

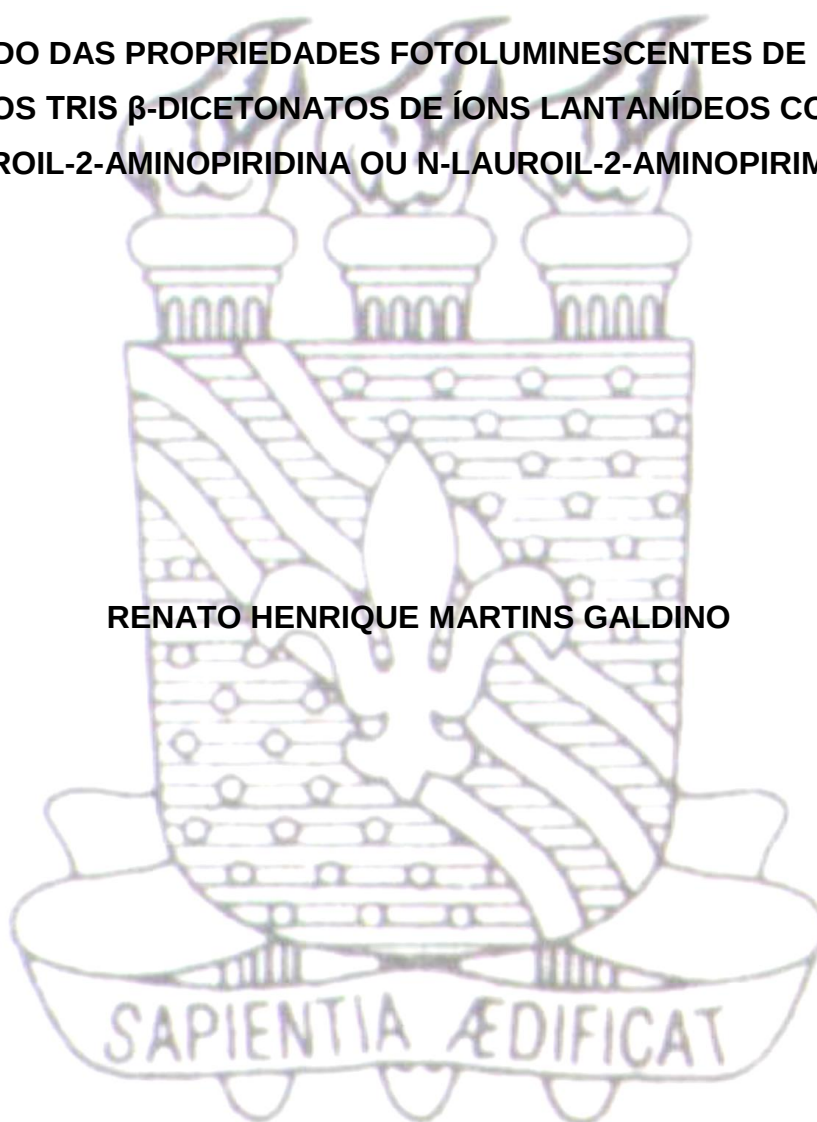


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE NOVOS
COMPLEXOS TRIS β -DICETONATOS DE ÍONS LANTANÍDEOS CONTENDO N-
LAUROIL-2-AMINOPIRIDINA OU N-LAUROIL-2-AMINOPIRIMIDINA**

RENATO HENRIQUE MARTINS GALDINO



**João Pessoa – PB – Brasil
Janeiro/2021**



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE NOVOS
COMPLEXOS TRIS β -DICETONATOS DE ÍONS LANTANÍDEOS CONTENDO N-
LAUROIL-2-AMINOPIRIDINA OU N-LAUROIL-2-AMINOPIRIMIDINA

RENATO HENRIQUE MARTINS GALDINO*

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

Orientador: Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino

*Bolsista CAPES

João Pessoa – PB - Brasil
Janeiro/2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G149e Galdino, Renato Henrique Martins.

Estudo das propriedades fotoluminescentes de novos complexos tris B-dicetonatos de íons lantanídeos contendo N-lauroil-2-aminopiridina ou N-lauroil-2-aminopirimidina / Renato Henrique Martins Galdino. - João Pessoa, 2021.

127 f. : il.

Orientação: Wagner de Mendonça Faustino.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

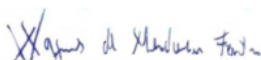
1. Química. 2. Luminescência. 3. Lantanídeos. 4. Decaimento não radiativo. I. Faustino, Wagner de Mendonça. II. Título.

UFPB/BC

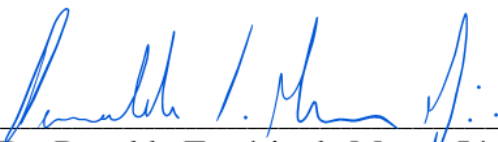
CDU 54 (043)

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE NOVOS
COMPLEXOS TRIS β -DICETONATOS DE ÍONS LANTANÍDEOS CONTENDO N-
LAUROIL-2-AMINOPIRIDINA OU N-LAUROIL-2-AMINOPIRIMIDINA**

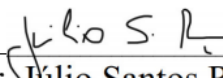
Dissertação de mestrado apresentada pelo aluno Renato Henrique Martins Galdino e aprovada pela banca examinadora em 28 de janeiro de 2021.



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Departamento de Química-UFPB
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior
Departamento de Química e Física-UFPB-Areia-PB
Examinador Externo



Prof. Dr. Julio Santos Rebouças
Departamento de Química-UFPB
Examinador Interno

*Aos meus pais, minha
noiva Larissa, amigos
e familiares*

*O otimista é um tolo, o
pessimista um chato. Bom
mesmo é ser um realista
esperançoso.
(Ariano Suassuna)*

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio, incentivo e paciência aos meus estudos, em especial meus pais, Valdemir e Teresinha, minha noiva Larissa e sogra Josenilda, que me acolheram com amor e carinho durante toda essa jornada envolvida nesse trabalho. Ao meu irmão Valdemir Jr. pela amizade e incentivo.

Ao meu orientador, professor Dr. Wagner de Mendonça Faustino, por todo aprendizado que me proporcionou, discussões e incentivo.

À Capes pela bolsa.

Ao professor Dr. Oscar L. Malta pelas discussões motivantes e incentivo.

Ao professor Dr. Ercules E. S. Teotonio pela chefia do LCCQS e incentivo à pesquisa.

Ao Departamento de Química e o PPGQ da UFPB.

Aos amigos e colegas do LCCQS e de outros laboratórios, Jandeilson, Iran, Victor Hugo, Israel, Joaldo, José Ferreira, César, Anna Paula, Paulo, Dariston, Amauri, Geórgia, Elaine, Isabela, Haryane, Clarrisa, André, Elson, Welisson, Alcides, Cleilson, Franscisco Andrade, Annaíres, Bárbara, Heberton, Flávia, Yana, Amanda, João de Jesus, Isaque, Stephanne, Anne, Hundemberg, Handerson, Tássio Max, Larissa, Luana, Caio, Carol, Thyago, Gabi, Nathalia, Jacqueline, Igor, Herbet, Leonardo, Thatyani, Géssica, Hugo brother, Lucas, Anessa, entre outros, que proporcionaram um ambiente de amizade e apoio.

Ao DQF da UFPE pelas medidas de luminescência, a Israel e Victor Hugo pelas análises termogravimétricas, Israel, Paulo, Iran e Israel pelo auxílio nas medidas de luminescência. Ao LMCA da UFPB pelas medidas de RMN e disponibilização de nitrogênio líquido. Ao laboratório de ensino do DQ da UFPB pelas medidas de absorção no infravermelho.

Aos órgãos de fomento à pesquisa, CNPq, Capes e Finep.

RESUMO

No presente trabalho foram sintetizados 6 novos complexos tris β -dicetonatos de Eu^{3+} com as amidas nl2ap (*N*-lauroil-2-aminopiridina) e nl2apm (*N*-lauroil-2-aminopirimidina) e 6 novos complexos análogos com Gd^{3+} a fim de investigar a influência das vibrações normais do grupo lauroíla ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}$) sobre a taxa de decaimento espontâneo não-radiativo. Os complexos do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{nl2ap}$ e $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{nl2apm}$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} ; β -dicetonato = btfa (3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetato), tta (2-tenoiltrifluoroacetato) e dbm (dibenzoilmetanato) foram sintetizados partindo dos precursores aquacomplexos tris β -dicetonatos. Os complexos foram caracterizados por titulação complexométrica, espectroscopia vibracional no IV, análise termogravimétrica e reflectância no UV-Vis. As propriedades luminescentes foram investigadas, com complexos apresentando altos valores de rendimento quântico intrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}(\%)$) em relação aos aquacomplexos, destacando $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$ com $Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}} = 68,5\%$ em 300 K. Os complexos apresentaram a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sensível à temperatura, levando a maiores taxas de decaimento radiativo nessas transições em temperatura ambiente. O complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ apresentou ($A_{\text{nrad}}^{\text{exp}}$) inferior ao complexo da literatura $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{na2ap}$, resultado não esperado devido à presença de mais modos C – H no primeiro complexo. Não foi possível correlacionar as taxas não-radiativas com o mecanismo do *gap* de energia e ressonante-indutivo de transferência de energia devido ao grande *gap* de energia do nível emissor $^5\text{D}_0$.

Palavras-chave: Luminescência; Lantanídeos; Decaimento não-radiativo.

ABSTRACT

In the present work, 6 new Eu^{3+} tris β -diketonate complexes were synthesized with the amides nl2ap (N-lauroyl-2-aminopyridine) and nl2apm (N-lauroyl-2-aminopyrimidine) and their 6 analogs complexes with Gd^{3+} in order to investigate the influence of normal vibrations of the lauroyl group ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}$) in the non-radiative spontaneous decay rate. The $\text{Ln}(\beta\text{-diketonate})_3\text{nl2ap}$ and $\text{Ln}(\beta\text{-diketonate})_3\text{nl2apm}$ complexes, with $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ and Gd^{3+} ; β -diketonate = btfa (3-benzoyl-1,1,1-trifluoroacetate), tta (2-tenoyltrifluoroacetate) and dbm (dibenzoylmethanate), were synthesized starting from the tris β -diketonate aqua complexes precursors. The complexes were characterized by complexometric titration, IR absorption, thermogravimetric analysis and UV-Vis reflectance. The luminescent properties were investigated, with complexes presenting high values of intrinsic quantum yield $[Q_{Eu}^{Eu}(\%)]$ in relation to aqua complexes, highlighting $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$ with $Q_{Eu}^{Eu} = 68.5\%$. The complexes presented the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ temperature sensitive transition, leading to higher rates of radioactive decay in these transitions at room temperature. The $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ presented A_{nr}^{exp} below the literature $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{na2ap}$ complex, an unexpected result due to the presence of more C–H modes in the first complex. It was not possible to correlate the non-radiative rates with the energy gap and resonant-inductive energy transfer mechanism due to the large energy gap of the $^5\text{D}_0$ emitter level.

Keywords: Luminescence; Lanthanides; Non-radiative decay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática do processo típico de sensibilização da luminescência por <i>efeito antena</i> e processos de decaimento não radiativo.	16
Figura 1.2 – Fórmulas estruturais dos ligantes β -dicetonas (Hbtfa, Htta e Hdbm) e amidas (nl2ap e nl2apm).....	18
Figura 2.1 – Densidade radial de carga para Pr^{3+} , adaptado de (SASTRI et al., 2003).....	21
Figura 2.2 – Diagrama de níveis de energia de um íon Ln^{3+} , mostrando os desdobramentos provocados pelo campo central, repulsão intereletrônica, interação spin-órbita e perturbação do campo ligante, adaptado de (MALTA; CARLOS, 2003).	27
Figura 2.3 – Representação esquemática do processo típico de sensibilização da luminescência por efeito antena adaptado de (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014).	32
Figura 2.4 – Diagrama de energia dos níveis emissores dos íons Eu^{3+} e Gd^{3+} ($\text{Ln}:\text{LaF}_3$ (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978) e estado tripleto e singleto excitados dos ligantes.	36
Figura 2.5 – Representação esquemática do processo decaimento multifônon para o Eu^{3+} (ΔE - <i>gap</i> de energia; $\hbar\omega_M$ – energia máxima do fônon.	38
Figura 2.6 – Comparação entre estados vibracionais e energia do oscilador harmônico [n_{harm}] (-----) e anarmônico [n_{Morse}] (—), adaptado de (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018).	41
Figura 2.7 – Determinação experimental das posições dos sobretons vibracionais e força da banda de absorção integrada em comparação ao modo fundamental C–H ($I1C - H \equiv 1$) (GROH, 1988), adaptado de (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018).	42
Figura 2.8 – Diagrama de orbitais moleculares de um complexo octaédrico envolvendo metal de transição do bloco d e estados de transferência de carga, adaptado de (ATKINS et al., 2010).	46
Figura 2.9 – Diagrama de Jablonski para um composto de Eu^{3+} com estado LMCT de baixa energia, criado a partir da modelagem de (FAUSTINO; MALTA; DE SÁ, 2006).....	46

Figura 2.10 – Equilíbrio ceto-enólico em β -dicetona.	47
Figura 2.11 – Estrutura das β -dicetonas utilizadas nesse trabalho: (a) Hdbm; (b) Hbtfa e (c) Htta.....	48
Figura 2.12 – Amidas derivadas da 2-aminopiridina e 2-aminopirimidina: (a) <i>N</i> -lauroil-2-aminopiridina (nl2ap) e (b) <i>N</i> -lauroil-2-aminopirimidina (nl2apm).....	49
Figura 2.13 – Desenho dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})]$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} , $\text{R} = \text{benzil}$ ou tenoil , $\text{R}' = \text{CF}_3$ ou benzil quando $\text{R} = \text{benzil}$, $\text{X} = \text{C-H}$ em nl2ap e $\text{X} = \text{N}$ em nl2apm.	50
Figura 3.1 – Esquema da reação para a síntese da nl2ap.....	54
Figura 3.2 – Esquema da reação para a síntese da nl2apm.....	55
Figura 3.3 – Fluxograma de síntese dos complexos do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_x$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} , modificado de (TEOTONIO, 2004). ..	57
Figura 3.4 – Fluxograma da síntese dos complexos do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{amida}$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}	58
Figura 4.1 – Espectro de RMN- ^1H da amida nl2ap em CDCl_3	64
Figura 4.2 – Espectro de RMN- ^1H da amida nl2apm em CDCl_3	64
Figura 4.3 – Espectros vibracionais dos compostos nl2ap e nl2apm na região do infravermelho, ν =estiramento, δ =deformação angular, ω =estiramento fora do plano.	66
Figura 4.4 – Espectros vibracionais dos compostos (a) nl2ap (b) $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (c) $\text{Gd}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (d) $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ (e) $\text{Gd}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim}} + \text{ass}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{btfa}$	71
Figura 4.5 – Espectros vibracionais dos compostos (a) nl2apm (b) $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (c) $\text{Gd}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (d) $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$ (e) $\text{Gd}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim}} + \text{ass}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{btfa}$..	72
Figura 4.6 – Espectros vibracionais dos compostos (a) nl2ap (b) $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (c) $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2ap}$, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim}} + \text{ass}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{tta}$	73

Figura 4.7 – Espectros vibracionais dos compostos (a) nl2apm (b) Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂ (c) Eu(tta) ₃ nl2apm, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim}} + \nu_{\text{assim}}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{tta}$.	74
Figura 4.8 – Espectros vibracionais dos compostos (a) nl2ap (b) Eu(dbm) ₃ H ₂ O (c) Gd(dbm) ₃ H ₂ O (d) Eu(dbm) ₃ nl2ap (monocristal) (e) Gd(dbm) ₃ nl2ap, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim}} + \nu_{\text{ass}}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{dbm}$.	75
Figura 4.9 – Espectros vibracionais dos compostos (a) nl2apm (b) Eu(dbm) ₃ H ₂ O (c) Gd(dbm) ₃ H ₂ O (d) Eu(dbm) ₃ nl2apm (e) Gd(dbm) ₃ (nl2apm) ₂ , na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim}} + \nu_{\text{ass}}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{dbm}$.	76
Figura 4.10 – Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo Ln(btfa) ₃ amida, obtidas no intervalo de 33-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.	79
Figura 4.11 – Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo Ln(btfa) ₃ amida, obtidas no intervalo de 33-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.	80
Figura 4.12 – Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo Ln(dbm) ₃ (amida) _x (x = 1 ou 2), obtidas no intervalo de 33-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.	80
Figura 4.13 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo Ln(btfa) ₃ nl2ap obtidos em estado sólido.	82
Figura 4.14 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo Ln(btfa) ₃ nl2apm obtidos em estado sólido.	83
Figura 4.15 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo Ln(tta) ₃ nl2ap obtidos em estado sólido.	83
Figura 4.16 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo Ln(tta) ₃ nl2apm obtidos em estado sólido.	84
Figura 4.17 – Espectro de emissão do complexo Gd(btfa) ₃ nl2ap, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.	86
Figura 4.18 – Espectro de emissão do complexo Gd(btfa) ₃ nl2apm, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.	86

Figura 4.19 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3\text{nl2ap}$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.....	87
Figura 4.20 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.....	87
Figura 4.21 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.....	88
Figura 4.22 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{nl2apm})_2$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.....	88
Figura 4.23 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K).....	89
Figura 4.24 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K).....	90
Figura 4.25 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2ap}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K).....	90
Figura 4.26 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K).....	91
Figura 4.27 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K).....	91
Figura 4.28 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2apm}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K).....	92
Figura 4.29 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e à temperatura ambiente (~300 K).....	94

Figura 4.30 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl}2\text{apm}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e à temperatura ambiente (~300 K).	94
Figura 4.31 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{ap}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e à temperatura ambiente (~300 K).	95
Figura 4.32 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{apm}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e à temperatura ambiente (~300 K).	95
Figura 4.33 – Espectros de emissão do monocrystal do complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{ap}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e à temperatura ambiente (~300 K).	96
Figura 4.34 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{apm}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) e à temperatura ambiente (~300 K).	96
Figura 4.35 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl}2\text{ap}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de ~300 K e ~77 K.	98
Figura 4.36 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl}2\text{apm}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de ~300 K e ~77 K.	98
Figura 4.37 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{ap}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de ~300 K e ~77 K.	99
Figura 4.38 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{apm}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de ~300 K e ~77 K.	99
Figura 4.39 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{ap}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de ~300 K e ~77 K.	100

Figura 4.40 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{apm}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de $\sim 300\text{ K}$ e $\sim 77\text{ K}$	100
Figura 4.41 – Parâmetros de intensidade Ω_2 (10^{-20} cm^2) (a), (b) e (c) e Ω_4 (10^{-20} cm^2) (d), (e) e (f) ambos em 77 e 300 K para os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_x$, [$\beta\text{-dicetonato} = \text{dbm}$, tta ou btfa ; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, $\text{nl}2\text{ap}$ ou $\text{nl}2\text{apm}$].	102
Figura 4.42 – Taxas de decaimento radiativo para as transições (A_0J_{exp} , com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4), taxa decaimento radiativo total (A_{radexp}), taxa de decaimento não radiativo (A_{nradexp}) para os complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl}2\text{ap}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{na}2\text{ap}$ (LIMA et al., 2020), respectivamente, e suas respectivas diferenças, em (a) 300 K e (b) 77 K.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais $f - f$.	29
Tabela 2.2 – Categorias de lantanídeos de acordo com o <i>gap</i> de energia.	38
Tabela 2.3 – Frequências das transições vibracionais de HCl.	41
Tabela 3.1 – Substâncias utilizadas.	53
Tabela 4.1 – Principais deslocamentos químicos de ^1H observados para as amidas nl2ap e nl2apm , atribuições, número de hidrogênio e constantes de acoplamento.	65
Tabela 4.2 – Principais frequências vibracionais dos ligantes amidas livres, complexos hidratados e substituídos de β -dicetonatos de Eu^{3+} .	70
Tabela 4.3 – Valores experimentais e teóricos de titulação de Ln^{3+} dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} .	77
Tabela 4.4 – Intervalos de temperatura e perdas de massa obtidas nas análises termogravimétricas dos complexos de Ln^{3+} .	81
Tabela 4.5 – Energias dos estados T_1 da transição zero fônon (LZF) a partir dos dados de emissão para os complexos de Gd^{3+} .	85
Tabela 4.6 – Parâmetros R_{02} para os complexos nas temperaturas de 77 e 300 K.	97
Tabela 4.7 – Taxas de decaimento espontâneo da radiação para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 em 300 e 77 K.	105
Tabela 4.8 – Parâmetros de intensidade experimental ($\Omega\lambda = 2,4\text{exp}$), taxa radiativa (A_{radexp}), taxa não-radiativa (A_{nradexp}), tempo de vida do nível emissor ($\tau_{\text{exp}}[^5\text{D}_0]$) e rendimento quântico intrínseco de emissão (Q_{EuEu}) dos complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_x$ em 300 K e 77 K.	106
Tabela 4.9 – Valores energéticos dos estiramentos C–H e do 5º sobreton e <i>gap</i> de energia e número de fônons.	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DMCL's	dispositivos moleculares conversores de luz
oLED's	diodos orgânicos emissores luz
TE	transferência de energia
Abs.	Absorção
FL	fluorescência
NR	decaimento não-radiativo
S ₀	singleto fundamental
S ₁	singleto excitado
CIS	cruzamento interssistema
T ₁	triplete excitado
FO	fosforescência
L	luminescência / ligante / número quântico de momento angular orbital total
nl2ap	<i>N</i> -lauoril-2-aminopiridina
nl2apm	<i>N</i> -lauoril-2-aminopirimidina
Hbtfa (btfa)	3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona (3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetato)
Htta (tta)	2-tenoiltrifluoroacetona (2-tenoiltrifluoroacetato)
Hdbm (dbm)	dibenzoilmetano (dibenzoilmetanato)
Ln ³⁺	íon lantanídeo trivalente
M_L	momento angular orbital magnético total
S	número quântico de momento angular de spin total / fator de Huang-Rhys
M_S	número quântico magnético de spin total

J	interação spin-órbita ou número quântico de Russel-Saunders
PCEM	<i>point charge eletrostatic model</i>
AOM	<i>angular overlap model</i>
SOM	<i>simple overlap model</i>
DE	dipolo elétrico
DM	dipolo magnético / decaimento multifônon
DEF	dipolo elétrico forçado
QE	quadrupolo elétrico
LMCT	estado de transferência de carga ligante-metal
MLCT	estado de transferência de carga metal-ligante
ΔE	<i>gap</i> de energia
EGL	<i>energy gap law</i>
2-ap	2-aminopiridina
^1H RMN	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
IV	infravermelho
2-apm	2-aminopirimidina
EDTA	ácido etileno diaminotetraacético
TGA	análise termogravimétrica
DTA	análise térmica diferencial
FT-IR	infravermelho com transformada de Fourier
UV-Vis	ultravioleta-visível
LZF	linha zero-fônon

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	1
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	15
1.1 Formulação do problema.....	16
1.2 Objetivos	18
1.2.1 Objetivos gerais.....	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 Lantanídeos e configuração eletrônica.....	21
2.2 Estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas	22
2.2.1 Estrutura eletrônica do íon livre	22
2.2.2 Campo ligante ou efeito Stark	26
2.3 Luminescência e Desativação não-radiativa	28
2.3.1 Transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$	28
2.3.2 Sensibilização da luminescência.....	31
2.3.3 Transferência de energia e rendimento quântico	32
2.3.4 Fosforescência dos complexos com Gd^{3+}	36
2.3.5 Desativação não-radiativa da luminescência	37
2.3.5.1 Decaimento Multifônon (DM).....	37
2.3.5.2 Mecanismo indutivo-ressonante (IRM).....	44
2.3.5.3 Estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT) de baixa energia....	45
2.4 Compostos com íons Ln^{3+}	47
2.4.1 Ligantes β -dicetonatos	47
2.4.2 Ligantes derivados da 2-aminopiridina e 2-aminopirimidina.....	49
CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL	52
3.1 Solventes e Reagentes	53

3.2 Síntese dos compostos	54
3.2.1 Síntese dos ligantes	54
3.2.1.1 Síntese da <i>N</i> -lauroil-2-aminopiridina	54
3.2.1.2 Síntese da <i>N</i> -lauroil-2-aminopirimidina.....	55
3.2.2 Síntese dos sais $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em solução alcoólica.....	55
3.2.3 Síntese dos complexos	56
3.2.3.1 Síntese dos aquacomplexos de β -dicetonatos	56
3.2.3.2 Sínteses dos complexos mistos	57
3.3 Análises instrumentais	59
3.3.1 Determinação do percentual de Ln^{3+}	59
3.3.2 Análise térmica.....	59
3.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	59
3.3.4 Espectroscopia molecular eletrônica por reflectância difusa	60
3.3.5 Medida de intervalo de fusão	60
3.3.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	60
3.3.7 Espectroscopia de luminescência	60
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Caracterização dos ligantes	63
4.1.1 Intervalo de fusão e rendimento	63
4.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	63
4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	66
4.2 Caracterização dos complexos	67
4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos aquacomplexos e complexos substituídos	67
4.2.2 Dados complexométricos	77
4.2.3 Análise Termogravimétrica.....	78
4.2.4 Espectroscopia molecular por reflectância difusa	81

4.3 Análise de luminescência dos compostos	84
4.3.1 Fosforescência dos complexos de Gd^{3+}	84
4.3.2 Estudo fotoluminescente dos compostos de Eu^{3+}	89
4.3.2.1 Espectros de excitação	89
4.3.2.2 Espectros de emissão	92
4.3.2.3 Curvas de decaimento do nível emissor e tempo de vida	97
4.3.2.4 Parâmetros de intensidade experimentais	101
4.4 Decaimento não radiativo e modos vibracionais	107
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	109
5.1 Conclusões.....	110
5.2 Perspectivas.....	111
Referências	112

CAPÍTULO 1:

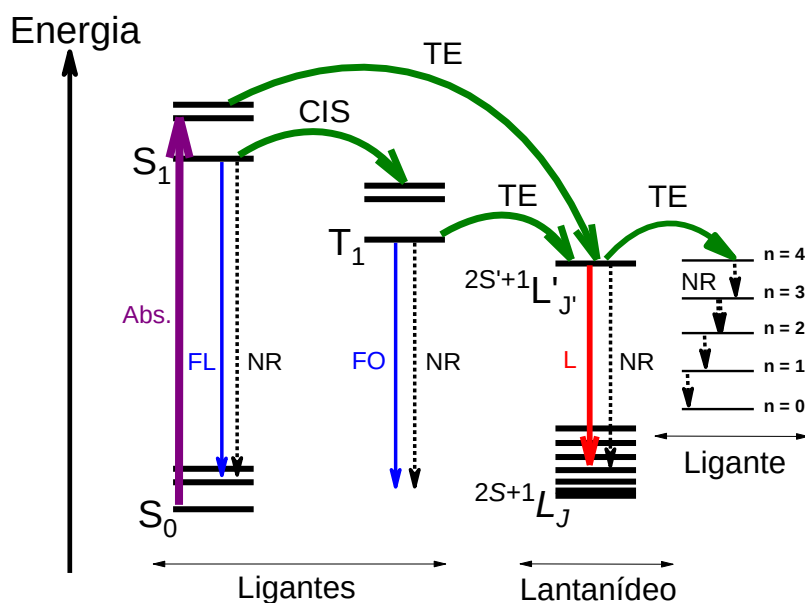
INTRODUÇÃO

1.1 Formulação do problema

Nos últimos anos as pesquisas envolvendo dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL's) têm crescido significativamente tanto no âmbito teórico quanto experimental, visando a aplicação dos lantanídeos em diversas áreas tecnológicas, como desenvolvimento de termômetros luminescentes (CARLOTTO et al., 2020; SUTA; MEIJERINK, 2020), catalisadores luminescentes (VALE et al., 2006) e oLED's (KOZLOV et al., 2019; SANTOS et al., 2019).

Os lantanídeos possuem transições intraconfiguracionais $f - f$ proibidas pela regra de Laporte, levando a baixos coeficientes de absorvidade molar. Devido a essa limitação é importante determinar quais ligantes orgânicos servirão de boas “antenas” que possam absorver a radiação incidente e sensibilizar a luminescência nos complexos envolvendo íons lantanídeos, cujo mecanismo é mostrado na **Figura 1.1**, garantindo a eficiente transferência de energia para o íon metálico (DE SÁ et al., 2000).

Figura 1.1 – Representação esquemática do processo típico de sensibilização da luminescência por *efeito antena* e processos de decaimento não radiativo. (S_0 – estado singleto fundamental; S_1 – estado singleto excitado; T_1 – estado tripleto excitado; $^{2S'+1}L'_J$ e $^{2S+1}L_J$ – níveis do lantanídeo; Abs. – absorção; FL – fluorescência; FO – fosforescência; CIS – cruzamento intersistema; TE – transferência de energia; L – luminescência; NR – processo decaimento não radiativo).



Nessa perspectiva, íons β -dicetonatos (1,3-dicetonatos) são vastamente utilizados como bons sensibilizadores da luminescência em complexos de íons lantanídeos, por serem na sua maioria comerciais e a síntese com lantanídeos ser relativamente fácil (BINNEMANS, 2005). Os aquacomplexos de β -dicetonatos são comumente utilizados como complexo precursor na síntese de complexos substituídos pela troca das moléculas de água por ligantes neutros (fosfinas, fosfinóxidos, amidas ou aminas). Os ligantes neutros amidas estão presentes como ligantes auxiliares em alguns trabalho em complexos com β -dicetonatos na literatura (LIMA et al., 2020; SENGAR; NARULA, 2017; TEOTONIO et al., 2012).

O decaimento não-radiativo que pode promover a supressão da luminescência é explicado por dois mecanismos, o decaimento multifônnon regido pela lei do *gap* de energia do nível emissor e o nível mais próximo de menor energia (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978; KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018; LAYNE; LOWDERMILK; WEBER, 1977; RISEBERG; GANDRUD; MOOS, 1967; WEBER, 1967, 1968, 1973), e transferência de energia para vibrações fundamentais, sobretons, banda de combinação ou meio circundante, por mecanismo ressonante-indutivo (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018; QUOCHI et al., 2006; SVESHNIKOVA; ERMOLAEV, 2011).

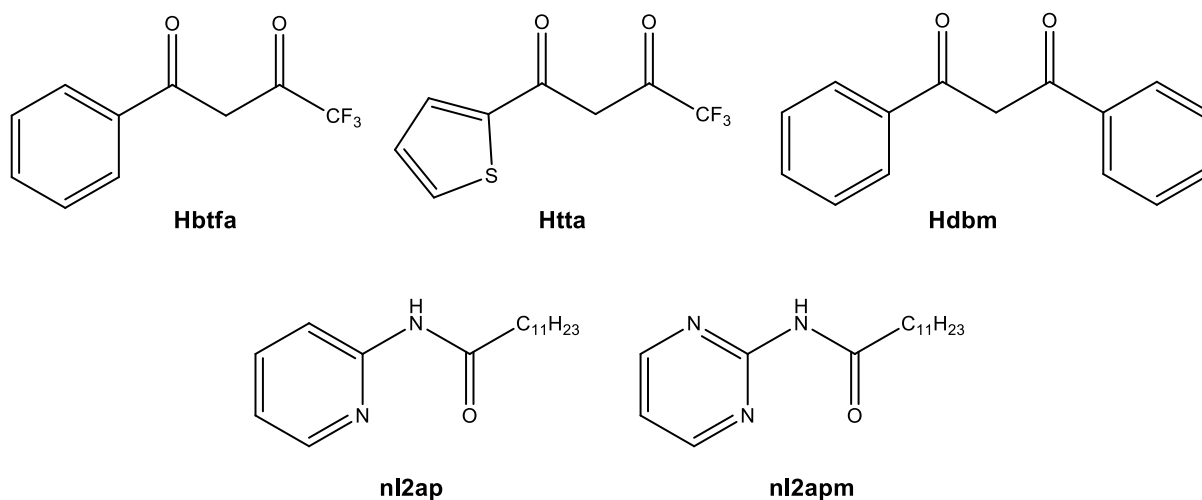
No tocante às propriedades fotoluminescentes, é necessário investigar qual mecanismo de supressão ocorre em complexos contendo modos vibracionais de alta energia (O–H, N–H, Ar–H e C–H) que possam levar ao despovoamento mais significativo do nível emissor do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$) com diagrama presente na **Figura 1.1**, competindo com sua emissão radiativa.

Nesse contexto, para poder investigar os processos de sensibilização da luminescências e decaimento não-radiativo (*quenching*), neste trabalho são apresentados complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_x$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Gd^{3+} , as β -dicetonas (Hbtfa, 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona; Htta, 2-tenoiltrifluoroacetona e Hdbm, dibenzoilmetano) e as amidas (nl2ap, N-lauroil-2-aminopiridina e nl2apm, N-lauroil-2-aminopirimidina) mostradas na **Figura 1.2**, com as amidas ricas em modos C–H que possam atuar como supressores da luminescência.

Neste trabalho são apresentados 12 novos complexos do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}$ (6 de Eu^{3+} e 6 de Gd^{3+}) com $\text{L} = \text{nl2ap}$ ou nl2apm , com ligantes do tipo

L possuindo grupos metilenos e metílico que favoreçam o decaimento não-radiativo da luminescência.

Figura 1.2 – Fórmulas estruturais dos ligantes β -dicetonas (Hbtfa, Htta e Hdbm) e amidas (nl2ap e nl2apm).



1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos gerais

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar complexos tris β -dicetonatos de $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} com as amidas nl2ap ou nl2apm, para a investigação das suas propriedades luminescentes e mecanismos de supressão da luminescência.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar os ligantes nl2ap e nl2apm, que possam atuar como ligantes auxiliares;
- Sintetizar aquacomplexos com tris- β -dicetonatos (btfa, tta e dbm) e substituir a(s) molécula(s) de água pelas amidas nl2ap ou nl2apm para a síntese dos complexos substituídos e caracterizá-los;
- Estudar as propriedades fotofísicas dos complexos sintetizados, por espectroscopia de absorção, de excitação e emissão da luminescência,

assim como curvas de decaimento para estimar os tempos de vida dos estados emissores;

- Estudar os parâmetros experimentais de Judd-Ofelt (Ω_{λ}^{exp}) com $\lambda = 2$ e 4 , para os complexos de Eu^{3+} ao se variar o ligante auxiliar e a temperatura;
- Estimar a posição energética do estado tripleto de menor energia dos ligantes através dos espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} , servindo esses complexos como mímicos dos complexos com Eu^{3+} ;
- Avaliar a influência dos modos C–H presentes nas amidas dos complexos no decaimento não-radiativo e propor mecanismos para explicar os processos de transferência de energia e decaimento não-radiativo, bem como seu comportamento com a variação da temperatura.

