

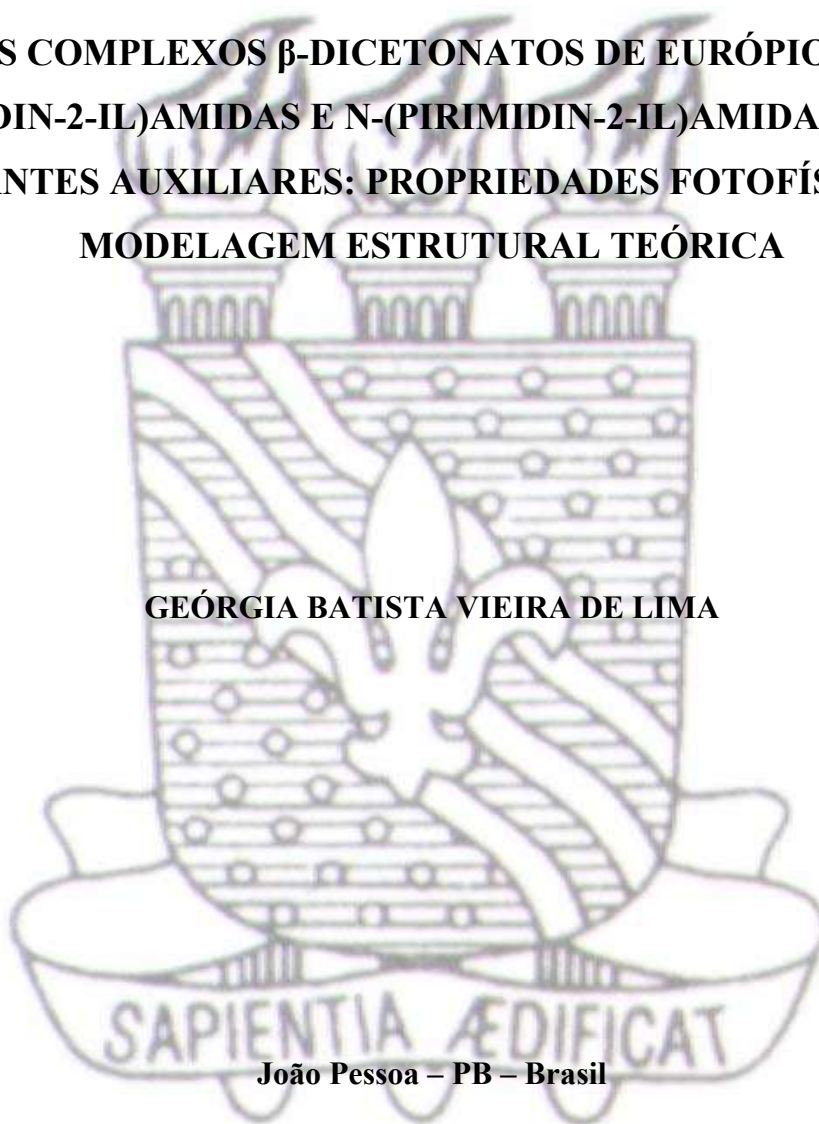


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**NOVOS COMPLEXOS β -DICETONATOS DE EURÓPIO COM N-
(PIRIDIN-2-IL)AMIDAS E N-(PIRIMIDIN-2-IL)AMIDAS COMO
LIGANTES AUXILIARES: PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E
MODELAGEM ESTRUTURAL TEÓRICA**

GEÓRGIA BATISTA VIEIRA DE LIMA



João Pessoa – PB – Brasil

Novembro / 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**NOVOS COMPLEXOS β -DICETONATOS DE EURÓPIO COM N-(PIRIDIN-2-IL)AMIDAS E N-(PIRIMIDIN-2-IL)AMIDAS COMO
LIGANTES AUXILIARES: PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E
MODELAGEM ESTRUTURAL TEÓRICA**

GEÓRGIA BATISTA VIEIRA DE LIMA*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito para obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino

***Bolsista CAPES**

João Pessoa – PB – Brasil

Novembro / 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L732n Lima, Geórgia Batista Vieira de.

Novos Complexos B-Dicetonatos de Európio com
N-(piridin-2-il)amidas e N-(pirimidin-2-il)amidas como
Ligantes Auxiliares: Propriedades Fotofísicas e
Modelagem Estrutural Teórica / Geórgia Batista Vieira
de Lima. - João Pessoa, 2019.
196 f. : il.

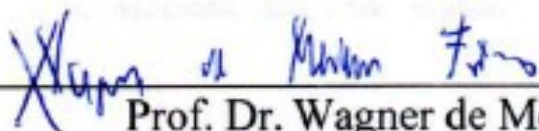
Tese (Doutorado) - UFPB/DQ/PPGQ/CCEN.

1. Európio, B-Dicetonas, Amidas. I. Título

UFPB/BC

NOVOS COMPLEXOS β -DICETONATOS DE EURÓPIO COM N-(PIRIDIN-2-IL)AMIDAS E N-(PIRIMIDIN-2-IL)AMIDAS COMO LIGANTES AUXILIARES: PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E MODELAGEM ESTRUTURAL TEÓRICA

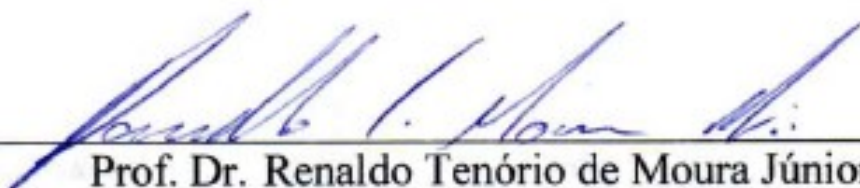
Tese de Doutorado apresentada pela aluna Geórgia Batista Vieira de Lima e aprovada pela banca examinadora em 29 de novembro de 2019.



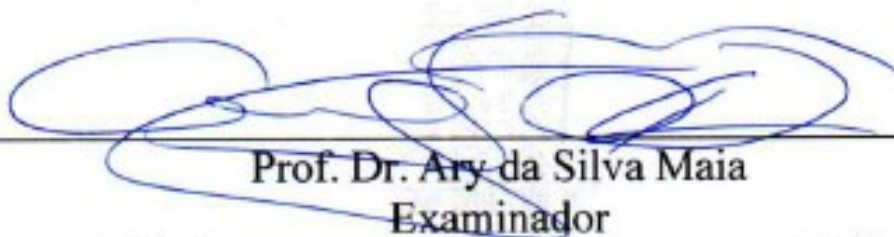
Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Severino Alves Júnior
Examinador



Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior
Examinador



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador



Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Examinador

*Aos meus pais, Geraldo e Celia e minhas irmãs
Cláudia e Giovanna.*

Buscai em primeiro lugar o Reino de Deus e a sua justiça e todas estas coisas vos serão dadas em acréscimo. Não vos preocupeis, pois, com o dia de amanhã: o dia de amanhã terá as suas preocupações próprias. A cada dia basta o seu cuidado (Mateus 6, 33-34).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, meu refúgio e fortaleza, pela minha vida, por todo amor, por estar sempre ao meu lado, guiando e iluminando meus caminhos.

Ao professor Dr. Wagner de Mendonça Faustino, pelos valiosos conhecimentos transmitidos e pela orientação na execução desta tese.

Ao professor Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio pelas sugestões na parte experimental e disponibilidade no esclarecimento de dúvidas.

Aos professores Dr. Oscar Loureiro Malta, Dr. Renaldo Moura Júnior e a Albano Carneiro Neto pela colaboração nos cálculos teóricos, paciência, competência e apoio sempre recebidos na confecção do artigo desta tese.

A Amauri Francisco pelo estudo teórico (obrigada pela “bendita” tabela) e amizade.

Ao professor Hermi Felinto de Brito, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ - USP), pela obtenção das análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Ao professor Mário Vasconcellos e ao LASOM pelo consentimento em realizar as análises de absorção na região do infravermelho em seu laboratório.

A Victor Hugo e a Israel Ferreira pela realização das análises termogravimétricas dos complexos.

Aos professores Dr. Gilberto de Sá e Dr. Severino Alves Júnior (DQ – UFPE) pela oportunidade de realizar as medidas de luminescência. A Leonis da Luz do Laboratório de Terras Raras (BSTR) pela disponibilidade e apoio durante as medidas.

Ao Dr. Evandro Ferreira da Silva, pelas análises de RMN.

Ao Departamento de Química da UFPB, pela oportunidade de poder desenvolver esta tese em seus laboratórios. E a todo corpo docente, pelos ensinamentos transmitidos durante este período.

Aos alunos de Iniciação Científica (Flávia, Renato, Jéssica, Artanio e Tathyane) que fizeram parte da construção desta tese.

Aos meus pais, Geraldo e Celia, exemplos de dignidade, pelo apoio e amor incondicional, dando-me força e meios para atingir meus objetivos.

Às minhas irmãs, Cacá e Geovanna, por acreditarem na realização deste sonho. Obrigada pelas orações, apoio e amor. Cacá, obrigada pelos meus lindos sobrinhos, Emanuel e Maria Isabel, eles são os amores de Tiageorgia.

À Lalo pela companhia sempre fiel nas noites de estudo.

A Herbeth Medeiros e família pelas orações e apoio para conclusão deste doutorado.

Aos meus cunhados Antuérpyo e Neto por sempre torcerem pelo meu sucesso.

Aos meus tios e primas pelo incentivo.

À vovó Terezinha pelas orações.

À Elaine Vasconcelos, que acompanhou de perto as aflições e alegrias durante este doutorado, sabendo ouvir, opinar e acalmar quando preciso.

À família LCCQS (Ana Paula, Haryane, Isabela, Iran, Yolanda, Renato, Tathy, Elaine, Amauri, Israel, Jan, Paulinho, Dariston, Joaldo, Max, Clarissa, Stephanie, Ferreira, Bárbara, Jacque, Bruna Baby, Victor Hugo, Gilva, Annaires, Nathália, Carol e Caio) que contribuiu muito na realização deste trabalho. Obrigada pelas risadas, brincadeiras, lanchadinhas, discussões científicas ... foram momentos que jamais esquecerei.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

NOVOS COMPLEXOS β -DICETONATOS DE EURÓPIO COM N-(PIRIDIN-2-IL)AMIDAS E N-(PIRIMIDIN-2-IL)AMIDAS COMO LIGANTES AUXILIARES: PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E MODELAGEM ESTRUTURAL TEÓRICA

Dezoito novos complexos do íon Eu^{3+} e seus análogos de Gd^{3+} com 1,3-dicetonatos como ligantes principais e N-(piridin-2-il)amidas ou N-(pirimidin-2-il)amidas como ligantes auxiliares foram sintetizados e suas propriedades espectroscópicas foram investigadas. A substituição de moléculas de água por essas amidas nos complexos do íon Eu^{3+} aumenta os rendimentos quânticos intrínsecos da luminescência, tornando-os comparáveis ou até mais eficientes do que os complexos de Eu^{3+} com o conhecido ligante auxiliar 2,2'-bipiridina. Os valores dos rendimentos quânticos intrínsecos da luminescência variam de 9,3% a 59,7%. Os espectros de luminescência dos complexos do íon Gd^{3+} em comparação com aqueles de Eu^{3+} mostram que ocorrem processos eficientes de transferência de energia intramolecular ligante-metal. Na maioria dos casos, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt experimentais (Ω_2 e Ω_4) para os complexos do íon Eu^{3+} mostram variações em função da temperatura (77 e 300 K) que aparentemente não seguem claramente qualquer tendência. Por essa razão, variações geométricas (no ângulo azimutal ϕ e distâncias de ligantes auxiliares) foram realizadas no poliedro de coordenação para simular mudanças estruturais induzidas termicamente. Foi observado que, deste modo, os Ω_2 e Ω_4 podem ser satisfatoriamente reproduzidos por experimentos “in silico”. Concluiu-se que, a baixa temperatura, os ligantes auxiliares se aproximam do íon Eu^{3+} e as variações angulares afetam mais o Ω_2 do que o Ω_4 , de acordo com os cálculos teóricos.

ABSTRACT

NOVEL TRIVALENT EUROPIUM β -DIKETONATE COMPLEXES WITH N-(PYRIDINE-2-YL)AMIDES AND N-(PYRIMIDINE-2-YL)AMIDES AS ANCILLARY LIGANDS: PHOTOPHYSICAL PROPERTIES AND THEORETICAL STRUCTURAL MODELING

Eighteen new Eu^{3+} ion complexes and their Gd^{3+} analogues with 1,3-diketonate as main ligands and N-(pyridine-2-yl)amides or N-(pyrimidine-2-yl)amides as ancillary ligands were synthesized and their specific properties investigated. The replacement of water molecules by those amides in the Eu^{3+} ion complexes increase the intrinsic quantum yields of luminescence, making them comparable or even more efficient than Eu^{3+} complexes with the well-known ancillary ligand 2,2'-bipyridine. Luminescence intrinsic quantum yield values range from 9.3% to 59.7%. The luminescence spectra of Gd^{3+} ion complexes in comparison with those of Eu^{3+} ones show that efficient ligand-to-metal intramolecular energy transfer processes take place. In most cases the experimental Judd-Ofelt intensity parameters (Ω_2 and Ω_4) for the Eu^{3+} ion complexes show variations as a function of the temperature (77 and 300 K) that overall apparently does not follow clearly any trend. For this reason, geometric variations (on the azimuthal angle ϕ and ancillary ligands distances) were carried out in the coordination polyhedron for simulating thermally induced structural changes. It has been observed that, in this way, the Ω_2 and Ω_4 can be satisfactorily reproduced by “in silico” experiments. It was concluded that, at low-temperature, the ancillary ligands become closer to the Eu^{3+} ion and the angular variations affect more Ω_2 than Ω_4 , in agreement to the theoretical calculations.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos.....	29
1.1 Introdução.....	29
1.2 Objetivos.....	34
1.2.1 Objetivo Geral.....	34
1.2.2 Objetivos Específicos.....	34
Referências.....	34
 Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	 37
2.1 Propriedades dos íons lantanídeos trivalentes: Aspectos gerais.....	37
2.2 Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes.....	38
2.3 Processo de Sensibilização da luminescência: <i>Efeito antena</i>	40
2.3.1 β -dicetonas como ligantes em complexos de lantanídeos.....	42
2.3.2 Amidas como ligantes em complexos de lantanídeos.....	42
2.3.3 Complexos [Eu(β -dic) ₃ (BIPY)].....	45
2.4 Propriedades luminescentes do íon Eu ³⁺ : Transições eletrônicas.....	46
2.5 Tempo de vida de luminescência e aplicações dos lantanídeos.....	52
Referências.....	55
 Capítulo 3 – Procedimentos Experimentais.....	 59
3.1 Solventes e Reagentes.....	59
3.2 Síntese dos compostos.....	60
3.2.1 Síntese dos ligantes.....	60
3.2.1.1 Síntese da N-(piridin-2-il)acetamida (NA2AP).....	60
3.2.1.2 Síntese da N-(pirimidin-2-il)acetamida (NA2APM).....	61
3.2.1.3 Síntese da N-(piridin-2-il)trifluoroacetamida (NTF2AP).....	61
3.2.1.4 Síntese da N-(pirimidin-2-il)trifluoroacetamida (NTF2APM).....	62
3.2.1.5 Síntese da N-(piridin-2-il)benzamida (NB2AP).....	62
3.2.1.6 Síntese da N-(pirimidin-2-il)benzamida (NB2APM).....	63
3.2.2 Síntese dos Sais LnCl ₃ .6H ₂ O.....	64
3.2.3 Síntese dos Complexos.....	64
3.2.3.1 Síntese dos complexos hidratados de β -dicetonatos.....	64
3.2.4 Síntese dos complexos substituídos.....	66

3.3 Medidas instrumentais.....	67
3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	67
3.3.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.....	67
3.3.3 Determinação do percentual de Ln^{3+}	67
3.3.4 Análise termogravimétrica.....	67
3.3.5 Espectroscopia molecular eletrônica por reflectância difusa.....	68
3.3.6 Espectroscopia de luminescência.....	68
3.4 Detalhes Computacionais.....	68
Referências.....	69
 Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	 72
4.1 Características gerais dos complexos.....	72
4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	72
4.3 Análise elementar (C, H e N) e dados complexométricos.....	79
4.4 Análise termogravimétrica.....	80
4.5. Espectroscopia Molecular por Reflectância Difusa.....	91
4.6 Estudo fotoluminescente dos complexos.....	104
4.6.1 Estudo Espectroscópico dos complexos do íon Gd^{3+}	104
4.6.2 Estudo Espectroscópico dos complexos do íon Eu^{3+}	119
4.6.2.1 Espectros de excitação dos complexos do íon Eu^{3+}	119
4.6.2.2 Espectros de emissão dos complexos do íon Eu^{3+}	132
4.6.2.3 Curvas de decaimento de luminescência e parâmetros de intensidade dos complexos do íon Eu^{3+}	145
Referências.....	163
 Capítulo 5 – Modelagem Computacional.....	 165
5.1 Evidência teórica de alterações induzidas termicamente no poliedro de coordenação.....	165
Referências	171
 Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas.....	 175
6.1 Conclusões.....	176
6.2 Perspectivas.....	176
Apêndice.....	178

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação da Tabela Periódica, com destaque para os grupos de elementos classificados como Lantanídeos e Terras Raras.....	26
Figura 1.2 – Esquema ilustrativo do efeito antena em complexos de íons Ln^{3+}	28
Figura 1.3 – Estruturas moleculares utilizadas para síntese dos complexos.....	30
Figura 2.1 – Função de distribuição radial dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d e 6s.....	34
Figura 2.2 – Representação esquemática da quebra na degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ dos íons Ln^{3+} , pela interação com o campo ligante.....	36
Figura 2.3 – Diagrama de níveis de energia típico para um composto de coordenação luminescente do íon Eu^{3+} , associado ao <i>efeito antena</i>	38
Figura 2.4 – Estrutura geral dos complexos tetrakis- β -dicetonatos e complexos tris- β -dicetonatos com ligantes amidas.....	41
Figura 2.5 – Estrutura molecular dos complexos $[\text{Eu}(\text{ACAC})_3\text{PX}]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PX}]$	41
Figura 2.6 – Estrutura molecular calculada do composto $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$	43
Figura 2.7 – Rendimento quântico de luminescência calculado <i>versus</i> experimental.....	43
Figura 2.8 – Transições eletrônicas do íon Eu^{3+} e os vários níveis J. TE: Transferência de energia.....	45
Figura 2.9 – (a) Estrutura dos complexos de európio. (b) Imagens de amostras de cistos de <i>Cryptosporium muris</i> marcados com BHHBCB- Eu^{3+} -AS em água (em cima) e em suco de fruta (embaixo). À esquerda, imagem no modo de microscopia de campo claro. No meio, microscopia no estado estacionário. À direita, imagem luminescente resolvida no tempo.....	52
Figura 2.10 – (a) Espectro de luminescência de alguns lantanídeos tris-(β -dicetonatos), mostrando a faixa de emissão de cada elemento. (b) Diagrama dos níveis de energia dos íons Ln^{3+}	53
Figura 3.1 – Esquema de reação para síntese do ligante NA2AP.....	58
Figura 3.2 – Esquema de reação para síntese do ligante NA2APM.....	59
Figura 3.3 – Esquema de reação para síntese do ligante NTF2AP.....	60
Figura 3.4 – Esquema de reação para síntese do ligante NTF2APM.....	60
Figura 3.5 – Esquema de reação para síntese do ligante NB2APM.....	61
Figura 3.6 – Esquema de síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	63
Figura 3.7 – Esquema de síntese do complexo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$	63
Figura 3.8 – Esquema de síntese dos complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$	64

Figura 4.1 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HBTFa, (b) NB2AP, (c) NB2APM, (d) $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (e) $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{NB2AP})]$ e (f) $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{NB2APM})]$	73
Figura 4.2 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HDBM, (b) NTF2AP, (c) NTF2APM, (d) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$, (e) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$ e (f) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$	74
Figura 4.3 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HTTA, (b) NA2AP, (c) NA2APM, (d) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (e) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2AP})]$ e (f) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2APM})_2]$	75
Figura 4.4 – Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante NB2AP e dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{NB2AP})]$	76
Figura 4.5 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{NA2AP})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	83
Figura 4.6 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{NA2APM})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	83
Figura 4.7 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{NTF2AP})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	84
Figura 4.8 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{NTF2APM})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	84
Figura 4.9 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{NB2AP})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	85
Figura 4.10 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{NB2APM})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	85
Figura 4.11 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTfA})_3(\text{BIPY})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	86
Figura 4.12 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	86
Figura 4.13 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	87
Figura 4.14 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	87
Figura 4.15 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$, obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	88

Figura 4.16 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(DBM) ₃ (NB2AP) ₂], obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	88
Figura 4.17 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(DBM) ₃ (NB2APM)], obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	89
Figura 4.18 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(DBM) ₃ (BIPY)], obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	89
Figura 4.19 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(TTA) ₃ (NA2AP)], obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	90
Figura 4.20 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(TTA) ₃ (NA2APM) ₂], obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	90
Figura 4.21 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂], obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	91
Figura 4.22 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(TTA) ₃ (NTF2APM)], obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	91
Figura 4.23 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(TTA) ₃ (NB2AP) ₂], obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	92
Figura 4.24 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(TTA) ₃ (NB2APM)], obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	92
Figura 4.25 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(TTA) ₃ (BIPY)], obtida no intervalo de 30-1000 °C sob atmosfera de ar sintético.....	93
Figura 4.26 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(BTFA) ₃ (NA2AP)] obtidos em estado sólido.....	95
Figura 4.27 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(BTFA) ₃ (NA2APM)] obtidos em estado sólido.....	96
Figura 4.28 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(BTFA) ₃ (NTF2AP)] obtidos em estado sólido.....	96
Figura 4.29 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(BTFA) ₃ (NTF2APM)] obtidos em estado sólido.....	97
Figura 4.30 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(BTFA) ₃ (NB2AP)] obtidos em estado sólido.....	97
Figura 4.31 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(BTFA) ₃ (NB2APM)] obtidos em estado sólido.....	98
Figura 4.32 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(BTFA) ₃ (BIPY)] obtidos em estado sólido.....	98

Figura 4.33 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(DBM) ₃ (NA2AP)] obtidos em estado sólido.....	99
Figura 4.34 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(DBM) ₃ (NA2APM)] obtidos em estado sólido.....	99
Figura 4.35 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(DBM) ₃ (NTF2AP)] obtidos em estado sólido.....	101
Figura 4.36 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(DBM) ₃ (NTF2APM)] obtidos em estado sólido.....	101
Figura 4.37 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(DBM) ₃ (NB2AP) ₂] obtidos em estado sólido.....	102
Figura 4.38 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(DBM) ₃ (NB2APM)] obtidos em estado sólido.....	102
Figura 4.39 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(DBM) ₃ (BIPY)] obtidos em estado sólido.....	103
Figura 4.40 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(TTA) ₃ (NA2AP)] obtidos em estado sólido.....	103
Figura 4.41 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(TTA) ₃ (NA2APM) ₂] obtidos em estado sólido.....	104
Figura 4.42 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂] obtidos em estado sólido.....	104
Figura 4.43 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(TTA) ₃ (NTF2APM)] obtidos em estado sólido.....	105
Figura 4.44 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(TTA) ₃ (NB2AP) ₂] obtidos em estado sólido.....	105
Figura 4.45 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(TTA) ₃ (NB2APM)] obtidos em estado sólido.....	106
Figura 4.46 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo [Ln(TTA) ₃ (BIPY)] obtidos em estado sólido.....	106
Figura 4.47 – Espectro de emissão do complexo [Gd(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	107
Figura 4.48 – Espectro de emissão do complexo [Gd(BTFA) ₃ (NA2AP)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	107
Figura 4.49 – Espectro de emissão do complexo [Gd(BTFA) ₃ (NA2APM)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	108

Figura 4.50 – Espectro de emissão do complexo [Gd(BTFA) ₃ (NTF2AP)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	108
Figura 4.51 – Espectro de emissão do complexo [Gd(BTFA) ₃ (NTF2APM)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	109
Figura 4.52 – Espectro de emissão do complexo [Gd(BTFA) ₃ (NB2AP)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	109
Figura 4.53 – Espectro de emissão do complexo [Gd(BTFA) ₃ (NB2APM)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	110
Figura 4.54 – Espectro de emissão do complexo [Gd(BTFA) ₃ (BIPY)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	110
Figura 4.55 – Espectro de emissão do complexo [Gd(DBM) ₃ (H ₂ O)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	111
Figura 4.56 – Espectro de emissão do complexo [Gd(DBM) ₃ (NA2AP)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	111
Figura 4.57 – Espectro de emissão do complexo [Gd(DBM) ₃ (NA2APM)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	112
Figura 4.58 – Espectro de emissão do complexo [Gd(DBM) ₃ (NTF2AP)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	112
Figura 4.59 – Espectro de emissão do complexo [Gd(DBM) ₃ (NTF2APM)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	113
Figura 4.60 – Espectro de emissão do complexo [Gd(DBM) ₃ (NB2AP) ₂], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	113
Figura 4.61 – Espectro de emissão do complexo [Gd(DBM) ₃ (NB2APM)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	114
Figura 4.62 – Espectro de emissão do complexo [Gd(DBM) ₃ (BIPY)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	114
Figura 4.63 – Espectro de emissão do complexo [Gd(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	115
Figura 4.64 – Espectro de emissão do complexo [Gd(TTA) ₃ (NA2AP)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	115
Figura 4.65 – Espectro de emissão do complexo [Gd(TTA) ₃ (NA2APM) ₂], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	116
Figura 4.66 – Espectro de emissão do complexo [Gd(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	116

Figura 4.67 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{NTF2APM})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	117
Figura 4.68 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{NB2AP})_2]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	117
Figura 4.69 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	118
Figura 4.70 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.....	118
Figura 4.71 – Diagrama de energia de Jablonski dos níveis de emissão dos íons Ln^{3+} e estado tripleto dos ligantes.....	119
Figura 4.72 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	122
Figura 4.73 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	123
Figura 4.74 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	123
Figura 4.75 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	124
Figura 4.76 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	124
Figura 4.77 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	125
Figura 4.78 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	125
Figura 4.79 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	126

Figura 4.80 – Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	126
Figura 4.81 – Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (NA2AP)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	127
Figura 4.82 – Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (NA2APM)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	127
Figura 4.83 – Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (NTF2AP)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	128
Figura 4.84 – Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (NTF2APM)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	128
Figura 4.85 – Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (NB2AP) ₂] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	129
Figura 4.86 – Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (NB2APM)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	129
Figura 4.87 – Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (BIPY)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	130
Figura 4.88 – Espectro de excitação do complexo [Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	130
Figura 4.89 – Espectro de excitação do complexo [Eu(TTA) ₃ (NA2AP)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	131
Figura 4.90 – Espectro de excitação do complexo [Eu(TTA) ₃ (NA2APM) ₂] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	131

Figura 4.91 – Espectro de excitação do complexo [Eu(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	132
Figura 4.92 – Espectro de excitação do complexo [Eu(TTA) ₃ (NTF2APM)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	132
Figura 4.93 – Espectro de excitação do complexo [Eu(TTA) ₃ (NB2AP) ₂] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	133
Figura 4.94 – Espectro de excitação do complexo [Eu(TTA) ₃ (NB2APM)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	133
Figura 4.95 – Espectro de excitação do complexo [Eu(TTA) ₃ (BIPY)] no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio (~77 K).....	134
Figura 4.96 – Espectro de emissão do complexo [Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	135
Figura 4.97 – Espectro de emissão do complexo [Eu(BTFA) ₃ (NA2AP)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	136
Figura 4.98 – Espectro de emissão do complexo [Eu(BTFA) ₃ (NA2APM)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	136
Figura 4.99 – Espectro de emissão do complexo [Eu(BTFA) ₃ (NTF2AP)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	137
Figura 4.100 – Espectro de emissão do complexo [Eu(BTFA) ₃ (NTF2APM)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	137
Figura 4.101 – Espectro de emissão do complexo [Eu(BTFA) ₃ (NB2AP)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	138

Figura 4.102 – Espectro de emissão do complexo [Eu(BTFA) ₃ (NB2APM)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	138
Figura 4.103 – Espectro de emissão do complexo [Eu(BTFA) ₃ (BIPY)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	139
Figura 4.104 – Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	139
Figura 4.105 – Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (NA2AP)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	140
Figura 4.106 – Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (NA2APM)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	140
Figura 4.107 – Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (NTF2AP)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	141
Figura 4.108 – Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (NTF2APM)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	141
Figura 4.109 – Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (NB2AP) ₂] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	142
Figura 4.110 – Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (NB2APM)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	142
Figura 4.111 – Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (BIPY)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	143
Figura 4.112 – Espectro de emissão do complexo [Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	143

Figura 4.113 – Espectro de emissão do complexo [Eu(TTA) ₃ (NA2AP)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	144
Figura 4.114 – Espectro de emissão do complexo [Eu(TTA) ₃ (NA2APM) ₂] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	144
Figura 4.115 – Espectro de emissão do complexo [Eu(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	145
Figura 4.116 – Espectro de emissão do complexo [Eu(TTA) ₃ (NTF2APM)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	145
Figura 4.117 – Espectro de emissão do complexo [Eu(TTA) ₃ (NB2AP) ₂] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	146
Figura 4.118 – Espectro de emissão do complexo [Eu(TTA) ₃ (NB2APM)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	146
Figura 4.119 – Espectro de emissão do complexo [Eu(TTA) ₃ (BIPY)] no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e na temperatura ambiente (~300 K).....	147
Figura 4.120 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂], com emissão monitorada na transição hipersensível ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	149
Figura 4.121 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(BTFA) ₃ (NA2AP)], com emissão monitorada na transição hipersensível ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	149
Figura 4.122 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(BTFA) ₃ (NA2APM)], com emissão monitorada na transição hipersensível ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	150
Figura 4.123 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(BTFA) ₃ (NTF2AP)], com emissão monitorada na transição hipersensível ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	150

Figura 4.124 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(BTFA) ₃ (NTF2APM)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	151
Figura 4.125 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(BTFA) ₃ (NB2AP)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	151
Figura 4.126 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(BTFA) ₃ (NB2APM)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	152
Figura 4.127 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(BTFA) ₃ (BIPY)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	152
Figura 4.128 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	153
Figura 4.129 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(DBM) ₃ (NA2AP)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	153
Figura 4.130 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(DBM) ₃ (NA2APM)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	154
Figura 4.131 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(DBM) ₃ (NTF2AP)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	154
Figura 4.132 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(DBM) ₃ (NTF2APM)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	155
Figura 4.133 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(DBM) ₃ (NB2AP) ₂], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	155
Figura 4.134 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(DBM) ₃ (NB2APM)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	156

Figura 4.135 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(DBM) ₃ (BIPY)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	156
Figura 4.136 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	157
Figura 4.137 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(TTA) ₃ (NA2AP)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	157
Figura 4.138 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(TTA) ₃ (NA2APM) ₂], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	158
Figura 4.139 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	158
Figura 4.140 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(TTA) ₃ (NTF2APM)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	159
Figura 4.141 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(TTA) ₃ (NB2AP) ₂], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	160
Figura 4.142 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(TTA) ₃ (NB2APM)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	160
Figura 4.143 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(TTA) ₃ (BIPY)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.....	160
Figura 5.1 – As estruturas dos ligantes e superposições de OMLs. Isosuperfícies geradas para 0,2 e/a_0^3	168
Figura 5.2 – Representação das deformações estruturais aplicadas pelo programa JOYSpectra. Os átomos vermelhos representam os ligantes principais, enquanto os átomos amarelos representam ligantes auxiliares. A deformação angular é feita apenas nos quatro átomos na parte	

inferior, congelando os ligantes superiores. A deformação do grupo é feita com a aproximação / separação dos ligantes auxiliares.....170

Figura 5.3 – Parâmetros de intensidade $\Omega_{\lambda=2,4}$ (10^{-20} cm²) em mapas de contorno em função da deformação angular ϕ (grau) e variações de distância de grupo auxiliar (Å) para cada ligante principal (BTFA no topo, DBM no meio e TTA no fundo). Os diferentes ligantes auxiliares são representados por diferentes marcadores para compostos a 77 K (cor azul) e 300 K (cor preta).....172

]

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais f-f.....	44
Tabela 2.2 – Visão geral das transições no íon Eu^{3+}	46
Tabela 3.1 – Substâncias utilizadas e procedência.....	56
Tabela 4.1 – Principais frequências vibracionais dos ligantes β -dicetonatos e amidas livres nos complexos de Eu^{3+} na região do infravermelho.....	77
Tabela 4.2 – Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, H, N e Eu^{3+} nos complexos sintetizados.....	79
Tabela 4.3 – Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, H, N e Gd^{3+} nos complexos sintetizados.....	80
Tabela 4.4 – Pontos de fusão (P.F., °C), intervalos de temperatura (°C), perdas de massa (%) e resíduo (%) obtidos nas análises termogravimétricas dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{L})_x]$	93
Tabela 4.5 – Energias (cm^{-1}) e comprimentos de onda (nm) dos estados tripletos (T_1) dos ligantes, obtidos a partir de dados de emissão dos complexos $[\text{Gd}(\beta\text{-dik})_3(\text{L})_x]$	119
Tabela 4.6 – Parâmetros de intensidade experimental (Ω_λ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida do nível emissor (τ) e rendimento quântico intrínseco de emissão (Q_{Ln}^{Ln}) dos complexos hidratados, $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$, e substituídos, $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{L})_x]$, em 300 K e 77 K.....	164
Tabela 5.1 – Polarizabilidade isotrópica molecular média α_{OP} (em $\text{\AA}^3$), a polarizabilidade efetiva do ligante α' (em $\text{\AA}^3$), as ligações químicas Eu-L sobrepõem a polarizabilidade α_{OP} (em $10^{-2} \text{\AA}^3$) e o fator de carga g (sem dimensão).....	169
Tabela 5.2 – RMSD (em $\text{\AA}$) para a primeira esfera de coordenação nos complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{LA})]$ (LA = Ligante Auxiliar).....	169
Tabela 5.3 – Parâmetros de intensidade teóricos $\Omega_\lambda^{\text{theo}}$ (em 10^{-20} cm^2) dos compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{AL})_x]$ obtidos através de deformações estruturais (ϕ é o ângulo e GD é a distância do grupo auxiliary em $\text{\AA}$) simulando as mudanças de temperatura (77 e 300 K). AL são os ligantes auxiliares (NA2AP, NA2APM, NTF2AP, NTF2APM, NB2AP e NB2APM; x = 1 ou 2) e β -dik são os ligantes principais (BTFA, DBM e TTA).....	171

LISTA DE SÍMBOLOS

Q_{Ln}^{Ln} – Rendimento quântico intrínseco

Ω_2 – Parâmetro de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$

Ω_4 – Parâmetro de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$

2AP – 2-aminopiridina

2APM – 2-aminopirimidina

A_{nrad} – Taxa de decaimento não-radiativa

A_{rad} – Taxa de decaimento radiativa

A_{total} – Taxa de decaimento total

BIPY – 2,2'-bipiridina

CCD – Cromatografia em camada delgada

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

DMCLs – Dispositivos Moleculares Conversores de Luz

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

HBTFa – 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona

HBZAC – Benzoilacetona

HDBM – Dibenzoilmetano

HTTA – Tenoiltrifluoroacetona

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

Ln^{3+} – Íon lantanídeo trivalente

NA2AP – N-(piridin-2-il)acetamida

NA2APM – N-(pirimidin-2-il)acetamida

NB2AP – N-(piridin-2-il)benzamida

NB2APM – N-(pirimidin-2-il)benzamida

NTF2AP – N-(piridin-2-il)trifluoroacetamida

NTF2APM – N-(pirimidin-2-il)trifluoroacetamida

OLEDs – Dispositivos orgânicos emissores de luz

TG – Termogravimetria

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

A expressão “terras raras” é recomendada pela Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (“International Union of Pure and Applied Chemistry”) para designar os elementos escândio (Sc), ítrio (Y) e a série do lantânio. A série do lantânio engloba os elementos de número atômico 57 a 71, ou seja, do elemento lantânio (La) ao lutécio (Lu). O termo “lantanídeos”, por sua vez, refere-se aos elementos de número atômico 58 a 71, portanto, exclui o lantânio [1]. A Figura 1.1 mostra a posição dos elementos lantanídeos na Tabela Periódica.

Terras Raras

Sc
Y

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Lantanídeos

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Figura 1.1 – Representação da Tabela Periódica, com destaque para os grupos de elementos classificados como Lantanídeos e Terras Raras [2].

A configuração eletrônica dos lantanídeos é: $[\text{Xe}] 4f^N 5d^0 6s^2$ ou $4f^{N-1} 5d^1 6s^2$, onde $[\text{Xe}]$ representa a configuração eletrônica do xenônio e N é o número de elétrons 4f. A química dos lantanídeos é predominantemente iônica e determinada pelo tamanho de seus cátions trivalentes (Ln^{3+}). Alguns podem ser divalentes ou tetravalentes, mas estes íons são, na maioria das vezes, menos estáveis que os trivalentes [3].

Nos elementos lantanídeos ocorre a contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos. Algumas das consequências da contração lantanídica são variações nas propriedades dos metais ou dos cátions com um determinado número de oxidação e mudanças nos números de coordenação. Além disso, a ocorrência da contração lantanídica faz com que os raios das espécies dos metais lantanídeos

sejam reduzidos para valores próximos aos do ítrio, como é o caso do érbio e hólmio, ou para valores ainda menores, como ocorre para os elementos túlio, itérbio e lutécio [3].

Outra consequência dessa contração está relacionada com a acidez de Lewis dos elementos que aumenta ao longo da série. E esta diferença de acidez é responsável pela separação dos lantanídeos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série [1].

Os raios iônicos dos lantanídeos e do ítrio são da ordem de 80-100 pm (dependendo do número de coordenação), facilitando aos íons um alto número de ligantes. Assim, os números de coordenação associados aos lantanídeos são tipicamente 8-9, chegando a 12 em alguns casos. Observa-se, ainda, uma tendência de diminuição de números de coordenação ao longo da série em virtude da contração lantanídica, sendo que o ítrio normalmente apresenta comportamento comparável ao disprósio ou ao hólmio [2]. Como esses cátions apresentam altas razões carga/raio, trata-se de íons bastante polarizantes, classificados, portanto, como ácidos duros de Pearson [1]. Dessa forma, os lantanídeos possuem preferência por ligantes que se comportem como bases duras, especialmente aquelas contendo oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores [2].

Além de assumirem altos números de coordenação, os lantanídeos também não apresentam, ao contrário dos metais do bloco *d*, direcionalidade com relação às geometrias de coordenação, que são determinadas quase que exclusivamente por fatores estéricos (isto é, de modo que os ligantes apresentem as menores repulsões entre si). Essa característica é consequência da natureza dos orbitais *4f*. Com isso, tais orbitais são pouco disponíveis para a formação de ligações com recobrimento com outros orbitais, o que resulta em um baixo efeito sobre as geometrias de coordenação. Dessa forma, as ligações estabelecidas pelos íons lantanídeos têm caráter predominantemente iônico [2].

Se os orbitais *4f* são mais internos com respeito aos *5s* e *5p*, é de se esperar que haja uma proteção por parte dos últimos no que se refere ao efeito do ambiente químico sobre as propriedades desses orbitais. Dessa forma, os elétrons *4f* são pouco afetados pelo campo ligante em que os íons lantanídeos se inserem, fazendo com que esse efeito seja muito menos significativo em comparação aos orbitais *d* de elementos de transição. Isso resulta em espectros eletrônicos com bandas bastante estreitas, cujas posições espectrais apresentam uma dependência consideravelmente pequena com respeito aos ligantes [2].

As propriedades espectroscópicas e magnéticas de compostos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos são de enorme interesse em diversas áreas da ciência e tecnologia, pois esses complexos podem apresentar diversas aplicações tais como, ressonância magnética de imagem,

sensores luminescentes e materiais moleculares magnéticos. Quando esses complexos apresentam elevado rendimento quântico são considerados promissores Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) [4, 5]. Esse processo de conversão de luz, chamado de *sensibilização da luminescência* (Figura 1.2), envolve a absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes, que atuam como sensibilizadores, a transferência de energia do estado excitado do ligante para níveis 4f do íon metálico e a emissão de radiação no visível, característica do íon metálico [6].

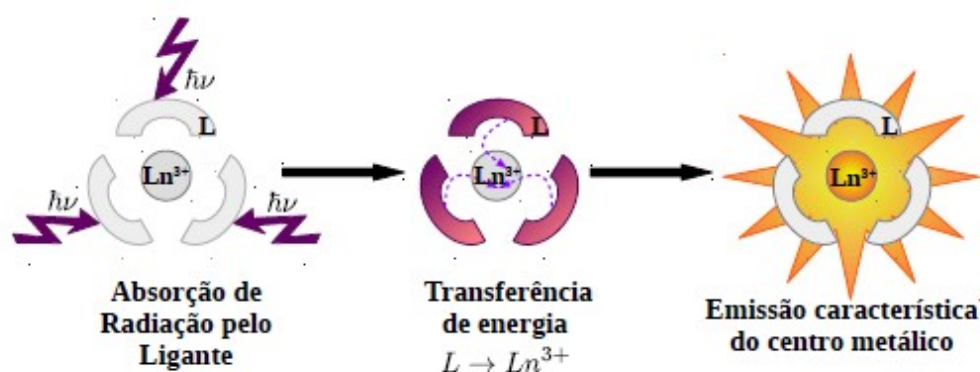


Figura 1.2 – Esquema ilustrativo do efeito antena em complexos de íons Ln^{3+} [7].

A energia acumulada pelos ligantes é então transferida para o centro metálico (lantânio) que retorna ao estado fundamental, liberando luz de um comprimento de onda maior, devido às perdas energéticas por transições não radiativas.

Os complexos de íons lantanídeos contendo β -dicetonas como ligantes são bastante estudados [5, 8-12], pois formam compostos estáveis e possuem boa capacidade de sensibilização de luminescência, através de processos de transferência de energia intramolecular ligante-metal. As classes de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos mais comumente estudadas são aquelas contendo três ligantes β -dicetonatos bidentados, nos quais a esfera de coordenação do metal é completada pela adição de ligantes neutros (amidas, aminas, fosfinóxidos), que dificultam a coordenação de espécies supressoras de luminescência, tais como moléculas do solvente e água [10].

As amidas são bastante utilizadas como ligantes em complexos contendo íons lantanídeos trivalentes [13-15]. Em complexos tris-dicetonatos elas possuem interação ligante-metal forte o suficiente para competir com as moléculas de solventes e assim completar a esfera de coordenação [10, 16, 17]. Além disso, a presença de grupos cromóforos piridil e carbonila faz com que essa classe de moléculas apresente alto coeficiente de absorvidade molar e, portanto,

podem atuar como eficientes *sensibilizadores*. A escolha das amidas apresentadas nesta tese é justificada por elas possuírem grupos funcionais similares as β -dicetonas também utilizadas na síntese dos novos complexos.

Com o fim de sintetizar complexos β -dicetonatos de Eu^{3+} com amidas como ligantes auxiliares, neste trabalho a combinação de três β -dicetonas (BTFA = 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetato; DBM = dibenzoilmetanato e TTA = 2-tenoiltrifluoroacetato), mais os seis ligantes auxiliares (NA2AP = N-(piridin-2-il)acetamida, NA2APM = N-(pirimidin-2-il)acetamida, NTF2AP = N-(piridin-2-il)trifluoroacetamida, NTF2APM = N-(pirimidin-2-il)trifluoroacetamida, NB2AP = N-(piridin-2-il)benzamida e NB2APM = N-(pirimidin-2-il)benzamida), foi possível a obtenção de 18 novos complexos. Os complexos hidratados e com o ligante 2,2'-bipiridina (BIPY) foram utilizados para comparação. Os respectivos complexos de gadolínio também foram sintetizados. As estruturas moleculares dos compostos utilizados estão representadas na [Figura 1.3](#).

Os complexos obtidos foram caracterizados e um estudo fotoluminescente foi realizado. Neste estudo, na maioria dos casos, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt experimentais (Ω_2 e Ω_4) para os complexos do íon Eu^{3+} mostraram variações em função da temperatura (77 e 300 K) que aparentemente não seguem claramente qualquer tendência. Por essa razão, foi necessária a modelagem computacional para auxiliar no entendimento da aleatoriedade dos dados de Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4), taxas radiativas (A_{rad}), tempo de vida (τ) e rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}).

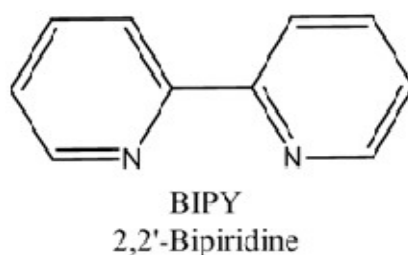
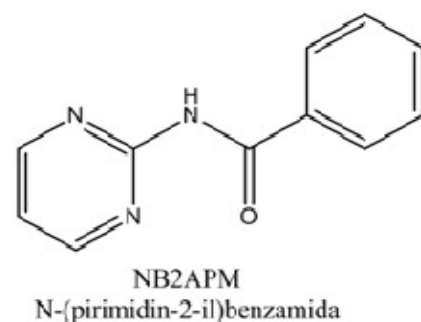
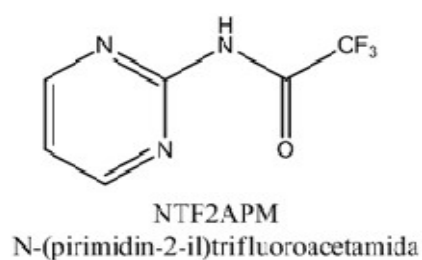
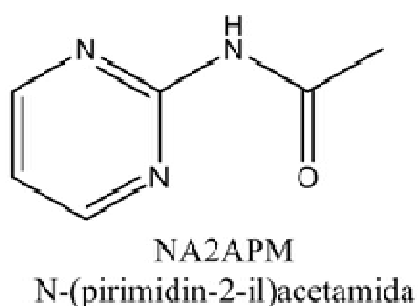
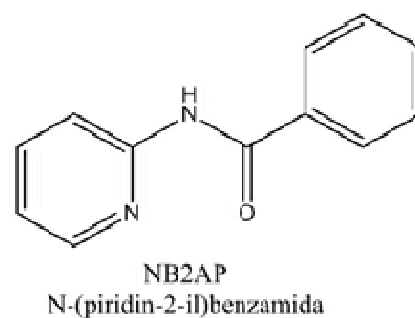
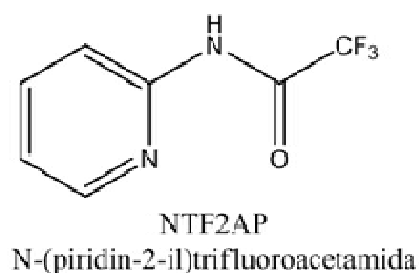
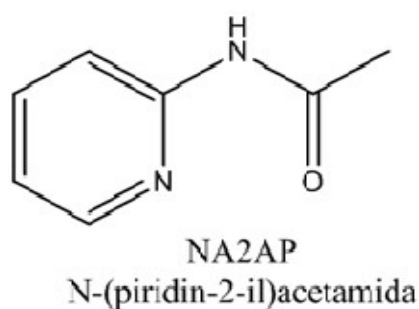
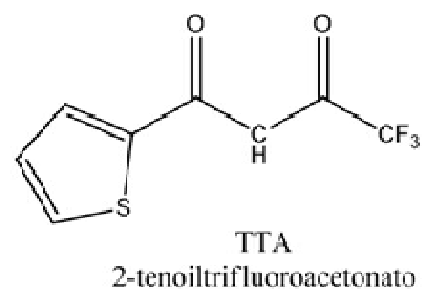
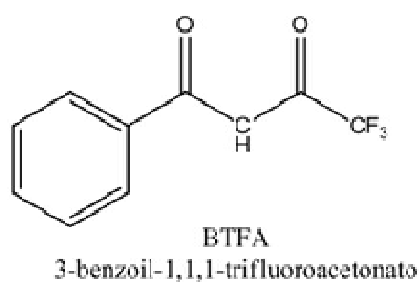


Figura 1.3 – Fórmulas estruturais dos ligantes.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar complexos β -dicetonatos de Eu^{3+} e Gd^{3+} com ligantes auxiliares N-(piridin-2-il)amidas ou N-(pirimidin-2-il)amidas, para a investigação das propriedades fotofísicas e modelagem estrutural teórica.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os principais objetivos buscados com o desenvolvimento deste trabalho foram:

- Sintetizar e caracterizar os ligantes auxiliares N-(piridin-2-il)amidas ou N-(pirimidin-2-il)amidas.
- Sintetizar e caracterizar complexos do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ com $x = 1$ ou 2 , $\beta\text{-dic}$ corresponde a um β -dicetonato (BTFA, DBM e TTA), L corresponde a um dos ligantes sintetizados no item anterior ($\text{L} = \text{NA2AP}$, NA2APM , NTF2AP , NTF2APM , NB2AP , NB2APM e BIPY).
- Determinar os estados tripleto (T_1 , cm^{-1}) dos ligantes coordenados a partir dos espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} .
- Caracterizar os complexos sintetizados por espectroscopia de fotoluminescência e medidas de tempo de vida dos estados excitados.
- Realizar uma modelagem estrutural teórica visando um melhor entendimento dos resultados experimentais.

Referências

- [1] Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry, *J. Am. Soc.*, v. 82, (1960), p. 5523.
- [2] SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; de SOUSA FILHO, P. C. *Rev. Virtual Quim*, v. 7, n 1, p.242-266, 2015.
- [3] Cotton, S. “*Lanthanide and actinide chemistry*”, Ed. John Wiley e Sons, Ltd, New Delhi, Índia, 2006.
- [4] HANNINEN, P; HARMA, H.; *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer, 2001.
- [5] SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JÚNIOR, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent

lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000.

[6] HASEGAWA, Y.; KITAGAWA, Y.; NAKANISHI, T. Effective photosensitized. Electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes. **NPG Asia Materials**. Vol. 10, p. 52-70, 2018.

[7] SILVA, I. F. Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto-estado de transferência de carga. 2016. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

[8] MENEZES, J. F. S. Estudo fotoluminescente de trisenoiltrifluoroacetatos de lantanídeos com sulfóxidos. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999

[9] TEOTONIO, E. E. S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. 2004. Tese de Doutorado (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade de São Paulo (USP).

[10] Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Kodaira, C. A.; Malta, O. L.; “Luminescence investigations on Eu(III) thenoyltrifluoroacetate complexes with amide ligands.” *J. Coord. Chem.*, vol. 56, n. 10, p. 913, 2003.

[11] Brito, H. F.; Carvalho, C. A. A.; Malta, O. L.; Passos, J. J.; Menezes, J. F. S.; Sinisterra, R. D. Spectroscopic study of the inclusion compound of β -cyclodextrin and Tris(dibenzoylmethane)europium(III) dihydrate. *Spectrochim. Acta A*. **1999**, 55, 2403-2410.

[12] Lourenço, A. V.; Kodaira, C. A.; Ramos-Sanchez, E. M.; Felinto, M. C. F. C.; Goto, H.; Gidlund, M.; Malta, O. L.; Brito, H. F. Luminescent material based on the [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] complex incorporated into modified silica particles for biological applications. *J. Inorg. Biochem.* **2013**, 123, 11-17.

[13] Baía, P.; André, J. P.; Geraldés, C. F. G. C.; Martins, J. A.; Merbach, A. E.; Tóth, E. Lanthanide(III) Chelates of DTPA Bis(amide) Glycoconjugates: Potential Imaging Agents Targeted at the Asialoglycoprotein Receptor. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2110-2119.

[14] Teotonio, E. S.; Espínola, J. G. P.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Oliveira, S. F.; de Faria, D. L. A.; Izumi, C. M. S. Influence of the N-[methylpyridyl]acetamide ligands on the photoluminescent properties of Eu(III)-perchlorate complexes. *Polyhedron*, v. 21. **2002**, p. 1837-1844.

[15] Sharma, G.; Narula, A. K. Synthesis of Eu(III) complexes with 2-aminopyridine and 1,10-phenanthroline: Structural, optical, thermal and morphological studies. *Sensors and Actuators B* 215. **2015**, 584-591.

[16] Kovacs, T. A.; Felinto, M. C. F. C.; Paolini, T. B.; Ali, B.; Nakamura, L. K. O.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L. Synthesis and photoluminescence properties of [Eu(dbm)₃.X] and [Eu(acac)₃.X] complexes. *J. Lumin.* **2018**, 193, 98-105.

[17] Rosa, I. L. V.; de Sousa Filho, P. C.; Neri, C. R.; Serra, O. A.; Figueiredo, A. T.; Varela, J. A.; Longo, E. Synthesis and Study of the Photophysical Properties of a New Eu³⁺ Complex with 3-Hydroxypicolinamide. *J. Fluoresc.* **2011**, 21, 1575-1583.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 Propriedades dos íons lantanídeos trivalentes – Aspectos Gerais

Ao formarem íons trivalentes, os lantanídeos assumem a configuração $[\text{Xe}]4f^n$ e os elétrons presentes na subcamada f são blindados pelas subcamadas mais externas e totalmente preenchidas, $5s^2 5p^6$. Desta forma, os orbitais 4f estão mais próximos do núcleo do que os orbitais 5s e 5p que são menos energéticos, como pode ser observado por meio da densidade de probabilidade radial (Figura 2.1). Isto faz com que os elétrons da camada 4f interajam fracamente com átomos ou moléculas ao redor, e que suas propriedades eletrônicas sejam pouco afetadas pelo ambiente químico. Sendo assim, bandas finas são observadas nos espectros de absorção e emissão nos compostos de íons Ln^{3+} . Como as transições 4f sofrem pequeno efeito da influência do ambiente químico, os baricentros das transições apresentam pequenos deslocamentos, facilitando a interpretação de seus dados espectrais. Por outro lado, os desdobramentos das transições dos íons Ln^{3+} são sensíveis ao ambiente químico em torno do íon metálico [1].

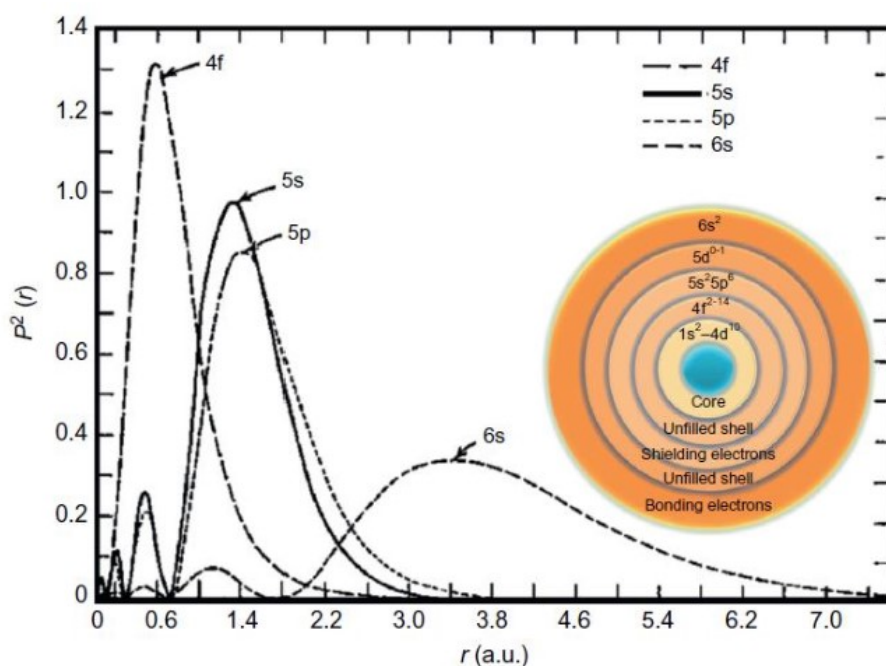


Figura 2.1 – Função de distribuição radial dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d e 6s [2].

Além das propriedades químicas, o caráter interno dos elétrons 4f e sua fraca interação com o campo ligante, contribuem para que os íons Ln^{3+} apresentem propriedades espectroscópicas e magnéticas singulares, se comparadas a outros cátions trivalentes. Desta

forma, os compostos desses íons são largamente aplicados no desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes, marcadores óticos, sondas luminescentes, agentes de contraste, entre outros [4-7].

2.2 Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes

Os níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes, quando se encontram em um ambiente de simetria esférica (íon livre), são representados por $^{2S+1}L_J$, no qual L é o momento angular orbital total (0, 1, 2, 3, 4, 5, ... correspondentes às letras S, P, D, F, G, H, ...), S é o número quântico de momento angular de spin total e J o número quântico de momento angular total $J (|L-S| \leq J \leq |L+S|)$, $(2S + 1)$ corresponde a multiplicidade de spin [4].

Os auto-estados associados a estes níveis de energia são oriundos de um hamiltoniano (H_{IL}) representado como sendo a soma de três parcelas, referentes ao campo central (H_0), a repulsão intereletrônica (H_C), e a interação spin-órbita (H_{SO}), como representado na Eq. 1 [4].

$$H_{IL} = H_0 + H_C + H_{SO} \quad (1)$$

Além das interações intrínsecas do íon livre, os elétrons 4f podem sofrer interações de menores magnitudes associadas às perturbações com o campo ligante, que remove parcial ou totalmente a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$. Desta forma, quando o íon Ln^{3+} está em um ambiente químico, deve ser considerada a interação com o campo ligante. Portanto, o hamiltoniano deve ser escrito como na Eq. 2 [4]:

$$H = H_{IL} + H_{CL} \quad (2)$$

H_{IL} é dado pela Equação (1) e H_{CL} é a interação entre os elétrons do íon central e o campo ligante. Esta nova interação implica a mistura de configurações de paridades opostas, permitindo algumas transições antes proibidas, bem como a quebra na degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$, alterando os níveis de energia do íon livre (Figura 2.2) [4].

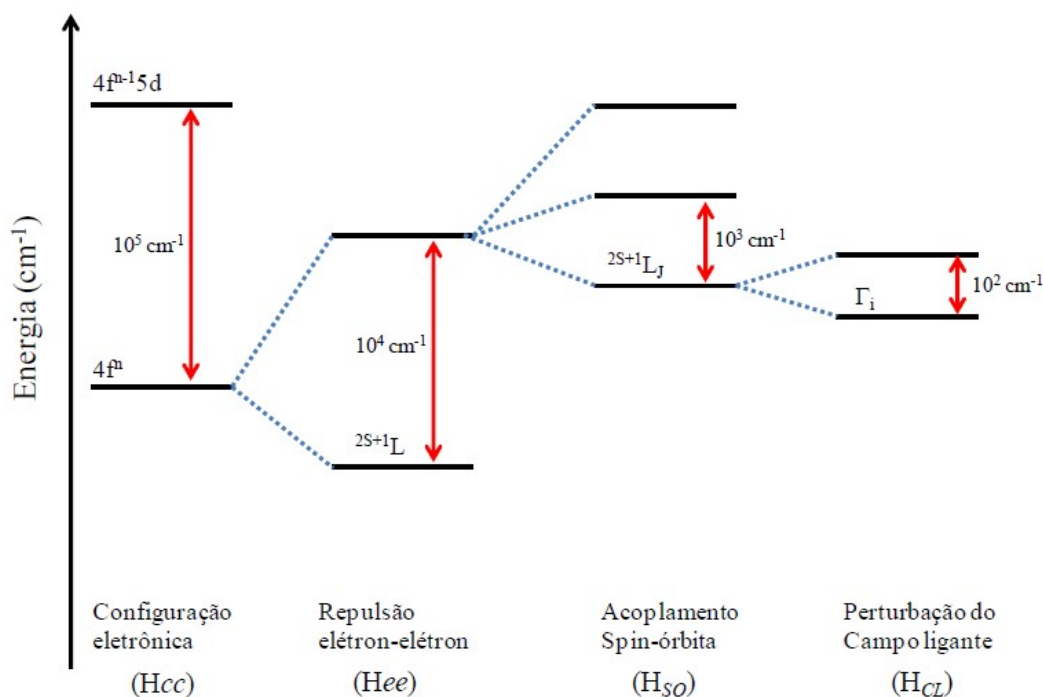


Figura 2.2 – Representação esquemática da quebra na degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ dos íons Ln^{3+} , pela interação com o campo ligante [5].

Desta forma, quando um íon lantanídeo se encontra num ambiente químico, os níveis de energia J desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança ao redor do íon. Assim sendo, os níveis $^{2S+1}L_J$ são característicos do íon livre e, quando estão em um ambiente químico, a simetria se afasta ainda mais da esférica, com os níveis desdobrando-se em no máximo $2J+1$ (para íons com número par de elétrons) e $J+1/2$ (para íons com número ímpar de elétrons) em função de efeitos do campo ligante [6].

Isto significa que o campo ligante nos íons lantanídeos atua quebrando a degenerescência contida no número quântico J . Esse é o conhecido efeito Stark, que depende da simetria ao redor do íon, sendo geralmente da ordem de 200 cm^{-1} . Nos lantanídeos, as perturbações que atuam sobre as configurações $4f^n$ para remover sua degenerescência são colocadas na seguinte ordem: $H_O > H_C > H_{SO} > H_{CL}$ [4]. Neste contexto, a blindagem dos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ sobre os orbitais $4f^n$ têm um efeito direto sobre a estrutura de níveis de energia dos íons Ln^{3+} . O desdobramento dos subníveis de energia provocado pelo campo ligante é de uma ordem de grandeza menor que o provocado pelo acoplamento spin-órbita. Esta propriedade torna a estrutura dos níveis de energia dos íons Ln^{3+} semelhante àquela encontrada para um íon livre (caráter atômico) [7].

2.3 Processo de Sensibilização da luminescência

A luminescência exibida pelos complexos de íons Eu^{3+} na região espectral do visível decorre de transições 4f-4f. As transições intraconfiguracionais-4f^N dos íons lantanídeos livres, nas quais estão envolvidos os orbitais parcialmente preenchidos 4f, são proibidas de acordo com a regra de seleção de Laporte. Segundo esta regra, em uma molécula ou íon centrossimétrico, somente transições acompanhadas por mudanças de paridade são permitidas por dipolo elétrico. No entanto, quando a simetria é diminuída pela presença do ambiente químico, as transições tornam-se permitidas, podendo-se observar a luminescência dos íons lantanídeos [7].

O baixo coeficiente de absortividade molar dos lantanídeos dificulta a excitação direta pela radiação eletromagnética. Neste contexto, em 1942, Weissman observou que, ao excitar complexos do íon Eu^{3+} coordenados com compostos orgânicos que apresentavam forte absorção na região do ultravioleta, havia um aumento significativo na intensidade de luminescência centrado no íon metálico. Além da boa capacidade de absorção de radiação, o composto orgânico transfere energia de forma eficiente para os estados excitados do íon Eu^{3+} que, por sua vez, emite luminescência vermelha. Este processo é conhecido como *sensibilização da luminescência* [1, 6-7].

A sensibilização da luminescência ocorre quando o ligante orgânico absorve radiação e há transição eletrônica do seu estado singlete fundamental para um estado singlete excitado. A partir deste, o ligante decai para o estado tripleto excitado de menor energia (cruzamento intersistema), ocorrendo transferência de energia para o nível emissor do íon metálico, levando à luminescência [1, 6-7]. É importante destacar que a eficiência da transferência de energia ligante-metal depende da posição energética relativa do estado tripleto (T_1 , cm^{-1}) dos ligantes orgânicos, como ilustrado na Figura 2.3.

Neste caso, quatro situações distintas podem ser observadas: (a) o estado tripleto do ligante está localizado abaixo do nível emissor do íon Ln^{3+} . Desta forma, não ocorre transferência de energia intramolecular ligante-metal; (b) o estado tripleto do ligante possui energia muito próxima ao nível emissor do íon Ln^{3+} . Neste caso, ocorre o processo de retro-transferência de energia do íon lantanídeo para o ligante ($T \leftrightarrow E_m$), o que torna baixa a intensidade de luminescência; (c) o estado tripleto do ligante encontra-se acima do nível emissor do íon lantanídeo, podendo ocorrer uma eficiente transferência de energia e uma minimização no processo de retro-transferência; (d) o estado tripleto do ligante tem energia muito acima do nível emissor do íon lantanídeo, também ocorrendo o processo de retrotransferência de energia do íon Ln^{3+} para o ligante, resultando numa baixa intensidade de luminescência [8]. Destes

mecanismos, o (c) é a forma mais eficiente de transferência de energia intramolecular ligante-metal em compostos de coordenação de íons lantanídeos.

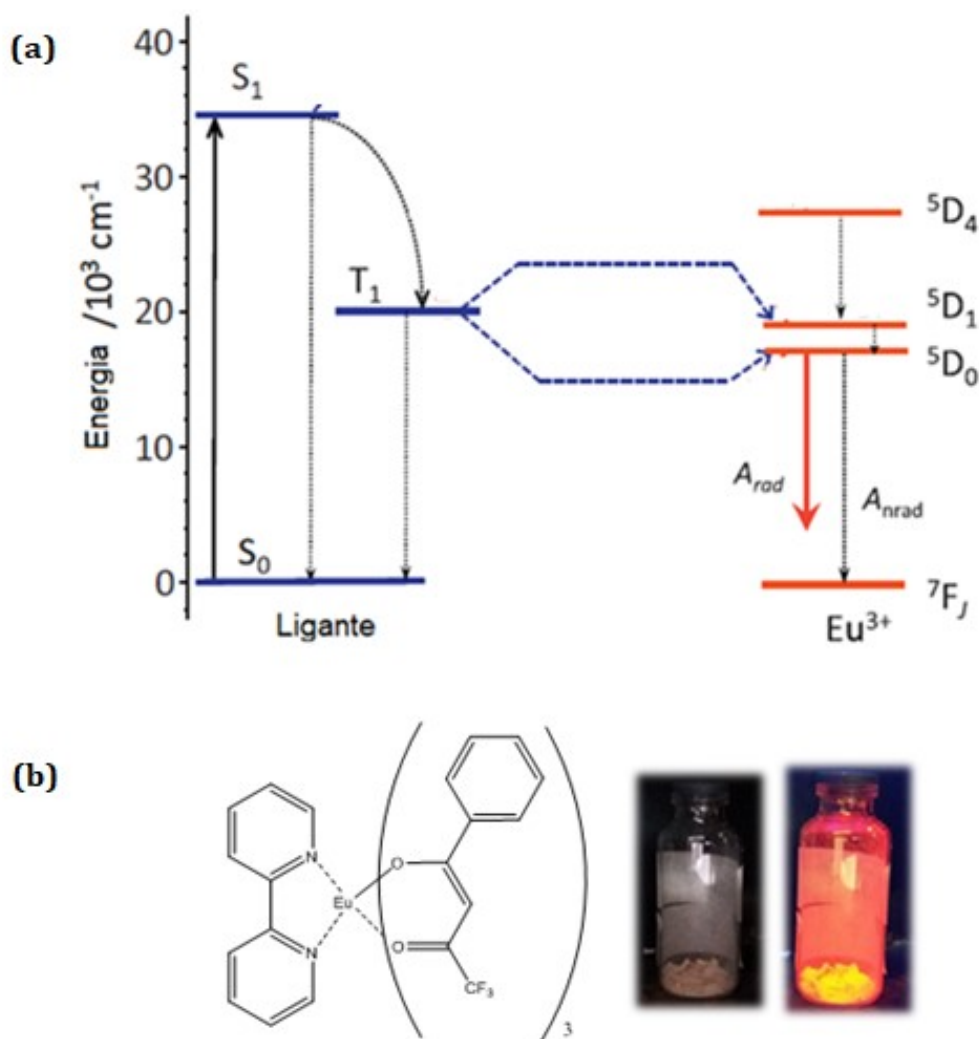


Figura 2.3 – (a) Diagrama de níveis de energia típico para um composto de coordenação luminescente do íon Eu^{3+} , associado à sensibilização da luminescência. (b) Complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$ na ausência e na presença de fonte de excitação.

As misturas interconfiguracionais, efeitos de acoplamento spin-órbita, populações ativadas termicamente, dentre outros efeitos, faz com que as emissões f-f sejam intensas [6, 7]. Nos complexos de lantanídeos, o espectro de absorção na região UV-Vis consiste de bandas largas e intensas devido às transições localizadas nos ligantes, e o espectro de emissão é caracterizado por apresentar bandas estreitas devido às transições f-f. No entanto, a variação do ambiente químico do íon causa desdobramentos dos níveis de energia e nas intensidades relativas das bandas. Há também vários canais não radiativos que geralmente suprimem a luminescência.

O solvente ou grupos doadores dos ligantes pode contribuir bastante para esta supressão quando seus modos vibracionais forem de alta frequência, como é o caso das ligações OH, NH e CH [9].

Em particular, os compostos contendo o íon Eu^{3+} são os mais estudados, por apresentarem alta luminescência na região do vermelho. Além disso, a partir de seus espectros de emissão, pode-se obter informações sobre os desdobramentos do campo ligante, processos de transferência de energia e rendimento quântico intrínseco do estado emissor. Estes espectros apresentam, principalmente, bandas características das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ apresentam intensidades muito baixas e dificilmente são observadas nos espectros. O número de bandas associado a cada transição depende da simetria ao redor do íon Ln^{3+} e pode ser determinado usando a teoria de grupos [6].

2.3.1 β -dicetonas como ligantes em complexos de lantanídeos

Existe um interesse no estudo dos complexos tris- β -dicetonatos de lantanídeos, devido às várias características que fazem deles bastante utilizados, principalmente pelo fato de serem usados como precursores de outros complexos [2, 5, 8-11]. É grande o número de moléculas que podem formar complexos com os tris- β -dicetonatos, por exemplo, doadores heterocíclicos de nitrogênio, tais como piridina, 2,2'-bidipiridina, 1,10-fenantrolina e 2,2,6',2''-terpiridina, bem como doadores de oxigênio, tais como água, dimetil sulfóxido, dimetil formamida, óxido trifenilfosfina, dentre outros [9].

A classe de complexos de lantanídeos com ligantes β -dicetonas tem sido extensivamente estudada [2, 5, 8-14]. A espectroscopia de complexos de lantanídeos β -dicetonatos foi intensivamente estudada durante os anos 60 e 70, devido ao seu potencial na aplicação de lasers [11]. Duas espécies desta classe de complexos tem sido bastante caracterizadas, os tetrakis- β -dicetonatos, $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_4]^-$, e os tris- β -dicetonatos, $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3]$.

2.3.2 Amidas como ligantes em complexos de lantanídeos

As amidas constituem uma importante classe de compostos orgânicos que são utilizadas como eficientes antenas na coordenação com íons lantanídeos. Teotonio *et al.* reportaram a síntese, caracterização e estudo espectroscópico de complexos percloratos de Eu^{3+} , com ligantes auxiliares derivados da N-(x-metilpiridina)acetamida ($x = 3, 4$ e 6) [15]. Em outro trabalho,

Teotônio e colaboradores relataram a síntese de complexos de Eu^{3+} com ligantes neutros acetamida e pirazinamida, utilizando o β -dicetonato 2-tenoiltrifluoroacetato (TTA) [9].

Várias amidas, tais como a ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), acetamida e derivados, biureto ($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$) e acetilureia ($\text{CH}_3\text{CONHCONH}_2$) apresentaram vários sítios de coordenação e foram utilizados como ligantes em complexos de lantanídeos [16]. Zafiropoulos et al. [17] reportaram a síntese de vários sistemas de complexos de Ln^{3+} com derivados da 2-aminopiridina.

Nonoyama et al. relataram a síntese de complexos de paládio (II), cobalto (II), níquel (II) e cobre (II) com a amida N-(2-piridil)acetamida. Neste trabalho a amida se coordenou aos metais Co, Ni e Cu de forma bidentada através do átomo de nitrogênio do anel piridina e do átomo oxigênio da carbonila. Já com o paládio, a amida se coordenou de forma monodentada através do átomo de nitrogênio do anel piridina [18].

Complexos de európio, especialmente aqueles coordenados por ligantes quelantes de oxigênio, como dicetonas, mostram boa estabilidade no ar e podem ser usados como materiais emissores no vermelho. Os complexos $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NA2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ foram sintetizados e caracterizados, apresentando rendimentos quântico intrínseco superiores aos correspondentes tris-dicetonatos hidratados e tetrakis-dicetonatos. Este resultado indica que a substituição do fragmento $\text{R}(\text{CO})\text{CH}-$ pelo grupo 2-aminopiridil (Figura 2.4) de um dos ligantes dos complexos tetrakis-dicetonatos de Eu^{3+} seja uma boa estratégia para gerar complexos altamente luminescentes [19].

