm(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0,17	0,16
2	[Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TTPO) <sub>2</sub> ]	0,22	0,27
3	[Tm(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> ]	0,22	0,33
4	[Tb(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0,28	0,61
5	[Tb(ACAC) <sub>3</sub> (TTPO) <sub>2</sub> ]	0,34	0,60
6	[Tb(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> ]	0,33	0,62
7	[EuNa(DBM) <sub>3</sub> TTA]	0,66	0,33

**Exemplo 5.** Aplicação dos Complexos da Presente Invenção

5 Os complexos da presente invenção são úteis em dispositivos óticos, como por exemplo, fibras óticas, telas de TV, celulares, computadores, *notebooks*, rádios, relógios, câmeras digitais, câmeras de vídeo, painéis de veículos automotivos, iluminação pública e particular, painéis de controle, papel eletrônico, entre outros.

10 Adicionalmente, os complexos de gadolínio (Gd<sup>3+</sup>) apresentam propriedades que aumentam a eficiência no funcionamento dos aparelhos acima citados. Portanto, dispositivos contendo pelo menos dois complexos de acordo com a presente invenção, onde pelo menos um destes complexos é um complexo de gadolínio terão desempenho superior.

15 Além disso, os complexos desenvolvidos também podem ser aplicados em materiais de segurança, como "marcadores" em papéis, polímeros orgânicos e inorgânicos e na revelação de impressões digitais latentes em superfícies porosas como papel e como marcadores de cédulas de dinheiro para evitar falsificação ou permitir seu rastreamento; e em diagnósticos  
20 médicos, como agente de contraste em exames devido à emissão intensa destes novos compostos.

Em comparação com TVs de plasma, os monitores construídos com nossos novos complexos podem apresentar maior definição de imagem, pois devido à limitação no processo de construção, as telas de plasma apresentam menor definição de imagem.

5 Quanto as TVs de cristal líquido, estas apresentam grande percentual de "pixels" (um "pixel" corresponde a um ponto da tela) defeituosos, além disso, o processo de construção de uma tela de cristal líquido é caro e dispendioso, uma vez que necessita de muitas etapas de construção.

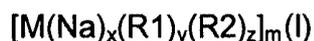
10 Finalmente, uma comparação aos monitores de TV convencionais (CRT), os monitores confeccionados com os complexos de terras raras apresentam melhor qualidade de imagem, redução de espessura do monitor e de consumo de energia (requerida para o funcionamento do monitor e para os sistemas de refrigeração do monitor e do ar condicionado), além da economia de espaço, uma vez que os CRTs ocupam grande área.

15 Como vantagem adicional em relação a todas as tecnologias descritas, os novos monitores confeccionados com estes novos compostos resultam em grande economia de energia, o que proporciona a preservação do meio ambiente.

## Reivindicações

1. Complexos com metais de terras raras, caracterizados por possuírem a fórmula geral (I):

5



Onde:

10 M é um metal escolhido do grupo que compreende,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Tm}^{3+}$ ;

x é um inteiro escolhido entre 0 e 1;

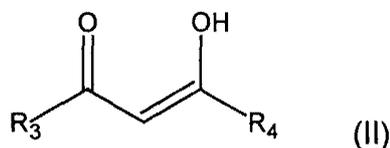
y é um inteiro escolhido entre 2, 3 e 4;

z é um inteiro escolhido entre 0, 1 e 2;

m é um inteiro escolhido entre 1 e 2;

15 R1 é escolhido do grupo que compreende:

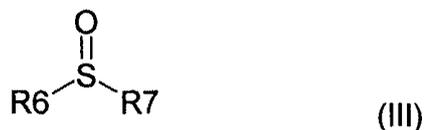
-  $\beta$ -dicetonas e/ou seus tautômeros de fórmula geral (II)



20 Onde: R3 e R4 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende alquil C1-C4,  $\text{CF}_3$ , aril, opcionalmente substituído e anel tiofênico, opcionalmente substituído;

R2 é escolhido do grupo que compreende:

(a) sulfóxidos de fórmula geral (III):



25 Onde: R6 e R7 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende  $\text{CH}_3$  ou aril, opcionalmente substituído;

(b) fosfinóxidos de fórmula geral (IV):



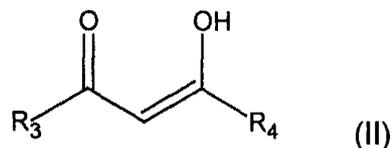
Onde: R8, R9 e R10 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende aril, opcionalmente substituídos.