CAPÍTULO 2:

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

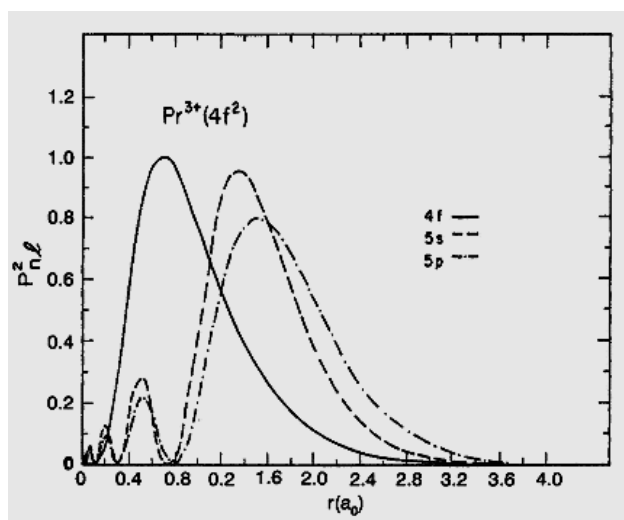
2.1 Lantanídeos e configuração eletrônica

Os lantanídeos ou lantanoides são elementos químicos presentes no quarto período da tabela periódica, de número atômico de 58 a 71 (Ce a Lu), com configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^N 6s^2$, com exceção de Cério, Gadolínio e Lutécio que apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{N-1} 5d^1 6s^2$. Após ionização para o estado de oxidação mais comum (Ln^{3+}) apresentam configuração $[\text{Xe}] 4f^{N-1}$, com N variando de 1 a 14 (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014). Com a inclusão de Lantânio (La), Escândio (Sc) e Ítrio (Y) temos a classificação chamada “terras raras”.

Os orbitais $4f$ são blindados pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ de camada fechada, como pode ser visualizado na **Figura 2.1** para $\text{Pr}^{3+} (4f^2)$. Consequentemente, os elétrons da camada $4f$ interagem fracamente com o meio ligante em relação aos elétrons d nas séries de transição (SASTRI et al., 2003).

Ao diminuir o raio atômico e o raio do íon lantanídeo (Ln^{3+}) ao longo da série a subcamada $4f$ fica protegida dos ligantes e participam fracamente da ligação com os mesmos, e as interações com o meio ligante se resume a uma perturbação de caráter majoritariamente iônico (COTTON, 2006).

Figura 2.1 – Densidade radial de carga para Pr^{3+} , adaptado de (SASTRI et al., 2003).



Através da regra de Hund é possível determinar o nível fundamental, $^{2S+1}L_J$, com J máximo ($L + S$) se a configuração eletrônica for mais do que semipreenchida ($\text{Tb} - 4f^8: ^7F_6$) ou J mínimo $|L - S|$ se a configuração eletrônica for menos do que semipreenchida ($\text{Eu} - 4f^6: ^7F_0$) (SUBRAMANIAN; OLIVEIRA, 1997). Os

desdobramentos energéticos observados nas transições intraconfiguracionais são mediados pela forte interação spin-órbita presente nos íons lantanídeos. Para o cálculo dos níveis há um método chamado “método de cálculo de atalho” utilizando o particionamento total de spins, disponibilizando os níveis corretos para as configurações p^N , d^N e f^N (GUOFAN; ELLZEY, 1987).

2.2 Estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas

2.2.1 Estrutura eletrônica do íon livre

O comportamento de um elétron é descrito pela função Ψ , **Equação 2.1**, solução da equação de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

Um Hamiltoniano que inclua a interação entre os elétrons e o núcleo pode ser escrito na forma

$$H_{en} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}, \quad (2.2)$$

com $\hbar$ sendo a constante reduzida de Planck-Dirac, m_e a massa do elétron, operador laplaciano $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, Ze a carga nuclear e r_i a distância entre i-ésimos elétrons e o núcleo.

A solução dessa equação é aproximada, assumindo que cada elétron se move independentemente em um campo central esfericamente simétrico ($U(r_i)/e$) a um potencial médio gerado por todos os outros elétrons (CONDON; SHORTLEY, 1935), cujo Hamiltoniano (H_{cc}), **Equação 2.3**, pode ser descrito por:

$$H_{cc} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(r_i) \right]. \quad (2.3)$$

Aplicando **Equação 2.3** na **Equação 2.1** teremos a **Equação 2.4**

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(r_i) \right] \Psi = E_{cc} \Psi, \quad (2.4)$$

com $\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i(a^i)$ e $E_{cc} = \sum_{i=1}^N E_i$ (WYBOURNE; SMENK, 2007), oriundos da funções de onda e energia do sistema de um elétron. Sendo a^i a representação dos números quânticos n , l e m_l , cuja função, presente na **Equação 2.5** é escrita em coordenadas polares, com uma parte radial (R_{nl}) e outra angular (Y_{lm_l}):

$$\psi_i(a^i) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi). \quad (2.5)$$

Após correções relativísticas da equação de Schrödinger, a introdução em $\psi_i(a^i)$ da função de spin $\delta(m_s, \sigma)$, onde σ são as coordenadas do spin e m_s número quântico magnético de spin, desse modo a função, **Equação 2.6**, se torna

$$\psi_i(a^i) = \delta(n, l, m_l, m_s) \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi). \quad (2.6)$$

As autofunções de H_{cc} podem ser escritas como determinantes de Slater, e obedecer ao princípio de exclusão de Pauli (função ψ antissimétrica com relação a permuta simultânea das coordenadas espaciais e de spin para um dado par de elétrons), **Equação 2.7**

$$\psi(a^1, a^2, \dots, a^N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(a^1) & \varphi_j(a^1) & \dots & \varphi_k(a^1) \\ \varphi_i(a^2) & \varphi_j(a^2) & \dots & \varphi_k(a^2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(a^N) & \varphi_j(a^N) & \dots & \varphi_k(a^N) \end{vmatrix}. \quad (2.7)$$

As funções monoelétrônicas $\varphi_i(a^i)$ correspondem ao conjunto de quatro números quânticos (n, l, m_l, m_s) e cada determinante $\psi(a)$ corresponde a um microestado de uma determinada configuração f^N .

O Hamiltoniano presente na **Equação 2.8**, para a perturbação induzida pela energia potencial sentida por todos os elétrons no campo do núcleo corrigidos para o campo esférico simétrico central, pode ser descrito pela diferença a seguir,

$$H_{ne} - H_{cc} = H_{pot} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right], \quad (2.8)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial repulsivo esférico sentido por todos os outros elétrons criado pelo elétron i se movendo independentemente no campo nuclear.

A repulsão intereletrônica (H_{ee}), **Equação 2.9**, é importante perturbação à aproximação do campo central

$$H_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.9)$$

onde e é a carga do elétron e r_{ij} a distância entre o elétron i e j .

Ao aplicar o hamiltoniano (H_{ee}) à função de onda do sistema não perturbado teremos a energia de repulsão eletrostática (E_{ee}), **Equação 2.10**, do sistema

$$E_{ee} = \sum_{k=2,4,6} f_k F^k, \quad (2.10)$$

onde k são valores inteiros 0, 2, 4 e 6, f_k coeficiente da parte angular da função de onda (WYBOURNE, 1965) e F^k a integral radial eletrostática de Slater para dois elétrons, **Equação 2.11**, que é dada por

$$F^k = (4\pi)^2 e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{nl}^2(r_i) R_{n'l'}^2(r_j) r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j, \quad (2.11)$$

com $r_{<}$ o menor e $r_{>}$ o maior valor para r_i e r_j . Há outra representação para representar os valores F^k , indicado por $F_0 = F^0$; $F_2 = F^2/225$; $F_4 = F^4/1089$; $F_6 = F^6/7361,64$.

A interação spin-órbita (H_{so}), **Equação 2.12**, é uma perturbação descrita por

$$H_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i), \quad (2.12)$$

com r_i a coordenada do elétron i , s_i e l_i são os seus números quânticos de momento de spin e angular. A função $\xi(r_i)$ refere-se a interação spin-orbital, **Equação 2.13**, dada como

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i}, \quad (2.13)$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo, e seus valores representam a parte radial spin-orbital da integral ζ_{nl} (SASTRI et al., 2003), descrita na **Equação 2.14**, a seguir

$$\zeta_{nl} = \int_0^\infty R_{nl}^2 \xi(r) dr, \quad (2.14)$$

onde os valores de ζ_{nl} aumenta com o aumento de N para f^N , evidenciando o aumento da interação spin-órbita (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014).

Os elementos de matriz para o hamiltoniano H_{so} são diagonais de J , e assim podemos estimar os valores energéticos, **Equação 2.15**, para a quebra da degenerescência dos termos

$$\begin{aligned} \langle 4f^N \alpha LSJ | \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) | 4f^N \alpha' L' S' J' \rangle = (-1)^{L+S+J} \zeta_{nl} \sqrt{(2L+1)(L+1)} \delta_{JJ'} \\ \times \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \langle 4f^N \alpha LS || V^{11} || 4f^N \alpha' L' S' \rangle, \end{aligned} \quad (2.15)$$

com $\delta_{JJ'}$ sendo o delta de Kronecker, $\delta_{JJ'} = 0$ para $i \neq j$ e $\delta_{JJ'} = 1$ para $i = j$, α é um número quântico adicional para descrever o estado inicial e final da configuração $4f^N$, os elementos de matriz duplamente reduzida $\langle 4f^N \alpha LS || V^{11} || 4f^N \alpha' L' S' \rangle$ contêm um operador spin-orbital V^{11} tabelado em (NIELSON; KOSTER, 1964). O termo entre chaves é uma representação de símbolo 6- j que implica na interação dos três momentos para L , S e J , seguindo regra de seleção: $\Delta S = 0, \pm 1$; $\Delta L = 0, \pm 1$; $S + S' \geq 1$; $\Delta J = 0$.

Ao levar em consideração que H_{pot} pode ser negligenciado devido à simetria esférica, que provoca deslocamento igual de energia absoluta dos estados sem afetar a diferença de energia entre eles, sem contribuição para a remoção da degenerescência. Ao considerar outras perturbações de interação entre dois e três corpos e outros efeitos relativísticos o hamiltoniano para o íon livre, H_{IL} , **Equação 2.16**, pode ser escrito como

$$\begin{aligned} H_{IL} = \sum_{k=0,2,4,6} f_k F^k + \zeta_{nl} A_{SO}(nl) + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma F(R_7) \\ + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} t_i T^i + \sum_{q=0,2,4} m_q M^q + \sum_{q=0,2,4} p_q P^q, \end{aligned} \quad (2.16)$$

com A_{SO} representando a interação spin-órbita, α , β e γ são os parâmetros de interação da configuração de Tree, $G(G_2)$ e $F(R_7)$ os operadores de Casimir para os grupos G_2 e R_7 , $t_i T^i$ representam parâmetros de interação de três corpos, com t_i sendo o operador de três corpos e T^i a configuração de interação de três corpos. Os últimos dois termos representam operadores de correção magnética (BINNEMANS, 2015; CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978).

2.2.2 Campo ligante ou efeito Stark

Os elétrons dos lantanídeos com a adição das interações intereletrônicas e spin-orbitais sentem o efeito do campo cristalino, também chamado efeito do campo ligante, gerado por ligantes da vizinhança do íon metálico. Esta perturbação retira a degenerescência $(2J+1)$ e cria novos níveis com número quântico M_J (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014). Um potencial é gerado por elétrons dos N ligantes, que é sentido pelos elétrons do íon lantanídeo, e assim o hamiltoniano pode ser definido, **Equação 2.17**, por

$$H_{CL} = -e \sum_1^N V(r_i). \quad (2.17)$$

O hamiltoniano do íon em um ambiente perturbado pelo campo ligante H_{IP} se torna a soma do hamiltoniano do íon livre H_{IL} com a perturbação do campo ligante H_{CL} (WYBOURNE; SMENK, 2007):

$$H_{IP} = H_{IL} + H_{CL}. \quad (2.18)$$

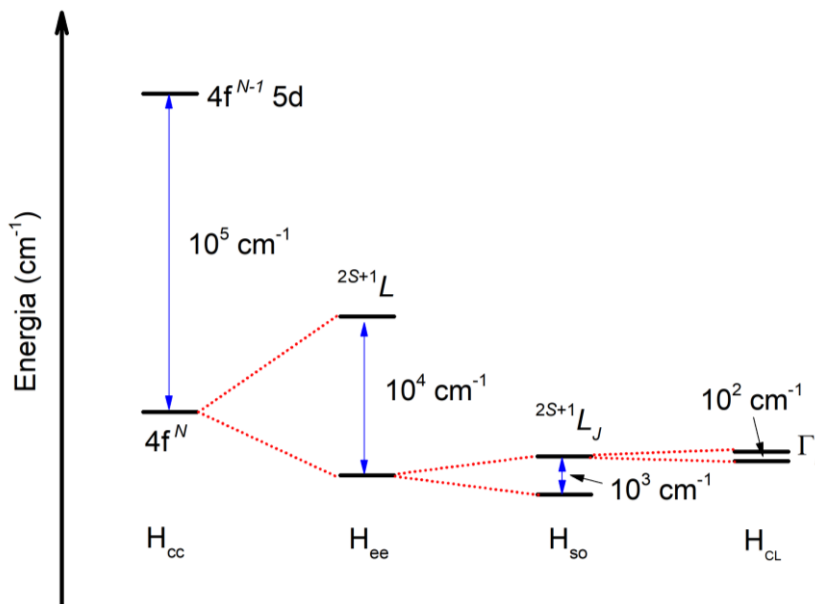
A utilização do H_{CL} traz resultados confiáveis quando o campo é fraco, no caso dos lantanídeos, com $H_{CL} \ll H_{IL}$, o efeito perturbacional afeta a estrutura de níveis dos lantanídeos, **Figura 2.2**, provocando desdobramentos de baixa magnitude (10^2 cm^{-1}) (MALTA; CARLOS, 2003).

O hamiltoniano pode ser descrito em função do parâmetro de campo cristalino, B_q^k , que engloba as integrais radiais, **Equação 2.19**,

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} (B_q^k) C_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.19)$$

e a parte angular da descrição paramétrica está contida nos tensores esféricos de Racah, $C_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i)$ (RACAH, 1942).

Figura 2.2 – Diagrama de níveis de energia de um íon Ln^{3+} , mostrando os desdobramentos provocados pelo campo central, repulsão intereletrônica, interação spin-órbita e perturbação do campo ligante, adaptado de (MALTA; CARLOS, 2003).



Durante o desenvolvimento da teoria do campo ligante, vários modelos foram adotados para calcular os parâmetros B_q^k , podendo citar o modelo PCEM (*Point Charge Electrostatic Model*) – ou modelo eletrostático de cargas pontuais (BETHE, 1929), “covalo-eletrostático” (GARCIA; FAUCHER, 1985), AOM (*Angular Overlap Model*) – ou modelo de recobrimento angular (JØRGENSEN; PAPPALARDO; SCHMIDTKE, 1963), e o SOM (*Simple Overlap Model*) – ou modelo de recobrimento simples (MALTA, 1982).

O modelo SOM desenvolvido por Malta é bastante efetivo, e se embasa em dois postulados:

- (a) A energia potencial dos elétrons f , na presença do ambiente químico, é produzida por cargas uniformemente distribuídas sobre regiões pequenas centrada na distância média entre o íon Ln^{3+} e os ligantes;
- (b) A carga total em cada região é igual a $-ge\rho$, em que ρ é proporcional à magnitude da sobreposição orbitalar total entre lantanídeo-ligante;

No SOM, o parâmetro B_q^k , **Equação 2.20**, pode ser definido (ALBUQUERQUE et al., 2000; CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005; PORCHER; DOS SANTOS; MALTA, 1999) como

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} g_j \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \frac{Y_q^{k*}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{k+1}}, \quad (2.20)$$

com $\langle r^k \rangle$ sendo os valores esperados para r^k , g_j o fator de carga, β_j é um fator que leva em conta o fato de que o baricentro da região de recobrimento entre as funções de onda do ligante e do íon central não se encontra exatamente na distância média $(R_j/2)$ entre os dois, ρ_j é o recobrimento entre o orbital $4f$ e os orbitais de valência do j -ésimo ligante. Na relação entre β_j e ρ_j ($\beta_j = [1 \pm \rho_j]^{-1}$) se o sinal for (+) o baricentro da região de recobrimento é deslocada no sentido do ligante, a exemplo de pequenas espécies ligantes como oxigênio ou flúor e se o sinal for (–) o baricentro é deslocado no sentido do íon metálico, a exemplo de ligantes volumosos como nitrogênio, pertencente a grupos aromáticos, e cloro (ALBUQUERQUE et al., 2000).

2.3 Luminescência e Desativação não-radiativa

2.3.1 Transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$

As transições ópticas entre as configurações $4f$ surgem devido à interação das componentes elétrica e magnética da radiação eletromagnética e são transições por dipolo elétrico (DE) e por dipolo magnético (DM). A transição por DE apresenta um deslocamento linear de carga e tem paridade par, por outro lado, a transição por DM corresponde um deslocamento rotacional de carga, e tem paridade ímpar (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014).

As transições intraconfiguracionais por DE são proibidas por paridade, tendo relaxação da regra de seleção nos lantanídeos explicadas pela teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962), através de um mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) (MALTA; CARLOS, 2003). Essas transições podem ser permitidas também por

quadrupolo elétrico (QE), acoplamento vibrônico e dipolo magnético. A **Tabela 2.1** mostra as regras de seleção para as transições $f - f$.

Tabela 2.1 – Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais $f - f$.

Transição	ΔS	ΔL	ΔJ
DE	0	≤ 6	≤ 6 (2, 4, 6 se J ou J' = 0)
DM	0	0	0, ± 1 , mas $0 \leftrightarrow 0$ é proibida

Fonte: (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014)

O coeficiente de emissão espontânea, no acoplamento dinâmico, levando em conta o mecanismo dor DE e DM, **Equação 2.21**, é dado por

$$A_{JJ'}^{teo} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right], \quad (2.21)$$

onde ω é a frequência angular da transição $J \rightarrow J'$, $S_{JJ'}^{DE}$ e $S_{JJ'}^{DM}$ são as forças de dipolo elétrico e dipolo magnético, respectivamente, e podem ser descritas, **Equação 2.22** e **Equação 2.23**, por

$$S_{JJ'}^{DE} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle (4f^N) \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| (4f^N) \psi J \rangle^2, \quad (2.22)$$

$$S_{JJ'}^{DM} = \frac{\hbar^2}{4m_e c^2} |\langle (4f^N) \psi' J' \| L + 2S \| (4f^N) \psi J \rangle|^2 \frac{1}{(2J+1)}, \quad (2.23)$$

sendo os valores para Ω_{λ} chamados de parâmetro de intensidade da teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962). Os elementos de matriz ($U^{(\lambda)}$) podem ser encontrados nas tabelas da referência (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978). Na **Equação 2.24** temos a representação para os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_{λ}^{teo})

$$\Omega_{\lambda}^{teo} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)}. \quad (2.24)$$

As quantidades para o parâmetro de intensidade $B_{\lambda tp}$ foram modificados por (MALTA; CARLOS, 2003) em relação àquelas oferecidas por (JUDD, 1962) com a

contribuição de dipolo elétrico forçado ($B_{\lambda tp}^{DEF}$), sendo adicionado a contribuição individual do acoplamento dinâmico ($B_{\lambda tp}^{AD}$) e expressas ($B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{DEF} + B_{\lambda tp}^{AD}$), **Equação 2.25**, por

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E'} \langle r^{t+1} \rangle \mathcal{E}(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle \langle \alpha f || C^{(\lambda)} || \alpha' f' \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1}, \quad (2.25)$$

onde $\Delta E'$ é a diferença entre os baricentros das configurações $4f^{N-1}d$ e a configuração fundamental $4f^N$, $\mathcal{E}(t, \lambda)$ são fatores numéricos de cada íon, $\langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle$ a integral radial, $\delta_{t, \lambda+1}$ o delta de Kronecker, sendo os termos γ_p^t o parâmetro de campo ligante de caráter ímpar mostrado na **Equação 2.26** a seguir

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho_j \left(\frac{2}{1+\rho_j} \right)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j), \quad (2.26)$$

sendo j os ligantes e g_j o fator de carga e ρ_j o recobrimento entre o orbital $4f$ e os orbitais de valência com base no SOM (MALTA; CARLOS, 2003).

Com uma mudança ao mecanismo de acoplamento dinâmico proposta por (MOURA et al., 2016), que considera o recobrimento da ligação química, como uma superfície de contato entre o íon e o ligante, gerando um dipolo induzido $\vec{\mu} = (\alpha_{OPj} + \alpha'_j) \vec{E}_i$, onde α_{OPj} a polarizabilidade de recobrimento, α'_j a polarizabilidade efetiva do átomo diretamente conectado ao íon central e $\vec{E}_i$ sendo o campo elétrico incidente. Desse modo teremos, **Equação 2.27**, para Γ_p^t a seguinte representação, com a modificação ao SOM

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\left[\left(\frac{2}{1+\rho_j} \right)^{t+1} \alpha_{OPj} + \alpha'_j \right]}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.27)$$

desse modo $B_{\lambda tp}$ presente na **Equação 2.27** há a omissão do $(1 - \sigma_\lambda)$, com σ_λ os fatores de blindagem devidos às sub-camadas 5s e 5p (JUDD, 1979), que já são considerados na sobreposição.

Os valores experimentais para os parâmetros de Judd-Ofelt podem ser determinados pelas intensidade das transições $f \rightarrow f$ em complexos de Eu^{3+}

expressas em termos das áreas sob as curvas do espectro de emissão, através do qual é obtido os valores experimentais dos parâmetros Ω_2^{exp} , Ω_4^{exp} e Ω_6^{exp} utilizando a

Equação 2.28

$$\Omega_\lambda^{exp} = \frac{3\hbar c^3 A_{0\lambda}^{exp}}{4e^2 \omega^3 \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \right] |\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle|^2}, \quad (2.28)$$

com valores para $U^{(\lambda)}$ disponíveis em (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978), sendo as $A_{0\lambda}$ (taxas de emissão espontânea $0 \rightarrow \lambda$) que são obtidas experimentalmente por, **Equação 2.29**, por

$$A_{0\lambda}^{exp} = A_{01}^{exp} \left(\frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \right), \quad (2.29)$$

com A_{01} correspondendo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permitida por dipolo magnético, sendo a transição atribuída como referência interna, $S_{0\lambda}$ e S_{01} as áreas sob o espectro das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, com $\lambda = 2, 4$ e 6 . A taxa transição permitida por dipolo magnético A_{01} é estimada em 50 s^{-1} (DE SÁ et al., 2000; FELINTO et al., 2003).

2.3.2 Sensibilização da luminescência

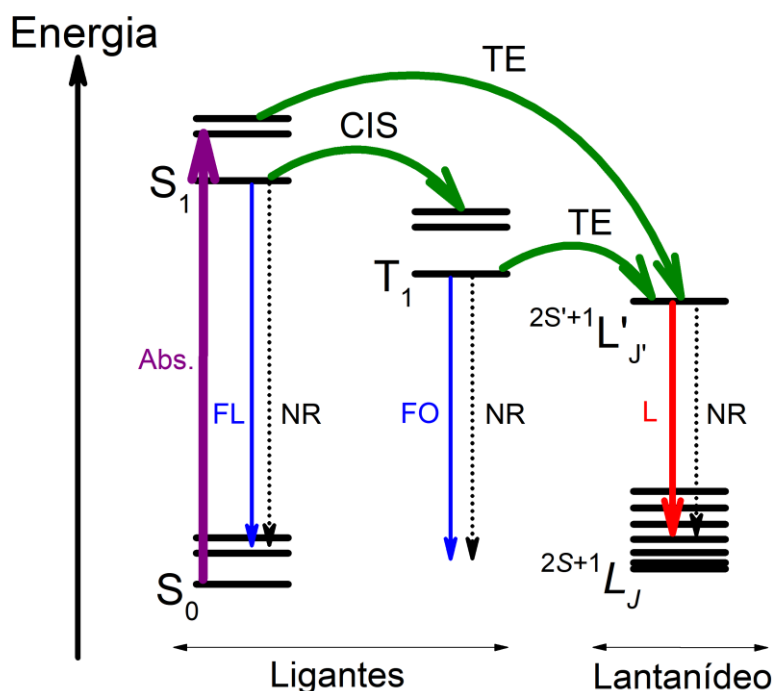
Pelo fato das forças de dipolo das transições $f \rightarrow f$ serem muito pequenas, a excitação direta do lantanídeo é bastante desfavorecida (BUNZLI; ELISEEVA, 2011). Entretanto, muitos compostos luminescentes apresentam mecanismo de sensibilização via ligantes com altos coeficientes de absortividade molar, tais ligantes absorvem energia e transferem energia para o lantanídeo, fenômeno conhecido como *efeito antena*.

A **Figura 2.3** mostra o diagrama adaptado de Jablonski para o *efeito antena*, o processo de sensibilização das transições $f \rightarrow f$ luminescentes se dá pela utilização de um ligante antena apropriado, através de uma absorção (Abs.) singleto fundamental/singleto excitado (S_0/S_1), podendo relaxar através da fluorescência (FL) ou relação não-radiativa (NR) para o estado fundamental, transferência de energia (TE) para um estado excitado do lantanídeo e subsequente luminescência (L) para um multipletto no estado fundamental ou cruzamento inter-sistema (CIS) para um

estado tripleto excitado (T_1), esse último estado pode relaxar de forma radiativa com a fosforescência (FO) ou relaxação não-radiativa (NR) para ao estado fundamental, podendo ocorrer a transferência de energia não-radiativa (TE) para um estado excitado do lantanídeo e subsequente luminescência (L) para um multiplete no estado fundamental.

No nível emissor do lantanídeo pode ocorrer uma competição da emissão por relaxação não-radiativa (NR), que será abordada na seção 2.3.3.1.

Figura 2.3 – Representação esquemática do processo típico de sensibilização da luminescência por efeito antena. (S_0 – estado singlete fundamental; S_1 – estado singlete excitado; T_1 – estado tripleto excitado; $^{2S'+1}L'_J$ e $^{2S+1}L_J$ – níveis do lantanídeo; Abs. – absorção; FL – fluorescência; FO – fosforescência; CIS – cruzamento intersistema; TE – transferência de energia; L – luminescência; NR – processo de decaimento não radiativo).



2.3.3 Transferência de energia e rendimento quântico

O processo envolvendo transferência de energia através do estado tripleto excitado é geralmente o mais efetivo na sensibilização da luminescência (FAUSTINO et al., 2013). A taxa de transferência de energia entre ligante e o lantanídeo é derivada da regra de ouro de Fermi, assumindo a transferência de energia entre o estado inicial

$|A^*D\rangle$ e final $|AD^*\rangle$, e assumindo a aproximação e Born-Openheimer, essa taxa pode ser definida, **Equação 2.30**, por

$$W_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle A'D | H | AD' \rangle|^2 F = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi' \varphi | H | \psi \varphi \rangle|^2 F, \quad (2.30)$$

onde $\psi(A)$ e $\varphi'(D')$ são os estados iniciais do íon lantanídeo (aceitador) e do ligante (doador), respectivamente, e após a transferência de energia os estados eletrônicos finais $\psi'(A')$ e $\varphi(D)$, H é o Hamiltoniano que representa a soma das interações Coulômbicas direta e de troca ($H = H_d + H_t$) (FAUSTINO; MALTA; DE SÁ, 2005), respectivamente, F é um fator dependente da temperatura correspondente a sobreposição espectral entre doador e aceitador na condição de ressonância (DE SÁ et al., 2000; MALTA, 2008), e pode ser descrito, **Equação 2.31**, por

$$F = \frac{\ln 2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\hbar^2 \gamma_D \gamma_A} \left\{ \left[\left(\frac{1}{\hbar \gamma_D} \right)^2 + \left(\frac{1}{\hbar \gamma_A} \right)^2 \right] \ln 2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \\ \times \exp \left\{ \frac{1}{4} \frac{\left[\frac{2\Delta}{(\hbar \gamma_D)^2} \ln 2 \right]^2}{\left[\left(\frac{1}{\hbar \gamma_A} \right)^2 + \left(\frac{1}{\hbar \gamma_D} \right)^2 \right] \ln 2} - \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_D} \right)^2 \ln 2 \right\}, \quad (2.31)$$

onde $\hbar \gamma_D$ e $\hbar \gamma_A$ correspondem a largura de banda de meia altura do doador e do aceitador, respectivamente, Δ é a diferença de energia entre as transições entre doador e aceitador ($\Delta = E_D - E_A$) (CARNEIRO NETO et al., 2020; FAUSTINO; MALTA; DE SÁ, 2005).

Ao considerar apenas a interação coulômbica direta para o hamiltoniano (H_d) entre a contribuição de mais baixa ordem do termo do dipolo do ligante e o termo multipolar da densidade eletrônica do lantanídeo, principalmente dipolar e quadrupolar, **Equação 2.32**, pode ser escrita como

$$W_{d-m} = \frac{S_L}{(2J+1)G} \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 F, \quad (2.32)$$

com $\lambda = 2, 4$ e 6 , onde S_L é a força do oscilador associada à transição intraligante $\varphi \rightarrow \varphi'$, com γ_{λ} sendo

$$\gamma_\lambda = (\lambda + 1) \frac{\langle r^\lambda \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \sum_\lambda \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_\lambda)^2, \quad (2.33)$$

com R_L sendo a distância entre doador e aceitador, $\langle r^\lambda \rangle$ as integrais radiais dos orbitais $4f$ do lantanídeo, $\langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2$ o elementos de matriz reduzidos discutidos anteriormente e ressurgindo aqui σ_λ como os fatores de blindagem devidos às sub-camadas $5s$ e $5p$ discutidos anteriormente.

Na **Equação 2.32** quando $\gamma_6 \ll \gamma_4 \ll \gamma_2$, a interação se torna do tipo dipolo-dipolo e pode ser escrita como

$$W_{d-d} = \frac{S_L(1 - \sigma_\lambda)^2}{(2J + 1)G} \frac{4\pi e^2}{\hbar R_L^6} \sum_\lambda \Omega_\lambda^{DEF} \langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 F, \quad (2.34)$$

onde Ω_λ^{DEF} são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt assumindo apenas a contribuição do dipolo elétrico forçado (DE SÁ et al., 2000; MALTA, 2008).

Se apenas a interação de troca for considerada (H_t), a taxa de transferência de energia é dada, **Equação 2.35**, por

$$W_{troca} = \frac{\langle 4f | L \rangle^4}{(2J + 1)} \frac{8\pi e^2}{3\hbar R_L^4} \langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle^2 \sum_m \left| \langle \varphi \left| \sum_j \mu_z(j) s_m(j) \right| \varphi' \rangle \right|^2 F, \quad (2.35)$$

onde s_m ($m = -1, 0, 1$) são as componentes esféricas do operador de spin do elétron j no ligante, μ_z a componente em z do seu operador de dipolo e S operador de spin total do íon lantanídeo. O valor de $\langle 4f | L \rangle$ representa a integral de sobreposição radial entre a sub-camada $4f$ e a autofunção φ' do ligante, centrada à distância R_L (FAUSTINO et al., 2013).

O rendimento quântico intrínseco do íon lantanídeo Q_{Ln}^{Ln} pode ser determinado experimentalmente pela equação

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{A_{rad}^{exp}}{A_{rad}^{exp} + A_{nrad}^{exp}} = \frac{A_{rad}^{exp}}{A_{tot}^{exp}} = \frac{\tau_{tot}^{exp}}{\tau_{rad}^{exp}}, \quad (2.36)$$

com A_{rad}^{exp} sendo a taxa decaimento radiativo, A_{nrad}^{exp} a taxa de decaimento não radiativo, A_{tot}^{exp} a taxa de decaimento total, τ_{tot} o tempo de vida total e τ_{rad} o tempo de

vida radiativo (BINNEMANS, 2015; DE BETTENCOURT-DIAS, 2014). Para os compostos contendo Eu^{3+} a A_{rad}^{exp} pode ser dada experimentalmente pelo somatório das $A_{0 \rightarrow J}^{exp}$ para cada transição ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) do espectro de emissão e pode ser escrita, **Equação 2.37**,

$$A_{0 \rightarrow J}^{exp} = A_{0 \rightarrow 1}^{exp} \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right), \quad (2.37)$$

obtidas em termos da razão das áreas integradas sob o espectro das transições envolvidas e tomando como referência $A_{0 \rightarrow 1}$ correspondente a taxa da transição permitida por dipolo magnético (DE SÁ et al., 2000; FELINTO et al., 2003).

O tempo de vida medido no domínio do tempo se refere ao tempo médio no qual o sistema permanece no estado excitado $\langle t \rangle$ (LAKOWICZ, 2006), por uma transição espontânea saindo do nível de energia do estado emissor inicial (E_i) para um nível energético final (E_f), **Equação 2.38**,

$$\frac{dN_i}{dt} = -A_{i \rightarrow f} N_i, \quad (2.38)$$

sendo N_i e N_f as populações dos níveis energéticos, $A_{i \rightarrow f}$ a taxa de decaimento total (A_{tot}^{exp}), relacionando a espontaneidade de despovoamento do estado emissor inicial. Ao se integrar a **Equação 2.38**, evidencia-se o decaimento exponencial, **Equação 2.39**, como

$$N_i(t) = N_i(0) e^{-(A_{i \rightarrow f})t}, \quad (2.39)$$

com $N_i(0)$ a população do nível emissor no tempo 0. O tempo médio do estado excitado $\langle t \rangle$ pode ser calculado, **Equação 2.40**, por

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^\infty t e^{\left(-\frac{t}{\tau_{tot}^{exp}}\right)} dt}{\int_0^\infty e^{\left(-\frac{t}{\tau_{tot}^{exp}}\right)} dt} = \tau_{tot}^{exp}, \quad (2.40)$$

sendo $(A_{i \rightarrow f})$ trocado por $1/\tau_{tot}^{exp}$, ao se integrar por parte, o numerador t aparece como τ_{tot}^{exp2} , portanto, para um decaimento exponencial único o tempo médio no qual

o sistema permanece no estado excitado é igual ao tempo de vida [$\langle t \rangle = \tau_{tot}^{exp}$] (LAKOWICZ, 2006).