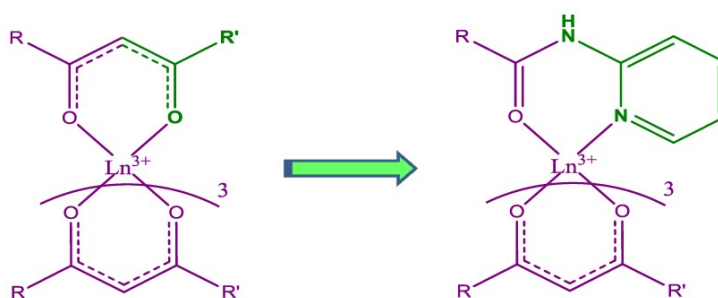


Figura 2.4 – Estrutura geral dos complexos tetrakis- β -dicetonatos e complexos tris- β -dicetonatos com ligantes amidas [19].

Em outro trabalho, foram investigadas as propriedades fotoluminescentes de novos compostos de coordenação de isotiocianatos de lantanídeos com os ligantes NA2AP, NB2AP e NB2APM [20]. Sharma e Narula sintetizaram três complexos de európio $[\text{Eu}(\text{2-ap})_3(\text{phen})]\text{Cl}_3$ (1), $[\text{Eu}(\text{2-ap})_2(\text{phen})_2]\text{Cl}_3$ (2) e $[\text{Eu}(\text{2-ap})(\text{phen})_3]\text{Cl}_3$ (3) com diferentes proporções dos ligantes 2-ap e phen (2-ap = 2-aminopiridina e phen = 1,10-fenantrolina). Os complexos exibiram intensa

emissão no vermelho em 615 nm, característica da transição hipersensível do íon Eu^{3+} . Também foi observado que com o aumento na proporção do ligante phen, ocorreu um aumento no rendimento quântico e no tempo de vida de luminescência na seguinte ordem de complexos (1) < (2) < (3) [21].

Kovacs e colaboradores [22] sintetizaram e investigaram as propriedades luminescentes dos complexos $[\text{Eu}(\text{ACAC})_3\text{PX}]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PX}]$ (PX = piroxicam), representados na Figura 2.5. Neste estudo verificou-se uma mudança nos rendimentos quântico intrínseco de emissão, quando as moléculas de água nos complexos $[\text{Eu}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ são substituídas pelo ligante piroxicam.

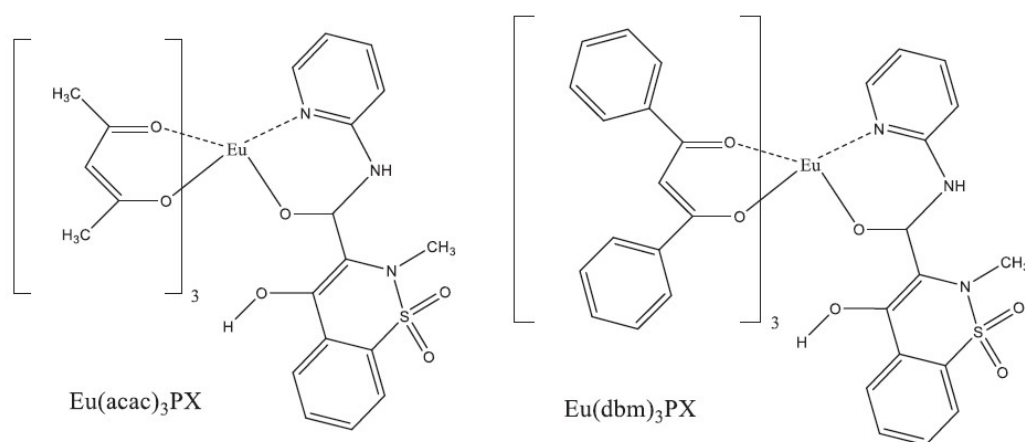


Figura 2.5 – Estrutura molecular dos complexos $[\text{Eu}(\text{ACAC})_3\text{PX}]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PX}]$ [22].

Os espectros de absorção na região do infravermelho constituem uma valiosa ferramenta na obtenção de informações a respeito do átomo do ligante que encontra-se coordenado ao íon lantanídeo. Para isto, os espectros vibracionais dos complexos são comparados com aqueles das amidas livres. Os espectros dos ligantes amidas apresentam várias bandas que fornecem dados a respeito de suas estruturas. As principais bandas atribuídas às amidas na região do infravermelho são [23]:

- **Banda I de amida:** Banda de $\nu(\text{C} = \text{O})$ que ocorre como uma banda forte em aproximadamente $1680\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$.
- **Banda II de amida:** Banda de deformação angular N – H acoplado com outros tipos de vibrações, como por exemplo, o $\nu(\text{C} - \text{N})$ e o movimento de estiramento simétrico do esqueleto $\text{O} = \text{C} - \text{N}$. ocorre em amidas primárias ou secundárias, em torno de $1640\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$.
- **Banda III de amida:** Corresponde a uma sobreposição de vários modos vibracionais $\nu(\text{C} = \text{O})$, $\nu(\text{C} - \text{N})$, $\delta(\text{CNH})$, $\delta(\text{OCN})$ em aproximadamente 1300 cm^{-1} .

Os espectros na região do infravermelho dos complexos nos quais a coordenação ocorre de forma monodentada pelo oxigênio da carbonila, apresentam deslocamento das frequências de

estiramento ν (C = O) (banda I da amida) para região de menor energia e deslocamento da frequência do grupo ν (CN) para região de maior energia [23].

2.3.3 Complexos [Eu(β -dic)₃(BIPY)]

Batista *et al.* (1998), sintetizaram os complexos [Eu(BZAC)₃(BIPY)] e [Eu(BTFA)₃(BIPY)]. Neste trabalho, a partir de dados cristalográficos e estudo luminescente, os autores demonstraram através de cálculos teóricos das estruturas moleculares e dos níveis de energia dos complexos que ocorre aumento do rendimento quântico de luminescência quando o grupo CH₃, no complexo [Eu(BZAC)₃(BIPY)], é substituído pelo grupo CF₃, no complexo [Eu(BTFA)₃(BIPY)]. De fato, parece haver três fatores em conjunto para aumentar a eficiência do processo de luminescência: 1) diminuição na diferença de energia doador-receptor, 2) diminuição na distância doador-receptor e 3) diminuição no acoplamento vibrônico com os modos vibracionais C-F [11]. A Figura 2.6 mostra a estrutura molecular calculada do composto [Eu(BTFA)₃(BIPY)] [12].

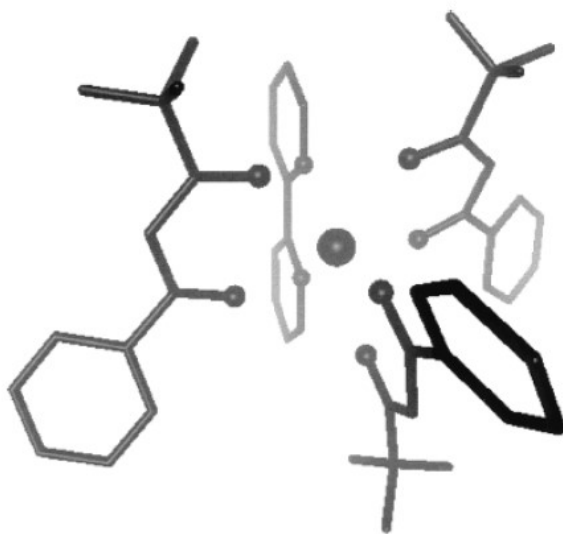


Figura 2.6 – Estrutura molecular calculada do composto [Eu(BTFA)₃(BIPY)] [12].

Faustino e colaboradores [24] também estudaram os complexos [Eu(BZAC)₃(BIPY)], [Eu(BTFA)₃(BIPY)], dentro outros, e realizaram uma comparação teórico e experimental dos rendimentos quânticos de luminescência, no qual obtiveram uma boa correlação, como demonstra a Figura 2.7.

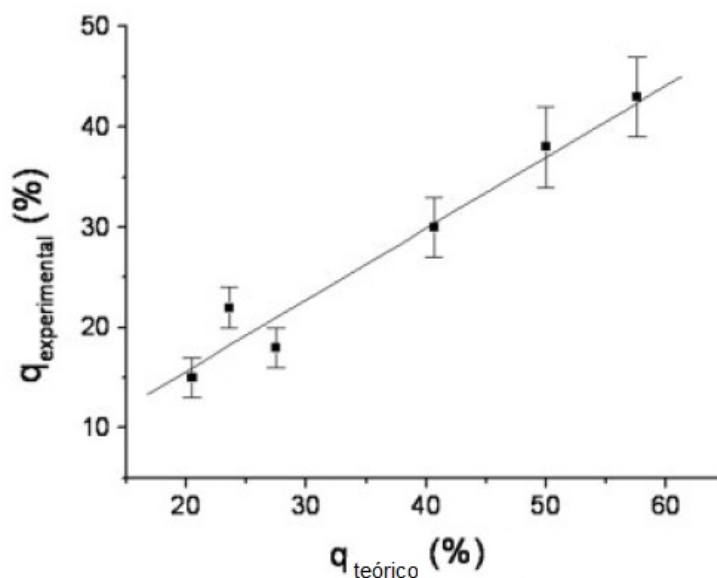


Figura 2.7 – Rendimento quântico de luminescência calculado *versus* experimental [24].

O complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$ já é conhecido da literatura e inclusive faz parte de diversos estudos. Deichmann e colaboradores estudaram a emissão de blendas do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$ com poli(9-vinil carbazol) (PVK-Eu) e medidas resolvidas no tempo indicaram que a microestrutura da matriz polimérica não afetou as propriedades eletro-ópticas das blendas [25]. Chitnis e colaboradores também realizaram um estudo com o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$, no qual sintetizaram este composto em diversos valores de pH na faixa de 8 e 6. Os compostos apresentaram forte emissão no vermelho, no entanto o complexo de pH 7,5 apresentou maior intensidade luminescente [26].

Os complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$ foram discutidos nos trabalhos de Filipescu [27] e Wong [28]. Filipescu realizou um estudo luminescente comparativo entre os compostos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{P}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$, $\text{P}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ (P = piperidínio), $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PHEN})]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PHEN})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$ [27]. Wong e colaboradores investigaram o mecanismo de triboluminescência do novo complexo obtido $\text{Eu}(\text{DBM})_4\text{TMP}$ e comparou com vários complexos, dentre eles $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$ [28].

2.4 Propriedades Luminescentes do íon Eu^{3+} – Transições Eletrônicas

De acordo com as regras de seleção para transições eletrônicas, as transições intraconfiguracionais- $4f$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ são proibidas pelo mecanismo de dipolo-elétrico devido à regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$). Porém são permitidas pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado

(DEF), que se dá via mistura entre estados de configurações com paridades opostas, produzida pelos componentes ímpares do hamiltoniano do campo ligante. Neste contexto, essas transições exibem intensidades (Figura 2.8) significativas, somente quando a sensibilização da luminescência é operativa [6].

Outras transições também podem ser observadas, como as de dipolo magnético (DM) permitidas pela regra de Laporte, 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 2.1 [6].

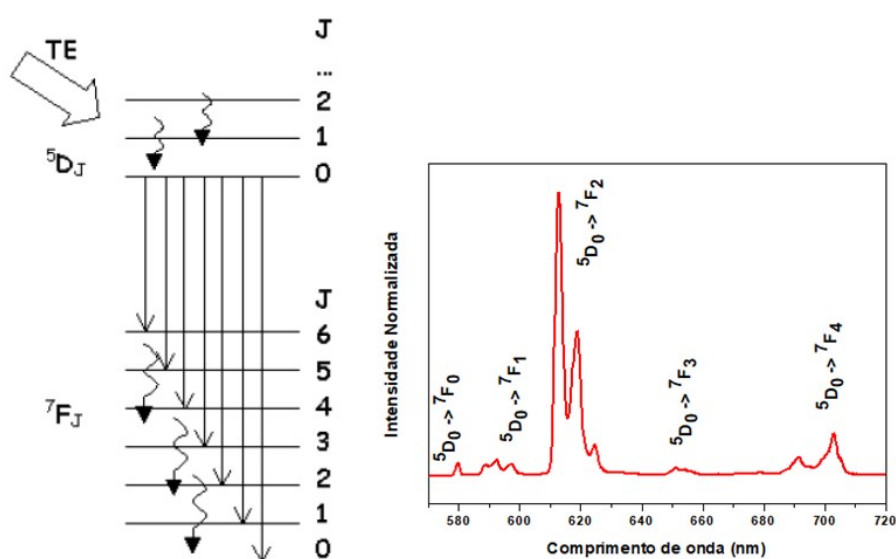


Figura 2.8 – Transições eletrônicas do íon Eu^{3+} e os vários níveis J. TE: Transferência de energia.

Tabela 2.1 – 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

Apesar da relaxação da regra de Laporte, outras regras de seleção por simetria e J's devem ser consideradas na interpretação espectral dessas transições. Neste contexto, cada transição apresenta um aspecto peculiar, como segue:

- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida, tanto pelo mecanismo dipolo elétrico, como por dipolo magnético. No entanto, com a relaxação da regra de seleção, esta transição pode ocorrer por dipolo elétrico, devido à mistura de J's causada pelo campo ligante, ocorrendo apenas em um ambiente de simetria C_{nv} , C_n ou C_s [8]. Considerando que ambos os estados envolvidos são não degenerados esta transição resulta em uma única banda na região espectral de ~ 579 nm.
- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, por ser permitida pelo mecanismo de dipolo magnético, é utilizada como referência na análise de dados espectrais em complexos de Eu^{3+} , visto que sua intensidade varia pouco em função do ambiente químico. Esta transição pode surgir com no máximo três picos em torno de 604 nm, e é geralmente usada como referência interna na investigação quantitativa dos dados espectrais [6].
- As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ são permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado e proibidas pelo mecanismo de dipolo-magnético. Juntamente com as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ são geralmente as bandas mais intensas nos espectros de emissão dos compostos de Eu^{3+} , sendo utilizadas para caracterizar o grupo pontual em torno do íon Eu^{3+} . É importante ressaltar que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ são ausentes em compostos com centro de inversão [7]. Quando o ambiente químico não é centrossimétrico, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\sim 610 - 620$ nm) domina a intensidade dos espectros. Além disso, essa transição é hipersensível ao ambiente químico, exercendo o principal papel na investigação espectroscópica dos compostos de Eu^{3+} . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ normalmente é observada e apresenta uma considerável sensibilidade ao ambiente químico, embora menor que a apresentada pela transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.
- As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$, por serem proibidas, apresentam baixas intensidades quando observadas. Estas transições, assim como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, são proibidas por ambos os mecanismos de dipolo-elétrico e por dipolo magnético. Mas, podem apresentar um momento de transição pequeno diferente de zero devido às misturas dos J's [6].
- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$, é permitida pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado, porém exibe intensidade extremamente baixa, sendo raramente observada nos espectros de emissão [6].

A Tabela 2.2 apresenta uma visão geral das transições no íon Eu^{3+} .

Tabela 2.2 – Visão geral das transições no íon Eu^{3+} [6].

Transições ^a	Caráter Dipolo ^b	Comprimento de onda (nm)	Intensidade Relativa	Observações
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	DE	570-585	Muito fraca a forte	Apenas observada nas simetrias C_n , C_{nv} e C_s
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	DM	585-600	Forte	Intensidade independente do ambiente.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	DE	610-630	Forte a muito forte	Transição hipersensível; intensidade dependente do ambiente.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	DE	640-660	Muito fraca a fraca	Transição proibida.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	DE	680-710	Média a forte	Intensidade dependente do ambiente, mas não hipersensível.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	DE	740-770	Muito fraca	Transição proibida.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	DE	810-840	Muito fraca a média	Raramente medida e observada.

^a Apenas transições que partem do nível $^5\text{D}_0$ são apresentadas.

^b ED = transição induzida por dipolo elétrico; DM = transição por dipolo magnético.

A taxa de emissão espontânea radiativa $A_{J \rightarrow J'}$ do nível de emissão de J para um nível de J' mais baixo é dada por [10]:

$$A_{J \rightarrow J'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (3)$$

onde e é a carga elementar, ω é a frequência angular da transição, $\hbar$ é a constante de Planck sobre 2π ($\sim 1.05 \times 10^{-27}$ erg.s), n é o índice de refração do meio, c é a velocidade de luz e S_{DE} e S_{DM} são as contribuições de dipolo elétrico e dipolo magnético, respectivamente (em unidades de e^2).

Cada transição $A_{J \rightarrow J'}$ pode ser calculada tomando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (quase 100% governada pelo mecanismo do dipolo magnético) como referência, $S_{DM} = 9.6 \times 10^{-6} D^2$ para essa transição, enquanto $S_{DM} = 0$ para todas as outras transições. S_{DE} é dado pela Eq. (4):

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

na qual $2J + 1$ é a degenerescência do estado emissor (igual a 1 para o $^5D_0$ do estado Eu^{3+}).

No caso dos complexos Eu^{3+} , a Eq. (4) pode ser usada sem a soma de λ , pois a intensidade de cada transição de $^5D_0 \rightarrow ^7F_{\lambda}$ ($\lambda = 2, 4, 6$) é determinada somente por um único parâmetro de intensidade λ . Além disso, o Ω_6 experimental não é determinado, já que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ é raramente observada.

A taxa de relaxação de um estado excitado J é governada pela combinação das taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}). O tempo de vida, as taxas não-radiativas e radiativas estão relacionadas através da Eq. 5:

$$A_{\text{tot}} = \frac{1}{\tau_{\text{tot}}} = \sum_{J'} A_{\text{rad}}(J \rightarrow J') + \sum_{J'} A_{\text{nrad}}(J \rightarrow J') \quad (5)$$

Na Eq. 5 os somatórios são para transições em todos os estados J' . As taxas de A_{rad} são obtidas em termos das áreas $S_{0 \rightarrow J'}$ sob o espectro de emissão pela Eq. (6) [29]:

$$A_{0 \rightarrow J} = \left(\frac{S_{0 \rightarrow J'}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad (6)$$

onde $A_{0 \rightarrow 1} \cong 50 \text{ s}^{-1}$ para $n = 1,5$ [29]. Conhecendo $A_{0 \rightarrow J}$ ($J = \lambda$) ($J = \lambda$), o Ω_{λ} experimental pode ser determinado por:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow \lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle ^7F_{\lambda} \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \rangle^2} \quad (7)$$

Na Eq. 7 $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$ é o fator de correção de Lorentz para o campo local e $\langle ^7F_{\lambda} \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \rangle^2$ são os elementos da matriz reduzida ao quadrado com valores 0,0032 e 0,0023 para $\lambda = 2$ e 4, respectivamente.

O rendimento quântico intrínseco Φ_{Ln}^{Ln} é o rendimento quântico observado pela excitação direta dos níveis 4f do íon lantanídeo. Se o A_{rad} for conhecido, Φ_{Ln}^{Ln} pode ser calculado a partir do tempo de vida de luminescência [7].

$$\Phi_{Ln}^{Ln} = \frac{\tau_{\text{tot}}}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{tot}}} \quad (8)$$

Neste trabalho, os parâmetros de intensidade teóricos serão indicados pelo sobrescrito *teo* ($\Omega_{\lambda}^{\text{teo}}$). Esses parâmetros contêm duas contribuições principais: os mecanismos de Dipolo Elétrico Forçado (DEF) [6] e do Acoplamento Dinâmico (AD) [6]. Os $\Omega_{\lambda}^{\text{teo}}$ neste trabalho,

incluindo estes dois mecanismos, podem ser calculado teoricamente de acordo com a literatura [5–7]:

$$\Omega_{\lambda}^{teo} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{2t+1}, \quad B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{DEF} + B_{\lambda tp}^{AD} \quad (9)$$

$$B_{\lambda tp}^{DEF} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \Theta(t, \lambda) \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \left(\sum_j e^2 \rho_j g_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{Y_{p,j}^{t*}}{R_j^{t+1}} \right) \quad (10)$$

$$B_{\lambda tp}^{AD} = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^{\lambda} \rangle \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \times \\ \times \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_j [(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OP,j} + \alpha'_j] \frac{Y_{p,j}^{t*}}{R_j^{t+1}} \right) \delta_{t,\lambda+1} \quad (11)$$

as Eqs. (10) e (11) correspondem aos mecanismos DEF e AD, respectivamente.

No mecanismo DEF Eq. (10), o ΔE é obtido através do método do denominador de energia média de Bebb e Gold de 1966 e estendeu-se ao caso dos íons de lantanídeos por Malta e Gouveia em 1983 [30], o $\Theta(t, \lambda)$ são fatores que envolvem operações nos elementos de matriz reduzida das transições $f \rightarrow g$ e $f \rightarrow d$ do íon lantanídeo, os g são os fatores de carga associados às integrais de recobrimento (ρ) entre o átomo de ligação (ou íon) e o íon Ln^{3+} . $Y_{p,j}^{t*}$ são harmônicos esféricos. A simetria molecular é levada em conta pela soma sobre j .

No mecanismo AD (Eq. (11)), de acordo com o modelo BOM [32], as polarizabilidades α_{OP} e α' estão associadas à ligação química e à influência do ambiente do ligante próximo ao íon Ln^{3+} , respectivamente. O α_{OP} pode ser calculado pela Eq. (11). Os fatores g , no mecanismo DEF (Eq. (11)), também estão associados ao efeito da ligação química [33] e podem ser calculados pela Eq. (13):

$$\alpha_{OP} = \frac{e^2 \rho^2 R^2}{2\Delta E} \quad (12)$$

$$g = R \sqrt{\frac{k}{2\Delta E}} \quad (13)$$

R é a distância de equilíbrio, k é a constante de força e $\Delta\epsilon$ é a primeira energia de excitação. Todas essas grandezas estão associadas à ligação química $\text{Ln}^{3+}\text{-X}$ (X = átomo coordenado ou íon).

2.5 Tempo de vida de luminescência e aplicações dos lantanídeos

O tempo de vida de luminescência é determinado como sendo o tempo médio no qual o sistema permanece no estado excitado. Desta forma, a relação que expressa o tempo de vida de luminescência pode ser obtida através de um sistema de dois níveis. Considerando-se que ocorre uma transição espontânea do nível de energia do estado emissor, E_i , para o nível E_j (Equação 15) [2]:

$$\frac{dN_i}{dt} = -A_{ij}N_j \quad (14)$$

na qual N_i e N_j são as populações nos respectivos níveis, A_{ij} é a taxa de decaimento total relacionada com as taxas radiativas e não radiativas, envolvidas no processo de despovoamento do estado emissor. Integrando-se a Eq. 14, obtém-se uma expressão que evidencia um decaimento exponencial da população do estado excitado (Eq. 15) [2]:

$$N_i(t) = N_i(0).e^{-A_{ij}t} \quad (15)$$

A intensidade de luminescência pode ser medida pelas curvas de decaimento, uma vez que a intensidade de emissão (I_i) e a densidade populacional, N_i , são proporcionais, obtendo-se (Eq. 16) [6, 34]:

$$I_i(t) = I_i(0).e^{\frac{-1}{\tau_i}t} \quad (16)$$

Com isso, através dos dados das curvas de decaimento de luminescência experimentais e com um ajuste exponencial, determina-se os valores de τ_i . Deste modo, a amostra é excitada com um pulso de radiação menor do que o tempo de decaimento do composto que se deseja fazer a

medida. Após cada excitação, uma unidade de atraso é utilizada (*gate*) da fotomultiplicadora por um pulso de voltagem com atraso em relação ao pulso de excitação [35].

No caso dos compostos de coordenação com os íons lantanídeos, observa-se que os tempos de vida dos estados emissores são muito maiores que os de muitas biomoléculas, ou de marcadores fluorescentes convencionais [35]. Portanto, a luminescência oriunda dos primeiros pode ser facilmente separada da dos últimos, mediante detecção resolvida no tempo.

A Figura 2.9 apresenta imagens de cistos de *Cryptosporidium muris* marcado com o conjugado BHHBCB- Eu^{3+} -SA nos três modos de luminescência: em campo claro, no estado estacionário e resolvida no tempo. As imagens foram obtidas com as amostras imersas em água e em suco de fruta. O forte sinal da luminescência vermelha é claramente observado na amostra tanto no estado estacionário como no modo resolvido no tempo, imersos em água. No entanto a autofluorescência de outras substâncias contida no suco de fruta, aparece para as imagens obtidas no modo estacionário, enquanto no modo resolvido no tempo oferece alta especificidade e imagem livre do sinal de *background* [36].

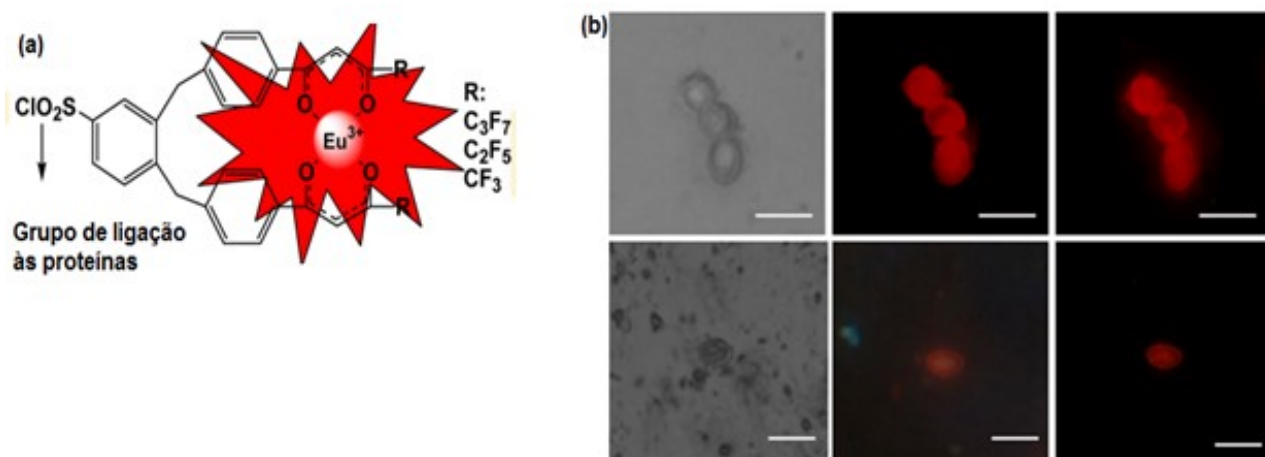


Figura 2.9 – (a) Estrutura dos complexos de európio. (b) Imagens de amostras de cistos de *Cryptosporidium muris* marcados com BHHBCB- Eu^{3+} -AS em água (em cima) e em suco de fruta (embaixo). À esquerda, imagem no modo de microscopia de campo claro. No meio, microscopia no estado estacionário. À direita, imagem luminescente resolvida no tempo [36].

Os compostos de íons lantanídeos trivalentes, Ln^{3+} , devido as suas propriedades fotofísicas discutidas anteriormente, representam uma alternativa como marcadores, permitindo fácil identificação espectral e bandas de emissão que abrangem tanto o visível como o NIR (Figura 2.10). No entanto, a utilização da luz no infravermelho próximo (NIR) para detecção de imagens biológicas apresenta certas vantagens em relação à luz no UV-visível, em termos de profundidade de penetração, redução no sinal de *background* e diminuição de fototoxicidade. Em

condições adequadas, complexos de Yb^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} contendo cromóforos orgânicos, podem exibir relativa luminescência NIR quando excitados com luz visível [7, 37].

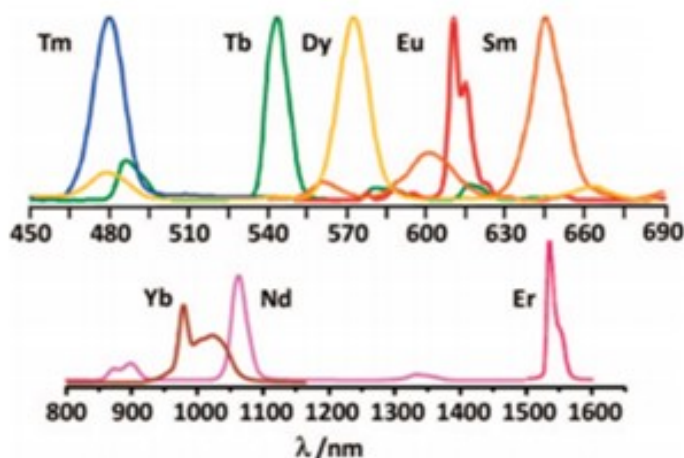


Figura 2.10 – Espectro de luminescência de alguns lantanídeos tris-(β -dicetonatos), mostrando a faixa de emissão de cada elemento [6].

Técnicas especiais são utilizadas para detecção de amostras biológicas, tais como a microscopia de imagem de tempo de vida de fluorescência (FLIM do inglês *Fluorescence lifetime imaging microscopy*) e contagem de fóton único correlacionado no tempo (TCSPC do inglês *Time-correlated single photon counting*).

As imagens obtidas através da técnica FLIM têm como base a aplicação de múltiplas cores com marcadores fluorescentes para a observação da distribuição celular de moléculas biológicas, tais como as proteínas, lipídios, ácidos nucleicos entre outros. Neste método, cada marcador fluorescente apresenta um tempo específico de duração para a emissão de fluorescência no seu estado excitado. Detectando as diferenças nesse tempo, é possível distinguir fluorocromos que emitem fluorescência no mesmo comprimento de onda [6, 37].

Referências

- [1] TEOTONIO, E.E.S. “*Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de lantanídeos com ligantes amidas*” Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, (2004).
- [2] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, and W. Davenport, “Rare Earth Electronic Structures and Trends in Properties”, *Rare Earths*, p. 123-139, **2015**.
- [3] JONES, C. J. A Química dos Elementos dos Blocos d e f. Porto Alegre (RS): Bookman, 2002. 184 p.
- [4] MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Química Nova, São Paulo, 2003, 26(6), 889.
- [5] PEREIRA, D. K. S. “*Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos*” Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da UFPB, (2014).
- [6] BINNEMANS, K.; Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295, p. 1, 2015.
- [7] BÜNZLI, Z.-C. G.; “On the design of highly luminescent lanthanide complexes”, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 293-294, p. 19, **2015**.
- [8] TEOTONIO, E. E. S.; SILVA JR, F. A.; PEREIRA, D. K. S.; SANTO, L. M.; BRITO, H. F.; FAUSTINO, W. M.; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H.; MORENO-FUQUEN, R.; KENNEDY, A. R.; GILMORE, D. *Inorg. Chem Comm* (2010).
- [9] TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C.; KODAIRA, C. A.; MALTA, O. L.; “Luminescence investigations on Eu(III) thenoyltrifluoroacetate complexes with amide ligands.” *J. Coord. Chem.*, vol. 56, n. 10, p. 913, 2003.
- [10] SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JÚNIOR, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. ***Coordination Chemistry Reviews***, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000.
- [11] BATISTA, H. J.; DE ANDRADE, A. V. M.; LONGO, R. L.; SIMAS, A. M.; DE SÁ, G. F.; ITO, N. K.; THOMPSON, L. C. *Inorg. Chem*, vol 37, p 3542, 1998.
- [12] Batista, H. J.; Longo, R. L. Improved point-charge model within the INDO/S-CI method for describing the ligand excited states of lanthanide coordination compounds. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, 90, 924-932.
- [13] BALA, M.; KUMAR, S.; TAXAK, V. B.; BOORA, P.; KHATKAR, S. P. Synthesis, photoluminescent features and intramolecular energy transfer mechanism of europium (III) complexes with fluorinate β -diketone ligand and auxiliary ligands. *J. Fluor. Chem.* **2015**, v. 178, p. 6-13.
- [14] Wang, D.; Luo, Z.; Liu, Z.; Wang, D.; Fan, L.; Yin, G. Synthesis and photoluminescent properties of Eu (III) complexes with fluorinated β -diketone and nitrogen heterocyclic ligands. *Dyes and Pig.* **2016**, vol. 132, p. 398-404.
- [15] Teotonio, E. S.; Espínola, J. G. P.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Oliveira, S. F.; de Faria, D. L. A.; Izumi, C. M. S. Influence of the N-[methylpyridyl]acetamide ligands on the photoluminescent properties of Eu(III)-perchlorate complexes. *Polyhedron*, v. 21 (**2002**), p. 1837-1844.
- [16] ALIKBEROVA, L.; SAVINKINA, E.; BUSHMELEVA, A. Lanthanide complexes with monodentate and bidentate amide ligands. ***Recent Advances on Environmental on Life Science***, p. 159, 2015.
- [17] ZAFIROPOULOS, T. F.; PLAKATOURAS, J. C.; PERLEPES, S. P. Preparation and properties of complexes of lanthanide (III) salts with N-(2-pyridyl)pyridine-2'-carboxamide. ***Polyhedron***, v.10, n° 20/21, p. 2405-2415, 1991.

- [18] NONOYAMA, M.; TOMITA, S.; YAMASAKI, K. N-(2-Pyridyl)acetamide complexes of palladium (II), cobalt (II), nickel (II), and copper (II). **Inorganica Chimica Acta**, v. 12, p. 33-37, 1975.
- [19] JESUS, J. C. B. J. Síntese e caracterização espectroscópica de complexos tris-dicetonatos do íon európio com ligantes 2-(N-acil)-piridina. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da UFPB, 2013.
- [20] SILVA, I. F. Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto – estado de transferência de carga. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da UFPB, 2015.
- [21] Sharma, G.; Narula, A. K. Synthesis of Eu(III) complexes with 2-aminopyridine and 1,10-phenanthroline: Structural, optical, thermal and morphological studies. **Sensors and Actuators B** 215. **2015**, 584-591.
- [22] Kovacs, T. A.; Felinto, M. C. F. C.; Paolini, T. B.; Ali, B.; Nakamura, L. K. O.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L. Synthesis and photoluminescence properties of [Eu(dbm)₃.X] and [Eu(acac)₃.X] complexes. **J. Lumin.** **2018**, 193, 98-105.
- [23] Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6 ed., John Wiley & Sons: **2009**.
- [24] Faustino, W. M.; Alves Jr., S.; Thompson, L. C.; de Sá, G. F.; Malta, O. L.; Simas, A. M. Theoretical and experimental luminescence quantum yield of coordination compounds of trivalent europium. **Int. J. Quantum Chem.** **2005**, 103, 572-579.
- [25] DEICHMANN, V. A. F.; NOVO, J. B. M.; CIRPAN, A.; KARASZ, F. E.; AKCELRUD, L. Photo- and Electroluminescent behavior of Eu³⁺ ions in blend with poly(vinyl-carbazole), **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n° 2, p. 330-336, 2007.
- [26] CHITNIS, D.; KALYANI, N. T.; DHOBLE, S. J. Portrayal of structural, thermal and optical properties of pH sensitive Eu(TTA)₃bipy hybrid organic complex for OLEDs. **Optik**, v. 130, p. 237-244, 2017.
- [27] Filipescu, N.; Moorjani, K.; McAvoy, N.; Bjorklund, S.; Hurt, C. R.; Zumoff, J. Fluorescence spectra of homogeneous and mixed europium complexes. **Appl. Spectrosc.** **1968**, 22 (5), 513-519.
- [28] Wong, H.-Y.-; Lo, W.-S.-; Chan, W. T. K.; Law, G.-L.-. Mechanistic investigation of inducing triboluminescence in lanthanide(III) β -diketonate complexes. **Inorg. Chem.** **2017**, 56, 5135-5140.
- [29] FELINTO, M. C. F. C.; TOMIYAMA, C. S.; BRITO, H. F.; TEOTONIO, E. E. S.; MALTA, O. L. Synthesis and luminescent properties of supramolecules of β -diketonate of Eu(III) and crown ethers as ligands. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, p. 189-194, 2003.
- [30] H.B. Bebb, A. Gold, Multiphoton ionization of hydrogen and rare-gas atoms, **Phys. Rev.** **143** (1966) 1–24. doi:10.1103/PhysRev.143.1.
- [31] Grzyb, T.; Szczeszak, A.; Shyichuk, A.; Moura Jr., R. T.; Carneiro Neto, A. N.; Andrzejewska, N.; Malta, O. L.; Lis, S. Comparative studies of structure, spectroscopic properties and intensity parameters of tetragonal rare earth vanadate nanophosphors doped with Eu(III). **J. Alloys and Comp.** **2018**. 741, 459-472.
- [32] 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. doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.016.
- [33] R.T. Moura, O.L. Malta, R.L. Longo, The chemical bond overlap plasmon as a tool for quantifying covalency in solid state materials and its applications to spectroscopy, **Int. J. Quantum Chem.** **111** (2011) 1626–1638. doi:10.1002/qua.22782.

- [34] LAKOWICZ, J. R., "Principles of Fluorescence Spectroscopy": **Springer**, 2006.
- [35] HAGAN, A. K.; ZUCHNER, T. Lanthanide-based time-resolved luminescence immunoassays. **Anal Bioanal Chem**, v. 400, p. 2847-2864, 2011.
- [36] ZHANG, L.; WANG, Y.; YE, Z.; JIN, D.; YUAN, J. New class of tetradentate β -diketonate-europium complexes that can be covalently bound to proteins for time-gated fluorometric application. **Bioconjugate Chem.**, v. 23, p. 1244-1251, 2012.
- [37] HANNINEN, P; HARMA, H.; Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, Springer, 2001.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Capítulo 3 – Procedimentos Experimentais

3.1 Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes utilizados no presente trabalho, bem como suas procedências, encontram-se listadas na [Tabela 3.1](#). Nos compostos 2-aminopiridina, cloreto de benzoíla e piridina foi necessário fazer tratamento de purificação.

Tabela 3.1 – Substâncias utilizadas e procedência.

Substância	Procedência	Pureza (%)
2-aminopirimidina	Merck®	≥98%
2-aminopiridina	Merck®	≥98%
2,2'-bipiridina	Aldrich®	99%
Acetona	Tedia®	99,9%
Anidrido acético	Vetec®	97%
Anidrido Trifluoroacético	Aldrich®	≥99%
Ácido acético	Vetec®	99,5%
Ácido clorídrico (HCl)	Tedia®	37%
Ácido etilenidiaminotetraacético (EDTA)	Vetec®	99%
Acetato de etila	Alfa Aesar®	100%
Alaranjado de xilenol	Acros Organics®	99%
Benzoiltrifluoroacetona (HBTFA)	Aldrich®	99%
Bicarbonato de sódio	Vetec®	100%
Carbonato de sódio	Vetec®	99%
Clorofórmio	Tedia®	99,8%
Cloreto de benzoíla	Janssen Chimica®	99%
Dibenzoilmetano (HDBM)	Merck®	99%
Diclorometano	Sigma-Aldrich®	≥99,9%
Éter diisopropílico	Synth	99%
Etanol	Tedia®	99,9%
Hexano	Tedia®	95%
Hidróxido de sódio (NaOH)	Synth®	100%
Hidróxido de amônio (NH ₄ OH)	Vetec®	30-32%

Óxido de európio	Aldrich®	99,9%
Óxido de gadolínio	Aldrich®	≥99,9%
Piridina	Dinâmica®	99%
Sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄)	Vetec®	99%
Tenoiltrifluoroacetona (HTTA)	Alfa Aesar	99%

3.2 Síntese dos Compostos

3.2.1 Síntese dos ligantes

3.2.1.1 Síntese da N-(piridin-2-il)acetamida (NA2AP)

Inicialmente foram adicionados a um balão de fundo redondo 1,02 g (10,90 mmol) da 2-aminopiridina, 1,25 mL (13,20 mmol) de anidrido acético e 1,25 mL de ácido acético (21,80 mmol). A solução resultante foi colocada em refluxo por um período de 2 h. A reação foi acompanhada via cromatografia de camada delgada (CCD), com hexano-acetato de etila como eluentes na proporção de 1:1. Posteriormente, a reação foi vertida em 50,0 mL de água destilada e foi verificado o pH desta solução obtida. O pH apresentou-se próximo a 4, e então foi adicionado NH₄OH para que a solução atingisse o valor de pH = 9. Em seguida, esse produto foi extraído da mistura reacional utilizando clorofórmio (~150 mL). A fase orgânica foi tratada com Na₂SO₄, filtrada e o solvente evaporado utilizando um evaporador rotativo, o que levou a obtenção de um produto na forma de um óleo, que foi resfriado na geladeira por um período de 24 horas. Após o procedimento, não foi observada a formação de sólido. Desta forma foi adicionado ao óleo algumas gotas de hexano e um cristal de 2-aminopiridina (para induzir a cristalização do produto), o que levou a obtenção de um sólido cristalino amarelado. Sua recristalização foi feita usando como solvente o éter diisopropílico (1,17 g, 79%) [1]. O esquema de reação para síntese do ligante NA2AP está demonstrado na [Figura 3.1](#). O RMN de ¹³C e ¹H se encontra no [Apêndice](#).

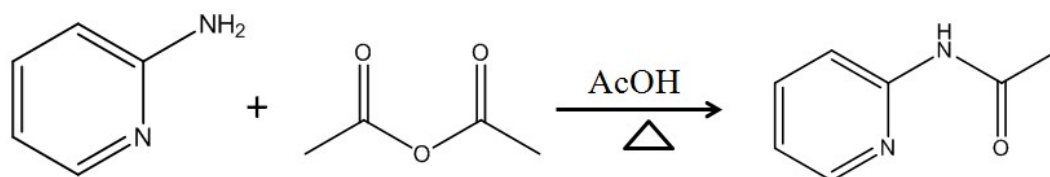


Figura 3.1 – Esquema de reação para síntese do ligante NA2AP.

3.2.1.2 Síntese da N-(pirimidin-2-il)acetamida (NA2APM)

Em um balão de fundo redondo, foi adicionado 1,00 g de 2-aminopirimidina em 1,25 mL de anidrido acético e 3 gotas de ácido sulfúrico. Essa mistura foi colocada em refluxo por aproximadamente 1 hora, após esse tempo foi adicionando 50 mL de água destilada e acrescentado NH_4OH até obter $\text{pH} = 9$. O produto foi obtido a partir da extração líquido-líquido com clorofórmio. A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio anidro e então filtrada e rotaevaporada [2]. O esquema de reação para síntese do ligante NA2APM está demonstrado na Figura 3.2. O RMN de ^{13}C e ^1H se encontra no Apêndice.

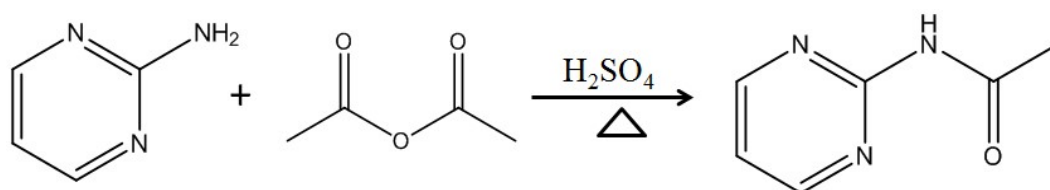


Figura 3.2 – Esquema de reação para síntese do ligante NA2APM.

3.2.1.3 Síntese da N-(piridin-2-il)trifluoroacetamida (NTF2AP)

Foram adicionados a um balão de fundo redondo 3,00 g (31,90 mmol) de 2-aminopiridina, 20 mL de clorofórmio e 2,54 mL (31,90 mmol) de piridina. O sistema foi deixado em banho de gelo e agitação magnética até a completa solubilização da 2-aminopiridina. Posteriormente, foram adicionados, lentamente, 5,33 mL (38,30 mmol) de anidrido trifluoroacético. Adotamos este procedimento devido à reação entre a 2-aminopiridina e o anidrido trifluoroacético ter característica bastante exotérmica. Ao completar 30 minutos de reação, acompanhou-se por CCD (eluente: hexano:acetato de etila 1:1), evidenciando o término da reação. Para o tratamento da reação, foi adicionado 200 mL de água deionizada ao sistema, separando o produto via extração líquido-líquido. Logo depois, a fase orgânica foi tratada com Na_2SO_4 , filtrada e rotaevaporada, obtendo-se o produto na forma de um óleo de cor amarelada. Esse óleo foi solubilizado em éter diisopropílico e resfriado na geladeira, obtendo um sólido amarelado. Finalmente, o sólido resultante foi recristalizado em uma mistura hexano-clorofórmio, obtendo-se um pó branco (1,02 g, 33,9%) [3]. O esquema de reação para síntese do ligante NTF2AP está demonstrado na Figura 3.3. O RMN de ^{13}C e ^1H se encontra no Apêndice.

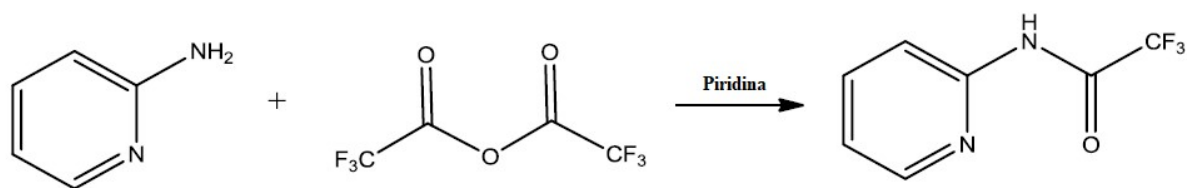


Figura 3.3 – Esquema de reação para síntese do ligante NTF2AP.

3.2.1.4 Síntese da N-(pirimidin-2-il)trifluoroacetamida (NTF2APM)

Em um balão de reação, foi solubilizado 1,02 g de 2-aminopirimidina (2APM) em 10 mL de piridina e então foi acrescentado 20 mL de diclorometano. Em seguida, foi acrescentado lentamente 3 mL do anidrido trifluoroacético. Essa reação foi realizada em banho de gelo e agitação por um período de 30 minutos. Em seguida, foi realizada uma CCD e verificou-se a formação do produto. Para fazer o isolamento do produto, foi feita uma extração líquido-líquido com água (apenas duas vezes, pois o produto também é solúvel em água). A fase orgânica foi rotaevaporada, ocorrendo formação de um óleo. Adicionou-se ao óleo um pouco de éter diisopropílico e o produto permaneceu na geladeira por 24 horas. Após este tempo, houve formação de um sólido cristalino. Este sólido foi lavado em uma solução 1:1 hexano/clorofórmio. Foi obtido um sólido branco. (P.F 145-148 °C) [3]. O esquema de reação para síntese do ligante NTF2APM está demonstrado na [Figura 3.4](#). O RMN de ^{13}C e ^1H se encontra no [Apêndice](#).

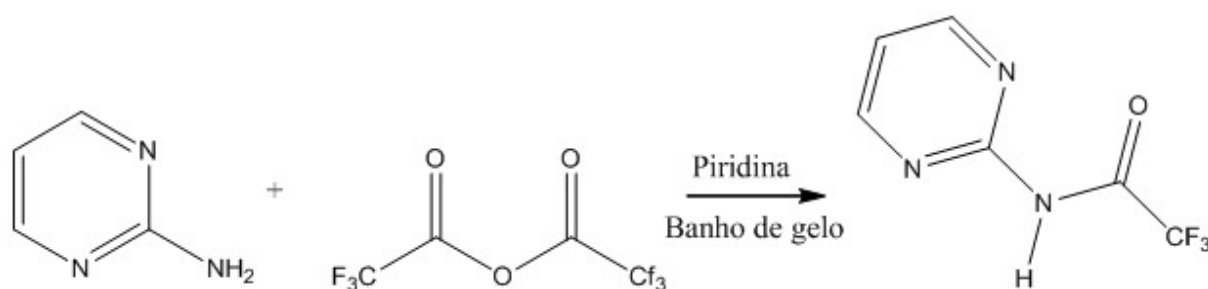


Figura 3.4 – Esquema de reação para síntese do ligante NTF2APM.

3.2.1.5 Síntese da N-(piridin-2-il)benzamida (NB2AP)

Na primeira etapa de síntese do ligante N-(piridin-2-il)benzamida (NB2AP), foi adicionado a um balão de fundo redondo 2,50 g (26,56 mmol) de 2-aminopiridina e 45 mL de uma solução de NaOH à 10%. O sistema foi mantido em banho de gelo. Após esse procedimento, foi acrescentado, de forma lenta, 6,22 mL (53,13 mmol) de cloreto de benzoíla.

Adotamos este procedimento pelo fato da reação entre a 2-aminopiridina e o cloreto de benzoíla ter característica bastante exotérmica. O sistema foi mantido em agitação por aproximadamente 30 minutos. Passado esse tempo a reação foi filtrada, lavada com a solução de NaOH à 10% e seca a vácuo. Usando um balão de fundo redondo, o produto obtido na etapa I foi solubilizado em 30 mL de etanol (aquecido) e acrescentou-se 30 mL de uma solução de carbonato de sódio. O sistema de reação foi mantido em refluxo durante um tempo de 4 horas. Após o período de refluxo o produto obtido foi filtrado e rotaevaporado em bomba de vácuo, para que fosse retirado o solvente. Ao balão acrescentou-se 90 mL de água deionizada para que fosse retirado o carbonato de sódio. O novo produto foi filtrado, lavado com água deionizada e então foi seco à pressão reduzida.

Na etapa II, em um balão de fundo redondo foi adicionado o produto da etapa I e mais 30 mL de etanol. Este sistema permaneceu em refluxo por 20 minutos. Então foi acrescentado NaHCO_3 a 10% e manteve-se o sistema em refluxo por mais 4 horas. Em seguida, o sistema foi rotaevaporado para retirada do solvente. Ratificou-se a formação do produto por análise em placa cromatográfica de camada delgada analítica (CCD). Para recrystalizar o produto obtido após a rotaevaporação, o mesmo foi solubilizado em etanol (aquecido) e acrescentou-se hexano até que se observasse a formação de duas fases [4]. O RMN de ^{13}C e ^1H se encontra no [Apêndice](#).

3.2.1.6 Síntese da N-(pirimidin-2-il)benzamida (NB2APM)

Em uma mistura de 4,00 g (42,06 mmol) de 2-aminopiridina e 40 mL de piridina, seca, adicionou-se 4,45 g (31,7 mmol) de cloreto de benzoíla ([Figura 3.5](#)), com o auxílio de uma seringa. A mistura foi inicialmente aquecida (leve aquecimento) e agitada por 18 horas, em temperatura ambiente. Após este tempo, obteve-se uma solução de coloração laranja-escura, que foi evaporada para redução de volume, resfriada a 5°C e o precipitado foi filtrado à pressão reduzida e seco. A recrystalização foi feita em etanol e resultou em cristais puros, de coloração branca, em forma de agulhas (P.F $142\text{-}143^\circ\text{C}$) [5]. O RMN de ^{13}C e ^1H se encontra no [Apêndice](#).

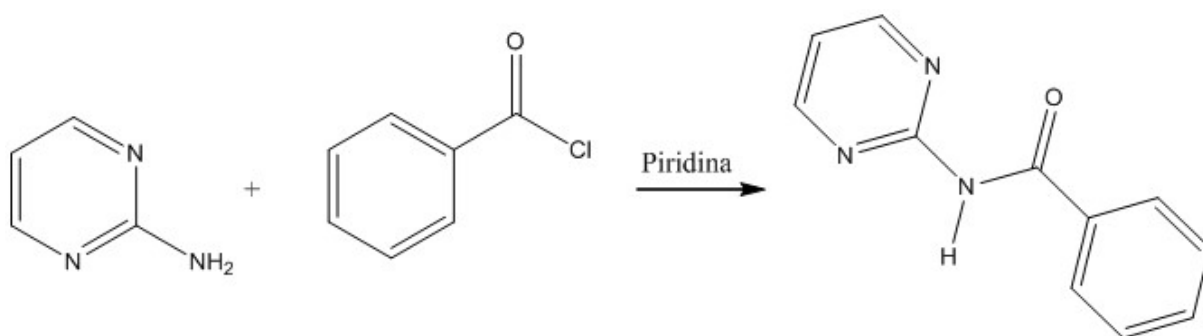


Figura 3.5 – Esquema de reação para síntese do ligante NB2APM.

3.2.2 Síntese dos Sais $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Com base nos procedimentos descritos na referência [6], os cloretos de Eu^{3+} e Gd^{3+} , $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, foram obtidos a partir das reações entre as suspensões dos respectivos óxidos (Eu_2O_3 e Gd_2O_3) e ácido clorídrico (HCl) concentrado. Inicialmente, misturou-se 5,00 g do óxido de lantanídeo (Eu_2O_3 ou Gd_2O_3) com aproximadamente 10 mL de água deionizada até a formação da suspensão. A suspensão foi colocada sob aquecimento a 100°C e agitação constante. Adicionou-se, em seguida, ácido clorídrico concentrado gota à gota até a reação com o óxido ser completa e a solução tornar-se incolor. O pH da solução obtida foi mantido em aproximadamente 4,0. O volume da solução foi, então, reduzido controlando-se o pH entre 4,0 e 5,0. A solução resultante foi filtrada e colocada em banho maria para evaporação do solvente, resultando em um sólido branco de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Gd^{3+} .

3.2.3 Síntese dos complexos

3.2.3.1 Síntese dos Complexos Hidratados de β -dicetonatos

Para a síntese dos complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} ; $\text{L} = \text{NA2AP}$, NA2APM , NTF2AP , NTF2APM , NB2AP , NB2APM e BIPY ; $x = 1$ ou 2), primeiro realizou-se a síntese dos complexos hidratados, $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ (com $x = 1$ ou 2), e a partir destes efetivou-se a substituição das moléculas de água pelos ligantes amidas. As reações foram realizadas nas proporções 1,5:1 amida-complexo hidratado.

Os complexos hidratados sintetizados são do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ (com $x = 1$ ou 2), com β -dicetonatos = BTFA, DBM e TTA. As reações foram realizadas nas proporções 1:3 metal-ligante.

- **$[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ / $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$** : os complexos $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, seguem a mesma rota de síntese. A síntese do complexo $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ / $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi efetuada dissolvendo-se cerca de 2 g (0,03 mol) do HBTFA / HTTA em 20 mL de acetona. Adicionou-se a essa solução hidróxido de amônio até atingir $\text{pH} = 7$. À solução foi adicionado 0,01 mol de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 20 mL de água. Após a mistura o pH baixou para 3 e mais NH_4OH foi acrescentado, até atingir $\text{pH} = 5$. Em seguida acrescentou-se bastante água até a formação de um óleo amarelo no fundo do béquer. O sistema foi deixado em

repouso por 15 minutos. Após este tempo verteu-se o sobrenadante e ao óleo foi acrescentado mais água. Nesta etapa ocorre a formação do pó amarelo. Para isolá-lo, verteu-se novamente o sobrenadante. O precipitado amarelo foi recristalizado em acetona e mantido sob pressão reduzida à temperatura ambiente [8]. O esquema da síntese do complexo $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ está demonstrado na Figura 3.6.

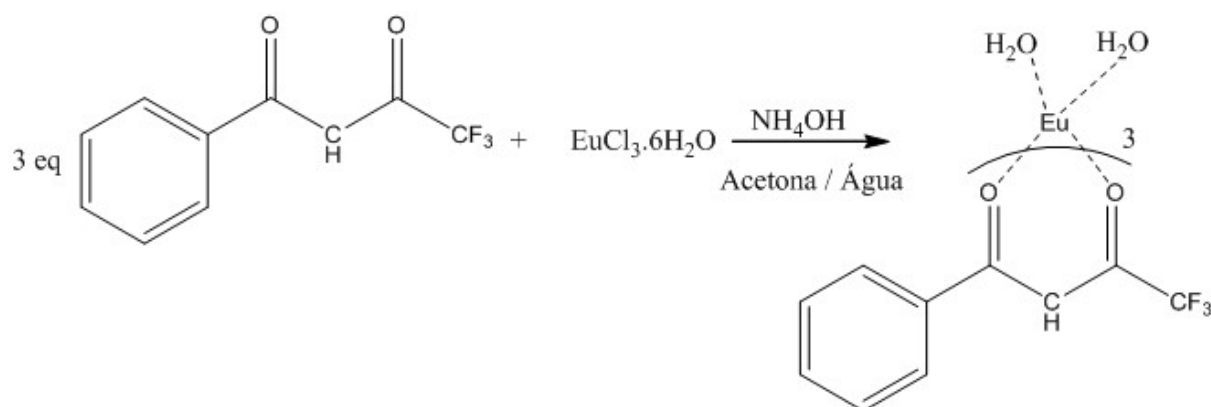


Figura 3.6 – Esquema de síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

- **$[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$** : A síntese do complexo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ foi efetuada dissolvendo-se cerca de 2 g (0,03 mol) do HDBM em 20 mL de etanol levemente aquecido. Adicionou-se a essa solução hidróxido de amônio até atingir $\text{pH} = 7$. À solução foi adicionado 0,01 mol de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 20 mL de água. Após a mistura o pH baixou para 3 e mais NH_4OH foi acrescentado, até atingir $\text{pH} = 5$. A mistura foi agitada por 30 minutos e deixada em repouso por duas horas, até que se formasse um sólido amarelo. O precipitado amarelo foi recristalizado em etanol e mantido sob pressão reduzida à temperatura ambiente [8]. O esquema da síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ está demonstrado na Figura 3.7.

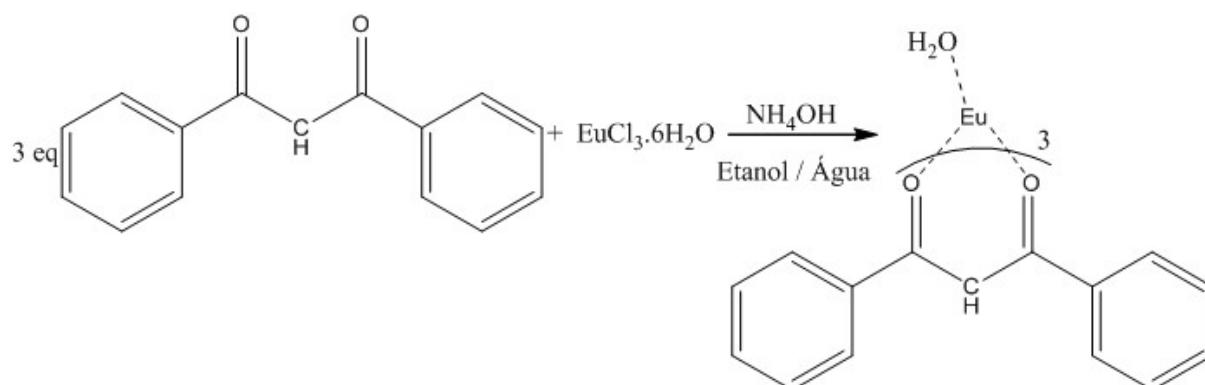


Figura 3.7 – Esquema de síntese do complexo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

3.2.3.2 Síntese dos Complexos Substituídos

Os complexos substituídos, $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ com as β -dicetonas BTFA, DBM e TTA; e $\text{L} = \text{NA2AP}$, NA2APM , NTF2AP , NTF2APM , NB2AP , NB2APM e BIPY , com $x = 1$ ou 2 , foram obtidos a partir da reação direta dos complexos hidratados com os ligantes amidas, ambos dissolvidos em acetona na razão molar complexo hidratado:ligante igual a 1:1,5 (foi acrescentado um ligeiro excesso da amida). Após a evaporação da acetona o precipitado formado foi lavado com água para retirar o excesso do ligante amida. O complexo na forma de pó foi armazenado e seco sob pressão reduzida. A Figura 3.8 apresenta o esquema de síntese para estes complexos.

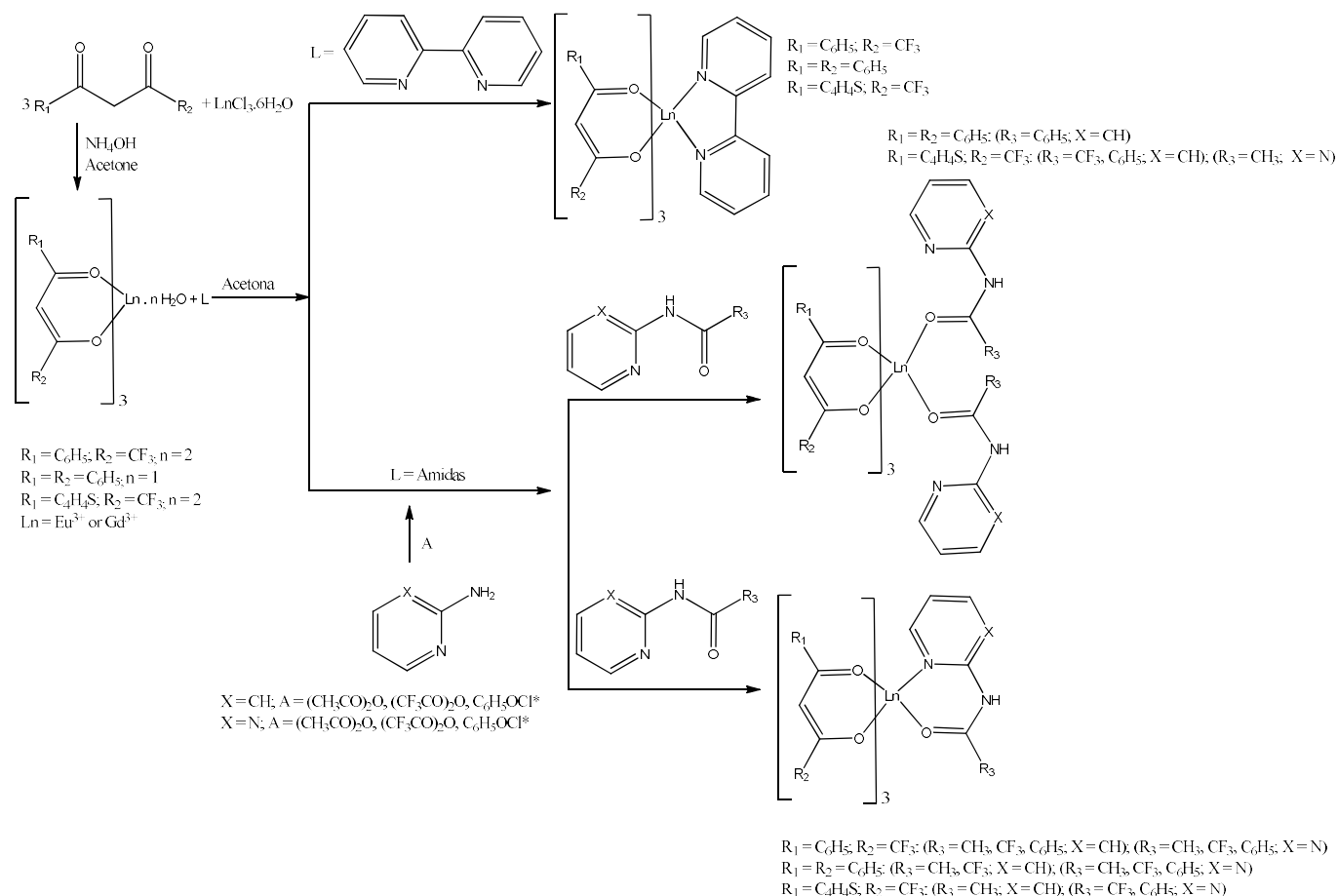


Figura 3.8 – Esquema de síntese dos complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_x]$.

3.3 Medidas instrumentais

3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro FTIR, modelo IRPRESTIGE-21 da SHIMADZU, pertencente ao Laboratório de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da UFPB, com o uso de pastilhas de KBr como suporte para as amostras.

3.3.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

As medidas das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 PERKIN ELMER pertencente ao laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP – São Paulo.

3.3.3 Determinação do percentual de Ln^{3+}

A determinação das porcentagens de íons lantanídeos nos complexos sintetizados foi realizada através de titulações complexométricas com ácido etileno diaminotetraacético dissódico (EDTA), em uma concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo o alaranjado de xilenol o indicador utilizado no procedimento. Inicialmente, 20 mg do complexo foi dissolvido em $\sim 10 \text{ mL}$ de etanol. Em seguida, foram adicionados 5 mL de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio $\text{pH} = 5,8$, 2 gotas de piridina e 3 gotas da solução do indicador. O ponto final da titulação foi caracterizado pela mudança de cor da solução, de violeta para amarelo.

3.3.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos complexos foram obtidas utilizando-se um analisador térmico simultâneo DTG-60H, da Shimadzu, instalado no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície do Departamento de Química da UFPB. Para realizar as análises, foram colocados em um porta-amostras aproximadamente 5 mg dos complexos. Estes foram aquecidos a uma taxa de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, com uma vazão de 30 mL.min^{-1} , no intervalo de 30-1000°C em atmosfera de ar sintético.

3.3.5 Espectroscopia molecular eletrônica por reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa, com excitação das amostras na região do UVVis foram obtidos pelo método da pastilha de BaSO₄, usando-se um espectrofotômetro U3000 UV-3600 Shimadzu pertencente ao Laboratório Multi-usuário de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB.

3.3.6 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação e emissão foram registrados utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 tendo como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W. As medidas de tempos de vida dos estados emissores foram registradas no intervalo de 0,05 a 6 ms, utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro FLUOROLOG 3. Todos os dados de luminescência foram registrados à temperatura ambiente (~300 K) e temperatura de nitrogênio líquido (~77 K), com a luminescência sendo detectada em modo “front-face”. Deve-se ressaltar que os espectros de luminescência (emissão e excitação) e as curvas de decaimento foram controlados pelo programa computacional FLUORESCENCE e tratados no programa Origin 8.0®. Os equipamentos utilizados nestas medidas pertencem ao Laboratório de Terras Raras (BSTR) do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.4 Detalhes Computacionais

Todas as estruturas moleculares dos complexos foram totalmente otimizadas, as constantes de força harmônica (k) foram calculadas numericamente usando um método de diferenças finitas de cinco pontos [9].

Os orbitais moleculares nos ligantes isolados foram localizados utilizando o procedimento de Pipek-Mezey [12] e a decomposição da polarizabilidade molecular total em contribuições de cada orbital molecular localizado (OML) para os ligantes isolados na geometria otimizada do complexo foi realizada com o Programa GAMESS [13].

Os cálculos de otimização de geometria foram realizados em nível B3LYP usando a base 6-311++G(d, p) definida para átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio, flúor e enxofre, enquanto o potencial núcleo MWB52, que inclui 52 elétrons no núcleo, foi usado com sua base de valência associada para o átomo de európio [14].

Os fatores de carga foram calculados usando a metodologia Sparkle / PM3 [15, 16], na qual as geometrias foram pré-otimizadas e as constantes de força pseudo-diatômicas [17] foram calculadas. A polarizabilidade dipolar e sua decomposição em contribuições dos OML para os ligantes foram calculadas com o método B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Os cálculos dos parâmetros de intensidade teóricos (Ω_2 e Ω_4) foram realizados no programa computacional JOYSpectra. Este programa utiliza como dados de *input* as geometrias otimizadas, as polarizabilidades efetivas de cada ligante e as polarizabilidade de recobrimento das ligações químicas Eu-L e os fatores de carga g são obtidos com auxílio do GASSIAN 09 (para o cálculo das constantes de força k).

Referências

- [1] NONOYAMA, M.; TOMITA, S; YAMASAKI, K. N-(-2-pyridyl)acetamide complexes of palladium (II), nickel (II) and copper (II). **Inorganic Chimica Acta**, v. 12, n. 1, p. 33-37, 1975.
- [2] BROWN, D. J.; SHORT, L. N. Simple pyrimidines. Part I. Spectroscopic studies. **J. Chem. Soc.**, p. 331-337, 1953.
- [3] OHTAKA, J.; SAKAMOTO, T.; KIKUGAWA, Y. A one-pot procedure for trifluoroacetylation of arylamines using trifluoroacetic acid as a trifluoroacetylating reagent. **Tetrahedron Letters**, v. 50, p. 1681-1683, 2009.
- [4] FALER, C. A.; JOULLIÉ, M. M. Aminolysis of allyl esters with bislithium aryl amides. **Tetrahedron Letters**. V. 47, n. 40, p. 7229-7231, 2006.
- [5] SILVA, I. F. Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto – estado de transferência de carga. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da UFPB, 2015.
- [6] MIRANDA, Y. C. Novos compostos bis-dipivaloilmetanato de íons lantanídeos trivalentes: síntese, caracterização e transferência de energia. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da UFPB, 2015.
- [7] JESUS, J. C. B. J. Síntese e caracterização espectroscópica de complexos tris-dicetonatos do íon európio com ligantes 2- (N-acil)-piridina. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da UFPB, 2013.
- [8] Teotonio, E.E.S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de lantanídeos com ligantes amidas. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, 2004.
- [9] M. Abramowitz, I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, Dover Publications, 1970.
- [10] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta Jr., F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, (2010).

- [11] J.J.P. Stewart, MOPAC2016, (2016). <http://openmopac.net>.
- [12] J. Pipek, P.G. Mezey, A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 4916–4926. doi:10.1063/1.456588.
- [13] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery Jr, General atomic and molecular electronic structure system, *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347–1363. doi:10.1002/jcc.540141112.
- [14] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1730. doi:10.1063/1.456066.
- [15] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 209–220. doi:10.1002/jcc.540100208.
- [16] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle/PM3 for the modeling of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 1638–1645. doi:10.1590/S0103-50532009000900011.
- [17] O.L. Malta, E.A. Gouveia, Comment on the average energy denominator method in perturbation theory, *Phys. Lett. A.* 97 (1983) 333–334. doi:10.1016/0375-9601(83)90655-2.
- [18] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, Chemistry with ADF, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931–967. doi:10.1002/jcc.1056.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

4.1 Características gerais dos complexos

Os complexos foram obtidos na forma de pó, os mesmos apresentam solubilidade em diversos solventes tais como acetona, etanol, metanol e clorofórmio. A síntese dos complexos apresentaram rendimentos entre 40-70%. O rendimento da síntese de cada complexo se encontra no [Apêndice \(Tabelas A5 e A6\)](#) desta tese.

A maioria dos complexos sintetizados é estável na temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), no entanto, se mostraram fotossensíveis.

4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho ([Figuras 4.1-4.3](#) e [Apêndice Figuras A13-21](#)) fornecem importantes informações a respeito da natureza dos grupos carbonílicos dos β -dicetonatos e dos ligantes amidas coordenados aos íons metálicos nos compostos de coordenação. Devido à semelhança entre os raios dos íons Eu^{3+} ($r = 1,07$) e Gd^{3+} ($r = 1,05$), nos quais os valores de r são os raios para um número de coordenação 8, deve-se esperar que os complexos contendo esses íons apresentem estruturas semelhantes, por este motivo apenas os infravermelhos dos complexos de európio estão apresentados nesta tese.

A formação das amidas foi confirmada pelo surgimento de bandas no espectro de infravermelho na região de 1640 cm^{-1} , características para a carbonila de amida, além do estiramento em 3298 cm^{-1} referente à ligação N-H e $1540\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ referentes à ligação C-N [\[3\]](#). O espectro vibracional na região do infravermelho das β -dicetonas HBTFA, HDBM e HTTA possuem uma banda forte em 1595 , 1597 e 1659 cm^{-1} respectivamente, a qual é atribuída ao modo de estiramento $\nu(\text{C=O})$. Nos complexos de lantanídeos esta banda é significativamente deslocada para região de menor frequência, evidenciando que o íon metálico está coordenado através dos oxigênios [\[1\]](#).

Os complexos hidratados exibem uma banda alargada na região de 3500 a 3300 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de água ligadas ao centro metálico. Assim, espera-se que nos espectros na região do infravermelho dos complexos com os ligantes amidas, essa banda não seja observada, comprovando a substituição dessas moléculas de água pelos ligantes amidas [\[2\]](#).

A análise da espectroscopia na região do infravermelho está de acordo com a proposta de que as amidas ($L = \text{NA2AP}$, NA2APM , NTF2AP , NTF2APM , NB2AP , NB2APM e BIPY) na classe de compostos $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(L)]$ se coordenam de modo bidentado ao centro metálico. O modo de coordenação bidentado também ocorre para os complexos $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(L)]$ ($L = \text{NA2AP}$, NA2APM , NTF2AP , NTF2APM , NB2APM e BIPY) e $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(L)]$ ($L = \text{NA2AP}$, NTF2APM , NB2APM e BIPY). Amidas livres contendo carbonila têm suas bandas de estiramento ν ($\text{C}=\text{O}$) atribuídas em torno de 1690 cm^{-1} [3]. No entanto, essas bandas são deslocadas para região de menor energia quando esses ligantes se coordenam ao centro metálico via oxigênio da carbonila. Já para a coordenação pelo nitrogênio do grupo piridil, considera-se o deslocamento da banda atribuída a deformação do anel no plano da piridina, associada a bandas em $\sim 605 \text{ cm}^{-1}$, assim, quando a coordenação ocorre via o nitrogênio essa banda é deslocada para regiões de maior frequência. Nos complexos $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(L)_2]$ ($L = \text{NA2APM}$, NTF2AP e NB2AP) a coordenação das amidas ao centro metálico ocorre de forma monodentada através do oxigênio.

