



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SOBRE A DEPENDÊNCIA DO RENDIMENTO QUÂNTICO
DE LUMINESCÊNCIA INTRÍNSECO COM A
ASSIMETRIA EM COMPLEXOS DO ÍON Eu(III)**

ISABELA LIRA ANESIO

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SOBRE A DEPENDÊNCIA DO RENDIMENTO QUÂNTICO
DE LUMINESCÊNCIA INTRÍNSECO COM A
ASSIMETRIA EM COMPLEXOS DO ÍON Eu(III)**

Isabela Lira Anesio*

Dissertação apresentada como parte do requisito para obtenção do título de Mestra em Química pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Wagner de Mendonça Faustino

***Bolsista CNPq**

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A579s Anesio, Isabela Lira.

SOBRE A DEPENDÊNCIA DO RENDIMENTO QUÂNTICO DE
LUMINESCÊNCIA INTRÍNSECO COM A ASSIMETRIA EM COMPLEXOS
DO ÍON EU(III) / Isabela Lira Anesio. - João Pessoa,
2020.

84 f. : il.

Orientação: WAGNER FAUSTINO.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. B-DICETONAS. 2. ASSIMETRIA. 3. RENDIMENTO QUÂNTICO
INTRÍNSECO. I. FAUSTINO, WAGNER. II. Título.

UFPB/BC

Sobre a dependência do rendimento quântico da luminescência intrínseco com a assimetria do íon Eu(III).

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Isabela Lira Anésio e aprovada pela banca examinadora em 28 de fevereiro de 2020.



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Orientador/Presidente



Profa. Dra. Rafaela Bernardo Provazi Pesci
Examinadora

Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Examinador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus que me fez capaz de chegar até aqui.

Agradecer à minha mãe, Gilvaneide, que sempre me apoiou e esteve ao meu lado me dando forças e conselhos para enfrentar a vida fora de casa. Obrigada mainha!! E também aos meus irmãos Geraldo e Beatriz e nosso presente Nicolas, que amo muito! E também a toda minha família, por também me apoiarem e contribuírem de maneira significativa na minha vida.

Ao Trio Modéstia, formado pelos melhores alunos que a UFPB já teve, Fellipe Freire, Mikeas Lima e eu. E principalmente ao meu melhor amigo Mikeas que mesmo de longe, sempre se fez presente me apoiando em todos os momentos difíceis.

Aos amigos que a vida me deu, Deborah Rakel, Maria Thays, Rebeka Pontes, Sulamita Rodrigues, Bruno Lemon, Iago Bezerril, por todas as saídas, comilanças e rolês aleatórios que me ajudaram e por terem me aturado em tantos momentos difíceis e me dado forças para não desistir. Assim como às minhas amigas Izabelly Souza, Raylene Paulino, Jacielly Andreza, Edna Karis e todas do grupo que me acompanham desde o fundamental. Vocês são jurássicas!

Aos meus amigos do LEQA Kelvin Costa, Jaquelinny, Taíza, Gabi, pelos momentos de aprendizado e risadas. Em especial à minha companheirinha de casa, de estágio, de relação, de tudo. Isla, tu és a prova de que Deus guarda as melhores coisas pra quando você tá pronto pra receber, obrigada por todos os ensinamentos acadêmicos e de vida que tu me proporcionaste.

Aos meus amigos de laboratório Iran, Ferreira, Jandeilson, Paulo Roberto, Dariston, Luana, Joaldo, Geórgia e Elaine pelas conversas e aprendizado, em especial aos meninos da Tg Israel e Victor Hugo pelas análises e as melhores conversas não científicas. À Haryane, que me recebeu e me ensinou muita coisa, que também contribuiu grandemente para a execução deste trabalho e que me dá apoio em muitas coisas. E também, aos meus amigos do LPBS Francinara, Emmelly, Helivaldo, Michelle, Priscila e Rafael.

Às minhas menininhas Anna Paula, Larissa, Taynná, Bárbara e Annaíres no melhor grupo de troca de figurinhas que poderia existir, em que nós não trocamos só figurinhas, mas também forças e muitas risadas pra dar continuidade a essa vida de pós-graduandas.

Um agradecimento especial a minha amiga Anna Paula por todos os momentos estressantes e felizes em bancada, no caminho da uf e em todos os nossos rolês. Era uma nova integrante não muito desejada, mas que foi mandada encomendada pra mim mesmo, nossa parceria não demorou pra se fortalecer. Obrigada por me ajudar com tudo!!

Aos meus professores, principalmente ao meu orientador Wagner de Mendonça Faustino, pelo aprendizado e as contribuições para este trabalho, durante a pós-graduação. A todos os órgãos de fomento, Capes, CNPq, Finep, e às universidades USP e UFPE que contribuíram para a execução de análises importantes para este trabalho.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi testar uma conjectura sobre o aumento dos valores de rendimento quântico de luminescência intrínseco com o aumento da assimetria em torno do íon Eu(III), aplicando a estratégia de “Aumento da Assimetria de Coordenação” (AAC). Para tal, foram sintetizados compostos com fórmula geral [TEA][Ln(β -dicetonato)₄] e [Ln(β -dicetonato)₃(fen)], compondo duas séries de compostos para o estudo. Para caracterização dos mesmos foram empregadas as técnicas de titulação complexométrica, análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica. Como caracterização das propriedades fotofísicas, foram investigados espectros de luminescência para os complexos análogos com Gd(III) e espectros de excitação e emissão para os complexos de Eu(III). Os rendimentos quânticos intrínsecos foram calculados a partir dos espectros de luminescência para os complexos do íon Eu(III) em solução e no estado sólido (300K). Foi observado violação da conjectura supracitada para os casos em que o complexo se encontra no estado sólido, nas duas séries de complexos investigados. No caso dos complexos em solução, foi observado para um dos complexos uma queda acentuada no valor do rendimento quântico de luminescência intrínseco.

Palavras chave: β -dicetonas, assimetria, rendimento quântico intrínseco.

ABSTRACT

The main objective of this work was to test a conjecture about the rise of the intrinsic luminescence quantum yield values with the increase of the asymmetry around the Eu (III) ion, applying the strategy of “Escalate Coordination Anisotropy” (ECA). For that, compounds with the general formula $[\text{TEA}][\text{Ln}(\beta\text{-dicetonate})_4]$ and $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonate})_3(\text{fen})]$ were synthesized, making two series of compounds for the study. For their characterization, complexometric titration, elementary analysis of Carbon, Hydrogen and Nitrogen techniques, absorption spectroscopy in the infrared region and thermogravimetric analysis were used. In order to characterize the photophysical properties, luminescence spectra were investigated for Gd (III) analog complexes and excitation and emission spectra for Eu(III) complexes. The intrinsic quantum yields were calculated from the luminescence spectra for Eu(III) complexes in solution and in the solid-state (300K). Violation of the aforementioned conjecture was observed for cases in which the complex is in the solid-state, in the two series of complexes investigated. In the case of the complexes in solution, a sharp drop in the value of the intrinsic luminescence quantum yield was observed for one of the complexes.

Keywords: β -diketones, asymmetry, intrinsic quantum yield.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Diagrama de níveis de energia de um íon Ln^{3+} , demonstrando os desdobramentos provocados pelas interações que ocorrem no íon isolado e devido à perturbação do campo ligante [adaptado] [14]	16
Figura 02. Transições eletrônicas do íon Eu(III) e os vários níveis J.....	18
Figura 03. Processo de sensibilização da luminescência[17].....	19
Figura 04. Fórmulas estruturais das β -dicetonatos comumente usadas como ligantes.	30
Figura 05. Fórmulas estruturais dos complexos β -dicetonatos de Európio. (a) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]$, (b) $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{fen})]$,.....	32
Figura 06. Espectros vibracionais dos compostos (1) HDBM e do complexo (2) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$, na região do infravermelho	35
Figura 07. Espectros vibracionais dos compostos (1) fen, (2) HDBM e do complexo (3) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{fen})]$, na região do infravermelho.....	36
Figura 08. Curvas termogravimétricas para os compostos (1) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e (2) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Gd}(\text{DBM})_4]$ obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético..	40
Figura 09 Curvas termogravimétricas para os compostos (1) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ e (2) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Gd}(\text{BTFA})_4]$ obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.	40
Figura 10. Curvas termogravimétricas para os compostos (1) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$ e (2) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Gd}(\text{HFA})_4]$ obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético..	41
Figura 11. Espectro de emissão do complexo tetraquis de $[\text{TEA}][\text{Gd}(\text{DBM})_4]$ em 77K, no estado sólido ($\lambda_{\text{exc.}}=370\text{nm}$).....	43
Figura 12. Espectro de emissão do complexo tetraquis de $[\text{TEA}][\text{Gd}(\text{BTFA})_4]$ em 77K, no estado sólido ($\lambda_{\text{exc.}}=380\text{nm}$).....	44
Figura 13. Espectro de emissão do complexo tetraquis de $[\text{TEA}][\text{Gd}(\text{HFA})_4]$ em 77K, no estado sólido ($\lambda_{\text{exc.}}=360\text{nm}$).....	44
Figura 14. Espectro de emissão do complexo tetraquis de $[\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{fen})]$ em 77K, no estado sólido ($\lambda_{\text{exc.}}=370\text{nm}$).....	45
Figura 15. Espectro de emissão do complexo tetraquis de $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3(\text{fen})]$ em 77K, no estado sólido ($\lambda_{\text{exc.}}=380\text{nm}$).....	45
Figura 16. Espectro de emissão do complexo tetraquis de $[\text{Gd}(\text{HFA})_3(\text{fen})]$ em 77K, no estado sólido ($\lambda_{\text{exc.}}=380\text{nm}$).....	46
Figura 17. Espectro de excitação do complexo tetraquis $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.	49
Figura 18. Espectro de excitação do complexo tetraquis $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTF})_4]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.	49
Figura 19. Espectro de excitação do complexo tetraquis $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$, no estado sólido, à	

temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K	50
Figura 20. Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (fen)], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.....	50
Figura 21. Espectro de excitação do complexo [Eu(BTFA) ₃ (fen)], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.....	51
Figura 22. Espectro de excitação do complexo [Eu(HFA) ₃ (fen)], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.....	51
Figura 23. Espectro de emissão do complexo tetraquis [Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K	52
Figura 24. Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (fen)], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.....	53
Figura 25. Espectro de emissão do complexo tetraquis [Et ₃ NH][Eu(BTF) ₄], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.	54
Figura 26. Espectro de emissão do complexo tetraquis [Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.	54
Figura 27. Espectro de emissão do complexo [Eu(BTFA) ₃ (fen)], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.....	55
Figura 28. Espectro de emissão do complexo [Eu(HFA) ₃ (fen)], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.....	55
Figura 29. Espectros de excitação dos complexos (1) [Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄], (2) [Et ₃ NH][Eu(BTFA) ₄] e (3) [Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄] em solução de CHCl ₃ , na concentração de 1x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	57
Figura 30. Espectros de emissão dos complexos (1) [Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄], (2) [Et ₃ NH][Eu(BTFA) ₄] e (3) [Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄] em solução de CHCl ₃ , na concentração de 1x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	58
Figura 31. Rendimento quântico intrínseco calculado para os complexos [(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(DBM) ₄], [(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(BTF) ₄], [(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(HFA) ₄], [Eu(DBM) ₃ (fen)], [Eu(BTF) ₃ (fen)], [Eu(HFA) ₃ (fen)]. As barras azuis se referem aos valores calculados para rendimento quântico intrínseco (eixo principal) enquanto as barras pontilhadas em vermelho representam a média dos rendimentos dos complexos simétricos (eixo secundário).	63
Figura 32. Espectros vibracionais dos compostos (1) HBTFA e do complexo (3) [TEA][Eu(BTFA) ₄], na região do infravermelho	72
Figura 33. Espectros vibracionais dos compostos (1) HFA e do complexo (2)[TEA][Eu(HFA) ₄], na região do infravermelho.	72
Figura 34. Espectros vibracionais dos compostos (1) fenantrolina, (2) HBTFA e do complexo (3) [Eu(BTFA) ₃ (fen)], na região do infravermelho	73
Figura 35. Espectros vibracionais dos compostos (1) fenantrolina, (2) HFA e do complexo (3) [Eu(HFA) ₃ (fen)], na região do infravermelho.....	73
Figura 36. Curvas termogravimétricas para os compostos (1) [(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(DBM) ₄] e (2)	

[(C ₂ H ₅) ₃ NH][Gd(DBM) ₄] obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético..	74
Figura 37. Curvas termogravimétricas para os compostos (1) [(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(BTFA) ₄] e (2) [(C ₂ H ₅) ₃ NH][Gd(BTFA) ₄] obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.	74
Figura 38. Curvas termogravimétricas para os compostos (1) [(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(HFA) ₄] e (2) [(C ₂ H ₅) ₃ NH][Gd(HFA) ₄] obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético..	75
Figura 39. Espectros de excitação em solução de etanol dos complexos (1) [Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄]; (2) [Et ₃ NH][Eu(BTF) ₄]; (3) [Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄]	76
Figura 40. Espectros de emissão em solução de etanol dos complexos (1) [Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄]; (2) [Et ₃ NH][Eu(BTF) ₄]; (3) [Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄]	76
Figura 41. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄] à temperatura de 300K e 77K	78
Figura 42. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Et ₃ NH][Eu(BTFA) ₄] à temperatura de 300K e 77K	78
Figura 43. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄] à temperatura de 300K e 77K	79
Figura 44. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Eu(DBM) ₃ (fen)] à temperatura de 300K e 77K	79
Figura 45. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Eu(BTFA) ₃ (fen)] à temperatura de 300K e 77K	80
Figura 46. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Eu(HFA) ₃ (fen)] à temperatura de 300K e 77K	80
Figura 47. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄] em solução à temperatura de 300K	81
Figura 48. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Et ₃ NH][Eu(BTFA) ₄] em solução à temperatura de 300K	81
Figura 49. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄] em solução à temperatura de 300K	82
Figura 50. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄] em solução à temperatura de 300K	83
Figura 51. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Et ₃ NH][Eu(BTFA) ₄] em solução à temperatura de 300K	83
Figura 52. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄] em solução à temperatura de 300K	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais f-f [6].....	16
Tabela 02. – Substâncias utilizadas e procedência.	24
Tabela 03. Valores de rendimento de síntese para os complexos β -dicetonatos de Európio obtidos e algumas de suas características.	31
Tabela 04. Porcentagens teóricas e experimentais de Ln^{3+} para os complexos sintetizados....	33
Tabela 05. Resultados experimentais e teóricos das análises de CHN.....	34
Tabela 06. Principais estiramentos e deformações angulares observados nos complexos e seus compostos orgânicos	38
Tabela 07. Dados de perda de massa para os complexos sintetizados.	42
Tabela 08. Níveis de energia dos estados tripletos dos ligantes nos complexos de Gd^{3+}	46
Tabela 09. Parâmetros espectroscópicos calculados para os complexos das duas séries no estado sólido a 300K.....	59
Tabela 10. Parâmetros espectroscópicos calculados para os complexos tetraquis em solução de clorofórmio e etanol a uma concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	60
Tabela 11. Rendimento quântico intrínseco para os complexos das duas séries no estado sólido a 300K e em solução de clorofórmio.....	62
Tabela 12. Valores de rendimento quântico intrínseco, rendimento quântico intrínseco médio e média dos valores de rendimento dos complexos simétricos para os complexos no estado sólido.	62
Tabela 13. Valores de rendimento quântico intrínseco, rendimento quântico intrínseco médio média dos valores de rendimento dos complexos simétricos para os complexos em solução de clorofórmio.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Et ₃ NH ⁺	Trietilamônio
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
DE	Dipolo Elétrico
DEF	Dipolo elétrico forçado
DM	Dipolo magnético
HBTFA	Benzoiltrifluoroacetona
HDBM	Dibenzoilmetano
HFA	Hexafluoroacetilacetona
Ln ³⁺	Íon Lantanídeo trivalente
TCLM	Transferência de carga ligante-metal
TCML	Transferência de carga metal-ligante
FEN	Fenantrolina
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta
Φ	Rendimento quântico intrínseco
AAC	Aumento da Assimetria de Coordenação

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos	13
Objetivo Geral	13
Objetivos Específicos	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.2 Sensibilização da Luminescência	18
2.3 Taxas de decaimento, parâmetros de intensidade e rendimento quântico global e intrínseco	19
2.4 Assimetria e intensificação da luminescência	21
3. METODOLOGIA	24
3.1 Solventes e Reagentes.....	24
3.2 Síntese dos sais $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24
3.3 Síntese dos complexos	25
3.4 Medidas Instrumentais	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1 Síntese e caracterização dos complexos.....	30
4.2 Propriedades fotofísicas dos complexos de Gadolínio.....	43
4.3 Espectros de excitação dos complexos do íon Eu(III) no estado sólido.	47
4.4 Espectros de emissão dos complexos no estado sólido	52
4.5 Espectros de emissão e excitação dos complexos em solução	57
4.6 Parâmetros Espectroscópicos.....	58
4.7 Verificação da dependência do rendimento quântico intrínseco com a assimetria.....	61
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	65
5.1 Conclusões.....	65
5.2 Perspectivas	65
REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

O estudo dos complexos de lantanídeos vem sendo realizado há mais de um século no mundo inteiro, desde que foram descobertas suas propriedades luminescentes, principalmente quando ligados a moléculas orgânicas que funcionam como sensibilizadores da luminescência, absorvendo energia por meio da interação com a radiação eletromagnética e transferindo para o íon metálico[1,2]. Nos últimos anos, as propriedades destes complexos de lantanídeos luminescentes, em particular os complexos de Eu(III), tem sido úteis, por exemplo, para a aplicação em ensaios de microscopia FRET (Transferência de Energia de Ressonância do tipo Förster)[3], nanomateriais baseados em lantanídeos como marcadores luminescentes de moléculas biologicamente relevantes e detecção de função celular *in vivo*[4].

Como parte das aplicações está voltada para a utilização das características luminescentes dos complexos de lantanídeos, pode-se dizer que, na maioria dos casos, quanto maior for seu rendimento quântico de luminescência, maior será a sensibilidade da aplicação. Sendo assim, projetar complexos cada vez mais eficientes manipulando suas propriedades por meio de modificações estruturais, assim como desenvolver estratégias que aperfeiçoem a modelagem e o desenvolvimento de complexos de Eu(III) com propriedades luminescentes cada vez mais suscetíveis à aplicações tecnológicas sofisticadas, torna-se um desafio[5].

Lima e colaboradores[5], idealizando o desenvolvimento de complexos com rendimento quântico de luminescência mais altos, propuseram, de uma perspectiva fenomenológica, a estratégia de quebra da anisotropia em torno do Eu(III), que ocorre quando o ambiente em torno do íon se torna mais assimétrico pela presença de ligantes diferentes na esfera de coordenação.

Sua proposta é baseada na Regra de Laporte[6], que afirma que as transições eletrônicas f-f em complexos de lantanídeos são proibidas em moléculas centrossimétricas. As transições passam a ser permitidas quando não há mais centro de inversão, implicando na observação experimentalmente das transições antes proibidas. Diante disso, pressupõe-se que quanto maior a assimetria em torno do íon, maior será o aumento no valor de rendimento quântico de luminescência.

A estratégia de diminuir a anisotropia foi denominada “Aumento da Assimetria de Coordenação” (AAC). Este raciocínio foi expresso por uma conjectura que é formulada

pela seguinte expressão:

$$\Phi [\text{Eu} \dots L_1 \dots L_2 \dots L_i \dots L_j \dots L_n] \geq \Phi \{[\text{Eu} \dots L_1 \dots L_2 \dots L_i \dots L_i \dots L_n] + \Phi [\text{Eu} \dots L_1 \dots L_2 \dots L_j \dots L_j \dots L_n]\} / 2 \quad \forall_{i,j} \in [1, n] \quad \text{Eq. 1}$$

Esta expressão indica que o rendimento quântico de luminescência (Φ) de um complexo com dois ligantes diferentes L_i e L_j , deverá ser maior do que o valor médio do rendimento quântico de dois complexos homoléticos.

No artigo de Lima e colaboradores [5], a conjectura foi testada para os casos em que os ligantes L_1 e L_2 variam, e 3 ligantes permanecem fixos. Apesar de todo o estudo ter sido feito em complexos em solução, os autores afirmam que a conjectura pode se aplicar aos complexos no estado sólido, com a justificativa de que não há dados que confirmem que o rendimento quântico de luminescência no estado sólido será sempre maior que em solução[5].

Essa conjectura foi aplicada a outros sistemas [7,8] e os resultados confirmam os observados no artigo de referência, para complexos em solução. Além disso, a estratégia da quebra da centrossimetria para desenvolver novos complexos de íons Eu(III), destacada neste trabalho vêm sendo utilizada como base para discussão de resultados em outros artigos presentes na literatura[9,10].

Sendo assim, o objetivo principal deste trabalho foi verificar, utilizando duas séries de complexos de Eu(III) ligado a β -dicetonas simétricas e assimétricas, a dependência da simetria em torno do íon com as mudanças nos valores de rendimento quântico intrínseco, de acordo com a conjectura proposta. Os estudos foram realizados em solução e no estado sólido para observar a veracidade da hipótese de que não há mudanças significativas nos valores de rendimento com a mudança da matriz estudada.

1.1 Objetivos

Objetivo Geral

Testar a conjectura proposta na referência[5], sobre a dependência dos valores de rendimento quântico de luminescência intrínseco com o aumento da assimetria em torno do íon, aplicando a estratégia de “Aumento da Assimetria de Coordenação” (AAC), em duas séries de complexos do íon Eu(III).

Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar os complexos tetraquis β -dicetonatos de íons Ln(III), descritos na literatura, com a fórmula geral $[\text{TEA}][\text{Ln}(\beta\text{-dic})_4]$, em que Ln refere-se à Eu(III), Gd(III), β -dic refere-se aos ligantes β -dicetonatos: dibenzoilmetanato (DBM), 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona (BTFA) e 1,1,1,3,3,3-hexafluoroacetona (HFA) e TEA refere-se ao contraíon trietilamônio;
- ✓ Sintetizar os complexos, descritos na literatura, com a fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{fen})]$, em que Ln refere-se à Eu(III) e Gd(III), β -dic refere-se aos ligantes β -dicetonatos: dibenzoilmetanato (DBM), 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona (BTFA) e 1,1,1,3,3,3-hexafluoroacetona (HFA);
- ✓ Caracterizar os compostos obtidos por titulação complexométrica, análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) e Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier FT-IR e análise termogravimétrica;
- ✓ Utilizar os complexos sintetizados conhecidos para verificar a influência dos ligantes β -dicetonatos sobre as propriedades fotoluminescentes dos compostos sintetizados por meio dos espectros de excitação e emissão nas regiões do visível e NIR e calcular as taxas radiativas (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), tempo de vida (τ) e rendimento quântico intrínseco (Φ);
- ✓ Verificar se os rendimentos quântico intrínsecos obtidos para os complexos investigados seguem o previsto na [equação 1](#);
- ✓ Observar a mudança no comportamento dos valores de rendimento quântico intrínseco de acordo com a matriz estudada.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Lantanídeos: Características fundamentais mais importantes

Os lantanídeos estão presentes na tabela periódica do Cério (58) até o Lutécio (71) e são representados pela forma genérica como Ln^{3+} , sendo este seu estado de oxidação mais estável[11]. Suas propriedades químicas e físicas vêm sendo bastante estudadas no último século, sendo uma de suas características a formação de complexos luminescentes e com número de coordenação alto[1]. Seus complexos apresentam ligações predominantemente iônicas, que advém de uma blindagem dos orbitais 4f pelos orbitais 5s e 5p[12].

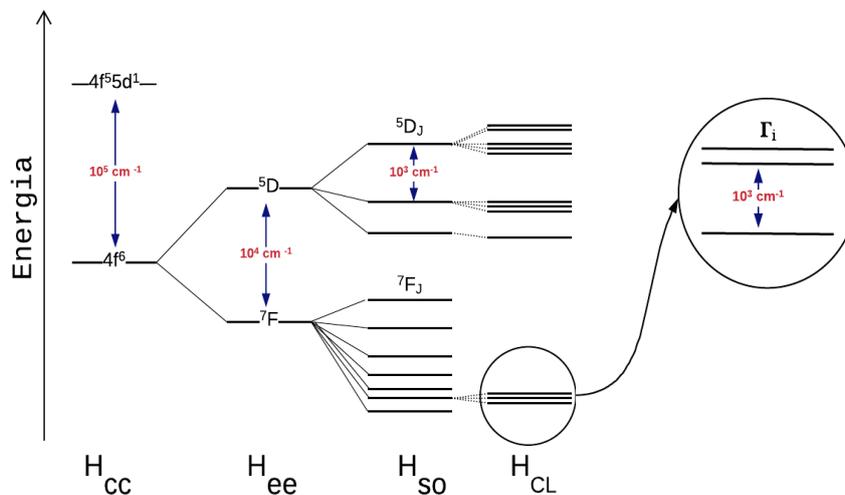
Quando os íons se encontram em um ambiente de simetria esférica (íon livre), seus autoestados são representados como $^{2S+1}L_J$, em que L é o momento angular orbital total, S é o número quântico de momento angular de spin total e J é o número quântico de momento angular total. Estes subníveis surgem de um hamiltoniano que é representado como a soma das parcelas do campo central (H_{CC}), da repulsão intereletrônica na camada f (H_{EE}) e do acoplamento spin-órbita (H_{SO}), que é resultado da interação entre o momento magnético do spin do elétron e o campo magnético orbital criado pelo movimento do elétron ao redor do núcleo, como pode ser observado na [figura 01](#)[13].

Quando o íon se encontra em um complexo, ou em uma matriz cristalina, ele estará submetido ao potencial não-homogêneo gerado pelos átomos dos ligantes no seu entorno e como resultado, os orbitais 4f têm a sua simetria esférica removida. Esta interação dos elétrons 4f e os elétrons dos ligantes é descrita pelo hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}), tais interações podem remover totalmente, no caso de íons com número par de elétrons, ou parcialmente a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$. Para os íons Ln(III) , no entanto, o efeito do campo ligante apresenta baixa magnitude, diferente do que se observa para os metais de transição. A baixa magnitude da interação entre os elétrons 4f e o campo ligante é resultado do caráter interno destes orbitais[13].