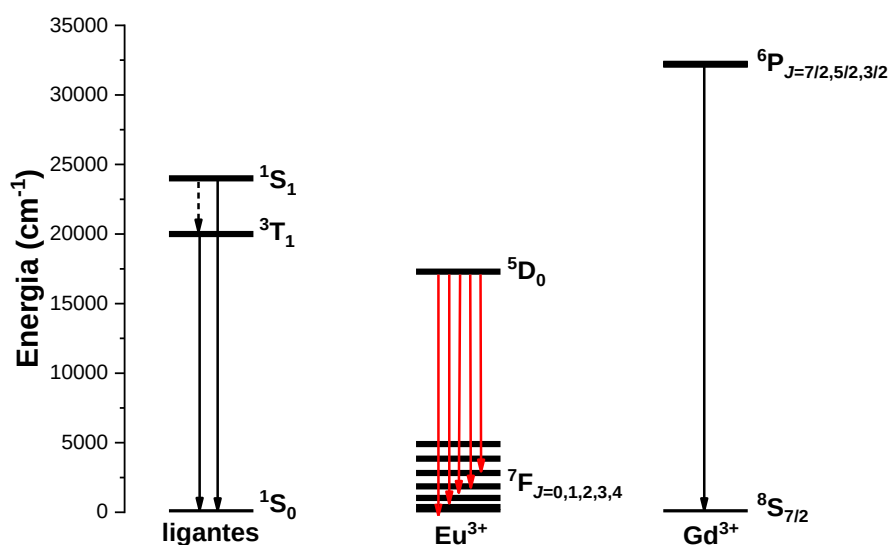
2.3.4 Fosforescência dos complexos com Gd^{3+}

Os complexos com Gd^{3+} são mais comumente usados para determinar a posição energética do estado tripleto dos ligantes nos compostos de coordenação com lantanídeo, formando compostos chamados de isomórficos ou isoestruturais em relação aos análogos contendo Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

Estes complexos trivalentes possuem nível ${}^6P_{7/2}$ com energia suficiente alta o bastante para não ser povoado pela transferência de energia dos estados excitados oriundos dos ligantes (S_1 ou T_1), **Figura 2.4**.

Em consequência disso, a presença do Gd^{3+} aumenta a probabilidade de transição do cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T_1$ (CARNEIRO NETO et al., 2019), levando o favorecimento da emissão. Isso explica porque nos complexos com Eu^{3+} , ou complexos de Gd^{3+} contaminados com Eu^{3+} , há uma diminuição significativa da fosforescência dos ligantes pela diminuição do CIS (ELISEEVA et al., 2011).

Figura 2.4 – Diagrama de energia dos níveis emissores dos íons Eu^{3+} e Gd^{3+} ($Ln:LaF_3$ (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978) e estado tripleto e singleto excitados dos ligantes.



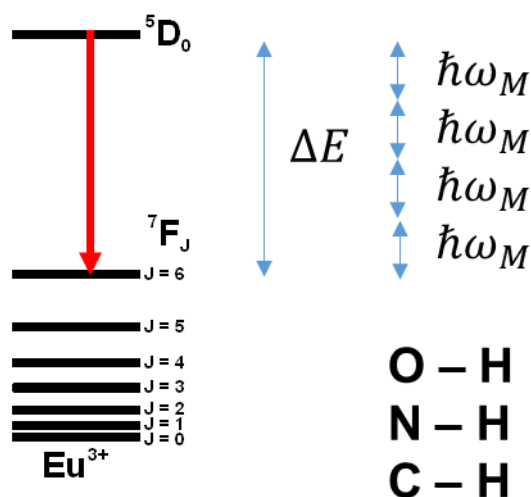
2.3.5 Desativação não-radiativa da luminescência

Os processos de desativação não-radiativa envolvem mecanismos vastamente estudados na literatura, como decaimento multifônon (DM) e estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT) de baixa energia. Cada um desses processos será mostrado adiante dando ênfase ao DM por guardar mais relação com o desenho das estruturas dos compostos desse trabalho.

2.3.5.1 Decaimento Multifônon (DM)

A teoria envolvendo os processos de decaimento por multifônons teve início após as verificações experimentais da teoria de Judd-Ofelt, sendo possível determinar taxa de decaimento não-radiativo e eficiência quântica (ou rendimento quântico intrínseco) (WEBER, 1968). Nesse contexto, foi observado que existia uma correlação entre taxa de emissão multifônon pela subtração da taxa de decaimento total e da contribuição radiativa e estava intrinsicamente ligada ao *gap* de energia (ΔE) entre o nível emissor do lantanídeo e o próximo nível subjacente, observado na **Figura 2.5**.

Figura 2.5 – Representação esquemática do processo decaimento multifônon para o Eu^{3+} (ΔE - *gap* de energia; $\hbar\omega_M$ – energia máxima do fônon).



O decaimento multifônon se dá por um importante mecanismo de desativação da luminescência alcançado pela transferência de energia de um estado excitado do lantanídeo para sobretons vibracionais moleculares localizados na vizinhança do centro metálico, seja em ligantes coordenados ou no meio circundante (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018), **Figura 2.5**. Como regra de ouro, esse decaimento, ao

comparar entre os lantanídeos, será maior quanto menor for o ΔE (RISEBERG; GANDRUD; MOOS, 1967).

Para os íons lantanídeos trivalentes e seus respectivos *gaps* de energia ($^{2S'+1}L'_J \rightarrow ^{2S+1}L_J$) podemos separá-los em três categorias presentes na **Tabela 2.2** (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018) (energias calculadas para Ln^{3+} (aq.) (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968a, 1968b, 1968c) e Yb^{3+} em LaF_3 (CARNALL et al., 1989)):

Grupo I – amplo *gap* de energia – $\Delta E > 12.000 \text{ cm}^{-1}$, com esses íons pouco sensíveis ao DM comparado a outros lantanídeos do Grupo II e III, apresentando ótimo rendimentos quânticos intrínsecos e altas taxas de decaimento radioativo; Grupo II – *gap* de energia intermediário – ΔE entre 6.800 e 12.000 cm^{-1} , com estes mais susceptíveis ao DM do que Eu^{3+} e Tb^{3+} e Grupo III – *gap* de energia muito pequeno – $\Delta E < 6.800 \text{ cm}^{-1}$, com luminescência oriunda desses íons extremamente sensível à desativação vibracional por osciladores dos ligantes próximos ou moléculas de solvente.

Tabela 2.2 – Categorias* de lantanídeos de acordo com o *gap* de energia.

Categoria	Lantanídeo (Ln^{3+})	Nível Emissor	ΔE (<i>gap</i> de energia) (cm^{-1})
Grupo I	Tb^{3+}	$^5\text{D}_4$	14.800
	Eu^{3+}	$^5\text{D}_0$	12.400
Grupo II	Yb^{3+}	$^2\text{F}_{5/2}$	10.250
	Sm^{3+}	$^4\text{G}_{5/2}$	7.410
	Dy^{3+}	$^4\text{F}_{9/2}$	7.380
	Pr^{3+}	$^1\text{D}_2$	6.960
Grupo III	Er^{3+}	$^4\text{I}_{13/2}$	6.500
	Tm^{3+}	$^1\text{G}_4$	6.260
	Nd^{3+}	$^4\text{F}_{3/2}$	5.450
	Ho^{3+}	$^5\text{S}_2$	2.840

Fonte: *(KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018) – (CARNALL et al., 1989; CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968a, 1968b, 1968c; KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018).

Para avaliar a magnitude do DM, do nível excitado do lantanídeo para o sobretom do oscilador molecular, a natureza do modo vibracional desempenha papel

fundamental para preencher o *gap* de energia. Nesse contexto, existem dois fatores que irão determinar a eficácia do DM (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018):

- Ordem do sobretom vibracional – Quanto maior a ordem do sobretom exigido para preencher o *gap* menor será a probabilidade do DM, propriedade esta relacionada à probabilidade de transição do estado fundamental vibracional ao sobretom exigido. Portanto, fônons de alta energia, agindo como oscilador anarmônico, que exigem poucos *quanta* de energia para preencher o *gap* energético, exibindo ampla força de oscilador para povoar esses sobretons.
- Combinação de energia – O DM é mais eficaz quanto mais coincidir a energia do *gap* do lantanídeo com a energia dos sobretons vibracionais aceptores. Esse aspecto pode ser entendido em termos de fatores de Frank-Condon ou sobreposição espectral.

O tratamento mecânico quântico do oscilador harmônico para uma molécula diatômica demonstra ter apenas discretos níveis de energia vibracional regidos pelo número quântico n (HARRIS; BERTOLUCCI, 1978)

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad (2.41)$$

onde n pode ter valores 0, 1, 2, 3, ..., $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , $\omega = (1/2\pi)\sqrt{\kappa/m_r}$, com κ sendo a constante de força, m_r a massa reduzida do par de átomos. Uma das implicações do modelo harmônico é o espaçamento dos níveis de energia vibracional E_n dependentes do número quântico n serem equidistantes, **Figura 2.6**. No mais baixo estado vibracional ($n = 0$) a molécula tem a energia de ponto zero, $E_0 = (1/2)\hbar\omega$.

Historicamente, as vibrações relevantes têm sido tratadas como osciladores harmônicos ideais, sendo essa uma boa aproximação quando se trata de movimento de muitos átomos simultaneamente ou vibrações localizadas de osciladores diatômicos de massas aproximadas. Entretanto, há sério problema conceitual no contexto que envolve lantanídeos em complexos moleculares que necessitam de alta dissipação de energia transferida para sobretons vibracionais, Grupo I.

A regra de seleção para transições vibracionais nesse modelo apenas permite $\Delta n = \pm 1$, assim a excitação de sobretons vibracionais no processo de DM diretamente do estado vibracional fundamental ($n = 0$) se torna fortemente proibida (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018). Desse modo, apenas uma parcela da energia era transferida para os sobretons mais energéticos.

Os sobretons vibracionais geralmente só ganham força oscilatória e assim receber quantidades maiores de energia do lantanídeo (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018). Um modelo mais apropriado para descrever um oscilador em sistemas envolvendo lantanídeos é o modelo oscilador modo-local Morse (MORSE, 1929), **Equação 2.42**, que incorpora a anarmonicidade das vibrações, **Figura 2.6**, e após um tratamento mecânico quântico demonstrado em (HARRIS; BERTOLUCCI, 1978) se obtém os autovalores de energia

$$E_n = \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \hbar \omega_e, \quad (2.42)$$

onde ω_e é o número de onda corrigido pela anarmonicidade e $x_e \omega_e$ indica a magnitude da anarmonicidade, sendo os dois primeiro termos considerados. Os valores de x_e e $x_e \omega_e$ podem ser determinados observando uma série de bandas de sobretons no espectro de infravermelho e Raman [transição fundamental: $\bar{\nu}_1 = \omega_e - 2x_e \omega_e$; primeiro sobreton $\bar{\nu}_2 = 2\omega_e - 6x_e \omega_e$; segundo sobreton $\bar{\nu}_3 = 3\omega_e - 12x_e \omega_e$] determinados pela **Equação 2.43** (NAKAMOTO, 2009a)

$$\frac{E_n - E_0}{\hbar} = \bar{\nu}_n = n\omega_e - (n^2 + n)x_e \omega_e. \quad (2.43)$$

Esta aproximação tem provado ser um modelo muito bem-sucedido para descrição da posição energética dos sobretons vibracionais em sistemas moleculares (KRAJŇÁK; WIGGINS, 2019; VOGT; BERTRAN VALLS; KJAERGAARD, 2020).

Quanto menor for valor $x_e \omega_e$ maior será o caráter harmônico da vibração, como podemos correlacionar $\nu_{(O-H)}$ ($x_e \omega_e = 90 \text{ cm}^{-1}$) [etanol] (SWOFFORD et al., 1977), $\nu_{(C-H)}$ ($x_e \omega_e = 58 \text{ cm}^{-1}$) [piridina (H3, H4, H5)] (DOFFEK et al., 2012) e $\nu_{(C-F)}$ ($x_e \omega_e = 5 \text{ cm}^{-1}$) [perfluoropropionato de metila] (GROH, 1988). Sendo assim, a ordem decrescente de anarmonicidades dos estiramentos: $\nu_{(O-H)} > \nu_{(C-H)} > \nu_{(C-F)}$. Além disso, quando maior o caráter anarmônico da vibração maior é a energia do estiramento na

vibração modo-local: $\bar{\nu}_0(\text{O} - \text{H}) = 3515 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu}_0(\text{C} - \text{H}) = 3161 \text{ cm}^{-1}$ e $\bar{\nu}_0(\text{C} - \text{F}) = 1255 \text{ cm}^{-1}$.

As transições envolvendo os estados vibracionais estão presente em (BARROW, 1962). A comparação entre as frequências observadas e as calculadas utilizando a aproximação do oscilador harmônico e do oscilador anarmônico para HCl estão presentes na **Tabela 2.3**. Esses resultados comprovam a eficácia do modelo anarmônico para melhor descrever as frequências dos osciladores nas transições para sobretons.

Figura 2.6 – Comparação entre estados vibracionais e energia do oscilador harmônico [n_{harm}] (-----) e anarmônico [n_{Morse}] (—), adaptado de (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018).

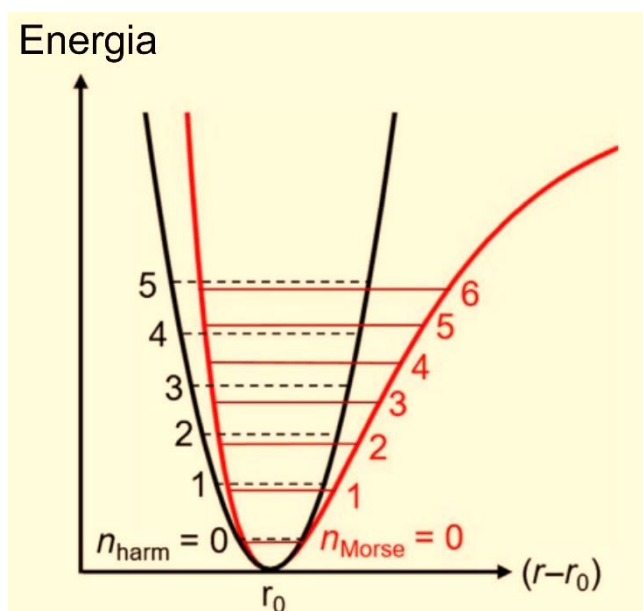


Tabela 2.3 – Frequências das transições vibracionais de HCl.

Δu (transição)	Descrição	$\bar{\nu}_{\text{obs.}} (\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_{\text{calc.}} (\text{cm}^{-1})$	
			Oscilador Harmônico	Oscilador Anarmônico
$0 \rightarrow 1$	Fundamental	2.885,9	2.885,9	2.885,7
$0 \rightarrow 2$	Primeiro sobreton	5.668,0	5.771,8	5.668,2
$0 \rightarrow 3$	Segundo sobreton	8.347,0	8.657,7	8.347,5
$0 \rightarrow 4$	Terceiro sobreton	10.923,1	11.543,6	10.923,6
$0 \rightarrow 5$	Quarto sobreton	13.396,5	14.429,5	13.396,5

Fonte: (BARROW, 1962). ($\bar{\nu}_{\text{obs.}}$ – frequência observada ; $\bar{\nu}_{\text{calc.}}$ – frequência calculada)

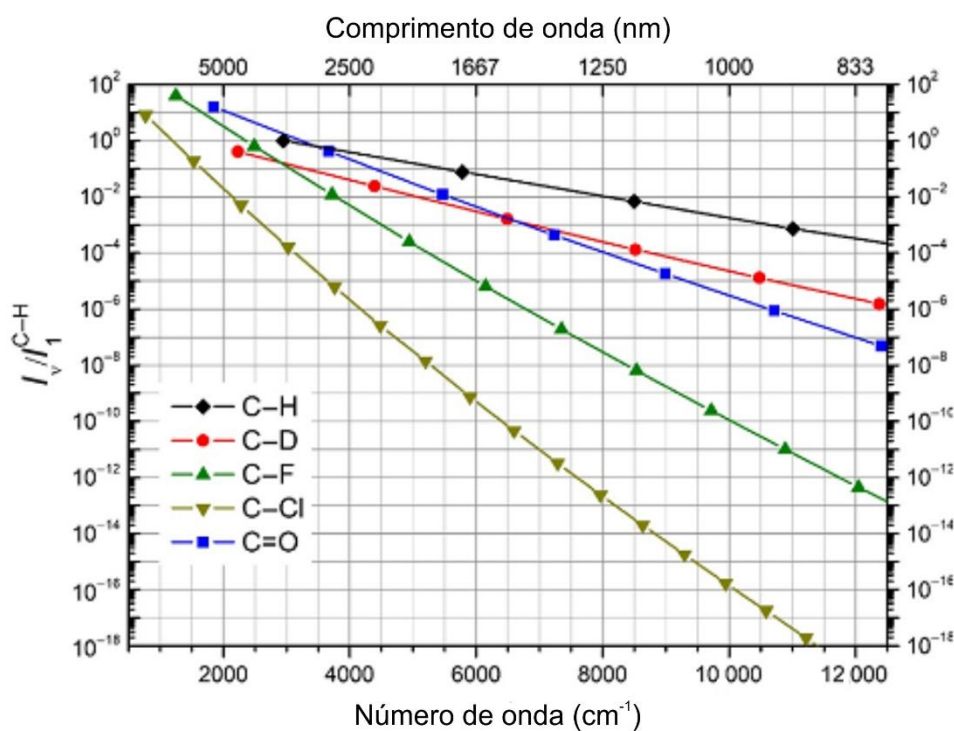
Apenas a anarmonicidade não determina as posições dos sobretons vibracionais mas também sofrem a influência da força do oscilador (I_n) durante a transição vibracional para altos sobretons durante a transferência de energia pelo

lantânídeo no processo de DM, por isso, a integral das intensidades das bandas de absorção das transições para sobretons com número quântico n pode ser determinada por

$$I_n = \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \propto \frac{n!}{n^2} \cdot k^{1-n}, \quad (2.44)$$

com $k = \bar{\nu}_0/x_e\omega_e$ (razão de anarmonicidade) e ε o coeficiente de absorvidade molar. Através desses parâmetros a medida que n aumenta o valor de I_n rapidamente diminui ($n > 0$ e $k > 0$). Outra consequência é que as intensidades decaem lentamente em razão dos valores pequenos de k pois $1 - n < 0$. A força do oscilador, **Equação 2.44**, dos sobretons será maior quanto maior for a anarmonicidade do oscilador (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018). Para ilustrar, na **Figura 2.7**, trazemos os dados de (GROH, 1988) envolvendo as diferenças em ordem de grandeza das intensidades de absorção para dado *gap* de energia.

Figura 2.7 – Determinação experimental das posições dos sobretons vibracionais e força da banda de absorção integrada em comparação ao modo fundamental C–H ($I_1^{C-H} \equiv 1$) (GROH, 1988), adaptado de (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018).



Com esses dados podemos destacar que para a energia de 8.400 cm^{-1} a razão $I^{C-H}/I^{C-F} \approx 10^6$, **Figura 2.7**, desse modo a força do oscilador para C–H é um milhão

de vezes maior do que o a força do oscilador para C–F (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018).

Apesar da presença de bandas de combinação, a exemplo: estiramentos simétricos + assimétricos, quanto maior for a ordem do sobretom mais os sobretons se tornam desacoplados e apresenta característica de um modo local. Reforçando esse conceito, em complexos com lantanídeos com íons de alto *gap* de energia a molécula de água pode ser considerada com dois diatômicos O–H, de forma desacoplada (HELLER, 1966). Por outro lado, outro fator determinante ocorre pela influência das ligações de hidrogênio para os osciladores O–H e N–H, fazendo com que anarmonicidade aumente com a presença dessas interações intermoleculares (SÁNDORFY, 2006).

A força do oscilador para cada transição intraconfiguracional $f - f$ é proporcional a taxa de emissão espontânea de emissão ($A_{0 \rightarrow J}^{exp}$), do espectro de emissão de Eu^{3+} , e pode ser determinada, **Equação 2.45**, como

$$P_{J' \rightarrow J} = \frac{2J + 1}{2J' + 1} \frac{m_e c^2}{2\omega^2 e^2 n^2} A_{J \rightarrow J'} , \quad (2.45)$$

com ω a frequência angular da transição $J \rightarrow J'$ e n o índice de refração do meio (CARNEIRO NETO et al., 2019).

O despovoamento do nível emissor mediada por fônons ópticos, pode ser descrita pela lei do *gap* de energia (EGL – *energy gap law*) relaciona o ΔE e a taxa de desativação vibracional não-radiativa ($k_{nr(EGL)}(0)$), sendo esta uma taxa espontânea em 0 K de emissão de fônons, que contribui para a taxa não-radiativa total (A_{nrad}), **Equação 2.46**, que pode ser descrita por

$$k_{nr(EGL)}(0) = C e^{-\alpha \Delta E} , \quad (2.46)$$

onde C e α constantes características da matriz hospedeira (BUNZLI; ELISEEVA, 2011; CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978; MOOS, 1970).

Assumindo que os fônons desativantes têm a mesma energia $\hbar\omega_M$, energia máxima de desativação do modo vibracional, podemos definir na **Equação 2.47** a dependência do DM com a temperatura (BUNZLI; ELISEEVA, 2011)

$$k_{nr(EG L)}(T) = k_{nr(EG L)}(0) \left(1 - e^{-\hbar\omega_M/k_B T}\right)^{-p}, \quad (2.47)$$

com k_B sendo a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \approx 0,695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), p corresponde o número de fônons equivalentes ao *gap* de energia ($p = \Delta E/\hbar\omega_M$) (BUNZLI; ELISEEVA, 2011; CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978; MOOS, 1970).

Uma modificação da lei do *gap* de energia desenvolvida por van Dijk e Schuurmans (DIJK; SCHUURMANS, 1983) [$p' = (\Delta E/\hbar\omega_M) - 1$] transforma a $k_{nr(EG L)}$, **Equação 2.48**, em

$$k_{nr(EG L)} = \beta_{el} e^{-[(\Delta E - 2\hbar\omega_M)\alpha]}, \quad (2.48)$$

com β_{el} sendo o fator eletrônico verdadeiro e $\alpha = (\hbar\omega_M)^{-1}[\ln(p/S) - 1]$, com S sendo o número de Huang-Rhys (HUANG; RHYS, 1950). O fator β_{el} foi modificado por Englman e Jortner (ENGLMAN; JORTNER, 1970) se tornando, **Equação 2.49**,

$$\beta_{el} = (\pi/2)^{\frac{1}{2}} \hbar^{-1} |C_{ee'}|^2 (p')^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.49)$$

sendo $|C_{ee'}|^2$ o elemento de matriz quadrática que está relacionado a soma dos produtos dos parâmetros (τ_λ) pelos elementos de matriz quadrados ($\|U^{(\lambda)}\|^2$) através do quadrado da energia máxima do fônon (MARCANTONATOS, 1986), sendo $\tau_\lambda = 1,086 \times 10^{11} (n^2 + 2)^2 (9n)^{-1} \Omega_\lambda$, com $\lambda = 2, 4, 6$ e n sendo o índice de refração do meio, desse modo a **Equação 2.48**, pode ser escrita, **Equação 2.50**, se tornando

$$k_{nr(EG L)} = \left[(\pi/2)^{\frac{1}{2}} \hbar^{-1} (p')^{-\frac{1}{2}} (\hbar\omega_M)^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \tau_\lambda \|U^{(\lambda)}\|^2 \right] e^{-[(\Delta E - 2\hbar\omega_M)\alpha]}. \quad (2.50)$$

2.3.5.2 Mecanismo indutivo-ressonante (IRM)

Uma aproximação diferente, baseada no princípio de transferência de energia ressonante de Förster (FRET) (FÖRSTER, 1959) proposta por Emolaev e Sveshnikova, chamada de mecanismo indutivo-ressonante (IRM – *inductive-resonant mechanism*) (SVESHNIKOVA; ERMOLAEV, 2011) presente na **Equação 2.51**, podemos definir a taxa de desativação não-radiativa como

$$k_{nr(IRM)}^i = \frac{9000 \cdot \ln 10 \cdot \chi_i^2 \cdot k_r}{128 \cdot \pi^5 \cdot n^4 \cdot N_A \cdot R_i^6} \cdot \int I_1^n(\nu) \varepsilon_{vib}^i(\nu) \nu^{-4} d\nu, \quad (2.51)$$

onde k_r é a taxa radiativa do dipolo elétrico na ausência de qualquer processo não-radiativo de desativação, n é o índice de refração do meio, χ_i^2 é um fator dependente das orientações relativas das transições de momento dipolo do doador e o acceptor vibracional, que recebe o valor de 2/3 no limite dinâmico isotrópico, N_A é o número de Avogadro, R_i é a distância entre íon desativante e o i -nésimo grupo molecular acceptor, $I_1^n(\nu)$ é o espectro de emissão normalizado e $\varepsilon_{vib}^i(\nu)$ é o espectro do coeficiente decimal de absorção vibracional molar do grupo molecular indo do estado fundamental, sobretudo e vibrações de combinação que se sobrepõem com o espectro de emissão.

Estendendo essa aproximação da **Equação 2.51** para cada vários modos desativantes teremos o somatório da **Equação 2.52** como

$$k_{nr(IRM)}^i = k_r \cdot \sum_i \left(\frac{r_i}{R_i} \right)^6, \quad (2.52)$$

onde r_i representa a distância de Förster que é proporcional a integral de sobreposição entre o espectro de emissão normalizado do lantanídeo e corte transversal da absorção vibracional do modo desativante (QUOCHI et al., 2006).

Uma aplicação desse mecanismo indutivo-ressonante para criptatos de bipyridinas com íons lantanídeos envolvendo modos C–R com R = H ou D e o comportamento anômalo da maior desativação provocada por C–D e cálculo da integral de sobreposição espectral (DOFFEK et al., 2012; SCHOLTEN et al., 2012).

2.3.5.3 Estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT) de baixa energia

Os estados de transferência de carga recebem esse nome devido a transferência de densidade eletrônica do ligante para o metal (LMCT – *Ligand to Metal Charge Transfer*) ou do metal para o ligante (MLCT – *Metal to Ligand Charge Transfer*) ocasionada pelas transições, **Figura 2.8**, esses estados geralmente são de alta energia, entretanto, quando essa transição ocorre no visível, no caso de alguns complexos de Eu^{3+} , a exemplo dos complexos com ligantes isoticianatos (FAUSTINO,

2005; SILVA, 2015), dipivaloilmetano (MIRANDA et al., 2015) ou ditiocarbamatos (FAUSTINO et al., 2006), o estado LMCT é de baixa energia.

Nos trabalhos acima citados foi possível modelar quantitativamente a transferência de energia envolvendo estado LMCT de baixa energia, **Figura 2.9**, havendo um canal de supressão com energia intermediária entre o estado tripleto doador e o nível emissor do lantanídeo aceitador, mediando o despovoamento desse último e diminuição do rendimento quântico intrínseco (FAUSTINO; MALTA; DE SÁ, 2006).

Figura 2.8 – Diagrama de orbitais moleculares de um complexo octaédrico envolvendo metal de transição do bloco d e estados de transferência de carga, adaptado de (ATKINS et al., 2010).

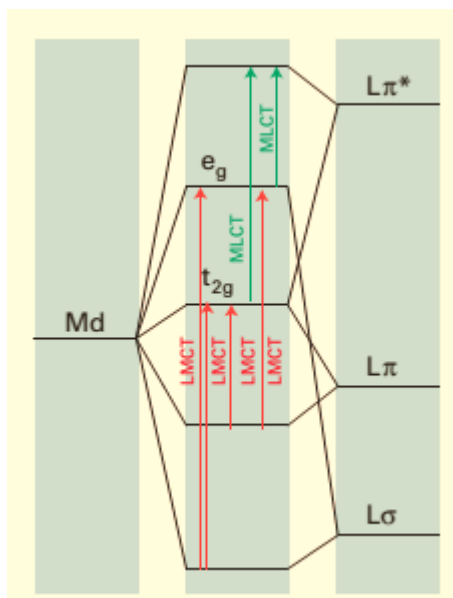
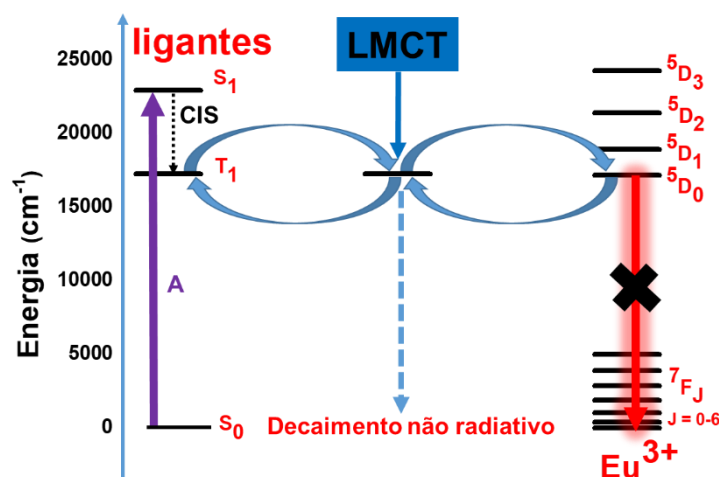


Figura 2.9 – Diagrama de Jablonski para um composto de Eu^{3+} com estado LMCT de baixa energia, criado a partir da modelagem de (FAUSTINO; MALTA; DE SÁ, 2006).

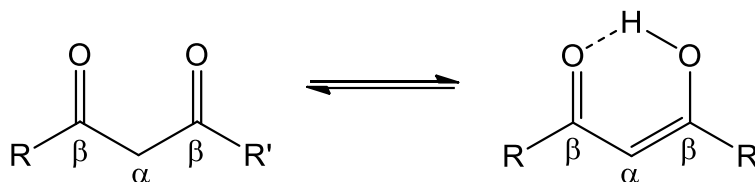


2.4 Compostos com íons Ln^{3+}

2.4.1 Ligantes β -dicetonatos

As β -dicetonas possuem dois grupos carbonila separados por um carbono- α . Tal conjugação faz com que haja tautomerismo ceto-enólico entre as carbonilas e o carbono- α , ocasionando um equilíbrio ceto-enólico, **Figura 2.10**. Na forma enólica o átomo de hidrogênio da função álcool forma ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio da carbonila. Os ligantes Hbtfa e Htta possuem um grupo doador de elétrons (benzil e tenoil, respectivamente) e um grupo de retirada de elétrons (CF_3 , comum nos dois) no mesmo ligante, a presença desse último grupo desloca o equilíbrio favorecendo a forma enólica (BURDETT; ROGERS, 1964).

Figura 2.10 – Equilíbrio ceto-enólico em β -dicetona.



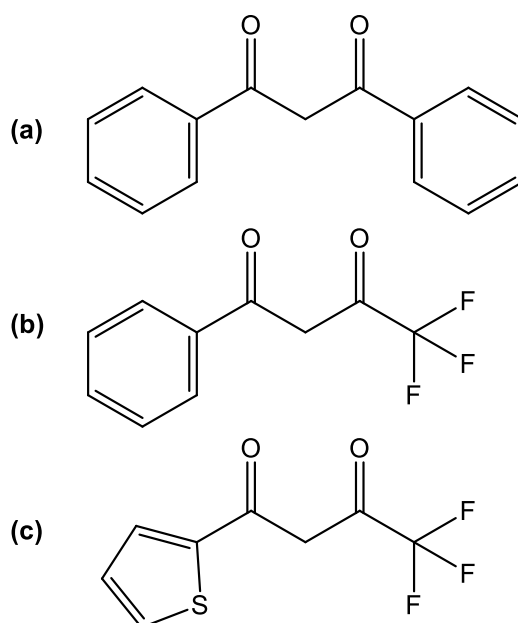
Os complexos com lantanídeos contendo ânions β -dicetonatos são os mais populares e intensivamente investigados devido à disponibilidade e variedade das β -dicetonas (1,3 dicetonas), ter síntese dos complexos relativamente simples e os complexos possuírem vasta aplicação (BINNEMANS, 2005).

Os complexos formados com β -dicetonatos e lantanídeos possuem comumente número de coordenação igual a oito. Para esses complexos octa-coordenados o poliedro de coordenação pode ser descrito por um dodecaedro (grupo pontual: D_{2d}) ou por um antiprisma quadrado (grupo pontual: D_{4d}). Algumas vezes esse poliedro de coordenação se encontra tão distorcido que não é possível determinar se se aproxima de um dodecaedro ou de um antiprisma quadrado, apresentando sítio de simetria no lantanídeo como sendo C_1 . Por esta razão é difícil definir o grupo pontual de simetria pelo espectro de emissão dos complexos com Eu^{3+} em relação aos complexos do mesmo íon em um ambiente químico com alta simetria (O_h , O , T_d) (BINNEMANS, 2005).

Os complexos com β -dicetonatos se enquadram em três categorias: complexos tris, adutos de base de Lewis dos complexos tris e complexos *tetrakis*. Os complexos neutros têm três β -dicetonatos para cada íon lantanídeo (Ln^{3+}) e representam a fórmula $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3]$. Como nesses complexos os lantanídeos não têm sua esfera de coordenação saturada, ou podem formar oligômeros com β -dicetonatos em ponte ou podem formar adutos com bases de Lewis, classificados na segunda categoria, tais como água, 1,10-fenantrolina (fen), 2,2'-bipiridina (bipy), fosfinas ou ligantes neutros como as amidas derivadas da 2-aminopiridina e 2-aminopririmidina (*N*-R2ap e *N*-R2apm) (LIMA et al., 2020), tendo fórmula $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_x]$. A terceira forma mais comum de obtenção dos complexos é sob a fórmula $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_4]^-$, os complexos *tetrakis* (BINNEMANS, 2005).

A **Figura 2.11** mostra as β -dicetonas utilizadas nesse trabalho, Hdbm (dibenzoilmetano), Hbtfa (3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona) e Htta (2-tenoiltrifluoroacetona). As β -dicetonas com substituintes aromáticos têm uma absorção forte de luz do que β -dicetonas com apenas com substituintes alifáticos, servindo de antenas com grande potencial para sensibilizar a luminescência dos íons lantanídeo, em especial Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Figura 2.11 – Estrutura das β -dicetonas utilizadas nesse trabalho: (a) Hdbm; (b) Hbtfa e (c) Htta.