- 5 2. Complexos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por R1 ser escolhido do grupo que compreende acetilacetona, dibenzoimetonato, trifluoroacetilacetona, tenoiltrifluoroacetato e mistura dos mesmos.
3. Complexos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por R2 ser  
10 escolhido do grupo que compreende dentre trifenilfosfóxido, dimetilsulfóxido, p-toluilsulfóxido e mistura dos mesmos.
4. Complexos, de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por ser escolhido do grupo que compreende [Tb(ACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>],  
15 [Tb(ACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], [Gd(ACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>], [Gd(ACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], [Tm(ACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>], [Tm(ACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], [Tb(TFACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>], [Tb(TFACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], [Gd(TFACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>], [Gd(TFACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], [Tm(TFACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>], [Tm(TFACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], [Tm(DBM)<sub>3</sub>(DMSO)<sub>2</sub>], [Tm(DBM)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>], [Nd(DBM)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], [Nd(DBM)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>],  
20 [EuNa(DBM)<sub>3</sub>TTA], [Gd(DBM)<sub>3</sub>(DMSO)<sub>2</sub>], [Gd(DBM)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>], [Nd(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], [Nd(TTA)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>], [Tb(ACAC)<sub>2</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Tb(ACAC)<sub>2</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Gd(ACAC)<sub>2</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Gd(ACAC)<sub>2</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Tm(ACAC)<sub>2</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Tm(ACAC)<sub>2</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Tb(TFACAC)<sub>2</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Tb(TFACAC)<sub>2</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Gd(TFACAC)<sub>2</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Gd(TFACAC)<sub>2</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,  
25 [Tm(TFACAC)<sub>2</sub>(PTSO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Tm(TFACAC)<sub>2</sub>(TPPO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> e mistura dos mesmos.
5. Processo de preparo de complexos com metais de terras raras, caracterizados por compreender as etapas de:



R1 é escolhido do grupo que compreende:

-  $\beta$ -dicetonas e/ou seus tautômeros de fórmula geral (II)



5

Onde: R3 e R4 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende alquila C1-C4, CF<sub>3</sub>, arila, opcionalmente substituído e anel tiofênico, opcionalmente substituído;

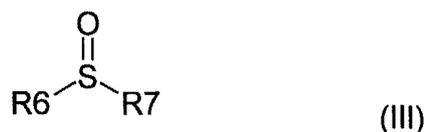
c) dimerizar o complexo da etapa b)

d) substituir as moléculas de água por ligantes de estrutura R2 onde:

R2 é escolhido do grupo que compreende:

10

(c.1) sulfóxidos de fórmula geral (III):



Onde: R6 e R7 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende CH<sub>3</sub> ou arila, opcionalmente substituído;

(c.2) fosfinóxidos de fórmula geral (IV):



15

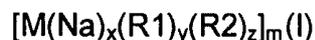
Onde: R8, R9 e R10 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende arila, opcionalmente substituídos.

7. Processo, de acordo com as reivindicações 5 ou 6, caracterizado por compreender uma etapa de purificação logo após a etapa b).

20

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pela etapa de purificação compreender a solubilização e recristalização do complexo.

9. Dispositivo ótico, caracterizado por compreender pelo menos um complexo de metal de terras raras de acordo com a fórmula geral (I):



5 onde:

M é um metal escolhido do grupo que compreende,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Tm}^{3+}$ ;

x é um inteiro escolhido entre 0 e 1;

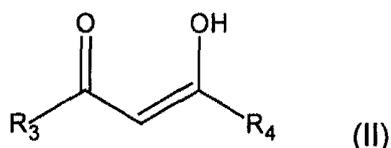
y é um inteiro escolhido entre 2, 3 e 4;

10 z é um inteiro escolhido entre 0, 1 e 2;

m é um inteiro escolhido entre 1 e 2;

R1 é escolhido do grupo que compreende:

-  $\beta$ -dicetonas e/ou seus tautômeros de fórmula geral (II)



15 Onde: R3 e R4 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende alquila C1-C4,  $\text{CF}_3$ , arila, opcionalmente substituído e anel tiofênico, opcionalmente substituído;

R2 é escolhido do grupo que compreende:

(a) sulfóxidos de fórmula geral (III):



Onde: R6 e R7 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende  $\text{CH}_3$  ou arila, opcionalmente substituído;

(b) fosfinóxidos de fórmula geral (IV):



Onde: R8, R9 e R10 são, independentemente, escolhidos do grupo que compreende arila, opcionalmente substituídos.

5 10. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por compreender pelo menos dois metais de terras raras, onde o primeiro metal é  $Gd^{3+}$  e o outro metal é escolhido do grupo que compreende  $Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e/ou  $Tm^{3+}$ .

10 11. Dispositivo, de acordo com as reivindicações 9 e 10, caracterizado por ser utilizado em fibras ópticas, telas de TV, celulares, computadores, *notebooks*, rádios, relógios, câmeras digitais, câmeras de vídeo, painéis de veículos automotivos, iluminação pública e particular, painéis de controle e papel eletrônico, marcadores em papéis, polímeros orgânicos e inorgânicos, reveladores de impressões digitais latentes em superfícies porosas, agente de  
15 contraste em exames.