Sendo assim, quando o se encontra num ambiente químico, o hamiltoniano total (H_T) pode ser escrito da seguinte forma:

$$H_T = H_{CC} + H_{ee} + H_{SO} + H_{CL} \quad \text{Eq. 2}$$

Figura 01. Diagrama de níveis de energia de um íon Eu^{3+} , demonstrando os desdobramentos provocados pelas interações que ocorrem no íon isolado e devido à perturbação do campo ligante [adaptado] [14]



Quando se tem o íon livre, as regras de seleção para transições eletrônicas do Eu(III) mostram que as transições intraconfiguracionais $4f\ ^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ são proibidas pelo mecanismo de dipolo-elétrico, devido à regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$). No entanto, quando o íon está em um ambiente químico, há uma distorção da simetria esférica e uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas, fazendo com que as transições se tornem permitidas. Esse mecanismo é conhecido como dipolo-elétrico forçado (DEF)[15].

Há outro mecanismo de transição permitido, que são as transições por dipolo magnético (DM) permitidas pela regra de Laporte[6], com força do oscilador duas vezes menor que a do dipolo elétrico e multipolo elétrico. As regras de seleção para os mecanismos de dipolo magnético (DM) e de dipolo elétrico (DE) encontram-se na Tabela 01.

Tabela 01. Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais f-f [6].

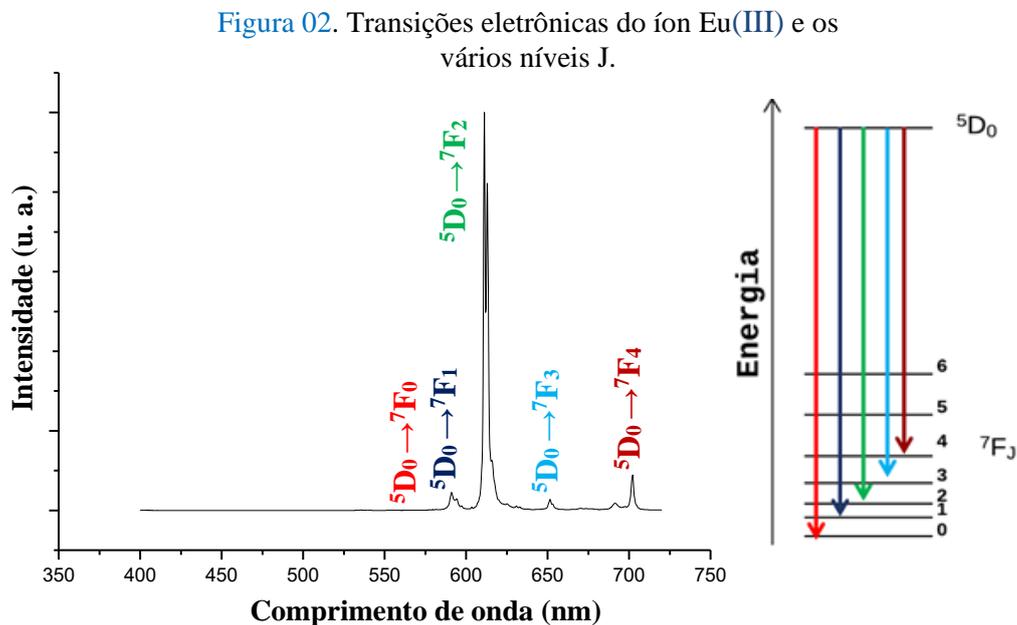
Transições de dipolo elétrico (DE)	Transições de Dipolo Magnético (DM)
$ \Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
$ \Delta L \leq 6$	$\Delta L = 0$
$ \Delta J \leq 6$ e $ \Delta J = 2, 4, 6$ se $J = 0$ ou $J' = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$, mas $0 \leftrightarrow 0$ é proibida

Além da relaxação das regras de seleção de dipolo elétrico e magnético para as

transições, outras regras de seleção são consideradas para interpretar os espectros dos complexos de Eu(III), como as regras de seleção de simetria e nos J's[14]. Cada transição presente no espectro dos complexos de Eu(III) tem sua peculiaridade quando diz respeito a estas regras, sendo:

1. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$: mesmo sendo proibida, tanto pelo mecanismo dipolo elétrico forçado, como por dipolo magnético, a relaxação da regra de seleção permite que esta transição seja possível por dipolo elétrico forçado, por meio da mistura de J's que o campo ligante proporciona. No entanto, ela só pode ocorrer em ambientes de simetria C_{nv} , C_n ou C_s . Sendo assim, esta é uma transição importante a ser observada nos espectros quando variamos a simetria em torno do íon. Os estados que participam são não degenerados, fazendo com que a transição origine uma única banda em torno de 579 nm.
2. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$: é a transição de referência na análise de dados de complexos de Eu(III). Pode surgir desdobrada em no máximo 3 picos em torno de 604 nm, dependendo da simetria do composto.
3. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$: são permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, mas proibidas pelo mecanismo de dipolo-magnético. Uma característica importante destas transições é que sua ausência pode indicar compostos com centro de inversão. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~ 610 – 620 nm) é a mais intensa quando o ambiente químico não é centrossimétrico, além de ser hipersensível à mudanças no ambiente químico, sendo considerada a principal transição dos complexos Eu(III). Apesar de menos intensa que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ também é sensível a mudanças no ambiente químico e pode ser muito importante na interpretação de espectros.
4. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,5}$: assim como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, são proibidas por ambos os mecanismos de dipolo elétrico forçado e por dipolo magnético. Por esse motivo apresentam intensidades muito baixas. No entanto, apresentam um momento de transição pequeno diferente de zero devido às misturas dos J's, em alguns casos.
5. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$: o mecanismo de dipolo-elétrico forçado permite esta transição, no entanto, além de sua intensidade ser muito baixa, surge em comprimentos de onda muito altos, sendo sua intensidade menos confiável devido a limitações de detecção.

A [figura 02](#) ilustra o perfil do espectro obtido para um complexo de Eu(III) e suas respectivas transições eletrônicas.

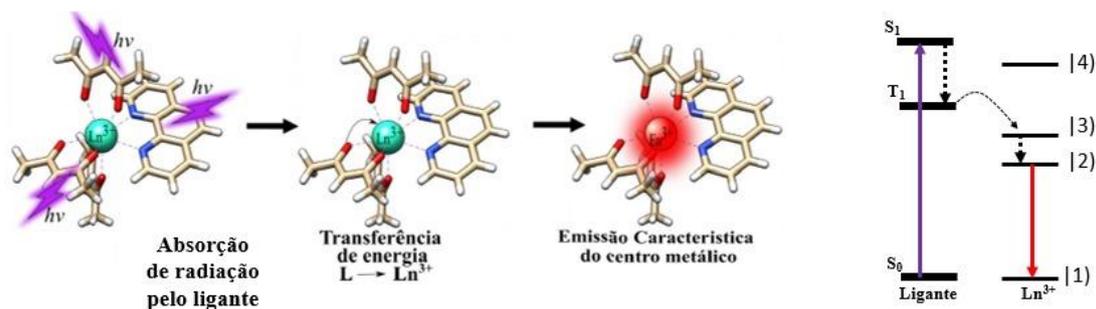


2.2 Sensibilização da Luminescência

Quando ocorre a interação com o campo ligante, as transições $4f \rightarrow 4f$, antes proibidas, se tornam permitidas. Este processo leva à luminescência, principalmente, quando o ambiente químico em torno do íon Eu(III) é formado por moléculas orgânicas com coeficientes de absorvidade molar altos e níveis tripleto de energia próximos do nível emissor do metal. Nestes casos, ocorre a transferência de energia do ligante para o metal e o processo de sensibilização da luminescência é observado, no qual as moléculas orgânicas atuam absorvendo a energia e transferindo para o íon, que emitirá uma luz característica[16].

Na [Figura 03](#) apresenta-se um esquema do processo de transferência de energia intramolecular em compostos de íons lantanídeos.

Figura 03. Processo de sensibilização da luminescência[17].



Grande parte das β -dicetonas são exemplos de moléculas orgânicas que apresentam alto coeficiente de absortividade molar, e níveis tripleto de energia próximo à energia do nível emissor do Eu(III), por exemplo, podendo atuar como sensibilizadores da luminescência eficientes em complexos de Európio[18].

Estudos envolvendo complexos de lantanídeos utilizam as β -dicetonas como ligantes que podem estar coordenados ao metal nas formas mono, bis, tris e tetraquis[16,19,20], ou seja, com cada complexo contendo 1, 2, 3 ou 4 moléculas de β -dicetonato na sua esfera de coordenação, respectivamente. Estes complexos costumam apresentar valores de rendimento quântico de luminescência altos, demonstrando a eficiência destes ligantes como cromóforos. As formas tris e tetraquis são as mais comumente estudadas, pelo fato de se aproximarem mais do número de coordenação preferencial dos lantanídeos, além de apresentarem eficiência mais alta na transferência de energia. A troca por moléculas orgânicas também atua minimizando efeitos de supressão da luminescência pelos grupos O–H, via decaimento multifônon, que a presença de moléculas de água na esfera de coordenação favorecem[21].

2.3 Taxas de decaimento, parâmetros de intensidade e rendimento quântico global e intrínseco

Os parâmetros de intensidade, que surgem da teoria Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), são coeficientes que contribuem para descrever os mecanismos de dipolo elétrico forçado (DEF) e de acoplamento dinâmico (AD), que estão diretamente ligados às misturas das configurações eletrônicas com paridades opostas. Além disso, o mecanismo de acoplamento dinâmico também está relacionado com a polarizabilidade das ligações em torno do íon[22,23].

Teoricamente, os parâmetros de intensidade (incluindo os mecanismos Dipolo

Elétrico Forçado - DEF e Dipolo Magnético - DM) definem as forças dipolo S_{DE} e S_{DM} , e são calculadas como[24]:

$$S_{DE} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \psi'J' || U(\lambda) || \psi J \rangle^2 \quad \text{Eq. 2}$$

$$S_{DM} = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2 2J+1} \langle \psi'J' || L + 2S || \psi J \rangle^2 \quad \text{Eq. 3}$$

em que:

m é a massa de elétrons;

J é o número quântico do momento angular total dos íons lantanídeos;

ψJ representa os estados 4f no esquema de acoplamento intermediário.

O termo $\langle \psi'J' || U(\lambda) || \psi J \rangle$ é um elemento matricial reduzido do operador $U(\lambda)$, e os operadores de momento angular L e S estão em unidades de \hbar [24].

Trabalhos recentes [22,25] discutem as características estruturais e eletrônicas dos compostos de lantanídeo que estão relacionadas com os parâmetros de intensidade. Por exemplo, o parâmetro Ω_2 foi tratado por muitos anos como uma medida do caráter covalente da ligação M – L. Seu valor experimental leva em consideração o baricentro de energia da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu(III) e mudanças nestes valores podem estar ligadas a variações angulares.

A taxa de emissão radiativas A_{rad} é calculada a partir da equação 5, em que o valor de $A_{J \rightarrow J'}$ é obtido utilizando o valor de referência da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, como é mostrado na equação 4[24]:

$$A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} \times \eta^3 \times \sigma^3 \quad \text{Eq. 4}$$

$$A_{0J} = \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) A_{01} \quad \text{Eq. 5}$$

em que n é o índice de refração do meio, σ é o baricentro de energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, S_{0J} é a área integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$.

Conhecendo $A_{0 \rightarrow J}$ ($J = \lambda$) ($J = \lambda$), o Ω_{λ} experimental pode ser determinado por:

$$\Omega_2 = \frac{A_{02}}{2,33 \times 10^8 \times (\sigma_{02})^3 \times \chi} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\Omega_4 = \frac{A_{04}}{7,23 \times 10^{10} \times (\sigma_{04})^3 \times \chi \times 0,0023} \quad \text{Eq. 7}$$

em que $\chi = \frac{\eta(\eta+2)^2}{9}$ é o termo de correção de campo local de Lorentz.

O rendimento quântico da luminescência é definido como a razão entre o número

de fótons emitidos sobre o número de fótons absorvidos, caracterizando o desempenho óptico de materiais luminescentes[24]. Para calcular o rendimento quântico de luminescência global experimentalmente é necessário utilizar uma esfera integradora para obtenção dos espectros de emissão e utilizar a fórmula geral:

$$\Phi_{Ln}^L = \frac{A_s}{R_{SD} + R_S} \quad \text{Eq. 8}$$

em que A_s é a área sob o espectro de emissão (excitado no ligante);

R_{SD} e R_S são a refletância difusa de um padrão de reflexão e da amostra, respectivamente.

Já o rendimento quântico intrínseco Φ_{Ln}^{Ln} depende das taxas de emissão radiativa e taxa total. Se o A_{rad} for conhecido, Φ_{Ln}^{Ln} pode ser calculado a partir da equação 9 e o A_{rad} a partir do tempo de vida de luminescência, como mostrado abaixo:

$$\Phi_{Ln}^{Ln} = \left(\frac{A_{rad}}{A_{total}} \right) \quad \text{Eq. 9}$$

em que,

$$A_{rad} = \sum_{i=0}^4 \left[\frac{(\sigma_i)_0}{(\sigma_1)_0} \right] A_{01} \quad \text{Eq. 10}$$

$$A_{tot} = \tau^{-1} \quad \text{Eq. 11}$$

2.4 Assimetria e intensificação da luminescência

Como apresentado brevemente na introdução, a principal motivação deste estudo foi baseada na conjectura desenvolvida por Lima e colaboradores[5]. Sua estratégia é baseada no aumento da assimetria de coordenação, em que a quebra da centrossimetria a partir da coordenação do Eu(III) com ligantes diferentes, leve a transições eletrônicas f-f menos proibidas, o que resultaria em complexos mais luminescentes.

Essa estratégia tem como fundamentação a regra de Laporte[6], em que as transições eletrônicas que conservem paridade (entre dois estados pares ou dois estados ímpares) com relação ao centro de inversão são proibidas para os processos de emissão de luz por complexos de lantanídeos.

Estas transições são descritas pela integral do momento de transição, como mostrado na equação 12:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i \widehat{M} \Psi_f d\tau = |\langle i | \widehat{M} | f \rangle| \quad \text{Eq. 12}$$

em que, Ψ é a função de onda, \widehat{M} é o operador de momento dipolar de transição, i se refere ao estado inicial e f é o estado final.

Essa integral descreve a probabilidade de uma transição ocorrer, ou seja, seu resultado deve ser diferente de zero. Para tal, os dois estados eletrônicos (inicial e final) devem se sobrepor, o que não acontece quando a molécula possui centro de inversão. A regra de Laporte não garante que as transições entre um estado par e um estado ímpar serão sempre permitidas. Para determinar isso, o produto cruzado das representações dos estados eletrônicos inicial e final com o operador de momento de dipolo elétrico deve ser calculado[26].

A conjectura proposta foi expressa pela desigualdade mostrada na [equação 1](#) e pressupõe que o rendimento quântico de luminescência de um complexo com dois ligantes diferentes (L_i e L_j) deve ser maior do que a média dos rendimentos quânticos dos complexos contendo dois ligantes idênticos (L_iL_i e L_jL_j). A igualdade garante que a fórmula também serve para os casos em que L_i é igual a L_j [5].

A [equação 1](#) representa que é o rendimento quântico que varia com a troca de ligantes, no entanto, os autores afirmam que ela também é válida para valores de rendimento quântico intrínseco[7].

Como reportado na literatura [7,25], a quebra da centrossimetria em complexos de lantanídeos tornaria suas transições cada vez mais permitidas, aumentando as taxas de emissão radiativas e fazendo com que o rendimento quântico global e intrínseco fossem cada vez maiores. As taxas de emissão radiativas e não radiativas, são caracterizados como os dois mecanismos de dispersão da energia que foi transferida do ligante para o metal, quando ocorre o decaimento do estado excitado do metal e o rendimento quântico caracteriza o desempenho óptico dos materiais luminescentes[24].

Baseados nestes aspectos, os autores das referências[5,7,8] apresentam em seus resultados que a estratégia AAC, mencionada anteriormente, se mostrou eficiente no aumento dos valores de rendimento quântico para os complexos com uma variedade maior de ligantes em torno do íon de Eu(III). Os complexos mistos apresentaram um “*boost*” (aumento) nos valores de rendimento quântico de luminescência de mais de 500% em relação aos complexos mais simétricos.

A verificação experimental adotada pelos artigos mostrou, então, que a conjectura proposta é verdadeira para o conjunto de complexos estudados, já que o rendimento quântico e o rendimento quântico intrínseco dos complexos mistos frente aos seus análogos mais simétricos foram consideravelmente maiores.

Estes resultados tiveram um impacto relevante na comunidade científica, pois tanto a estratégia introduzida como as conclusões baseadas nos fenômenos experimentais

observados vêm sendo utilizadas e referenciadas por outros artigos[9,10]. Diante da relevância deste trabalho, torna-se essencial o estudo de outros aspectos inexplorados até o momento, buscando a verificação dos limites da aplicação desta conjectura em outros sistemas de complexos, assim como em outras matrizes, como sólidos.

3. METODOLOGIA

3.1 Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes utilizados no presente trabalho, bem como suas procedências, encontram-se listadas na [Tabela 02](#). Não foi necessário realizar nenhum tratamento de purificação nos compostos aqui presentes.

Tabela 02. – Substâncias utilizadas e procedência.

Substância	Procedência
Acetona	Tedia®
Ácido clorídrico (HCl)	Tedia®
Ácido Acético	Aldrich®
Acetato de sódio	
Alaranjado de xilenol	
Alaranjado de xilenol	Acros Organics®
Benzoilacetona (HBZAC)	Aldrich®
Benzoiltrifluoroacetona (HBTF)	Aldrich®
Clorofórmio	Tedia®
Dibenzoilmetano (HDBM)	Merck®
Etanol	Tedia®
EDTA	
Hexafluoroacetato (HFA)	Aldrich®
Óxido de európio 99,9%	Aldrich®
Piridina	
Trietilamina (TEA)	

3.2 Síntese dos sais $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Com base nos procedimentos descritos na literatura[28], o cloreto de Ln^{3+} , $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foi obtido a partir da reação entre a suspensão do óxido (Ln_2O_3) e ácido clorídrico (HCl) concentrado. Inicialmente, misturou-se 2,0 g do óxido de lantanídeo (Eu_2O_3 ou Gd_2O_3) com aproximadamente 5 mL de água deionizada formando uma suspensão. A suspensão foi colocada sob aquecimento a 100 °C e agitação constante.

Adicionou-se, em seguida, ácido clorídrico concentrado, gota a gota até a reação com o óxido ser completa e a solução tornar-se incolor. O pH da solução obtida foi mantido em aproximadamente 5,0. O volume da solução foi, então, reduzido controlando-se o pH entre 4,0 e 5,0. Para realizar a troca do solvente de água para etanol, a água foi evaporada pouco a pouco a água.

3.3 Síntese dos complexos

3.3.1 Síntese do [Et₃NH][Eu(DBM)₄]

Inicialmente, foram pesados 200 mg de HDBM (0,9 mmol) e solubilizado em 10 mL de etanol. Em seguida, adicionou-se 130 µL de trietilamina (0,9 mmol) e a solução tornou-se amarela. Este procedimento é realizado para promover a desprotonação da β-dicetona mantendo o pH em aproximadamente 7,0. O sal de lantanídeo EuCl₃.6H₂O (0,22 mmol) em solução etanólica foi, então, gotejado na solução, tornando-a mais ácida (pH= 5,0). O ajuste do pH com a base levou a formação de um precipitado amarelo, o qual foi filtrado e redissolvido em etanol a quente, para proceder a recristalização e purificação do complexo[29]. O precipitado recristalizado foi filtrado e seco à temperatura ambiente.

3.3.2 Síntese do [Et₃NH][Eu(BTFA)₄]

Um volume de 130 µL de trietilamina (0,9 mmol) foi adicionado a uma solução etanólica contendo 200 mg de HBTFA (0,9 mmol) e a solução tornou-se amarelada. Em seguida, 1 mL da solução aquosa de EuCl₃.6H₂O (0,23 mmol), foi gotejado na solução, que ficou em repouso durante 24 horas até a formação de um precipitado na forma de um pó alaranjado. O precipitado foi filtrado à vácuo e redissolvido em uma solução etanol:água (70% de etanol), promovendo a recristalização do complexo[30]. O precipitado recristalizado foi filtrado e seco à temperatura ambiente.

3.3.3 Síntese do [Et₃NH][Eu(HFA)₄]

Foram pesados 200 mg de HFA (1,4 mmol) e dissolvidos em 3 mL de etanol, a esta solução gotejou-se 156 µL de trietilamina (1,12 mmol). Em seguida, 1,0 mL da solução etanólica de EuCl₃.6H₂O (0,35 mmol) foi gotejada na solução, o volume da solução foi reduzido e foram adicionados 7 mL de água destilada. Um sólido amarelo foi

formado e este foi retirado do bécker com auxílio de uma espátula, filtrado e lavado com água e hexano. Quando seco, o precipitado foi recristalizado em 8 mL de clorofórmio, formando um precipitado branco em forma de agulhas. O precipitado recristalizado foi filtrado e seco à temperatura ambiente[31].

3.3.4 Síntese do [Eu(DBM)₃(fen)]

Para obter o complexo com fenantrolina, inicialmente foi formado o complexo aquoso [Eu(DBM)₃(H₂O)], em que 400 mg de HDBM foram dissolvidos em etanol, e gotejou-se base (trietilamina) até alcançar um pH=6,0. Logo depois, foram adicionados 4,84 mL de uma solução aquosa de EuCl₃.6H₂O (0,16 mmol). A solução foi agitada durante 30 min e deixada em repouso para precipitação do complexo. O precipitado foi filtrado à vácuo e seco. Em seguida, 150 mg foram pesados para promover a substituição da água por fenantrolina. Tanto o complexo quanto os 30 mg (0,159 mmol) de fenantrolina foram dissolvidos em acetona e a solução de complexo foi, então, adicionada à do ligante. Após 24 horas foi observada a precipitação do produto que foi filtrado e seco[32].

3.3.5 Síntese do [Eu(BTFA)₃(fen)]

Foram pesados 300 mg (0,48 mmol) de HBTFA e dissolvidos em acetona. A esta solução foram adicionados a base (até pH=6) e a solução do cloreto de lantanídeo (0,160 mmol). Em seguida, foram adicionados 10 mL de água resultando na formação de um óleo. A mistura foi deixada em repouso durante 30 min e a fase do óleo foi separada. A este óleo adicionou-se água até a observação de um precipitado, que foi raspado do bécker. O complexo foi filtrado e seco à vácuo. Para a substituição, 150 mg do complexo foram pesados e tanto o complexo quanto os 32 mg (0,160 mmol) de fenantrolina foram dissolvidos em acetona, a solução de complexo foi, então, adicionada à do ligante e deixada em repouso. Após 24 horas foi observada a precipitação do produto que foi filtrado e seco[33].

3.3.6 Síntese do [Eu(HFA)₃(fen)]

Uma solução metanólica contendo 200 mg (0,96 mmol) de HFA foi adicionada gota a gota a 1,30 mL de uma solução aquosa de cloreto de lantanídeo (0,32 mmol) e

deixada em agitação durante 3 horas. Após esse tempo, foram adicionados 58,0 mg (0,32 mmol) de fenantrolina dissolvidos em uma quantidade mínima de metanol e levada a aquecimento de 60°C durante 10 minutos. A precipitação se deu após a solução ser deixada na geladeira durante 10 horas. O complexo foi filtrado e seco[31].

Todos os procedimentos experimentais foram realizados da mesma forma para obter os complexos análogos com o Gd(III).

3.4 Medidas Instrumentais

3.4.1 Porcentagens de íons lantanídeos trivalentes

A titulação complexométrica nos fornece a porcentagem de íons Ln^{3+} presentes nos complexos, sendo realizada por meio de do seguinte procedimento:

Materiais:

- ✓ Ácido etilenodiaminotetraacético dissódico ($\text{EDTA M}=0,0094 \text{ mol.L}^{-1}$)
- ✓ Alaranjado de xilenol;
- ✓ Acetona;
- ✓ Tampão ácido acético/acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) ($\text{pH} = 5,8$);
- ✓ Piridina.

Método: Foram pesados 20 mg do complexo e a massa foi solubilizada em 10 mL de acetona. Em seguida, foram adicionados então 10 mL de tampão, duas gotas de piridina e três gotas do indicador utilizado no processo. (solução aquosa 1% em peso). O ponto final da titulação é caracterizado pela mudança de cor do indicador, de violeta para amarelo.

Nesta técnica, as análises foram realizadas em triplicata e foram obtidos erros abaixo de 0,1% entre cada titulação realizada, que podem estar relacionados a erros de operador que não comprometem o resultado da técnica.

3.4.2 Análises elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

As análises de porcentagem dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio nos complexos foram realizadas pela central analítica do Instituto de Química da USP e foram obtidas por meio de um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer.

A técnica de análise elementar é baseada no método Pregl-Dumas[34], na qual as amostras são levadas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, formando dióxido de carbono, água e nitrogênio (NO_x). Os gases elementares (CO_2 , H_2O e NO_x) que são formados durante a queima, passam por uma coluna cromatográfica em que são separados e quantificados em um detector de condutividade térmica (TCD).