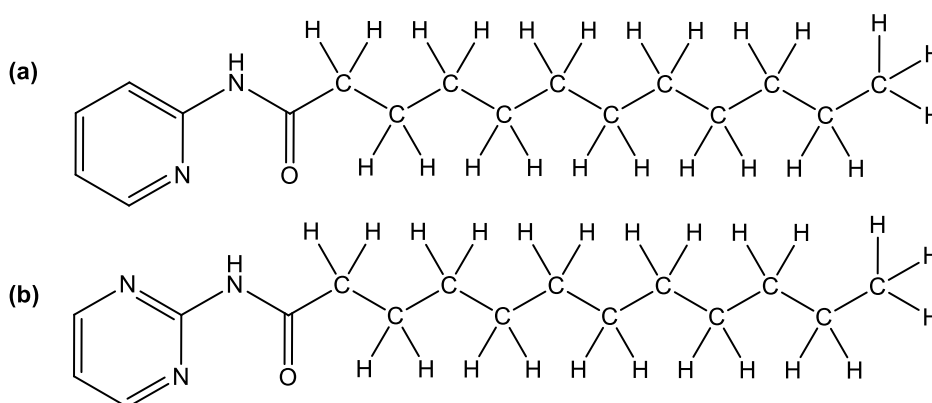


2.4.2 Ligantes derivados da 2-aminopiridina e 2-aminopirimidina

Os ligantes amidas são utilizados como ligantes auxiliares neutros como estratégia de preencher a esfera de coordenação de complexos tris β -dicetonatos com lantanídeos, além de influenciar na fotoluminescência do íon európio e contribuir para o aumento do rendimento quântico intrínseco do mesmo.

Vários trabalhos utilizam amidas como grupos que diminuam o confinamento eletrônico e possam atuar como boas antenas auxiliares. Por outro lado, esse trabalho utiliza um grupo de amidas que possam atuar como desativadoras quando coordenadas a complexos contendo grupos cromóforos. Para isso, esse trabalho sugere a utilização de amidas neutras derivadas da 2-aminopiridina e 2-aminopirimidina iguais às presentes na **Figura 2.12** que apresentam grupos metilenos em cadeia alifática com abundância de modos C–H desativadores de alta energia ($\nu_{assim}(\text{CH}_2) = 3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) e ($\nu_{sim}(\text{CH}_2) = 3060\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$) (NAKAMOTO, 2009a; PAVIA et al., 2010) que contribuam para o decaimento envolvendo multifônons, como já descrito anteriormente e servir como canal de supressão do nível emissor $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} .

Figura 2.12 – Amidas derivadas da 2-aminopiridina e 2-aminopirimidina: **(a)** *N*-lauroil-2-aminopiridina (nl2ap) e **(b)** *N*-lauroil-2-aminopirimidina (nl2apm).

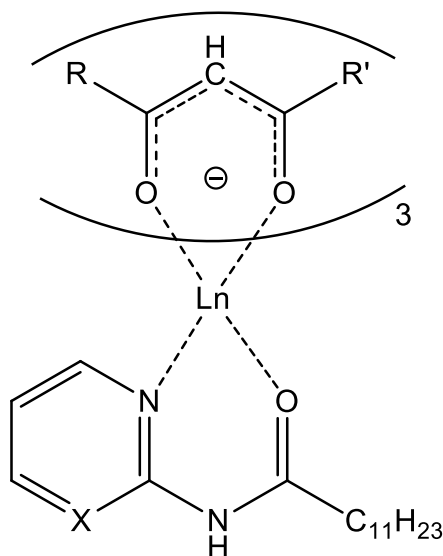


A cadeia com 11 carbonos apresenta 23 modos vibracionais de estiramento C–H, formando um conjunto com fônons suficientes para ter energia igual ou superior ao *gap* de energia para o Eu^{3+} ($\Delta E = 12.400\text{ cm}^{-1}$) (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968b), necessitando de 4 a 5 fônons para desativação por decaimento multifônon ($p = \Delta E / \hbar\omega_M$).

Os complexos mistos tris β -dicetonatos com amidas como ligantes auxiliares foram estudadas em alguns trabalhos como (TEOTONIO et al., 2003) com complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{L})_x]$ com $\text{L} = \text{ANL}$ (acetalinida) e PZA (pirazinamida), por (JESUS, 2013) com complexos $[\text{Eu}(\text{bzac})_3(\text{na2ap})]$ ($\text{bzac} = \text{benzoilacetona}$ e $\text{na2ap} = N\text{-acil-2-aminopiridina}$) e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{ntf2ap})_2]$ ($\text{ntf2ap} = N\text{-trifluoro-2-aminopiridina}$) e mais recentemente por (LIMA et al., 2020) com complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_x]$ com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} , $\beta\text{-dicetonato} = \text{btfa}$, dbm e tta e $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, na2ap , na2apm ($N\text{-acil-2-aminopirimidina}$), ntf2ap , ntf2apm ($N\text{-trifluoro-2-aminopirimidina}$), nb2ap ($N\text{-benzoil-2-aminopiridina}$), nb2apm ($N\text{-benzoil-2-aminopirimidina}$) e bipy (bipiridina).

Nesse trabalho são apresentados complexos do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})]$ com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} , $\beta\text{-dicetonato} = \text{btfa}$, dbm e tta e $\text{L} = \text{nl2ap}$ e nl2apm , presentes na **Figura 2.13**.

Figura 2.13 – Desenho dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})]$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} , $\text{R} = \text{benzil}$ ou tenoil , $\text{R}' = \text{CF}_3$ ou benzil quando $\text{R} = \text{benzil}$, $\text{X} = \text{C-H}$ em nl2ap e $\text{X} = \text{N}$ em nl2apm .



Seguindo a estratégia desenvolvida por Lima *et al.* (LIMA et al., 2020) os ligantes amidas agem como ligantes auxiliares e a substituição da(s) molécula(s) de água por esses ligantes leva a um aumento no rendimento quântico intrínseco e tempo de vida desses complexos substituídos, bem como a mudanças dos parâmetros de intensidade fenomenológicos de Judd-Ofelt (Ω_λ) em relação aos aquacomplexos. Para os complexos com dbm , esses valores são maiores em relação aos complexos com btfa e tta em 300 K e 77 K, indicando que os complexos ligante dbm estão em um

ambiente químico mais polarizável, apresentado polarizabilidade efetiva do ligante (α'_{abm}) de 3,38 Å³.

Os ligantes amidas se coordenam majoritariamente de modo bidentado ao lantanídeo, podendo também se coordenar de maneira monodentada (LIMA et al., 2020). Essa mudança de padrão de coordenação é observada nas variações de número de onda nos espectros de absorção na região do infravermelho em relação ao ligante livre.

CAPÍTULO 3:

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes utilizados nesse trabalho se encontram listados na **Tabela 3.1**. Todas as substâncias foram utilizadas sem prévia purificação.

Tabela 3.1 – Substâncias utilizadas.

Substância	Procedência	Pureza/Concentração
2-aminopiridina	Merck [®]	≥98%
2-aminopirimidina	Merck [®]	≥98%
Acetona	Sinth [®]	≥98%
Ácido acético	Vetec [®]	99,5%
Ácido clorídrico (HCl)	Tedia [®]	37%
Ácido etilenodiaminotetraacético	Vetec [®]	99%
Acetato de etila	Alfa Aesar [®]	100%
Acetato de sódio	Dinâmica [®]	≥98%
Alaranjado de xilenol	Acros Organics [®]	99%
Benzoiltrifluoroacetona (Hbtfa)	Aldrich [®]	99%
Brometo de potássio (KBr)	Pike Technologies [®]	≥99,9%
Carbonato de Sódio (Na ₂ CO ₃)	Vetec [®]	99%
Cloreto de lauroíla	Sigma-Aldrich [®]	98%
Clorofórmio	Tedia [®]	99,8%
Dibenzoilmetano (HDBM)	Merck [®]	99%
Diclorometano	Sigma-Aldrich [®]	≥99,9%
Etanol	Tedia [®]	99,9%
Hexano	Tedia [®]	95%
Hidróxido de sódio (NaOH)	Sinth [®]	100%
Hidróxido de amônio (NH ₄ OH)	Vetec [®]	30-32%
Óxido de európio	Aldrich [®]	99,9%
Óxido de gadolínio	Aldrich [®]	≥99,9%
Piridina	Dinâmica [®]	99%
Sulfato de Bário (BaSO ₄)	Dinâmica [®]	≥98%
Sulfato de sódio anidro (Na ₂ SO ₄)	Vetec [®]	99%
Tenoiltrifluoroacetona (HTTA)	Alfa Aesar [®]	99%

3.2 Síntese dos compostos

3.2.1 Síntese dos ligantes

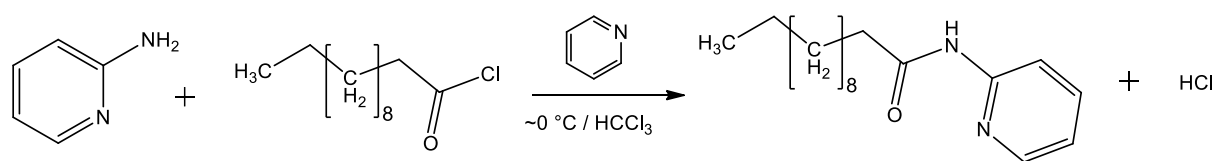
3.2.1.1 Síntese da *N*-lauroil-2-aminopiridina

A *N*-lauroil-2-aminopiridina (nl2ap) foi sintetizada seguindo uma adaptação do procedimento descrito em Faustino (FAUSTINO, 2001), como esquema de síntese mostrado na **Figura 3.1**, via reação de Schotten-Bauman.

Deste modo, dissolveu-se 1,5 g (~15,94 mmol) de 2-aminopiridina (2-ap) em 20 mL de clorofórmio, o volume de 12 mL de piridina foi utilizado como aceptor de prótons e consequente adição lenta de 3,76 mL (~15,94 mmol) de cloreto de lauroíla, com solução sob agitação em banho de gelo a ~0 °C. Observou-se vigorosa reação. A solução se manteve sob agitação durante 30 minutos em temperatura ambiente.

O meio reacional foi neutralizado com uma solução de NaOH a 10% e separado em fase orgânica e fase aquosa com um funil de separação. A fase orgânica foi tratada com Na₂SO₄ anidro e teve o volume da solução reduzido sob pressão reduzida, levando à precipitação de um sólido branco.

Figura 3.1 – Esquema da reação para a síntese da nl2ap.



O produto foi dissolvido em mistura clorofórmio:hexano na proporção de 1:2 e levado à cristalização em baixa temperatura. Observou-se o crescimento de cristais translúcidos e pontiagudos (2,07 g, 47%). **Intervalo de fusão** 49,6-50,5 °C [lit. 49,7-50,6 °C (FAUSTINO, 2001)]; **¹H RMN** (400 MHz, CDCl₃ [7.28 ppm], ppm) δ 8.78 (s, 1H), 8.27 (m, J = 11.1; 4.5 e 3.5 Hz, 2H), 7.74-7.68 (m, 1H) 7.04 (m, J = 7.3; 4.9 e 1.0 Hz, 1H), 2.42-2.36 (t, 2H), 1.72 (qui., J = 15.1 e 7.6 Hz, 2H), 1.40-1.23 (m, 16H), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3H); **IV KBr** (cm⁻¹) 3353, 3128, 3064, 2955, 2917, 2848, 1685, 1579, 1527, 1469, 1436, 773, 570.

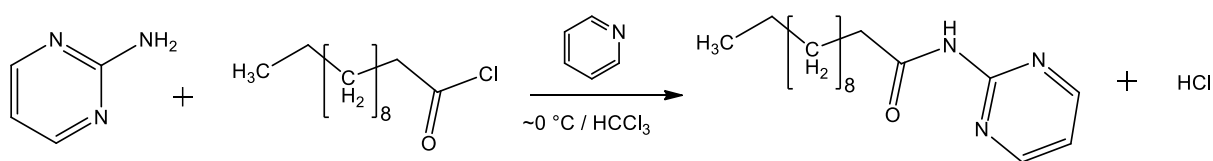
3.2.1.2 Síntese da *N*-lauroil-2-aminopirimidina

A síntese da foi *N*-lauroil-2-aminopirimidina (nl2apm) foi adaptada de Helgen e Bochet (HELGEN; BOCHET, 2006), mostrada na **Figura 3.2**. Uma mistura de 2,5 g (~26,29 mmol) de 2-aminopirimidina (2-apm) e 2,2 mL de piridina em 20 mL de clorofórmio foi agitada em banho de gelo (~0 °C). Adicionou-se lentamente 6,22 mL (~26,29 mmol) de cloreto de lauroíla. A mistura foi agitada em temperatura ambiente *overnight*.

À solução resultante foi adicionado 20 mL de clorofórmio e tratada com solução aquosa de Na₂CO₃ a 5%. A fase orgânica foi lavada 3 vezes com clorofórmio, que teve as fases orgânicas combinadas e a ela adicionado Na₂SO₄ anidro. Posteriormente a fase orgânica foi filtrada e rotoevaporada sob pressão reduzida até a precipitação de um sólido branco.

O produto foi solubilizado em acetato de etila e levado à cristalização em baixa temperatura. Observou a formação de cristais pequenos de cor branca (4,73 g, 64,8%). **Intervalo de fusão** 84,6-88,8 °C [lit. 86,0-90,0 °C (HELGEN; BOCHET, 2006)]; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃ [7.24 ppm], ppm) δ 9.61 (*s*, 1H), 8.60 (*d*, J= 4.9 Hz, 2H), 6.95 (*t*, 1H), 2.73 (*t*, 2H), 1.69 (*qui.*, 2H), 1.40-1.17 (*m*, 16H), 0.83 (*t*, 3H); **IV KBr** (cm⁻¹) 3216, 3093, 3068, 2959, 2920, 2848, 1689, 1583, 1523, 1469, 1449, 813, 630.

Figura 3.2 – Esquema da reação para a síntese da nl2apm.



3.2.2 Síntese dos sais LnCl₃·*n*H₂O em solução alcoólica

Os cloretos de lantanídeo (LnCl₃) foram sintetizados a partir dos respectivos óxidos de lantanídeos Eu₂O₃ e Gd₂O₃. No procedimento geral, ~7 mmol do óxido do lantanídeo em água deionizada foi levemente aquecido sob agitação enquanto se adicionava lentamente HCl concentrado até a formação do produto com a total solubilização do óxido, apresentando uma solução transparente.

O pH da solução foi ajustado para aproximadamente 5 com adição em ciclos de água deionizada sob aquecimento para a evaporação do excesso de HCl por arraste de vapor. O solvente foi trocado por etanol, em ciclos, por arraste de vapor.

A solução resultante foi levada à resfriamento em temperatura ambiente, e em seguida transferida para balão volumétrico de 100 mL e completado o volume com etanol. A solução foi padronizada em titulação complexométrica por EDTA (ver seção 3.3.1). Concentração da solução alcoólica (100 mL): $[\text{EuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}] = 0,1929 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{GdCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}] = 0,1931 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.2.3 Síntese dos complexos

3.2.3.1 Síntese dos aquacomplexos de β -dicetonatos

A síntese dos aquacomplexos precursores do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_x$, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} , β -dicetonato = dbm, btfa e tta e $x = 1$ ou 2 , utilizou a estequiometria $\text{Ln}:\beta\text{-dicetonato}$ de $1:3$. O fluxograma da reação está representado na **Figura 3.3**, sendo este o fluxograma geral para a síntese, baseado no procedimento de (TEOTONIO, 2004), a seguir:

Os aquacomplexos tris β -dicetonato de lantanídeo foram preparados ao se dissolver $\sim 1 \text{ g}$ ($\sim 1,36 \text{ mmol}$) da β -dicetona em 20 mL de acetona, ajuste do pH^1 da solução entre $7-8$ com solução alcoólica a 10% de NH_4OH a fim de desprotonar a β -dicetona, rotulada de primeira solução. O volume de cerca de $1,93 \text{ mL}$ ($\sim 0,45 \text{ mmol}$) de solução alcoólica de $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado a pequeno volume de acetona, rotulada de segunda solução. Verteu-se a primeira solução na segunda sob agitação. O pH da solução resultante foi ajustado para 6 com solução alcoólica a 10% de NH_4OH , e a reação prosseguiu por uma hora.

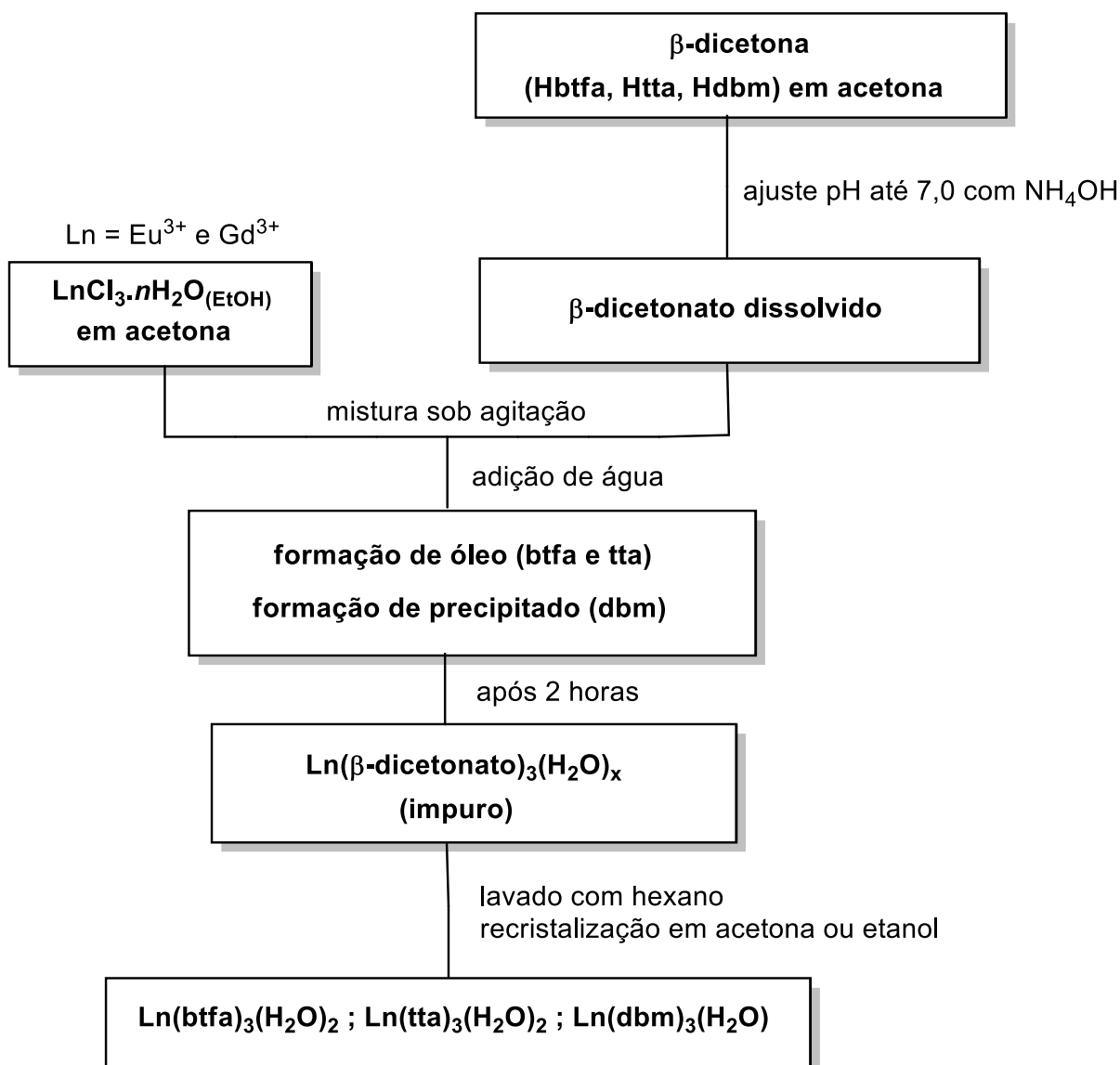
A mistura resultante foi adicionada água deionizada com a formação de óleo para os aquacomplexos com btfa e tta e precipitado para os com dbm. Para os

¹ O pH foi estimado qualitativamente para controle da reação com fita indicadora de pH, pois em solução com acetona o pH não é preciso como em solução aquosa.

aquacomplexos com btfa e tta foi retirado o sobrenadante aquoso e adicionado mais água até a formação de precipitado.

Os precipitados foram filtrados e lavados com hexano e recristalizados com acetona, formando os complexos hidratados: $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$; $\text{Gd}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$; $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$; $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$; $\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})$.

Figura 3.3 – Fluxograma de síntese dos complexos do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_x$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} , modificado de (TEOTONIO, 2004).

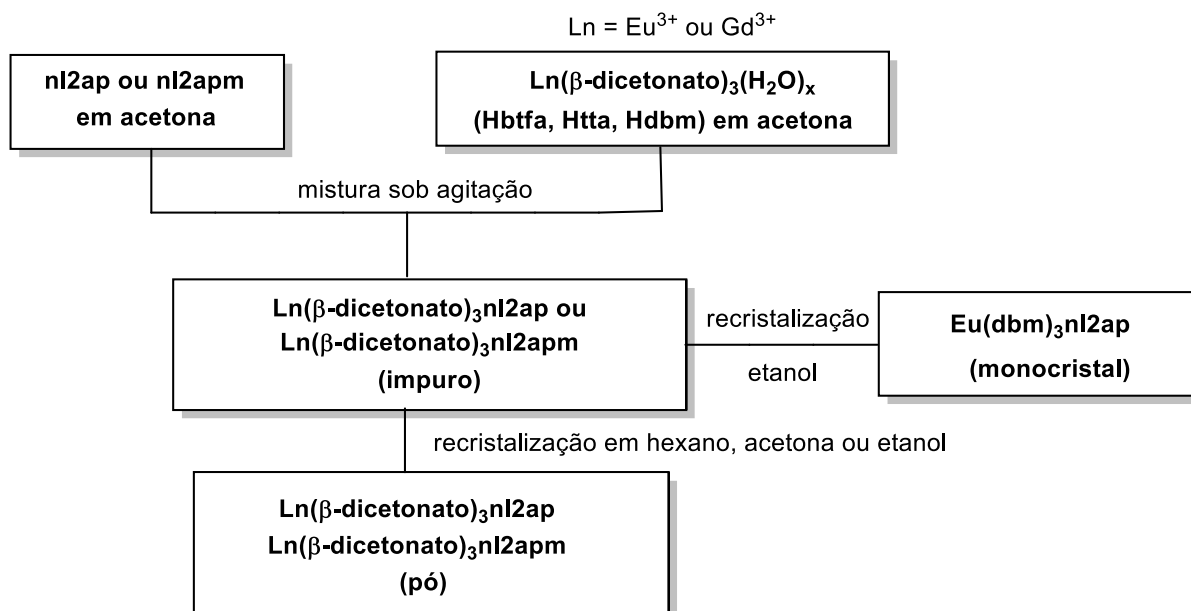


3.2.3.2 Sínteses dos complexos mistos

Para a síntese dos complexos mistos do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{amida}$, **Figura 3.4**, foi realizada a reação de substituição da água nos complexos $\text{Ln}(\beta\text{-$

dicetonato)₃(H₂O)_x pela amida (nl2ap ou nl2apm), com síntese adaptada a presente na literatura (JESUS, 2013; LIMA et al., 2020).

Figura 3.4 – Fluxograma da síntese dos complexos do tipo Ln(β-dicetonato)₃amida, com Ln = Eu³⁺ e Gd³⁺.



De maneira geral para a síntese dos complexos mistos procedeu a estequiometria aquacomplexo:amida de 1:1,1. Solubilizou-se ~0,3 g (~0,37 mmol) do aquacomplexo em acetona, solubilizou-se ~0,1 g (~0,4 mmol) da amida em acetona, vertendo a segunda solução na primeira com duração reacional de 30 minutos sob agitação em temperatura ambiente.

O produto da reação teve seu volume reduzido por evaporação do solvente até formação de pó que foi purificado na recristalização por hexano, acetona ou etanol, a depender da natureza do β-dicetonato presente no complexo ou do ligante auxiliar amida. Foram sintetizados (recristalizados) utilizando esse procedimento os complexos Eu(btfa)₃nl2ap (acetona); Gd(btfa)₃nl2ap (acetona); Eu(btfa)₃nl2apm (hexano); Gd(btfa)₃nl2apm (acetona); Eu(tta)₃nl2ap (hexano); Gd(tta)₃nl2ap (hexano); Eu(tta)₃nl2apm (acetona); Gd(tta)₃nl2apm (acetona); Eu(dbm)₃nl2apm (etanol); Gd(dbm)₃nl2ap (etanol) e Gd(dbm)₃(nl2apm)₂ (etanol).

O complexo Eu(dbm)₃nl2ap foi sintetizado pelo procedimento acima, recristalizado em etanol, levando a formação de monocristais.

3.3 Análises instrumentais

3.3.1 Determinação do percentual de Ln^{3+}

A determinação percentual de Ln^{3+} nos complexos foi realizada através de titulações complexométricas com ácido etileno diaminotetraacético (EDTA), em uma concentração de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, usando indicador alaranjado de xilenol, solução aquosa 1% m/v. No processo, 10 mg do complexo, ou 50 μL para a solução alcoólica de $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida em $\sim 10 \text{ mL}$ de etanol ou água, em seguida adicionado 5 mL da solução tampão de ácido acético/acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) com $\text{pH} = 5,87$, 2 gotas de piridina e 3 gotas de indicador. O ponto final da titulação se deu pela mudança de cor do indicador de violeta para amarelo ouro. O cálculo da percentagem de Ln^{3+} se dá pela equimolaridade entre o titulante (EDTA) e titulado (composto de Ln^{3+}).

3.3.2 Análise térmica

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas simultaneamente utilizando analisador térmico simultâneo DTG-60H da Shimadzu e TA instruments, localizado no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba. As análises foram realizadas por adição de uma massa aproximada de 5,0 mg da amostra em um porta-amostra de alumina. Estas amostras foram aquecidas a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo da temperatura ambiente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr, em espectrofotômetro FT-IR, modelo IR-Prestige-21 da Shimadzu, localizado no laboratório Instrumental do Departamento de Química da UFPB, com faixa de aquisição de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

3.3.4 Espectroscopia molecular eletrônica por reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos pelo método da pastilha de BaSO₄, na faixa do UV-Vis (190 a 800 nm), utilizando espectrofotômetro U3000 UV-3600 da Shimadzu, localizado no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

3.3.5 Medida de intervalo de fusão

Os intervalos de fusão dos ligantes nl2ap e nl2apm foram medidos em um determinador de fusão a seco modelo 431 da Frisatom, localizado no Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba, na faixa da temperatura ambiente até a temperatura de fusão com incremento de 0,1 °C . s⁻¹.

3.3.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H dos ligantes nl2ap e nl2apm foram registrados no espectrômetro Brucker Ascend operando a 400 MHz, localizado no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise do Núcleo da Central Analítica da Universidade Federal da Paraíba, utilizando como solvente CDCl₃.

3.3.7 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação e emissão foram registrados utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 com fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W. As medidas de decaimento da luminescência dos estados emissores foram registradas no intervalo de 0,05 a 10 ms, utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro FLUOROLOG 3. Os espectros de luminescência foram registrados à temperatura ambiente (~300 K) e temperatura de nitrogênio líquido (~77 K), com a luminescência sendo detectada em modo “front face”. Os espectros de luminescência (emissão e excitação) e as curvas de decaimento foram controlados pelo programa computacional Fluorescence. Os equipamentos utilizados nas medidas

estão localizados no Laboratório das Senhoras Terras Raras (BSTR) do Departamento de Química Fundamental e da Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste da Universidade Federal de Pernambuco.

CAPÍTULO 4:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos ligantes

Os resultados referentes às caracterizações dos ligantes são apresentados nas subseções a seguir. Esses compostos foram caracterizados por intervalo de fusão, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

4.1.1 Intervalo de fusão e rendimento

Os ligantes sintetizados apresentam intervalos de fusão de acordo com a literatura, apresentando faixa de 49,6-50,5 °C [lit. 49,7-50,6 °C (FAUSTINO, 2001)] para nl2ap e 84,6-88,8 °C [lit. 86,0-90,0 °C (HELGEN; BOCHET, 2006)] para nl2apm, respectivamente. As duas amidas foram obtidas com o rendimento do produto final em relação ao esperado de 47% (nl2ap) e 65% (nl2apm), apresentando valores satisfatórios em relação à literatura, 51% (nl2ap) (FAUSTINO, 2001) e 70% (nl2ap) (HELGEN; BOCHET, 2006).

4.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H são mostrados nas **Figura 4.1** e **Figura 4.2** para os ligantes nl2ap e nl2apm, respectivamente, em CDCl_3 . Os deslocamentos químicos atribuídos a cada átomo de hidrogênio são mostrados na **Tabela 4.1** oriundos da integral dos picos.

A atribuição CHCl_3 foi determinada ao sinal do resíduo do solvente clorofórmio do composto e ao clorofórmio deuterado que foi utilizado na análise. Esses sinais estão presentes na literatura (FULMER et al., 2010) como singleto de deslocamento químico de 7.26 ppm, valor próximo aos encontrados nas **Figura 4.1** (7.28 ppm) para nl2ap e **Figura 4.2** (7.24 ppm) para nl2apm.

Em hidrocarbonetos de cadeia longa todas as absorções CH_2 (1.4-1.2 ppm) podem se sobrepor em um único aglomerado sem resolução (PAVIA et al., 2010). Nesse contexto, os ligantes nl2ap e nl2apm apresentam um mutipeto sem resolução correspondente a essa sobreposição com deslocamentos químicos 1.40-1.23 ppm para nl2ap e 1.40-1.17 ppm para nl2apm, atribuída aos grupos metilênicos da lauroíla.

Figura 4.1 – Espectro de RMN- ^1H da amida nl2ap em CDCl_3 .

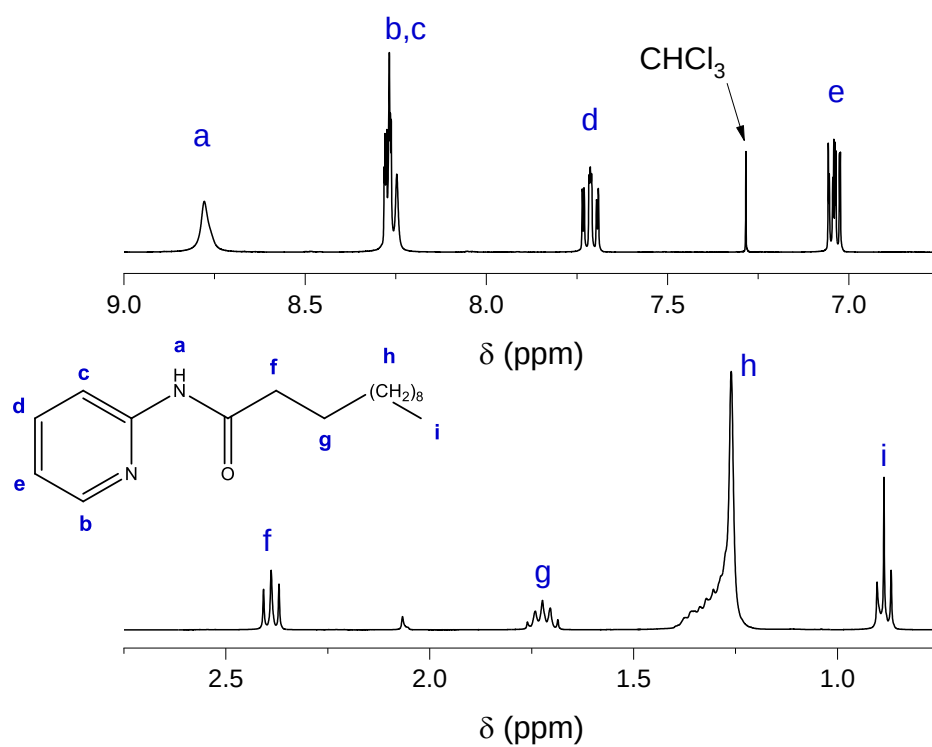
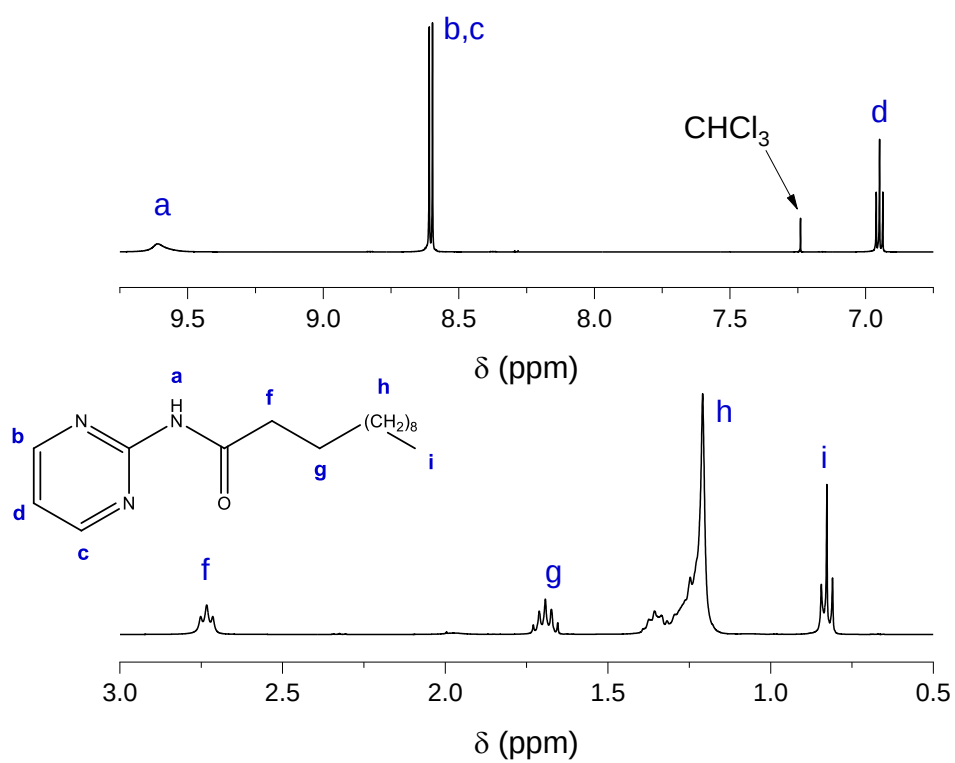


Figura 4.2 – Espectro de RMN- ^1H da amida nl2apm em CDCl_3 .



A banda atribuída em h apresenta integral correspondente a 16 núcleos de hidrogênio e inclinação em direção aos tripletos (metila – 1.3-0,7 ppm (PAVIA et al., 2010)) em 0.89 ppm para nl2ap e 0.83 ppm para nl2apm, os quais também se inclinam para o multipletto, apresentando distorção nas bandas. Esse comportamento é observado pela interação dos núcleos do grupo metila terminal com os núcleos antecessores da cadeia (PAVIA et al., 2010).

O singlete referente ao hidrogênio do grupo amida tem banda observada em 8.78 ppm na nl2ap e em 9.61 ppm na nl2apm, o que condiz com a faixa de 5.0-9.0 ppm correspondente ao hidrogênio ligado ao nitrogênio amídico, embora o deslocamento químico do hidrogênio esteja fora da faixa aceitável para nl2apm ainda assim é pertinente pois esse deslocamento é sensível às mudanças de temperatura, concentração e solvente (PAVIA et al., 2010).