A Figura 4.4 mostra os espectros na região do infravermelho dos complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$. Neste último, os espectros são compatíveis com a coordenação da amida ao centro metálico de forma monodentada, através do oxigênio. Deste modo permitindo a coordenação de duas amidas ao íon Ln^{3+} . Já para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$ os espectros são compatíveis com coordenação da amida ao metal de forma bidentada, pois houve o deslocamento da banda correspondente ao estiramento ν ($\text{C}=\text{O}$) para região de menor energia, quando comparado ao espectro do ligante livre NB2AP . além disso, ocorreu o deslocamento da banda atribuída à deformação do anel no plano da piridina para região de maior frequência, sugerindo a coordenação pelo nitrogênio. As principais bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho para os ligantes e para seus complexos de Eu^{3+} sintetizados neste trabalho estão apresentadas na Tabela 4.1.

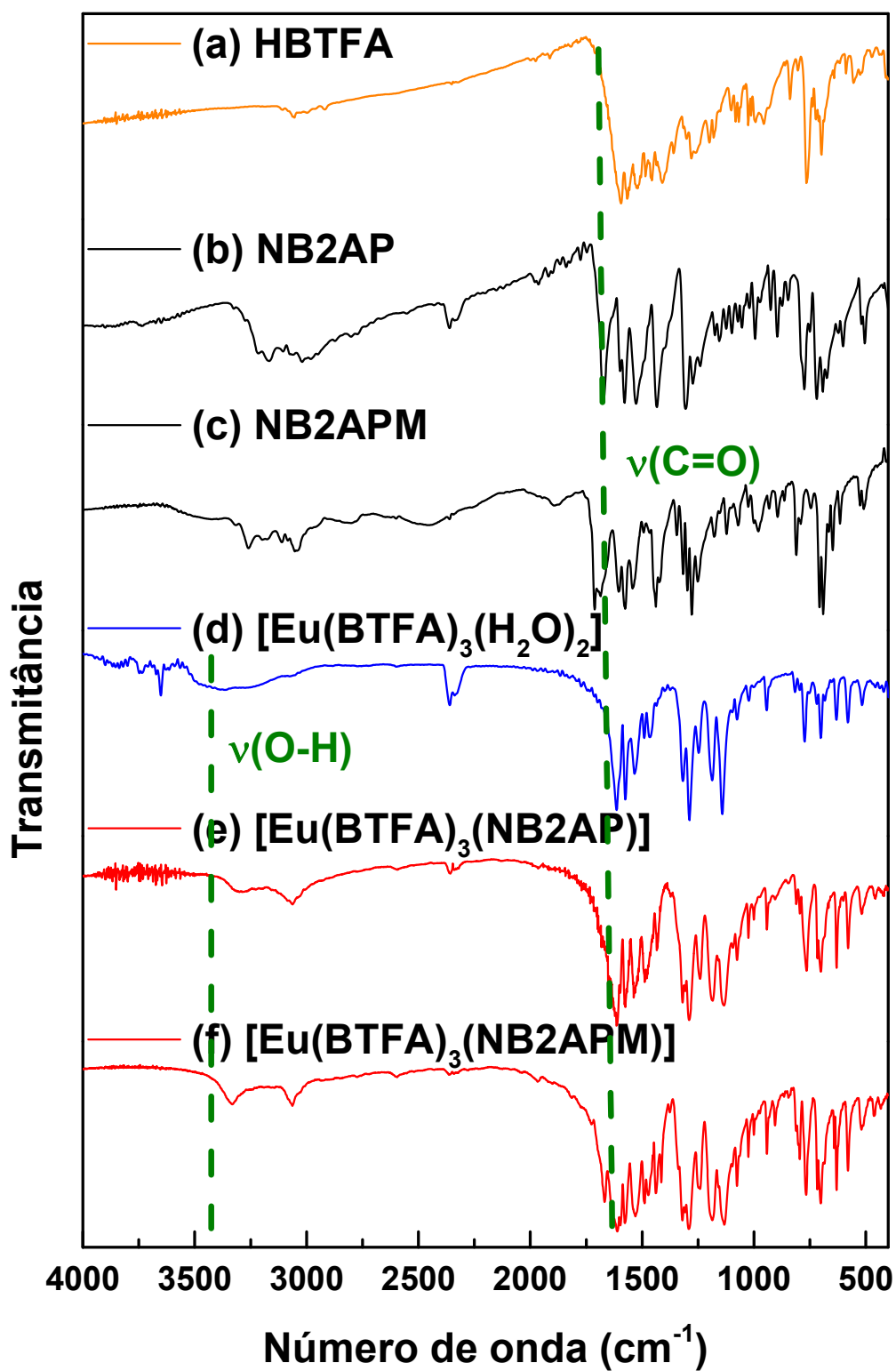


Figura 4.1 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HBTFA, (b) NB2AP, (c) NB2APM, (d) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (e) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$ e (f) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$.

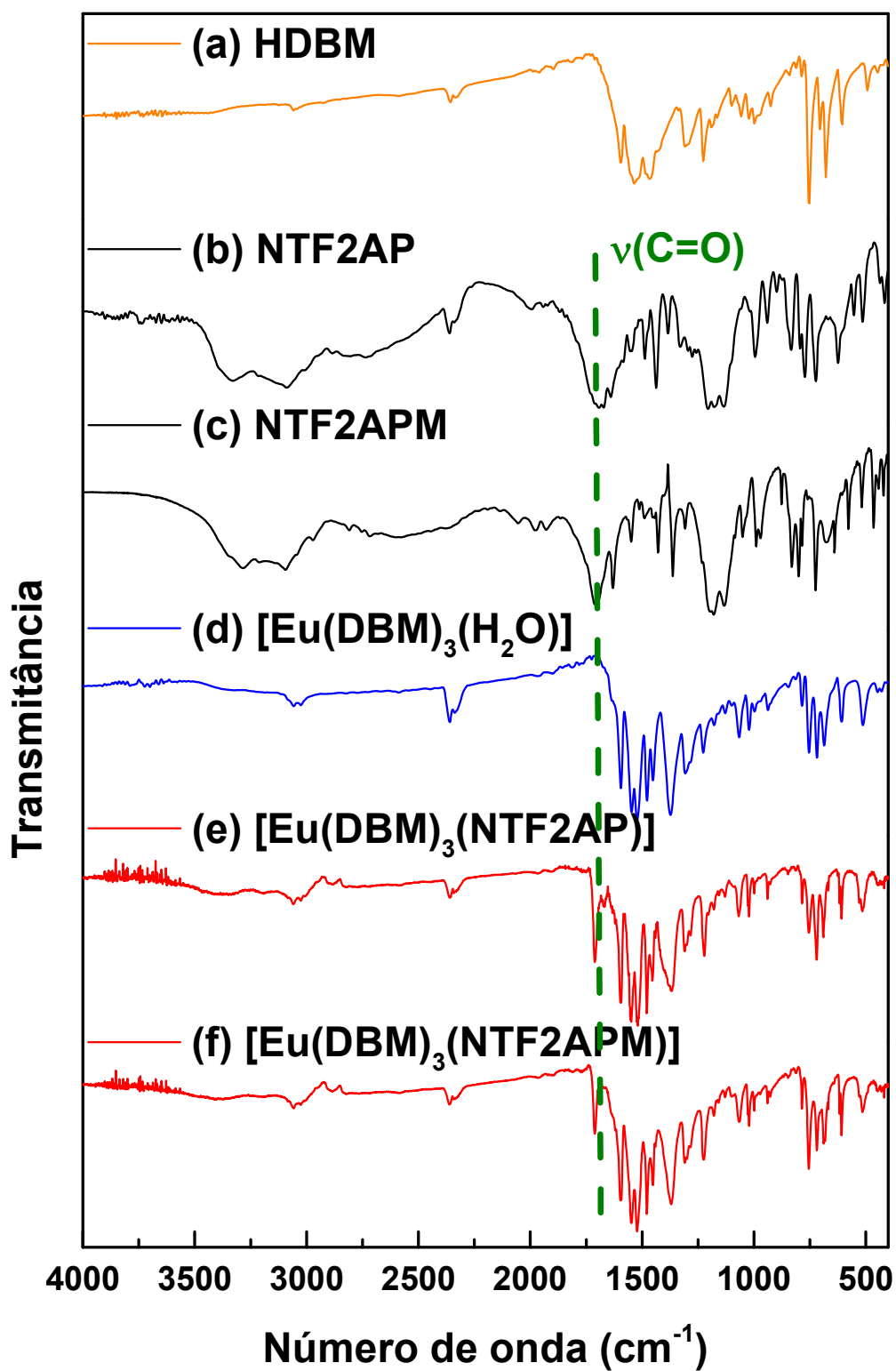


Figura 4.2 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HDBM, (b) NTF2AP, (c) NTF2APM, (d) [Eu(DBM)₃(H₂O)], (e) [Eu(DBM)₃(NTF2AP)] e (f) [Eu(DBM)₃(NTF2APM)].

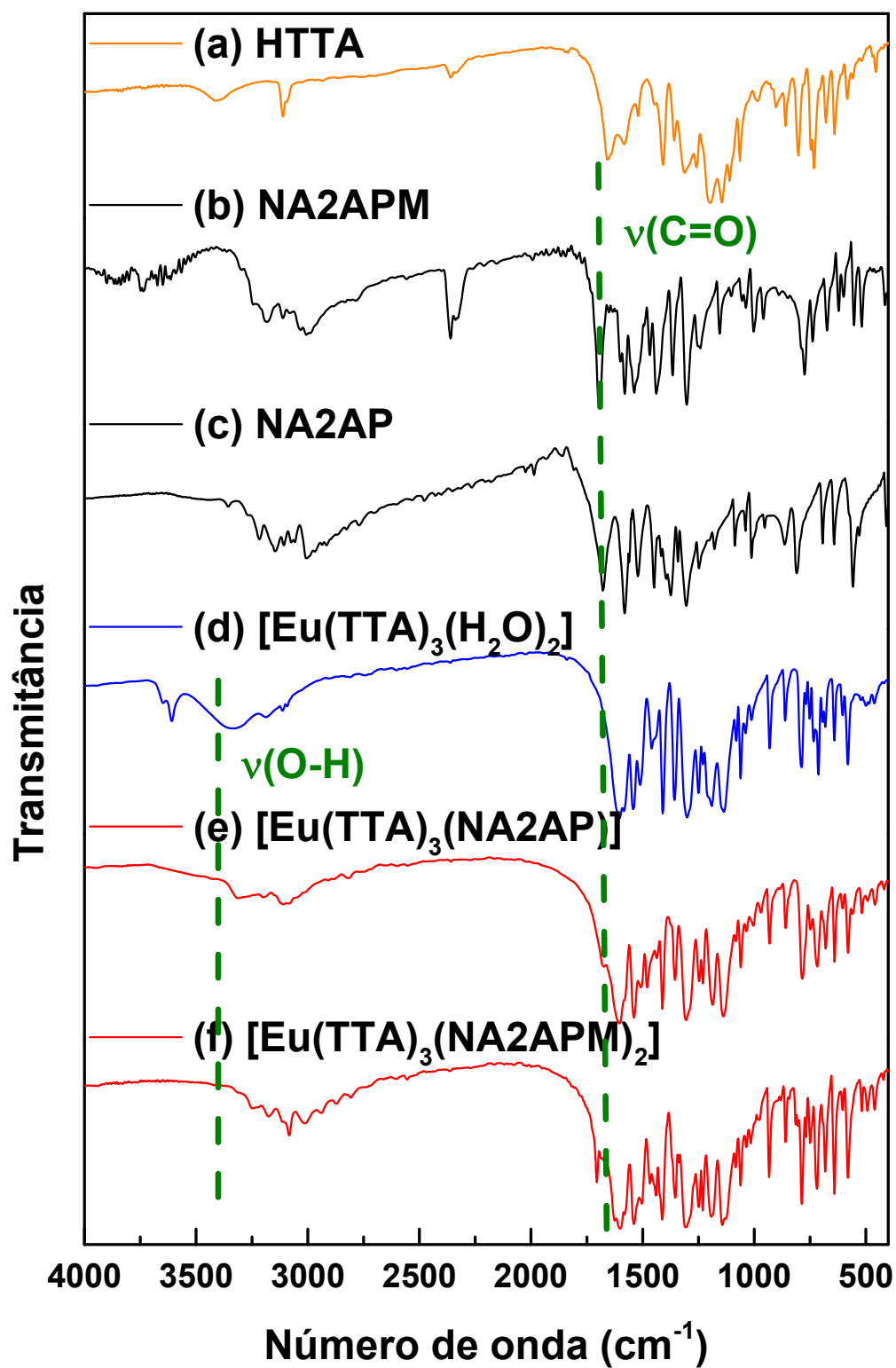


Figura 4.3 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HTTA, (b) NA2AP, (c) NA2APM, (d) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (e) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2AP})]$ e (f) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2APM})_2]$.

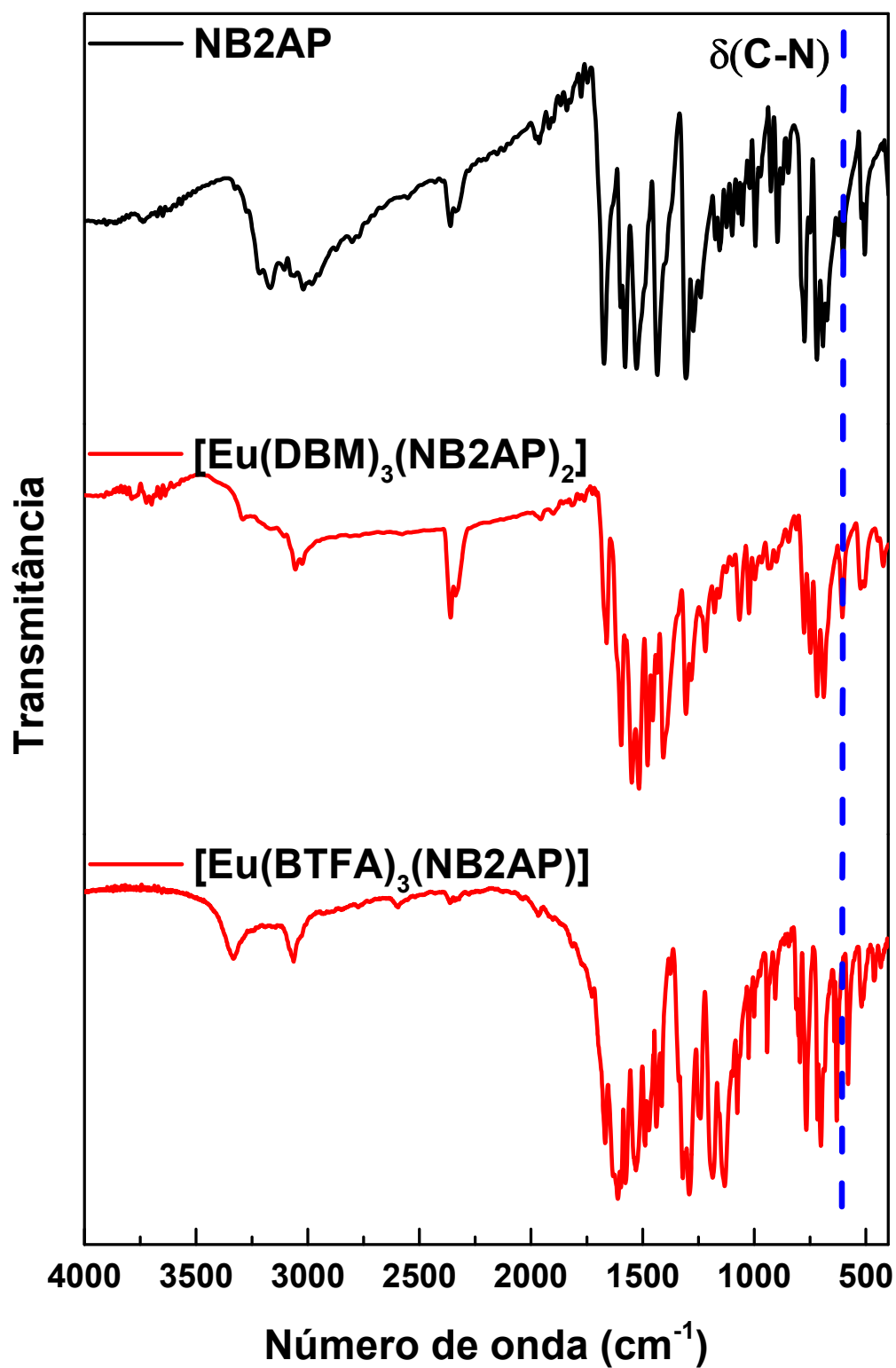


Figura 4.4 – Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante NB2AP e dos complexos [Eu(DBM)₃(NB2AP)₂] e [Eu(BTFA)₃(NB2AP)].

Tabela 4.1 – Principais frequências vibracionais dos ligantes β -dicetonatos e amidas livres nos complexos de Eu^{3+} na região do infravermelho.

Compostos	ν (NH)	ν (C=O) β -dicetonatos	ν (C=O) Amida I	ν (C–N) + ν (O=C–N) Amida II	δ (C–N) Amida III	ν (C–N) Amida IV	ν (CC, N)	δ (CC,N)	γ (CH)
HBTFa	-	1595	-	-	-	-	-	-	-
HDBM	-	1597	-	-	-	-	-	-	-
HTTA	-	1659	-	-	-	-	-	-	-
NA2AP	3007	-	1693	1537	1242	553	1439	623	775
NA2APM	3007	-	1678	1522	1304	557	1449	642	810
NTF2AP	3086	-	1639	1553	1385	553	1489	625	773
NTF2APM	3093	-	1703	1549	1364	579	1489	640	725
NB2AP	3018	-	1672	1577	1306	602	1528	623	775
NB2APM	3053	-	1713	1576	1317	615	1543	648	746
BIPY	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[Eu(BTFA)₃(H₂O)₂]	-	1614	-	-	-	-	-	-	-
[Eu(BTFA)₃(NA2AP)]	3059	1597	1705	1539	1180	548	1490	-	795
[Eu(BTFA)₃(NA2APM)]	3086	1598	1690	1534	1290	579	1473	641	811
[Eu(BTFA)₃(NTF2AP)]	3057	1595	1630	1523	1227	607	1490	-	775
[Eu(BTFA)₃(NTF2APM)]	3352	1597	1672	1573	1375	580	1490	631	718
[Eu(BTFA)₃(NB2AP)]	3062	1598	1652	1574	1288	601	1538	630	795
[Eu(BTFA)₃(NB2APM)]	3063	1597	1668	1576	1320	579	1530	642	767
[Eu(BTF)₃(BIPY)]	-	1596	-	-	-	-	-	-	-
[Eu(DBM)₃(H₂O)]	-	1595	-	-	-	-	-	-	-
[Eu(DBM)₃(NA2AP)]	3057	1597	1712	1523	1225	558	1451	617	720
[Eu(DBM)₃(NA2APM)]	3024	1595	1695	1522	1221	521	1456	640	750
[Eu(DBM)₃(NTF2AP)]	3059	1595	1666	1520	1367	529	1479	618	720
[Eu(DBM)₃(NTF2APM)]	3057	1596	1711	1522	1309	608	1451	643	755
[Eu(DBM)₃(NB2AP)₂]	3055	1597	1660	1516	1306	605	1477	-	748
[Eu(DBM)₃(NB2APM)]	3057	1595	1672	1518	1219	605	1477	642	750
[Eu(DBM)₃(BIPY)]	-	1595	-	-	-	-	-	-	-
[Eu(TTA)₃(H₂O)₂]	-	1608	-	-	-	-	-	-	-
[Eu(TTA)₃(NA2AP)]	3109	1629	1672	1539	1248	559	1479	640	785
[Eu(TTA)₃(NA2APM)₂]	3011	1600	1705	1504	1231	580	1504	640	786
[Eu(TTA)₃(NTF2AP)₂]	3078	1597	1664	1539	1250	578	1510	642	725
[Eu(TTA)₃(NTF2APM)]	3142	1605	1691	1605	1250	580	1539	642	750
[Eu(TTA)₃(NB2AP)₂]	3071	1604	1645	1579	1246	602	1580	-	781
[Eu(TTA)₃(NB2APM)]	3074	1601	1682	1538	1249	604	1538	642	719
[Eu(TTA)₃(BIPY)]	-	1597	-	-	-	-	-	-	-

4.3 Análise Elementar (C, H e N) e Dados Complexométricos

Os complexos substituídos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} ; $\beta\text{-dic} = \text{BTFA}$, DBM e TTA ; $\text{L} = \text{NA2AP}$, NA2APM , NTF2AP , NTF2APM , NB2AP , NB2APM e BIPY ; $x = 1$ ou 2) foram sintetizados a partir dos complexos hidratados $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ na proporção de 1:1, complexo hidratado:amida. No entanto, para alguns complexos ocorreu a coordenação de duas amidas, se ligando ao centro metálico de forma monodentada pelo oxigênio.

Os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e Eu^{3+} foram determinados para a obtenção da estequiometria dos complexos, e estão apresentados na [Tabela 4.2](#).

Tabela 4.2 – Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, H, N e Eu^{3+} nos complexos sintetizados.

Complexo	%C (Exp./Teo.)	%H (Exp./Teo.)	%N (Exp./Teo.)	%Eu ³⁺ (Exp./Teo.)
[Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂]	(43,04/43,23)	(2,12/2,66)	(-/-)	(18,42/18,23)
[Eu(BTFA) ₃ (NA2AP)]	(48,04/47,60)	(2,72/2,81)	(2,75/3,00)	(17,10/16,28)
[Eu(BTFA) ₃ (NA2APM)]	(46,37/46,27)	(2,90/2,70)	(4,31/4,50)	(16,10/16,26)
[Eu(BTFA) ₃ (NTF2AP)]	(42,73/45,00)	(2,12/2,35)	(2,44/2,84)	(13,25/15,39)
[Eu(BTFA) ₃ (NTF2APM)]	(44,57/43,74)	(2,83/2,24)	(3,76/4,25)	(15,59/15,37)
[Eu(BTFA) ₃ (NB2AP)]	(50,09/50,67)	(2,86/2,83)	(2,93/2,81)	(15,80/15,26)
[Eu(BTFA) ₃ (NB2APM)]	(48,74/49,41)	(2,80/2,73)	(4,80/4,22)	(15,72/15,25)
[Eu(BTFA) ₃ (BIPY)]	(50,24/50,38)	(2,41/2,75)	(2,80/2,94)	(15,60/15,94)
[Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)]	(62,95/63,01)	(4,13/4,35)	(-/-)	(17,20/17,72)
[Eu(DBM) ₃ (NA2AP)]	(64,21/65,20)	(3,94/4,31)	(2,53/2,92)	(14,20/15,87)
[Eu(DBM) ₃ (NA2APM)]	(68,54/63,88)	(4,64/4,20)	(3,81/4,38)	(14,90/15,85)
[Eu(DBM) ₃ (NTF2AP)]	(64,76/61,73)	(4,42/3,79)	(1,86/2,77)	(14,12/15,02)
[Eu(DBM) ₃ (NTF2APM)]	(61,66/60,48)	(4,32/3,68)	(4,41/4,15)	(14,36/15,00)
[Eu(DBM) ₃ (NB2AP) ₂]	(68,86/68,03)	(4,55/4,39)	(4,86/4,60)	(13,02/12,48)
[Eu(DBM) ₃ (NB2APM)]	(66,14/65,88)	(4,23/4,15)	(4,86/4,12)	(13,16/14,89)
[Eu(DBM) ₃ (BIPY)]	(66,19/67,55)	(4,14/4,23)	(2,96/2,86)	(14,80/15,54)
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	(33,40/33,85)	(1,23/1,89)	(-/-)	(17,71/17,85)
[Eu(TTA) ₃ (NA2AP)]	(39,82/39,13)	(2,41/2,12)	(3,45/2,94)	(16,12/15,97)
[Eu(TTA) ₃ (NA2APM) ₂]	(39,56/39,68)	(2,44/2,40)	(7,48/7,71)	(14,04/13,94)
[Eu(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂]	(37,47/38,17)	(2,79/1,85)	(3,28/4,69)	(11,20/12,71)
[Eu(TTA) ₃ (NTF2APM)]	(37,71/35,80)	(1,92/1,60)	(3,27/4,17)	(14,64/15,10)
[Eu(TTA) ₃ (NB2AP) ₂]	(47,65/47,57)	(2,62/2,66)	(4,72/4,62)	(12,86/12,54)
[Eu(TTA) ₃ (NB2APM)]	(41,34/41,43)	(2,13/2,09)	(3,69/4,14)	(14,20/14,98)
[Eu(TTA) ₃ (BIPY)]	(41,01/42,03)	(2,06/2,07)	(2,63/2,88)	(14,80/15,64)

Os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e Gd^{3+} foram determinados para a obtenção da estequiometria dos complexos, e estão apresentados na [Tabela 4.3](#).

Tabela 4.3 – Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, H, N e Gd³⁺ nos complexos sintetizados.

Complexo	%C (Exp./Teo.)	%H (Exp./Teo.)	%N (Exp./Teo.)	%Gd ³⁺ (Exp./Teo.)
[Gd(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂]	(43,02/42,96)	(2,36/2,64)	(-/-)	(18,62/18,75)
[Gd(BTFA) ₃ (NA2AP)]	(47,06/47,33)	(2,77/2,79)	(2,57/2,98)	(16,34/16,75)
[Gd(BTFA) ₃ (NA2APM)]	(46,25/46,01)	(2,21/2,68)	(4,79/4,47)	(16,41/16,73)
[Gd(BTFA) ₃ (NTF2AP)]	(44,80/44,76)	(2,42/2,34)	(3,26/2,82)	(15,53/15,84)
[Gd(BTFA) ₃ (NTF2APM)]	(43,67/43,51)	(2,30/2,23)	(4,12/4,23)	(15,45/15,82)
[Gd(BTFA) ₃ (NB2AP)]	(50,40/50,40)	(2,73/2,82)	(2,25/2,80)	(15,36/15,71)
[Gd(BTFA) ₃ (NB2APM)]	(49,10/49,15)	(2,78/2,72)	(4,22/4,19)	(15,46/15,70)
[Gd(BTFA) ₃ (BIPY)]	(50,57/50,10)	(2,65/2,73)	(2,88/2,92)	(16,20/16,40)
[Gd(DBM) ₃ (H ₂ O)]	(62,21/62,63)	(4,73/4,32)	(-/-)	(18,03/18,22)
[Gd(DBM) ₃ (NA2AP)]	(64,37/64,85)	(4,10/4,29)	(2,03/2,91)	(16,06/16,33)
[Gd(DBM) ₃ (NA2APM)]	(63,39/63,53)	(4,28/4,18)	(4,94/4,36)	(16,16/16,31)
[Gd(DBM) ₃ (NTF2AP)]	(61,12/61,40)	(3,05/3,77)	(2,33/2,75)	(15,92/15,46)
[Gd(DBM) ₃ (NTF2APM)]	(60,12/60,17)	(3,49/3,66)	(4,04/4,13)	(15,14/15,45)
[Gd(DBM) ₃ (NB2AP) ₂]	(67,25/67,74)	(4,22/4,37)	(4,72/4,58)	(13,96/12,85)
[Gd(DBM) ₃ (NB2APM)]	(65,37/65,54)	(4,23/4,13)	(4,75/4,09)	(14,90/15,32)
[Gd(DBM) ₃ (BIPY)]	(67,82/67,19)	(4,44/4,20)	(2,26/2,85)	(14,95/15,99)
[Gd(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	(33,05/33,64)	(1,31/1,88)	(-/-)	(18,92/18,35)
[Gd(TTA) ₃ (NA2AP)]	(38,74/38,91)	(2,28/2,11)	(2,11/2,93)	(16,09/16,43)
[Gd(TTA) ₃ (NA2APM) ₂]	(39,08/39,49)	(2,02/2,39)	(7,34/7,67)	(14,07/14,36)
[Gd(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂]	(38,05/38,00)	(1,14/1,85)	(4,35/4,66)	(13,83/13,09)
[Gd(TTA) ₃ (NTF2APM)]	(35,72/35,61)	(1,25/1,59)	(4,59/4,15)	(15,31/15,54)
[Gd(TTA) ₃ (NB2AP) ₂]	(47,83/47,36)	(2,15/2,65)	(4,32/4,60)	(14,89/12,92)
[Gd(TTA) ₃ (NB2APM)]	(41,13/41,21)	(2,95/2,08)	(4,54/4,12)	(15,63/15,42)
[Gd(TTA) ₃ (BIPY)]	(41,61/41,80)	(2,12/2,06)	(2,80/2,87)	(15,80/16,10)

Os complexos sintetizados obtiveram as seguintes fórmulas: [Ln(BTFA)₃(L)] (L = NA2AP, NA2APM, NTF2AP, NTF2APM, NB2AP, NB2APM e BIPY), [Ln(DBM)₃(L)] (L = NA2AP, NA2APM, NTF2AP, NTF2APM e NB2APM), [Ln(DBM)₃(L)₂] (L = NB2AP), [Ln(TTA)₃(L)] (L = NA2AP, NTF2APM e NB2APM) e [Ln(TTA)₃(L)₂] (L = NA2APM, NTF2AP e NB2AP).

4.4 Análise Termogravimétrica

Devido à grande semelhança entre os perfis dos complexos contendo os íons Eu³⁺ e Gd³⁺, na região de maior perda de massa, somente as curvas termogravimétricas dos primeiros serão discutidos nesta seção. As curvas TG dos complexos de európio com os ligantes BTFA, DBM e TTA, e ligantes amidas (NA2AP, NA2APM, NTF2AP, NTF2APM, NB2AP, NB2APM e BIPY), registradas no intervalo de 30 a 1000°C sob atmosfera de ar sintético (30 mL.min⁻¹), encontram-se ilustradas nas [Figuras 4.5 a 4.25](#).

Os compostos obtidos com BTFA, de fórmula geral $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{L})]$, tem seus perfis mostrados na Figuras 4.5 a 4.11. Nestes complexos o primeiro evento, com perda de massa de aproximadamente 61%, ocorre na região 115-350°C e foi atribuída à saída dos três ligantes BTFA. As curvas termogravimétricas dos compostos com o ligante DBM estão apresentadas nas Figuras 4.12 a 4.18. Em todos estes complexos, há uma perda significativa em torno de 300°C. Para o caso dos compostos de TTA o primeiro evento de perda é de aproximadamente 58% da massa inicial.

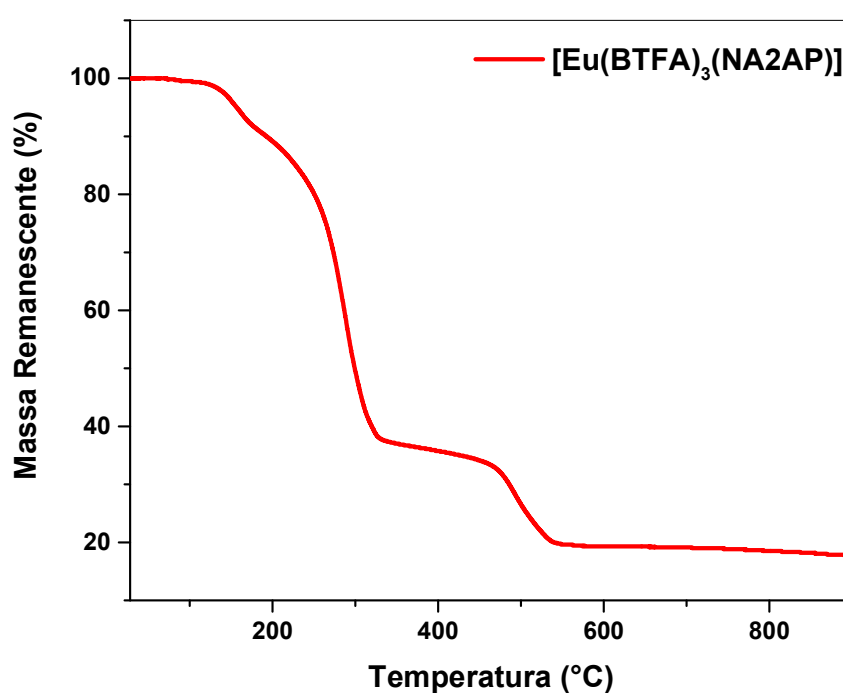


Figura 4.5 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$, obtida no intervalo de 30-900°C sob atmosfera de ar sintético.

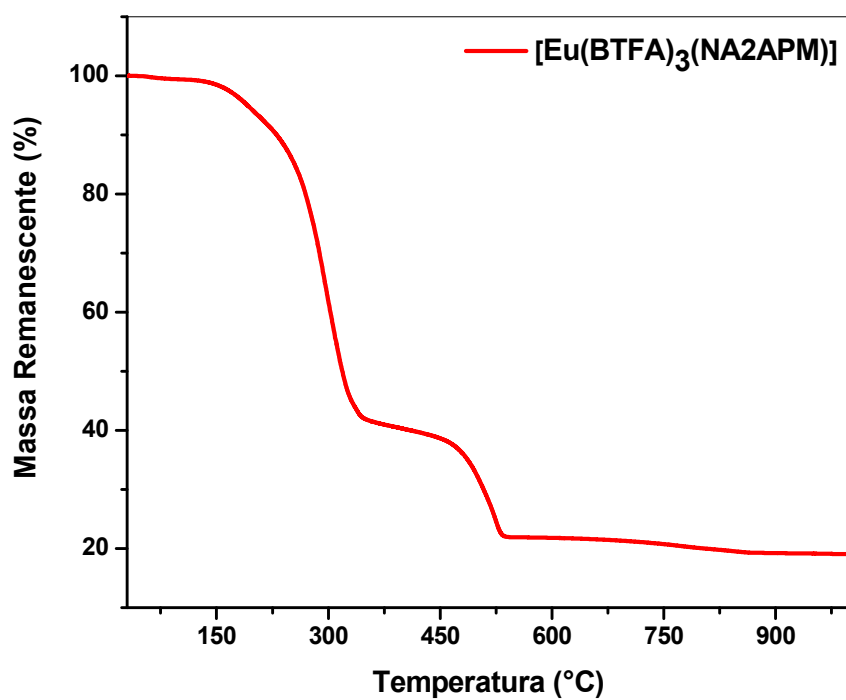


Figura 4.6 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$, obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

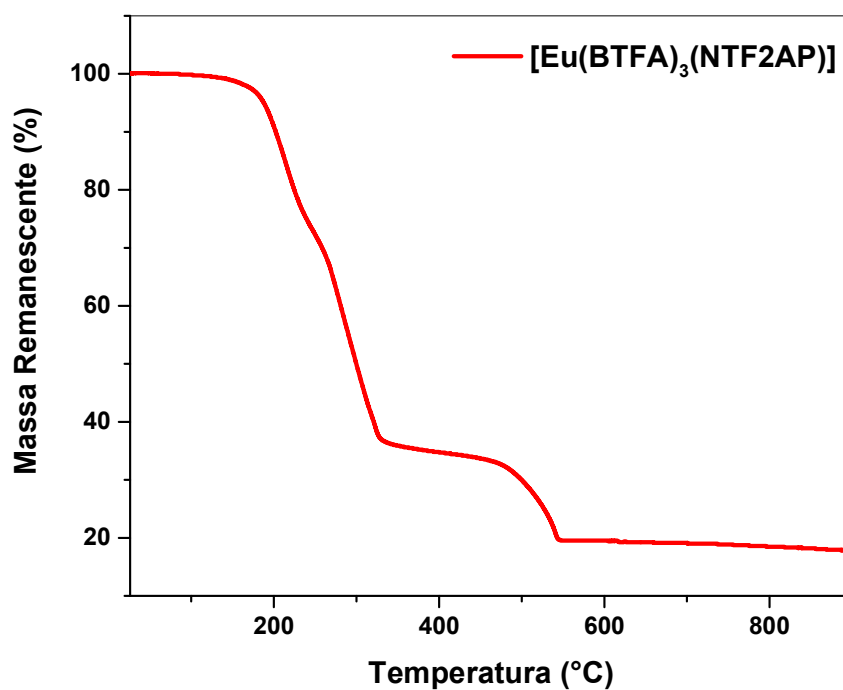


Figura 4.7 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$, obtida no intervalo de 30-900°C sob atmosfera de ar sintético.

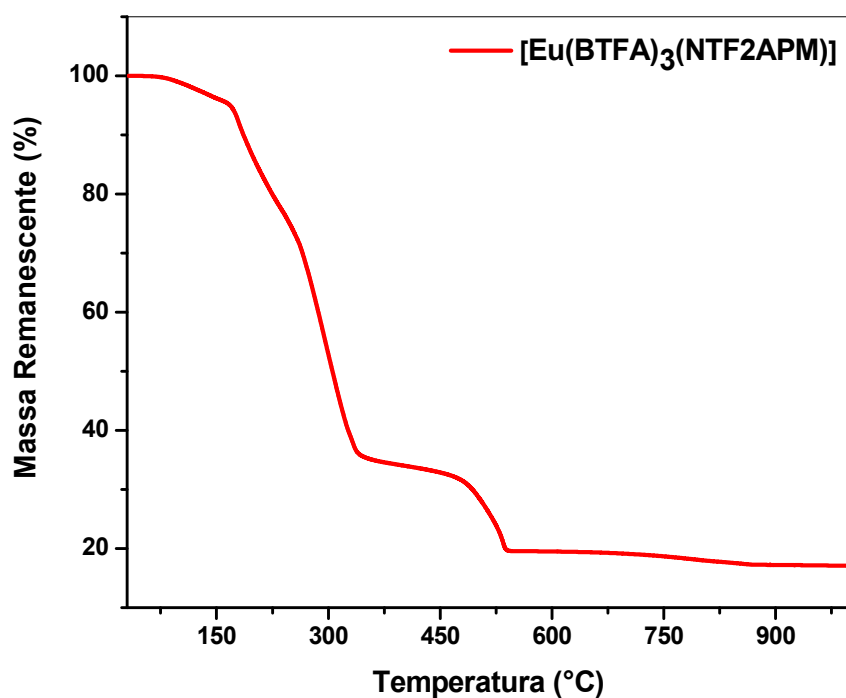


Figura 4.8 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(BTFA)₃(NTF2APM)], obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

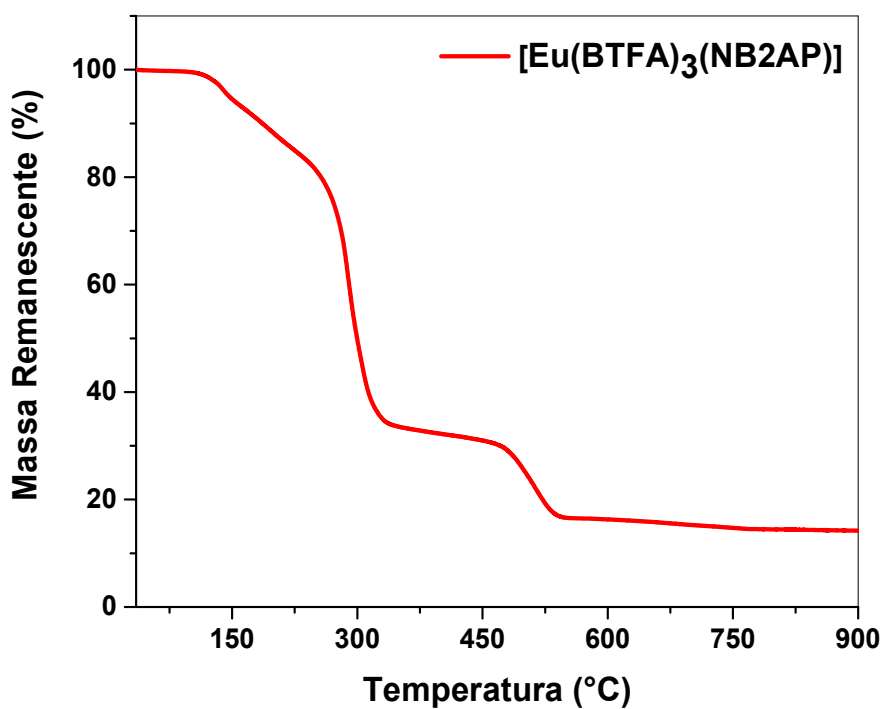


Figura 4.9 – Curva termogravimétrica para o composto [Eu(BTFA)₃(NB2AP)], obtida no intervalo de 30-900°C sob atmosfera de ar sintético.

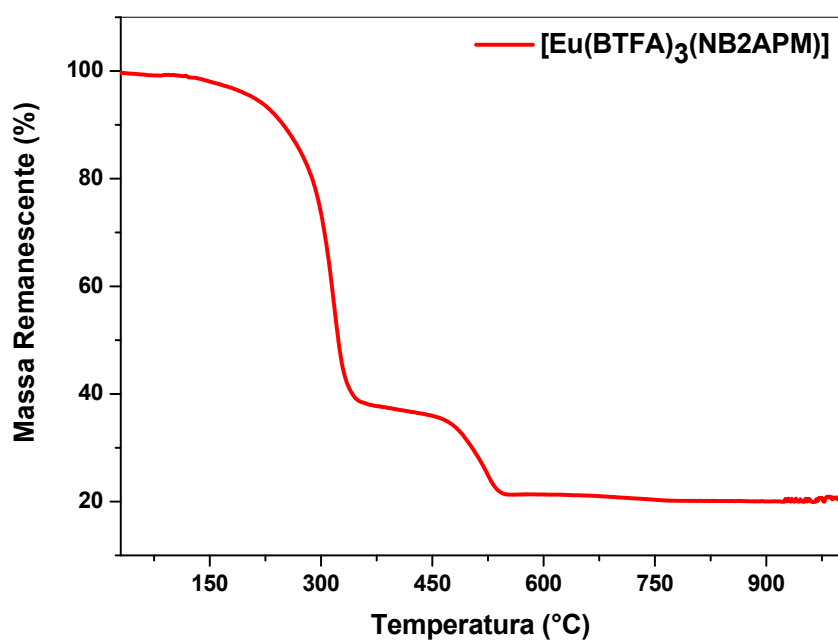


Figura 4.10 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$, obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

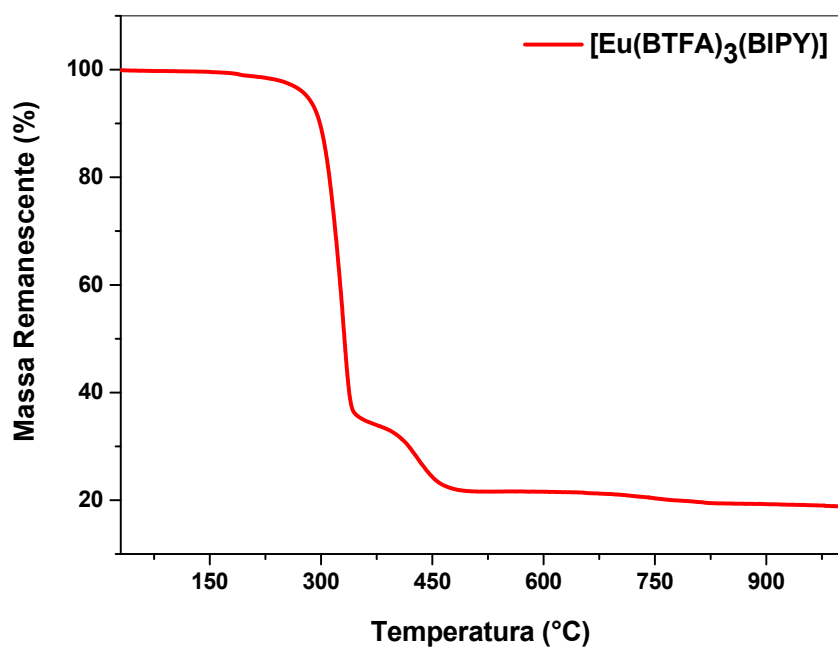


Figura 4.11 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$, obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

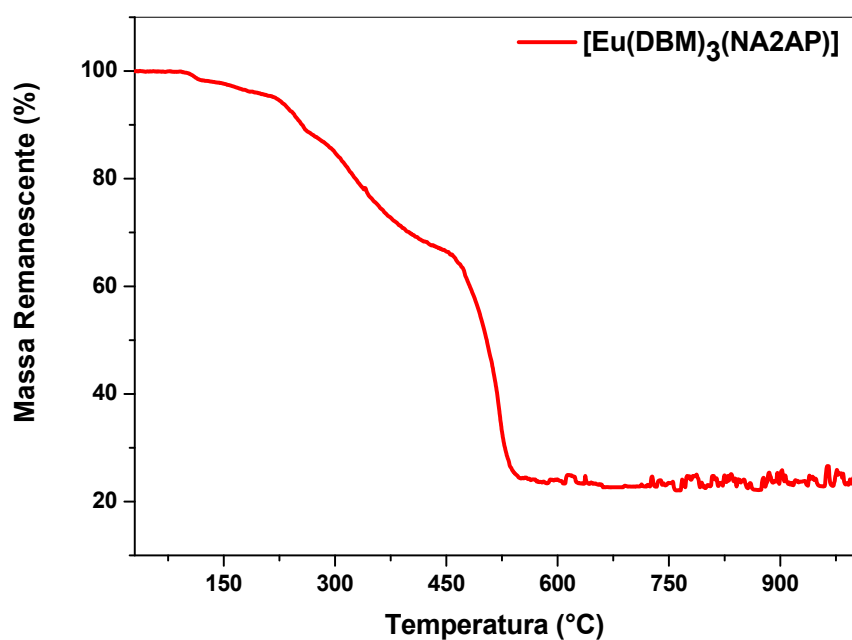


Figura 4.12 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$, obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

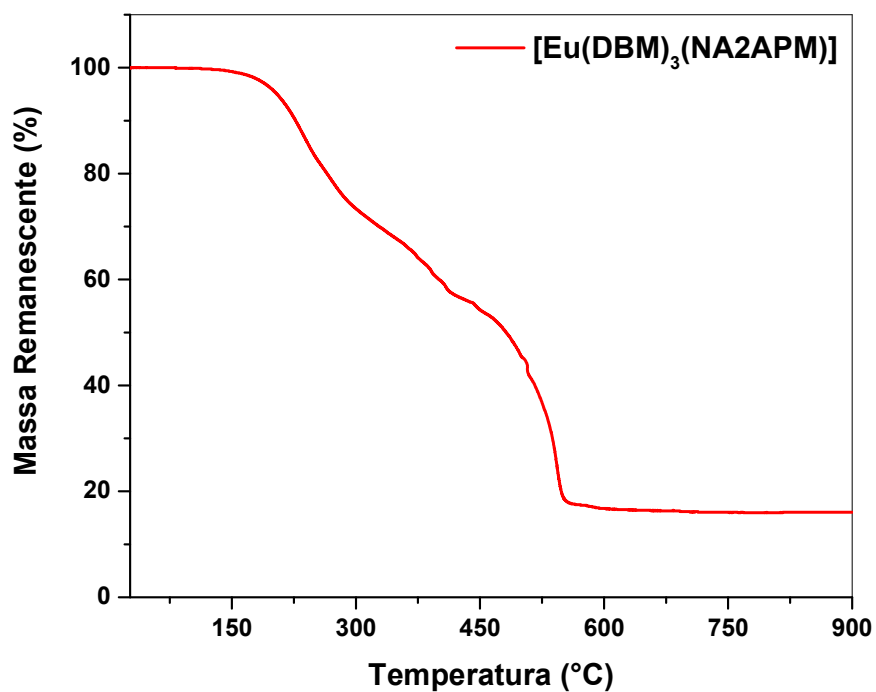


Figura 4.13 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$, obtida no intervalo de 30-900°C sob atmosfera de ar sintético.

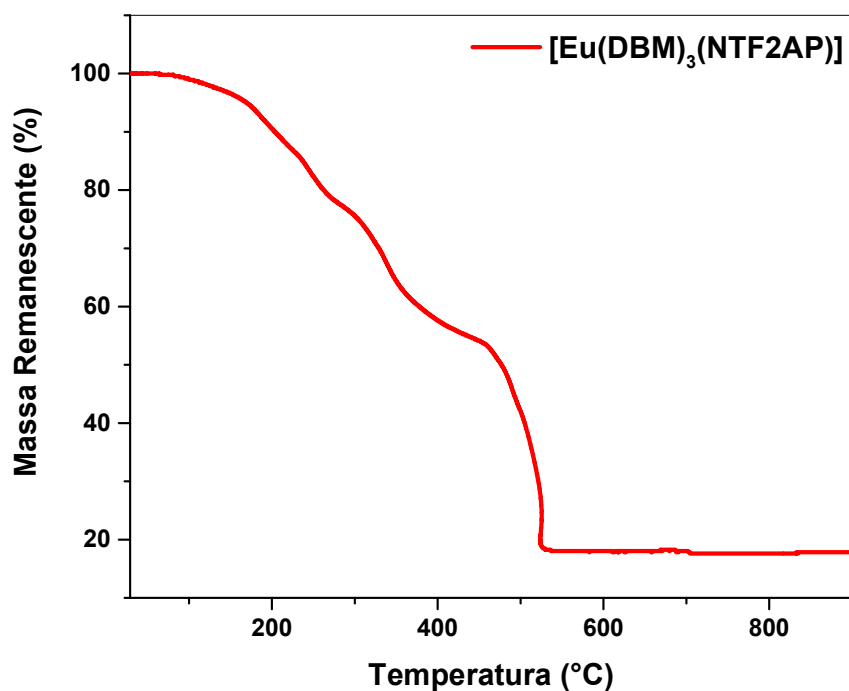


Figura 4.14 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$, obtida no intervalo de 30-900°C sob atmosfera de ar sintético.

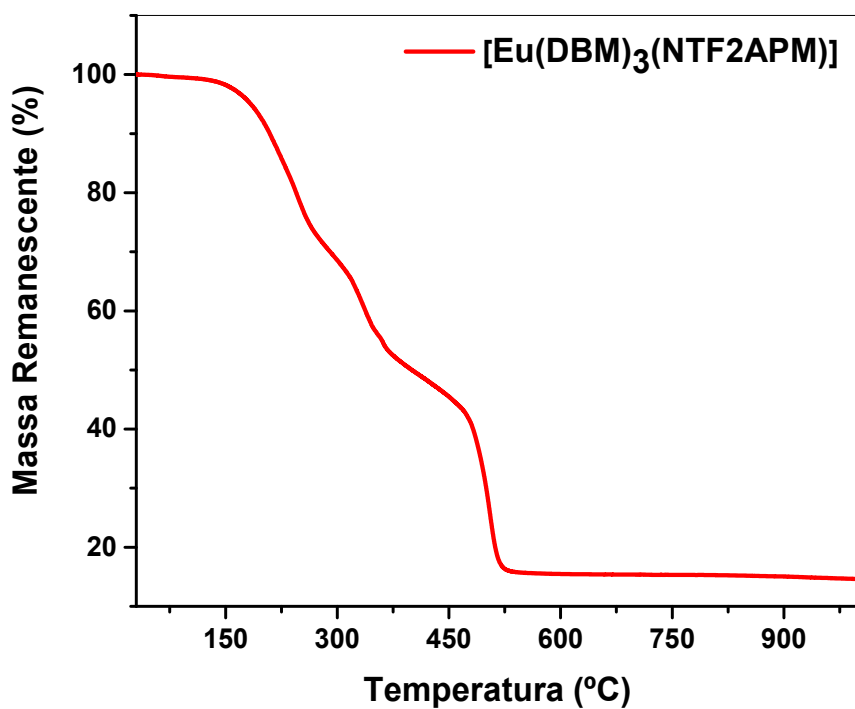


Figura 4.15 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$, obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

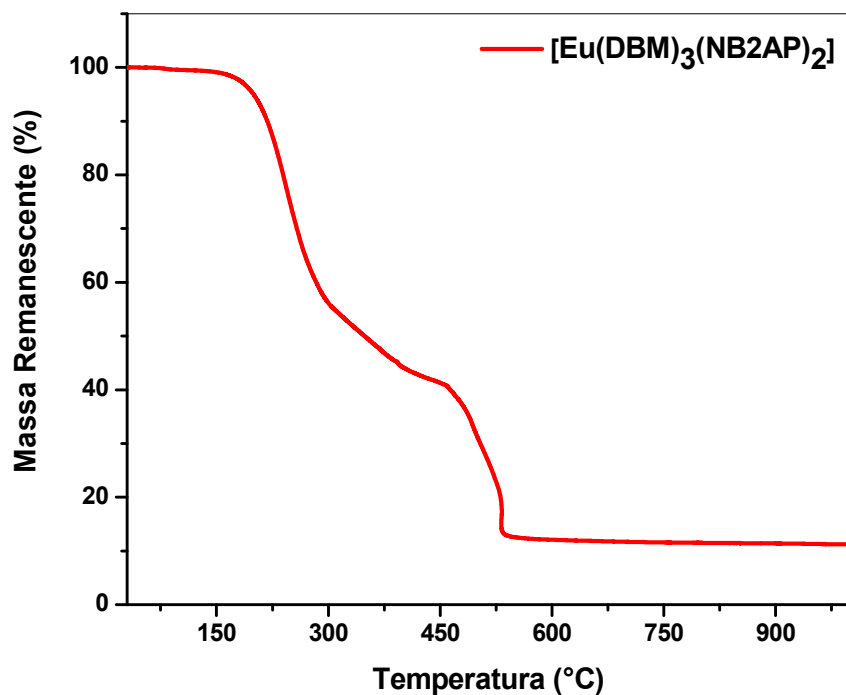


Figura 4.16 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$, obtida no intervalo de 30-900°C sob atmosfera de ar sintético.

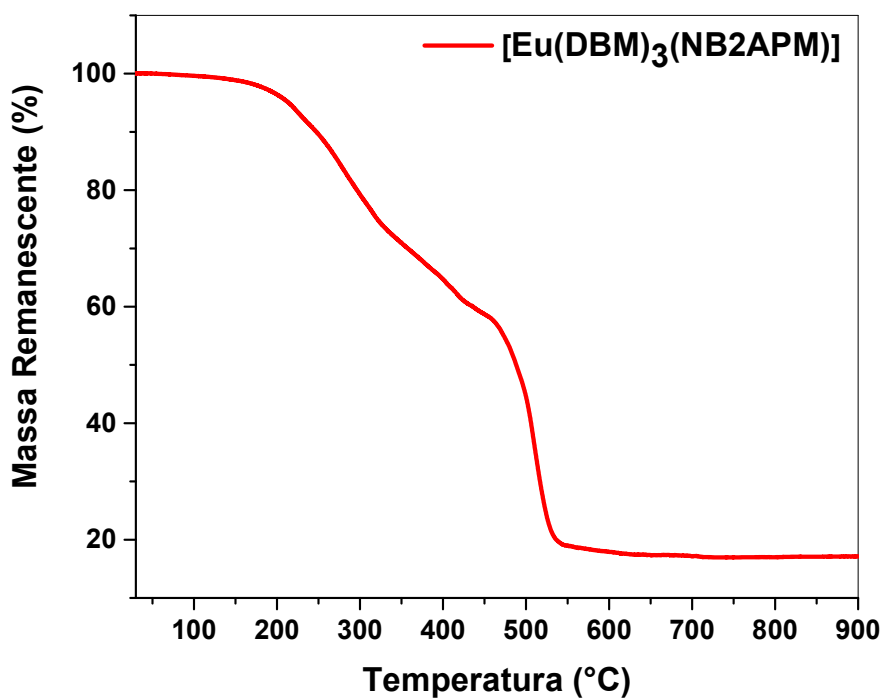


Figura 4.17 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2APM})]$, obtida no intervalo de 30-900°C sob atmosfera de ar sintético.

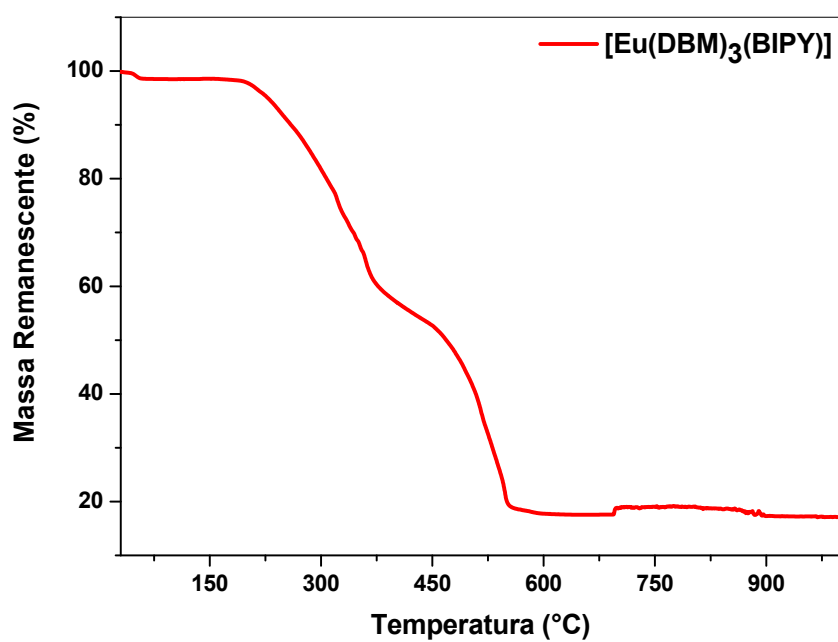


Figura 4.18 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$, obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

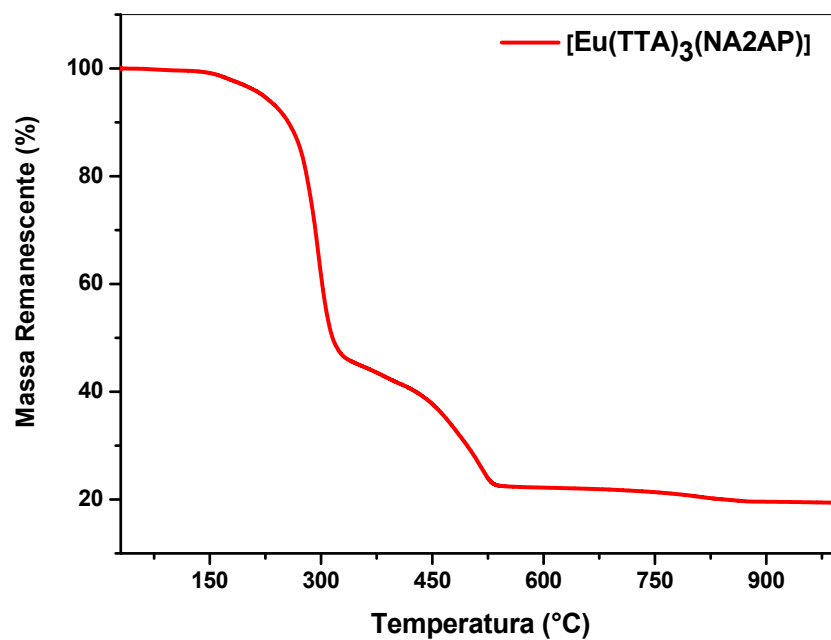


Figura 4.19 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2AP})]$, obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

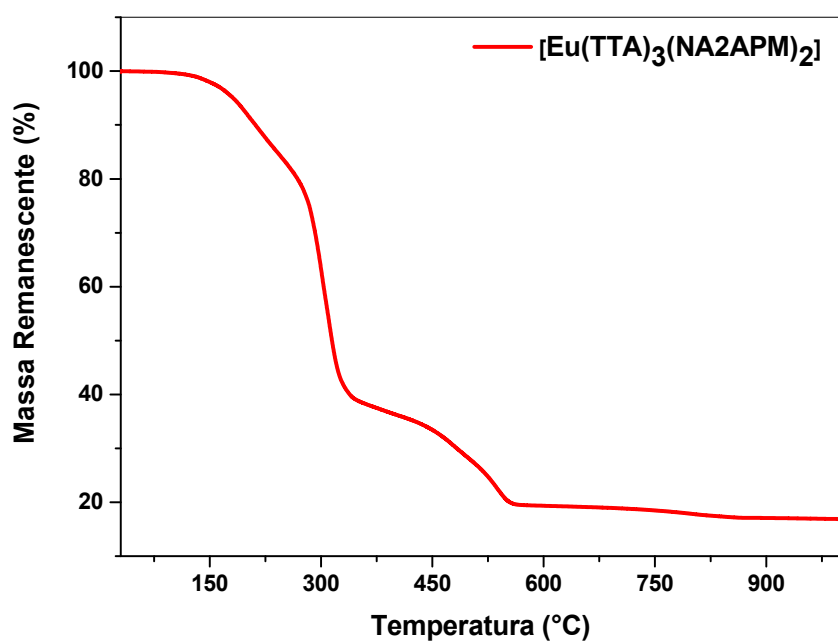


Figura 4.20 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2APM})_2]$, obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

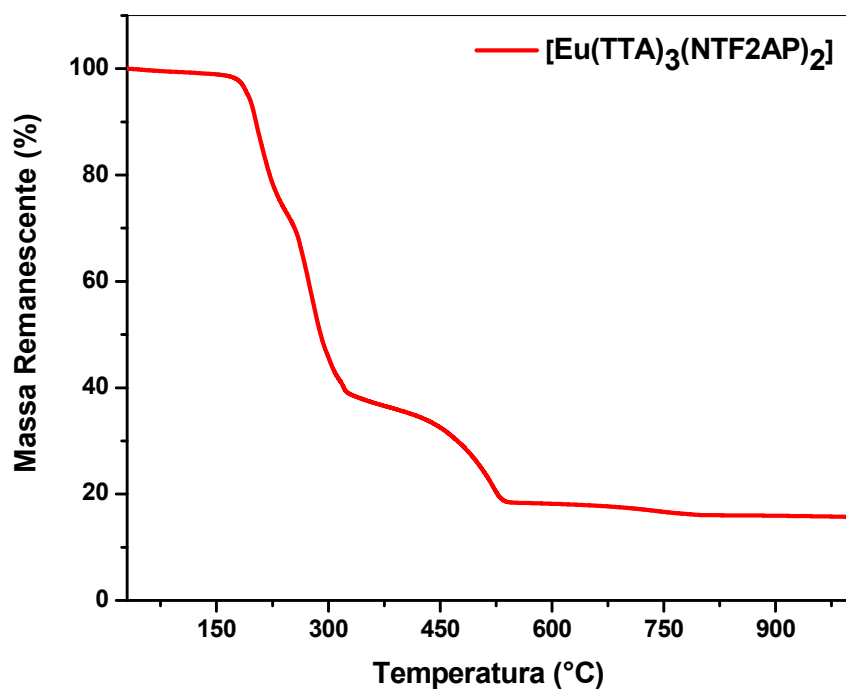


Figura 4.21 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$, obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

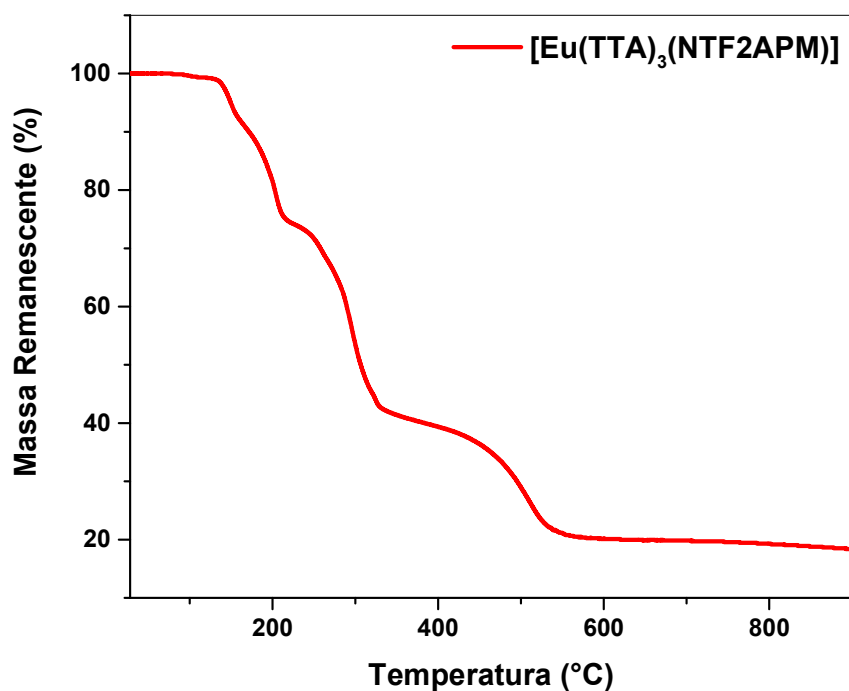


Figura 4.22 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2APM})]$, obtida no intervalo de 30-900°C sob atmosfera de ar sintético.

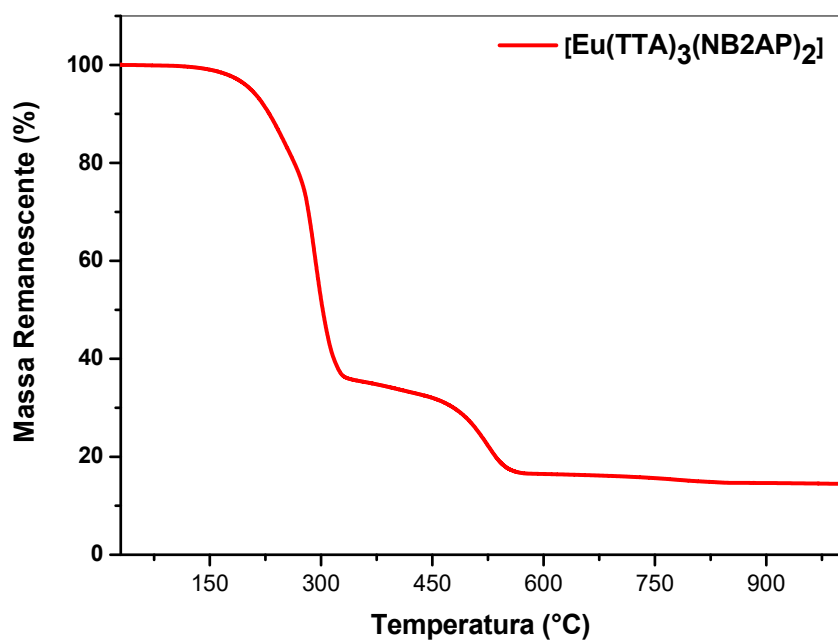


Figura 4.23 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2AP})_2]$, obtida no intervalo de 30-1000°C sob atmosfera de ar sintético.

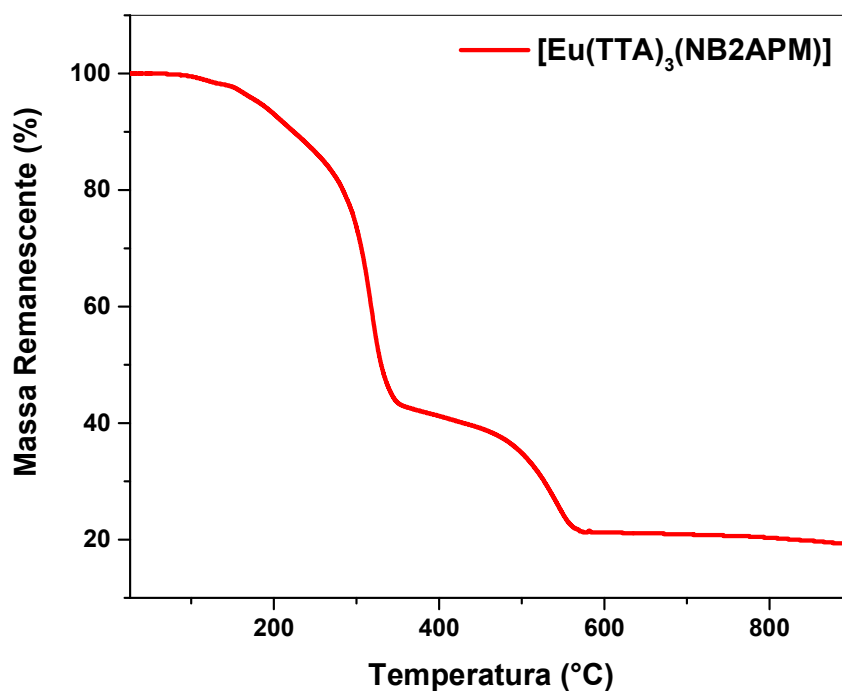


Figura 4.24 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$, obtida no intervalo de 30-900°C sob atmosfera de ar sintético.

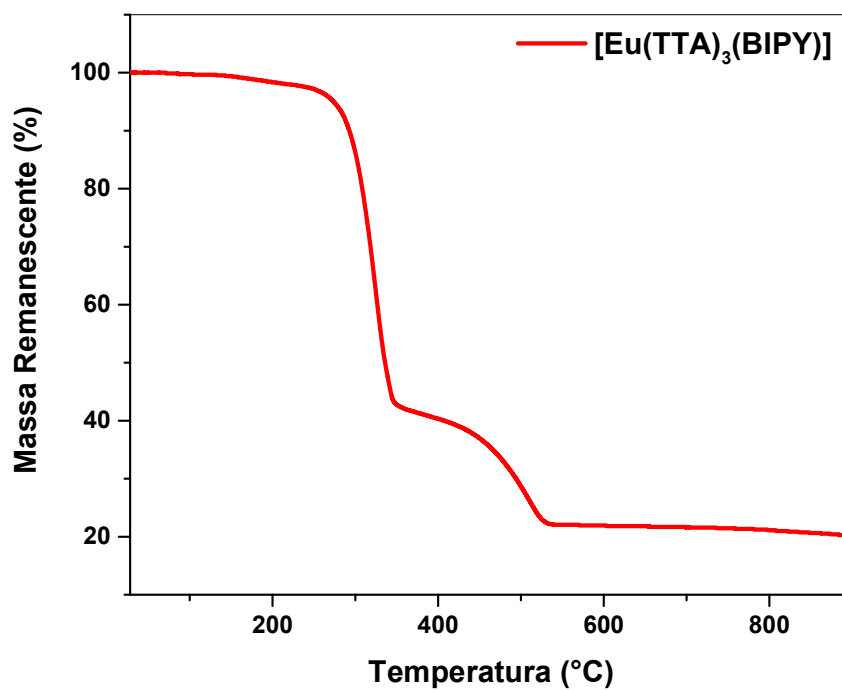


Figura 4.25 – Curva termogravimétrica para o composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$, obtida no intervalo de 30-900°C sob atmosfera de ar sintético.

Verifica-se que, as curvas de TG dos complexos de β -dicetonatos de európio não apresentam eventos relativos à perda de água. Este resultado está em concordância com os dados de CHN e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, evidenciando o caráter anidro dos complexos sintetizados. Em todas as curvas, as perdas de massas mais efetivas estão localizadas principalmente no intervalo entre 108 e 435°C, resultado da eliminação dos ligantes com elevado peso molecular. A perda de massa nestes compostos ocorre até seus componentes mais voláteis serem eliminados, resultando em resíduos que podem estar associado ao óxido Eu_2O_3 .

É importante salientar que a maioria dos complexos de TTA com ligantes amidas inicia suas decomposições térmicas em aproximadamente 120°C, enquanto que os complexos de BTFA em 115°C e DBM em 110°C, indicando a maior estabilidade térmica dos complexos de TTA. Informações sobre os valores percentuais de perda de massa nas etapas de termodecomposição, bem como os intervalos de temperatura estão apresentados na [Tabela 4.4](#).

Tabela 4.4 – Pontos de fusão (P.F., °C), intervalos de temperatura (°C), perdas de massa (%) e resíduo (%) obtidos nas análises termogravimétricas dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$.