3.4.3 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

Para obter os espectros de absorção na região do infravermelho, foi realizado o procedimento padrão para o preparo de amostras sólidas, no qual a massa da amostra é pesada e macerada junto com a massa de KBr (padrão) e as pastilhas são feitas a partir da na proporção de 1 mg de amostra e 99 mg de KBr. Inicialmente é feita a leitura do branco com uma pastilha contendo apenas o padrão de KBr. Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro Bruker modelo IFS 66, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

3.4.4 Análise térmica - TGA

Os complexos sintetizados foram submetidos a análise termogravimétrica utilizando um analisador térmico simultâneo TG/DTA DTG-60H, da *Shimadzu*. Cerca de 10 mg de amostra foram colocados em um cadinho e aquecidos a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético, com uma vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de 30 a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.5 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão, excitação e os tempos de vida dos complexos no estado sólido foram realizados utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W. As análises foram realizadas à temperatura ambiente 300K e de nitrogênio líquido, usando a emissão em face-frontal (front-face) com filtros de 350nm . Para os complexos em solução, as análises foram realizadas apenas à temperatura ambiente. Para os complexos de Gd(III) os espectros de emissão foram registrados à uma temperatura de 77K , utilizou-se a lâmpada pulsada, foi resolvido no tempo e os comprimentos de onda de excitação foram encontrados na literatura. Os programas utilizados para manipular os dados coletados foram o FLUORESCENCE e o

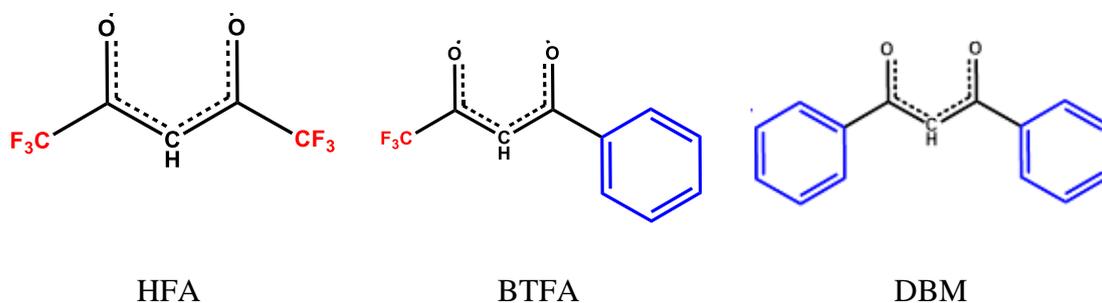
OriginPro 8®. Os equipamentos utilizados nestas medidas pertencem ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB e ao Departamento de Química Fundamental da UFPE.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese e caracterização dos complexos

No presente trabalho foram sintetizados complexos utilizando três ligantes que apresentam uma relação de simetria entre si, possibilitando a aplicação de seus resultados de rendimento na fórmula matemática da conjectura proposta. Para isso, foram escolhidas as β -dicetonas abaixo:

Figura 04. Fórmulas estruturais das β -dicetonas comumente usadas como ligantes.



Como exposto na [figura 04](#), a β -dicetona BTFA representa o complexo misto, sendo uma metade da β -dicetona HFA e a outra metade do DBM. Essa mudança nos grupos substituintes será importante para a discussão dos valores de rendimento quântico de luminescência intrínseco, assim como suas propriedades fotofísicas.

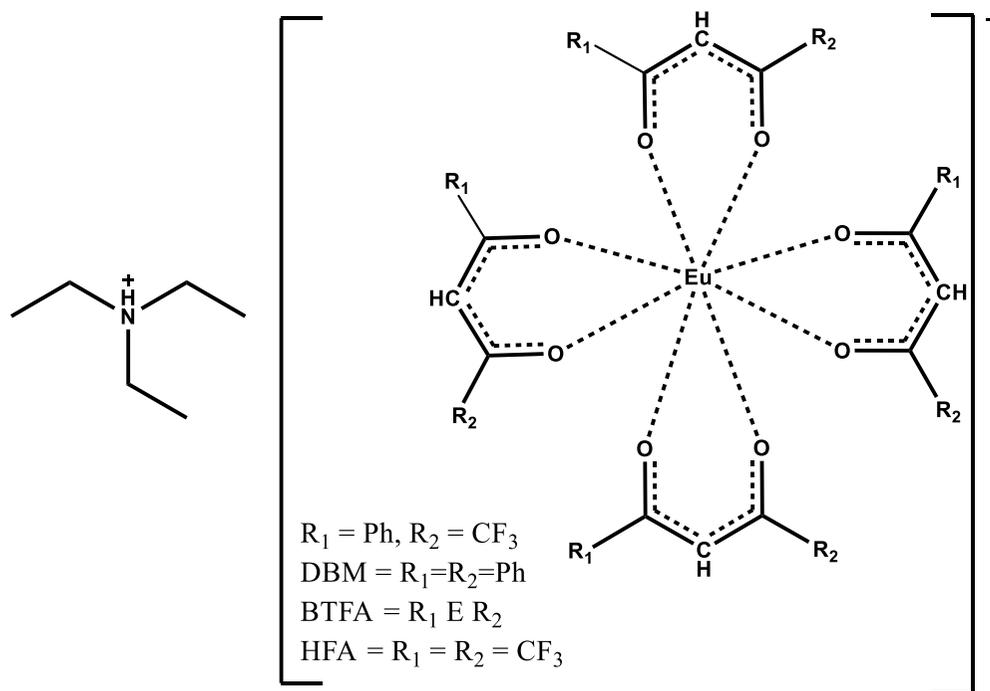
A [tabela 03](#) apresenta a fórmula proposta para os complexos, rendimento e características como cor em luz branca e luz ultravioleta, e a [figura 05](#) exibe a estrutura geral e simplificada das duas séries.

Tabela 03. Valores de rendimento de síntese para os complexos β -dicetonatos de Európio obtidos e algumas de suas características.

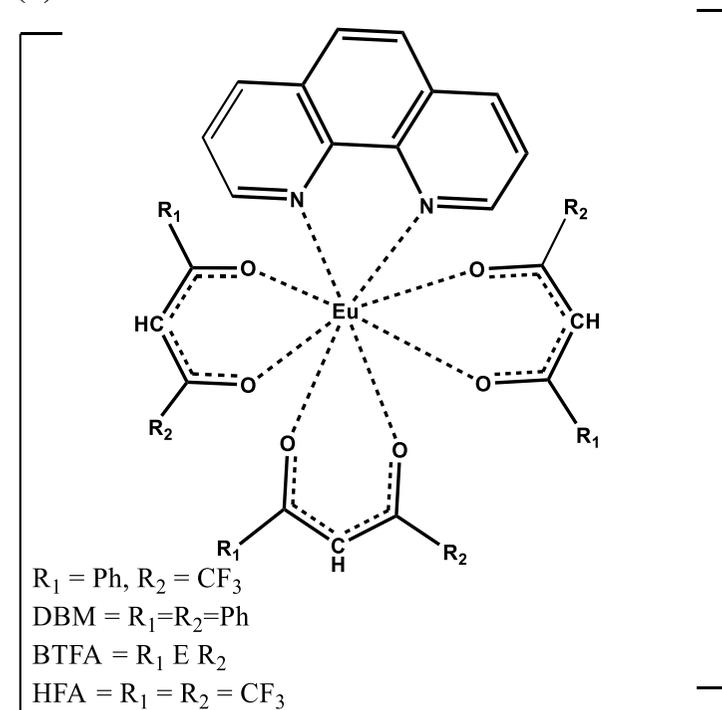
Complexo	Rendimento (%)	Cor sob:	
		Luz branca	Luminescência sob excitação
$[(C_2H_5)_3NH][Eu(DBM)_4]$	78,2	Amarelo	Vermelho
$[(C_2H_5)_3NH][Eu(BTF)_4]$	57,0	Amarelo	Vermelho
$[(C_2H_5)_3NH][Eu(HFA)_4]$	26,9	Branco	Vermelho
$[Eu(DBM)_3(fen)]$	96,5	Amarelo	Vermelho
$[Eu(BTF)_3(fen)]$	94,8	Amarelo	Vermelho
$[Eu(HFA)_3(fen)]$	6,6	Rosa	Vermelho
$[(C_2H_5)_3NH][Gd(DBM)_4]$	82,0	Amarelo	Incolor
$[(C_2H_5)_3NH][Gd(BTF)_4]$	70,0	Amarelo	Incolor
$[(C_2H_5)_3NH][Gd(HFA)_4]$	35,0	Branco	Incolor
$[Gd(DBM)_3(fen)]$	64,0	Amarelo	Incolor
$[Gd(BTF)_3(fen)]$	55,0	Rosa	Incolor
$[Gd(HFA)_3(fen)]$	10,0	Rosa	Incolor

Figura 05. Fórmulas estruturais dos complexos β-dicetonatos de Európio. (a) $[(C_2H_5)_3NH][Eu(\beta\text{-dicetonato})_4]$, (b) $[Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{fen})]$,

a)



(b)



A [tabela 04](#) apresenta as porcentagens teóricas e experimentais realizadas como mencionado na [subseção 3.4.1](#) e os valores do erro relativo calculado para cada um deles.

Tabela 04. Porcentagens teóricas e experimentais de Ln^{3+} para os complexos sintetizados.

COMPLEXO	% Ln^{3+} CALCULADO	% Ln^{3+} EXPERIMENTAL	Erro relativo
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$	13,25	13,00	1,85
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTF})_4]$	13,63	13,82	1,41
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$	13,99	13,98	0,21
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{fen})]$	15,17	15,19	0,18
$[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{fen})]$	15,54	15,70	1,03
$[\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{fen})]$	15,94	15,52	0,37
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Gd}(\text{DBM})_4]$	13,65	13,84	1,39
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Gd}(\text{BTF})_4]$	14,04	13,98	0,43
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Gd}(\text{HFA})_4]$	14,46	14,22	1,66
$[\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{fen})]$	15,61	15,52	1,04
$[\text{Gd}(\text{BTF})_3(\text{fen})]$	16,00	15,70	1,59
$[\text{Gd}(\text{HFA})_3(\text{fen})]$	16,40	16,14	1,93

Os erros relativos apresentados na tabela, calculados entre o valor médio encontrado nas titulações e os valores esperados, foram considerados aceitáveis para determinar a formação dos produtos, dentro das limitações da técnica.

A análise elementar indicou experimentalmente as porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) para os complexos sintetizados e estão apresentadas na [Tabela 05](#) juntamente com as porcentagens teóricas calculadas para estes complexos.

Tabela 05. Resultados experimentais e teóricos das análises de CHN.

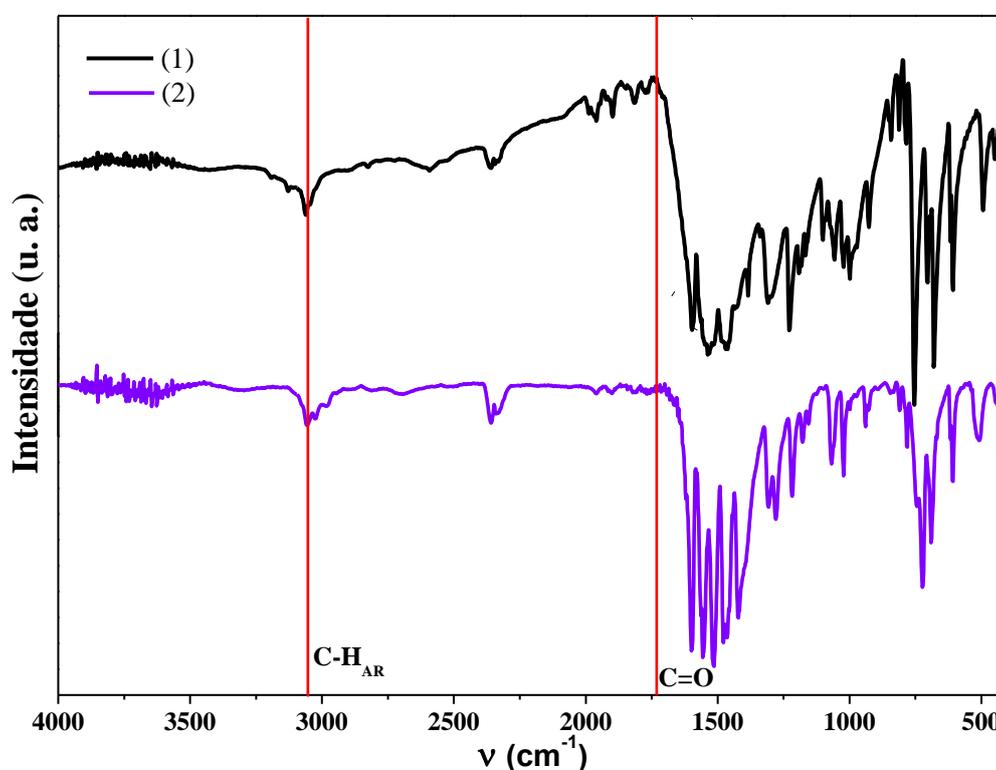
COMPLEXO	%C teórica/exp	%H teórica/exp	%N teórica/exp
[Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄]	69,08/69,10	5,21/5,27	0,98/1,22
[Et ₃ NH][Eu(BTF) ₄]	48,98/49,56	3,38/3,62	1,25/1,26
[Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄]	28,51/28,85	2,03/1,86	1,23/1,29
[Eu(DBM) ₃ (fen)]	68,33/67,89	4,12/4,19	2,80/2,63
[Eu(BTF) ₃ (fen)]	51,60/52,72	2,68/2,77	2,87/3,37
[Eu(HFA) ₃ (fen)]	34,02/31,35	1,16/1,32	2,94/2,33
[Et ₃ NH][Gd(DBM) ₄]	68,79/68,55	5,25/5,10	1,22/1,34
[Et ₃ NH][Gd(BTF) ₄]	49,33/48,62	3,60/3,66	1,25/1,34
[Et ₃ NH][Gd(HFA) ₄]	28,71/28,19	1,85/2,02	1,29/1,27
[Gd(DBM) ₃ (fen)]	67,97/75,55	4,10/4,88	2,78/1,59
[Gd(BTF) ₃ (fen)]	51,32/52,87	2,67/2,60	2,85/3,47
[Gd(HFA) ₃ (fen)]	33,83/33,80	1,16/1,10	2,92/2,95

Os resultados de análise elementar apresentam erros muito baixos, com exceção do complexo de [Gd(DBM)₃(fen)], que apresenta uma diferença de 7,58% na %Carbono, nos quais a diferença experimental-teórica pode estar relacionada a umidade ou impurezas presentes na amostra. Todos os valores estão de acordo com resultados presentes na literatura [29–33]. É importante que a diferença entre os resultados teóricos e experimentais não ultrapasse 10% entre uma e outra. Os dados coletados confirmam a estequiometria proposta para os complexos tetraquis β-dicetonatos e os tris β-dicetonatos com fenantrolina de Európio e Gadolínio, tendo em vista que as porcentagens de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio determinadas teoricamente validam as porcentagens determinadas na técnica de análise, além de estarem de acordo com os resultados obtidos na titulação complexométrica.

4.1.1 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

Nesta seção, serão discutidos os dados espectrais na região do Infravermelho de um complexo tetraquis, de fórmula geral $[(C_3H_5)NH][Ln(\beta\text{-dicetonato})_4]$ e um complexo tris substituído de fórmula geral $[Ln(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{fen})]$, como análogos dos outros complexos de cada série. Os espectros dos complexos $[(C_3H_5)NH][Eu(\text{DBM})_4]$ e $[Eu(\text{DBM})_3(\text{fen})]$ serão utilizados como representantes de cada série e estão expostos nas [figuras 06 e 07](#). Os espectros dos outros complexos podem ser encontrados no **Apêndice A**.

Figura 06. Espectros vibracionais dos compostos (1) HDBM e do complexo (2) $[(C_3H_5)NH][Eu(\text{DBM})_4]$, na região do infravermelho



Observando a [figura 06](#), é possível identificar a presença de uma banda pouco intensa em 3063 cm^{-1} . Essa banda é característica de modos vibracionais referentes a deformação axial $\nu(\text{C-H})$ de grupos fenil e está associada às vibrações nos grupos substituintes fenilas da β -dicetona[35]. No complexo, esses modos vibracionais apresentam-se deslocados, o que pode indicar que com a entrada do íon Eu(III) na esfera de coordenação, houve uma perturbação no ambiente químico destas ligações.

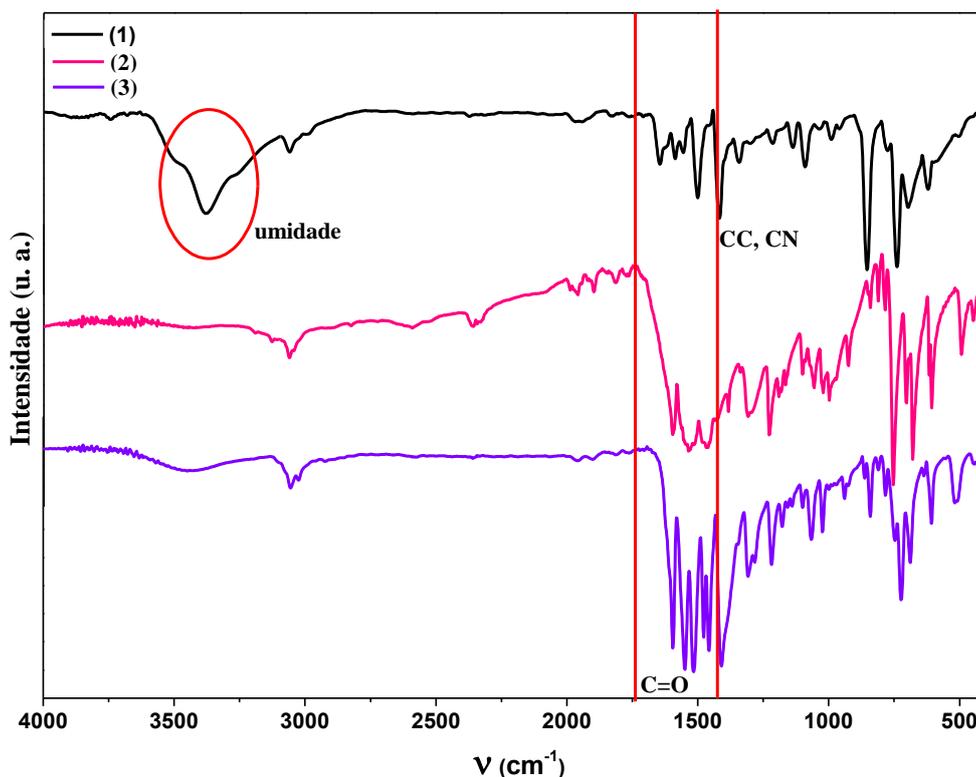
Há também os sinais referentes aos estiramentos $\nu(\text{CH}_2)$, estes desdobramentos em 2980 e 2700 cm^{-1} podem ser vistos nos complexos que contém o contra íon trietilamina. Tais vibrações evidenciam a presença do cátion como contra-íon na esfera

de coordenação desse composto.

O mesmo acontece para os grupos carbonílicos que estão diretamente ligados ao íon metálico. Pode-se observar que na β -dicetona livre, estes modos de estiramento (simétrico e assimétrico) são mais intensos e estão entre 1384 e 1595 cm^{-1} , enquanto no complexo estes mesmos estiramentos encontram-se deslocados entre 1420 e 1600 cm^{-1} evidenciando a coordenação dos ligantes ao centro metálico, pois quando a simetria da ligação é alterada, ocorrem mudanças nos modos de estiramento, provocando desdobramentos e deslocamentos em sua posição no espectro [36].

Os outros complexos da série apresentam o mesmo comportamento no que diz respeito a estes grupos, com exceção do complexo $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$, que apresenta modos de estiramento para as ligações C–F na região de 1223 – 1145 cm^{-1} deslocadas para região de maior energia. Esse deslocamento também pode estar relacionado à influência da coordenação da molécula orgânica ao centro metálico, em que as ligações se encontram mais fortes devido ao efeito indutivo dos halogênios.

Figura 07. Espectros vibracionais dos compostos (1) fenantrolina, (2) HDBM e do complexo (3) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{fen})]$, na região do infravermelho.



Na **figura 07**, observa-se que o espectro de HDBM possui uma banda forte em 1600 cm^{-1} , referente ao estiramento da carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$ e o da fenantrolina em 1501 e 1419 cm^{-1} , referentes aos estiramentos C=C e C=N, respectivamente. Nos espectros de

complexos de lantanídeos estas bandas são significativamente deslocadas para região de menor frequência, evidenciando que o íon metálico está coordenado por meio dos átomos de oxigênio, no caso do DBM, e pelos átomos de nitrogênio, no caso da fenantrolina. Estes modos de estiramento estão presentes em todos os espectros dos complexos da série que tem a molécula de fenantrolina como ligante neutro. Assim como foi mencionado anteriormente, os estiramentos referentes à ligação C – F nos complexos que tem a β -dicetona HFA como ligante principal, estão presentes na região de maior energia nos espectros dos complexos.

A [tabela 06](#) dispõe de todos os estiramentos e deformações angulares mais importantes presentes nos espectros de todos os complexos.

Tabela 06. Principais estiramentos e deformações angulares observados nos complexos e seus compostos orgânicos

Complexo	ν (C–H) _{Ar}	ν (CH ₂)	ν (C=O)	ν (C=C _{Ar})	ν (C–F)	δ (CH ₂)	ν (C – N) _{Alif.}	γ (– H) _{Ar}
HDBM	3060	2620	1600 – 1531	1519	----	1463	----	760 – 750 – 705 – 680
[Et₃NH][Eu(DBM)₄]	3063	2980 – 2700	1595 – 1552	1514	----	1477	1278	781 – 742 – 721 – 690
HBTFa	3068	2720	1660	1488	1250–1200	1470	----	775 – 743 – 717 – 690
[Et₃NH][Eu(BTF)₄]	3041	2714	1715 – 1577	1539	1320–1300	1488	1242	763 – 740 – 715 – 700
HHFA	----	2773	1764	----	1288–1134	----	----	----
[Et₃NH] [Eu(HFA)₄]	----	2840	1651	----	1223–1145	1506	1253	----
Fenantrolina	3060	----	----	1501-1420 (C=N)	----	----	----	852 – 736
[Eu(DBM)₃(fen)]	3055	----	1595 – 1548	1460 – 1412 (C=N)	----	----	----	783 – 748 – 725 – 688
[Eu(BTF)₃(fen)]	3070	----	1612 – 1573	1535–1423 (C=N)	1320– 1290	----	----	767 – 730 – 717 – 700
[Eu(HFA)₃(fen)]	3142	----	1647	1545-1427 (C=N)	1253-1210	----	----	846 – 727

4.1.2 Análise Térmica – TGA

As curvas TGA indicam que eventos relativos ao processo de desidratação só se apresentaram nos complexos tetraquis de BTFA para os íons de Eu(III) e Gd(III), no intervalo de 60-105°C. É reportado[37] que essa perda de massa se deve à presença de uma molécula de água de cristalização, ou seja, que não se encontra na esfera de coordenação. As curvas para os mesmos complexos de Eu(III) e Gd(III) sintetizados apresentaram o mesmo perfil de perdas de massa, indicando que houve a mudança do metal, mas que suas proporções foram preservadas.

De um modo geral, as curvas TGA dos compostos apresentam inflexões com linhas horizontais bem definidas, exceto para os complexos contendo DBM na esfera de coordenação, dificultando assim uma atribuição mais clara dos processos consecutivos que ocorrem durante o aquecimento para este complexo. Os padrões de massa serão discutidos para as curvas observadas nas [figuras 08 a 10](#). As curvas obtidas para os outros complexos encontram-se no **Apêndice B**. Para os complexos com DBM e BTFA, o intervalo de temperatura com perda de massa mais evidente foi entre 175-450°C, sendo que os complexos que contém BTFA apresenta duas inflexões muito bem definidas, enquanto os complexos de DBM não se comportam da mesma forma. Observa-se, então, que a liberação dos ligantes, nos dois casos, tem início em 170°C e o processo se completa em 600°C ([tabela 07](#)).