As bandas correspondentes ao hidrogênio α da amida representados pelo rótulo f (2.42-2.36 ppm – nl2ap e 2.73 ppm – nl2apm) são levemente desblindados pelo grupo carbonila e apresentam deslocamento químico na faixa de 2.5-2.1 ppm de acordo com a literatura (PAVIA et al., 2010).

Tabela 4.1 – Principais deslocamentos químicos de ^1H observados para as amidas nl2ap e nl2apm, atribuições e número de átomos de hidrogênio.

Rótulo	nl2ap			nl2apm		
	$\delta(\text{ppm})$	Atribuição	nº H	$\delta(\text{ppm})$	Atribuição	nº H
a	8.78	s	1	9.61	s	1
b	8.27	m	2	8.60	d	2
c						
d	7.74-7.68	m	1	6.75	t	1
e	7.04	m	1	-	-	-
f	2.42-2.36	t	2	2.73	t	2
g	1.72	qui.	2	1.69	qui.	2
h	1.40-1.23	m	16	1.40-1.17	m	16
i	0.89	t	3	0.83	t	3

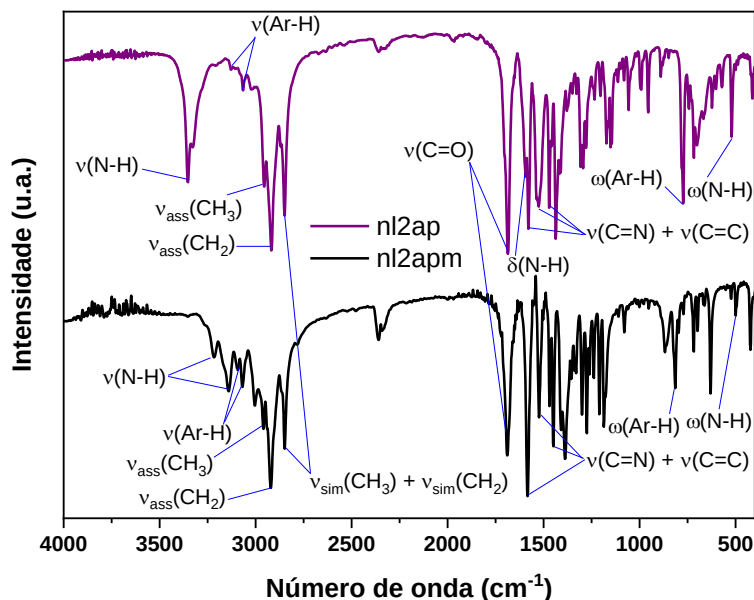
s = singlete; m = multipletto; t = triplete; qui. = quinteto; d = dublete.

4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho são fundamentais para indicar os grupos funcionais presentes nos compostos e a energia dos modos vibracionais associados aos átomos e suas ligações químicas. Nesse contexto, na **Figura 4.3** são destacadas as atribuições relacionadas as principais bandas vibracionais relativas aos ligantes nl2ap e nl2apm.

A região entre 3300 a 2750 cm^{-1} de estiramento C-H é fundamental para a caracterização dos ligantes livres nl2ap e nl2apm e quando se encontram coordenados ao lantanídeo. Em torno de 3000 cm^{-1} os grupamentos C-H alifáticos com hibridização sp^3 apresentam estiramentos assimétricos (ass) e simétricos (sim) para os grupos metila e metilenos do grupo $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$. A **Tabela 4.2** mostra os estiramentos para os ligantes e os complexos contendo os ligantes nl2ap e nl2apm com valores aproximados para o grupo metila ($\nu_{\text{ass}} \sim 2962$ e $\nu_{\text{sim}} \sim 2872$ cm^{-1}) e os grupos metileno ($\nu_{\text{ass}} \sim 2926$ e $\nu_{\text{sim}} \sim 2853$ cm^{-1}) (PAVIA et al., 2010).

Figura 4.3 – Espectros vibracionais dos compostos nl2ap e nl2apm na região do infravermelho, ν =estiramento, δ =deformação angular, ω =estiramento fora do plano.



A carbonila ($\nu_{(1)}(\text{C}=\text{O})$) da amida é observada em aproximadamente 1680-1630 cm^{-1} , na **Tabela 4.2** esse estiramento ocorre em 1686 cm^{-1} para nl2ap e 1989 cm^{-1} para nl2apm. O estiramento $\nu(\text{NH})$ e a deformação angular $\delta(\text{NH})$ para a ligação N-H

são observadas na **Tabela 4.2** para os ligantes, ficando o último modo em alguns complexos sobreposto com o modo $\nu_{(1)}(\text{C}=\text{O})$.

As bandas para $\nu(\text{CC},\text{N})$ do anel piridínico ou pirimidínico ($\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$) ocorrem entre 1610 e 1410 cm^{-1} (ZAFIROPOULOS; PLAKATOURAS; PERLEPES, 1991) para o ligante N-(2-piridil)piridina-2'-carboxamida. Esses estiramentos são observados na **Figura 4.3** para nl2ap e nl2apm, apresentando três bandas ente 1579 e 1448 cm^{-1} .

As bandas obtidas para os ligantes desse trabalho estão de acordo com as observados em (FAUSTINO, 2001) para nl2ap e em (HELGEN; BOCHET, 2006) para nl2apm, listadas nas sub-seções 3.2.1.1 e 3.2.1.2 anteriormente.

4.2 Caracterização dos complexos

Os complexos de maneira geral se apresentam na forma de pó de cor amarela e alguns complexos de gadolínio coloração branca. O complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$ formou monocristais na cor amarelo-laranja em formato de agulhas. Quando expostos à radiação ultravioleta os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{amida}$ apresentam alta intensidade de luminescência, principalmente os compostos com btfa e tta.

Até o presente momento não se tem conhecimento de complexos contendo as amidas derivadas da 2-ap e 2-apm com o grupo lauroil presentes em complexos tris- β -dicetonatos. Entretanto compostos semelhantes com os mesmos ligantes β -dicetonatos e os ligantes n-acil-2-aminopiridina (na2ap), n-acil-2-aminopirimidina (na2apm), n-trifluoro-2-aminopiridina (ntf2ap), n-trifluoro-2-aminopirimidina (ntf2apm), n-benzoil-2-aminopiridina (nb2ap) e n-benzoil-2-aminopirimidina (nb2apm) foram sintetizados recentemente (LIMA et al., 2020).

4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos aquacomplexos e complexos substituídos

Na **Tabela 4.2** são mostradas as principais bandas vibracionais utilizadas para caracterizar os aquacomplexos e complexos substituídos. Por haver semelhança das frequências para os complexos de Gd^{3+} foram apenas apresentados os complexos de

Eu^{3+} . As bandas para complexos com gadolínio são mostradas nos espectros listados abaixo, para btfa e dbm.

Os espectros vibracionais no infravermelho dos aquacomplexos apresentam uma banda larga em torno de 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H ($\nu(\text{O-H})$) de x molécula(s) de água coordenada(s) ao lantanídeo, nos espectros **(b)** e **(c)** das **Figura 4.4**, **Figura 4.5**, **Figura 4.8** e **Figura 4.9**, e espectros **(b)** das **Figura 4.6** e **Figura 4.7**, sinalizado pela linha tracejada em vermelho. Com a substituição efetiva da(s) molécula(s) de água pelas amidas há ausência da banda referente ao estiramento O–H nos complexos com nl2ap e nl2apm.

As bandas utilizadas para caracterizar os ligantes β -dicetonatos, tanto nos aquacomplexos quanto nos complexos substituídos foram as referente ao estiramento simétrico da carbonila dos átomos de carbono beta ($\nu_{(2)}(\text{C=O})$) com valores em aproximadamente 1600 cm^{-1} na coordenação bidentada (tipo A) descrita em (NAKAMOTO, 2009b). No presente trabalho para os aquacomplexos e complexos substituídos essa banda apresenta valores de 1614 cm^{-1} para os compostos com btfa, 1604 cm^{-1} para os com tta e 1595 cm^{-1} para os com dbm, cujos valores estão de acordo com complexos contendo os ligantes da mesma classe de β -dicetonatos na literatura (LIMA et al., 2020; TEOTONIO, 2004).

Outra forma de caracterizar a coordenação bidentada dos β -dicetonatos é a utilização das bandas de combinação $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})$ que servem para os átomos de carbono α e carbono β dos ligantes btfa, tta e dbm. Essas bandas são bem visíveis nos complexos com acac (acetilacetato), a exemplo do complexo $\text{Fe}(\text{acac})_3$ que apresenta valores de 1570 e 1525 cm^{-1} , e $\text{Pd}(\text{acac})_2$ cujas bandas se encontram em 1569 e 1524 cm^{-1} (NAKAMOTO, 2009b). Os complexos desse trabalho apresentam essas bandas de combinação em 1577 e 1535 cm^{-1} para os complexos com btfa, 1541 e 1513 cm^{-1} para os com tta e 1550 e 1519 cm^{-1} para os com dbm, que são mostradas na **Tabela 4.2**.

Na **Tabela 4.2** são mostrados os valores para $\nu_{(1)}(\text{C=O})$ da amida nos complexos substituídos com btfa (1685 cm^{-1}) para nl2ap e mesmo valor para nl2apm, sendo observado deslocado de 1 cm^{-1} e 4 cm^{-1} em relação aos ligantes livres. Esse mesmo comportamento é observado nos complexos substituídos com tta (nl2ap – 14 cm^{-1} / nl2apm – 11 cm^{-1}) e dbm (nl2ap – 12 cm^{-1} / nl2apm – 6 cm^{-1}). Esse padrão de

pequeno deslocamento também foi observado na literatura para complexos com amidas análogas em (LIMA et al., 2020).

Por outro lado, a coordenação das amidas também ocorre pelo nitrogênio do anel piridina ou pirimidina, pelo deslocamento das bandas $\nu(\text{CC},\text{N})$ e $\delta(\text{Py})$ para maiores frequências, o que pode ser observado na **Tabela 4.2**. Outra forma de caracterizar os complexos substituídos é pela presença dos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos metila e metileno ($\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$; $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$; $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$; $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$), 2850-2961 cm^{-1} , presentes no grupo $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ dos ligantes amidas livres e coordenados.

Tabela 4.2 – Principais frequências vibracionais dos ligantes amidas livres, complexos hidratados e substituídos de β -dicetonatos de Eu^{3+} .

Composto	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{(1)}(\text{CO})$	$\nu_{(2)}(\text{CO})$	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CC,N})$	$\delta(\text{Py})^*$
nl2ap	3352	2955	2918	2870	2848	1686	-	-	-	1593	1579/1526/1471	623
nl2apm	3215 3140	2941	2920	2866	2849	1689	-	-	-	1583	1524/1470/1448	630
$\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	-	-	-	-	-	-	1614	1576	1533	-	-	-
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$	-	2955	2928	2872	2856	1685	1614	1577	1535	1597	1580/1527/1477	640
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$	3230 3151	2955	2928	2868	2852	1686	1614	1577	1537	1598	1526/1460/1441	640
$\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	-	-	-	-	-	-	1603	1543	1512	-	-	-
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2ap}$	3352	2961	2926	2872	2852	1672	1604	1541	1514	1597	1577/1514/1481	640
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$	3215	2955	2922	2872	2852	1678	1604	1539	1512	1576	1502/1468/1438	642
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-	1593	1547	1524	-	-	-
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$	3354	2951	2920	2866	2850	1674	1597	1551	1517	1597	1577/1529/1481	520
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2apm}$	3250 3159	2953	2924	2870	2851	1683	1595	1552	1517	1593	1560/1477/1458	640

*deformação no plano do anel piridina ou pirimidina

Figura 4.4 – Espectros vibracionais dos compostos (a) nl2ap (b) $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (c) $\text{Gd}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (d) $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ (e) $\text{Gd}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim} + \text{ass}}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{btfa}$.

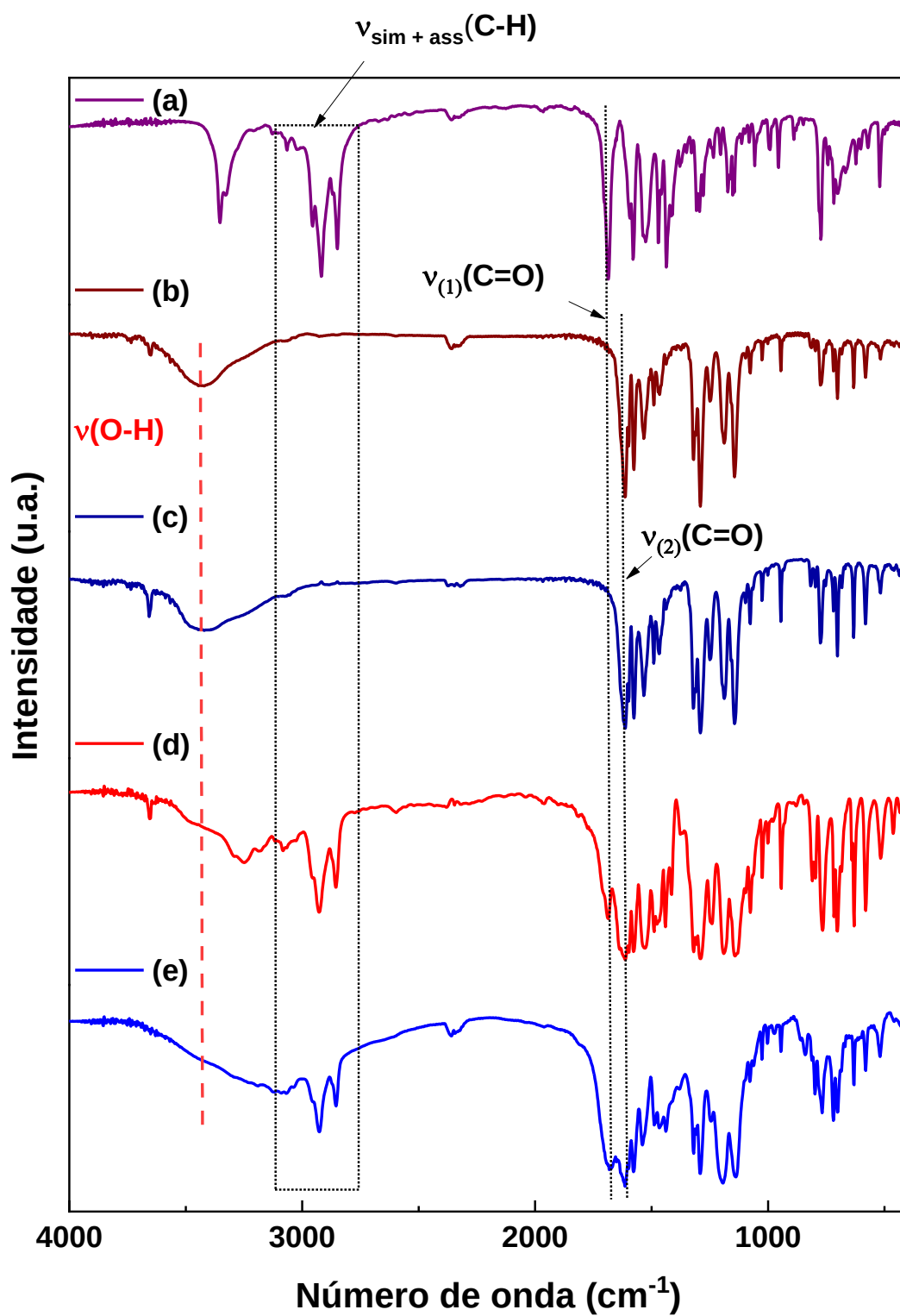


Figura 4.5 – Espectros vibracionais dos compostos **(a)** nl2apm **(b)** $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ **(c)** $\text{Gd}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ **(d)** $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$ **(e)** $\text{Gd}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim}} + \text{ass}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{btfa}$.

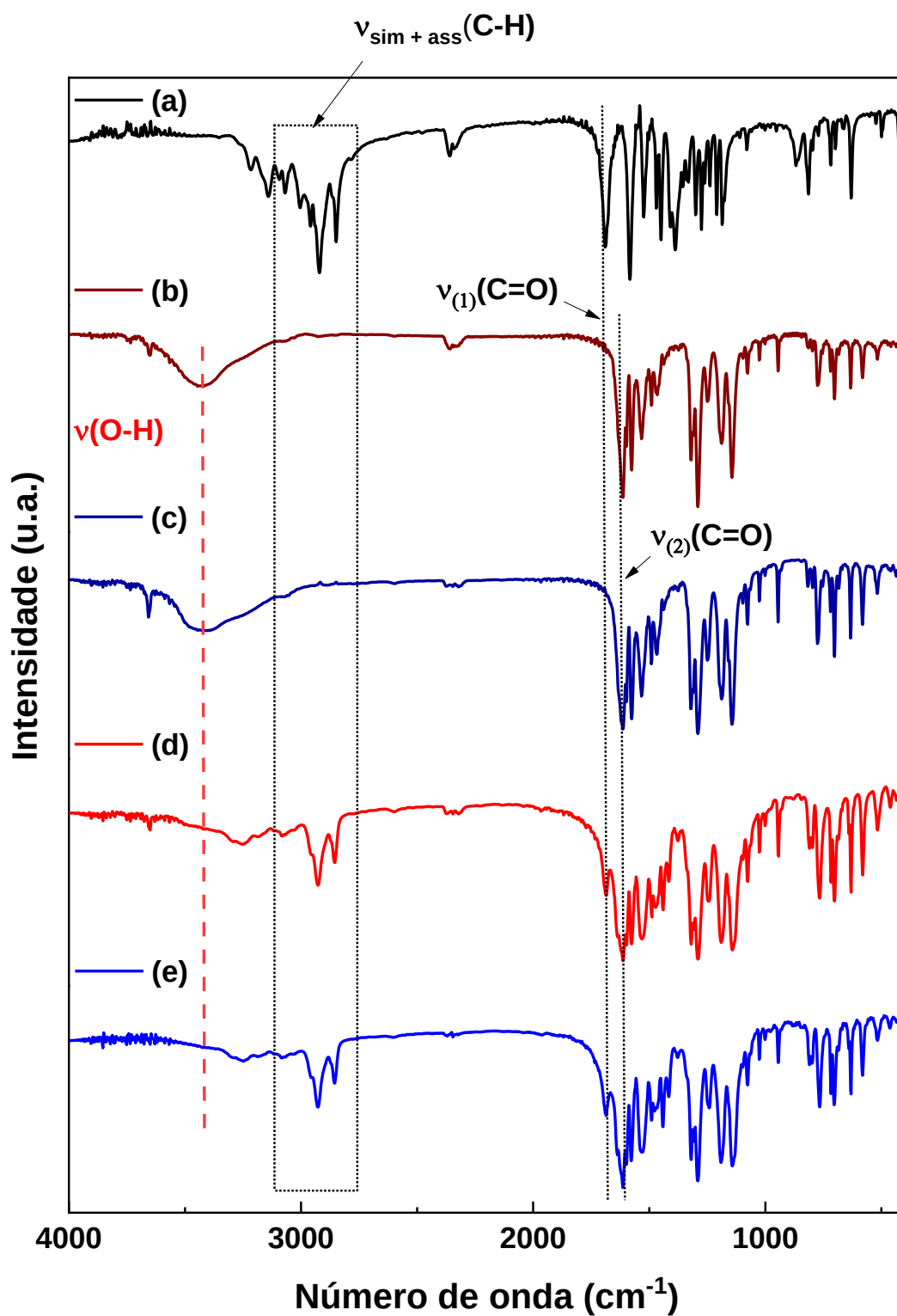


Figura 4.6 – Espectros vibracionais dos compostos **(a)** nl2ap **(b)** $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ **(c)** $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2ap}$, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim} + \text{ass}}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{tta}$.

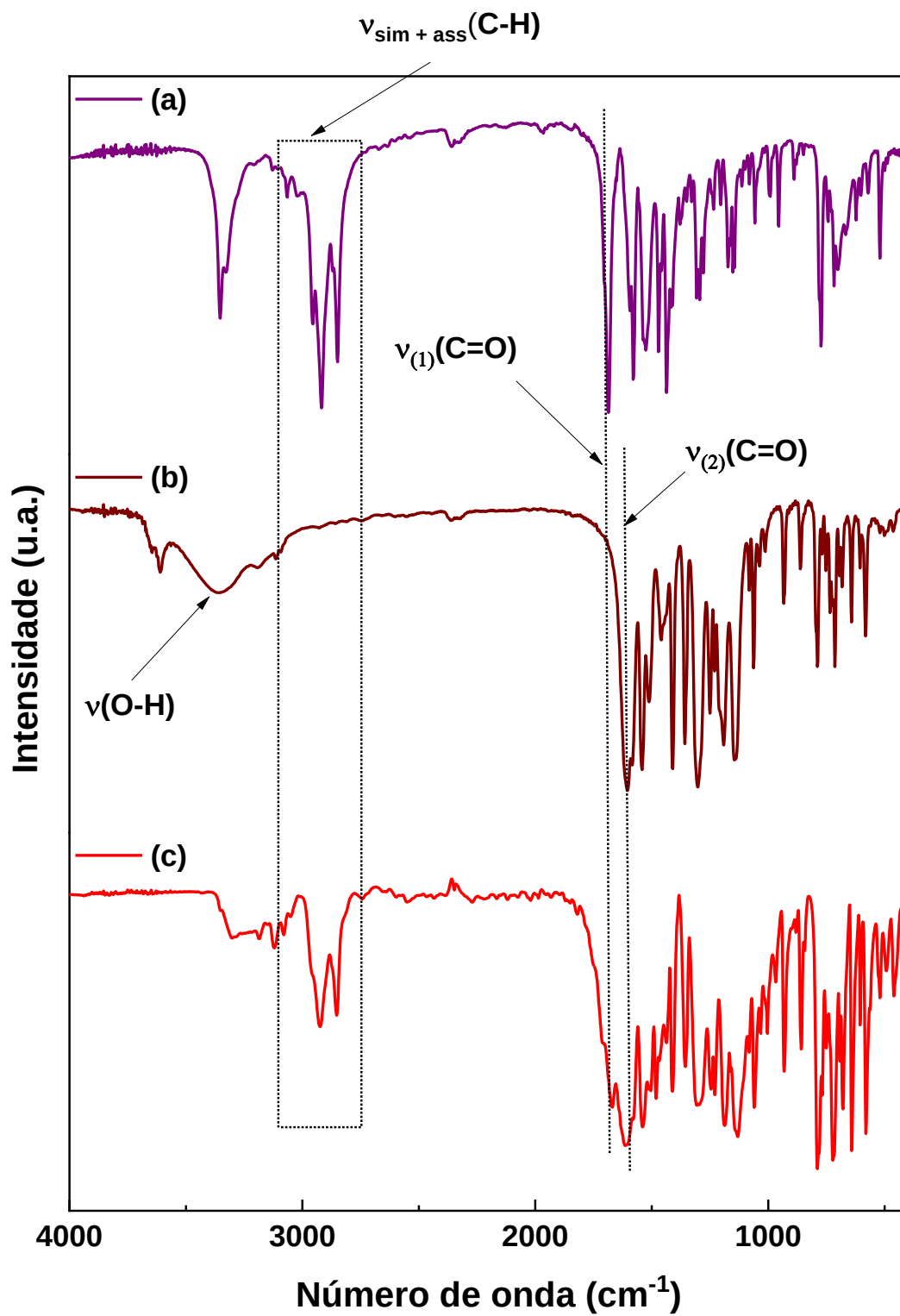


Figura 4.7 – Espectros vibracionais dos compostos **(a)** nl2apm **(b)** $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ **(c)** $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim} + \text{assim}}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{tta}$.

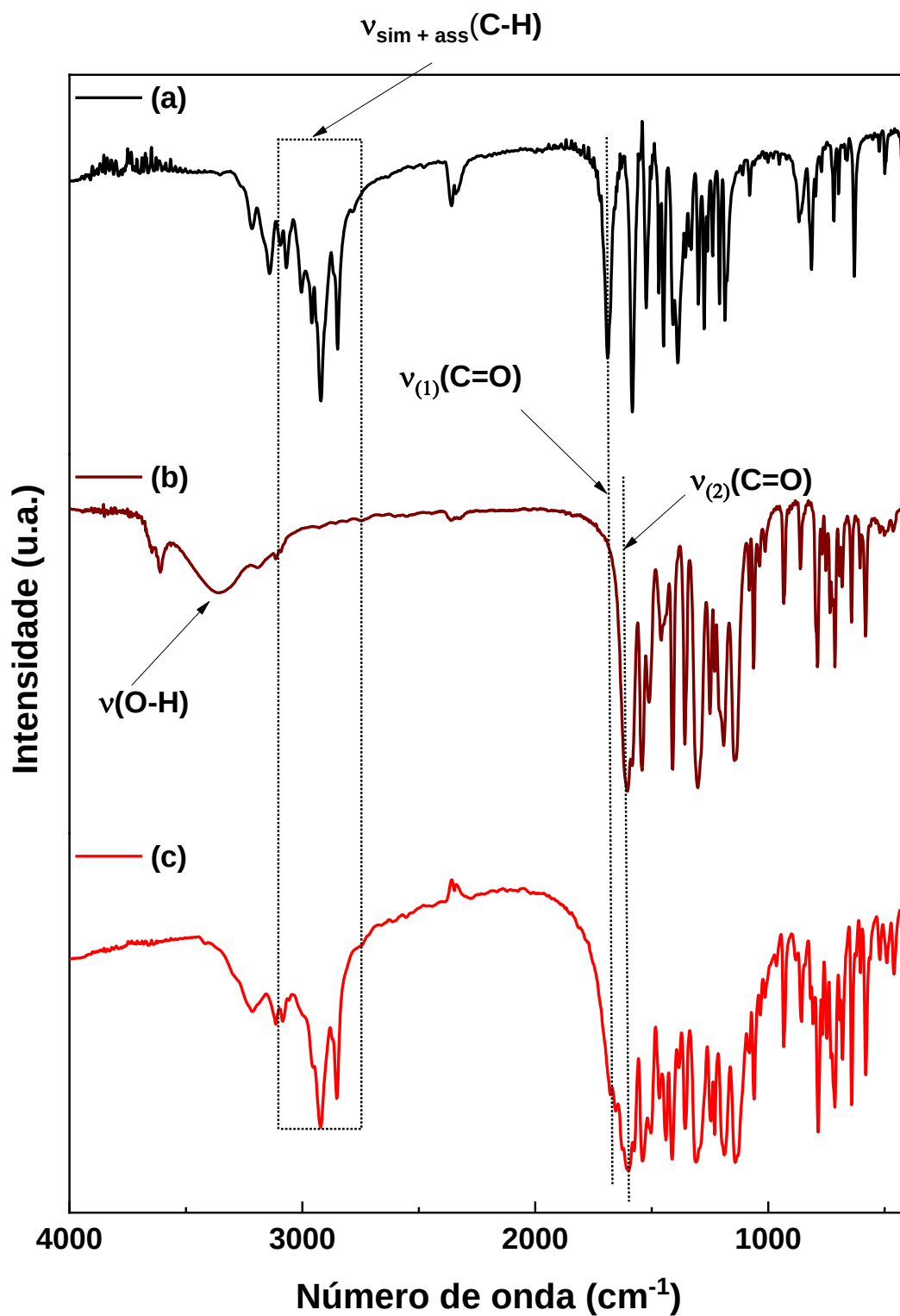


Figura 4.8 – Espectros vibracionais dos compostos **(a)** nl2ap **(b)** Eu(dbm)₃H₂O **(c)** Gd(dbm)₃H₂O **(d)** Eu(dbm)₃nl2ap (monocristal) **(e)** Gd(dbm)₃nl2ap, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim} + \text{ass}}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2ap}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{dbm}$.

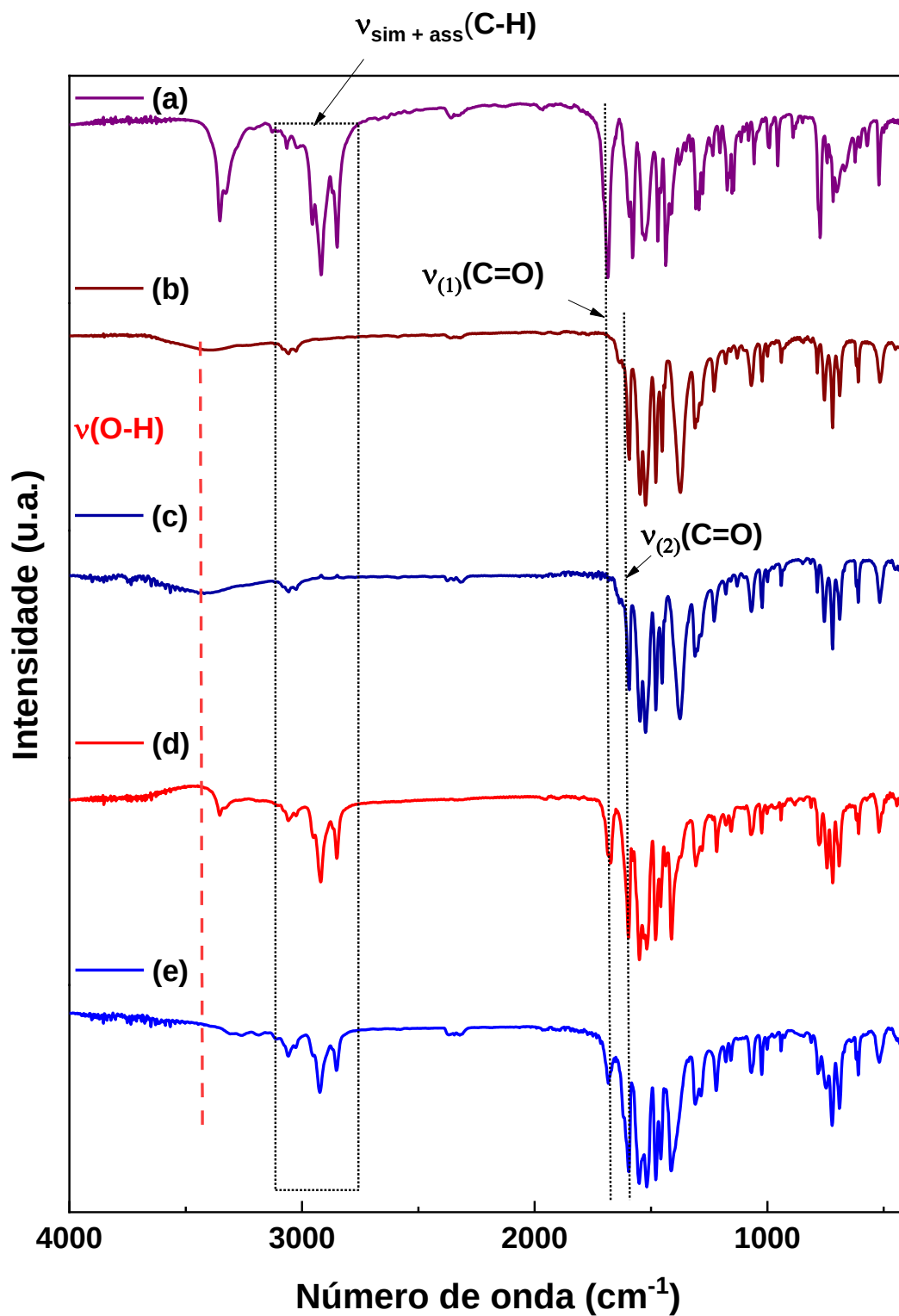
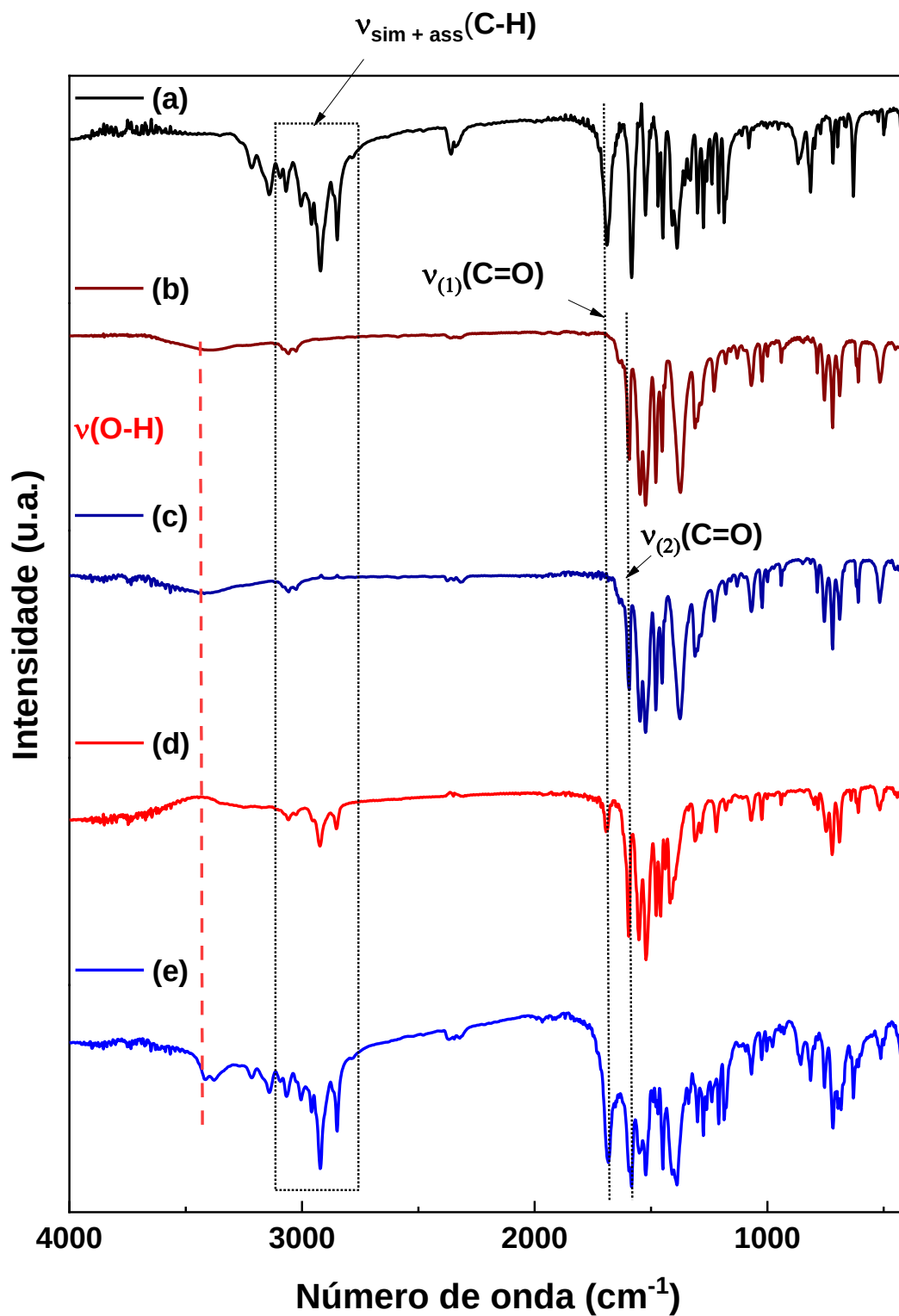


Figura 4.9 – Espectros vibracionais dos compostos **(a)** nl2apm **(b)** $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{H}_2\text{O}$ **(c)** $\text{Gd}(\text{dbm})_3\text{H}_2\text{O}$ **(d)** $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2apm}$ **(e)** $\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{nl2apm})_2$, na região do infravermelho. $\nu_{\text{sim}} + \text{ass}(\text{C-H}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(1)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{nl2apm}$, $\nu_{(2)}(\text{C=O}) \rightarrow \text{dbm}$.