Complexo	P.F.	T ₁ a T ₂	Δm_1	T ₃ a T ₄	Δm_2	Resíduo exp (Resíduo Teo)
[Eu(BTFA) ₃ (NA2AP)]	119-122	130-330	60,8	470-540	12,8	17,7 (18,9)
[Eu(BTFA) ₃ (NA2APM)]	110-113	159-340	55,0	472-538	15,0	19,1 (18,9)
[Eu(BTFA) ₃ (NTF2AP)]	125-128	170-340	61,3	483-543	12,0	17,8 (17,9)
[Eu(BTFA) ₃ (NTF2APM)]	105-108	166-329	60,9	483-543	12,0	17,1 (17,9)
[Eu(BTFA) ₃ (NB2AP)]	110-113	115-330	64,0	471-540	13,0	14,2 (17,8)
[Eu(BTFA) ₃ (NB2APM)]	105-108	150-347	59,0	468-538	13,0	17,3 (17,7)
[Eu(BTFA) ₃ (BIPY)]	182-185	262-345	61,0	411-461	8,0	19,0 (18,5)
[Eu(DBM) ₃ (NA2AP)]	113-117	109-412	30,1	462-543	40,0	23,4 (18,5)
[Eu(DBM) ₃ (NA2APM)]	127-131	165-419	59,0	470-534	23,0	16,1 (18,4)
[Eu(DBM) ₃ (NTF2AP)]	110-114	124-396	40,0	462-524	33,9	17,8 (17,5)
[Eu(DBM) ₃ (NTF2APM)]	105-109	153-434	51,0	475-531	26,0	14,6 (17,5)
[Eu(DBM) ₃ (NB2AP) ₂]	105-108	169-290	31,4	490-547	30,8	16,1 (14,5)
[Eu(DBM) ₃ (NB2APM)]	134-138	175-340	25,8	460-551	38,5	17,1 (17,3)
[Eu(DBM) ₃ (BIPY)]	185-189	196-364	34,9	455-556	33,0	17,1 (18,1)
[Eu(TTA) ₃ (NA2AP)]	105-109	155-327	53,0	414-531	17,4	19,4 (18,6)
[Eu(TTA) ₃ (NA2APM) ₂]	135-138	131-333	58,0	465-554	12,0	16,9 (16,2)
[Eu(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂]	135-139	177-320	58,0	430-533	15,0	15,7 (14,8)
[Eu(TTA) ₃ (NTF2APM)]	139-142	131-330	56,2	463-552	14,0	18,5 (17,6)
[Eu(TTA) ₃ (NB2AP) ₂]	140-143	173-326	61,0	336-561	19,0	14,5 (14,6)
[Eu(TTA) ₃ (NB2APM)]	105-108	147-340	54,0	487-553	11,0	19,2 (17,7)
[Eu(TTA) ₃ (BIPY)]	155-158	265-348	53,1	449-524	13,9	20,3 (18,2)

4.5 Espectroscopia Molecular por Reflectância Difusa

As Figuras 4.26-4.46 mostram os espectros de reflectância dos complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} ; $\beta\text{-dic} = \text{BTFA}$, DBM e TTA ; $\text{L} = \text{NA2AP}$, NA2APM , NTF2AP , NTF2APM , NB2AP , NB2APM e BIPY ; $x = 1$ ou 2), registrados no intervalo de 250 a 800 nm à temperatura ambiente.

Como podem ser observados, estes espectros apresentam duas bandas largas com máximos em torno de 260 e 350 nm, atribuídas às transições intraligantes $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$, respectivamente, localizadas nos ligantes β -dicetonatos. Estas bandas possuem alta intensidade em consequência do elevado caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ destas transições [4]. Quando os espectros dos compostos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ contendo diferentes íons lantanídeos (Eu^{3+} e Gd^{3+}) e os mesmos ligantes β -dicetonatos e amidas são comparados, observa-se que estes apresentam perfis muito semelhantes. Esse comportamento indica que a estrutura de níveis de energia do ligante dicetonato é praticamente independente da natureza do centro metálico. Além disso, devido ao caráter iônico da interação Ligante- Ln^{3+} , as estruturas dos compostos com os mesmos ligantes devem, na maioria dos casos, ser semelhantes.

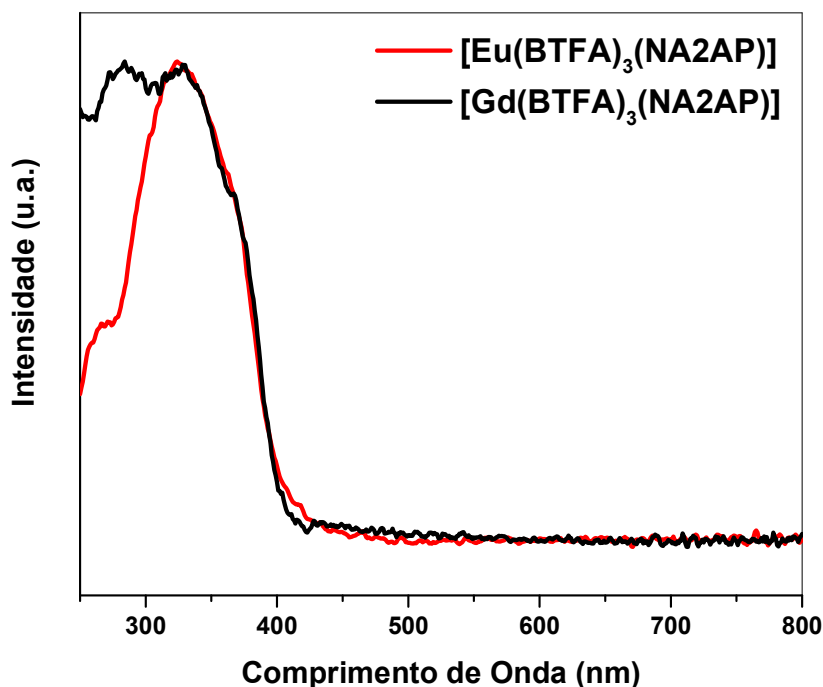


Figura 4.26 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$ obtidos em estado sólido.

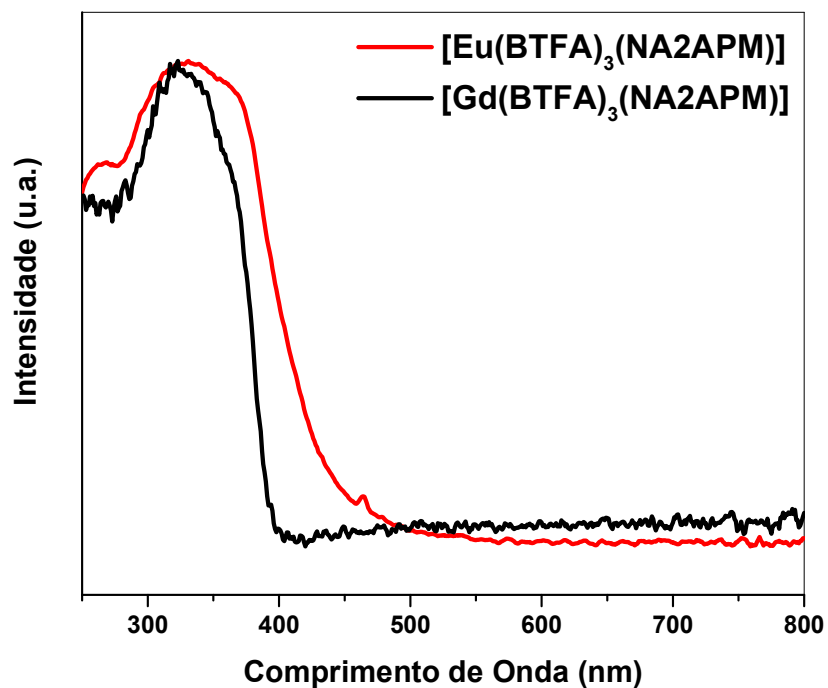


Figura 4.27 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$ obtidos em estado sólido.

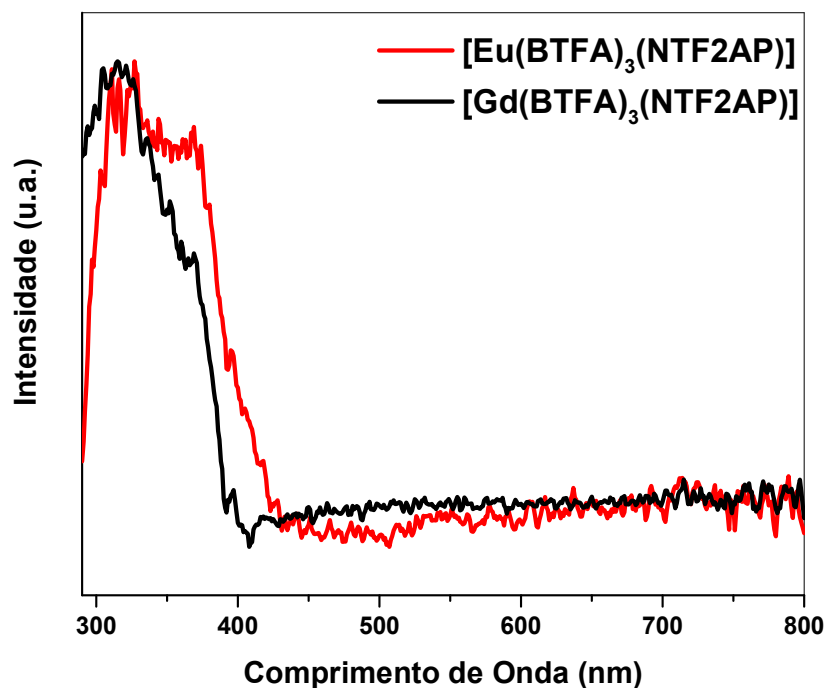


Figura 4.28 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$ obtidos em estado sólido.

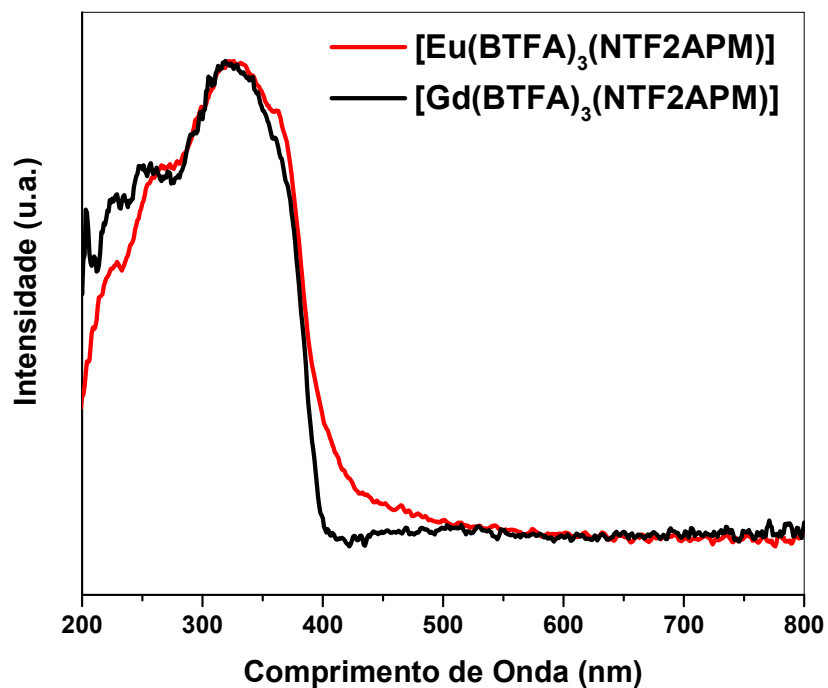


Figura 4.29 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$ obtidos em estado sólido.

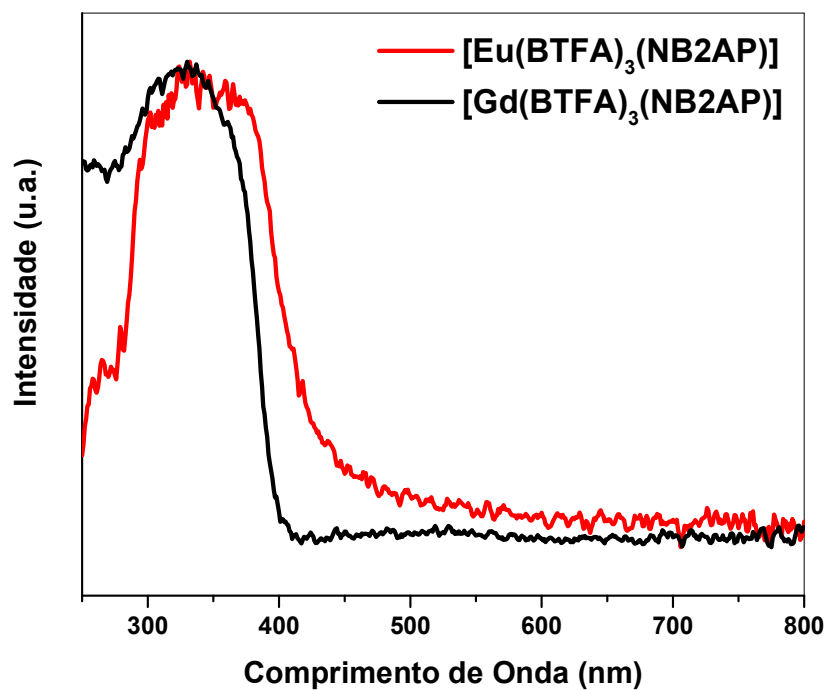


Figura 4.30 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$ obtidos em estado sólido.

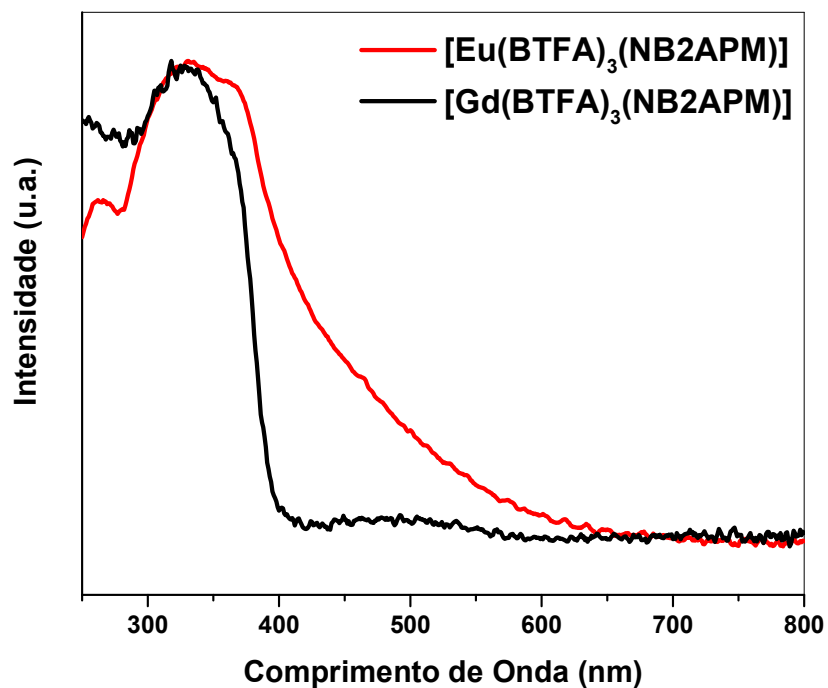


Figura 4.31 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$ obtidos em estado sólido.

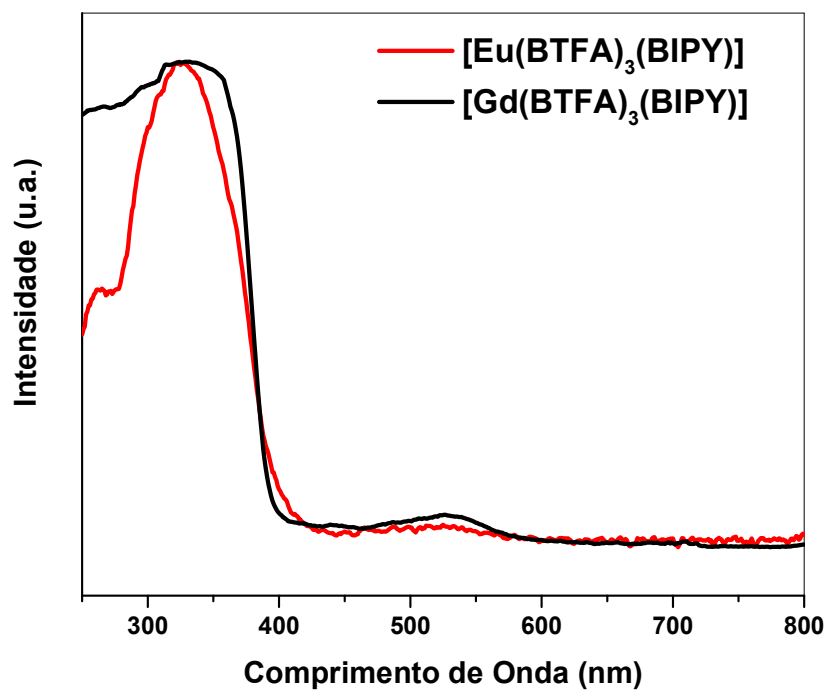


Figura 4.32 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$ obtidos em estado sólido.

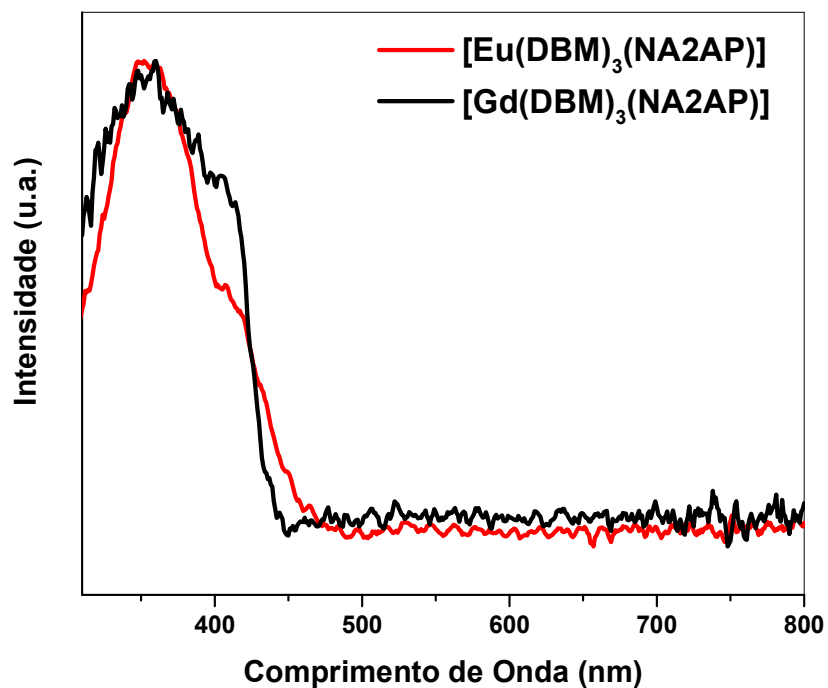


Figura 4.33 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$ obtidos em estado sólido.

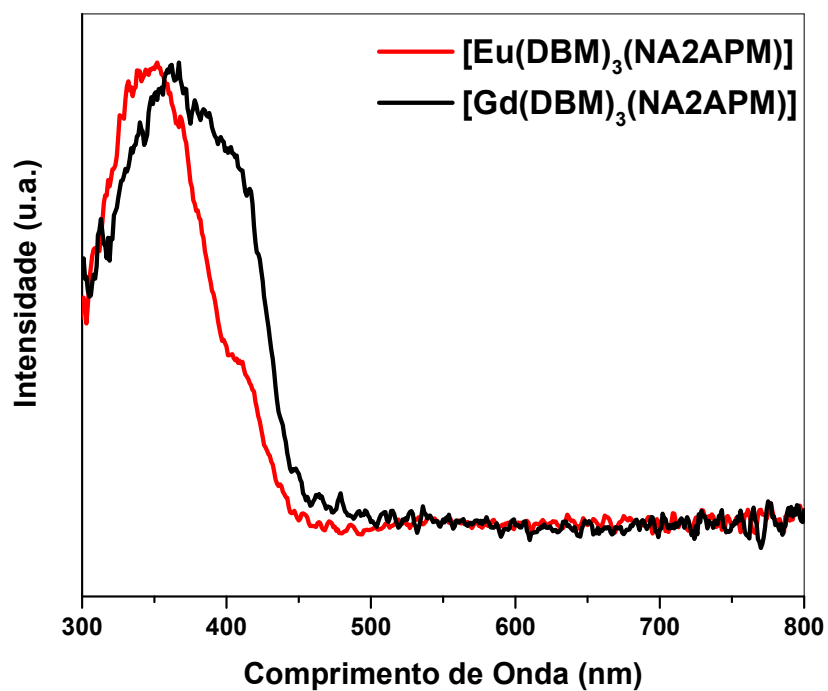


Figura 4.34 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$ obtidos em estado sólido.

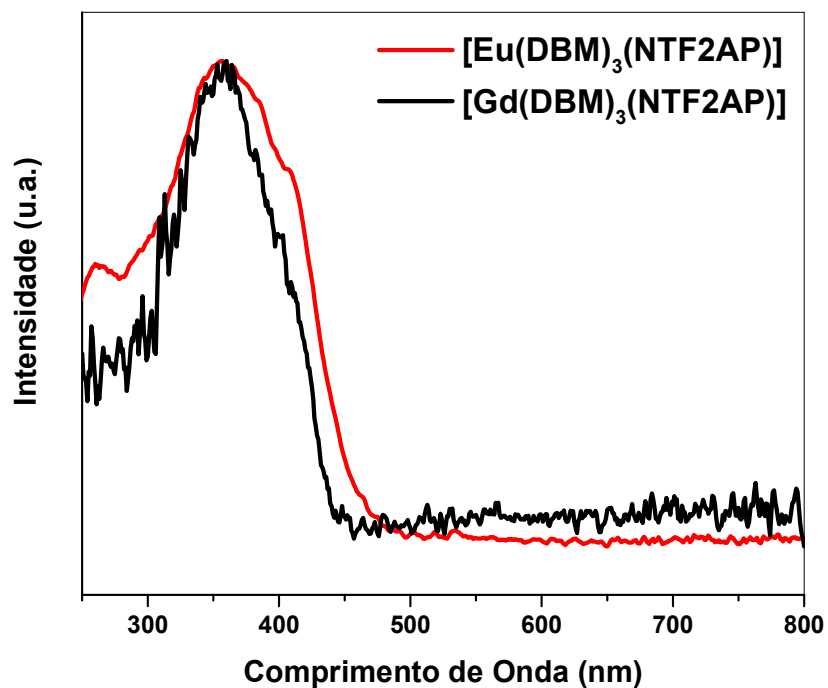


Figura 4.35 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$ obtidos em estado sólido.

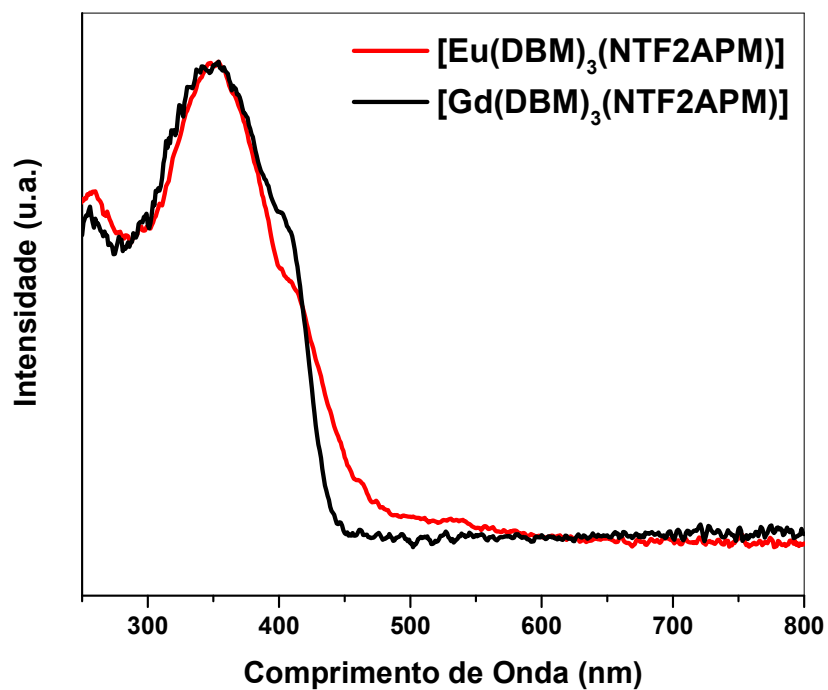


Figura 4.36 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$ obtidos em estado sólido.

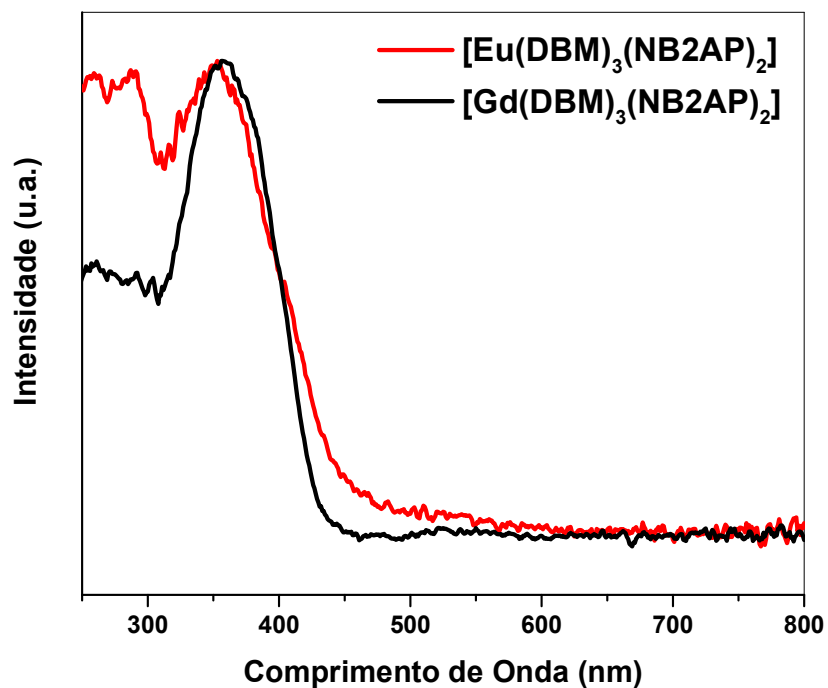


Figura 4.37 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$ obtidos em estado sólido.

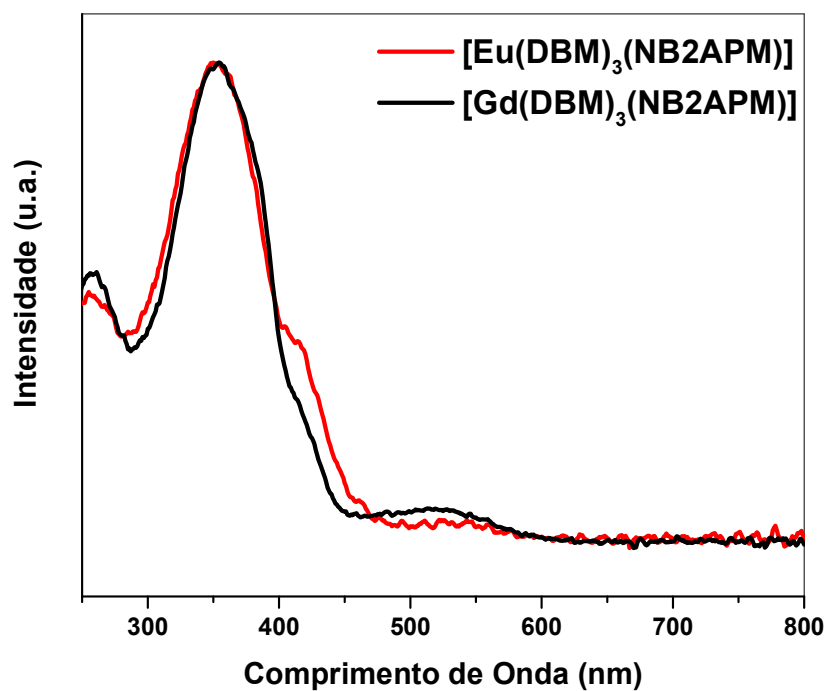


Figura 4.38 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{NB2APM})]$ obtidos em estado sólido.

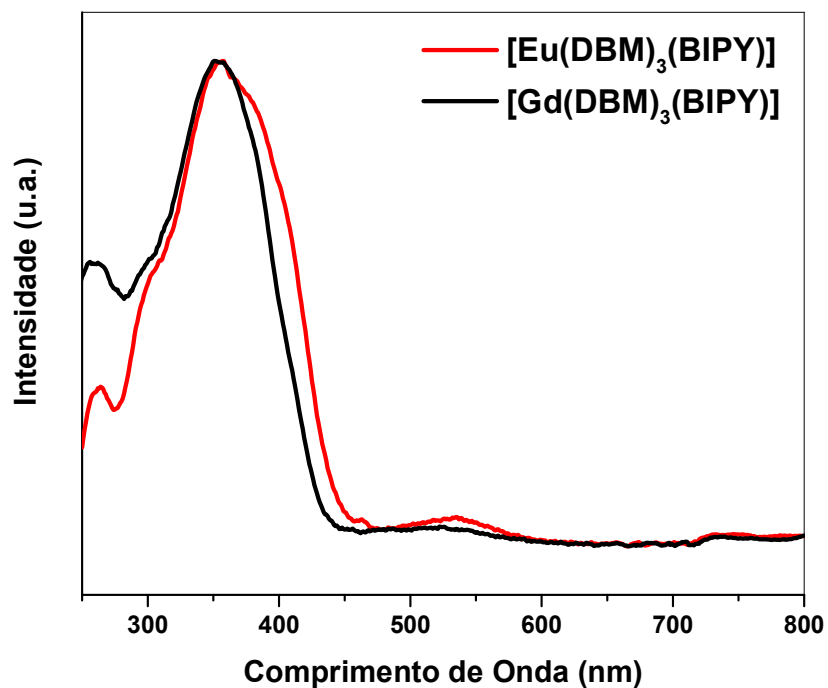


Figura 4.39 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$ obtidos em estado sólido.

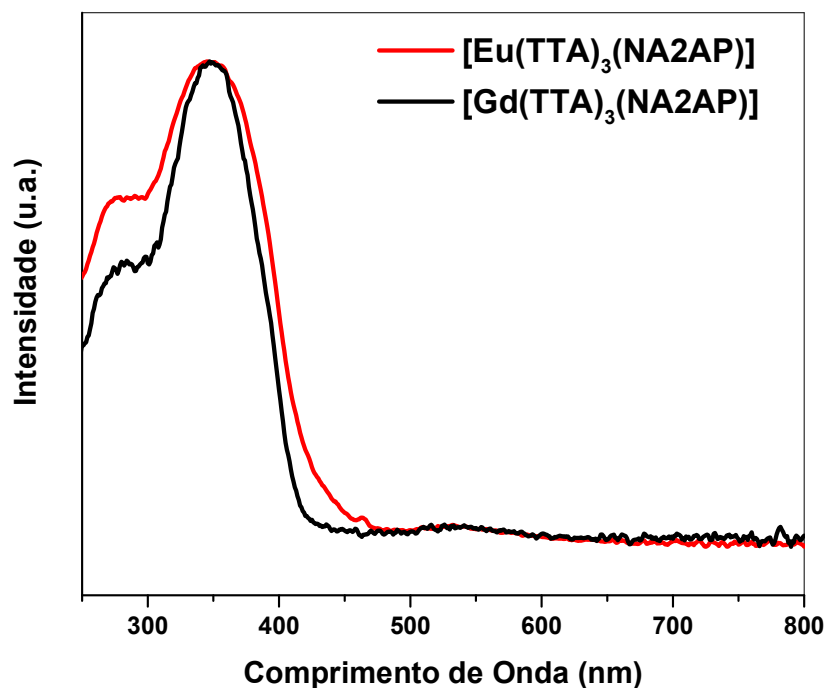


Figura 4.40 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{NA2AP})]$ obtidos em estado sólido.

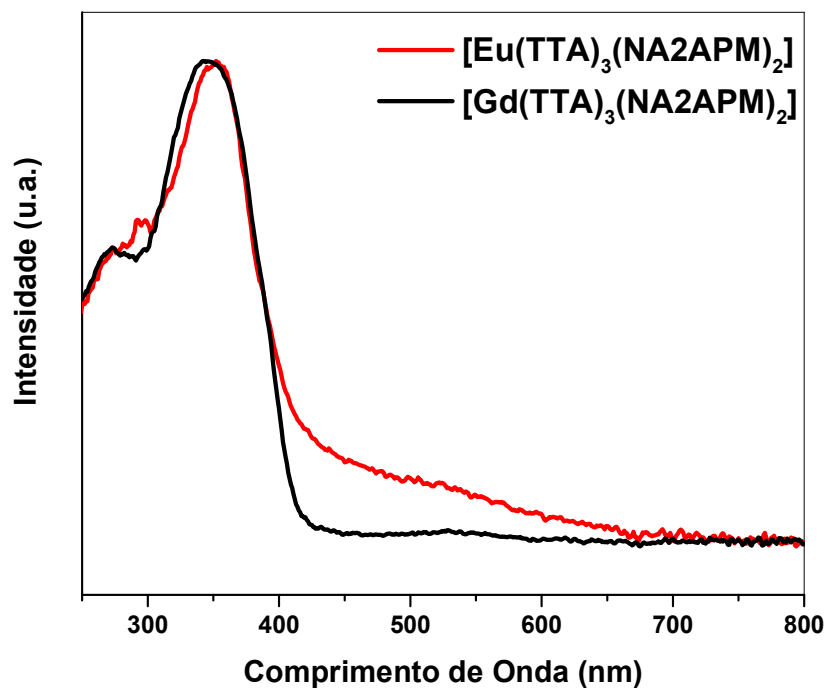


Figura 4.41 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{NA2APM})_2]$ obtidos em estado sólido.

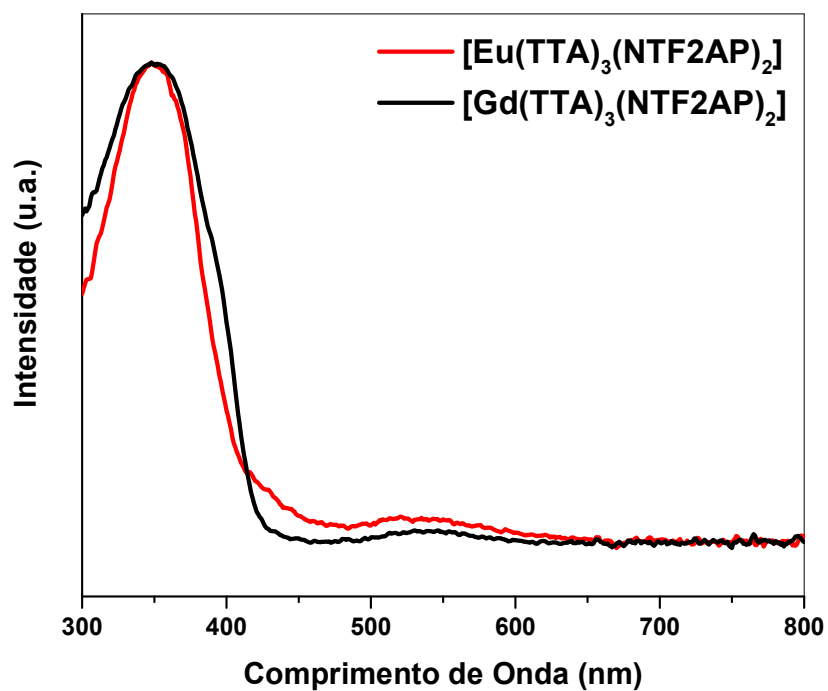


Figura 4.42 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ obtidos em estado sólido.

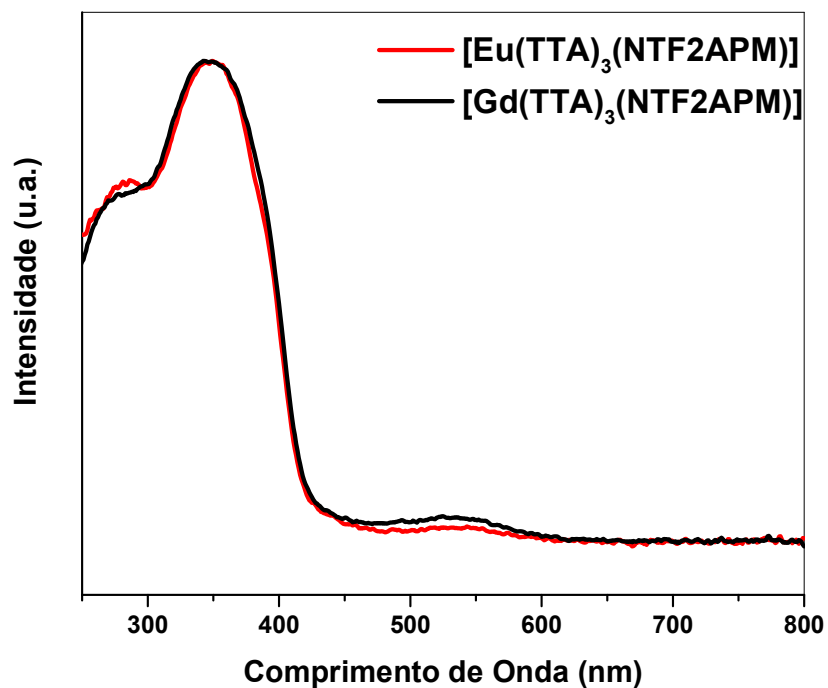


Figura 4.43 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{NTF2APM})]$ obtidos em estado sólido.

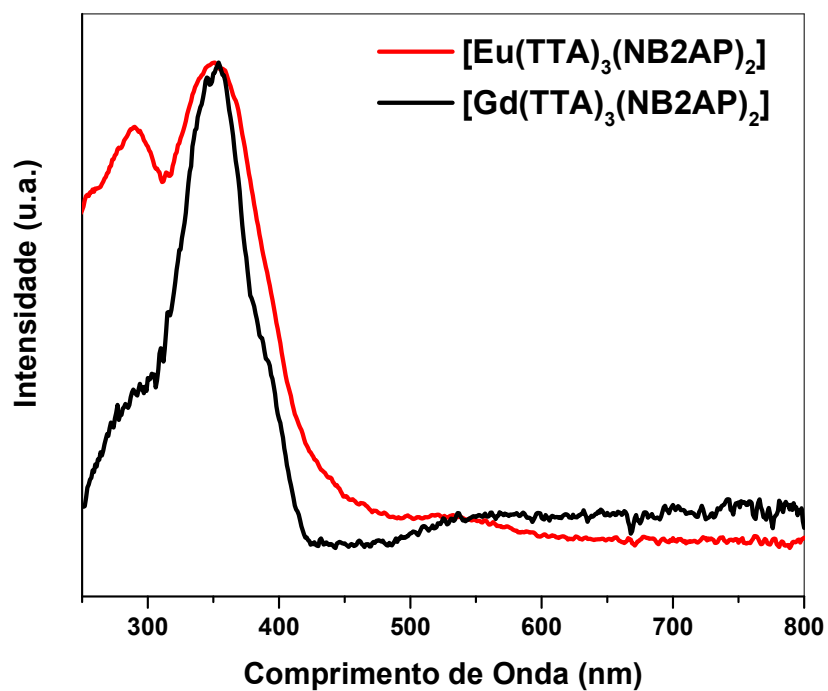


Figura 4.44 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{NB2AP})_2]$ obtidos em estado sólido.

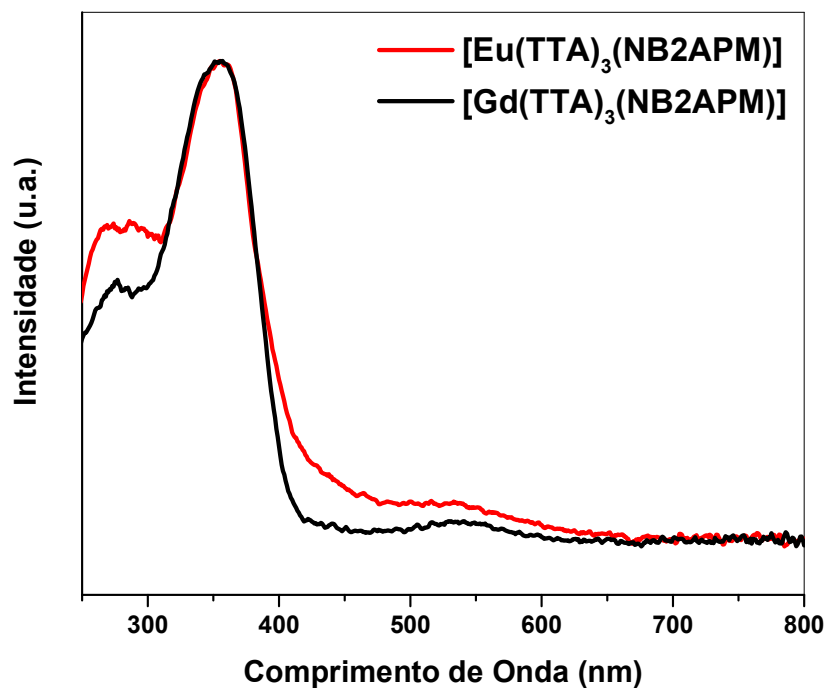


Figura 4.45 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$ obtidos em estado sólido.

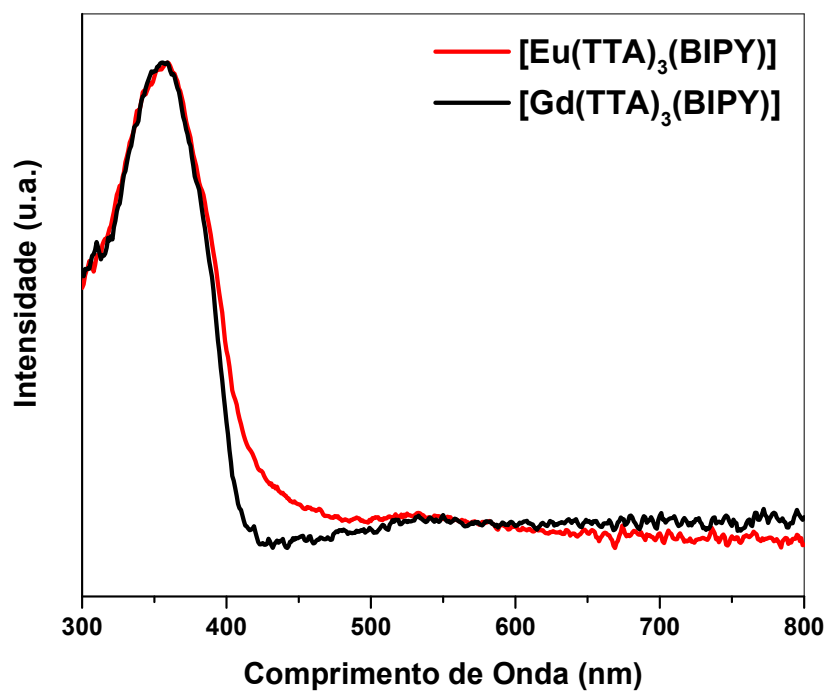


Figura 4.46 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$ obtidos em estado sólido.

A ausência de uma banda (ou ombro) na região de baixa energia nos espectros dos compostos de Eu^{3+} sugere que o estado de transferência de energia dos ligantes β -dicetonatos para o íon Eu^{3+} encontra-se em regiões de altas energias. Esse resultado está concordante com a alta intensidade de luminescência exibida pelos complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$, os quais apresentam valores de eficiência quânticas de emissão superiores aos respectivos complexos hidratados, $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$.

4.6 Estudo Fotoluminescente dos complexos

4.6.1 Estudo Espectroscópico dos complexos do íon Gd^{3+}

Os raios iônicos dos íons Eu^{3+} e Gd^{3+} apresentam valores próximos, desta forma os complexos de Gd^{3+} podem ser usados como mímicos para os complexos de Eu^{3+} . Neste sentido, os espectros de emissão dos complexos do íon Gd^{3+} permitem determinar a posição dos estados tripletos (T_1) de menor energia dos ligantes coordenados.

As Figuras 4.47-4.70 mostram os espectros de emissão dos complexos do íon Gd^{3+} . Os espectros foram obtidos com excitação em 370 nm e emissão monitorada na região de 400-700 nm, em amostras sólidas na temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K). Estes espectros foram registrados em baixa temperatura, a fim de diminuir alargamentos devidos a contribuições vibrônicas e manter mais populados os níveis vibracionais de menor energia do estado emissor.

A transferência de energia dos estados tripletos T_1 dos ligantes para os estados excitados do íon Gd^{3+} é praticamente inviável, pois o primeiro estado excitado de menor energia ${}^6\text{P}_{7/2}$ é $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ e encontra-se acima dos estados tripletos das moléculas orgânicas, que nos casos dos β -dicetonatos, encontram-se no intervalo de 13000 a 26000 cm^{-1} [9]. Os estados T_1 excitados dos ligantes desempenham um papel crítico na definição dos complexos Ln^{3+} com ligantes β -dicetonatos [5]. Para estimar estes níveis de energia nos complexos de Eu^{3+} , os espectros de fosforescência de complexos equivalentes de Gd^{3+} foram registrados, já que estes não apresentam transições intraconfiguracionais-4f na região do visível.

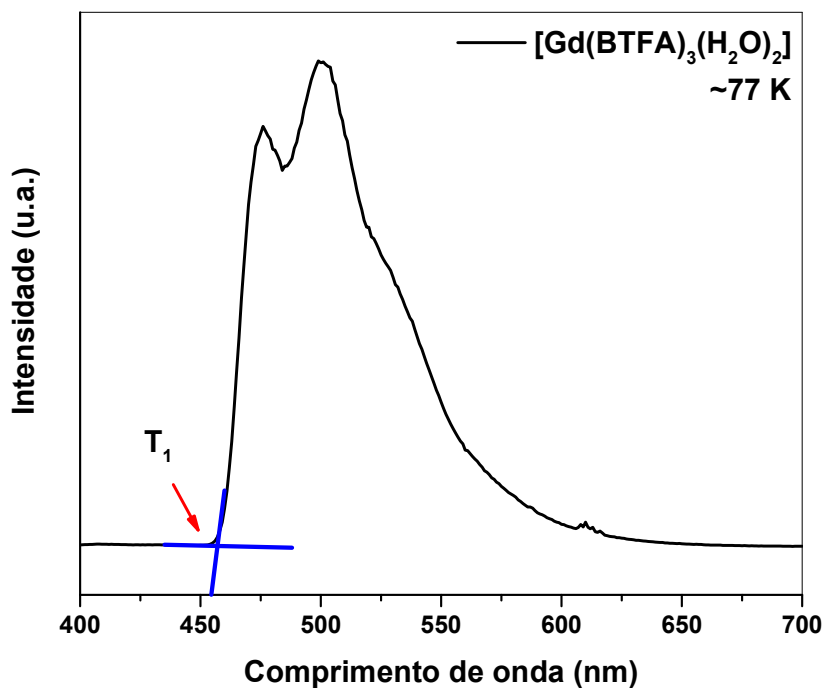


Figura 4.47 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

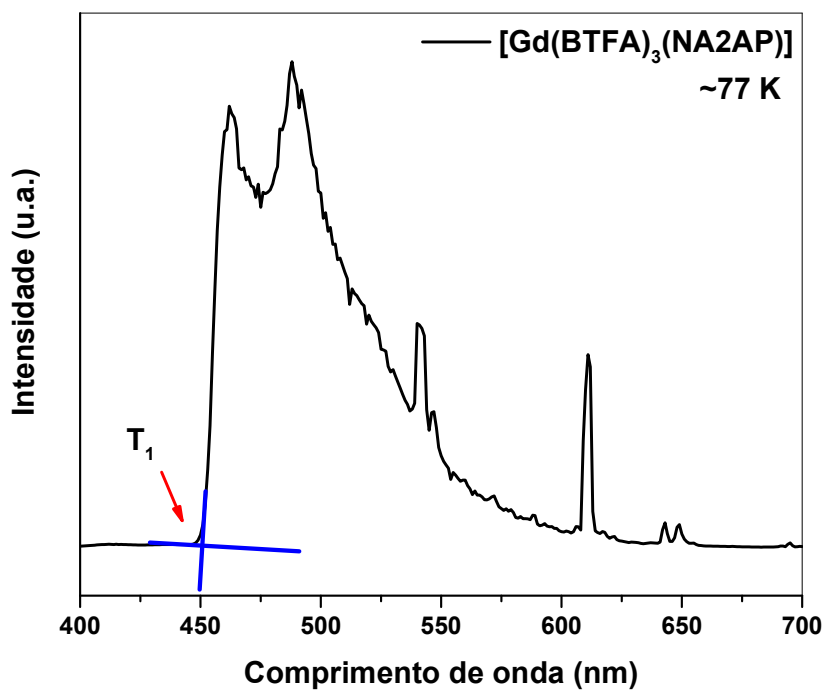


Figura 4.48 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

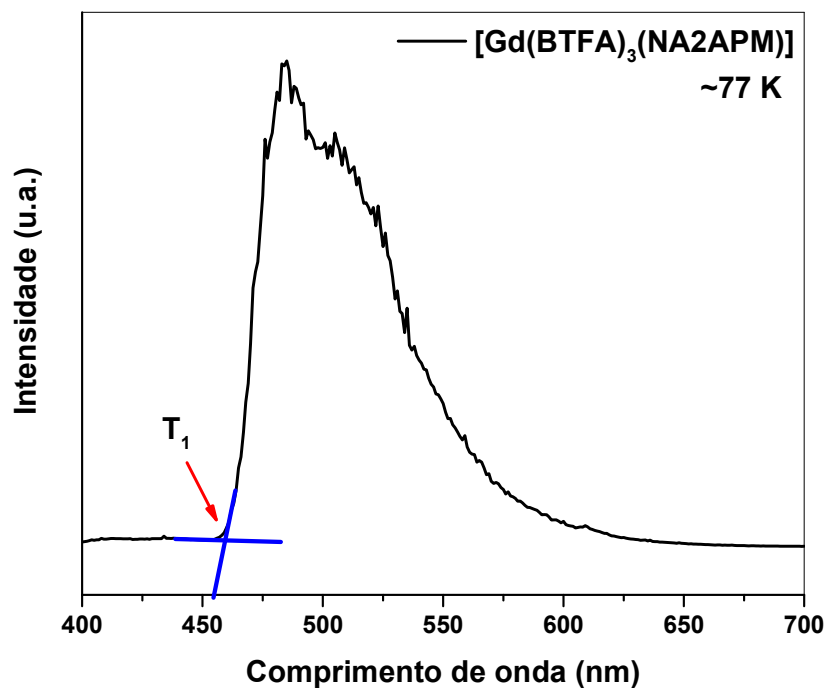


Figura 4.49 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

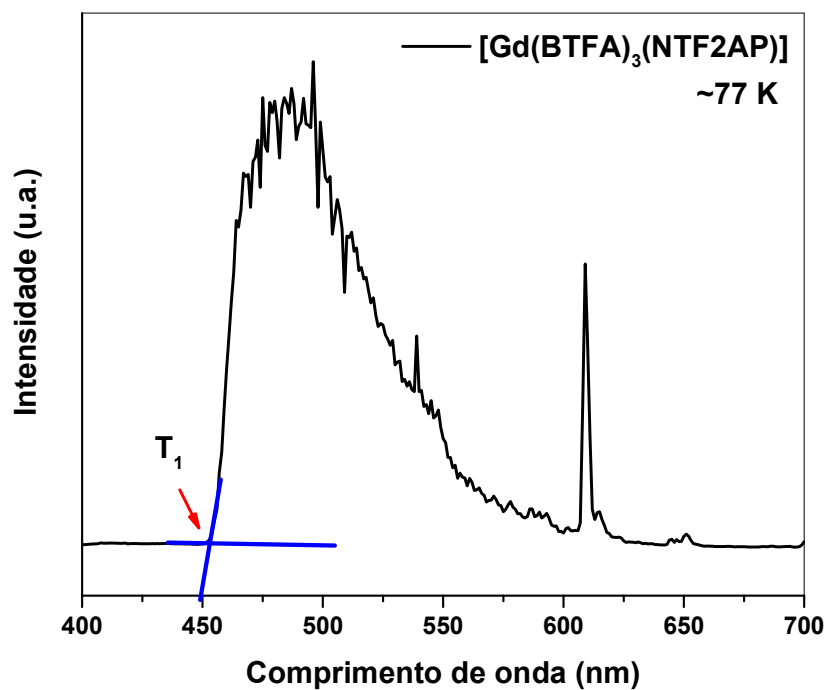


Figura 4.50 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

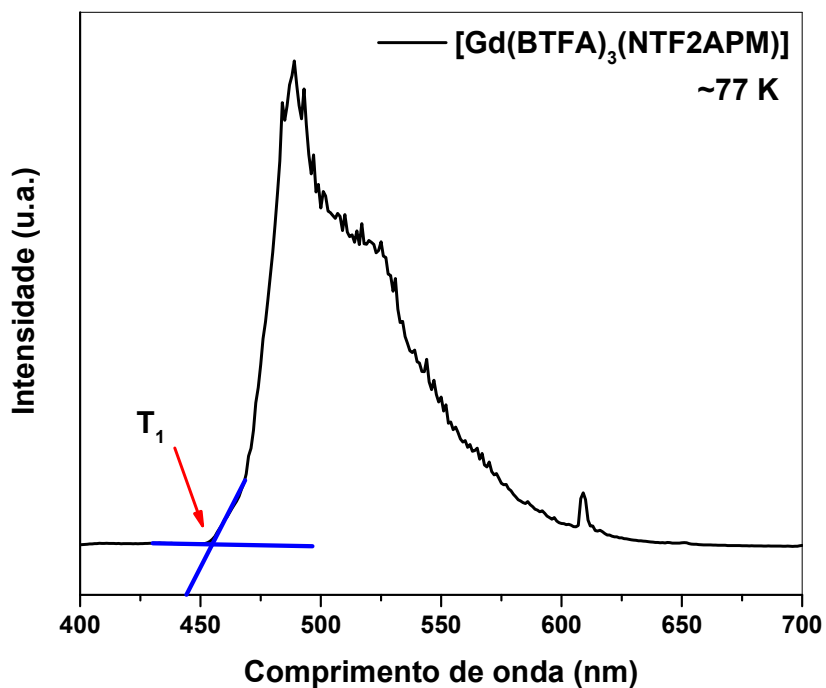


Figura 4.51 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

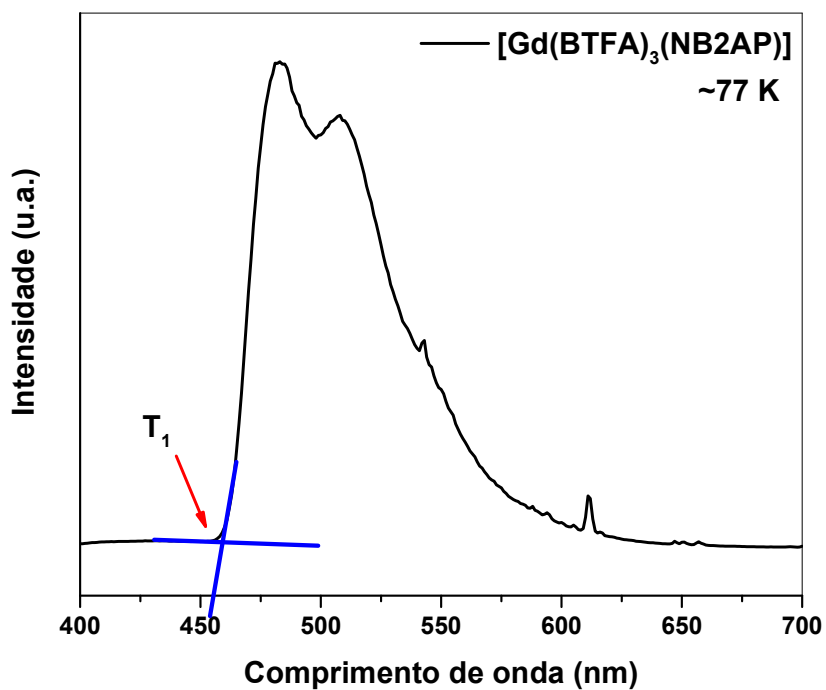


Figura 4.52 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

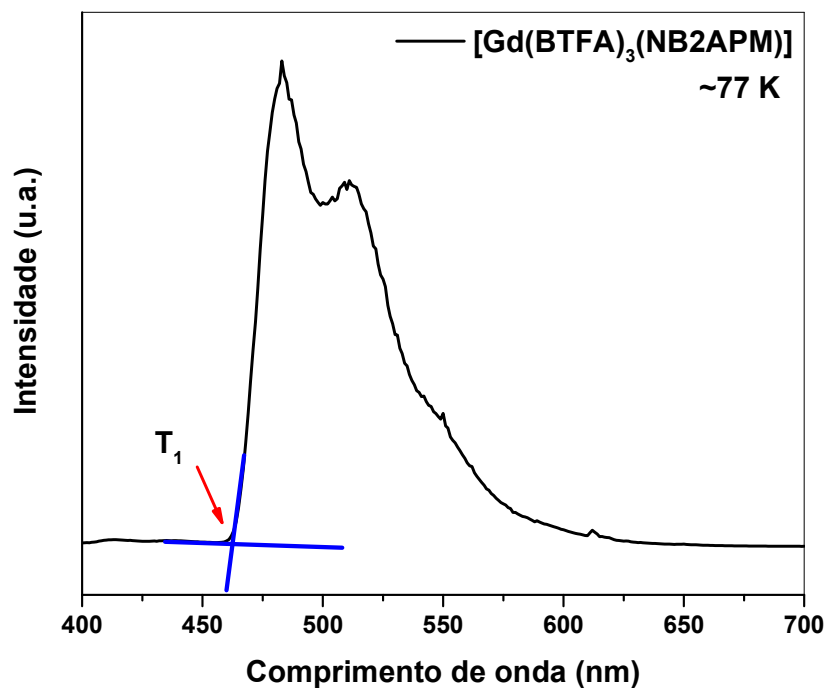


Figura 4.53 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

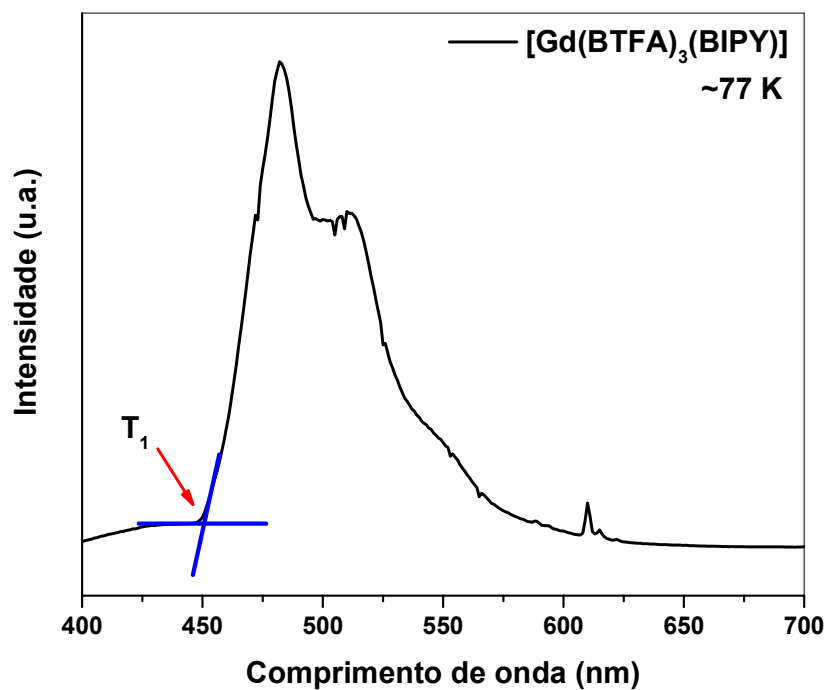


Figura 4.54 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

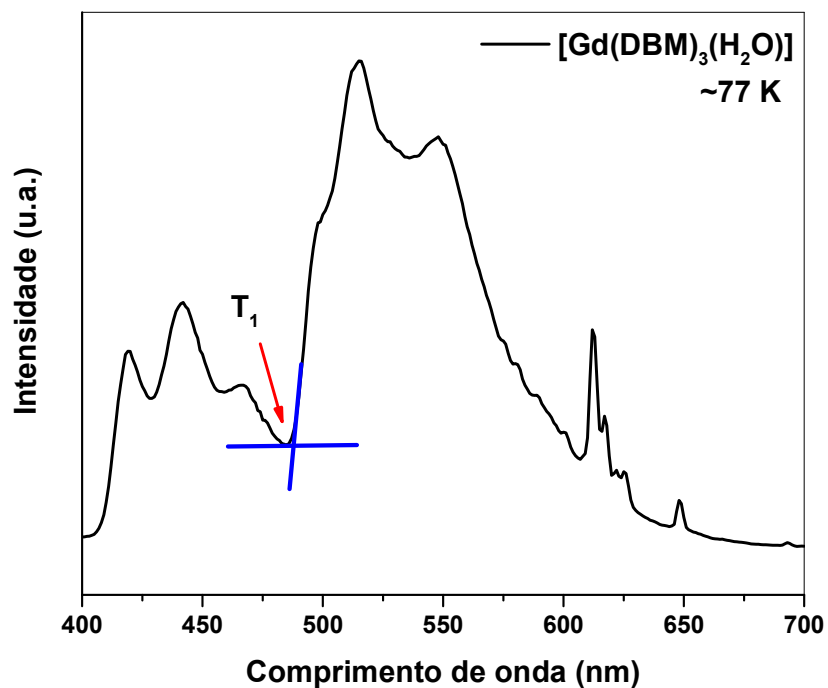


Figura 4.55 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

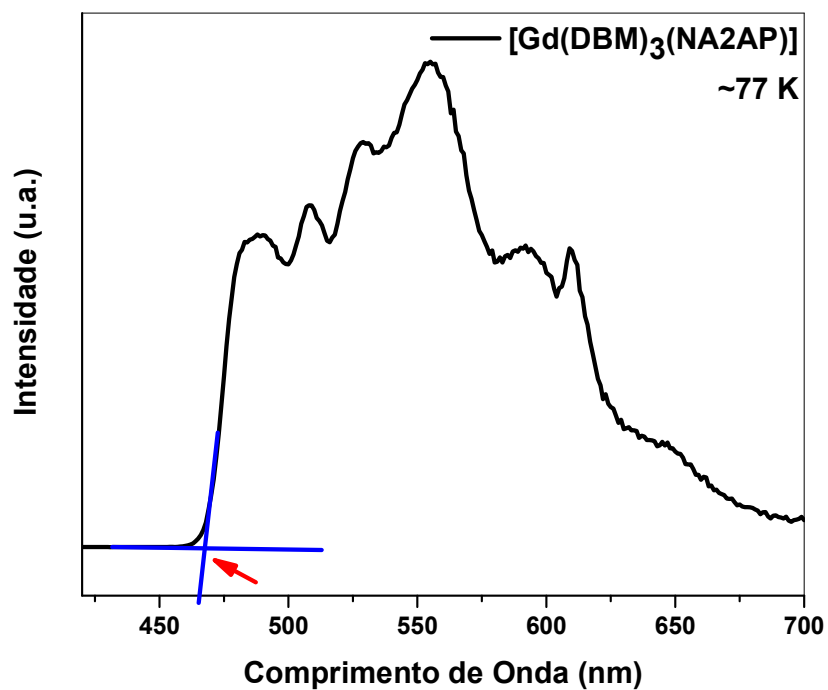


Figura 4.56 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

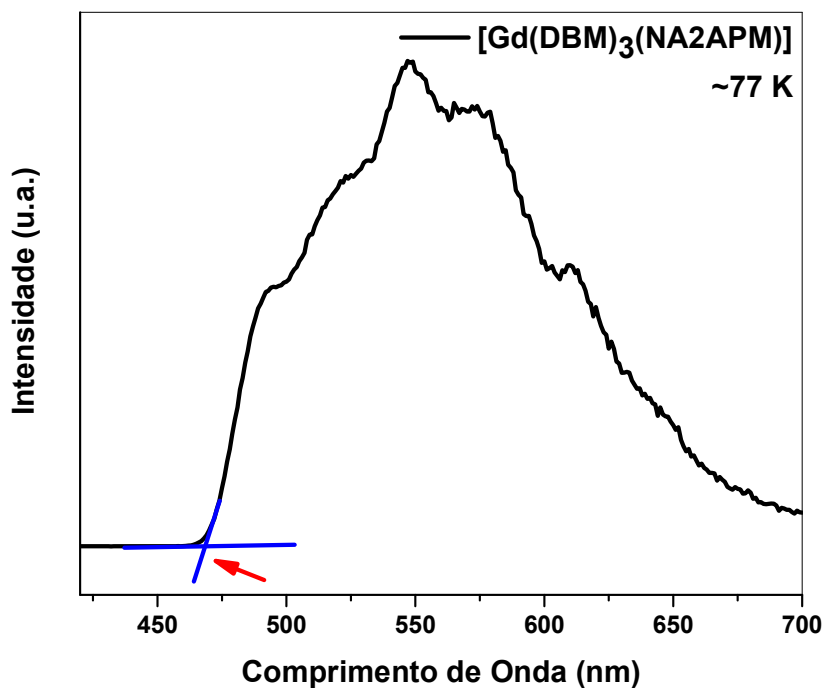


Figura 4.57 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

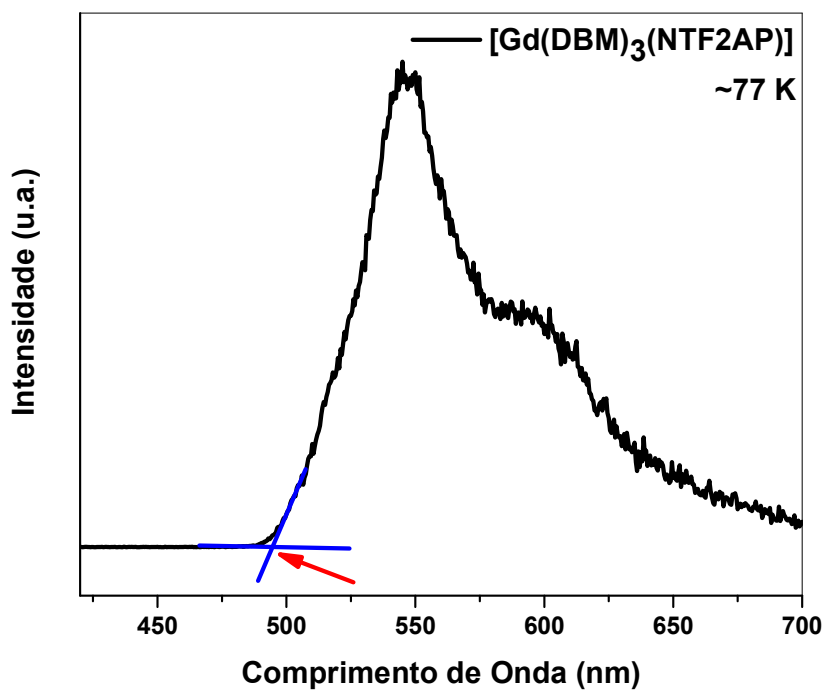


Figura 4.58 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

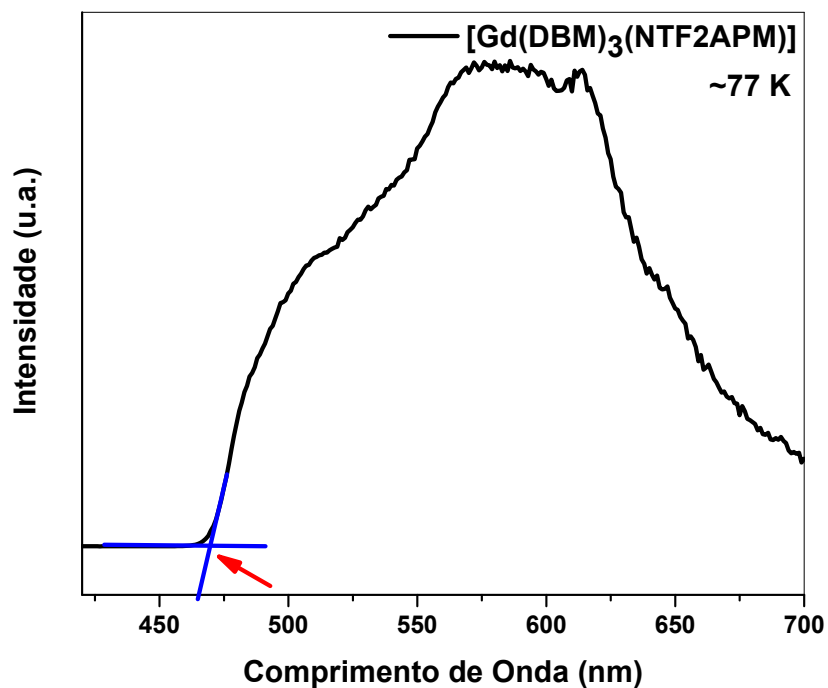


Figura 4.59 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

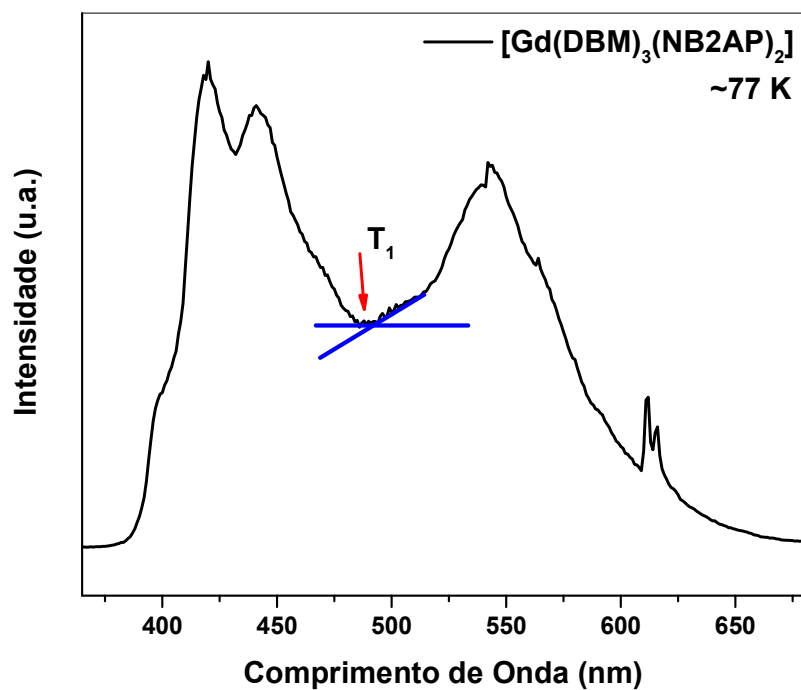


Figura 4.60 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

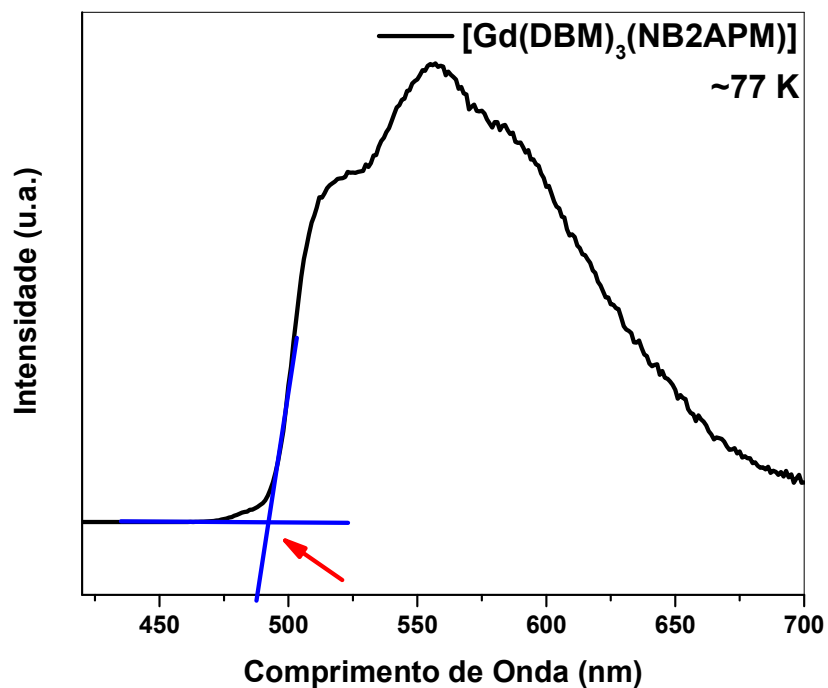


Figura 4.61 – Espectro de emissão do complexo [Gd(DBM)₃(NB2APM)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