Figura 08. Curvas termogravimétricas para os compostos (1) $[(C_2H_5)_3NH][Eu(DBM)_4]$ e (2) $[(C_2H_5)_3NH][Gd(DBM)_4]$ obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

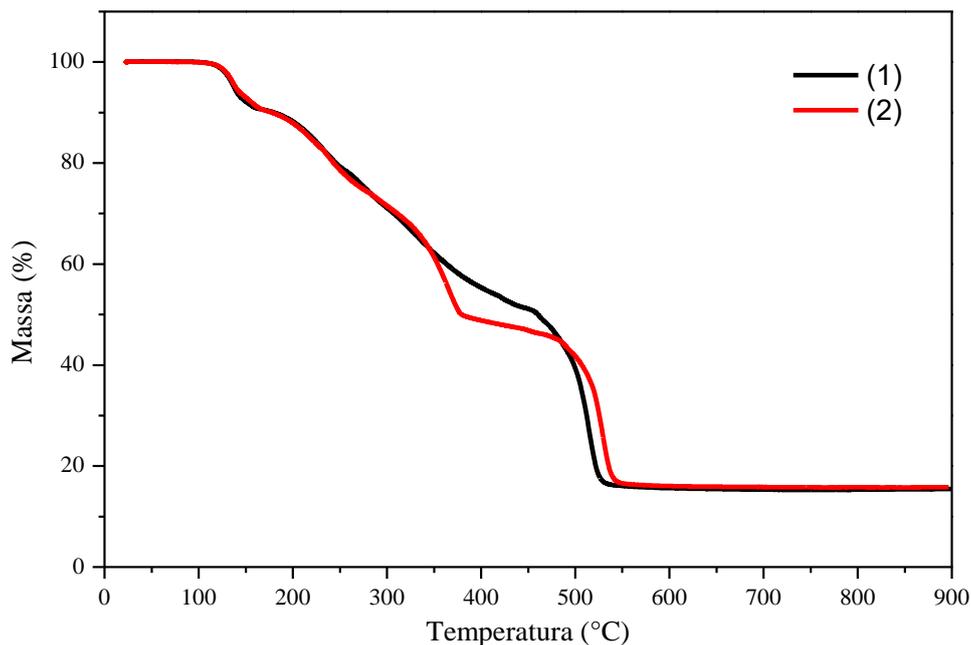
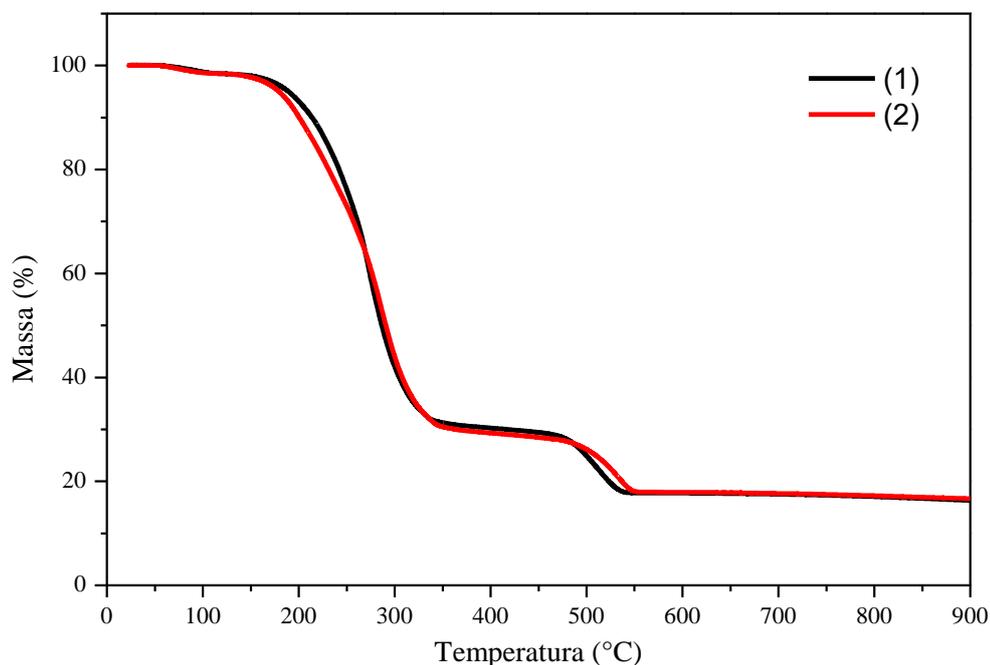


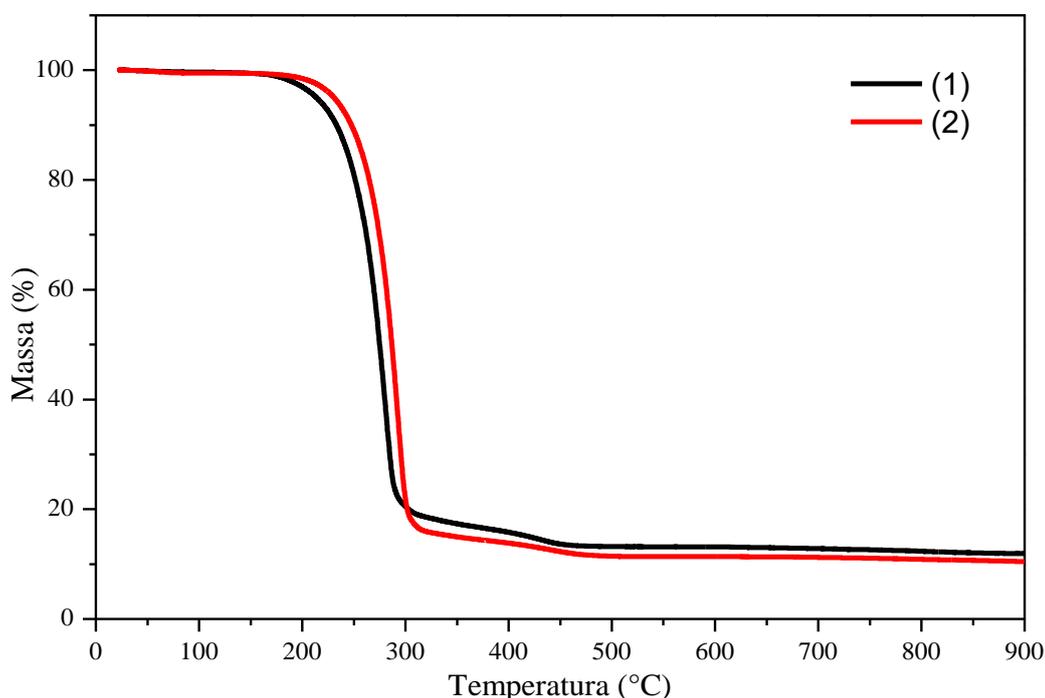
Figura 09 Curvas termogravimétricas para os compostos (1) $[(C_2H_5)_3NH][Eu(BTFA)_4]$ e (2) $[(C_2H_5)_3NH][Gd(BTFA)_4]$ obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.



Os complexos que contêm a β -dicetona HFA, apresentam apenas uma perda de massa significativa, em todos os casos, que ocorre a partir de 145°C e o processo é concluído à 450°C. Esta perda em temperatura menos pronunciada que para os outros complexos pode ser atribuída ao seu peso molecular mais baixo e ao fato de que o ligante

livre se encontra na fase líquida à temperatura ambiente. Como as ligações entre o ligante e o metal são predominantemente iônicas[38] e os grupos substituintes neste caso são retiradores de elétrons, fazendo com que o caráter doador dos oxigênios diminua, enfraquecendo a ligação O–Eu, isso pode estar contribuindo para que o aumento de temperatura consiga facilmente levar ao rompimento das interações e, conseqüentemente, à sublimação do ligante junto com o cátion trietilamina em um único evento de perda de massa.

Figura 10. Curvas termogravimétricas para os compostos (1) $[(C_2H_5)_3NH][Eu(HFA)_4]$ e (2) $[(C_2H_5)_3NH][Gd(HFA)_4]$ obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.



Na análise térmica, os primeiros eventos ocorrem até que os componentes mais voláteis sejam eliminados, fazendo com que o resíduo presente no final da análise, esteja associado à formação do óxido de lantanídeo. Dentro desta perspectiva, são calculados os percentuais teóricos de óxido que se deve obter ao fim da análise térmica, sendo um dos dados apresentados na [tabela 07](#). A partir das curvas, é possível definir o percentual de resíduo experimental. Em todos os casos, os dados teóricos foram comparados com os experimentais e os valores foram muito próximos. Pode ocorrer a formação de outros tipos de óxido, assim como podem ocorrer perdas oriundas de sublimações ou combustões, que levam à uma explicação possível para maiores divergências de dados em porcentagens de resíduos.

Tabela 07. Dados de perda de massa para os complexos sintetizados.

COMPLEXO	T ₁ a T ₂ (°C)	Δm ₁ (%)	T ₂ a T ₃ (°C)	Δm ₂ (%)	T ₃ a T ₄ (°C)	Δm ₃ (%)	%Ln ₂ O ₃ (Teo/Exp)
[(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(DBM) ₄]	110-173	9,85	175-450	34,86	450-600	39,76	15,34/15,33
[(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(BTFA) ₄]	60-105	1,31	170-360	66,11	450-560	11,63	15,78/16,25
[(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(HFA) ₄]	145-330	79,51	330-450	4,65	--	--	16,20/15,84
[(C ₂ H ₅) ₃ NH][Gd(DBM) ₄]	100-175	9,75	176-386	40,62	460-565	30,01	15,73/15,78
[(C ₂ H ₅) ₃ NH][Gd(BTFA) ₄]	60-140	1,77	175-350	65,18	475-560	10,11	16,18/16,78
[(C ₂ H ₅) ₃ NH][Gd(HFA) ₄]	145-330	83,15	--	--	--	--	16,61/16,81
[Eu(DBM) ₃ (fen)]	220-475	40,00	475-550	41,06	--	--	17,56/18,95
[Eu(BTFA) ₃ (fen)]	230-390	70,54	460-545	9,01	--	--	18,00/22,22
[Eu(HFA) ₃ (fen)]	180-290	85,39	--	--	--	--	18,46/14,61
[Gd(DBM) ₃ (fen)]	32-275	21,45	275-457	37,57	457-55	25,44	17,85/14,97
[Gd(BTFA) ₃ (fen)]	212-385	71,64	386-562	8,75	--	--	17,63/17,51
[Gd(HFA) ₃ (fen)]	26-176	1,89	176-318	84,57	--	--	18,22/16,04

4.2 Propriedades fotofísicas dos complexos de Gadolínio

Os raios iônicos dos íons Eu(III) e Gd(III) apresentam valores bastante comparáveis, o que nos permite usar estes complexos de Gd(III) como mímicos para os complexos de Eu(III)[25]. Além disso, o estado excitado de mais baixa energia do centro metálico, ${}^6P_{7/2}$, encontra-se em uma energia muito acima dos primeiros estados excitados dos ligantes utilizados nesta discussão. Desta forma, os espectros de emissão destes complexos nos trazem informações que permitem determinar, aproximadamente, a posição energética dos estados $|T_1\rangle$ dos ligantes coordenados aos íons metálicos [39], como mencionado na seção 2.2 da fundamentação teórica.

Considera-se então que o processo de emissão ocorre do decaimento a partir do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado $|T_1\rangle$ para algum nível vibracional do estado eletrônico fundamental $|S_0\rangle$ [11]. Os espectros de emissão para os complexos com Gd(III) são mostrados nas figuras 11 a 16, as linhas vermelhas representam a extrapolação para encontrar o menor comprimento de onda e estimar o valor da energia do estado tripleto dos ligantes coordenados. Os perfis espectrais se apresentaram semelhantes aos encontrados na literatura[40].

Figura 11. Espectro de emissão do complexo tetraquís de [TEA][Gd(DBM)₄] em 77K, no estado sólido ($\lambda_{exc.}=370nm$)

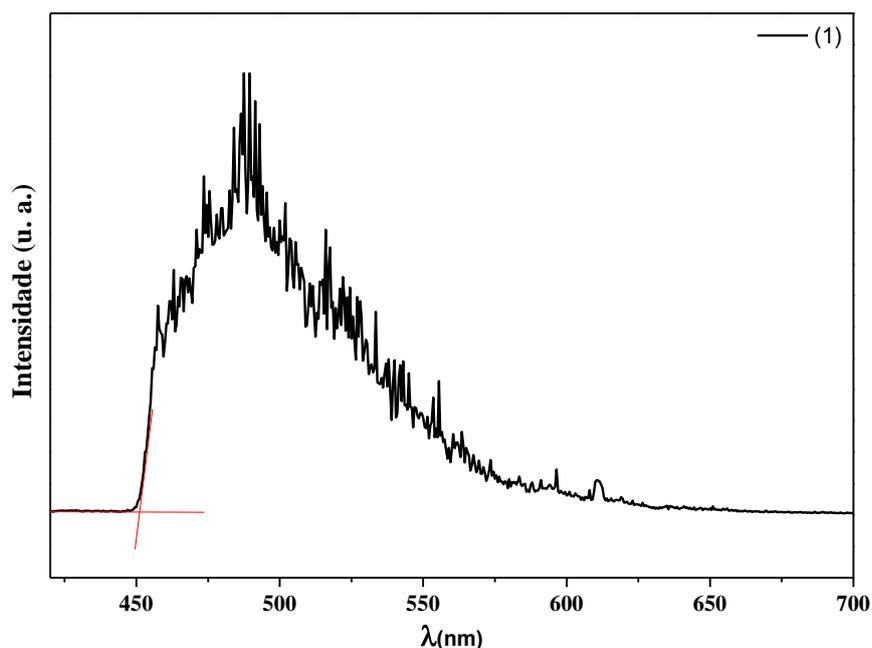


Figura 12. Espectro de emissão do complexo tetraquis de [TEA][Gd(BTFA)₄] em 77K, no estado sólido ($\lambda_{exc.}=380nm$)

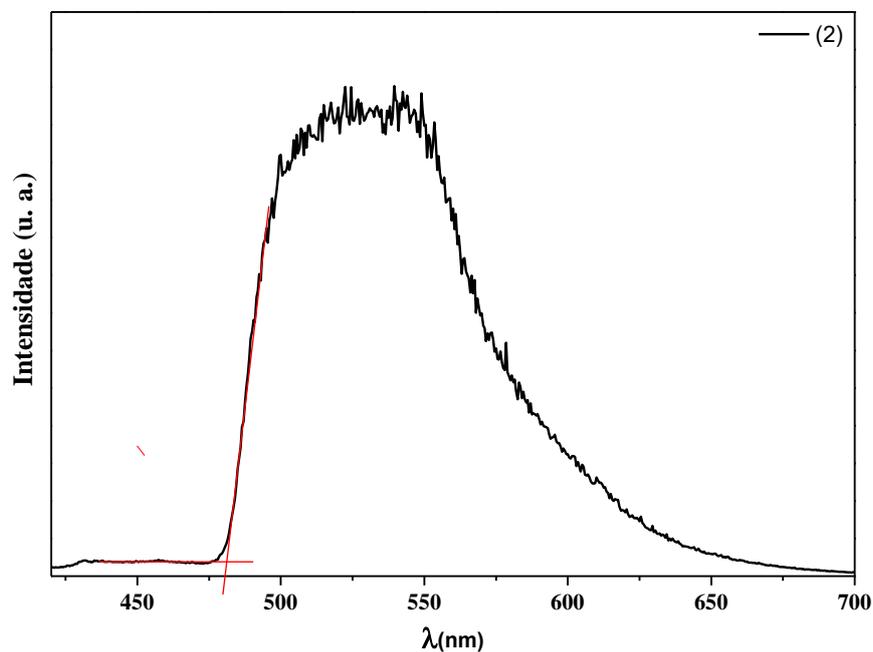


Figura 13. Espectro de emissão do complexo tetraquis de [TEA][Gd(HFA)₄] em 77K, no estado sólido ($\lambda_{exc.}=360nm$)

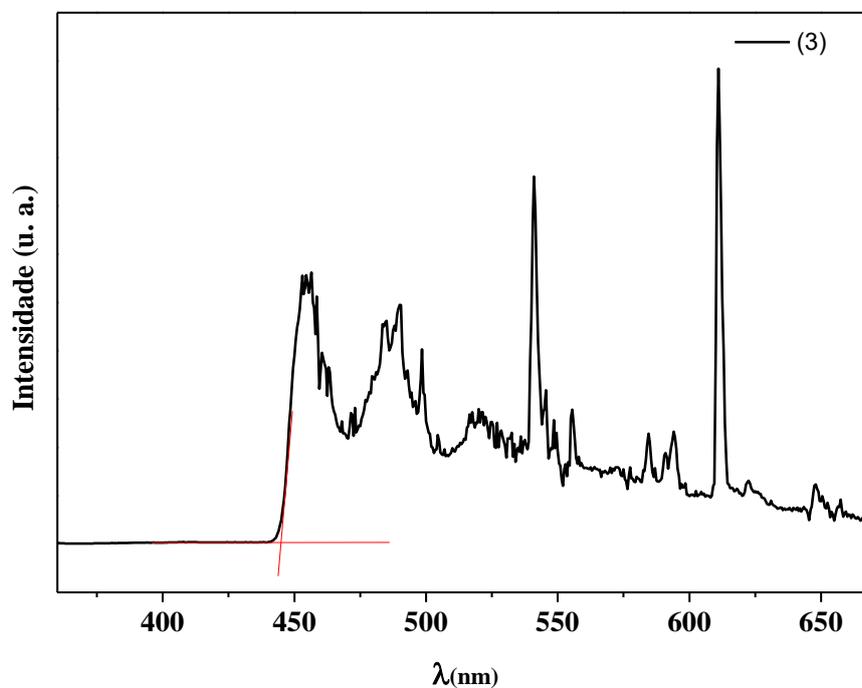


Figura 14. Espectro de emissão do complexo tetraquis de [Gd(DBM)₃(fen)] em 77K, no estado sólido ($\lambda_{exc.}=370\text{nm}$)

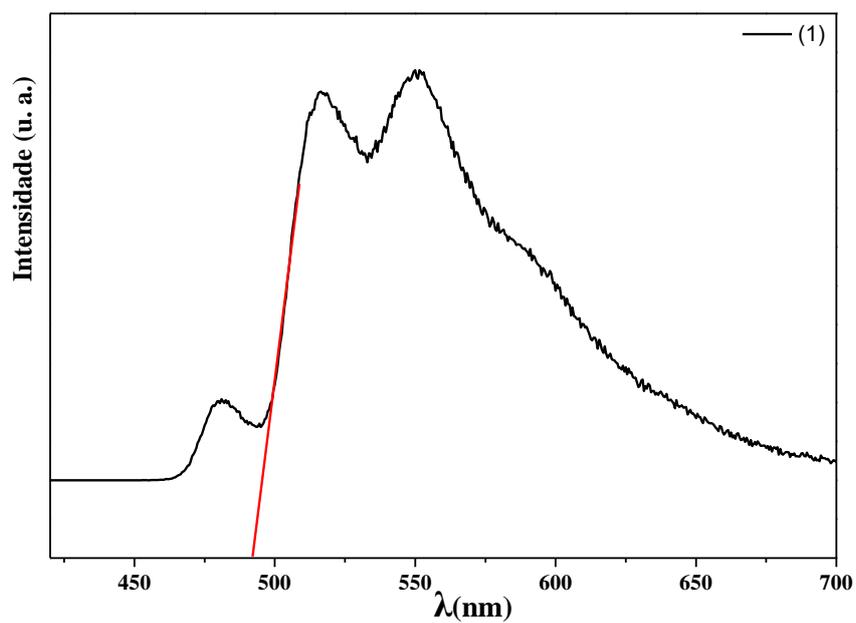


Figura 15. Espectro de emissão do complexo tetraquis de [Gd(BTFA)₃(fen)] em 77K, no estado sólido ($\lambda_{exc.}=380\text{nm}$)

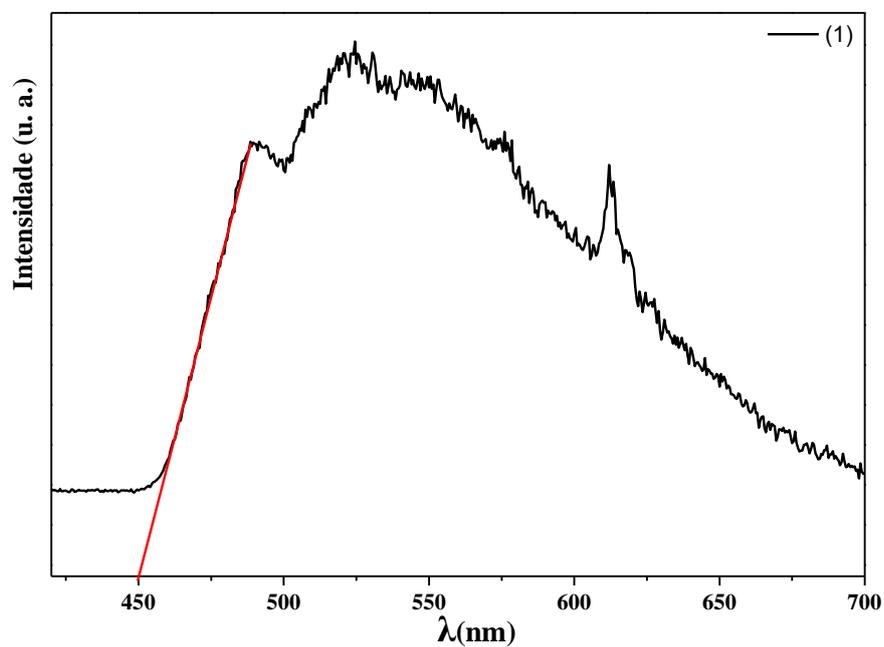
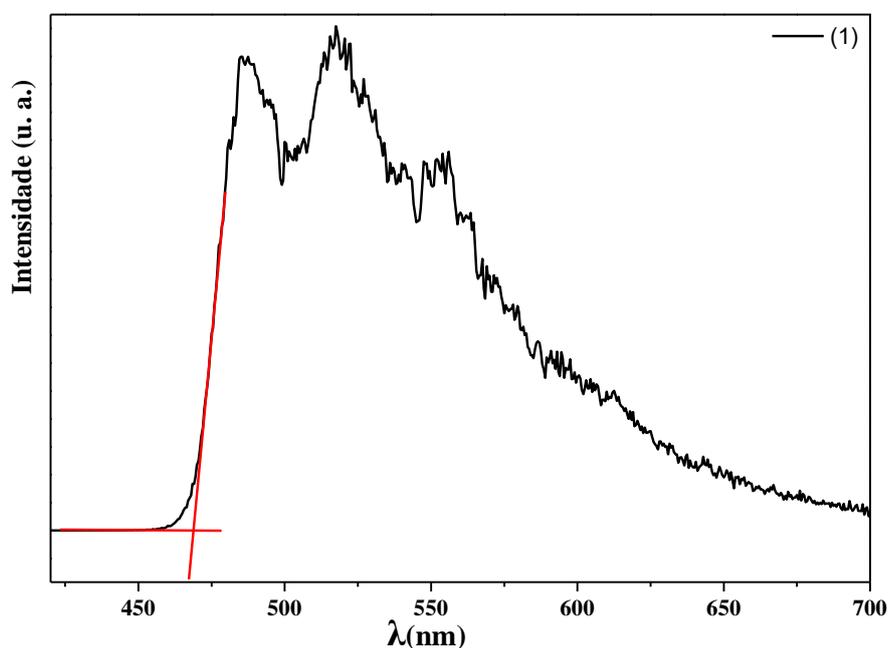


Figura 16. Espectro de emissão do complexo tetraquis de [Gd(HFA)₃(fen)] em 77K, no estado sólido ($\lambda_{exc.}=380\text{nm}$)



Para estimar a energia do estado tripleto, é conhecido que a transição entre os níveis mais baixos dos estados excitado e fundamental tem a maior energia. A partir do espectro, é encontrado o menor valor de comprimento de onda desta transição, e é possível estimar as energias dos estados tripletos dos ligantes coordenados ao Gd(III). Estes valores são mostrados na [Tabela 08](#).

Tabela 08. Níveis de energia dos estados tripletos dos ligantes nos complexos de Gd³⁺

COMPLEXO	$\lambda(\text{nm})$	E (cm ⁻¹)
[TEA] [Gd(DBM) ₄]	481,5	20768,43
[TEA][Gd(BTFA) ₄]	451	22172,95
[TEA] [Gd(HFA) ₄]	445	22471,91
[Gd(DBM) ₃ (fen)]	498,5	20060,18
[Gd(BTF) ₃ (fen)]	460	21739,13
[Gd(HFA) ₃ (fen)]	470	21276,6

Pode-se observar que o composto [TEA][Gd(HFA)₄] apresenta algumas transições referentes a contaminação com o íon Eu(III), que pode ser proveniente do óxido utilizado durante a síntese.

Outra característica que pode ser observada nos espectros de emissão dos complexos do íon Gd(III), evidenciada pelas bandas largas, é o povoamento efetivo dos estados $|T_1\rangle$, via cruzamento intersistema a partir do estado $|S_1\rangle$ [39]. A observação desta mostra que a excitação dos ligantes é eficiente e eles absorvem a energia, podendo transferir para o metal e atuando como boas antenas na sensibilização da luminescência dos íons Ln(III).

4.3 Espectros de excitação dos complexos do íon Eu(III) no estado sólido.

Os espectros de excitação dos complexos contendo íons Eu(III), no estado sólido, foram registrados à temperatura de 300K e 77K e foram monitoradas no comprimento de onda de emissão da transição hipersensível do Eu(III) (612 nm).

Nas figuras 17 a 22 dos espectros dos complexos pode-se observar as bandas referentes à transições de excitação dos ligantes $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$, semelhantes aos resultados reportados na literatura[29,41,42], que apresentam máximo de banda entre 340 e 400 nm, característico da transferência de energia intramolecular ligante-metal.

Além da banda larga de excitação do ligante, também foram observadas linhas de excitação estreitas, referentes às transições intraconfiguracionais dos níveis 7F_0 e 7F_1 para os níveis excitados ${}^{2S+1}L_J$: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (~525 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (~465 nm), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ (~590 nm), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (~536 nm) do íon Eu(III)[43]. Não foi observada a presença da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (~579 nm), para os complexos tetraquis, no entanto, a transição aparece nos complexos contendo a fenantrolina, sendo mais intensa no complexo [Eu(BTFA)₃(fen)].

De um modo geral, os espectros de excitação dos três complexos analisados não apresentaram perfis muito diferentes entre si, sendo que as principais mudanças observadas serão discutidas a seguir.

O máximo de intensidade das bandas dos ligantes pode evidenciar uma mudança da transição da banda do ligante DBM do tipo $S_0 \rightarrow S_1$ para o nível S_2 no caso dos complexos [(C₂H₅)₃NH][Eu(HFA)₄] à temperatura de 77K e [Eu(BTFA)₃(fen)][44]; e em termos das transições referentes ao Eu(III), para os tetraquis, tanto a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ quanto a ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ apresentaram intensidades mais baixas para o complexo com BTFA enquanto o complexo de HFA apresentou a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ mesmo a baixa temperatura, já para os complexos tris com fenantrolina, foi observado que a transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ é bem mais intensa para todos os complexos contendo, principalmente para o BTFA, contrariamente

ao observado para os tetraquis, como também a presença da ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, como mencionado anteriormente[33].

Figura 17. Espectro de excitação do complexo tetraquís $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.