4.2.2 Dados complexométricos

Os percentuais de Ln^{3+} determinados para corroborar a obtenção dos complexos nas estequiometrias propostas são apresentados na **Tabela 4.3**. Os resultados experimentais estão de acordo com as estequiometrias propostas para os complexos, com exceção do complexo $\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{nl2apm})_2$ que apresentou mudança da estequiometria $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{amida}$ para $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{amida})_2$, sugerindo a presença de dois ligantes nl2apm no complexo. Os compostos foram obtidos com grau de pureza satisfatória.

Tabela 4.3 – Valores experimentais e teóricos de titulação de Ln^{3+} dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} .

Complexo	%Ln ³⁺		Módulo do erro relativo %
	Experimental	Calculado	
$\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	18,45	18,23	1,20
$\text{Gd}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	18,78	18,75	0,16
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$	14,03	14,15	0,84
$\text{Gd}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$	13,90	14,57	4,59
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$	13,48	14,14	4,66
$\text{Gd}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$	13,87	14,56	4,73
$\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	18,06	17,85	1,21
$\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	17,52	18,35	4,53
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2ap}$	14,13	13,92	1,50
$\text{Gd}(\text{tta})_3\text{nl2ap}$	13,80	14,33	3,69
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$	14,27	13,90	2,66
$\text{Gd}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$	13,65	14,32	4,67
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{H}_2\text{O}$	17,72	18,10	2,10
$\text{Gd}(\text{dbm})_3\text{H}_2\text{O}$	18,06	18,61	2,95
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$	14,36	13,84	3,75
$\text{Gd}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$	14,93	14,25	4,77
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2apm}$	13,40	13,83	3,10
$\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{nl2apm})_2$	11,67	11,38	2,52

4.2.3 Análise Termogravimétrica

Os complexos contendo nl2ap e nl2apm com Ln^{3+} e β -dicetonatos apresentam semelhança no perfil de perdas de massa na análise termogravimétrica, como pode ser observado nas **Figura 4.10** a **Figura 4.12**. As curvas termogravimétricas foram obtidas na faixa de temperatura de 33 a 900 °C.

Esses complexos não apresentam eventos de perda de água na faixa de temperatura de 33 a 150 °C, evidenciando que os complexos sintetizados são anidros e não apresentam água de coordenação ou cristalização. Desse modo, a substituição do ligante H_2O pela amida foi eficiente.

Os resultados corroboram os obtidos nas titulações complexométricas. A massa residual foi atribuída à formação de óxido Ln_2O_3 com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Gd^{3+} como resíduo da decomposição dos complexos. As massas residuais referentes aos complexos presentes na **Tabela 4.4** apresentam erro absoluto entre os valores experimentais e teóricos mínimo de 0,05% para $\text{Gd}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$ e máximo 1,88% para $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$.

Os complexos de Ln^{3+} contendo os ligantes β -dicetonatos btfa com as amidas nl2ap e nl2apm são mostrados na **Figura 4.10** e **Tabela 4.4**, esses complexos apresentam uma primeira perda de massa (Δm_1) em torno de 64,4% no intervalo de 118 a 363 °C e foi atribuída à perda de três ligantes btfa.

Os complexos contendo tta, **Figura 4.11** e **Tabela 4.4**, apresentam a primeira perda de aproximadamente 63,0% para os complexos de Eu^{3+} e 66,9 % para os complexos de Gd^{3+} , com intervalo de temperatura de 117 a 378 °C, e está relacionada a perda de três ligantes tta da esfera de coordenação.

Nos complexos com dbm, **Figura 4.12** e **Tabela 4.4**, os valores de Δm_1 ocorre na faixa de 51,2 a 62,8% (120 a 437 °C) atribuída a perda de três ligantes dbm.

A segunda perda de massa (399-612 °C) nos complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3(\text{amida})$ e $\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{amida})$ como decomposição da amida correspondente, nl2ap ou nl2apm. Nos complexos $\text{Ln}(\text{dbm})_3(\text{amida})_x$ essa percentual é aproximadamente equivalente, entretanto, para o complexo $\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{nl2ap})_2$ há um terceiro evento Δm_3 (19,0%), **Tabela 4.4**, na faixa de 443-548 °C atribuído à decomposição de outro ligante nl2apm.

Através dos resultados se observa que os complexos mais termicamente estáveis são os complexos que contêm dbm, os intermediários os que contêm tta e os menos estáveis os contendo btfa, esse padrão foi estimado pela temperatura inicial da primeira perda de massa média, 131, 125 e 123 °C, respectivamente, o que traz ordem inversa à relatada em (LIMA et al., 2020) com ligantes β -dicetonatos análogos. Em relação aos ligantes amidas há maior estabilidade nos complexos que contêm nl2apm em relação aos complexos com nl2ap.

Figura 4.10 – Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $\text{Ln}(\text{btfa})_3\text{amida}$, obtidas no intervalo de 33-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

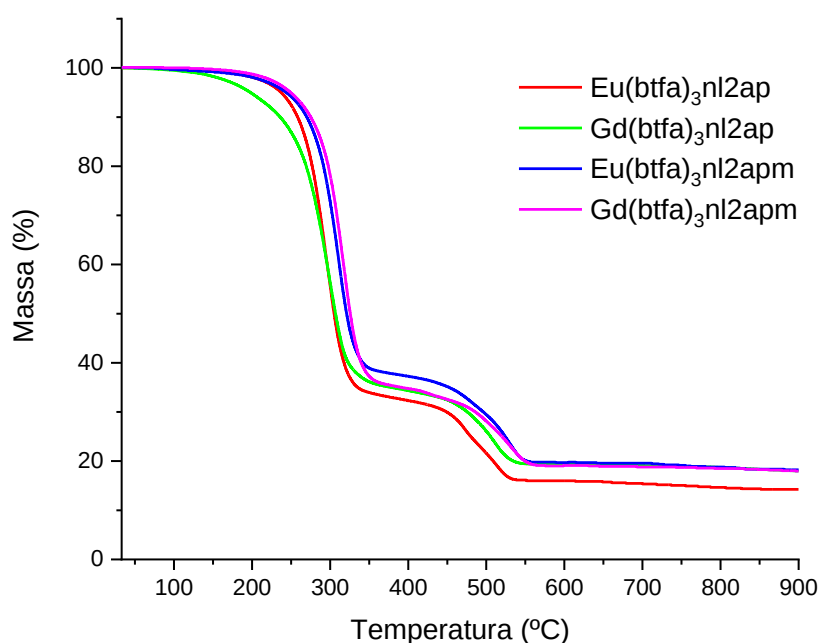


Figura 4.11 – Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $\text{Ln}(\text{btfa})_3\text{amida}$, obtidas no intervalo de 33-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

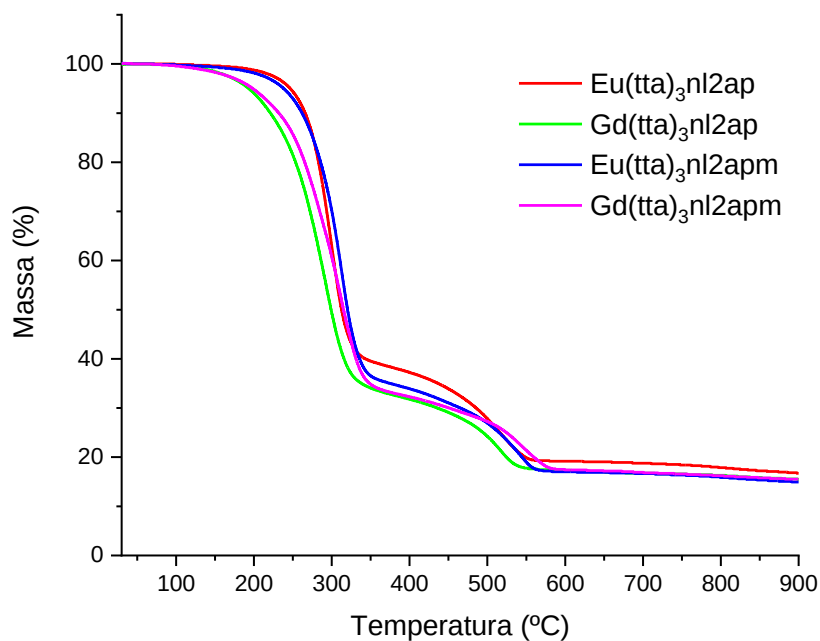


Figura 4.12 – Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $\text{Ln}(\text{dbm})_3(\text{amida})_x$ ($x = 1$ ou 2), obtidas no intervalo de 33-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

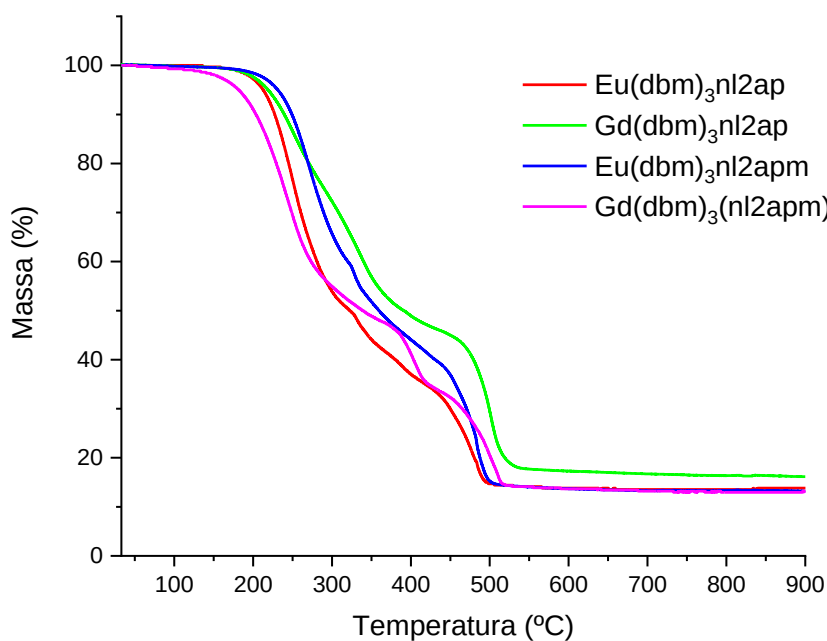


Tabela 4.4 – Intervalos de temperatura e perdas de massa obtidas nas análises termogravimétricas dos complexos de Ln^{3+} .

Complexo	T_1 a T_2	Δm_1	T_3 a T_4	Δm_2	Resíduo
	°C	%m	°C	%m	% $m_{\text{exp.}}$ / % $m_{\text{teo.}}$
Eu(btfa) ₃ nl2ap	121-363	66,5	415-561	17,5	16,06/16,39
Gd(btfa) ₃ nl2ap	122-359	64,4	440-572	17,7	17,91/16,80
Eu(btfa) ₃ nl2apm	123-373	62,1	475-583	19,7	18,25/16,37
Gd(btfa) ₃ nl2apm	126-377	64,6	454-590	17,5	17,94/16,78
Eu(tta) ₃ nl2ap	122-362	61,0	459-584	22,2	16,83/16,11
Gd(tta) ₃ nl2ap	117-365	66,8	464-571	15,7	17,47/16,52
Eu(tta) ₃ nl2apm	133-376	65,0	483-594	18,1	16,90/16,10
Gd(tta) ₃ nl2apm	128-378	67,0	479-612	15,9	17,16/16,50
Eu(dbm) ₃ nl2ap	135-399	62,8	399-524	22,6	14,50/16,02
Gd(dbm) ₃ nl2ap	135-437	54,1	437-553	29,6	16,38/16,43
Eu(dbm) ₃ nl2apm	135-412	57,5	412-533	27,7	14,80/16,10
Gd(dbm) ₃ (nl2apm) ₂	120-352	51,2	352-443	15,7	14,12/13,12

4.2.4 Espectroscopia molecular por reflectância difusa

As **Figura 4.13** a **Figura 4.16** mostram os espectros de reflectância difusa em estado sólido dos complexos Eu(btfa)₃nl2ap, Gd(btfa)₃nl2ap, Eu(btfa)₃nl2apm, Gd(btfa)₃nl2apm, Eu(tta)₃nl2ap, Gd(tta)₃nl2ap, Eu(tta)₃nl2apm e Gd(tta)₃nl2apm registrados de 200 a 800 nm. Os complexos com dbm até a escrita desse trabalho não tiveram os espectros de reflectância difusa obtidos.

As Bandas observadas em 322 nm nos complexos com btfa e 340 nm nos complexos com tta são referentes às transições intramoleculares $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes β -dicetanos correspondentes. Essa banda em torno de 340 nm também é observada para o aquacomplexo Gd(tta)₃(H₂O)₂, cujo espectro é mostrado nas **Figura 4.15** e **Figura 4.16**.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ centradas no ligante nl2ap presentes em (FAUSTINO, 2001) em solução de hexano são observadas em bandas centradas em ~235 nm e ~278 nm. Neste trabalho foi observado o mesmo perfil de distribuição de bandas para os complexos com nl2ap, ocorrendo entre 236 nm e 282 nm como pode ser observado nas **Figura 4.13** e **Figura 4.15**.

As transições intramoleculares do ligante nl2apm são observadas em (HELGEN; BOCHET, 2006) em 233 nm (mais intensa) e 267 nm (menos intensa). Neste trabalho o complexo Gd(tta)₃nl2apm apresentou duas bandas em 232 nm e 264 nm. Os complexos Eu(btfa)₃nl2apm, Eu(tta)₃nl2apm apresentaram uma banda em 264 nm.

Os espectros de reflectância difusa não apresentam bandas atribuídas à transferência de carga na faixa do visível (400 a 750 nm).

Figura 4.13 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo Ln(btfa)₃nl2ap obtidos em estado sólido.

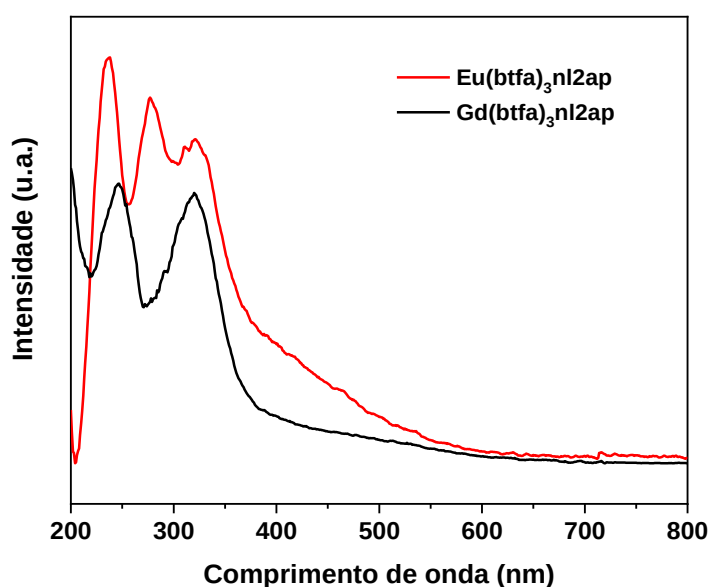


Figura 4.14 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $\text{Ln}(\text{btfa})_3\text{nl}2\text{apm}$ obtidos em estado sólido.

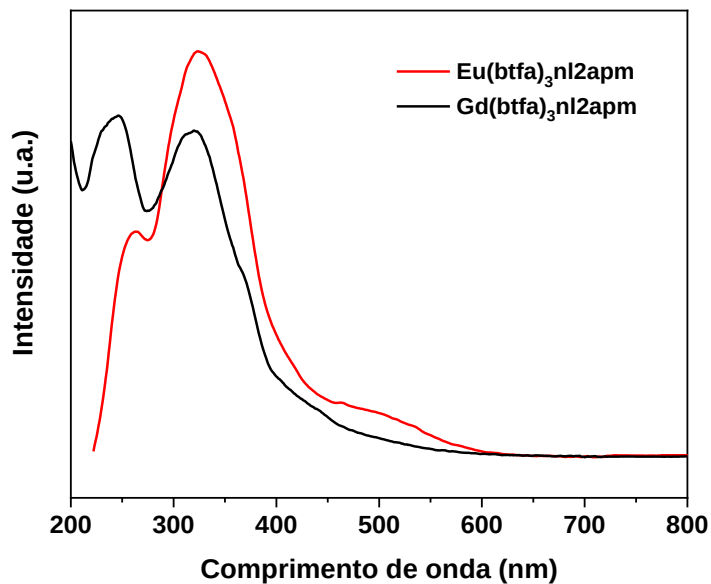


Figura 4.15 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $\text{Ln}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{ap}$ obtidos em estado sólido.

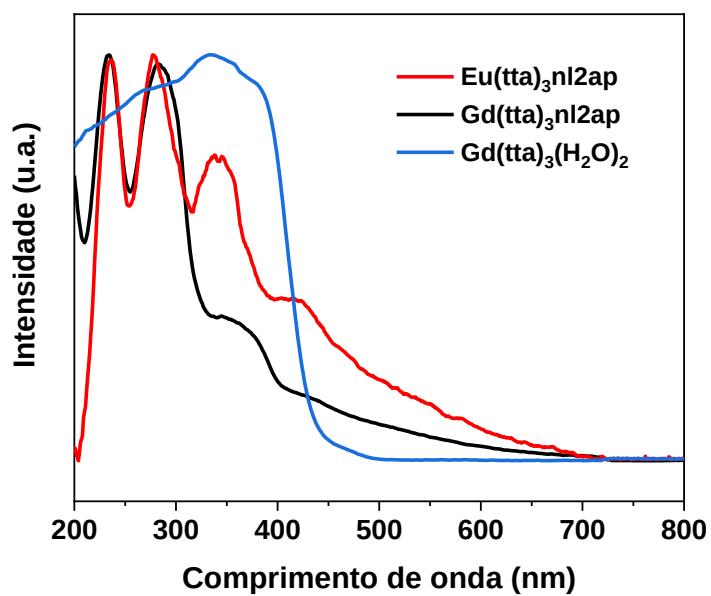
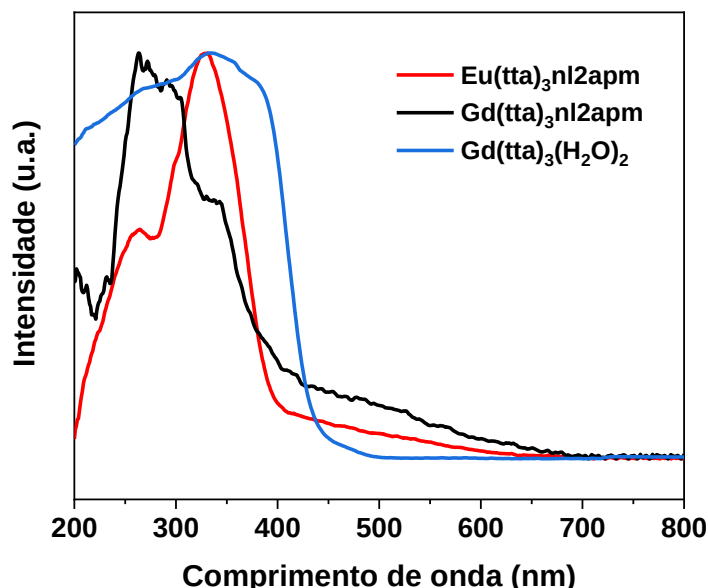


Figura 4.16 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $\text{Ln}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{apm}$ obtidos em estado sólido.



4.3 Análise de luminescência dos compostos

4.3.1 Fosforescência dos complexos de Gd^{3+}

Os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} são mostrados nas **Figura 4.17** a **Figura 4.22**. Os complexos com Gd^{3+} presentes nesse trabalho são mímicos dos complexos com Eu^{3+} , e servem para estimar a posição energética do estado tripleto (T_1) dos ligantes. A emissão oriunda dos complexos com Gd^{3+} advém do decaimento radiativo luminescente proveniente dos ligantes, pelo fato do estado excitado de menor energia ser inacessível energeticamente por transferência de energia ligante-metal, que decai como fosforescência.

O método utilizado para determinar a posição da linha zero-fônon (LZF) da transição $T_1 \rightarrow S_0$ mostrado nas **Figura 4.17** a **Figura 4.22** foi a extrapolação da energia devida a essa transição, sendo determinada pela maior energia associada, corresponde aos menores comprimentos de onda mostrados na **Tabela 4.5**.

Tabela 4.5 – Energias dos estados T_1 da transição zero fônon (LZF) a partir dos dados de emissão para os complexos de Gd^{3+} .

Complexo	λ (nm)	$E[LZF, T_1](cm^{-1})$
$Gd(btfa)_3(H_2O)_2^{\#}$	456	21930
$Gd(btfa)_3nl2ap$	443	22573
$Gd(btfa)_3nl2apm$	454	22026
$Gd(tta)_3(H_2O)_2^{\#}$	492	20325
$Gd(tta)_3nl2ap$	467	21413
$Gd(tta)_3nl2apm$	486	20576
$Gd(dbm)_3H_2O^{\#}$	486	20576
$Gd(dbm)_3nl2ap$	476	21008
$Gd(dbm)_3(nl2apm)_2$	466	21459

[#](LIMA et al., 2020)

A posição energética dos estados tripleto observada nos complexos é centrada nos ligantes β -dicetonatos, pelo fato de que os complexos substituídos têm energia próxima às observadas nos aquacomplexos presentes em Lima *et al.* (LIMA et al., 2020), que apresentam energias de 21930 cm^{-1} para $Gd(btfa)_3(H_2O)_2$, 20325 cm^{-1} para $Gd(tta)_3(H_2O)_2$ e 20576 cm^{-1} para $Gd(dbm)_3H_2O$.

Figura 4.17 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.

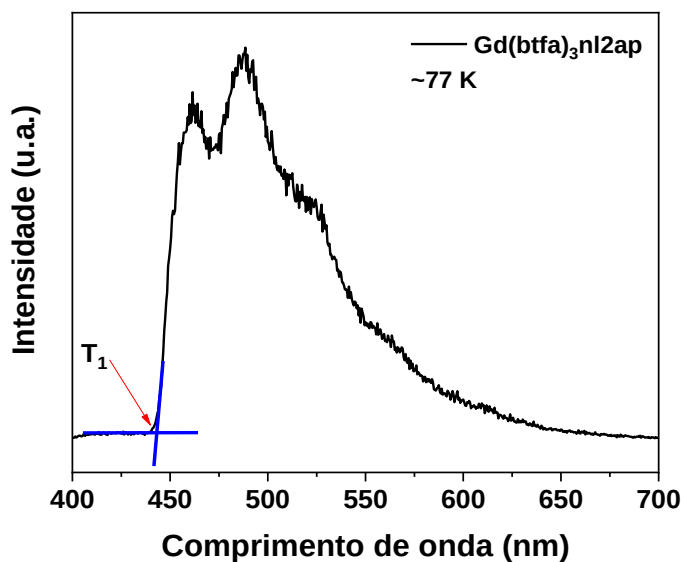


Figura 4.18 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.

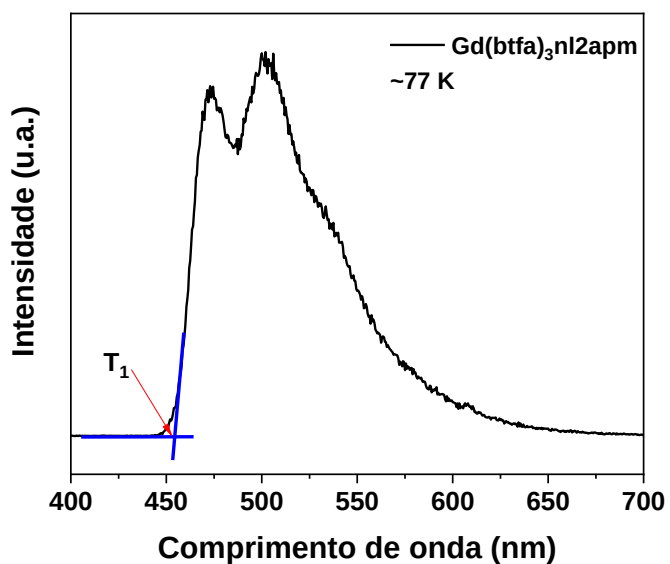


Figura 4.19 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3\text{nl2ap}$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.

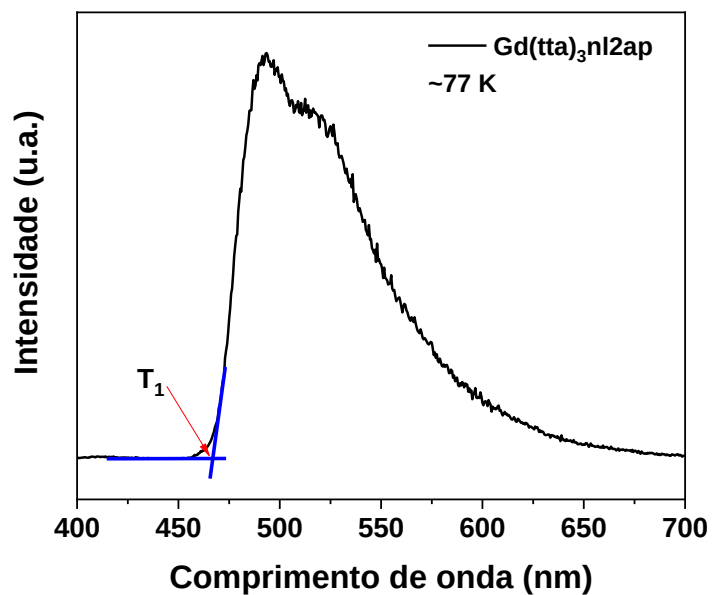


Figura 4.20 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.

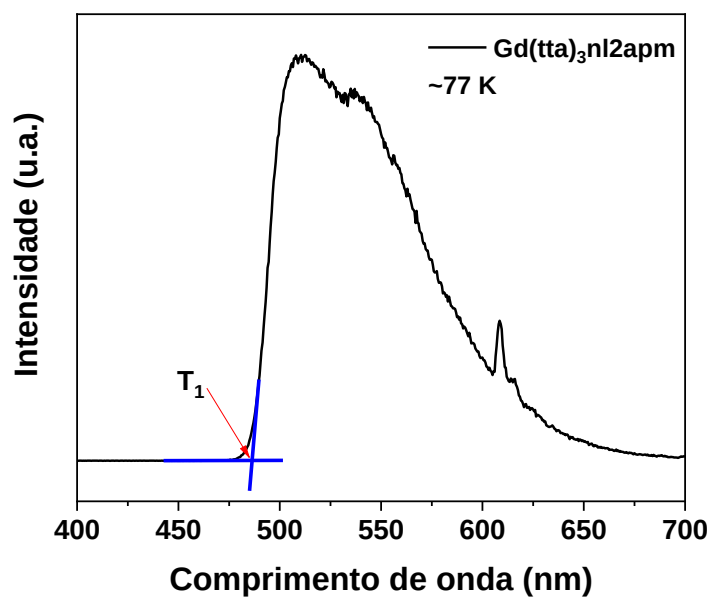


Figura 4.21 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{ap}$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.

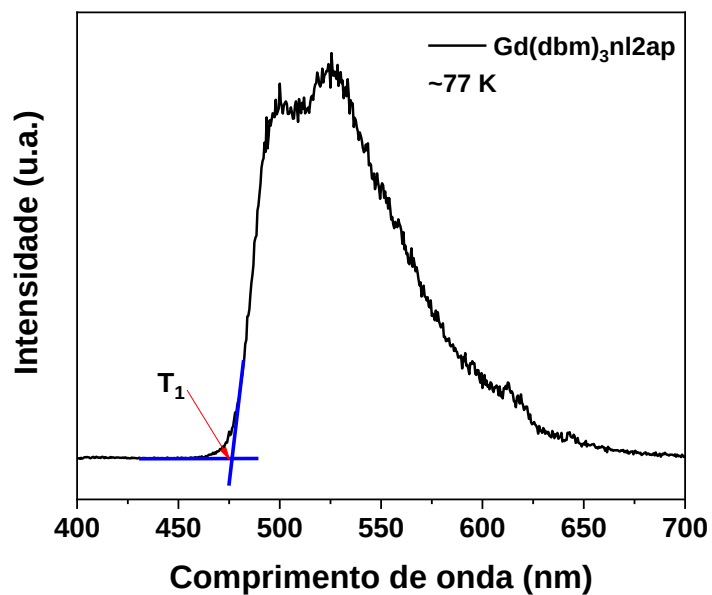
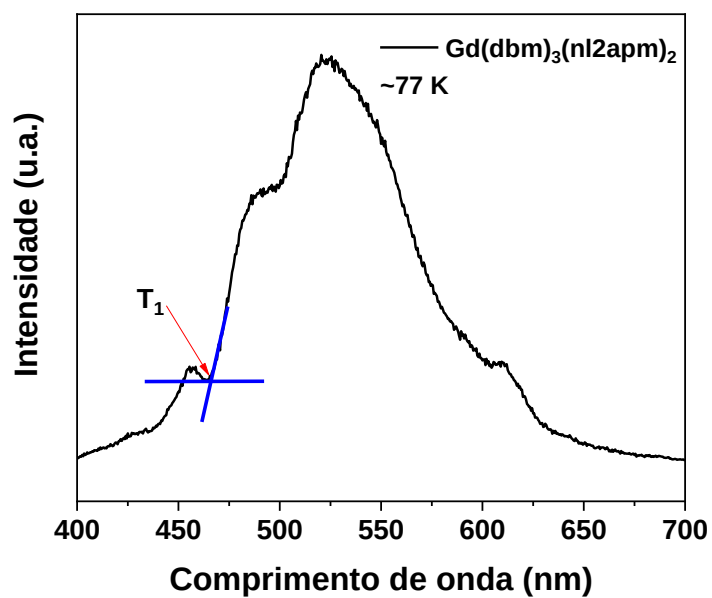


Figura 4.22 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{nl}2\text{apm})_2$, registrado na temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 350 nm.



4.3.2 Estudo fotoluminescente dos compostos de Eu^{3+}

4.3.2.1 Espectros de excitação

Os espectros de excitação dos complexos de Eu^{3+} estão presentes nas **Figura 4.23** a **Figura 4.28**, que foram registrados na faixa de 310 nm ($\sim 32258 \text{ cm}^{-1}$) a 570 nm ($\sim 17544 \text{ cm}^{-1}$). Estes espectros foram monitorados na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em temperatura ambiente (aproximadamente 300 K) e temperatura de nitrogênio líquido (aproximadamente 77 K).

Há presença de uma banda larga referente à excitação dos ligantes ($\text{S}_x \leftarrow \text{S}_0$, $x = 1, 2, 3, \dots$), entre 310 e 450 nm, podendo-se observar também bandas finas referentes às transições dentro da mesma configuração referentes ao Eu^{3+} .

Pode-se observar um povoamento térmico do nível $^7\text{F}_1$ em 300 K, que pode ser visto na transição $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_1$, entre 525 e 550 nm, fracamente observada em 77 K. Com relação ao perfil das outras bandas há grande semelhança em ambas as temperaturas.

Figura 4.23 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nI2ap}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$) e à temperatura de nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$).

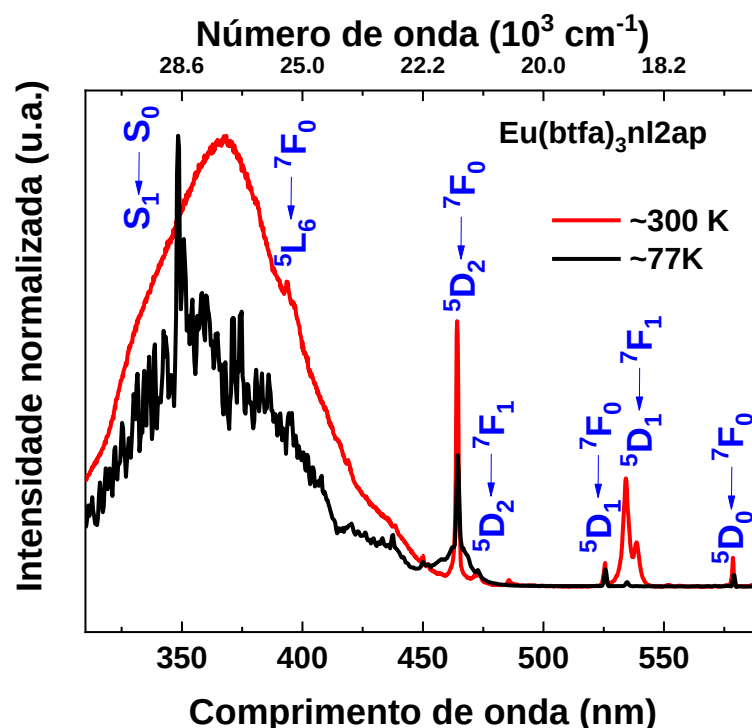


Figura 4.24 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nI2apm}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~ 300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K).

