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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

# PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESTUDOS FOTOLUMINESCENTES DE COMPLEXOS β-DICETONATOS NAS REGIÕES DO VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO

**JOALDO GARCIA ARRUDA**

**João Pessoa- PB- Brasil**
**Julho/2019**

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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

# PROPRIEDADES ESTRUTURAISE ESTUDOS FOTOLUMINESCENTES DE COMPLEXOS β-DICETONATOS NAS REGIÕES DO VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO

**Joaldo Garcia Arruda***

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

**Área de Concentração: Química Inorgânica**

**Orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio**

**Coorientador: Wagner de Mendonça Faustino**

***Bolsista CAPES**

**João Pessoa- PB- Brasil**

**Julho/2019**

**Catalogação na publicação**
**Seção de Catalogação e Classificação**

A773p Arruda, Joaldo Garcia.
Propriedades estruturais e estudos fotoluminescentes de complexos β-dicetonatos nas regiões do visível e infravermelho próximo / Joaldo Garcia Arruda. – João Pessoa, 2019.
140 f.

Orientação: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio.
Coorientação: Wagner de Mendonça Faustino.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Lantanídeos. 2. Luminescência no NIR. 3.β-dicetonatos. 4. Transferência de energia. I. Sousa Teotonio, Ercules Epaminondas de. II. Faustino, Wagner de Mendonça. III. Título.
UFPB/BC

**Propriedades estruturais e estudos fotoluminescentes de complexos β-dicetonatos nas regiões do visível e infravermelho próximo.**

Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Joaldo Garcia Arruda e aprovada pela banca examinadora em 29 de julho de 2019.

Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Orientador/Presidente

Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
2°. Orientador

Profa. Dra. Rafaela Bernardo Provazi Pesci
Examinadora

Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
Examinador

# AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial aos meus pais, por todo amor, incentivo e compreensão.

Ao Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio pela orientação, pelo empenho e incentivo diário, sendo essenciais na execução desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino, pela coorientação, o qual vem acompanhando e dando contribuições valiosas para o crescimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando José Volpi  Eusébio de Oliveira por ter me dado oportunidade de dar os primeiros passos na pesquisa no laboratório de compostos de coordenação e química de superfície, LCCQS como seu orientado, sem sua ajuda, incentivo, paciência não teria tamanho interesse pelo aprendizado diário e pela pesquisa, ainda agradeço pela boa amizade, a grande bagagem obtida durante os dois anos , vai além de só conhecimento de aula, e sim de vida. Eu só tenho a agradecer por tudo.

A minha namorada, que surgiu ao início da minha jornada acadêmica, que vem sempre fornecendo uma inesgotável motivação. Obrigado pela sua paciência, faz-me crescer tanto como pessoa, como profissionalmente.

Aos amigos (as) do laboratório LCCQS, Amauri, Annaires, Ana Paula, Barbara, Caio, Clarissa, Elaine, Iana, Isabela, Israel, Gilvan, Georgia, Jandeilson, Victor Hugo, Nathalia, Stephanne, além desses, aos integrantes do grupo ‘‘Nonsense Box’’: Dariston, Thyago(Panelinha), José Ferreira, Paulo, Renato, Heberton, Max, por todos momentos de distração e conhecimento compartilhados. Gostaria de agradecer a Victor Hugo e Israel pelo todo o esforço na realização das medidas de TGA, a Jandeilson que me auxiliou desde a iniciação cientifica e fornecendo sugestões valiosas a esse trabalho, e Iran(Guete) por auxiliar nos programas computacionais e pelas diversas conversas sobre quântica.

Aos amigos de Química Industrial 2012.2, Fagner, Camila, Luan, Genilson, Adailton e Miqueias, que durante boa parte do curso me acompanharam. Desejo todo sucesso do mundo para vocês nas novas jornadas escolhidas.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito (IQ/USP) pelas medidas de Análise Elementar, ao Prof. Dr.Victor Marcelo Deflon (IQSC) pelas medidas cristalográficas, a Prof. Dra. Rafaela Bernardo Provazi Pesci pelo refinamento das estruturas cristalográficas, aos doutorandos Alex, Ana Rita, Denise e Suelen do LACOM/UFPB pelas medidas de espectroscopia na região do Infravermelho e RAMAN.

A Universidade pela oportunidade, e a CAPES pela bolsa concedida.

*‘‘Never express yourself more clearly than you are able to think’’*

**(Niels Bohr)**

## RESUMO

Este trabalho reporta a síntese, caracterização e o estudo das propriedades espectroscópicas e estruturais de uma série de complexos de íons lantanídeos trivalentes, de fórmulas $[Ln(dpm)_3(tppo)]$, $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ e $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$, em que Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb. Os compostos sintetizados foram caracterizados por meio das técnicas de titulação complexométrica com EDTA, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, espectroscopias vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e RAMAN, análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios-X de monocristal. Os resultados dessas análises foram concordantes com as fórmulas sugeridas para os complexos e evidenciaram que as coordenações dos ligantes $\beta$-dicetonatos e $NO_3^-$ ocorrem de forma bidentada quelante, enquanto os fosfinóxidos atuam como ligantes monodentados. Os dados da difração de raios-X pelo método de monocristal indicam que os complexos $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ cristalizam em grupo espacial $P2_1/c$ com os seguintes parâmetros de célula: a = 71,073, b = 14.7665(5), c = 18.0396(6), $\alpha$ = 22.6660(9), $\beta$ = 90 e $\gamma$ = 103.5310(10). O poliedro de coordenação desses complexos pode ser descrito por um dodecaedro distorcido com simetria local próxima ao grupo pontual $D_{2d}$. As propriedades fotoluminescentes na região do visível e infravermelho próximo (NIR) foram investigadas a partir dos espectros de emissão e excitação. Os espectros de excitação dos complexos são caracterizados pela presença de bandas largas, associadas às transições centradas nos ligantes($S_0 \rightarrow S_1$), evidenciando o processo eficiente de sensibilização da luminescência pelos ligantes, enquanto os espectros de emissão são caracterizados por bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais-$4f^N$ hipersensíveis, tais como: $Pr^{3+}$, $^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$; $Nd^{3+}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$; $Sm^{3+}$, $^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$; $Dy^{3+}$, $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$; $Ho^{3+}$, $^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$; $Er^{3+}$, $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$; e $Tm^{3+}$,$^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$. Os resultados sugerem que estes são potenciais candidatos a atuarem como amplificadores ópticos, marcadores luminescentes, dispositivos moleculares conversores de luz(OLEDs), e quimiosensores.



**Palavras chave:** Lantanídeos, Luminescência no NIR, $\beta$-dicetonatos, Transferência de energia.

## ABSTRACT

This work reports the synthesis, characterization and the study of spectroscopic and structural properties of trivalent lanthanide complexes presenting the following formulas, $[Ln(dpm)_3(tppo)]$, $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ and $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$, where Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb. The synthesized compounds were characterized by complexometric titration with EDTA, CHN elemental analysis, Fourier-transform infrared (FTIR) and RAMAN spectroscopies, thermogravimetric analysis (TGA) and single crystal X-ray diffraction. The results were in agreement with the suggested formulas and evidenced that the coordination of the β-diketonate and $NO_3^-$ ligands occur in a bidentate chelating form, while the phosphine oxide act as monodentate ligands. X-ray diffraction data by the single-crystal method indicate that the complex $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ crystallizes in the space group $P2_1/c$ with the following cell parameters: a = 71.073, b = 14.7665 (5), c = 18.0396 (6), α = 22.6660 (9), β = 90 and γ = 103.5310 (10). The coordination polyhedron can be described by a distorted dodecahedron with local symmetry close to the point group $D_{2d}$. The photoluminescent properties in the region of visible and near infrared (NIR) were investigated from the emission and excitation data. Excitation spectra are characterized by the presence of broad bands associated to transitions in the ligands ($S_0 \rightarrow S_1$), evidencing the efficient process of sensitization of the luminescence by the ligand. Emission spectra are characterized by narrow bands derived from the intraconfiguration-$4f^N$ hypersensitive transitions, such as $Pr^{3+}$, $^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$; $Nd^{3+}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$; $Sm^{3+}$, $^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$; $Dy^{3+}$, $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$; $Ho^{3+}$, $^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$; $Er^{3+}$, $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$; and $Tm^{3+}$, $^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$. The results suggest that these compounds are potential candidates to act as optical amplifiers, luminescent markers, Light-converting molecular devices and chemosensors.



**Keywords**: Lanthanides, Near Infrared Luminescence, β-diketonates, Energy transfer.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 2.1** (A) Diagrama de Jablonski ilustrando o principal mecanismo de transferência de energia entre o ligante dpm e os níveis 4f do Tb(III) que favorece o efeito antena. (B) Ilustração do processo de excitação e emissão do complexo de [Tb(dpm)3(tppo)] via efeito antena.. ..... 9

**Figura 2.2** Efeito das várias interações na divisão da configuração $4f^9$ degenerada do íon $Dy^{3+}$ livre..... 13

**Figura 2.3** Diagrama de energia dos níveis de energia dos íons $Ln^{3+}$ (exceto $Ce^{3+}$, $Lu^{3+}$ e $Pm^{3+}$)**.**..... 14

**Figura 2.4** Fórmula estrutural geral de uma $\beta$-dicetona ..... 19

**Figura 2.5** Equilíbrio ceto-enólico em uma $\beta$-dicetona ..... 19

**Figura 2.6** Geometrias de coordenação para sistemas com números de coordenação 7: (a) Bipiramide pentagonal ($D_{5h}$), (b) prisma trigonal monoencapuzado ($C_2v$) e (c) antiprisma trigonal monoencapuzado ($C_3v$)..... 21

**Figura 2.7** Geometrias de coordenação para sistemas com número de coordenação 8: (a) Dodacaedro ($D_{2d}$) e (b) antiprisma quadrado ($D_{4d}$).. ..... 21

**Figura 2.8** Estrutura molecular dos ligantes fosfinóxidos TPPO, TOPO, THCPO e HMPA. ..... 23

**Figura 3.1** Fórmula estrutural dos complexos bis-dicetonato $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, em que Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd,e Tb.....27

**Figura 3.2** Fotografia dos Monocristais do complexo $[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ com morfologia de bastonete. ..... 28

**Figura 3.3** Fórmula estrutural dos complexos tris-dicetonato $[Ln(dpm)_3(tppo)]$, em que Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb. ..... 28

**Figura 3.4** Fotografia dos Monocristais do complexo $[Ho(dpm)_3(tppo)]$ com morfologia de bastonete..... 29

**Figura 3.5** Fórmula estrutural dos complexos $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$, em que Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb. ..... 30

**Figura 3.6** Fotografia dos Monocristais do complexo $[Tb(tppo)_3(NO_3)_3]$ com morfologia retangular ..... 30

**Figura 4.1** Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $Ln(dpm)_3(tppo)$, em que $Ln^{3+}$ = Pr, Nd, Eu, Gd e Tb.....40

**Figura 4.2** Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$, em que $Ln^{3+}$ = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb. ..... 41
**Figura 4.3** Espectros de IR e Raman do complexo de $Dy(tppo)_3(NO_3)_3$ e do sal $KNO_3$..... 42
**Figura 4.4** Curvas de TGA dos complexos de $Pr(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$ e $Nd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$, no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. ..... 45
**Figura 4.5** Curvas de TGA dos complexos de $Pr(dpm)_3(tppo)$ e $Nd(dpm)_3(tppo)$, no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético. ..... 46
**Figura 4.6** Curvas de TGA dos complexos de $Pr(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Nd(tppo)_3(NO_3)_3$, no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. ..... 47
**Figura 4.7** Estrutura cristalina do complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização. ..... 52
**Figura 4.8** Estrutura cristalina do complexo $[Tb(dbm)_2(NO_3)(tppo)_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização. ..... 52
**Figura 4.9** Poliedro de Coordenação do íon $Tb^{3+}$ no complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$. ..... 54
**Figura 4.10** Espectros de reflectância dos complexos $Pr(tppo)_3(NO_3)_3$, $Pr(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$ e $Pr(dpm)_3(tppo)$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 800 nm. ..... 57
**Figura 4.11** Espectros de reflectância dos complexos $Nd(tppo)_3(NO_3)_3$, $Nd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$ e $Nd(dpm)_3(tppo)$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm. ..... 59
**Figura 4.12** Espectros de reflectância dos complexos $Dy(dpm)_3(tppo)$ e $Dy(tppo)_3(NO_3)_3$ no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1400 nm. 61
**Figura 4.13** Espectros de reflectância dos complexos $Er(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Er(dpm)_3(tppo)$ no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm. 63
**Figura 4.14** Espectro de excitação do complexo $[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, no intervalo de 250 a 600 nm, registrado a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ($\lambda_{em}$:647 nm). ..... 65
**Figura 4.15** Espectro de emissão do complexo de $[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ no intervalo de 500 a 720 nm, registrado a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0 \rightarrow S_1$). ..... 66

**Figura 4.16** Espectros de excitação dos complexos de [Dy(dpm)$_3$(tppo)] e [Dy(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 250 a 550 nm, registrado a 298 K, com emissão monitorada na transição hipersensível $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ ($\lambda_{em}$:572 nm). .... 68
**Figura 4.17** Espectro de emissão dos complexos de [Dy(dpm)$_3$(tppo)] e [Dy(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$] no intervalo de 450 a 700 nm, registrados a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0\rightarrow S_1$) e $^6H_{15/2}\rightarrow{}^4M_{19/2}$, para os β-dicetonatos, e no sistema de tppo respectivamente. ..... 70
**Figura 4.18** Espectros de excitação dos complexo [Pr(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$], [Pr(dpm)$_3$(tppo)] e [Pr(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 250 a 650 nm, registrado a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^1D_2\rightarrow{}^3F_4$ ($\lambda_{em}$:1043 nm). ..... 72
**Figura 4.19** Espectro de emissão do complexo de Pr(dpm)$_3$(tppo), Pr(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$ e Pr(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$, no intervalo de 900 a 1650 nm e 900-1520 nm, registrados a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0\rightarrow S_1$) e $^3H_4\rightarrow{}^3P_2$ , para os β-dicetonatos, e no sistema de tppo respectivamente. ..... 74
**Figura 4.20** Espectros de excitação dos complexo [Nd(dpm)$_3$(tppo)], [Nd(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Nd(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 250 a 650 nm, registrados a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^4F_{5/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ ($\lambda_{em}$:1052 nm). ..... 76
**Figura 4.21** Espectros de emissão dos complexos de [Nd(dpm)$_3$(tppo)], [Nd(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Nd(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$] no intervalo de 950 a 1600 nm, registrado a 298 K, com excitação em 370 nm ($S_0\rightarrow S_1$) e ($^4I_{9/2}\rightarrow{}^2P_{3/2}$), para os β-dicetonatos, e no sistema de tppo respectivamente. ..... 78
**Figura 4.22** Espectros de excitação dos complexos de [Dy(dpm)$_3$(tppo)] e [Dy(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 200 a 550 nm, registrado a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6F_{7/2}$: 998 nm e 1186 nm respectivamente. ..... 80
**Figura 4.23** Espectros de emissão dos complexos de [Dy(dpm)$_3$(tppo)] e [Dy(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 900 a 1600 nm, registrados a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0\rightarrow S_1$) e ($^6H_{15/2}\rightarrow{}^4M_{19/2}$), para os β-dicetonatos, e no sistema de tppo respectivamente. ..... 82
**Figura 4.24** Espectro de excitação do complexo de [Er(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 250 a 700 nm, registrado a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ ($\lambda_{em}$:1543 nm). ..... 83

**Figura 4.25** Espectro de emissão do complexo de [Er(dpm)$_3$(tppo)] no intervalo de 900 a 1650 nm, registrado a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0 \rightarrow S_1$). ... 85
**Figura 4.26** Espectro de excitação do complexo [Yb(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 250 a 550 nm, registrado a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^4F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ($\lambda_{em}$:1046 nm)..... 86
**Figura 4.27** Espectro de emissão do complexo de [Yb(dpm)$_3$(tppo)] no intervalo de 900 a 1300 nm, registrado a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0 \rightarrow S_1$). ... 88
**Figura A.1** Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos Ln(dpm)$_3$(tppo), em que $Ln^{3+}$= $Dy^{3+}$, $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ e $Yb^{3+}$.....105
**Figura A.2** Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos Ln(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$, em que $Ln^{3+}$= $Pr^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$ e $Tb^{3+}$. .....106
**Figura A.3** Espectros de IR e Raman do sal KNO$_3$ e dos complexos de [Pr(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Nd(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$].....107
**Figura A.4** Espectros de IR e Raman do sal KNO$_3$ e dos complexos de [Tb(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Gd(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$]. .....108
**Figura A.5** Espectros de IR e Raman do sal KNO$_3$ e dos Complexos de [Dy(dpm)$_3$(tppo)] e [Yb(dpm)$_3$(tppo)].....109
**Figura A.6** Curvas TG dos complexos [Eu(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Eu(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .110
**Figura A.7** Curvas TG dos complexos [Gd(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Gd(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético. .110
**Figura A.8** Curvas TG dos complexos [Tb(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Tb(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético...111
**Figura A.9** Curva TG do complexo [Dy(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....111
**Figura A.10** Curva TG do complexo [Ho(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....112
**Figura A.11** Curva TG do complexo [Er(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....112
**Figura A.12** Curva TG do complexo [Tm(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....113
**Figura A.13** Curva TG do complexo [Yb(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....113

**Figura A.14** Curva TG do complexo [$Sm(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....114
**Figura A.15** Curva TG do complexo [$Eu(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....114
**Figura A.16** Curva TG do complexo [$Gd(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....115
**Figura A.17** Curva TG do complexo [$Tb(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....115
**Figura A.18** Curva TG do complexo [$Dy(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....116
**Figura A.19** Curva TG do complexo [$Ho(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....116
**Figura A.20** Curva TG do complexo [$Er(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....117
**Figura A.21** Curva TG do complexo [$Tm(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....117
**Figura A.22** Curva TG do complexo [$Yb(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900 ℃ sob atmosfera de ar sintético. .....118
**Figura A.23** Espectros de reflectância dos complexos $Sm(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1600 nm.....119
**Figura A.24** Espectros de reflectância dos complexos $Ho(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Ho(dpm)_3(tppo)$ no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1200 nm. .....120
**Figura A.25** Espectros de reflectância dos complexos $Tm(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Tm(dpm)_3(tppo)$ no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1400 nm. .....121
**Figura A.26** Espectros de reflectância dos complexos $Yb(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Yb(dpm)_3(tppo)$ no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm. .....122

# LISTA DE TABELA

**Tabela 3.1** Solventes e reagentes empregados nas sínteses dos complexos....25
**Tabela 4.1** Dados experimentais e esperados das análises elementar de C,N e H dos complexos e titulação complexométrica de fórmula $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$, $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ e $[Ln(dpm)_3(tppo)]$.....36
**Tabela 4.2** Atribuições das bandas do íon nitrato ‘‘livre’’ e na forma complexada em sistema do tipo $Ln(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$.. ..... 39
**Tabela 4.3** Intervalos de temperatura, perda de massa e resíduos obtidos na análise termogravimétricas dos complexos de íons $Ln^{3+}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético..... 48
**Tabela 4.4** Dados cristalográficos do complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$..... 50
**Tabela 4.5** Comprimento (Å) e ângulos de ligação (º) selecionados em torno do íon $Tb^{3+}$ no complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$..... 55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|---|---|
| CHN | Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio |
| DEF | Dipolo elétrico forçado |
| DM | Dipolo magnético |
| EDTA | Ácido etilenodiaminotetracético |
| $\varepsilon$ | Coeficiente de absortividade molar |
| FTIR | Infravermelho por transformada de Fourier |
| hdpm | Dipivaloilmetanato |
| $\widehat{H}_{LF}$ | Hamiltoniano de perturbação do campo ligante |
| $\widehat{H}_{SO}$ | Hamiltoniano de interação do spin com o campo magnético |
| IV | Infravermelho |
| ISC | Relaxamento do cruzamento intersistema |
| L | Ligante auxiliar |
| Ln(III) | Íon lantanídeo trivalente |
| NC | Número de coordenação |
| NIR | Infravermelho próximo |
| OLED's | Diodos orgânicos emissores de luz |
| RET | Transferência de energia ressonante |
| $S_0$ | Estado singleto fundamental |
| $S_1$ | Primeiro estado singleto |
| $\tau$ | Tempo de vida |
| $T_1$ | Primeiro estado singleto |
| TCLM | Transferência de carga ligante-metal |
| TG | Termogravimétrica |
| TGA | Análise termogravimétrica |
| tppo | Trifenilfosfinóxido |
| UV-VIS | Ultravioleta-Visível |
| H | Eficiência quântica |

# Sumário

Capítulo 1 – Introdução, Motivação e Objetivos ..... 19
1.1 Introdução e Motivação ..... 2
1.2 Objetivos ..... 5
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica ..... 6
2.1 Íons Lantanídeos ..... 7
2.1.1. Transferência de Energia intramolecular ligante-metal ..... 8
2.2 Estrutura eletrônicas e propriedades espectroscópicas dos íons $Ln^{3+}$ ..... 10
2.2.1 Estrutura de níveis de energia do íon livre ..... 10
2.2.2 O íon $Ln^{3+}$ e a perturbação do campo ligante ..... 12
2.3 Luminescência no visível e no infravermelho próximo ..... 14
2.3.1 Luminescência no visível ..... 14
2.3.2. Luminescência no Infravermelho próximo ..... 17
2.4. Complexos com oxigênio coordenantes ..... 19
2.4.1 β-dicetonatos ..... 19
2.4.2 Ligantes Fosfinóxidos ..... 22
Capítulo 3 -Procedimento Experimental ..... 24
3.1. Solventes e reagentes ..... 25
3.2 Síntese dos sais de íons lantanídeos ..... 26
3.3. Sínteses dos complexos β-dicetonatos de íons lantanídeos ..... 26
3.4 Síntese dos complexos de íons lantanídeos com ligante fosfinoxido ..... 29
3.6 Medidas Instrumentais ..... 31
Capítulo 4 – Resultados e Discussão ..... 34
4.1 Dados analíticos ..... 35
4.2. Espectroscopia Vibracional: Infravermelho e Raman ..... 37
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) dos complexos de íons $Ln^{3+}$ ..... 43
4.4 Estrutura de raio X (método de monocristal) ..... 49
4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-VIS e NIR ..... 56
4.5.1 Espectroscopia de Reflectância dos complexos de $Pr^{3+}$ ..... 56
4.5.2 Espectroscopia de Reflectância dos complexos de $Nd^{3+}$ ..... 58
4.5.3 Espectroscopia de Reflectância dos complexos de $Dy^{3+}$ ..... 60

4.5.4 Espectroscopia de Reflectância dos complexos de $Er^{3+}$ ..... 62
4.6 Luminescência no visível ..... 64
4.6.1 Fotoluminescência dos complexos de $Sm^{3+}$ ..... 64
4.6.2 Fotoluminescência dos complexos de $Dy^{3+}$ ..... 67
4.7. Luminescência NIR ..... 71
4.7.1 Fotoluminescência dos complexos de $Pr^{3+}$ ..... 71
4.7.2 Fotoluminescência dos complexos de $Nd^{3+}$ ..... 75
4.7.3 Fotoluminescência dos complexos de $Dy^{3+}$ ..... 79
4.7.4 Fotoluminescência dos complexos de $Er^{3+}$ ..... 83
4.7.5 Fotoluminescência dos complexos de $Yb^{3+}$ ..... 86
Capítulo 5 – Conclusões e perspectiva ..... 89
5.1 Conclusões ..... 90
5.2 Perspectivas ..... 91
Referências ..... 92
Apêndice ..... 104

# Capítulo 1 – Introdução, Motivação e Objetivos

## 1.1 Introdução e Motivação

A grande procura de materiais optoeletrônicos, diodos orgânicos emissores de luz (OLED's) e conversores de energia solar que resulte em um baixo consumo de energia, tem despertado o interesse de diversos pesquisadores para uma intensa busca de novas fontes de materiais luminescentes [1, 2].

A química dos complexos de íons lantanídeos trivalentes $Ln^{3+}$ têm sido amplamente investigada nas últimas décadas devido às suas propriedades luminescentes altamente eficientes, pois apresentam como características principais tempos de vida dos estados emissores longos e espectros de emissão constituídos de bandas finas e bem definidas [3]. Além disso, estes complexos podem apresentar altas intensidades de emissão nas regiões espectrais do ultravioletra, visível e infravermelho próximo, resultando em uma vasta gama de aplicações nas mais diversas áreas como: física, química e biomedicina [2, 4].

No entanto, os compostos de íons lantanídeos trivalentes quando excitados diretamente, geralmente apresentam baixa eficiência de luminescência [1] devido às baixas absortividades molares associadas às transições intraconfiguracionais $4f^N$. Nesta condições de excitação, os complexos são geralmente caracterizados por baixas intensidades de emissão. Por outro lado, a intensidade de luminescência pode ser aumentada significativamente utilizando ligantes com altos coeficientes de absorção na região UV-Vis, de forma que a energia absorvida pelos ligantes possa ser transferida para o centro metálico por meio de processos não radiativos. Esse mecanismo de excitação indireta e emissão dos complexos de íons lantanídeos é denominado de *efeito antena* [6, 7 ,8, 9].

O mecanismo supracitado é utilizado para designar a conversão de energia de forma descendente via um processo sequencial de absorção de radiação ultravioleta, transferência de energia intramolecular e emissão de luz envolvendo distinto sistemas emissores e absorvedores. Neste processo, o componente absorvedor, constituído pelos ligantes, inicialmente absorvem radiação ultravioleta sofrendo uma transição eletrônica, do nível singleto fundamenta, $S_0$, para um nível singleto excitado, $S_1$. Quando os ligantes se encontram no nível excitado $S_1$ ocorre a relaxação eletrônica dos mesmos para o nível $T_1$, de energia inferior. Posteriormente, ocorre a

transferência de energia para o íon lantanídeo e, por fim, a emissão de fótons por esse último.

Alguns ligantes apresentam o estado $T_1$ localizado em termos de níveis de energia acima do nível emissor do íon $Ln^{3+}$ ($^{2S+1}L_J$), possibilitando o processo de sensibilização da luminescência. Assim, ligantes com excelentes potenciais de atuarem como bons sensibilizadores da luminescência dos íons lantanídeos têm sido extensivamente estudados, sendo as β-dicetanos, os heteroaromaticos, e carboxilatos [6] as classes que mais se destacaram na literatura [15,38,55] . Entre estes, os ligantes β-dicetonatos têm alcançado posição de destaque na química de coordenação de íons lantanídeos [10], devido às suas capacidades de formarem diferentes tipos de complexos, desde sistemas mononucleares homolépticos e sistemas mistos com diferentes espécies de ligantes até sistemas diméricos [11]. Este comportamento está relacionado a fatores como raio do centro metálico e impedimento estéreo na primeira esfera de coordenação [12,13].

Dentre os ligantes dicetonatos, o dipivaloilmetanato (dpm) é o que apresenta a maior versatilidade quanto ao modo de coordenação [12]. Os complexos de íons lantanídeos com o ligante dpm são apresentados nas literatura em duas fórmulas químicas diferentes: $[Ln(dpm)_3]$ e $[Ln(dpm)_3L]$,com L= ligante heteroaromático mono ou bidentado, podendo $[Ln(dpm)_3]$ cristalizar como estruturas diméricas (Ln: Ce a Gd), ou monomérica (Ln: Tb, Ho, Er, Tm e Yb) [13-15].

Apesar dos estudos extensivos sobre a química e propriedades de coordenação de íons lantanídeos trivalentes com β-dicetonatos, os complexos bis(β-dicetonatos) de íons lantanídeos, ainda são poucas explorados na literatura, quando comparado com os tris e tetraquis-dicetonatos. Consequentemente, as informações detalhadas sobre as propriedades termodinâmicas, estruturais e espectroscópicas desses compostos ainda são escassas na literatura.

Em 2015, Miranda Y.C e colaboradores [12] estudaram complexos de fórmula $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ (em que, $Ln^{3+}$: Eu, Gd e Tb), determinando, por meio dos dados de fosforescência de complexos contendo o íon Gd, as energias dos estados singletos e tripletos dos ligantes dpm. Naquele trabalho, a autora fez um rigoroso estudo das propriedades luminescentes dos complexos com emissão no visível, calculando tempos de vida de luminescência e parâmetros de intensidade de emissão daqueles contendo o íon $Eu^{3+}$. No entanto, não foram reportadas as propriedades

espectroscópicas dos compostos na região do infravermelho próximo (NIR). Portanto, o desenvolvimento deste trabalho é motivado pela busca de correlações entre as propriedades estruturais e espectroscópicas dessas classes de compostos, bem como dos tris-dicetonatos.

## 1.2 Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho, consiste em analisar as propriedades espectroscópicas dos novos complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes e compará-las com as de seus análogos tris-dicetonatos, além dos complexos isolados com ligante trifenilfosfinóxido (tppo)- $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$. Neste sentido, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Sintetizar os complexos monoméricos bis- e tris-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes($Ln^{3+}$) com o ligante auxiliar trifenilfosfinóxido (tppo), e a β-dicetona (dpm=dipivaloilmetano), além dos complexos isolados com o ligante fosfinóxido, de fórmulas gerais: $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, $[Ln(dpm)_3(tppo)]$ e $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$ respectivamente, em que $Ln^{3+}$ refere-se ao íons Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb;

- ✓ Caracterizar os complexos obtidos através das técnicas de Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN); Titulação complexométrica; Espectroscopias vibracionais de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier FT-IR e RAMAN;

- ✓ Analisar as propriedades térmicas dos complexos, através das curvas termogravimétricas (TGA);

- ✓ Investigar as propriedades espectroscópicas através da técnica de refletância difusa nas regiões UV-VIS e NIR;

- ✓ Examinar a atuação dos ligantes fosfinóxido(tppo) e β-dicetonato(dpm), sobre as propriedades fotoluminescente dos complexos sintetizados através dos espectros de excitação e emissão nas regiões do visível e NIR;

- ✓ Realizar estudo das propriedades estruturais dos complexos através da difração de raio X de monocristal.

# Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

## 2.1 Íons Lantanídeos

Os complexos de íons lantanídeos vêm sendo objeto de estudo nas diversas áreas de pesquisas, devido às suas propriedades fotofísicas únicas desse centro metálico, que apresentam luminescência na região do visível e do infravermelho próximo [16].

Os elementos químicos com números atômicos compreendidos entre 58 e 71, representam a serie dos lantanídeos. A forma trivalente desses íons, correspondem a forma mais estável, sendo estes constituído por propriedades ópticas atraentes, originadas da configuração eletrônica $[Xe]4f^N$, N=1-14; $Ln^{3+}$= $Ce^{3+}$, $Pr^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Tb^{3+}$, $Dy^{3+}$, $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$, $Yb^{3+}$ e $Lu^{3+}$ [17].

O aumento do número atômico ao longo da série dos íons lantanídeos e a blindagem imperfeita dos elétrons do orbital 4f sobre os outros elétrons, resultam em uma diminuição no tamanho dos átomos e íons, denominado de ‘‘contração lantanídica’’ [11]. Os orbitais 4f são praticamente indisponíveis para a formação de ligação química e são suficientemente blindados pelas subcamadas 5s e 5p, de tal forma que a estabilização devida ao campo ligante é da ordem de 100 $cm^{-1}$, ao contrário dos metais de transição que é da ordem de 3000 $cm^{-1}$ [29]. Além disso, os raios dos íons $Ln^{3+}$ são consideravelmente volumosos (1.06 a 0.85 Å) e como consequência, esses íons apresentam razão carga/raio consideravelmente baixa, o que conduz a uma fraca habilidade polarizante. Nesse sentido, é refletido em um alto caráter iônico da ligação $Ln^{3+}$-Ligante.

As transições intraconfiguracionais-4f nos espectros de absorção e emissão surgem como bandas finas, quando comparadas as bandas largas de absorção d-d dos metais de transição. No entanto, essas são fracas devido ao fato das transições intraconfiguracionais f→f nestes íons serem proibidas por dipolo-elétrico (DE), e, consequentemente, às suas absortividades molares são baixas ($\varepsilon$<10 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) [19]. Para contornar o problema desse pequeno coeficiente dos íons lantanídeos livre, eles são complexados em sistemas de ligantes orgânicos que apresentam alta absortividade molar, tais como as β-dicetonas, possibilitando o povoamento dos estados emissores do centro metálico, como que será discutida nas Sessões 2.3 e 2.4.1.

As transições intraconfiguracionais por dipolo elétrico são proibidas segundo a Regra de Laporte, pois não há mudança de paridade entre o estado fundamental e excitado. A teoria de Judd-Ofelt, explica que essa regra de seleção dos íons lantanídeos pode ser relaxada, quando se considera os estados da configuração $4f^N$ do íon coordenado como sendo mistura dos com estados de configurações de paridades opostas devido à perturbação provocada pelos termos ímpares da expansão do campo ligante [29]. Portanto, as bandas observadas nos espectros de emissão nos compostos dos íons lantanídeos são geralmente correspondentes às transições entre estados da configuração $4f^N$ e possuem forte caráter de transições por dipolo-elétrico forçado.

### 2.1.1. Transferência de Energia intramolecular ligante-metal

Devido ao fato das transições intraconfiguracionais-4f dos íons lantanídeos serem proibidas de acordo com a regra de seleção de Laporte, e ao efeito de blindagem efetiva da interação do campo ligante dos elétrons 4f pelos elétrons das subcamadas 5s e 5p, a absorção direta de energia pelo íon $Ln^{3+}$ é muito baixa, consequentemente limitaria severamente as aplicações dos íons lantanídeos. No entanto, Weissman no início dos anos 40 [33], demonstrou que complexos de $Eu^{3+}$ sob excitação na região de absorção dos ligantes, exibiram emissões características do íon lantanídeo. Percebeu-se que o ligante orgânico apresentando alto coeficiente de absortividade molar, quando coordenado ao ion $Ln^{3+}$ é capaz de transferir energia eficientemente ao centro metálico, intensificando sua luminescência.

Um esquema simplificado da transferência de energia por efeito antena no complexo $[Tb(dpm)_3(tppo)]$ é apresentado na Figura 2.1 (A), utilizando o diagrama de energia de Jablonski modificado. Neste esquema o ligante é excitado com radiação UV-Vis para o estado $S_1$, o qual pode decair para o estado fundamental $S_0$ ou para os níveis emissores do centro metálico, e também para o estado tripleto $T_1$ por meio do mecanismo de relaxamento do cruzamento intersistema (ISC), sendo favorecido este último mecanismo, pela escolha cuidadosa do ligante. Vale lembrar que um mecanismo não exclui a participação de outro. A sensibilização subsequente do íon $Ln^{3+}$ é mais eficiente quando a diferença de energia entre o nível do tripleto do ligante e o nível de ressonância do metal está entre 1500-3000 $cm^{-1}$ [34,36], podendo desta

maneira, povoar os níveis superiores do íon Ln(III) via transferência de energia ressonante (RET). Por fim, após esta excitação indireta, o estado excitado do íon $Ln^{3+}$ pode ser desativado por diversos processos. Dentre estes, o processo da relaxação não radiativa promovida por decaimentos multifônons, ré um dos principais (Figura 2.1(B)).

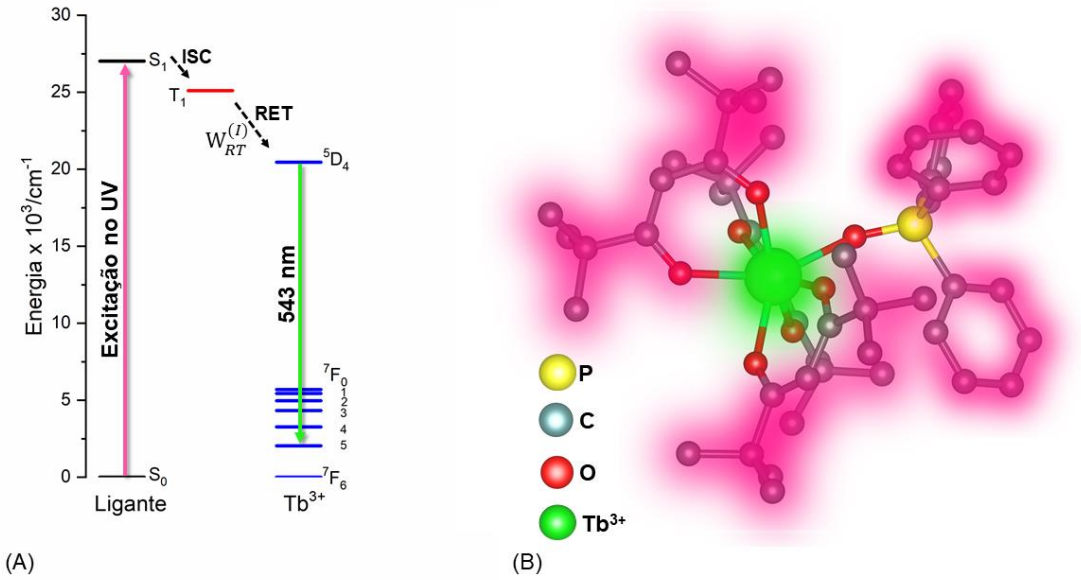



**Figura 2.1** (A) Diagrama de Jablonski ilustrando o principal mecanismo de transferência de energia entre o ligante dpm e os níveis 4f do Tb(III) que favorece o efeito antena. (B) Ilustração do processo de excitação e emissão do complexo de [Tb(dpm)3(tppo)] via *efeito antena*. Adaptado da referência [35].

## 2.2 Estrutura eletrônicas e propriedades espectroscópicas dos íons $Ln^{3+}$

### 2.2.1 Estrutura de níveis de energia do íon livre

Soluções analíticas exatas para a equação de Schrödinger não são possíveis para sistemas atômicos ou moleculares com mais de um elétron como os íons lantanídeos. Nesse contexto, a aproximação para sistemas multieletrônicos comumente usada para resolver esta equação é a aproximação do campo central, de forma que cada elétron se move independente dos demais em um potencial esferossimétrico [27]. O hamiltoniano do campo central $(H_{CC})$ é representado como à soma do potencial atrativo do núcleo com o potencial repulsivo médio dos demais elétrons multileletrônicos (Equação 2.1).

$$H_{CC} = \sum_i \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(r_i)\right] \quad (2.1)$$

A equação de Schrödinger para o campo central, pode ser resolvida de forma aproximada pelo produto das funções monoeletrônicas semelhantes às hidrogenóides, sendo representada por uma função de onda, de forma que cada elétron depende de quatro números quânticos (n,$\ell$,$m_\ell$ e $m_s$) e pode ser expressa conforme a Equação 2.2:

$$\Psi_{nlmm_s}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(\sigma) \quad (2.2)$$

Em que $R_{nl}(r)$ é a função de onda radial de um elétron, que depende apenas da distância até o núcleo (r), $Y_l^m(\theta,\varphi)$ são os harmônicos esféricos; $\chi_{m_s}(\sigma)$ são auto estados do operador de spin ($m_s$=$\pm$1/2). Enquanto, $(r,\theta,\varphi)$ são os vetores posição do elétron. Esses autos estados de um elétron são usados como estados básicos na representação dos átomos multieletrônicos.

Portanto, a configuração eletrônica dos lantanídeos é $[Xe]6s^24f^{N+1}$, com exceção das configurações dos Ce, Gd e Lu, para os quais a configuração fundamental é $[Xe]5d^16s^24f^N$ [27]. A configuração triplamente ionizada para $Ln^{3+}$:

[Xe]$4f^N$ é muito estável para toda a série dos lantanídeos e domina a função de onda no estado fundamental.

As soluções gerais da função de onda, que satisfaz a equação Schrödinger, para um sistema de N-elétrons de qualquer configuração devem respeitar o princípio de anti-simetria de Pauli, as quais são escritas por determinante de Slater, do tipo:

$$\Psi_{\alpha 1,\alpha 2,\ldots,\alpha N}(r_1,\sigma_1,r_2,\sigma_2,\ldots r_N,\sigma_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\Psi_{\alpha 1}(r_1,\sigma_1) & \Psi_{\alpha 1}(r_2,\sigma_2) & \ldots & \Psi_{\alpha 1}(r_N,\sigma_N)\\ \Psi_{\alpha 2}(r_1,\sigma_1) & \Psi_{\alpha 2}(r_2,\sigma_2) & \ldots & \Psi_{\alpha 2}(r_N,\sigma_N)\\ \vdots & \vdots & \ldots & \vdots\\ \Psi_{\alpha N}(r_1,\sigma_1) & \Psi_{\alpha N}(r_2,\sigma_2) & \ldots & \Psi_{\alpha N}(r_N,\sigma_N)\end{vmatrix}$$

Em que $\alpha$ representa todos os números quânticos (n, $\ell$, $m_\ell$ e $m_s$) do elétron i, enquanto $\Psi_{\alpha 1}(r_1,\sigma_1)$ é uma função de onda monoeletrônica, na forma dada da Equação 2.2. Em geral, $H_{CC}$ pode ser visto como uma perturbação de ordem zero, que origina uma serie de níveis de energia, os quais apresentam comumente alta degenerescência.