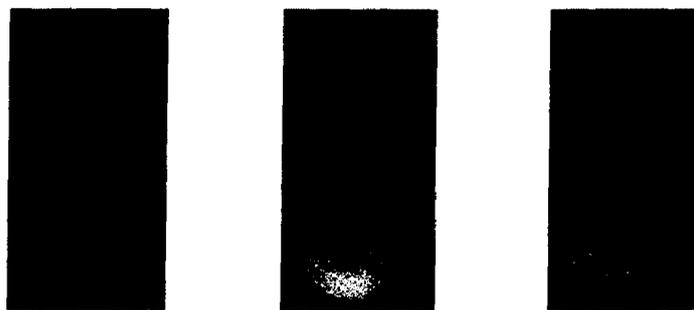


FIGURA 1

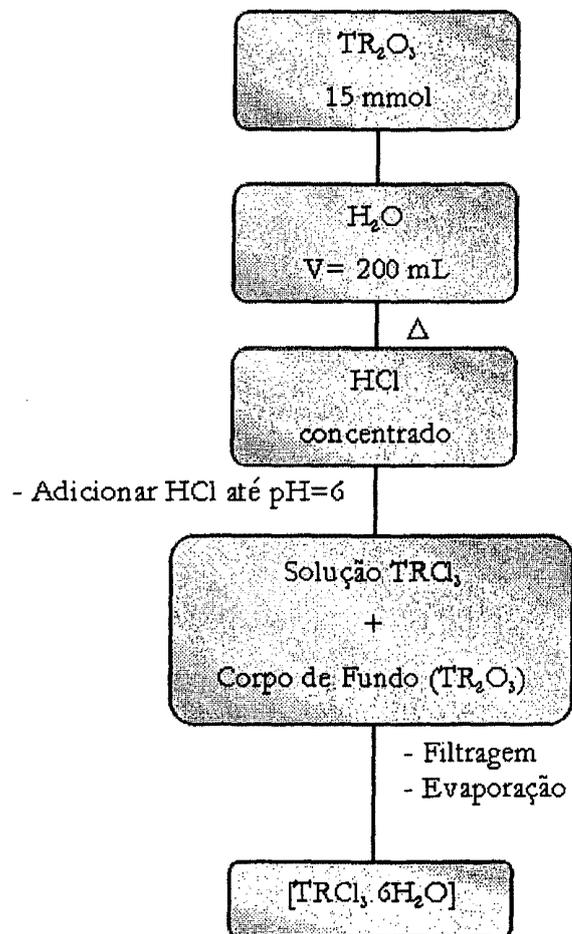


FIGURA 2

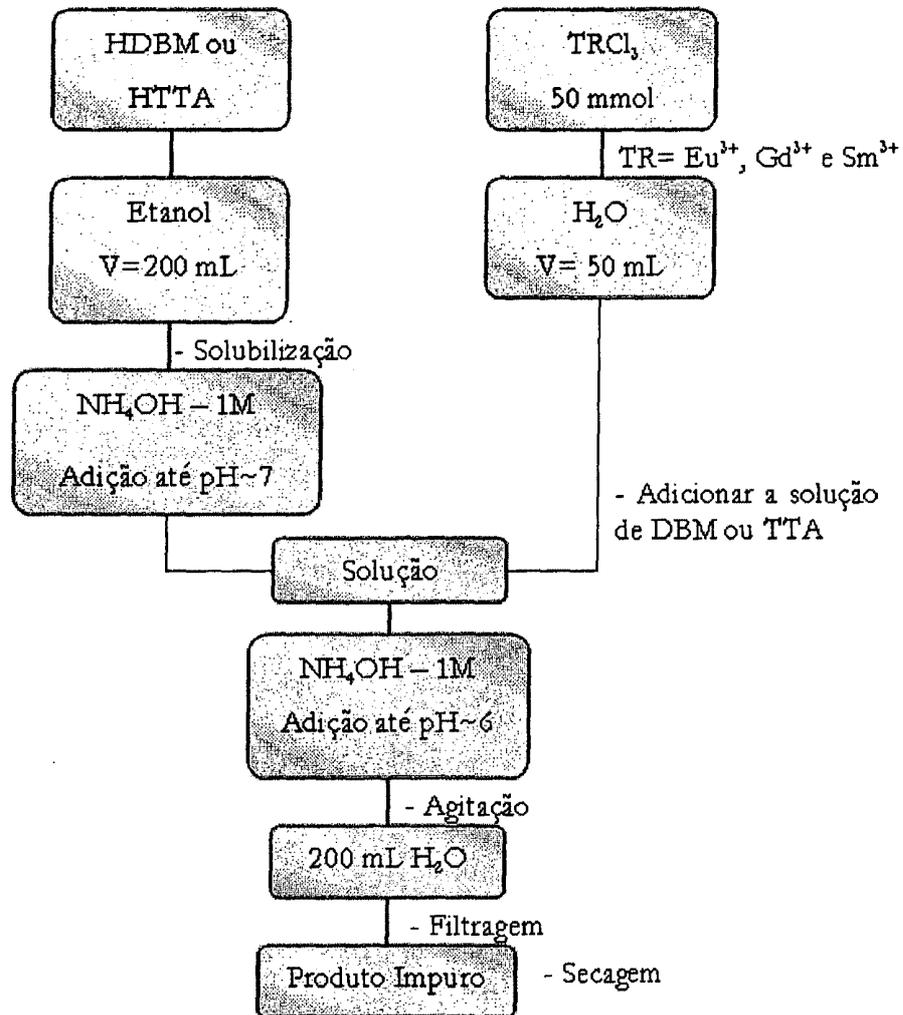


FIGURA 3

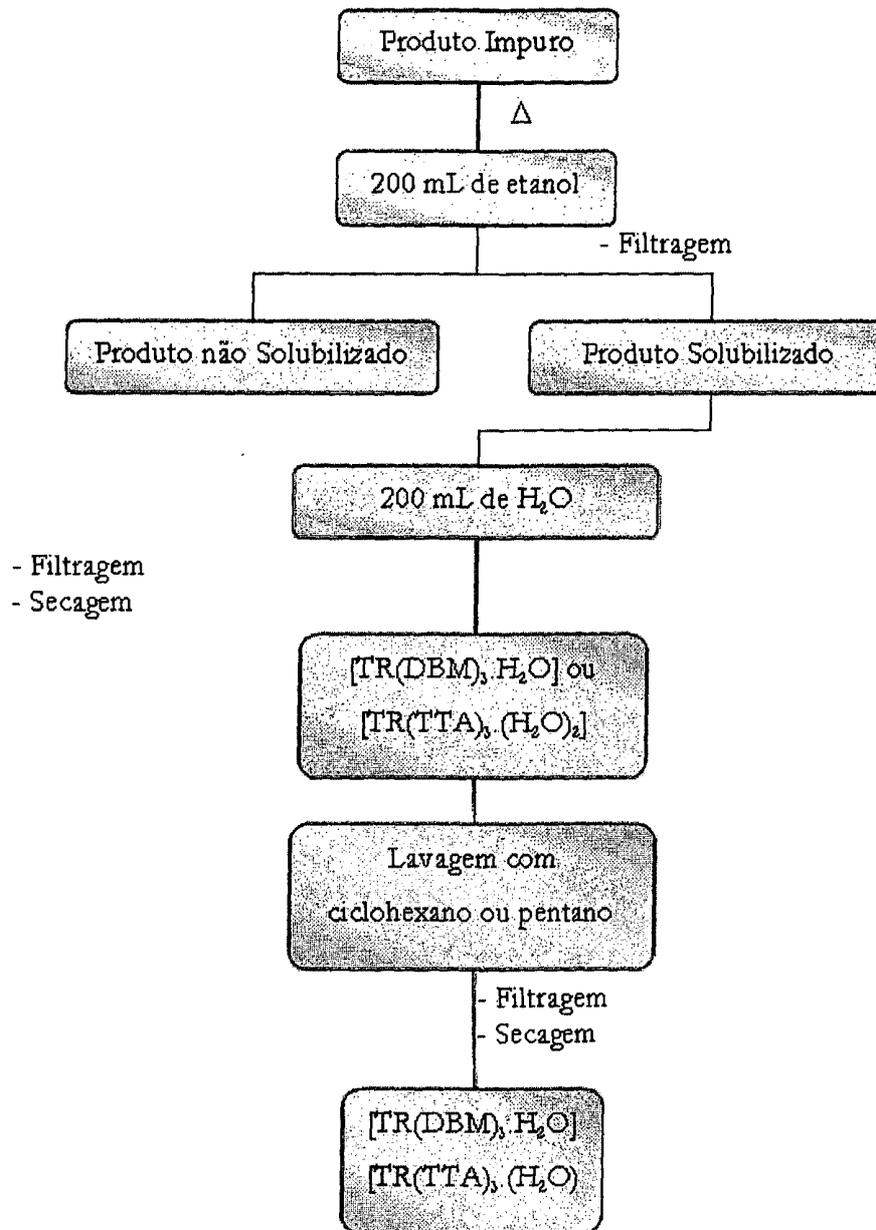