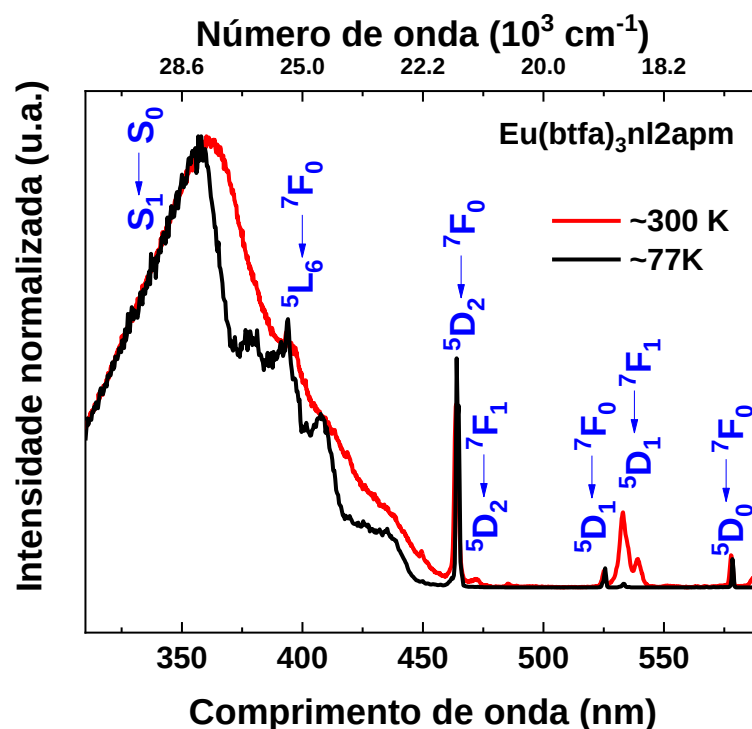


Figura 4.25 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nI2ap}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~ 300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K).

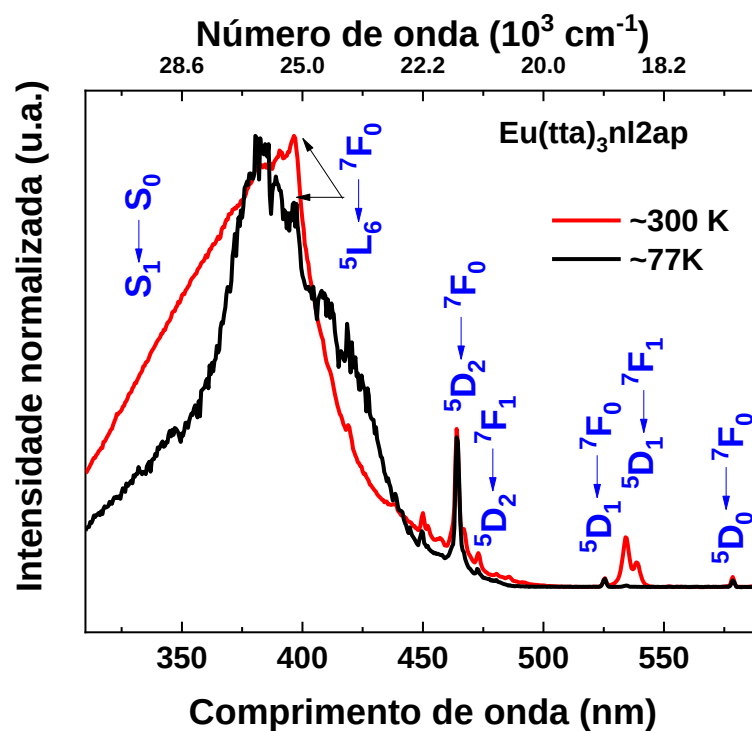


Figura 4.26 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{apm}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~ 300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K).

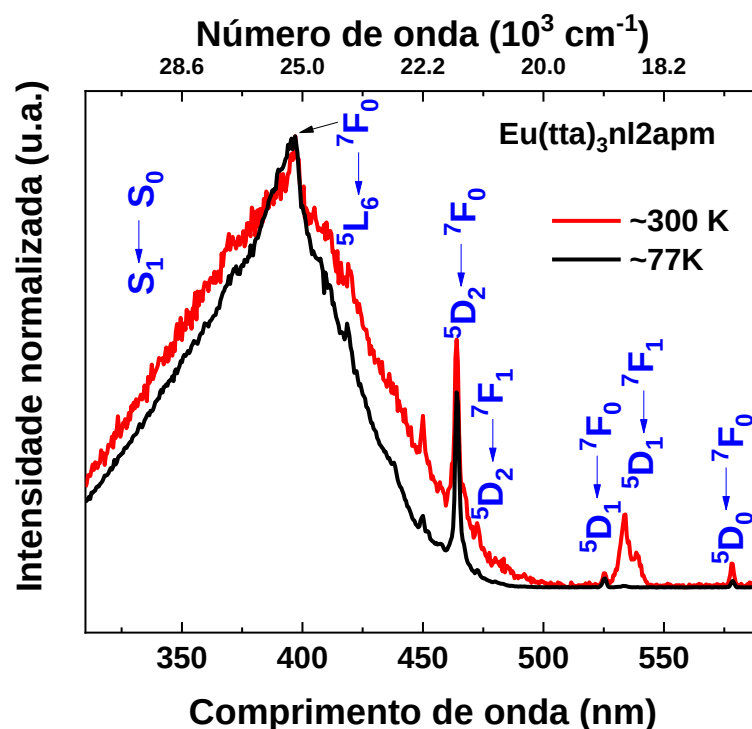


Figura 4.27 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{ap}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~ 300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K).

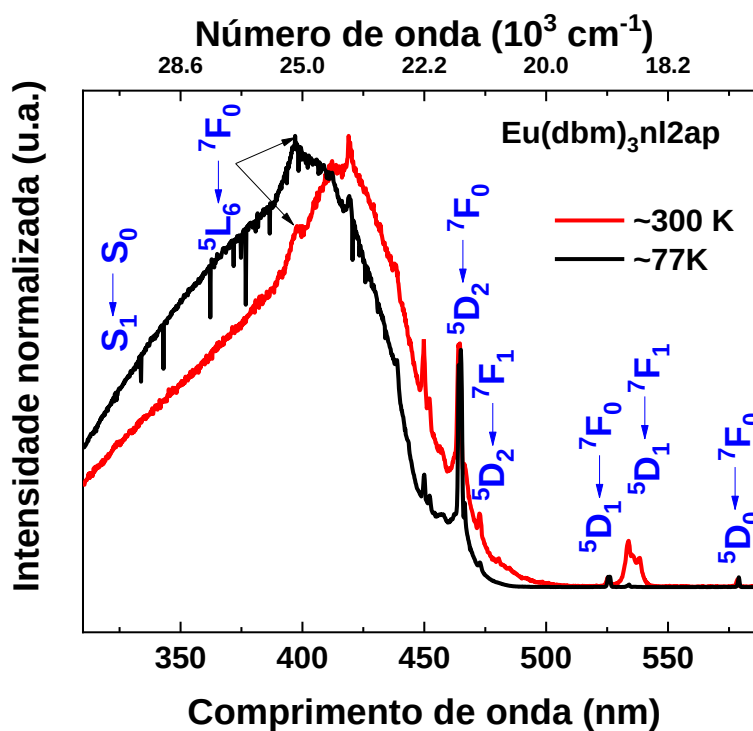
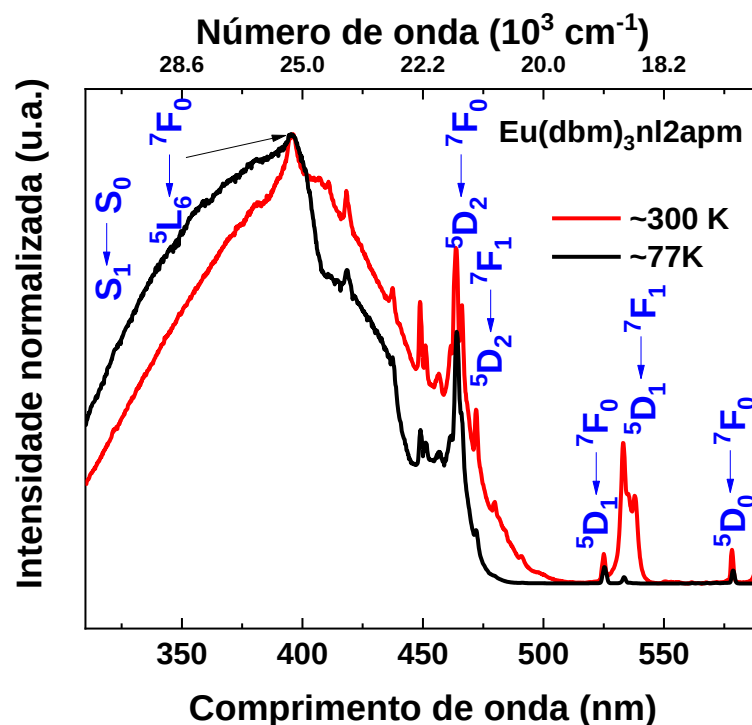


Figura 4.28 – Espectros de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2apm}$ no intervalo de 310 a 570 nm, registrados à temperatura ambiente (~ 300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K).



4.3.2.2 Espectros de emissão

Os espectros de emissão dos complexos no estado sólido foram registrados nas temperaturas ambiente (~ 300 K) e nitrogênio líquido (~ 77 K). Os espectros apresentam bandas estreitas associadas às transições intraconfiguracionais $f - f$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ com $J = 0-4$, do íon Eu^{3+} , mostrados nas **Figura 4.29** a **Figura 4.34**.

Os dados de emissão foram obtidos no intervalo de 525 nm ($\sim 19047 \text{ cm}^{-1}$) a 730 nm ($\sim 13698 \text{ cm}^{-1}$), com excitação monitorada em 394 nm ($\sim 25380 \text{ cm}^{-1}$) [transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$]. As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ são mostradas em aumento no canto superior esquerdo nas **Figura 4.29** a **Figura 4.34**, na faixa de 575 a 605 nm.

Pode-se visualizar a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, mesmo que em baixa intensidade, por ser proibida pela regra de seleção do ΔJ . Sua presença é um indicativo de que os complexos de Eu^{3+} ocupam um grupo pontual de simetria C_{nv} , C_n ou C_s (BINNEMANS; GÖRLLER-WALRAND, 1996).

A relaxação da regra de seleção para a transição 0-0 também é possível pela mistura dos J 's, deste modo a função de onda do 7F_0 sofre influência da perturbação do campo ligante oriunda de funções de onda de outros níveis com J 's pares ($J = 2, 4, 6$) (MALTA et al., 1982), principalmente $J = 2$ como pode ser visualizado no parâmetro R02, **Tab 4.6**. A razão entre a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ sob a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresentou valores entre 0,008 e 0,0014.

A transição 0-0 apresenta apenas um único pico, o que é esperado pela presença de apenas um grupo de simetria ou espécie, devida à não degenerescência dos níveis 5D_0 e 7F_0 (BINNEMANS, 2015). Entretanto, o complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{apm}$ apresentou na temperatura de nitrogênio presença de mais de uma banda na faixa de 570 e 580 nm, a explicação é que haja mais de uma espécie emissora contribuindo para transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permitida por dipolo magnético é observada nos espectros de emissão não sendo afetada pelo ambiente químico e não variando a intensidade total integrada, tornando-se um padrão interno para os complexos de Eu^{3+} (DE SÁ et al., 2000).

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, transição hipersensível, é fortemente perturbada pelo campo ligante em torno do íon Eu^{3+} , nos espectros das **Figura 4.29** a **Figura 4.34** apresentam essa transição muito intensa como são observadas em complexos com β -dicetonatos.

Figura 4.29 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e à temperatura ambiente (~ 300 K).

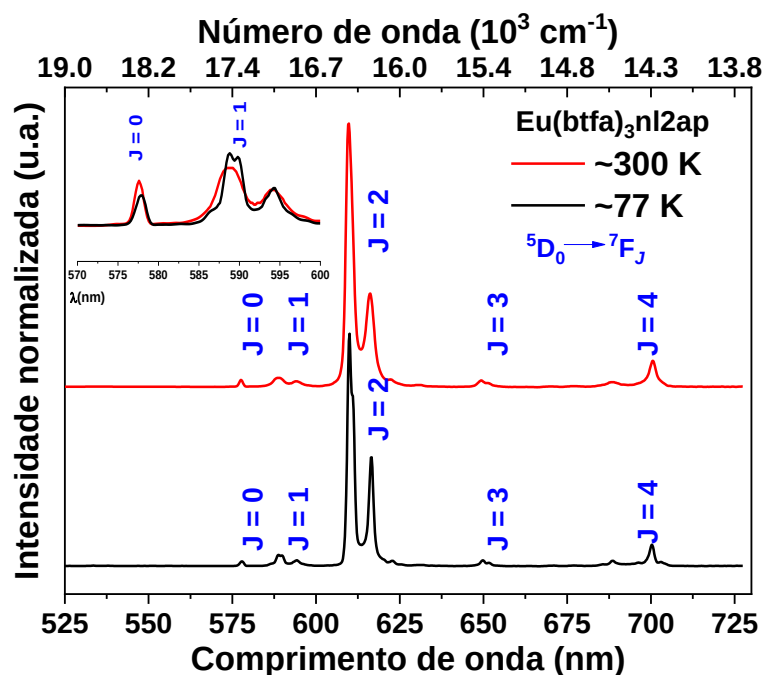


Figura 4.30 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e à temperatura ambiente (~ 300 K).

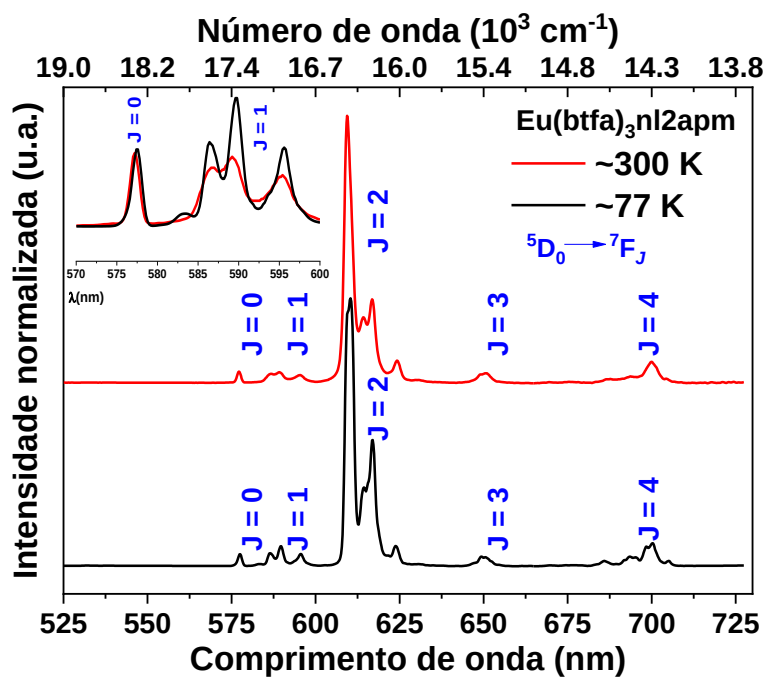


Figura 4.31 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{ap}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e à temperatura ambiente (~ 300 K).

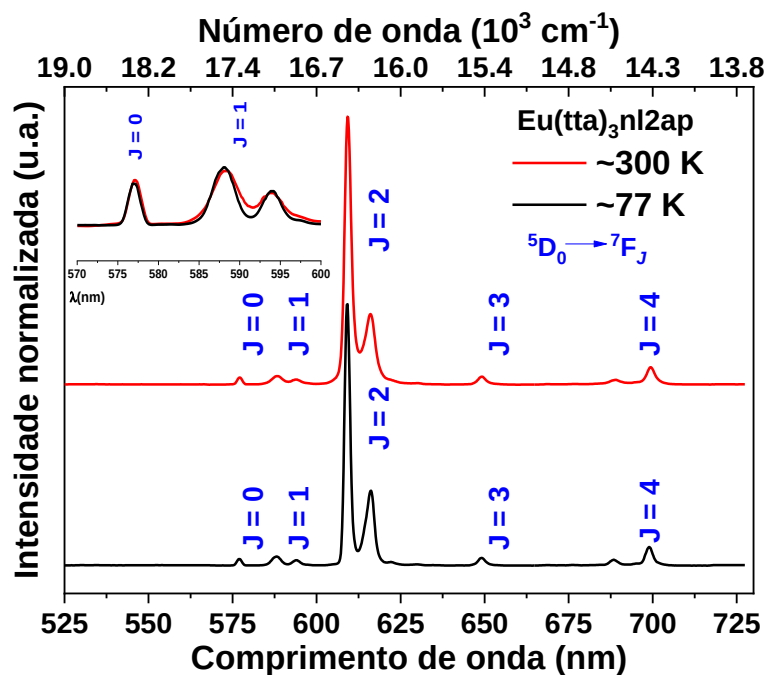


Figura 4.32 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{apm}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e à temperatura ambiente (~ 300 K).

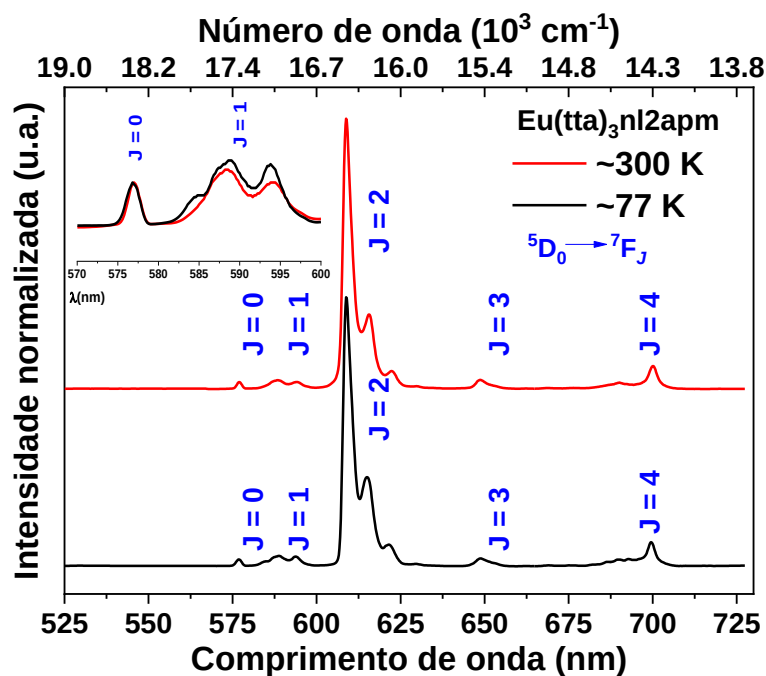


Figura 4.33 – Espectros de emissão do monocristal do complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{ap}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e à temperatura ambiente (~ 300 K).

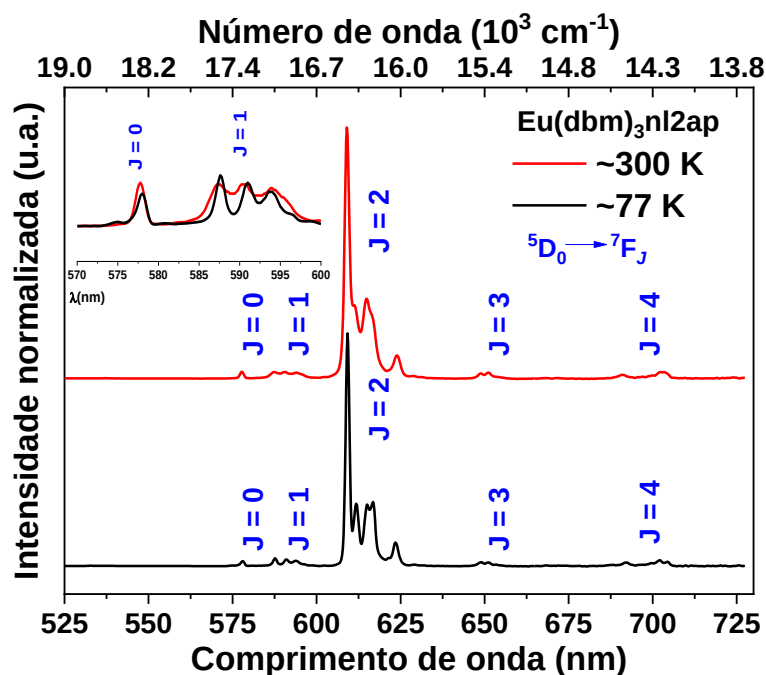


Figura 4.34 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{apm}$ no intervalo de 525 a 730 nm, registrados à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K) e à temperatura ambiente (~ 300 K).

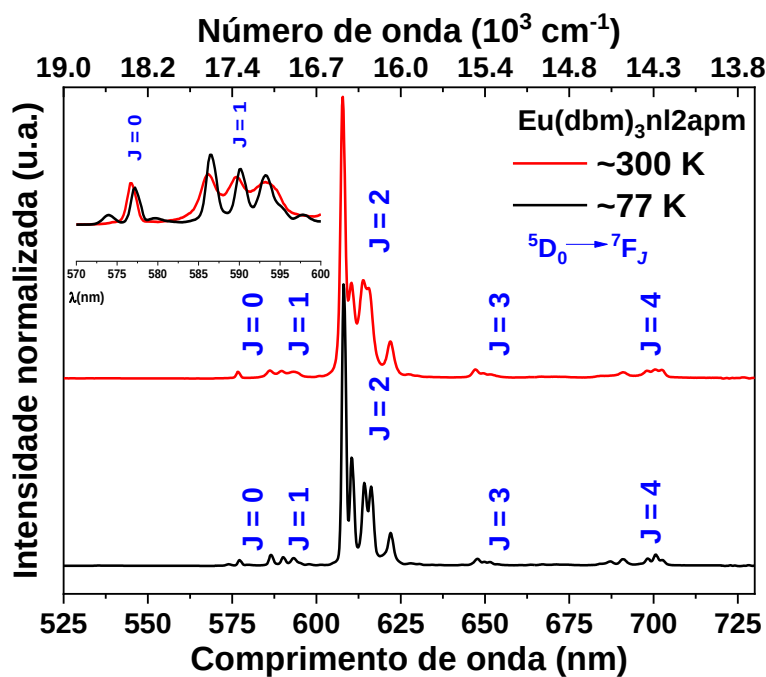


Tabela 4.6 – Parâmetros R02 para os complexos nas temperaturas de 77 e 300 K.

Complexo	R02	
	77 K	300 K
Eu(btfa) ₃ nl2ap	0,010	0,009
Eu(btfa) ₃ nl2apm	0,013	0,014
Eu(tta) ₃ nl2ap	0,014	0,013
Eu(tta) ₃ nl2apm	0,010	0,010
Eu(dbm) ₃ nl2ap	0,011	0,011
Eu(dbm) ₃ nl2apm	0,013	0,008

4.3.2.3 Curvas de decaimento do nível emissor e tempo de vida

As curvas de decaimento para o nível emissor (5D_0) do Eu^{3+} estão presentes nas **Figura 4.35** a **Figura 4.40**, obtidas de 0,05 a 4,05 ms nas temperaturas de ~ 300 e ~ 77 K, e através de ajuste monoexponencial foi possível determinar o tempo de vida (τ). Através das curvas podemos observar a baixa mudança de perfil ao se variar a temperatura. Entretanto, as curvas de decaimento para os complexos $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$ e $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$ há um sensibilidade ao se mudar de 300 K para 77 K, principalmente para o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$, sugerindo uma mudança estrutural significativa.

A **Figura 4.34** mostrou na sessão anterior que o complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2apm}$ apresentou em 77 K duas bandas na região esperada para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, evidenciando a presença de dois níveis emissores distintos. Para reforçar essa hipótese a curva de decaimento para esse complexo nessa temperatura, **Figura 4.40**, foi ajustada às funções monoexponencial e biexponencial, a fim de calcular o tempo de vida. Consequentemente, observou-se que não há diferença nos tempos médios de decaimento, obtendo os valores de $t_1 = 0,55274$ ($R^2 = 0,99939$) para ajuste monoexponencial e $t_1 = 0,55274$ e $t_2 = 0,55273$ ($R^2 = 0,99939$) para ajuste biexponencial. Deste modo, o comportamento observado reflete ou a presença de duas espécies emissoras distintas com mesmo tempo de decaimento ou a presença de uma única espécie emissora.

Figura 4.35 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de $\sim 300\text{ K}$ e $\sim 77\text{ K}$.

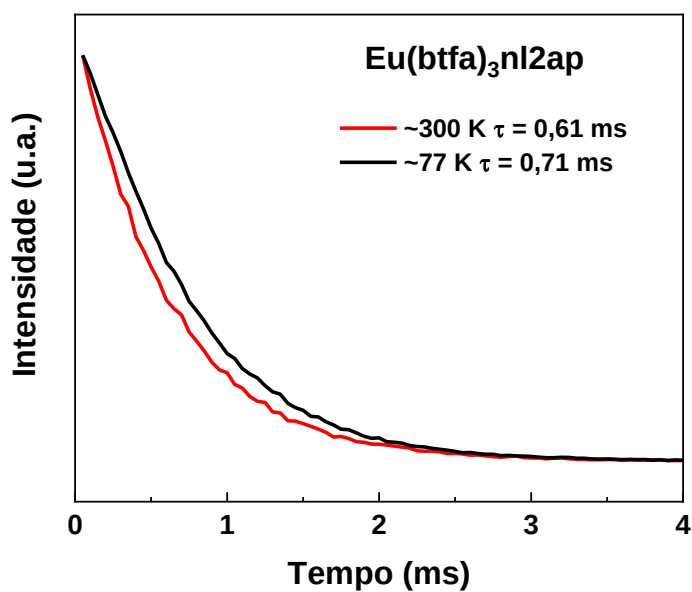


Figura 4.36 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de $\sim 300\text{ K}$ e $\sim 77\text{ K}$.

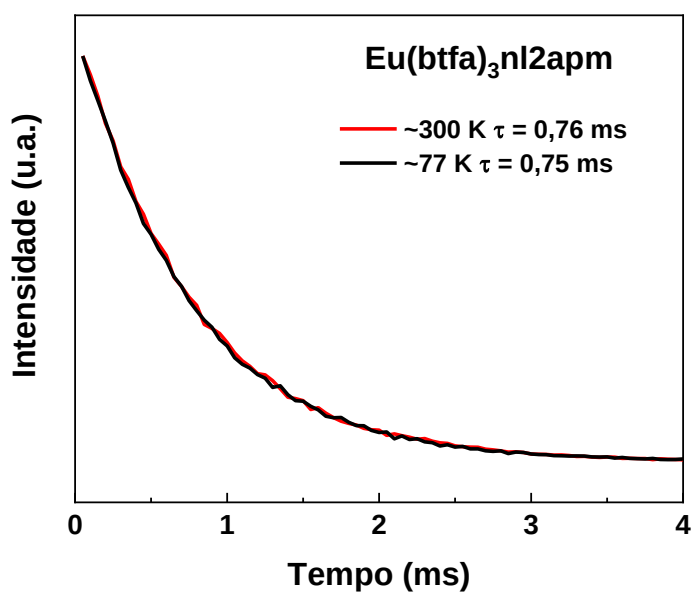


Figura 4.37 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{ap}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de $\sim 300\text{ K}$ e $\sim 77\text{ K}$.

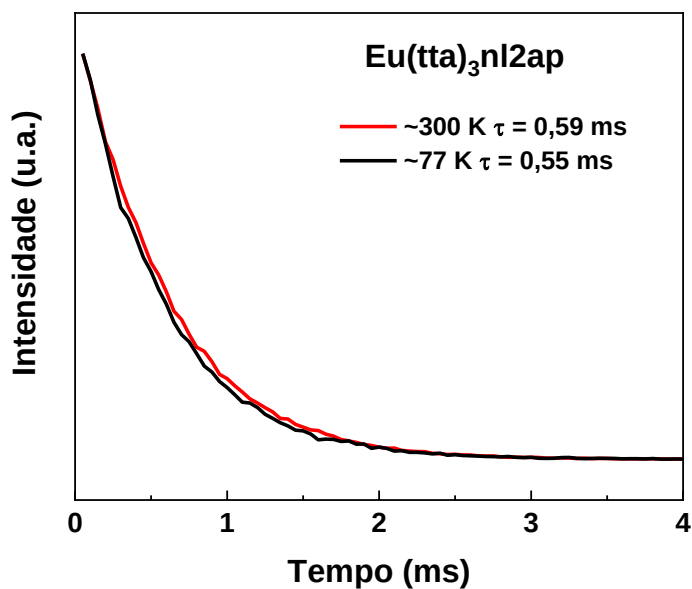


Figura 4.38 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{apm}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de $\sim 300\text{ K}$ e $\sim 77\text{ K}$.

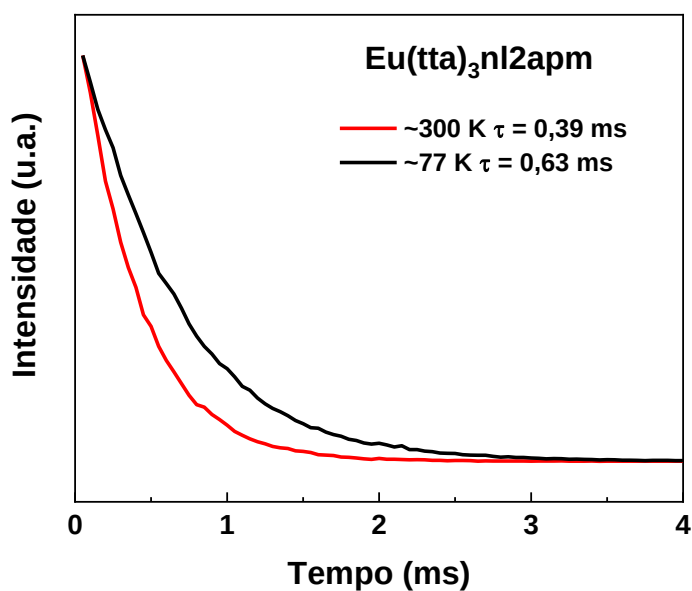


Figura 4.39 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{ap}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de $\sim 300\text{ K}$ e $\sim 77\text{ K}$.

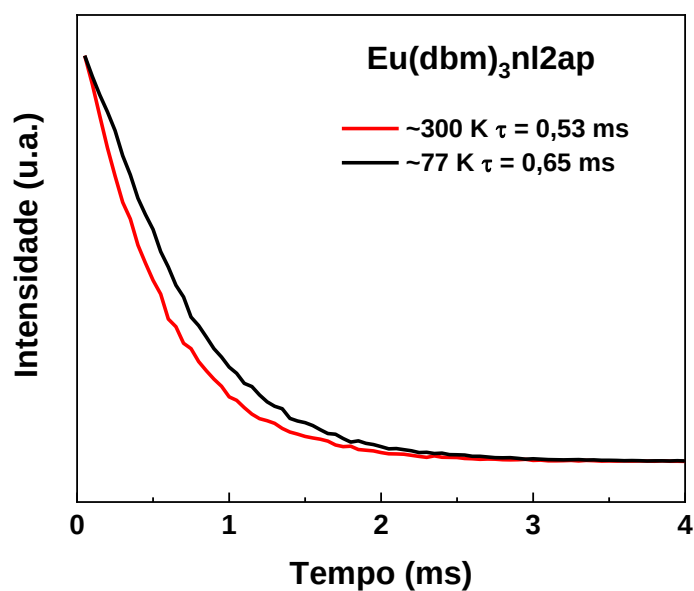
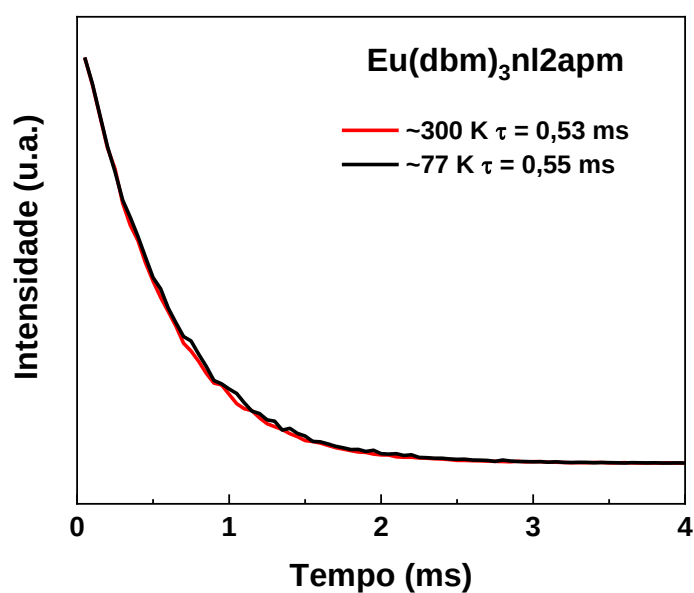


Figura 4.40 – Curvas de decaimento da luminescência para o complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{apm}$ com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ nas temperaturas de $\sim 300\text{ K}$ e $\sim 77\text{ K}$.



4.3.2.4 Parâmetros de intensidade experimentais

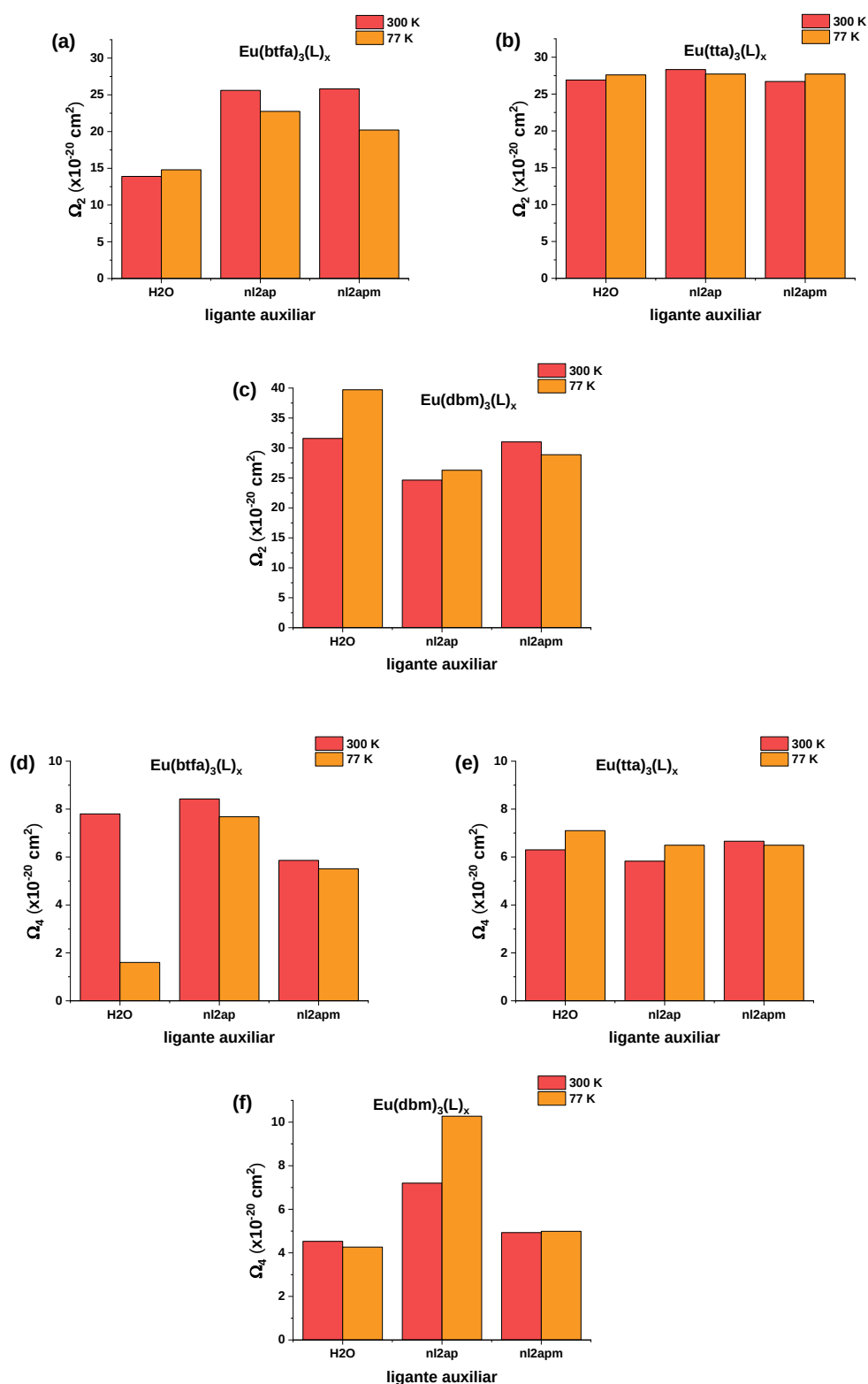
Os parâmetros de intensidade dos complexos com Eu^{3+} foram calculados através dos dados experimentais referentes aos espectros de emissão e curvas de decaimento da luminescência registrados nas temperaturas de nitrogênio líquido (~ 77 K) e ambiente (~ 300 K), obtendo-se os parâmetros $\Omega_{\lambda=2,4}^{exp}$, A_{rad}^{exp} , A_{nrad}^{exp} , $\tau^{exp}[^5\text{D}_0]$ e Q_{Eu}^{Eu} presentes na **Tabela 4.7**.