Entretanto, a estrutura de níveis de energia da configuração dos íons lantanídeos trivalentes, em uma primeira aproximação, pode ser descrita com base no acoplamento de Russel-Sanders (LS) por um conjunto de três números quânticos de momentos angulares: momento angular de spin total (S), momento angular orbital total (L), e momento angular total (J) [28]. Entretanto, a degenerescência dos níveis de energia desses íons $Ln^{3+}$ de configuração $4f^N$, em que N>1, é parcialmente removida pela interação de Coulomb(repulsão) entre os N elétrons não pareados da última camada e a interação de troca entre eles, bem como também do efeito do acoplamento spin-orbita.

Além da repulsão intereletrônica, há outras interações de ordem menor que afetam os estados de uma configuração $4f^N$. A mais importante, corresponde ao acoplamento spin-orbita, que é um efeito intrínseco de origem relativista e leva à remoção parcial da degeneração de termos eletrônicos $^{2S+1}L$. O hamiltoniano de interação Spin-Orbita, $\hat{H}_{SO}$, e o coeficiente do acoplamento do spin-orbita, $\xi(r)$, apresentados na equação nas Equações 2.3 e 2.4:

$$\hat{H}_{SO}=\sum\xi(r)\vec{l}.\vec{s} \qquad (2.3)$$

$$\xi(r)=\frac{\hbar^2}{2m_e{}^2c^2r_i}\frac{dU(r_i)}{dr_i} \qquad (2.4)$$

Em que $U(r_i)$ é o potencial do campo central, enquanto $\vec{s}$ e $\vec{l}$ representam o spin e o momento angular do elétron. Dentro do efeito da teoria de perturbação de primeira ordem, o efeito da interação spin-orbita em um dado termo com momento orbital total L e spin S, é dominado pela constante do acoplamento spin-orbita, aproximadamente dada pela Equação 2.5:

$$\hat{H}_{SO} = \pm \frac{\zeta_{nl}}{2S} \hat{L}.\hat{S} \qquad (2.5)$$

Em que $\zeta_{nl}$ é a constante de acoplamento spin-órbita de um elétron para a configuração fundamental n$\ell$ do íon metal [37]. O sinal negativo da equação é aplicado para elementos com camada mais que semipreenchidas, isto é, do $Tb^{3+}$ até $Yb^{3+}$.

Entretanto, vale salientar que o operador spin-órbita ($\hat{H}_{SO}$) não comuta com os operadores $L^2$ e $S^2$, portanto, esses números quânticos não são conservados. Em vez disso, o hamiltoniano comuta com o quadrado do momento angular total $J^2$, implicando que apenas o número quântico total do momento angular J=L+S é conservado. Apresentando as energias correspondentes ao estado J individual, através da Equação 2.6 [30]:

$$E(J) = \frac{\zeta_{4f}}{4S}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \qquad (2.6)$$

### 2.2.2 O íon $Ln^{3+}$ e a perturbação do campo ligante

O desenvolvimento acima é válido para íon livre. Quando um íon $Ln^{3+}$ é inserido em um campo ligante, isto é, baseado na Teoria do Campo Cristalino (TCC), os ligantes são descritos como cargas pontuais (negativas), gerando um campo eletrostático que, por sua vez, influencia a camada 4f. Esse efeito de campo ligante (Efeito Stark) dos níveis espectroscópicos, depende da simetria do ambiente químico. Na Figura 2.2, é apresentado uma classificação de várias interações que levam à divisão da configuração inicial $4f^N$ em lantanídeos. O Hamiltoniano de perturbação desse tratamento de campo ligante está apresentado na Equação 2.7 [30]:

$$\hat{H}_{LF} = \sum_{k,q,i} B_q^{(k)} C_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i) \qquad (2.7)$$

Em que o somatório envolvendo i está em todos os elétrons 4f, $B_q^k$ são parâmetros do campo-ligante, e $C_q^{(k)}$ são os componentes de operadores tensores $C^{(K)}$ que se transformam como os harmônicos esféricos usados para forma analítica das funções de onda 4f. No entanto, a mistura de estados ocasionada pelo campo ligante, faz com que os ‘‘Js’’ deixem de ser bons números quânticos, nessa situação, os estados resultante do campo ligante são melhores rotulados pelas representações irredutíveis do grupo pontual da molécula [31].

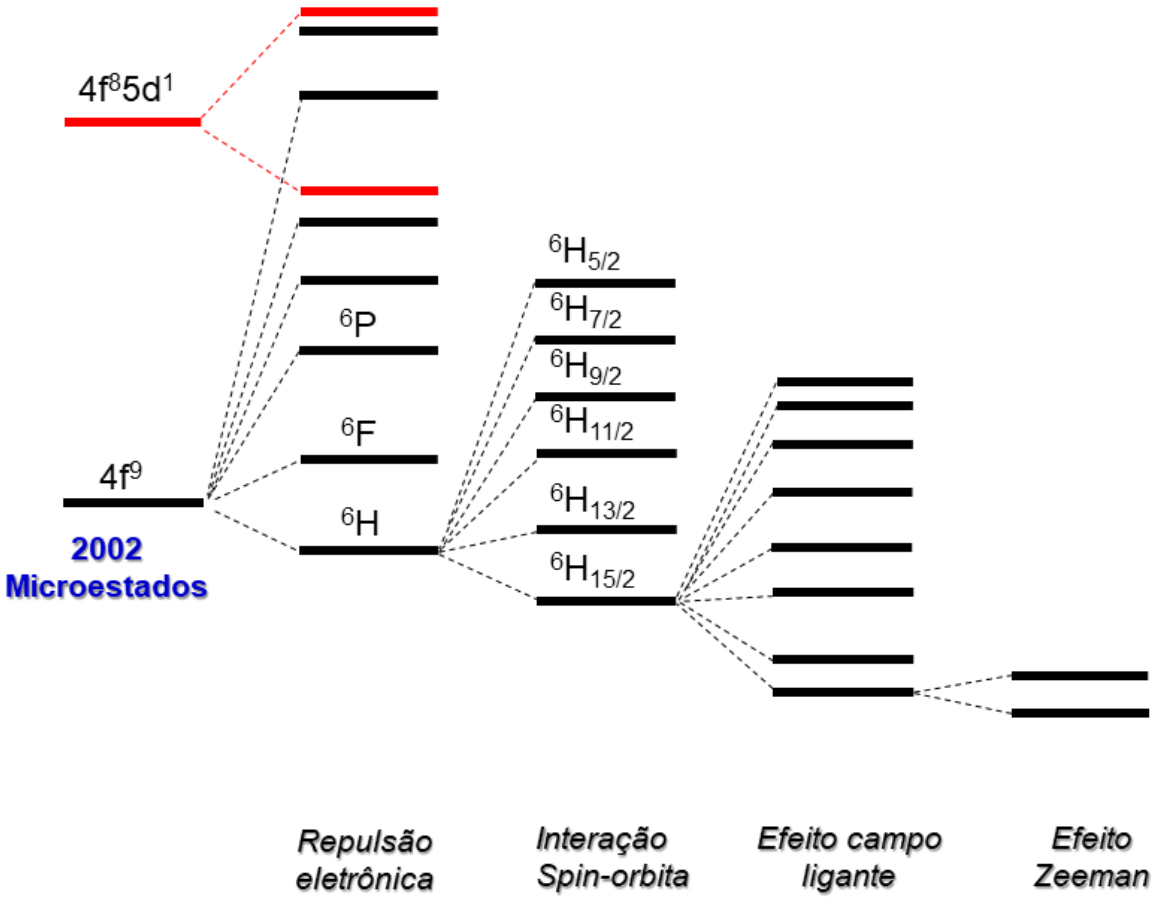



**Figura 2.2** Efeito das várias interações na divisão da configuração $4f^9$ degenerada do íon $Dy^{3+}$ livre. Adaptado da referência [27].

## 2.3 Luminescência no visível e no infravermelho próximo

Desde a descoberta da eficiência eletroluminescentes (EL) em moléculas orgânicas [1], tem havido interesse considerável de novos materiais para aumentar a eficiência e estabilidade de diodos emissores de luz orgânico (OLEDs). Esse sistema tem despertado um interesse particular, devido ao baixo custo e as diversas aplicabilidades voltada para tecnologias fotônicas e optoeletrônicas [27].

Dentro desse contexto, as propriedades fotofísicas dos metais do grupo do lantanídeo, têm um subnível 4f parcialmente preenchido, de forma que as transições eletrônicas entre os subníveis de diferentes energias dentro desta subcamada podem ocorrer [31]. Todos os íons lantanídeos, exceto $Yb^{3+}$, possuem vários níveis do tipo $^{2S+1}L_J$, aos quais um elétron-4f pode ser transferido após a excitação. No entanto, o relaxamento de apenas alguns dele é acompanhado por emissão. Na Figura 2.3, é apresentado os níveis de energia dos íons lantanídeos, em que os íons $Pr^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ e $Yb^{3+}$ apresentam esses estados correspondente à luminescência IR.

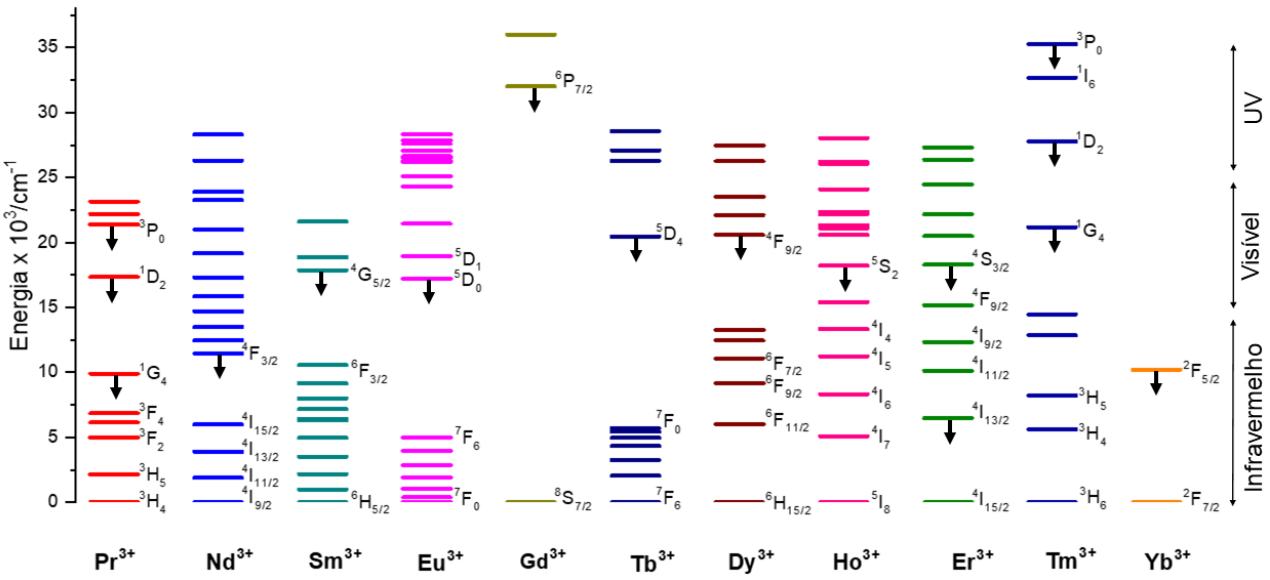



**Figura 2.3** Diagrama de energia dos níveis de energia dos íons $Ln^{3+}$ (exceto $Ce^{3+}$, $Lu^{3+}$ e $Pm^{3+}$)**.** Adaptado da referência [11].

### 2.3.1 Luminescência no visível

Os compostos de $Sm^{3+}$, apresentam emissão alaranjada e seus espectros de emissão são caracterizados por bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_J$, localizadas na região do visível, em que J= 5/2, 7/2, e 9/2. Dentre essas, têm-se: $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$ em torno de 564 nm, e $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ próxima de 600 nm, são transições de alto caráter de dipolo magnético, enquanto $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ (~645 nm) (ΔJ=2) é uma transição com caráter de dipolo elétrico, sendo representada como uma transição hipersensível.

Os espectros de emissão do íon $Eu^{3+}$ ($[Xe]4f^6$), fornecem dois pontos de informações importantes. Primeiramente pode-se citar as transições intraconfiguracionais em duas regiões espectrais, no visível devido as transições $^5D_0\rightarrow{}^7F_J$ (J=0-4), e no infravermelho $^5D_0\rightarrow{}^7F_J$ (J=5,6), sendo estas últimas de intensidade muito baixa e dificilmente são observadas nos espectros. Em segundo lugar, pode-se obter informações sobre o desdobramento do campo cristalino, processo de transferência de energia e eficiência quântica do estado [36]. Nesse contexto, vale ressaltar que o principal nível emissor $^5D_0$ não é degenerado. Portanto, não se desdobra em qualquer simetria em torno do íon metálico [37], logo, o número de bandas máximo resultantes da transição $^5D_0\rightarrow{}^7F_J$ é dado pela regra de (2J+1)-componentes.

A maioria das transições $^5D_0\rightarrow{}^7F_J$ são induzidas por dipolo elétrico forçado (DEF), exceto a transição $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$, que tem caráter de dipolo magnético (DM). Para o cálculo das intensidades das transições DM, são apenas levadas em consideração as funções de onda do campo cristalino. As transições $^5D_0\rightarrow{}^7F_J$ (J=0,3,5) geralmente apresentam intensidade muito fracas, pois são transições proibidas por DEF e DM. Deve-se destacar que a presença da banda $^5D_0\rightarrow{}^7F_0$, fornece indícios de que o íon $Eu^{3+}$ ocupa um sítio com simetria $C_{nv}$, $C_n$ ou $C_s$ [38], tendo sua intensidade caracterizada, como sendo, devido à mistura do estado $^7F_2$ dentro do estado $^7F_0$. Essa mistura pode ser expressa por meio do parâmetro $R_{02}$, o qual é definido pela razão entre a intensidade das bandas oriunda das transições $^5D_0\rightarrow{}^7F_0$ e $^6D_0\rightarrow{}^7F_2$.

As transições $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ e $^5D_0\rightarrow{}^7F_4$, exibem como características em comum, o fato de serem ambas permitidas por DEF. Entretanto a $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$, apresenta como característica dominante seu caráter de ‘‘hipersensível’’ devido ao fato de obedecer

as regras de seleção (|ΔJ| =2) [25], portanto, tem sua intensidade influenciada pela simetria do íon Eu(III) e a natureza dos ligantes.

Dentre outras espécies que emitem no visível, estão os compostos do íon $Tb^{3+}$. Os compostos do íon $Tb^{3+}$, apresentam como principais bandas aquelas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, com J=0-6. Dentre as quais a transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (~ 545 nm), sendo esta responsável pela luminescencia verde nesses compostos.

O íon $Dy^{3+}$, como no caso do $Sm^{3+}$, exibe muitos níveis de energia com possível desativação não radiativa, através da relaxação multifônon (Figura 2.3). Dentro da região do visível, exibem duas bandas de emissão no intervalo espectral de 480-500 nm (região espectral azul) e bandas na região de 580-600 nm (região espectral laranja), correspondentes às transições $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, respectivamente.

Os complexos que contém o íon $Tm^{3+}$ como centro metálico, revelaram a presença de uma única banda fraca na região do visível, a 470 nm, atribuída a transição $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, tendo sua intensidade baixa, devido a competitividade com os processos não radiativos de despovoamento do estado emissor para estados de menores energias [39].

### 2.3.2. Luminescência no Infravermelho próximo

A região espectral do infravermelho próximo, NIR, (800-2500 nm) apresenta grande interesse pela larga possibilidade de aplicações práticas, que incluem telecomunicação (para transmissão do sinal por fibra optica, comprimento de onda de 1310 a 1550 nm), comunicação ‘‘*wireless*’’, sensores biomédicos, dispositivos de visão noturna, dentre outras [32].

Nesse contexto, a busca pelas propriedades fotofísicas dos complexos de íons lantanideos trivalente, com transições na região do infravermelho próximo (NIR), destacaram-se: $Nd^{3+}$, $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$, devido à capacidade de atuarem como camadas emissoras em dispostivos eletroluminescente. Os compostos dos íons $Pr^{3+}$, $Tm^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Ho^{3+}$ e $Dy^{3+}$ também podem exibir luminescência nessa região.

Os complexos de $Nd^{3+}$, apresentam emissões na região do NIR, baseada normalmente em três bandas, correspondendo às transições $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$ (870-920, 1060-1090 e 1320-1390 nm, respectivamente). sendo esta última com potencial de aplicabilidade no desenvolvimento de dispositivos adequados para a comunicações de fibra ópticas (1260-1360 nm) [40].

Os compostos de $Er^{3+}$, exibem bandas de emissão tanto no visível (proveniente do nível excitado $^4S_{3/2}$), enquanto que na região do NIR, as principais bandas são originadas dos níveis excitado $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, geralmente a de maior intensidade é centrado na banda correspondente à transição $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$, na região de 1530-1540 nm [41].

O íon $Yb^{3+}$ apresenta emissão na região do NIR, com um único pico acentuado na faixa de 980-1050 nm. Esse pico é equivalente a única transição intraconfiguracional-$4f^{13}$, originada do estado fundamental $^2F_{5/2}$ para o estado excitado $^2F_{7/2}$ [45, 46].

Os compostos de $Sm^{3+}$, apresentam também emissões na região do NIR, equivalente a sete bandas, baseada nas transições de $^4G_{5/2}$ para: $^6H_{13/2}$ (792 nm), $^4F_{1/2}$ (877 nm), $^6H_{15/2}$ (932-934 nm), $^4F_{5/2}$ (947 nm), $^4F_{7/2}$ (1030 nm), $^4F_{9/2}$ (1167 nm) e $^4F_{11/2}$ (1379 nm) [24].

A emissão na região do NIR dos complexos de $Ho^{3+}$, geralmente são caracterizadas por três bandas fracas, uma nítida e dominante a 980 nm e duas a 1178 nm e 1489 nm, com menor intensidade que a primeira, que são atribuídas a $^5F_5\rightarrow{}^5I_6$, $^5I_7$ e $^5I_8$, respectivamente [44]. Os compostos de $Tm^{3+}$, são caracterizados

pelas emissões fracas em duas regiões distintas, do espectro eletromagnético. A banda dominante em torno de 802 nm é atribuída à transição $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, e outra em aproximadamente 1470 nm pode ser associada à transição $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$.

Os compostos do íon $Dy^{3+}$ exibem três bandas características na região espectral do infravermelho próximo (NIR), atribuídas às seguintes transições: ($^6H_{9/2}$,$^6F_{11/2}$) $\rightarrow {}^6H_{15/2}$ a 1340 nm, $^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ a 1760 nm e $^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ a 2860 nm. Valendo ressaltar que a resposta eletroluminescente desse íon foi relatada apenas na faixa visível [48,49].

Dentre os íons lantanídeos, o íon $Pr^{3+}$ apresenta poucos relatos na literatura sobre suas propriedades luminescentes na região do NIR, sendo exposto apenas quatro bandas associada a emissão desse íon, nesta região, correspondendo a: 890 nm ($^1D_2 \rightarrow {}^3F_2$), 1015 nm ($^1D_2 \rightarrow {}^3F_3$), 1064 nm ($^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$) e 1550 nm ($^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$).

Um aspecto importante que deve ser levado em consideração no desenvolvimento de novos materiais luminescentes com emissão na região do NIR, é quais podem minimizar as perdas por processos não radiativos. A eficiência da sensibilização da luminescência, retratado no início da Sessão 2.1.1, no que se diz respeito a algumas estratégias adotadas no desenvolvimento de novos complexos luminescentes, as quais podem minimizar as perdas por processos não-radiativa. Normalmente, para que ocorra uma transferência eficiente, o estado tripleto $T_1$ excitado de menor energia deve-se encontrar 1000-2000 $cm^{-1}$ acima da energia do estado emissor do íon $Ln^{3+}$ [33].

Os ligantes orgânicos contendo osciladores de alta energia, tais como C-H, O-H e N-H são capazes de suprimir os estados excitados do centro metálico, acarretando desta maneira uma redução da intensidade de luminescência e do tempo de decaimento radiativo [23]. Nesse contexto, Hasegawa *et al* [47] descreveram que a luminescência podia ser melhorada, com a utilização de complexos β-dicetonatos com haletos orgânicos, isto é, a substituição das ligações C-H por C-X, onde X representa os halogênios.

## 2.4. Complexos com oxigênio coordenantes

### 2.4.1 β-dicetonatos

Os ligantes β-dicetonatos, são moléculas orgânicas constituídas por dois grupos carbonilas, onde cada um desses grupos ocupa uma posição β em relação ao outro, são separados por um carbono α ligado a dois grupos ($R_3$ e $R_4$) que, na maioria dos casos se trata de átomos de hidrogênio, alquila, arila. Os grupos substituintes $R_1$ e $R_2$ mais comuns são grupos alquilas, fluoroalquilas, aromáticos e heteroaromáticos como apresentado na Figura 2.4.

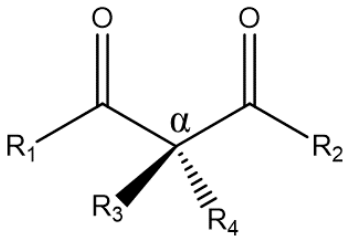



**Figura 2.4** Fórmula estrutural geral de uma β-dicetona

As β-dicetonas que possuem um átomo de hidrogênio ligado ao carbono alfa, apresentam tautomeria ceto-enólica em solução. As duas formas apresentam em equilíbrio em solução como apresentado na Figura 2.5 [52]. A forma enólica coexiste tanto na forma cis quanto trans, sendo a primeira mais estável, pois forma uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio do grupo OH e o oxigênio da carbonila. A porcentagem de cada espécie é dada pelo grupo substituinte e pelo solvente.

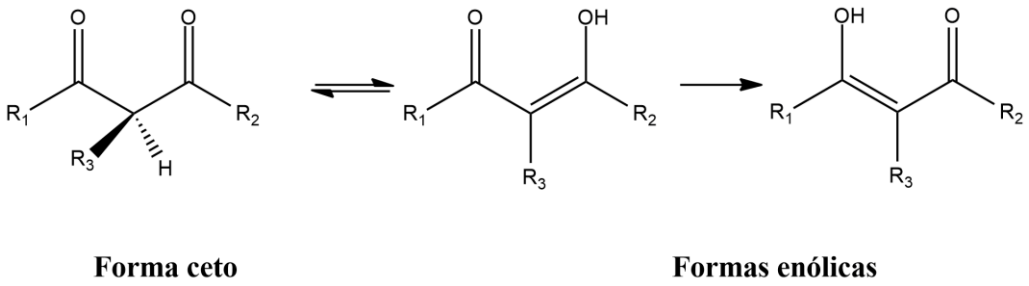


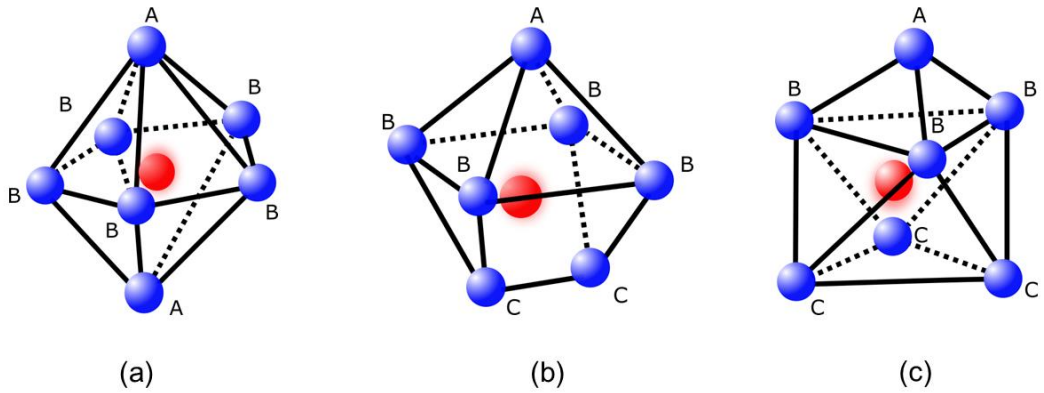

**Figura 2.5** Equilíbrio ceto-enólico em uma β-dicetona

Como mencionado na Sessão 1.1, os íons lantanídeos apresentam baixa absortividade molar associada às transições intraconfiguracionais-$4f^N$, sendo contornando por ligantes como as β-dicetonas, que apresentam absortividade molar alta e, em alguns casos, possuem como primeiro estado excitado, o tripleto($T_1$) com energia acima do nível emissor de alguns íons lantanídeos trivalente, dessa maneira viabiliza uma transferência de energia ligante-$Ln^{3+}$ altamente eficiente e minimiza os processos não radiativos que podem acarretar na supressão da luminescência [51,52].

Os complexos β-dicetonatos de íons $Ln^{3+}$ apresentam diversas classes de compostos, dentre os quais, os tris- e tetraquis-β-dicetonatos são os mais reportados na literatura, e mais recentemente, estudos espectroscópicos e estruturais de bis-(β-dicetonatos) têm sido observados [50].

Os compostos tetraquis-β-dicetonatos, são constituídos por quatros ligantes β-dicetonatos coordenado ao centro metálico. Usualmente é essa classe de compostos é representada pela fórmula geral M[Ln(β-dicetonato)$_4$], de forma que M representa o contra-íon que mantem a neutralidade elétrica do complexo, podendo ser uma base orgânica protonada, bem como um metal alcalino ou cátions derivados de amônio($Et_4N$,$Bu_4N$) [51].

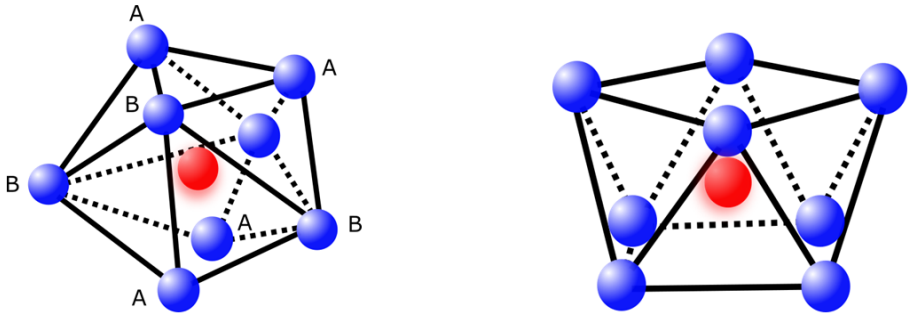
Os complexos tris-β-dicetonatos de íons $Ln^{3+}$ possuem fórmula geral [Ln(β-dicetonato)$_3$(L)$_n$], em que L corresponde a uma base de Lewis neutra, e n indica o número de ligantes neutros coordenados, podendo variar de zero, um, dois ou três, fato esse associado ao tamanho do íon lantanídeo, como também do grupo substituinte da β-dicetona e do próprio ligante neutro (L) [52]. O número de coordenação (NC) destes complexos varia entre sete e nove, pois a esfera de coordenação destes complexos pode ser expandida, dependendo de fatores estéreos. A Figura 2.6 apresenta que para NC=7, os poliedros de coordenação geralmente tem-se como a bipiramide pentagonal ($D_5h$), prisma trigonal monoencapuzado ($C_2v$) e antiprisma trigonal monoencapuzado ($C_3v$), em que A, B, e C representam os diferentes sítios do ligantes. Valendo ressaltar que Hasegawa e colaboradores [35], já relataram que os compostos [Ln(dpm)$_3$(tppo)] apresentam estrutura antiprisma trigonal monoencapuzado de grupo pontual $C_3v$.




(a) (b) (c)

**Figura 2.6** Geometrias de coordenação para sistemas com números de coordenação 7: (a) Bipiramide pentagonal ($D_{5h}$), (b) prisma trigonal monoencapuzado ($C_2v$) e (c) antiprisma trigonal monoencapuzado ($C_3v$).Adaptado da referência [36].

Enquanto, os complexos bis- e tetraquis com ligantes β-dicetonatos bidentados, geralmente tem número de coordenação(NC) igual a 8, portanto tem seu poliedro de coordenação geralmente como dodecaedro (simetria $D_{2d}$), ou antiprisma quadrado ($D_4d$) como apresentado na Figura 2.7, (a) A e B são corresponde a dois sítios de ligantes, (b)único sítio de ligantes. O trabalho reportado por Pereira, D.K.S [52], foi um dos primeiros a relatar que os compostos $[Ln(\beta\text{-dic})_2(NO_3)(tppo)_2]$ apresentam estrutura dodacaedro distorcido, com uma simetria próxima a $D_{2d}$.



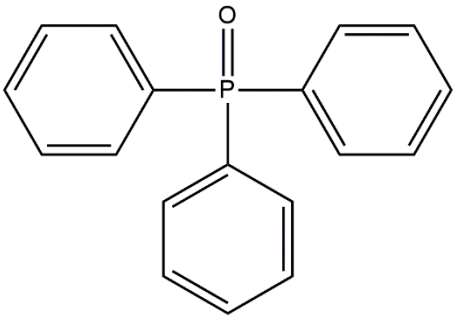

(a) (b)

**Figura 2.7** Geometrias de coordenação para sistemas com número de coordenação 8: (a) Dodacaedro ($D_{2d}$) e (b) antiprisma quadrado ($D_{4d}$).Adaptado da referência [36].

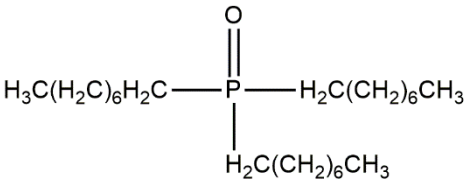
### 2.4.2 Ligantes Fosfinóxidos

Os fosfinóxidos são classe de ligantes de grande importância na química de coordenação de elementos do bloco f, pois, atuam saturando a primeira esfera de coordenação do metal. Nos complexos β-dicetonatos de íons Ln(III), sua presença impede que as moléculas do solvente suprimam a luminescência do centro metálico, tanto em solução quanto no estado sólido [57,58,59]**.** Sendo este, formado pela reação de compostos derivados de fosfina com o oxigênio molecular, tendo como fórmula molecular geral: $R_3PO$ (em que R, representa um grupo alquila ou arila), como apresentado na Figura 2.8. Um fato importante a se notar em referência a sua estrutura molecular, é que o átomo de oxigênio possui uma eletronegatividade superior ao do átomo fósforo, que confere a este átomo de menor raio, uma carga negativa parcial, que segundo a teoria de Person, esta base dura, formam ligações relativamente fortes com ácido duros, como os íons $Ln^{3+}$,obtendo-se compostos de coordenação termodinamicamente estáveis.

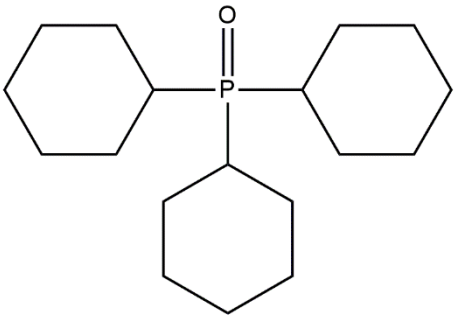
A substituição de moléculas do solvente por ligantes auxiliares tem grande impacto sobre as propriedades fotoluminescentes dos complexos, em especial do íon $Eu^{3+}$. Tem sido reportado na literatura [36], uma intensificação da luminescência, conferindo a essa classe de compostos nas mais diversas áreas, como camadas emissoras em dispositivos eletroluminescentes e como marcadores em exames imunológicos.



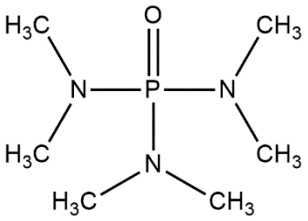
Trifenilfosfinóxido
(TPPO)



Trioctilfosfinóxido
(TOPO)



Triciclohexilfosfinóxido
(THCPO)



Hexametilfosforamida
(HMPA)

**Figura 2.8** Estrutura molecular dos ligantes fosfinóxidos TPPO, TOPO, THCPO e HMPA.

# Capítulo 3 - Procedimento Experimental

## 3.1. Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes empregados nas sínteses dos complexos e sais dos lantanídeos foram utilizados sem tratamento prévio, seus respectivos fabricantes estão listados na Tabela 3.1.

**Tabela 3. 1** Solventes e reagentes empregados nas sínteses dos complexos

| Solvente/Reagente | Fórmula | Fabricante | Pureza (%) |
|---|---|---|---|
| Ácido Clorídrico | HCl | Isofar | 37,00 |
| Ácido Nítrico | $HNO_3$ | Isofar | 65,00 |
| Alaranjado de Xilenol | $C_{31}H_{30}N_2Na_2O_{13}S$ | Across Organics | - |
| Carbonato de Érbio | $Er_2(CO_3)_3.XH_2O$ | Alfa Aesar | 99,99 |
| Carbonato de Neodímio | $Nd_2(CO_3)_3.XH_2O$ | Alfa Aesar | 99,99 |
| Carbonato de Samário | $Sm_2(CO_3)_3.XH_2O$ | Alfa Aesar | 99,99 |
| EDTA sal Dissódico | $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2.2H_2O$ | Vetec | 99,40 |
| Hidróxido de amônio | $NH_4OH$ | Vetec | 29,00 |
| Óxido de Europio III | $Eu_2O_3$ | Sigma Aldrich | 99,99 |
| Óxido de Gadolínio III | $Gd_2O_3$ | Cerac | 99,99 |
| Óxido de Disprósio III | $Dy_2O_3$ | Alfa Aesar | 99,90 |
| Óxido de Praseodímio III | $Pr_6O_{11}$ | Alfa Aesar | 99,90 |
| Óxido de Hólmio III | $Ho_2O_3$ | Aldrich | 99,99 |
| Óxido de Túlio III | $Tm_2O_3$ | Alfa Aesar | 99,90 |
| Óxido de Itérbio | $Yb_2O_3$ | Alfa Aesar | 99,99 |
| Óxido de Térbio | $Tb_4O_7$ | Sigma Aldrich | 99,99 |
| Piridina | $C_5H_5N$ | Vetec | 99,80 |
| 2,2,6,6-Tetrametil-3,5-heptanodiona (dpm) | $C_{11}H_{20}O_2$ | Sigma Aldrich | 98,00 |
| Óxido de trifenilfosfina (tppo) | $C_{18}H_{15}OP$ | Alfa Aesar | 99,00 |
| Sulfato de bário | BaSO4 | Dinamica | 99,00 |

## 3.2 Síntese dos sais de íons lantanídeos

Os nitratos $Ln(NO_3)_3.XH_2O$ e cloretos $LnCl_3.XH_2O$ dos íons lantanídeos trivalentes (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb), foram utilizados como fonte de íons $Ln^{3+}$ na síntese de complexos. Esses sais foram preparados de acordo com os procedimentos descritos na literatura [8, 15], a partir das reações entre as suspensões dos respectivos óxidos, ou carbonatos (no caso Nd, Sm e Er) e $HNO_3$ (para o preparo dos respectivos nitratos) ou HCl concentrados, respectivamente. Inicialmente, foram misturados 2,0 g do óxido ou carbonato do lantanídeo, com aproximadamente 20 mL de água deionizada, resultando em uma suspensão. Essa mistura foi colocada sob agitação magnética constante e aquecida à 100ºC. Em seguida, o ácido concentrado foi adicionado gota a gota até praticamente todo consumo do óxido e a solução apresentasse um aspecto levemente turvo, com pH entre 4,0-5,0. Após este ajuste no pH, a solução foi filtrada e transferida para uma cápsula de porcelana e colocado em ‘‘banho maria’’ para evaporação do solvente, resultando em um sólido de cor característica de cada íon. No momento posterior, os sais foram recolhidos e armazenados em dessecador contendo sílica gel azul como agente secante.

## 3.3. Sínteses dos complexos β-dicetonatos de íons lantanídeos

Os complexos de fórmulas $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ (Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, e Tb) e $[Ln(dpm)_3(tppo)]$, (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) estudados neste trabalho foram preparados de maneira similar ao descrito na referência [9]. No entanto, a base utilizada para desprotonar a β-dicetona foi alterada de hidróxido de sódio (NaOH) para hidróxido de amônio ($NH_4OH$), considerando que em etanol ou metanol, os rendimentos dos complexos bis-dicetonatos aumentaram em relação ao uso de NaOH. A descrição sintética dos complexos será apresentada de forma genérica, considerando que todos os sistemas foram sintetizados de forma análoga.

Na síntese dos complexos $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, Figura 3.1, 0,81 mmol do ligante tppo e 0,81 mmol do ligante dipivaloilmetano (Hdpm) foram dissolvidos em etanol. À esta solução contendo os ligantes foram adicionadas três gotas de ácido nítrico ($HNO_3$) concentrado, com o objetivo gerar um excesso de íons nitrato no meio. Em seguida, foi adicionada uma solução etanólica de $NH_4OH$ (1,0 $mol \cdot L^{-1}$), até o pH

da solução se ajustar para aproximadamente 7,0. Posteriormente, uma solução etanólica contendo aproximadamente 0,40 mmol do sal $Ln(NO_3)_3.XH_2O$ foi adicionada lentamente sobre a solução dos ligantes à temperatura ambiente e sob agitação. Deve-se ressaltar que a uma razão molar β-dicetonato:fosfinóxido:metal na mistura reacional é igual a 2:2:1. Após a adição do sal do íon lantanídeo, observou-se a diminuição do pH, o qual foi ajustado novamente para aproximadamente 7,0. Finalmente, o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente para evaporação parcial do solvente, resultando após quatro dias na formação de monocristais, os quais foram filtrados, lavados com etanol a frio e secos sob pressão reduzida. Após a evaporação do solvente foram observados monocristais como apresentado na Figura 3.2, com um rendimento de 40%.

É válido salientar que, embora diversas tentativas tenham sido realizadas para a síntese dos compostos bis-dicetonato de dpm com o ligante auxiliar tppo, dos íons $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ e $Yb^{3+}$, como, por exemplo , o emprego de diferentes rotas de síntese e mudanças no solvente, não foi possível obter os complexos bis-dicetonatos desses íons, os mesmos resultaram na forma de tris-dicetonato.

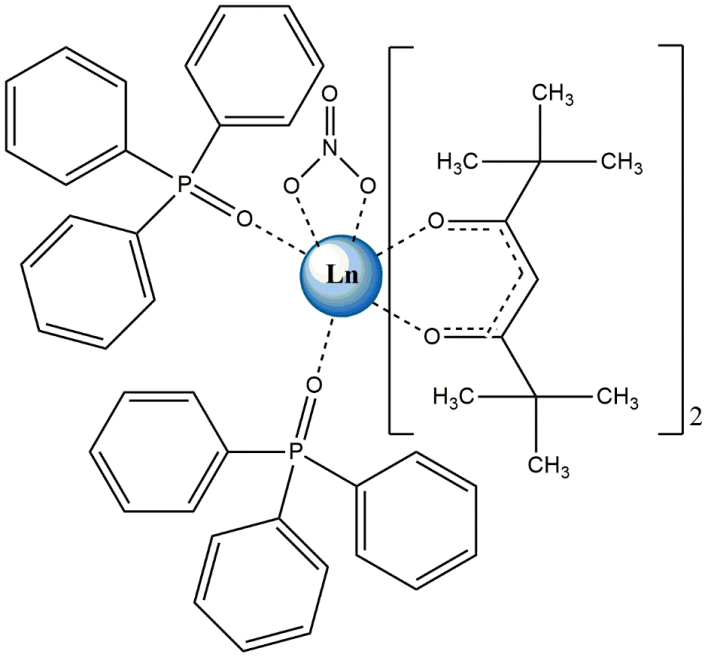



**Figura 3.1** Fórmula estrutural dos complexos bis-dicetonato $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, em que Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd,e Tb.

**Figura 3.2** Fotografia dos Monocristais do complexo $[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ com morfologia de bastonete.

Os complexos tris-dicetatos de fórmulas geral $[Ln(dpm)_3(tppo)]$ (Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) (Figura 3.3) foram preparados a partir da reação direta entre as soluções metanólicas contendo 0,27 mmol do ligante tppo, 0,81 mmol do ligante Hdpm e uma solução metanólica contendo aproximadamente 0,27 mmol do sal $LnCl_3.XH_2O$. Posteriormente, o pH do meio foi ajustado para aproximadamente 7,0 com solução metanólica de $NH_4OH$ (1,0 $mol \cdot L^{-1}$). Em seguida, o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente para evaporação parcial do solvente, resultando após dois dias na formação de em um sólido cristalino, o qual foi filtrado, lavado com diversas porções de metanol e seco sob pressão reduzida. Após a evaporação do solvente, foram observados monocristais similares aos bis-dicetonatos, como apresentados na Figura 3.4, resultando um rendimento de 60%.

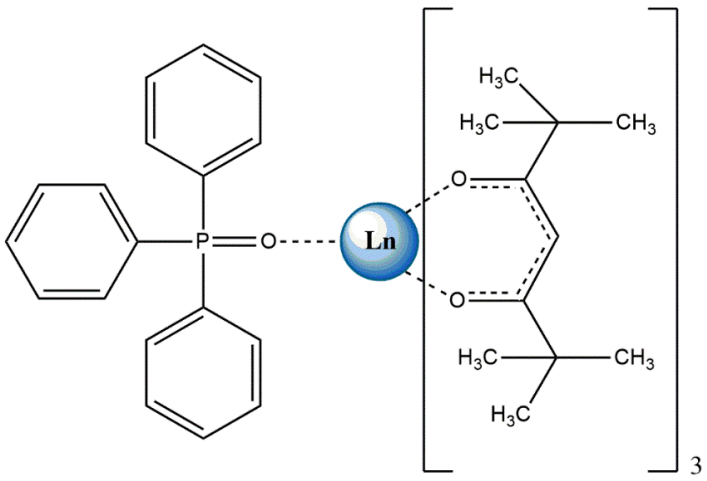



**Figura 3.3** Fórmula estrutural dos complexos tris-dicetonato $[Ln(dpm)_3(tppo)]$, em que Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb.