FIGURA 4

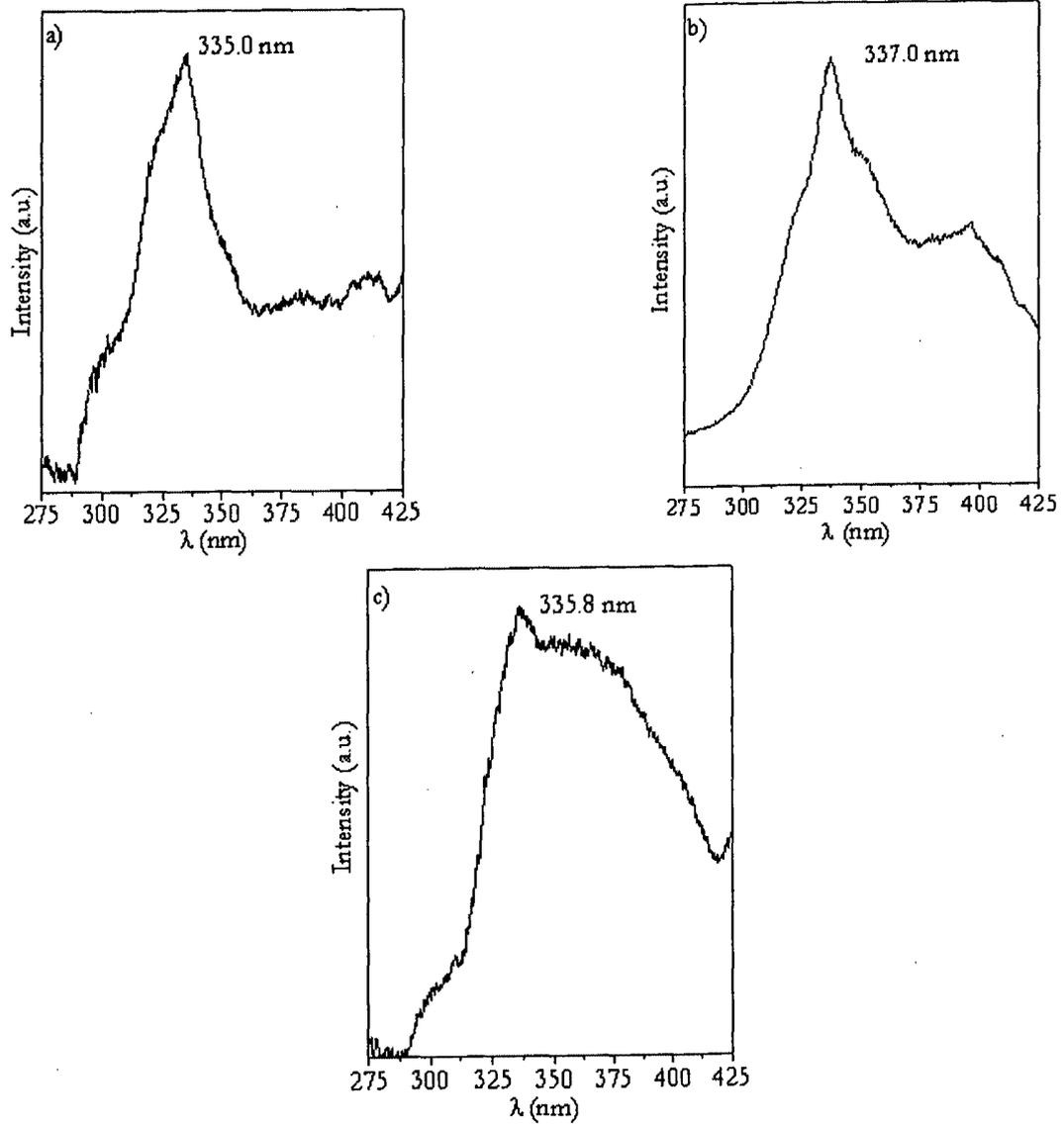


FIGURA 5

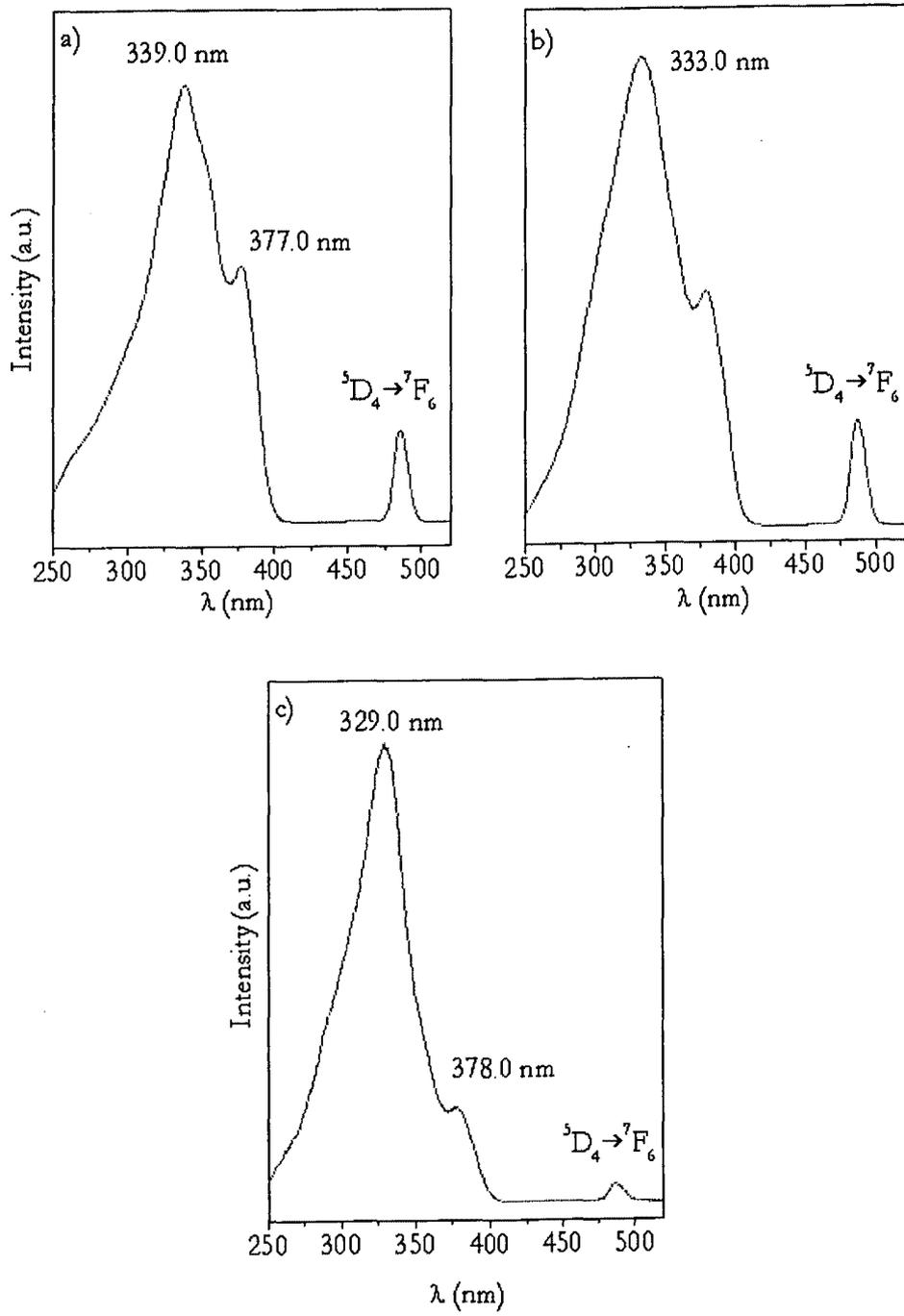


FIGURA 6

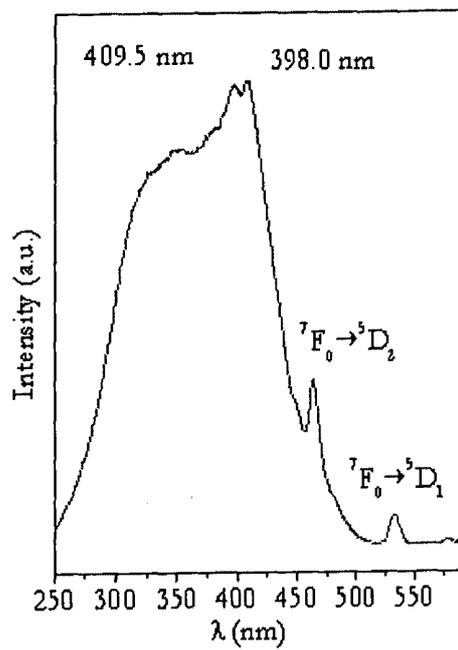


FIGURA 7

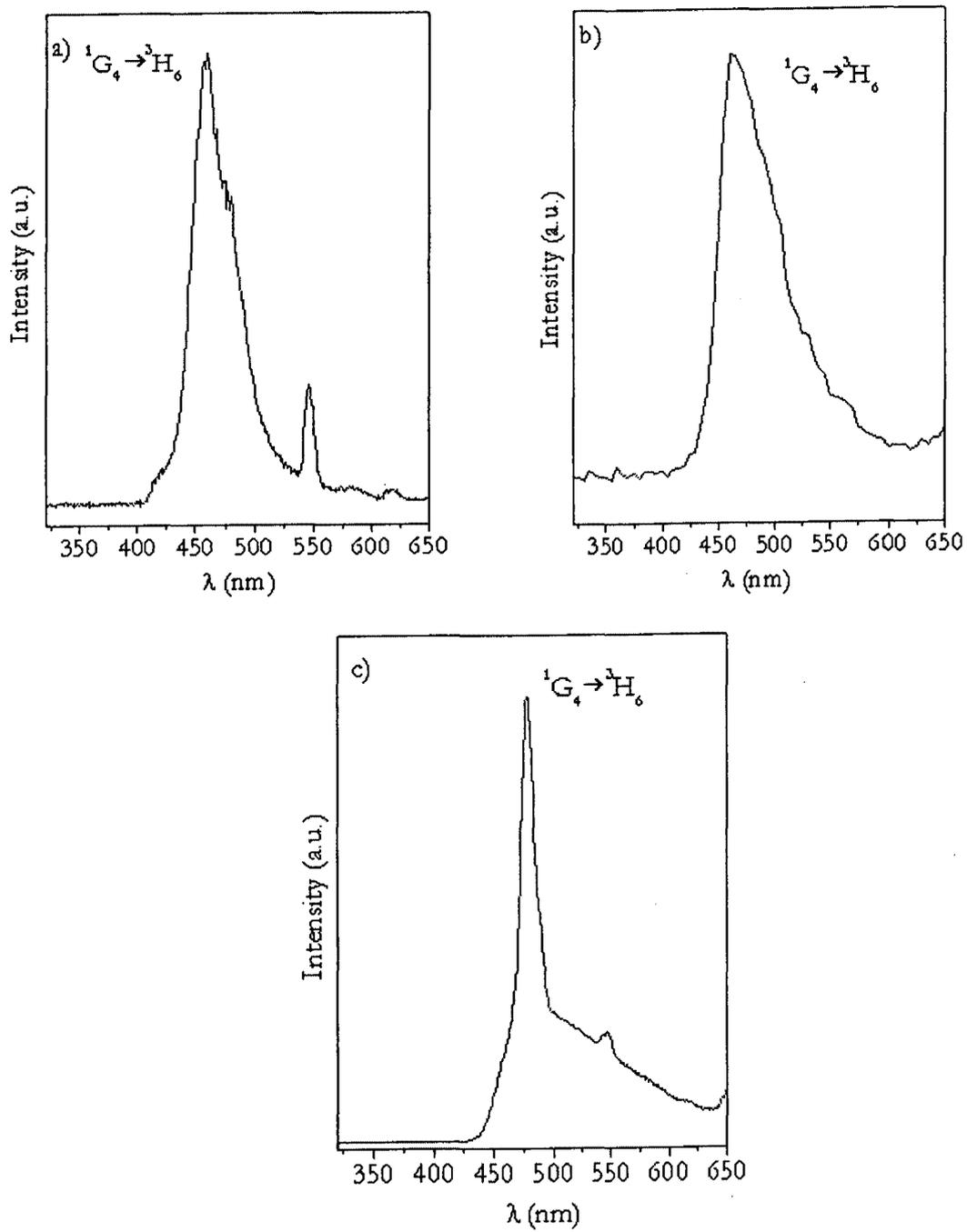