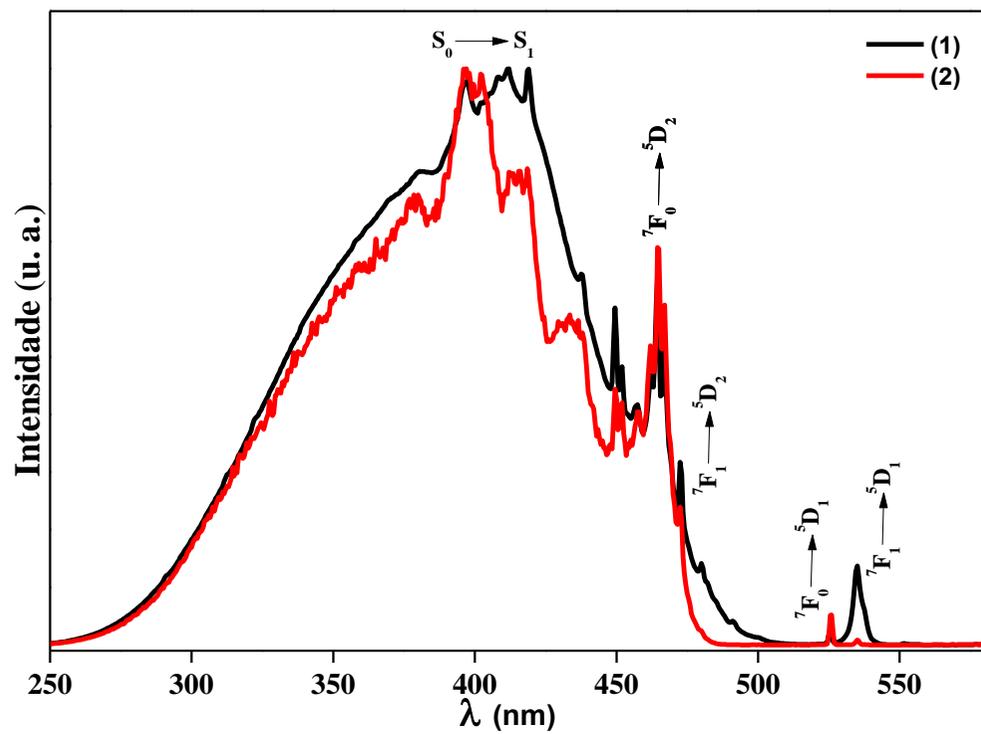


Figura 18. Espectro de excitação do complexo tetraquís $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTF})_4]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.

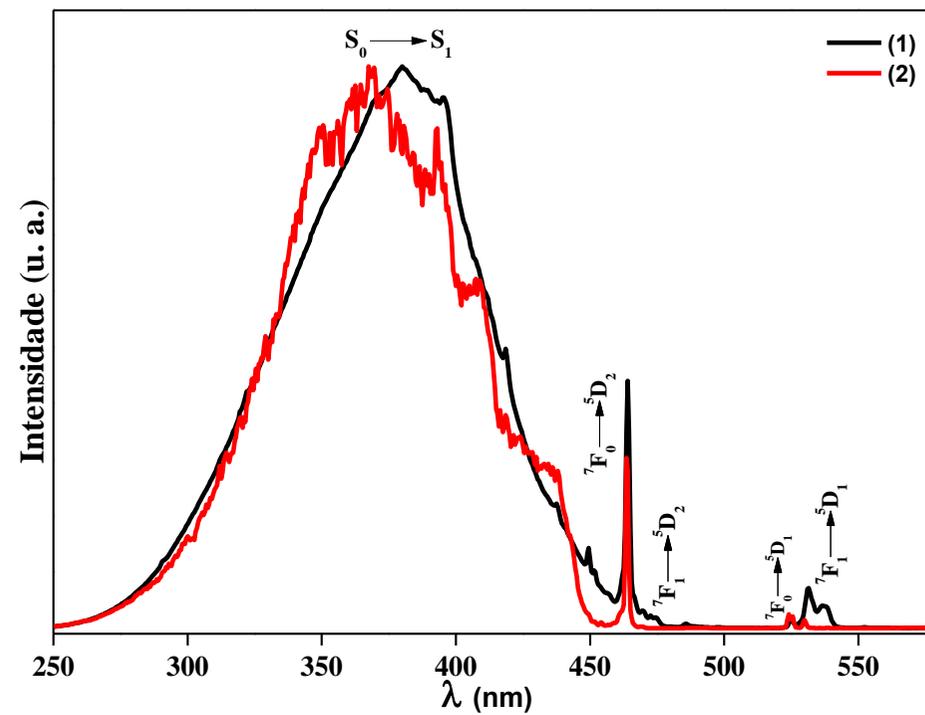


Figura 19. Espectro de excitação do complexo tetraquis $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K

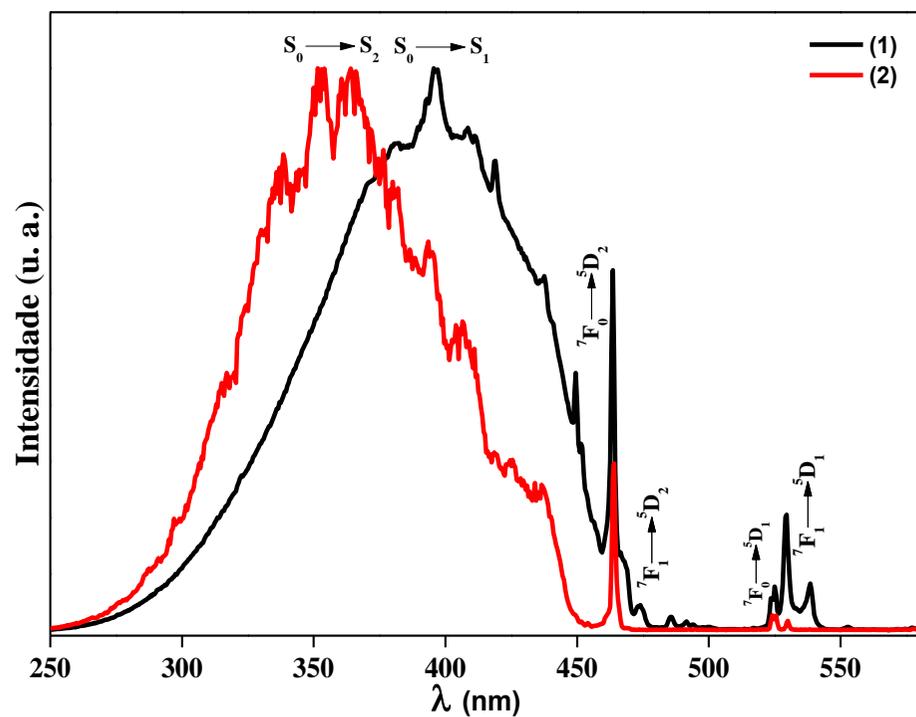


Figura 20. Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{fen})]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.

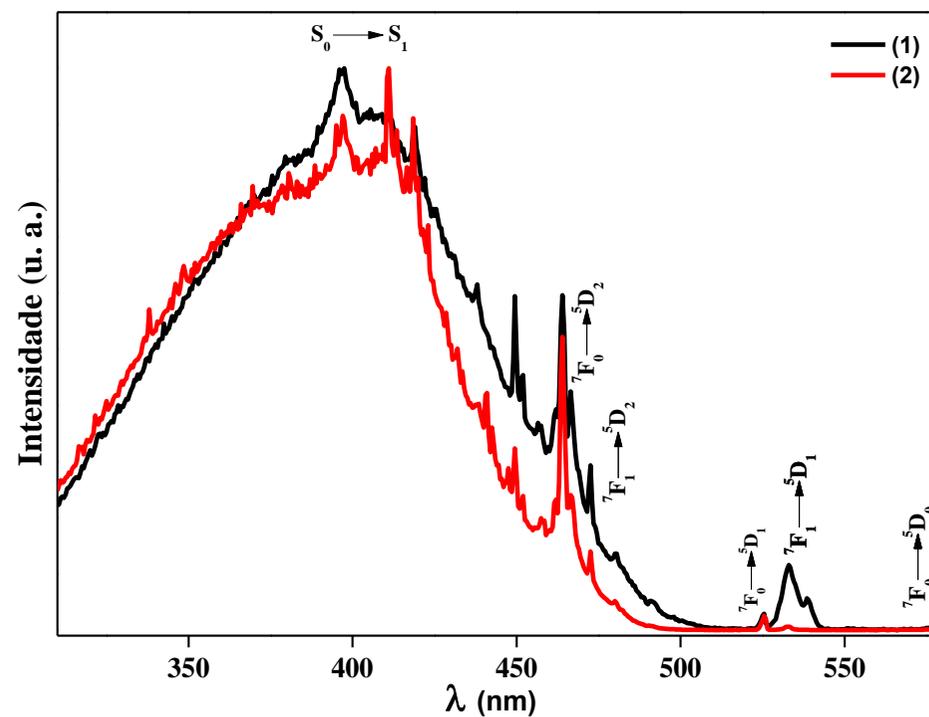


Figura 21. Espectro de excitação do complexo [Eu(BTFA)₃(fen)], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.

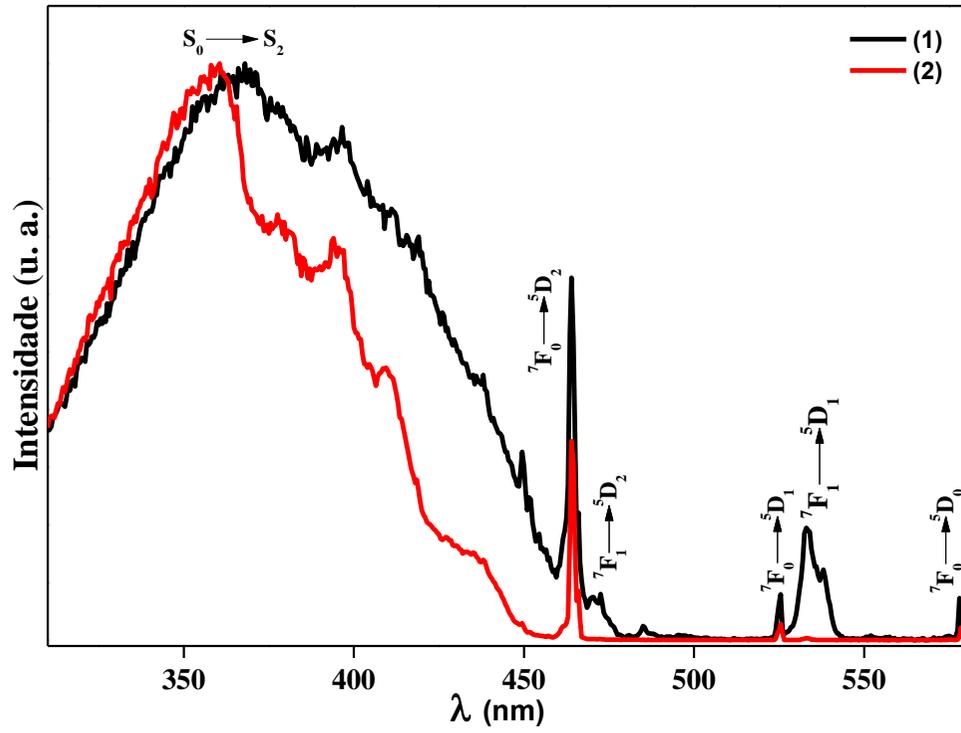
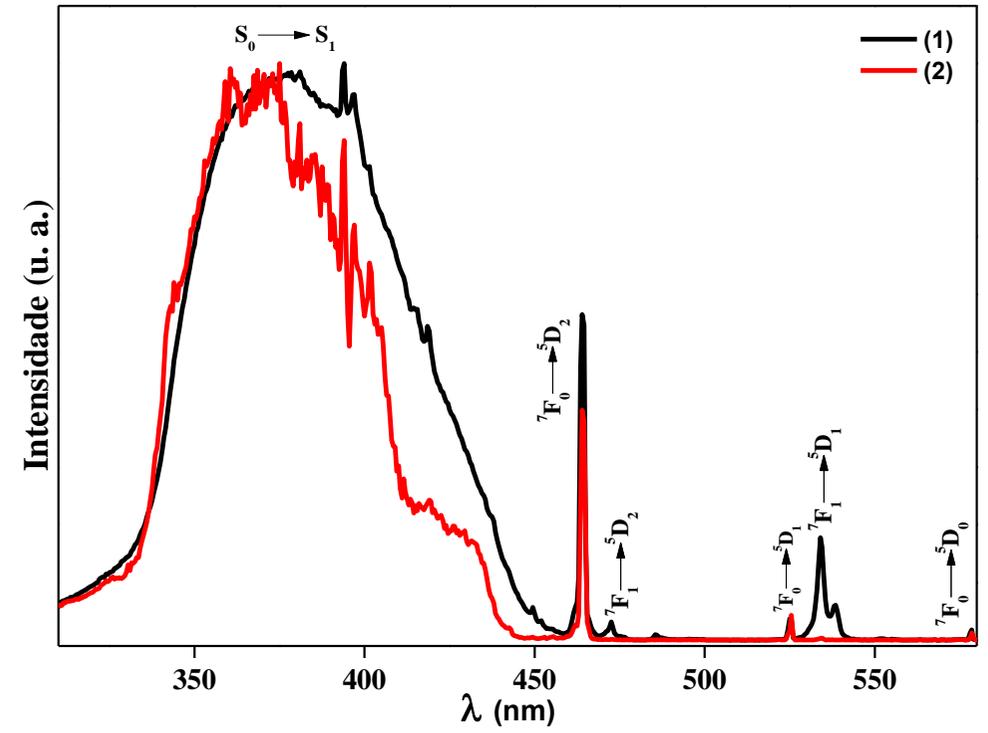


Figura 22. Espectro de excitação do complexo [Eu(HFA)₃(fen)], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.

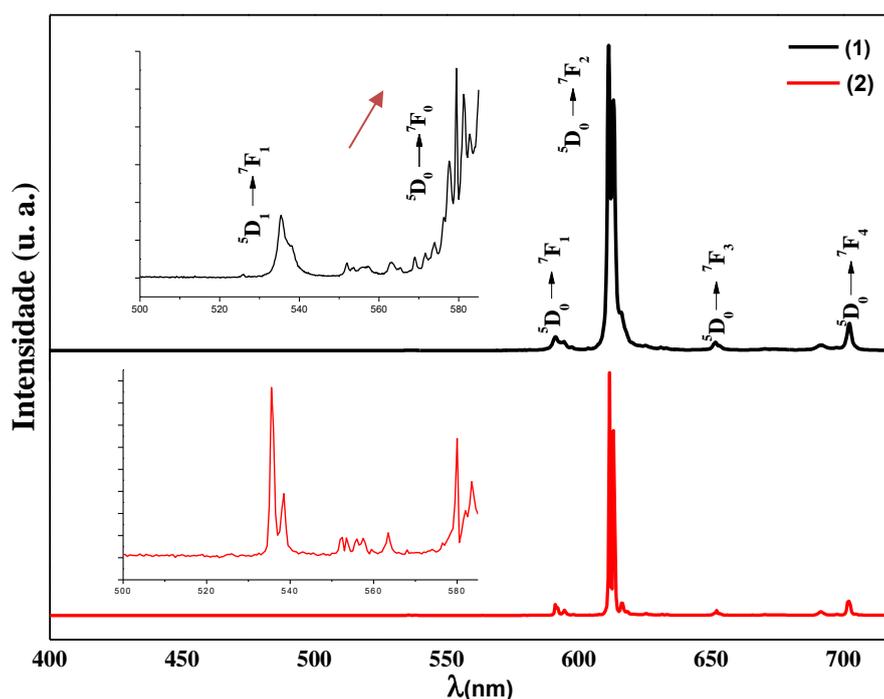


4.4 Espectros de emissão dos complexos no estado sólido

Todos os espectros de emissão foram registrados na região entre 400 e 720nm, no entanto, só serão avaliadas as transições que ocorreram na região de 570 a 720 nm. As emissões foram registradas em comprimentos de onda de 350, 394 e 400 nm, para os complexos contendo as β -dicetonas HFA, DBM e BTFA, respectivamente, pois cada β -dicetona apresentou um máximo de excitação característico. O máximo de emissão para todos os complexos foi observado na região de 612 nm, característica da ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu(III).

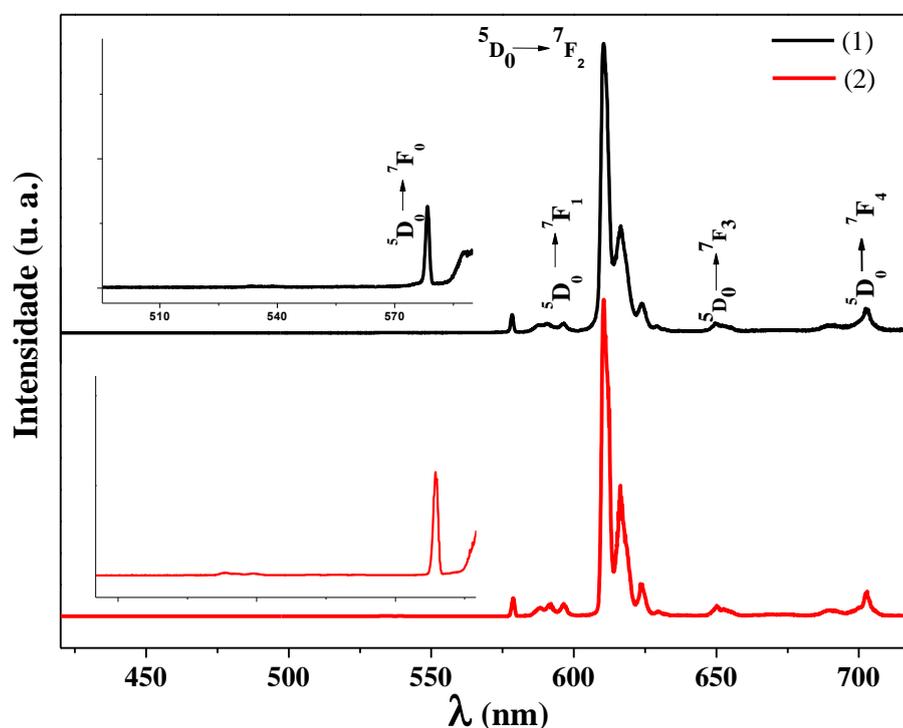
Os espectros de emissão dos complexos apresentados nas figuras 23 a 28 exibem a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, e a presença de apenas um pico é caracterizada, pela ocorrência de apenas um sítio de simetria baixa em torno do íon, como também foi relatado na literatura [42,45].

Figura 23. Espectro de emissão do complexo tetraquís $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K



No caso dos complexos contendo a fenantrolina na esfera de coordenação, a presença da transição foi muito mais evidente, sendo mais intensa que a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{fen})]$, como observa-se na figura 24. De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é proibida. No entanto, essa transição é observada nos complexos de Eu(III) mais recentes como um exemplo da quebra das regras de seleção, seu aparecimento sugere a simetria C_s , C_n ou C_{nv} para estes complexos [46].

Figura 24. Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM)₃(fen)], no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.



No caso dos tetraquis, sua intensidade foi mais evidente no complexo [(C₂H₅)₃NH][Eu(BTFA)₄], indicando que este complexo provavelmente é o que está no ambiente de simetria mais baixo dentre os outros dois da série, enquanto os complexos de [(C₂H₅)₃NH][Eu(DBM)₄] e [(C₂H₅)₃NH][Eu(HFA)₄], apresentam intensidade mais baixas[38,47]. No entanto, quando tratamos o complexo [(C₂H₅)₃NH][Eu(HFA)₄], sua intensidade é muito mais baixa, cerca de 0,3 % em relação a ⁵D₀→⁷F₂, podendo ser melhor observada apenas à temperatura de 77K, em que o povoamento térmico leva a uma maior emissão neste nível.

Figura 25. Espectro de emissão do complexo tetraquis $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTF})_4]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.

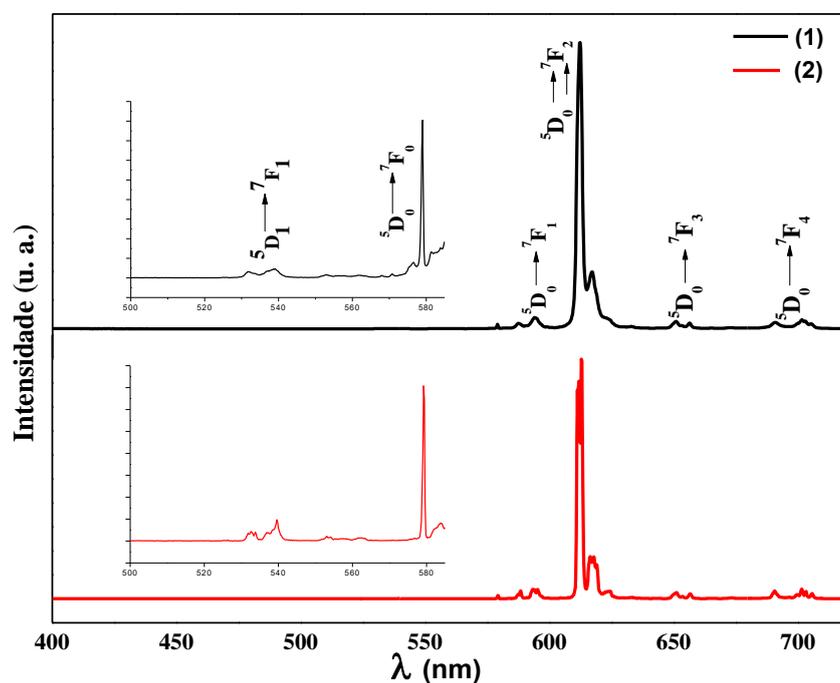
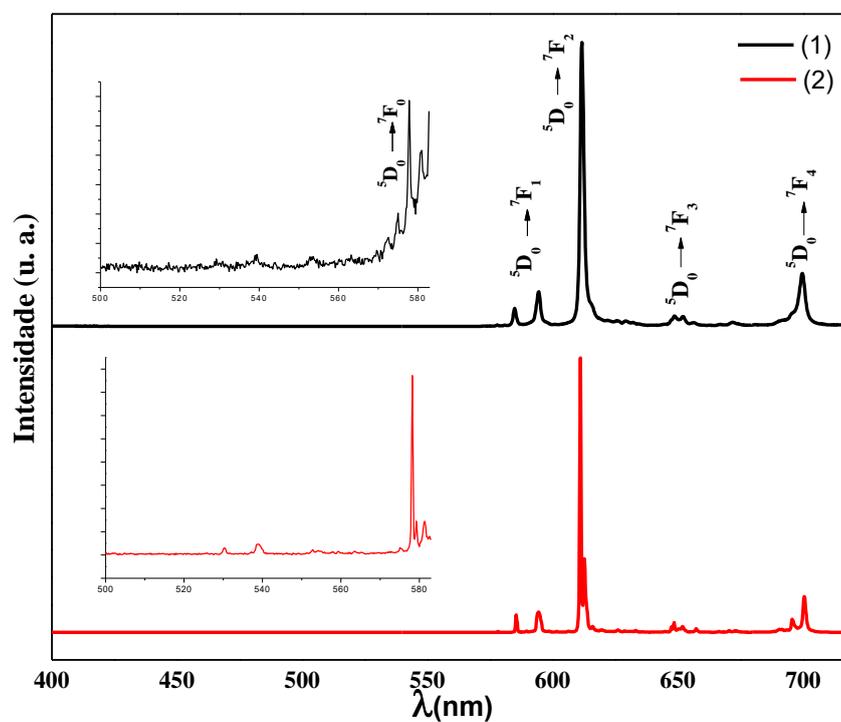


Figura 26. Espectro de emissão do complexo tetraquis $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.



Para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, observou-se uma separação crescente em dois picos, que se intensificou para os complexos $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$ e $[\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{fen})]$, indicando a uma

divisão do nível 7F_1 em dois subníveis, pela presença de um ambiente químico de mais alta simetria[14].

Figura 27. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{fen})]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.

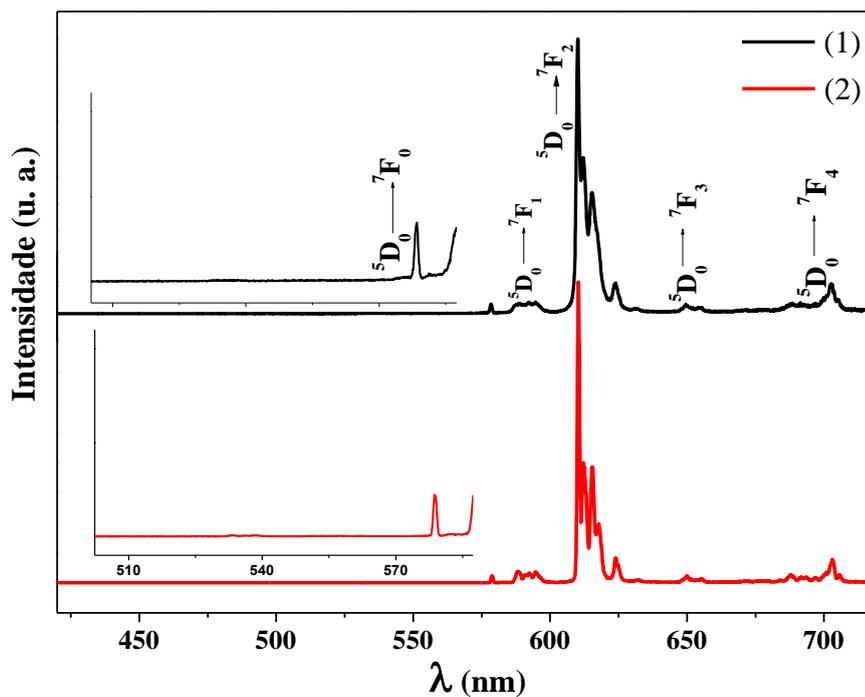
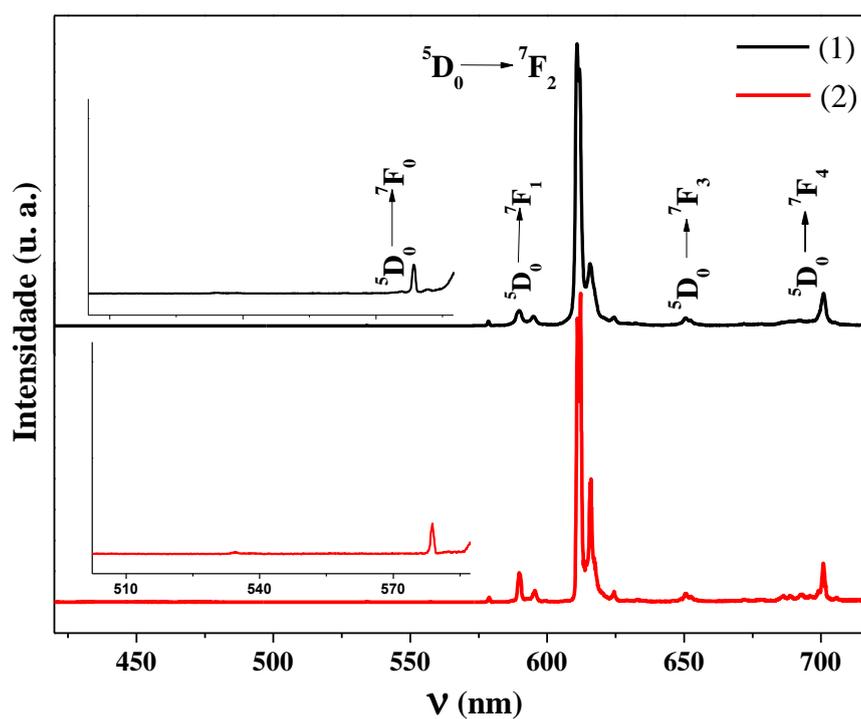


Figura 28. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{fen})]$, no estado sólido, à temperatura de (1) 300 K e (2) 77 K.