**Figura 3.4** Fotografia dos Monocristais do complexo [Ho(dpm)$_3$(tppo)] com morfologia de bastonete.

## 3.4 Síntese dos complexos de íons lantanídeos com ligante fosfinóxido

Os complexos de fórmulas [Ln(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) estudados neste trabalho, foram preparados de maneira similar à descrita na referência [9]. Assim como os outros complexos citados anteriormente, a descrição sintética desses complexos será apresentada de forma genérica, considerando que todos os sistemas foram sintetizados de forma análoga.

Inicialmente, 0,54 mmol do ligante fosfinóxido (tppo), e 0,13 mmol de Ln(NO$_3$)$_3$.XH$_2$O foram dissolvidos em etanol. Em seguida, a solução contendo o ligante foi adicionada à solução do sal de íon lantanídeo, e deixado em repouso à temperatura ambiente, para evaporação de parte do solvente, resultando após dois dias, na formação de monocristais, como apresentado na Figura 3.6, os quais foram lavados com diversas porções de etanol e secos sob pressão reduzida, resultando em um rendimento de 55%. Deve-se ressaltar que as quantidades dos reagentes utilizadas correspondem à uma razão molar fosfinóxido: metal igual a 1:4.

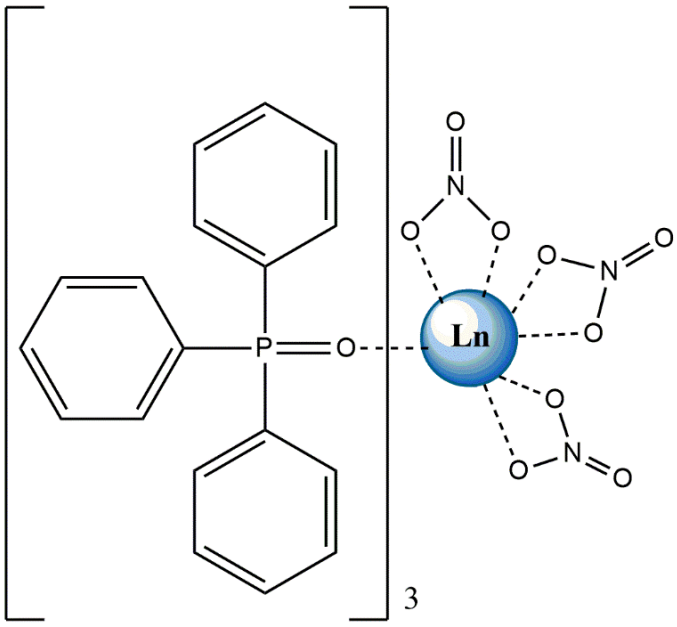



**Figura 3.5** Fórmula estrutural dos complexos $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$, em que Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb.

**Figura 3.6** Fotografia dos Monocristais do complexo $[Tb(tppo)_3(NO_3)_3]$ com morfologia retangular

## 3.6 Medidas Instrumentais

### 3.6.1 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

As análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um microanalisador CHN de modelo 2400 Perkin Elmer, pertencente à central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

### 3.6.2 Porcentagens de íons lantanídeos trivalentes

As porcentagens de íons $Ln^{3+}$ nos complexos sintetizados foram determinadas por meio de titulação complexométrica com o etilenodiaminotetraacetato dissódico (EDTA) 0,01 mol. $L^{-1}$ e alaranjado de xilenol como indicador. Pesou-se aproximadamente 15 mg do complexo e foi dissolvido em etanol(P.A) para os bis-dicetonatos, e metanol(P.A) para os tris-dicetonato, seguida pela adicição 3 mL da solução tampão ácido acético/acetato de sódio ($CH_3COOH/CH_3COONa$) (pH = 5,8), 2 gotas de piridina e 3 gotas do indicador. A titulação foi realizada até o ponto final, o qual é caracterizado pela mudança de cor do indicador de violeta para amarelo.

### 3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR) das amostras foram realizados com espectrofotômetro SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, pertencente ao Laboratório de Combustíveis e Materiais(LACOM). Os espectros foram registrados na região de 4000 a 400 $cm^{-1}$ em resolução de 4 $cm^{-1}$ com 20 acumulações, fazendo-se uso da técnica de dispersão da amostra em pastilhas de KBr (1,2 cm de diâmetro).

### 3.4.4 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia de Raman foram realizadas no equipamento inVia da Renishaw, com laser de Ar – 20mW-518mW, pertencente ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM). Os espectros RAMAN foram registrados nas seguintes condições: potência de 10%, comprimento de onda fixo em 514 nm e varredura na região entre 400-2400 $cm^{-1}$ de deslocamento de Raman.

### 3.4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) dos complexos sintetizadas foram realizadas em um analisador térmico simultâneo DTG-60, da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) do Departamento de Química da UFPB. Nessas análises foram utilizadas porta-amostra de platina, empregando-se aproximadamente 10,0 mg de cada complexo. Estas amostras foram aquecidas a uma taxa de temperatura de $10^{o}C.min^{-1}$ em atmosfera de ar sintético, com vazão de 30 $mL.min^{-1}$ no intervalo de aproximadamente 30 a 900ºC.

### 3.4.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-VIS e NIR

Os espectros de refletância difusa dos complexos com os íons Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm e Yb, foram registrados na região UV-VIS-NIR no intervalo espectral de 190 a 1600 nm, enquanto que os espectros de reflectância dos complexos com os íons Ln = Eu, Gd e Tb, foram registrados no intervalo de 190 a 800 nm. Esses espectros foram registrados em um espectrofotômetro UV-VIS-NIR-3600 (Shimadzu), pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB, utilizando uma esfera integradora, modelo ISR-100. Todos as amostras foram dispersas de forma homogênea sobre o sulfato de bário ($BaSO_4$), o qual foi empregado como padrão de reflectância.

### 3.4.7 Espectroscopia de Luminescência

As medidas de luminescência(emissão e excitação) dos complexos com emissão na região do visível foram realizadas em um espectrofluorimetro Fluorolog-3 HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692, fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W e uma fotomultiplicadora R928P PMT como detector, sendo este pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB. Todas as análises foram realizadas utilizando o modo de ângulo frontal ‘’front-face’’. Os espectros de excitação foram registrados no intervalo espectral de 250 a 590 nm, enquanto os espectros de emissão de 400 a 720 nm, a temperatura ambiente. As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0.04 a 10 ms, utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorimetro.

As medidas de luminescência na região do NIR foram realizadas em um espectrofluorimetro FluoroLog-3 HORIBA Jobin-Yon acoplado ao detector HAMAMATSU H10331A-75 (pertencente ao Laboratório BSTR, UFPE Recife). Os espectros de excitação e emissão foram registrados no intervalo espectral de 250 a 590 nm e de 900 a 1650 nm, à temperatura ambiente, respectivamente. Deve-se ressaltar que os espectros de luminescência (emissão e excitação) e as curvas de decaimento de todas as amostras foram controlados pelo programa FLUORESCENCE e tratados no programa Origin 9.5.

### 3.4.8. Difração de Raio X em Monocristal

Os dados de raio-X foram coletados em um Difratômetro BRUKER APEX II Duo, equipado com micro fontes de cobre e molibdênio e sistema OXFORD de baixa temperatura, instrumento localizado no Instituto de Química de São Carlos. Procedimentos padronizados foram aplicados para a redução dos dados e correção da absorção. As soluções e refinamento das estruturas foram realizadas utilizando-se os programas SHELXS977 e SHELXL9. As posições dos átomos de hidrogênio foram calculadas em posições idealizadas e tratadas com a opção ‘’riding model’’ do programa SHELXL97. As imagens da estrutura cristalográfica foram tratadas no programa Mercury.

# Capítulo 4 – Resultados e Discussão

## 4.1 Dados analíticos

As porcentagens experimentais dos íons $Ln^{3+}$ = (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) presente nos complexos, obtidas a partir de titulações complexométricas com o agente complexante (EDTA), em conjunto com os dados de microanálises de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), estão apresentados na Tabela 4.1, bem como os respectivos valores esperados. É possível observar uma boa concordância entre esses valores, sugerindo assim, a obtenção dos complexos nas estequiometrias propostas: $Ln(tppo)_3(NO_3)_3$, $Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$ e $Ln(dpm)_3(tppo)$.

**Tabela 4.1** Dados experimentais e esperados das análises elementar de C,N e H dos complexos e titulação complexométrica de fórmula $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$, $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ e $[Ln(dpm)_3(tppo)]$.

| Complexo | %C | | %H | | %N | | %Ln | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| $[Pr(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 55,82 | - | 3,87 | - | 3,62 | - | 12,12 | 11,94 |
| $[Nd(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 55,67 | 55,53 | 3,89 | 3,79 | 3,61 | 3,61 | 12,40 | 12,28 |
| $[Sm(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 55,38 | 54,66 | 3,87 | 3,72 | 3,59 | 3,61 | 12,84 | 12,84 |
| $[Eu(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 55,30 | 55,32 | 3,87 | 3,85 | 3,58 | 3,61 | 12,96 | 12,98 |
| $[Gd(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 55,05 | 54,90 | 3,85 | 3,70 | 3,57 | 3,58 | 13,35 | 13,62 |
| $[Tb(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 54,97 | 55,19 | 3,84 | 3,90 | 3,56 | 3,53 | 13,47 | 13,28 |
| $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 54,91 | 54,77 | 3,83 | 3,83 | 3,55 | 3,68 | 13,73 | 13,42 |
| $[Ho(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 54,70 | 54,43 | 3,83 | 3,77 | 3,54 | 3,55 | 13,91 | 13,82 |
| $[Er(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 54,59 | 54,74 | 3,82 | 3,89 | 3,54 | 3,55 | 14,08 | 13,81 |
| $[Tm(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 54,51 | - | 3,81 | - | 3,53 | - | 14,20 | 13,92 |
| $[Yb(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 54,32 | 57,11 | 3,80 | 4,17 | 3,52 | 2,79 | 14,49 | 13,98 |
| $[Pr(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 61,86 | 61,70 | 6,08 | 5,93 | 1,24 | 1,25 | 12,51 | 12,53 |
| $[Nd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 61,68 | 61,67 | 6,07 | 5,73 | 1,24 | 1,26 | 12,77 | 12,53 |
| $[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 61,35 | - | 6,04 | - | 1,23 | - | 13,24 | 13,21 |
| $[Eu(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 61,26 | - | 6,03 | | 1,23 | - | 13,36 | 13,98 |
| $[Gd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 60,98 | 61,00 | 6,00 | 5,93 | 1,23 | 1,20 | 13,77 | 13,76 |
| $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 60,89 | 60,45 | 5,99 | 5,72 | 1,22 | 1,40 | 13,89 | 13,88 |
| $[Pr(dpm)_3(tppo)]$ | 63,21 | - | 7,49 | - | - | - | 14,54 | 13,46 |
| $[Nd(dpm)_3(tppo)]$ | 63,00 | - | 7,46 | - | - | - | 14,83 | 14,36 |
| $[Eu(dpm)_3(tppo)]$ | 62,50 | 62,34 | 7,40 | 7,21 | - | - | 15,51 | 15,36 |
| $[Gd(dpm)_3(tppo)]$ | 58,49 | 61,64 | 6,93 | 7,34 | - | - | 15,01 | 15,01 |
| $[Tb(dpm)_3(tppo)]$ | 62,05 | - | 7,35 | - | - | - | 16,10 | 16,13 |
| $[Dy(dpm)_3(tppo)]$ | 61,84 | 61,86 | 7,33 | 7,40 | - | - | 16,40 | 16,59 |
| $[Ho(dpm)_3(tppo)]$ | 61,69 | 61,59 | 7,31 | 7,39 | - | - | 16,61 | 16,67 |
| $[Er(dpm)_3(tppo)]$ | 61,54 | 61,54 | 7,29 | 7,46 | - | - | 16,80 | 16,80 |
| $[Tm(dpm)_3(tppo)]$ | 61,44 | 61,45 | 7,28 | 7,23 | - | - | 16,94 | 16,20 |
| $[Yb(dpm)_3(tppo)]$ | 61,18 | 61,16 | 7,25 | 7,38 | - | - | 17,29 | 17,98 |

## 4.2. Espectroscopia Vibracional: Infravermelho e Raman

Os espectros vibracionais são normalmente medidos pelas técnicas de espectroscopia infravermelho (IR) e espectroscopia Raman. Essas técnicas estudam o comportamento vibracional das moléculas, que resultam em bandas nos espectros e podem ser inferidas através das regras de seleção. Esses duas ferramentas atuam de forma complementares, e podem resultar em uma análise qualitativa na investigação da natureza da coordenação [25].

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $Ln(tppo)_3(NO_3)_3$, $Ln(dpm)_3(tppo)$ ($Ln^{3+}$ = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb), $Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$ ($Ln^{3+}$ = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb) foram registrados na região de 4000 a 400 $cm^{-1}$ em pastilhas de KBr. Além disso, foram registrados os espectros vibracionais para os ligantes dipivaloilmetano (hdpm) e trifenilfosfinaóxido(tppo) e do nitrato de potássio ($KNO_3$).

Os espectros Raman dos complexos $Ln(tppo)_3(NO_3)_3$, $Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$ e $Ln(dpm)_3(tppo)$ foram registrados na região de 2400 a 400 $cm^{-1}$, com laser 514 nm. Além disso, foram registrados os espectros vibracionais para o ligante livre de nitrato($KNO_3$), a fim de avaliar seu modo de coordenação.

O ligante dipivaloilmetano(hdpm) livre tem seu espectro vibracional na região do infravermelho, Figura 4.1 e 4.2, contendo bandas caractericas na faixa próxima a 1642 $cm^{-1}$ e 1480 $cm^{-1}$ características dos estiramentos simétrico $\nu_s$(C = O) e assimétrico $\nu_{ass}$(C=O), respectivamente. A banda atribuída ao estiramento $\nu_s$(C = C), surge em 1515 $cm^{-1}$. Além disso, é observado uma banda correspondente a deformação axial δ(C-H) em torno de 2970 $cm^{-1}$ [58]. Nos espectros dos complexos bis, tris-dicetonatos de íons $Ln^{3+}$, Figuras 4.1-4.2 e Figuras A1-A3, é possível observar um deslocamento dos modos vibracionais $\nu_s$(C=O), característico do dpm, para regiões de menores energias, aproximadamente em 1590 $cm^{-1}$ e 1575 $cm^{-1}$, respectivamente. Esse comportamento sugere a coordenação do ligante β-dicetonato dpm ao íon lantanídeo de maneira quelante, por meio do átomo de oxigênio [15,56], conforme apresentado no resultado cristalográfico da Figura 4.7.

No espectro vibracional do ligante livre trifenilfosfinóxido (tppo), Figura 4.1-4.2 e Figuras A1-A3, as principais bandas que os caracterizam são as absorções atribuídas a deformação axial δ(C-H) em 2980-3068 $cm^{-1}$ e o modo vibracional de estiramento

v(P=O) próximo de 1185 $cm^{-1}$ [59]. Nos complexos com o ligante tppo, Figura 4.1 e 4.2 e Figuras A1-A3, a banda de estiramento v(P=O) desloca para frequências menores (~1179 $cm^{-1}$ nos complexos bis-dicetonatos, para ~1181 $cm^{-1}$ nos complexos tris-dicetonatos e para 1152 $cm^{-1}$ em complexos de fórmula $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$). Esses resultados corroboram com a evidência da coordenação do ligante fosfinóxido ao íon $Ln^{3+}$ por meio do átomo de oxigênio [15,56].

Nos compostos com grupo nitrato atuando como ligante são geralmente observadas bandas de combinação em aproximadamente 1750 e 2400 $cm^{-1}$. Além disso, é esperado o surgimento de um *overton* próximo de 2000 $cm^{-1}$ [60]. No entanto, a banda em 1750 $cm^{-1}$ é bem definida e relativamente forte, enquanto as duas últimas são fracas e muitas vezes largas e difíceis de observadas. Portanto, a análise da coordenação do íon nitrato é geralmente realizada investigando-se a região de menor comprimento dentre as citadas [57]. Nessa região, o grupo nitrato na forma iônica exibe uma única banda, a qual é atribuída a uma combinação do alongamento simétrico de $v_1(A_1$ em $D_3h)$ e o modo duplamente degenerado $v_4$(E' em $D_3h$). Quando o grupo nitrato se coordena ao íon metálico (de forma monodentada ou bidentada), sua simetria local é reduzida a $C_2v$. Consequente, o modo duplamente degenerado E' se desdobra em dois componentes, $A_1$ e $B_1$ em $C_2v$ (Tabela 4.2). Entretanto, a interação do nitrato com o íon metálico pode ser pequena e, portanto, a espécie pode ser efetivamente $D_3h$ e ter um leve desdobramento de $v_4$. Portanto, o grau de separação nas frequências vem sendo utilizado para avaliar o grau de interação metal-nitrato. Lever *et al* [61], apresentaram que os complexos bidentados tem uma maior separação de $v_1$+ $v_4$, em torno de 66-20 $cm^{-1}$.

É importante salientar que nos espectros de infravermelho, a banda próxima de 3400 $cm^{-1}$, está associado ao fato do KBr não está bem seco, e não a água de hidratação conforme observado nos perfis de TGA da Seção 4.3.

**Tabela 4.2** Atribuições das bandas do íon nitrato ‘‘livre’’ e na forma complexada em sistema do tipo $Ln(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$. Adapt ref [60].

| **Íon Nitrato ‘’livre’’, simetria $D_3h$** | | | **Nitrato ‘’perturbado’’, simetria $C_2v$** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Raman | IR | Atribuição | Atribuição | IR | Raman |
| 1384 | 1384 | $\nu_3(E')$ | $\nu_4(B_1)$ | 1435 | 1450 |
| | | | $\nu_1(A_1)$ | 1355 | 1358 |
| 1048 | ... | $\nu_1(A_1')$ | $\nu_2(A_1)$ | 1043 | 1052 |
| ... | 825 | $\nu_2(A_2'')$ | $\nu_6(B_2)$ | 820 | 823 |
| 719 | 719 | $\nu_4(E')$ | $\nu_3(A_1)$ | 743 | 743 |
| | | | $\nu_5(B_1)$ | - | 713 |

Nos espectros vibracional do IR dos complexos $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ e $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$, Figuras 4.2-4.3, os valores de separação ($\nu_1+\nu_4$) na região de 1700-1800 $cm^{-1}$ são de aproximadamente 55 e 36 $cm^{-1}$, respectivamente, evidenciando que o grupo $NO_3^-$ coordena aos íons $Ln^{3+}$ de forma bidentada. Esse resultado é reforçado a partir dos espectros Raman, os quais apresentam as bandas em torno de 1052 e 713 $cm^{-1}$ (Figura 4.3 e Figuras A.3-A.4).

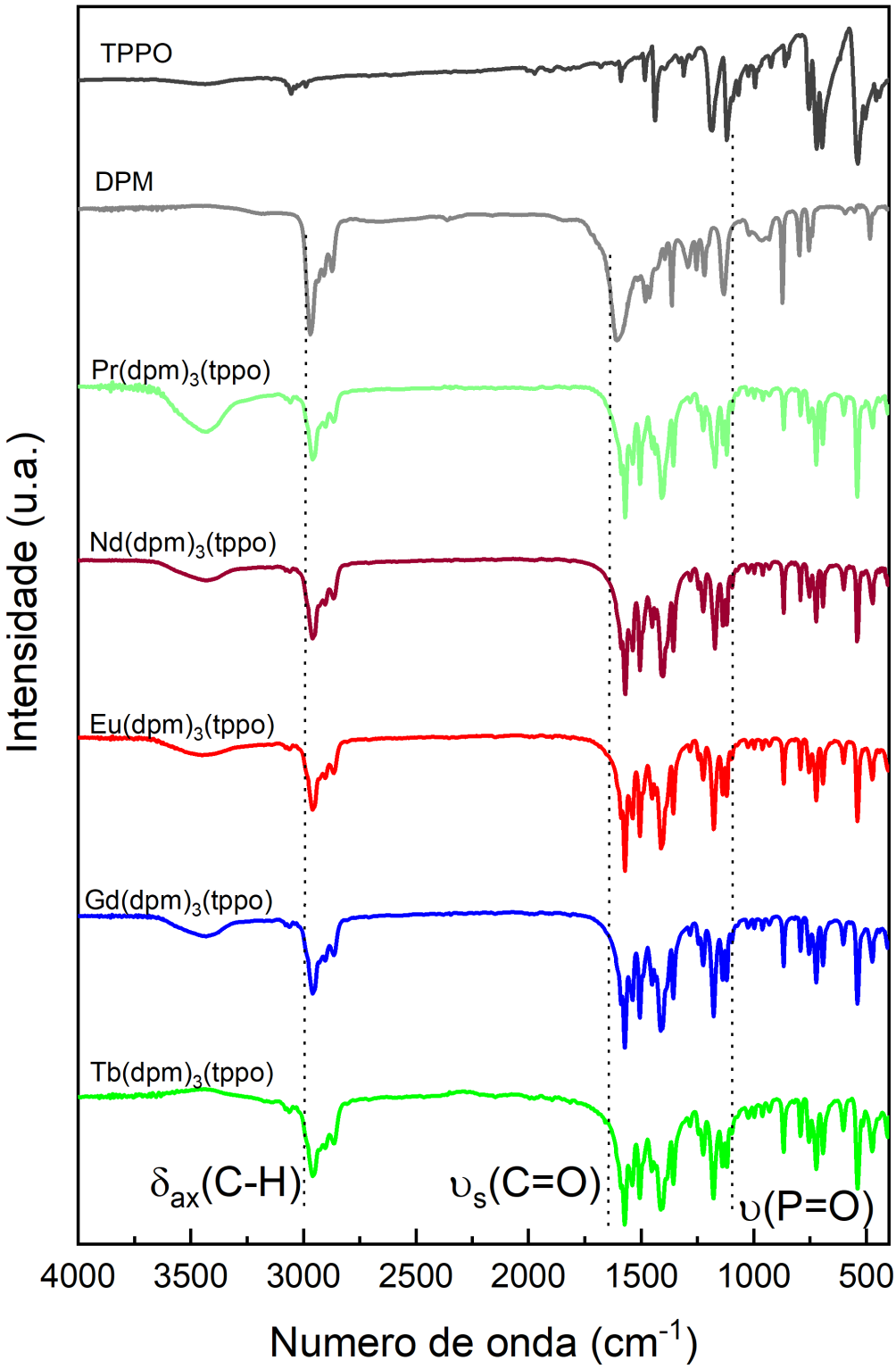



**Figura 4.1** Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $Ln(dpm)_3(tppo)$, em que $Ln^{3+}$ = Pr, Nd, Eu, Gd e Tb.

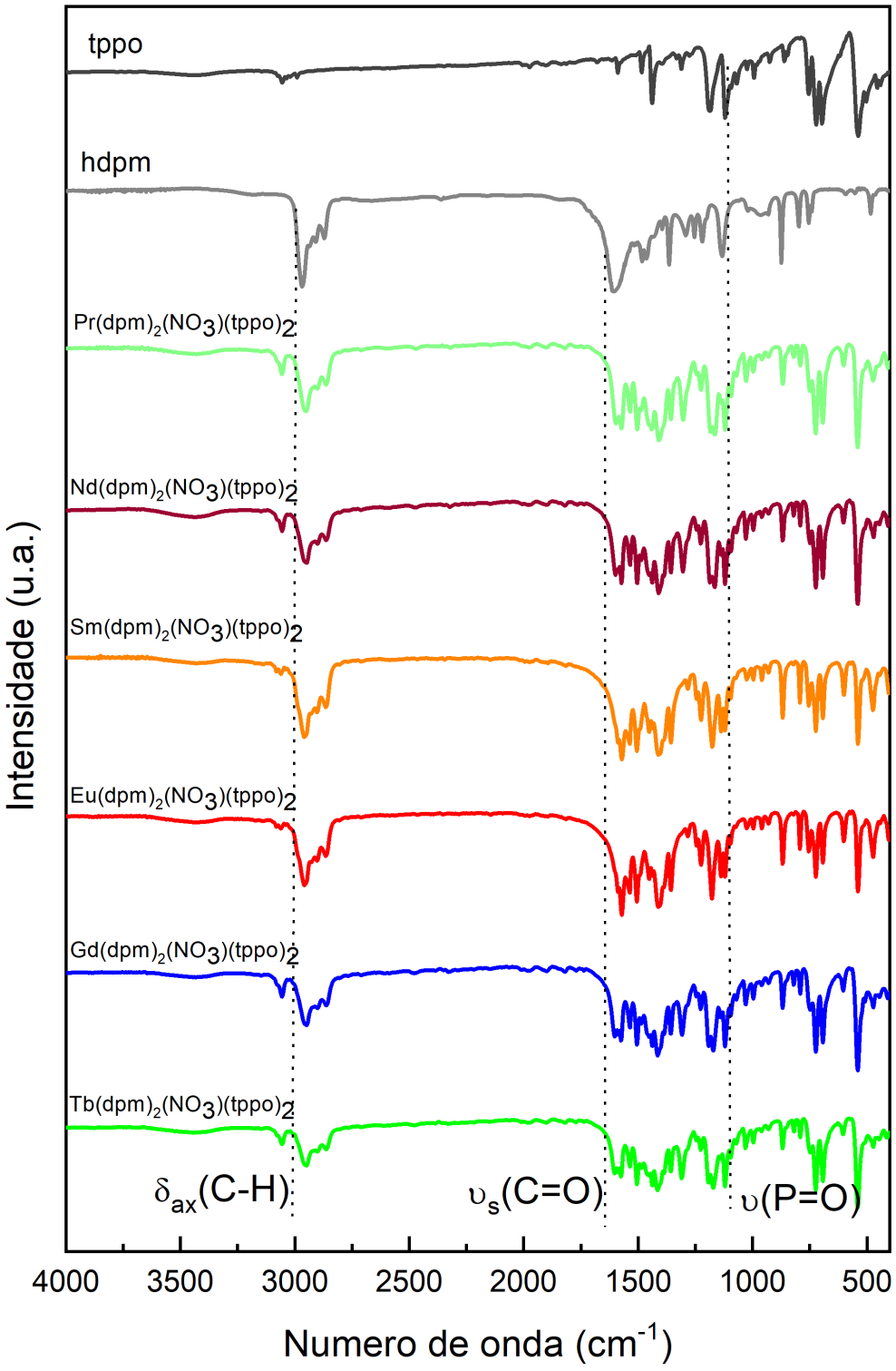



**Figura 4.2** Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$, em que $Ln^{3+}$ = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb.

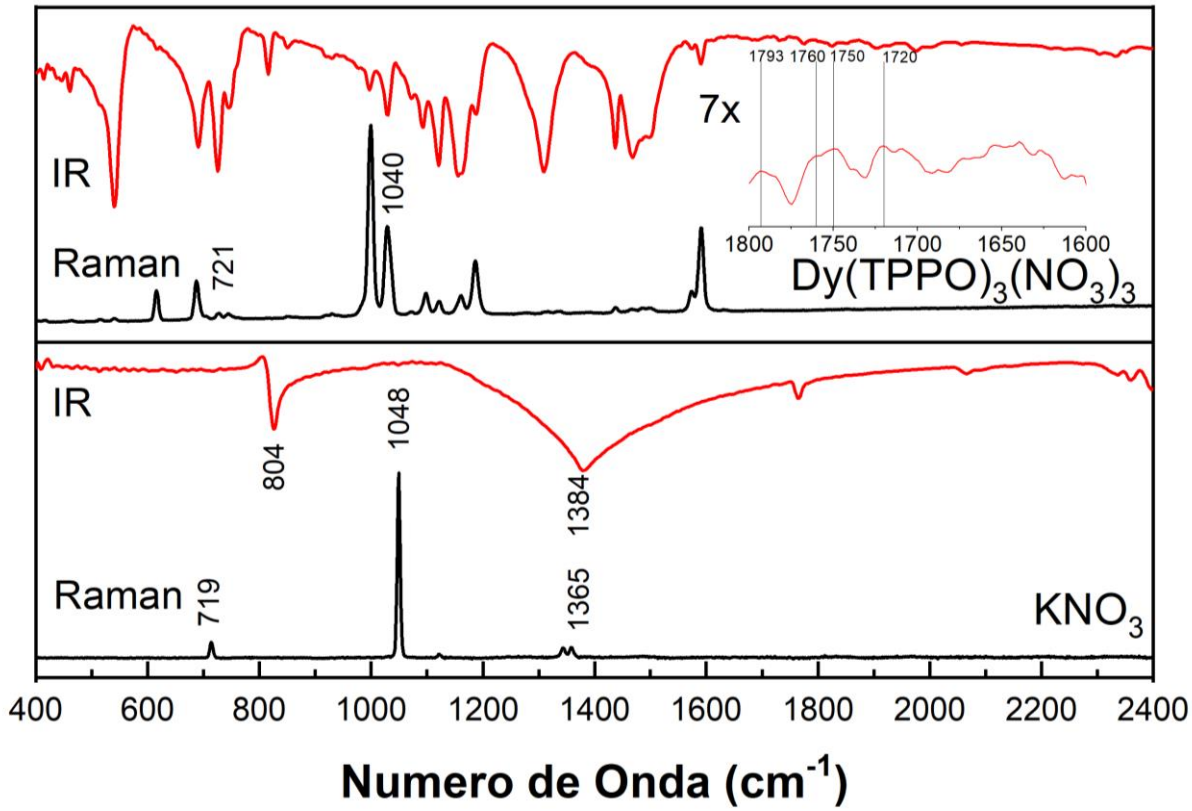



**Figura 4.3** Espectros de IR e Raman do complexo de $Dy(tppo)_3(NO_3)_3$ e do sal $KNO_3$.

## 4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) dos complexos de íons $Ln^{3+}$

As propriedades termogravimétricas dos complexos $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$, $[Ln(dpm)_3(tppo)]$ ($Ln^{3+}$ = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), e $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ ($Ln^{3+}$ = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb) foram investigadas a partir das curvas TGA registradas na faixa de 30 a 900ºC com taxa de 10ºC.$min^{-1}$ em atmosfera de ar sintético.

Como pode ser observado nas Figura 4.4-4.6, não há perda de massa até aproximadamente 230ºC, fornecendo indícios que todas os complexos cristalizam sem moléculas de solvente em sua estrutura, como também inferido a partir da estrutura cristalográfica. De um modo geral, em uma determinada classe de complexo (bis- ou tris-dicetonatos) com diferentes centros metálicos, é observado que as curvas de TGA dos complexos exibem perfis bastante semelhantes, indicando que os íons lantanídeos desempenham um papel menos significativo na mudança da estabilidade térmica nesse tipo de material.

No intervalo de temperatura de 230-400ºC, as curvas de TGA para os complexos $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ (Figura 4.4) mostram um evento de perda de massa abrupto, o qual corresponde a aproximadamente 88,61% do seu peso inicial. Esse comportamento pode ser atribuído à liberação de moléculas de óxido de fosfina e a decomposição térmica parcial do ligante dicetonato coordenado, resultando na espécie diméricas $[Ln_2(dpm)_6]$, as quais sublimam em temperatura baixa, como relatado por Miranda, Y.C [12]. Este fato dificulta uma análise quantitativa mais elaborada do processo de decomposição dessa classe de compostos. Como pode ser observado na Tabela 4.3, o composto de neodímio de fórmula, $[Nd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, apresenta uma perda total de massa em torno de 88,21%, distante do valor calculado para formação do óxido de lantanídeo $Nd_2O_3$ (85,10%). Esse comportamento torna-se mais pronunciado para os complexos contendo centro metálico próximo do final da série, indicando que o impedimento estérico dos ligante na primeira esfera de coordenação pode ser um dos fatores que direcionam esse comportamento térmico.

De maneira semelhante aos compostos de fórmula bis-dicetonatos, os complexos $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$, Figura 4.6, são estáveis até aproximadamente 230ºC. No intervalo 230 a 412ºC ocorre um evento de perda de massa abrupto

correspondente a aproximadamente 69,64% do peso inicial. Essa perda de massa ser atribuída à decomposição de moléculas de óxido de fosfina. Um segundo evento de perda de massa é observado entre 430 e 617ºC, correspondente a 13,46% do seu peso inicial, atribuída à decomposição do material intermediário com a possível formação de uma mistura do óxido e carbonato de lantanídeo como resíduo.

Os tris-dicetonatos, $[Ln(dpm)_3(tppo)]$, são estáveis até aproximadamente 140ºC, Figura 4.5. Entretanto, diferente dos compostos anteriormente mencionado, esses complexos apresenta um único evento de perda de massa no intervalo 170 a 400ºC, sendo que nos complexos até aquele do íon $Gd^{3+}$, uma quantidade significativa de resíduo é obtida, provavelmente devido à formação do óxido do lantanídeo. Porém, para os demais complexos da série somente entre 3 e 0,5% de resíduo obtido (Tabela 4.3). Esse resultado indica que os complexos mais ao final da série sofrem preferencialmente sublimação ao invés de decomposição. Comportamento similar foi relatado por Baxter [62] para complexos de $[Gd(dpm)_3(tppo)]$.

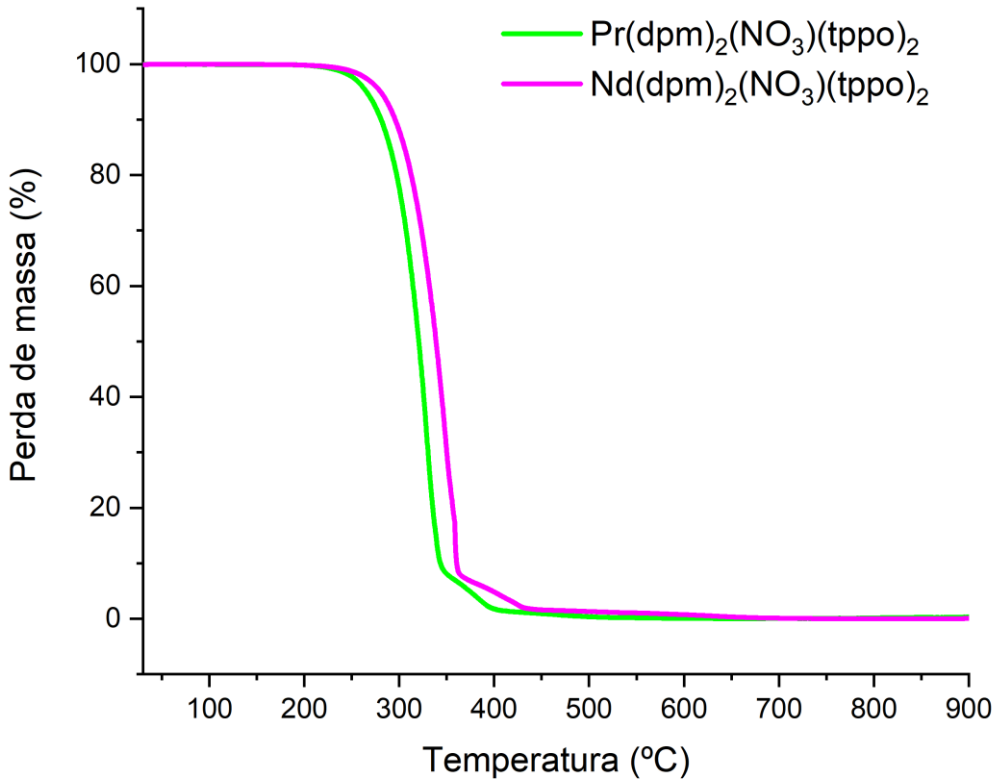



**Figura 4.4** Curvas de TGA dos complexos de $Pr(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$ e $Nd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$, no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

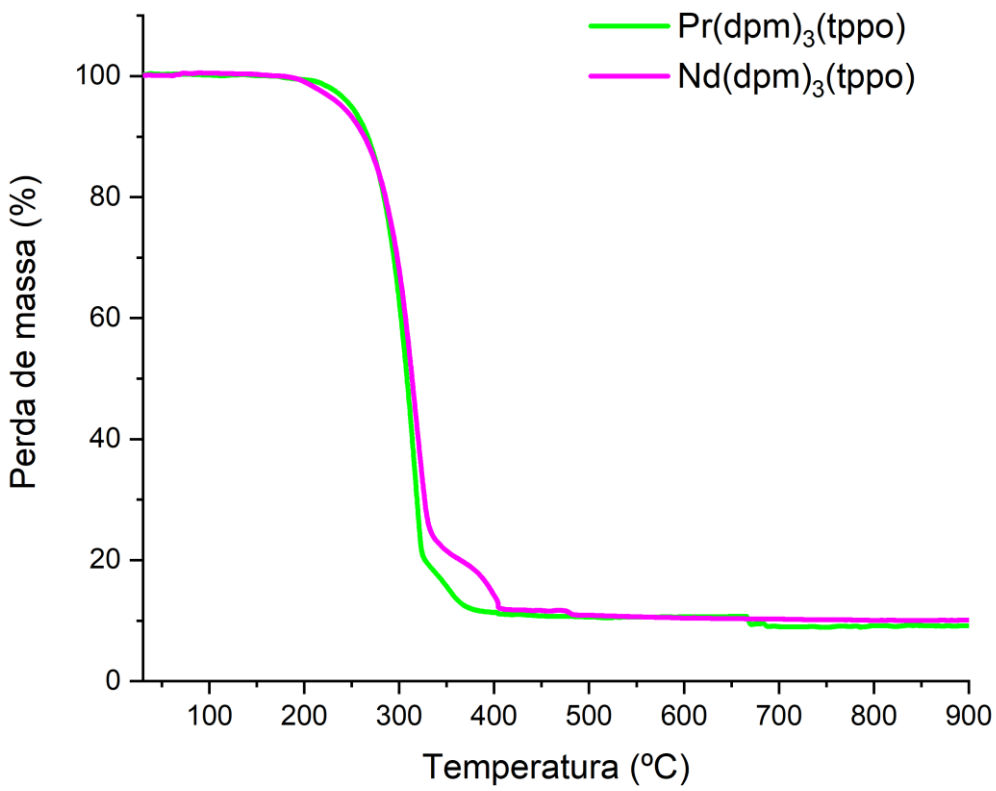



**Figura 4.5** Curvas de TGA dos complexos de $Pr(dpm)_3(tppo)$ e $Nd(dpm)_3(tppo)$, no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

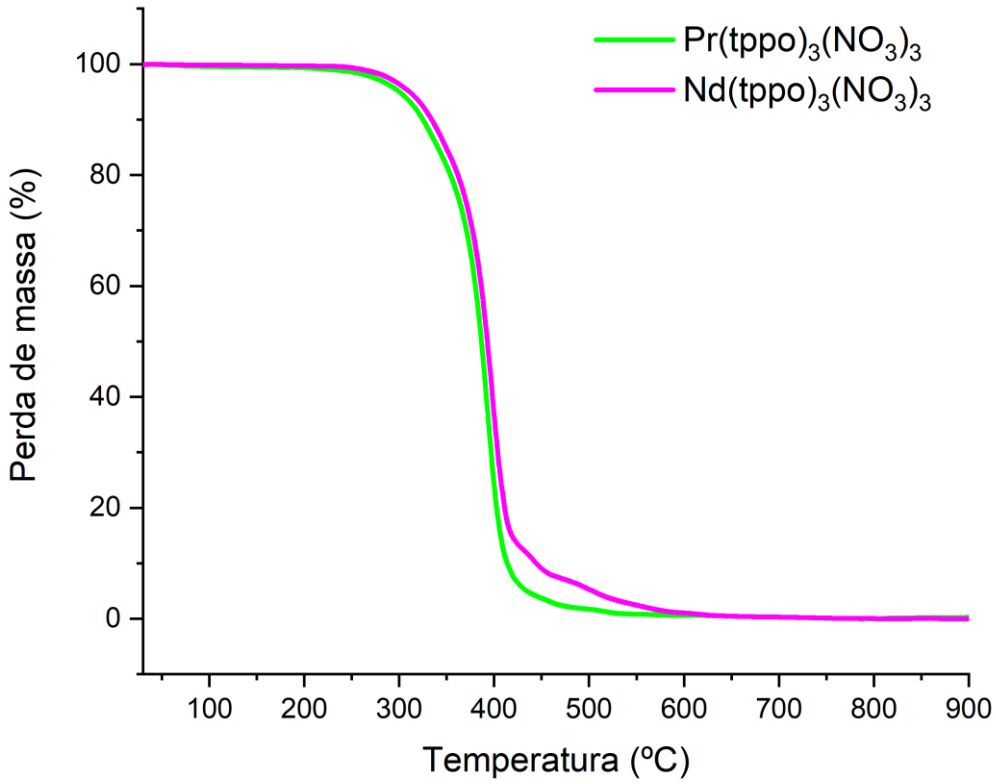



**Figura 4.6** Curvas de TGA dos complexos de $Pr(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Nd(tppo)_3(NO_3)_3$, no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

**Tabela 4.3** Intervalos de temperatura, perda de massa e resíduos obtidos na análise termogravimétricas dos complexos de íons $Ln^{3+}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético.

| Complexo | $T_1$ a $T_2$ | Δm | Residuo (% m) | |
|---|---|---|---|---|
| | °C | % m | Calc. | Exp. |
| $[Pr(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 171-655 | 84,16 | 14,19 | 15,84 |
| $[Nd(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 172-726 | 83,00 | 14,44 | 17,00 |
| $[Sm(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 208-664 | 81,41 | 14,89 | 18,59 |
| $[Eu(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 196-650 | 90,14 | 15,00 | 9,86 |
| $[Gd(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 170-672 | 82,02 | 15,38 | 17,98 |
| $[Tb(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 239-771 | 82,35 | 15,50 | 17,65 |
| $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 231-687 | 81,72 | 15,76 | 18,28 |
| $[Ho(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 237-642 | 80,58 | 15,93 | 19,42 |
| $[Er(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 145-694 | 81,90 | 16,10 | 18,10 |
| $[Tm(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 170-694 | 82,05 | 16,21 | 17,95 |
| $[Yb(tppo)_3(NO_3)_3]$ | 157-614 | 84,85 | 16,50 | 15,15 |
| $[Pr(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 229-404 | 85,61 | 14,64 | 14,39 |
| $[Nd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 200-677 | 88,21 | 14,90 | 11,79 |
| $[Eu(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 245-409 | 86,47 | 15,48 | 13,53 |
| $[Gd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 203-578 | 89,05 | 15,87 | 10,95 |
| $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ | 227-408 | 93,19 | 15,99 | 6,81 |
| $[Pr(dpm)_3(tppo)]$ | 133-456 | 89,53 | 17,02 | 10,47 |
| $[Nd(dpm)_3(tppo)]$ | 168-441 | 88,40 | 17,30 | 11,60 |
| $[Eu(dpm)_3(tppo)]$ | 145-662 | 91,10 | 17,95 | 8,90 |
| $[Gd(dpm)_3(tppo)]$ | 174-482 | 96,94 | 18,39 | 3,06 |
| $[Tb(dpm)_3(tppo)]$ | 160-517 | 96,52 | 18,53 | 3,48 |
| $[Dy(dpm)_3(tppo)]$ | 172-452 | 98,84 | 18,82 | 1,16 |
| $[Ho(dpm)_3(tppo)]$ | 195-413 | 99,43 | 19,02 | 0,57 |
| $[Er(dpm)_3(tppo)]$ | 170-434 | 99,42 | 19,21 | 0,58 |
| $[Tm(dpm)_3(tppo)]$ | 135-523 | 99,21 | 19,35 | 0,79 |
| $[Yb(dpm)_3(tppo)]$ | 192-389 | 99,08 | 19,68 | 0,91 |

## 4.4 Estrutura de raio X (método de monocristal)

Os monocristais dos complexos $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ apropriados para a coleta de difração de raios-X, foram obtidos a partir da evaporação parcial do solvente das misturas reacionais, conforme descrito na seção 3.3. No entanto, somente a difração de raios-X do complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ foi coletada e sua estrutura resolvida, a qual ainda não foi reportada na literatura.