FIGURA 8

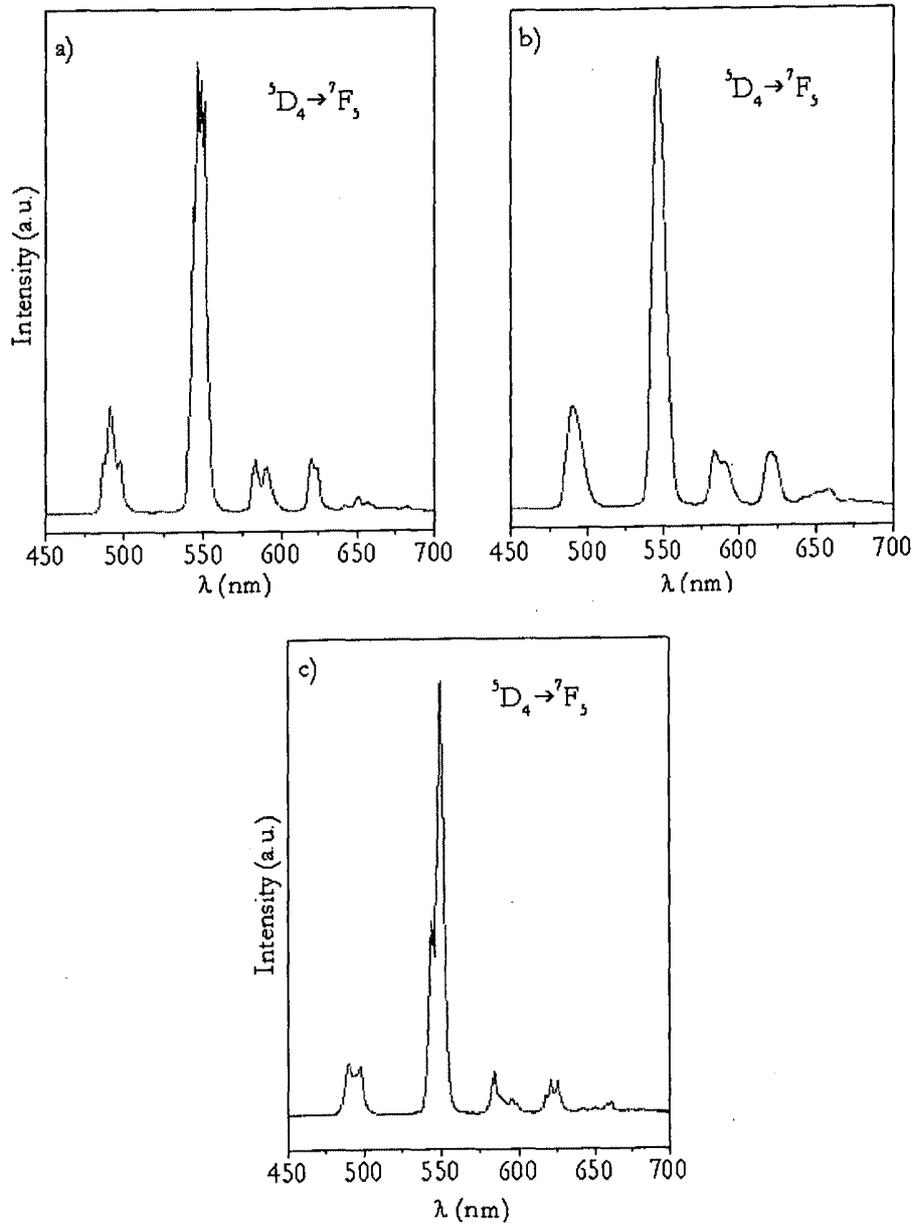


FIGURA 9

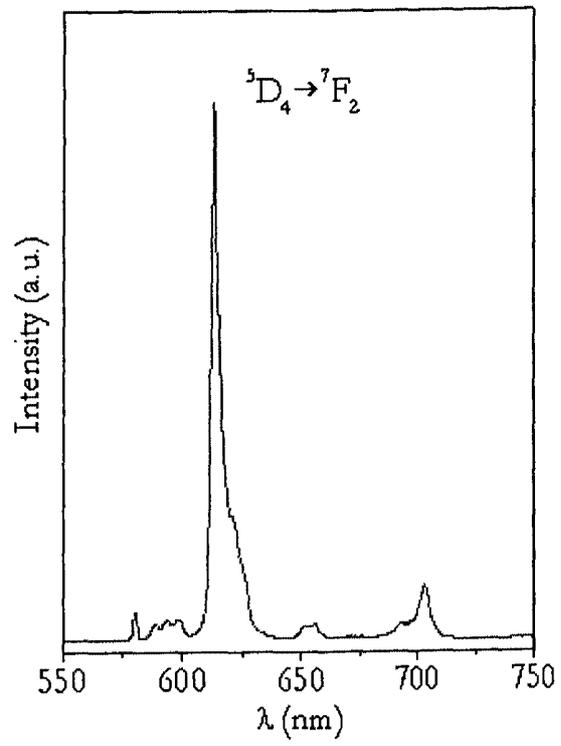


FIGURA 10

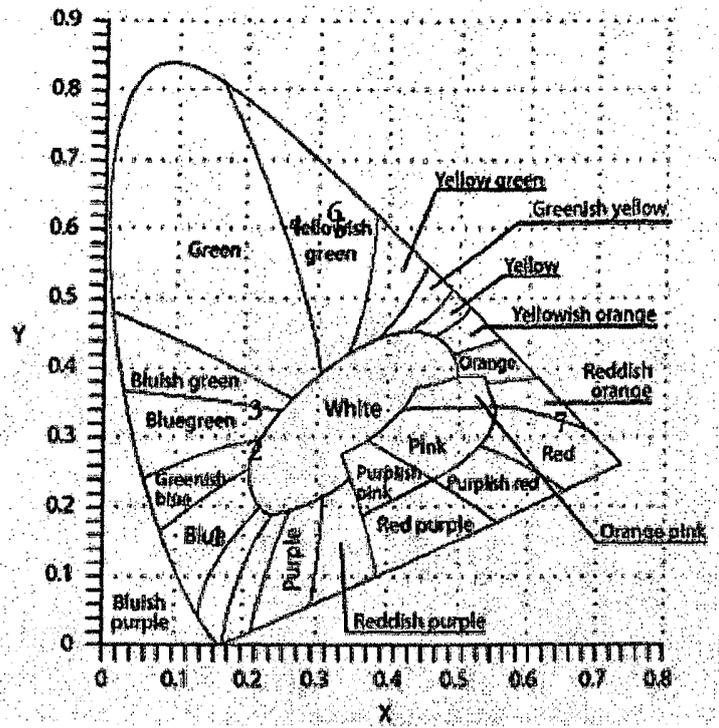


Figura 11

**Resumo****COMPLEXOS COM METAIS DE TERRAS RARAS, PROCESSO PARA SUA  
PRODUÇÃO, E SUA APLICAÇÃO.**

- 5 Os íons de terras raras trivalentes ( $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Tm}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$  e  $\text{Tb}^{+3}$ ) coordenados a ligantes orgânicos apresentam emissão na região do infravermelho e/ou do visível, os quais têm aplicação potencial em dispositivos ópticos. E os complexos de gadolínio trivalentes apresentam propriedades transportadoras de carga que atuam como coadjuvantes no processo de funcionamento de
- 10 dispositivos óptico.