A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ foi muito mais pronunciada que as demais transições, o que indica a ausência de um centro de inversão na simetria local dos sítios de ocupação em torno do Eu(III). Sua intensidade e número de linhas é diretamente afetado pelo ambiente químico. Esse desdobramento é relacionado com a simetria pontual em torno do íon Eu(III) e a tendência principal desta transição é que seu número de linhas seja maior quanto menor for a simetria em torno do íon[44].

A mudança da β -dicetona como ligante principal nos complexos estudados provocou mudanças significativas no comportamento desta transição, para os complexos tetraquis de DBM e BTFA observa-se o desdobramento, apesar de ser bastante estreita, enquanto para o complexo $[(C_2H_5)_3NH][Eu(HFA)_4]$, isso não foi observado. Esse comportamento indica que os complexos tetraquis possuem um nível de simetria alto comparado aos complexos contendo fenantrolina sendo o $[(C_2H_5)_3NH][Eu(HFA)_4]$ o mais simétrico da série. É esperado que para os complexos tetraquis mais simétricos os grupos pontuais sejam D_{2d} ou D_{4d} [14]. Para o complexo $[Eu(BTFA)_3(fen)]$, a transição apresentou um desdobramento de 5 picos[48], sendo possível inferir que o ambiente em torno do íon neste caso, seja o mais assimétrico de todos os complexos estudados. Estes fatores são demasiadamente importantes para o tratamento dos resultados esperados neste trabalho.

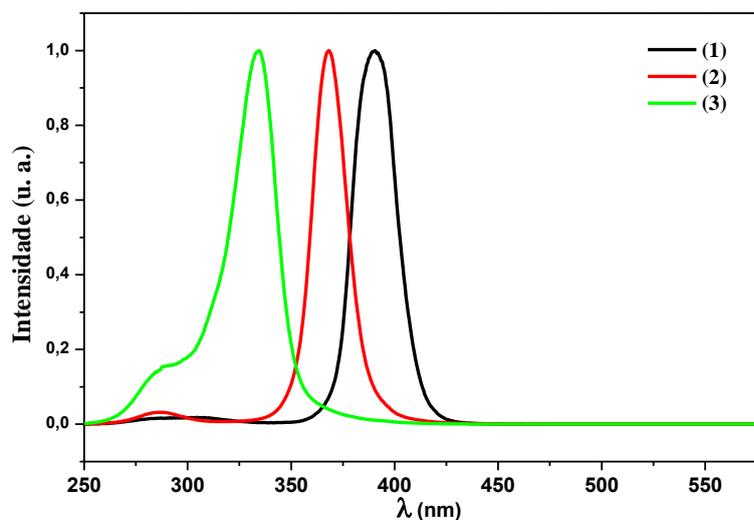
A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ surge com intensidade muito baixa em todos os espectros, pois esta transição é proibida pela teoria de Judd-Ofelt. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ está relativamente mais intensa para os complexos $[(C_2H_5)_3NH][Eu(HFA)_4]$ e $[Eu(HFA)_3(fen)]$ do que para os outros complexos da série. Como os complexos que apresentaram a intensidade mais alta desta transição são os mesmos que apresentaram o menor desdobramento da hipersensível pode-se inferir que os complexos que contém a β -dicetona HFA possuem um grau mais alto de simetria do que os outros, como era esperado para estes complexos[42].

4.5 Espectros de emissão e excitação dos complexos em solução

Os espectros de excitação em solução de clorofórmio foram normalizados e estão apresentados na [figura 29](#), enquanto os espectros de excitação e emissão em solução de etanol podem ser encontrados no **Apêndice C**, com comportamentos semelhantes aos espectros em solução de clorofórmio.

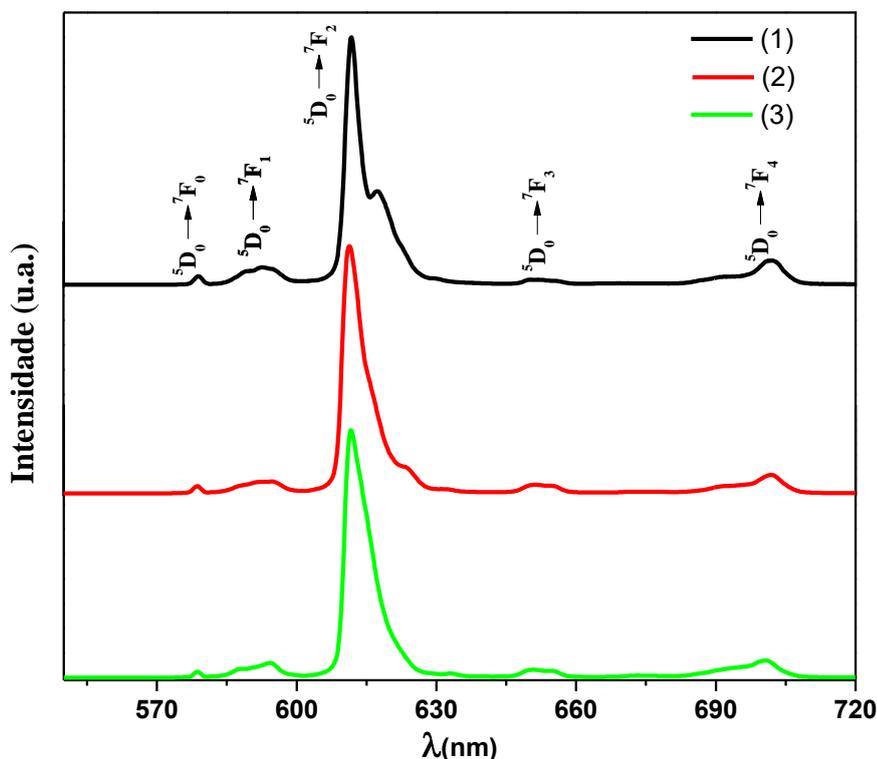
Pode-se observar a mudança no comprimento de onda de absorção da transição $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$ observada nos complexos no estado sólido. Os máximos de intensidade para os complexos tetraquis surgem em torno de 335nm, para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$, para o complexo tetraquis $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$, surge em torno de 390nm. Neste caso, não foram observadas transições intraconfiguracionais características do íon $\text{Eu}(\text{III})$, devido à baixa concentração de moléculas e ao efeito do solvente[49].

Figura 29. Espectros de excitação dos complexos (1) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$, (2) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ e (3) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$ em solução de CHCl_3 , na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$



Todas as transições intraconfiguracionais características do íon $\text{Eu}(\text{III})$ observadas para os complexos no estado sólido estão presentes nos espectros de emissão em solução, podendo ser observados na [figura 30](#). Levando em consideração a intensidade relativa aos três complexos analisados, o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ apresentou intensidades muito baixas, tanto de emissão quanto de excitação, sendo complexo estabelecer uma comparação entre os parâmetros de intensidade para estes complexos.

Figura 30. Espectros de emissão dos complexos (1) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$, (2) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ e (3) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$ em solução de CHCl_3 , na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$



4.6 Parâmetros Espectroscópicos

Os parâmetros de intensidade experimentais, Ω_2 e Ω_4 foram calculados a partir das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, respectivamente, por meio das equações 4 e 5, assim como a taxa de emissão radiativa pela equação 10. Já o rendimento quântico intrínseco foi calculado pela equação 9. Os valores de tempo de vida assim como as curvas de decaimento se encontram no Apêndice D, das figuras 41 a 52.

A tabela 09 apresenta todos os valores de tempos de vida (τ), taxas de decaimento radiativo, não-radiativo e taxa total de decaimento, assim como os valores de rendimento quântico intrínseco obtidos para os complexos de Eu(III). Os valores encontrados para os tempos de vida foram obtidos a partir do ajuste exponencial das curvas de decaimento e fornecem informações sobre os processos de decaimento radiativo e não radiativo, assim como a população do estado excitado ${}^5\text{D}_0$.

Tabela 09. Parâmetros espectroscópicos calculados para os complexos das duas séries no estado sólido a 300K.

Complexo	Ω_2	Ω_4	A_{rad}	A_{nrad}	τ	A_{total}	Φ_{Ln}^{Ln} (%)
[Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄]	9	7,01	466	289	1,325	755	62
[Et ₃ NH][Eu(BTFA) ₄]	25	4,22	903	792	0,590	1695	53
[Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄]	23,63	5,31	869	822	0,585	1709	52
[Eu(HFA) ₃ (fen)]	18,40	6,98	741	363	0,906	1104	67
[Eu(BTFA) ₃ (fen)]	20,00	6,13	771	715	0,673	1486	52
[Eu(DBM) ₃ (fen)]	26,20	5,43	966	1222	0,457	2188	44

O parâmetro de intensidade Ω_2 está relacionado[22,25,26] com a transição hipersensível do íon Eu(III) e durante muitos anos foi estabelecido que seus valores trariam informações sobre o grau de covalência da ligação M – L.

Levando em consideração os complexos das duas séries, é possível observar que o valor de Ω_2 diminui à medida que modificamos os grupos substituintes das β -dicetonas de fenil para -CF₃. Essa diminuição pode indicar um aumento na distância de ligação e um grau de covalência menor para os complexos contendo o ligante HFA, no caso dos tetraquis.

No entanto, a série contendo a fenantrolina apresentou valores com ordem de grandeza mais próximos de acordo com a troca dos grupos substituintes, sendo assim, não é possível inferir que apenas essa troca pode estar influenciando, já que os valores para as duas séries de complexos não seguem um padrão à medida que trocamos os grupos.

Segundo a literatura[22], os parâmetros de grau mais elevado, como os $\Omega_{4,6}$, são mais sensíveis à estados em que há uma separação elevada entre o íon e o átomo doador de densidade para a ligação, como também são sensíveis ao aumento da simetria local. Os valores calculados de Ω_4 para estas séries de complexos mostram que os números crescem à medida que os grupos substituintes foram sendo trocados, o que caracteriza um comportamento oposto ao dos valores de Ω_2 .

As taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}) serão discutidas em termos de mudança dos ligantes para as duas séries, observando padrões de modificação em seus valores. No caso do A_{rad} , os menores valores foram encontrados para os complexos [Et₃NH][Eu(HFA)₄] e [Eu(HFA)₃(fen)], assim como os valores de tempo de vida obtidos foram os maiores. Já os valores de A_{nrad} obtidos para estes mesmos complexos foram menores. Consequentemente, os complexos citados foram os que apresentaram os maiores valores de

rendimento quântico intrínseco. Para os complexos $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{fen})]$ principalmente, os valores de A_{nrad} foram superiores aos valores de A_{rad} , sendo estes os dois complexos com os menores valores de rendimento quântico intrínseco.

Os valores de A_{nrad} encontrados para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ foi de 792 s^{-1} enquanto para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ este valor foi de 822 s^{-1} , ou seja, o esperado seria que o complexo de DBM apresentasse valor de A_{nrad} menor, quando comparado aos valores do complexo com o BTFA. O mesmo padrão é observado para os complexos que contém o ligante não iônico fenantrolina, no qual pode-se observar, para o complexo com DBM e fenantrolina, o maior valor de A_{nrad} .

O que pode-se estabelecer diante dos dados referem-se ao fato de que os complexos com HFA, ligante muito simétrico, apresentou valores de A_{nrad} muito menores que os outros complexos da série, assim como valores de A_{rad} cerca de duas vezes maiores que os valores de A_{nrad} , estabelecendo que os processos de decaimento radiativo são muito mais eficientes nos complexos mais simétricos.

Os estudos foram realizados em solução para que os dados pudessem ser comparados a resultados propostos na literatura e os valores encontrados estão expostos na [tabela 10](#).

Tabela 10. Parâmetros espectroscópicos calculados para os complexos tetraquis em solução de clorofórmio e etanol a uma concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

COMPLEXO	Ω_2	Ω_4	A_{rad}	A_{nrad}	τ	A_{total}	$\Phi_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$ (%)	Solvente
$[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$	21,61	5,32	722	1665	0,419	2387	30	clorofórmio
	22,86	5,47	632	1646	0,439	2278	28	etanol
$[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	22,26	5,44	745	1586	0,429	2331	32	clorofórmio
	26,47	6,002	730	1596	0,430	2326	31	etanol
$[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$	16,48	5,22	570	5454	0,166	6024	9	clorofórmio
	32,75	5,82	880	16361	0,058	17241	5	etanol

Analisando os valores da [tabela 10](#), pode-se observar que a mudança do solvente afeta diretamente o rendimento quântico intrínseco do complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$, em uma queda de 45% do seu valor quando solubilizado em etanol comparado ao valor quando solubilizado em clorofórmio, enquanto os outros complexos são minimamente afetados por este troca. Além da mudança no rendimento quântico intrínseco, também há uma variação considerável quando nos referimos ao valor de Ω_2 , valor este que está diretamente ligado à transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu(III). Ou seja, o solvente tem um papel

consideravelmente importante no que diz respeito a perturbações do ambiente químico, afetando diretamente os parâmetros de intensidade dos complexos.

É possível relacionar também estes valores aos dados obtidos, comparando somente com complexos tetraquis, no estado sólido. Neste caso, em que o rendimento quântico de luminescência intrínseco do complexo de DBM caiu de 52% no estado sólido para 5% em solução (etanol), caracterizando uma queda de 83%. Em contrapartida, o complexo tetraquis de HFA, por exemplo, foi de 62% no estado sólido para 28% em solução (clorofórmio), assinalando um declínio de 55%.

Diante do exposto, é possível inferir que o efeito do solvente foi predominantemente prejudicial ao rendimento quântico de luminescência intrínseco do complexo de DBM, enquanto que para os demais complexos estudados este efeito não apresentou tal significância. Estes fatores levam ao seguinte questionamento: “É possível comparar o comportamento e os processos de transferência de energia, que estão relacionados com os valores de rendimento quântico, em matrizes distintas?”. Considerando que os graus de liberdade e os modos de simetria em solução não podem ser controlados e/ou definidos e que o efeito do solvente contribui de forma significativa, de acordo com os resultados apresentados, para estas propriedades que, por sua vez, interferem na luminescência dos compostos, a resposta é provavelmente não.

Segundo estudos[50], os efeitos que podem estar relacionados com a mudança nos valores de rendimento quântico são complexos e podem estar relacionados a outros fatores além da polaridade do solvente. Os fatores que afetam os espectros de emissão de fluorescência e os rendimentos quânticos incluem: polaridade e viscosidade do solvente, taxa de relaxação do solvente, rigidez do ambiente local, alterações nas taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, dentre outras.

4.7 Verificação da dependência do rendimento quântico intrínseco com a assimetria

4.7.1 Efeito do aumento da assimetria dos complexos nos valores de rendimento quântico intrínseco

Usando a equação 1, descrita nas seções 1 e 2.4, é possível comparar as predições da conjectura proposta pelos autores Lima et. al[5] para nossas séries de complexos. Foi realizado a análise para os complexos no estado sólido e em solução de clorofórmio, pois é esperado que todas as mudanças nos parâmetros calculados em solução sejam válidas para o estado sólido também. Os rendimentos para os complexos contendo a fenantrolina só foram calculados para

o estado sólido. Os dados de rendimento quântico intrínseco para os complexos estão dispostos na [tabela 11](#).

Tabela 11. Rendimento quântico intrínseco para os complexos das duas séries no estado sólido a 300K e em solução de clorofórmio

COMPLEXO	Φ_{Eu}^{Eu} (%) sólido	Φ_{Eu}^{Eu} (%) solução
[Et ₃ NH][Eu(HFA) ₄]	62	30
[Et ₃ NH][Eu(BTFA) ₄]	53	32
[Et ₃ NH][Eu(DBM) ₄]	52	9
[Eu(HFA) ₃ (fen)]	67	--
[Eu(BTFA) ₃ (fen)]	52	--
[Eu(DBM) ₃ (fen)]	44	--

Aplicando os valores dos rendimentos quânticos intrínsecos dos complexos da série, na [equação 1](#) foram obtidos os valores expostos na [tabela 12](#) para os complexos no estado sólido, e os valores expostos na [tabela 13](#) para os complexos tetraquis em solução de clorofórmio.

Tabela 12. Valores de rendimento quântico intrínseco, rendimento quântico intrínseco médio e média dos valores de rendimento dos complexos simétricos para os complexos no estado sólido.

COMPLEXOS	Φ_{Eu}^{Eu} (%)	Φ_{Eu}^{Eu} médio (%)	Verificação*
[(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(DBM) ₄]	52		
[(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(BTF) ₄]	53	57	53 ≤ 57
[(C ₂ H ₅) ₃ NH][Eu(HFA) ₄]	62		
[Eu(DBM) ₃ (fen)]	44		
[Eu(BTF) ₃ (fen)]	52	56	52 ≤ 56
[Eu(HFA) ₃ (fen)]	67		

*Aplicação dos valores de rendimento à [equação 1](#).

A [tabela 12](#) mostra os valores encontrados de rendimento quântico intrínseco para os complexos simétricos e para o complexo misto (primeira coluna), o valor médio do rendimento quântico intrínseco dos complexos simétricos (segunda coluna) e os valores aplicados à conjectura proposta (terceira coluna). É possível notar que a desigualdade não se aplica aos complexos sólidos estudados, sendo a média dos complexos simétricos maior do que o rendimento quântico intrínseco encontrado para o complexo misto.

A [tabela 13](#) apresenta resultados que indicam que o rendimento quântico intrínseco do

complexo misto é, como esperado, maior do que a média dos valores de rendimento quântico. No entanto, como foi discutido na [seção 4.6](#), o efeito do solvente tem influência acentuada em um complexo, sendo assim, pode-se inferir que o efeito do solvente é um forte contribuinte para este resultado.

Tabela 13. Valores de rendimento quântico intrínseco, rendimento quântico intrínseco médio e média dos valores de rendimento dos complexos simétricos para os complexos em solução de clorofórmio.

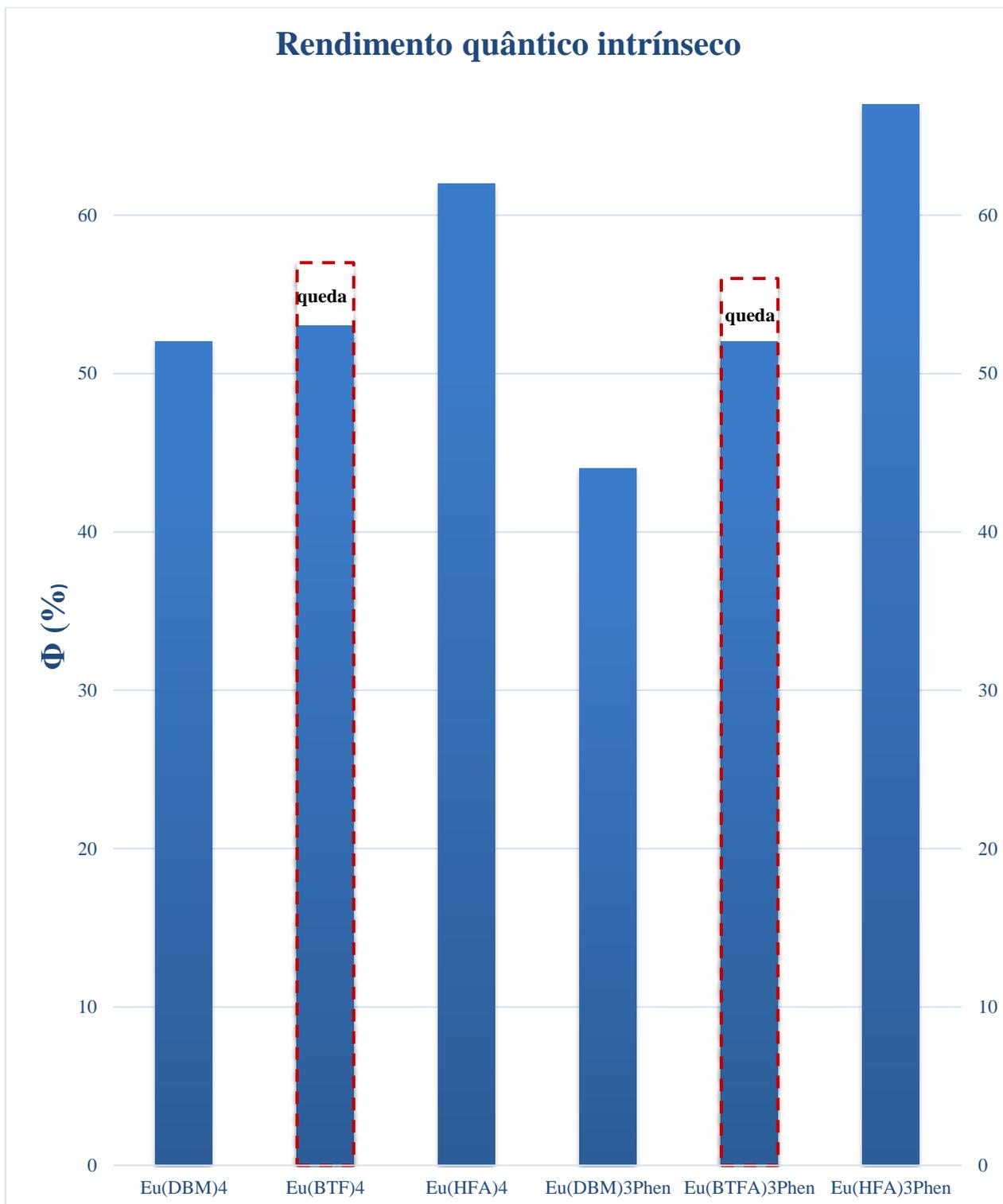
COMPLEXOS	Φ_{Eu}^{Eu} (%)	Φ_{Eu}^{Eu} médio (%)	Verificação*
$[(C_2H_5)_3NH][Eu(DBM)_4]$	9		
$[(C_2H_5)_3NH][Eu(BTF)_4]$	32	19,5	$32 \geq 19,5$
$[(C_2H_5)_3NH][Eu(HFA)_4]$	30		

*Aplicação dos valores de rendimento a [equação 1](#).

Para observar o efeito da redução nos valores do rendimento quântico para o complexo misto, em relação à média de seus análogos simétricos, a [figura 31](#) apresenta graficamente os valores de rendimento quântico intrínseco de luminescência para os complexos das duas séries no estado sólido a 300K, na qual é possível observar de forma mais clara que o rendimento quântico do complexo mais assimétrico é menor do que a média dos rendimentos quânticos dos complexos homoléticos. Diante destes resultados, pode-se ultimar que há muitos fatores, como processos de transferência de energia/carga, simetria relativa dos ligantes, mudanças estruturais distintas para os complexos em solução, dentre outras que estão relacionados ao aumento ou diminuição nos valores de rendimento quântico intrínseco. Assim como há processos interferindo de forma direta quando analisamos os complexos e suas possíveis relações de simetria na mesma matriz, há mudanças significativas e provavelmente não controláveis quando mudamos a matriz de comparação apresenta graus de liberdade maiores.

Figura 31. Rendimento quântico intrínseco calculado para os complexos $[(C_2H_5)_3NH][Eu(DBM)_4]$, $[(C_2H_5)_3NH][Eu(BTF)_4]$, $[(C_2H_5)_3NH][Eu(HFA)_4]$, $[Eu(DBM)_3(fen)]$, $[Eu(BTF)_3(fen)]$, $[Eu(HFA)_3(fen)]$. As barras azuis se referem aos valores calculados para rendimento quântico

intrínseco (eixo principal) enquanto as barras pontilhadas em vermelho representam a média dos rendimentos dos complexos simétricos (eixo secundário).



5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

Com base nos resultados apresentados é possível concluir que:

- ✓ A síntese dos complexos que foi realizada de acordo com as referências utilizadas, tendo como contra-íon e agente desprotonador da β -dicetona a trietilamina, e etanol como solvente de reação, demonstrou-se eficiente na obtenção dos produtos finais, assim como a metodologia para obtenção dos complexos tris-dicetonatos com fenantrolina como ligante neutro;
- ✓ Os complexos foram caracterizados via titulação coplexométrica, análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica, que apresentaram resultados que indicam a coordenação do metal pelos átomos de oxigênio do ligante (infravermelho), ausência de moléculas de água na esfera de coordenação (análise térmica), assim como compatibilidade dos resultados (titulação complexométrica e análise elementar) com as fórmulas propostas;
- ✓ Os espectros de emissão, excitação e tempo de vida dos complexos de Eu(III) e Gd(III) estão de acordo com os estudos presentes na literatura;
- ✓ Os resultados dos rendimentos quânticos intrínsecos não apresentaram o comportamento esperado de acordo com as colocações dos artigos[5,7], tendo em vista que, para os complexos no estado sólido, a média dos rendimentos quânticos intrínsecos dos complexos simétricos foram maiores do que o rendimento quântico intrínseco do complexo misto (assimétrico), para as duas séries investigadas.

5.2 Perspectivas

Com o intuito de dar continuidade a este trabalho, pode-se propor como perspectivas:

- ✓ Obter a estrutura de monocristal dos complexos sintetizados, para observar o poliedro

de coordenação em torno do íon Eu(III) ;

- ✓ Realizar as medidas experimentais necessárias para obtenção dos rendimentos quânticos globais de todos os complexos estudados, nas duas matrizes em questão e observar se há mudanças consideráveis nestes valores, assim como observar se a conjectura se aplica a esses dois valores;
- ✓ Realizar estudos teóricos, para obter os parâmetros teóricos e comparar com os dados experimentais obtidos;
- ✓ Estender os estudos para outras séries de complexos e observar se os resultados estão de acordo com as conclusões alcançadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] F.R. Gonçalves e Silva, R.G. Capelo, R.Q. Albuquerque, Recent advances in lanthanide spectroscopy in Brazil, *J. Lumin.* 170 (2016) 472–483. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.047>.
- [2] U.S. Geological Survey, USGC Fact Sheet 087-02, (2002) 1–4. <https://doi.org/10.3133/fs08702>.
- [3] M. Starck, R. Pal, D. Parker, Structural Control of Cell Permeability with Highly Emissive Europium(III) Complexes Permits Different Microscopy Applications, *Chem. - A Eur. J.* 22 (2016) 570–580. <https://doi.org/10.1002/chem.201504103>.
- [4] S.S. Syamchand, G. Sony, Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications, *J. Lumin.* 165 (2015) 190–215. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.042>.
- [5] N.B.D. Lima, S.M.C. Gonçalves, S.A. Júnior, A.M. Simas, A comprehensive strategy to boost the quantum yield of luminescence of europium complexes, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep02395>.
- [6] O. Laporte, W.F. Meggers, Optical Society of America Review of Scientific Instruments, *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1925) 459–463. <https://doi.org/10.1364/JOSA.12.000547>.
- [7] A.I.S. Silva, V.F.C. Santos, N.B.D. Lima, A.M. Simas, S.M.C. Gonçalves, Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands, *RSC Adv.* 6 (2016) 90934–90943. <https://doi.org/10.1039/c6ra20609c>.
- [8] A.I.S. Silva, N.B.D. Lima, A.M. Simas, S.M.C. Gonçalves, Europium complexes: Luminescence boost by a single efficient antenna ligand, *ACS Omega.* 2 (2017) 6786–6794. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00647>.
- [9] R. Liu, X. Zhou, Lanthanide based tuning of luminescence in MOFs and dense frameworks – from mono- and multimetal systems to sensors and films, *Chem. Commun.* 49 (2013) 3171–3187. <https://doi.org/10.1039/c2cc35637f>.
- [10] J.P. Martins, P. Martín-Ramos, C. Coya, M.R. Silva, M.E.S. Eusebio, A. De Andrés, Á.L. Álvarez, J. Martín-Gil, Highly luminescent pure-red-emitting fluorinated β -diketonate europium(III) complex for full solution-processed OLEDs, *J. Lumin.* 159 (2015) 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.020>.
- [11] V.S. Sastri, J.-C. Bünzli, V.R. Rao, G.V.S. Rayudu, J.R. Perumareddi, Kinetics and Mechanisms of Rare Earth Complexation, *Mod. Asp. Rare Earths Their Complexes.* (2003) 481–567. <https://doi.org/10.1016/b978-044451010-5/50021-3>.

- [12] R. Galvão, J.F.S. Menezes, Breve Discussão Histórica sobre a “Descoberta” dos Lantanídeos e sua Relação com as Teorias de Luz e Cores de Maxwell e Einstein, *Química Nov. Na Esc.* 38 (2016) 25–32. <https://doi.org/10.5935/0104-8899.20160005>.
- [13] Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes /639/638/439/943 /639/638/911 review-article, *NPG Asia Mater.* 10 (2018) 52–70. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0012-y>.
- [14] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [15] Y. Kitagawa, R. Ohno, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Visible luminescent lanthanide ions and a large π -conjugated ligand system shake hands, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 31012–31016. <https://doi.org/10.1039/c6cp06294f>.
- [16] E.E.S. Teotonio, G.M. Fett, H.F. Brito, W.M. Faustino, G.F. de Sá, M.C.F.C. Felinto, R.H.A. Santos, Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior, *J. Lumin.* 128 (2008) 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.07.005>.
- [17] P.R. da S. Santos, Síntese e caracterização de compostos de íons lantanídeos mono-, bis- e tris-b-dicetonato contendo ligantes heteroaromáticos, UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA, 2019.
- [18] S. Biju, R.O. Freire, Y.K. Eom, R. Scopelliti, J.C.G. Bünzli, H.K. Kim, A EuIII tetrakis(β -diketonate) dimeric complex: Photophysical properties, structural elucidation by sparkle/AM1 calculations, and doping into PMMA films and nanowires, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 8407–8417. <https://doi.org/10.1021/ic500966z>.
- [19] T.B. Paolini, Investigação fotoluminescente de complexos tetrakis(β -dicetonatos) de terras raras Versão, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2012.
- [20] J. de L. Moura, Estudos Espectroscópicos De Novos Complexos B-Dicetonatos De Íons Lantanídeos Com Emissão No Visível E Infravermelho Próximo, (2017) 157.
- [21] E.E. de S. Teotonio, Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas, Tese Doutorado. (2004). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [22] R.T. Moura, A.N. Carneiro Neto, R.L. Longo, O.L. Malta, On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability, *J. Lumin.* 170 (2016) 420–

430. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.016>.
- [23] W. de M. Faustino, Design de compostos de coordenação com íons lantanídeos: conversores moleculares de luz, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, 2001.
- [24] A.N. Carneiro Neto, E.E.S. Teotonio, G.F. de Sá, H.F. Brito, J. Legendziewicz, L.D. Carlos, M.C.F.C. Felinto, P. Gawryszewska, R.T. Moura, R.L. Longo, W.M. Faustino, O.L. Malta, Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances, in: *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, 2019: pp. 55–162. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2019.08.001>.
- [25] A.N. Carneiro Neto, R.T. Moura, O.L. Malta, On the mechanisms of non-radiative energy transfer between lanthanide ions: centrosymmetric systems, *J. Lumin.* 210 (2019) 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.049>.
- [26] Kathryn A. Newton. Derivation of Laporte Rule. UC Davis - Chemwiki. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Selection_Rules_for_Electronic_Spectra_of_Transition_Metal_Complexes/Derivation_of_Laporte_Rule](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Selection_Rules_for_Electronic_Spectra_of_Transition_Metal_Complexes/Derivation_of_Laporte_Rule)>. Acesso em 12 jan. 2020.
- [27] L.J. Daumann, D.S. Tatum, C.M. Andolina, J.I. Pacold, A. Dáléo, G.L. Law, J. Xu, K.N. Raymond, Effects of Ligand Geometry on the Photophysical Properties of Photoluminescent Eu(III) and Sm(III) 1-Hydroxypyridin-2-one Complexes in Aqueous Solution, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 114–124. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01927>.
- [28] Y.C. Miranda, Novos compostos bis-dipivaloilmetanato de íons lantanídeos trivalentes: síntese, caracterização e transferência de energia, UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2016.
- [29] L.K. Margenfeld, P. Liebing, F. Oehler, V. Lorenz, F. Engelhardt, L. Hilfert, S. Busse, F.T. Edelman, Two New Series of Potentially Triboluminescent Lanthanide(III) β -Diketonate Complexes, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 644 (2018) 1177–1184. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800244>.
- [30] L.R. Melby, N.J. Rose, E. Abramson, J.C. Caris, Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5117–5125. <https://doi.org/10.1021/ja01077a015>.
- [31] S.J. Lyle, A.D. Witts, A critical examination of some methods for the preparation of tris and tetrakis diketonates of europium(III), *Inorganica Chim. Acta.* 5 (1971) 481–484.

- [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)95970-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)95970-X).
- [32] H.Y. Wong, W.S. Lo, W.T.K. Chan, G.L. Law, Mechanistic Investigation of Inducing Triboluminescence in Lanthanide(III) β -Diketonate Complexes, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 5135–5140. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00273>.
- [33] G. Qian-Ling, Z.W.- Xiang, G. Rong, Y. Xi, W.R.- Ji, Crystal Structure of Complex Tris(4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione) (1, 10-phenanthroline) Europium (III), *Chinese J. Chem.* 21 (2010) 3–5. <https://doi.org/10.1002/cjoc.20030210225>.
- [34] L.E. Narimatsu, Centro analítico de instrumentação da Universidade de São Paulo, *Cent. Anal.* (2018) 1–27.
- [35] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G. S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Introdução à espectroscopia*, 2013.
- [36] S.A. Camacho, *Propriedades fotoluminescentes de complexos tetrakis (β -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores de luz*, UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, 2013.
- [37] R.G. Charles, E.P. Riedel, Properties of some europium laser chelates derived from benzoyltrifluoroacetone*, *J. Inorg, Nucl. Chem.* 28 (1966) 3005–3018.
- [38] W.G. Quirino, C. Legnani, R.M.B. dos Santos, K.C. Teixeira, M. Cremona, M.A. Guedes, H.F. Brito, Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes, *Thin Solid Films.* 517 (2008) 1096–1100. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.06.012>.
- [39] I.F. da Silva, *Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto-estado de transferência de carga*, Universidade Federal da Paraíba, 2015.
- [40] F.A. Silva Jr., H.A. Nascimento, D.K.S. Pereira, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, M.C.F.C. Felinto, J.G.P. Espínola, G.F. Sá, W.M. Faustino, Energy transfer processes in Tb(III)-dibenzoylmethanate complexes with phosphine oxide ligands, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 601–608. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130073>.
- [41] R.E. Sievers, K.J. Eisentraut, C.S. Springer, D.W. Meek, Volatile Rare Earth Chelates of β -Diketones, (1967) 141–154. <https://doi.org/10.1021/ba-1967-0071.ch011>.
- [42] S.A. Bhat, K. Iftikhar, Synthesis, characterization, photoluminescence and intensity parameters of high quantum efficiency pure-red emitting Eu(III) fluorinated β -diketone complexes, *New J. Chem.* 43 (2019) 13162–13172. <https://doi.org/10.1039/c9nj00697d>.
- [43] J.C.G. Bünzli, On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coord. Chem. Rev.* 293–294 (2015) 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>.

- [44] D.K.S. Pereira, Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos b-dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfoinóxidos., UNIVERIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2014.
- [45] M. Bortoluzzi, J. Castro, A. Gobbo, V. Ferraro, L. Pietrobon, S. Antoniutti, Tetrahedral photoluminescent manganese(ii) halide complexes with 1,3-dimethyl-2-phenyl-1,3-diazaphospholidine-2-oxide as a ligand, *New J. Chem.* 44 (2019) 571–579. <https://doi.org/10.1039/c9nj05083c>.
- [46] K. Fanru, H. Rui, W. Di, L. Jian, M. Science, Preparation and Luminescence Properties of Europium (III) Ternary Complex-modified Poplar Wood-based Materials, *Mater. Res.* 22 (2019) 1–10. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0712> Preparation.
- [47] R. Ilmi, A. Haque, M.S. Khan, Synthesis and photo-physics of red emitting europium complexes: An estimation of the role of ancillary ligand by chemical partition of radiative decay rate, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 370 (2019) 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.042>.
- [48] Q.L. Guan, Y.H. Xing, J. Liu, W.J. Wei, R. Zhang, X. Wang, F.Y. Bai, Application of multiple parallel perfused microbioreactors: Synthesis, characterization and cytotoxicity testing of the novel rare earth complexes with indole acid as a ligand, *J. Inorg. Biochem.* 128 (2013) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.07.018>.
- [49] K.P. Carter, C.L. Cahill, *Hybrid Materials of the f-Elements Part I: The Lanthanides*, 1st ed., Elsevier B.V., 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63481-8.00271-2>.
- [50] Solvent and Environmental Effects. In: Lakowicz J.R. (eds) *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, Boston, MA, 2006. DOI: https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4_6.

APÊNDICES

APÊNDICE A

1. Espectros de Infravermelho

Figura 32. Espectros vibracionais dos compostos (1) HBTFA e do complexo (3) [TEA][Eu(BTFA)₄], na região do infravermelho

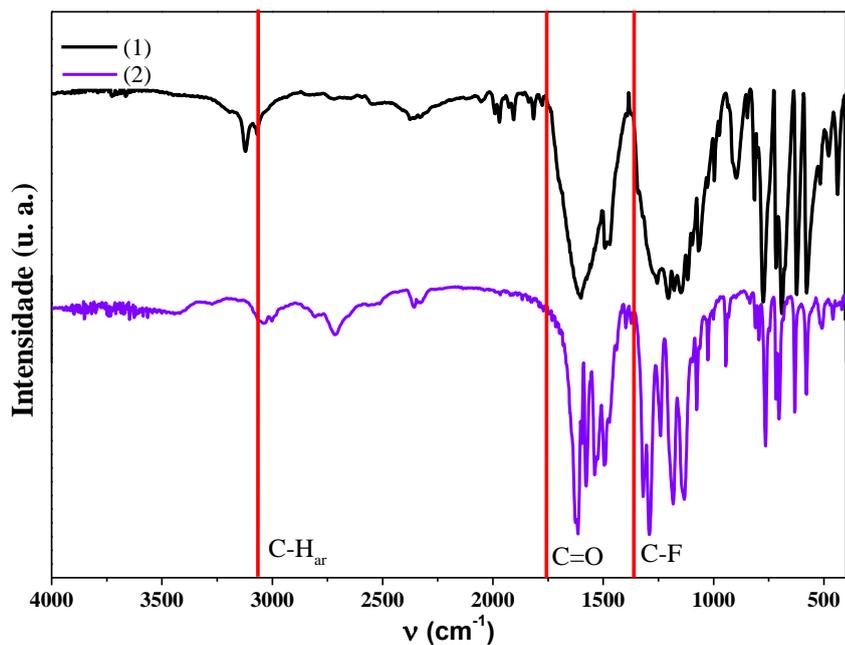


Figura 33. Espectros vibracionais dos compostos (1) HFA e do complexo (2)[TEA][Eu(HFA)₄], na região do infravermelho.

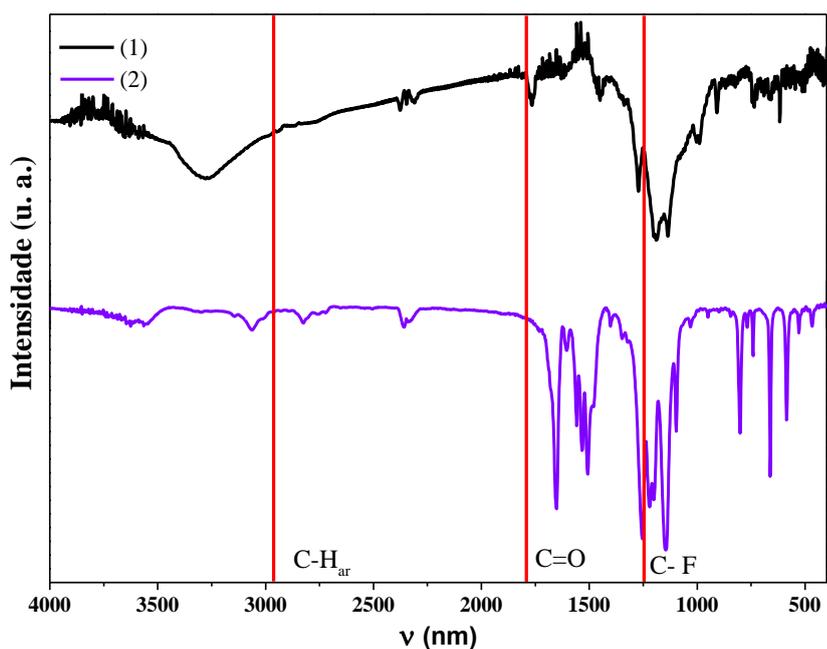


Figura 34. Espectros vibracionais dos compostos (1) fenantrolina, (2) HBTFA e do complexo (3) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{fen})]$, na região do infravermelho

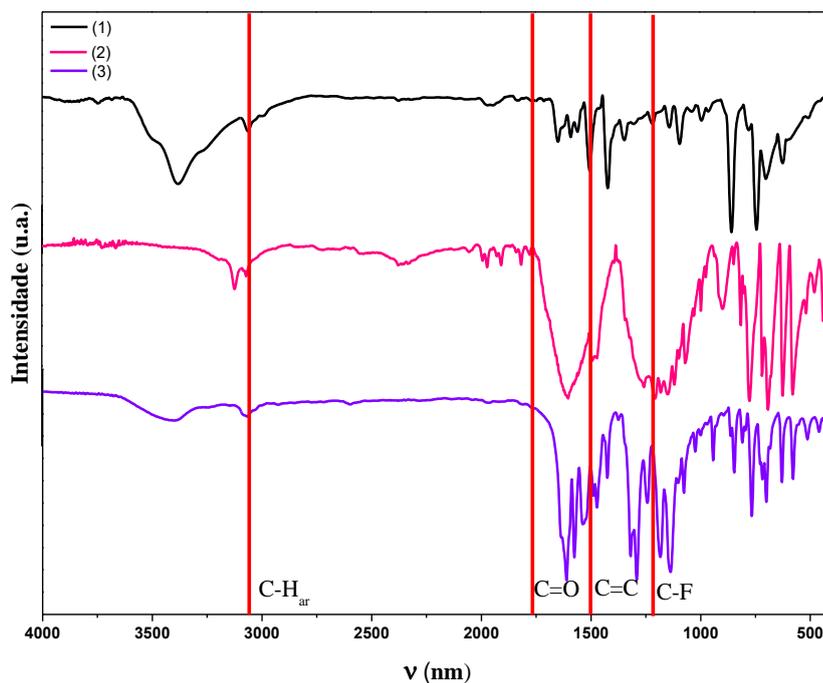
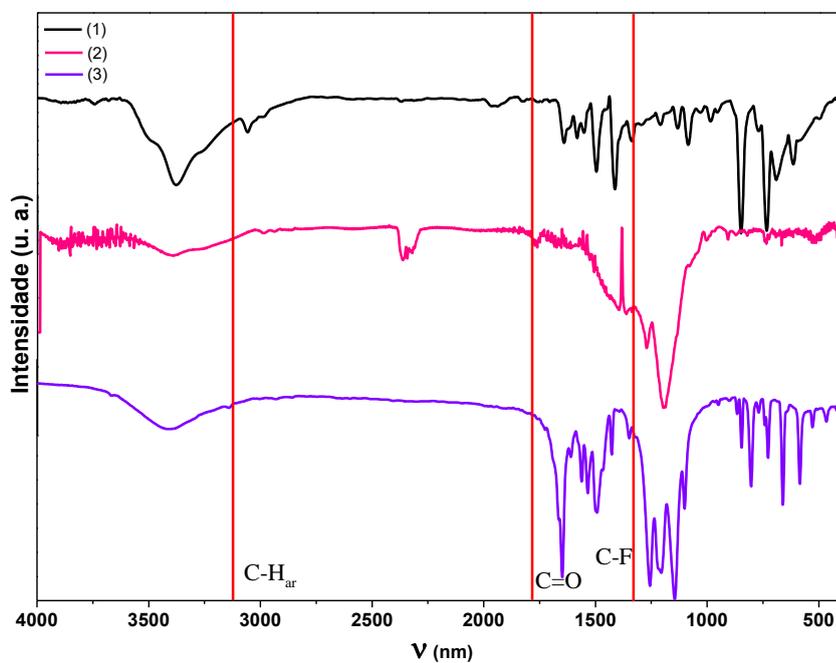


Figura 35. Espectros vibracionais dos compostos (1) fenantrolina, (2) HFA e do complexo (3) $[\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{fen})]$, na região do infravermelho



APÊNDICE B

1. Análise térmica

Figura 36. Curvas termogravimétricas para os compostos (1) $[(C_2H_5)_3NH][Eu(DBM)_4]$ e (2) $[(C_2H_5)_3NH][Gd(DBM)_4]$ obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

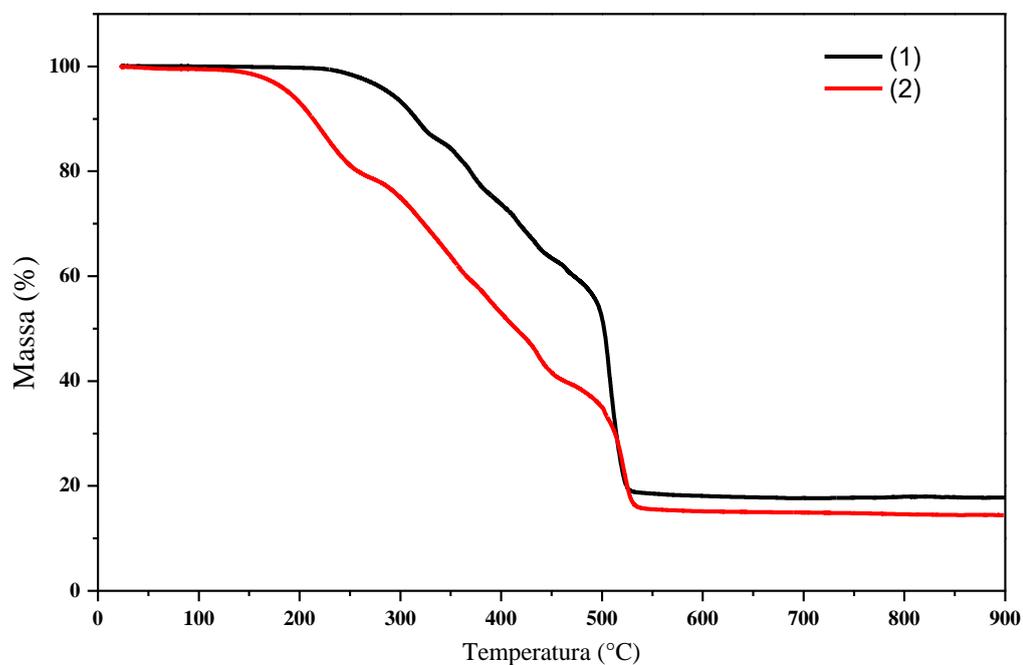


Figura 37. Curvas termogravimétricas para os compostos (1) $[(C_2H_5)_3NH][Eu(BTFA)_4]$ e (2) $[(C_2H_5)_3NH][Gd(BTFA)_4]$ obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

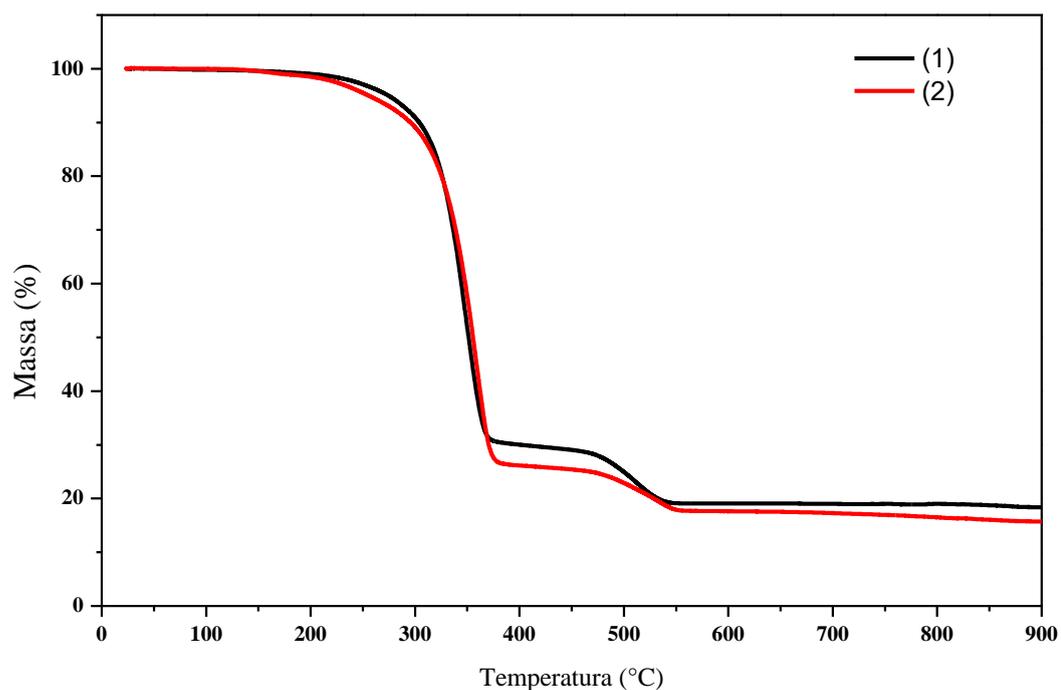
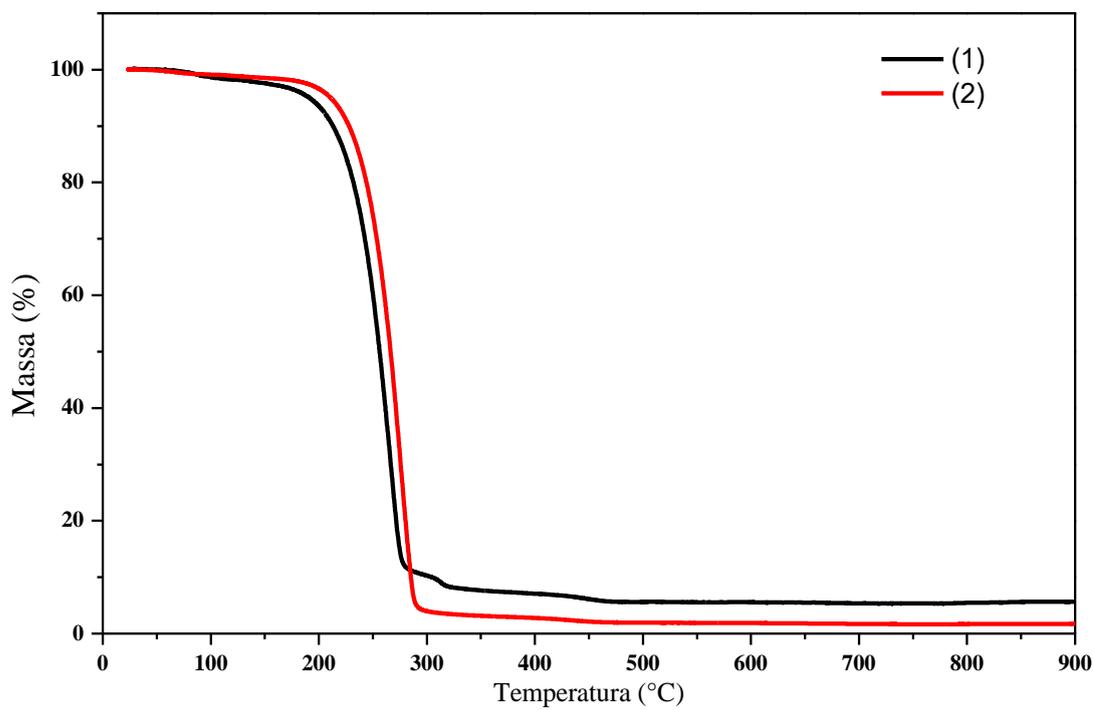


Figura 38. Curvas termogravimétricas para os compostos (1) $[(C_2H_5)_3NH][Eu(HFA)_4]$ e (2) $[(C_2H_5)_3NH][Gd(HFA)_4]$ obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.



APÊNDICE C

1 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA EM SOLUÇÃO

1. SOLUÇÃO DE ETANOL: Espectros de excitação e emissão

Figura 39. Espectros de excitação em solução de etanol dos complexos (1) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$; (2) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTF})_4]$; (3) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$

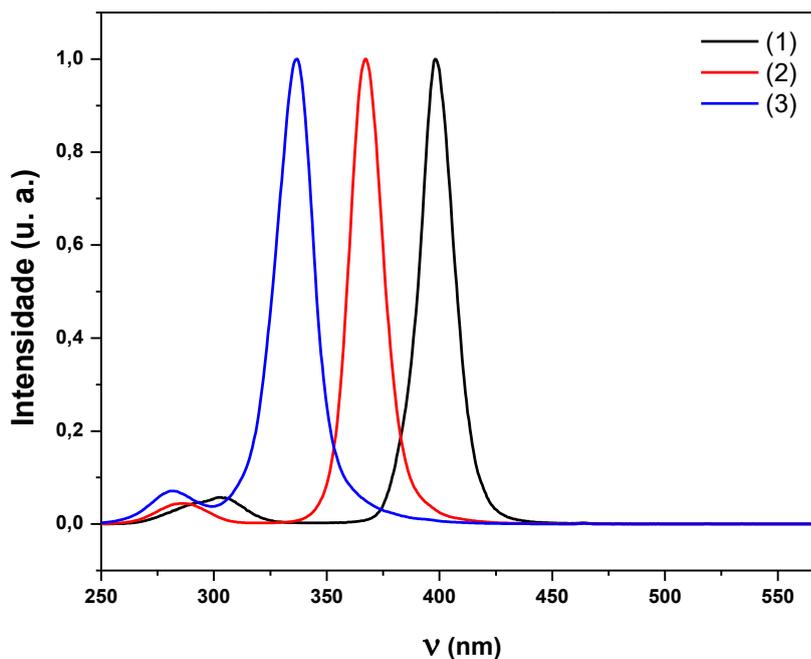
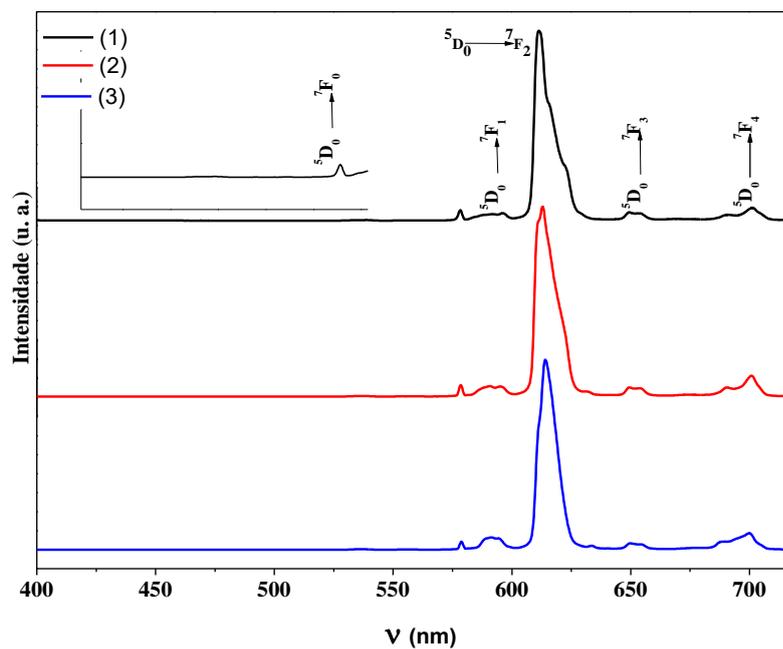


Figura 40. Espectros de emissão em solução de etanol dos complexos (1) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$; (2) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTF})_4]$; (3) $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$



APÊNDICE D

1. Curvas de decaimento e tempos de vida no estado sólido

Figura 41. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ à temperatura de 300K e 77K

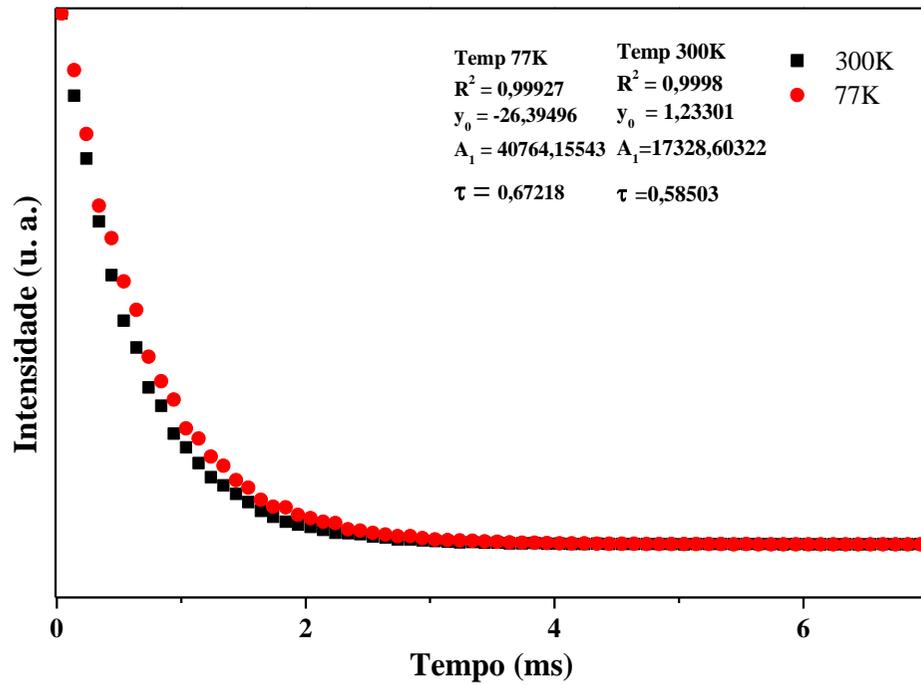


Figura 42. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ à temperatura de 300K e 77K

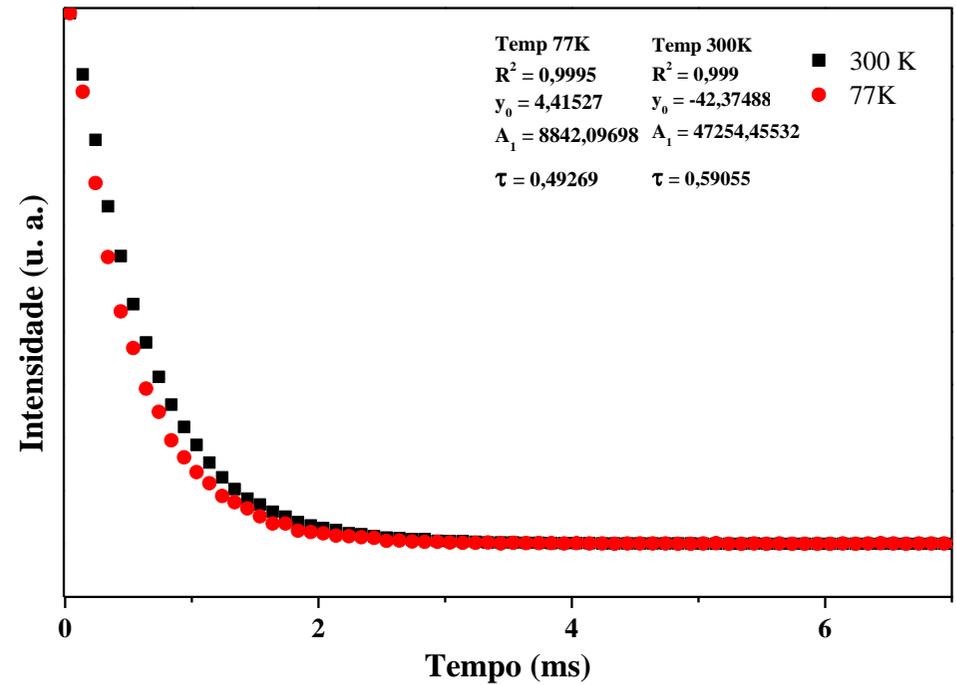


Figura 43. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$ à temperatura de 300K e 77K

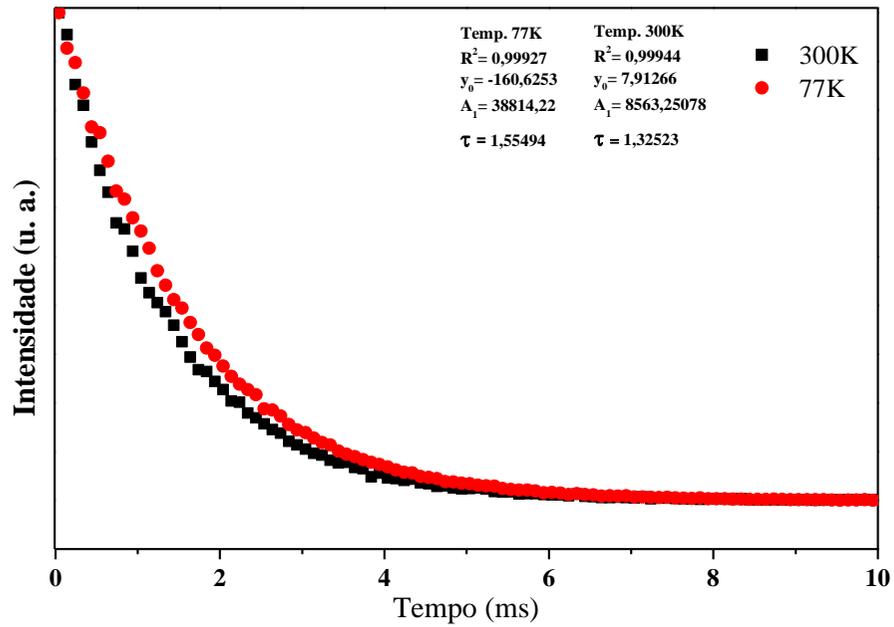


Figura 44. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{fen})]$ à temperatura de 300K e 77K

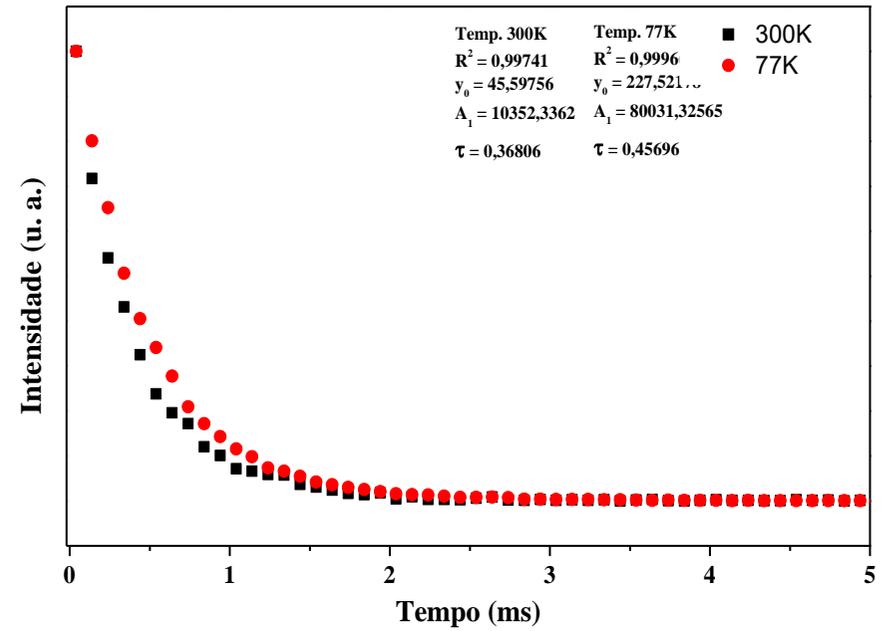


Figura 45. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Eu(BTFA)₃(fen)] à temperatura de 300K e 77K

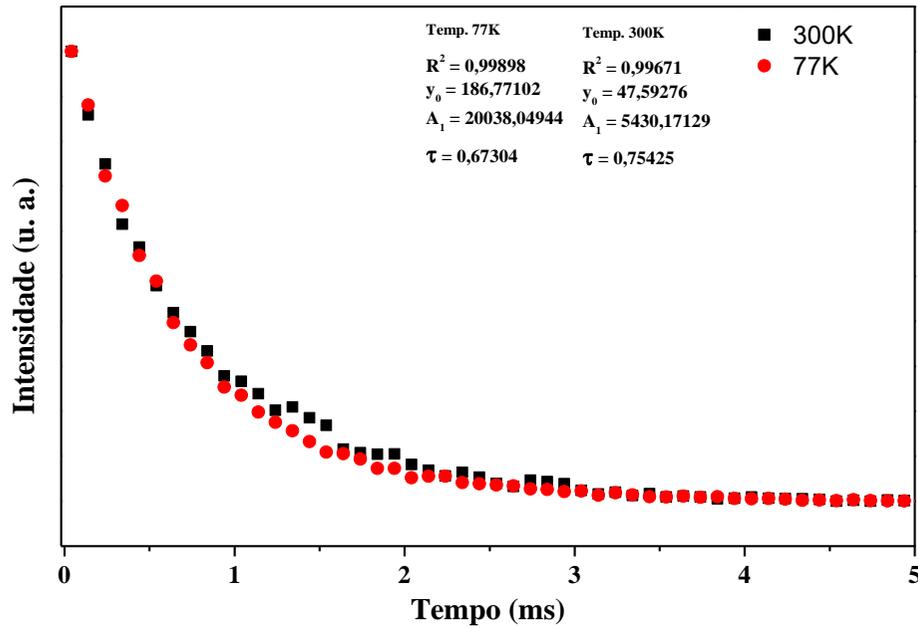
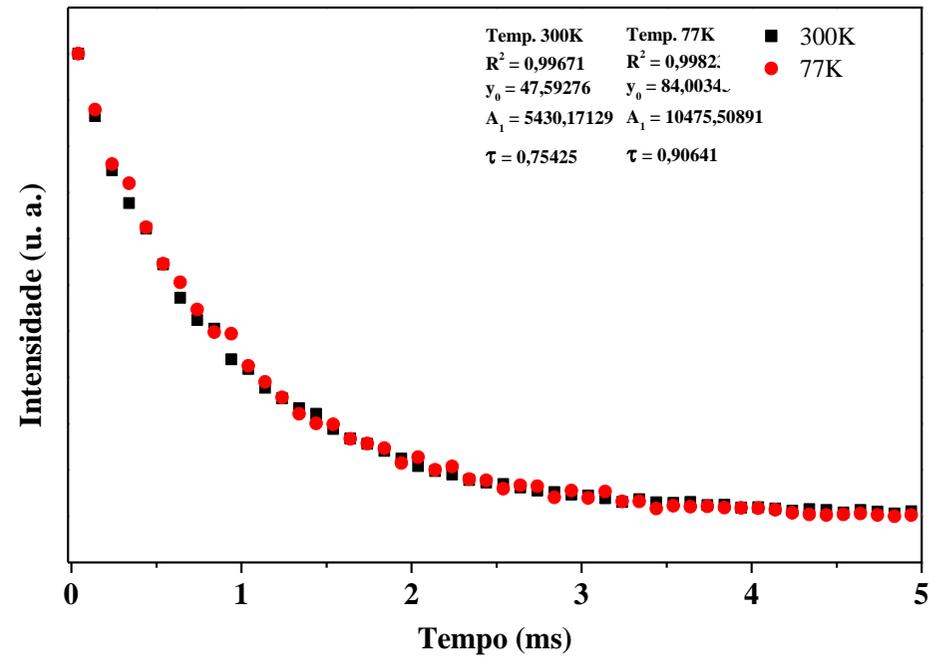


Figura 46. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Eu(HFA)₃(fen)] à temperatura de 300K e 77K



2. COMPLEXOS TETRAQUIS EM SOLUÇÃO

1. CLOROFÓRMIO

Figura 47. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$ em solução à temperatura de 300K

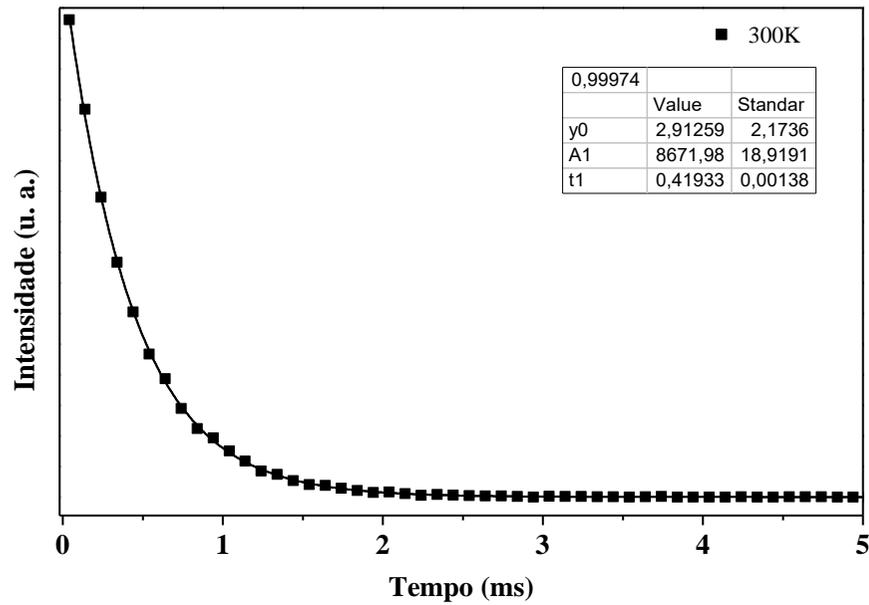


Figura 48. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em solução à temperatura de 300K

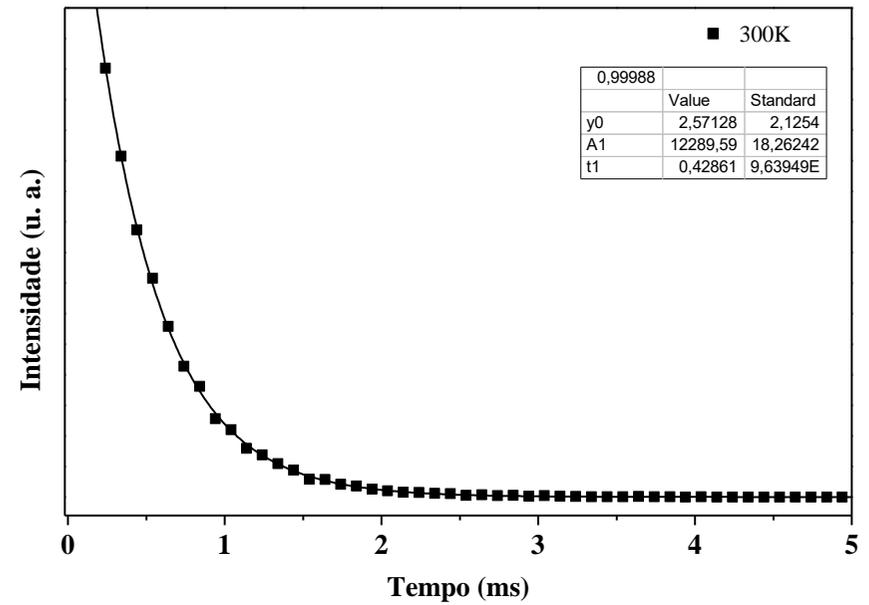
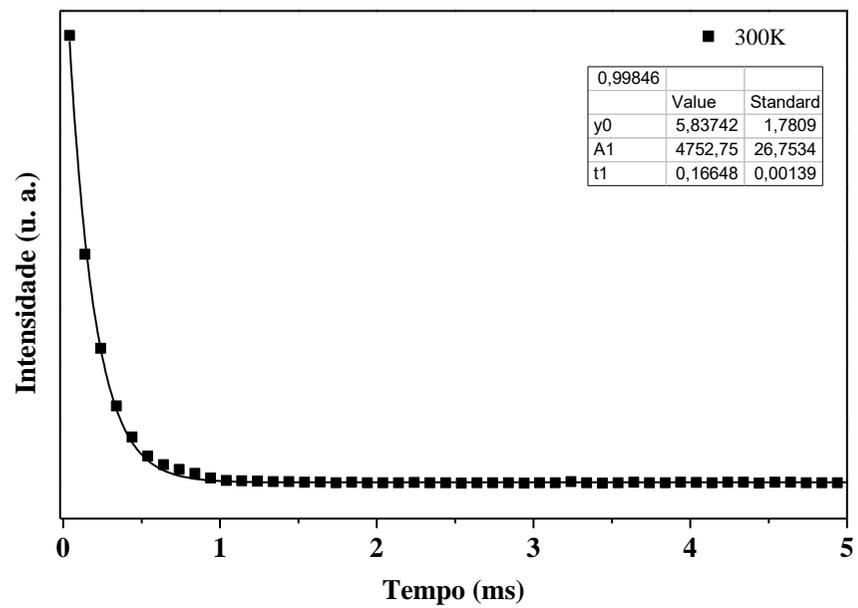


Figura 49. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo [Et₃NH][Eu(DBM)₄] em solução à temperatura de 300K



2. ETANOL

Figura 50. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ em solução à temperatura de 300K

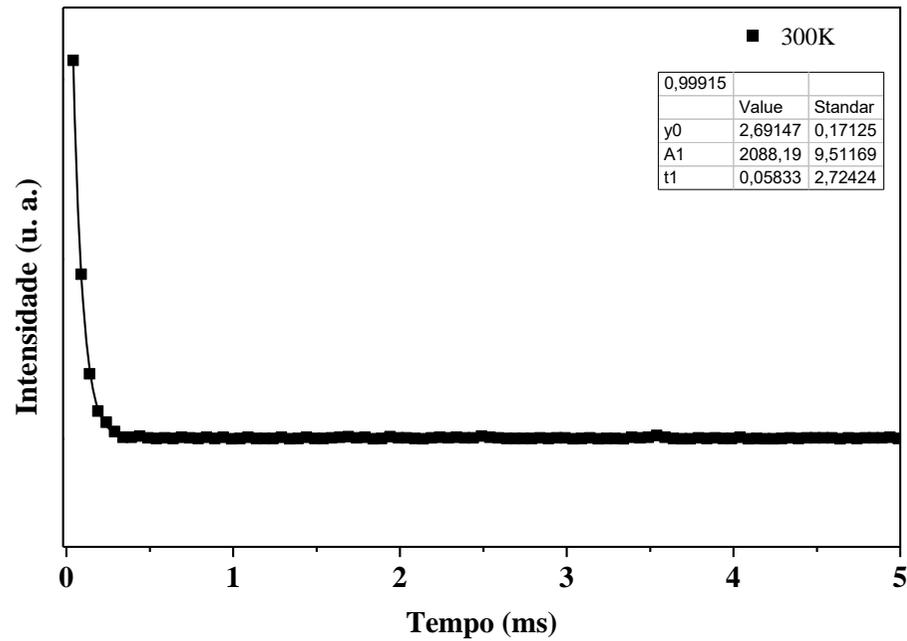


Figura 51. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em solução à temperatura de 300K

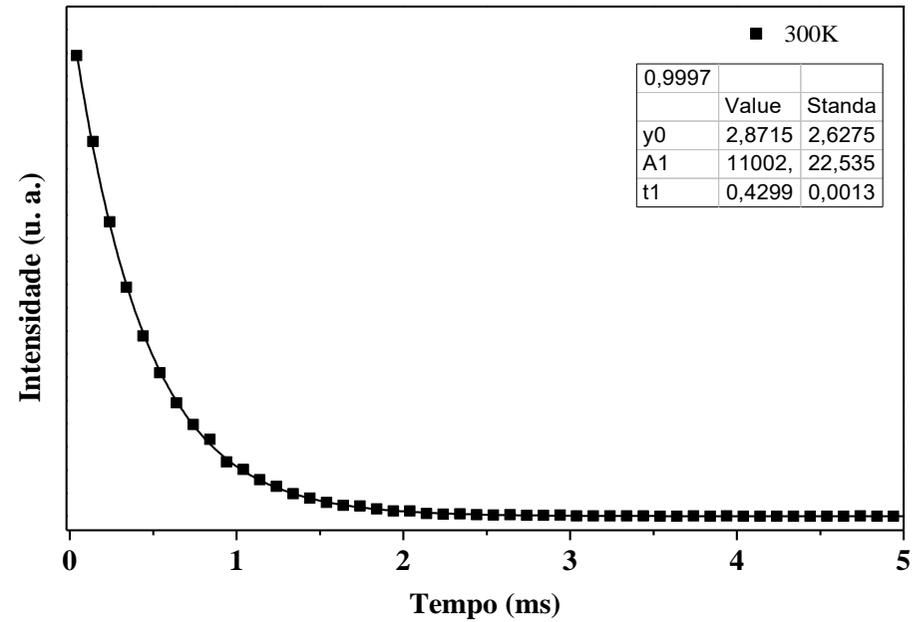


Figura 52. Curva de decaimento exponencial no estado sólido para o complexo $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Eu}(\text{HFA})_4]$ em solução à temperatura de 300K