Na Tabela 4.4 estão dispostos os dados cristalográficos e parâmetros referentes à determinação e refinamento das estruturas do complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$. Como pode ser observado, o complexo bis-dpm cristaliza-se no grupo espacial $P2_1/c$ com valores do parâmetro Z igual a quatro. O baixo valor do índice $R_1$ indica que o modelo cristalográfico assumido está em boa concordância com os dados experimentais da difração de raios-X. A qualidade do ajuste em $F^2$ (*goodness-of-fit on* $F^2$) apresentou valor dentro da faixa entre 0,9 e 1,2, reforçando a qualidade do modelo utilizado no refinamento da estrutura.

**Tabela 4.4** Dados cristalográficos do complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$

| Complexo | $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ |
|---|---|
| Fórmula Molecular | $C_{58}H_{68}NO_9P_2Tb$ |
| Peso Molecular | 1143,99 |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | P $2_1/c$ |
| Comprimento da radiação (pm) | 71,073 |
| a (Å) | 14,7665(5) |
| b (Å) | 18,0396(6) |
| c (Å) | 22,6660(9) |
| *α*/ ° | 90 |
| β/° | 103,5310(10) |
| γ/° | 90 |
| V ($Å^3$) | 5870,2(4) |
| Temperatura/K | 296 |
| $D_c$ ($g.cm^{-3}$) | 1,294 |
| Nº fórmulas unitárias por célula, Z | 4 |
| Nº. de reflexões medidas/independentes | 83729/12037 |
| F(000) | 2360 |
| Dados/Restrições/Parâmetros | 12037/0/586 |
| Método de refinamento | Full-matrix least-squares on $F^2$ |
| Goodness of fit on $F^2$ | 1,079 |
| $R_{int}$ | 0,0410 |
| Índices R final (I > 2σ(I) | $R_1(F)=0,0396$ |
| | $wR_2(F^2)=0,1013$ |
| Índices R (todos os dados) | $R_1(F)= 0,0510$ |
| | $wR_2(F^2)=0,1122$ |

A Figura 4.7 apresenta a estrutura molecular do complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$. Como pode ser observado, o íon $Tb^{3+}$ encontra-se em um ambiente químico coordenado por oito átomos de oxigênio dos ligante, sendo dois deles oriundos de duas moléculas de tppo monodentadas (O1 e O2), quatro a partir de dois bidentado quelantes dpm(O3,O4,O5 e O6) e dois destes pertencentes ao um ânion nitrato ($NO_3^-$) também bidentado (O7 e O8). As moléculas do ligante tppo ocupam posições cis na esfera de coordenação do íon metálico. O mesmo comportamento é observado para as moléculas do ligante dpm. Esses resultados estruturais diferem significativamente daqueles observados reportados na literatura [52] para os complexos bis-decetonatos de fórmula similar $[Ln(\beta\text{-dic})_2(NO_3)(tppo)_2]$, Ln = Sm, Eu ou Tb, e β-dic = tta ou dbm, em que os dois ligantes dicetonatos, assim como as duas moléculas do fosfinóxido, encontram-se em posições aproximadamente opostas. Deve-se ressaltar que os grupos terc-butila nas posições 2 e 6 do ligante dpm exercem um maior impedimento estérico na primeira esfera de coordenação, quando comparados com os grupos substituintes $CF_3$ e tenoil (tta) e fenilas (dbm). Uma comparação entre o sistema obtido $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, e aquele reportado por Pereira,D.K.S [52], $[Tb(dbm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, pode ser realizada a partir das estruturas moleculares dos complexos (Figuras 4.7-4.8).

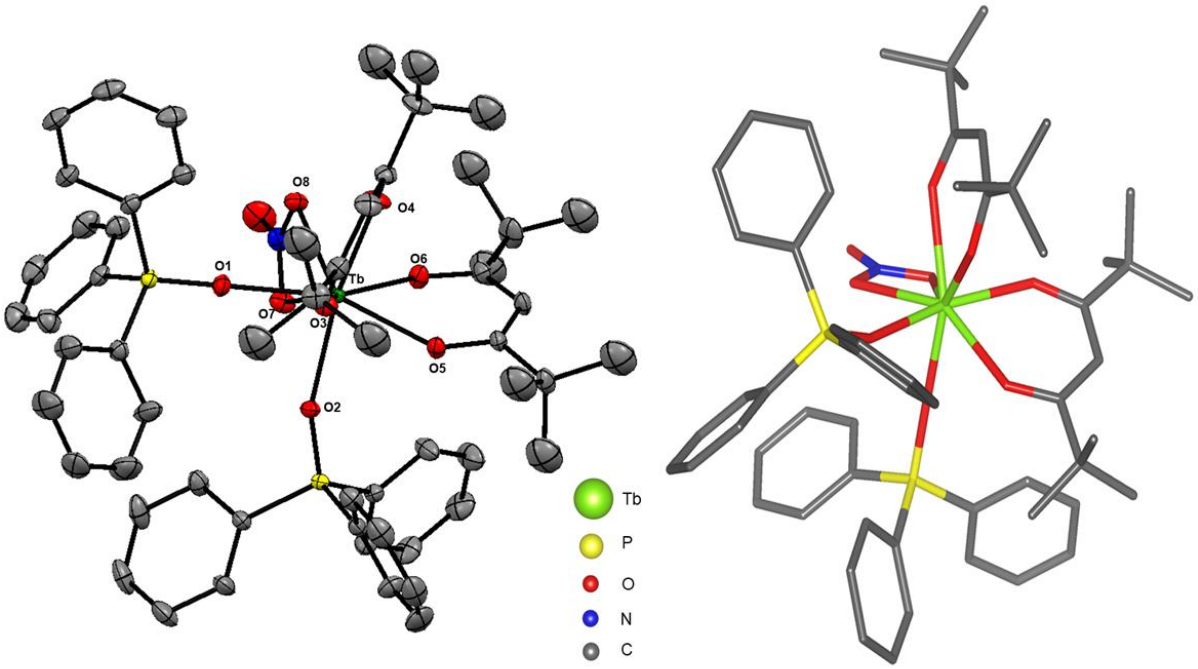



**Figura 4.7** Estrutura cristalina do complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

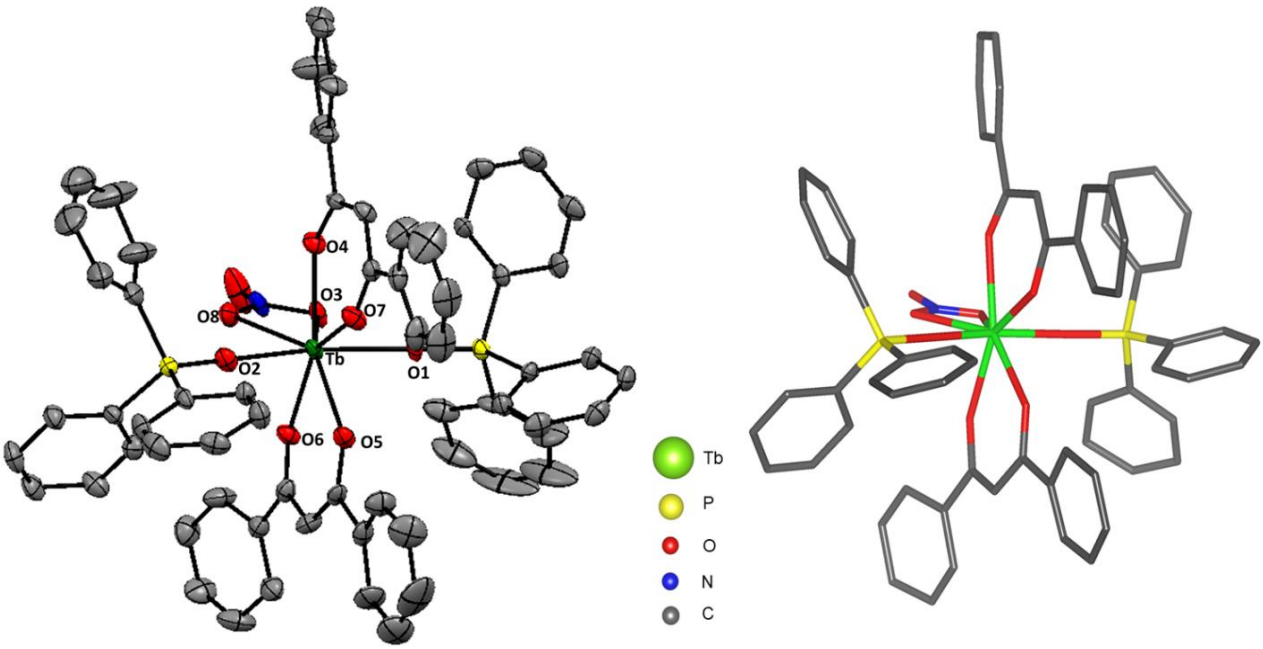



**Figura 4.8** Estrutura cristalina do complexo $[Tb(dbm)_2(NO_3)(tppo)_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

No estudo realizado por Miranda e colaboradores [15], a estrutura do complexo $[Eu(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ foi otimizada pelo método semi-empírico SPARKLE/RM1 tomando como partida a estrutura do complexo $Eu(dbm)_2(NO_3)(tppo)_2$, em que os grupos fenilas foram substituídos pelos grupos terc-butilas. Na estrutura otimizada no vácuo, os ligantes estavam dispostos em posições similares aquela do complexo $[Eu(dbm)_2(NO_3)(tppo)_2]$. Neste caso, dois fatores devem ser considerados: i) A otimização da estrutura no vácuo não leva em consideração interações intermoleculares, as quais são imprescindíveis para estabelecer a estrutura de menor energia no estado sólido e ii) A estrutura otimizada no vácuo pode ter energia próxima aquela em que os ligantes de um mesmo tipo encontram-se em posições aproximadamente opostas. Outro aspecto que deve ser considerado é a possibilidade de mudanças estruturais nos complexos $Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, variando-se o íon Ln ao longo da série dos íons lantanídeos. Deve-se ressaltar que mudanças estruturais são comuns em complexos de íons lantanídeos ao longo da série quando ligantes exercem grande impedimento estéricos. Conforme informado na seção 4.3 deste trabalho, os complexos de dpm até o meio da série são obtidos na forma de dímeros, enquanto ao final, resultam em sistemas moleculares simples. Neste contexto, um estudo teórico mais elaborado, expandido-se a estrutura cristalina, ou ainda, cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), pode ser efetuado no sentido de obter uma estrutura teórica mais próxima daquelas experimentais. A partir dos dados obtidos teoricamente e, utilizando novas metodologias teóricas desenvolvidas recentemente sobre espectroscopia de íons lantanídeos, será possível obter informações mais detalhadas do ambiente químico ao redor do centro metálico.

O poliedro de coordenação do complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ (Figura 4.9) é formado por oito átomos de oxigênio diretamente ligado ao íon $Tb^{3+}$ e assemelhasse a um dodacaedro distorcido , apresentando uma simetria próxima a $D_{2d}$. Na Tabela 4.5 encontram-se alguns comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo de $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$. As distancias de ligação mais longas $Tb^{3+}$-O são aquelas envolvendo o íon nitrato ($NO_3^-$), possuindo valores de 2,500 Å (Tb-O7) e 2,523 Å (Tb-O8). Essa característica, pode ser uma consequência da alta tensão existente no pequeno anel quelante formado pelos seus átomos de oxigênio e o metal central [52]. Enquanto as moléculas do ligante dpm, apresentam distâncias de ligação Tb-O

curtas, sendo a menor 2,250 Å(Tb-O5), e as maiores: 2,354 Å(Tb-O3), 2,334 Å(Tb-O5) e 2,315 Å(Tb-O6).

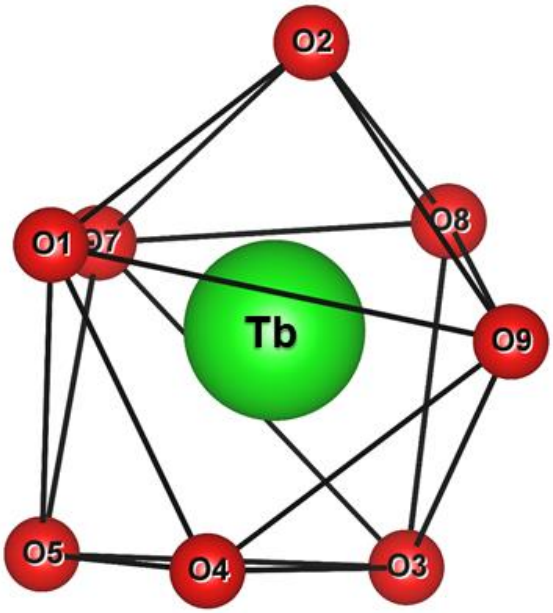



**Figura 4.9** Poliedro de coordenação do íon $Tb^{3+}$ no complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$.

**Tabela 4.5** Comprimento (Å) e ângulos de ligação (º) selecionados em torno do íon $Tb^{3+}$ no complexo $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$

| **Comprimento de ligação (Å)** | | | |
|---|---|---|---|
| Tb1-O6 | 2,315(3) | Tb1-O1 | 2,345(3) |
| Tb1-O5 | 2,334(3) | Tb1-O7 | 2,500(3) |
| Tb1-O4 | 2,250(3) | Tb1-O8 | 2,523(3) |
| Tb1-O3 | 2,354(3) | | |
| Tb1-O2 | 2,330(3) | | |
| **Ângulos de Ligação (º)** | | | |
| O6-Tb-O5 | 70,9(1) | O1-Tb-O8 | 74,9(1) |
| O6-Tb-O1 | 144,2(1) | O1-Tb-O4 | 101,1(1) |
| O6-Tb-O7 | 71,9(1) | O1-Tb-O3 | 73,8(1) |
| O6-Tb-O8 | 72,4(1) | O1-Tb-O2 | 83,4(1) |
| O6-Tb-O4 | 83,8(1) | O7-Tb-O8 | 50,6(1) |
| O6-Tb-O3 | 139,8(1) | O7-Tb-O4 | 124,1(1) |
| O6-Tb-O2 | 104,0(1) | O7-Tb-O3 | 148,2(1) |
| O5-Tb-O1 | 144,1(1) | O7-Tb-O2 | 75,8(1) |
| O5-Tb-O7 | 126,9(1) | O8-Tb-O4 | 74,4(1) |
| O5-Tb-O8 | 140,4(1) | O8-Tb-O3 | 128,4(1) |
| O5-Tb-O4 | 87,6(1) | O8-Tb-O2 | 125,3(1) |
| O5-Tb-O3 | 75,9(1) | O4-Tb-O3 | 72,7(1) |
| O5-Tb-O2 | 78,1(1) | O4-Tb-O2 | 160,2(1) |
| O1-Tb-O7 | 76,3(1) | O3-Tb-O2 | 90,3(1) |

## 4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-VIS e NIR

Os estudos das propriedades espectroscópicas dos complexos lantanídeos trivalentes de fórmulas gerais $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, $[Ln(dpm)_3(tppo)]$ e $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$, foram realizados através dos espectros de excitação, emissão e reflectância difusa, sendo registrados nas regiões espectrais do UV-Vis e do Infravermelho próximo(NIR), como apresentado nas sub-seções 4.4.1-4.4.3 e ao Apêndice dessa dissertação.

### 4.5.1 Espectroscopia de Reflectância dos complexos de $Pr^{3+}$

O praseodímio trivalente de configuração eletrônica $[Xe]4f^2$, possui 91 microestados, com total de 7 termos espectroscopicos que resulta no desdodramento do acoplamento spin-orbita formando 13 niveis de energia, responsaveis por bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais f-f. A Figura 4.10, apresenta os espectros de reflectância difusa dos complexos $[Pr(tppo)_3(NO_3)_3]$, $[Pr(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ e $[Pr(dpm)_3(tppo)]$ no estado sólido, no intervalo espectral de 190 a 800 nm. Na região do ultravioleta, esses espectros são caracterizados por uma banda intensa (200-400 nm) associada à transição permitida por spin π-π* dos ligantes dpm e tppo (Figura 4.10). A banda referente à transição intraconfiguracional $4f^2\ {}^3H_4 \rightarrow {}^1S_0$ não é observada, uma vez que a mesma está sobreposta com a banda do ligante. Já na região do visível, os espectros desses complexos, apresentam bandas finas oriundas de transições intraconfiguracionais proveniente do estado fundamental $^3H_4$ para os estados excitados: $^1I_6$(~443 nm), $^3P_0$(~470 nm), e $^1D_2$(~588 nm) (Figura 4.10). As altas intensidades das transições $^3H_4 \rightarrow {}^1I_6$ e $^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$, refletem suas naturezas hipersensíveis, pois obedecem a regra de seleção em que $|\Delta J|=2$, estabelecidas por Judd-Ofelt [65].

Comprando os espectros dos complexo bis e tris-dicetonatos de $Pr^{3+}$ com aquele do complexo $[Pr(tppo)_3(NO_3)_3]$, na região do visível, é possível observar as bandas associadas às transições intraconfiguracionais exibem perfis semelhantes [11], [65].

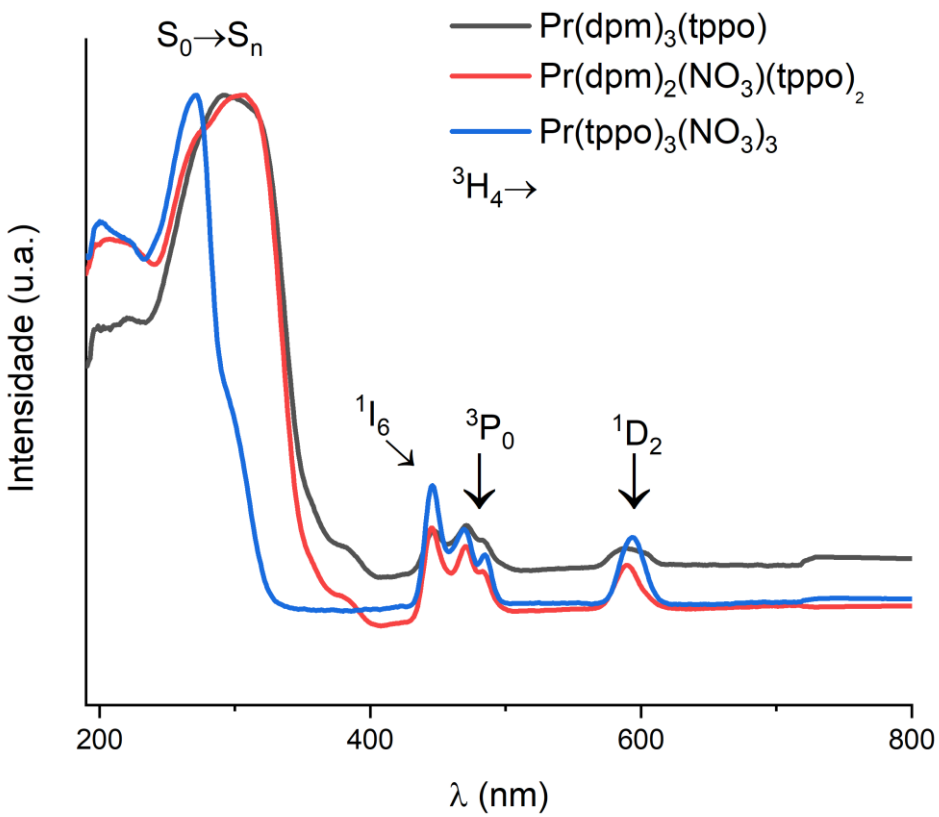



**Figura 4.10** Espectros de reflectância dos complexos $Pr(tppo)_3(NO_3)_3$, $Pr(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$ e $Pr(dpm)_3(tppo)$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 800 nm.

### 4.5.2 Espectroscopia de Reflectância dos complexos de $Nd^{3+}$

O neodímio trivalente de configuração eletrônica [Xe]$4f^3$, possui 41 níveis de energia. Devido a esse grande número de níveis, os espectros de absorção de $Nd^{3+}$ contêm muitas bandas devido às transições intraconfiguracionais f-f. A Figura 4.8, apresenta as propriedades dos espectros de absorção de reflectância difusa dos complexos $[Nd(tppo)_3(NO_3)_3]$, $[Nd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ e $[Nd(dpm)_3(tppo)]$ que são estudadas no estado sólido, sendo registrados no intervalo espectral de 190 a 1200 nm.

Os espectros de absorção desses complexos de neodímio (Figura 4.11), na região espectral de 200-400 nm, apresentam perfis similares aqueles para os respectivos compostos de $Pr^{3+}$, considerando que as bandas nessa região espectral são oriundas do ligantes coordenados. Os espectro de absorção dos complexos $[Nd(tppo)_3(NO_3)_3]$, $[Nd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ e $[Nd(dpm)_3(tppo)]$, na região do visível, apresentam 8 transições do nível $^4I_{9/2}$ para os níveis excitados do íon $Nd^{3+}$: $^2P_{1/2}$(~431 nm), $^2K_{15/2}$(~476 nm),$^4G_{9/2}$(~514 nm), $^4G_{7/2}$(~530 nm), $^4F_{9/2}$(~679 nm), $^4F_{7/2}$(~740 nm), e $^4F_{5/2}$(~802 nm) (Figura 4.11). A transição $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4G_{5/2}$, localizada em ~584 nm é hipersensível, e encontra-se sobreposta por uma transição menos intensa $^4I_{9/2}\rightarrow{}^2G_{7/2}$ [66].

Comparando-se os espectros dos compostos bis e tris-dicetonatos, é possível observar que a banda atribuída as transições centradas nos ligantes ($S_1\rightarrow S_n$) encontra-se levemente deslocada para menor energia(maior comprimento de onda), sugerindo que as alterações na primeira esfera de coordenação levam a pequenas variações na estrutura de níveis de energia do ligante.

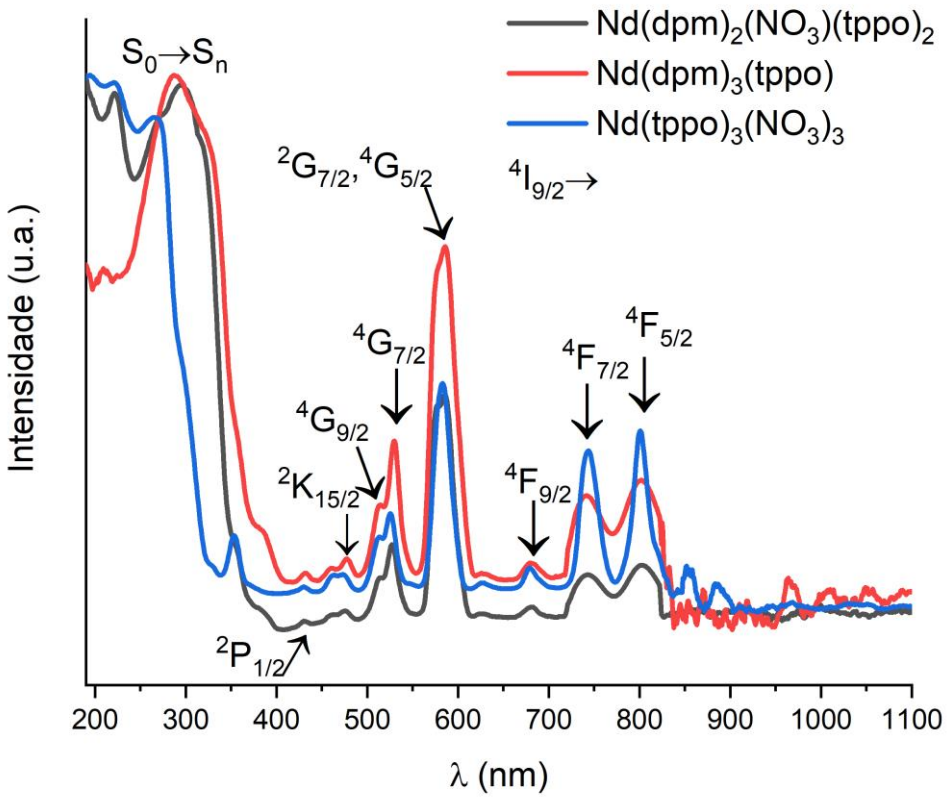



**Figura 4.11** Espectros de reflectância dos complexos $Nd(tppo)_3(NO_3)_3$, $Nd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$ e $Nd(dpm)_3(tppo)$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm.

### 4.5.3 Espectroscopia de Reflectância dos complexos de $Dy^{3+}$

O disprósio (III) com configuração eletrônica [Xe] $4f^9$ apresenta um total de 73 termos multipletos e 198 níveis de energia, dentre esses o $^6H_{15/2}$ é o nível fundamental. A Figura 4.12, apresenta os espectros de reflectância difusa dos complexos de $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$, e $[Dy(dpm)_3(tppo)]$, no estado sólido, registrados no intervalo espectral de 190 a 1400 nm.

Os espectros de absorção desses complexos de disprósio na região espectral de 190-350 nm, exibem bandas dos ligantes com perfis similares. No entanto, ao contrário do que foi observado nos espectros dos compostos dos íons $Pr^{3+}$e $Nd^{3+}$, os compostos de $Dy^{3+}$ não exibem transições hipersensíveis na região do vísivel. Por outro lado, os espectros dos complexos de $Dy^{3+}$ são ricos em bandas finas na região do NIR, as quais podem ser atribuídas às transições do nível fundamental $^6H_{15/2}$ para os multipletos excitados: $^6F_{3/2}$(~803 nm), $^6F_{7/2}$(~901 nm),$^6F_{9/2}$(1087 nm), e $^6F_{11/2}$(1273 nm) (Figura 4.12) [67]. Dentre as bandas observadas nos espectros, a de maior intensidade é aquela associada à transição de $^6H_{15/2}\rightarrow{}^6F_{11/2}$ apresenta maior sensibilidade ao ligante, pois está em conformidade com as regras de seleção de quadrupolar-eletrica, isto é:$|\Delta J| = 2$, $|\Delta L| = 0$ e $|\Delta S| = 0$, portanto, é frequentemente citada como comportamento de hipersensibilidade.

Comparando-se os espectros dos compostos $Dy(tppo)_3(NO_3)_3$ e tris-dicetonatos(Figura 4.12), observa-se que na região das transições intraconfiguracionais, esses têm perfis semelhantes. Entretanto, a banda referente à transição $^6H_{15/2}\rightarrow{}^6F_{11/2}$ mostra-se mais intensa no complexo $Dy(dpm)_3(tppo)$ do que no espectro do precursor $Dy(tppo)_3(NO_3)_3$, é sugerido que a substituição dos três íons $NO_3^-$ e dois ligantes tppo, por três equivalentes do dicetonato dpm, causa uma maior influência sobre a estrutura de níveis de energia dos complexos.

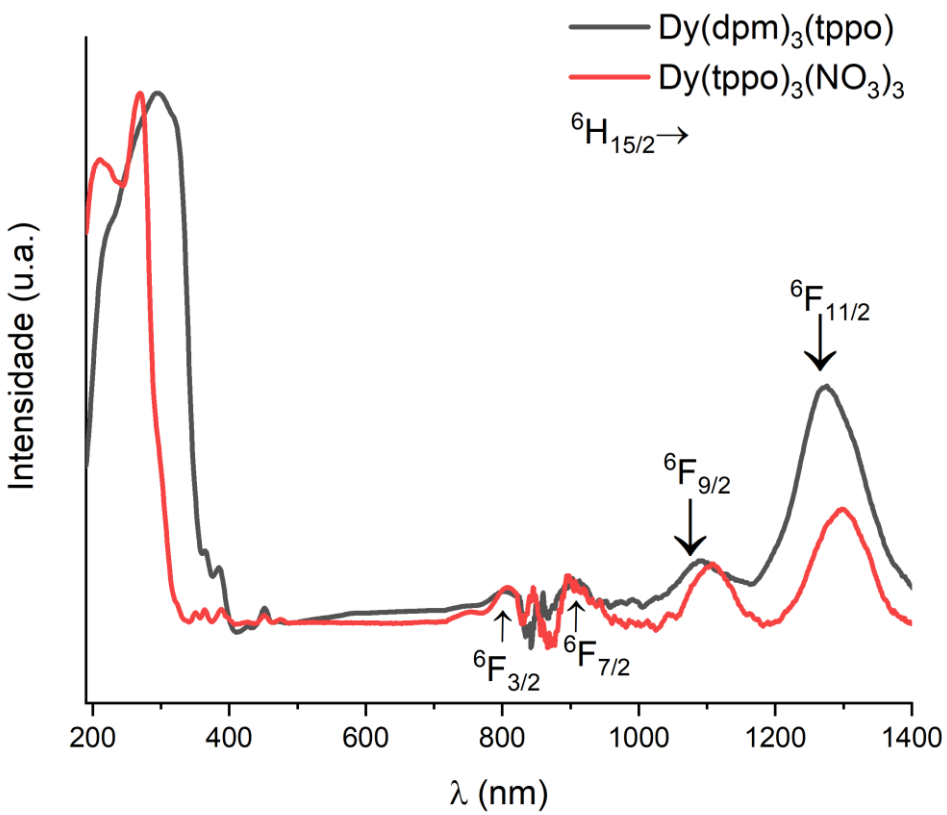



**Figura 4.12** Espectros de reflectância dos complexos $Dy(dpm)_3(tppo)$ e $Dy(tppo)_3(NO_3)_3$ no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1400 nm.

### 4.5.4 Espectroscopia de Reflectância dos complexos de $Er^{3+}$

O érbio (III) tem configuração eletrônica [Xe]$4f^{11}$, semelhante ao íon $Nd^{3+}$( [Xe]$4f^{2}$), ele possui 17 termos espectroscópicos, com 41 níveis, os níveis $^{2S+1}L_J$ são mais espaçados do que $Nd^{3+}$, apresentando $^4I_{15/2}$ como o nível de mais baixa energia. A Figura 4.13, apresenta as propriedades de absorção de reflectância difusa dos complexos de $[Er(tppo)_3(NO_3)_3]$ e $[Er(dpm)_3(tppo)]$, que são estudadas no estado sólido, sendo registrados no intervalo espectral de 190 a 1100 nm.

Os espectros de absorção desses complexos (Figura 4.13), apresentam na região de 400 a 800 nm, seis transições intraconfiguracionais, proveniente do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os estado excitados: $^2K_{15/2}$(~360 nm), $^4G_{11/2}$(~378 nm),($^2G$,$^4F)_{9/2}$(~405 nm), $^4F_{5/2}$(~449 nm), $^4F_{7/2}$(~486 nm), ($^2H$,$^4G)_{11/2}$(~521 nm), $^4S_{3/2}$(~544 nm), e $^4I_{9/2}$(~653 nm). Enquanto na região do infravermelho, apresentam uma única banda referente a transição $^4I_{15/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$(Figura 4.13) [73] ~~[74]~~. Merece atenção o detalhe que a transição $^4I_{15/2}\rightarrow{}^4G_{11/2}$ a 520 nm, ser hipersensível, e é sobreposta por uma transição menos intensa $^4I_{15/2}\rightarrow{}^2H_{11/2}$ [72], [73]. A intensidade relativamente alta dessa transição deve-se ao fato de obedecer às regras de seleção de quadrupolar-elétrica, isto é, apresenta: | ΔL |=2, | ΔS |=0 e | ΔJ |=2, portanto está em conformidade com essa regra é frequentemente classificada como hipersensível.

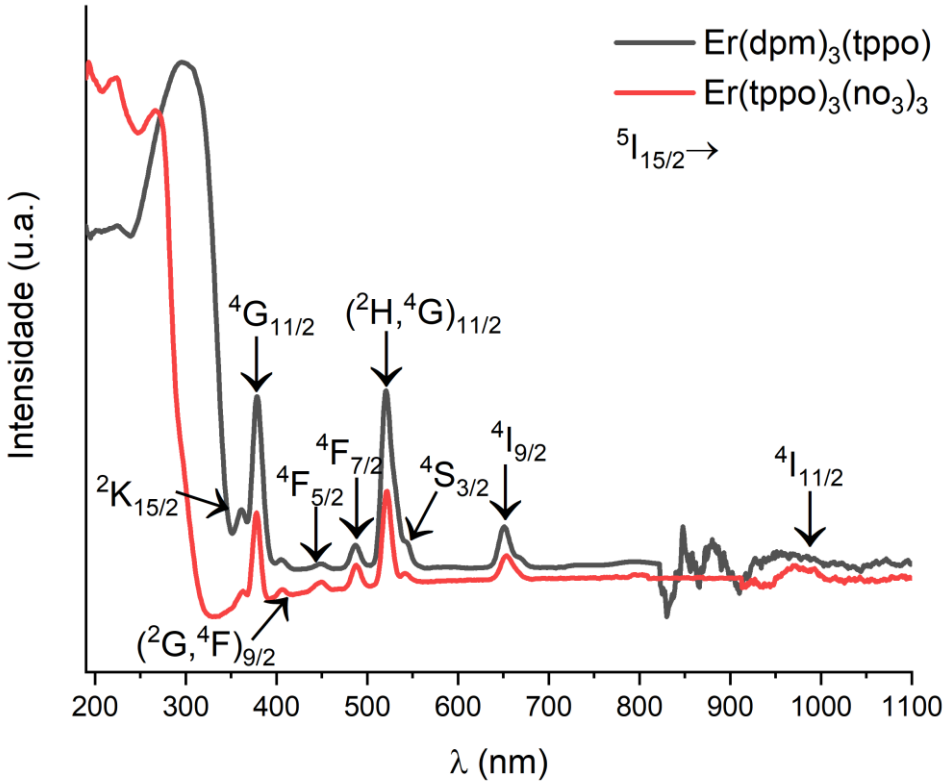



**Figura 4.13** Espectros de reflectância dos complexos $Er(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Er(dpm)_3(tppo)$ no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm.

## 4.6 Luminescência no visível

As propriedades fotofisicas dos complexos de $Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$, $Ln(dpm)_3(tppo)$, $Ln(tppo)_3(NO_3)_3$, na região do visível, ou seja $Ln^{3+}$= Sm, e Dy(III), foram investigado no estado sólido.

### 4.6.1 Fotoluminescência dos complexos de $Sm^{3+}$

O espectro de excitação do complexo de $[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, apresentados na Figura 4.14, foi registrado no estado sólido, a temperatura ambiente (~298 K), no intervalo espectral de 250 à 600 nm, sob emissão monitorada na transição hipersensível $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$($\lambda_{em}$:647 nm). É possível observar uma banda larga na região de 260-396 nm no complexo $[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, atribuída a transição $S_0\rightarrow S_1$, correspondente a excitação dos cromóforos orgânicos. Ademais, é possível também observar uma série de bandas finas, correspondente as transições intraconfiguracionais-$4f^5$, a partir do estado fundamental do Sm(III), $^6H_4$, para os multipletos excitados: $^6H_{5/2}\rightarrow{}^4F_{11/2}$ (~325 nm), $^6H_{5/2}\rightarrow{}^4D_{7/2}$(~338 nm), $^6H_{5/2}\rightarrow{}^3H_{7/2}$(~350 nm),$^6H_{5/2}\rightarrow{}^4D_{3/2}$(~364nm),$^6H_{5/2}\rightarrow{}^6P_{7/2}$(~390nm),$^6H_{5/2}\rightarrow{}^4F_{7/2}$(~405nm),$^6H_{5/2}\rightarrow{}^4M_{19/2}$(~418nm),$^6H_{5/2}\rightarrow{}^4M_{19/2}$(~426 nm),$^6H_{5/2}\rightarrow{}^4F_{3/2}$(~451 nm), e $^6H_{5/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$.(~467 nm) (Figura 4.14).

O espectro de excitação do complexo$[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ (Figura 4.14) da25 indícios que a transferência de energia do ligante para o centro do Sm(III), é ineficiente, pois a banda de excitação $S_0\rightarrow S_1$, correspondente a excitação do ligante orgânico possui energia com aproximadamente a mesma intensidade das transições intraconfiguracionais-4f do centro metálico [29].

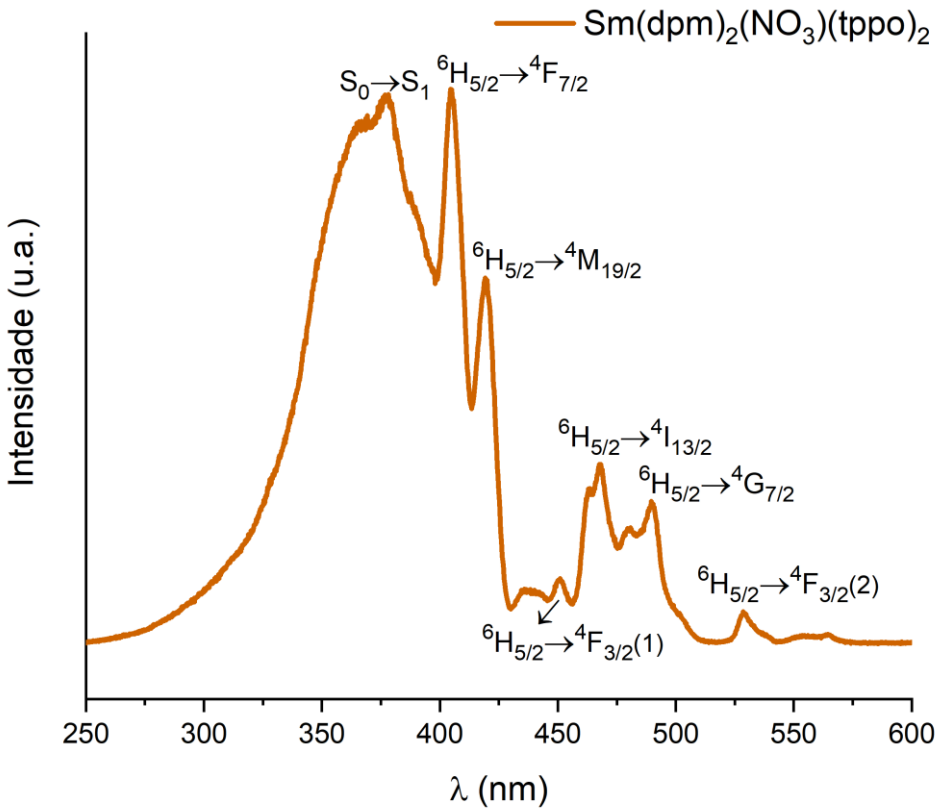



**Figura 4.14** Espectro de excitação do complexo $[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, no intervalo de 250 a 600 nm, registrado a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ ($\lambda_{em}$:647 nm).