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt $\Omega_{\lambda=2,4}^{exp}$ refletem a influência perturbadora do campo ligante. O complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$ apresenta alta sensibilidade ao variar a temperatura, observando-se $\Omega_4^{exp} = 7,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ em 300 K e $\Omega_4^{exp} = 10,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ em 77 K, sugerindo haver mudança estrutural significativa.

Na **Figura 4.41(a)** os complexos com btfa há uma diminuição do Ω_2^{exp} em 77 K em relação a 300 K para os ligantes nl2ap e nl2apm, demonstrando que a transição ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) também é sensível à temperatura deixando o lantanídeo mais polarizável em temperatura ambiente, principalmente no complexo com nl2apm. Esses complexos apresentam comportamento semelhante em relação ao parâmetro Ω_4^{exp} , **Figura 4.41(d)**, demonstrando que a transição ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) é bastante sensível ao aumento da temperatura (NIYAMA et al., 2005). Para os complexos com tta os valores de Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} permanecem constante aos variar o ligante e ao variar temperatura, presentes nas **Figura 4.41(b)** e **Figura 4.41(e)**.

Ao fixar o ligante auxiliar nos complexos e variar os β -dicetonatos os complexos com tta apresentam os maiores valores de Ω_2^{exp} e em relação ao Ω_4^{exp} os complexos com btfa apresentam os maiores valores, sendo bastante hipersensíveis à mudança de ligantes, entretanto, não há uma tendência nesses valores ao variar os β -dicetonatos. Em (LIMA et al., 2020) os complexos com dbm apresentam maiores valores de $\Omega_{2,4}^{exp}$ para os ligante amida na2ap de estrutura química semelhante. Esse resultado implica que o grupo lauril presente em nl2ap e ausente em na2ap influencia significativamente em diminuir a polarizabilidade nos complexos com dbm.

Figura 4.41 – Parâmetros de intensidade Ω_2 (10^{-20} cm^2) (a), (b) e (c) e Ω_4 (10^{-20} cm^2) (d), (e) e (f) ambos em 77 e 300 K para os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_x$, [$\beta\text{-dicetonato}$ = dbm, tta ou btfa; L = H_2O , nl2ap ou nl2apm].



Assim como no trabalho de (TEOTONIO, 2004) que traz a correlação inversa entre Ω_2^{exp} e as frequências vibracionais de estiramento do grupo carbonila das amidas substituintes, pza, dmac e dmbz, também é apresentada nos complexos desse trabalho. Os complexos $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2ap}$ e $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$ apresentam em temperatura ambiente $\Omega_2^{exp} = 28,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_2^{exp} = 26,7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, respectivamente, e estiramentos do grupo carbonila $\nu_{(1)}(\text{CO}) = 1672 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{(1)}(\text{CO}) = 1678 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Esse resultado pode ser explicado como base na contribuição do segundo nitrogênio presente no anel pirimidínico com o fortalecimento da ligação $\text{C}=\text{O}$ e deixar o ambiente químico da ligação com o Eu^{3+} menos polarizável em relação aos complexos com nl2ap.

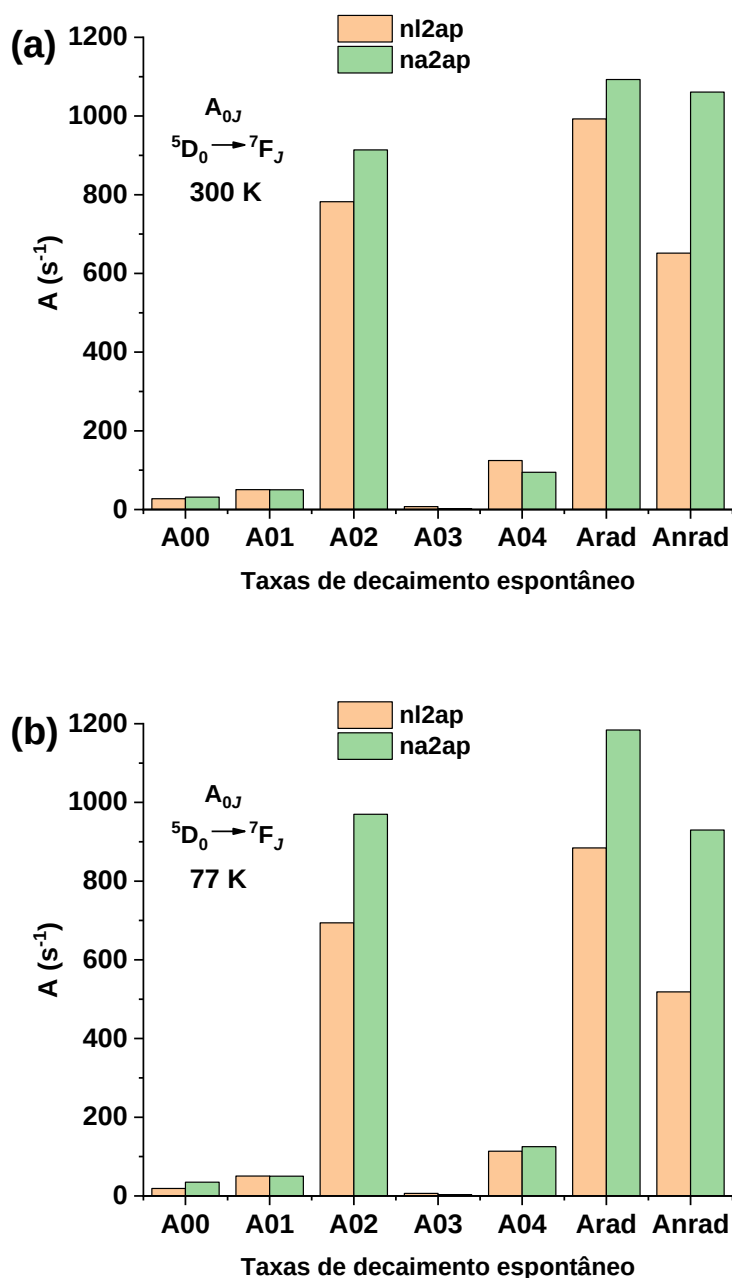
A **Figura 4.42** traz o perfil das taxas de decaimento espontâneo radiativo, A_{0J} , centradas nas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 , e o seu somatório (Arad), para os complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{na2ap}$ nas temperaturas ambiente **(a)** e de nitrogênio líquido **(b)**.

Na **Figura 4.42(a)** e **(b)** podemos observar o caráter hipersensível da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ à mudança de ligantes e ao variar a temperatura de 300 K para 77 K, apresentando as maiores diferenças entre A_{02}^{exp} ao se mudar o ambiente químico de nl2ap para na2ap, ou seja, uma troca do grupo $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ para CH_3 .

Em 300 K tanto a A_{rad}^{exp} quanto a A_{nrad}^{exp} são menores em nl2ap do que em na2ap, entretanto, o rendimento quântico intrínseco ($Q_{Eu}^{Eu}(\%)$) é maior em nl2ap (63,0%) do que o observado em na2ap (57,3%) (LIMA et al., 2020), provavelmente pela presença do grupo $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ser determinante para diminuir a taxa não radiativa, algo que é controverso ao esperado, pois a maior quantidade de modos vibracionais C–H levaria a um aumento da taxa de decaimento não radiativo. Uma explicação para esse comportamento é que o grupo metil ($\text{H}_2\text{C}-\text{H}$) da na2ap tenha mais graus de liberdade em relação ao grupo metileno ($\text{H}_2\text{C}-\text{C}$) da nl2ap próximos à esfera de coordenação do Eu^{3+} , esses modos C–H interagem com o lantanídeo levando a A_{nrad}^{exp} mais elevado em na2ap e contribuição maior dos estiramentos C–H nessa taxa.

Ao diminuir a temperatura para 77 K há uma diminuição da taxa não radiativa tanto para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{na2ap}$, sugerindo que há um despovoamento do nível emissor.

Figura 4.42 – Taxas de decaimento radiativo para as transições (A_{0J}^{exp} , com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4), taxa de decaimento radiativo total (A_{rad}^{exp}), taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}^{exp}) para os complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{na2ap}$ (LIMA et al., 2020), respectivamente, e suas respectivas diferenças, em (a) 300 K e (b) 77 K.



Na **Tabela 4.8** podemos observar as A_{rad}^{exp} e A_{nrad}^{exp} para os complexos substituídos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_x$, com $\beta\text{-dicetonato} = \text{btfa}, \text{tta}$ e dbm e $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{nl2ap}$ e nl2apm nas temperaturas de 300 K e 77 K. Pode-se observar que a A_{rad}^{exp} é maior, para o mesmo complexo, em 300 K do que em 77 K, com exceção do complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$. Esses resultados também podem ser observados na

Tabela 4.7, que traz as taxas A_{0J} , havendo aumento dessas probabilidades de decaimento espontâneos nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em ~ 300 K.

Os complexos $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$ e $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2apm}$ apresentam valores elevados de Q_{Eu}^{Eu} em relação aos complexos com dbm presentes em (LIMA et al., 2020), um indicativo de que os ligantes nl2ap e nl2apm são ótimos sensibilizadores da luminescência para complexos com esse β -dicetonato.

Tabela 4.7 – Taxas de decaimento espontâneo da radiação para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 em 300 e 77 K.

Complexo	T(K)	A_{00}^*	A_{01}^*	A_{02}^*	A_{03}^*	A_{04}^*
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$	300	27,6	50,6	782,4	7,3	124,6
	77	19,1	50,7	694,1	6,6	113,8
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2apm}$	300	26,1	50,8	787,3	9,4	86,5
	77	24,0	50,8	614,7	8,2	81,6
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2ap}$	300	25,0	50,1	857,1	10,8	85,6
	77	25,4	50,2	838,9	11,9	96,0
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl2apm}$	300	30,7	50,2	807,1	8,3	97,8
	77	26,1	50,2	726,4	7,1	95,6
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$	300	35,4	50,7	750,8	9,1	106,4
	77	40,4	50,6	799,5	11,4	151,3
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2apm}$	300	33,5	50,9	948,9	7,2	73,4
	77	30,3	50,8	882,9	11,4	74,3

* s^{-1}

Tabela 4.8 – Parâmetros de intensidade experimental ($\Omega_{\lambda=2,4}^{exp}$), taxa radiativa (A_{rad}^{exp}), taxa não-radiativa (A_{nrad}^{exp}), tempo de vida do nível emissor ($\tau^{exp}[^5D_0]$) e rendimento quântico intrínseco de emissão (Q_{Eu}^{Eu}) dos complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_x$ em 300 K e 77 K.

Complexo	$\Omega_2^{exp}(10^{-20}\text{cm}^2)$		$\Omega_4^{exp}(10^{-20}\text{cm}^2)$		$A_{rad}^{exp}(s^{-1})$		$A_{nrad}^{exp}(s^{-1})$		$\tau^{exp}[^5D_0]$		$Q_{Eu}^{Eu}(\%)$	
	300 K	77 K	300 K	77K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K
$\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2^{(\ddagger)}$	14,8	13,9	7,8	1,6	642,0	507,0	1840,0	1551,0	0,39	0,37	24,7	18,9
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl}2\text{ap}$	25,6	22,7	8,4	7,7	992,6	884,3	651,7	518,7	0,61	0,71	60,4	63,0
$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl}2\text{apm}$	25,8	20,2	5,9	5,5	906,0	779,4	417,3	554,4	0,76	0,75	68,5	58,4
$\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2^{(\ddagger)}$	26,9	27,6	6,3	7,1	980,0	1018,0	3525,0	2873,0	0,24	0,29	23,3	29,3
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{ap}$	28,3	27,7	5,8	6,5	1029,0	1022,0	667,2	797,1	0,59	0,55	60,7	56,2
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{nl}2\text{apm}$	26,7	24,1	6,7	6,5	994,0	905,4	1564,3	564,2	0,39	0,63	38,9	64,4
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{H}_2\text{O}^{(\ddagger)}$	31,6	41,3	4,2	3,1	1124,0	1415,0	7804,0	3280,0	0,07	0,26	8,2	37,1
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{ap}$	24,6	26,3	7,2	10,3	952,4	1053,0	937,9	488,9	0,53	0,65	50,4	68,3
$\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl}2\text{apm}$	31,0	28,9	4,9	5,0	1114,0	1050,0	766,5	759,2	0,53	0,55	59,2	58,0

^(\ddagger)(LIMA et al., 2020)

4.4 Decaimento não radiativo e modos vibracionais

O nível 5D_0 tem energia $[E(^5D_0)]$ obtida do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dos espectros de emissão, cujos valores foram transladados em relação a $E(^5D_0) = 17293 \text{ cm}^{-1}$ do fluoreto de lantânio dopado com Eu^{3+} em valores de Δ^5D_0 , possuindo *gap* de energia $\Delta E(^5D_0 \leftrightarrow ^7F_6)$, com $E(^7F_6) = 4907 \text{ cm}^{-1}$ (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978).

O número de fônons para equivalente ao *gap* de energia é ~ 4 fônons (p) necessários para promover o despovoamento do nível emissor (5D_0) e contribuir para supressão da luminescência de suas transições, como pode ser visto na **Tabela 4.9**. Entretanto, o *gap* de energia é muito elevado, como visto na **Tabela 2.2**, e o Eu^{3+} e Tb^{3+} fazem parte do Grupo I ($\Delta E > 12000 \text{ cm}^{-1}$), sendo assim, muito pouco sensíveis ao decaimento multifônon comparado com outros lantanídeos do grupo II e III ($\Delta E < 10250 \text{ cm}^{-1}$) (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018).

Outra evidência desse comportamento pode ser vista no trabalho de Weber usando íons terras raras em ortoaluminato de Ítrio (YAlO_3) que trazem uma taxa de decaimento de $\sim 0 \text{ s}^{-1}$ para o 5D_0 com 12400 cm^{-1} de *gap* de energia, em 77 K, invariável até 700 K (WEBER, 1973), porque as curvas de potencial dos níveis de energia do 5D_0 e dos 7F_J são quase idênticas e a sobreposição das suas funções de onda vibracionais não mudam com a temperatura (BERRY; STANLEY MAY; XU, 1996; LAPAEV et al., 2020).

As taxas de decaimento multifônon não foram calculadas experimentalmente com a **Equação 2.69** por não ser possível determinar $k_{nr(EG)}(0)$ em 0 K.

Seguindo o modelo vibracional anarmônico, **Equação 2.58**, atribuindo a magnitude da anarmonicidade ($\chi_e \omega_e = -58 \text{ cm}^{-1}$) a energia do 5º sobretom ($E_6^{anar.}$) atinge valores levemente abaixo à energia do nível emissor $E(^5D_0)$, **Tabela 4.9**, em relação ao modelo vibracional harmônico, calculados pela **Equação 2.56**.

A transferência de energia do nível emissor para sobretons é prevista pelo mecanismo indutivo-ressonante proposto por Sveshinikova e Ermolaev (SVESHNIKOVA; ERMOLAEV, 2011), e pode ser um mecanismo de supressão da luminescência do nível emissor para os complexos, entretanto, devido à magnitude do número de onda do sobretom não foi possível medir a presença dessas bandas.

Tabela 4.9 – Valores energéticos dos estiramentos C–H e do 5º sobretom e gap de energia e número de fônons.

Complexo	$\hbar\omega_M/\text{cm}^{-1}$ $v_{\text{ass}}(\text{C-H})$	$\Delta^5D_0/\text{cm}^{-1}$	$E(^5D_0)/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E(^5D_0)/\text{cm}^{-1}$	p	$E_6^{\text{anar.}}/\text{cm}^{-1}$	$E_6^{\text{harm.}}/\text{cm}^{-1}$
Eu(btfa) ₃ nl2ap	2928	-56,59	17236	12329	4,21	16581	19032
Eu(btfa) ₃ nl2apm	2928	-43,66	17249	12342	4,22	16581	19032
Eu(tta) ₃ nl2ap	2926	-42,95	17250	12343	4,22	16568	19019
Eu(tta) ₃ nl2apm	2922	-34,07	17259	12352	4,23	16542	18993
Eu(dbm) ₃ nl2ap	2920	-60,44	17233	12326	4,22	16529	18980
Eu(dbm) ₃ nl2apm	2924	-45,73	17339	12432	4,25	16555	19006

$\hbar\omega_M[v_{\text{ass}}(\text{C-H})]$: energia do estiramento assimétrico C–H; Δ^5D_0 : deslocamento energético do nível emissor (5D_0) em relação ao nível emissor do $\text{Eu}^{3+}:\text{LaF}_3$; $E(^5D_0)$: energia do nível emissor; $\Delta E(^5D_0)$: *gap* de energia corrigido; p: número de fônons; $E_{n=6}$: energia do 5º sobretom anarmônico do modo C–H ($x_e\omega_e=-58\text{ cm}^{-1}$)

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

Com base nos resultados apresentas e discutidos no capítulo anterior podemos chegar às seguintes conclusões:

- Foram sintetizados e caracterizados os ligantes nl2ap e nl2apm;
- Foram sintetizados 6 novos complexos de Eu^{3+} e seus análogos de Gd^{3+} e caracterizados por titulação complexométrica, espectroscopia vibracional e análise termogravimétrica, e esses resultados corroboram as fórmulas propostas, exceto para o complexo $\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{nl2apm})_2$;
- Com esses complexos foi possível executar um sistema experimental, cálculo de parâmetros fotofísicos a fim de investigar as propriedades fotofísicas dos mesmos. No qual se pode observar que houve um perfil controverso ao esperado em relação à presença de modos C–H nos ligantes nl2ap e nl2apm.
- As posições energéticas dos estados tripletos de menor energia dos complexos substituídos foram próximas a dos aquacomplexos, sugerindo que a posição energética está centrada dos ligantes β -dicetonatos e que o raio entre os osciladores C – H e o lantanídeo é bastante pequeno, não influenciando na posição energético do estado tripleto;
- Houve aumento dos valores de A_{rad}^{exp} em 300 K em relação a 77 K, exceto para o complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$. Esses complexos apresentam um maior povoamento do nível emissor em temperatura ambiente;
- O estudo comparativo entre $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{na2ap}$ mostrou que a presença de 3 grupos C-H próximos a primeira esfera de coordenação do ligante na2ap favoreceu o aumento da A_{nr}^{exp} , tanto em 300 K como em 77 K, do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{na2ap}$ em relação ao complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{nl2ap}$, resultado este inesperado pela abundância de grupos C-H no ligante nl2ap;
- Os parâmetros Ω_2^{exp} e Ω_4^{exp} dos complexos com tta tiveram valores invariantes à troca do ligante auxiliar (H_2O , nl2ap ou nl2apm) ou ao mudar a temperatura de 77 K para 300 K. Sugerindo que os complexos são rígidos, sem expressiva variação de distância entre o lantanídeo e os átomos da

primeira esfera de coordenação, bem como discretas variações angulares entre os átomos ao trocar os ligantes auxiliares e mudança de temperatura.

5.2 Perspectivas

Esse trabalho traz um olhar futuro para outros trabalhos que utilizem essa temática, servindo de propostas para esses trabalhos o que podemos destacar:

- Realizar análise elementar de C, H e N, para confirmar as fórmulas propostas;
- Refinamento dos dados de cristalografia para monocristal obtidos do complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{nl2ap}$ e com esses resultados investigar o mecanismo de supressão da luminescência nesse complexo e servir de modelo para a classe;
- Realizar ensaios estruturais baseados em RMN com estudo em solução de CDCl_3 ;
- Realizar uma modelagem teórica para estimar a posição energética dos estados singleto e tripleto dos ligantes por mecânica molecular dos ligantes nl2ap e nl2apm ;
- Desenvolvimento teórico de mecanismo de supressão da luminescência para complexos com ligantes com modos vibracionais de alta energia.

Referências

- ALBUQUERQUE, R. Q. et al. On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 331, n. 5–6, p. 519–525, 2000.
- ATKINS, P. et al. **Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry**. 5. ed. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- BARROW, G. M. **Introduction to Molecular Spectroscopy**. Tokyo: McGraw-Hill, 1962. v. 5
- BERRY, M. T.; STANLEY MAY, P.; XU, H. Temperature dependence of the Eu³⁺ 5D₀ lifetime in europium tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato). **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 22, p. 9216–9222, 1996.
- BETHE, H. A. Splitting of Terms in Crystals. **Annals of Physik**, v. 3, p. 133–206, 1929.
- BINNEMANS, K. Rare-Earth Beta-diketonates. In: GSCHNEIDNER JR., K. A.; BÜNZLI, J. C. G.; PECHARSKY, V. K. (Eds.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 35**. Amsterdam: Elsevier B.V., 2005. p. 107–272.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. Application of the Eu³⁺ Ion for Site Symmetry Determination. **Journal of Rare Earths**, v. 14, n. 3, p. 173–180, 1996.
- BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Eds.). **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. 1. ed. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. v. 7p. 1–46.
- BURDETT, J. L.; ROGERS, M. T. Keto-Enol Tautomerism in β -Dicarbonyls Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. I. Proton Chemical Shifts and Equilibrium Constants of Pure Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 11, p. 2105–2109, 1964.

CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 415, n. 4–6, p. 238–242, 2005.

CARLOTTO, A. et al. Luminescent Thermometers: From a Library of Europium(III) β -Diketonates to a General Model for Predicting the Thermometric Behaviour of Europium-Based Coordination Systems. **ChemPhotoChem**, v. 4, n. 9, p. 674–684, 2020.

CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy level Structure and Transition probabilities in the Spectra of Trivalent Lanthanides in LaF_3** . Argonne, 1978.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic energy levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4424–4442, 1968a.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4450–4455, 1968b.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4447–4449, 1968c.

CARNEIRO NETO, A. N. et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. In: BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. (Eds.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Norte da Holanda: Elsevier B.V., 2019. v. 56p. 55–162.

CARNEIRO NETO, A. N. et al. Theoretical and Experimental Investigation of the $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ Energy Transfer Mechanisms in Cubic $\text{A}_3\text{Tb}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) Materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 18, p. 10105–10116, 2020.

CONDON, E. U.; SHORTLEY, G. H. **The Theory of Atomic Spectra**. 2. ed. London: Cambridge University Press, 1935.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Rutland: Wiley, 2006.

DE BETTENCOURT-DIAS, A. **Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials**. 1. ed. Reno: Wiley, 2014.

DE SÁ, G. . et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.

DIJK, J. M. F. VAN; SCHUURMANS, M. F. H. On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for $4f - 4f$ transitions in rare earth ions. **J. Chem. Phys.**, v. 78, p. 5317–5323, 1983.

DOFFEK, C. et al. Understanding the quenching effects of aromatic C-H- and C-D-oscillators in near-IR lanthanoid luminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 39, p. 16413–16423, 2012.

ELISEEVA, S. V. et al. Deciphering three beneficial effects of 2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide on the luminescence sensitization of lanthanide(III) hexafluoroacetylacetonate ternary complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 11, p. 5137–5144, 2011.

ENGLMAN, R.; JORTNER, J. The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. **Molecular Physics**, v. 18, n. 2, p. 145–164, 1970.

FAUSTINO, W. M. **Design de Compostos de Coordenação com Íons Lantanídeos: Conversores Moleculares de Luz**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2001.

FAUSTINO, W. M. **Sobre os Processos de Transferência de Energia Envolvendo Estados de Transferência de Carga Ligante- Metal em Complexos de Íons Lantanídeos**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

FAUSTINO, W. M. et al. Photoluminescence of europium(III) dithiocarbamate complexes: Electronic structure, charge transfer and energy transfer. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 7, p. 2510–2516, 2006.

FAUSTINO, W. M. et al. Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes.

Journal of Luminescence, v. 137, p. 269–273, 2013.

FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; DE SÁ, G. F. Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: A theoretical approach.

Journal of Chemical Physics, v. 122, n. 5, 2005.

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, n. 4–6, p. 595–599, 2006.

FELINTO, M. C. F. C. et al. Synthesis and luminescent properties of supramolecules of β -diketonate of Eu(III) and crown ethers as ligands. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1–2, p. 189–194, 2003.

FÖRSTER, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. **Discussions of the Faraday Society**, v. 27, n. 10, p. 7–17, 1959.

FULMER, G. R. et al. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. **Organometallics**, v. 29, n. 9, p. 2176–2179, 2010.

GARCIA, D.; FAUCHER, M. Crystal field parameters in rare earth compounds: A mixed “covalent-electrostatic model”. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 12, p. 5554–5564, 1985.

GROH, W. Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 189, n. 12, p. 2861–2874, 1988.

GUOFAN, L.; ELLZEY, M. L. Finding the terms of configurations of equivalent electrons by partitioning total spins. **Journal of Chemical Education**, v. 64, n. 9, p. 771–772, 1987.

HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronical spectroscopy**. Nova Iorque: Dover Publications, 1978.

HELGEN, C.; BOCHET, C. G. Pyridine-derived heterocycles as potential

photoacylating reagents. **Heterocycles**, v. 67, n. 2, p. 797–805, 2006.

HELLER, A. Formation of Hot O-H Bonds in the Radiationless Relaxations of Excited Rare Earth Ions in Aqueous Solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 88, n. 9, p. 2058–2059, 1966.

HUANG, K.; RHYS, A. Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres. **Proc. Roy. Soc.**, v. 204, p. 406–423, 1950.

JESUS, J. C. B. J. DE. **Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos Tris-Dicetonatos do Íon Európio com Ligantes 2-(N-Acil)-Piridina**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2013.

JØRGENSEN, C. K.; PAPPALARDO, R.; SCHMIDTKE, H. Do the "Ligand Field" Parameters in Lanthanides Represent Weak Covalent Bonding? **The Journal of Chemical Physics**, v. 39, n. 6, p. 1422–1430, 1963.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

JUDD, B. R. Ionic transitions hypersensitive to environment. **The Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 11, p. 4830–4833, 1979.

KOZLOV, M. I. et al. On the development of a new approach to the design of lanthanide-based materials for solution-processed OLEDs. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 46, p. 17298–17309, 2019.

KRAJŇÁK, V.; WIGGINS, S. Dynamics of the Morse Oscillator: Analytical Expressions for Trajectories, Action-Angle Variables, and Chaotic Dynamics. **International Journal of Bifurcation and Chaos**, v. 29, n. 11, p. 1–8, 2019.

KREIDT, E.; KRUCK, C.; SEITZ, M. Nonradiative Deactivation of Lanthanoid Luminescence by Multiphonon Relaxation in Molecular Complexes. In: BÜNZLI, J. C. G.; PECHARSKY, V. K. (Eds.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2018. v. 53p. 35–79.

LAKOWICZ, J. R. Time-Domain Lifetime Measurements. In: LAKOWICZ, J. R. (Ed.). **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3. ed. Baltimore: Springer, 2006. p. 97–155.

LAPAEV, D. V. et al. A vitrified film of an anisometric europium(iii) β -diketonate complex with a low melting point as a reusable luminescent temperature probe with excellent sensitivity in the range of 270-370 K. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 18, p. 6273–6280, 2020.

LAYNE, C. B.; LOWDERMILK, W. H.; WEBER, M. J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. **Physical Review B**, v. 16, n. 1, p. 10–20, 1977.

LIMA, G. B. V. et al. Novel trivalent europium β -diketonate complexes with N-(pyridine-2-yl)amides and N-(pyrimidine-2-yl)amides as ancillary ligands: Photophysical properties and theoretical structural modeling. **Journal of Luminescence**, v. 219, p. 38, 2020.

MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. **Chemical Physics Letters**, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982.

MALTA, O. L. et al. On the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of the Eu^{3+} ion in the $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_3\text{Y}(\text{NCS})_6$ host. **Journal of Luminescence**, v. 26, n. 3, p. 337–343, 1982.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4770–4776, 2008.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Quimica Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, 2003.

MARCANTONATOS, M. D. Multiphonon Non-radiative Relaxation Rates and Judd-Ofelt Parameters of Lanthanide Ions in Various Solid Hosts. **J. Chem. Soc.**, v. 82, p. 381–393, 1986.

MIRANDA, Y. C. et al. The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 18, p. 3019–3027, 2015.

MOOS, H. W. Spectroscopic relaxation processes of rare earth ions in crystals. **Journal of Luminescence**, v. 1–2, n. C, p. 106–121, 1970.

MORSE, P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. **Physical Review**, v. 34, p. 57–64, 1929.

MOURA, R. T. et al. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 420–430, 2016.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry**. 6. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2009a.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. 6. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2009b.

NIELSON, C. W.; KOSTER, G. F. **Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n , and f^n Configurations**. Cambridge: The MIT Press, 1964.

NIYAMA, E. et al. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu^{3+} -dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 11–12, p. 2643–2649, 2005.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução a Espectroscopia**. 4. ed. Washington: Cengage Learning, 2010.

PORCHER, P.; DOS SANTOS, M. C.; MALTA, O. Relationship between phenomenological crystal field parameters and the crystal structure: The simple overlap model. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 3, p. 397–405, 1999.

QUOCHI, F. et al. Near infrared light emission quenching in organolanthanide complexes. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 5, p. 4–7, 2006.

RACAH, G. Theory of complex spectra. II. **Physical Review**, v. 62, n. 9–10, p. 438–462, 1942.

RISEBERG, L. A.; GANDRUD, W. B.; MOOS, H. W. Multiphonon relaxation of near-infrared excited states of $\text{LaCl}_3:\text{Dy}^{3+}$. **Physical Review**, v. 159, n. 2, p. 262–266,

1967.

SÁNDORFY, C. Hydrogen bonding: How much anharmonicity? **Journal of Molecular Structure**, v. 790, n. 1–3, p. 50–54, 2006.

SANTOS, H. P. et al. Synthesis, structures and spectroscopy of three new lanthanide β -diketonate complexes with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine. Near-infrared electroluminescence of ytterbium(III) complex in OLED. **Inorganica Chimica Acta**, v. 484, n. lii, p. 60–68, 2019.

SASTRI, V. R. et al. **Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2003.

SCHOLTEN, J. et al. Anomalous reversal of C-H and C-D quenching efficiencies in luminescent praseodymium cryptates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 34, p. 13915–13917, 2012.

SENGAR, M.; NARULA, A. K. Luminescent lanthanide complexes based on pyridine-2,6-dicarboxamide and 1,2,4-triazole-3-carboxylic acid ligands as F[–] anion sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 241, p. 567–576, 2017.

SILVA, I. F. DA. **Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto-estado de transferência de carga**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2015.

SUBRAMANIAN, N.; OLIVEIRA, S. F. DE. Algumas considerações sobre a regra de Hund e a estrutura eletrônica de átomos no ensino de química. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 313–318, 1997.

SUTA, M.; MEIJERINK, A. A Theoretical Framework for Ratiometric Single Ion Luminescent Thermometers—Thermodynamic and Kinetic Guidelines for Optimized Performance. **Advanced Theory and Simulations**, n. 2000176, p. 1–32, 2020.

SVESHNIKOVA, E. B.; ERMOLAEV, V. L. Inductive-resonant theory of nonradiative transitions in lanthanide and transition metal ions (review). **Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya)**, v. 111, n. 1, p. 34–50, 2011.

SWOFFORD, R. L. et al. "Free" O–H overtone absorption of methanols in the visible region by thermal lensing spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 2, p. 664–668, 1977.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Luminescence investigations on Eu(III) thenoyltrifluoroacetate complexes with amide ligands. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 56, n. 10, p. 913–921, 2003.

TEOTONIO, E. E. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de amidas**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2004.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Structure and luminescent investigation of the Ln(III)- β -diketonate complexes containing tertiary amides. **Polyhedron**, v. 38, n. 1, p. 58–67, 2012.

VALE, J. A. et al. Lanthanide dithiocarbamate complexes: Efficient catalysts for the cyanosilylation of aldehydes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 5, p. 829–831, 2006.

VOGT, E.; BERTRAN VALLS, P.; KJAERGAARD, H. G. Accurate Calculations of OH-Stretching Intensities with a Reduced-Dimensional Local Mode Model including Eckart Axis Embedding. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 124, n. 5, p. 932–942, 2020.

WEBER, M. J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er^{3+} in LaF_3 . **Physical Review**, v. 157, n. 2, p. 262–272, 1967.

WEBER, M. J. Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y_2O_3 . **The Physical Review**, v. 171, p. 283–291, 1968.

WEBER, M. J. Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate. **Physical Review B**, v. 8, n. 1, p. 54–64, 1973.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. Argonne: Interscience Publishers, 1965.

WYBOURNE, B. G.; SMENTEK, L. **Optical spectroscopy of lanthanides magnetic and hyperfine interactions**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

ZAFIROPOULOS, T. F.; PLAKATOURAS, J. C.; PERLEPES, S. P. Preparation and Properties of Complexes Lanthanide (III) Salts With N-(2-Pyridyl) Pyridine-2'-Carboxamide. **Polyhedron**, v. 10, n. 20/21, p. 2405–2415, 1991.