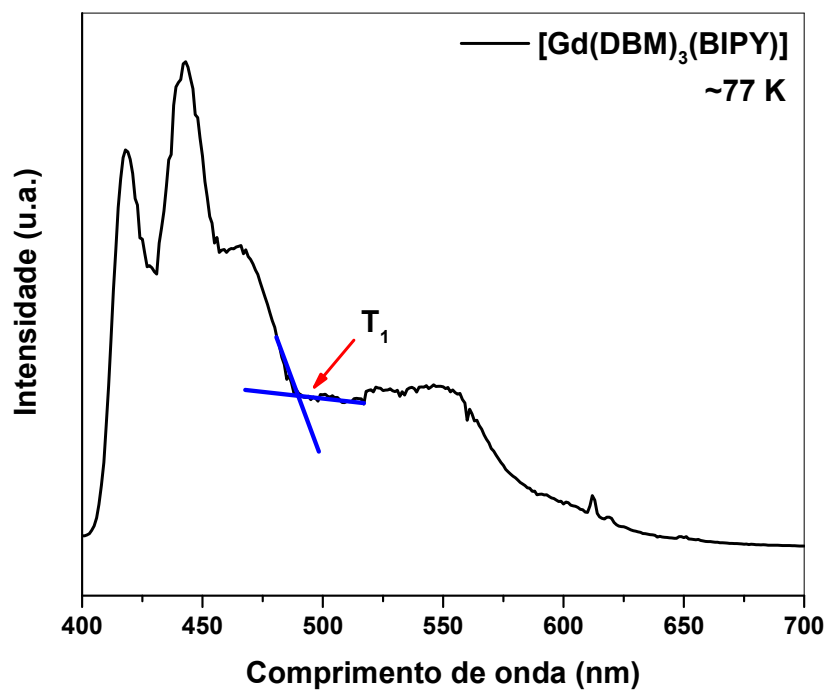


Figura 4.62 – Espectro de emissão do complexo [Gd(DBM)₃(BIPY)], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

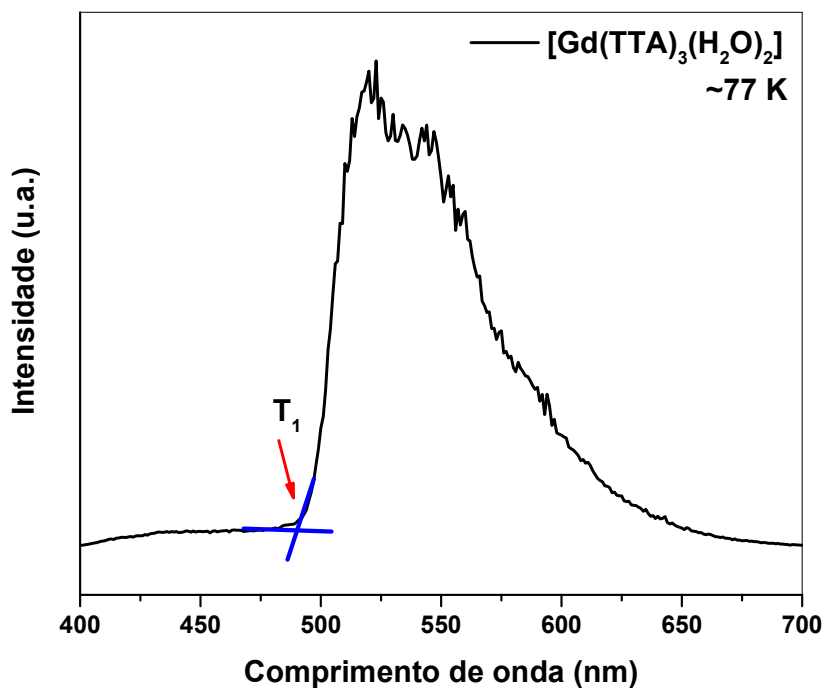


Figura 4.63 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

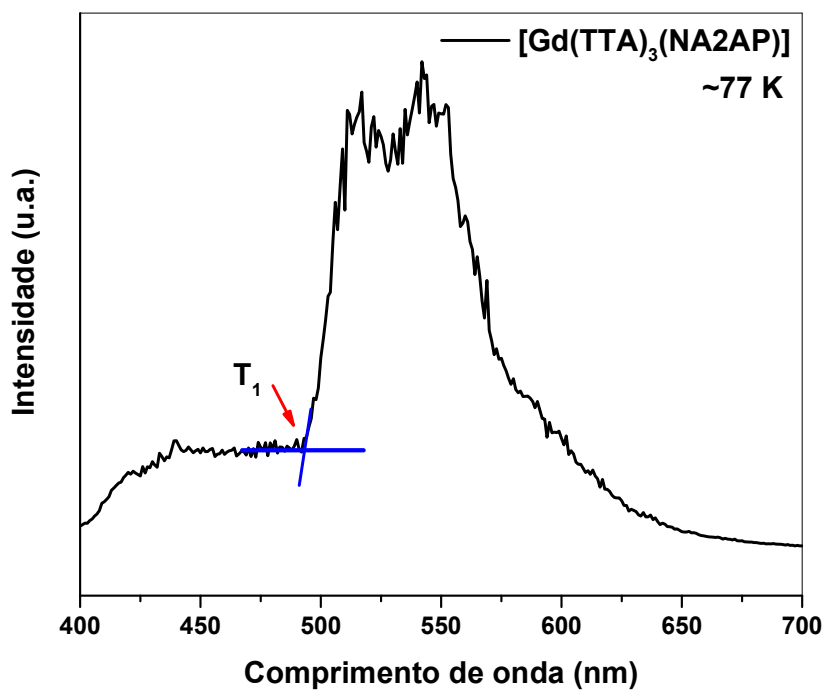


Figura 4.64 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{NA2AP})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

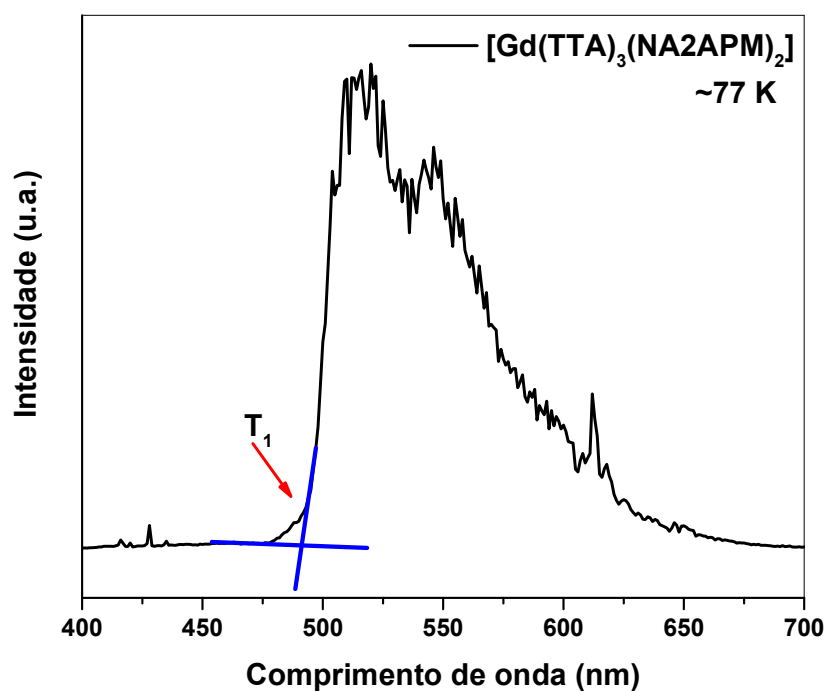


Figura 4.65 – Espectro de emissão do complexo [Gd(TTA)₃(NA2APM)₂], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

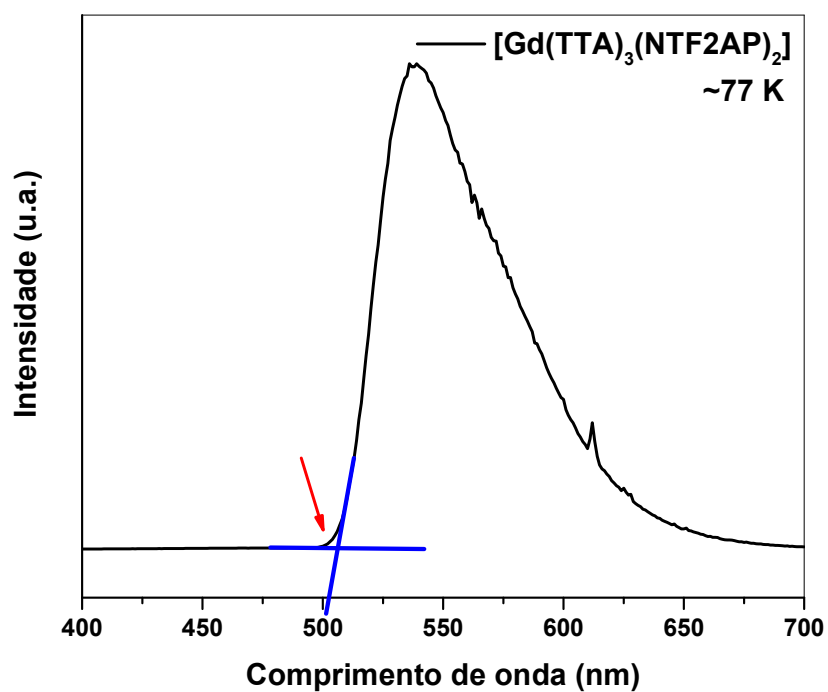


Figura 4.66 – Espectro de emissão do complexo [Gd(TTA)₃(NTF2AP)₂], registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

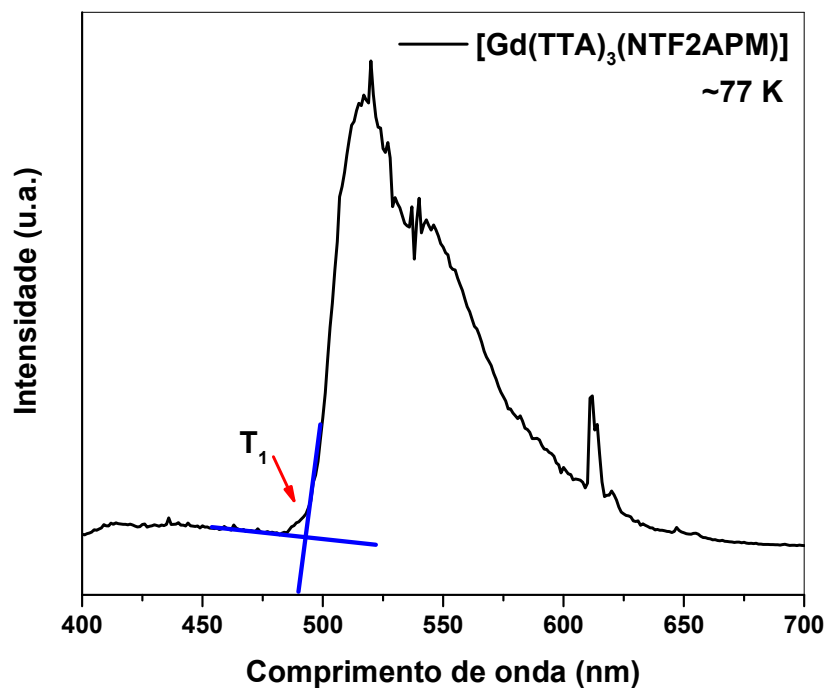


Figura 4.67 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{NTF2APM})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

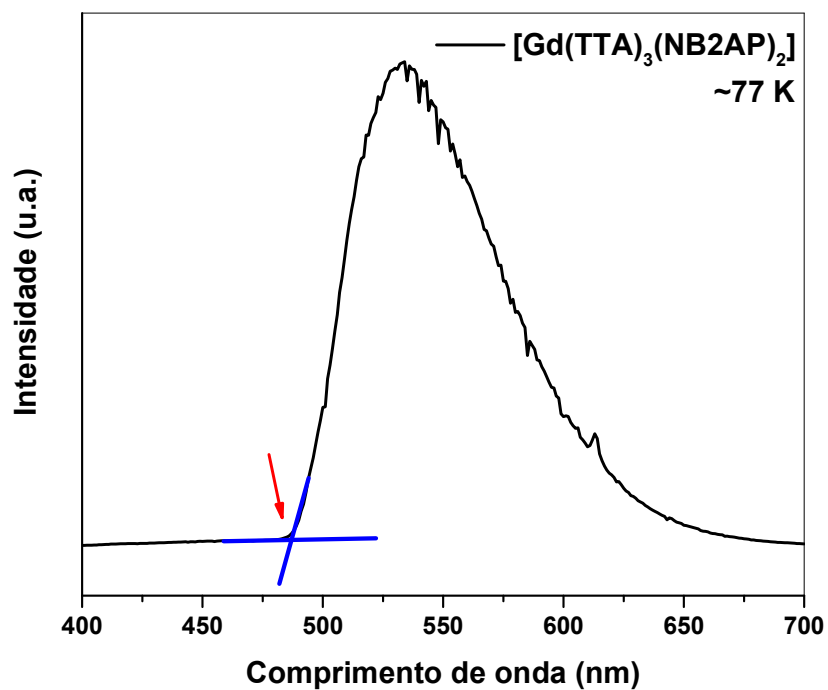


Figura 4.68 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{NB2AP})_2]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

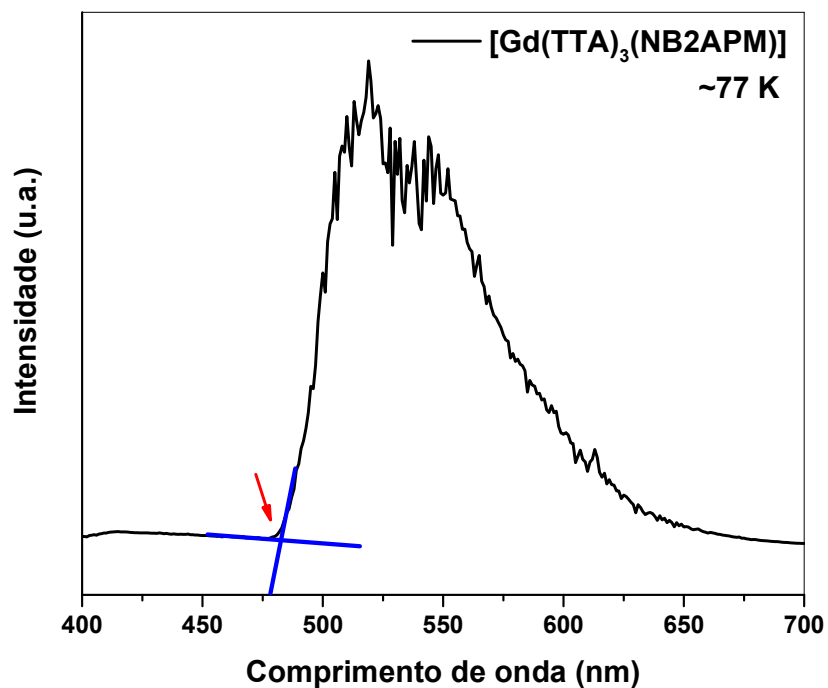


Figura 4.69 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

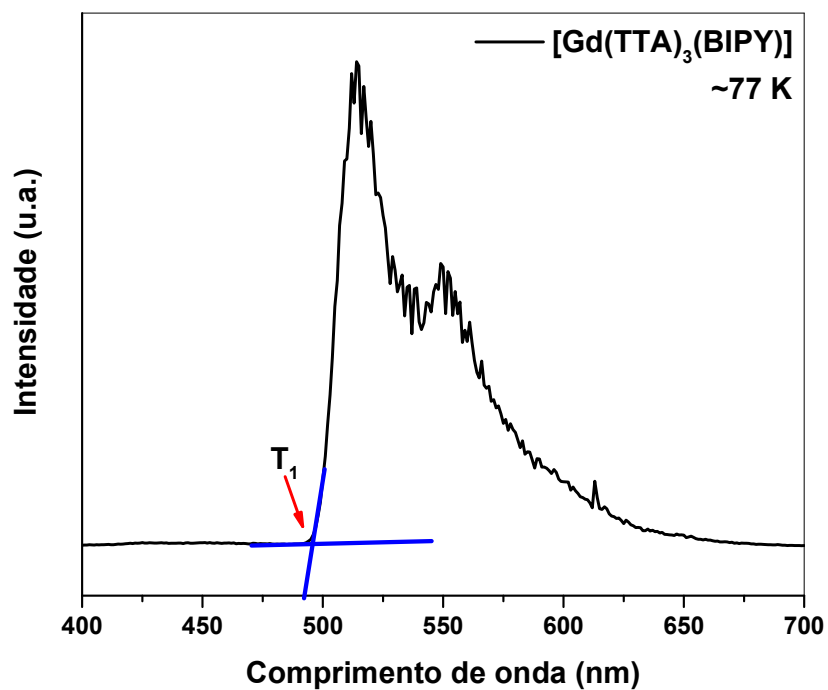


Figura 4.70 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

Os espectros de luminescência dos complexos com o íon Gd^{3+} não exibem as linhas referentes às transições do metal, e sim, bandas de emissão dos ligantes. Este resultado é esperado uma vez que os níveis de energia do íon Gd^{3+} são geralmente mais altos em energia do que os níveis do ligante (Figura 4.71), e também pelo fato de no ligante a força do oscilador ser bem maior do que no íon Gd^{3+} . Dessa forma não ocorre transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo [2].

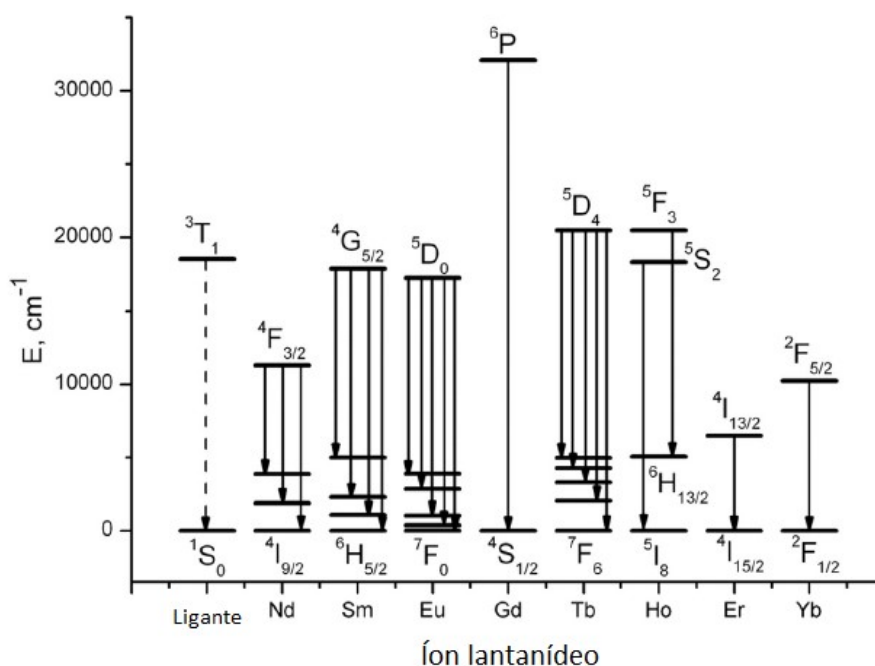


Figura 4.71 – Diagrama de energia de Jablonski dos níveis de emissão dos íons Ln^{3+} e estado tripleto dos ligantes [6].

Os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} são caracterizados por uma banda de intensidade muito baixa na faixa espectral de 400-480 nm que está associada à fluorescência do estado excitado singlete dos ligantes β -dicetonatos, no entanto os complexos $[Gd(DBM)_3(NTF2AP)]$, $[Gd(DBM)_3(NTF2APM)]$, $[Gd(DBM)_3(NB2AP)_2]$, $[Gd(DBM)_3(NB2APM)]$ e $[Gd(DBM)_3(BIPY)]$ apresentaram esta banda mais intensa que a de fosforescência [7]. As bandas mais intensas na faixa espectral de 490-700 nm, são atribuídas às transições $S_1 \rightarrow S_0$ e às transições $T_1 \rightarrow S_0$ dos ligantes β -dicetonatos. Os espectros contendo os ligantes BTFA, DBM e TTA exibem bandas largas de altas intensidades com máximos localizados em aproximadamente em 492, 514 e 518 nm, respectivamente, atribuídas à fosforescência dos ligantes β -dicetonatos ($T_1 \rightarrow S_0$) [8]. Em alguns complexos foi possível observar uma banda atribuída às transições intraconfiguracionais do íon európio, resultantes de contaminações ocorridas durante o processo de síntese, já que a transferência de energia dos ligantes para o nível emissor do íon Eu^{3+} é mais favorável.

As energias dos estados tripletos dos ligantes obtidas através dos espectros de emissão dos complexos do íon Gd^{3+} encontram-se na [Tabela 4.5](#).

Tabela 4.5 – Energias (cm^{-1}) e comprimentos de onda (nm) dos estados tripletos (T_1) dos ligantes, obtidos a partir de dados de emissão dos complexos $[Gd(\beta-dic)_3(L)_x]$.

Complexos	(λ) nm	T_1 (cm^{-1})
$[Gd(BTFA)_3(H_2O)_2]$	456	21930
$[Gd(BTFA)_3(NA2AP)]$	450	22222
$[Gd(BTFA)_3(NA2APM)]$	458	21834
$[Gd(BTFA)_3(NTF2AP)]$	454	22026
$[Gd(BTFA)_3(NTF2APM)]$	455	21978
$[Gd(BTFA)_3(NB2AP)]$	459	21786
$[Gd(BTFA)_3(NB2APM)]$	461	21692
$[Gd(BTFA)_3(BIPY)]$	451	22173
$[Gd(DBM)_3(H_2O)]$	486	20576
$[Gd(DBM)_3(NA2AP)]$	460	21739
$[Gd(DBM)_3(NA2APM)]$	469	21322
$[Gd(DBM)_3(NTF2AP)]$	495	20202
$[Gd(DBM)_3(NTF2APM)]$	470	21276
$[Gd(DBM)_3(NB2AP)_2]$	490	20408
$[Gd(DBM)_3(NB2APM)]$	493	20284
$[Gd(DBM)_3(BIPY)]$	494	20243
$[Gd(TTA)_3(H_2O)_2]$	492	20325
$[Gd(TTA)_3(NA2AP)]$	494	20243
$[Gd(TTA)_3(NA2APM)_2]$	495	20202
$[Gd(TTA)_3(NTF2AP)_2]$	504	19841
$[Gd(TTA)_3(NTF2APM)]$	492	20325
$[Gd(TTA)_3(NB2AP)_2]$	487	20534
$[Gd(TTA)_3(NB2APM)]$	482	20747
$[Gd(TTA)_3(BIPY)]$	495	20202

A posição do nível excitado do ligante foi estimada no início da cauda da banda de emissão do complexo (~450 nm). Os valores correspondentes aos estados tripletos (nível excitado do ligante de menor energia) estão presentes na [Tabela 4.5](#). O que pode ser observado

nestes valores é que a mudança do ânion coordenado ao centro metálico não altera de forma significativa a energia do estado tripleto. Em alguns complexos é possível observar duas bandas: a banda de fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) centrada em aproximadamente 420 nm e a banda de fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$) centrada em torno de 510 nm. Para evitar possíveis imprecisões na determinação da energia de T_1 , foram realizadas as medidas de tempo de vida com emissão em ~420 nm e excitação em 370 nm, para estas bandas de fluorescência. Neste caso, as bandas de fluorescência diminuem muito rapidamente, impossível de ser detectada pelo equipamento e apenas os espectros de fosforescência dos ligantes é exibido. Estes espectros foram registrados resolvidos no tempo com um atraso de detecção de 1 ms. Assim, a energia do estado T_1 foi estimada a partir do menor comprimento de onda da faixa de fosforescência, chamada de transição 0-0 fônion (indicado nas Figuras 4.47-4.70 por uma seta vermelha), com valor de aproximadamente em 460 nm [10].

4.6.2 Estudo Espectroscópico dos Complexos do íon Eu^{3+}

4.6.2.1 Espectros de excitação dos complexos do íon Eu^{3+}

Os espectros de excitação (Figuras 4.72-4.95) foram registrados a partir das amostras no estado sólido, dos complexos hidratados $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($\beta\text{-dic}$ = BTFA, DBM e TTA; $x = 1$ ou 2) e substituídos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ (L = NA2AP, NA2APM, NTF2AP, NTF2APM, NB2AP, NB2APM e BIPY), registrados na faixa de 310 a 590 nm, monitorados na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~612 nm), na temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio líquido (~77 K).

É importante relatar que os espectros de excitação dos complexos apresentam bandas de maior intensidade na região de absorção dos ligantes (dicetonatos) quando comparados com aquelas das transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_J$ do íon Eu^{3+} , evidenciando o grande potencial destes ligantes, atuarem como “antenas” no processo de transferência de energia ligante- Eu^{3+} .

O aparecimento de bandas largas, provenientes da excitação indireta dos níveis emissores do íon Eu^{3+} pelos estados excitados intraligantes, é observado nos complexos sintetizados neste trabalho. Este é um comportamento típico de compostos de coordenação que possuem ligantes que atuam como antenas, promovendo o povoamento eficiente do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} . O caminho mais provável para esta excitação é $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow ^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ [11].

Como pode ser observado nos espectros de excitação destes complexos, surgem bandas finas entre 450 e 590 nm que são todas oriundas dos níveis 4f, que indiretamente povoam os

níveis emissores do íon Eu^{3+} . Os espectros de excitação dos complexos com o ligante DBM apresentam um maior número de picos, sugerindo uma maior sensibilização deste ligante.

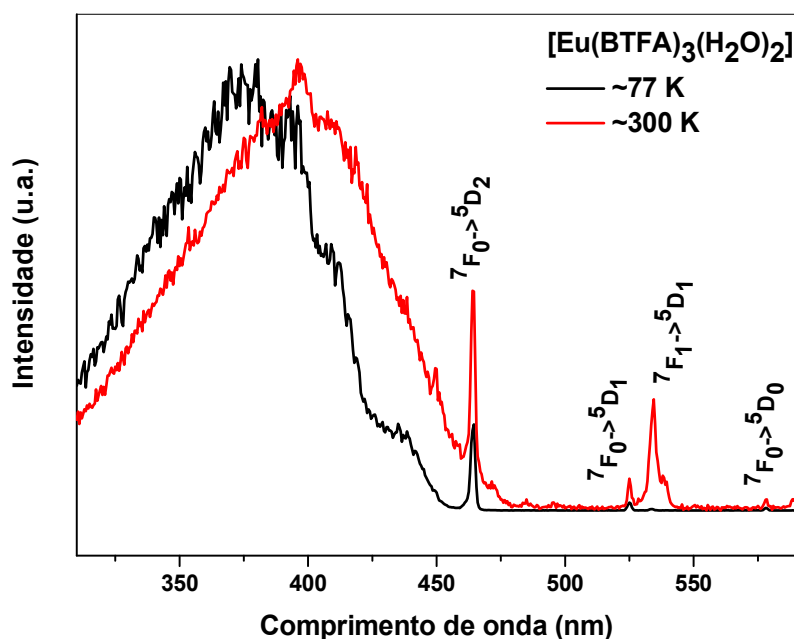


Figura 4.72 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

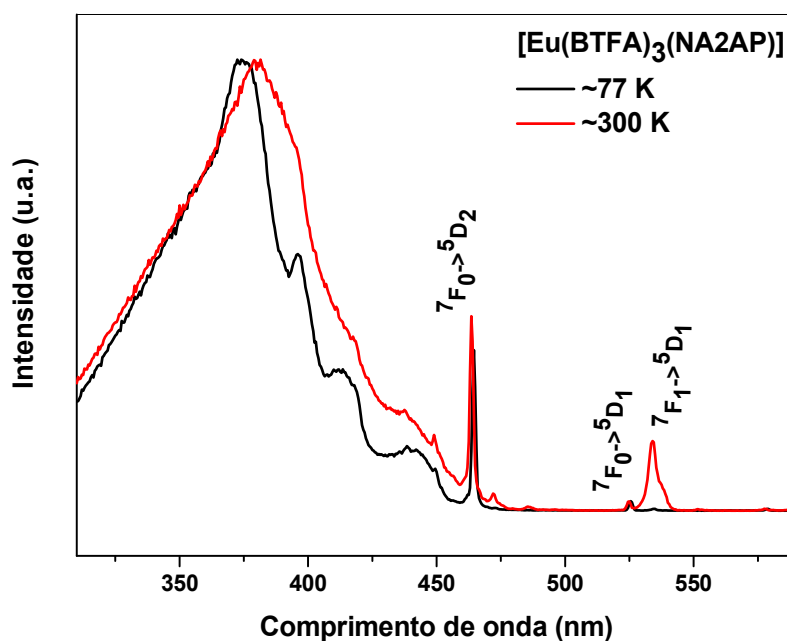


Figura 4.73 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

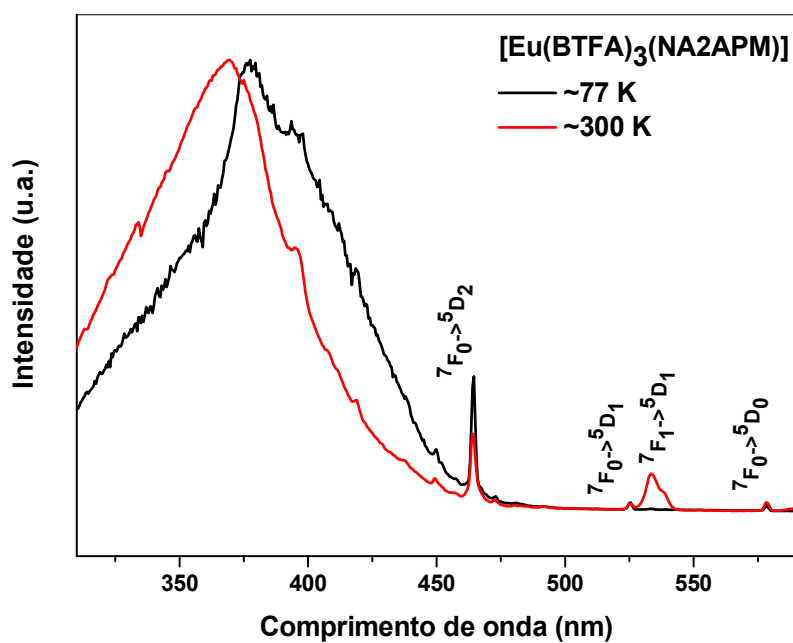


Figura 4.74 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

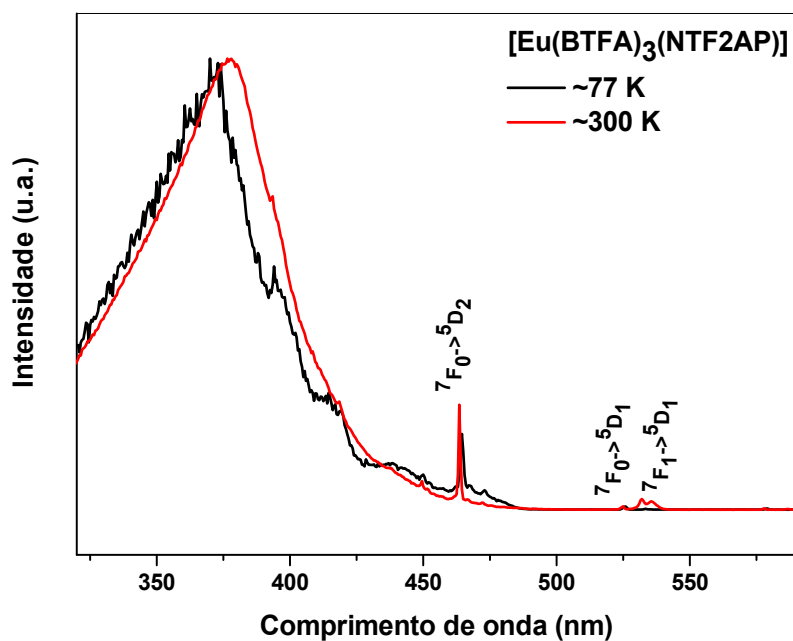


Figura 4.75 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

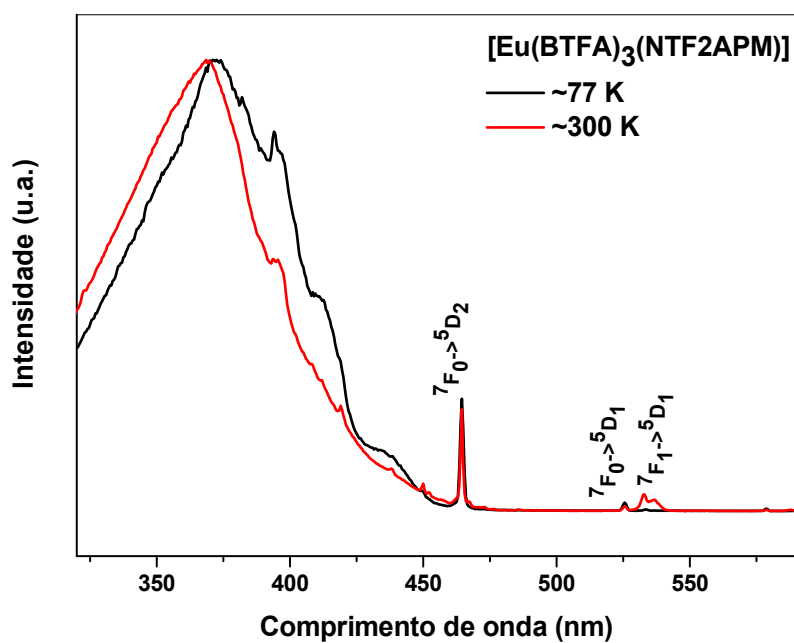


Figura 4.76 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e na temperatura de nitrogênio ($\sim 77 \text{ K}$).

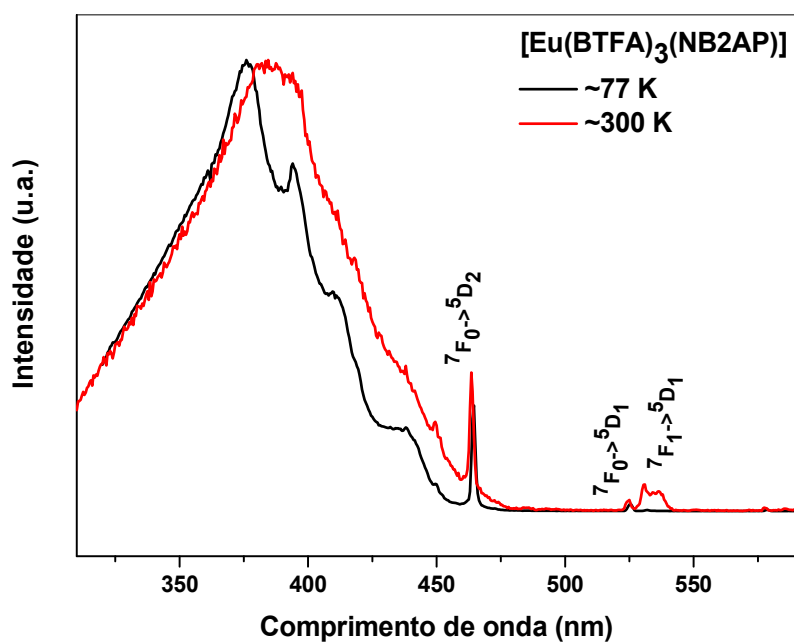


Figura 4.77 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e na temperatura de nitrogênio ($\sim 77 \text{ K}$).

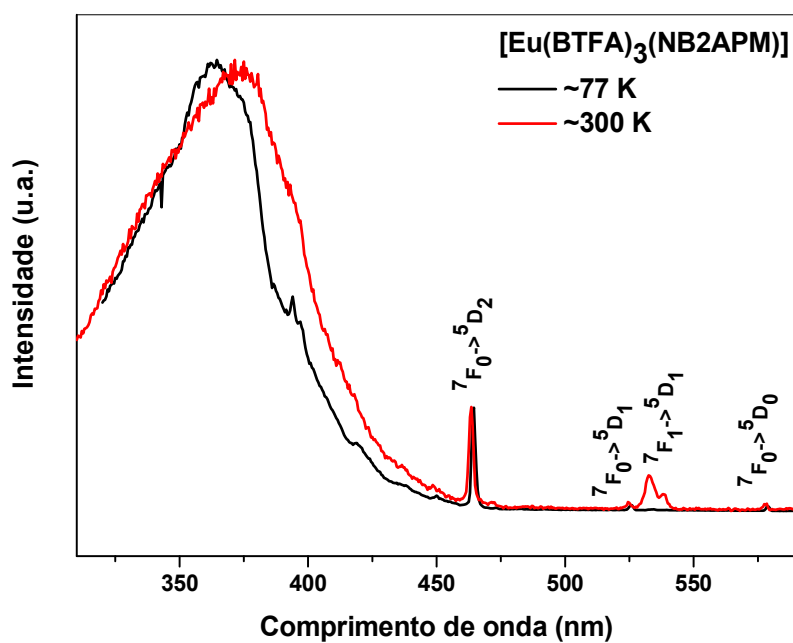


Figura 4.78 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

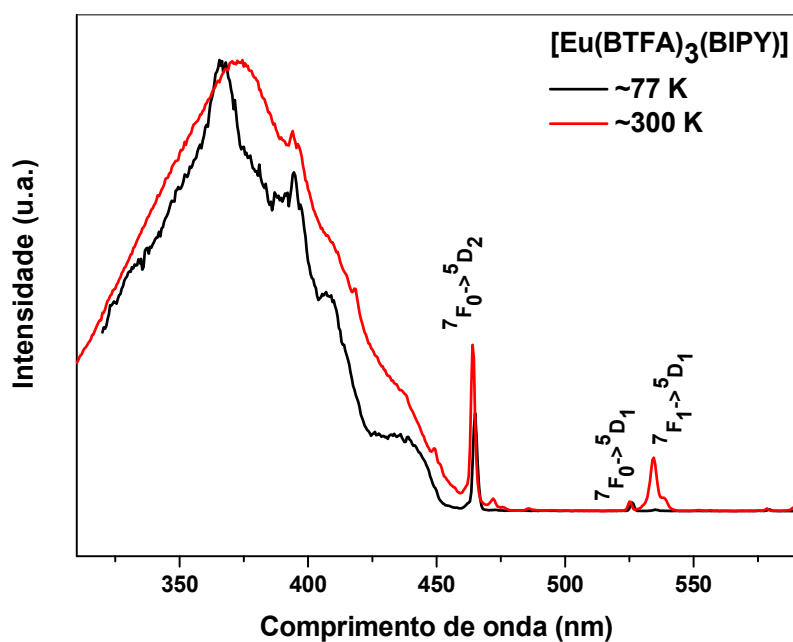


Figura 4.79 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

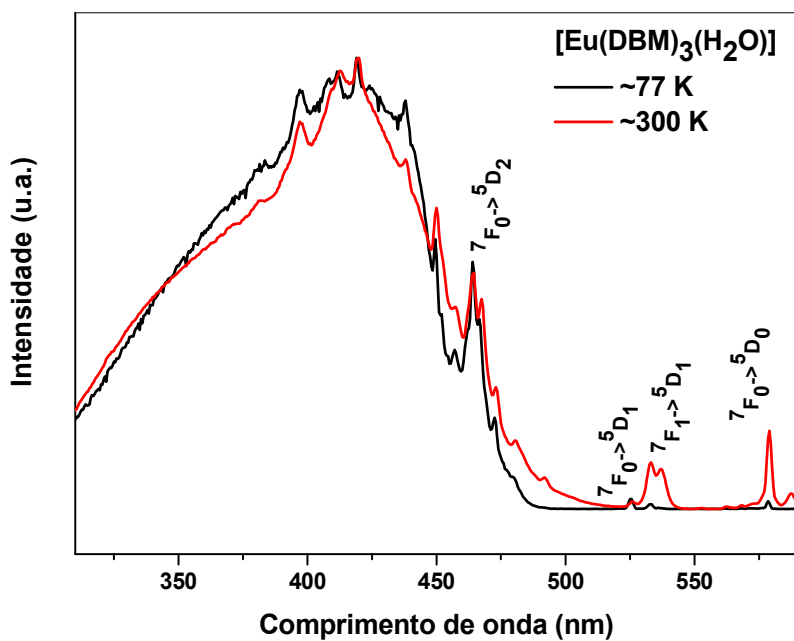


Figura 4.80 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

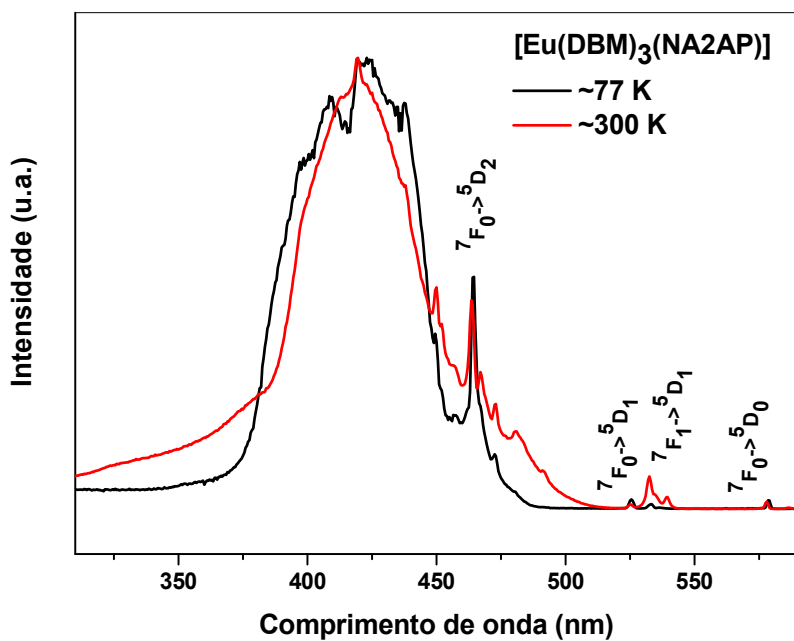


Figura 4.81 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

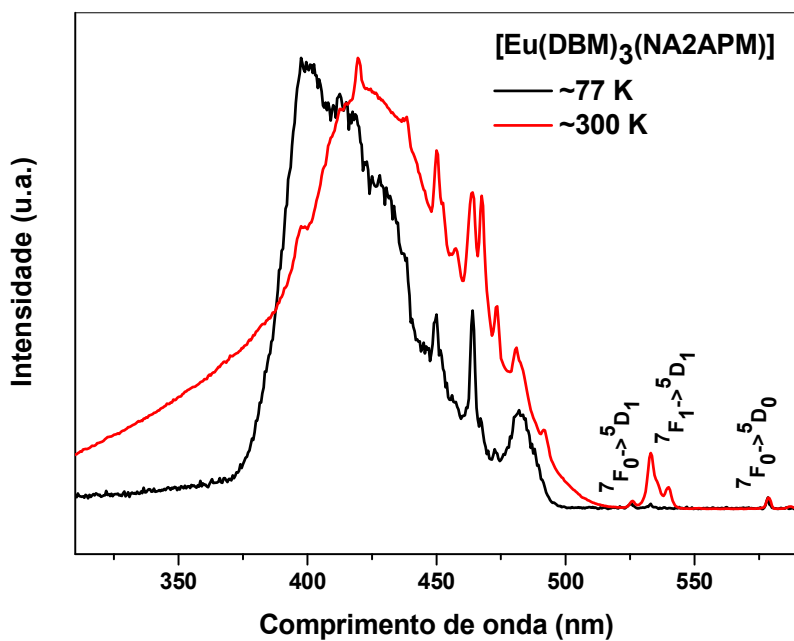


Figura 4.82 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e na temperatura de nitrogênio ($\sim 77 \text{ K}$).

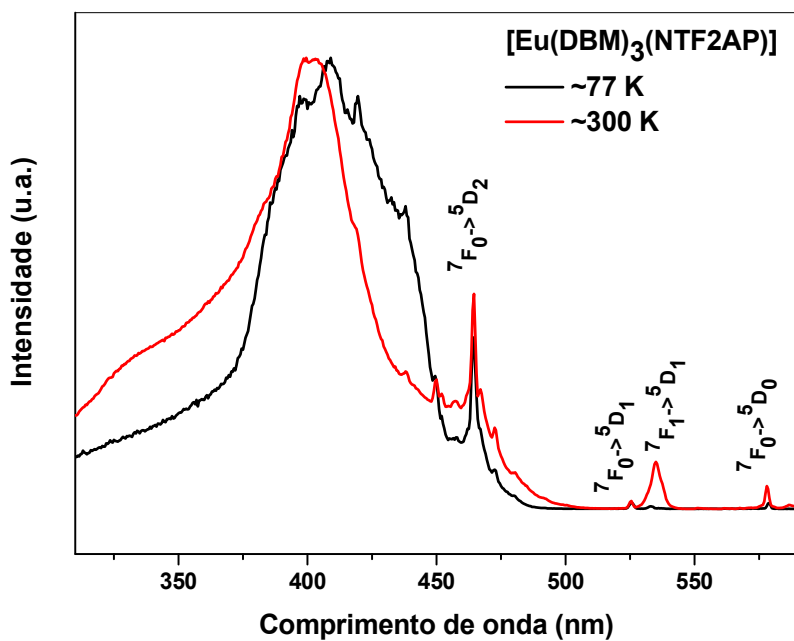


Figura 4.83 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e na temperatura de nitrogênio ($\sim 77 \text{ K}$).

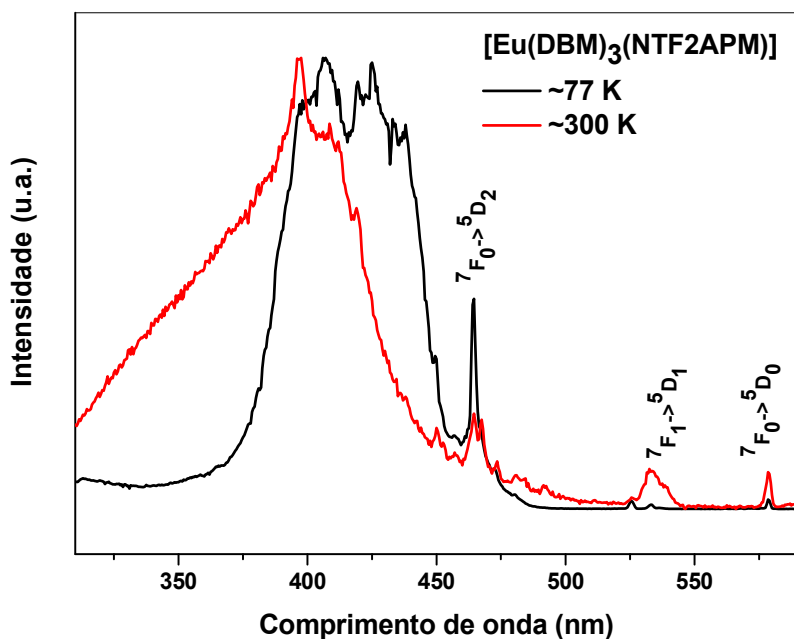


Figura 4.84 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e na temperatura de nitrogênio ($\sim 77 \text{ K}$).

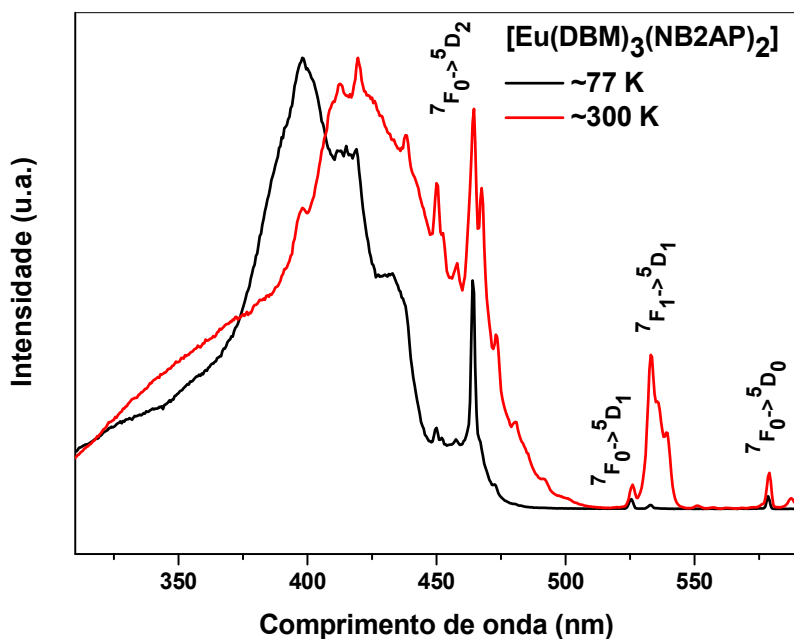


Figura 4.85 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e na temperatura de nitrogênio ($\sim 77 \text{ K}$).

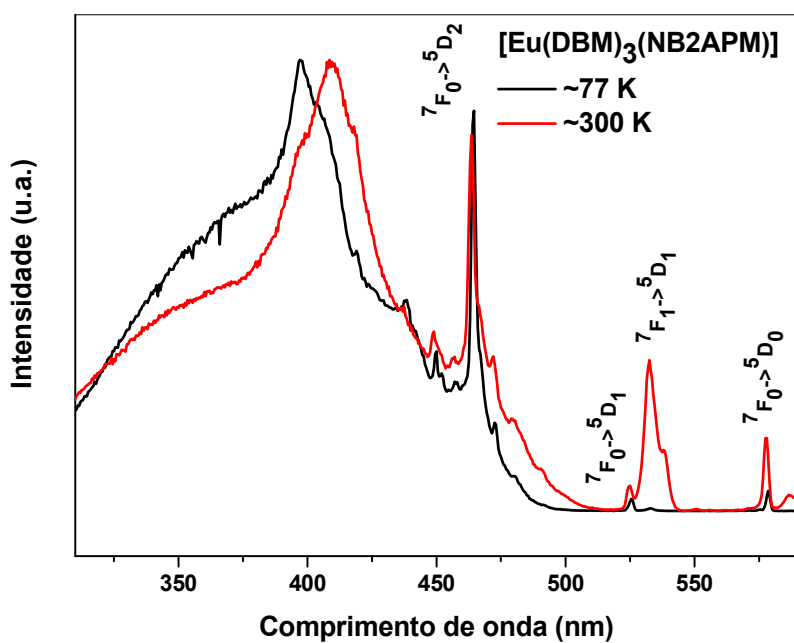


Figura 4.86 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

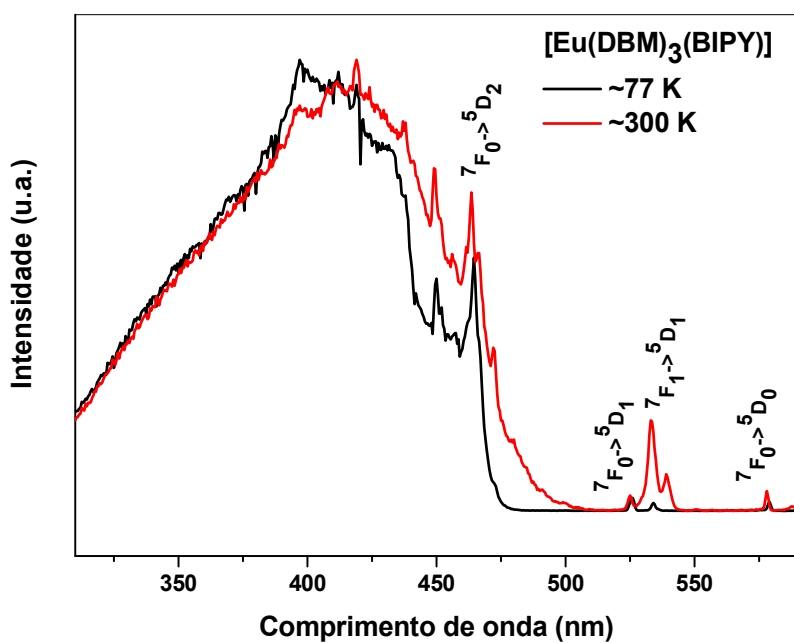


Figura 4.87 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

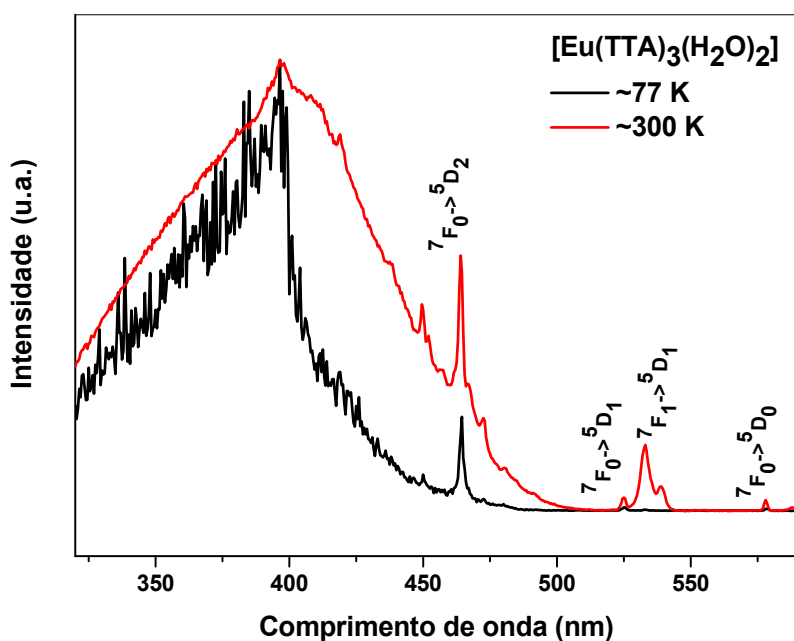


Figura 4.88 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

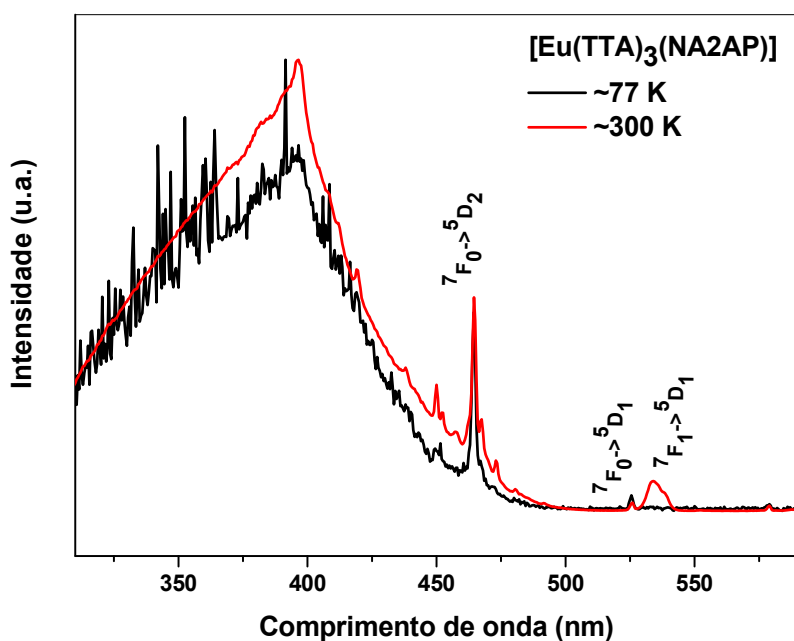


Figura 4.89 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2AP})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

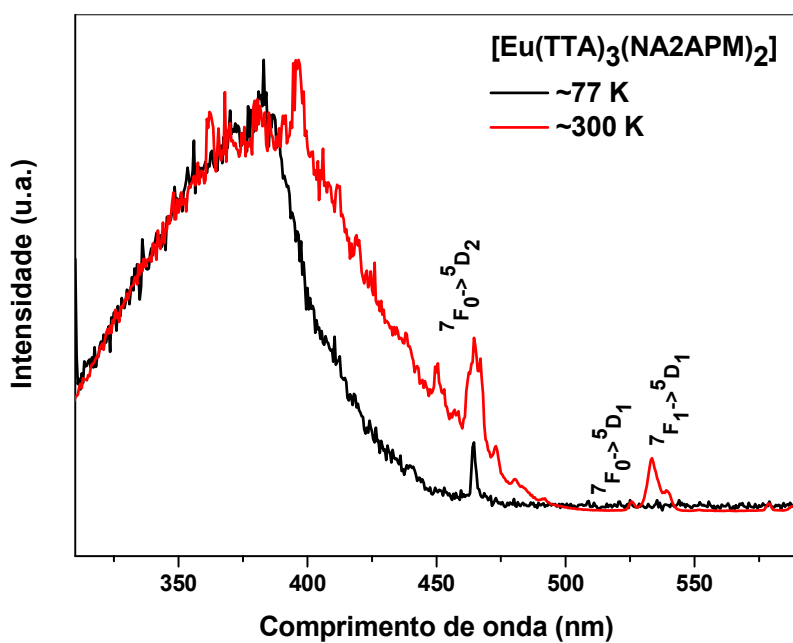


Figura 4.90– Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2APM})_2]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e na temperatura de nitrogênio ($\sim 77 \text{ K}$).

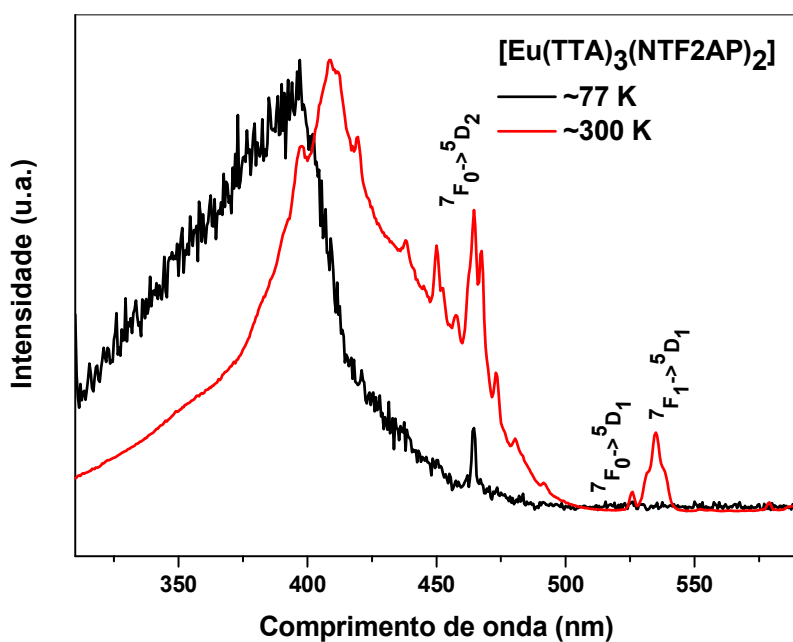


Figura 4.91 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e na temperatura de nitrogênio ($\sim 77 \text{ K}$).

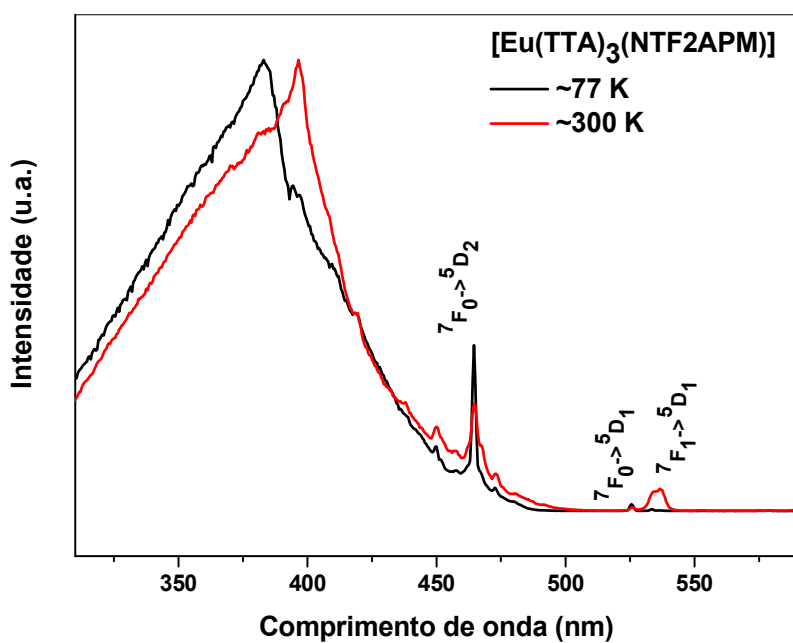


Figura 4.92 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e na temperatura de nitrogênio ($\sim 77 \text{ K}$).

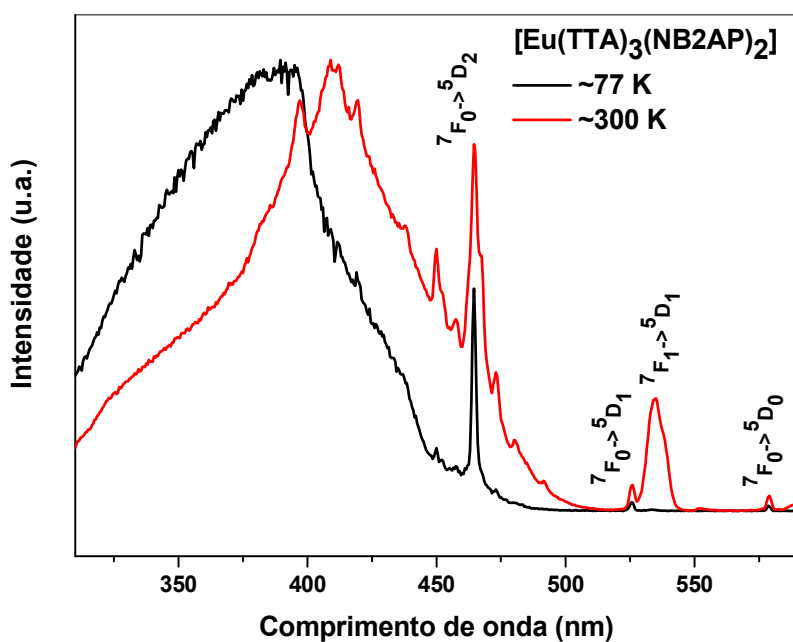


Figura 4.93 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2AP})_2]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e na temperatura de nitrogênio ($\sim 77 \text{ K}$).

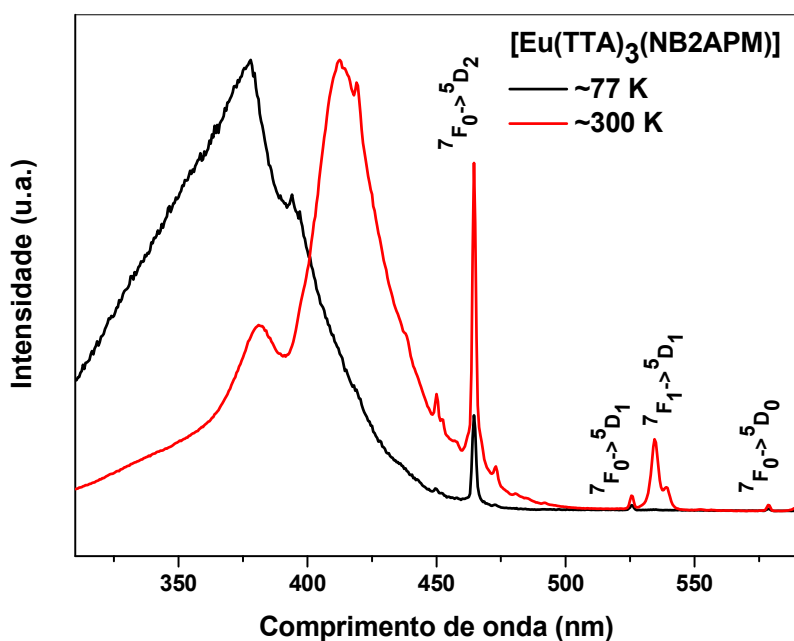


Figura 4.94 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

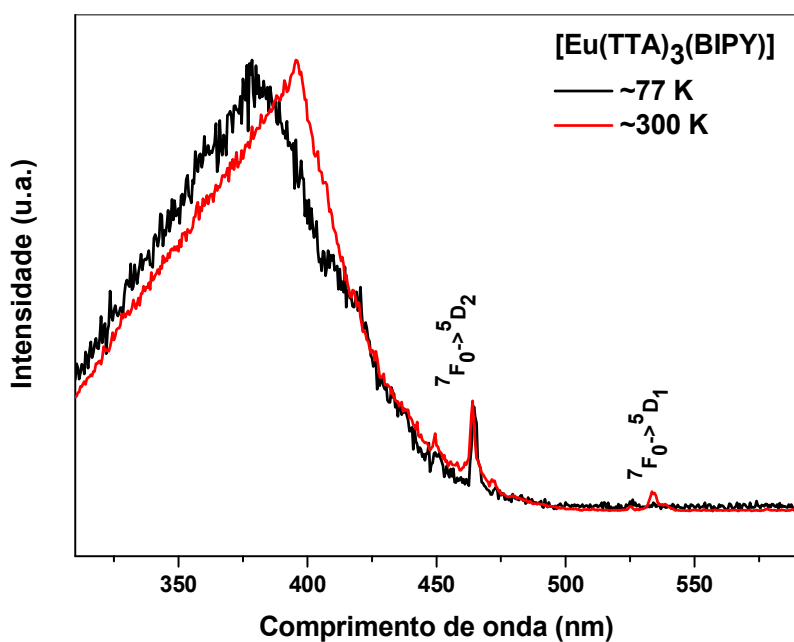


Figura 4.95 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$ no intervalo de 310 a 590 nm, registrado em temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio (~ 77 K).

Estes espectros também mostram que as bandas largas dos ligantes β -dicetonatos são sobrepostas com os picos finos atribuídos às transições intraconfiguracionais 4f, surgindo a partir do estado fundamental $^7F_0$ e seguindo para os níveis excitados: $^4G_6$ (~ 361 nm), $^5H_4$ (~ 374 nm) e

$^5L_6$ (394 nm). Outras bandas estreitas centradas no íon Eu^{3+} também são observadas: $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (~464 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (~532 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^4G_6$ (~578 nm) [7].

Uma comparação entre os espectros de excitação dos compostos em diferentes temperaturas contribuem para o entendimento dos processos de transferências de energia intramoleculares dos ligantes para o metal e de possíveis mudanças estruturais que ocorrem no poliedro de coordenação com a diminuição de temperatura. Este fato pode ser justificado pelos valores dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), através de uma modelagem estrutural, apresentada no [Capítulo 5](#) desta tese. É importante destacar que nestes complexos, bandas finas em torno de 530 nm surgem à temperatura ambiente e não aparecem ou surgem com baixa intensidade à temperatura de nitrogênio líquido.

4.6.2.2 Espectros de emissão dos complexos do íon Eu^{3+}

Os espectros de emissão dos complexos sintetizados foram registrados em temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio líquido (~77 K), em amostras no estado sólido. Os espectros em ambas as temperaturas apresentam perfis diferentes, sugerindo que os complexos apresentaram mudanças estruturais com a diminuição de temperatura.

Os espectros de emissão dos compostos estão ilustrados nas [Figuras 4.96-4.119](#), estes foram registrados no intervalo de 570 a 720 nm, correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$, com excitação monitorada em 394 nm, referente à transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon Eu^{3+} . Estes espectros exibem bandas finas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3$ e 4), sendo a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a mais intensa.

É importante observar que os espectros de emissão não apresentam bandas largas atribuídas às transições proibidas $T \rightarrow S_0$ dos ligantes β -dicetonatos. Esse resultado mostra que os níveis excitados dos ligantes transferem energia eficientemente para os níveis excitados do íon Eu^{3+} .

Conforme discutido no Capítulo 2 a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida por dipolo elétrico forçado e dipolo magnético. No entanto esta regra de seleção pode ser relaxada. Na maior parte dos espectros de emissão dos complexos uma única banda é observada em aproximadamente 580 nm, a qual é atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, sugerindo que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico de menor simetria, classificado como uma das simetrias C_{nv} , C_n ou C_s .

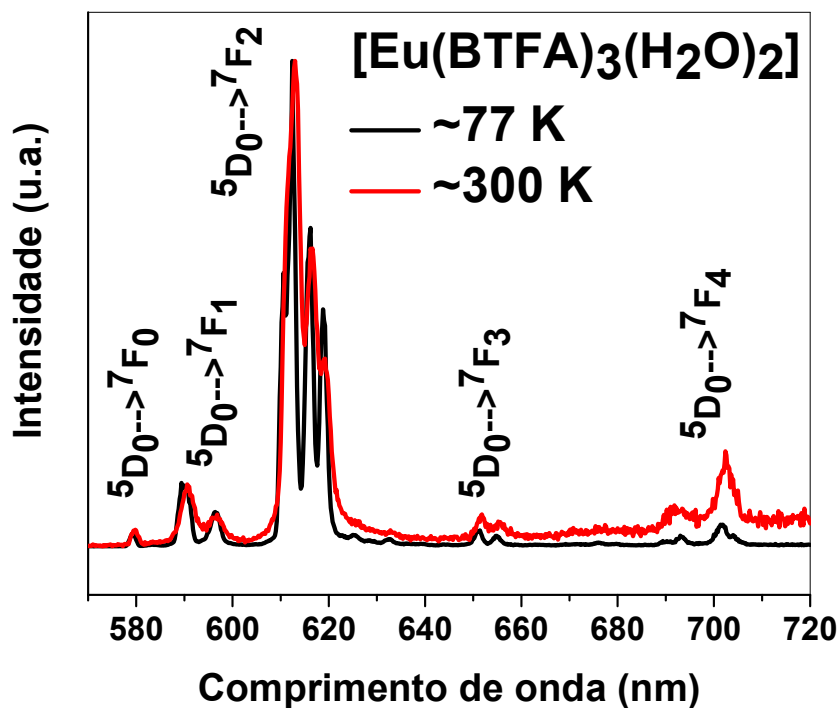


Figura 4.96– Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e na temperatura ambiente (~ 300 K).

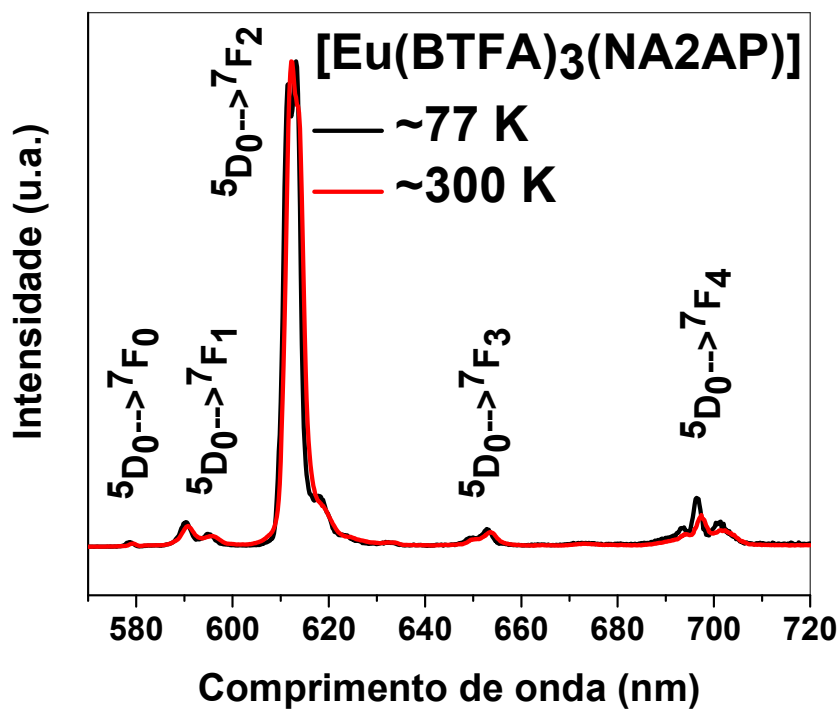


Figura 4.97 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e na temperatura ambiente (~ 300 K).

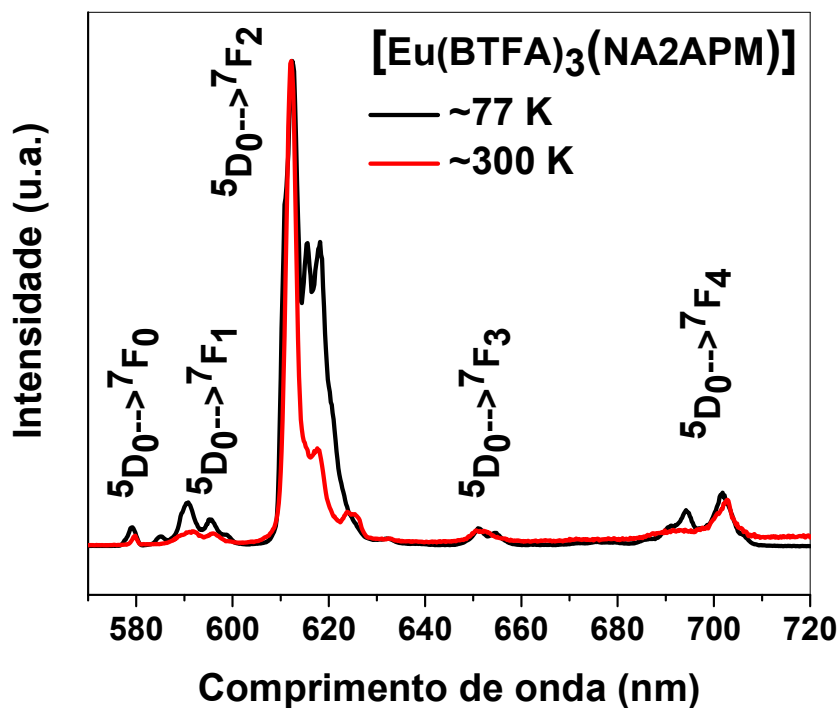


Figura 4.98 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e na temperatura ambiente (~ 300 K).

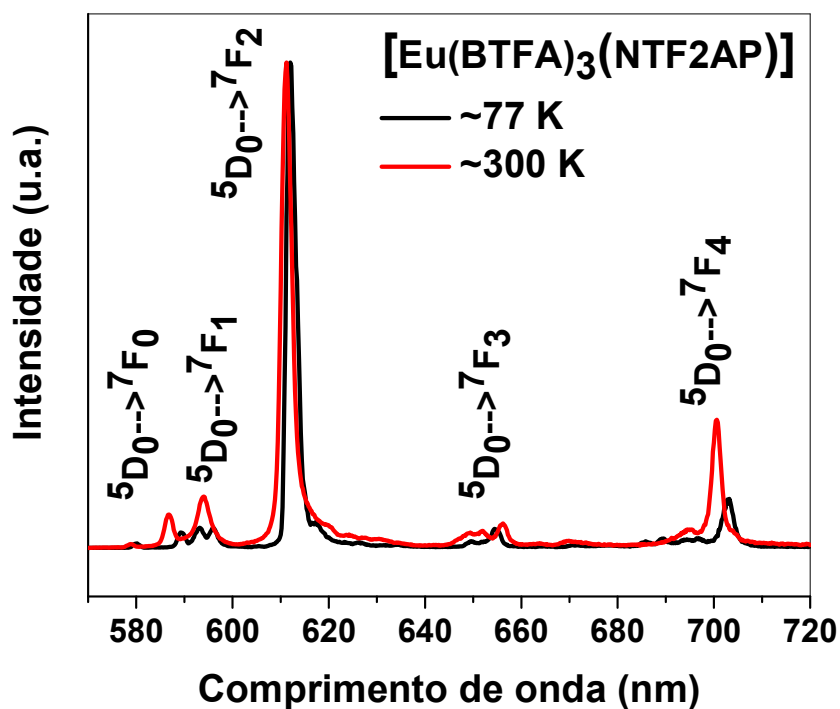


Figura 4.99 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e na temperatura ambiente (~ 300 K).

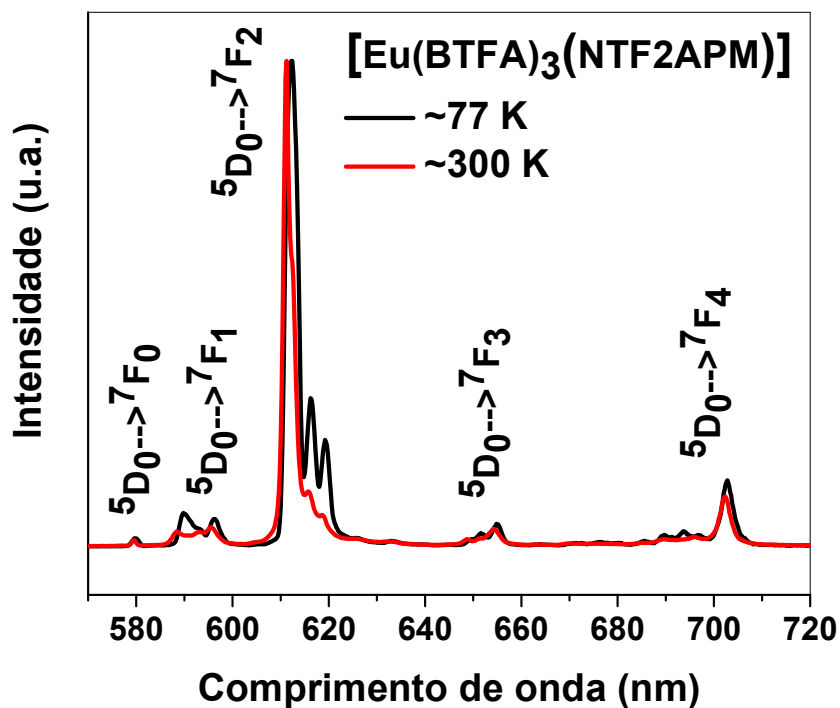


Figura 4.100 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

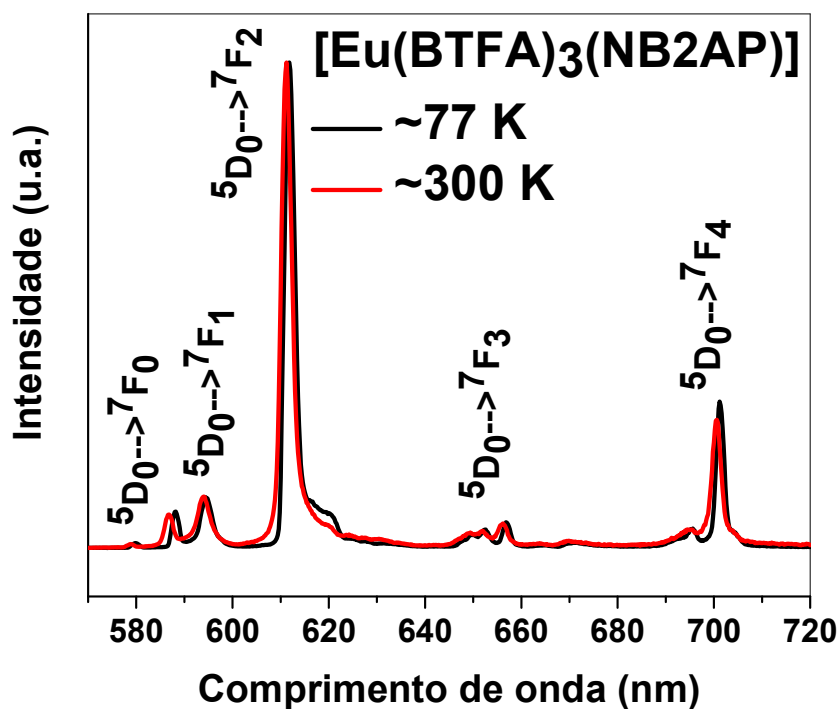


Figura 4.101 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

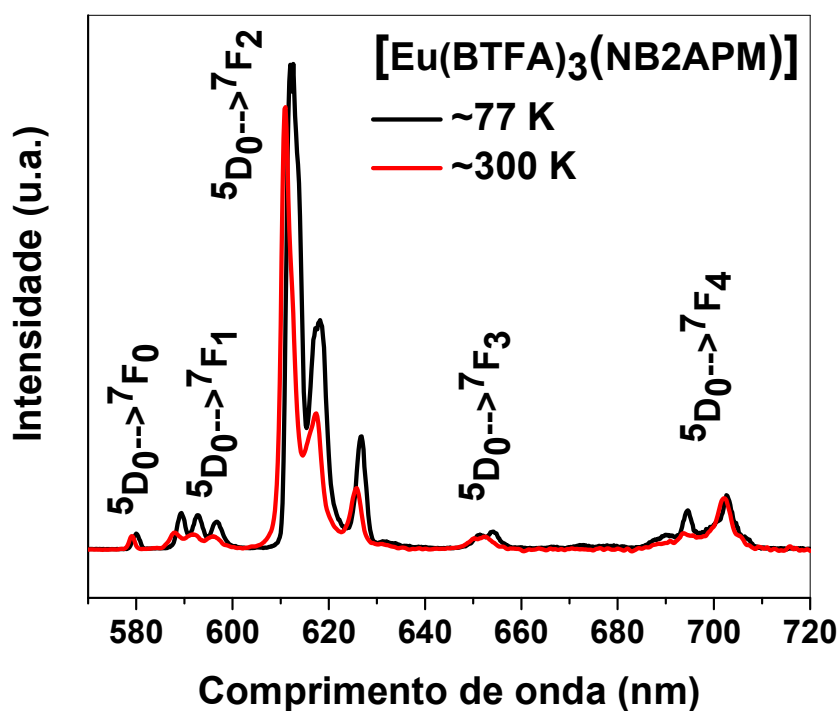


Figura 4.102 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

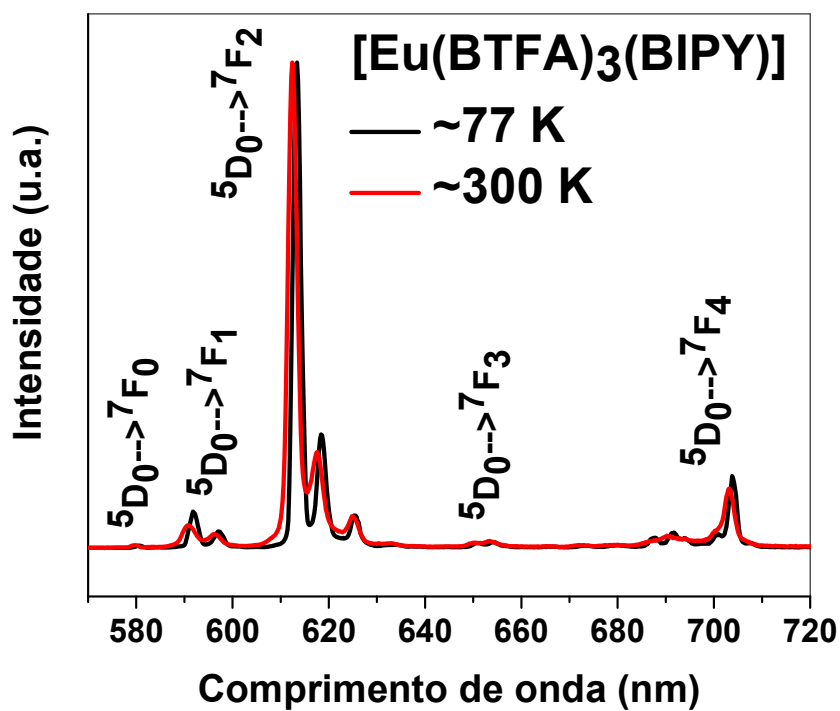


Figura 4.103 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

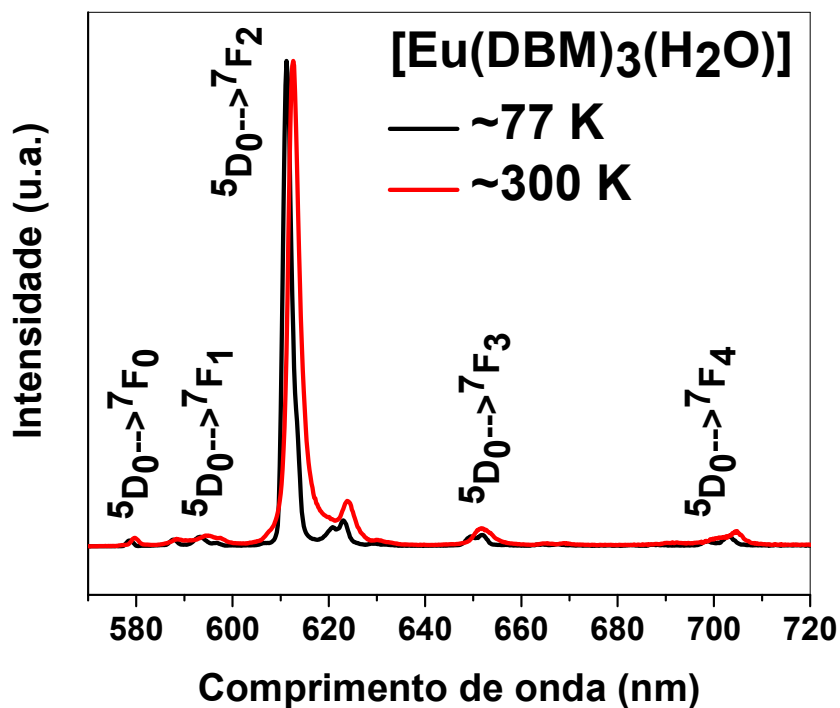


Figura 4.104 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

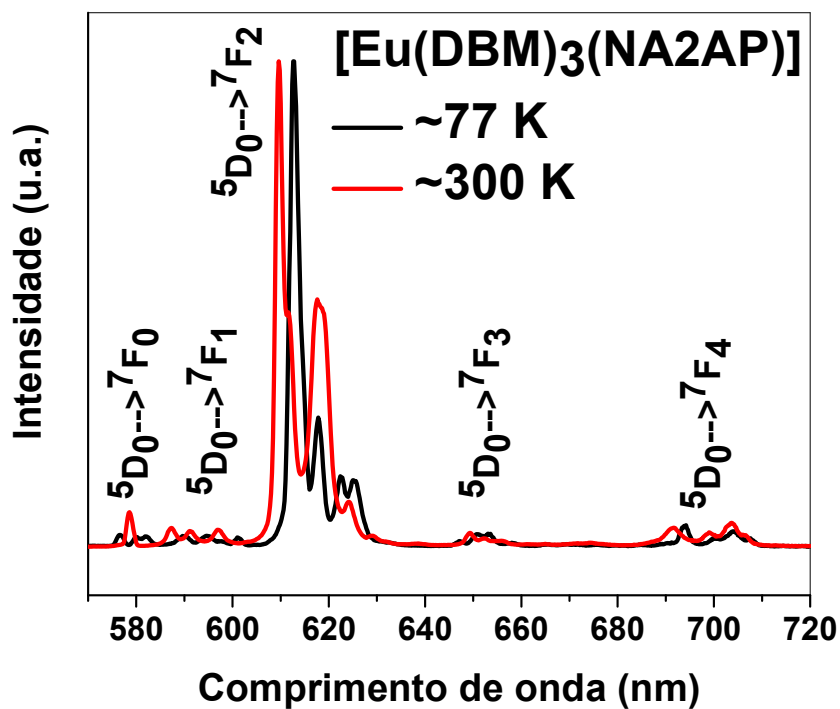


Figura 4.105 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

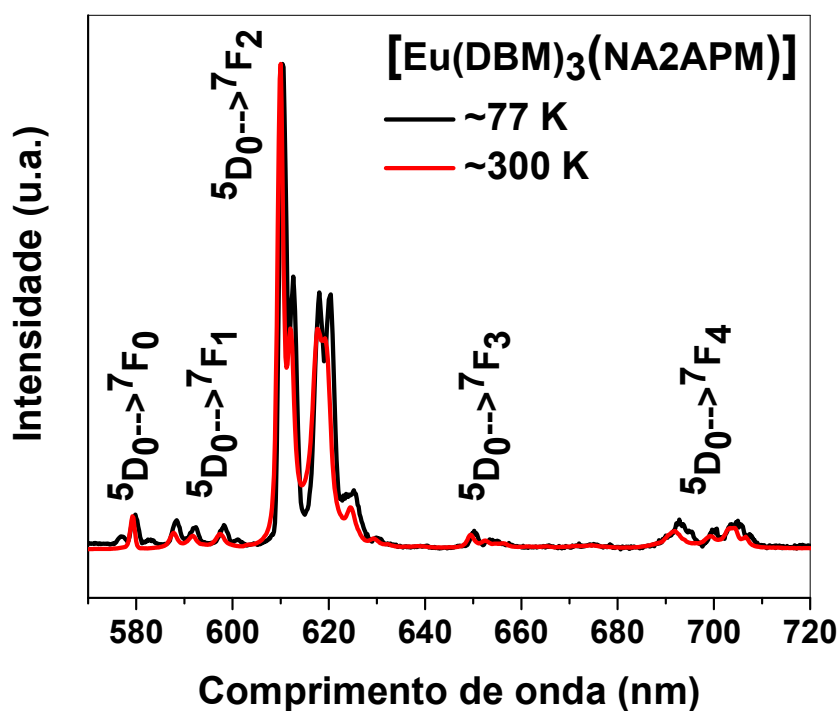


Figura 4.106 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

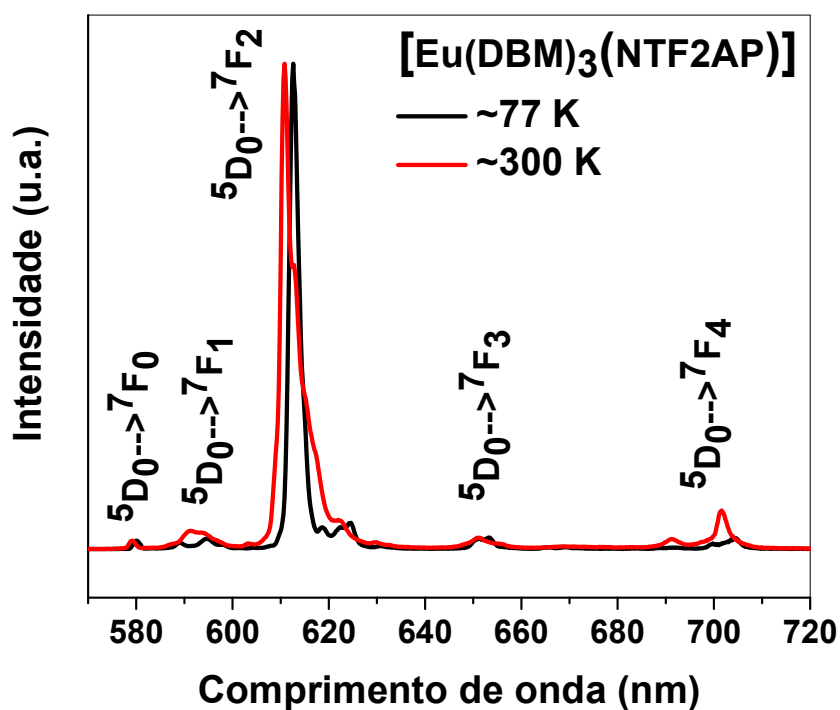


Figura 4.107 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

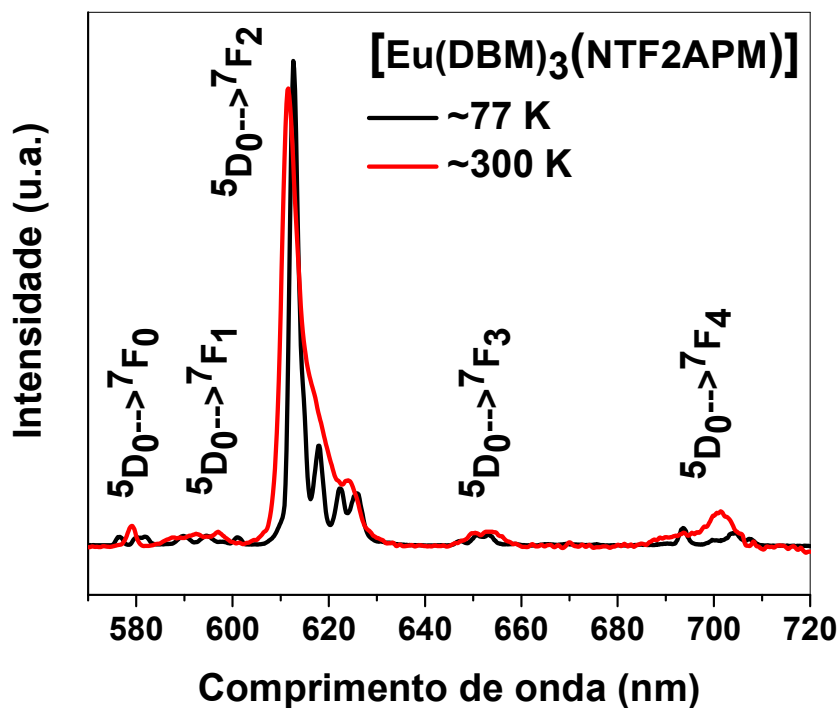


Figura 4.108 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

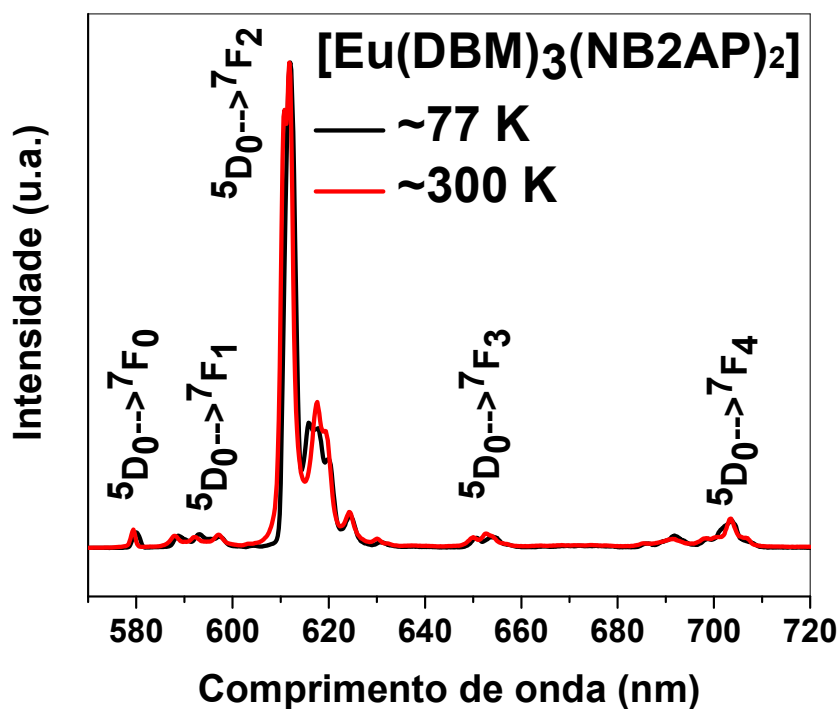


Figura 4.109 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

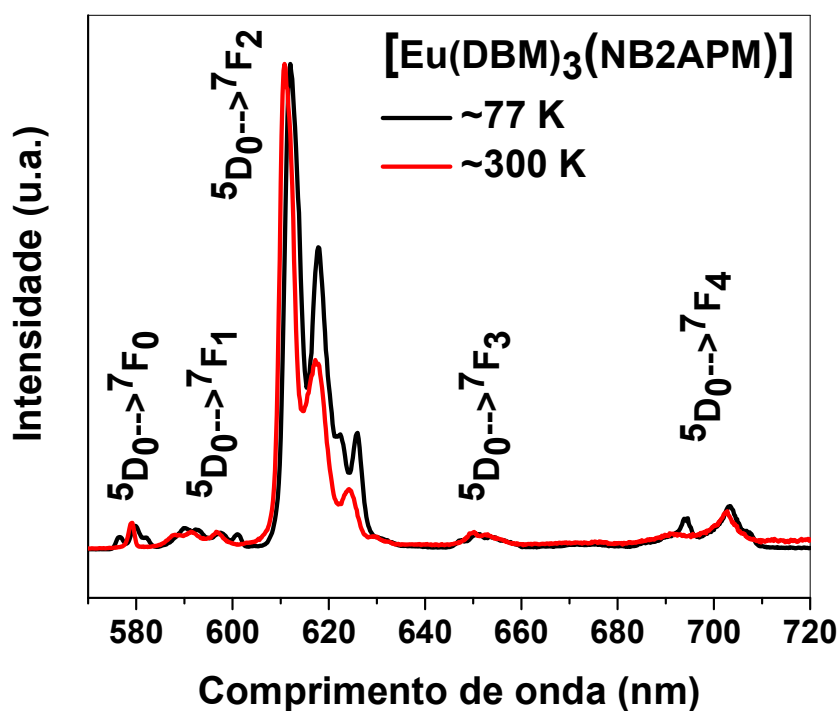


Figura 4.110 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2APM})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

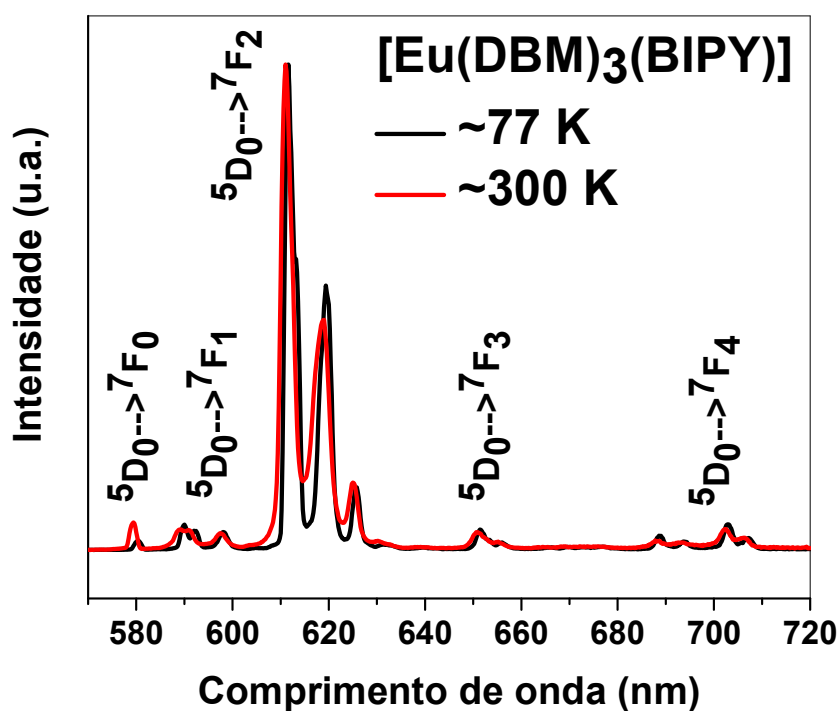


Figura 4.111 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

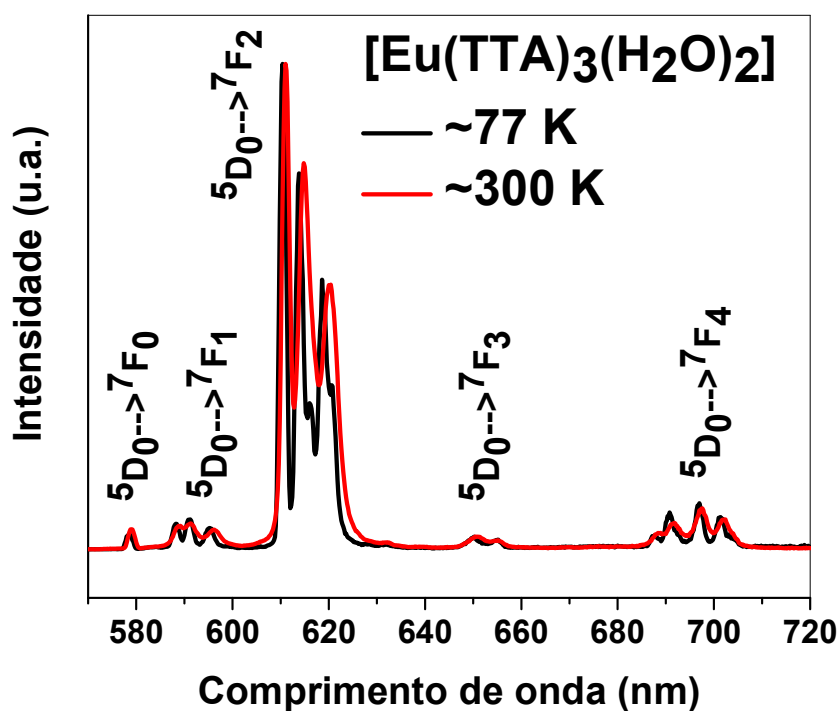


Figura 4.112 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

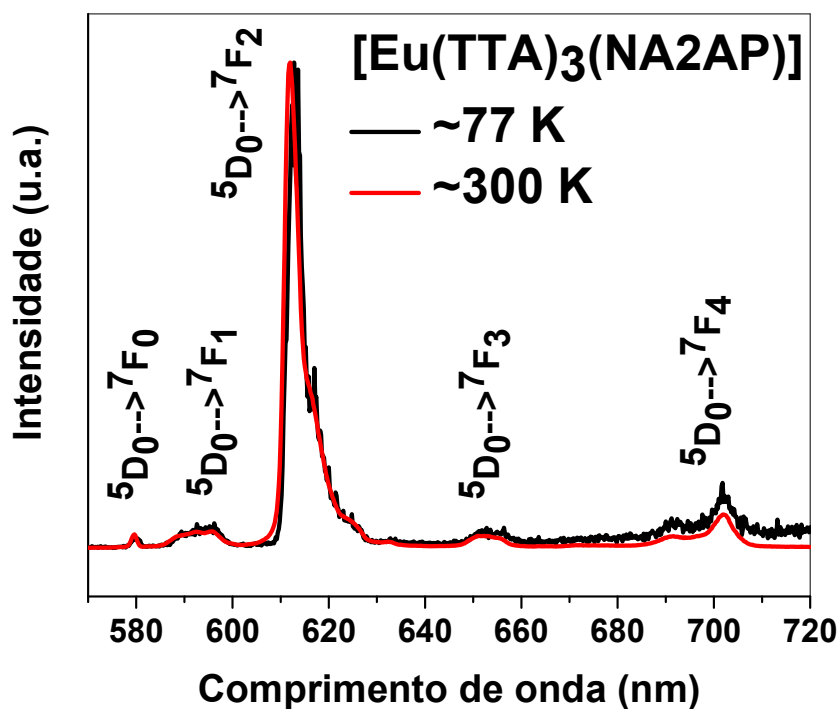


Figura 4.113 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA}_2\text{AP})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

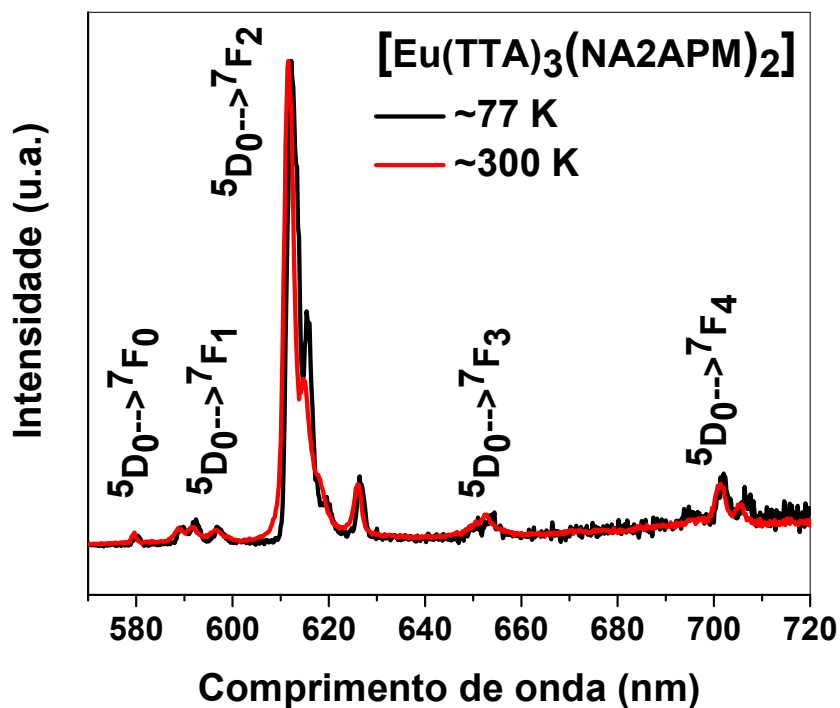


Figura 4.114 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2APM})_2]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e na temperatura ambiente (~ 300 K).

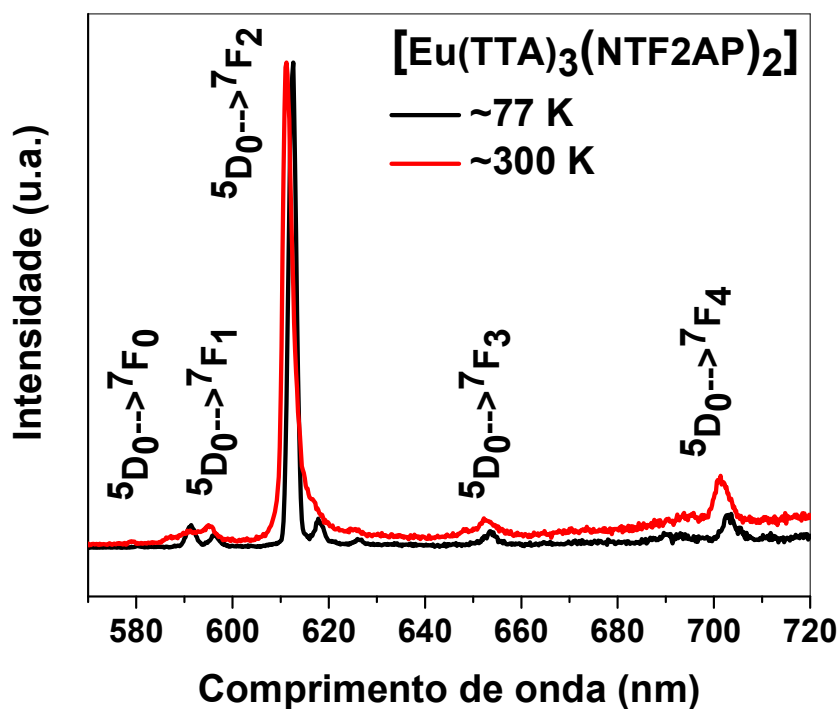


Figura 4.115 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e na temperatura ambiente (~ 300 K).

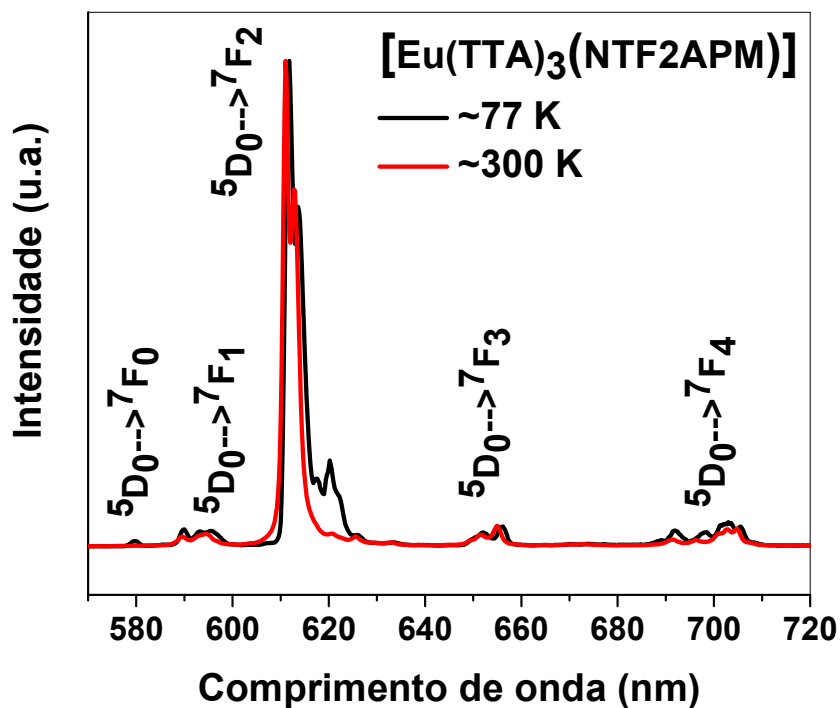


Figura 4.116 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2APM})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

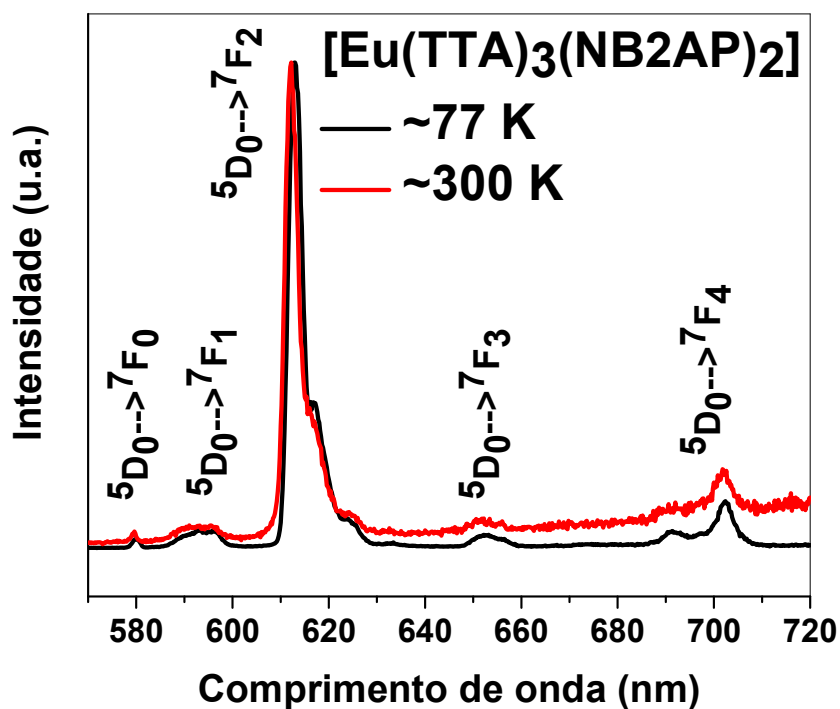


Figura 4.117 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2AP})_2]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

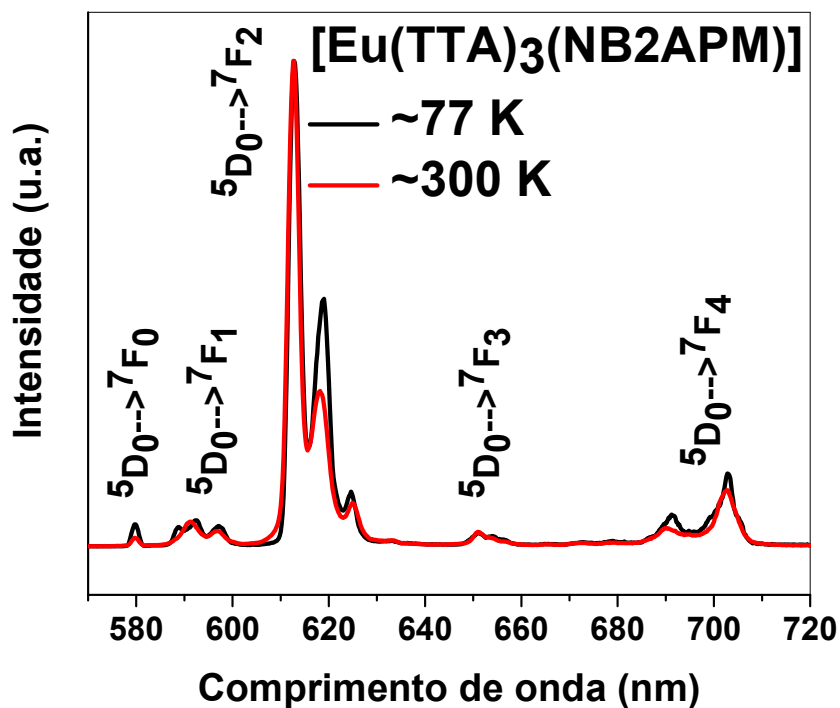


Figura 4.118 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

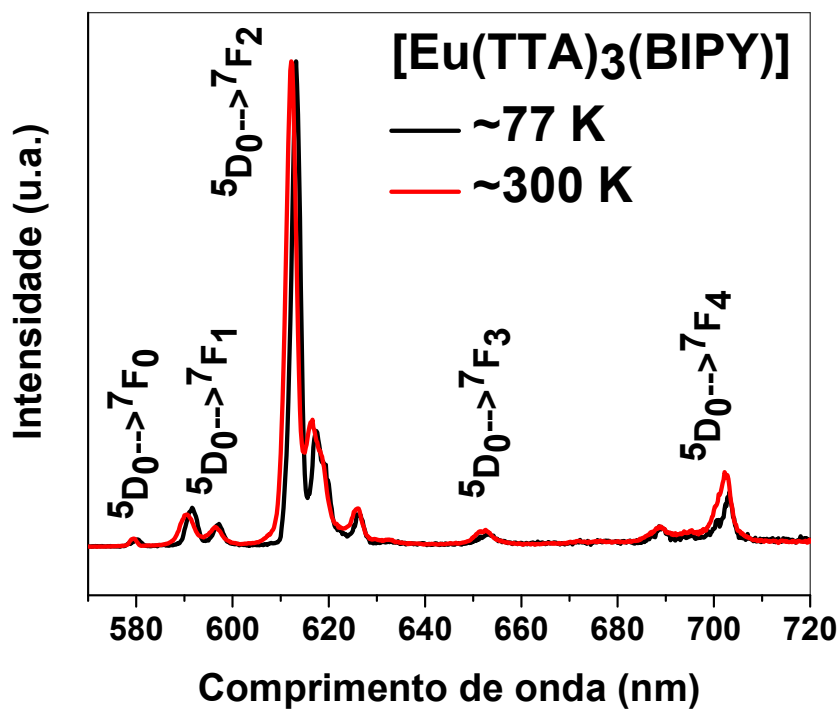


Figura 4.119 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$ no intervalo de 570 a 720 nm, registrado a temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) e na temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$).

As bandas referentes às outras transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2, 3$ e 4), apresentam desdobramentos de no máximo $2J + 1$ -componentes, indicando que o íon Eu^{3+} está em um ambiente químico de menor simetria. No entanto, os espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2APM})]$ apresentam dois picos para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, sugerindo pouca cristalinidade e impurezas, demonstrando diferentes ambientes químicos em torno do íon Eu^{3+} [13].

Nos espectros de emissão, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ permitida por dipolo elétrico é a mais intensa, indicando que o íon Eu^{3+} está em um ambiente químico sem centro de inversão [8]. Os complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$ são os que apresentam maiores alterações na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ com a diminuição da temperatura, fato atribuído possivelmente a uma deformação angular ocorrida no poliedro de coordenação, que será discutido no próximo capítulo desta tese.

Observa-se que os espectros de emissão dos complexos hidratados $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($x = 1$ ou 2) e substituídos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ ($x = 1$ ou 2) exibem perfis bastante diferentes, sugerindo a substituição das moléculas de água pelos ligantes amida. Além do mais, os complexos substituídos da classe de DBM apresentam um maior número de bandas (maior desdobramento), quando comparado aos respectivos complexos hidratados, sugerindo uma menor simetria nos primeiros, já para o conjunto de complexos com BTFA e TTA ocorre o contrário, dando indício que os complexos substituídos demonstram maior simetria que os hidratados. Também é possível de se observar nestes espectros que a simples mudança do ligante auxiliar, provoca uma alteração significativa no perfil espectral, indicando ambientes químicos significativamente diferentes com a troca de ligante amida.

4.6.2.3 Curvas de decaimento de luminescência e parâmetros de intensidade dos complexos do íon Eu^{3+}

As curvas de decaimento de luminescência do estado excitado $^5D_0$ (Figuras 4.120-4.143) do íon Eu^{3+} nos complexos foram registradas à temperatura ambiente (~ 300 K) e na temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K), com excitação em 394 nm e 465 nm, e emissão monitorada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm). A partir de um ajuste monoexponencial nas curvas de decaimento de luminescência, foram obtidos os valores de tempo de vida (τ) do nível emissor $^5D_0$ dos

compostos sintetizados, apresentados na [Tabela 4.6](#). As curvas de decaimento com excitação em 465 nm estão no [Apêndice](#) desta tese.

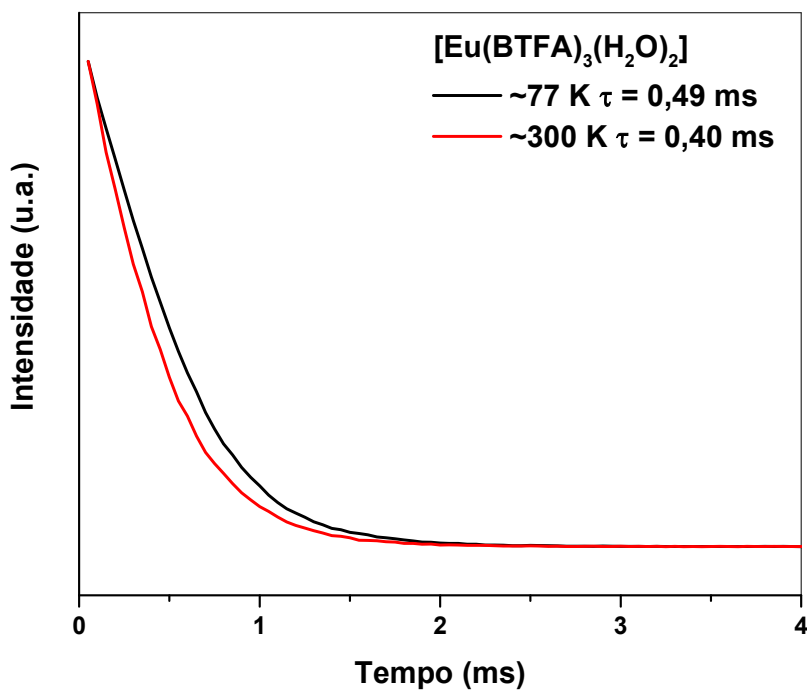


Figura 4.120 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(BTFA)₃(H₂O)₂], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

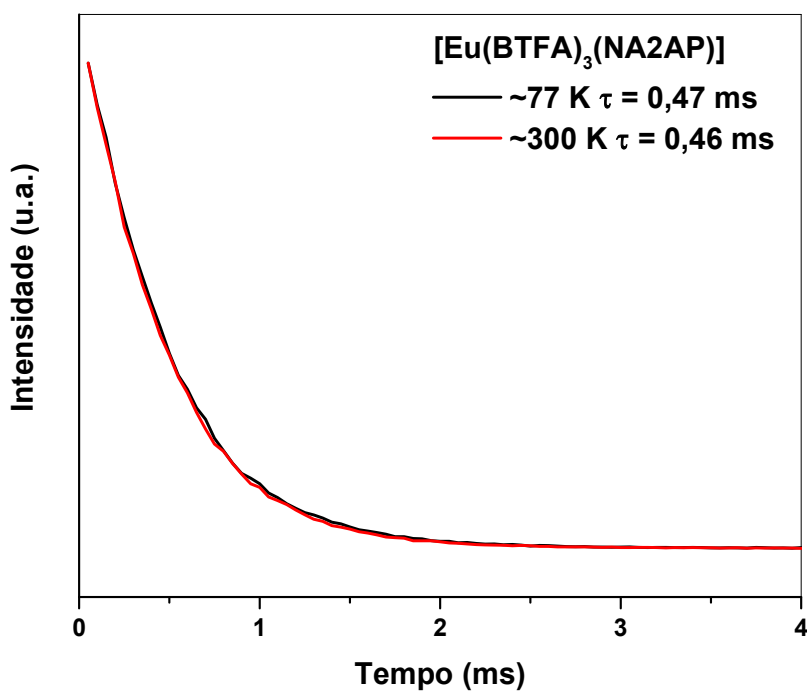


Figura 4.121 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo [Eu(BTFA)₃(NA2AP)], com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

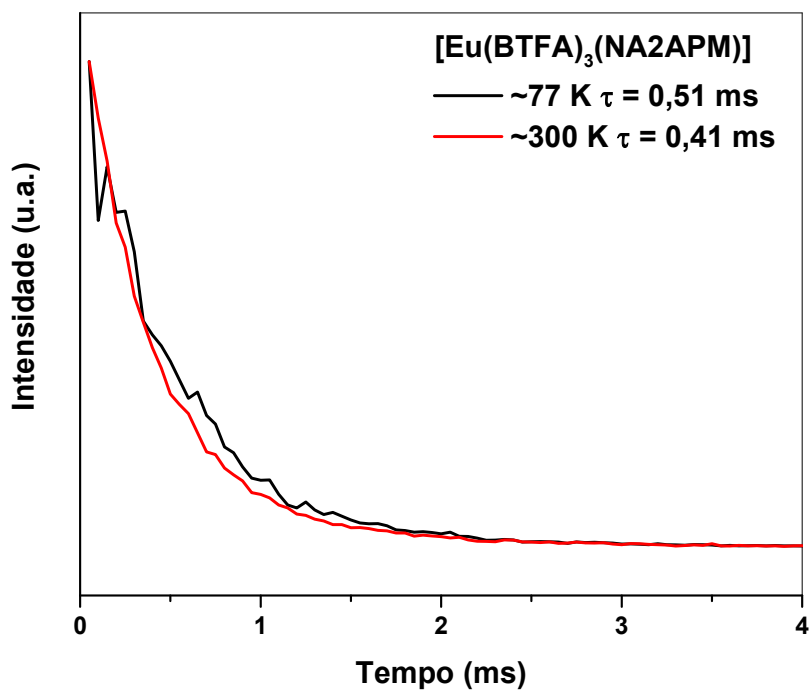


Figura 4.122 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

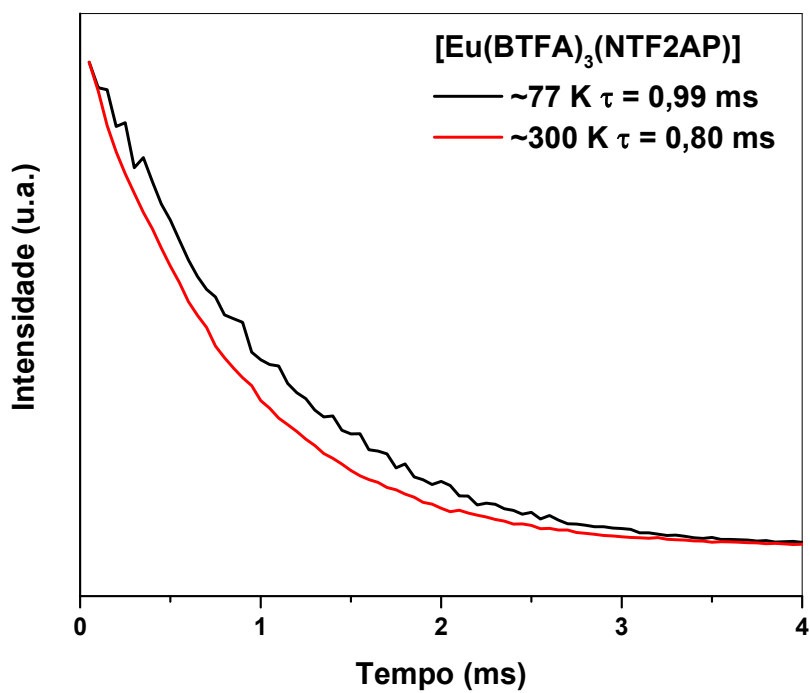


Figura 4.123 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

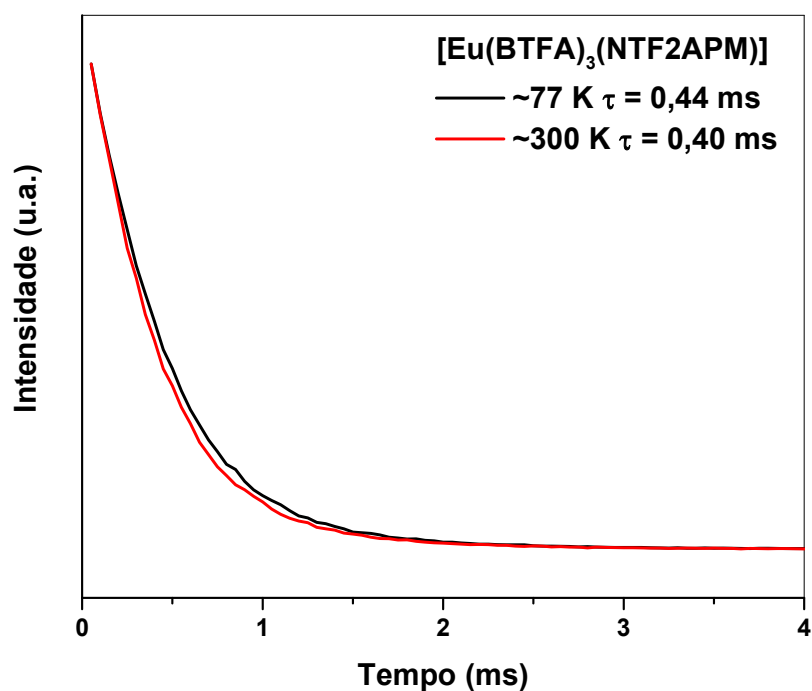


Figura 4.124 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

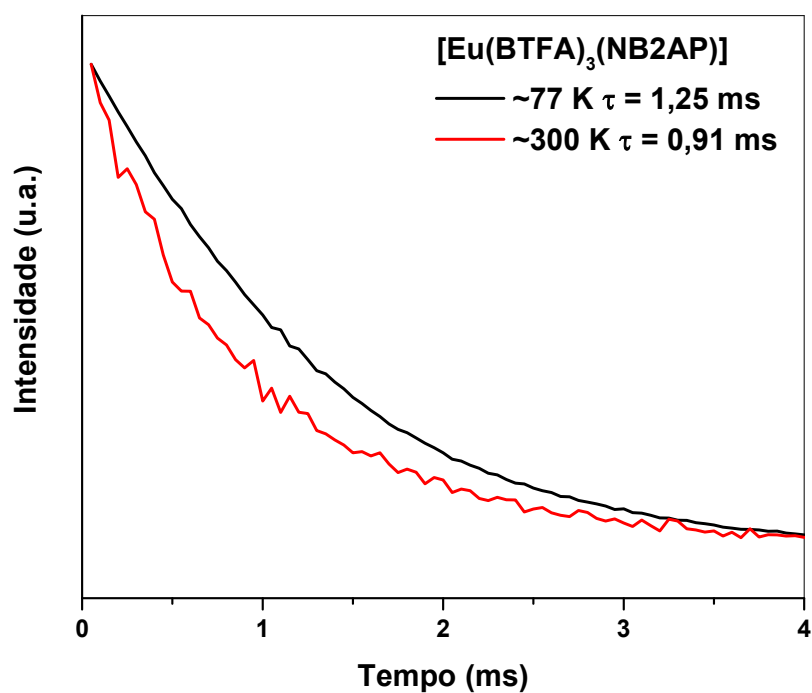


Figura 4.125 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

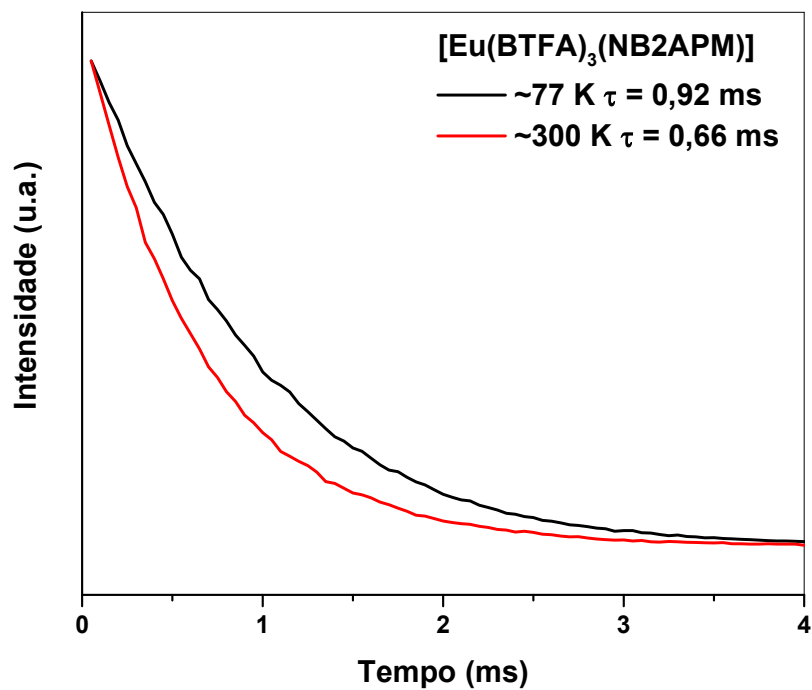


Figura 4.126 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

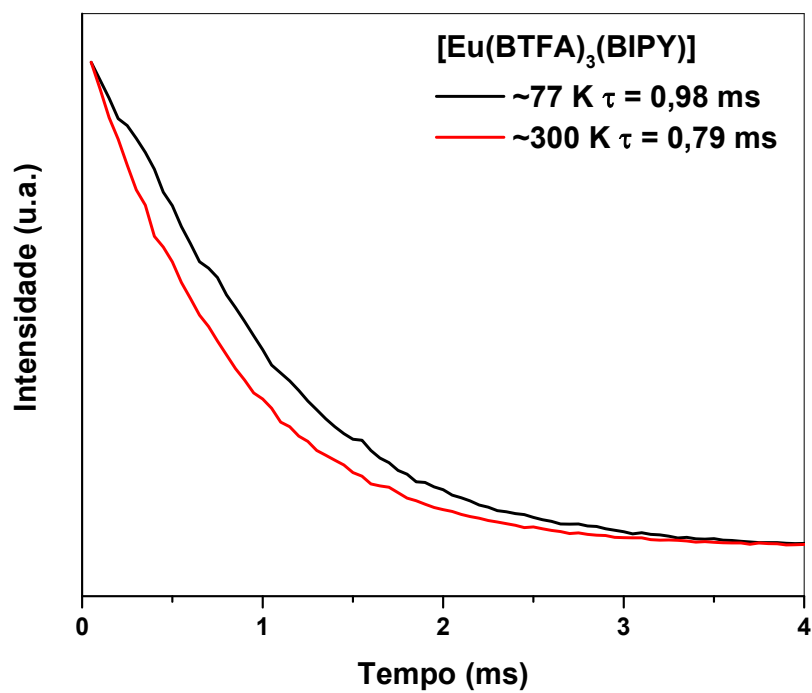


Figura 4.127 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

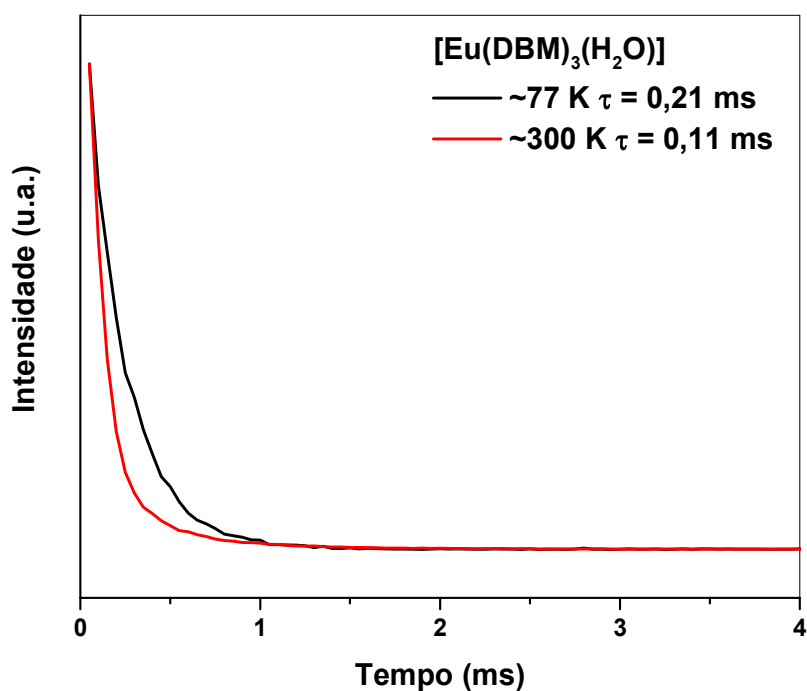


Figura 4.128 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

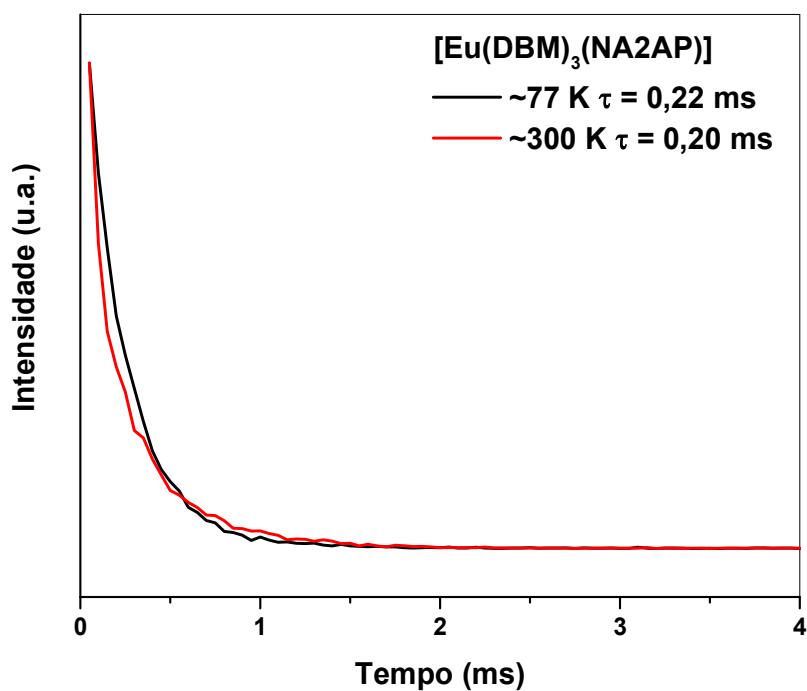


Figura 4.129 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

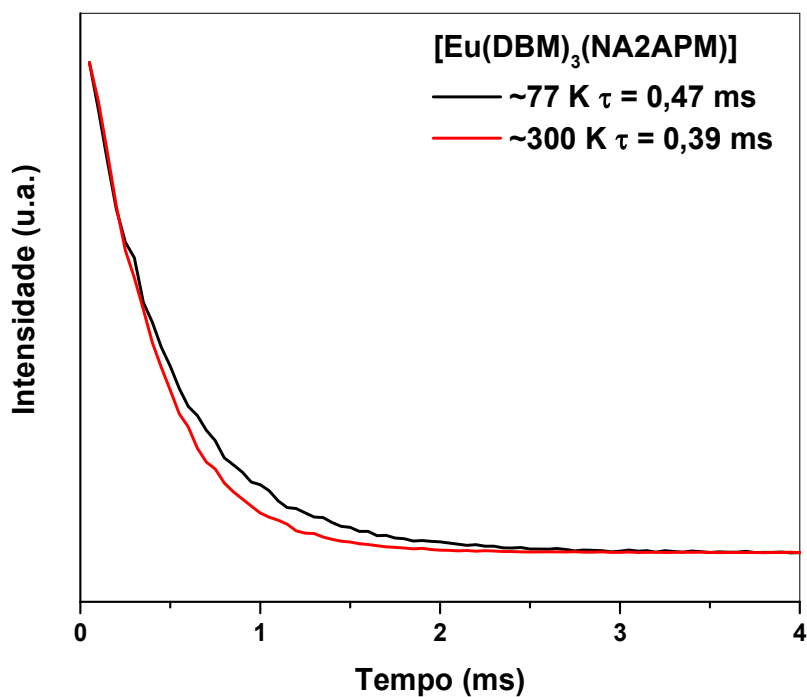


Figura 4.130 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

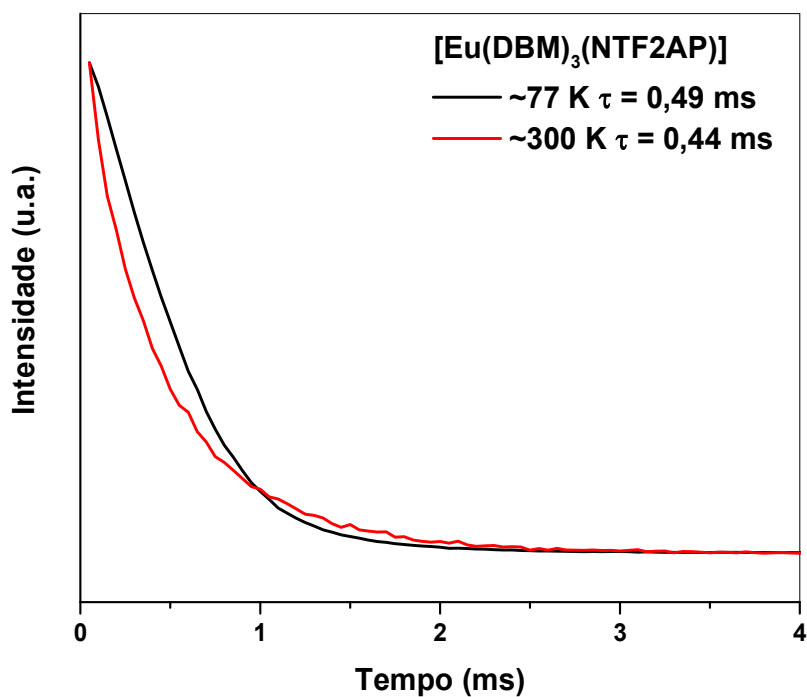


Figura 4.131 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

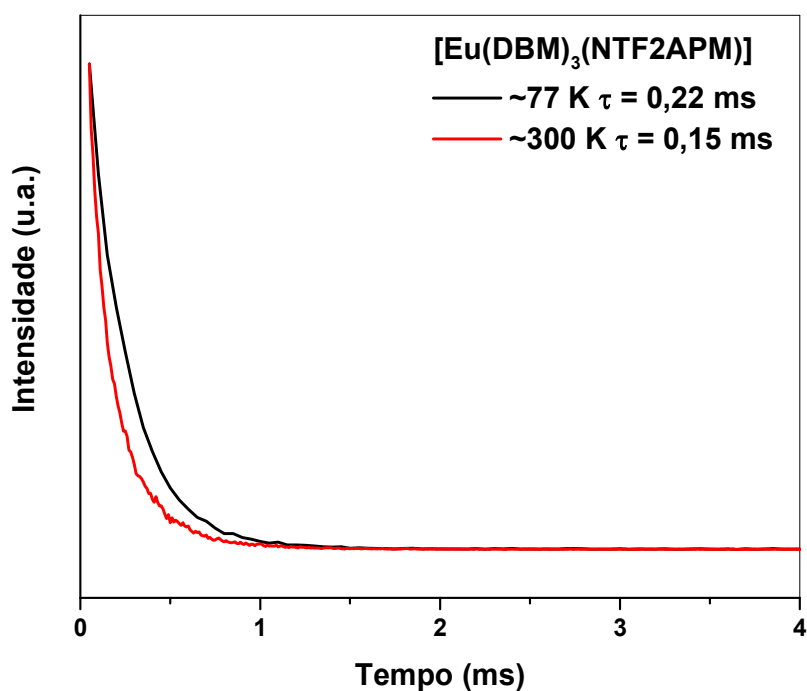


Figura 4.132 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

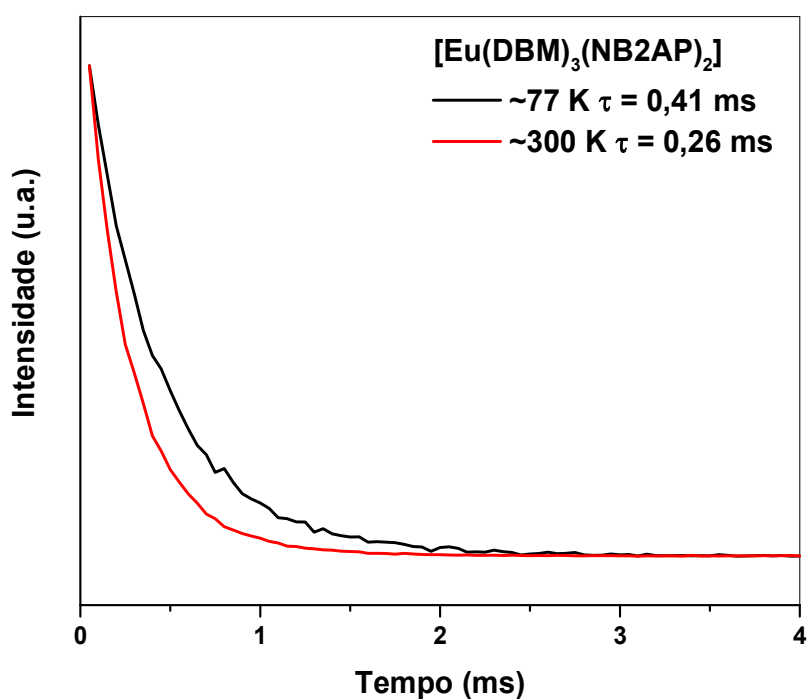


Figura 4.133 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

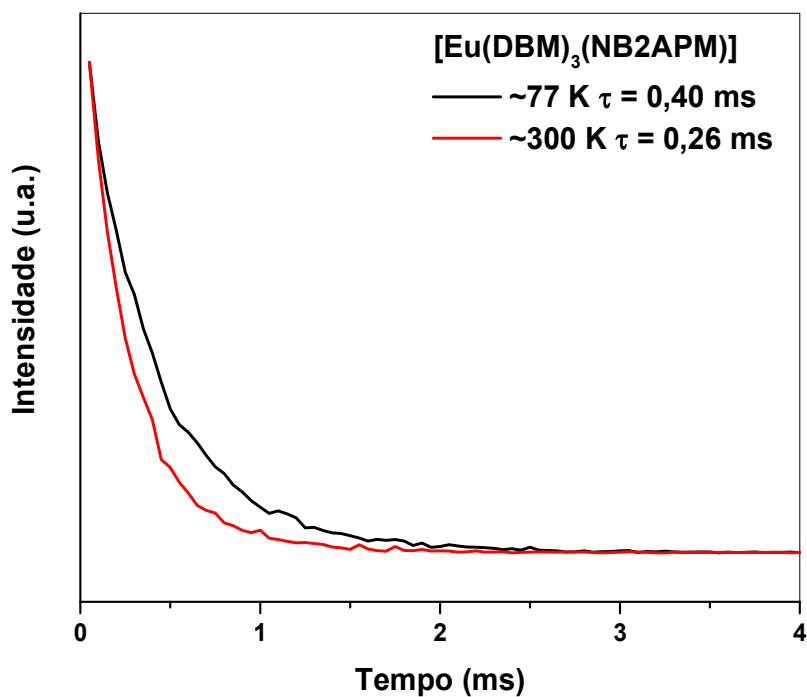


Figura 4.134 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2APM})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

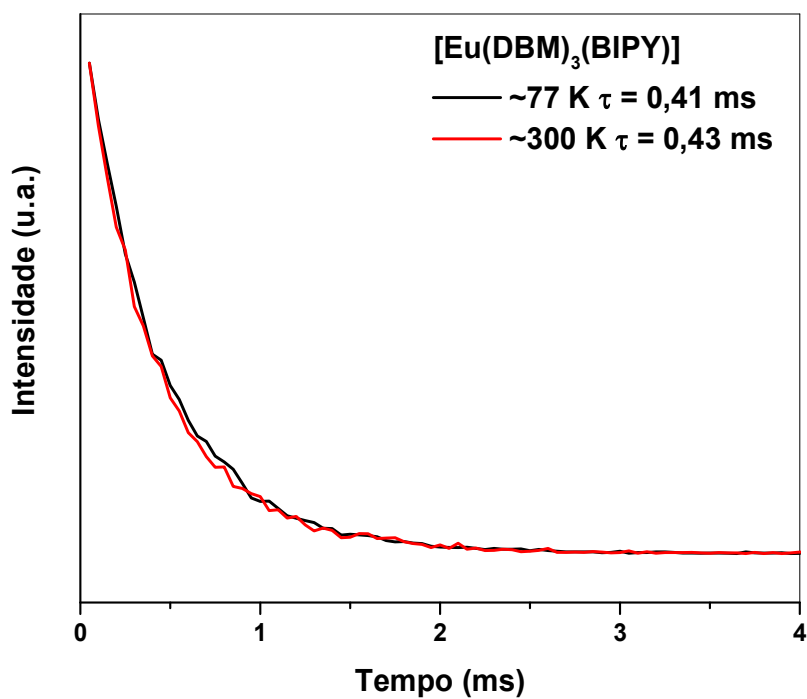


Figura 4.135 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

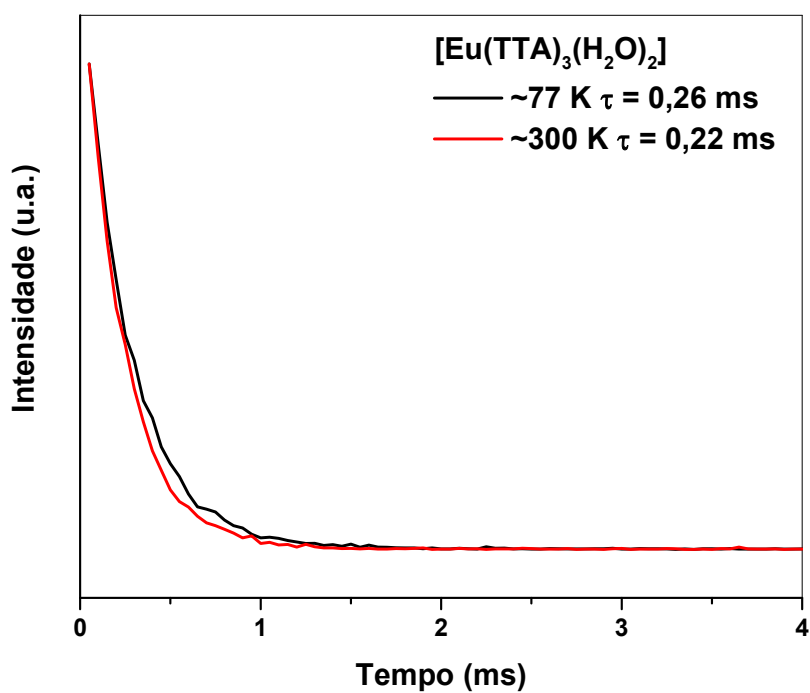


Figura 4.136 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

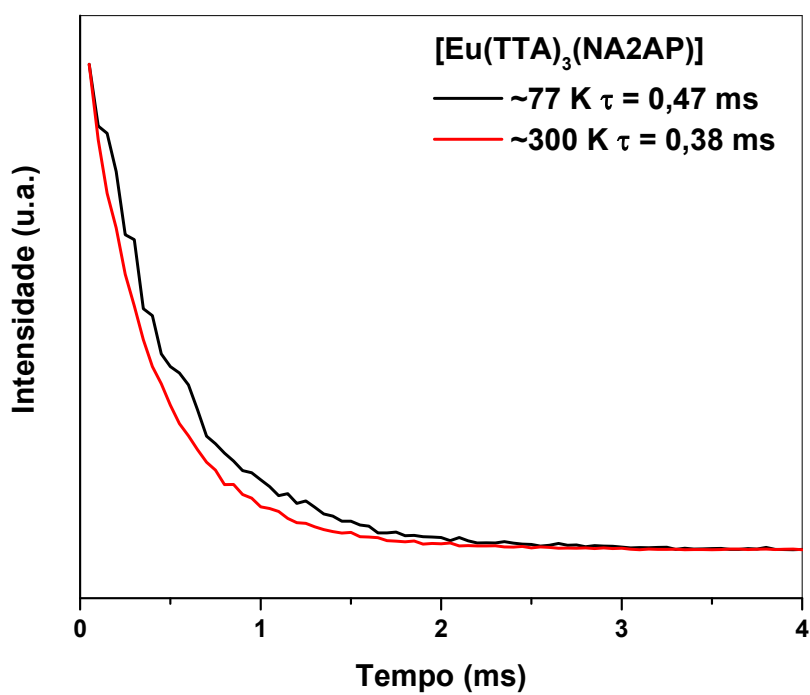


Figura 4.137 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2AP})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

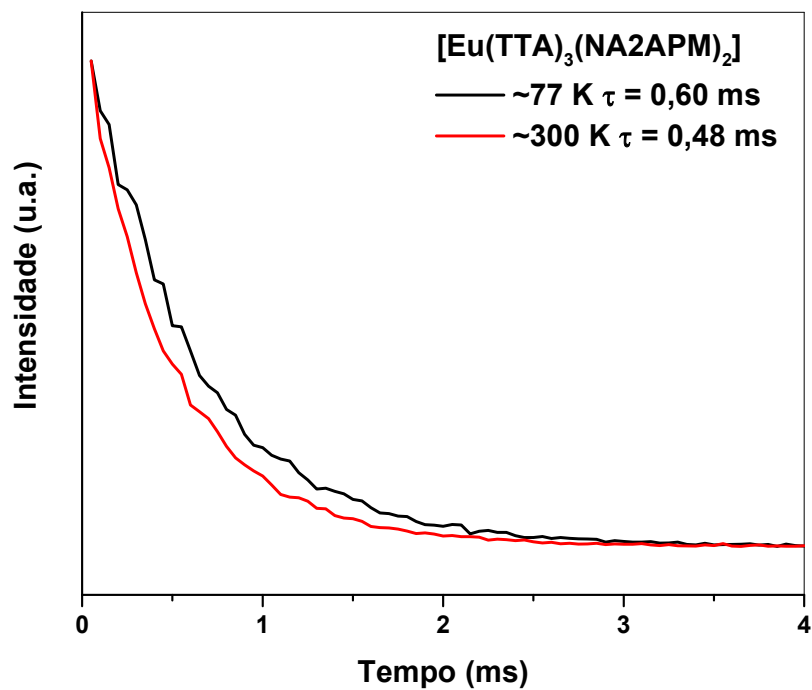


Figura 4.138 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2APM})_2]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

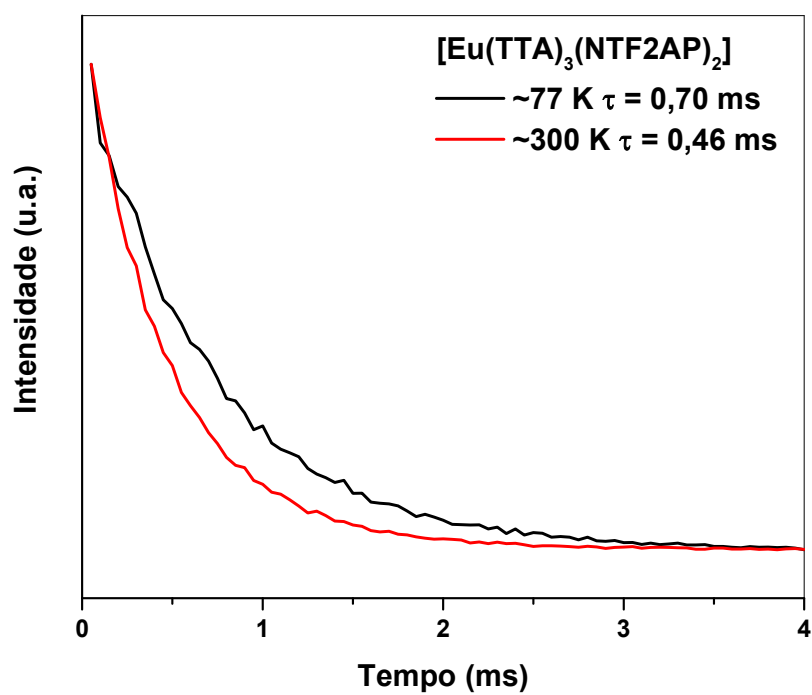


Figura 4.139 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

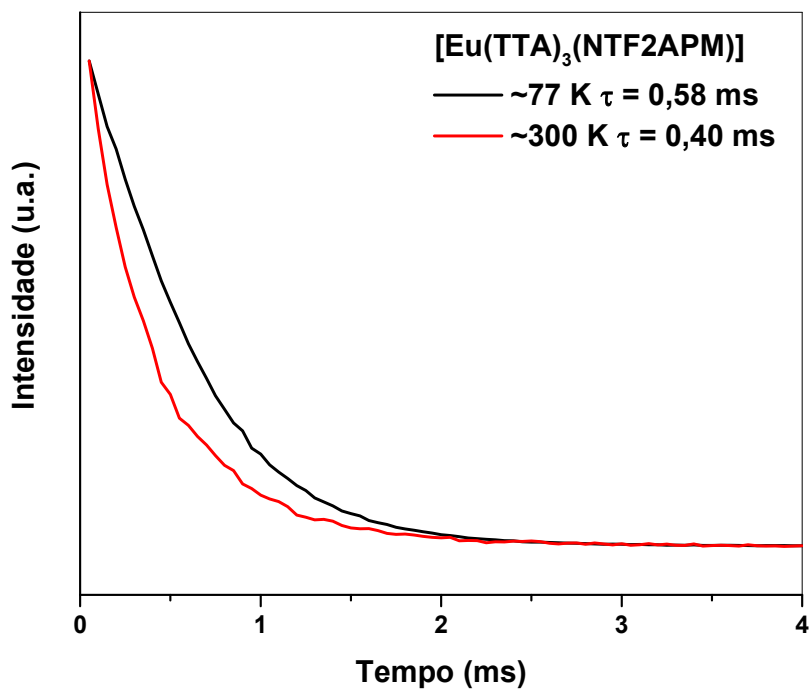


Figura 4.140 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2APM})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

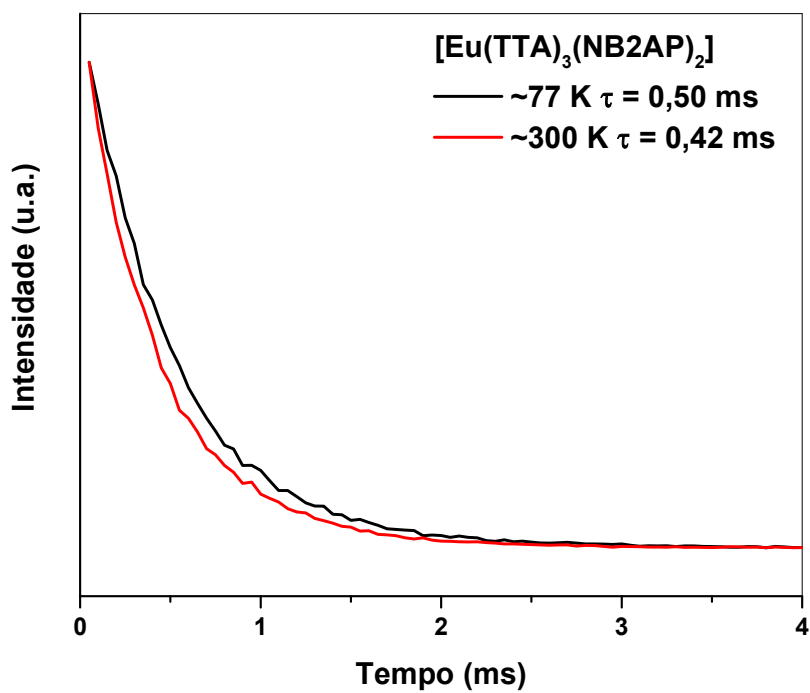


Figura 4.141 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2AP})_2]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

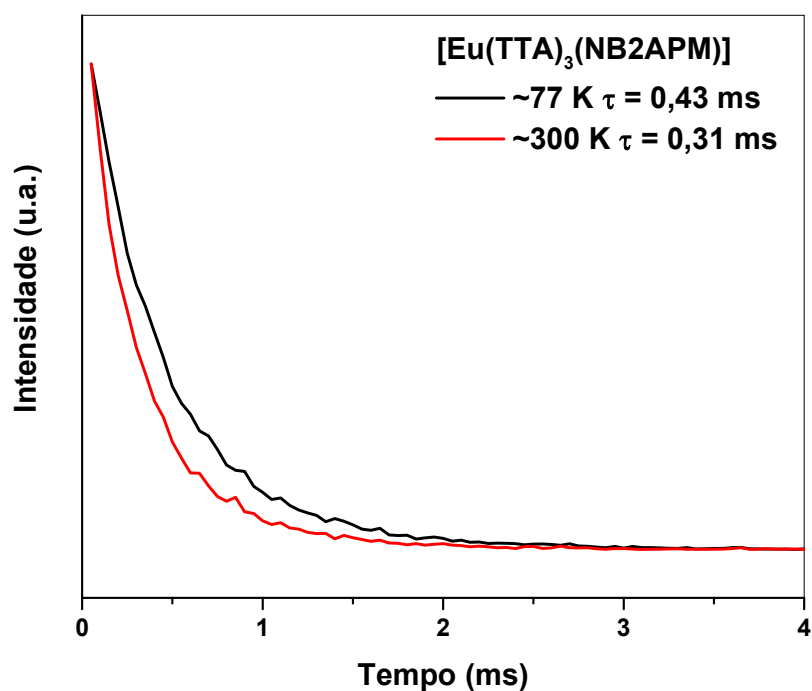


Figura 4.142 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

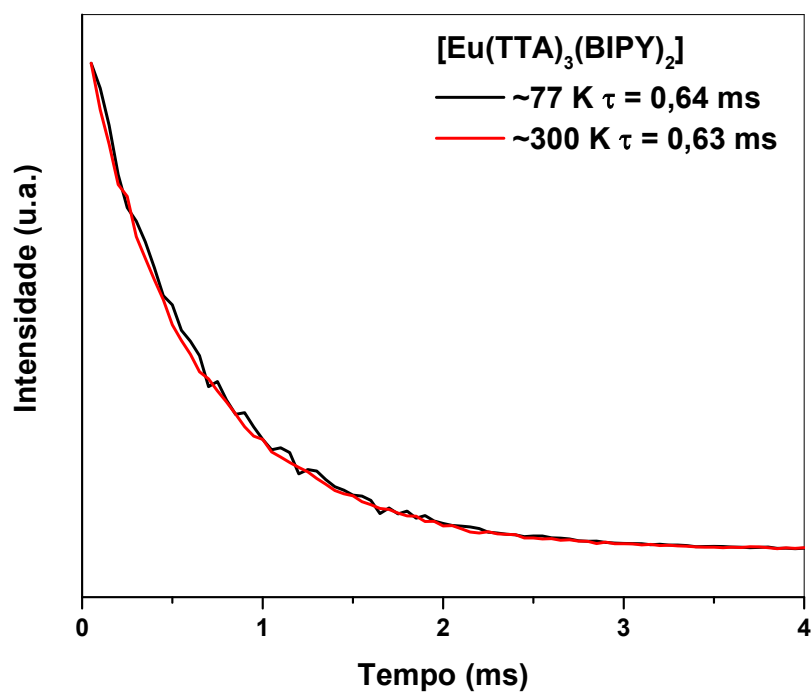


Figura 4.143 – Curva de decaimento da luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), e excitação em 394 nm.

A partir dos espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} e aplicando os cálculos baseados na literatura e discutidos no Capítulo 2 desta Tese, os valores de taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), rendimento quântico intrínseco (Φ_{Ln}^{Ln}) e os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) foram determinados para estes complexos e apresentados na [Tabela 4.6](#). Estes cálculos foram realizados a partir de dados espectrais registrados nas temperaturas ambiente (~ 300 K) e de nitrogênio líquido (~ 77 K).

A intensidade das transições 4f-4f fornece os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4), que são os coeficientes integrados de emissão espontânea (radiativa) das transições entre dois componentes J e J'. Estes parâmetros contêm as contribuições de mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico [\[7\]](#).

Como pode ser observado na [Tabela 4.6](#), os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ ($x = 1$ ou 2) apresentam valores de tempo de vida (τ) maiores que os respectivos complexos hidratados $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($x = 1$ ou 2), seja em temperatura ambiente ou de nitrogênio líquido. Esse resultado reflete a diminuição das taxas não-radiativas, as quais nos complexos hidratados estavam principalmente associadas aos osciladores OH das moléculas de água [\[1\]](#).

Os dados de tempo de vida (τ) do nível emissor $^5\text{D}_0$ para os complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$ obtidos em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, apresentam valores bastante próximos. Desta forma, não há dependência significativa em relação à variação de temperatura. Além do mais, as curvas de decaimento para os novos complexos também foram obtidas com excitação em 465 nm, no entanto, neste comprimento de onda não foi observado uma mudança significativa nos tempos de vida quando comparados as mesmas medidas realizadas com excitação em 394 nm.

Os parâmetros de intensidade experimentais ([Tabela 4.6](#)) fornecem a influência dos ligantes β -dicetonatos e amidas no comportamento da luminescência do íon európio, determinando a contribuição para o despovoamento do nível emissor $^5\text{D}_0$ e a eficiência quântica de emissão [\[14\]](#). Os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 dependem da polarizabilidade do ligante, que é um fator importante para a descrição da hipersensibilidade das transições intraconfiguracionais-4f dos íons lantanídeos [\[1\]](#). Os valores baixos de Ω_2 podem estar associados a diferentes posições dos átomos ligados ao íon Eu^{3+} , o que está relacionado à geometria do complexo. Os valores altos de Ω_2 indicam o comportamento hipersensível da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ [\[7\]](#).

Os valores de Ω_2 para os complexos hidratados $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($x = 1$ ou 2) e substituídos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ ($\text{L} = \text{NA2AP}, \text{NA2APM}, \text{NTF2AP}, \text{NTF2APM}, \text{NB2AP}, \text{NB2APM}$ e BIPY ; $x = 1$ ou 2) apresentam diferentes comportamentos para as distintas β -dicetonas BTFA, DBM e TTA.

No caso dos complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{L})]$, em temperatura ambiente (~ 300 K) e em temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K), a substituição das moléculas de água do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ pelo ligante NB2AP no complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$, provoca diminuição do valor de Ω_2 , mas a substituição pelos ligantes NA2AP, NA2APM, NTF2AP, NTF2APM, NB2AP, NB2APM e BIPY nos complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$ e $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$ provoca seu aumento. Os valores de Ω_2 em temperatura ambiente segue a ordem $\text{NB2AP} < \text{H}_2\text{O} < \text{NTF2APM} < \text{NB2APM} < \text{NTF2AP} < \text{BIPY} < \text{NA2APM} < \text{NA2AP}$, indicando o comportamento hipersensível da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e demonstra que o íon európio está em um ambiente químico de alta polarizabilidade [7].

Já para a classe de complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_x]$ a substituição da molécula de água no complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ pelos ligantes auxiliares L, provoca a diminuição do valor de Ω_2 para todos os ligantes em temperatura de nitrogênio líquido. No entanto, para os ligantes NA2APM e NB2AP, nos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$, respectivamente, é observado um pequeno aumento em temperatura ambiente. Os complexos com DBM são os que apresentam os maiores valores de Ω_2 , reflexo tanto da alta polarizabilidade do ligante DBM como da baixa simetria ao redor do íon Eu^{3+} , comprovada pelos desdobramentos das suas bandas de emissão. Este valor, em temperatura ambiente, diminui consideravelmente com a coordenação dos ligantes $\text{NA2APM} > \text{NB2AP} > \text{H}_2\text{O} > \text{NA2AP} > \text{BIPY} > \text{NTF2AP} > \text{NB2APM} > \text{NTF2APM}$, ocorrendo, nesta sequência, possivelmente o aumento da simetria ao redor do íon Eu^{3+} , consequentemente as bandas de emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ exibidas por estes complexos apresentam menos desdobramentos, indicando maior degenerescência dos subníveis J e, consequentemente uma simetria mais elevada.

E para os complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_x]$ ($x = 1$ e 2) a substituição das moléculas de água do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ pelos ligantes NA2AP, NA2APM, NTF2AP, NB2AP, NB2APM e BIPY nos complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2AP})]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2APM})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2AP})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$, respectivamente, provoca diminuição do valor de Ω_2 , mas a substituição pelo ligante NTF2APM no complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2APM})]$ provoca seu aumento. Os valores de Ω_2 , em temperatura ambiente, segue a ordem $\text{NTF2AP} < \text{NB2AP} < \text{BIPY} < \text{NA2APM} < \text{NB2APM} < \text{NA2AP} <$

H₂O < NTF2APM. O maior valor de Ω_2 pode ser atribuído a menor simetria do ambiente químico em torno do íon Eu³⁺.

Como pode ser observado, os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 são maiores para os complexos de DBM comparados com aqueles de BTFA e TTA em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. Esses dados indicam que o íon Eu³⁺ nos compostos de DBM encontra-se em um ambiente químico mais polarizável do que nos complexos com as outras β -dicetonas, pois o comportamento doador de elétrons do grupo fenila no DBM aumenta a conjugação dos elétrons π do anel quelante aumentando a sua polarizabilidade.

A Tabela 4.6 também apresenta os valores do parâmetro Ω_4 obtidos para os complexos hidratados [Eu(β -dic)₃(H₂O)_x] e substituídos [Eu(β -dic)₃(L)_x], na temperatura ambiente (~300 K) e na temperatura de nitrogênio líquido (~77 K). Na temperatura de nitrogênio líquido é possível observar na Tabela 4.6 que o complexo [Eu(TTA)₃(NA2APM)₂] possui o maior valor para este parâmetro, e na temperatura ambiente o complexo [Eu(DBM)₃(NTF2APM)] exibe maior valor de Ω_4 , isto indica maior sensibilidade da transição ⁵D₀ → ⁷F₄, possivelmente como consequência da basicidade do oxigênio e do nitrogênio doadores dos ligantes auxiliares NA2APM e NTF2APM, respectivamente [7]. A variação nos valores de Ω_4 também podem estar associados as mudanças estruturais que ocorrem no poliedro de coordenação com a diminuição de temperatura, e em se tratando no de Ω_4 , este fato sugere um possível encurtamento na ligação dos ligantes auxiliares em relação ao íon Eu³⁺.

Os valores de A_{rad} apresentam pouca variação em temperatura ambiente (~300 K) e temperatura de nitrogênio líquido (~77 K), tanto para os complexos hidratados [Eu(β -dic)₃(H₂O)_x] como para os complexos substituídos [Eu(β -dic)₃(L)_x]. No entanto a substituição das moléculas de água pelos ligantes L exibe um comportamento bem variado para os valores desta taxa nos complexos β -dicetonatos.

No caso do complexo hidratado [Eu(BTFA)₃(H₂O)₂], quando as moléculas de água são substituídas pelos ligantes L = NA2AP, NA2APM, NTF2AP, NTF2APM, NB2APM e BIPY ocorre um aumento no valor de A_{rad}, tanto em temperatura ambiente como em temperatura de nitrogênio líquido. No entanto, para o complexo [Eu(BTFA)₃(NB2AP)] ocorre um aumento no valor de A_{rad}, em temperatura ambiente e na temperatura de nitrogênio líquido, devido a ausência de mecanismos supressores de luminescência.

Já para os complexos [Eu(DBM)₃(L)_x] (x = 1 ou 2) o valor de A_{rad} diminui para a maior parte dos complexos desta classe, quando comparados ao complexo [Eu(DBM)₃(H₂O)], exceto para os complexos [Eu(DBM)₃(NA2APM)] e [Eu(DBM)₃(NB2AP)₂] em temperatura ambiente. Observou-se que para a maioria dos complexos a substituição da molécula de água pelos ligantes

L, resultou numa drástica diminuição no valor de A_{nrad} . A substituição da molécula de água justifica que o valor de A_{nrad} dos complexos substituídos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_x]$ ($x = 1$ ou 2) apresentam valor cerca de duas vezes menor do que o valor de A_{nrad} do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$, além de levar ao aumento do tempo de vida de emissão, que resultam no aumento do valor de η dos complexos substituídos, em relação ao complexo hidratado. Exceto para os complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$ em temperatura de nitrogênio líquido, que apresentam valores de Q_{Ln}^{Ln} inferiores ao do complexo hidratado.

No caso do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, quando as moléculas de água são substituídas pelos ligantes $L = \text{NA2AP}$, NA2APM , NTF2AP , NTF2APM , NB2AP , NB2APM e BIPY , ocorre diminuição nos valores de A_{nrad} e A_{total} , com consequente aumento nos valores do rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}) para os novos complexos obtidos, tanto em temperatura ambiente como em temperatura de nitrogênio líquido. O complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ possui valor de Q_{Ln}^{Ln} semelhante com o resultado do trabalho reportado na referência [14].

Os altos valores de A_{nrad} para os complexos hidratados $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($x = 1$ ou 2), quando comparados com os complexos substituídos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$ ($x = 1$ ou 2), indicam que o decaimento multifônion dos modos vibracionais de alta energia, tais como $\nu_s(\text{OH})$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{OH})$ da moléculas de água que se coordenam ao íon Eu^{3+} , são a principal via operativa que despovoia o nível de emissão $^5\text{D}_0$ destes complexos [15]. A evidência deste mecanismo é dada pela diminuição significativa nos valores de A_{nrad} quando as moléculas de água foram substituídas pelos ligantes amidas. Os complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$ apresentam este comportamento somente em 77 K.

Comparando os novos complexos obtidos com os já conhecidos da literatura com o ligante auxiliar BIPY , é possível verificar que em alguns casos os primeiros apresentaram rendimento quântico intrínseco superiores aos já reportados da classe $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{BIPY})]$. Por exemplo, o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$ apresenta rendimento quântico intrínseco semelhante ao do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$ em 77 K. No entanto, em 300 K o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$ exibe valor de Q_{Ln}^{Ln} próximo ao do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$. Na classe de complexos com o ligante DBM também foi observado valores de Q_{Ln}^{Ln} maiores que o do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$ (300 K 39,6% e 77 K 42,9%) nas duas temperaturas, em 300 K o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$ mostrou Q_{Ln}^{Ln} de 44,4% e em 77 K o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$ aponta um Q_{Ln}^{Ln} de 67,8%. Estas variações de valores de Q_{Ln}^{Ln} podem ser justificadas por mudanças estruturais que ocorrem com a diminuição de temperatura, que serão explicadas no Capítulo 5 desta tese.

Tabela 4.6 – Parâmetros de intensidade experimental (Ω_λ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida do nível emissor (τ) e rendimento quântico intrínseco de emissão (Q_{Ln}^{Ln}) dos complexos hidratados, $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$, e substituídos, $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_x]$, em 300 K e 77 K. ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$)*

Complexos	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)^*$		$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)^*$		$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})^*$		$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})^*$		$\tau_{465 \text{ nm}} (\text{ms})$		$\tau_{394 \text{ nm}} (\text{ms})$		$Q_{Ln}^{Ln} (\%)^*$	
	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	14,8	13,9	7,8	1,6	642	507	1840	1551	0,34±0,01	0,35±0,02	0,39±0,02	0,37±0,02	24,7	18,9
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$	30,6	29,7	6,5	8,7	1110	1119	1054	995	0,44±0,01	0,43±0,01	0,52±0,03	0,49±0,03	57,3	54,6
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$	24,9	19,6	11,5	5,6	1020	746	1419	1219	0,36±0,05	0,42±0,04	0,36±0,04	0,42±0,03	36,5	31,2
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$	9,7	18,2	6,0	7,0	466	740	778	273	0,70±0,05	0,52±0,05	0,73±0,05	0,77±0,11	34,1	57,3
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$	16,2	16,3	6,1	5,6	666	651	1828	1627	0,42±0,04	0,36±0,02	0,44±0,05	0,42±0,05	29,1	27,2
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2AP})]$	9,7	11,1	6,0	6,1	464	506	631	293	0,71±0,03	0,49±0,03	0,97±0,09	0,73±0,02	45,1	36,8
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NB2APM})]$	17,6	19,1	14,4	6,1	845	738	679	353	0,61±0,01	0,60±0,03	0,71±0,08	0,71±0,09	59,7	52,3
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPY})]$	20,4	19,0	8,2	7,8	804	750	465	270	0,76±0,01	0,71±0,01	0,85±0,04	0,87±0,11	68,1	65,2
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$	31,6	41,3	4,2	3,1	1124	1415	7804	3280	0,05±0,01	0,20±0,02	0,07±0,01	0,26±0,01	8,2	37,1
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$	30,2	33,0	5,7	5,3	1091	1190	3884	3315	0,16±0,04	0,22±0,01	0,31±0,03	0,29±0,02	33,5	34,2
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$	31,5	22,3	6,4	5,4	1139	850	1425	1300	0,36±0,01	0,39±0,03	0,40±0,02	0,50±0,02	45,7	42,3
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2AP})]$	27,1	40,5	5,1	3,0	980	1378	1273	655	0,51±0,07	0,27±0,03	0,52±0,03	0,30±0,02	50,6	40,7
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NTF2APM})]$	20,0	32,8	15,3	4,4	964	1163	5747	3403	0,07±0,01	0,22±0,01	0,10±0,04	0,29±0,03	9,3	34,2
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$	33,5	31,3	6,6	6,8	1204	1137	2672	1296	0,38±0,01	0,36±0,01	0,47±0,01	0,39±0,04	56,2	44,5
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2APM})]$	26,4	27,7	7,5	6,8	1017	1028	2874	1491	0,27±0,01	0,41±0,01	0,32±0,05	0,43±0,02	32,2	44,3
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$	27,2	28,6	4,0	4,3	968	1007	1477	1340	0,44±0,01	0,47±0,01	0,50±0,05	0,56±0,05	48,7	56,4
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	26,9	27,6	6,3	7,1	980	1018	3525	2873	0,23±0,01	0,26±0,01	0,24±0,01	0,29±0,02	23,3	29,3
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2AP})]$	25,0	22,0	6,0	12,3	928	945	1696	1173	0,38±0,00	0,48±0,00	0,41±0,04	0,52±0,01	37,7	49,5
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NA2APM})_2]$	19,9	22,6	16,1	13,7	978	1013	1110	649	0,44±0,01	0,47±0,00	0,48±0,02	0,57±0,01	47,1	57,8
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$	14,0	19,4	14,2	10,7	767	837	1416	602	0,45±0,02	0,45±0,02	0,46±0,02	0,48±0,03	35,5	40,2
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2APM})]$	32,9	29,2	6,1	6,9	1198	1079	1283	654	0,49±0,05	0,49±0,06	0,43±0,04	0,37±0,03	51,5	39,8
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2AP})_2]$	16,0	27,6	14,5	8,7	822	1046	1542	970	0,45±0,03	0,48±0,01	0,47±0,04	0,54±0,03	39,9	56,5
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$	22,4	22,0	8,8	9,5	881	878	2398	1442	0,38±0,01	0,48±0,01	0,38±0,01	0,52±0,02	33,5	45,6
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BIPY})]$	17,3	15,8	8,8	6,6	730	649	860	909	0,70±0,01	0,66±0,03	0,64±0,08	0,61±0,10	47,0	39,6

Referências

- [1] Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Kodaira, C. A.; Malta, O. L. Luminescence investigations on Eu(III) thenoyltrifluoroacetate complexes with amide ligands. *J. Coord. Chem.* **2003**, 56, n. 10, 913-921.
- [2] Kovacs, T. A.; Felinto, M. C. F. C.; Paolini, T. B.; Ali, B.; Nakamura, L. K. O.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L. Synthesis and photoluminescence properties of [Eu(dbm)₃.X] and [Eu(acac)₃.X] complexes. *J. Lumin.* **2018**, 193, 98-105.
- [3] Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6 ed., John Wiley & Sons: **2009**.
- [4] PEREIRA, D. K. S. “*Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos β-dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos*” Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da UFPB, (2014).
- [5] Silva Jr., F. A. Nascimento, H. A.; Pereira, D. K. S.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Espínola, J. G. P.; Sá, G. F.; Faustino, W. M. Energy transfer processes in Tb(III)-dibenzoylmethanate complexes with phosphine oxide ligands. *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, 24, n. 4, 601-608.
- [6] Knyazev, A. A.; Krupin, A. S.; Heinrich B.; Donnio, B.; Galyametdinov, Y. G. Controlled polarized luminescence of smectic lanthanide complexes. *Dyes Pigm.* **2018**, 148, 492-500.
- [7] Niyama, E.; Brito, H. F.; Cremona, M.; Teotonio, E. E. S.; Reyes, R.; Brito, G. E. S.; Felinto, M. C. F. C. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu³⁺-dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. *Spectrochim. Acta A.* **2005**, 61, 2643-2649.
- [8] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Menezes, J. F. S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. *J. Alloys Comp.* **2000**, 303-304, 336-339.
- [9] Varaksina, E. A.; Taydakov, I. V.; Ambrozevich, S. A.; Selyukov, A. S.; Lyssenko, K. A.; Jesus, L. T.; Freire, R. O. Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of Eu³⁺-β-diketonate complexes. *J. Lumin.* **2018**, 196, 161-168.
- [10] de Oliveira, T. C.; de Lima, J. F.; Colaço, M. V.; Jesus, L. T.; Freire, R. O.; Marques, L. F. Synthesis, characterization and spectroscopic studies of binuclear lanthanide complexes containing the anti-inflammatory drug ibuprofen and CH₃-disubstituted bipyridine ligands: Influence of methyl group position in the photoluminescence. *J. Lumin.* **2018**, 194, 747-759.
- [11] Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 295, 1-45.
- [12] TEOTONIO, E. E. S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. 2004. Tese de Doutorado (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade de São Paulo (USP).
- [13] FELINTO, M. C. F. C.; TOMIYAMA, C. S.; BRITO, H. F.; TEOTONIO, E. E. S.; MALTA, O. L. Synthesis and luminescent properties of supramolecules of β-diketonate of Eu(III) and crown ethers as ligands. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, p. 189-194, 2003.
- [14] JESUS, J. C. B. J. Síntese e caracterização espectroscópica de complexos tris-dicetonatos do íon európio com ligantes 2-(N-acil)-piridina. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da UFPB, 2013.
- [15] Aguiar, F. P.; Costa, I. F.; Espínola, J. G. P.; Faustino, W. M.; Moura, J. L.; Brito, H. F.; Paolini, T. B.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. S. Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanide ethylenediaminetetraacetate complexes containing β-diketone as antenna ligands. *J. Lumin.* **2016**, 170, 538-546.

CAPÍTULO 5

MODELAGEM COMPUTACIONAL

Capítulo 5 – Modelagem Computacional

Diante da aleatoriedade de dados e ausência de uma tendência sistemática claramente definida para o conjunto de complexos, decidiu-se realizar uma modelagem estrutural teórica.

Os resultados apresentados no Capítulo 4 mostram que não há relação entre os parâmetros de intensidade e o fato de que uma ou duas amidas se coordenarem ao centro metálico, tanto para complexos de DBM quanto para complexos de TTA. Além disso, não há relações simples, como efeitos indutivos entre os diferentes grupos de substituintes nas amidas usadas como ligantes auxiliares e as propriedades radiativas.

A grande variabilidade nos valores dos parâmetros de intensidade e, conseqüentemente, das taxas radiativas podem ser racionalizadas levando-se em consideração as mudanças induzidas termicamente no poliedro de coordenação dos complexos.

5.1 Evidência teórica de alterações induzidas termicamente no poliedro de coordenação

As geometrias de equilíbrio dos complexos de Eu^{3+} foram obtidas e utilizadas para extrair a estrutura de cada ligante. Estas estruturas foram isoladas e a polarizabilidade efetiva do ligante foi calculada usando os OMLs na região espacial definida por duas ligações químicas do íon Eu^{3+} , conforme definido na Ref [1]. Os resultados numéricos para as propriedades do ligante e das ligações de Eu-L estão representados na [Tabela 5.1](#).

As estruturas dos ligantes e superposições de OMLs, para o conjunto de ligantes estudados, foram usadas para calcular as polarizabilidades efetivas do ligante α' ([Figura 5.1](#)). Os valores α' para os ligantes NA2AP, NB2AP e NTF2AP estão próximos de $2,65 \text{ \AA}^3$, não exibindo uma variação sistemática. Por outro lado, para os ligantes de pirimidina, as polarizabilidades efetivas dos ligantes seguem a tendência: $\alpha'_{\text{NB2A}} > \alpha'_{\text{NA2}} > \alpha'_{\text{NTF2APM}}$. Esta tendência sugere que o ligante NB2APM em conjunto com o DBM (maior $\alpha'_{\text{DBM}} = 3.66$) deve efetivamente conceder um ambiente mais polarizável ao íon Eu^{3+} . A mesma conclusão pode ser feita analisando os valores de α_{OP} na [Tabela 5.1](#). De fato, para essa combinação de ligantes, os valores de α_{OP} são os maiores. Além disso, os valores de α' , α_{OP} e g para os ligantes estão em boa concordância com os geralmente obtidos para esta classe de compostos [2].

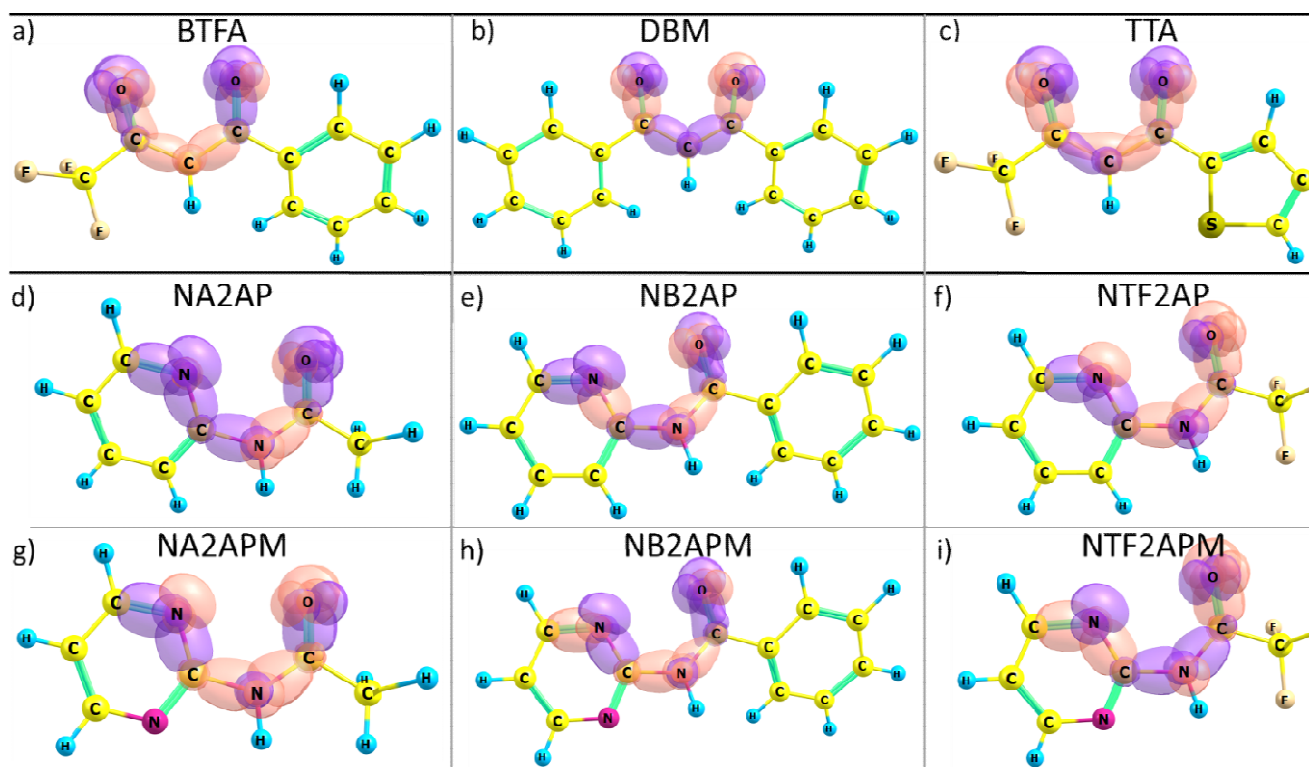


Figura 5.1 – As estruturas dos ligantes e superposições de OMLs. Isosuperfícies geradas para $0,2 e/a_0^3$.

A análise teórica neste trabalho foi realizada dentro do Modelo de Polarizabilidade de Sobreposição da Ligação (*Bond Overlap Polarizability Model* - BOPM). Neste modelo, o fator de doação de carga g (uma contribuição de dipolo elétrico forçado das taxas de transição) pode ser calculado a partir das constantes de força elástica que correspondem ao estiramento das ligações químicas do íon Ln^{3+} central aos íons em sua esfera de coordenação [31].

Os dados da [Tabela 5.1](#) permitem, em conjunto com as geometrias de compostos obtidas teoricamente, calcular os parâmetros teóricos de intensidade (Ω_λ^{teo}). Dado que os parâmetros experimentais de intensidade (Ω_λ^{exp}) foram obtidos em duas temperaturas (77 K e 300 K), os efeitos da temperatura na geometria de cada composto estudado devem ser considerados.

Para um cálculo inicial dos Ω_λ^{teo} não foi considerado a diminuição de temperatura e embora os valores de α' , α_{OP} e g sejam apropriados para calcular os parâmetros de intensidade teóricos, eles não fornecem Ω_λ^{teo} próximo a Ω_λ^{exp} . Esta diferença de valores é provavelmente devida às geometrias de poliedros calculadas. De fato, para o conjunto de compostos com o mesmo ligante principal, o modelo estrutural usado (cálculo de DFT em vácuo para unidades moleculares) conduz à primeira esfera de coordenação muito similares, como pode ser visto no desvio médio da raiz quadrada (RMSD) nas [Tabelas 5.2 e A3-A4 no Apêndice](#), calculados para complexos com BTFA, DBM e TTA, respectivamente, como o ligante principal.

Tabela 5.1 – Propriedades dos ligantes e das ligações Eu-L para os diferentes ligantes. Polarizabilidade molecular isotrópica média $\bar{\alpha}_{mol}$ (em $\text{\AA}^3$), polarizabilidade efetiva do ligante α' (em $\text{\AA}^3$), polarizabilidade de recobrimento da ligação química Eu-L α_{OP} (em $10^{-2} \text{\AA}^3$) e o fator de carga g (adimensional).

	Ligante	$\bar{\alpha}_{mol}$	α'	α_{OP}	g
Ligantes Principais	BTFA	22,46	3,28	3,66	1,44
	DBM	32,70	3,66	3,71	1,45
	TTA	21,71	3,37	3,64	1,44
Ligantes Auxiliares	NA2AP	15,78	2,68	Eu–O: 3,19	Eu–O: 1,35
				Eu–N: 1,06	Eu–N: 1,82
	NA2APM	14,94	2,85	Eu–O: 2,99	Eu–O: 1,34
				Eu–N: 1,01	Eu–N: 1,82
	NB2AP	24,99	2,62	Eu–O: 2,83	Eu–O: 2,00
				Eu–N: 1,12	Eu–N: 2,68
	NB2APM	24,15	2,97	Eu–O: 3,26	Eu–O: 1,91
				Eu–N: 1,06	Eu–N: 2,60
	NTF2AP	15,99	2,63	Eu–O: 2,78	Eu–O: 1,36
				Eu–N: 0,91	Eu–N: 1,85
	NTF2APM	15,10	2,68	Eu–O: 2,79	Eu–O: 1,50
				Eu–N: 0,95	Eu–N: 1,85

Tabela 5.2 – RMSD (em $\text{\AA}$) para a primeira esfera de coordenação nos complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{LA})]$ (LA = Ligante Auxiliar).

	NA2AP	NA2APM	NB2AP	NB2APM	NTF2AP	NTF2APM
NA2AP	0	0,057	0,057	0,044	0,052	0,064
NA2APM	0,057	0	0,096	0,094	0,068	0,090
NB2AP	0,057	0,096	0	0,061	0,093	0,094
NB2APM	0,044	0,094	0,061	0	0,066	0,061
NTF2AP	0,052	0,068	0,093	0,066	0	0,034
NTF2APM	0,064	0,090	0,094	0,061	0,034	0

Na [Tabela 5.2](#) pode ser observado que a primeira esfera de coordenação para diferentes ligantes auxiliares (para o mesmo ligante principal) é muito semelhante, exibindo RMSD menor que 0,1 $\text{\AA}$, bem como para os β -dicetonatos DBM e TTA ([Tabelas A3](#) e [A4](#), respectivamente no Apêndice). É importante ressaltar que quaisquer efeitos de temperatura (variações de 77 K a 300 K) não são considerados no modelo estrutural adotado para a obtenção das geometrias. Assim, as funcionalidades do JOYSpectra podem ser convenientemente usadas para acessar a geometria do primeiro poliedro, induzidas pelos efeitos da temperatura.

Nesses cálculos, foram utilizadas três geometrias médias, uma para cada tipo de ligante principal (BTFA, DBM e TTA). Em seguida, as distâncias (apenas dos ligantes auxiliares) e

deformações angulares (como mostrado na Figura 5.2), foram realizadas e os valores de Ω_{λ}^{teo} foram registrados. Desta forma, é possível criar um mapa de contorno dos valores Ω_{λ}^{teo} em função da distância e do ângulo, conforme ilustrado na Figura 5.3. É importante enfatizar que os valores α' , α_{OP} e θ mostrados na Tabela 5.1 foram usados na obtenção do mapa de contorno. Nas Figuras 5.2 e 5.3, as distâncias de grupo e os ângulos de deformação referem-se apenas ao ligante auxiliar e ao ligante auxiliar com um ligante β -dicetonato, respectivamente.

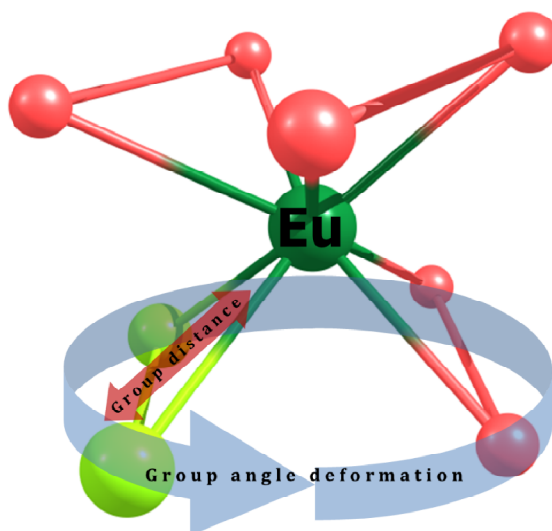


Figura 5.2 – Representação das deformações estruturais aplicadas pelo programa JOYSpectra. Os átomos vermelhos representam os ligantes principais, enquanto os átomos amarelos representam ligantes auxiliares. A deformação angular é feita apenas nos quatro átomos na parte inferior, congelando os ligantes superiores. A deformação do grupo é feita com a aproximação / separação dos ligantes auxiliares.

As Tabelas 4.6 e 5.3 mostram os parâmetros de intensidade experimentais e teóricos Ω_{λ} ($\lambda = 2$ e 4), respectivamente, para os complexos Eu^{3+} . Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 são maiores para os complexos com DBM em comparação com os de BTFA e TTA a 300 e 77 K. Estes dados indicam que o íon Eu^{3+} nos compostos com DBM está em um ambiente químico mais polarizável do que nos complexos com o outras β -dicetonas [3]. Este resultado é corroborado pelas polarizabilidades efetivas teóricas do ligante apresentadas na Tabela 5.1.

Table 5.3 – Parâmetros de intensidade teóricos Ω_{λ}^{teo} (em 10^{-20} cm^2) dos compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{AL})_x]$ obtidos através de deformações estruturais (ϕ é o ângulo e GD é a distância do grupo auxiliary em Å) simulando as mudanças de temperatura (77 e 300 K). AL são os ligantes auxiliares (NA2AP, NA2APM, NTF2AP, NTF2APM, NB2AP e NB2APM; x = 1 ou 2) e $\beta\text{-dik}$ são os ligantes principais (BTFA, DBM e TTA).

Complexos	$\Omega_2^{teo} (10^{-20} \text{ cm}^2)$		$\Omega_4^{teo} (10^{-20} \text{ cm}^2)$		$\phi (^{\circ})$		GD (Å)	
	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K
[Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂]	--	--	--	--				
[Eu(BTFA) ₃ (NA2AP)]	28,8	24,3	6,1	7,1	4	2	2,55	2,35
[Eu(BTFA) ₃ (NA2APM)]	22,5	20,7	10,3	5,9	6	68	2,05	2,05
[Eu(BTFA) ₃ (NTF2AP)]	9,3	17,8	5,7	6,9	287	168	2,25	2,25
[Eu(BTFA) ₃ (NTF2APM)]	16,6	15,5	6,2	5,3	282	269	2,55	2,55
[Eu(BTFA) ₃ (NB2AP)]	10,0	11,6	6,2	6,4	283	257	2,30	2,25
[Eu(BTFA) ₃ (NB2APM)]	10,1	20,5	7,8	6,6	267	192	2,25	2,25
[Eu(BTFA) ₃ (BIPY)]	--	--	--	--				
[Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)]	--	--	--	--				
[Eu(DBM) ₃ (NA2AP)]	30,5	33,1	5,8	5,3	292	249	2,50	2,50
[Eu(DBM) ₃ (NA2APM)]	29,7	23,4	6,0	5,7	70	249	2,30	2,30
[Eu(DBM) ₃ (NTF2AP)]	29,8	35,1	5,7	2,5	69	35	2,30	2,30
[Eu(DBM) ₃ (NTF2APM)]	18,9	31,4	13,1	4,2	92	332	2,10	2,10
[Eu(DBM) ₃ (NB2AP) ₂]	34,0	34,0	7,1	7,4	75	76	2,4	2,4
[Eu(DBM) ₃ (NB2APM)]	28,0	29,3	8,0	7,3	107	74	2,30	2,30
[Eu(DBM) ₃ (BIPY)]	--	--	--	--				
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	--	--	--	--				
[Eu(TTA) ₃ (NA2AP)]	25,4	23,4	6,2	12,9	19	2	2,35	2,05
[Eu(TTA) ₃ (NA2APM) ₂]	13,7	23,4	11,0	12,8	103	359	2,05	2,05
[Eu(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂]	13,8	23,3	12,9	12,7	92	5	2,05	2,05
[Eu(TTA) ₃ (NTF2APM)]	28,2	28,3	5,2	6,7	77	80	2,55	2,55
[Eu(TTA) ₃ (NB2AP) ₂]	14,1	22,2	11,8	6,8	90	340	2,10	2,10
[Eu(TTA) ₃ (NB2APM)]	22,8	22,4	8,9	9,6	348	12	2,15	2,15
[Eu(TTA) ₃ (BIPY)]	--	--	--	--				

Uma vez que o mapa tenha sido obtido, diferentes compostos podem ser apontados para um par de distância de grupo e deformação angular (cada marcador na [Figura 5.3](#)). Nesse sentido, as variações geométricas devidas ao tipo de ligante auxiliar e efeitos térmicos são contabilizadas na geometria composta, ajustando-se os valores Ω_{λ}^{teo} a Ω_{λ}^{exp} .

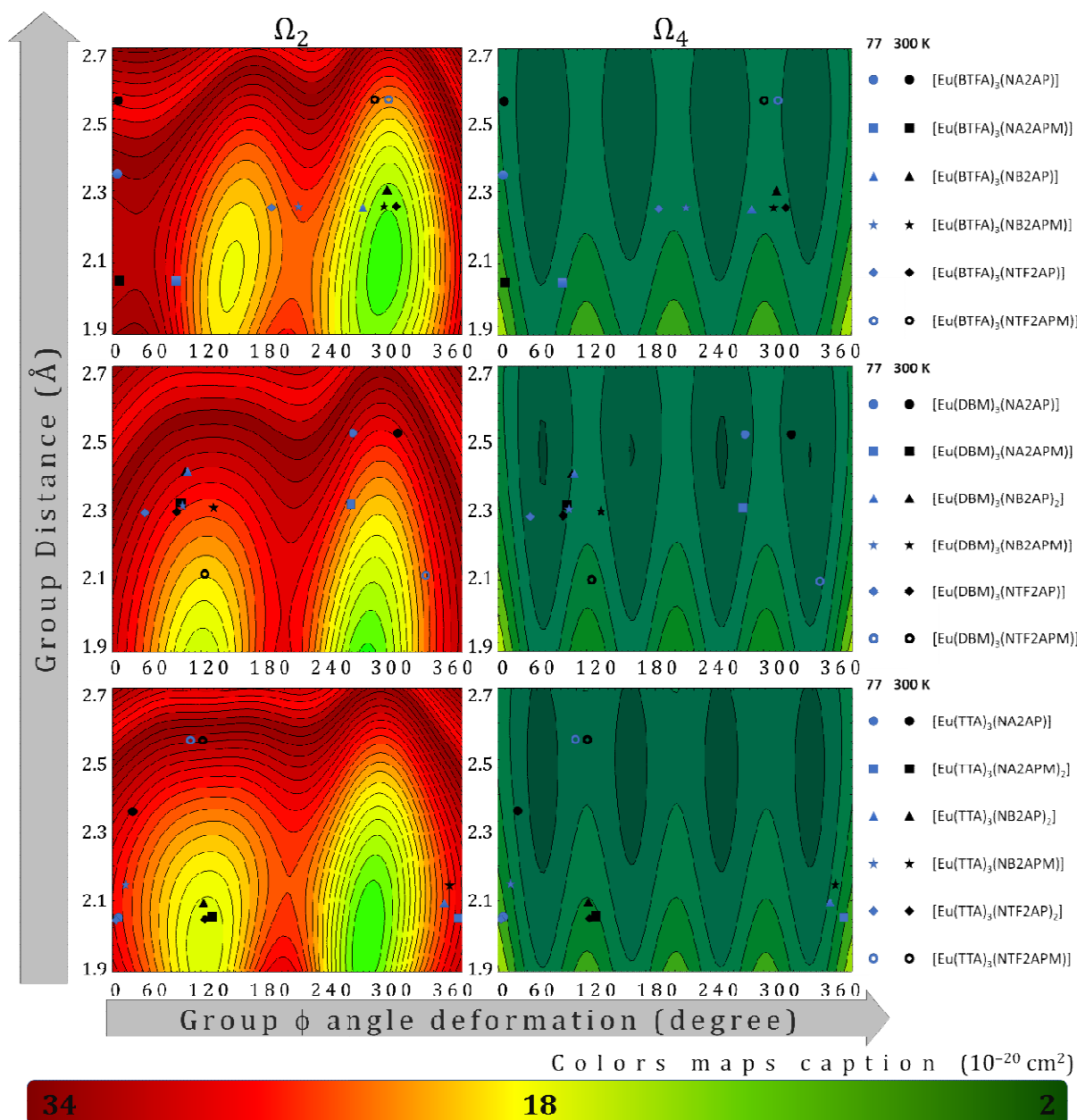


Figura 5.3 – Parâmetros de intensidade $\Omega_{\lambda=2,4}$ (10^{-20} cm^2) em mapas de contorno em função da deformação angular ϕ (grau) e variações de distância de grupo auxiliar (Å) para cada ligante principal (BTFA no topo, DBM no meio e TTA no fundo). Os diferentes ligantes auxiliares são representados por diferentes marcadores para compostos a 77 K (cor azul) e 300 K (cor preta).

Alguns casos pontuais são importantes de serem discutidos. Por exemplo, o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$ (Tabela 4.6) exibe Q_{Ln}^{Ln} a 77 K quase o dobro do valor a 300 K. Isso se deve a um aumento significativo no A_{rad} e a uma diminuição ainda maior no A_{rad} , ambos os comportamentos contribuem para o aumento de Q_{Ln}^{Ln} . Por outro lado, os complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$ (Tabela 4.6) exibem valores de Q_{Ln}^{Ln} a 77 K abaixo de 300 K, o que é bastante incomum. Nestes casos, apesar de ambos os complexos apresentarem decréscimo nos valores de A_{rad} , eles apresentam um decréscimo ainda maior em A_{rad} , o que explica a diminuição em Q_{Ln}^{Ln} . Esse comportamento pode ser racionalizado pelas mudanças geométricas

induzidas termicamente que implicam mudanças em Ω_2 e Ω_4 , conforme mostrado na [Figura 5.3](#) e na [Tabela 5.3](#).

Analisando os resultados apresentados na [Figura 5.3](#) e na [Tabela 5.3](#), é possível observar três tendências sobre as deformações nas estruturas de poliedros de coordenação:

1) Em diferentes temperaturas, quando os parâmetros de intensidade Ω_4 (77 K) > Ω_4 (300 K) para o mesmo complexo, os ligantes auxiliares estão mais próximos (distância do grupo menor) ao íon Eu^{3+} . Esse comportamento é explicado pela maior sensibilidade do Ω_4 à distância do ligante em relação ao parâmetro Ω_2 , como consequência do aumento da covalência, quantificado diretamente pelo α_{OP} e indiretamente pelos valores de g . Em outras palavras, a diminuição da temperatura pode mudar para uma estrutura mais compacta. Um exemplo de complexo é o $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$, o qual não apresenta variação no Ω_2 (não ocorrendo deformação angular), no entanto, verifica-se um encurtamento na ligação do ligante auxiliar ao centro metálico, devido a mudança no Ω_4 com a diminuição de temperatura.

2) As variações angulares afetam mais Ω_2 do que Ω_4 , sendo esta tendência suportada quando o Ω_2 tem uma grande variação (longe do erro experimentalmente determinado) em ϕ ($\Delta\phi = \phi_{300\text{ K}} - \phi_{77\text{ K}} \geq 75^\circ$), por exemplo, os complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{NB2APM}]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{NA2APM}]$, e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$.

3) Os complexos sem uma grande variação em Ω_2 e Ω_4 apresentam variações similares em ϕ e D.G. (distância do grupo auxiliar), como pode ser observado nos casos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{NTF2APM}]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{NTF2APM}]$.

Referências

- [1] O.L. Malta, E.A. Gouveia, Comment on the average energy denominator method in perturbation theory, *Phys. Lett. A.* 97 (1983) 333–334. doi:10.1016/0375-9601(83)90655-2.
- [2] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, Chemistry with ADF, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931–967. doi:10.1002/jcc.1056.
- [3] E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, M.C.F.C. Felinto, C.A. Kodaira, O.L. Malta, Luminescence Investigations on Eu(III) Thenoyltrifluoroacetate Complexes with Amide Ligands, *J. Coord. Chem.* 56 (2003) 913–921. doi:10.1080/0095897031000135333.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

- Dezoito novos complexos Eu^{3+} e seus análogos de Gd^{3+} com 1,3-dicetonato (BTFA, DBM e TTA) como ligantes principais e N-(piridin-2-il)amidas (NA2AP, NBF2AP e NTF2AP) ou N-(pirimidin-2-il)amidas (NA2APM, NB2APM e NTF2APM) como ligantes auxiliares foram sintetizados e caracterizados por análise elementar (C, H, N), titulação complexométrica, análise térmica (TG) e espectroscopia no infravermelho.
- Todos os complexos estudados nesta tese apresentam número de coordenação igual a oito, com o íon lantanídeo ligado a oito átomos de oxigênio e/ou nitrogênio provenientes dos ligantes. O íon trivalente está coordenado a três β -dicetonas e um ou dois ligantes heteroaromáticos.
- A substituição de moléculas de água pelas amidas piridil e pirimidil nos complexos Eu^{3+} aumentou significativamente os rendimentos quânticos intrínsecos de luminescência Q_{Ln}^{Ln} .
- Na maioria dos casos, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt experimentais (Ω_2 e Ω_4) para os complexos Eu^{3+} mostram variações em função da temperatura que aparentemente não segue tendência sistemática.
- Variações geométricas (no ângulo azimutal ϕ e distâncias de ligantes auxiliares) realizadas por uma modelagem estrutural teórica mostraram que as mudanças nos valores de Ω_2 e Ω_4 com a temperatura, podem ser satisfatoriamente explicadas por mudanças estruturais induzidas termicamente nos novos complexos de Eu^{3+} .

6.2 Perspectivas

Visando à continuidade deste trabalho, as perspectivas a serem concretizadas estão descritas abaixo:

- Determinar os rendimentos quânticos experimentais e teóricos.
- Calcular as taxas de transferência e retro-transferência de energia.
- Utilizar os complexos obtidos no desenvolvimento racional de materiais luminescentes que possam ser aplicados como biomarcadores e bioimagens.

APÊNDICE

Apêndice

Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) dos ligantes

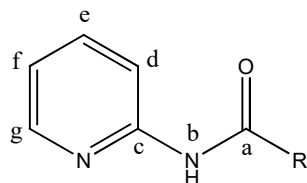


Tabela A1 – Principais deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C observados para as amidas NA2AP, NTF2AP e NB2AP.

RMN	Amida	R	a	b	c	d	e	f	g
^1H	NA2AP	CH_3		9,46		8,26	7,73	7,05	8,26
	NTF2AP	CF_3				7,74	6,88	6,74	7,74
	NB2AP	C_6H_5		8,43		8,18	7,52	7,04	7,94
^{13}C	NA2AP	CH_3	169,1		151,8	114,6	138,7	119,6	147,2
	NTF2AP	CF_3	155,2		143,3	112,1		113,8	135,3
	NB2AP	C_6H_5	165,9		152,0	114,4	138,8	119,8	147,3

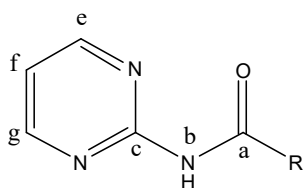


Tabela A2 – Principais deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C observados para as amidas NA2APM, NTF2APM e NB2APM.

RMN	Amida	R	a	b	c	d	e	f	g
^1H	NA2APM	CH_3		9,90			8,50	6,88	
	NTF2APM	CF_3					8,25	6,60	8,25
	NB2APM	C_6H_5					8,67	7,09	8,67
^{13}C	NA2APM	CH_3	157,7		158,1		158,1	116,0	158,1
	NTF2APM	CF_3	162,9		158,2		149,5	123,9	149,5
	NB2APM	C_6H_5	170,4		165,3		158,3	116,6	

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C estão presentes nas [Figuras A1-A12](#).

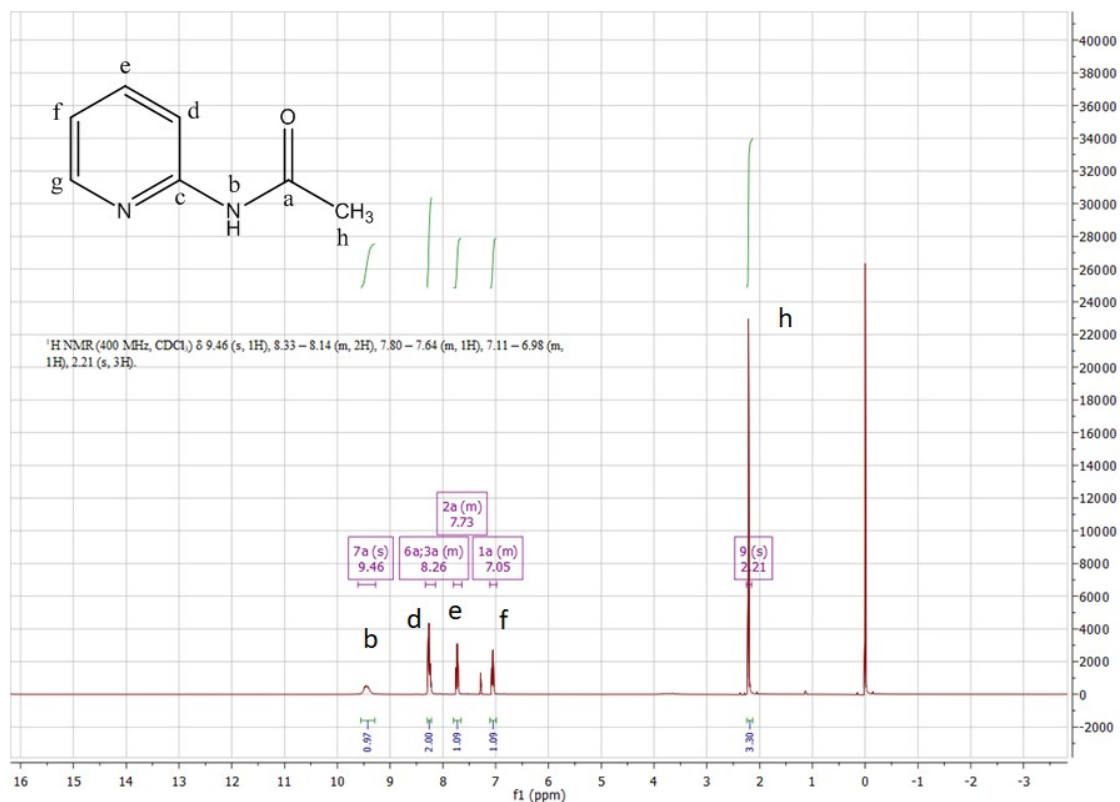


Figura A1 – Espectro de RMN de ¹H obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NA2AP.

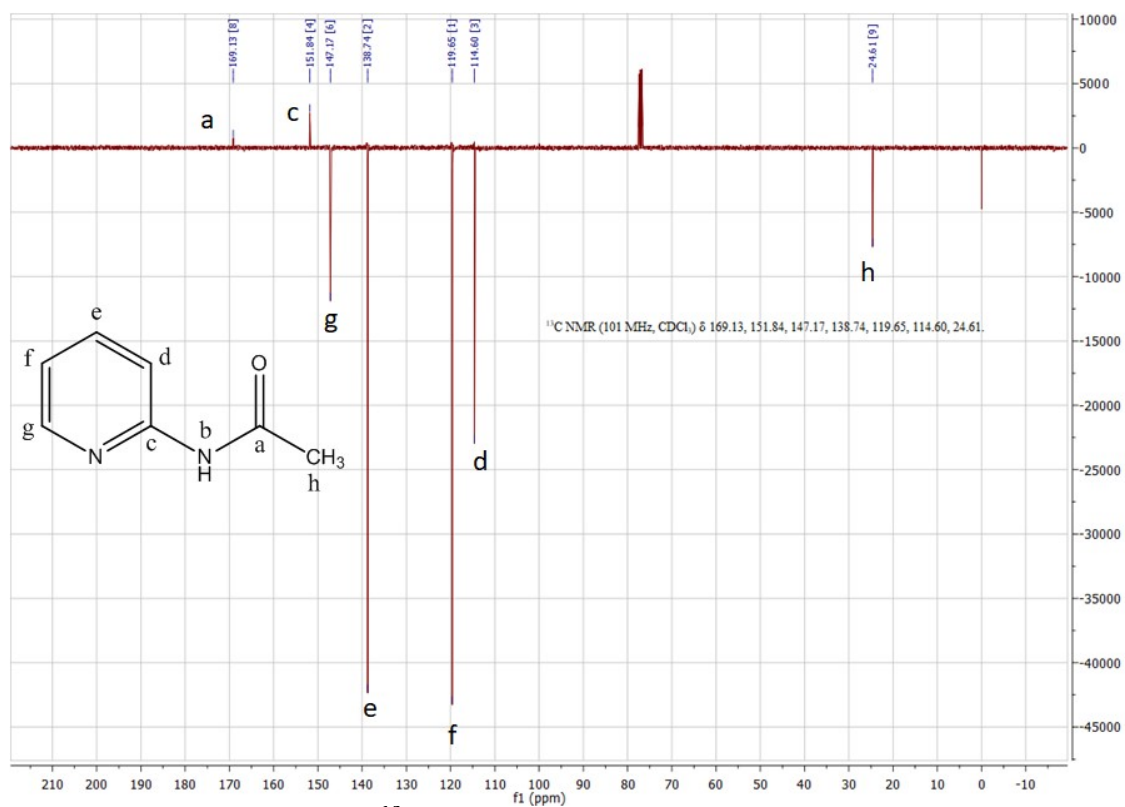


Figura A2 – Espectro de RMN de ¹³C obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NA2AP.

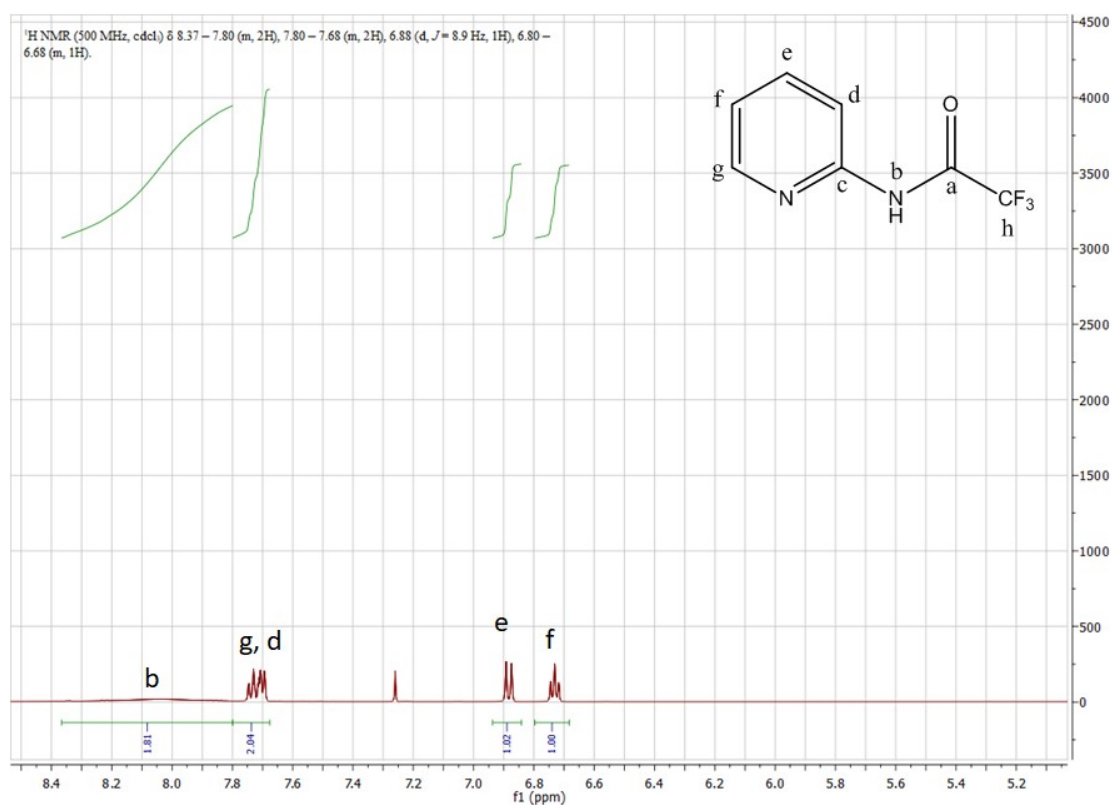


Figura A3 – Espectro de RMN de ¹H obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NTF2AP.

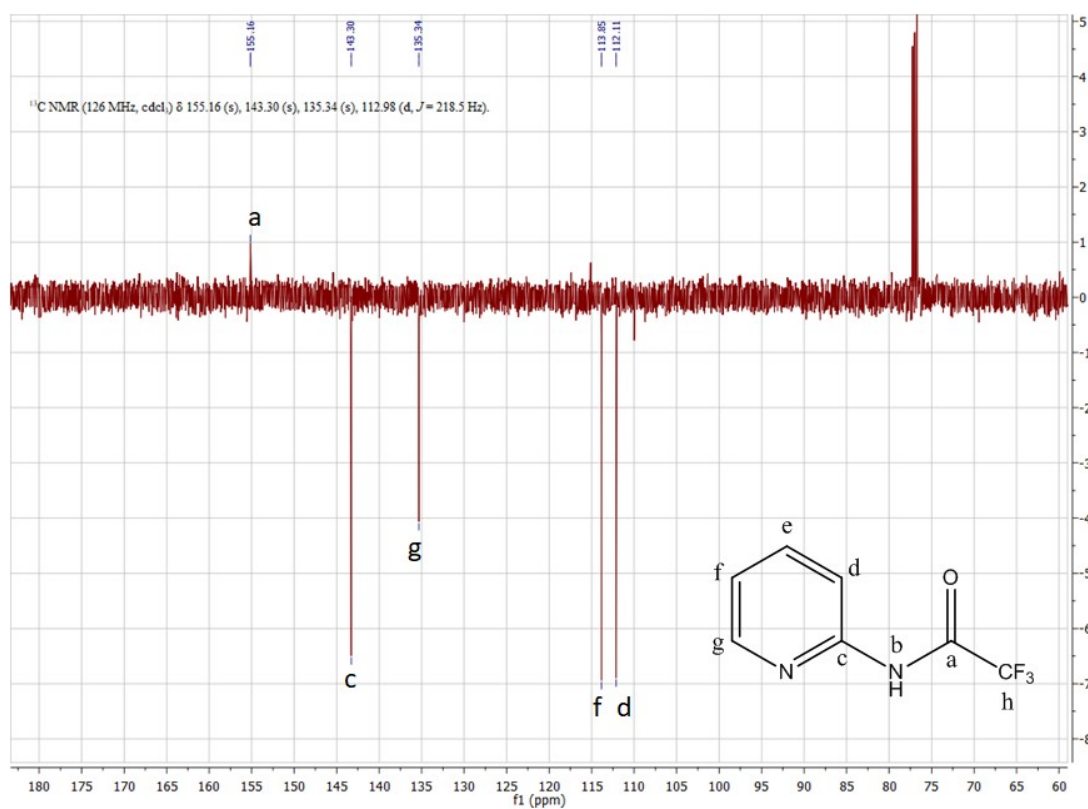


Figura A4 – Espectro de RMN de ¹³C obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NTF2AP.

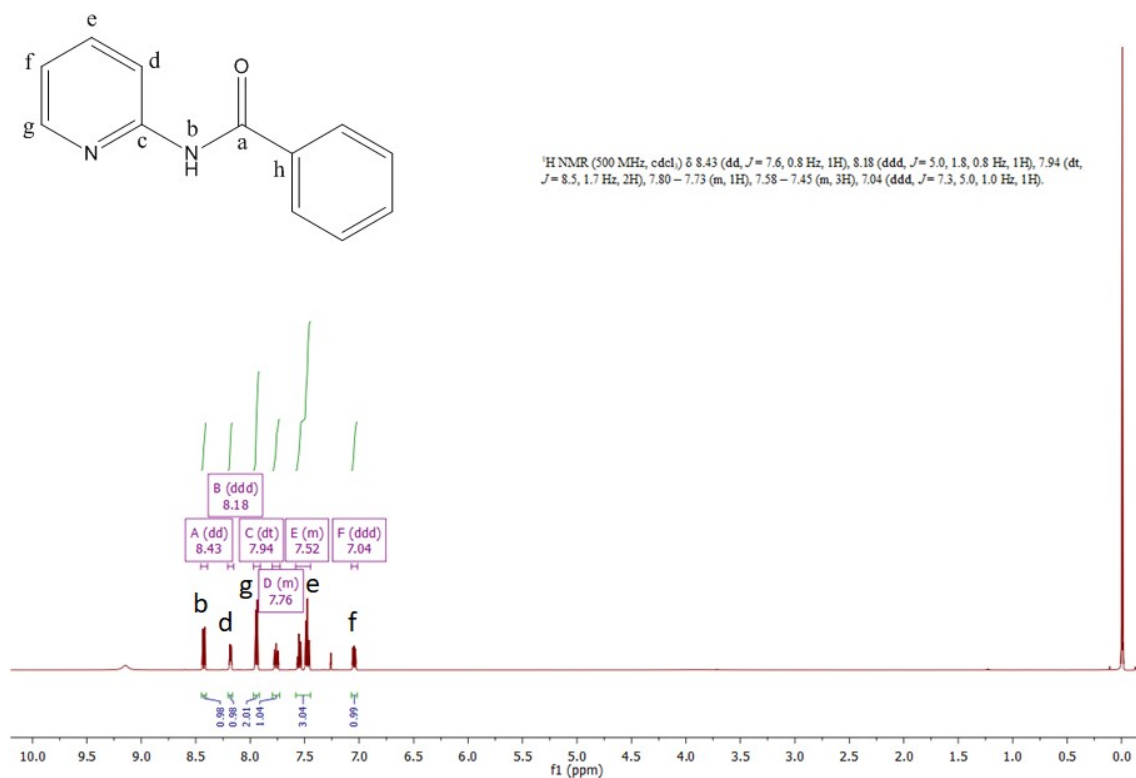


Figura A5 – Espectro de RMN de ¹H obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NB2AP.

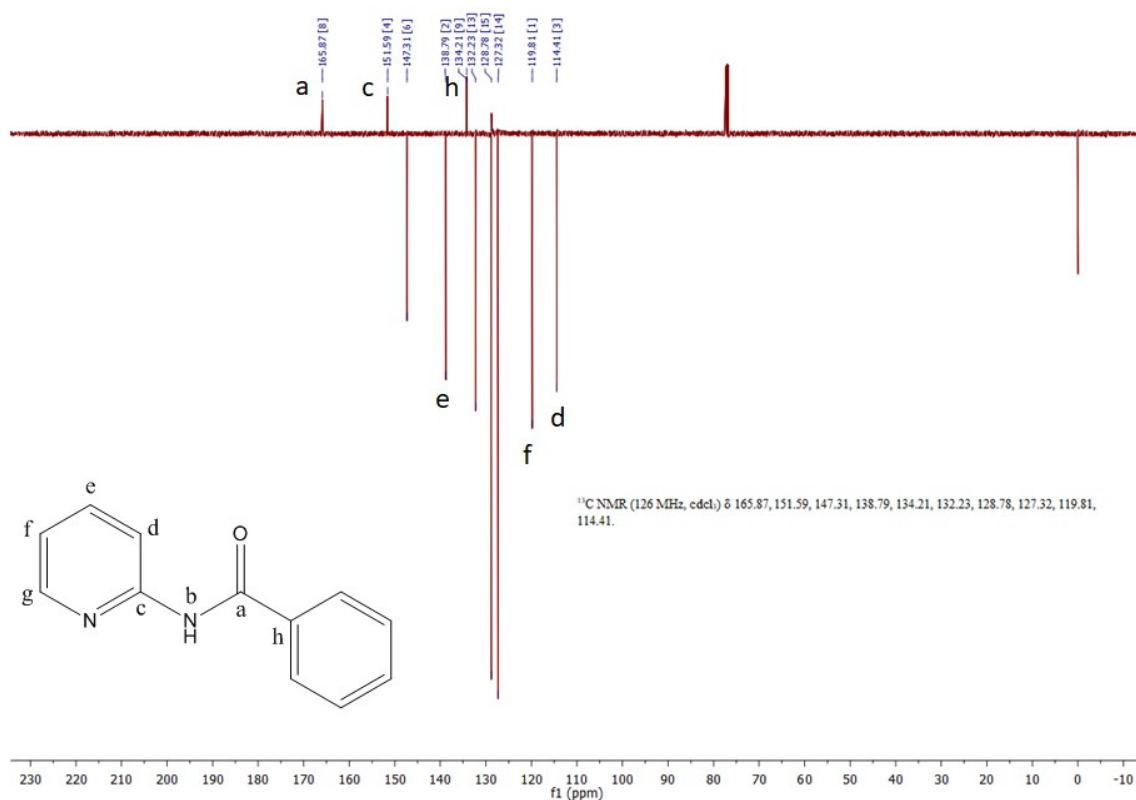


Figura A6 – Espectro de RMN de ¹³C obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NB2AP.

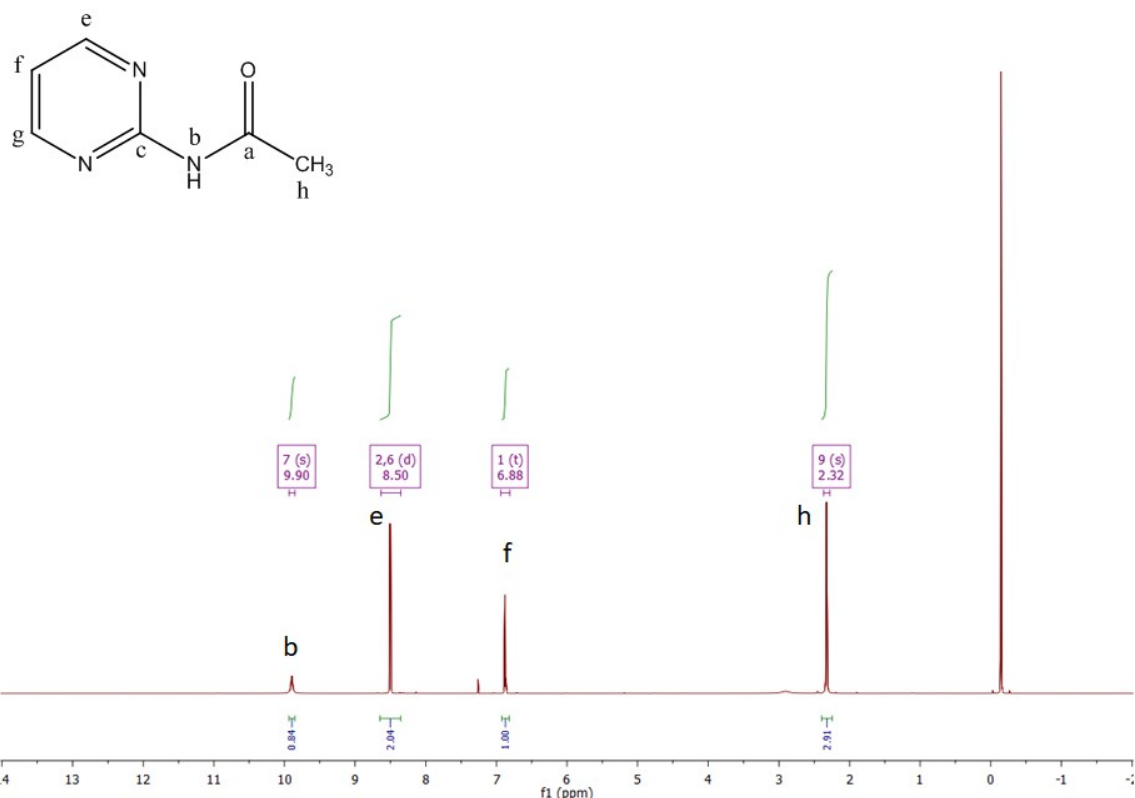


Figura A7 – Espectro de RMN de ¹H obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NA2APM.

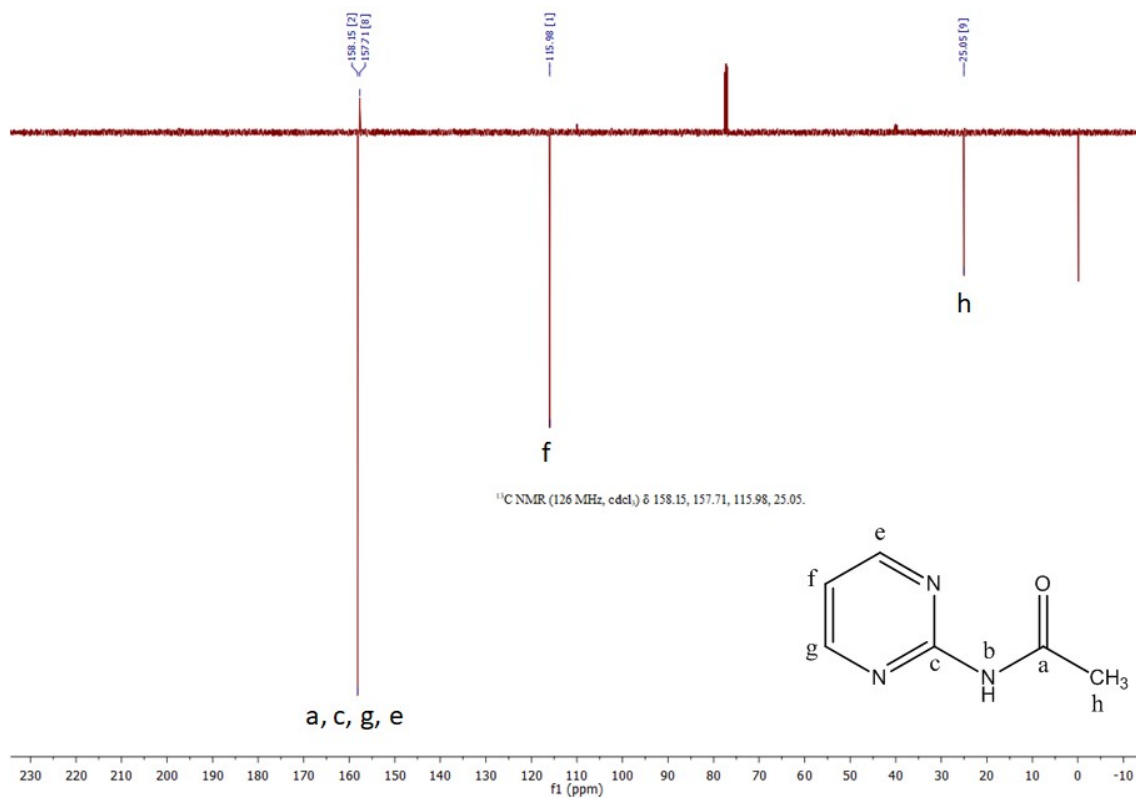


Figura A8 – Espectro de RMN de ¹³C obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NA2APM.

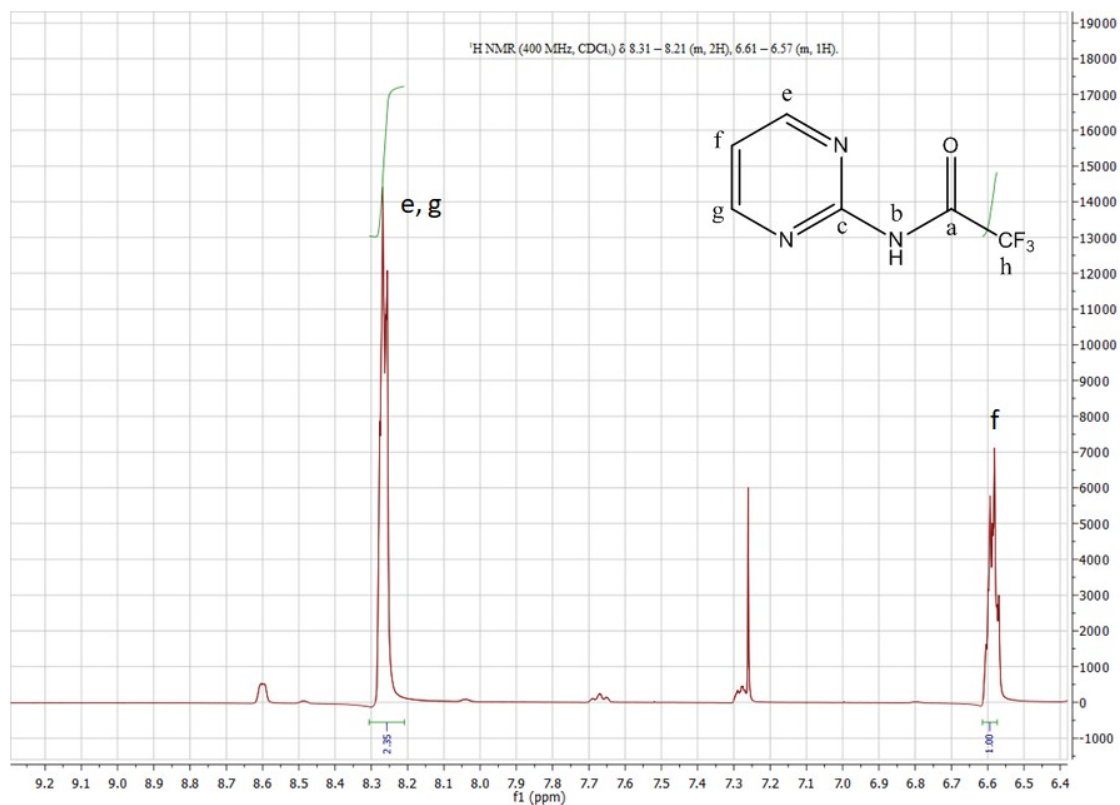


Figura A9 – Espectro de RMN de ^1H obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NTF2APM.

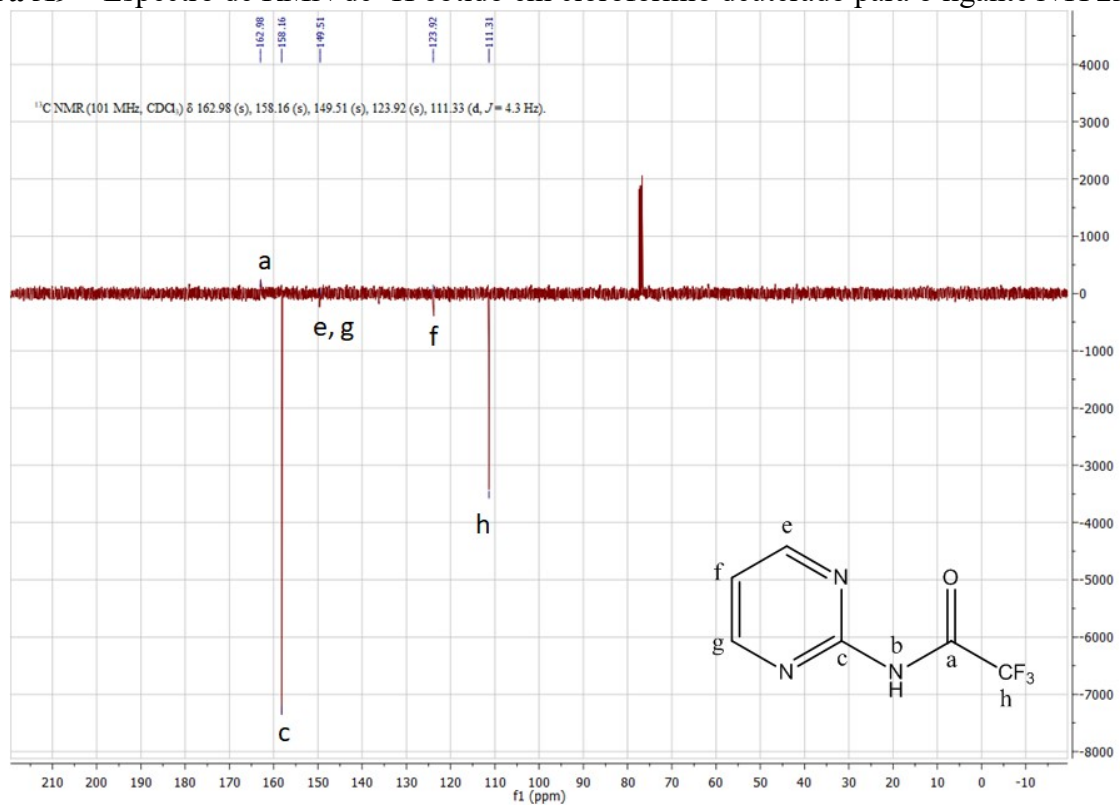


Figura A10 – Espectro de RMN de ^{13}C obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NTF2APM.

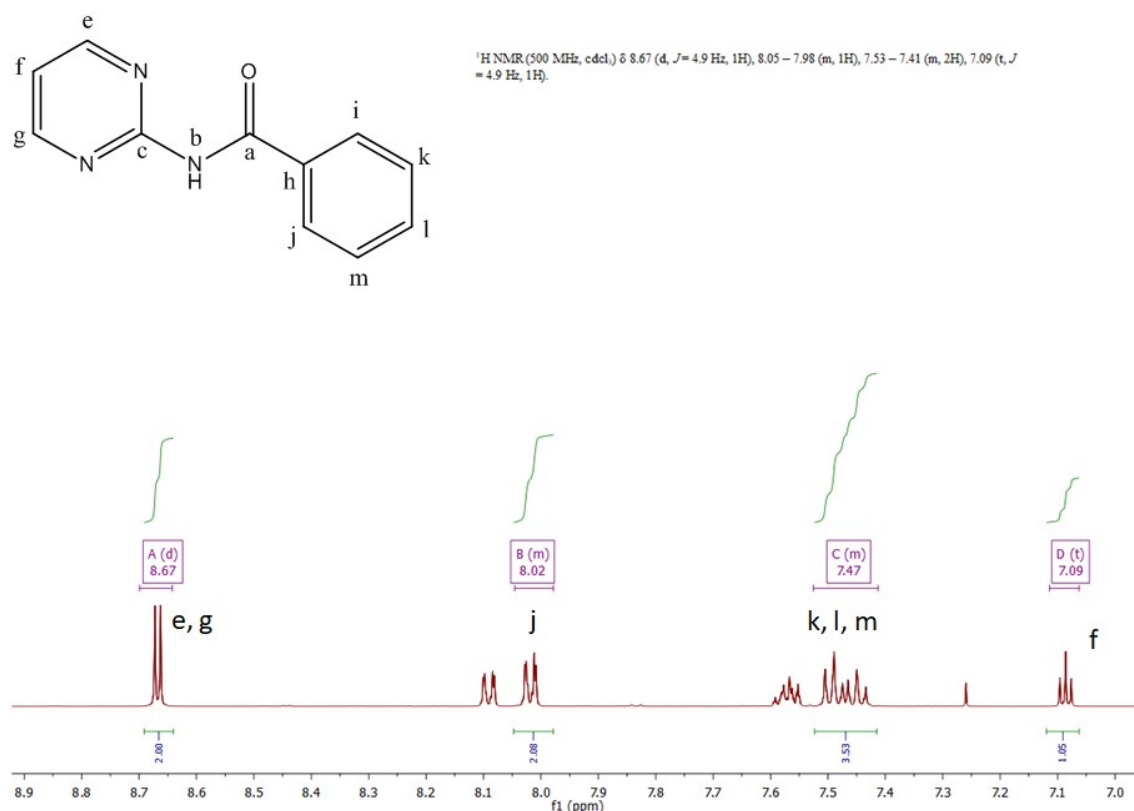


Figura A11 – Espectro de RMN de ^1H obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NB2APM.

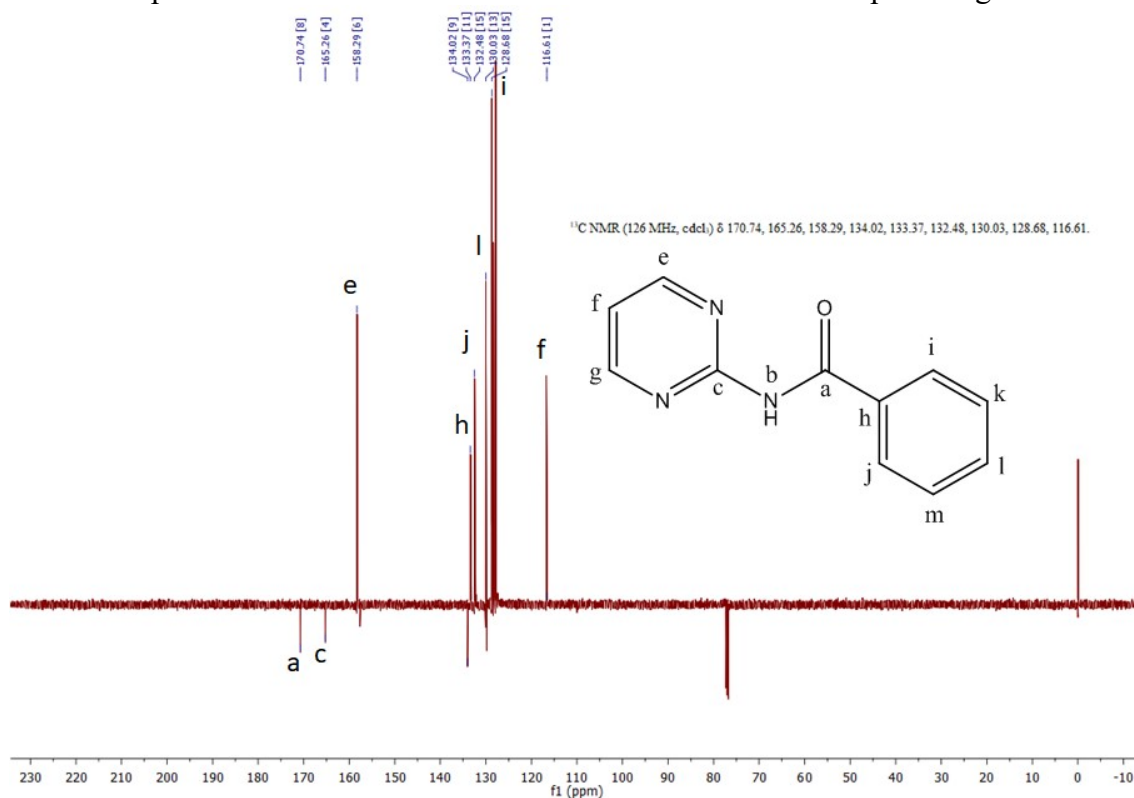


Figura A12 – Espectro de RMN de ^{13}C obtido em clorofórmio deuterado para o ligante NB2APM.

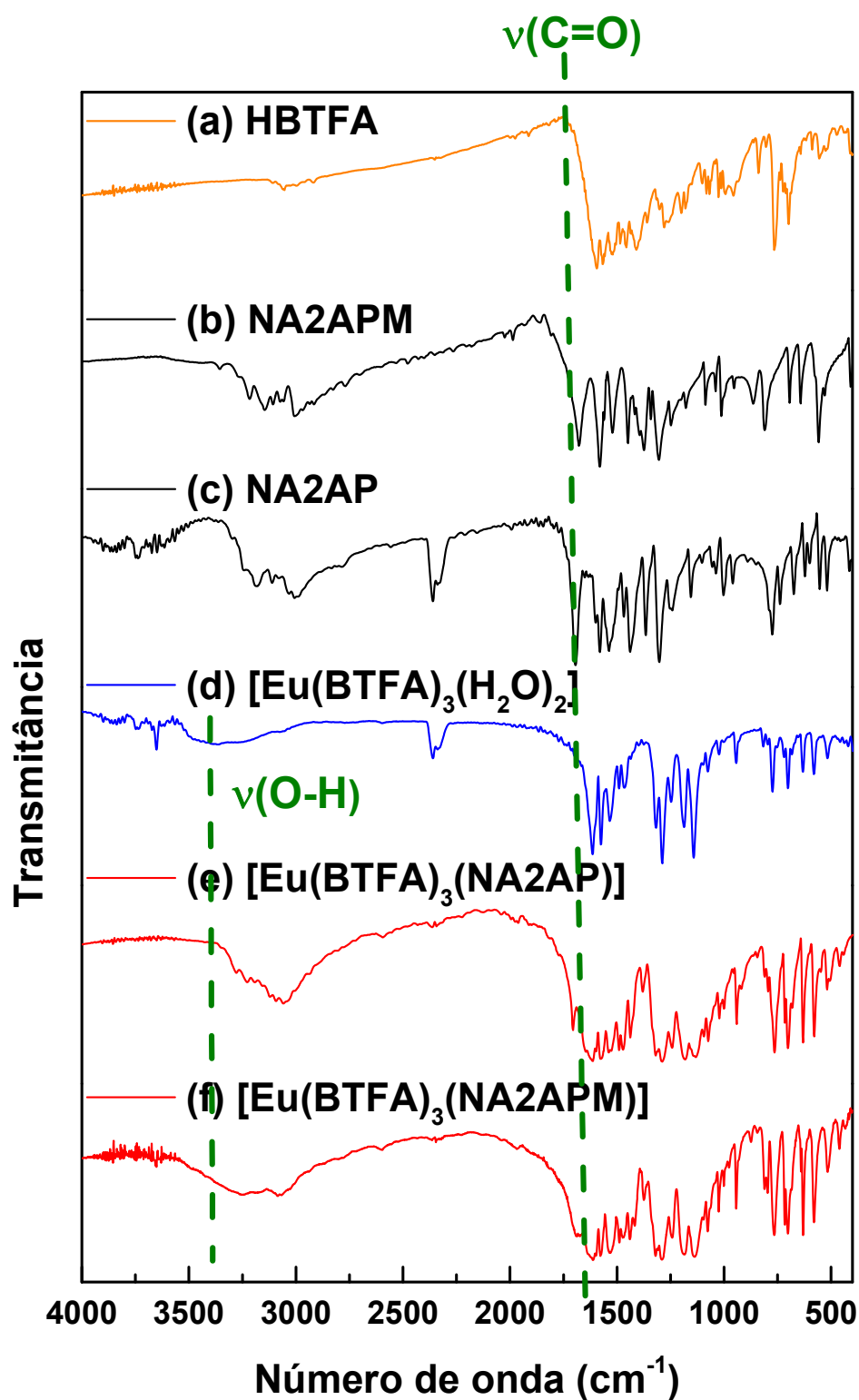


Figura A13 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HBTFA, (b) NA2AP, (c) NA2APM, (d) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (e) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2AP})]$ e (f) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NA2APM})]$.

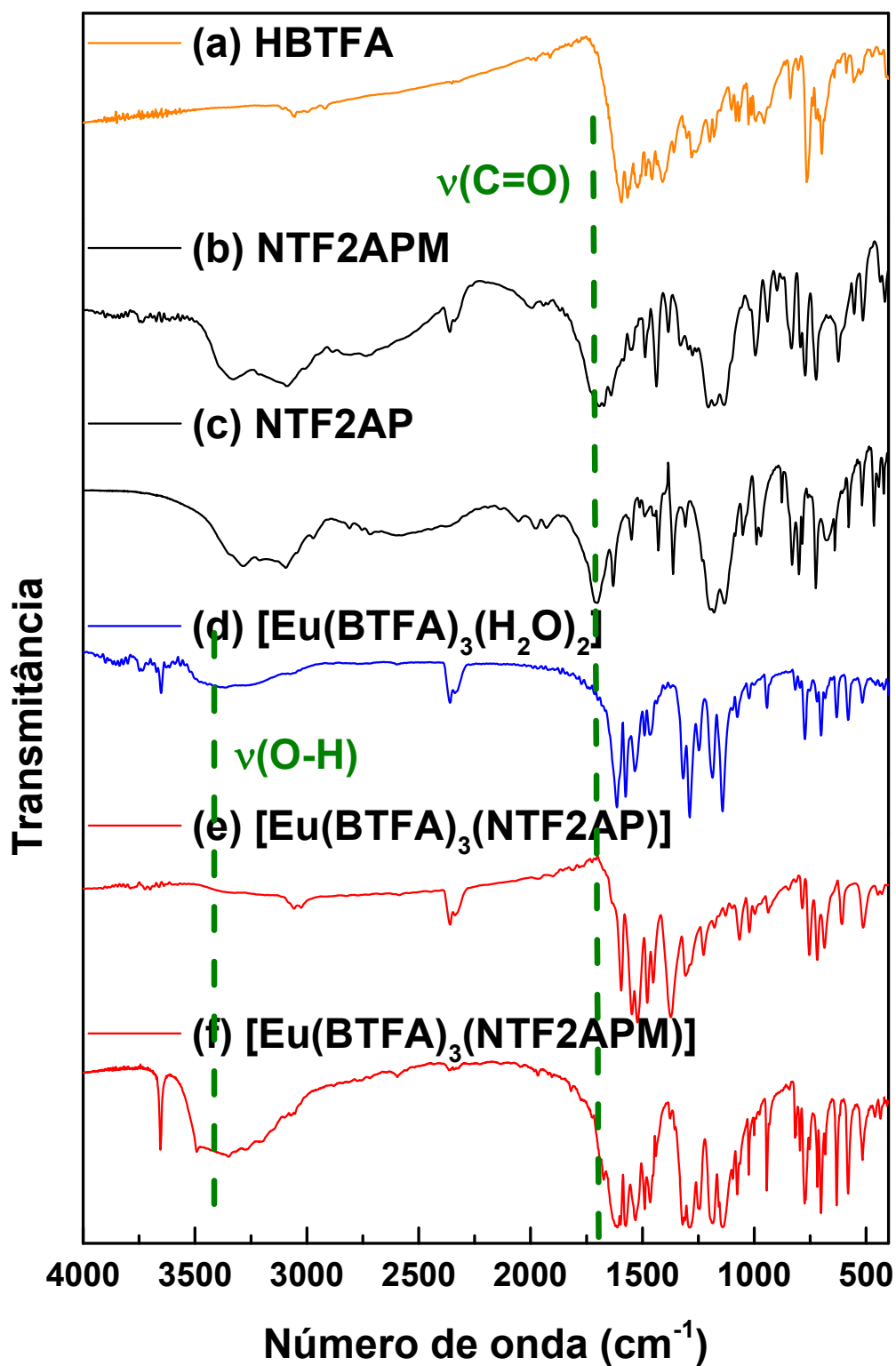


Figura A14 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HBTFA, (b) NTF2APM, (c) NTF2AP, (d) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (e) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2AP})]$ e (f) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{NTF2APM})]$.

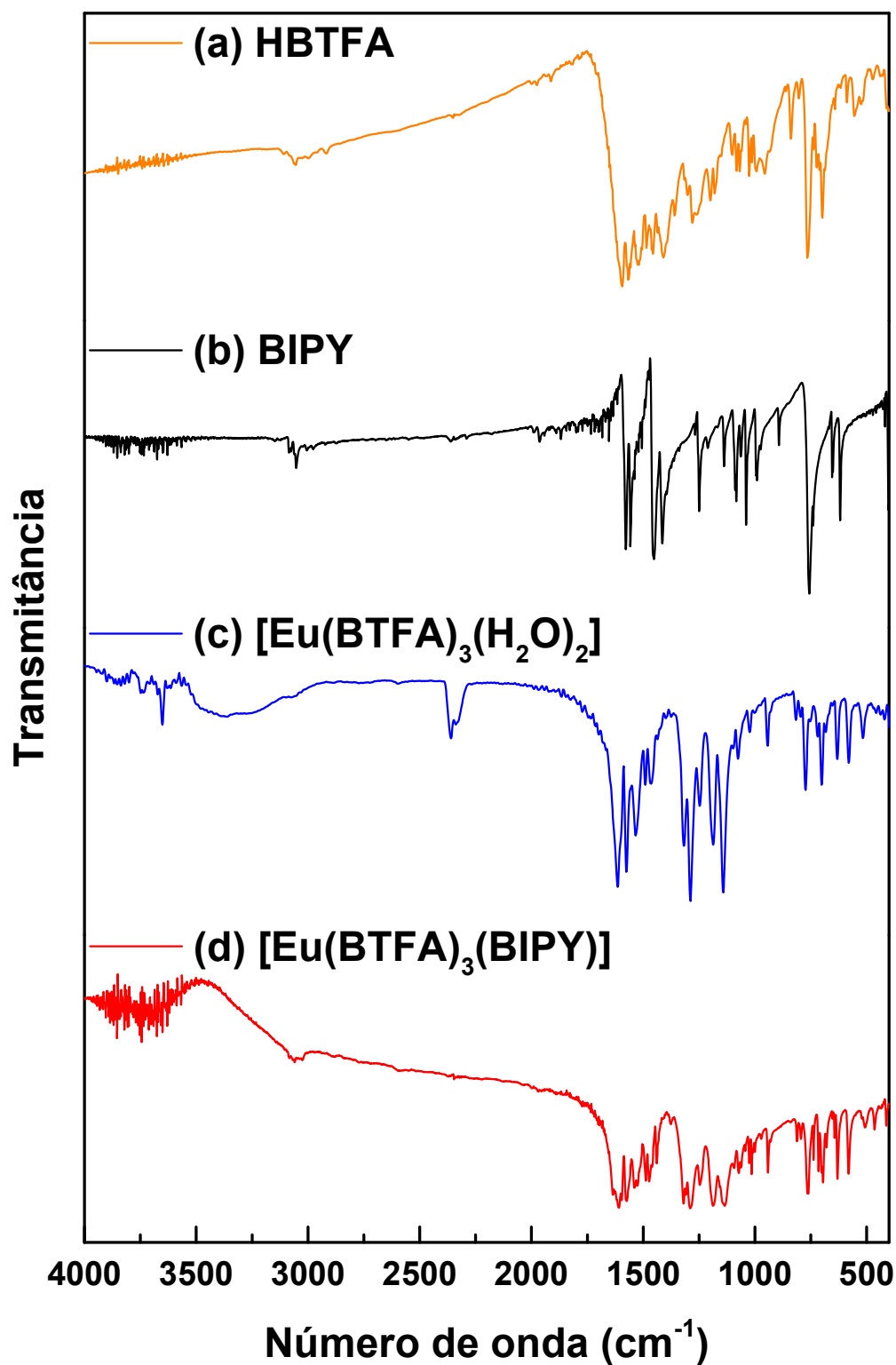


Figura A15 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HBTFA, (b) BIPY, (c) [Eu(BTFA)₃(H₂O)₂] e (d) [Eu(BTFA)₃(BIPY)].

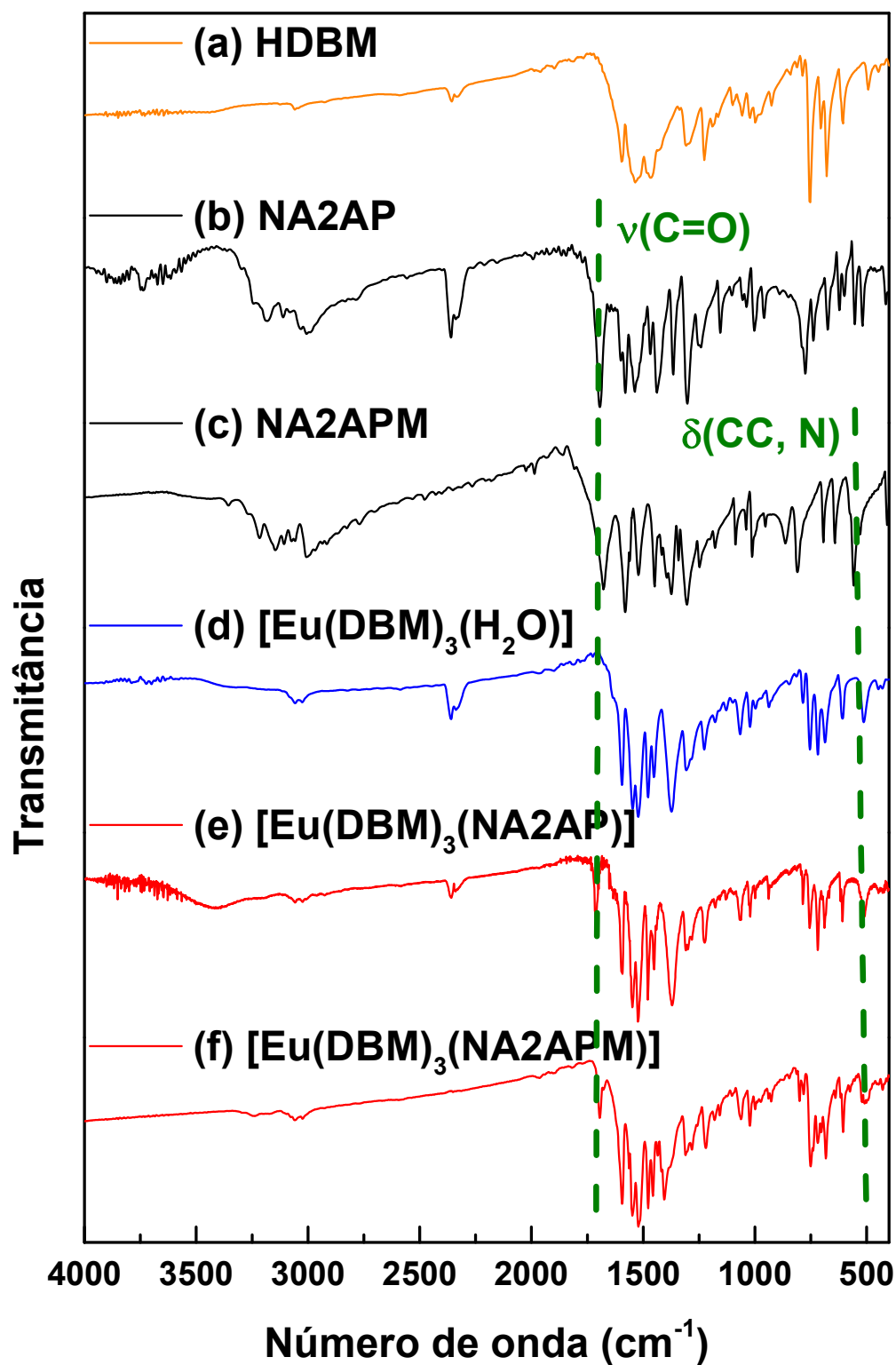


Figura A16 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HDBM, (b) NA2AP, (c) NA2APM, (d) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$, (e) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2AP})]$ e (f) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NA2APM})]$.

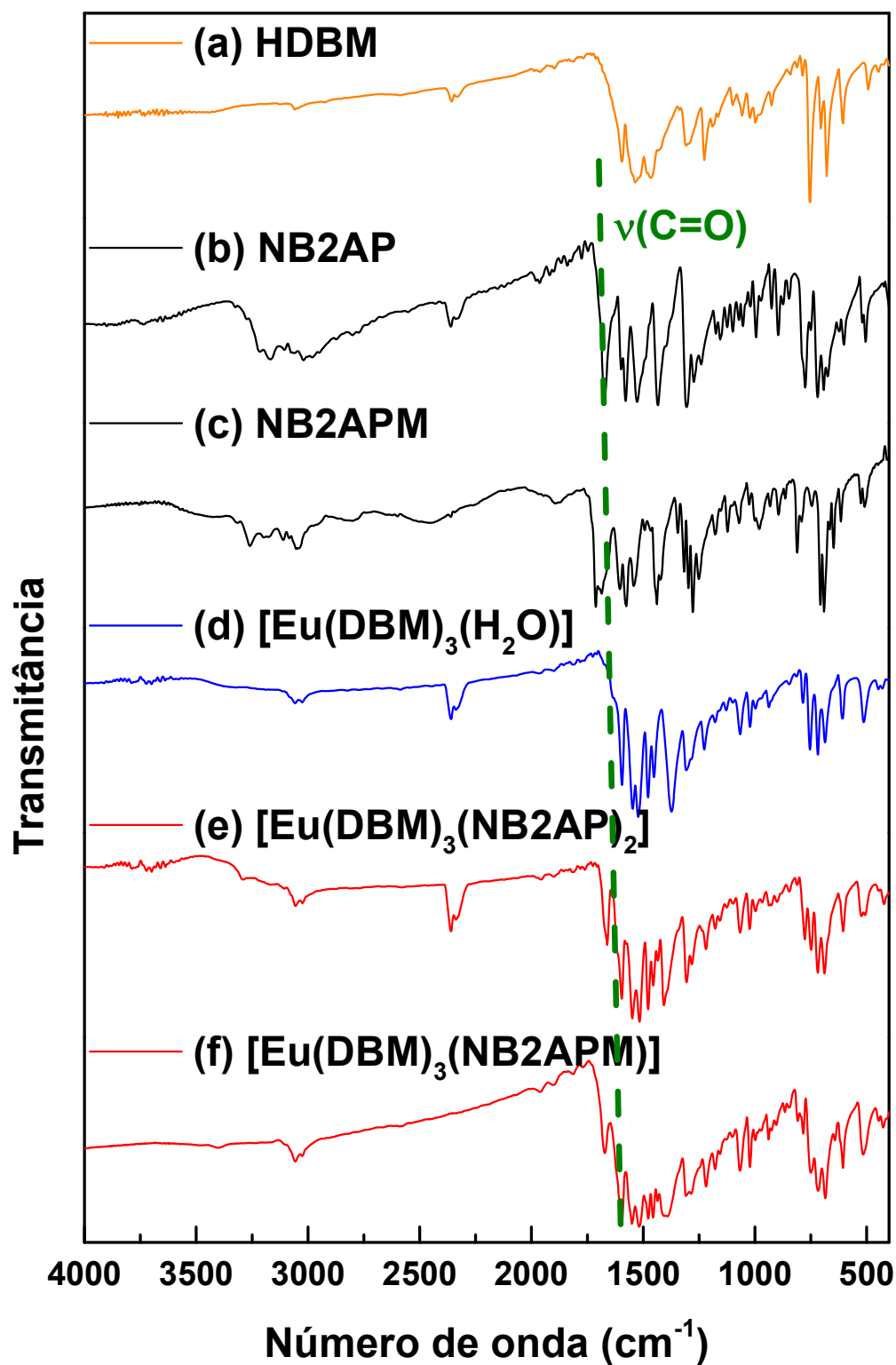


Figura A17 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HDBM, (b) NB2AP, (c) NB2APM, (d) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$, (e) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2AP})_2]$ e (f) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NB2APM})]$.

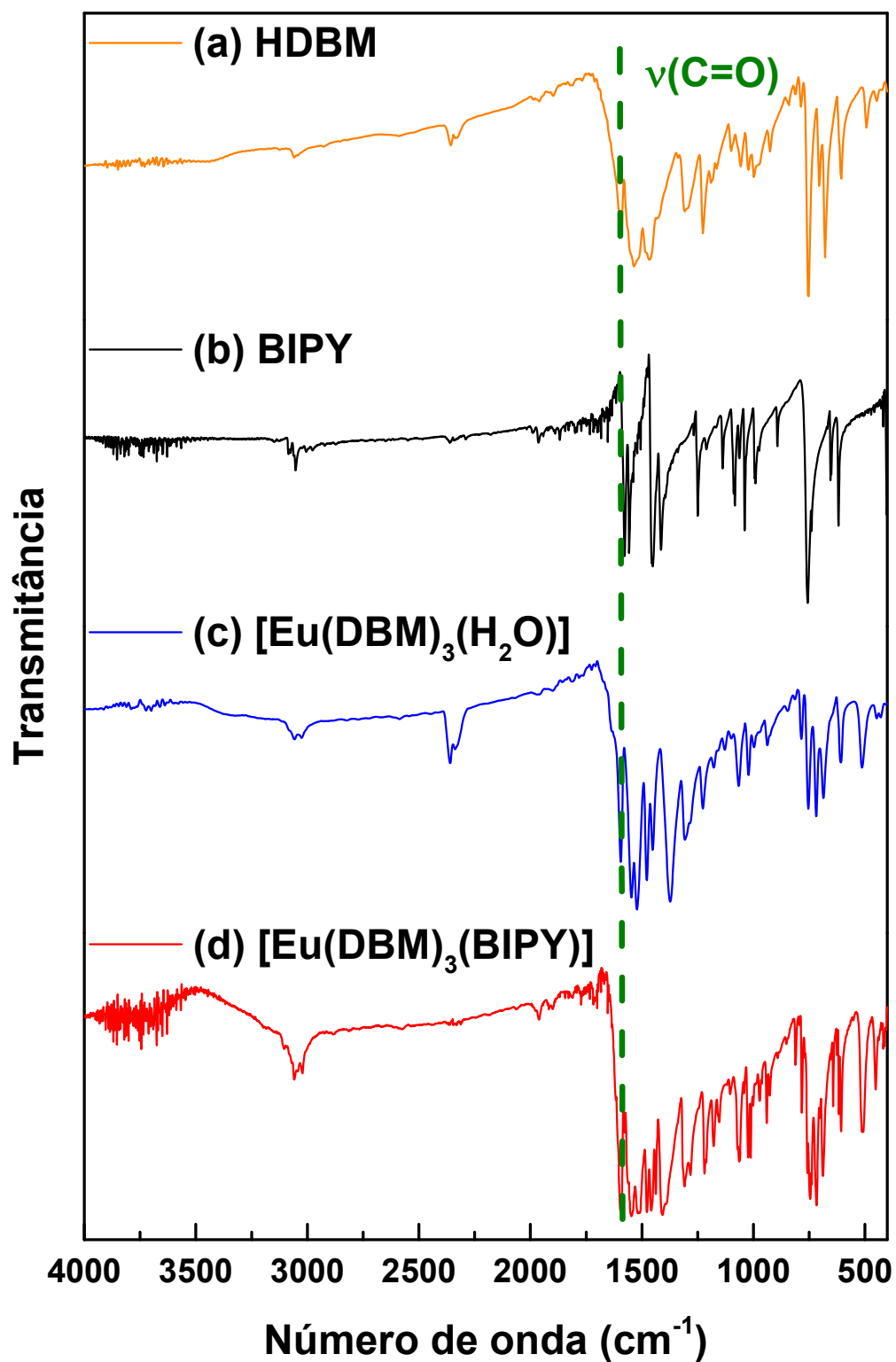


Figura A18 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HDBM, (b) BIPY, (c) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e (d) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BIPY})]$.

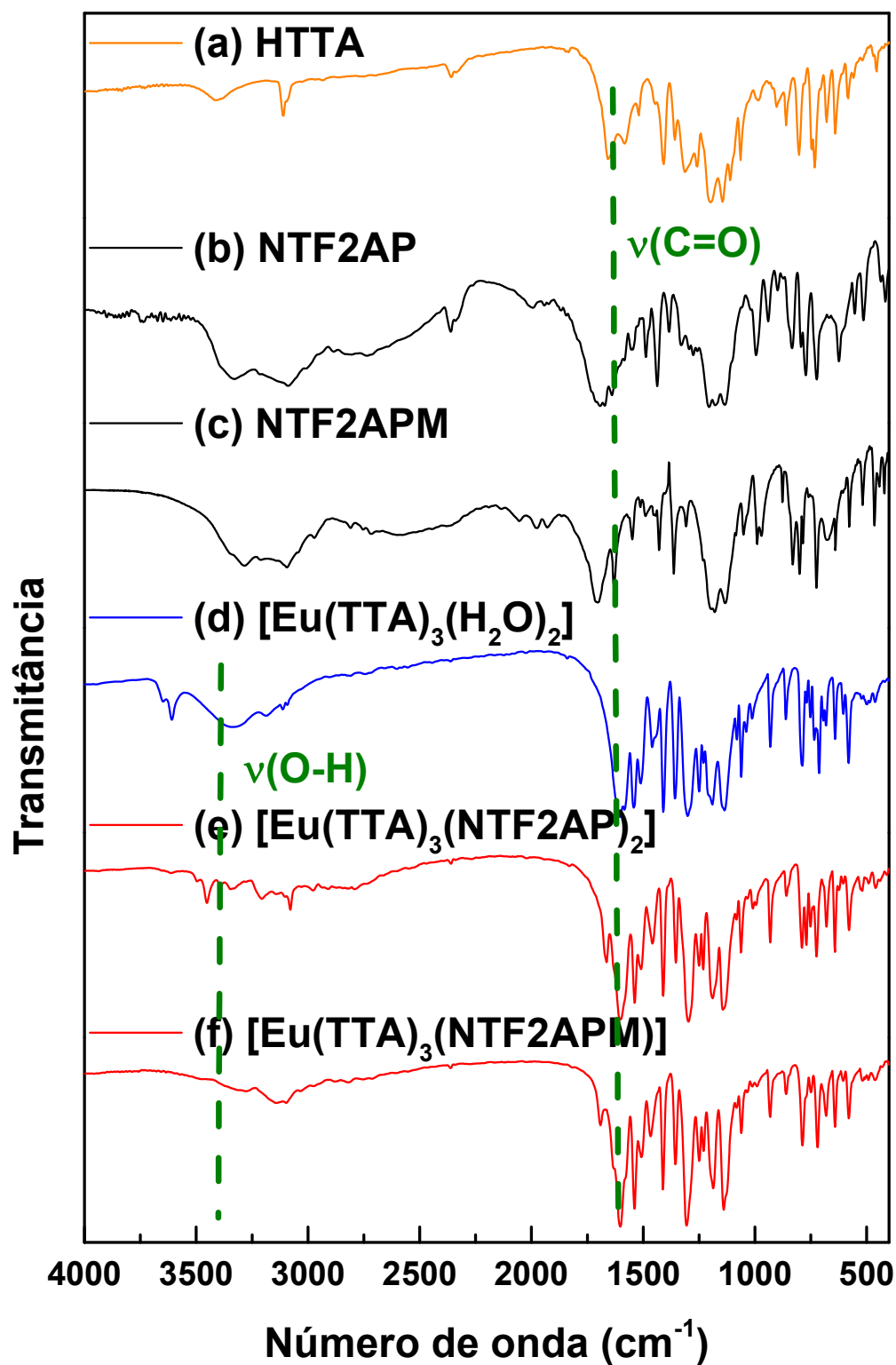


Figura A19 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HTTA, (b) NTF2AP, (c) NTF2APM, (d) [Eu(TTA)₃(H₂O)₂], (e) [Eu(TTA)₃(NTF2AP)₂] e (f) [Eu(TTA)₃(NTF2APM)].

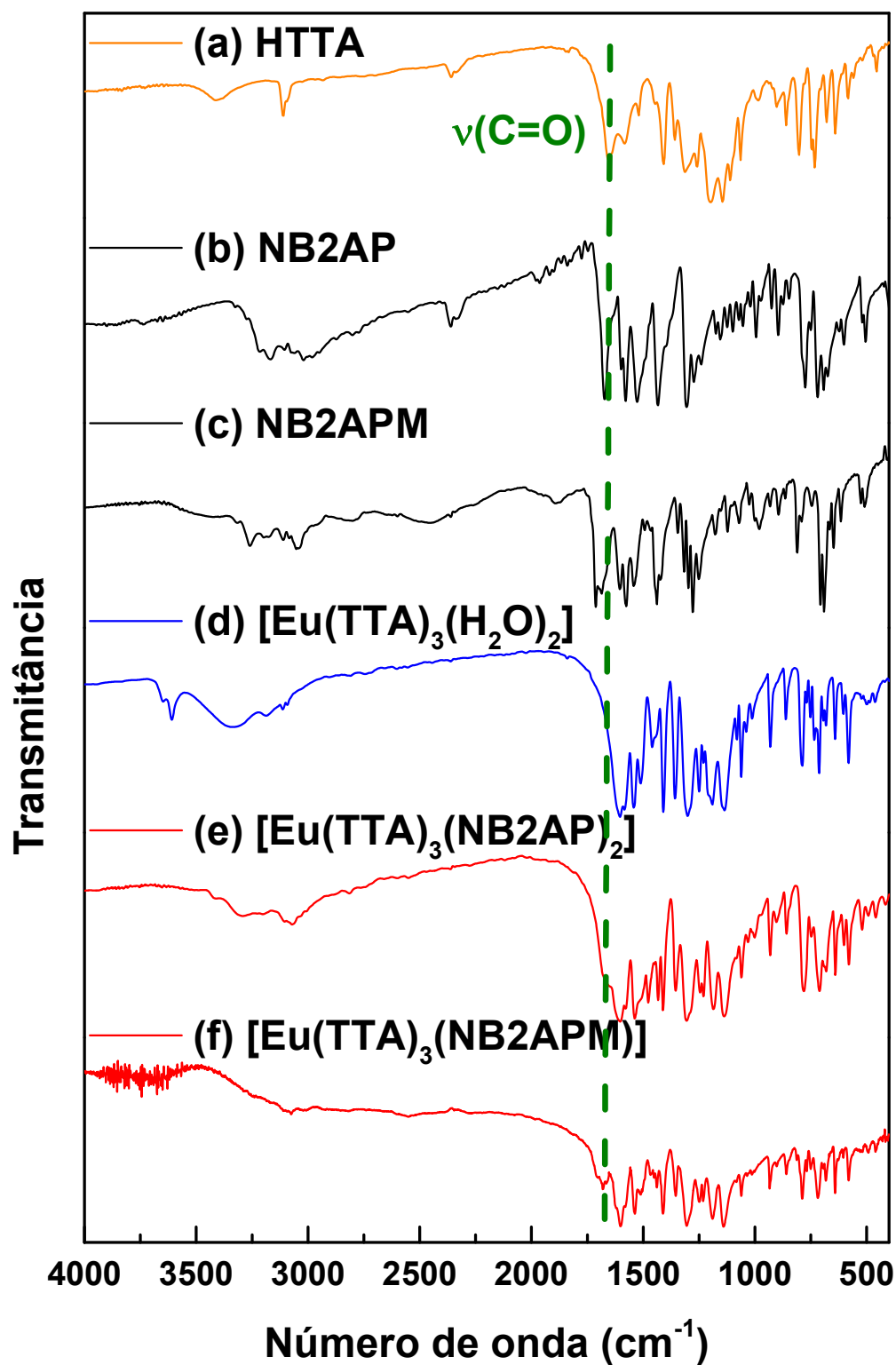


Figura A20 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HTTA, (b) NB2AP, (c) NB2APM, (d) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (e) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2AP})_2]$ e (f) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NB2APM})]$.

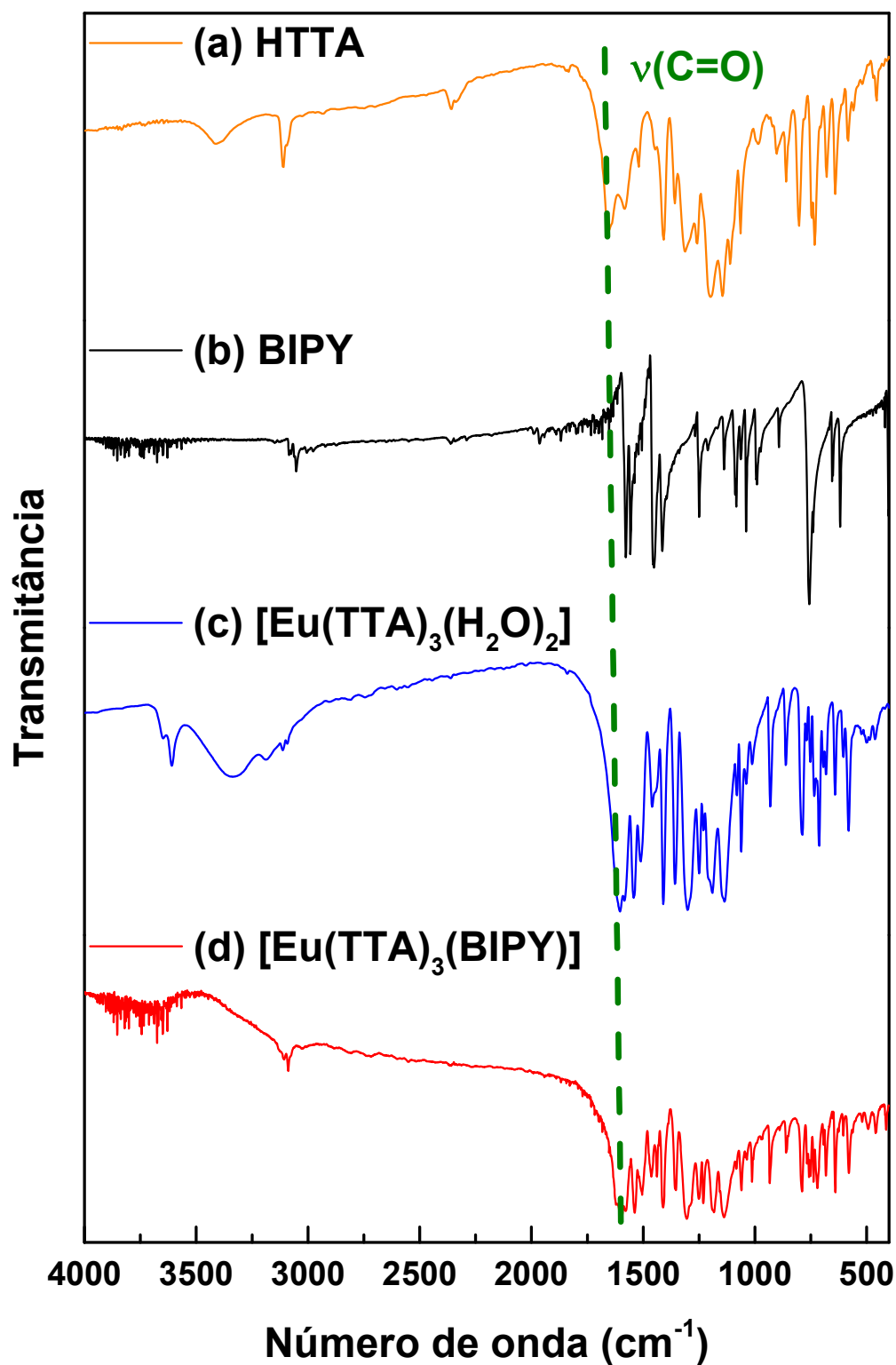


Figura A21 – Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) HTTA, (b) BIPY, (c) [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] e (d) [Eu(TTA)₃(BIPY)].

Curvas de decaimento de luminescência dos complexos de Eu³⁺ com $\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$

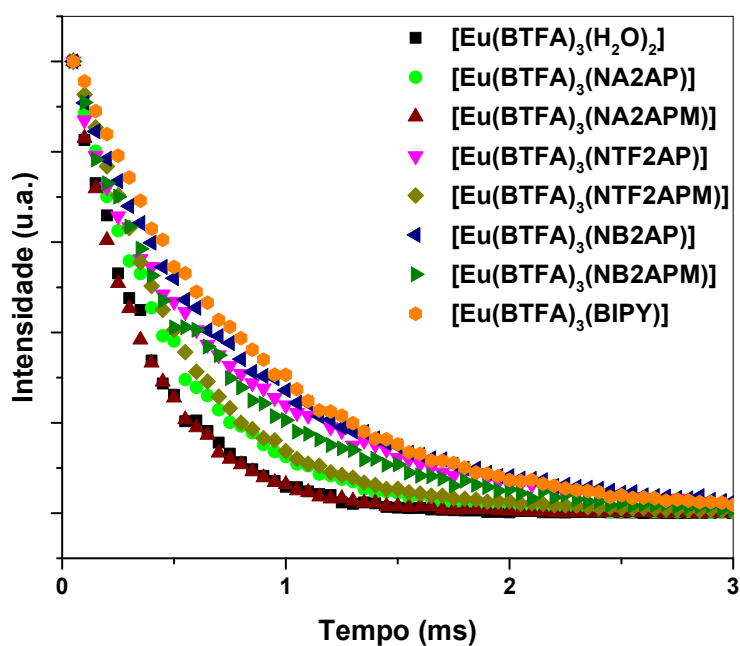


Figura A22 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{L})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), excitação em 465 nm e temperatura de 300 K.

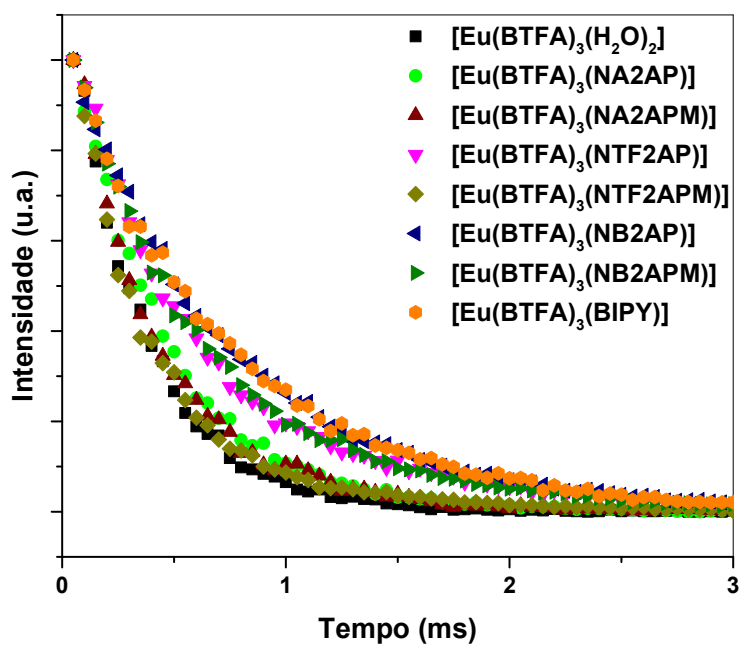


Figura A23 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{L})]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), excitação em 465 nm e temperatura de 77 K.

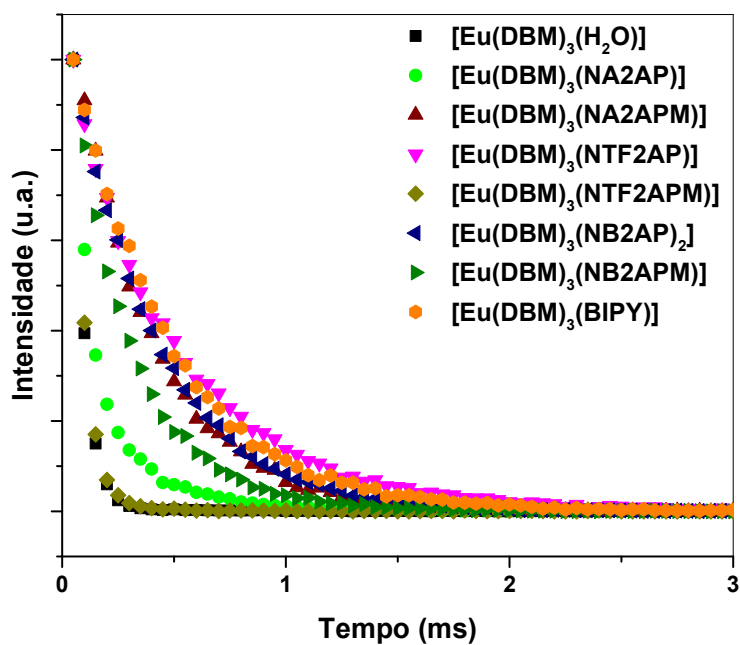


Figura A24 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_x]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), excitação em 465 nm e temperatura de 300 K.

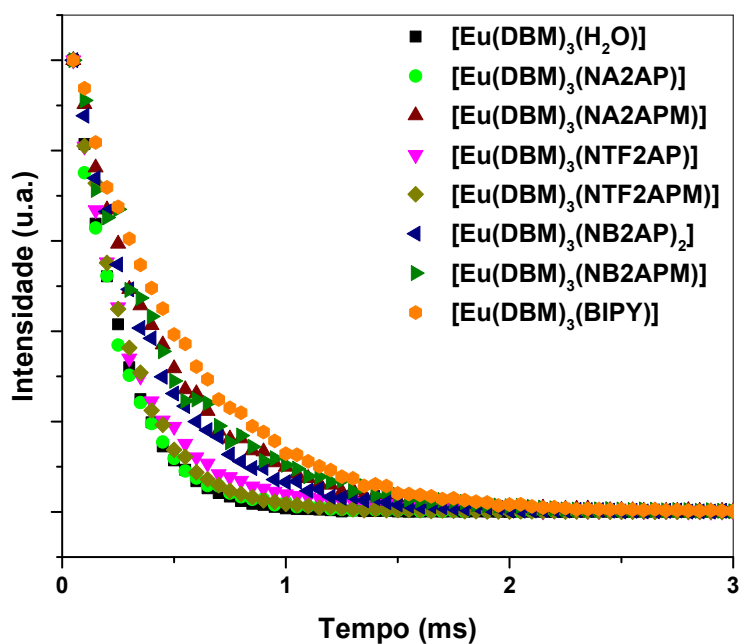


Figura A25 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_x]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), excitação em 465 nm e temperatura de 77 K.

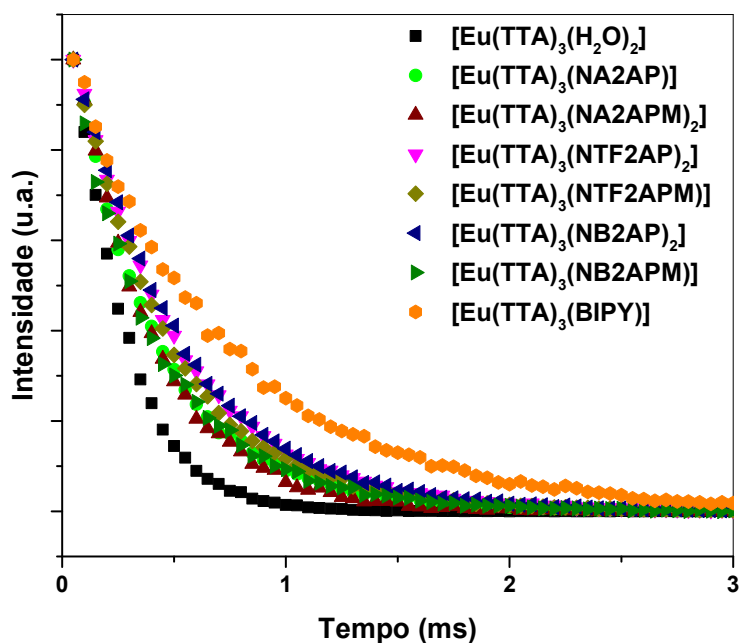


Figura A26 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_x]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), excitação em 465 nm e temperatura de 300 K.

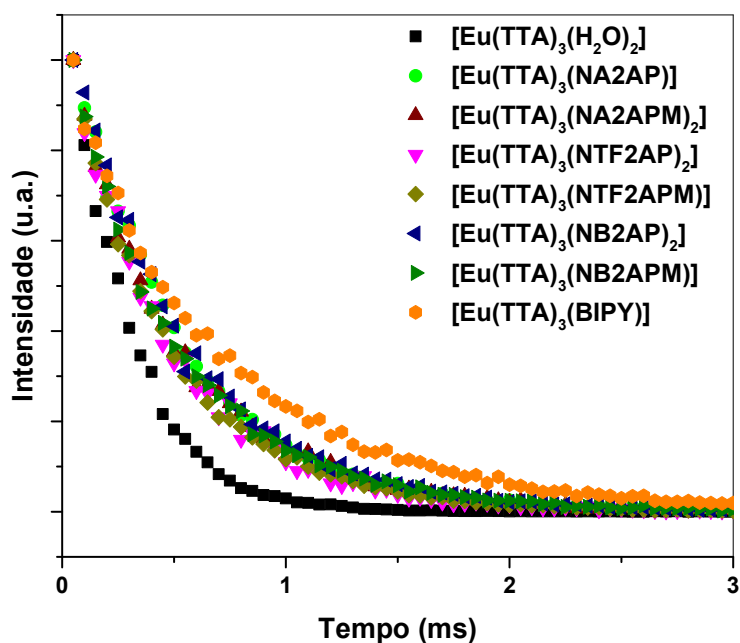


Figura A27 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_x]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), excitação em 465 nm e temperatura de 77 K.

Desvios Quadráticos Médios (RMSD)

Tabela A3 – RMSD (em Å) para a primeira esfera de coordenação nos complexos [Eu(DBM)₃(LA)_x] (LA = Ligante Auxiliar).

	NA2AP	NA2APM	NB2AP	NB2APM	NTF2AP	NTF2APM
NA2AP	0,000	0,030	-	0,050	0,087	0,079
NA2APM	0,030	0,000	-	0,037	0,074	0,061
NB2AP	-	-	0,000	-	-	-
NB2APM	0,050	0,037	-	0,000	0,060	0,053
NTF2AP	0,087	0,074	-	0,060	0,000	0,023
NTF2APM	0,079	0,061	-	0,053	0,023	0,000

Tabela A4 – RMSD (em Å) para a primeira esfera de coordenação nos complexos [Eu(BTFA)₃(LA)] (LA = Ligante Auxiliar).

	NA2AP	NA2APM	NB2AP	NB2APM	NTF2AP	NTF2APM
NA2AP	0,000	0,057	0,057	0,044	0,052	0,064
NA2APM	0,057	0,000	0,096	0,094	0,068	0,090
NB2AP	0,057	0,096	0,000	0,062	0,093	0,094
NB2APM	0,044	0,094	0,062	0,000	0,066	0,061
NTF2AP	0,052	0,068	0,093	0,066	0,000	0,034
NTF2APM	0,064	0,090	0,094	0,061	0,034	0,000

Tabela A5 – Rendimentos experimentais obtidos dos complexos de Eu³⁺.

Complexo	Massa obtida (g)	Rendimento (%)
[Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂]	1,300	65
[Eu(BTFA) ₃ (NA2AP)]	0,240	60
[Eu(BTFA) ₃ (NA2APM)]	0,248	62
[Eu(BTFA) ₃ (NTF2AP)]	0,256	64
[Eu(BTFA) ₃ (NTF2APM)]	0,264	66
[Eu(BTFA) ₃ (NB2AP)]	0,272	68
[Eu(BTFA) ₃ (NB2APM)]	0,280	70
[Eu(BTFA) ₃ (BIPY)]	0,276	69
[Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)]	1,420	71
[Eu(DBM) ₃ (NA2AP)]	0,268	67
[Eu(DBM) ₃ (NA2APM)]	0,252	63
[Eu(DBM) ₃ (NTF2AP)]	0,238	60
[Eu(DBM) ₃ (NTF2APM)]	0,240	60
[Eu(DBM) ₃ (NB2AP) ₂]	0,269	67
[Eu(DBM) ₃ (NB2APM)]	0,281	70
[Eu(DBM) ₃ (BIPY)]	0,280	70
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	1,260	63
[Eu(TTA) ₃ (NA2AP)]	0,260	65
[Eu(TTA) ₃ (NA2APM) ₂]	0,244	61
[Eu(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂]	0,239	60
[Eu(TTA) ₃ (NTF2APM)]	0,243	61
[Eu(TTA) ₃ (NB2AP) ₂]	0,228	57
[Eu(TTA) ₃ (NB2APM)]	0,232	58
[Eu(TTA) ₃ (BIPY)]	0,172	43

Tabela A6 – Rendimentos experimentais obtidos dos complexos de Gd^{3+} .

Complexo	Massa obtida (g)	Rendimento (%)
[Gd(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂]	1,360	68
[Gd(BTFA) ₃ (NA2AP)]	0,237	59
[Gd(BTFA) ₃ (NA2APM)]	0,240	60
[Gd(BTFA) ₃ (NTF2AP)]	0,257	64
[Gd(BTFA) ₃ (NTF2APM)]	0,265	66
[Gd(BTFA) ₃ (NB2AP)]	0,273	68
[Gd(BTFA) ₃ (NB2APM)]	0,279	70
[Gd(BTFA) ₃ (BIPY)]	0,275	69
[Gd(DBM) ₃ (H ₂ O)]	1,380	69
[Gd(DBM) ₃ (NA2AP)]	0,241	60
[Gd(DBM) ₃ (NA2APM)]	0,250	63
[Gd(DBM) ₃ (NTF2AP)]	0,236	59
[Gd(DBM) ₃ (NTF2APM)]	0,239	60
[Gd(DBM) ₃ (NB2AP) ₂]	0,268	67
[Gd(DBM) ₃ (NB2APM)]	0,271	68
[Gd(DBM) ₃ (BIPY)]	0,256	64
[Gd(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	1,400	70
[Gd(TTA) ₃ (NA2AP)]	0,244	61
[Gd(TTA) ₃ (NA2APM) ₂]	0,242	61
[Gd(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂]	0,257	64
[Gd(TTA) ₃ (NTF2APM)]	0,220	55
[Gd(TTA) ₃ (NB2AP) ₂]	0,224	56
[Gd(TTA) ₃ (NB2APM)]	0,236	59
[Gd(TTA) ₃ (BIPY)]	0,160	40