A Figura 4.15 exibe o espectro de emissão do complexo de $[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, registrado a 298 K, na região espectral de 550 a 700 nm, sob excitação nas transições intraligante ($S_0\rightarrow S_1$) em 370 nm. Esse espectro é caracterizado pela presença de três bandas finas devido o decaimento radiativo do nível $^4G_{5/2}$ para os níveis de mais baixa energia: $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$(~565 nm),$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$(~600 nm), e $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$(~647 nm), centradas na configuração-$4f^5$, sendo estes espectros dominados pela transição hipersensível $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$.

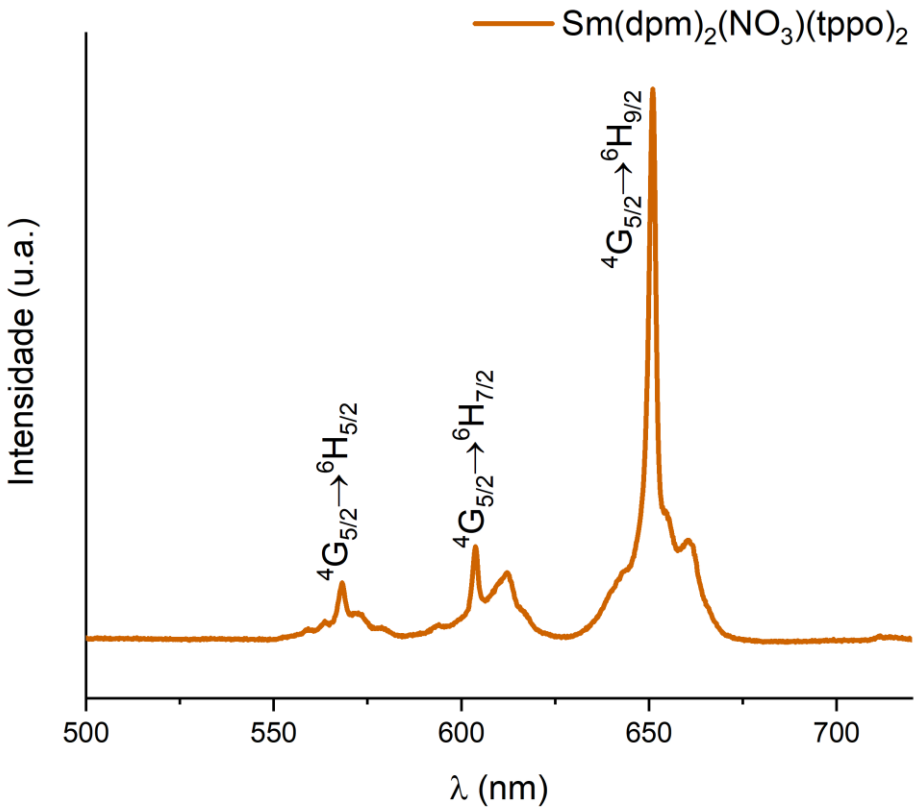



**Figura 4.15** Espectro de emissão do complexo de $[Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ no intervalo de 500 a 720 nm, registrado a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0 \rightarrow S_1$).

### 4.6.2 Fotoluminescência dos complexos de $Dy^{3+}$

O espectro de excitação do complexo $[Dy(dpm)_3(tppo)]$ foi registrado no estado sólido, a temperatura ambiente (298 K), sob emissão monitorada na transição da hipersensibilidade ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) (Figura 4.16). De forma similar ao que ocorre para os complexos β-dicetonatos contendo o íon $Tb^{3+}$, os espectros são caracterizados pela presença de uma banda larga na região espectral de 250 a 400 nm, atribuída a excitação do ligante orgânico ($S_0 \rightarrow S_1$). Ademais, é possível observar o surgimento de uma série de transições intraconfiguracionais-$4f^{10}$ a partir do fundamental $^6H_{15/2}$ para os multipletos excitados: $^4G_{11/2}$(425 nm), $^4I_{15/2}$(452 nm), e $^4F_{9/2}$(467 nm) (Figura 4.16) [67], [85]. A intensidade relativa entre a banda larga do ligante e as bandas relativas às transições centrada no íon metálico evidenciam um processo de sensibilização da luminescência do íon $Dy^{3+}$ mais eficiente via efeito antena do que através do processo de excitação direta. Ainda na Figura 4.16, tem-se o espectro de excitação do $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$, com emissão monitorada na transição hipersensível $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (575 nm), registrado a temperatura ambiente. Este, apresenta comportamento espectral similar ao espectro do complexo $[Tb(tppo)_3(NO_3)_3]$, em que, a intensidade da banda intraligante é aproximadamente nula na região de maior energia, enquanto na região de menor energia, é caracterizado por bandas finas associadas as transições intraconfiguracionais do nível $^6H_{15/2}$ para os níveis excitados $^{2S+1}L_J$ do centro metálico.

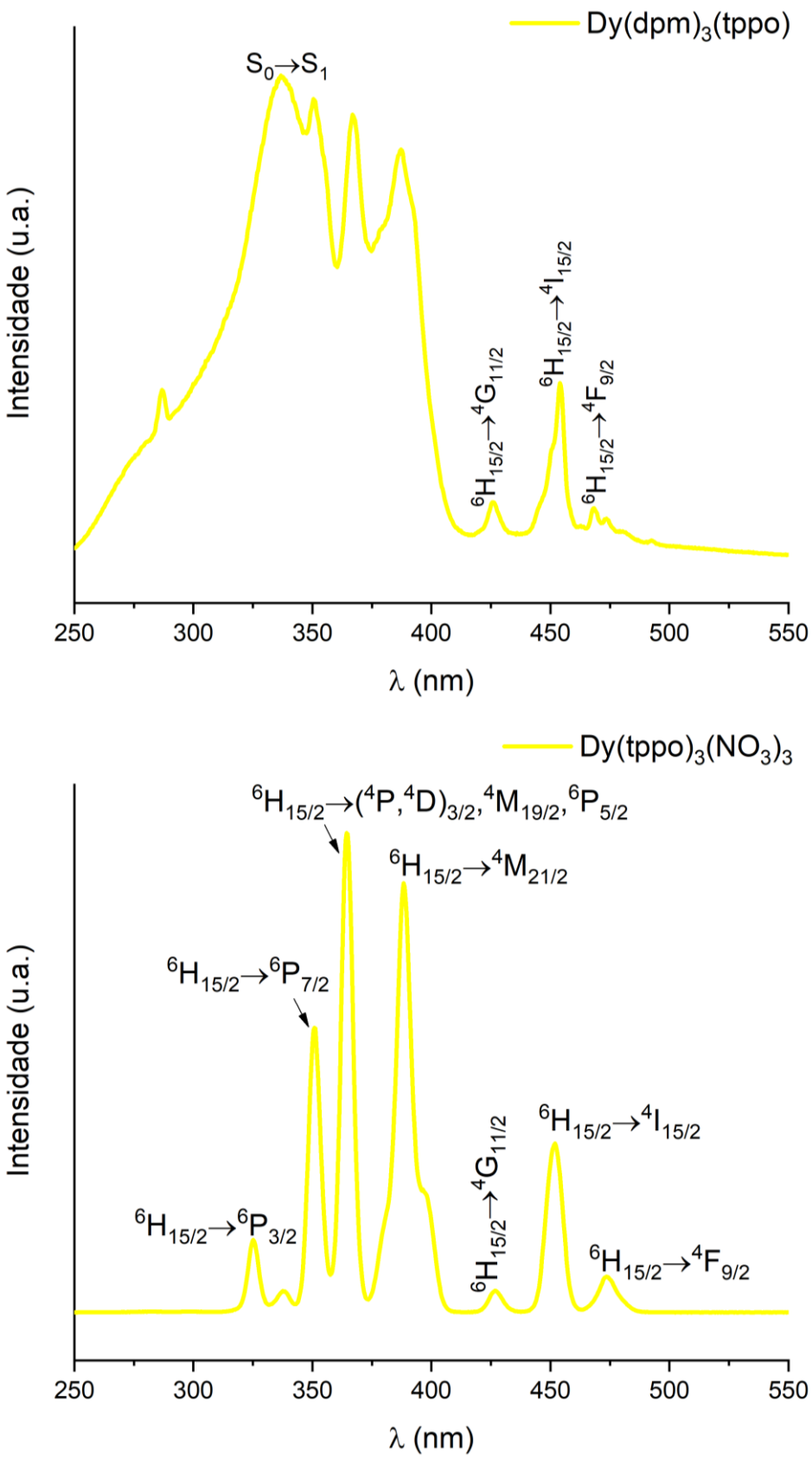



**Figura 4.16** Espectros de excitação dos complexos de [Dy(dpm)$_3$(tppo)] e [Dy(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 250 a 550 nm, registrado a 298 K, com emissão monitorada na transição hipersensível $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ ($\lambda_{em}$:572 nm).

Os espectros de emissão dos complexos $[Dy(dpm)_3(tppo)]$ e $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$, ilustrados na Figura 4.17, foram registrados a 298 K, na região de 450 a 700 nm, sob excitação nas transições intraligantes ($S_0 \rightarrow S_1$) em 370 nm. Nesses espectros surgem três bandas finas devido ao decaimento radiativo do nível de emissão $^4F_{9/2}$ para os níveis mais baixa energia. Estes são atribuídos as transições (i) $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$(488 nm) com emissão no azul,(ii) $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$(572 nm) na região de emissão no amarelo do Dy(III)e (iii) $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$(665 nm) (Figura 4.17). A transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ é permitida por dipolo-magnético e sua intensidade relativa não muda com a mudança no campo local em torno do íon $Dy^{3+}$. A banda mais intensa no espectro desses complexos é aquela atribuída à transição permitida por dipolo-elétrico forçado $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, a qual é proeminente apenas quando o íon $Dy^{3+}$ encontra-se em um ambiente de baixa simetria [86].

O espectro de emissão do complexo de $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$, foi registrado sob excitação direta do íon, em 365 nm [$^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{19/2}$, $^6P_{5/2}$, $(^4P,^4D)_{3/2}$]. De forma similar ao observado nos espectros dos complexos contendo o ligante β-dicetonato, o espectro é caracterizado por bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais. No entanto, observa-se que as bandas no espectro do complexo $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$ são menos desdobradas, podendo ser atribuída a uma maior simetria nos compostos $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$.

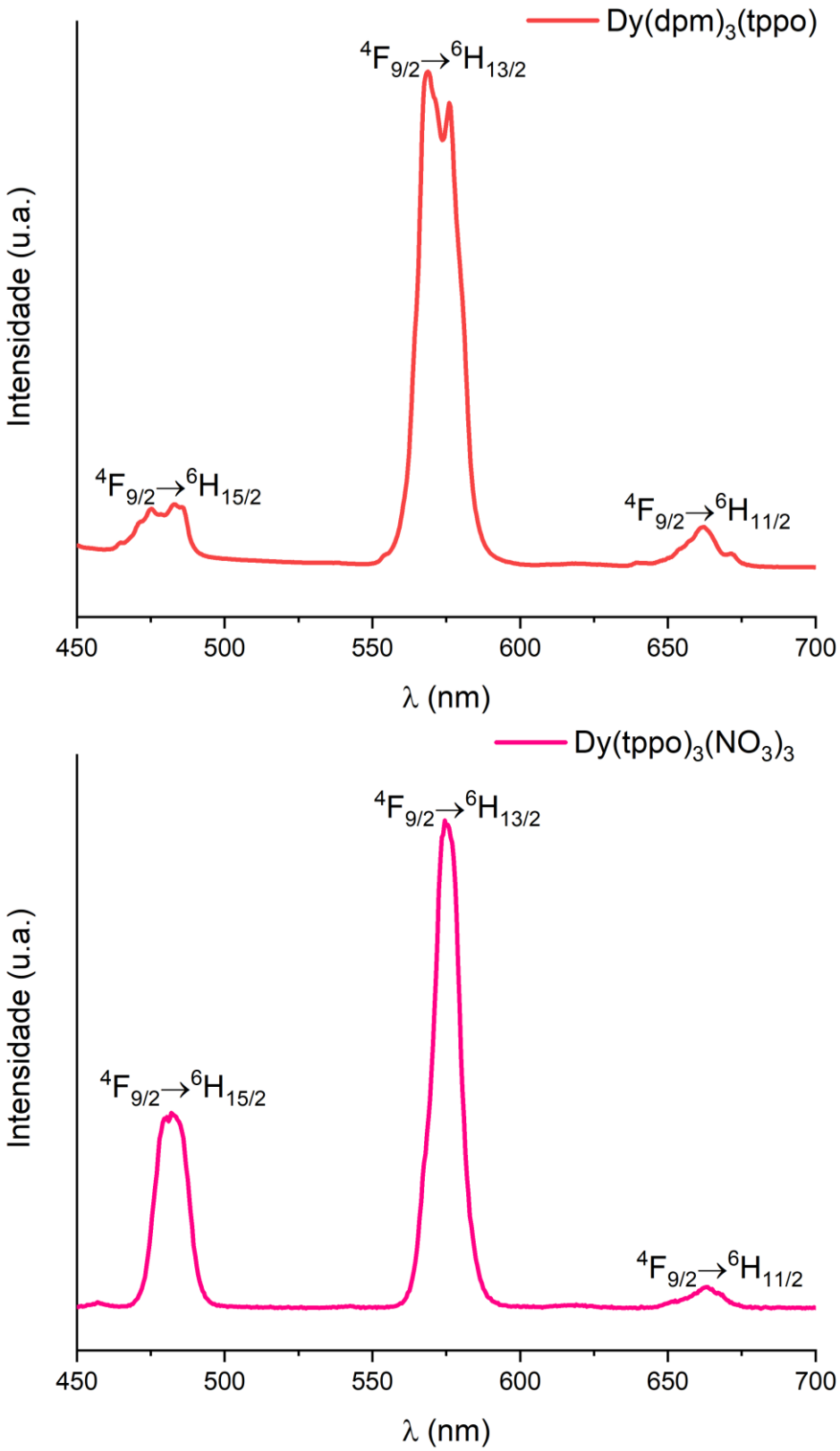



**Figura 4.17** Espectro de emissão dos complexos de [Dy(dpm)$_3$(tppo)] e [Dy(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$] no intervalo de 450 a 700 nm, registrados a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0 \rightarrow S_1$) e $^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{19/2}$, para os β-dicetonatos, e no sistema de tppo respectivamente.

## 4.7. Luminescência NIR

As propriedades fotofisicas dos complexos de [Ln(dpm)$_3$(tppo)], [Ln(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Ln(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], na região do infravermelho, com $Ln^{3+}$=Pr, Nd, Dy, Er e Yb, foram investigado no estado sólido.

### 4.7.1 Fotoluminescência dos complexos de $Pr^{3+}$

Os espectros de excitação dos complexos de [Pr(dpm)$_3$(tppo)] e [Pr(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] (Figura 4.18) foram registrado no estado sólido, a temperatura ambiente (~298 K), no intervalo espectral de 250-650 nm, sob emissão monitorada na transição hipersensível $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ ($\lambda_{em}$:1043 nm). A banda larga observada para os complexo de $Pr^{3+}$, na região espectral de 280-412 nm, pode ser atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_1$, correspondente à excitação dos cromóforos orgânicos (dpm). Para todos os compostos investigados, foi possível observar a presença de bandas finas, correspondente às transições intraconfiguracionais-4f$^2$, como resultado da excitação direta do íon a partir do estado fundamental do $Pr^{3+}$, $^3H_4$, para os multipletos excitados: $^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$(438 nm), $^3H_4 \rightarrow {}^1I_6$(448 nm), $^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ (588 nm). O espectro de excitação fornece indícios que a transferência de energia do ligante para o centro do $Pr^{3+}$ é ineficiente, pois a banda de excitação $S_0 \rightarrow S_1$ correspondente a excitação do ligante orgânico possui intensidade menor que as transições intraconfiguracionais f-f.

O espectro de excitação do complexo de [Pr(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], é apresentado também na Figura 4.18, sendo monitorado no intervalo de 250 a 650 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$(1046 nm), registrado a temperatura ambiente. Assim como os espectros dos complexos β-dicetonatos, este tem seu perfil espectral caracterizado por bandas finas, correspondente às transições intraconfiguracionais do nível $^3H_4$ para os níveis excitados $^{2S+1}L_J$ do centro metálico. Entretanto a intensidade da banda intraligante é aproximadamente nula na região de maior energia.

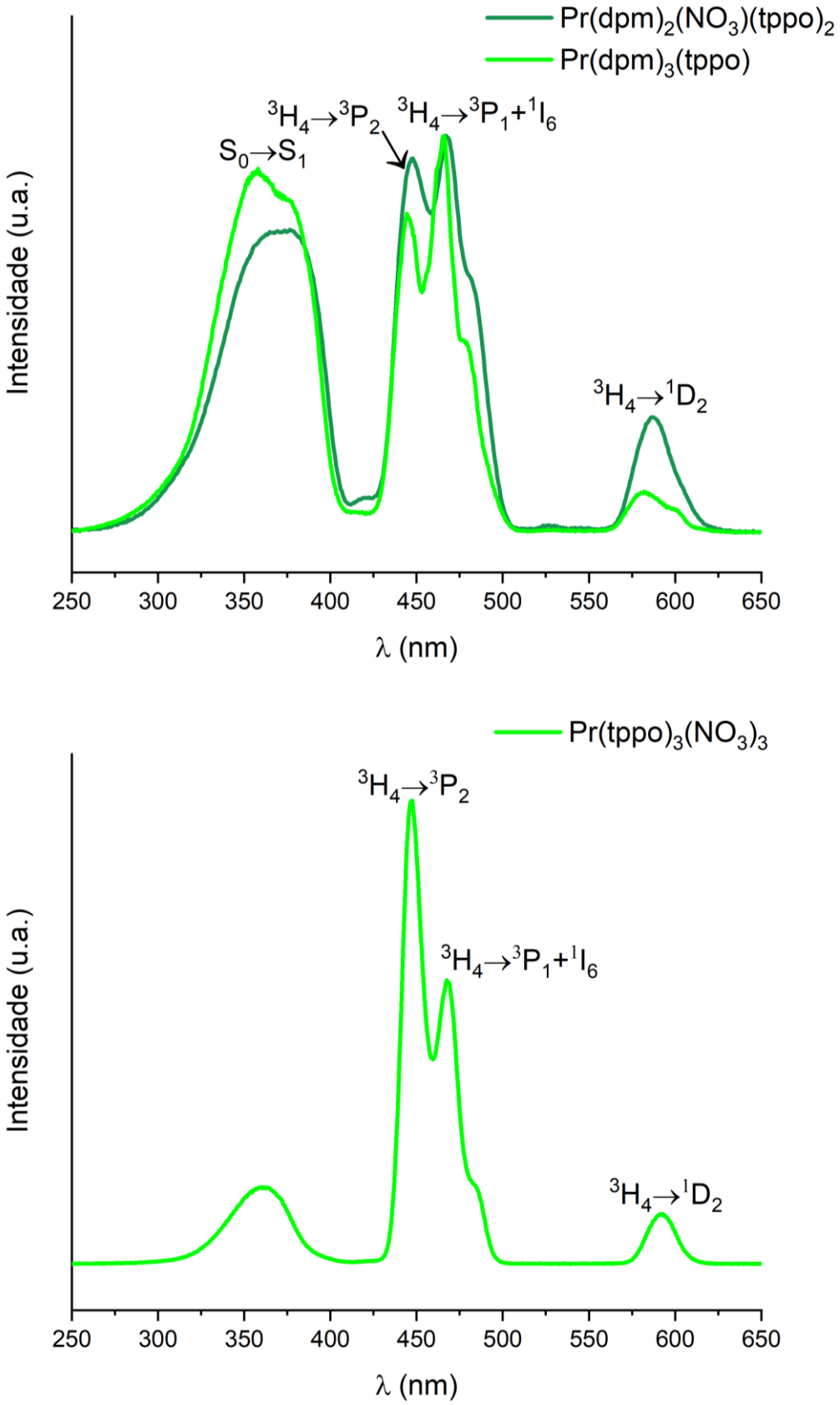



**Figura 4.18** Espectros de excitação dos complexo [$Pr(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$], [$Pr(dpm)_3(tppo)$] e [$Pr(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 250 a 650 nm, registrado a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ ($\lambda_{em}$:1043 nm).

O espectro de emissão dos complexos bis, e tris-dicetonatos de $Pr^{3+}$ na região NIR (Figura 4.19), foram registrados a temperatura ambiente (298 K) e monitorado no intervalo espectral de 800 a 1600 nm sob excitação nas transições intraligantes em 370 nm. Esses espectros apresentam um conjunto de bandas de intensidade significativamente baixas, que podem ser observadas no intervalo espectral de 1350 a 1600 nm, associadas às transições $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ e $^3F_3 \rightarrow {}^3H_4$ [87]. A banda de emissão em 1048 nm é atribuída à transição hipersensível:$^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$.

Deve-se ressaltar que o íon $Pr^{3+}$ apresenta três níveis diferentes de emissão ($^3P_0$, ,$^1D_2$ e $^1G_4$) na excitação mediada por ligante. No entanto, a forte luminescência observada para o complexo na região do NIR, reflete o caráter permitido por spin da transição a partir do nível $^1D_2$ do Pr (IIII).

O espectro de emissão do complexo de $[Pr(tppo)_3(NO_3)_3]$, foi registrado no intervalo de 400 a 700 nm, sob excitação direta do íon em 370 nm [$^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ ], está apresentado na Figura 4.19. Este complexo apresenta perfil espectral similar aos complexos com dpm, sendo caracterizado por bandas finas, referente as transições intraconfiguracionais-$4f^2$.

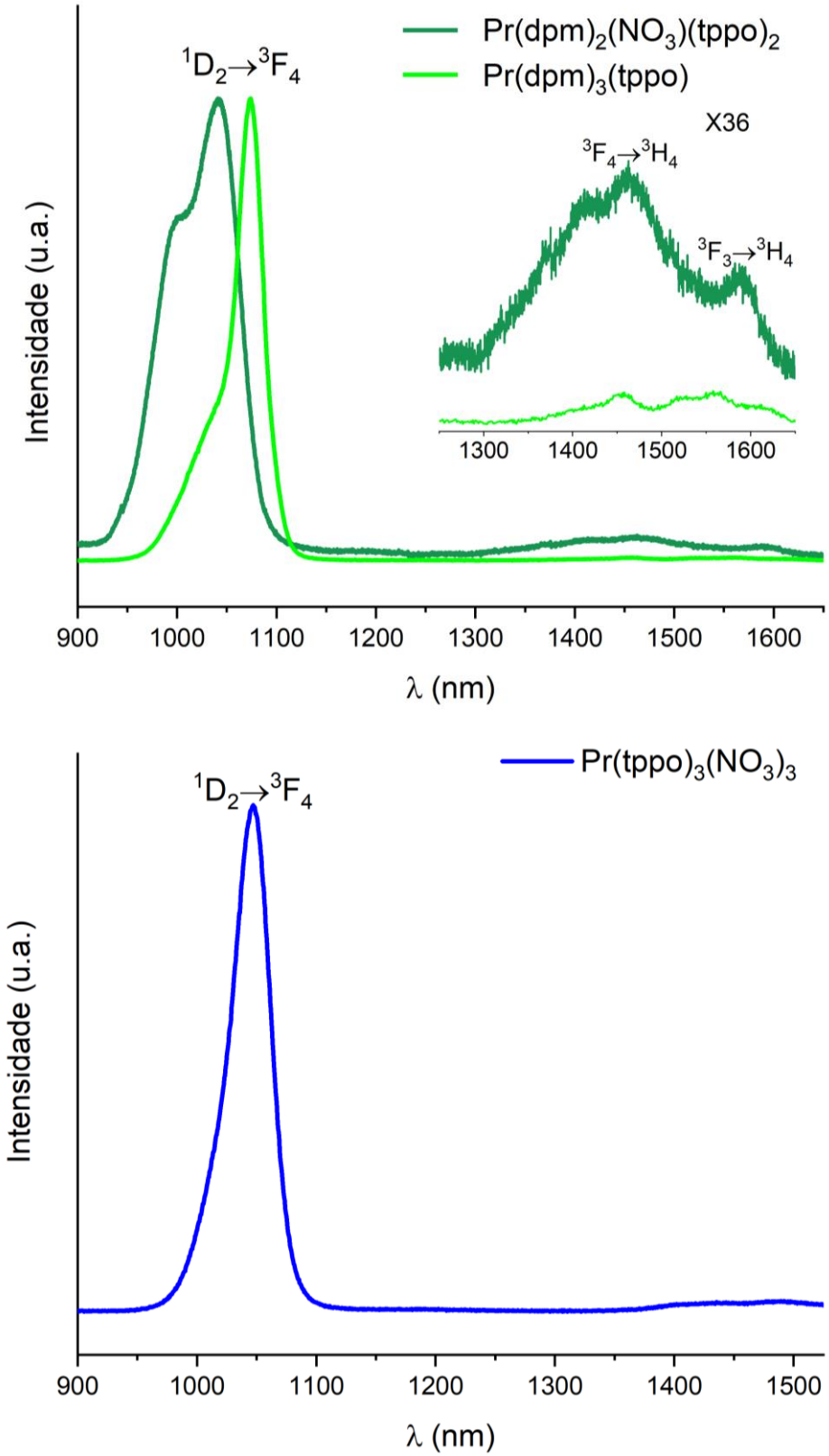



**Figura 4.19** Espectro de emissão do complexo de $Pr(dpm)_3(tppo)$, $Pr(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$ e $Pr(tppo)_3(NO_3)_3$, no intervalo de 900 a 1650 nm e 900-1520 nm, registrados a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0 \rightarrow S_1$) e $^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ , para os β-dicetonatos, e no sistema de tppo respectivamente.

### 4.7.2 Fotoluminescência dos complexos de $Nd^{3+}$

Os espectros de excitação dos complexos bis, tris-dicetonatos de $Nd^{3+}$ foram registrados à 298 K, no intervalo espectral de 250 a 650 nm, sob emissão monitorada na transição $^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2}$ (Figura 4.20). O espectro dos complexos de $Nd^{3+}$ consiste de uma banda larga na região de 250 a 450 nm, atribuída a transição $S_0 \rightarrow S_1$ e várias bandas finas, as quais são associadas às transições intraconfiguracionais-$4f^3$. A banda larga é devida a excitação dos cromóforos orgânicos (DPM) e as bandas finas, correspondente as transições intraconfiguracionais-$4f^3$, originadas do estado fundamental do íon Nd (III), $^4I_{9/2}$ , para os multipletos excitados: $^2D_{5/2}$(428 nm), ($^2D$,$^2P)_{3/2}$ (472 nm), $^2G_{9/2}$ (510 nm), $^4G_{7/2}$(525 nm), $^4G_{5/2}$(575 nm) e $^2H_{11/2}$(625 nm) (Figura 4.20). O espectro de excitação revela que o processo de sensibilização da luminescência do íon $Nd^{3+}$ é menos eficiente que o processo de excitação direta [88].

Ainda na Figura 4.20, tem-se o espectro de excitação do [$Nd(tppo)_3(NO_3)_3$], com emissão monitorada na transição hipersensível $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1081 nm), registrado à temperatura ambiente. Este, apresenta o mesmo comportamento espectral dos complexos bis, tris-$Nd^{3+}$, em que, a intensidade da banda intraligante desse complexo [$Nd(TPPO)_3(NO_3)_3$] é aproximadamente nula na região de maior energia, enquanto na região de menor energia, o espectro é caracterizado por diversas bandas finas associadas as transições intraconfiguracionais do nível $^4I_{9/2}$ para os níveis excitados $^{2S+1}L_J$ do centro metálico.

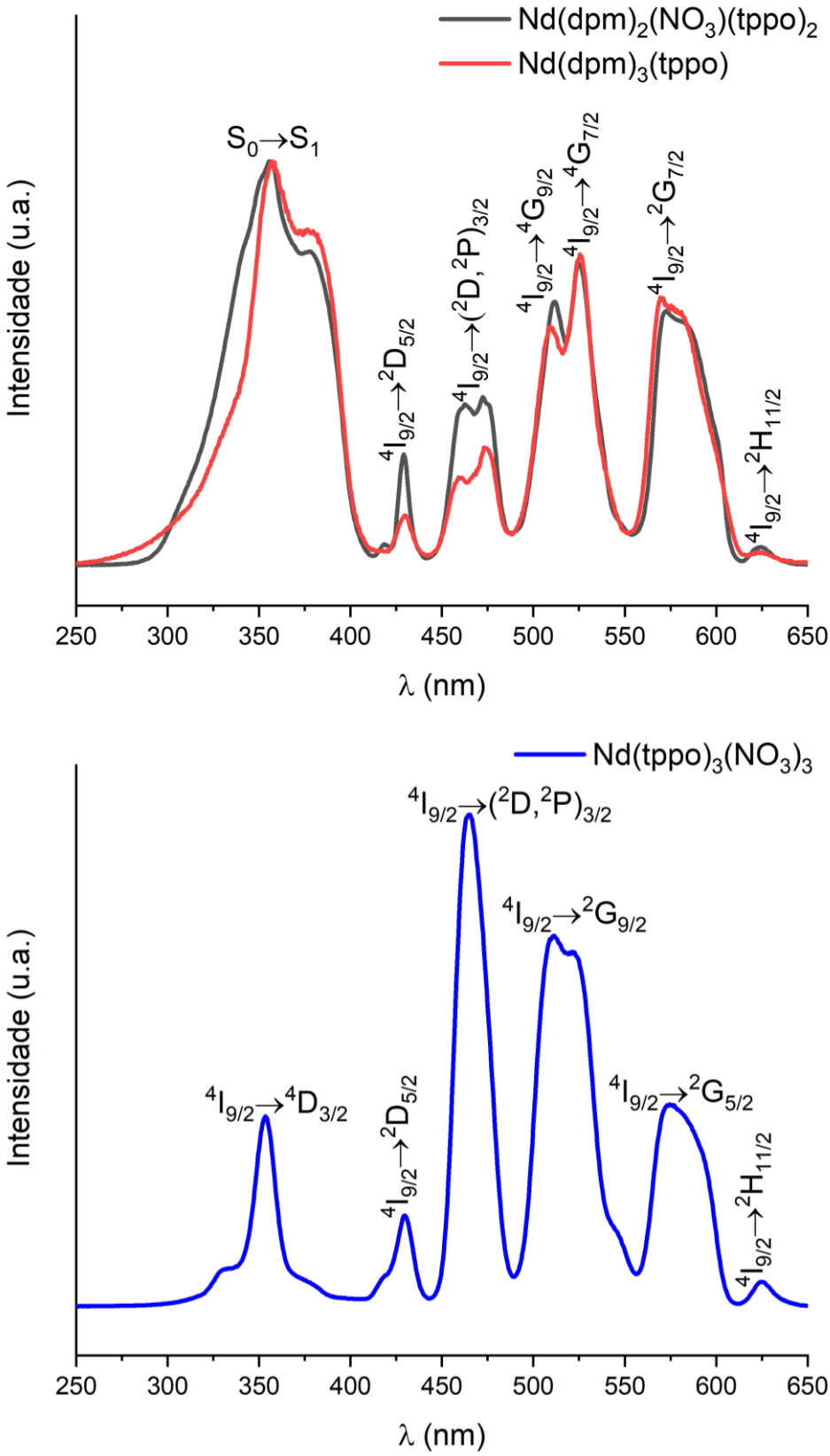



**Figura 4.20** Espectros de excitação dos complexo [Nd(dpm)$_3$(tppo)], [Nd(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Nd(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 250 a 650 nm, registrados a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^4F_{5/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ ($\lambda_{em}$:1052 nm).

Os espectros de emissão dos complexos bis, tris-dicetonatos do íon $Nd^{3+}$ foram registrados a temperatura ambiente, monitorado no intervalo espectral de 950 a 1600 nm, sob excitação nas transições intraligantes ($S_0 \rightarrow S_1$) em 370 nm (Figura 4.21). O espectro de emissão é caracterizado por três transições permitidas por spin, que são atribuídas:$^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$(~900 nm), $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$(~1052 nm) e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$(~1325 nm). Entre as três transições, a intensidade da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ é mais forte, com potencial de aplicação em sistemas a laser, enquanto a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ a 1326 nm oferece a oportunidade de desenvolver novos materiais adequados de amplificador optico [89].

O espectro de emissão do complexo de $[Nd(tppo)_3(NO_3)_3]$, ainda na Figura 4.21, foi registrado de 950 a 1600 nm, sob excitação direta no íon, em 370 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$). Este complexo apresenta perfil espectral similar aos complexos com DPM, sendo caracterizado por bandas finas, referentes às transições intraconfiguracionais-$4f^3$.

É importante mencionar que devido as limitações do equipamento, a banda referente a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ não foi registrada, a qual apresenta alta intensidade, apenas inferior a $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ [11].

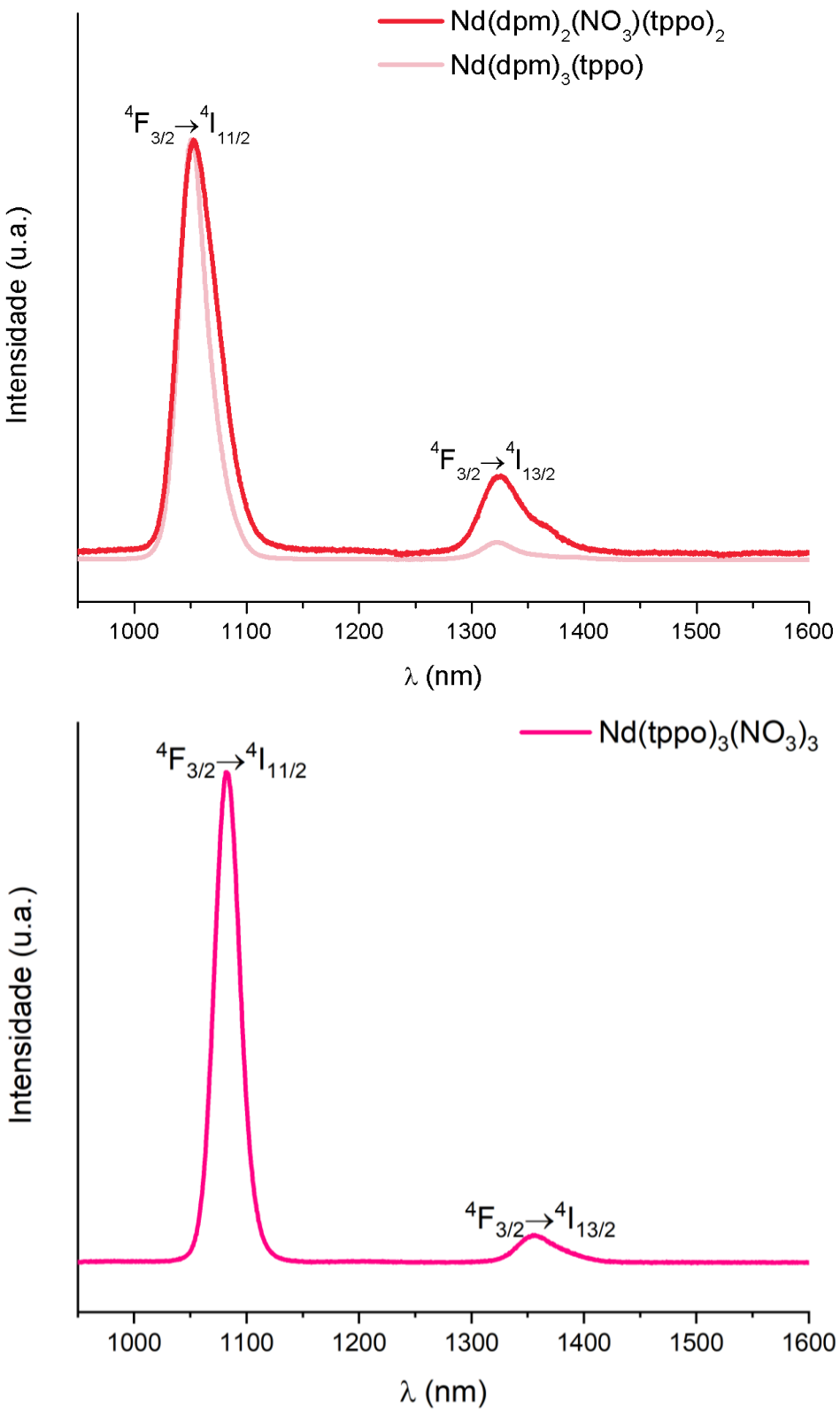



**Figura 4.21** Espectros de emissão dos complexos de [Nd(dpm)$_3$(tppo)], [Nd(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Nd(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$] no intervalo de 950 a 1600 nm, registrado a 298 K, com excitação em 370 nm ($S_0 \rightarrow S_1$) e ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$), para os β-dicetonatos, e no sistema de tppo respectivamente.

### 4.7.3 Fotoluminescência dos complexos de $Dy^{3+}$

Os espectros de excitação dos complexos de $Dy^{3+}$ foram registrados à 298 K, no intervalo espectral de 200 a 550 nm, sob emissão monitorada na transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{7/2,}$ como apresentado na Figura 4.22. Os espectros de Dy(III) consistem no mesmo perfil e mesmas bandas observadas na sessão 4.5.5. O espectro do composto tris-dicetonato é constituído por uma banda larga e três bandas intraconfiguracionais , proveniente do estado fundamental $^6H_{15/2}$ para os multipleto excitado $^4G_{11/2}$,$^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2}$. Enquanto o espectro para os complexos de $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$ é caracterizado apenas por bandas finas do nível $^6H_{15/2}$ para multipleto $^{2S+1}L_J$.

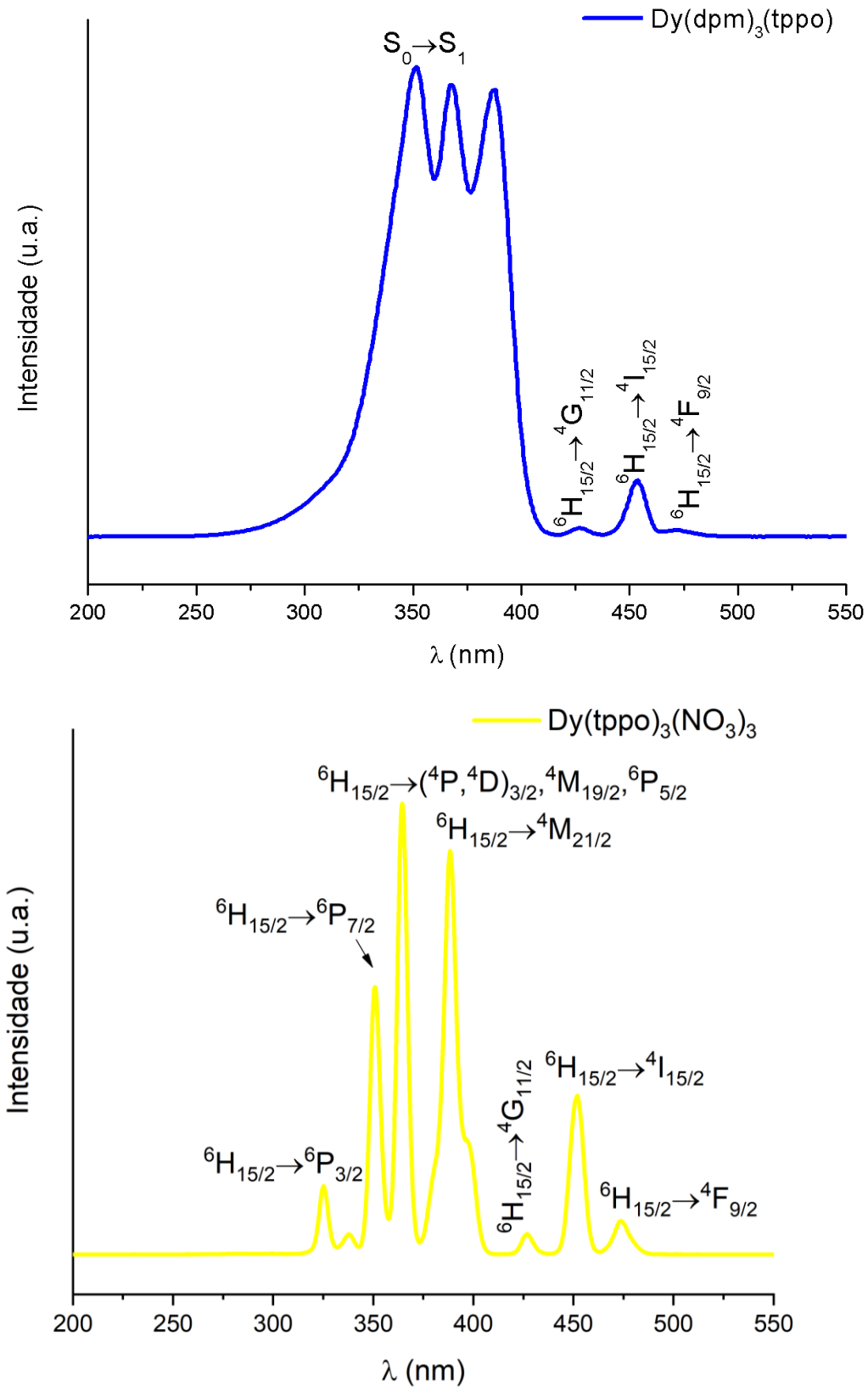



**Figura 4.22** Espectros de excitação dos complexos de [Dy(dpm)$_3$(tppo)] e [Dy(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 200 a 550 nm, registrado a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6F_{7/2}$: 998 nm e 1186 nm respectivamente.

Os espectros de emissão dos complexos de $Dy^{3+}$ na região do NIR (Figura 4.23) foram registrados a temperatura ambiente (298 K) e monitorado no intervalo espectral de 800 a 1600 nm, sob excitação na transição intraligante em 370 nm. Esse espectro apresenta várias bandas em 946, 1002, 1182, 1303, e 1402 nm, atribuídos às transições $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$,$^6F_{7/2}$,$^6F_{5/2}$,$^6F_{11/2}$+$^6H_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$,$^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{1/2}$, respectivamente. Deve-se ressaltar que a região espectral dessas transições é de grande interesse para aplicação na comunicação óptica, destacando-se dentre essa, a emissão em 1303 nm, pois oferece a oportunidade de desenvolver um novo material adequado para amplificadores ópticos [70].

A diferença de energia entre o estado emissor do íon $Dy^{3+}$ (21000 cm-1)[77] e o estado tripleto do ligante dpm (~25000 $cm^{-1}$) é pequena, dando indícios que a maior parte da energia de excitação é transferida do ligante para o íon $Dy^{3+}$, preenchendo o nível $^4F_{9/2}$ que resulta em emissões no visíveis e também NIR. Ao mesmo tempo, parte da energia de excitação é relaxada para os estados inferiores responsáveis pelas transições de emissões fracas observadas no espectro NIR.

O espectro de emissão do complexo de $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$, ainda na Figura 4.23 foi registrado de 900 a 1600 nm, sob excitação direta no íon, em 370 nm ($^6H_{15/2}\rightarrow{}^4M_{19/2}$). Este complexo apresenta perfil espectral similar aos complexos com dpm, sendo caracterizado por bandas finas, referentes às transições intraconfiguracionais-$4f^3$.

Comparando os espectros de emissão dos compostos $[Dy(dpm)_3(tppo)]$ e $[Dy(tppo)_3(NO_3)_3]$, é observado que a transição hipersensível $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6F_{5/2}$($\Delta J=2$), tem sua intensidade reduzida quando passa do sistema tris-dicetonato para o sistema apenas com tppo, devido a mudança do ambiente químico, enquanto a transição $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6F_{7/2}$($\Delta J=1$), provavelmente não teve sua intensidade alterada de um sistema ao outro.

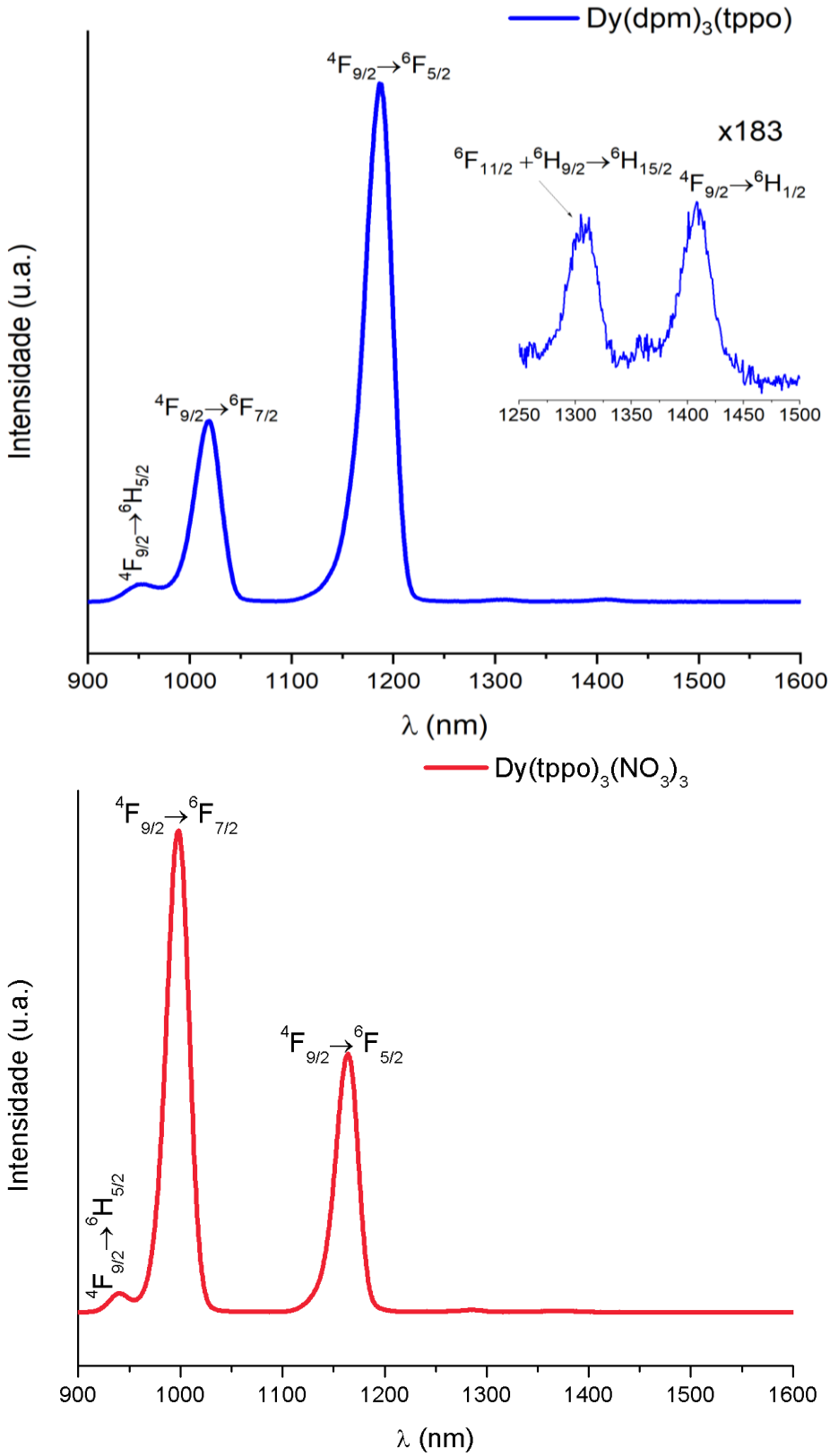



**Figura 4.23** Espectros de emissão dos complexos de [Dy(dpm)$_3$(tppo)] e [Dy(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 900 a 1600 nm, registrados a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0 \rightarrow S_1$) e ($^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{19/2}$), para os β-dicetonatos, e no sistema de tppo respectivamente.

### 4.7.4 Fotoluminescência dos complexos de $Er^{3+}$

Os espectros de excitação dos complexos de $Er^{3+}$ (Figura 4.24), foram registrados no estado sólido, a temperatura ambiente (~298K), no intervalo espectral de 250-700 nm, sob emissão monitorada na transição hipersensível $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$($\lambda_{em}$:1543 nm). Os espectro do Er(III), apresenta perfil similar aos espectros dos complexosde $Pr^{3+}$ e $Nd^{3+}$, onde há uma banda larga na região de 300-430 nm, atribuída à excitação do ligante orgânico ($S_0 \rightarrow S_1$) e váriasbandas intraconfiguracionais-$4f^3$ originarias do estado fundamental de $Er^{3+}$, $^4I_{15/2}$, para os multipletos excitados: $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$(449 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (486 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow$ ($^2$H, $^4$G)$_{11/2}$ (~522 nm), e $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ (~650 nm) [39]. O espectro de excitação é dominado por uma banda larga em comparação as transições intraconfiguracionais, o que indica que a sensibilização da luminescência via excitação dos ligantes é mais eficiente, que o processo via excitação direta.

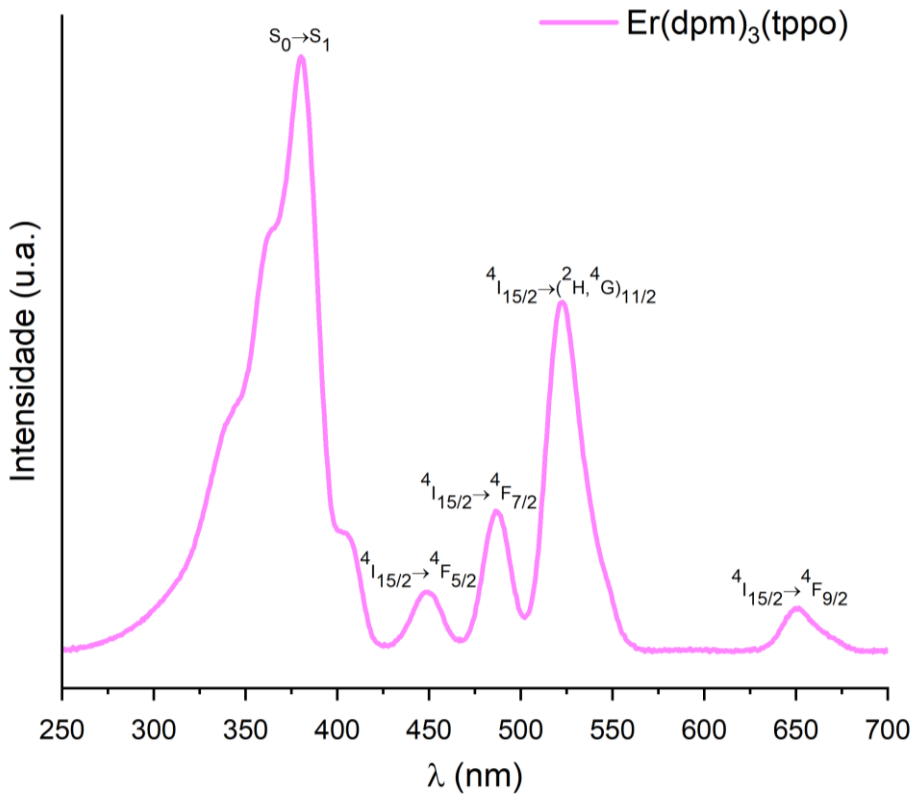



**Figura 4.24** Espectro de excitação do complexo de [Er(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 250 a 700 nm, registrado a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda_{em}$:1543 nm).

O espectro de emissão do complexo de $Er^{3+}$ na região NIR (Figura 4.25), foi registrado a temperatura ambiente (298 K) e monitorado no intervalo espectral de 900 a 1650 nm sob excitação nas transições intraligantes em 370 nm. Esse espectro apresenta duas bandas de emissão, uma de baixa intensidade, observada em 987 nm atribuída a transição oriunda do nível excitado $^4I_{11/2}$ e a segunda banda, de alta intensidade em torno de 1541 nm, é atribuída a transição intraconfiguracional $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. O espectro do complexo Er(III) é tão complicado quanto o do íon Pr(III), frente aos outros íons lantanídeos, pois pode apresentar diferentes níveis na excitação mediante do ligante. O nível doador de ambos os ligantes transferem a energia para os níveis mais altos de íons Er (III) via mecanismo de transferência de energia da TCLM. Os níveis populacionais ($^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$) relaxam a energia para um nível mais baixo, $^4I_{13/2}$, que após uma eficiente decomposição não-radiativa dá origem à emissão sensibilizada a 1541 nm de alta intensidade observada no espectro [70].

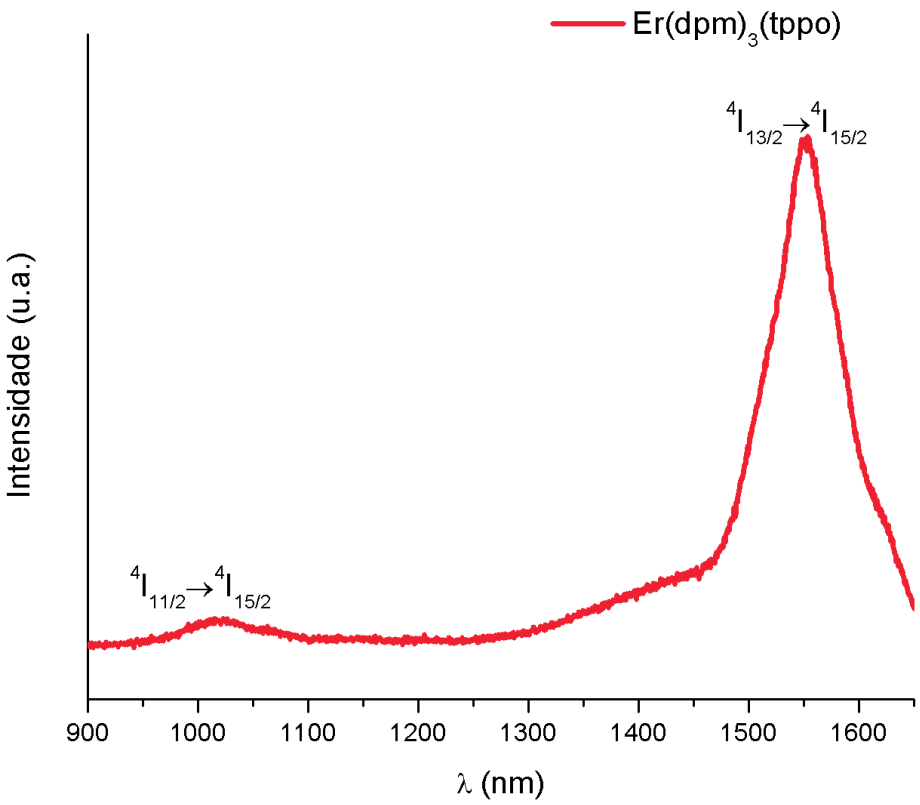



**Figura 4.25** Espectro de emissão do complexo de [Er(dpm)$_3$(tppo)] no intervalo de 900 a 1650 nm, registrado a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0 \rightarrow S_1$).

### 4.7.5 Fotoluminescência dos complexos de $Yb^{3+}$

O espectro de excitação do composto do íon $Yb^{3+}$, $[Yb(dpm)_3(tppo)]$, foi registrado à 298 K, no intervalo espectral de 250-550 nm e com emissão monitorada na transição $^4F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ em $\lambda_{em}$:1046 nm, Figura 4.26, apresenta uma única banda larga na região espectral de 275 a 425 nm, atribuída a excitação do ligante orgânico ($S_0 \rightarrow S_1$).

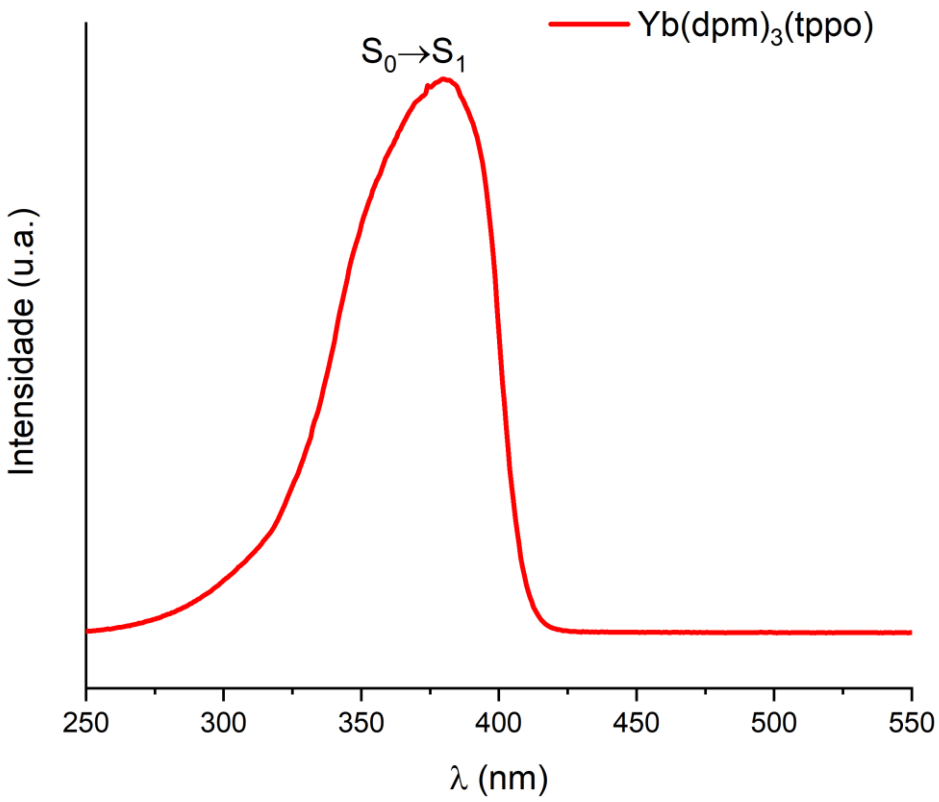



**Figura 4.26** Espectro de excitação do complexo $[Yb(dpm)_3(tppo)]$, no intervalo de 250 a 550 nm, registrado a 298 K, com emissão na transição hipersensível $^4F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ($\lambda_{em}$:1046 nm).

O espectro de emissão do complexo de $Yb^{3+}$ foi registrado a temperatura ambiente, e monitorado no intervalo espectral de 900 a 1300 nm, por excitação nas transições intraligantes em 370 nm. O espectro é caracterizado em uma única banda de emissão, a qual é atribuído a transição $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (Figura 4.27), que desdobra em cinco componentes. De forma geral, a de maior intensidade apresenta na região de menor energia, no intervalo espectral de 1039-1052 nm, a segunda componente na região de 1018-1037 nm, seguida pelas de 1005-1019 nm,982-1005 nm, enquanto a última em torno de 976 nm. A emissão de $Yb^{3+}$ na região NIR é importante, porque essa faixa espectral (em torno de 1000 nm), tecidos e fluidos biológicos (por exemplo , sangue) são relativamente transparentes, e o desenvolvimento de complexos de Yb (III) para várias aplicações analíticas e quimiosensores é promissor [93].

.

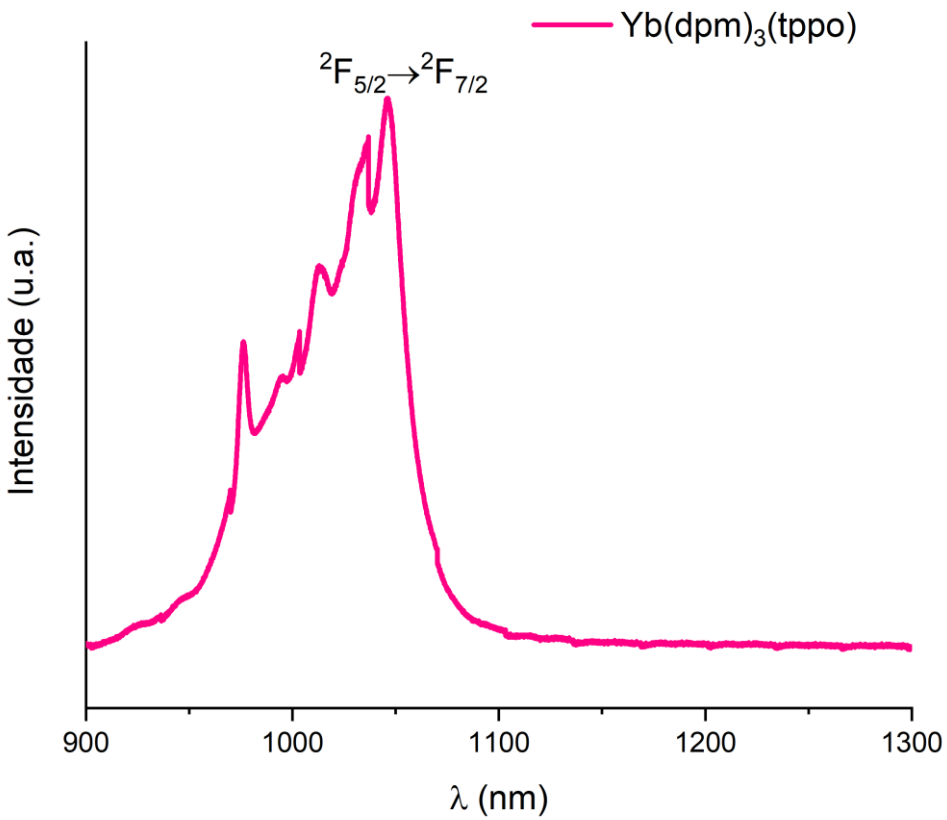



**Figura 4.27** Espectro de emissão do complexo de [Yb(dpm)$_3$(tppo)] no intervalo de 900 a 1300 nm, registrado a 298 K com excitação em 370 nm ($S_0 \rightarrow S_1$).

# Capítulo 5 – Conclusões e perspectiva

## 5.1 Conclusões

No presente trabalho, foi reportado a síntese e as propriedades fotoluminescentes dos complexos β-dicetonatos de íons $Ln^{3+}$ com ligante fosfinóxido, $[Ln(dpm)_3(tppo)]$, $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, e $[Ln(tppo)_3(NO_3)_3]$ ($Ln^{3+}$=$Pr^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Tb^{3+}$, $Dy^{3+}$, $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ ou $Yb^{3+}$). Os dados analíticos da percentagem de íon $Ln^{3+}$ e do conjunto de C,H,N, obtidos pela titulação complexometrica e por microanálise de CHN, respectivamente, sugerem que os complexos sintetizados apresentaram as formulas gerais propostas. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho evidenciaram a coordenação do ligante hdpm e o óxido de trifenilfosfina (tppo) aos íons $Ln^{3+}$, enquanto a espectroscopia vibracional RAMAN, evidencia a coordenação do ligante $NO_3^-$ ocorre de forma bidentada, devida a redução de sua simetria de $D_{3h}$ para $C_{2v}$, resultando em uma maior desdobramento das bandas do íon $NO_3^-$, enquanto os dados cristalográficos corroboraram com os dados anteriormente mencionados.

Em relação aos espectros de reflectância difusa, de forma genérica, tem perfis espectrais similares, isto é, são caracterizados por bandas largas e intensas associada as transições intraligantes, denominadas como $S_0 \rightarrow S_n$, e também são observadas nestes espectros bandas finas, atribuídas as transições 4f-4f, centrada no íon lantanídeo, que são localizados nas regiões próximas ao infravermelho, visível e próxima do ultravioleta.

Os espectros de emissão na região do infravermelho próximo (NIR) dos compostos dos íons $Pr^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$, são caracterizados pelo conjunto de transições intraconfiguracionais-$4f^N$, característico de cada lantanídeo. As bandas correspondentes as seguintes transições, $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ ($Pr^{3+}$), $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ($Nd^{3+}$), $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($Er^{3+}$) e $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ($Yb^{3+}$), exibem intensidade maiores que as demais bandas procedentes de outras transições, dominando a intensidade espectral.

## 5.2 Perspectivas

Os estudos desenvolvidos neste trabalho, sobre as propriedades luminescentes dos complexos bis e tri-dicetonatos com diferentes íons lantanídeos, representa um ponto de partida para uma série de estudos subsequentes, que poderão contribuir com a descoberta de novas características as quais a literatura ainda não reporta suas propriedades. Neste contexto, as etapas que podem ser sugeridas abaixo, resultaram novas contribuições para esta pesquisa:

1) Sintetizar novos compostos β-dicetonatos, com os mesmos íons $Ln^{3+}$, variando apenas a natureza dos ligantes antenas e auxiliares, com a finalidade de obtenção de novas propriedades;
2) Fazer o estudo fotoluminescente dos complexos obtidos a temperatura de nitrogênio líquido (77 K), com o objetivo de obter informações mais detalhadas sobre o processo de transferência de energia intramolecular Ligante-Metal;
3) Avaliar a dependência do tempo de vida destes complexos sintetizados com a temperatura, com intuito de promover uma melhor descrição do processo de fotoluminescência;
4) Realizar o estudo sistemático, no processo de formação de positrônio nos complexos sintetizados, a fim de correlacionar as análises de luminescência e a aniquilação de pósitrons na determinação dos estados de TCLM;
5) Desenvolver dispositivos eletroluminescentes, contendo os compostos bis e tris-dicetonatos de íons $Ln^{3+}$ com ligante fosfinóxido como camadas emissoras nas regiões do visível e infravermelho próximo.

# Referências

[1] PODYACHEV, S.; GIMAZETDIONVA, G.S.; SUDAKOVA, S.N.; SHAMSUTDIONVA, N.A.; LAPAEV, D.V.; SYAKAEV, V.V.; GUBAIDULLIN, A.T.; NAGIMOV, R.N.; MUSTAFINA, A.R. **Influence of upper rim dibromo-substituion in bis-1,3-diketone cálix [4]arenes on spectral properties o ligands and their lanthanide complexes**. *Tetrahedron*, v.73, 5397-5407, 2017.

[2] JESUS, L.T. **Estudos espectroscópicos de sistemas contendo o íon európio trivalente**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe, 2018.

[3] SONG, X.Q.; ZHANG,M.; WANG, C.Y.; SHAMMO,A.; MENG, H.H.; XI, W. **Mixed lanthanide coordination polymers for temperature sensing and enhanced Nd $^{III}$ NIR luminescence**. *Journal of Luminescence*, v.201, 410-418, 2018.

[4] WANG, C.; WANG, S.; BO, L.; ZHU, T.; YANG, X.; ZHANG, L.; JIANG, D.; CHEN, H.; HUANG, S. **Synthesis, Crystal structures and NIR luminescence properties of binuclear lanthanide Schiff Base Complexes**.*Inorganic Chemistry Communications*, v.85, 52-55, 2017.

[5] LIU, L.; TANG, D.; XU, L.; KHAN, F.; DIN, I.U.; WANG, Z.; LI, P.; LI, H.; ZHAO, E.; ZHANG, Y. **Novel optical thermometer through upconversion emission of $Ho^{3+}$ sensitized by $Nd^{3+}$**. *Journal of Luminescence*, v.213, 40-45, 2019

[6] LIU, Q.; CAI, P.; WAN, X.; ZHANG, S.; DU, K.; YIN, Q. **Neodymium ternary complexes with 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: Synthesis, Crystal structure and fluorescence property**. *Journal of Molecular Structure*, v.1193, 151-157, 2019.

[7] CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H. **Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in $LaF_3$**. *Argone National Laboratory*, 1977.

[8] BUNZLI, J.C.; PIGUET, C. **Taking advantage of luminescent lanthanide ions**. *Chemical Society Review*, v.34, 1048-1077, 2005.

[9] OW, F.P.; BERRY, M.T.; MAY, P.S.; ZINK, J.I. **Wavelength and Metal Dependence in the Photofragmentation of a Gas-Phase Lanthanide β-diketonate Complex**. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.111, 4144-4149, 2007.

[10] BRITO, H.F.; MALTA, O.M.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S.;. **Luminecence phenomena involving metal enolates. PATAI'S Chemistry of Functional Groups**, 132-177, 2009.

[11] MOURA, J.L. **Estudos espectroscópicos de novos complexos β-dicetonatos de íons lantanídeos com emissão no visível e infravermelho próximo.** *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, 2017.

[12] MIRANDA, Y.C. **Novos compostos bis-dipivaloilmetanato de íons lantanídeos trivalentes: Síntese, caracterização e transferência de energia.** *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, 2016.

[13] BERRY, M.T.; MAY, P.S.; XU, H. **Temperature Dependence of the $Eu^{3+}$ $^5D_0$ Lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato).** *The Journal of Physical Chemistry*, v.100, 9216-9222, 1996.

[14] BORGES, A.S.; FULGENCIO, F.; SILVA, J.G.; SANTOS, T.A.R.; DINIZ, R.; WINDMOLLER, D.; MAGALHAES, W.F.; ARAUJO, M.H. **Luminescence and postron spectroscopies studies of tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) europium (III) and terbium (III) complex containing 2-pyrrolidone as coligand.** *Journal of Luminescence*, v.205, 72-81, 2019.

[15] MIRANDA, Y.C.; PEREIRA, L.L.A.L.; BARBOSA, J.H.P.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; MALTA, O.L.; FAUSTINO, W.M.; TEOTONIO, E.E.S. **The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3019-3027, 2015.

[16] PETOUD, S.; COHEN, S.M.; BUNZLI, J.C.G.; RAYMOND, K.N. **Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2-Hydroxyisophthalamide Complexes of $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Tb^{3+}$, $Dy^{3+}$.** Journal of the American Chemical Society, v.125, 13324-13325, 2003.

[17] BUNZLI, J.C.G. **On the design of higly luminescente lanthanide complexes.** *Coordination Chemistry Review*, v. 293-294, 19-47, 2015.

[18] ASSUNÇÃO, I.P. **O efeito *odd-even* dos ligantes dicarboxilatos de cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos complexos de terras raras.** *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2018.

[19] MU, H.; ZHI, M.; SINGH, V.; LI, H.; MA, P.; NIU, J.; WANG, J. **Elucidating White light-emitting emissions in $Tm^{3+}/Dy^{3+}$ codoped polyoxometalates: a color-tunable and energy transfer mechanism study.** Dalton Transactions, v. 47, 13949-13956, 2018.

[20] JUNIOR, F.A.S.; NASCIMENTO, H.A.; PEREIRA, D.K.S.; TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; ESPINOLA, J.G.P.; SÁ, G.F.; FAUSTINO, W.M. **Energy Transfer Processes in Tb(III)-Dibenzoylmethanate Complexes with Phosphine Oxide Ligands.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.24, 601-608, 2013.

[21] BUNZLI, J.C.G. **Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging.** *Chemical Reviews*, v.110, 2729-2755, 2010.

[22] OLIVEIRA, C.A.F. **De compostos de coordenação a metal-organic frameworks: síntese, caracterização e propriedades fotofísicas de novos materiais.** *Tese doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

[23] WHAN, R.E.; CROSBY, G.A. **Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetonate and dibenzoylmethide chelates.** *Journal of Molecular Spectroscopy*, v.8, 315-327, 1962.

[24] LUNSTROOT, K.; NOCKEMANN, P.; HECKER, K.V.; MEERVELT, L.V.; WALRAND, C.G.; BINNEMANS, K.; DRIESEN, K. **Visible and Near-Infrared Emission by Samarium(III)-Containing Ionic Liquid Mixtures**. *Inorganic Chemistry*, v.48, 3018-3026, 2009.

[25] BINNEMANS, K. **Interpretation of europium(III) spectra.** *Coordination Chemistry Reviews*, v.295, 1-45, 2015.

[26] FENG, J. ; ZHOU, L.; SONG, S.Y.; LI, Z.F.; FAN, W.Q.; SUN, L.N.; YU, Y.N.; ZHANG, H.J. **A study on the near-infrared luminescente properties of xerogel materials doped with dysprosium complexes**. *Dalton Transactions*, v.33, 6593-6598, 2009.

[27] UNGUR, L. Introduction to the electronic structure, luminescence, and magnetism of lanthanides. *In*: RAMOS, P.M.; SILVA, M.R. **Lanthanide-based multifunctional materials from OLEDS to SIMs**. Elsevier, 2018.p.1-58.

[28] HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M.D. **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic**. Dover Publications, 1989.

[29] FAUSTINO, W.M. **Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos.** *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

[30] MALTA, O.L.; CARLOS, L.D. **Intensities of 4f-4f transitions in glass materials.** Química Nova, v.26, 889-895, 2003.

[31] SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGA, C.M.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA, E.F. **Spectroscopic properties and design of highly luminescente lanthanide coordination complexes.** Coordination Chemistry Reviews, v.196, 165-195, 2000.

[32] PUSHKAREV, A.P.; BOCHKAREV, M.N. **Organic electroluminescent materials and devices emitting in UV and NIR regions.** *Russian Chemical Reviews*, v.85, 1338-1368, 2016.

[33] WEISSMAN, S.I. **Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium.** *Journal of Chemical Physics*, v.10, 214-217, 1942.

[34] STEEMERS, F.J.; VERBOOM, W.; REINHOUDT, D.N.; TOL, E.B.V.D; VERHOEVEN, J.W. **New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed luminescente Lanthanide Ions.** *Journal of the American Chemical Society*, v.117, 9408-9414, 1995.

[35] YANAGISAWA, K.; NAKANISHI, T.; KITAGAWA, Y.; SEKI, T.; AKAMA, T.; KOBAYASHI, M.; TAKETSUGU, T.; ITO, H.; FUSHIMI, K.; HASEGAWA, Y. **Seven-Coordinate Luminophores: Brilliant Luminescence of Lanthanide Complexes with $C_{3v}$ Geometrical Structures.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, v.28, 4769-4774, 2015.

[36] 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.** *Tese de doutorado*, Universidade de São Paulo, 2014.

[37] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; GONLCALVES, F.R.; ALVES JUNIOR, S.A.; FARIAS JUNIOR, F.S.; ANDRADE, A.V.M.; **Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetonate)$_3$ 2(dibenzyl sulfoxide) A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model.** *Journal of Luminesnce*, v. 75, 255-268, 1997.

[38] BINNEMANS, K.; WALRAND, C.G. **Application of the $Eu^{3+}$ ion for site symmetry determination.** *Journal of rare earths*, v.14, 173-180, 1996.

[39] SATRI, V.R.; PERUMAREDDI, J.R.; RAO, R. RAYUDU, G.V.S.; BUNZLI, J.C. **Modern Aspects of Rare Earths and their complexes.** Elsevier Science, 2003.

[40] KAWAMURA, Y.; WADA, Y.; HASEGAWA, Y.; IWAMURO, M.; KITAMURA, T.; YANAGIDA, S. **Observation of neodymium electroluminescence.** *Applied Physics Letters*, v.74, 3245-3247, 1999.

[41] RAMOS, P.M.; SILVA, M.R.; COYA, C.; Álvarez, Á.L.; ÁLVAREZ-GARCÍA, S.; BEJA, A.M.M.; MARTÍN-GIL, J. **Novel erbium(III) fluorinated β-diketonate complexes with N.N-donors for optoelectronics: from synthesis to solution-processed devices.** *Journal of Materials Chemistry C*, v.1, 2725-2734, 2013.

[42] KHREIS, O.M.; GILLIN, W.P.; SOMERTON, M.; CURRY, R.J. **980 nm electroluminescence from ytterbium tris (8-hydroxyquinoline)**. *Organic Electronics*, v.2, 45-51, 2001.

[43] KATKOVA, M.A.; PUSHKAREV, A.P.; BALASHOVA, T.V.; KONEV, A.N.; FUKIN, G.K.; KETKOV, S.Y.; BOCHKAREV, M.N. **Near-infrared electroluminescent lanthanide [Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), and Yb(III)] N,O-chelated complexes for organic light-emitting devices.** *Journal of Materials Chemistry*, v.21, 16611-16620, 2011.

[44] ZANG, F.X.; LI, W.L.; HONG, Z.R.; WEI, H.Z.; LI, M.T.; SUN, X.Y.; LEE, C.S. **Observation of 1.5 μm photoluminescence and electroluminescence from a holmium organic complex.** *Applied Physics Letters*, v.84, 5115-5117, 2004.

[45] AHMED, Z.; IFTIKHAR, K. **Efficient photoluminescent complexes of 400-1800 nm wavelength emitting lanthanides containing organic sensitizers for optoelectronic devices.** *Royal Society of Chemistry*, v.4, 63696-63711, 2014.

[46] LI, Z.F.; ZHOU, L.; YU, J.B.; ZHANG, H.J.; DENG, R.P.; PENG, Z.P.; GUO, Z.Y. **Synthesis, Structure, Photoluminescence, and Electroluminescence Properties of a New Dysprosium Complex.** *Journal of Physical Chemistry C*, v.111. 225-2300, 2007.

[47] HASEGAWA, Y.; MURAKOSHI, K.; WADA, Y.; YANAGIDA, S.; KIM, J.H.; NAKASHIMA, N.; YAMANAKA, T. **Enhancement of luminescence of $Nd^{3+}$ complexes with deuterated hexafluoroacetylacetonato ligands in organic solvent**. Chemical Physics Letters, v.248, 8-12, 1996.

[48] YAN, B.; ZHANG, H.; WANG, S.B.; NI, J.Z. **Luminescence properties of rare Earth ($Eu^{3+}$ and $Tb^{3+}$) complexes with conjugated carboxylic acids and 1,10-phenantroline incorporated in sílica matrix.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.112, 231-238, 1998.

[49] TEOTONIO, E.E.S.; SILVA, 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. **Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetonate ligand acting as an eficiente sensitizer**. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 13, 1391-1395, 2010.

[50] SILVA JR, F.A. **Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinoxidos.** *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, 2011.

[51] QUIRINO, W.G.; LEGNANI, C.; DOS SANTOS, R.M.B.; TEIXEIRA, K.C.; CREMONA, M.; GUEDES, M.A.; BRITO, H.F. **Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β-diketonate complexes.** *Thin Solid FIlms*, v. 517, 1096-1100, 2008.

[52] PEREIRA, D.K.S. **Estudos espectroscópicos e estruturais de complexo β-dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos**. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, 2014.

[53] TEOTONIO, E.E.S.; FETT, G.M.; BRITO, H.F.; FAUSTINO, W.M.; DE SÁ, G.F.; FELINTO, M.C.F.C.; SANTOS, R.H.A. **Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) *bis*- and *tris*-(TTA) complexes: photoluminescent and triboluminescnt behavior.** *Journal of Luminescence*, v.128, 190-198, 2008.

[54] LEVASON, W.; NEWMAN, E.H.; WEBSTER, M. **Tetrakis(triphenylphosphine oxide) complexes of the lanthanide nitrates; synthesis, characterisation and Crystal structures of $[La(Ph_3PO)_4(NO_3)_3].Me_2CO$ and $[Lu(Ph_3PO)_4(NO_3)_2]NO_3$.** *Polyhedron*, v.19, 2697-2705, 2000.

[55] HIRAI, Y.; NAKANISHI, T.; MIYATA, K.; FUSHIMI, K.; HASEGAWA, Y. **Thermo-sensitive luminescente materials composed of Tb(III) and Eu(III) complexes**. *Materials Letters*, v.130, 91-93, 2014.

[56] PIETRASZKIEWICZ, M. PIETRASZKIEWICZ,O.; KARPIUK, J.; MAJKA, A.; DUTKIEWICZ, G.; BOROWIAK,T.; KACZMAREK, A.M.; DEUN, R.V. **Highly photoluminescent europium tetraphenylimidodiphosphinate ternary complexes with heteroaromatic co-ligands. Solution and solid state studies.** *Journal of Luminescence*, v.170, 411-419, 2016.

[57] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Wiley-Backwell, 6th, 2010.

[58] LIANG, C.F.; SCHMITSCHEK, E.J.; TRIAS, J.A. **I.R. and RAMAN spectra of europium (III) β-diketonates**. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v.32, 811-831, 1970.

[59] DEACON, G.B.; GREEN, J.H.S. **Vibrational spectra of ligands and complexes-II Infra-red spectra (3650-375 $cm^{-1}$ of triphenyl-phosphine, triphenylphosphine oxide, and their complexes.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v.24, 845-852, 1968.

[60] IRISH, D.E.; WALRAFEN, G.E. **Raman and Infrared Spectral Studies of Aqueous Calcium Nitrate Solutions.** *The Journal of Chemical Physics*, v.46, 378-384, 1967.

[61] LEVER, A.B.P.; MANTOVANI, E.; RAMASWAMY, B.S. **Infrared Combination Frequencies in Coordination Complexes containing Nitrate Groups in various Coordination Environments. A probe for the Metal-Nitrate Interaction.** *Canadian Journal of Chemistry*, v.49, 1957-1964,1971.

[62] PLAKATOURAS, J.C.; BAXTER, I.; HURSTHOUSE, M.B.; MALIK, K.M.A.; MCALEESE, J.; DRAKE, S. **Synthesis and structural characterisatin of two novel $Gd^{III}$ β-diketonates $[Gd_4(\mu_3\text{-}OH)4(\mu_2\text{-}H_2O)_2(H_2O)_4(hfpd)_8].2C_6H_6.H_2O$ and $[Gd(hfpd)_3(Me_2CO)(H_2O)]_2$ (hfpd-H=1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dione).** *Journal of the Chemical Society*, v.21, 2455-2456, 1994.

[63] IRVING, H.; WILLIAMS, R.J.P. **The stability of transition-metal complexes.** Journal of the Chemical Society, 3192-3210, 1953.

[64] FAUSTINO, W.M.; MALTA, O.L.; DE SÁ, G.F. **Theoretical modeling of thermally activated luminescence quenching through charge transfer states in lanthanide complexes**. *Chemical Physics Letters*, v.429, 595-599, 2006.

[65] SUN, Q.; PIAO, R.Q.; WANG, Y.; ZHANG, Z.B.; ZHANG, D.L. **Optical and Judd-Ofelt spectroscopic study of $Er^{3+}/Pr^{3+}$- codoped $Gd_3Ga_5O_{12}$ crystal.** *Journal of Alloys and Compounds*, v.783, 836-840, 2019.

[66] MHLONGO, M.R.; KOAO, L.F.; MOTAUNG, T.; KROON, R.E.; MOTLOUNG, S.V. **Analysis of $Nd^{3+}$ concentration on the structure, morphology and photoluminescence of sol-gel $Sr_3ZnAl_2O_7$ nanophosphor**. *Results in Physics*, v.12, 1786-1796, 2019.

[67] SHEN, H.; WANG, Y.; ZHU, Z.; LI, J.; YOU, Z.; TU, C. **Intense 2.9 μm emission corresponding to $Dy^{3+}$: $^6H_{13/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ transition in $Yb^{3+}/Dy^{3+}$ codoped $CaYAlO_4$ crystal**. *Journal of Luminescence*, v.208, 188-192, 2019.

[68] SHANNON, R.D. **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides**. Acta Crystallographica Section A, v.32, 751-767, 1976.

[69] PETOUD, S.; BUNZLI, J.C.G.; GLANZMAN, T.; PIGUET, C.; XIANG, Q.; THUMMEL, R.P. **Influence of charge-transfer states on the Eu(III) luminescence**

**in mononuclear triple helical complexes with tridentate aromatic ligands**. *Journal of Luminescence*, v.82, 69-79, 1999.

[70] AHMED, Z.; IFTIKHAR, K. **Sensitization of Visible and NIR Emitting Lanthanide(III) Ions in Noncentrosymmetric Complexes of Hexafluoroacetylacetone and Unsubstituted Monodentate Pyrazole**. The *Journal of Physical Chemistry A*, v.117, 11183-112011, 2013.

[71] SUN, L.N.; YU, J.B.; ZHENG, G.L.; ZHANG, H.J.; MENG, Q.G.; PENG, C.Y.; YU, Y.N. **Syntheses, Structures and Near_IR Luminescent Studies on Ternary Lanthanide ($Er^{III}$, $Ho^{III}$, $Yb^{III}$, $Nd^{III}$) Complexes containing 4,4,5,5,6,6,6-Heptafluoro-1-(2-thienyl)hexane-1,3-dionate.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, v.19, 3962-373, 2006.

[72] KHAN, A.A.; IFTIKHAR, K. **Mixed-ligand lanthanide complexes-VII. Complexes of 1,10-phenanthroline and thiocyanate**. *Polyhedron*, v.13, 3199-3208, 1994.

[73] KHAN, A.A.; IFTIKHAR, K. **Mixed-ligand lanthanide complexes-XI. Absorption spectran and hypersensitivy in the complexes of $Pr^{III}$, $Nd^{III}$, $Ho^{III}$ and $Er^{III}$ in nonaqueous solutions.** *Polyhedron*, v.16, 4153-4161, 1997.

[74] FAUSTINO, W.M.; MALTA, O.L.; TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; SIMAS, A.M.; DE SÁ, G.F. **Photoluminescence of Europium(III) Dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer.** *The Journal of Physical Chemistry A*, v.110, 2510-2516, 2006.

[75] FAUSTINO, W.M.; MALTA, O.L.; DE SÁ, G.F. **Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: A theoretical approach**. *The Journal of Chemical Physics*, v.122, 054109-1-054109-10, 2005.

[76] KUSHIDA, T.; TANAKA, M. **Transition mechanisms and spectral shapes of the $^5D_0$-$^7F_0$ line of $Eu^{3+}$ and $Sm^{2+}$ in solids.** *Physical Review B*, v.65, 195118-1-195118-6,2002.

[77] PORCHER, P.; CARO, P. **Influence of J-mixing on the phenomenological interpretation of the $Eu^{3+}$ ion spectroscopic properties.** *Journal of Luminescence*, v.21, 207-216, 1980.

[78] VLECK, J.H.V. **The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids.** *The Journal of Physical Chemistry*, v.41, 67-80, 1937.

[79] DIAKONOV, I.I.; RAGNARSDOTTIR, K.V.; TAGIROV, B.R. **Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare Earth hydroxides: II. Ce(III)-, Pr-,Sm-,Eu(III)-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, and Y-hydroxides. Comparason of thermochemical and solubility data.** *Chemical Geology*, v.151, 327-347, 1998.

[80] WEBER, M.J.; VARITIMOS, T.E.; MATSINGER, B.H. **Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate**. Physical Review B, v.8, 47-53, 1973.

[81] WERTS, M.H.V.; JUKES, R.T.F.; VERHOEVEN, J.W. **The emission spectrum and the radiative lifetime of $Eu^{3+}$ in luminescente lanthanide complexes.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.4, 1542-1548, 2002.

[82] SÁ FERREIRA, R.A.; NOBRE, S.S.; GRANADEIRO, C.M.; NOGUEIRA, H.I.S.; CARLOS, L.D.; MALTA, O.L. **A theoretical interpretation of the normal $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ intensity based on the $Eu^{3+}$ local coordination in the $Na_9[EuW_{10}O_{36}].14H_2O$ polyoxometalate.** *Journal of Luminescence*, v.121, 561-567, 2006.

[83] LI, L.; QIN, F.; GAO, H.; DENG, Q.; ZHANG, Z. **Thermal enhancement of the green luminescence of $Tb^{3+}$ ion generated by ground state termal population.** *Journal of Luminescence*, 211, 258-263, 2019.

[84] RUDRAMAMBA, K.S.; TAHERUNNISA, S.K.; REDDY, D.V.K.; VEERAIAH, N.; REDDY, M.R. **The structural and warm light emission properties of $Sm^{3+}/Tb^{3+}$ doubly doped strontium bismuth borosilicate glasses for LED applications.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.220, 117097, 2019.

[85] CARRILLO-TORRES, R.C.; SAAVEDRA-RODRIGUEZ, G.; ALVARADO-RIVERA, J.; CALDINO, U.; SANCHEZ-ZEFERINO, R.; ALVAREZ-RAMOS, M.E. **Tunable emission and energy transfer in TeO2GeO2ZnO and $TeO_2GeO_2MgCl_2$ glasses activated with $Eu^{3+}/Dy^{3+}$ for solid state lighting applications.** *Journal of Luminescence*, v.212, 116-125, 2019.

[86] GU, F.; WANG, S.F.; LU, M.K.; ZHOU, G.J.; XU, D.; YUAN, D.R. **Structure Evaluation and Highly Enhanced Luminescence of $Dy^{3+}$ Doped ZnO Nanocrystals by $Li^{+}$ Doping via Combustion Method.** Langmuir, v.20, 3528-3531, 2004.

[87] ZHU, Y.; SHEN, X.; ZHOU, M.; SU, X.; LI, J.; YANG, G.; ZHOU, Y. **Ultrabroadband 1.0 μm band emission spectroscopy in $Pr^{3+}$/$Nd^{3+}$/$Yb^{3+}$ tri-doped tellurite glass.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.222, 117178, 2019.

[88] SHEN, X.; ZHU, Y.; LI, J.; YANG, G.; SHAO, H.; ZHOU, Y. **Enhanced 2.0 μm emission in $Nd^{3+}$/$Yb^{3+}$/$Ho^{3+}$ tri-doped tellurite glass: Role of $Yb^{3+}$ as a bridge**. *Optics & Laser Technoly*, v.119, 105654, 2019.

[89] LENAERTS, P.; DRIESEN, K.; VAN DEUN, R.; BINNEMANS, K. **Covalent Coupling of Luminescent Tris(2-thenoyltrifluoroacetonato)lanthanide(III) Complexes on Merrifield Resin.** *Chemistry of Matrials*, v.17, 2148-2154, 2005.

[90] BLANC, W.; DUSSARDIER, B.; MONNOM, G.; PERETTI, R.; JURDYC, A.M.; JACQUIER, B.; ROBERTS, A. **Erbium emission properties in nanostructured fibers**. Applied Opticals, v.48, G119-G124, 2009.

[91] KISHIMOTO, S.; NAKAGAWA, T.; KAWAI, T. HASEGAWA, T. **Enhanced Near-Infrared Luminescence of Yb(III) Complexes with Phosphine Oxide and Hexafluoroacetylacetonate Ligands.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.84, 148-154, 2011.

[92] JUBERA, V.; SABLAYROLLES, J.; GUILLEN, F.; DECOURT, R.; COUZI, M.; GARCIA, A. **From the infrared to the visible range: Spectroscopic studies of ytterbium doped oxyborates.** *Optics Communications*, v.282, 53-59, 2009.

[93] OZINSKAS, A.J. Principles of Fluorescence Immunoassay. *In:* LAKOWICZ, J.R.**Topics in Fluorescence Spectroscopy**, 449,496, 2006.

# Apêndice

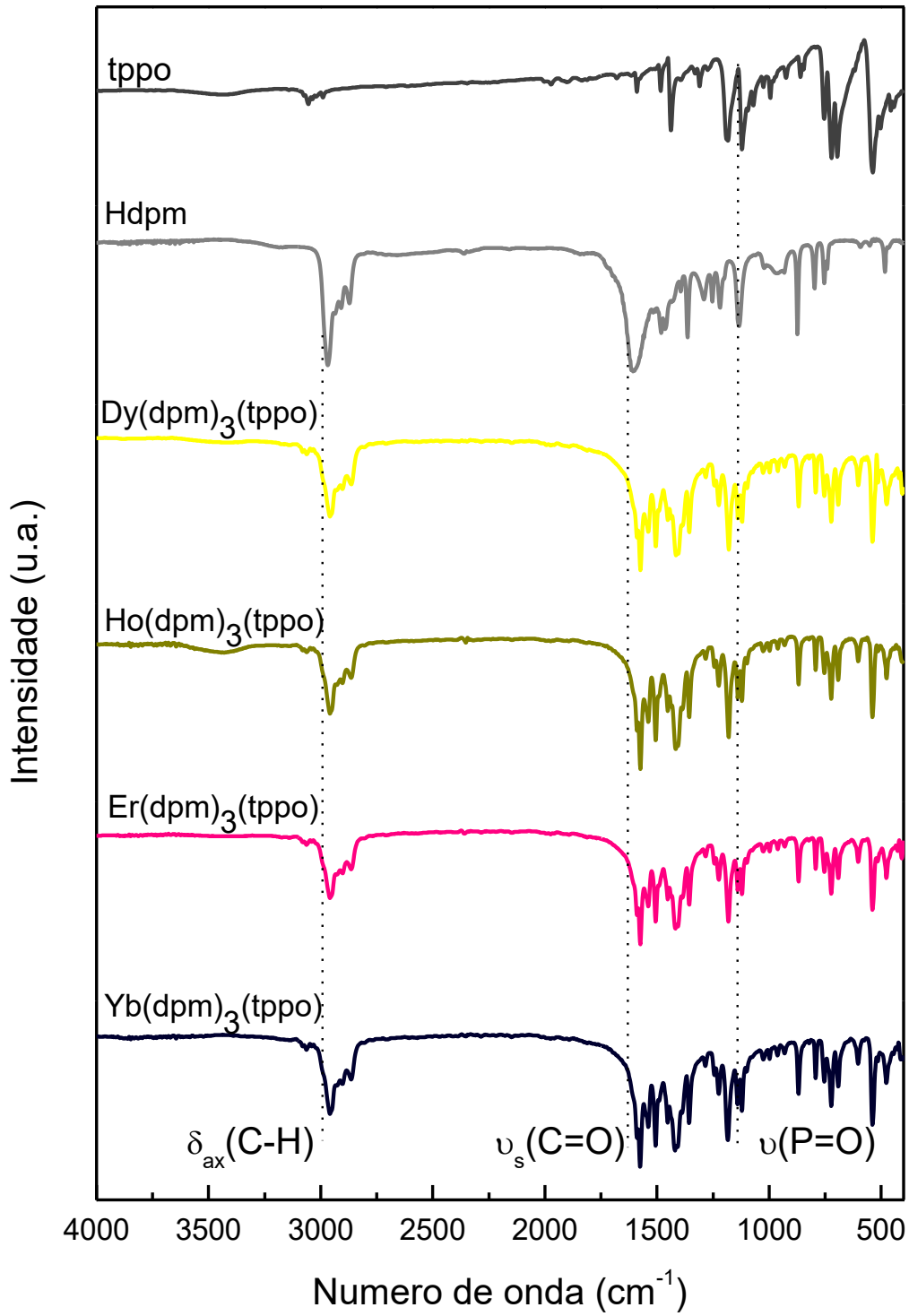



**Figura A.1** Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $Ln(dppm)_3(tppo)$, em que $Ln^{3+}$= $Dy^{3+}$, $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ e $Yb^{3+}$.

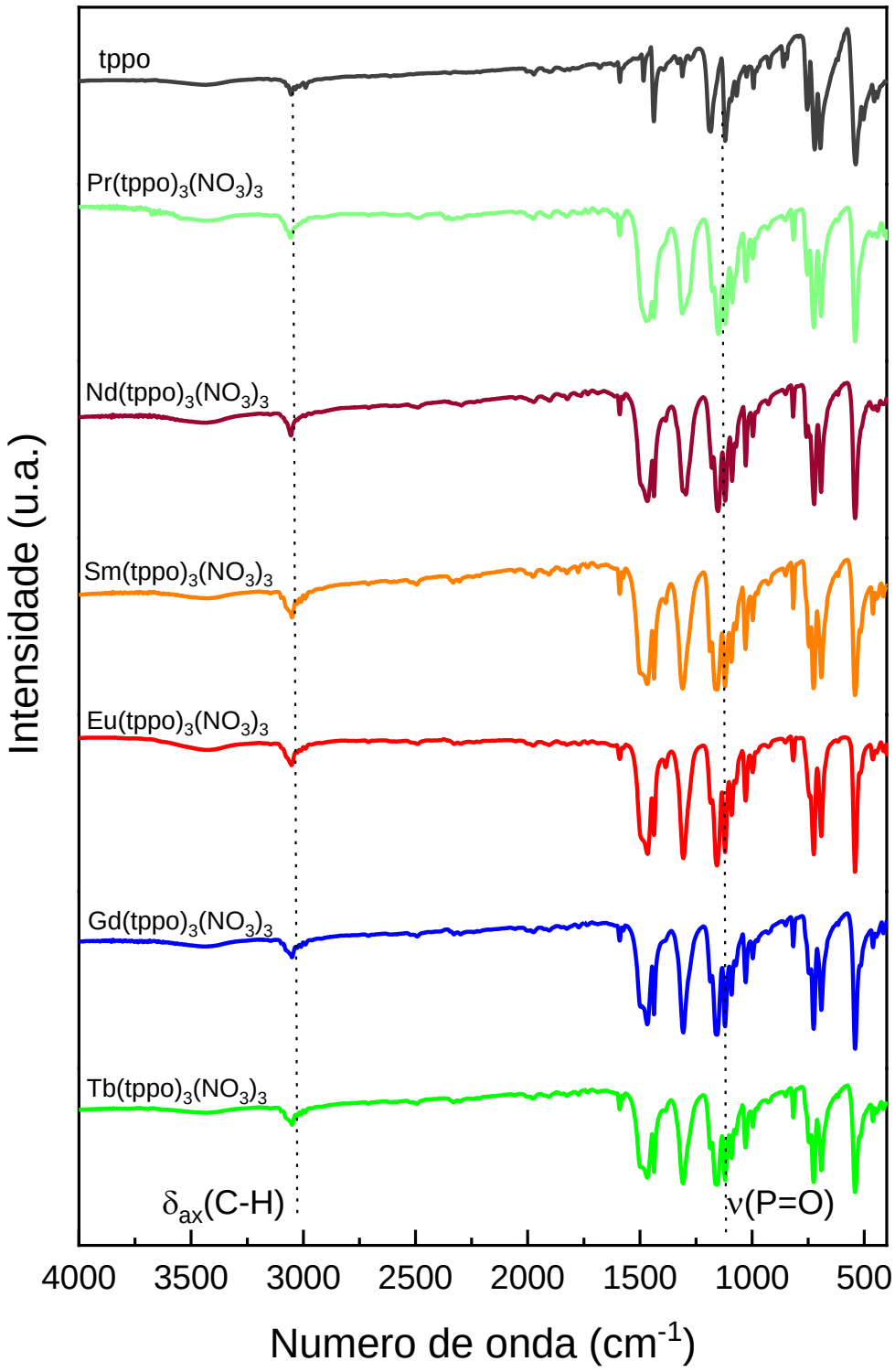



**Figura A.2** Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $Ln(tppo)_3(NO_3)_3$, em que $Ln^{3+}$= $Pr^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$ e $Tb^{3+}$.

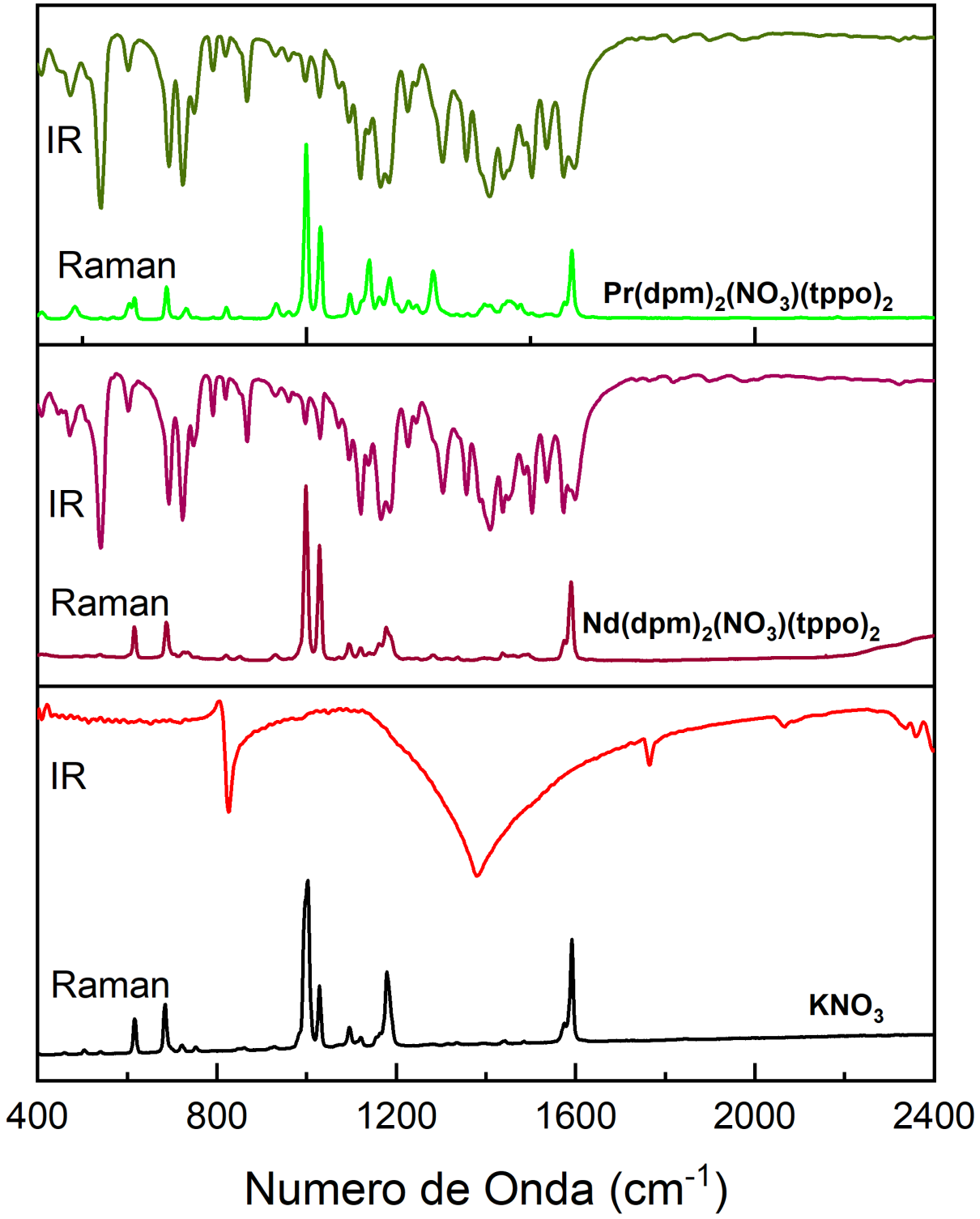



**Figura A.3** Espectros de IR e Raman do sal $KNO_3$ e dos complexos de $[Pr(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ e $[Nd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$.

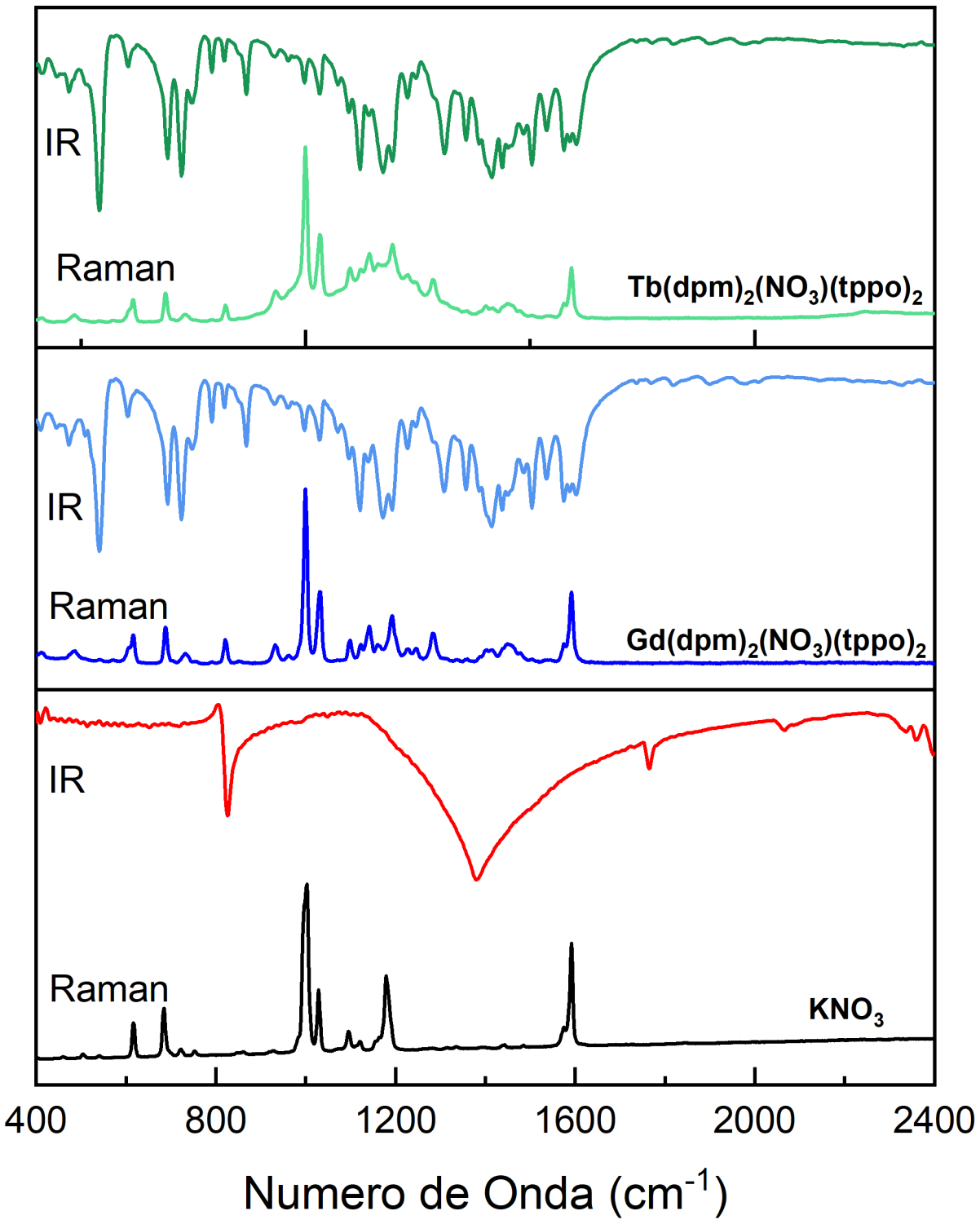



**Figura A.4** Espectros de IR e Raman do sal $KNO_3$ e dos complexos de $[Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$ e $[Gd(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$.

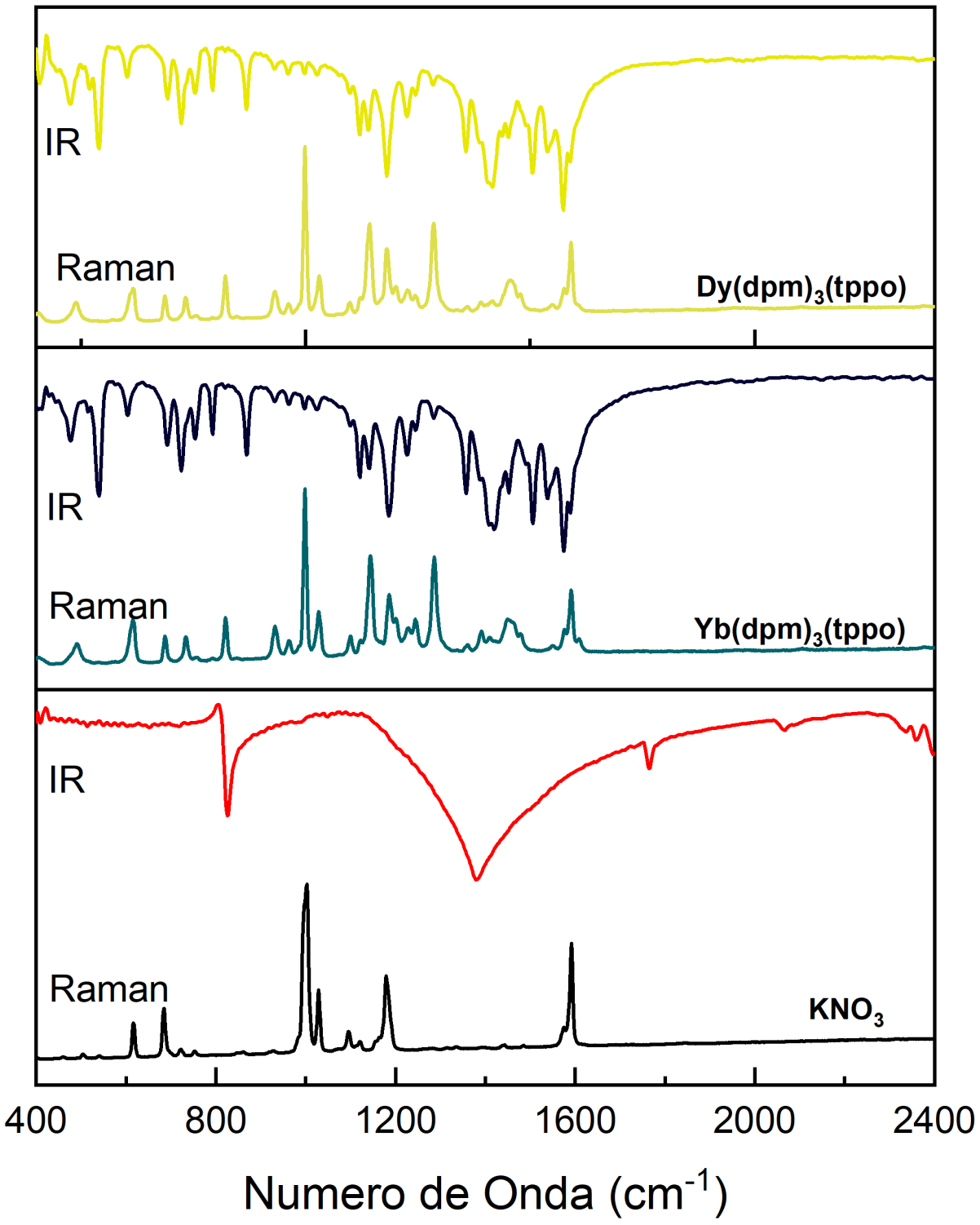



**Figura A.5** Espectros de IR e Raman do sal $KNO_3$ e dos Complexos de $[Dy(dpm)_3(tppo)]$ e $[Yb(dpm)_3(tppo)]$.

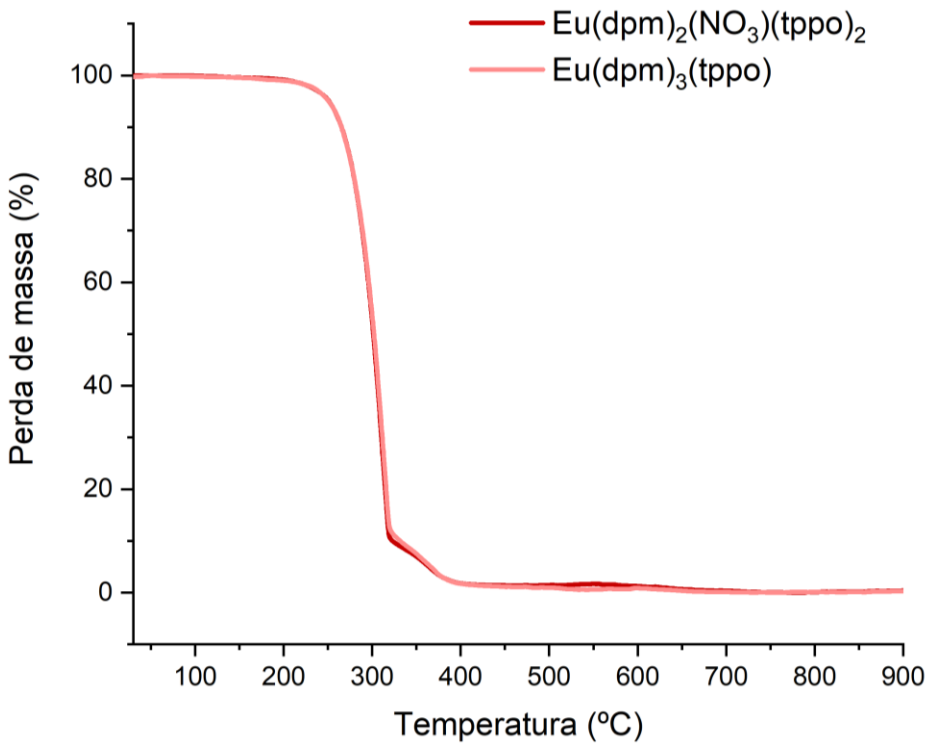



**Figura A.6** Curvas TG dos complexos [Eu(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Eu(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

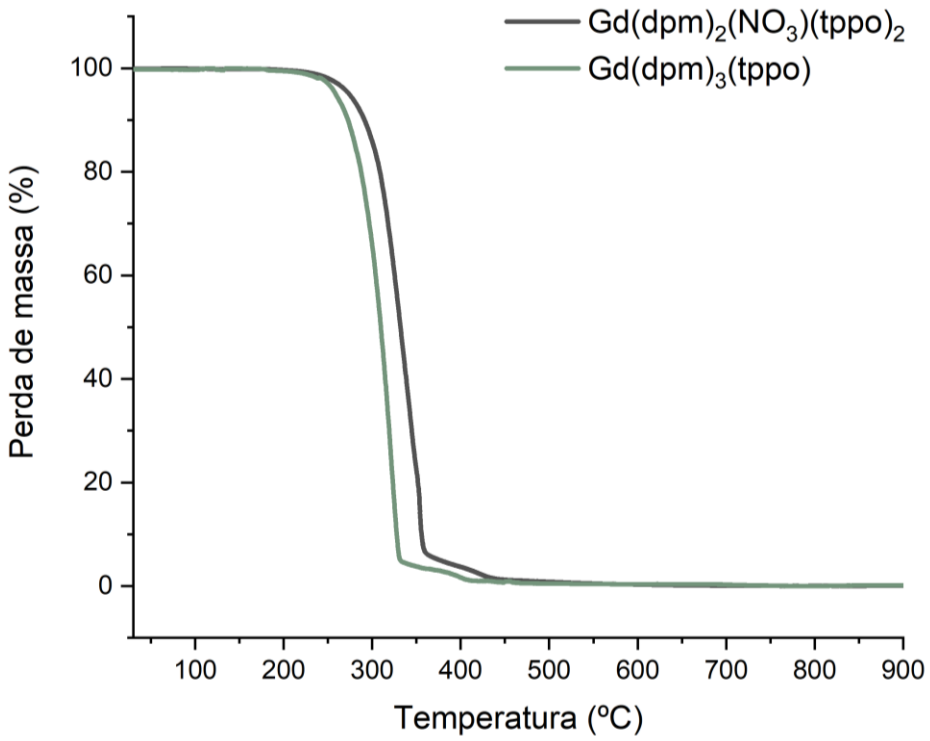



**Figura A.7** Curvas TG dos complexos [Gd(dpm)$_2$(NO$_3$)(tppo)$_2$] e [Gd(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

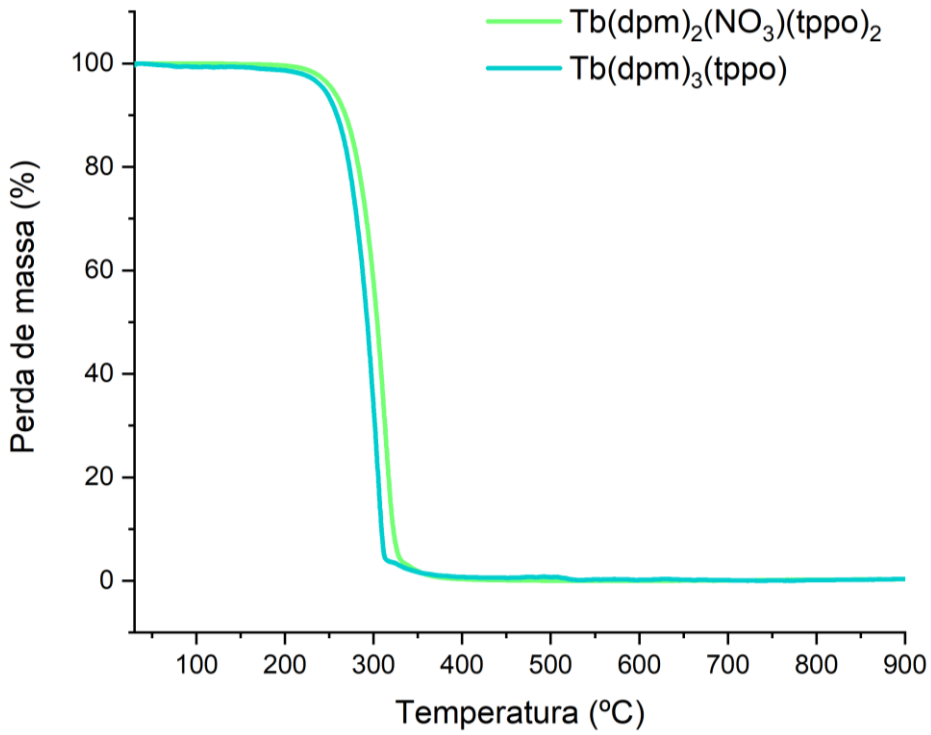



**Figura A.8** Curvas TG dos complexos [$Tb(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$] e [$Tb(dpm)_3(tppo)$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

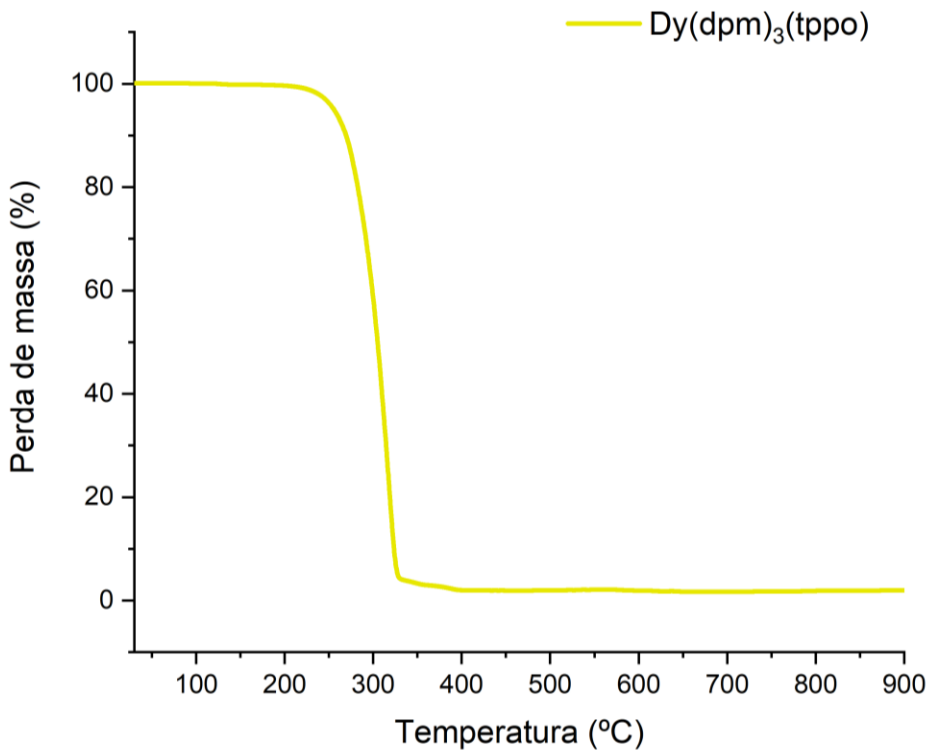



**Figura A.9** Curva TG do complexo [$Dy(dpm)_3(tppo)$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

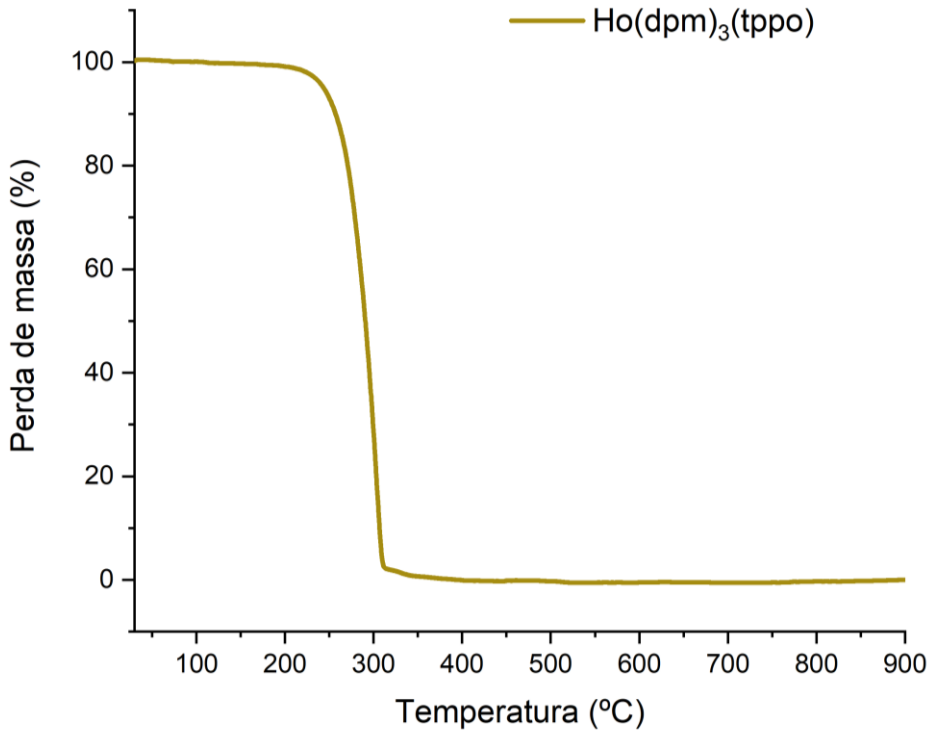



**Figura A.10** Curva TG do complexo [Ho(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

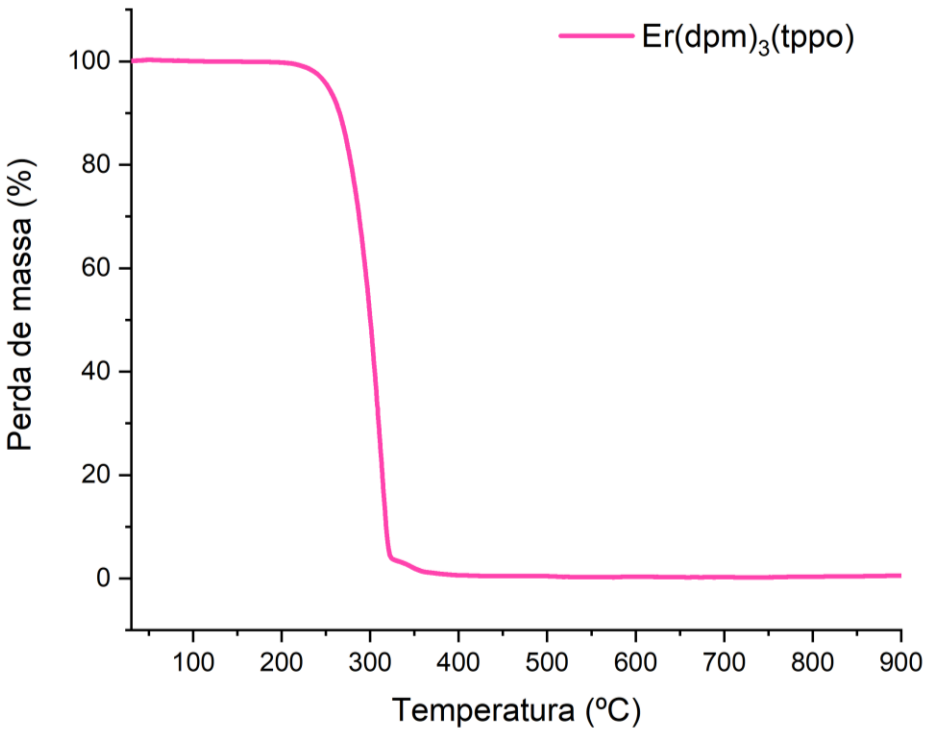



**Figura A.11** Curva TG do complexo [Er(dpm)$_3$(tppo)], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

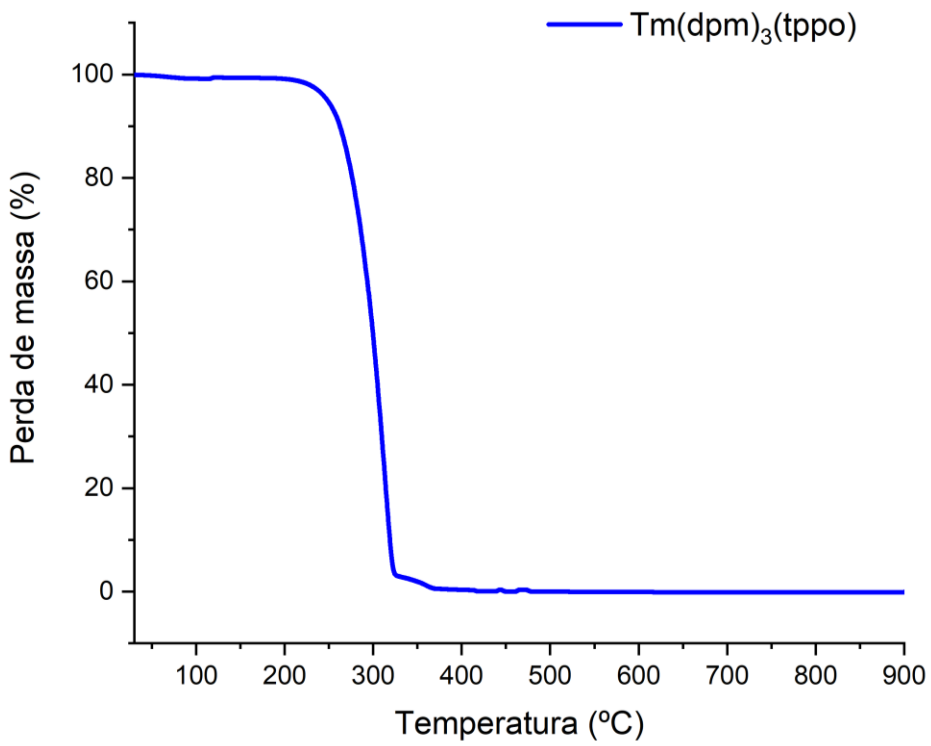



**Figura A.12** Curva TG do complexo [$Tm(dpm)_3(tppo)$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

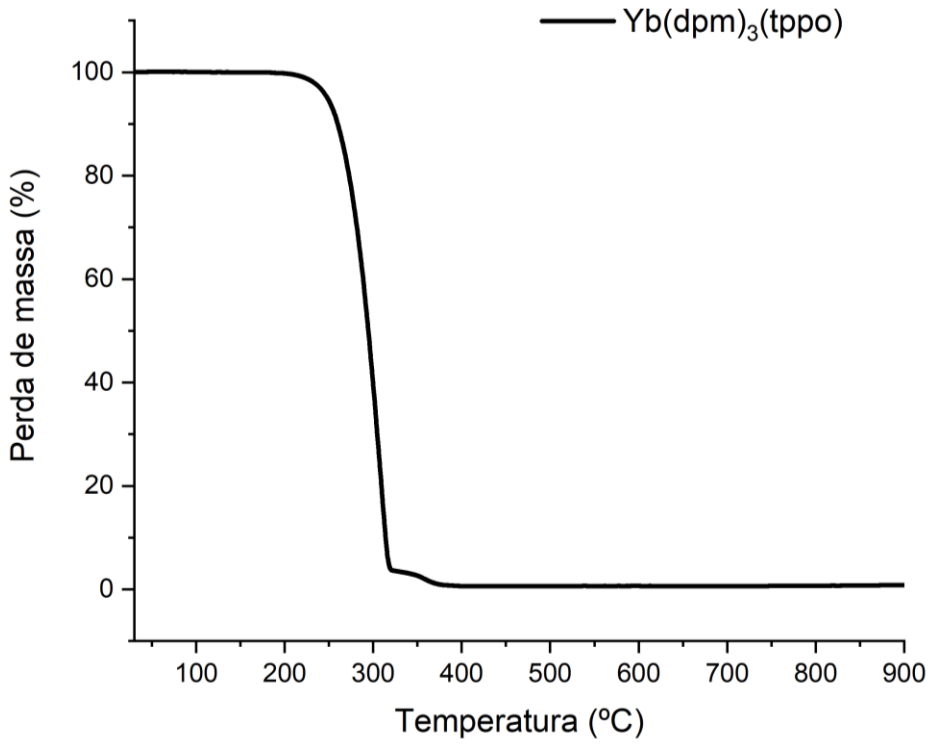



**Figura A.13** Curva TG do complexo [$Yb(dpm)_3(tppo)$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

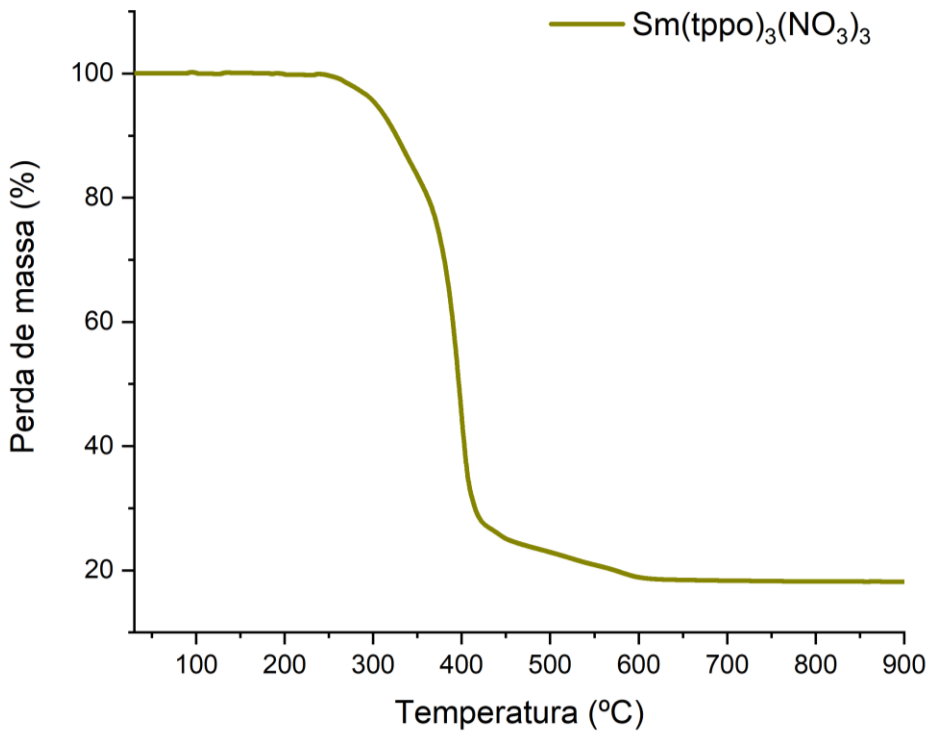



**Figura A.14** Curva TG do complexo [$Sm(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

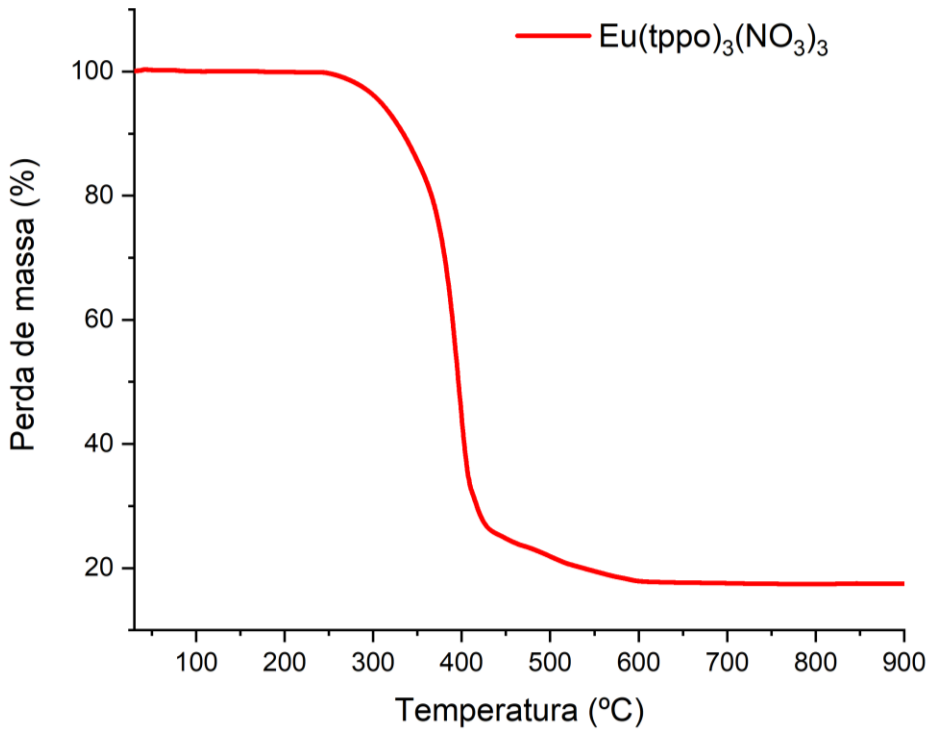



**Figura A.15** Curva TG do complexo [$Eu(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

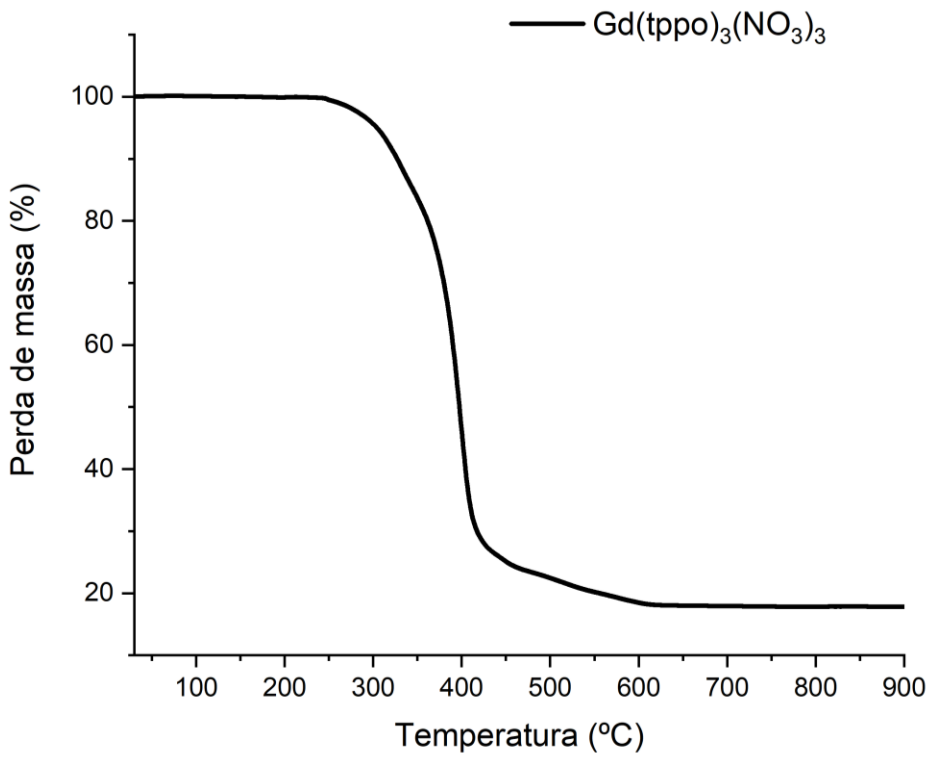



**Figura A.16** Curva TG do complexo [$Gd(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

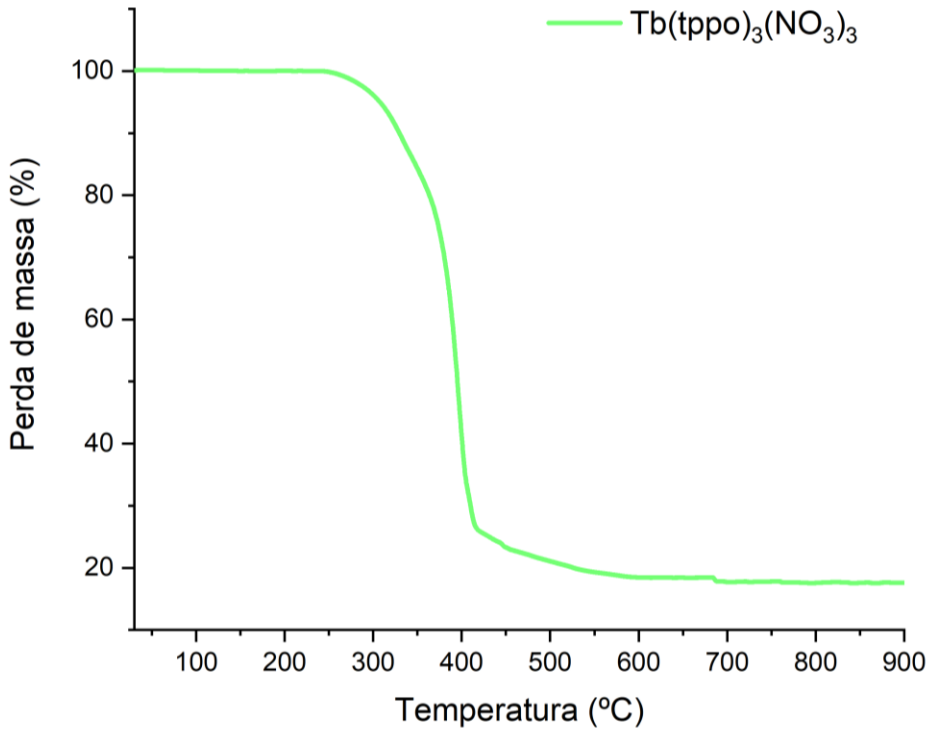



**Figura A.17** Curva TG do complexo [$Tb(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

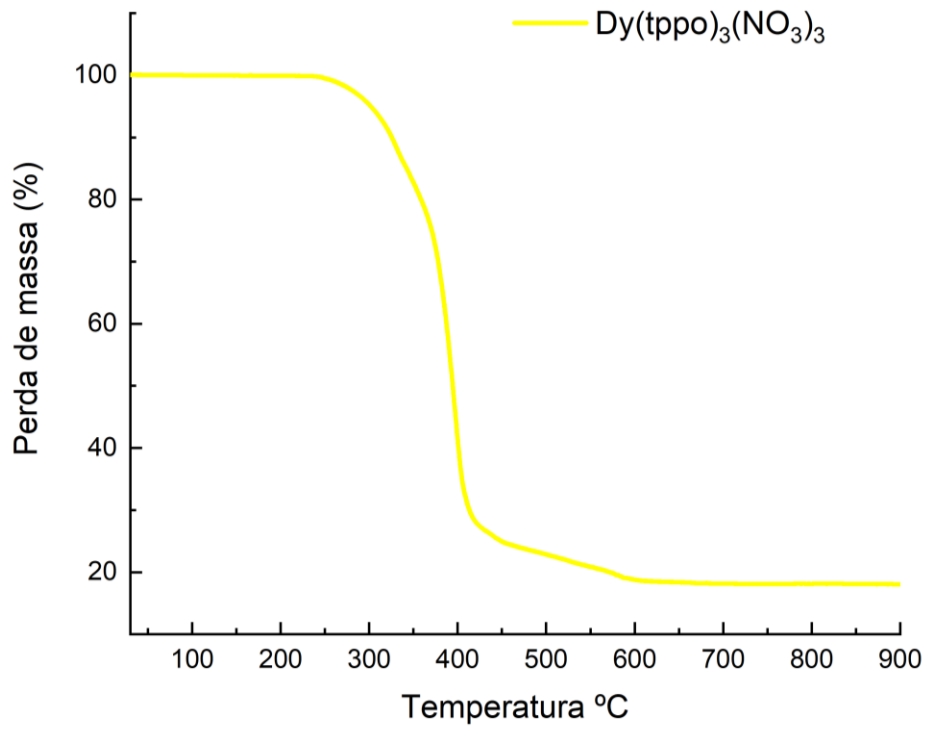



**Figura A.18** Curva TG do complexo [$Dy(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

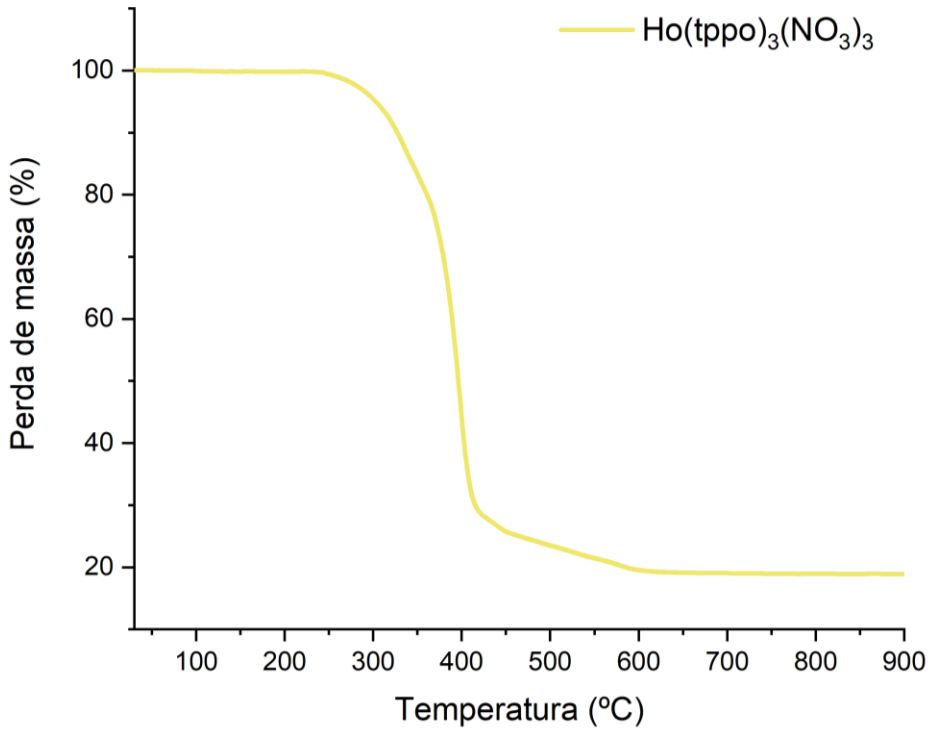



**Figura A.19** Curva TG do complexo [$Ho(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

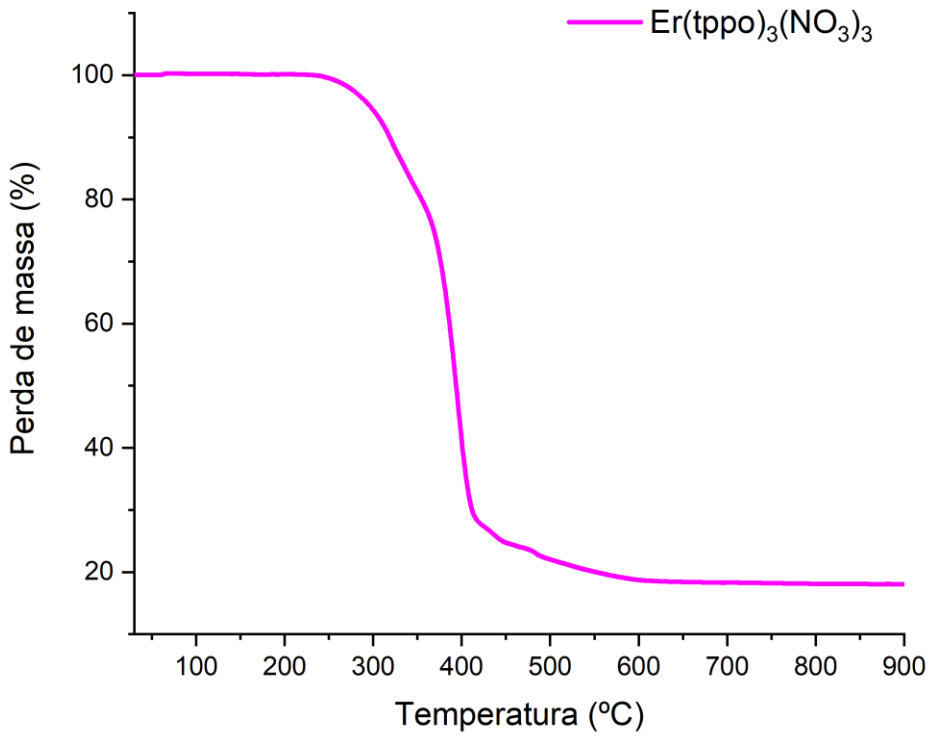



**Figura A.20** Curva TG do complexo [Er(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

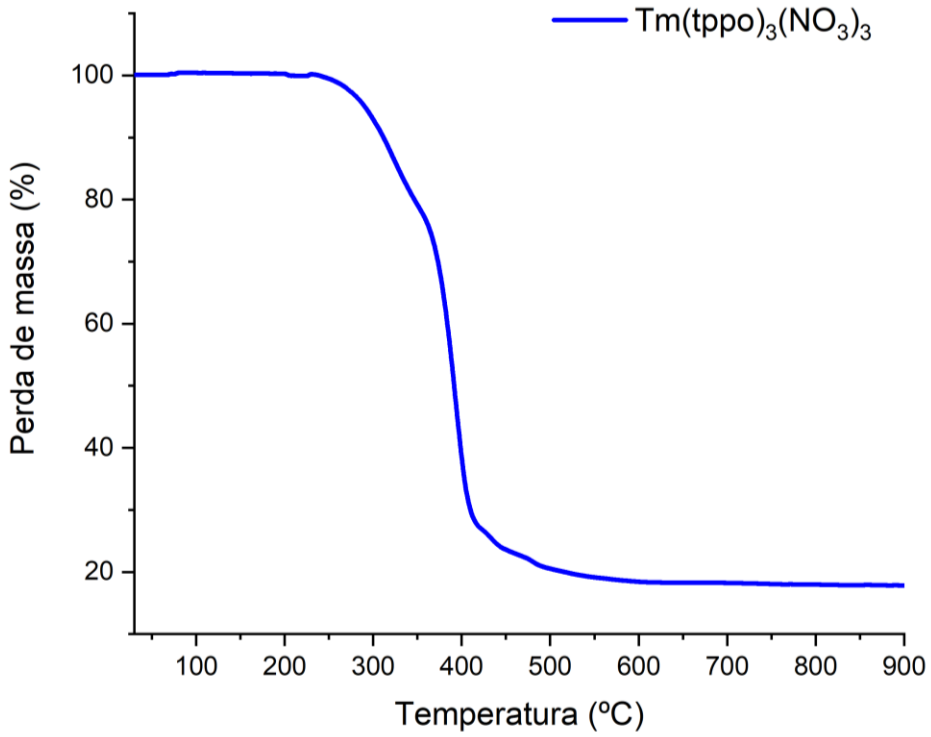



**Figura A.21** Curva TG do complexo [Tm(tppo)$_3$(NO$_3$)$_3$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

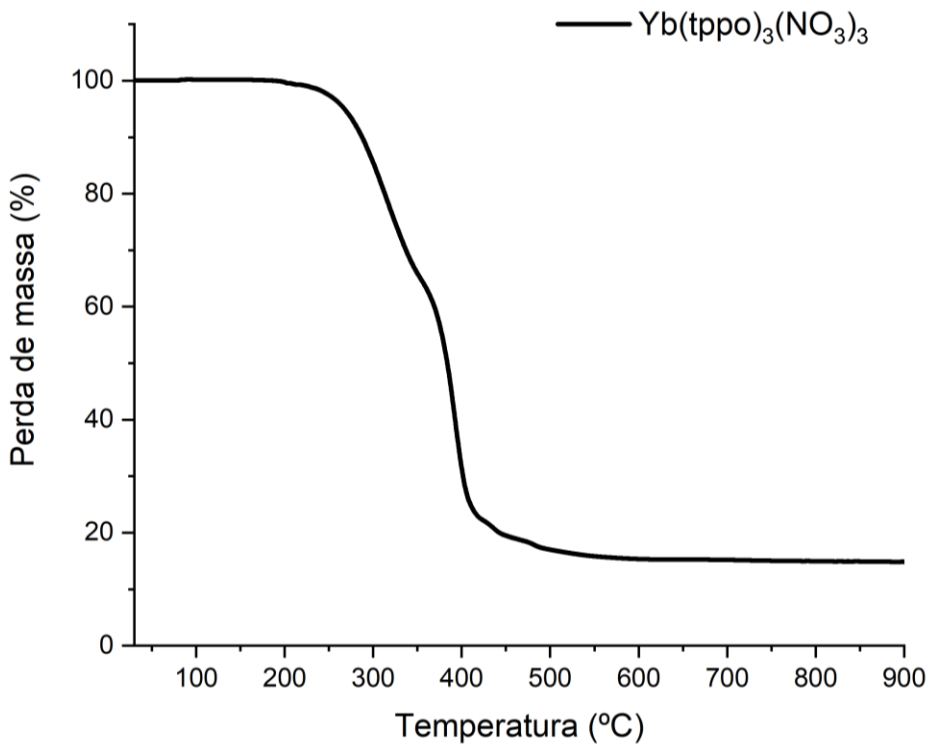



**Figura A.22** Curva TG do complexo [$Yb(tppo)_3(NO_3)_3$], no intervalo de 30 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

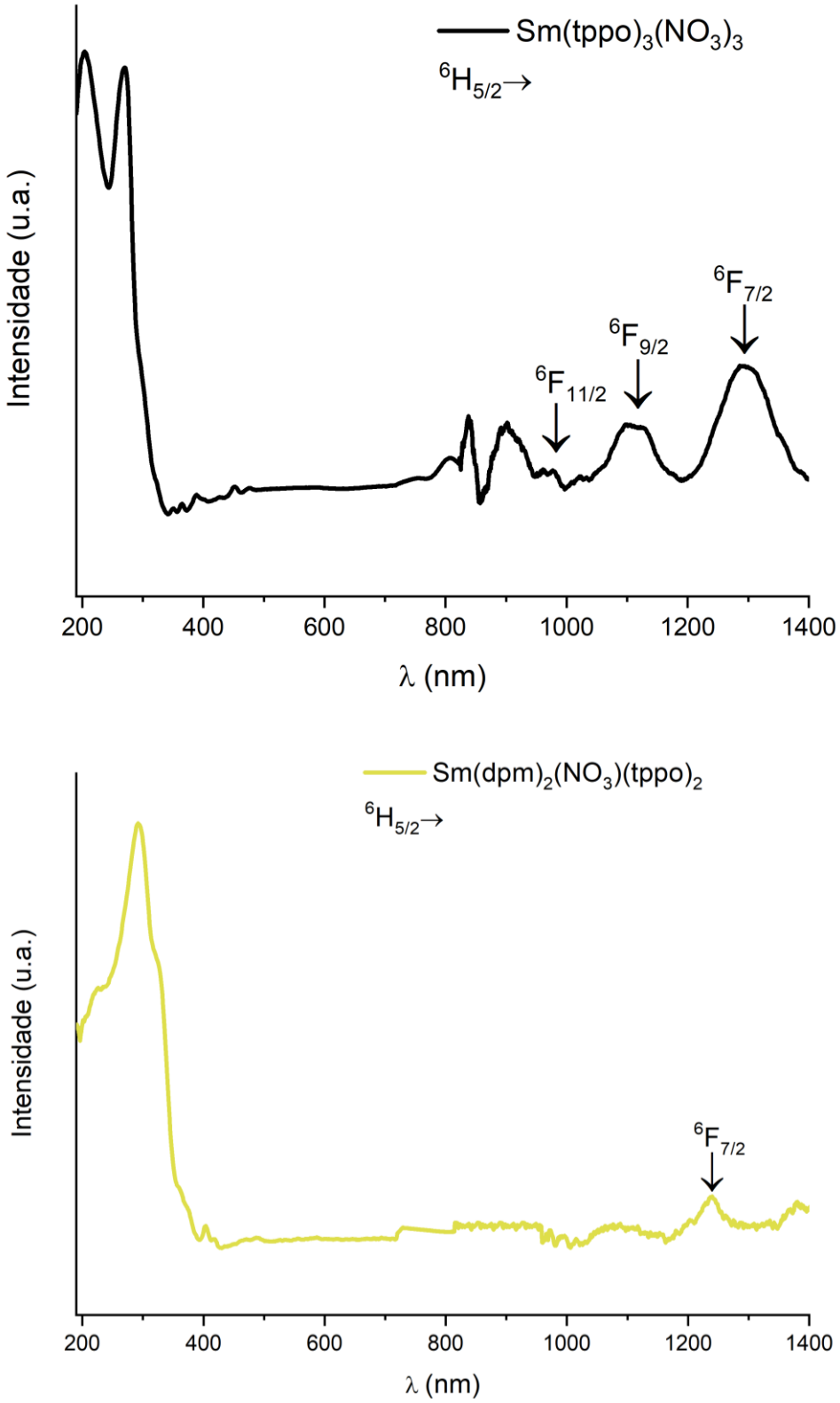



**Figura A.23** Espectros de reflectância dos complexos $Sm(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Sm(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1600 nm.

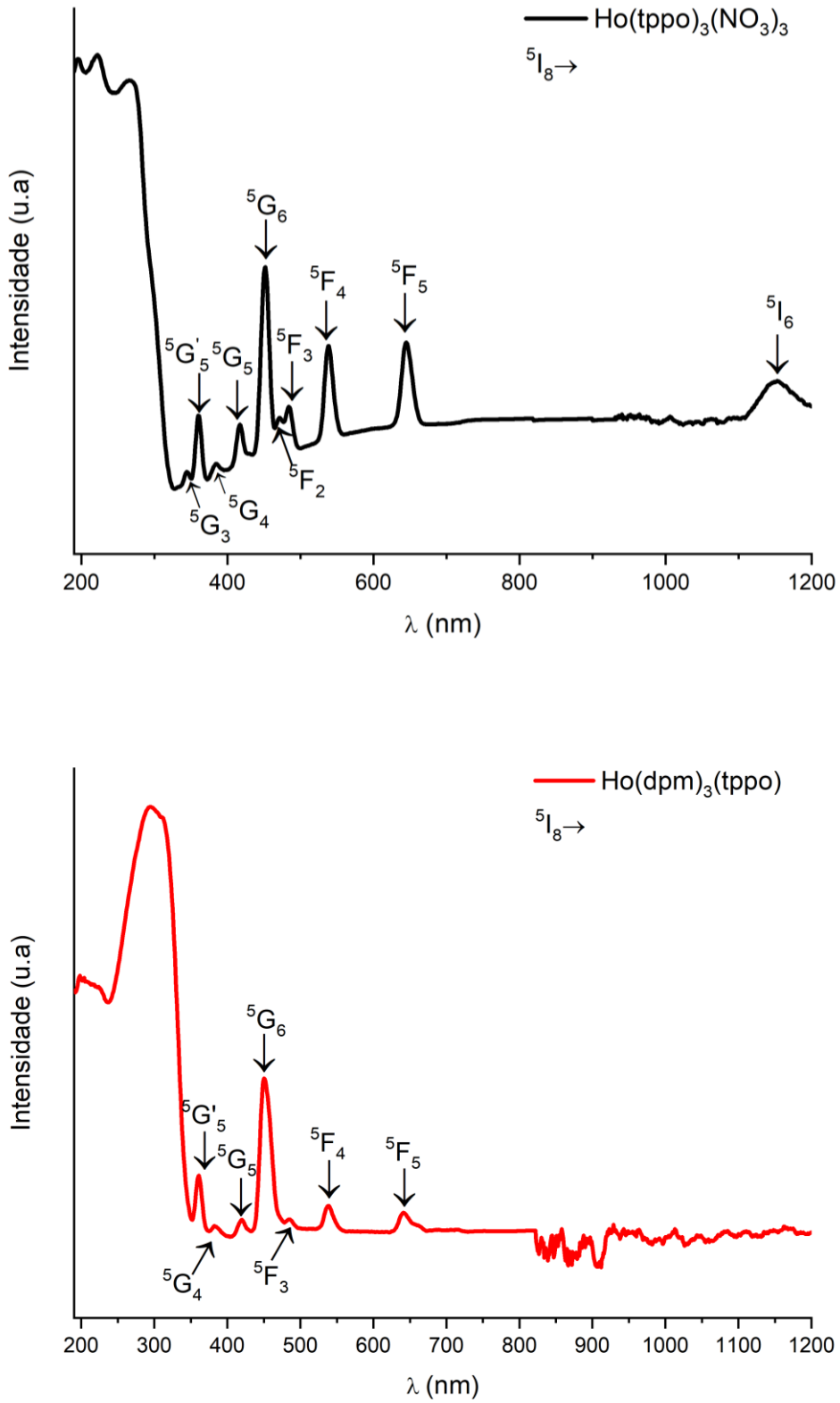



**Figura A.24** Espectros de reflectância dos complexos $Ho(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Ho(dpm)_3(tppo)$ no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1200 nm.

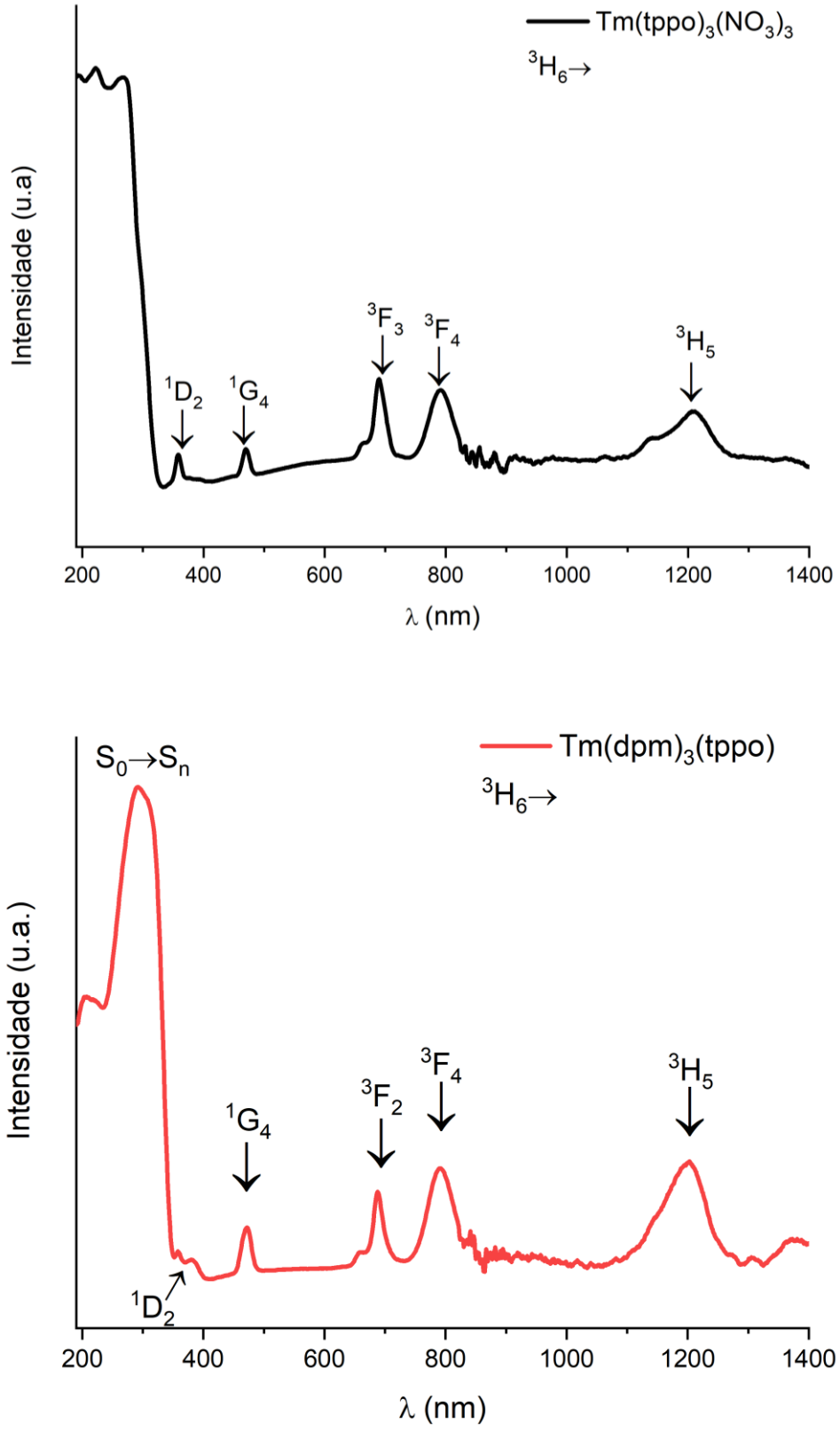



**Figura A.25** Espectros de reflectância dos complexos $Tm(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Tm(dpm)_3(tppo)$ no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1400 nm.

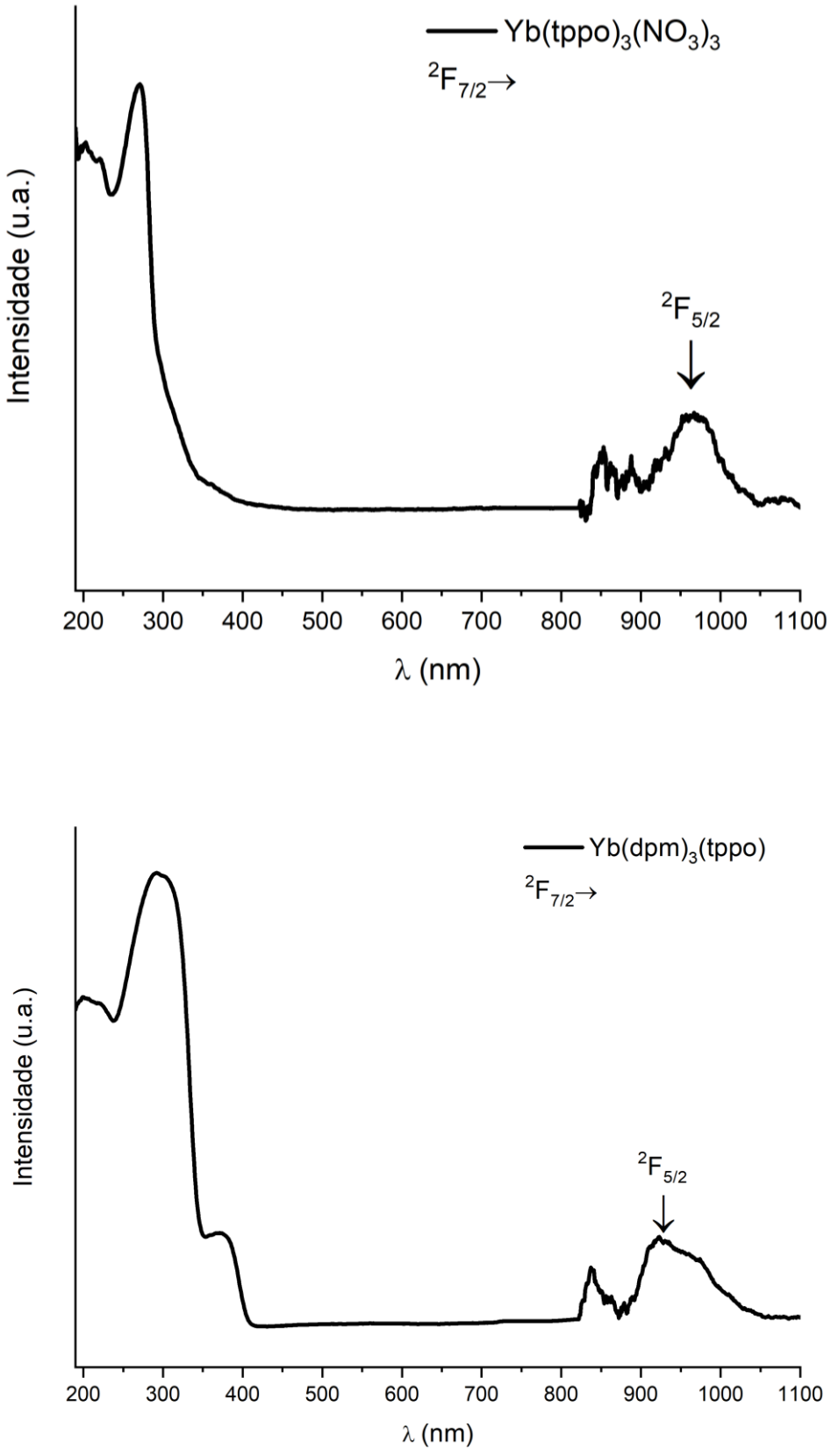



**Figura A.26** Espectros de reflectância dos complexos $Yb(tppo)_3(NO_3)_3$ e $Yb(dpm)_3(tppo)$ no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm.