



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

TESE DE DOUTORADO

**POLARIZABILIDADES E PARÂMETROS DE INTENSIDADE
TEÓRICOS EM COMPLEXOS β -DICETONATOS DE ÍONS
 Eu^{3+} COM LIGANTES FOSFINÓXIDOS E 1,10-
FENANTROLINA**

DARISTON KLEBER SOUSA PEREIRA

João Pessoa – PB – Brasil

Dezembro/2020



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

TESE DE DOUTORADO

**POLARIZABILIDADES E PARÂMETROS DE INTENSIDADE
TEÓRICOS EM COMPLEXOS β -DICETONATOS DE ÍONS
 Eu^{3+} COM LIGANTES FOSFINÓXIDOS E 1,10-
FENANTROLINA**

Dariston Kleber Sousa Pereira

Tese apresentada como um dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

Coorientador: Renaldo Tenório de Moura Jr

João Pessoa – PB – Brasil

Dezembro/2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P436p Pereira, Dariston Kleber Sousa.

Polarizabilidades e parâmetros de intensidade
teóricos em complexos β -dicetonatos de íons Eu^{3+} com
ligantes fosfinóxidos e 1,10-fenantrolina / Dariston
Kleber Sousa Pereira. - João Pessoa, 2020.
158 f. : il.

Orientação: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio.
Coorientação: Renaldo Tenório de Moura Jr.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Lantanídeos. 2. Európio. 3. Parâmetros de
intensidade. 4. Polarizabilidade. 5. β -dicetonatos. I.
Teotonio, Ercules Epaminondas de Sousa. II. Moura Jr,
Renaldo Tenório de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 546.650(043)

Polarizabilidades e parâmetros de intensidade teóricos em complexos β -dicetonatos de íons Eu^{3+} com ligantes fosfinóxidos e 1,10-fenantrolina

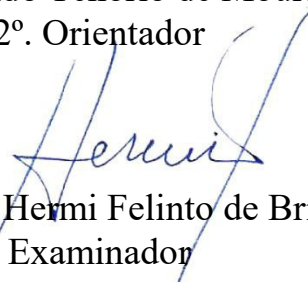
Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Dariston Kleber Sousa Pereira e aprovada pela banca examinadora em 11 de dezembro de 2020.



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



Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior
2º. Orientador



Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
Examinador



Prof. Dr. Albano Neto Carneiro Neto
Examinador



Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
Examinador



Prof. Dr. Otávio Luís de Santana
Examinador

À minha mãe Edileusa, aos meus irmãos Danilo e
Darielton e à minha esposa Katharinne, por todo
amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus Pais, José e Edileusa, por todo esforço para que eu tivesse educação, além de todo amor, dedicação, carinho e cumplicidade. Fatores essenciais para que eu me tornasse a pessoa que sou.

A todos os meus familiares, por todo o apoio e incentivo.

Ao meu orientador professor Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio, pelo empenho e companheirismo durante minha vida acadêmica e na execução deste trabalho.

Ao meu coorientador Dr. Renaldo Tenório de Moura Jr, por todo o apoio, amizade e ensinamentos. Ao Dr. Albano Neto Carneiro Neto pela amizade e ensinamentos na parte teórica do trabalho.

Ao professor Dr. Silmar Andrade do Monte, por se disponibilizar a participar da banca de qualificação e pelas valiosas sugestões.

Aos professores Dr. Fauston Fred da Silva, Dr. Otávio Luís de Santana, Dr. Albano Neto Carneiro Neto e Dr. Hermi Felinto de Brito, pela composição da banca avaliadora e pelas importantes contribuições.

À minha esposa, Katharinne de Oliveira Ramos, por todo o amor, paciência e por sempre estar me motivando a vencer os obstáculos da vida.

Aos meus amigos e irmãos do LCCQS que fazem ou fizeram parte desta família: Elaine, Geórgia, Yolanda, Caio, Carol, Victor Hugo, Clarissa, Evandro, André (Camarada), Handerson, Iran (Guete), Hundemberg (Fidalgo), Israel, Gilvan, Jacqueline, Elaine, Natália Falcão, Bruna (Baby), Yolanda, Joaldo, Heberton, José Ferreira, Paulo, João Batista, Isabelle, Laura, Ana Paula, Isabela, Haryane, Renato, João Batista, Poliane, Thyago (Panelinha), Ingrid, Jandeilson, pelos ensinamentos, motivação e amizade.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal da Paraíba, por ter sido minha segunda casa ao longo desses anos e ter proporcionado tantas amizades, momentos especiais.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB.

Ao Departamento de Química e Coordenação dos Cursos de Química da UFPB, por todo o apoio ao longo destes anos.

A todos os professores e funcionários que contribuíram para minha formação ao longo das graduações e pós-graduações.

“O inimigo mais perigoso que você
poderá encontrar será sempre você
mesmo.”

(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

A busca pela compreensão dos mecanismos que governam as intensidades das transições intraconfiguracionais $4f-4f$ em íons Ln^{3+} tem sido um tema bastante estudado. Durante décadas, vários pesquisadores deram suas contribuições para o desenvolvimento de modelos que descrevessem esse fenômeno da forma mais precisa possível. Dentre eles, o SOM (*Simple Overlap Model*) e o BOM (*Bond Overlap Model*) consideram efeitos do caráter covalente da ligação Ln^{3+} -átomo ligante no cálculo dos parâmetros de intensidade teóricos Ω_λ , efeitos esses que têm influência nas intensidades das transições. Este trabalho reporta o estudo teórico desses parâmetros e propriedades do ambiente químico para compostos de fórmulas gerais $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}']$, em que L = hmpa (hexametilfosforamida), tppo (trifenilfosfinóxido), tbpo (tributilfosfinóxido) ou topo (trioctilfosfinóxido) e L' = hmpa ou tppo, e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$, em que $\beta\text{-dic}$ = acac (acetilacetionato) ou bzac (benzoilacetionato) e phen = 1,10-fenantrolina. As estruturas dos complexos foram otimizadas através dos métodos B3LYP, para os compostos com dbm, e Sparkle/PM3, para aqueles com acac e bzac. Foram realizados também cálculos de orbitais moleculares localizados (OML), com partição da contribuição de cada um para a polarizabilidade total, no intuito de se obter propriedades mais localizadas em torno do íon Eu^{3+} . As polarizabilidades efetivas de cada ligante foram obtidas considerando os OMLs e suas polarizabilidades localizados em determinadas regiões. Os parâmetros de intensidade foram calculados utilizando diversas abordagens e considerando diferentes regiões, sendo também possível através desses cálculos obter os valores para as polarizabilidades de recobrimento das ligações $\text{Eu}^{3+}\text{-L}$. Para tais cálculos foram utilizados os modelos SOM e BOM. Os resultados das otimizações estruturais mostraram uma boa concordância com estruturas experimentais. Foi observado nos cálculos dos parâmetros Ω_λ que regiões muito extensas dos ligantes não são adequadas para representar o ambiente próximo ao íon metálico e que regiões mais localizadas levaram a valores mais próximos dos experimentais. A utilização do método fazendo uso do BOM se mostrou um passo importante para a obtenção de parâmetros de intensidade teóricos livre de parâmetros ajustáveis, podendo ser utilizada no design de novos compostos.

Palavras-chave: Lantanídeos, Európio, Parâmetros de intensidade, polarizabilidade, β -dicetonatos.

ABSTRACT

The search for understanding the mechanisms governing the intraconfigurational 4f-4f transitions intensities in Ln^{3+} ions is a topic that has been widely studied. For decades, several researchers have contributed to the development of models that describe this phenomenon as precisely as possible. Among them, SOM (*Simple Overlap Model*) and BOM (*Bond Overlap Model*) consider the effects of the covalent character of the Ln^{3+} -ligand atom bond, which have influence on transitions intensities, in the calculation of the theoretical intensity parameters Ω_λ . This work reports the theoretical study of Ω_λ parameters and properties of the chemical environment for compounds of general formulas $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ and $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}']$, where, L= hmpa (hexamethylphosphoramide), tppo (triphenylphosphine oxide), tbpo (tributylphosphine oxide) or top (trioctylphosphine oxide) and L' = hmpa or tppo, and $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ and $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$, where $\beta\text{-dic}$ = acac (acetylacetonate) or bzac (benzoylacetonate) and phen = 1,10-phenanthroline. The complex structures were optimized using the B3LYP methods, for compounds with dbm and Sparkle/PM3, for those with acac and bzac. Localized molecular orbital (LMO) calculations were also carried out considering the contribution of each LMO to the total polarizability, in order obtain more localized properties around the Eu^{3+} ion. The effective polarizabilities of each ligand were obtained considering the LMOs and their polarizabilities located in certain regions. The intensity parameters were calculated using different approaches and considering different regions, and it was also possible through these calculations to obtain the values for the overlap polarizabilities for the Eu^{3+} -L bonds. For such calculations, the SOM and BOM models were used. The results of the structural optimizations showed a good agreement with experimental data. It was observed in the calculations of Ω_λ that very large regions of the ligands are not suitable to represent the environment close to the metal ion and that more localized regions led to values closer to the experimental ones. The methodology using BOM proved to be an important step towards obtaining theoretical intensity parameters free of adjustable parameters, which can be used in the design of new compounds.

Keywords: Lanthanides, Europium, Intensity parameters, Polarizability, β -diketonates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama parcial de níveis de energia de um íon Ln^{3+} mostrando os desdobramentos relativos a diferentes tipos de perturbação.	8
Figura 1.2	Exemplos de compostos de íons Ln^{3+} contendo ligantes (a) β -dicetonatos, (b) carboxilatos, (c) amidas e (d) aminas heteroaromáticas.	9
Figura 1.3	Estrutura do ânion de um tetraquis-dicetonato.	10
Figura 1.4	Diagrama esquemático representando um complexo tetraquis-dicetonato de íon Ln^{3+} ligado eletrostaticamente a uma superfície funcionalizada com um cátion orgânico.	11
Figura 1.5	Esquema geral mostrando diferentes rotas de síntese de complexos tris- β -dicetonatos: a) substituição de moléculas de água nos aquo-complexos e b) rota direta.	14
Figura 1.6	Cristal luminescente do complexo $[\text{Tb}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$	16
Figura 1.7	Representação gráfica do modelo tradicional para o mecanismo AD. O campo incidente, junto do somatório dos campos induzidos pelos ligantes, compõem o campo total.	27
Figura 1.8	Sistema de coordenadas com centros no metal (M) e no ligante (L).	28
Figura 1.9	Correlações Coulômbicas não-nulas entre: a) O momento de quadrupolo θ_{xy} do íon metálico e o momento de dipolo μ_x no ligante e b) O momento de quadrupolo $\theta_{x^2-y^2}$ do íon metálico e o momento de dipolo μ_y no ligante, em um complexo trigonal plano.	28
Figura 1.10	Representação gráfica do Bond Overlap Model (BOM) para o mecanismo AD. O dipolo induzido $\vec{\mu}_{ind}$ que afeta o íon central é composto por uma componente tanto do ligante ($\alpha' \vec{E}_{inc}$) como do recobrimento na ligação química ($\alpha_{OP} \vec{E}_{inc}$).	31
Figura 1.11	Fórmulas estruturais de ligantes bis-fosfinóxidos.	34
Figura 1.12	Mecanismo de sensibilização de luminescência do íon lantanídeo em que a estrutura de níveis de energia de ligantes heteroaromáticos atuam como	35

	estrutura intermediária.	
Figura 2.1	Geometrias dos ligantes utilizados nos complexos de Eu ³⁺ e definição das regiões PI, 1 e 2 para cada ligante.	40
Figura 2.2	Representação geral da transformação entre geometrias a) inicial, b) intermediária e c) final para os complexos com acac.	43
Figura 3.1	Estruturas otimizadas (B3LYP) dos compostos a) [Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tppo) ₂] e b) [Eu(dbm) ₃ (tppo)]. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.....	47
Figura 3.2	Comparação entre as estruturas experimental e otimizada (SPARKLE/PM3) do composto [Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂] a) para a molécula inteira e b) para o poliedro de coordenação.	48
Figura 3.3	Estruturas de alguns dos ligantes estudados e OMLs (Região 1) utilizados para obter as polarizabilidades efetivas (α') dos grupos coordenantes.	49
Figura 3.4	Parâmetros de intensidade teóricos a) Ω_2 e Ω_4 e b) suas razões Ω_2/Ω_4 para os complexos Eu- β -acac-phen seguindo a transformação de geometria. Os pontos (i), (ii) e (iii) representam o mono, um intermediário e o tris, respectivamente....	58
Figura 3.5	Parâmetros de intensidade teóricos a) Ω_2 e Ω_4 e b) suas razões Ω_2/Ω_4 para os complexos Eu- β -bzac-phen seguindo a transformação de geometria. Os pontos (i), (ii) e (iii) representam o mono, um intermediário e o tris, respectivamente....	58
Figura 3.6	Esquema mostrando a substituição dos ligantes NO ₃ ⁻ , localizados em posições opostas, por ligantes a) acac e b) bzac, entre os passos 4 e 5 de suas respectivas simulações. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.....	59
Figura 3.7	Variação de ângulos diedrais (θ) entre ligantes NO ₃ ⁻ (do passo 0 ao 4) ou ligantes acac (do passo 5 ao 32) que se encontram em posições opostas nos compostos.....	60
Figura 3.8	a) Variação de um ângulo θ' selecionado entre ligantes acac' e phen. b) Estrutura indicando o ângulo θ' monitorado. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.....	61
Figura 3.9	Esquema mostrando a variação dos ângulos diedrais θ entre os anéis quelantes	62

	dos ligantes acac, localizados em posições opostas, entre os passos 12 e 13. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.....	
Figura 3.10	Esquema mostrando a variação dos ângulos diedrais θ entre os anéis quelantes dos ligantes acac, localizados em posições opostas, entre os passos 21 e 22. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.....	62
Figura 3.11	Variação de ângulos diedrais (θ) entre ligantes NO_3^- (do passo 0 ao 4) ou ligantes bzac (do passo 5 ao 32) que se encontram em posições opostas nos compostos.....	63
Figura 3.12	Variação de um ângulo θ' selecionado entre ligantes bzac' e phen. b) Estrutura indicando o ângulo θ' monitorado. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.	64
Figura 3.13	Esquema mostrando a variação dos ângulos diedrais θ entre os anéis quelantes dos ligantes bzac, localizados em posições opostas, entre os passos 11 e 12. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.	65
Figura 3.14	Esquema mostrando a variação dos ângulos diedrais θ entre os anéis quelantes dos ligantes bzac, localizados em posições opostas, entre os passos 26 e 27. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.	66
Figura C1	Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$ otimizada através do método B3LYP.....	87
Figura C2	Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{hmpa})_2]$ otimizada através do método B3LYP.....	87
Figura C3	Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{hmpa})]$ otimizada através do método B3LYP.	88
Figura C4	Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$ otimizada através do método B3LYP.....	88
Figura C5	Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{tppo})]$ otimizada através do método B3LYP.....	89
Figura C6	Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tbpo})_2]$ otimizada através do método B3LYP.....	89
Figura C7	Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$ otimizada através do método B3LYP.....	90

Figura C8	Estrutura do complexo [Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂] otimizada através do método SPARKLE/PM3.....	90
Figura C9	Estrutura do complexo [Eu(acac) ₃ (phen)] otimizada através do método SPARKLE/PM3.....	91
Figura C10	Estrutura do complexo [Eu(bzac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]. otimizada através do método SPARKLE/PM3.....	91
Figura C11	Estrutura do complexo [Eu(bzac) ₃ (phen)] otimizada através do método SPARKLE/PM3.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Erros RMSD entre as estruturas otimizadas e obtidas experimentalmente.....	45
Tabela 3.2	Polarizabilidades calculadas para os ligantes isolados. As polarizabilidades isotrópicas médias $\bar{\alpha}^{PI}$, $\bar{\alpha}^1$ e $\bar{\alpha}^2$ correspondem às regiões PI, 1 e 2, respectivamente. A polarizabilidade isotrópica média total dos ligantes é dada por $\bar{\alpha}_{mol}$	50
Tabela 3.3	Comprimentos de ligação R e polarizabilidades de recobrimento α_{OP} para cada ligação Eu–L nos compostos β -dicetonatos com o ligante phen.....	53
Tabela 3.4	Comprimentos de ligação R e polarizabilidades de recobrimento α_{OP} para cada ligação Eu–L nos compostos com os ligantes dbm e fosfinóxidos.....	55
Tabela 3.5	Parâmetros de intensidade Ω_2 experimentais e teóricos (10^{-20} cm ²) obtidos através das abordagens A, B, C e D.....	56
Tabela 3.6	Parâmetros de intensidade Ω_4 experimentais e teóricos (10^{-20} cm ²) obtidos através das abordagens A, B, C e D.....	56
Tabela 3.7	Razões Ω_2/Ω_4 experimentais e teóricas para os compostos de fórmulas [Eu(β -dic)(NO ₃) ₂ (phen) ₂] e [Eu(β -dic) ₃ (phen)].....	67
Tabela B1	Valores de α' (em Å ³) para cada átomo ligante pertencente a tipos específicos de ligantes (acac, bzac e NO ₃ ⁻) nos passos de separação em que uma phen deixa o composto de coordenação. Para cada passo, começando do mono (passo = 0, [Eu(β -dic)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]) até o tris (passo = 32, [Eu(β -dic) ₃ (phen)]), S é a distância de separação (em Å) entre a phen (centro geométrico entre seus átomos de nitrogênio) e o íon Eu ³⁺ . O valor de α' para a phen se manteve constante em 0,45 Å ³	85
Tabela D1	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(acac) ₃ (phen)] com estrutura otimizada através do método SPARKLE/PM3.....	93
Tabela D2	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂] com estrutura otimizada através do método SPARKLE/PM3.....	95
Tabela D3	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(bzac) ₃ (phen)] com estrutura otimizada através do método SPARKLE/PM3.....	98

Tabela D4	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(bzac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂] com estrutura otimizada através do método SPARKLE/PM3.....	101
Tabela D5	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm) ₃ (hmpa)] com estrutura otimizada através do método B3LYP.....	103
Tabela D6	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(hmpa) ₂] com estrutura otimizada através do método B3LYP.....	108
Tabela D7	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm)(NO ₃) ₂ (hmpa) ₂] com estrutura otimizada através do método B3LYP.....	112
Tabela D8	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm) ₃ (tppo)] com estrutura otimizada através do método B3LYP.....	115
Tabela D9	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tppo) ₂] com estrutura otimizada através do método B3LYP.....	120
Tabela D10	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tbpo) ₂] com estrutura otimizada através do método B3LYP.....	124
Tabela D11	Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(topo) ₂] com estrutura otimizada através do método B3LYP.....	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

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

α – Polarizabilidade

α_{OP} – polarizabilidade de recobrimento da ligação Ln^{3+} –ligante

α_{mol} – polarizabilidade molecular total

ψ – Funções de onda do centro metálico

τ – Tempo de vida

χ – Funções de onda do ligante

Ω_{λ} – Parâmetro de intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{\lambda}$

AD – Acoplamento Dinâmico

A_{nrad} – Taxa de decaimento não-radiativa

A_{rad} – Taxa de decaimento radiativa

A_{total} – Taxa de decaimento total

acac – acetilacetato

BOM – Modelo de Recobrimento da Ligação (*Bond Overlap Model*)

bipy – 2,2'-bipiridina

bzac – Benzoilacetato

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

DEF – Dipolo-Elétrico Forçado

DMCLs – Dispositivos Moleculares Conversores de Luz

dbm – Dibenzoilmetanoato

dpm – dipivaloilmetano

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

Eu^{3+} – Íon európio trivalente

Gd^{3+} – Íon gadolínio trivalente

H_{CL} – Hamiltoniano do campo ligante

hmpa – hexametilfosforamida

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

L – Ligantes

Ln^{3+} – Íon lantanídeo trivalente

NC – Número de Coordenação

OLEDs – Dispositivos orgânicos emissores de luz

OML – Orbital Molecular Localizado

P – Força do oscilador

phen – 1,10-fenantrolina

RMSD – Desvio Médio Quadrático (*root-mean-square deviation*)

SOM – Simple Overlap Model

Tb³⁺ – Íon térbio trivalente

TCLM – Transferência de carga ligante-metal

TG – Análise Termogravimétrica

tbpo – tributilfosfinóxido

topo – trioctilfosfinóxido

tppo – trifenilfosfinóxido

VIE – Valência Iônica Específica

DFT – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional de Densidade)

B3LYP – Funcional de troca de 3 parâmetros de Becke e correlação de Lee-Yang-Parr

aug-cc-pVDZ – *Augmented Correlation-Consistent Polarized Valence Double-Zeta*

GAMESS – *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*

α^{PI} – Polarizabilidade efetiva da região de par isolado

α^1 – Polarizabilidade efetiva da região 1

α^2 – Polarizabilidade efetiva da região 2

JOYSpectra – Programa Judd-Ofelt Spectroscopy

g – Fatores de carga

α' – Polarizabilidades efetivas dos ligantes

$\bar{\alpha}^{PI}$ – Polarizabilidade isotrópica média da região de par isolado

$\bar{\alpha}^1$ – Polarizabilidade isotrópica média da região 1

$\bar{\alpha}^2$ – Polarizabilidade isotrópica média da região 2

$\bar{\alpha}_{mol}$ – Polarizabilidade isotrópica média total

SUMÁRIO

1. Introdução	2
1.1. Introdução e motivação	2
1.2. Objetivos	5
1.3. Fundamentação teórica	6
1.3.1. Os íons lantanídeos trivalentes.....	6
1.3.2. Compostos de Coordenação de íons lantanídeos.....	8
1.3.3. Complexos tetraquis- e tris-dicetonatos.....	10
1.3.4. Complexos bis- e mono-dicetonatos.....	15
1.3.5. Polarizabilidade.....	17
1.3.6. Intensidade das transições intraconfiguracionais- $4f^N$	19
1.3.6.1. Mecanismo de Dipolo Elétrico Forçado.....	19
1.3.6.2. Mecanismo de Acoplamento Dinâmico.....	26
1.3.6.3. Outras contribuições para intensidades das transições $4f-4f$	30
1.3.6.4. Valência iônica específica e fatores de carga.....	32
1.3.7. Complexos de íons Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos e fenantrolina.....	33
2. Metodologia	37
2.1. Sistemas estudados.....	37
2.2. Otimização das geometrias dos complexos	37
2.3. Cálculos de orbitais moleculares localizados (OMLs) e polarizabilidades efetivas dos ligantes	38
2.3.1. Definição das regiões nos ligantes.....	38
2.4. Cálculo de propriedades da ligação $Eu^{3+}-L$ e dos parâmetros de intensidade Ω_λ teóricos	40
2.4.1. Definição das abordagens para obtenção dos parâmetros de intensidade teóricos.....	41
2.4.2. Estudo do comportamento de Ω_λ com a transformação de <i>mono-</i> para <i>tris</i> -dicetonato	42
3. Resultados e discussão.....	45
3.1. Otimização de geometrias.....	45
3.1.1. Complexos de dbm com fosfinóxidos.....	46

3.1.2. Complexos β -dicetonatos com 1-10-fenantrolina.....	48
3.2. Orbitais moleculares localizados e polarizabilidades efetivas dos ligantes.....	48
3.3. Cálculo de polarizabilidades de recobrimento e parâmetros de intensidade teóricos.....	52
3.3.1 Polarizabilidades de recobrimento (α_{OP}).....	52
3.3.2. Parâmetros de intensidade teóricos (Ω_λ).....	56
3.4. Variação dos valores de Ω_λ com a simulação de uma transformação <i>mono- tris</i> -dicetonato ...	58
Conclusões	68
Referências.....	69
APÊNDICE A – Procedimentos de síntese dos complexos estudados.	83
A1. Sínteses dos complexos $[Eu(dbm)_3L]$ [18].....	83
A2. Sínteses dos complexos $[Eu(dbm)_2(NO_3)L_2]$ [18,85].....	83
A3. Síntese do complexo $[Eu(dbm)(NO_3)_2(hmpa)_2]$ [18]	83
A4. Sínteses dos complexos $[Eu(\beta\text{-dic})(NO_3)_2(phen)_2]$ [129]	84
A5. Síntese dos complexos $[Eu(\beta\text{-dic})_3(phen)]$	84
APÊNDICE B – Transformação entre compostos <i>mono-</i> e <i>tris</i> -dicetonatos	85
APÊNDICE C – Estruturas otimizadas dos complexos.....	87
APÊNDICE D – Coordenadas cartesianas dos complexos otimizados	93
ANEXO A – Artigo publicado.	139
.....	139

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1. Introdução e motivação

Os compostos de coordenação de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) vem sendo estudados de forma ampla nas últimas décadas, em grande parte por causa das propriedades espectroscópicas peculiares apresentadas por eles. Podem ser citadas diversas aplicações desses compostos, como sensores químicos e de temperatura, marcadores luminescentes, sondas em fluoroimunoensaios, camadas emissoras em OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*), entre outras [1–6]. Essas aplicações fazem proveito de propriedades como longos tempos de vida de luminescência (da ordem de 10^{-3} s), grandes deslocamentos Stokes e perfil espectral de emissão caracterizado por bandas finas, que conferem cores de emissão com alta pureza [6]. Essas propriedades estão relacionadas diretamente à configuração eletrônica desses íons, na qual o orbitais $4f$, que são sucessivamente preenchidos ao longo do grupo, são blindados de interações externas pelos orbitais preenchidos $5s$ e $5p$. Devido a essa característica, muitas propriedades espectroscópicas em seus compostos são semelhantes às encontradas no íon Ln^{3+} no estado gasoso.

Uma grande atenção tem sido dada a compostos contendo o íon európio trivalente (Eu^{3+}), o qual apresenta geralmente emissão intensa de cor vermelha. Seus espectros apresentam normalmente como banda mais intensa a referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, com comprimento de onda em torno de 612 nm. Outra característica peculiar do íon Eu^{3+} é o fato de seu principal nível emissor, $^5\text{D}_0$, ser não-degenerado, permitindo assim uma mais precisa interpretação de seus espectros [7].

A natureza proibida das transições intraconfiguracionais $4f-4f$ é responsável pelos baixos coeficientes de absortividade molar das espécies Ln^{3+} , tornando sua excitação direta pouco atrativa no que diz respeito a aplicações que demandem altas intensidades de luminescência [8]. Entretanto, no ano de 1942, Weissman percebeu que havia um aumento significativo da intensidade de emissão do íon Eu^{3+} quando este se encontrava coordenado por certas espécies que apresentavam forte absorção na região do ultravioleta. Esse fenômeno é conhecido atualmente como *efeito antena* e leva em consideração que haja uma eficiente transferência de energia entre o ligante e o íon Ln^{3+} , o qual emite radiação característica [9]. Após as observações de Weissman, houve um grande esforço para a obtenção de complexos

de íons Ln^{3+} com ligantes que funcionassem como antenas, com destaque para as β -dicetonas [10,11].

A natureza das interações Ln^{3+} –ligante em compostos destes metais sempre foi objeto de considerável interesse. Tendo em vista o fato de os orbitais f nos íons Ln^{3+} serem blindados do ambiente externo, frequentemente é levantada a questão sobre a natureza da ligação química entre o metal e as espécies ligantes, a qual é importante na descrição da separação dos níveis de energia [7,12–14]. Portanto, a quantificação ou estimativa dos efeitos de covalência, no sentido químico do compartilhamento de elétrons de valência, se torna um tema relevante.

Moura Jr e colaboradores recentemente desenvolveram um novo modelo, o Modelo de Recobrimento da Ligação (*Bond Overlap Model, BOM*), com uma proposta de modificação da componente associada ao mecanismo de acoplamento dinâmico (AD) para o cálculo dos parâmetros de intensidade Ω_λ , incluindo explicitamente a polarizabilidade associada ao recobrimento da ligação Ln^{3+} –ligante (α_{OP}) [15,16]. O caráter covalente dessas ligações tem sido associada frequentemente ao parâmetro de intensidade Ω_2 [17]. Porém, através de cálculos das contribuições da polarizabilidade de recobrimento α_{OP} para os parâmetros Ω_λ , foi demonstrado que Ω_2 na verdade possui pouca contribuição com a covalência, sendo os parâmetros com $\lambda = 4$ e 6 os indicadores mais relevantes de covalência [15,16]. A utilização do modelo BOM em conjunto com o Modelo Simples de Recobrimento (*Simple Overlap Model, SOM*) nestes trabalhos mostrou que os parâmetros de intensidade teóricos de vários compostos de coordenação de íons Ln^{3+} podem ser obtidos inclusive sem a utilização de parâmetros ajustáveis [15,16].

A teoria no presente trabalho é importante por permitir simular o ambiente químico próximo ao Ln^{3+} com maior precisão e, além disso, também permite a separação das contribuições entre os mecanismos de Dipolo Elétrico Forçado (DEF) e Acoplamento Dinâmico (AD) na descrição dos Ω_λ . Esta separação não pode ser obtida por meio do experimento porque as duas contribuições têm a mesma forma. Vale salientar que apenas contribuição do DEF deve ser utilizada nos cálculos de transferência de energia e, conseqüentemente, na obtenção dos rendimentos quânticos de emissão (razão entre o número de fótons emitidos pelo íon e o número de fótons absorvidos pelos ligantes) [18].

Neste trabalho a proposta é fazer uso desses modelos, no intuito de calcular os parâmetros de intensidade teóricos, entre outras propriedades, para sistemas já amplamente estudados experimentalmente por nosso grupo de pesquisa [19,20], bem como investigar a

influência da polarizabilidade e variações geométricas nos valores desses parâmetros. Desse modo, mais informações à cerca das características desses compostos podem ser obtidas, ajudando a obter mais dados quanto à eficiência da proposta do BOM.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral investigar teoricamente compostos com íons Eu^{3+} coordenados a ligantes β -dicetonatos (dbm, acac e bzac), fosfinóxidos (hmpa, tppo, tbpo e topo) e fenantrolina (phen), através de estruturas, polarizabilidades e parâmetros de intensidade de luminescência, fazendo uso do modelo BOM.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- 1) Otimizar as estruturas dos complexos através dos métodos B3LYP e Sparkle/PM3.
- 2) Realizar cálculos de orbitais moleculares localizados (OML) e calcular as contribuições de cada OML para a polarizabilidade total dos ligantes;
- 3) Definir regiões nas moléculas dos ligantes, com base na proximidade com o íon Ln^{3+} , e obter suas polarizabilidades efetivas nessas regiões, de modo a estudar a influência de cada uma delas nos resultados dos cálculos de parâmetros de intensidade;
- 4) Obter os parâmetros de intensidade teóricos Ω_λ , utilizando várias abordagens, por meio do software JOYSpectra [16], o qual traz a inclusão dos modelos BOM e SOM;
- 5) Analisar variações dos parâmetros de intensidade durante a simulação de uma transformação de um composto *mono*-dicetonato para um *tris*-dicetonato.

1.3. Fundamentação teórica

1.3.1. Os íons lantanídeos trivalentes

Os lantanídeos são uma classe de elementos químicos caracterizados pelo preenchimento sucessivo da subcamada $4f$ interna, apresentando configurações eletrônicas gerais $[\text{Xe}]4f^N 6s^2$ ao longo da série, exceto para Ce, Gd e Lu, em que a configuração $[\text{Xe}]4f^N 6s^2 5d^1$ é assumida [12,21]. Essa especificidade na estrutura eletrônica intrínseca atribui propriedades espectroscópicas, químicas e magnéticas únicas para esses elementos e seus íons, tornando-os imprescindíveis em diversas aplicações, desde a produção de ímãs [22,23] a sensores químicos e marcadores para espécies biológicas luminescentes [24]. Essa potencialidade para aplicações, associada a aspectos como reservas dos minerais e fatores ambientais relacionados à produção dos óxidos e separação dos lantanídeos tornou-se atualmente uma das fontes de tensões econômicas e diplomáticas entre alguns países [25].

Na maioria dos compostos, os lantanídeos encontram-se na forma de espécies trivalentes, Ln^{3+} (conf. $[\text{Xe}]4f^N$), devido às menores energias de ionização associadas aos elétrons de valência nas subcamadas $6s$ e $5d$. Por outro lado, as subcamadas $5s$ e $5p$ preenchidas do cerne da configuração do Xe, possuem grandes extensões radiais, e blindam os orbitais $4f$ dos íons trivalentes de interações químicas efetivas com orbitais do ambiente químico mais próximos. Consequentemente, as interações químicas Ln-ligantes em compostos de coordenação podem ser consideradas essencialmente iônicas. Adicionalmente, o efeito de “contração lantanídica”, causado pela blindagem imperfeita entre os elétrons da subcamada $4f$, fornece propriedades químicas bastante semelhantes ao longo da série dos lantanídeos, tornando-os de difícil separação. Portanto, a natureza interna dos orbitais $4f$ e a contração eletrônica fornece alta dureza aos íons Ln^{3+} , tornando-os mais facilmente coordenados por ligantes contendo sítios doadores na seguinte ordem de preferência: $\text{O} > \text{N} > \text{S}$ [26]. Deve-se ressaltar que o caráter não-direcional das ligações Ln^{3+} -Ligantes causa uma alta labilidade nos compostos de coordenação dos íons lantanídeos em solução.

A estrutura de níveis de energia eletrônicos dos íons Ln^{3+} pode ser compreendida tomando como base o conjunto de microestados eletrônicos e considerando um modelo de acoplamento de momentos angulares. O Hamiltoniano associado com todas as interações intrínsecas dos elétrons na configuração $4f$ possuem vários termos, sendo os principais, as repulsões intereletrônicas ($H_{ee} = \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$) e as interações spin-orbita ($H_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i \cdot s_i$)

(Eq. 1). Apesar de a interação spin-orbita resultar em funções definidas pelos valores de L , S , J e M_J , as funções são melhor descritas no acoplamento intermediário, $|(4f^N)LSJM_J\rangle = \sum_{\alpha LS} C(\alpha LS) |(4f^N)LSJM_J\rangle$, em que $C(\alpha LS)$ são coeficientes que resultam das contribuições de termos não-diagonalizados em L e S . Deve-se ressaltar que neste caso, L e S não são bons números quânticos [27].

$$V = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Z}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i \cdot s_i \quad (1)$$

Em adição às interações do íon livre supracitadas, os elétrons $4f$ dos íons lantanídeos sofrem interações repulsivas com os elétrons do ambiente circunvizinho, quando estes fazem parte de compostos químicos. Neste caso, o termo Hamiltoniano associado às interações de campo ligante ($H_{CL} = \sum_i \sum_{k=1} \frac{1}{r_{ik}}$), em que i refere-se aos elétrons do centro metálico e k aos ligantes no modelo de cargas pontuais, também devem ser levadas em consideração. No entanto, como mencionado anteriormente, o caráter interno dos orbitais $4f$ preserva esses orbitais de interações mais efetivas com o ambiente químico. Consequentemente, a magnitude das interações de campo ligante é várias ordens de magnitude (10^2 cm^{-1}) inferior àquelas do íon livre. Portanto, pode-se considerar que o campo ligante exerce uma pequena perturbação na estrutura de níveis de energia dos íons Ln^{3+} .

O Hamiltoniano H_{CL} pode ser escrito na forma de operadores tensoriais, $\sum_{k,q} B_k^{(q)} C_k^{(q)}$, em que $B_k^{(q)}$ é denominado parâmetro de campo ligante e $C_k^{(q)}$ são os operadores tensoriais de Racah de posto k [28]. Apesar dos valores de k poderem ser pares ou ímpares, somente os termos pares possuem contribuições diferentes de zero no cálculo das energias dos estados intraconfiguracionais, em uma primeira aproximação. Assim, considerando a paridade e as regras de triangularidade para os orbitais f , os valores de k estão restritos aos valores 2, 4 e 6 [27].

Deve-se ressaltar que, no modelo de cargas pontuais, o Hamiltoniano H_{CL} deve ser definido na simetria do ambiente químico associado ao arranjo das cargas que representam os ligantes ao redor (**Figura 1.1**). Neste contexto, as funções resultantes são caracterizadas por funções definidas como $|(4f^N)LSJM_J, \Gamma_i\rangle = \sum_{\alpha, L, S, J, M_J} A(\alpha, L, S, J, M_J) |(4f^N)LSJM_J, \Gamma_i\rangle$, em que Γ_i é uma representação irredutível do grupo. Como expresso nessas funções de onda,

o único rótulo preservado na função é a representação irredutível do grupo de simetria, sendo que, devido ao efeito do campo ligante, J não pode ser considerado um bom número quântico. Assim, essas funções representam as misturas dos J 's e podem explicar relaxações das regras de seleção em relação ao número quântico J . Por exemplo, no íon Eu^{3+} a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é proibida, no entanto, as misturas de estados com valores de $J = 2$ no estado com $J = 0$ contribuem com termos diferentes de zero para o elemento de matriz do operador de dipolo elétrico associado a esta transição.

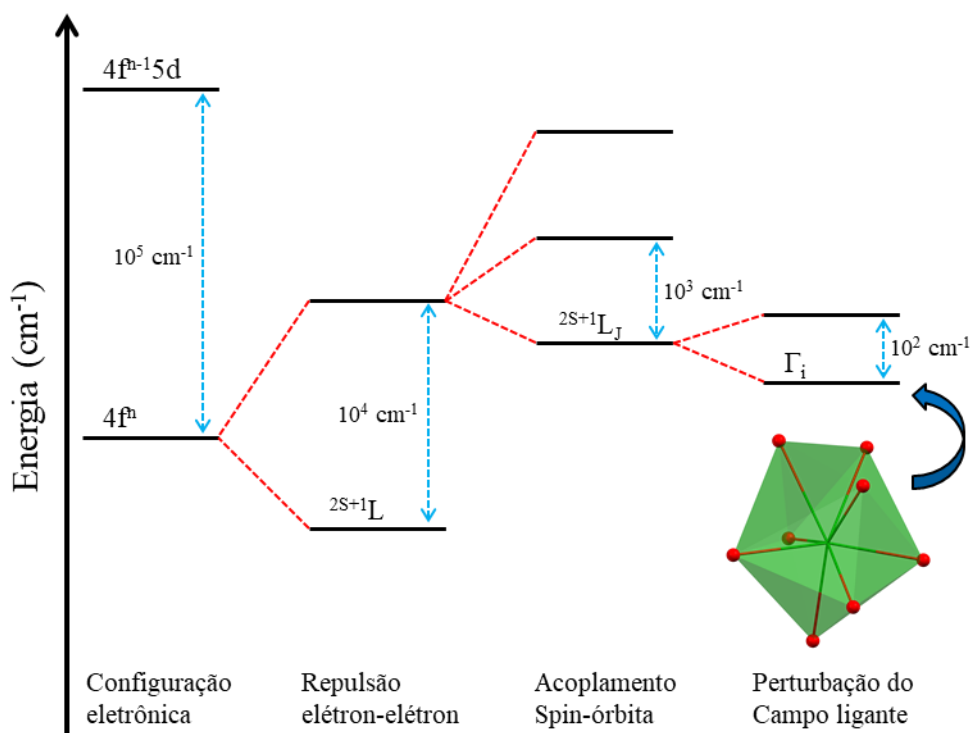


Figura 1.1. Diagrama parcial de níveis de energia de um íon Ln^{3+} mostrando os desdobramentos relativos a diferentes tipos de perturbação [19].

1.3.2. Compostos de coordenação de íons lantanídeos

Os compostos de coordenação de íons lantanídeos trivalentes representam uma das classes de sistemas mais investigadas na literatura, principalmente na área de materiais com propriedades luminescentes. O interesse nesse campo de pesquisa teve como força motriz o trabalho desenvolvido por Weissman [9], sobre o mecanismo de transferência de energia intramolecular Ligante-Metal e sensibilização da luminescência do íon Eu^{3+} em complexos, além dos trabalhos de Judd [29,30] e Ofelt [31], sobre as intensidades das transições intraconfiguracionais- $4f^N$. Desde então, um grande número de trabalhos vem sendo publicado abordando síntese, estruturas e propriedades luminescentes e magnéticas desses sistemas [32–

35]. No entanto, devido ao caráter de ácido duro dos íons lantanídeos trivalentes, os compostos com ligantes apresentando grupos funcionais duros, em particular aqueles contendo grupos carbonila e átomos de nitrogênio como sítios doadores, tais como cetonas, amidas, aminas e carboxilatos (**Figura 1.2**), ganharam destaques devido às suas maiores estabilidades termodinâmicas [36–38]. Dentre estes, muitos são caracterizados por uma estrutura base em que três ou quatro ligantes quelantes estão coordenados aos centros metálicos, resultando nas classes tris- e tetraquis- complexos, respectivamente [4,6,39,40].

Deve-se ressaltar que, no caso dos compostos com carboxilatos, estruturas mais complexas podem ser obtidas devido à habilidade desses ligantes atuarem em pontes entre diferentes centros metálicos [41,42].

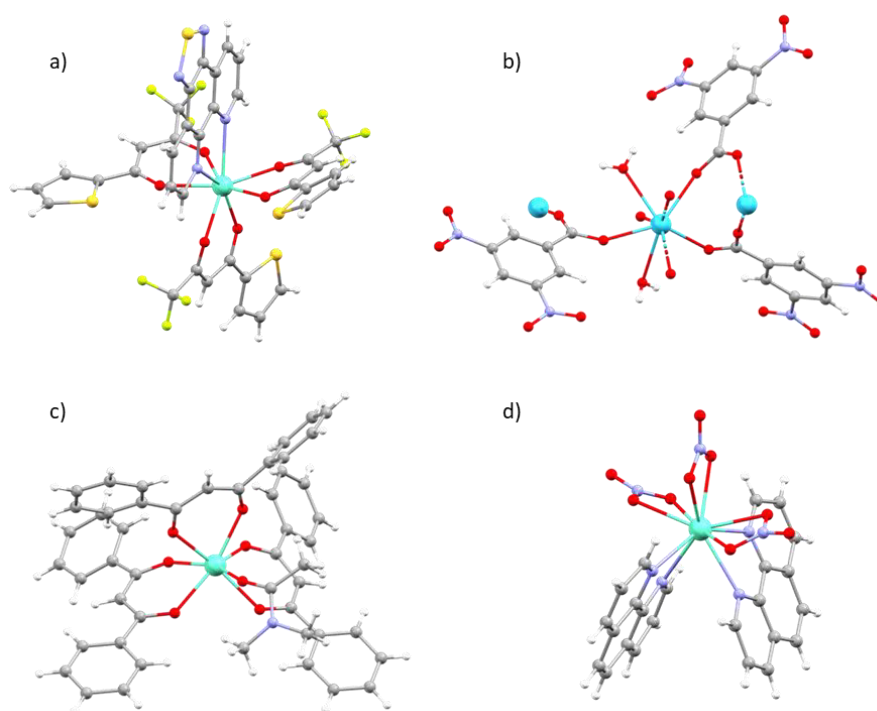


Figura 1.2. Exemplos de compostos de íons Ln^{3+} contendo ligantes (a) β -dicetonatos, (b) carboxilatos, (c) amidas e (d) aminas heteroarômicas.

1.3.3. Complexos tetraquis- e tris-dicetonatos

Os compostos tetraquis- são geralmente espécies homoléticas com fórmulas gerais $M[LnL_4]$, em que M é um cátion de um metal alcalino (Li^+ , Na^+ , K^+ ou Cs^+) ou um cátion de uma amina ($M = NH_4^+$, NR_4^+ ou NHR_3^+). No complexo, a esfera de coordenação do centro metálico se encontra saturada pelos ligantes L e o número de coordenação do íon Ln^{3+} é igual a 8 (**Figura 1.3**), adotando o antiprisma quadrado ou dodecaedro como poliedros de coordenação. A síntese desses compostos é geralmente realizada em solução de solventes orgânicos (etanol ou acetona) em proporção mínima de ligante dicetonato 4 vezes superior à quantidade de íons lantanídeos no meio, no sentido de evitar a formação dos tris- complexos. Além disso, é importante evitar o uso de sais de íons coordenantes (tal como NO_3^- e acetatos) e minimizar a quantidade de água nos solventes, considerando a alta estabilidade dos aquo-complexos $[LnL_3(H_2O)_x]$. O valor de x pode ser igual a 1, 2 ou 3, dependendo de fatores estéricos na primeira esfera de coordenação. Na síntese, o reagente precursor do cátion M^+ pode ser uma base neutra (no caso de aminas terciárias), um hidróxido (MOH, NH_4OH ou NR_4OH) ou ainda um sal do cátion (NR_4X).

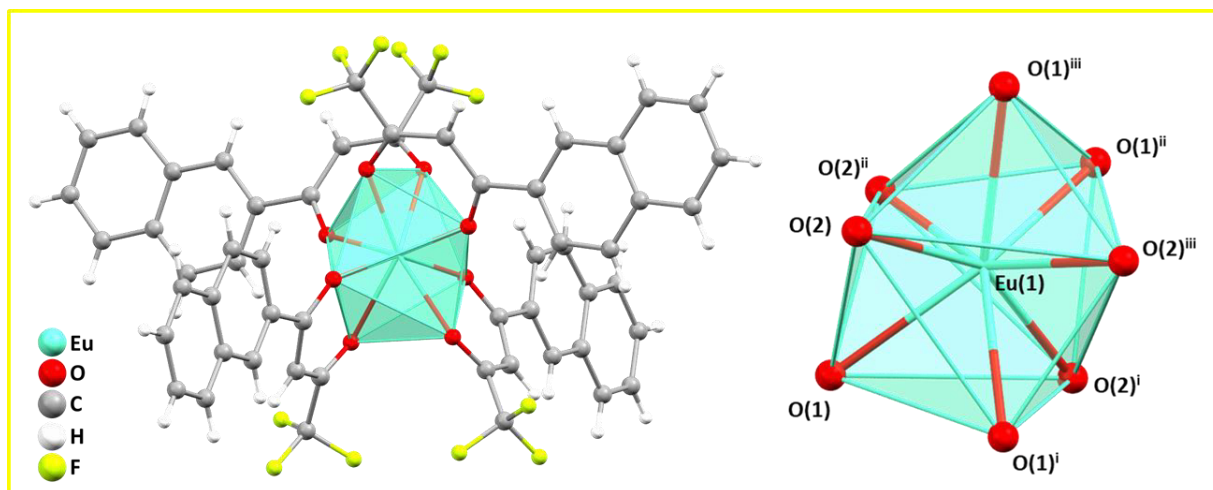


Figura 1.3. Estrutura do ânion de um tetraquis-dicetonato. (Figura modificada da referência [43]).

Considerando que uma única classe de ligantes é encontrada nos complexos tetraquis-, o efeito do ligante sobre a estrutura de níveis de energia do íon lantanídeo pode ser mais facilmente compreendida. Além disso, esses sistemas também podem apresentar estruturas mais rígidas e, conseqüentemente, valores menores de taxas de decaimento não-radiativo em comparação com aquelas observadas para outras classes de complexos [44]. Neste contexto,

os complexos tetraquis- de íons lantanídeos são caracterizados por elevadas intensidades de luminescência e altos valores de eficiência quântica, que é definida como a razão entre as contribuições da taxa radiativa e a taxa total de decaimento de um estado emissor. Por exemplo, foi reportado na literatura que os complexos de fórmula geral $M[EuL_4]$, em que L: tta (tenoiltrifluoroacetato), acac (acetilacetato) ou dbm (dibenzoilmetanato), possuem valores de eficiência quântica acima de 80, 70 e 55%, respectivamente [44]. Neste caso, os ligantes atuam como boas antenas, sensibilizando a luminescência do íon Eu^{3+} .

O comportamento luminescente dos tetraquis-dicetonatos de íons lantanídeos tem sido intensivamente investigado, tanto com os complexos nas formas isoladas, assim como funcionalizados sobre superfícies de sílica-gel e argilominerais [43,45]. Nos materiais funcionalizados, o ânion complexo se encontra ligado por forças eletrostáticas por meio de um cátion orgânico sobre a superfície (**Figura 1.4**). Uma importante característica desses materiais é que o processo de funcionalização aumenta a sensibilização da luminescência devido à menor interação entre os ligantes.

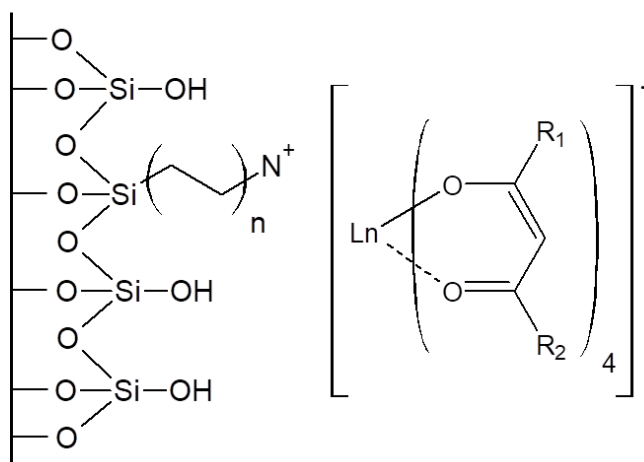


Figura 1.4. Diagrama esquemático representando um complexo tetraquis-dicetonato de íon Ln^{3+} ligado eletrostaticamente a uma superfície funcionalizada com um cátion orgânico.

Apesar de os compostos tetraquis-dicetonatos de Eu^{3+} geralmente exibirem intensidades maiores do que os respectivos tris-dicetonatos, o fato de serem constituídos por espécies iônicas torna suas aplicações mais limitadas, por exemplo, para o design de dispositivos eletroluminescentes. Além disso, essa classe de compostos é menos extensa, considerando que a obtenção de um novo sistema está associada à utilização de um novo contra-ânion, sendo que a mudança do cátion geralmente não causa alterações significativas na primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo. Assim, é comum encontrar complexos

tetraquis- de um dado íon lantanídeo com diferentes cátions apresentando propriedades espectroscópicas bastante similares.

Por outro lado, dentre os compostos de coordenação de íons lantanídeos, os tris-dicetonatos de fórmulas $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}_x]$ são sem dúvidas a classe mais extensivamente investigada, em que L representa um ligante neutro mono, bi ou tridentado [46]. Na literatura é encontrado um número bastante expressivo de complexos em que L é uma molécula do solvente, heteroaromático derivado da 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bipy) ou terpiridina, amida, fosfinóxido, sulfóxido, dentre outros. Neste caso, o número de ligantes neutros na primeira esfera de coordenação depende de fatores estéricos, os quais estão relacionados com os seguintes fatores: raio do íon Ln^{3+} , volumes dos grupos substituintes do ligante dicetonato e do ligante L. Por exemplo, os complexos tris-dipivaloilmetanato de íons lantanídeos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ são geralmente obtidos nas formas diméricas, $[\text{Ln}_2(\text{dpm})_6]$, para os íons lantanídeos leves ou monoméricas, $[\text{Ln}(\text{dpm})_3]$ [47–49], para os íons lantanídeos pesados, ou ainda, complexos de fórmulas $[\text{Ln}(\text{dpm})_3\text{L}]$, para ambos os ligantes monodentados e bidentados [48–53].

Os complexos com ligantes β -dicetonatos contendo grupos arila como substituintes, por sua vez, tendem a adotar a fórmula $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}]$, mesmo quando o ligante L é uma espécie pouco volumosa. Porém, se os ligantes β -dicetonatos contêm somente grupos pouco volumosos, como alquilas de baixo volume molecular, complexos de fórmulas $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}]$, $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}_2]$ ou $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}_3]$ podem ser obtidos, dependendo da denticidade do ligante e de fatores estéricos. Deve-se ressaltar que esta última fórmula é geralmente encontrada para ligantes neutros monodentados [54]. Além das classes de complexos tris- β -dicetonatos de íons lantanídeos, existe ainda a possibilidades de complexos apresentando combinações de ligantes dicetonatos ou ligantes neutros, o que amplia ainda mais o espectro de complexos dessa classe [55].

O tipo de ligante coordenante e fatores estéricos são fundamentais na definição do número de coordenação (NC) do centro metálico, que varia entre 7 e 9 nos complexos tris- β -dicetonatos de íons Ln^{3+} . Nesses compostos, os poliedros de coordenação mais comuns para o centro metálico são do tipo: prisma trigonal monoencapuzado (C_{2v}) ou antiprisma trigonal monoencapuzado (C_{3v}), para NC = 7; dodecaedro (D_{2d}) ou antiprisma quadrado (D_{4d}), para NC = 8 e prisma trigonal triencapuzado (D_{3h}) ou antiprisma quadrado monoencapuzado (C_{4v}), para NC = 9 [56]. Porém, a atribuição do poliedro de coordenação de um centro

metálico pode ser uma tarefa difícil, uma vez que as distorções causadas por interações estéricas ou intermoleculares contribuem para versões distorcidas desses modelos.

Apesar do poliedro de coordenação ser considerado um ponto de partida para interpretações espectrais e propriedades espectroscópicas do íon lantanídeo em complexos, o tipo de átomo doador e sua natureza, considerando a carga e polarizabilidade, devem ser levados em consideração para definir a verdadeira simetria do ambiente químico do centro metálico. Por exemplo, o efeito de perturbação do ambiente químico causado por duas moléculas de água na primeira esfera de coordenação do centro metálico são significativamente diferentes daquelas causadas por dois ligantes fosfinóxidos em que os átomos de oxigênio são muito mais polarizáveis.

Os aquo-tris-dicetonatos de íons lantanídeos representam uma importante classe de sistemas, uma vez que estes são geralmente usados como precursores para a síntese de compostos contendo ligantes neutros orgânicos. Estes compostos são obtidos quando a síntese ocorre em meio aquoso ou em solventes orgânicos (tais como, acetona, etanol e metanol) e na ausência de um ligante doador com habilidade doadora maior do que aquela da molécula da água. No entanto, devido ao caráter duro dos átomos de oxigênio das moléculas de etanol e metanol, é também comum encontrar complexos mistos contendo moléculas desses solventes coordenadas ao íon lantanídeo [57–59]. Em ambas as classes de aquo-complexos, naqueles contendo somente moléculas de água coordenadas ou contendo moléculas de um álcool as ligações de hidrogênio apresentam um papel fundamental na estabilização das estruturas cristalinas [57].

Quanto às propriedades luminescentes, os aquo-complexos possuem baixas intensidades e rendimentos quânticos de luminescência quando comparados com outros complexos tris-dicetonatos de íons lantanídeos, mesmo quando os ligantes atuam como bons sensibilizadores de luminescência. Esse comportamento se deve, principalmente, ao fato da estrutura de energia dos osciladores OH de alta energia atuarem como canais supressores de luminescência por meio do mecanismo multiphonon [60]. Deste modo, os aquo-complexos de íons lantanídeos não são apropriados para aplicações em dispositivos conversores de luz. No entanto, esses sistemas podem ser utilizados como referências para definir a natureza da ligação química do íon Ln^{3+} com outros ligantes, ou ainda, para verificar a contribuição dos ligantes neutros nas propriedades luminescentes dos complexos.

A substituição de moléculas de água (ou moléculas de álcoois) nos aquo-complexos por ligantes neutros com grande habilidade doadora e alta dureza representa uma das

principais rotas de síntese dos complexos tris-dicetonatos de íons lantanídeos (**Figura 1.5a**). No entanto, esses complexos podem ser também preparados por uma rota direta, em que as soluções dos ligantes (β -dicetona e ligante neutro) reagem com a solução do sal do íon lantanídeo na presença de uma base (**Figura 1.5b**).

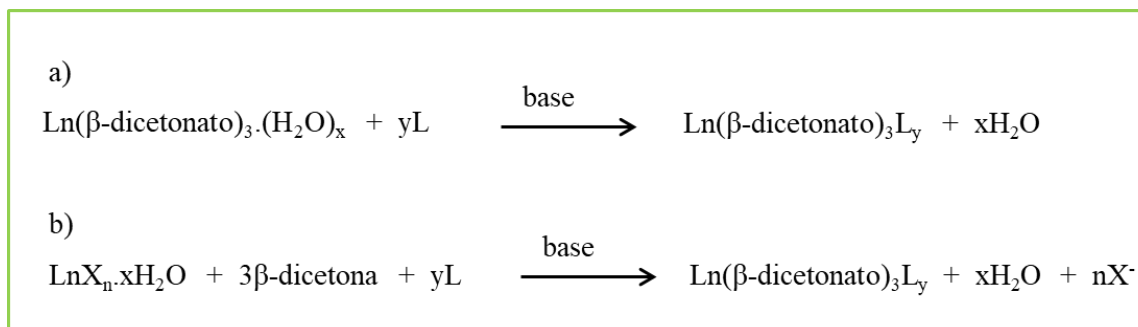


Figura 1.5. Esquema geral mostrando diferentes rotas de síntese de complexos tris- β -dicetonatos: a) substituição de moléculas de água nos aquo-complexos e b) rota direta.

A substituição das moléculas dos solventes não apenas elimina canais eficientes de supressão de luminescência devido aos grupos OH, mas também pode contribuir para alterações estruturais significativas. Esses aspectos podem minimizar os processos não-radiativos, assim como aumentar as taxas radiativas. Desta forma, espera-se que os complexos tris-dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes neutros apresentem propriedades espectroscópicas superiores às das aquo-complexos precursores.

Além de afetar as propriedades espectroscópicas dos complexos tris-dicetonatos de íons lantanídeos, a coordenação dos ligantes neutros aumenta a estabilidade térmica e, também, pode contribuir para a formação de compostos diméricos ou poliméricos [61]. Portanto, esses compostos têm encontrado aplicações em diferentes áreas, tais como camadas emissoras em dispositivos moleculares conversores de luz (OLEDs) [62,63], materiais conversores de comprimento de onda em células solares [64], sensibilizadores luminescentes de dois fótons [65], termômetros luminescentes [66], sensores de íons de metais [67], etc.

Destaca-se ainda o grande número de sistemas poliméricos em que os complexos tris-dicetonatos de íons lantanídeos encontram-se dispersos no material ou quimicamente ligados por meio de um grupo doador na cadeia do polímero [68,69]. Neste tipo de sistema, geralmente a luminescência aumenta com a razão complexo:polímero, atingindo um valor máximo e, em seguida, diminui devido à aproximação entre as moléculas dos complexos que causam a supressão dos estados excitados. Os complexos tris-dicetonatos também podem ser

encontrados modificando as superfícies inorgânicas. A preparação desses materiais envolve inicialmente a funcionalização da superfície com uma molécula coordenante, contendo o grupo β -dicetonato ou um derivado de um ligante neutro e, posteriormente, a superfície é modificada com o complexo de íon lantanídeo [70–73].

1.3.4. Complexos bis- e mono-dicetonatos

Outras classes de compostos dicetonatos de íons lantanídeos têm chamado a atenção de pesquisadores por exibirem propriedades espectroscópicas significativamente diferentes daquelas apresentadas pelos tris- e tetraquis- com o mesmo ligante β -dicetonato. Esses compostos são caracterizados pelas fórmulas gerais $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_2\text{X}(\text{L})_2]$ e $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})\text{X}_2(\text{L})_2]$, sendo denominados nesse trabalho como bis- e mono-dicetonatos [39,47,74–76]. Nestes casos, X é um ligante iônico pequeno, tais como nitrato (NO_3^-) e acetato (CH_3COO^-), e o ligante L é um ligante fosfinóxido ou um heteroaromático derivado da bipyridina ou fenantrolina. Os sistemas mono-dicetonatos podem ainda ser encontrados com fórmula $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})\text{X}_2(\text{L})]$, quando L é um ligante tridentado [77].

Os complexos com as fórmulas supracitadas podem ser obtidos por meio da reação direta entre as soluções etanólicas (ou metanólicas) dos ligantes e dos nitratos, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ou acetatos ($\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) do íon Ln^{3+} , utilizando-se proporções estequiométricas $\beta\text{-dicetonato}:\text{ligante L}:\text{Ln}^{3+}$ iguais a 2:2:1, para a formação dos bis-dicetonatos $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_2\text{X}(\text{L})_2]$, ou igual a 1:2:1, para a formação dos mono-dicetonatos, $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})\text{X}_2(\text{L})_2]$ [78]. No entanto, as reações realizadas em etanol podem resultar em misturas dessas duas classes de complexos, ou ainda, pode resultar na mistura destes com o complexo tris-dicetonato. Quando as reações são realizadas em acetona, o complexo tris-dicetonato é obtido majoritariamente, mesmo utilizando essas proporções.

Os primeiros complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos foram reportados por Melby [79]. Na década de 1980, outros trabalhos abordando a síntese, caracterização e propriedades espectroscópicas de forma qualitativa foram reportados na literatura [74,80], obtendo-se também complexos mono-dicetonatos. Em um desses trabalhos, Karasev e colaboradores [81] correlacionaram a ordem de diminuição na intensidade de luminescência dos complexos $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{hmpa})_2] > [\text{Eu}(\text{dbm})_2\text{NO}_3(\text{hmpa})_2] > [\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$ com base no aumento das energias dos estados excitados dos ligantes dicetonatos. Devido ao fato de alguns dos complexos bis- e mono-dicetonatos não apresentarem propriedades luminescentes similares às aquelas encontradas para os complexos tris-dicetonatos, essas classes

de complexos vinham sendo esporadicamente reportados na literatura, principalmente como subproduto de reações [82,83].

Teotonio e colaboradores [84] investigaram as propriedades estruturais e realizaram estudos teóricos e experimentais sobre as propriedades luminescentes dos complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$, em que Ln é Eu^{3+} ou Gd^{3+} . Naquele estudo, foi observado que as taxas de transferência de energia intramolecular do estado excitado tripleto (T) do ligante para os estados excitados do metal ($\text{T-}^5\text{D}_1$ e $\text{T-}^5\text{D}_0$) no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$ são maiores que as observadas para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$. Esses resultados motivaram a investigação sobre o aumento nas posições dos estados tripletos dos ligantes nos complexos bis- e mono-dicetonatos sobre as propriedades luminescentes dos complexos do íon Tb^{3+} (Figura 1.6), em que foi reportado pela primeira vez que a luminescência deste centro metálico poderia ser sensibilizada significativamente pelos ligantes tta e dbm [39,75].



Figura 1.6. Cristal luminescente do complexo $[\text{Tb}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$.

Pereira [19] revisitou as propriedades dos complexos bis- e mono-dicetonatos do íon Eu^{3+} contendo ligantes fosfinóxidos e demonstrou que a diminuição da luminescência nessa classe de complexos não poderia ser explicada simplesmente pelo aumento nas posições dos estados tripletos e que o estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT) apresenta o papel mais importante na supressão de luminescência observada experimentalmente. Esses resultados foram também correlacionados com dados de aniquilação de pósitron. Estudos sobre a posição dos estados de LMCT e suas alterações com fatores estruturais foram intensivamente investigados por Miranda e colaboradores [47,85]. Estudos adicionais revelam

que os ligantes dicetonatos podem ainda transferir energia para os centros metálicos que emitem na região do infravermelho [86,87].

As propriedades estruturais e luminescentes de alguns complexos mono-(β -dicetonatos) contendo ligantes heteroaromáticos têm sido reportadas, porém estudos mais detalhados sobre esta classe de complexos ainda são escasso na literatura. Os complexos mais comuns sintetizados são aqueles de fórmulas $[\text{Ln}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{terpy})]$ e $[\text{Ln}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, em que terpy é o ligante terpiridina, sendo estes últimos obtidos principalmente para os íons lantanídeos do início da série [77]. A síntese e propriedades luminescentes do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, em que L é o ligante 1,10-fenantrolina e seus derivados, também têm sido reportadas [88]. A baixa intensidade de luminescência dos complexos do íon Eu^{3+} tem sido um fator limitante para suas investigações, porém não são relatados na literatura o motivo dessa baixa intensidade nos complexos mono-dicetonatos com ligantes neutros heteroaromáticos.

Recentemente, as propriedades estruturais e luminescentes dos complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_2\text{NO}_3(\text{phen})_2$ e $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_2\text{NO}_3(\text{bipy})_2$ (em que $\text{Ln} = \text{Eu}$ ou Gd e $\beta\text{-dicetonato} = \text{acac}$, tta ou dbm) foram intensivamente investigadas por Santos [20].

1.3.5. Polarizabilidade

A polarizabilidade (α) é uma propriedade referente à tendência da matéria, quando sujeita a um campo elétrico ($\vec{E}$), de adquirir um momento de dipolo elétrico ($\vec{\mu}$) proporcional a esse campo aplicado. Esse campo elétrico pode ser proveniente tanto de espécies atômicas ou moleculares eletricamente carregadas, como de radiação eletromagnética incidente. É uma propriedade intrínseca da matéria, uma vez que toda ela apresenta em sua constituição partículas elementares que possuem carga elétrica, nomeadamente prótons e elétrons. Quando átomos ou moléculas são sujeitos a um campo elétrico, seus elétrons e seus núcleos são sujeitos a forças elétricas opostas sofrendo uma separação de cargas [89].

O momento de dipolo induzido $\vec{\mu}_{ind}$ está relacionado com a polarizabilidade isotrópica da molécula ou átomo e a intensidade do campo elétrico ($\vec{E}$) através da seguinte equação (Eq. 3):

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}, \quad (3)$$

em que a polarizabilidade α é dada em unidades de $\text{C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$. De modo a facilitar sua utilização, é comum a polarizabilidade ser expressa como o volume de polarizabilidade α' (não confundir com polarizabilidade efetiva, que é denotada pelo mesmo símbolo e será discutida mais adiante). A relação entre α e α' é dada por (Eq. 4):

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (4)$$

em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo [90]. O volume de polarizabilidade tem dimensões de volume e sua unidade é o m^3 , sendo muitas vezes também expresso em $\text{\AA}^3$. No decorrer deste trabalho, quando nos referirmos à polarizabilidade, estaremos na verdade tratando do volume de polarizabilidade α' .

Normalmente, a polarizabilidade de uma molécula é anisotrópica, ou seja, ela depende da orientação da molécula em relação ao campo. Para descrever um meio anisotrópico, um tensor de polarizabilidade de posto dois é definido como uma matriz α 3x3 (Eq. 5):

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}. \quad (5)$$

Os elementos que descrevem a resposta do material paralelamente ao campo elétrico aplicado são aqueles que se encontram na diagonal principal (α_{xx} , α_{yy} e α_{zz}). A média entre os elementos da diagonal principal é chamada de polarizabilidade isotrópica média ($\bar{\alpha}$). Por outro lado, um alto valor de α_{yx} , por exemplo, significa que o campo elétrico aplicado na direção x polariza fortemente o material na direção y.

A polarizabilidade tem uma grande importância no estudo da matéria e de sua interação com a radiação eletromagnética, podendo ser relacionada com propriedades como forças intermoleculares entre espécies químicas, índice de refração (n), força do oscilador de transições entre estados eletrônicos (P), entre outras [90].

1.3.6. Intensidade das transições intraconfiguracionais- $4f^N$

1.3.6.1. Mecanismo de Dipolo Elétrico Forçado

O interesse no desenvolvimento de um modelo teórico para descrever as intensidades das transições em compostos de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) teve início quando o físico inglês Van Vleck [91], em 1937, sugeriu que as bandas finas observadas nesses sistemas eram devidas às transições intraconfiguracionais- $4f^N$ do centro metálico. Essa interpretação dos dados espectroscópicos teve como argumento o fato da subcamada $4f^N$ ser parcialmente blindada de perturbações do ambiente químico pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ e das posições dessas bandas não serem significativamente afetadas pela natureza dos ligantes. Outro aspecto importante observado é que essas transições possuem força do oscilador (P) relativamente pequena quando comparadas com transições em compostos orgânicos e de metais de transição, refletindo a natureza proibida das transições.

No caso das contribuições de dipolo-elétrico, foi assumido que o potencial elétrico no íon devido às espécies vizinhas, em um sistema sem centro de inversão, possui duas componentes: $V = V_{\text{par}} + V_{\text{impar}}$, em que o termo V_{par} contribui apenas para o desdobramento dos níveis $^{2S+1}L_J$ devido ao campo cristalino e para a mistura dos J 's, enquanto que o termo V_{impar} atua na mistura de funções de paridades opostas, contribuindo para a relaxação da regra de seleção de Laporte. Um termo adicional devido às contribuições vibracionais da rede, V_{vib} , foi também desenvolvido por Van Vleck. Como consequência desses potenciais, as paridades das funções não poderiam ser rigorosamente obedecidas (Eq. 6). No entanto, Van Vleck subestimou as contribuições de dipolo-elétrico para as transições intraconfiguracionais- $4f^N$.

$$\Psi = \Psi_0^{\text{par}} + \sum_i a_i \Psi_i^{\text{par}} + \sum_i b_i \Psi_i^{\text{impar}} \quad (6)$$

Uma análise das contribuições dos mecanismos de dipolo-magnético e quadrupolo-elétrico, assim como uma análise semiquantitativa para o mecanismo de dipolo-elétrico, foi realizada por Broer e colaboradores [92]. No entanto, a determinação teórica das intensidades de transições de dipolo-elétrico para íons lantanídeos tinha como principais dificuldades a determinação prévia das energias e auto-funções das configurações excitadas, em particular, aquelas da configuração $[\text{Xe}]4f^{N-1}5d$, e a parte do potencial do campo cristalino responsável pela mistura das funções de paridades opostas.

No período de aproximadamente 25 anos desde a publicação de Van Vleck, alguns trabalhos foram publicados sobre propriedades luminescentes de compostos de coordenação de íons lantanídeos, com destaque para o trabalho de Weissman [9], o qual apresentou pela primeira vez um mecanismo que explicava a alta intensidade de luminescência dos centros metálicos nesses compostos com base em processos de sensibilização de luminescência pelos ligantes. Este trabalho, juntamente com aqueles publicados por Crosby e colaboradores [93–95], incrementaram o interesse por um mecanismo capaz de descrever quantitativamente as intensidades das transições intraconfiguracionais- $4f^N$. Outros trabalhos experimentais relevantes na época que investigaram o comportamento peculiar das transições intraconfiguracionais- $4f^N$ foram desenvolvidos por Sayer e colaboradores [96,97], que demonstraram a sensibilidade de algumas transições com as mudanças do ambiente químico do íon Eu^{3+} em solução e aqueles desenvolvidos por Dieke e Singh [98–100] e Lämmermann e colaboradores [101,102], que reportaram as propriedades espectroscópicas de sais de diferentes íons lantanídeos Dy^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} e Tb^{3+} .

Em 1962, Judd [29] e Ofelt [31] desenvolveram um modelo para determinar quantitativamente as intensidades das transições intraconfiguracionais- $4f^N$ em termos do mecanismo de dipolo-elétrico, considerando que as propriedades espectroscópicas medidas experimentalmente e os estudos semiquantitativos realizados até aquele momento forneciam evidências de que este mecanismo era o mais operativo para muitas transições. O modelo denominado de Dipolo Elétrico Forçado (DEF), devido ao caráter proibido dessas transições, foi desenvolvido com base na situação de campo estático.

A força do oscilador para transições de dipolo-elétrico envolvendo os estados inicial e excitado, definidos pelas funções $\langle \psi JM, \Gamma |$ e $\langle \psi' J' M', \Gamma' |$, é dado pela seguinte expressão (Eq. 7):

$$P' = \chi \left[8\pi^2 m \nu / h \right] \left| \langle \psi JM, \Gamma | D_q^{(1)} | \psi' J' M', \Gamma' \rangle \right|^2, \quad (7)$$

em que m é a massa do elétron, h ($= 6,626 \times 10^{-34}$ J.s) é a constante de Planck, ν é a frequência associada à transição, $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$ é o fator de correção de Lorentz e n é o índice de refração. Os momentos angulares totais e suas componentes para os estados fundamental e excitado são representados por J e M e J' e M' , respectivamente. As notações

Γ e Γ' correspondem às representações irredutíveis do grupo pontual nos quais os estados envolvidos se transformam.

Na **Eq. 7**, o operador de dipolo elétrico pode ser expandido em termos de coordenadas polares para o elétron j , tornando-se (**Eq. 8**):

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j), \quad (8)$$

$$\text{em que, } C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) = [4\pi / (2k+1)]^{1/2} Y_{kq}(\theta_j, \phi_j).$$

No caso dos íons lantanídeos trivalentes, quando as funções $\langle \psi JM, \Gamma |$ e $|\psi' J' M', \Gamma' \rangle$ são assumidas como tendo paridades bem definidas, essa paridade dependerá do número de elétrons da configuração $[\text{Xe}]4f^N$, sendo pares quando N for par e ímpar para valores de N ímpares. No entanto, as duas funções possuem a mesma paridade e, por isso, o momento de transição é igual a zero, $\left| \langle \psi JM, \Gamma | D_q^{(1)} | \psi' J' M', \Gamma' \rangle \right|^2 = 0$.

Quando o potencial do campo cristalino $V = V_{par} + V_{impar}$ é considerado, as funções são descritas por uma mistura de funções de configurações de paridades opostas, causadas pela parte ímpar do potencial, $V_{impar} = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^{(t)}$. Neste caso, as funções podem ser descritas como uma mistura contendo termos de paridades opostas (**Eqs. 9 e 10**):

$$\langle \psi JM, \Gamma | = \sum_M a_M \langle l^N \psi JM, \Gamma | + \sum_k b(n'l', \psi'' J'' M'') \langle l^{N-1} (n'l') \psi' J'' M'', \Gamma | \quad (9)$$

$$|\psi' J' M', \Gamma' \rangle = \sum_M a'_M |\psi' J' M', \Gamma' \rangle + \sum_k b'(n'l', \psi'' J'' M'') |l^{N-1} (n'l') \psi' J'' M'', \Gamma' \rangle \quad (10)$$

em que os coeficientes a_M e a'_M resultam das contribuições do termo par do Hamiltoniano do campo cristalino, V_{par} , e está relacionado com a mistura dos J 's, considerando que este não pode ser considerado um bom número quântico quando o centro metálico encontra-se em um ambiente químico. Por outro lado, os coeficientes $b(n'l', \psi'' J'' M'')$ e $b'(n'l', \psi'' J'' M'')$

determinam as contribuições das configurações de paridades opostas devido à configuração excitada $l^{N-1}(n'l')$ e são descritos conforme as seguintes equações (**Eqs. 11 e 12**):

$$b(n'l', \psi'' J'' M'', \Gamma) = \sum_M \frac{a_M \langle l^N \psi J M, \Gamma | V_{\text{impar}} | l^{N-1}(n'l') \psi'' J'' M'', \Gamma \rangle}{E(\psi J, \Gamma) - E(n'l', \psi'' J'', \Gamma)}, \quad (11)$$

$$b'(n'l', \psi'' J'' M'', \Gamma') = \sum_{M'} \frac{a'_{M'} \langle l^N \psi' J' M', \Gamma' | V_{\text{impar}} | l^{N-1}(n'l') \psi'' J'' M'', \Gamma' \rangle}{E(\psi' J', \Gamma') - E(n'l', \psi'' J'', \Gamma')}. \quad (12)$$

Após as funções explicitas nas **Eqs. 9 e 10** serem substituídas na **Eq. 6**, algumas aproximações podem ser assumidas para definir uma expressão mais simples para o momento de dipolo elétrico associado à transição intraconfiguracional-4f :

- a) Pode-se unir o operador do momento de dipolo elétrico, $D_q^{(1)}$, e o termo

$D_p^{(t)}$ em um único operador atuando entre os estados da configuração-4f^N [103];

- b) Os denominadores nas **Eqs. 11 e 12** podem ser substituídos pela diferença entre as energias médias das configurações fundamental e excitada. Essa aproximação leva em conta o fato de a diferença de energia dos multipletos em cada configuração ser significativamente menor que a diferença de energia entre as configurações consideradas. Ou seja, as energias $E(\psi J, \Gamma)$ e $E(\psi' J', \Gamma')$ são assumidas serem independentes de J e J' , assim como as energias dos estados $E(n'l', \psi'' J'', \Gamma')$ das configurações excitadas são independentes de J'' .
- c) As energias das configurações excitadas são, adicionalmente, invariantes com respeito à ψ'' , assim como em relação à J'' .

Neste caso, as duas primeiras aproximações resultam na seguinte equação (**Eq. 13**), envolvendo os dois operadores $D_q^{(1)}$ e $D_p^{(t)}$:

$$\begin{aligned}
& \left| \langle \psi JM, \Gamma | D_q^{(1)} | \psi' J' M', \Gamma' \rangle \right| = \\
& = \sum_{\lambda} (-1)^{p+q+L+L'} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -q-p & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ L' & L'' & L \end{Bmatrix} \left(l^N \gamma SLJM \left| T_{p+q}^{(\lambda)} \right| l^N \gamma' SL' J' M' \right). \quad (13)
\end{aligned}$$

Em adiça3o, a terceira aproxima33o resulta na equa33o (**Eq. 14**):

$$\begin{aligned}
& \left| \langle \psi JM, \Gamma | D_q^{(1)} | \psi' J' M', \Gamma' \rangle \right| = \\
& = \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle nl | r | n' l' \rangle \langle nl | r' | n' l' \rangle \langle l \| C^{(1)} \| l' \rangle \times \\
& \times \langle l' \| C^{(t)} \| l \rangle \left(l^N \psi JM \left| U_{p+q}^{(\lambda)} \right| l^N \psi' J' M' \right). \quad (14)
\end{aligned}$$

Os termos entre par3nteses e chaves nesta equa33o s3o os s3mbolos 3-j e 6-j, respectivamente [104]. A partir da rela33o de triangularidade do s3mbolo 6-j, tem-se que a express3o acima poder3 ser diferente de zero apenas para valores de $\lambda = 2, 4$ e 6 .

Incluindo o somat3rio em A_p e o denominador de energia, obt3m-se as **Eqs. 15 e 16** para o momento de transi33o apresentado na **Eq. 7**:

$$\langle \psi JM, \Gamma | D_q^{(1)} | \psi' J' M', \Gamma' \rangle = \sum_{p,t,\lambda,par} (2\lambda+1) (-1)^{p+q} A_p \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \times \left(A \left| U_{p+q}^{(\lambda)} \right| A' \right) \Xi(t, \lambda), \quad (15)$$

em que,

$$\begin{aligned}
& \Xi(t, \lambda) = 2 \sum (2l+1) (2l'+1) (-1)^{l+l'} \times \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\
& \times (nl | r | n' l') (nl | r' | n' l') / \Delta(n' l'). \quad (16)
\end{aligned}$$

Portanto, a for3a do oscilador da **Eq. 7**, torna-se:

$$P' = \sum_{\lambda,par} T_{\lambda} \nu \left\langle l^N \psi J \left\| U^{(\lambda)} \right\| l^N \psi' J' \right\rangle^2, \quad (17)$$

em que ν representa a frequência de transição e $U^{(\lambda)}$ ($\lambda = 2, 4$ ou 6) é o elemento de matriz reduzido do operador de dipolo-elétrico que atua entre os estados inicial e final. O parâmetro de intensidade T_λ (em unidades de s^{-1}), utilizado inicialmente na teoria de Judd-Ofelt, inclui várias constantes fundamentais, funções de onda radiais, parâmetros do campo ligante e correção do índice de refração. O parâmetro é dado por:

$$T_\lambda = \chi \left[8\pi^2 m / 3h \right] (2\lambda + 1) \times \sum_t (2t + 1) B_t \Xi^2(t, \lambda) / (2J + 1) \text{ e } B_t = \sum_p |A_p|^2 / (2J + 1)^2.$$

No sentido de possibilitar uma análise comparativa entre os parâmetros de intensidade de íons Ln^{3+} diferentes, a equação de Judd-Ofelt para a força do oscilador de dipolo elétrico forçado (**Eq. 17**) é geralmente expressa em termos do parâmetro de intensidade Ω_λ (**Eq. 18**) [105,106]:

$$P = \chi \frac{8\pi^2 mc \bar{\nu}}{3h(2J + 1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle f^N \psi J \left\| U^{(\lambda)} \right\| f^N \psi' J' \right\rangle \right|^2. \quad (18)$$

Portanto, a relação entre os parâmetros T_λ e Ω_λ é dada a seguir (**eq. 19**):

$$\Omega_\lambda = T_\lambda (2J + 1) \left(\frac{8\pi^2 mc \chi}{3h} \right)^{-1}. \quad (19)$$

Deve-se ressaltar que os valores dos parâmetros T_λ e Ω_λ são geralmente determinados fenomenologicamente pelo método de mínimos quadrados, ajustando-se as forças dos osciladores associadas às transições aos seus valores experimentais determinadas com base na **Eq. 20** [105]:

$$P = 4,318 \times 10^{-9} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (20)$$

em que n é o índice de refração do meio e a integral representa a área sob a curva no espectro de absorção registrado em termos de absortividade molar ε versus número de onda ($\bar{\nu}$).

Apesar de a **Eq. 18** ser uma forma simples, o valor da força do oscilador para transições intraconfiguracionais-4f em complexos utilizando o modelo completamente estático é igual a zero, quando o complexo possui centro de inversão. Neste contexto, Judd considerou também contribuições vibrônicas às transições nos íons Ln^{3+} [29], de forma similar àquela desenvolvida por Griffith [103] para complexos em metais de transição. Assim, assumiu-se um termo adicional para o potencial do campo cristalino devido às vibrações dos modos normais Q_i :

$$V' = \sum_{t,p} \left[A_{tp} + \sum_i \frac{\partial A_{tp}}{\partial Q_i} Q_i \right] D_p^{(t)}. \quad (21)$$

Assim, $\langle \psi JM, \Gamma | D_q^{(1)} | \psi' J' M', \Gamma' \rangle$ seria substituído por $\langle \psi JM, \Gamma, \eta | D_q^{(1)} | \psi' J' M', \Gamma', \eta' \rangle$, em que η representa o estado vibracional. Neste caso, pode-se obter a **Eq 22**:

$$\langle \psi JM, \Gamma, \eta | D_q^{(1)} | \psi' J' M', \Gamma', \eta' \rangle = \sum_i (\eta | Q_i | \eta') \frac{\partial}{\partial Q_i} \langle \psi JM, \Gamma | D_q^{(1)} | \psi' J' M', \Gamma' \rangle \quad (22)$$

Uma expressão similar à equação (14) foi obtida, apresentando as mesmas regras de seleção que o modelo puramente estático, exceto pelo fato de que $\eta \neq \eta'$. Na contribuição adicional (P'') para a força do oscilador, o parâmetro se torna $T_\lambda = \chi \left[8\pi^2 m / 3h \right] (2\lambda + 1) \times \sum_t (2t + 1) B_t' \Xi^2(t, \lambda) / (2J + 1)$ e

$$B_t = \sum_{p,i,\eta,\eta'} \left| \frac{\partial A_{tp}}{\partial Q_i} \right|^2 \langle \eta | Q_i | \eta' \rangle^2 \rho(\eta) / (2t + 1)^2, \text{ em que } \rho(\eta) \text{ é a probabilidade do complexo}$$

ser encontrado vibrando no modo η .

1.3.6.2. Mecanismo de Acoplamento Dinâmico

As forças do oscilador calculadas com base na **Eq. 17** demonstraram boa concordância com os valores obtidos experimentalmente para muitas transições intraconfiguracionais-4f nos íons Ln^{3+} . No entanto, uma grande discrepância entre os valores calculados e experimentais foi encontrada para as transições com valores de $\Delta J = 2$. Experimentalmente, observou-se que as intensidades destas transições eram bastante sensíveis às mudanças no ambiente químico de íon Ln^{3+} e, portanto, denominadas de transições hipersensíveis. Deve-se ressaltar que apesar dessas transições satisfazem a regra de seleção para quadrupolo-elétrico, as contribuições puramente por este mecanismo são várias ordens de magnitude inferiores às daquelas de dipolo-elétrico e dipolo-magnético [92].

Em 1964, Judd e Jørgensen [30] desenvolveram um mecanismo para explicar as intensidades consideradas anômalas das transições hipersensíveis. O mecanismo assume que o campo de radiação que promove a transição eletrônica no íon Ln^{3+} , induz à formação de um momento de dipolo oscilante nos ligantes, que por sua vez, proporciona um momento de dipolo elétrico adicional no centro metálico. Consequentemente, as intensidades das transições seriam aumentadas devido à geração desse momento de dipolo, o qual depende da polarizabilidade (α) do ambiente químico ao redor do centro metálico. Esse mecanismo foi denominado de pseudo-quadrupolar. Neste caso, o parâmetro T_2 [90], cujos valores demonstraram maiores variações com a natureza do ambiente químico, foi correlacionado com o fator ξ , que depende da amplitude do campo elétrico no centro metálico em meio de dielétrico heterogêneo:

$$\xi \cong \frac{15}{4\pi^2} \frac{n^2 - 1}{n(n^2 + 2)} \left(\frac{a}{R} \right)^3 \left(\frac{\lambda}{R} \right) \quad (23)$$

em que a é a constante de rede. Nesta expressão, a polarizabilidade do ligante não surge de forma explícita, porém, em termo do índice de refração do meio [90].

Apesar de a descrição das intensidades de transições hipersensíveis ter sido significativamente melhorada, ainda existia uma discrepância em relação aos valores experimentais. Devido a essa discrepância entre os valores teóricos e experimentais, a natureza das transições hipersensíveis permanecia, aparentemente, obscura durante aproximadamente 10 anos.

Em 1974, Mason e colaboradores [107] desenvolveram um mecanismo denominado de acoplamento dinâmico (AD) (**Figura 1.7**), o qual explicava a hipersensibilidade de algumas transições nos íons Ln^{3+} .

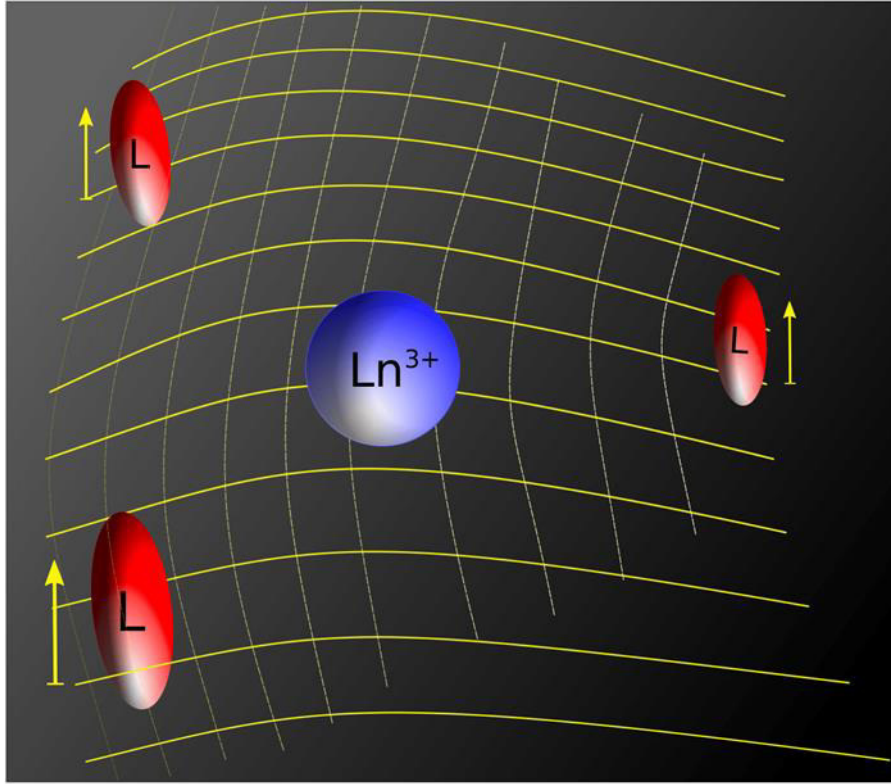


Figura 1.7. Representação gráfica do modelo tradicional para o mecanismo AD. O campo incidente, junto do somatório dos campos induzidos pelos ligantes, compõem o campo total.

Esse modelo considerava que o íon Ln^{3+} e os ligantes são mutuamente perturbados, sendo os estados inicial e final descritos como $\langle i | \equiv \langle \psi, \chi |$ e $| f \rangle \equiv | \psi', \chi' \rangle$, respectivamente. As funções de onda ψ e ψ' representam os estados fundamental e excitado do centro metálico, respectivamente, enquanto que χ é a função de onda do ligante. Neste caso, o elemento de matriz associado ao operador momento de dipolo é dado pela **Eq. 24**:

$$\begin{aligned} \langle \psi, \chi | D_q^{(1)} | \psi', \chi' \rangle = & - \frac{\sum_{\chi} \langle \psi, \chi | \left(\frac{\sum e^2}{r_{jk}} \right) | \psi', \chi' \rangle \langle \psi', \chi' | D_q^{(1)} | \psi', \chi' \rangle}{\Delta} - \\ & - \frac{\sum_{\chi} \langle \psi, \chi | D_q^{(1)} | \psi, \chi' \rangle \langle \psi', \chi' | \left(\frac{\sum e^2}{r_{jk}} \right) | \psi', \chi \rangle}{\Delta} \end{aligned} \quad (24)$$

em que Δ representa a energia de excitação do ligante. Os índices k e j referem-se aos elétrons dos ligantes e metal, respectivamente (**Figura 1.8**). Essas **Eqs. 23** e **24** representam a correlação coulômbica de momento de dipolo transiente nos ligantes devido à distribuição de carga transicional do metal (**Figura 1.9**).

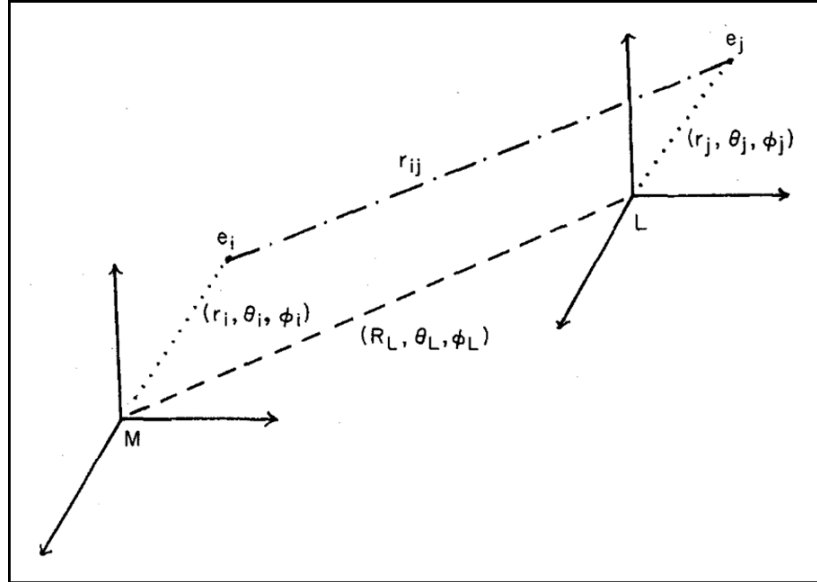


Figura 1.8. Sistema de coordenadas com centros no metal (M) e no ligante (L) [108].

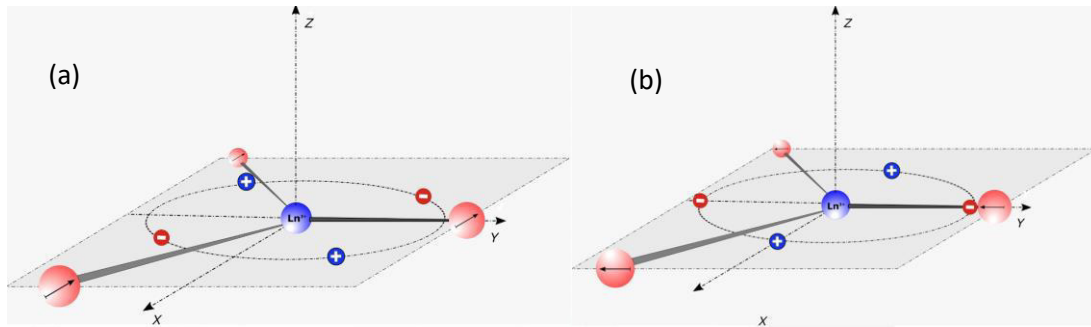


Figura 1.9. Correlações coulômbicas não-nulas entre: a) o momento de quadrupolo θ_{xy} do íon metálico e o momento de dipolo μ_x no ligante e b) o momento de quadrupolo $\theta_{x^2-y^2}$ do íon metálico e o momento de dipolo μ_y no ligante, em um complexo trigonal plano. (Figura modificada da referência [108]).

A expansão bipolar do termo r_{jk}^{-1} é dada por:

$$r_{jk}^{-1} = \sum_{l,t} r_j^l r_{kl}^t R_L^{-l-t-1} \left[\frac{(2l+2t)!}{(2l)!(2t)!} \right]^{1/2} \times (-1)^t \left(C_j^{(l)} C_{kl}^{(t)} \right)^{(l+t)} \cdot C_L^{(l+t)} \quad (25)$$

$$= -r_j^2 r_{kL} R_L^{-4} (35)^{1/2} (C_L^{(3)} C_j^{(2)})^{(1)} \cdot C_{kL}^{(1)} + \dots$$

A segunda igualdade foi assumida para valores de $l=2$ e $t=1$. Com a substituição dessa expressão na **Eq. 24**, considerando que $(C_L^{(3)} C_j^{(2)})^{(1)}$ opera somente nas funções de onda do centro metálico e $C_{kL}^{(1)}$ opera somente em funções dos ligantes, obtém-se um termo que descreve a polarizabilidade do ligante:

$$\alpha_L = 2e^2 \sum_{\chi'} \frac{\langle \chi | r_{kL} (C_{kL}^{(1)})_{-q} | \chi' \rangle \langle \chi' | r_{kL} (C_{kL}^{(1)})_q | \chi \rangle}{\Delta}, \quad (26)$$

resultando em uma nova contribuição para as transições intraconfiguracionais-4f, definida pela seguinte expressão (**Eq. 27**):

$$\langle \psi, \chi | D_q^{(1)} | \psi', \chi' \rangle = (35)^{1/2} \alpha_L R_L^{-4} \sum_{j,L} r_j^2 (C_L^{(3)} C_j^{(2)})^{(1)}. \quad (27)$$

Apesar de essa expressão ser diferente daquela para se obter a **Eq. 23**, Judd [109] demonstrou que os mecanismos de pseudo-quadrupolo de um dielétrico heterogêneo e o de acoplamento dinâmico são formalmente idênticos. Algumas correções no modelo de acoplamento dinâmico foram propostas por Judd, incluindo o fator de correção para a blindagem $(1-\sigma_2)^2$ dos elétrons 4f de campos de quadrupolo pelas subcamadas externas, e uma soma dupla sobre os ligantes. Essa última correção é essencial para que ligantes equivalentes, diedralmente opostos em R e -R, possuam contribuições nulas para a força do oscilador.

A força do oscilador P , para o mecanismo de acoplamento dinâmico assume a mesma forma que aquela para o mecanismo estático, porém os parâmetros Ω_λ são diferentes nos dois mecanismos, como pode ser observado na expressão para Ω_2 :

$$\Omega_2 = \left(\frac{28}{5} \right) \langle 4f | r^2 | 4f \rangle \sum_{L,L'} \alpha_L \alpha_{L'} R_L^{-4} R_{L'}^{-4} (C_L^{(3)} C_{L'}^{(3)}). \quad (28)$$

1.3.6.3. Outras contribuições para intensidades das transições 4f-4f

Malta e colaboradores têm desenvolvido modelos teóricos que permitem um melhor entendimento sobre a natureza da ligação química entre o íon Ln^{3+} e o ligante, assim como sua relação com as intensidades das transições intraconfiguracionais-4f [110–112]. No sentido de facilitar a compreensão do efeito desses modelos, a partir desta seção, os parâmetros de intensidade teóricos Ω_λ , serão representados pelo formalismo adotado por Malta [14,18]. Seu cálculo teórico pode ser realizado através das seguintes equações:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{2t + 1}, \quad B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{(DEF)} + B_{\lambda tp}^{(AD)}, \quad (29)$$

$$B_{\lambda tp}^{(DEF)} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \Theta(t, \lambda) \gamma_p^t, \quad (30)$$

$$B_{\lambda tp}^{(AD)} = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1}, \quad (31)$$

em que t e p são, respectivamente, o posto e a componente que definem os complexos conjugados dos harmônicos esféricos (Y_p^{t*}) incluídos em $B_{\lambda tp}$, que são os parâmetros de intensidade de uma transição individual entre níveis Stark. ΔE pode ser considerado como a diferença de energia entre as subcamadas 4f e 5d [113].

Em 1982, Malta [110] desenvolveu um modelo de campo ligante denominada por Modelo Simples de Recobrimento (*Simple Overlap Model, SOM*), que atribui contribuições de covalência para a ligação Ln-ligante. Neste modelo, postulou-se que os ligantes produzem uma distribuição de carga $\rho_j g_j e$ em uma região próxima à meia distância ($R_j/2\beta_j$) entre o íon Ln^{3+} e o átomo doador do ligante. Neste caso, ρ_j é a integral de recobrimento entre os orbitais de valência dos átomos (ou íons) ligantes e do íon metálico, g_j é o fator de carga entre o íons Ln^{3+} e cada espécie ligante (j -ésima) da primeira esfera de coordenação e a quantidade β_j é definida por $\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j}$. O sinal na expressão do β_j dependerá da relação dos raios do íon

Ln^{3+} e do átomo doador do ligante, sendo positivo quando o lantanídeo for mais volumoso e

negativo na situação inversa. [110,111]. Portanto, quando o parâmetro de campo cristalino é substituído pelo parâmetro de campo ligante do SOM, a expressão para o termo γ_p^t torna-se:

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j e^2 \rho_j g_j (2\beta j)^{t+1} \frac{Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j)}{R_j^{t+1}}. \quad (32)$$

Uma contribuição significativa no termo de acoplamento dinâmico foi proposta como no conceito de polarizabilidade de recobrimento da ligação química α_{OP} [114]. Recentemente, Moura Jr e colaboradores [15,16] desenvolveram o Modelo de Recobrimento da Ligação (*Bond Overlap Model* – BOM), que leva em consideração a partição da polarizabilidade do ligante, presente no modelo tradicional de acoplamento dinâmico, em polarizabilidades efetiva α' do ligante e de recobrimento da ligação química α_{OP} . Neste caso, o momento de dipolo induzido causado pelo campo de radiação incidente $\vec{E}_{inc}$ é dado pela expressão:

$\vec{\mu}_{ind} = (\alpha_{OP} + \alpha')\vec{E}_{inc}$ (**Figura 1.10**). Portanto, o Hamiltoniano para esse modelo é descrito como $H_{AD}^{BOM} = H_{AD}^{ef} + H_{AD}^{OP}$.

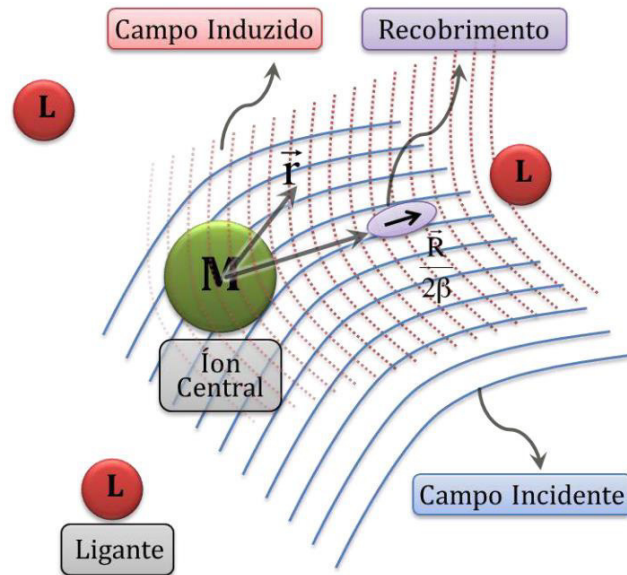


Figura 1.10. Representação gráfica do Bond Overlap Model (BOM) para o mecanismo AD. O dipolo induzido $\vec{\mu}_{ind}$ que afeta o íon central é composto por uma componente tanto do ligante ($\alpha'\vec{E}_{inc}$) como do recobrimento na ligação química ($\alpha_{OP}\vec{E}_{inc}$) [16].

Deve-se ressaltar que a polarizabilidade de recobrimento α_{OP} da ligação entre o íon lantanídeo trivalente e o átomo doador do ligante pode ser obtida a partir da relação desta com a integral de recobrimento (ρ) e a energia correspondente à ligação química Ln^{3+} –átomo ligante ($\Delta\varepsilon$) (**Eq. 33**) [114]. Esta última pode ser aproximada à diferença de energia entre os estados fundamental e excitado:

$$\alpha_{OP} = \frac{e^2 \rho^2 R^2}{2\Delta\varepsilon}, \quad (33)$$

em que R é o comprimento da ligação Ln^{3+} –átomo ligante e e a carga elementar.

Quando o hamiltoniano do BOM é aplicado, substituindo aquele apresentado no modelo tradicional para o acoplamento dinâmico, os parâmetros $B_{\lambda p}^{BOM}(AD)$ são representados pela equação abaixo:

$$B_{\lambda p}^{BOM}(AD) = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \langle f \| C^\lambda \| f \rangle \times \\ \times \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{[(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OP,j} + \alpha_j']}{R_j^{t+1}} (Y_{p,j}^{t*}) \delta_{t,\lambda+1}. \quad (34)$$

1.3.6.4. Valência iônica específica e fatores de carga

Em uma ligação química, normalmente a densidade eletrônica no recobrimento é diretamente proporcional ao volume deste recobrimento e, conseqüentemente, proporcional a α_{OP} . Esta relação, entretanto, não é linear, envolvendo o quadrado da carga de sobreposição por uma constante de força, que pode ser considerada como sendo a constante de força k de uma ligação química. Partindo dessas considerações, o conceito de valência iônica específica (v), ou VIE, foi introduzido como sendo a habilidade de um átomo de doar densidade eletrônica para a formação de uma ligação química A–B. Considerando a formação de uma ligação polar como sendo uma reação ácido-base ($A^+ + B^-$), v pode ser decomposta nas contribuições de espécies catiônica (v_c) e aniônica (v_a), as quais formam a ligação química [114,115]. A **Equação 35** mostra as relações entre v e outras grandezas:

$$v = v_c + v_a = R \sqrt{\frac{k}{2\Delta\epsilon}}. \quad (35)$$

A VIE deve apresentar valores $v_c + v_a \approx 1$. O conceito de VIE pode ser relacionado qualitativamente ao conceito de eletronegatividade dos átomos que formam a ligação química, de modo que v pode ser utilizado tanto para ligações polares como para apolares. Assim, o conceito de valência iônica específica pode ser introduzida como sendo o fator de carga g (SOM) entre os dois átomos que formam a ligação química, que contribui para o $B_{\lambda p}^{(DEF)}$ na **equação 30**, possibilitando assim o seu cálculo [110,111]:

$$g_j = R_j \sqrt{\frac{k_j}{2\Delta\epsilon_j}}, \quad (36)$$

em que k_j e $\Delta\epsilon_j$ são, respectivamente, a constante de força e a energia de excitação correspondentes à ligação Ln^{3+} - j -ésimo ligante. A energia $\Delta\epsilon_j$ é a mesma que aparece no cálculo de α_{OP} (**Eq. 33**). Carneiro Neto desenvolveu um algoritmo para sua obtenção para diversos pares Ln-átomo ligante [16,116].

1.3.7. Complexos de íons Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos e fenantrolina

Os óxidos de fosfinas (fosfinóxidos) e os heteroaromáticos derivados de 2,2'-bipiridina (bipy) e da 1,10-fenantrolina (phen) estão entre as principais bases de Lewis que atuam como ligantes na formação de complexos de íons Ln^{3+} . A alta densidade eletrônica, como resultado de pares de elétrons isolados em átomos com elevada eletronegatividade, favorece a interação metal-ligante [117]. Devido às características estruturais dos ligantes derivados da bipy e phen, estes atuam com ligantes quelantes por meio dos átomos de nitrogênio. Por outro lado, os ligantes fosfinóxidos, geralmente, atuam como ligantes monodentados. No entanto, bis-fosfinóxidos ou tris-fosfinóxidos têm sido sintetizados e em complexos atuam como ligantes polidentados (**Figura 1.11**) [117].

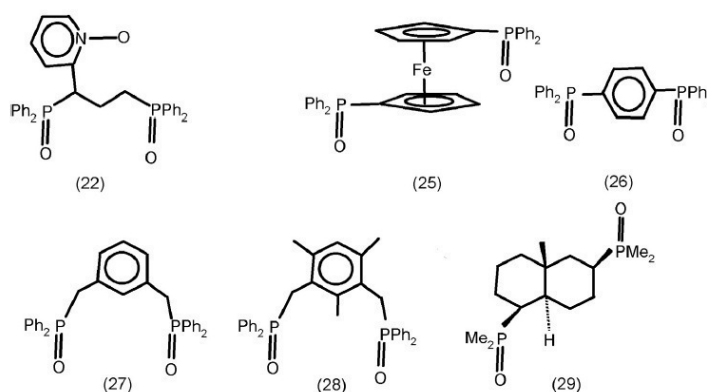


Figura 1.11. Fórmulas estruturais de ligantes bis-fosfinóxidos [117].

Os fosfinóxidos e heteroaromáticos formam compostos de íons lantanídeos em que os ânions cloreto, nitrato, tiocianato ou perclorato balanceiam a carga ou atuam como ligante. Os compostos formados podem apresentar as seguintes fórmulas $[\text{LnCl}_3(\text{R}_3\text{PO})_3]$, $[\text{LnCl}_3(\text{R}_3\text{PO})_4]$, $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{R}_3\text{PO})_3]\text{NO}_3$, $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{R}_3\text{PO})_3]$, $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{R}_3\text{PO})_3]$, $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{R}_3\text{PO})_4]$, $[\text{Ln}(\text{ClO}_4)_2(\text{R}_3\text{PO})_3]\text{ClO}_4$ [117], $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{L})_3]$, $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{L})_3]$ [118,119], em que L = phen ou bipy. Nos compostos com fosfinóxidos, a fórmula obtida depende do raio do íon Ln^{3+} , do volume dos grupos substituintes no ligante neutro e do número de sítios coordenantes do ânion. No entanto, esses complexos são caracterizados pela baixa intensidade de luminescência. Por esse motivo, os fosfinóxidos e heteroaromáticos neutros são geralmente considerados como ligantes auxiliares em compostos carboxilatos e β -dicetonatos dos íons Ln^{3+} [120]. Essa denominação se deve, principalmente, ao fato dos complexos serem preparados a partir dos aquo-complexos, por meio da substituição das moléculas de água e/ou solventes pelos ligantes secundários e, conseqüentemente, a ausência de osciladores de alta energia tais como $-\text{OH}$ ou $-\text{NH}$ na primeira esfera de coordenação do centro metálico pode contribuir significativamente para a alta intensidade de luminescência.

Porém, o papel dos ligantes neutros na sensibilização da luminescência dos íons Ln^{3+} não pode ser desconsiderado, seja por um processo de transferência de energia intramolecular direta dos ligantes neutros excitados para o centro metálico ou por um processo indireto, em que a estrutura de energia do ligante neutro atua como uma ponte entre o ligante sensibilizador primário e a estrutura de energia do íon Ln^{3+} (Figura 1.12) [121].

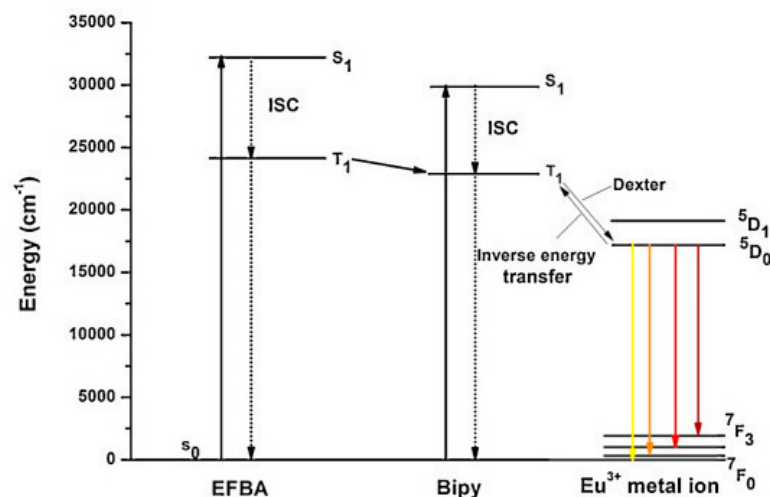


Figura 1.12. Mecanismo de sensibilização de luminescência do íon lantanídeo em que a estrutura de níveis de energia de ligantes heteroaromáticos atua como estrutura intermediária [121].

A alta habilidade coordenante dos fosfinóxidos e heteroaromáticos, assim como a luminescência de seus compostos com íons lantanídeos em solução, motivou o desenvolvimento de novos sistemas contendo estes dois grupos funcionais em um mesmo ligante. Nestes sistemas, a coordenação do ligante polidentado permitiu a exposição do centro metálico ao ambiente químico externo, tornando a luminescência do complexo sensível à natureza de ânions em solução [122].

Apesar dos avanços nos estudos sobre a síntese, propriedades e aplicações de compostos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos e heteroaromáticos, assim como para os sistemas contendo outros ligantes neutros, o efeito do campo ligante tem sido considerado de uma forma mais geral, descartando a individualidade e a natureza de cada sítio coordenante. Neste contexto, o presente trabalho propõe a utilização de novas metodologias teóricas para a compreensão do papel do ambiente químico, do ponto de vista dos fatores de carga e polarizabilidades, sobre as propriedades espectroscópicas de compostos de coordenação dos íons Ln^{3+} , buscando-se estabelecer uma correlação entre experimento e teoria.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

2. Metodologia

2.1. Sistemas estudados

Os compostos denominados neste trabalho por *mono*-, *bis*- e *tris*-dicetonato são aqueles que contém em sua estrutura 1, 2 e 3 moléculas de β -dicetonatos, respectivamente. Esses compostos apresentam fórmulas gerais $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}']$, em que, L = hmpa (hexametilfosforamida), tppo (trifenilfosfinóxido), tbpo (tributilfosfinóxido) ou topo (trioctilfosfinóxido) e L' = hmpa ou tppo. Dentre estes sistemas, o *mono*- e os *bis*-dicetonatos apresentam número de coordenação (NC) igual a 8, enquanto os *tris*-dicetonatos apresentam NC igual a 7. Também foram estudados os compostos apresentando fórmulas $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$, em que $\beta\text{-dic}$ = acac (acetilacetato) ou bzac (benzoilacetato) e phen = 1,10-fenantrolina. Para estes compostos, os *mono*-dicetonatos possuem NC igual a 10 e os *tris*-dicetonatos NC igual a 8.

Estes sistemas em grande parte têm sido sintetizados por nosso grupo, tendo suas propriedades espectroscópicas e estruturais extensivamente estudadas [19,20,86]. O APÊNDICE A traz, de uma forma mais geral, os procedimentos de síntese dos compostos estudados neste trabalho.

2.2. Otimização das geometrias dos complexos

As geometrias dos complexos contendo os ligantes fosfinóxidos, $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}']$, foram otimizadas pelo método DFT com funcional B3LYP e conjunto de base 6-31G(d) para os átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e fósforo, enquanto o íon Eu^{3+} foi representado por um potencial efetivo de caroço MWB52, incluindo 52 elétrons no caroço e o conjunto de base de valência associado [123]. As otimizações para estes sistemas foram realizadas empregando o software Gaussian 09 C.01 [124]. Já as geometrias dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$ foram otimizadas através do método semiempírico SPARKLE/PM3 [125] implementado no programa MOPAC2016 [126].

As estruturas de raios-X dos complexos $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tbpo})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{hmpa})]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{tppo})]$, $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$ foram

utilizadas como ponto de partida para a geometria dos arquivos de entrada para as otimizações. A estrutura de partida do composto $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{hmpa})_2]$, por não ter sido determinada experimentalmente, foi gerada a partir da estrutura do $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$ por meio da substituição do ligante auxiliar tppo pelo hmpa. O mesmo ocorre para as estruturas de partida dos compostos $[\text{Eu}(\text{bzac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{bzac})_3(\text{phen})]$, que foram obtidas partindo dos compostos análogos com acac, substituindo o ligante acac pelo bzac.

Em posse das estruturas resolvidas experimentalmente, foi possível avaliar a eficiência da metodologia utilizada realizando-se um cálculo de RMSD (*root-mean-square deviation*, ou *desvio médio quadrático*) de modo a comparar as estruturas experimentais e otimizadas. As estruturas otimizadas e as coordenadas cartesianas dos átomos nos compostos otimizados podem ser vistos nos **APÊNDICES C e D**.

2.3. Cálculos de orbitais moleculares localizados (OMLs) e polarizabilidades efetivas dos ligantes

Após terem sua geometria otimizada nos compostos, cada ligante teve sua estrutura isolada. Em seguida, foi realizado um procedimento utilizando cálculos DFT com o funcional B3LYP e o conjunto de base aug-cc-pVDZ em cada ligante. O método de localização Pipek-Mezey [127] foi utilizado para a obtenção de orbitais moleculares localizados (OMLs) e a decomposição da polarizabilidade molecular total (α_{mol}) em contribuições de cada OML. Todo este procedimento foi realizado utilizando o programa GAMESS [128].

2.3.1. Definição das regiões nos ligantes

Através do procedimento de obtenção dos OMLs, as polarizabilidades isotrópicas correspondentes aos orbitais localizados em determinadas regiões das moléculas dos ligantes foram avaliadas. No caso dos sistemas estudados, as regiões de interesse são aquelas dos grupos químicos mais próximos ao íon metálico central. Essas regiões levam em consideração o fato de que as interações e a influência das polarizabilidades são bem localizadas em torno do íon Eu^{3+} , de modo que as polarizabilidades totais dos ligantes (α_{mol}) não são adequadas para sua descrição.

Foram definidas três regiões sobre os ligantes, em que as polarizabilidades correspondentes ao conjunto de OMLs em cada uma delas foram somadas, fornecendo assim as polarizabilidades efetivas de cada região. As regiões foram definidas de acordo com o número de ligações químicas a partir do íon Eu^{3+} . A definição de cada uma dessas regiões, ilustradas na **Figura 2.1**, é dada por:

- i. A região de par isolado (Região PI) é representada somente pelos OMLs de par isolado dos átomos diretamente ligados ao íon Eu^{3+} (O ou N);
- ii. A Região 1 inclui a Região PI e os OMLs localizados no espaço definido por uma ligação química além da ligação Eu^{3+} –átomo ligante;
- iii. A Região 2 contém as duas regiões anteriores e os OMLs localizados no espaço até os átomos que formam a segunda ligação química a partir da ligação Eu^{3+} –átomo ligante.

As polarizabilidades efetivas relativas às **Regiões PI, 1 e 2** são representadas por α^{PI} , α^1 e α^2 , respectivamente. Uma vez que os átomos de hidrogênio não possuem elétrons de caroço, eles foram incluídos na mesma região em que se encontram os átomos aos quais eles estão ligados. A **Figura 2.1** mostra a definição das três regiões para os ligantes utilizados neste trabalho.

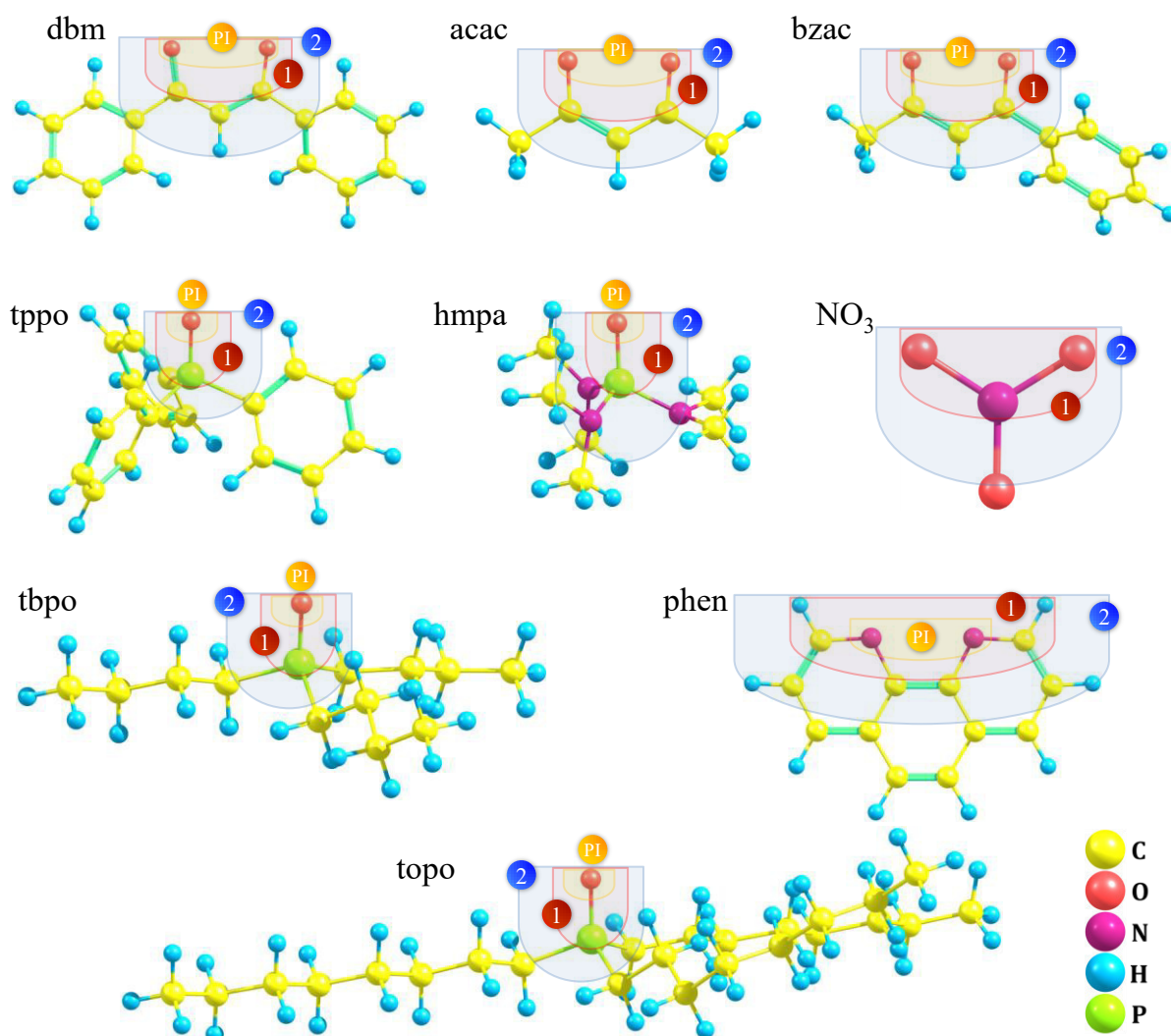


Figura 2.1. Geometrias dos ligantes utilizados nos complexos de Eu^{3+} e definição das regiões PI, 1 e 2 para cada ligante.

2.4. Cálculo de propriedades da ligação $\text{Eu}^{3+}\text{--L}$ e dos parâmetros de intensidade Ω_λ teóricos

Nesta seção serão detalhadas as abordagens utilizadas para os cálculos dos parâmetros de intensidade Ω_λ e propriedades como α_{OP} , através do software JOYSpectra (Judd-Ofelt Spectroscopy) [129]. Este software tem como base a utilização dos modelos SOM (DEF) e BOM (AD) para o cálculo de parâmetros de intensidade de luminescência $4f\text{--}4f$, levando em consideração efeitos de covalência nas ligações $\text{Ln}^{3+}\text{--ligante}$. O software também inclui o cálculo de fatores de carga (g) através da abordagem pseudo-diatômica [15]. Ele pode ser

executado em uma plataforma web on-line, que pode ser acessada através do link <http://slater.cca.ufpb.br/joymaker/>.

2.4.1. Definição das abordagens para obtenção dos parâmetros de intensidade teóricos

Ao realizar os cálculos através do software JOYSpectra, é necessário fornecer a geometria otimizada dos complexos nos arquivos de entrada. Para os cálculos neste trabalho, foram realizadas quatro abordagens diferentes, que estão relacionadas às formas com que α' (BOM) e g (SOM) foram utilizados para a obtenção dos parâmetros de intensidade. Para este estudo, nas abordagens em que não há ajustes dos fatores de carga (g), foi utilizado o valor de $g = 1,0$ para todos os átomos ligantes, sendo este um valor aproximadamente médio entre os tipos de ligantes estudados e razoavelmente próximo dos valores geralmente obtidos para estas classes de ligantes. Além disso, é importante notar que os valores de g compõem o mecanismo DEF, o qual é responsável por apenas 0,1 – 3,0 % dos valores de Ω_k para complexos β -dicetonatos de íons Eu^{3+} [15,16]. Vale ressaltar também que para cada átomo ligante, que forma o poliedro de coordenação do complexo, é atribuído um valor de α' e de g , de acordo com as especificidades de cada abordagem. No caso de α' para ligantes bidentados, os valores para cada átomo são a metade das polarizabilidades isotrópicas médias da região correspondente.

As abordagens utilizadas foram as seguintes:

- i. **Abordagem A:** Consiste no ajuste tanto do parâmetro α' como do g , de modo que os parâmetros de intensidade teóricos reproduzam o melhor possível os valores experimentais;
- ii. **Abordagem B:** Neste caso ocorre apenas o ajuste dos α' , enquanto os valores de g são fixados como sendo 1,0.
- iii. **Abordagem C:** Nesta abordagem não há ajustes. Os valores de α' utilizados são aqueles das polarizabilidades efetivas dos ligantes obtidos na seção 2.3 e o valor de $g = 1,0$ foi utilizado para todas as ligações $\text{Eu}^{3+}\text{-L}$ (com L representando o átomo ligante).

- iv. **Abordagem D:** Neste caso, foi realizado o ajuste dos valores de g , enquanto os valores de α' são os mesmos obtidos na seção 2.3.

As abordagens que envolvem a utilização das polarizabilidades efetivas dos ligantes (**abordagens C e D**) foram realizadas de quatro maneiras diferentes, considerando combinações das polarizabilidades efetivas das regiões nos ligantes individuais definidas na seção 2.3.1. Portanto, cada uma dessas abordagens foi realizada considerando cada uma das seguintes regiões combinadas:

- i. A região **R₂** considera os α' da **região 2** de todos os ligantes no complexo;
- ii. A região **R₁** leva em consideração os α' da **região 1** para todos os ligantes;
- iii. A região **R'** representa os valores de α' da **região PI** tanto para o β -dicetonato como para o ligante auxiliar (fosfinóxidos ou fenantrolina), enquanto considera os α' da **região 1** para o ligante nitrato.
- iv. Na região **R''** são considerados os valores de α' correspondentes à **região 1** para os ligantes carregados negativamente (β -dicetonato e nitrato). Para os ligantes auxiliares (fosfinóxidos ou fenantrolina) é utilizada a **região PI**.

2.4.2. Estudo do comportamento de Ω_λ com a transformação de *mono-* para *tris-*dicetonato

No intuito de verificar o comportamento dos parâmetros de intensidade teóricos Ω_λ frente à alteração de fatores como NC e troca de ligantes NO_3^- por β -dicetonatos, uma transformação geométrica entre os compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$ foi simulada em vários passos. Durante esse processo, os valores de Ω_2 , Ω_4 e sua razão (Ω_2/Ω_4) foram acompanhados.

Iniciando com as estruturas otimizadas pelo método Sparkle/PM3 dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$, sucessivos passos foram realizados nos quais, para cada um deles, havia um incremento de 0,2 Å na distância entre o íon Eu^{3+} e um dos ligantes phen, partindo de uma distância inicial $\text{Eu}^{3+}\text{-phen}$ de 2,17 Å. Para cada um desses incrementos, uma nova otimização de geometria era realizada com cada nova estrutura sendo utilizada no próximo

passo. A partir do passo 5, os dois ligantes NO_3^- no complexo mono foram trocados por ligantes β -dicetonatos. A **Figura 2.2** ilustra de forma geral essas transformações.

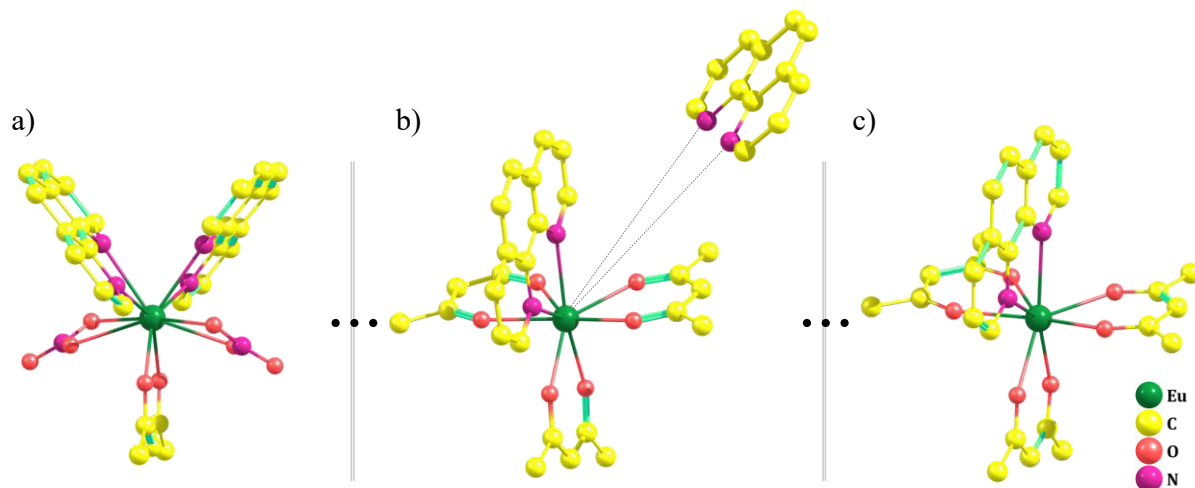


Figura 2.2. Representação geral da transformação entre geometrias a) inicial, b) intermediária e c) final para os complexos com acac.

Os cálculos dos parâmetros de intensidade teóricos Ω_i através do software JOYSpectra foram realizados para as estruturas em cada passo, de 1 a 32. Para isto, os valores de α' da $\mathbf{R}''$ foram utilizados para as estruturas inicial (mono) e final (tris). De modo a simular a transformação do ambiente químico em cada passo intermediário, os valores de α' para os dois ligantes NO_3^- dos complexos mono-dicetonatos foram incrementados de maneira uniforme até atingirem os valores de α' para os β -dicetonatos (acac ou bzac), correspondentes aos complexos tris-dicetonatos. Durante todo o processo, um dos β -dicetonatos coordenados manteve seu valor de α' inalterado. A **Tabela B1** no **APÊNDICE B** mostra as variações de α' dos ligantes e de distâncias do ligante phen em relação ao íon Eu^{3+} a cada passo da transformação.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

E

DISCUSSÃO

3. Resultados e discussão

3.1. Otimização de geometrias

A importância da otimização das estruturas dos compostos se dá pelo fato de os parâmetros de intensidade teóricos dependerem da geometria do poliedro de coordenação centrado nos íons Eu^{3+} . As estruturas moleculares dos complexos, otimizadas pelos métodos B3LYP e SPARKLE/PM3, mostraram uma boa concordância com as estruturas experimentais obtidas através de difratometria de raios X de monocristal. Como pode ser observado na **Tabela 3.1**, os valores RMSD referentes a apenas o poliedro de coordenação apresentam valores consideravelmente inferiores quando comparados com aqueles para moléculas inteiras dos complexos. Isso é esperado, pois o fato de as estruturas dos ligantes terem sido otimizadas em fase gasosa resulta em uma maior flexibilidade nas posições dos átomos, principalmente dos grupos substituintes, o que provoca maiores desvios, enquanto o poliedro de coordenação, mais rígido, é menos afetado. Tanto as estruturas otimizadas destes compostos como suas coordenadas encontram-se nos **APÊNDICES C e D**, respectivamente.

Tabela 3.1. Valores RMSD entre as estruturas otimizadas e obtidas experimentalmente.

Composto	Método de otimização	RMSD (Å)	
		Molécula inteira	Poliedro de coordenação
[Eu(dbm)(NO ₃) ₂ (hmpa) ₂]	B3LYP	1,20	0,29
[Eu(dbm) ₃ (hmpa)]		1,36	0,45
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tppo) ₂]		0,58	0,09
[Eu(dbm) ₃ (tppo)]		1,68	0,19
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tbpo) ₂]		1,63	0,22
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(topo) ₂]		1,51	0,10
[Eu(acac) ₃ (phen)]	SPARKLE/PM3	0,97	0,43
[Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]		0,51	0,24

Os desvios das estruturas teóricas em relação às experimentais podem estar em parte relacionadas à ausência de interações intermoleculares, que não foram consideradas nas otimizações. Estas interações possuem um papel importante, contribuindo para uma maior rigidez nas moléculas dos complexos, atuando, portanto como direcionadoras das estruturas [19].

3.1.1. Complexos de dbm com fosfinóxidos

Vale observar que os RMSD para os compostos contendo o ligante dbm apresentam variações consideravelmente elevadas entre a molécula como um todo em comparação ao resultado obtido para apenas o poliedro de coordenação. Isso pode ser atribuído ao fato de os ligantes dbm e fosfinóxidos apresentarem em suas estruturas grupos substituintes volumosos e com rotações livres.

Ao compararmos os compostos $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{hmpa})]$ observamos que o tris apresenta valores de RMSD mais altos. Isso se deve à presença de três ligantes dbm volumosos em comparação ao único presente no composto mono. A presença do ligante hmpa adicional no mono provavelmente contribui para que esta diferença entre os dois compostos não seja altamente expressiva.

Em relação os compostos $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{tppo})]$, assim como na comparação entre os compostos mono e tris com hmpa, podemos observar que os valores de RMSD para o tris são maiores. Porém, a diferença é muito mais expressiva, apesar de o bis apresentar também quatro ligantes com substituintes volumosos, o que deveria contribuir para valores mais altos. Isso pode ser explicado observando as conformações dos ligantes nos dois compostos (**Figura 3.1**).

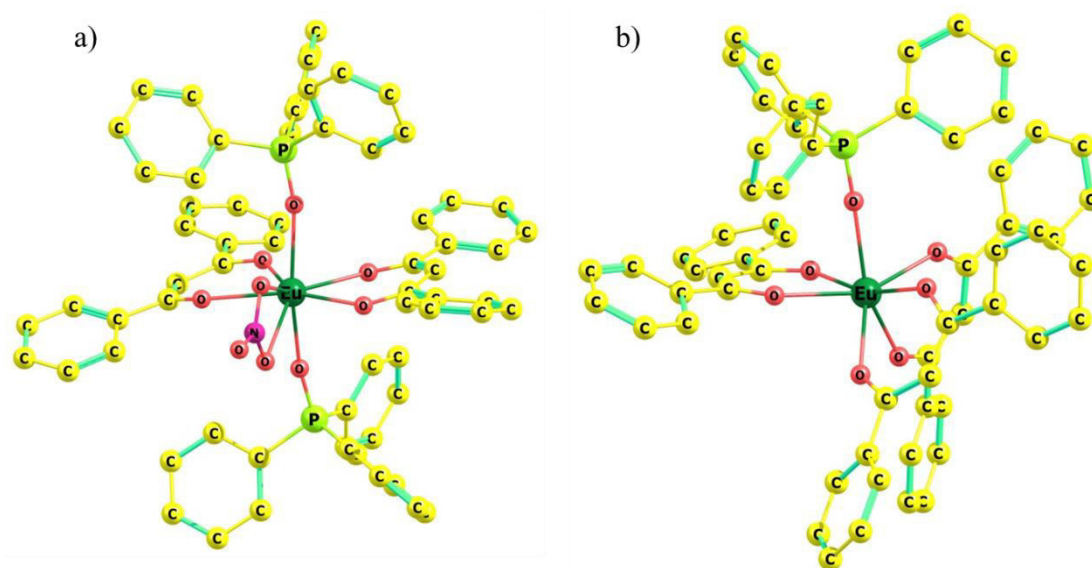


Figura 3.1. Estruturas otimizadas (B3LYP) dos compostos a) $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$ e b) $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{tppo})]$. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.

No composto bis pode-se notar que tanto os ligantes dbm quanto os ligantes tppo adotam posições opostas, nas quais os anéis quelantes dos β -dicetonatos se encontram praticamente coplanares, como pode ser observado também na estrutura obtida experimentalmente [19]. Essa simetria promove uma melhor organização dos ligantes em torno do íon metálico. Por outro lado, isso não ocorre no composto tris, levando a uma maior aleatoriedade nas posições dos ligantes, contribuindo assim para maiores diferenças.

Comparando os compostos tris $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{hmpa})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{tppo})]$, pode ser notado que a otimização forneceu um melhor resultado para o poliedro de coordenação do composto com tppo. Porém, o inverso ocorre, considerando a molécula como um todo. Isso pode ser atribuído em parte à maior flexibilidade ligante tppo e seu maior volume, em comparação com o ligante hmpa. Essas características podem fazer com que o tppo tenha mais influência em distorções nos ligantes vizinhos.

Ao fazer uma análise dos compostos bis $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tbpo})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$ é possível perceber que os compostos com tbpo e topo apresentam valores de RMSD (1,63 Å e 1,51 Å, respectivamente) consideravelmente maiores do que aquele para o composto com tppo (0,58 Å), para a molécula inteira. Isso pode ser atribuído ao fato de os substituintes alquila n-butil e n-octil apresentarem maiores graus de liberdade em relação aos grupos fenila do tppo.

3.1.2. Complexos β -dicetonatos com 1-10-fenantrolina

Para os complexos com os ligantes acac e phen, otimizados pelo método semiempírico SPARKLE/PM3, é observado que os valores dos RMSDs são relativamente baixos, mesmo quando se considera a molécula inteira. Isso pode estar relacionado ao fato de os ligantes acac apresentam pequenos grupos metil, além de a phen apresentar uma estrutura rígida [130], levando a pequenos desvios em relação às estruturas experimentais.

A **Figura 3.2** mostra, como exemplo, uma comparação entre as estruturas otimizada e experimental para o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$.

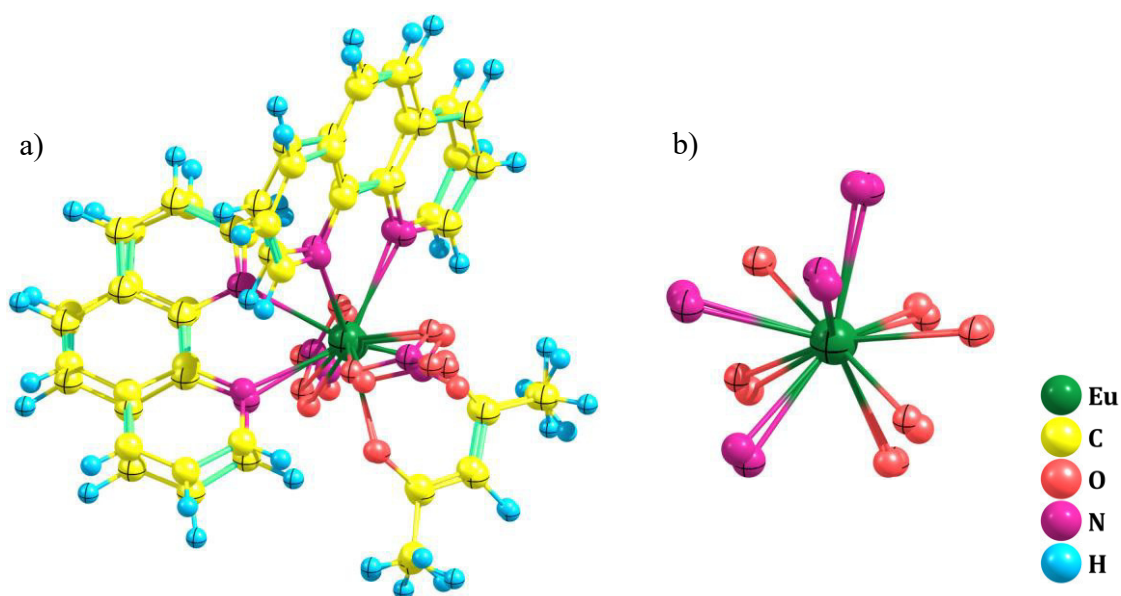


Figura 3.2. Comparação entre as estruturas experimental e otimizada (SPARKLE/PM3) do composto $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ a) para a molécula inteira e b) para o poliedro de coordenação.

3.2. Orbitais moleculares localizados e polarizabilidades efetivas dos ligantes

Uma vez realizados os cálculos de orbitais moleculares localizados para cada ligante isolado, procedeu-se a coleta dos valores das polarizabilidades referentes a cada OML e sua soma de acordo com cada região das moléculas, no intuito de se obter as polarizabilidades efetivas (α') utilizadas para o cálculo dos parâmetros de intensidade teóricos Ω_i . O procedimento de localização empregado neste trabalho fornece OMLs bem definidos para as **regiões PI, 1 e 2** para os ligantes, mesmo aqueles que apresentam sistemas π deslocalizados,

como pode ser observado na **Figura 3.3**, que mostra os orbitais da **região 1**. A única exceção é no caso da **região PI** no ligante tppo, em que houve certa dificuldade em selecionar os OMLs desta região, pois sua localização não estava bem definida. Isso pode ter consequências nos valores de α' associados a estes orbitais.

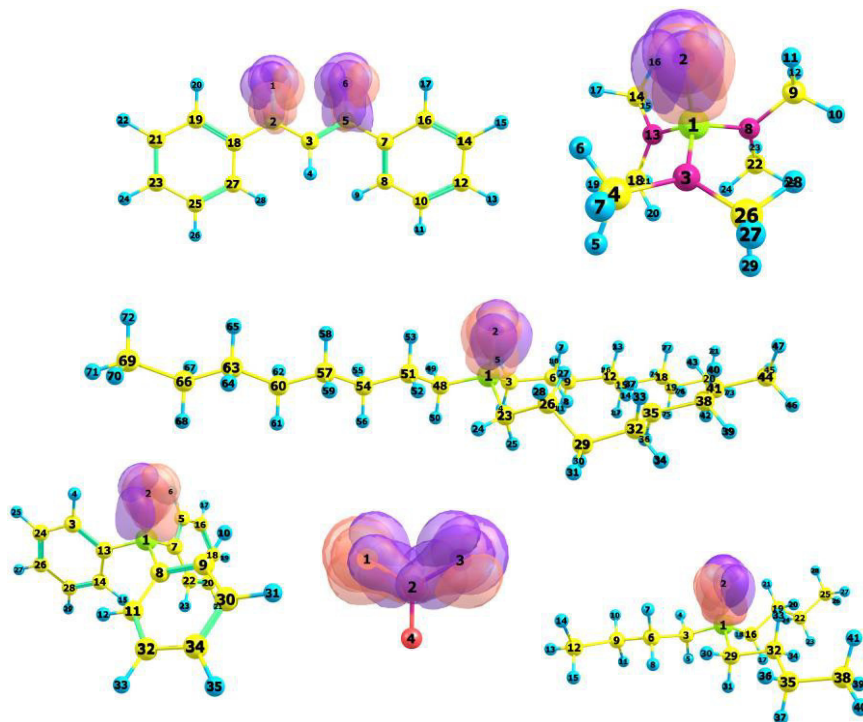


Figura 3.3. Estruturas de alguns dos ligantes estudados e OMLs (Região 1) utilizados para obter as polarizabilidades efetivas (α') dos grupos coordenantes.

As polarizabilidades isotrópicas médias referentes às **regiões PI** ($\bar{\alpha}^{PI}$), **1** ($\bar{\alpha}^1$) e **2** ($\bar{\alpha}^2$), além das polarizabilidades isotrópicas médias totais $\bar{\alpha}_{mol}$ para os ligantes envolvidos nos complexos de Eu^{3+} , são apresentadas na **Tabela 3.2**. Em geral, esses valores diminuem à medida que as regiões consideradas são cada vez mais restritas.

Tabela 3.2. Polarizabilidades calculadas para os ligantes isolados. As polarizabilidades isotrópicas médias $\bar{\alpha}^{PI}$, $\bar{\alpha}^1$ e $\bar{\alpha}^2$ correspondem às regiões PI, 1 e 2, respectivamente. A polarizabilidade isotrópica média total dos ligantes é dada por $\bar{\alpha}_{mol}$.

Ligante	Polarizabilidades isotrópicas médias ($\text{\AA}^3$)			
	$\bar{\alpha}^{PI}$	$\bar{\alpha}^1$	$\bar{\alpha}^2$	$\bar{\alpha}_{mol}$
dbm	1,6	5,37	12,03	33,04
acac	1,85	5,25	10,97	14,78
bzac	1,84	4,95	11,03	23,49
NO_3^-	-	3,18	4,83	4,69
hmpa	1,19	1,98	6,04	19,17
tppo	0,61	2,46	6,91	35,28
tbpo	1,32	2,16	4,59	27,02
topo	2,09	2,69	5,96	50,36
phen	0,9	4,41	12,71	24,74

Pode ser observado na tabela que aparentemente as polarizabilidades totais dos ligantes contribuem pouco para a polarizabilidade dos grupos ligantes coordenados ao íon metálico. Comparando os ligantes topo e tbpo, por exemplo, é notado que suas polarizabilidades moleculares totais são de 50,36 $\text{\AA}^3$ e 27,02 $\text{\AA}^3$, respectivamente, apresentando, no entanto, polarizabilidades $\bar{\alpha}^1$ com valores próximos de apenas 2,69 $\text{\AA}^3$ (topo) e 2,16 $\text{\AA}^3$ (tbpo). Esses resultados estão de acordo com a análise realizada por Carneiro Neto de que nem a polarizabilidade dos ligantes no complexo como um todo sem o íon Eu^{3+} nem $\bar{\alpha}_{mol}$ são adequados descrever o ambiente químico sob o qual está inserido este íon metálico [16]. Estas diminuições consideráveis nas polarizabilidades quando se passa de uma região maior para outras menores sugerem que os efeitos do ambiente são bem localizados, indicando, portanto, que descritores localizados devam ser utilizados para a interação Eu^{3+} –ligante.

É importante ressaltar que $\bar{\alpha}$ para os ligantes dbm, acac, bzac, NO_3^- e phen, os quais são bidentados, se referem à soma das polarizabilidades de ambos os grupos coordenantes de cada um deles, explicando assim seus altos valores. Como comentado na **Seção 2.5.1**, estes

são divididos por 2 para fornecer os valores de α' de cada átomo coordenante utilizados no cálculo dos parâmetros de intensidade teóricos.

Fazendo uma comparação em relação à $\bar{\alpha}_{mol}$ entre ligantes semelhantes, nota-se as seguintes ordens: $acac < bzac < dbm$ e $hmpa < tbpo < tppo < topo$. Em geral, o aumento se deve à presença de grupos substituintes cada vez mais volumosos nesses ligantes.

Considerando a **região 2**, observa-se que $\bar{\alpha}^2$ para os ligantes semelhantes se tornam mais próximos entre si em comparação com $\bar{\alpha}_{mol}$, tanto para os β -dicetonatos, como para os fosfinóxidos. Isso ocorre porque dentro da região 2 existe uma maior semelhança entre moléculas da mesma classe, havendo menor influência dos tipos de grupos substituintes. É interessante notar que as diminuições de $\bar{\alpha}_{mol}$ para $\bar{\alpha}^2$ para tbpo e topo são mais pronunciadas quando comparadas com aquelas para os ligantes hmpa e tppo. Isso pode estar associado ao fato de estes últimos apresentarem sistemas deslocalizados em seus grupos substituintes, o que pode ter influência nas polarizabilidades dos OMLs desta região. Para o ligante phen, o valor alto de $\bar{\alpha}^2$ está de acordo com o fato de a **região 2** neste ligante englobar uma grande quantidade de átomos e ligações que contribuem para a sua polarizabilidade.

Em relação às **regiões 1 e PI**, em geral, a diferença de polarizabilidades $\bar{\alpha}$ entre ligantes semelhantes fica ainda menor. A comparação entre os valores em si nestas regiões não será realizada, uma vez que possíveis erros podem levar a interpretações errôneas. É interessante observar que o ligante phen é o único que se coordena através de átomos de nitrogênio. O baixo valor de $\bar{\alpha}^{PI}$ de $0,45 \text{ \AA}^3$ para cada átomo ligante pode ser associado ao fato de estes apresentarem apenas um par isolado de elétrons, diferentemente dos átomos de oxigênio dos outros ligantes.

Algumas considerações adicionais podem ser feitas. No que diz respeito ao ligante NO_3^- , o valor de $\bar{\alpha}^{PI}$ não foi aqui considerado, pois se trata de um número negativo, o que pode ser resultado de erros no método de localização durante a obtenção da polarizabilidade de alguns OMLs. Esse valor negativo é o responsável por $\bar{\alpha}_{mol}$ ser menor do que $\bar{\alpha}^2$ para este ligante. Outro ponto a ser comentado é sobre o valor de $\bar{\alpha}^{PI}$ para o ligante tppo. Como relatado anteriormente, houve dificuldade em determinar se certos OMLs se encontravam nesta região. Foi decidido considerar o não pertencimento de alguns a esta região, o que levou ao baixo valor de $0,61 \text{ \AA}^3$. Este problema não prejudica os valores para a **região 1**, uma vez que ela engloba toda a **região PI**.

3.3. Cálculo de polarizabilidades de recobrimento e parâmetros de intensidade teóricos

Com a utilização das geometrias otimizadas e dos valores das polarizabilidades referentes às diferentes regiões, agora consideradas como α' , foram realizados os cálculos dos parâmetros de intensidade através das abordagens descritas anteriormente. Como já comentado, para as abordagens **B** e **C** os valores de g foram fixados em 1,0.

3.3.1 Polarizabilidades de recobrimento (α_{OP})

Através dos cálculos de parâmetros de intensidade teóricos e do modelo BOM, é possível obter as polarizabilidades de recobrimento α_{OP} para cada ligação Eu–L. Os resultados de α_{OP} e comprimentos de ligação R para os complexos com ligantes β -dicetonatos são mostrados na **tabela 3.3**. Vale ressaltar que os valores das distâncias R obtidos apresentam imprecisão na sexta casa decimal, sendo esta na terceira casa para os valores de α_{OP} . Assim, foi decidido considerar, para esta discussão, como significativas apenas variações em R a partir da segunda casa decimal e em α_{OP} a partir da primeira casa decimal.

De acordo com a **Tabela 3.3**, as polarizabilidades de recobrimento nos compostos de fórmulas $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$ variam de $2,444 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$ a $3,388 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$, sendo os menores valores correspondentes às ligações Eu–N nos ligantes phen e os maiores valores para as ligações Eu–O nos β -dicetonatos. Estes valores menores para os ligantes phen ocorrem por causa da maior distância R quando comparados com os ligantes carregados negativamente, pois a integral de recobrimento decai mais rapidamente com a distância, levando a uma menor covalência para esses ligantes.

Tabela 3.3. Comprimentos de ligação R e polarizabilidades de recobrimento α_{OP} para cada ligação Eu–L nos compostos β -dicetonatos com o ligante phen.

Composto	Ligante		$R_{(Eu-L)} (\text{\AA})$	$\alpha_{OP} (x10^{-3} \text{\AA})$
[Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	acac	O(1)	2,462	3,312
		O(2)	2,462	3,312
	NO ₃ [−]	O(3)	2,543	2,834
		O(4)	2,541	2,844
		O(5)	2,542	2,836
		O(6)	2,542	2,836
	phen	N(7)	2,564	2,507
		N(8)	2,573	2,438
		N(9)	2,562	2,514
		N(10)	2,571	2,444
[Eu(acac) ₃ (phen)]	acac	O(1)	2,453	3,369
		O(2)	2,454	3,365
		O(3)	2,451	3,383
		O(4)	2,452	3,377
		O(5)	2,455	3,357
		O(6)	2,453	3,369
	phen	N(7)	2,557	2,548
		N(8)	2,556	2,561
[Eu(bzac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	bzac	O(1)	2,463	3,306
		O(2)	2,464	3,301
	NO ₃ [−]	O(3)	2,542	2,839
		O(4)	2,541	2,845
		O(5)	2,543	2,836
		O(6)	2,542	2,840
	phen	N(7)	2,562	2,510
		N(8)	2,571	2,445
		N(9)	2,562	2,511
		N(10)	2,571	2,444
[Eu(bzac) ₃ (phen)]	bzac	O(1)	2,454	3,362
		O(2)	2,450	3,386
		O(3)	2,451	3,383
		O(4)	2,450	3,388
		O(5)	2,453	3,368
		O(6)	2,450	3,387
	phen	N(7)	2,556	2,559
		N(8)	2,555	2,567

Também é possível observar uma assimetria nas ligações Eu–N do ligantes phen nos complexos mono, com R de $\approx 2,56$ e $\approx 2,57$ Å e α_{OP} de $\approx 2,51 \cdot 10^{-3}$ e $\approx 2,44 \cdot 10^{-3}$ Å³ para o mesmo ligante, tanto nos complexos com acac como naqueles com bzac. Já para os complexos tris ocorre uma simetria nos valores de R , sendo $\approx 2,56$ Å para cada ligação Eu³⁺–N e com valores de α_{OP} iguais a $\approx 2,55 \cdot 10^{-3}$ e $\approx 2,56 \cdot 10^{-3}$ Å³ (compostos com acac) e $\approx 2,56 \cdot 10^{-3}$ e $\approx 2,57 \cdot 10^{-3}$ Å³ (composto com bzac). Todos os ligantes NO₃[−] nos dois complexos mono se coordenam de forma simétrica, apresentando valores de $R \approx 2,54$ Å e $\alpha_{OP} \approx 2,84$ Å³. Outro ponto a se observar é sobre os valores de α_{OP} nos β -dicetonatos. Para os complexos tris

os valores de α_{OP} são maiores ($\approx 3,36-3,38 \text{ \AA}^3$) quando comparados com os complexos mono ($\alpha_{OP} \approx 3,31 \cdot 10^{-3}$ para bzac e $\approx 3,30-3,31 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$ para acac).

De forma geral, essas informações mostram que os ligantes que apresentam menores valores de R são aqueles com maiores valores de α_{OP} e, conseqüentemente, maiores valores das integrais de recobrimento ρ , pois a relação entre R e ρ é inversa.

Em relação aos compostos de dbm com fosfinóxidos, a **Tabela 3.4** traz os resultados de α_{OP} e comprimentos de ligação R .

A **Tabela 3.4** mostra que há uma considerável assimetria nas ligações dos ligantes bidentados (dbm e inclusive NO_3^-), com R e α_{OP} com variações máximas de $\approx 2,35-2,41 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ e $\approx 3,68-4,04 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$, respectivamente, para uma molécula de dbm no $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{tppo})]$. Esses resultados sugerem que nestes compostos há consideráveis impedimentos estéricos entre os ligantes. De fato, os ligantes dbm e os fosfinóxidos apresentam grupos substituintes volumosos e apresentam grandes ângulos de cone. Os altos valores dos RMSDs, considerando as moléculas inteiras, para esta classe de compostos, podem ter uma relação com essas distorções provocadas por fatores estéricos.

Os valores de α_{OP} dependem, além das vizinhanças dos átomos ligantes, também da estrutura molecular dos complexos, que faz com que o mesmo ligante em diferentes geometrias apresentem diferentes valores.

Tabela 3.4. Comprimentos de ligação R e polarizabilidades de recobrimento α_{OP} para cada ligação Eu–L nos compostos com os ligantes dbm e fosfinóxidos.

Composto	Ligante		$R_{(Eu-L)} (\text{\AA})$	$\alpha_{OP} (x10^{-3} \text{\AA})$
[Eu(dbm)(NO ₃) ₂ (hmpa) ₂]	dbm	O(1)	2,349	4,074
		O(2)	2,393	3,767
	NO ₃ [−]	O(3)	2,508	3,034
		O(4)	2,539	2,856
		O(5)	2,489	3,147
		O(6)	2,5243	2,94
	hmpa	O(7)	2,380	3,852
		O(8)	2,395	3,749
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(hmpa) ₂]	dbm	O(1)	2,416	3,610
		O(2)	2,391	3,779
		O(3)	2,435	3,484
		O(4)	2,428	3,529
	NO ₃ [−]	O(5)	2,535	2,877
		O(6)	2,523	2,948
	hmpa	O(7)	2,389	3,792
		O(8)	2,399	3,726
[Eu(dbm) ₃ (hmpa)]	dbm	O(1)	2,433	3,498
		O(2)	2,383	3,836
		O(3)	2,376	3,884
		O(4)	2,402	3,701
		O(5)	2,352	4,055
		O(6)	2,378	3,867
	hmpa	O(7)	2,389	3,790
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tppo) ₂]	dbm	O(1)	2,432	3,504
		O(2)	2,388	3,800
		O(3)	2,408	3,659
		O(4)	2,432	3,505
	NO ₃ [−]	O(5)	2,526	2,928
		O(6)	2,526	2,928
	tppo	O(7)	2,388	3,800
		O(8)	2,408	3,661
[Eu(dbm) ₃ (tppo)]	dbm	O(1)	2,404	3,692
		O(2)	2,388	3,800
		O(3)	2,353	4,043
		O(4)	2,405	3,680
		O(5)	2,393	3,765
		O(6)	2,368	3,936
	tppo	O(7)	2,404	3,688
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tbpo) ₂]	dbm	O(1)	2,428	3,525
		O(2)	2,413	3,631
		O(3)	2,426	2,542
		O(4)	2,423	3,563
	NO ₃ [−]	O(5)	2,536	2,873
		O(6)	2,522	2,954
	tbpo	O(7)	2,409	3,653
		O(8)	2,390	3,781
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(topo) ₂]	dbm	O(1)	2,424	3,555
		O(2)	2,395	3,751
		O(3)	2,411	3,642
		O(4)	2,429	3,524
	NO ₃ [−]	O(5)	2,521	2,960
		O(6)	2,541	2,843
	topo	O(7)	2,384	3,829
		O(8)	2,426	3,543

3.3.2. Parâmetros de intensidade teóricos (Ω_k)

Os parâmetros de intensidade teóricos obtidos utilizando os modelos SOM e BOM, bem como os parâmetros experimentais, são mostrados nas **Tabelas 3.5 e 3.6**.

Tabela 3.5. Parâmetros de intensidade Ω_2 experimentais e teóricos (10^{-20} cm^2) obtidos através das abordagens A, B, C e D.

Composto	Ω_2 Exp.	A	B	C				D			
				R_2	R_1	R'	R''	R_2	R_1	R'	R''
[Eu(dbm)(NO ₃) ₂ (hmpa) ₂]	15,2	15,2	15,2	118,8	13,7	10,0	17,6	115,9	12,5	9,1	16,3
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(hmpa) ₂]	18,3	18,3	18,3	19,7	7,0	6,9	10,6	19,4	7,2	9,6	10,9
[Eu(dbm) ₃ (hmpa)]	24,1	24,1	24,1	365,8	125,7	15,5	126,5	352,6	118,2	15,4	119,1
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tppo) ₂]	25,5	25,5	25,5	41,9	5,3	5,6	6,0	41,0	5,1	6,6	6,2
[Eu(dbm) ₃ (tppo)]	37,6	37,6	37,6	335,3	55,8	17,9	64,7	322,2	50,6	16,5	59,4
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tbpo) ₂]	22,2	22,2	22,2	11,7	2,2	8,2	2,1	11,6	2,1	9,1	2,2
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(topo) ₂]	26,1	26,1	26,1	23,3	8,0	13,9	5,6	22,8	7,7	13,2	5,4
[Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	11,1	11,1	11,1	103,7	13,7	0,3	6,6	96,2	12,4	3,1	10,0
[Eu(acac) ₃ (phen)]	14,6	14,6	14,6	89,4	33,3	60,1	9,2	85,4	30,8	11,1	55,2
[Eu(bzac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	14,8	14,8	14,8	100,0	11,37	0,4	5,0	92,6	14,1	3,2	6,7
[Eu(bzac) ₃ (phen)]	20,3	20,3	20,3	103,5	31,9	9,8	56,1	99,0	29,3	10,1	52,7

Tabela 3.6. Parâmetros de intensidade Ω_4 experimentais e teóricos (10^{-20} cm^2) obtidos através das abordagens A, B, C e D.

Composto	Ω_4 Exp.	A	B	C				D			
				R_2	R_1	R'	R''	R_2	R_1	R'	R''
[Eu(dbm)(NO ₃) ₂ (hmpa) ₂]	4,3	4,3	4,7	28,8	10,2	6,9	9,2	24,2	7,5	4,6	6,7
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(hmpa) ₂]	7,7	7,7	7,7	39,7	20,3	7,4	19,5	33,7	16,1	7,7	15,4
[Eu(dbm) ₃ (hmpa)]	5,2	5,2	5,2	47,8	17,6	6,4	17,3	41,0	13,6	5,2	13,3
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tppo) ₂]	5,1	5,1	6,4	41,0	15,5	7,0	14,1	34,9	11,8	5,1	10,7
[Eu(dbm) ₃ (tppo)]	4,8	4,8	5,7	43,6	12,3	6,2	11,0	37,3	9,0	4,8	7,9
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tbpo) ₂]	9,6	9,6	9,6	35,7	15,6	7,2	14,8	30,1	12,0	9,6	11,3
[Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(topo) ₂]	5,2	5,2	6,1	37,3	15,0	8,0	14,3	31,5	11,4	5,5	10,8
[Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	9,6	9,6	9,6	26,4	8,9	4,1	6,0	24,3	9,6	4,6	6,3
[Eu(acac) ₃ (phen)]	5,2	5,2	5,2	34,5	12,2	10,5	4,8	29,7	9,4	5,2	8,3
[Eu(bzac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	10,1	10,1	10,1	26,5	8,7	4,1	5,8	24,4	10,1	4,5	7,1
[Eu(bzac) ₃ (phen)]	4,3	4,3	4,5	35,2	11,8	4,9	10,0	30,2	9,0	4,3	7,4

Notas: Abordagem A: Ajuste de α' e g ; Abordagem B: Ajuste de α' , $g = 1,0$; Abordagem C: Sem ajustes. Os valores de α' são os das polarizabilidades efetivas dos ligantes e $g = 1,0$; Abordagem D: Valores de α' os das polarizabilidades efetivas dos ligantes e valores de g ajustados. A região R_2 considera os α' da **região 2** de todos os ligantes; A região R_1 leva em consideração os α' da **região 1** para todos os ligantes; A região R' representa os valores de α' da **região PI** tanto para o β -dicetonato como para o ligante auxiliar (fosfinóxidos ou fenantrolina),

enquanto considera os α' da **região 1** para o ligante nitrato. Na região **R''** são considerados os valores de α' correspondentes à **região 1** para os ligantes carregados negativamente (β -dicetonato e nitrato). Para os ligantes auxiliares (fosfinóxidos ou fenantrolina) é utilizada a **região PI**.

Em relação aos resultados obtidos, podem ser feitos vários comentários. A abordagem **A** apresentou erros de 0% tanto para o Ω_2 como para o Ω_4 , o que já era esperado, uma vez que ocorre ajuste livre de dois parâmetros (g e α'). Já para a abordagem **B**, na qual apenas os valores de α' são ajustados, os valores de Ω_2 foram obtidos com 0% de erro, enquanto os valores de Ω_4 apresentaram erro de 0% para seis compostos, com exceção do $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$ (9,3%), $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$ (25,5%), $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$ (17,3%), $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{tppo})]$ (18,8%) e $[\text{Eu}(\text{bzac})_3(\text{phen})]$ (4,6%).

As abordagens **C** e **D** não utilizam ajustes de α' . Ao invés disso são utilizados os valores de $\bar{\alpha}^2$, $\bar{\alpha}^1$ ou $\bar{\alpha}^{PI}$ para os grupos ligantes, de acordo com as regiões combinadas, que assumem a seguinte ordem de restrição espacial: $R_2 > R_1 > R'$ ou R'' . Para a R_2 na abordagem **C** (nenhum ajuste) são observados valores de Ω_2 e Ω_4 muito altos, principalmente para os compostos $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{hmpa})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{tppo})]$, que apresentaram valores de RMSD entre os mais altos. Quando se passa de R_2 para R_1 é possível notar que os valores dos Ω_λ são reduzidos consideravelmente. Isso está de acordo com a premissa de que as interações Eu^{3+} –Ligante são bem localizadas.

Para os compostos com phen os valores na R_1 apresentaram relativamente boa concordância com os valores experimentais, seguindo inclusive a mesma tendência para Ω_2 , porém com tendência inversa para Ω_4 . Para a R' os compostos com fosfinóxidos apresentaram boa concordância nos valores de Ω_2 e Ω_4 , também seguindo uma tendência entre os compostos para Ω_2 . Porém os compostos com phen apresentaram valores ruins para Ω_2 e relativamente bons para o Ω_4 . Considerando a R'' os compostos com phen apresentaram erros menores em comparação com os compostos contendo fosfinóxidos.

A abordagem **D**, a qual considera as polarizabilidades $\bar{\alpha}^2$, $\bar{\alpha}^1$ ou $\bar{\alpha}^{PI}$ e o ajuste de g , apresentou melhores valores dos Ω_λ para a R_1 nos compostos com phen.

3.4. Variação dos valores de Ω_λ com a simulação de uma transformação *mono- tris*-dicetonato

De modo a se ter uma melhor visualização das variações dos parâmetros de intensidade teóricos Ω_λ durante a transformação de geometria realizada entre compostos [Eu(β -dic)(NO₃)₂(phen)] e [Eu(β -dic)₃(phen)], foram plotados gráficos relacionando cada passo com os valores desses parâmetros, os quais são mostrados nas **Figuras 3.4 e 3.5**.

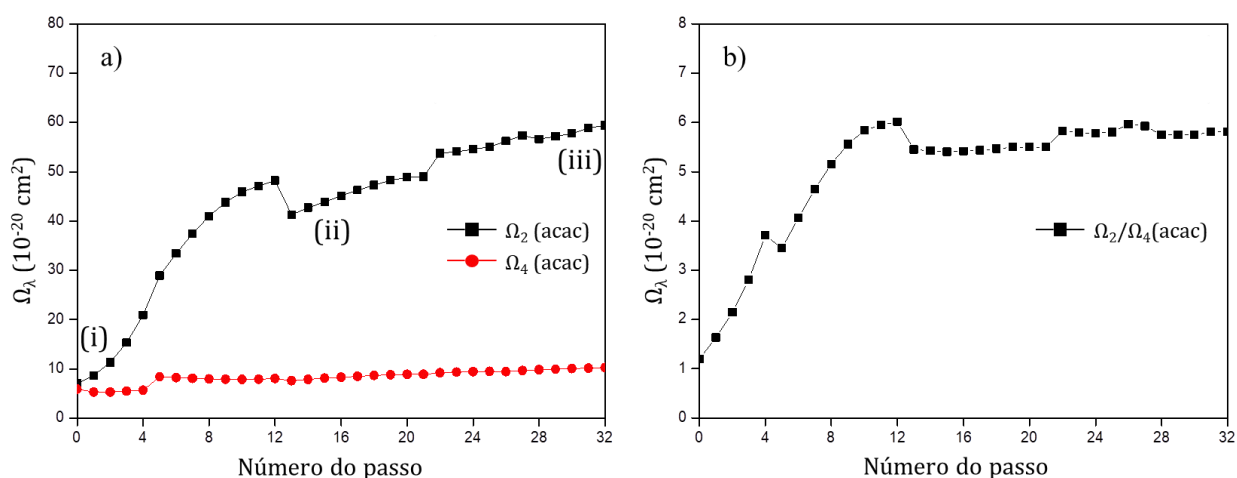


Figura 3.4. Parâmetros de intensidade teóricos a) Ω_2 e Ω_4 e b) suas razões Ω_2/Ω_4 para os complexos Eu- β -acac-phen seguindo a transformação de geometria. Os pontos (i), (ii) e (iii) representam o mono, um intermediário e o tris, respectivamente.

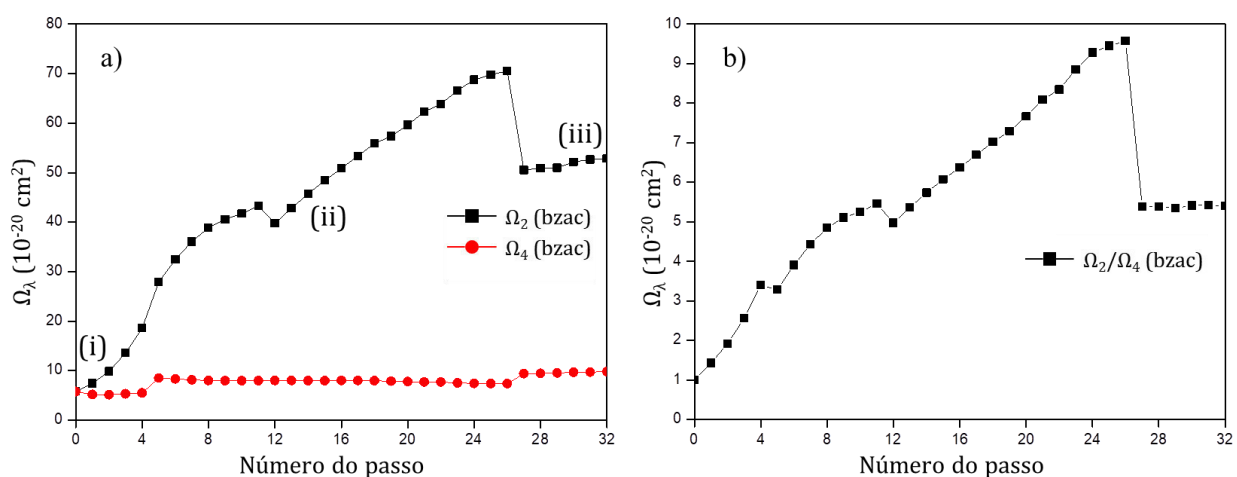


Figura 3.5. Parâmetros de intensidade teóricos a) Ω_2 e Ω_4 e b) suas razões Ω_2/Ω_4 para os complexos Eu- β -bzac-phen seguindo a transformação de geometria. Os pontos (i), (ii) e (iii) representam o mono, um intermediário e o tris, respectivamente.

Seguindo a transformação, pode-se observar através dos gráficos que, tanto para os compostos de acac como os de bzac, entre os passos 4 e 5 ocorre uma variação brusca em Ω_2 e Ω_4 , causando uma diminuição em Ω_2/Ω_4 . Esta é uma consequência direta da modificação de dois ligantes NO_3^- por dois β -dicetonatos imposta pela simulação (**Figura 3.6**).

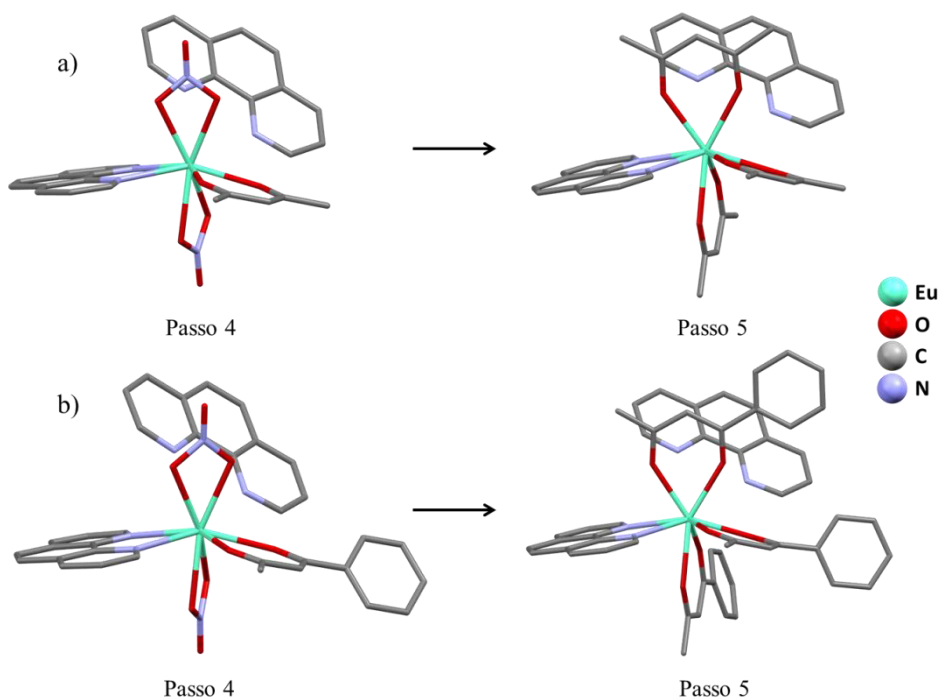


Figura 3.6. Esquema mostrando a substituição dos ligantes NO_3^- , localizados em posições opostas, por ligantes a) acac e b) bzac, entre os passos 4 e 5 de suas respectivas simulações. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.

O fato de haver uma diminuição na razão Ω_2/Ω_4 entre esses pontos mostra que o parâmetro Ω_4 foi o mais afetado durante esse processo. Esta etapa é a única em que há uma variação considerável de distâncias de ligação $\text{Eu}^{3+}\text{-L}$ durante toda a transformação. Entre os passos 4 e 5, a distância de ligação Eu-O nos ligantes NO_3^- , com valor $\approx 2,53 \text{ \AA}$, cai para $\approx 2,45$ nos ligantes β -dicetonatos que os substituem. No caso do ligante phen, a distância $\text{Eu}^{3+}\text{-N}$ se manteve em $\approx 2,56$ ao longo de todas as etapas.

Em geral, os comprimentos de ligação se mantiveram constantes para todos os ligantes durante o processo de transformação, com exceção de um dos ligantes phen, o qual foi deliberadamente afastado em relação ao íon Eu^{3+} . Embora tenha sido realizada uma substituição de ligantes, esse aumento considerável no valor de Ω_4 , seguindo a variação comprimentos de ligação, está de acordo com a literatura, que sugere que este parâmetro é

mais sensível a mudanças radiais em comparação ao Ω_2 , que, por sua vez, é mais afetado por variações angulares [15]. Essa substituição contribui também para essas variações angulares, em que os ângulos O-Eu-O para os ligantes NO_3^- no passo 4 apresentam valores iguais a $45,6^\circ$, enquanto no passo 5 os ângulos O-Eu-O são de $63,2^\circ$ e $64,0^\circ$, para os ligantes acac, e de $63,1^\circ$ e $63,8^\circ$ para os ligantes bzac.

De modo a visualizar melhor a influência das mudanças estruturais nos valores dos parâmetros Ω_λ , foram obtidos gráficos das variações de ângulos selecionados em função do número de passos. A **Figura 3.7** mostra valores de ângulos diedrais, θ (em módulo), entre os anéis quelantes de ligantes localizados em posições opostas nos compostos com acac.

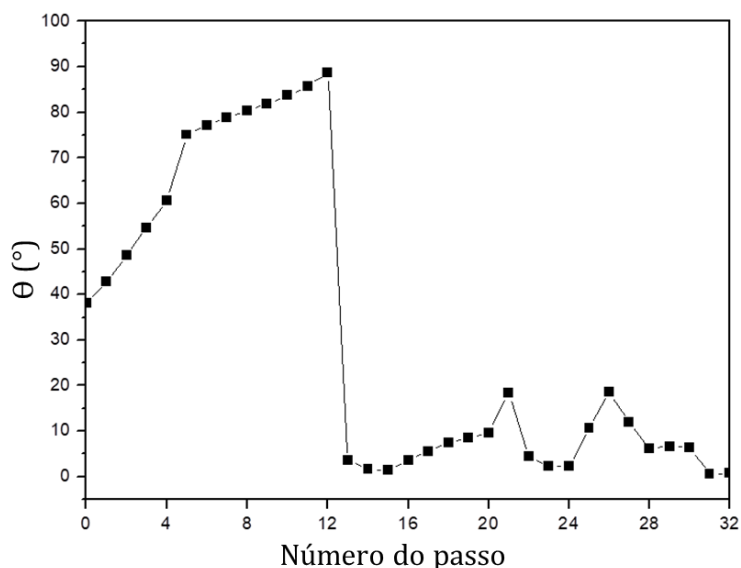


Figura 3.7. Variação de ângulos diedrais (θ) entre ligantes NO_3^- (do passo 0 ao 4) ou ligantes acac (do passo 5 ao 32) que se encontram em posições opostas nos compostos.

Além do monitoramento do ângulo diedral θ , também foi acompanhada a variação do ângulo O-Eu-N (θ'), formado entre um dos ligantes acac (diferente dos que substituíram o NO_3^-), que serão representados por acac', e um ligante phen. Ambos os ligantes permaneceram na molécula durante todos os passos e se encontram em posições opostas entre si. Estas variações são mostradas na **Figura 3.8**.

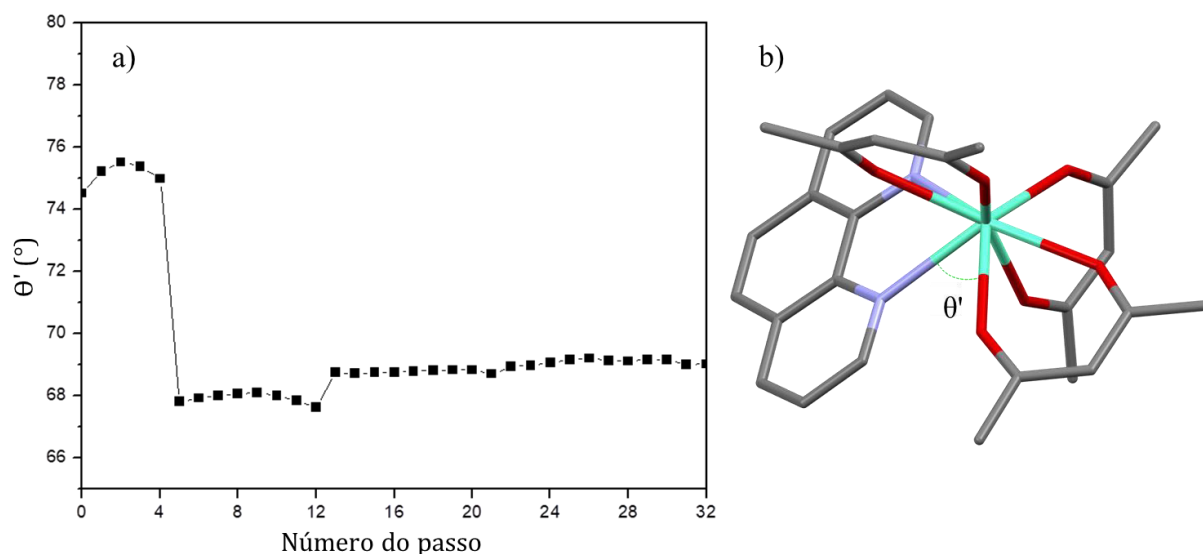


Figura 3.8. a) Variação de um ângulo θ' selecionado entre ligantes acac' e phen. b) Estrutura indicando o ângulo θ' monitorado. Os átomos de hidrogênio foram ocultos para uma melhor visualização.

Até o passo 4, o ângulo diedral θ se refere aos ligantes NO_3^- , enquanto do passo 5 em diante, refere-se aos ligantes acac. De acordo com o gráfico na **Figura 3.7**, o ângulo diedral para o NO_3^- era de $60,6^\circ$ (passo 4), passando para $75,1^\circ$ para o acac (passo 5). Já o ângulo θ' , indicado na **Figura 3.8**, diminui de $75,0^\circ$ para $67,8^\circ$ entre os passos 4 e 5. Essas variações angulares também contribuem para as variações dos Ω_λ .

Entre os passos 5 e 12, há um gradual aumento no ângulo diedral (θ), com mesma tendência para os valores de Ω_2 . Nesta faixa, o ângulo θ' apresenta pouca variação. Do passo 12 para o 13, pode ser observada uma grande variação no ângulo diedral entre os ligantes acac. A variação obtida foi de $88,8^\circ$ para $3,6^\circ$ (**Figuras 3.7 e 3.9**). Ou seja, os ligantes encontravam-se praticamente perpendiculares, atingindo a quase coplanaridade após a variação. Além disso, o ângulo θ' sofre um aumento de $67,6^\circ$ para $68,7^\circ$. Essas mudanças provocam uma queda no valor de Ω_2 e não afeta Ω_4 de forma significativa. Consequentemente, a razão Ω_2/Ω_4 diminui.

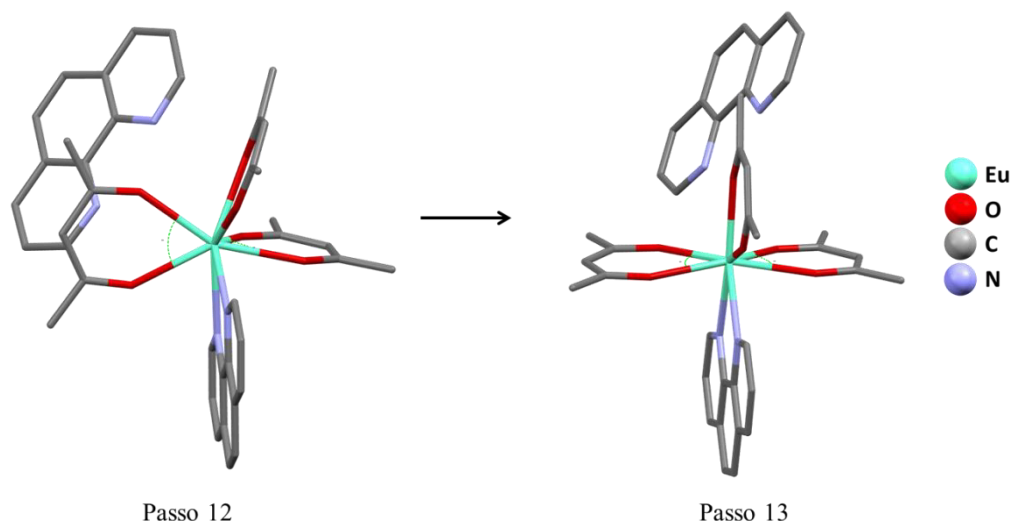


Figura 3.9. Esquema mostrando a variação dos ângulos diedrais θ entre os anéis quelantes dos ligantes acac, localizados em posições opostas, entre os passos 12 e 13. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.

Entre os passos 21 e 22 é observado também um aumento no valor de Ω_2 , o qual pode ser associado à variação de θ , de $18,3^\circ$ para $4,5^\circ$ (**Figuras 3.7 e 3.10**).

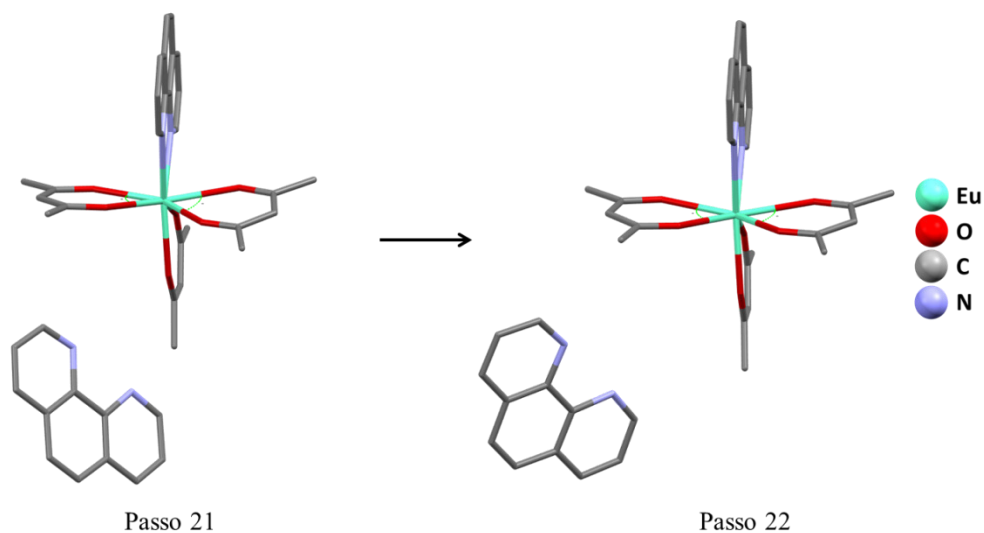


Figura 3.10. Esquema mostrando a variação dos ângulos diedrais θ entre os anéis quelantes dos ligantes acac, localizados em posições opostas, entre os passos 21 e 22. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.

Do passo 22 em diante, os valores de Ω_2 seguem aumentando, porém sem variações significativas. Além disso, desde o passo 5 os valores de Ω_4 praticamente não variam, não sofrendo variações aparentes com as mudanças angulares.

É importante notar que, mesmo no passo 32, o ângulo θ não parece ter adquirido estabilidade. Portanto, neste caso, estender o procedimento para mais passos poderia ajudar a observar se não haveria alguma mudança estrutural significativa adicional.

Em relação aos compostos com bzac, pode-se observar um comportamento semelhante, quando comparados com aqueles com o ligante acac. A **Figura 3.11** mostra os ângulos diedrais θ (em módulo) entre os anéis quelantes de ligantes bzac opostos, enquanto a **Figura 3.12** traz a variação do ângulo selecionado O-Eu-N (θ'), entre o ligante bzac' (diferente daqueles opostos entre si) e um ligante phen. É importante notar aqui que, durante a substituição entre os passos 4 e 5, o ângulo θ' sofre uma variação considerável, de $75,4^\circ$ para $67,9^\circ$, contribuindo também para a variação nos valores de Ω_λ entre estas etapas.

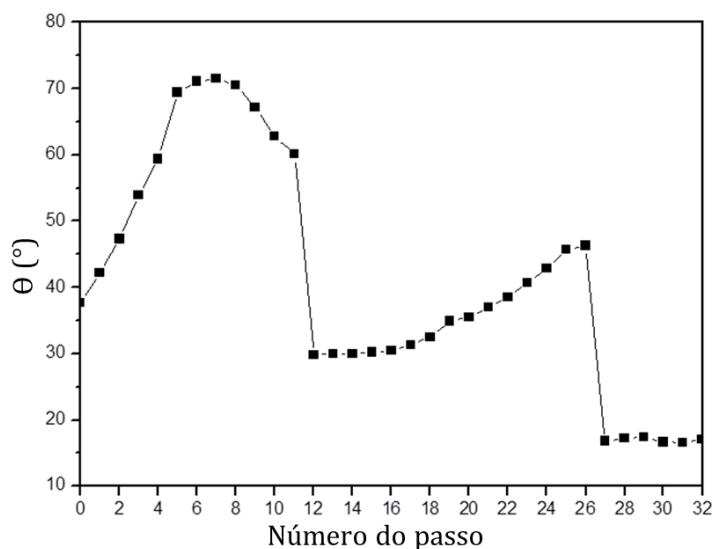


Figura 3.11. Variação de ângulos diedrais (θ) entre ligantes NO_3^- (do passo 0 ao 4) ou ligantes bzac (do passo 5 ao 32) que se encontram em posições opostas nos compostos.

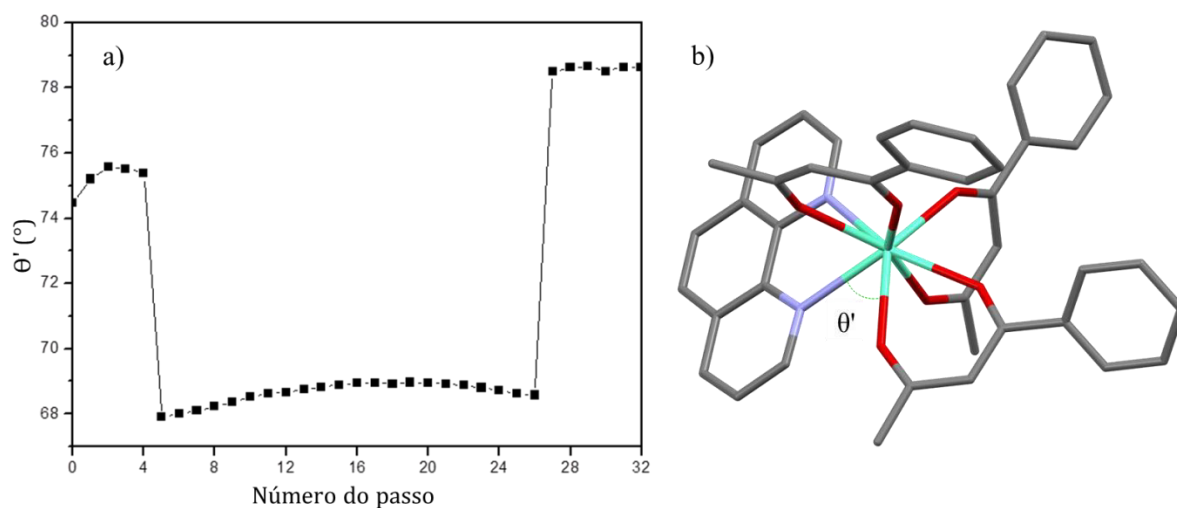


Figura 3.12. a) Variação de um ângulo θ' selecionado entre ligantes bzac' e phen. b) Estrutura indicando o ângulo θ' monitorado. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.

Como mostrado na **Figura 3.5**, entre os passos 5 e 11, após a substituição dos ligantes, o valor de Ω_2 segue aumentando, enquanto o ângulo θ começa a sofrer um aumento, seguido de uma diminuição. Já entre os passos 11 e 12, pode-se observar uma variação pronunciada do ângulo diedral θ entre os dois β -dicetonatos opostos (**Figura 3.13**). Esta variação foi de $70,1^\circ$ para $41,6^\circ$ (**Figura 3.11**). Com isso, o valor de Ω_2 sofre uma queda, com Ω_4 mantendo-se aparentemente constante (**Figura 3.5**). Novamente, em consequência disso, a razão Ω_2/Ω_4 diminui. O ângulo θ' não sofre mudança considerável entre estes passos, como mostra a **Figura 3.12**.

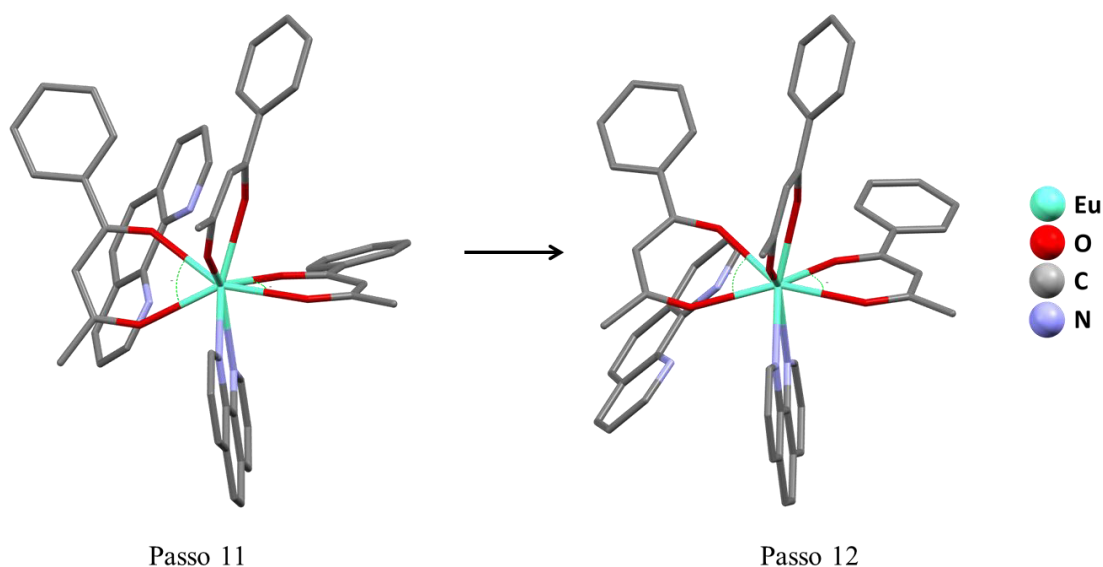


Figura 3.13. Esquema mostrando a variação dos ângulos diedrais θ entre os anéis quelantes dos ligantes bzac, localizados em posições opostas, entre os passos 11 e 12. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.

Do passo 12 até o passo 26, tanto Ω_2 , Ω_2/Ω_4 (**Figura 3.5**) e θ (**Figura 3.11**) aumentam gradativamente, θ' passa por um leve aumento e diminuição (**Figura 3.12**), enquanto Ω_4 não sofre variação significativa (**Figura 3.5**). Entre os passos 26 e 27, é possível observar a maior variação de valores de Ω_2 entre dois passos subsequentes para os compostos estudados (**Figura 3.5**). A variação do ângulo de torção θ entre estas etapas é de $46,3^\circ$ para $16,8^\circ$ (**Figuras 3.11 e 3.14**).

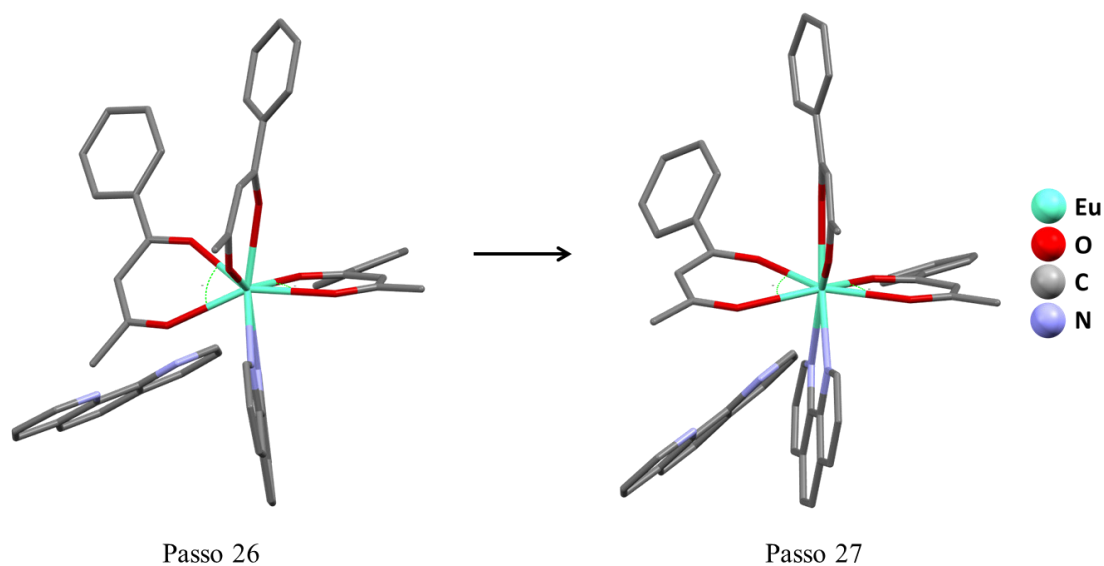


Figura 3.14. Esquema mostrando a variação dos ângulos diedrais θ entre os anéis quelantes dos ligantes bzac, localizados em posições opostas, entre os passos 26 e 27. Os átomos de hidrogênio foram ocultados para uma melhor visualização.

Fazendo um comparativo entre a variação de θ entre os passos 26 e 27 (**Figura 3.12**) e a maior variação deste ângulo para os sistemas com acac (**Figura 3.7**), que ocorre entre os passos 12 e 13 (de $88,8^\circ$ para $3,6^\circ$), pode-se observar que, mesmo com uma variação muito maior de θ , a mudança provocada em Ω_2 é consideravelmente menor para estes. Assim, seria esperado que houvesse influência de outros fatores nesta queda tão pronunciada nos sistemas com bzac. Ao analisar a **Figura 3.12**, pode ser observado que ocorre um aumento bastante pronunciado no valor de θ' , de $68,6^\circ$ (no passo 26) para $78,6^\circ$ (no passo 27). Portanto, isso sugere que há uma combinação de variações angulares, que levam à elevada variação de Ω_2 entre estas etapas. A influência dessa mudança estrutural é tão pronunciada que também provoca um aumento no valor de Ω_4 . Uma diminuição em Ω_2 , aliada a um aumento em Ω_4 , leva a uma diminuição considerável na razão Ω_2/Ω_4 (**Figura 3.5**).

Após o passo 26, pode ser observado que os valores de Ω_2 , Ω_4 , Ω_2/Ω_4 , θ e θ' atingem uma certa estabilidade, sugerindo que um dos ligantes phen se encontra distante o suficiente de modo a não causar variações estruturais significativas no poliedro de coordenação em torno do íon Eu^{3+} .

Tanto para os compostos com acac como para aqueles com bzac, pode-se observar que a razão Ω_2/Ω_4 passa, em geral, por um aumento gradual durante o processo de transformação. Esse aumento se dá pelo fato de Ω_2 aumentar de forma mais significativa quando comparado com o Ω_4 , estando de acordo com o fato de as mudanças angulares serem muito mais

pronunciadas do que as variações de distâncias Eu-O. Além disso, o aumento de α' durante todo o procedimento pode ter alguma influência nas variações graduais dos valores de Ω_λ . Porém, é esperado que essa variação de α' tenha pouco impacto, uma vez que ela é referente apenas às polarizabilidades dos ligantes e não da ligação. Além disso, apenas dois deles (NO_3^- ou β -dicetonatos opostos) passaram por esse aumento.

As variações citadas indicam que alterações geométricas resultantes da remoção de um ligante phen quando se passa do composto mono para o tris estão, de fato, causando as mudanças experimentais nos valores de Ω_λ observados anteriormente. A **Tabela 3.7** mostra uma comparação entre valores experimentais e teóricos para as razões Ω_2/Ω_4 .

Tabela 3.7. Razões Ω_2/Ω_4 experimentais e teóricas para os compostos de fórmulas $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$.

Composto	Ω_2/Ω_4 experimental	Ω_2/Ω_4 teórico
$[\text{Eu}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$	1,2	1,2
$[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$	2,8	5,6
$[\text{Eu}(\text{bzac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$	1,5	1,0
$[\text{Eu}(\text{bzac})_3(\text{phen})]$	4,7	5,4

Como pode ser notado, os valores calculados para essas razões encontram-se consideravelmente próximos dos valores experimentais, com exceção do $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$, cujo valor teórico obtido foi o dobro daquele experimental. Isso pode estar relacionado ao fato de, como comentado anteriormente, as mudanças estruturais não terem cessado totalmente na altura do passo 32. No entanto, dado que a abordagem computacional aplicada neste processo não realizou nenhum ajuste de parâmetros, é possível indicar uma boa concordância entre resultados experimentais e teóricos.

De uma maneira geral, é possível dizer que as variações nos parâmetros de intensidade teóricos dos compostos mono para tris são consequência do leve aumento de α' e da modificação na geometria resultante da diminuição do número de coordenação (NC) e da troca de ligantes.

Conclusões

Neste trabalho foram realizados estudos com o intuito de analisar o papel das polarizabilidades e geometrias nos valores dos parâmetros de intensidade $4f-4f$ para compostos β -dicetonatos de Eu^{3+} com ligantes fosfinóxidos e 1,10-fenantrolina. Para isto foi utilizado, em conjunto com o SOM, o novo modelo BOM para o mecanismo de AD, o qual particiona as polarizabilidades em uma componente referente ao ligante isolado e outra atribuída à ligação Ln-L. Os cálculos de otimização de geometria mostraram uma boa concordância entre estruturas calculadas e experimentais, principalmente para o poliedro de coordenação. O procedimento de obtenção de OMLs e utilização de regiões do ligante próximas da ligação com o íon Eu^{3+} mostrou que as polarizabilidades totais dos ligantes não são adequadas para a obtenção dos parâmetros de intensidade, pois a interação $\text{Eu}^{3+}-\text{L}$ é bem localizada. Os resultados dos cálculos dos parâmetros de intensidade utilizando diferentes abordagens mostraram que é possível a obtenção de bons resultados para esses parâmetros, inclusive sem a utilização de parâmetros ajustáveis. A simulação realizada para transformar os complexos mono em tris mostrou que as polarizabilidades e as variações geométricas apresentam um importante papel na variação dos valores de Ω_λ entre esses compostos. Esses resultados mostram que a utilização do BOM possui boa confiabilidade e representa um grande passo para o design de novos compostos de íons lantanídeos trivalentes.

Referências

- [1] A. Jenkins, O. Uy, G. Murray, Polymer based lanthanide luminescent sensors for the detection of nerve agents, *Anal. Commun.* 34 (1997) 221–224. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac980985r>.
- [2] J. Bünzli, C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions., *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 1048–77. <https://doi.org/10.1039/b406082m>.
- [3] J. Yuan, G. Wang, Lanthanide complex-based fluorescence label for time-resolved fluorescence bioassay., *J. Fluoresc.* 15 (2005) 559–68. <https://doi.org/10.1007/s10895-005-2829-3>.
- [4] H. Gallardo, H. Braga, P. Tuzimoto, A. Bortoluzzi, C. Salla, I. Bechtold, J. Martins, C. Legnani, W. Quirino, Synthesis, structure and OLED application of a new europium(III) complex: {tris-(thenoyltrifluoroacetate)[1,2,5]selenadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline}europium(III), *Inorganica Chim. Acta.* 473 (2018) 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.12.034>.
- [5] M. Aulsebrook, B. Graham, M. Grace, K. Tuck, Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes, *Coord. Chem. Rev.* 375 (2018) 191–220. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.018>.
- [6] D. Mara, F. Artizzu, B. Laforce, L. Vincze, K. Van Hecke, R. Van Deun, A. Kaczmarek, Novel tetrakis lanthanide β -diketonate complexes: Structural study, luminescence properties and temperature sensing, *J. Lumin.* 213 (2019) 343–355. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.035>.
- [7] H. Brito, O. Malta, M. Felinto, E. Teotonio, Luminescence phenomena involving metal enolates, in: J. Zabicky (Ed.), *Chem. Met. Enolates, Part 1*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, 2009: p. 131. www.interscience.wiley.com.
- [8] G. Blasse, B. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag. (1994).
- [9] S. Weissman, Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214–217. <https://doi.org/10.1063/1.1723709>.
- [10] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello, Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 487–505. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.025>.
- [11] D. Wang, C. Zheng, L. Fan, Y. Hu, J. Zheng, Photoluminescence behavior of europium

- (III) complexes containing 1-(4-tert-butylphenyl)-3-(2-naphthyl)-propane-1,3-dione ligand., *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 117 (2014) 245–249. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.023>.
- [12] B. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, 1st ed., John Wiley & Sons. Inc., New York, 1965.
- [13] K. Gschneidner, On the nature of 4*f* bonding in the lanthanide elements and their compounds, *J. Less-Common Met.* 25 (1971) 405–422. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90184-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90184-6).
- [14] G. de Sá, O. Malta, C. Donegá, A. Simas, R. Longo, P. Santa-Cruz, E. Jr, Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165–195. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5).
- [15] R. Moura Jr, A. Carneiro Neto, R. Longo, O. Malta, On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4*f*-4*f* transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability, *J. Lumin.* 170 (2016) 420–430. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.016>.
- [16] A. Carneiro Neto, Reinterpretando os efeitos do ambiente químico nos parâmetros de intensidades nas transições eletrônicas f-f, Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE, 2018.
- [17] C. Jørgensen, R. Reisfeld, Judd-Ofelt parameters and chemical bonding, *J. Less Common Met.* 93 (1983) 107–112. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90454-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90454-X).
- [18] A. Carneiro Neto, E. Teotonio, G. de Sá, H. Brito, J. Legendziewicz, L. Carlos, M. Felinto, P. Gawryszewska, R. Moura, R. Longo, W. Faustino, O. Malta, Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances, in: J. Bünzli, V. Pecharsky (Eds.), *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, 1^a edição, North Holland, 2019: pp. 55–162. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2019.08.001>.
- [19] D. Pereira, Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos β-dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, 2014.
- [20] P. Santos, Síntese e caracterização de compostos de íons lantanídeos mono-, bis- e tris-β-dicetonato contendo ligantes heteroaromáticos, Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, 2019.

- [21] C. Jones, d- and f-Block Chemistry, John Wiley and Sons Ltd, New York, 2003.
- [22] B. Cooper, Magnetic Properties of Rare Earth Metals, in: Solid State Phys., 1968: pp. 393–490. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60742-0](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60742-0).
- [23] R.J. Elliott, ed., Magnetic Properties of Rare Earth Metals, Springer US, Boston, MA, 1972. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5691-3>.
- [24] J. Bünzli, Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials, Eur. J. Inorg. Chem. (2017) 5058–5063. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701201>.
- [25] J. Hsu, Don't Panic about Rare Earth Elements, (2019). <https://www.scientificamerican.com/article/dont-panic-about-rare-earth-elements/> (accessed September 3, 2020).
- [26] T. Moeller, The Chemistry of the Lanthanides, Pergamon, 1973.
- [27] O. Malta, L. Carlos, Intensities of 4f-4f transitions in glass materials, Quim. Nova. 26 (2003) 889–895. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000600018>.
- [28] B. Silver, Irreducible Tensor Methods: An Introduction for Chemists, Academic Press, London, 1976.
- [29] B. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, Phys. Rev. 127 (1962) 750–761. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
- [30] C. Jørgensen, B. Judd, Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides, Mol. Phys. 8 (1964) 281–290. <https://doi.org/10.1080/00268976400100321>.
- [31] G. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511–520. <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [32] J. Bünzli, Benefiting from the unique properties of lanthanide ions., Acc. Chem. Res. 39 (2006) 53–61. <https://doi.org/10.1021/ar0400894>.
- [33] J. Bünzli, On the design of highly luminescent lanthanide complexes, Coord. Chem. Rev. 293–294 (2015) 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>.
- [34] E. Mikhalyova, V. Pavlishchuk, Modern Approaches to the Tuning of the Lanthanide(3+) Coordination Compound Luminescent Characteristics: A Review, Theor. Exp. Chem. 55 (2019) 293–315. <https://doi.org/10.1007/s11237-019-09622-5>.
- [35] J. Shi, Y. Hou, W. Chu, X. Shi, H. Gu, B. Wang, Z. Sun, Crystal structure and highly luminescent properties studies of bis- β -diketonate lanthanide complexes., Inorg. Chem. 52 (2013) 5013–22. <https://doi.org/10.1021/ic302726z>.
- [36] C. Bai, X. Fu, H. Hu, S. He, X. Wang, G. Xue, Construction of visible luminescent lanthanide coordination compounds with different stacking modes based on a

- carboxylate substituted terpyridyl derivative ligand, *Inorganica Chim. Acta.* 506 (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119550>.
- [37] E. Teotonio, H. Brito, M. Felinto, C. Kodaira, O. Malta, Luminescence Investigations on Eu(III) Thenoyltrifluoroacetate Complexes with Amide Ligands, *J. Coord. Chem.* 56 (2003) 913–921. <https://doi.org/10.1080/0095897031000135333>.
- [38] A. Shurygin, V. Korochentsev, A. Cherednichenko, A. Mirochnik, I. Kalinovskaya, V. Vovna, Electronic structure and optical properties of Eu(III) tris- β -diketonate adducts with 1,10-phenanthroline, *J. Mol. Struct.* 1155 (2018) 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.110>.
- [39] F. Jr, H. Nascimento, D. Pereira, E. Teotonio, H. Brito, M. Felinto, J. Espínola, G. Sá, W. Faustino, Energy Transfer Processes in Tb(III)-Dibenzoylmethanate Complexes with Phosphine Oxide Ligands, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 601–608. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130073>.
- [40] M. Guedes, T. Paolini, M. Felinto, J. Kai, L. Nunes, O. Malta, H. Brito, Synthesis, characterization and spectroscopic investigation of new tetrakis(acetylacetonato)thulante(III) complexes containing alkaline metals as counterions, *J. Lumin.* 131 (2011) 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.09.006>.
- [41] W. Yu, X. Chen, J. Li, B. Li, T. Zhang, J. Tao, Lanthanide coordination polymers with hexa-carboxylate ligands derived from cyclotriphosphazene as bridging linkers: Synthesis, thermal and luminescent properties, *CrystEngComm.* 15 (2013) 7732–7739. <https://doi.org/10.1039/c3ce41060a>.
- [42] Y. Han, X. Li, L. Li, C. Ma, Z. Shen, Y. Song, X. You, Structures and properties of porous coordination polymers based on lanthanide carboxylate building units, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 10781–10787. <https://doi.org/10.1021/ic902194g>.
- [43] S. Bruno, R. Ferreira, F. Paz, L. Carlos, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, I. Gonçalves, Structural and photoluminescence studies of a europium(III) tetrakis(β -diketonate) complex with tetrabutylammonium, imidazolium, pyridinium and silica-supported imidazolium counterions., *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4882–4895. <https://doi.org/10.1021/ic900274a>.
- [44] M. Guedes, Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis(β -dicetonatos) de Íons Terras Raras – Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺, Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2007.

- [45] H. Silva, M. Fonseca, J. Espínola, H. Brito, W. Faustino, E. Teotonio, Luminescent EuIII complexes immobilized on a vermiculite clay surface, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 1914–1921. <https://doi.org/10.1002/ejic.201301494>.
- [46] A. De Bettencourt-Dias, Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2007) 2229–2241. <https://doi.org/10.1039/b702341c>.
- [47] Y. Miranda, L. Pereira, J. Barbosa, H. Brito, M. Felinto, O. Malta, W. Faustino, E. Teotonio, The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015 (2015) 3019–3027. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500263>.
- [48] P. Stabnikov, G. Zharkova, A. Smolentsev, N. Pervukhina, V. Krisyuk, Structure and properties of terbium(III) dipivaloylmethanate and its adducts with Bipy and Phen, *J. Struct. Chem.* 52 (2011) 560–567. <https://doi.org/10.1134/S0022476611030176>.
- [49] M. Berry, P. May, H. Xu, Temperature Dependence of the Eu³⁺ ⁵D₀ Lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato), *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9216–9222. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp953702x>.
- [50] C. Erasmus, J. Boeyens, Crystal structure of the praseodymium β-diketonate of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione, Pr₂(thd)₆, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26 (1970) 1843–1854. <https://doi.org/10.1107/s0567740870004983>.
- [51] R. Holz, L. Thompson, Spectroscopically Distinct Geometrical Isomers in a Single Crystal. Characterization of the Eight-Coordinate Adducts of Tris(dipivaloylmethanato)lanthanide(III) with 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 5251–5256. <https://doi.org/10.1021/ic00075a051>.
- [52] I. Baxter, S. Drake, M. Hursthouse, K. Abdul Malik, J. McAleese, D. Otway, J. Plakatouras, Effect of Polyether Ligands on Stabilities and Mass Transport Properties of a Series of Gadolinium(III) β-Diketonate Complexes, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 1384–1394. <https://doi.org/10.1021/ic00110a016>.
- [53] M. Ansari, N. Ahmad, Studies on the mixed ligand complexes of rare earths with dipivaloylmethane and pyrazine, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 2099–2101. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80838-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80838-4).
- [54] R. Charles, R. Ohlmann, Europium dibenzoylmethide adducts, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 119–127. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80200-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80200-7).
- [55] N. Lima, S. Gonçalves, S. Júnior, A. Simas, A comprehensive strategy to boost the quantum yield of luminescence of europium complexes., *Sci. Rep.* 3 (2013) 2395.

<https://doi.org/10.1038/srep02395>.

- [56] P. da Rosa, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, Luminescent lanthanide complex with seven-coordination geometry, *Coord. Chem. Rev.* 406 (2020) 213153. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213153>.
- [57] E. Teotonio, H. Brito, H. Viertler, W. Faustino, O. Malta, G. de Sá, M. Felinto, R. Santos, M. Cremona, Synthesis and luminescent properties of Eu³⁺-complexes with 2-acetyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu-ACIND complex, *Polyhedron*. 25 (2006) 3488–3494. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.06.035>.
- [58] W. Li, P. Yan, G. Hou, H. Li, G. Li, Near-infrared luminescent hybrid materials-PMMA doped with a neodymium complex: Synthesis, structure and photophysical properties, *RSC Adv.* 3 (2013) 18173–18180. <https://doi.org/10.1039/c3ra41594e>.
- [59] S. Biju, D. Ambili Raj, M. Reddy, B. Kariuki, Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Novel Eu³⁺ Heterocyclic β -Diketonate Complexes with Bidentate Nitrogen Donors, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10651–10660. <https://doi.org/10.1021/ic061425a>.
- [60] E. Niyama, H. Brito, M. Cremona, E. Teotonio, R. Reyes, G. Brito, M. Felinto, Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu(3+)-dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands., *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 61 (2005) 2643–9. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.10.006>.
- [61] V. Pereira, A. Costa, J. Feldl, T. Maria, J. Seixas de Melo, P. Martín-Ramos, J. Martín-Gil, M. Ramos Silva, Synthesis, structure and physical properties of luminescent Pr(III) β -diketonate complexes, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 172 (2017) 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.06.025>.
- [62] R. Reyes, M. Cremona, E. Teotonio, H. Brito, Molecular electrophosphorescence in (Sm, Gd)- β -diketonate complex blend for OLED applications, *J. Lumin.* 134 (2013) 369–373. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.019>.
- [63] Z. Ahmed, K. Iftikhar, Red, orange-red and near-infrared light emitting ternary lanthanide tris β -diketonate complexes with distorted: C_{4v} geometrical structures, *Dalt. Trans.* 48 (2019) 4973–4986. <https://doi.org/10.1039/c9dt00198k>.
- [64] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 173–201. <https://doi.org/10.1039/c2cs35288e>.

- [65] W. Lo, W. Kwok, G. Law, C. Yeung, C. Chan, H. Yeung, H. Kong, C. Chen, M. Murphy, K. Wong, W. Wong, Impressive europium red emission induced by two-photon excitation for biological applications, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 5309–5311. <https://doi.org/10.1021/ic102465j>.
- [66] C. Brites, S. Balabhadra, L. Carlos, Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry, *Adv. Opt. Mater.* 7 (2019) 1–30. <https://doi.org/10.1002/adom.201801239>.
- [67] H. Song, G. Liu, C. Fan, S. Pu, A novel fluorescent sensor for Al³⁺ and Zn²⁺ based on a new europium complex with a 1,10-phenanthroline ligand, *J. Rare Earths.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.02.020>.
- [68] D. Parra, H. Brito, J. Matos, L. Dias, Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing Eu³⁺- β -diketonate complex doped in the epoxy resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 2716–2726. <https://doi.org/10.1002/app.10252>.
- [69] D. Parra, A. Mucciolo, H. Brito, Green luminescence system containing a Tb³⁺- β -diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 865–870. <https://doi.org/10.1002/app.20771>.
- [70] A. Kaczmarek, D. Esquivel, J. Ouwehand, P. Van Der Voort, F. Romero-Salguero, R. Van Deun, Temperature dependent NIR emitting lanthanide-PMO/silica hybrid materials, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 7878–7887. <https://doi.org/10.1039/c7dt01620d>.
- [71] M. Yufei, H. Wang, W. Liu, Q. Wang, J. Xu, Y. Tang, Microstructure, luminescence, and stability of a europium complex covalently bonded to an attapulgite clay, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 14139–14145. <https://doi.org/10.1021/jp906848e>.
- [72] J. Ma, D. Yang, X. Song, Y. Wang, Luminescent materials of covalent grafting lanthanide complexes to the synthetic clays, *J. Lumin.* 212 (2019) 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.024>.
- [73] Y. Wang, P. Li, S. Wang, H. Li, Recent progress in luminescent materials based on lanthanide complexes intercalated synthetic clays, *J. Rare Earths.* 37 (2019) 451–467. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.09.004>.
- [74] G. Gerasimenko, N. Poluektov, Synthesis and investigation of mixed β -diketonates of lanthanides, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* 278 (1984) 117–122.
- [75] E. Teotonio, F. Jr, D. Pereira, L. Santo, H. Brito, W. Faustino, M. Felinto, R. Santos, R. Moreno-Fuquen, A. Kennedy, D. Gilmore, Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer, *Inorg.*

- Chem. Commun. 13 (2010) 1391–1395. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.07.043>.
- [76] A. Mirochnik, P. Zhikhareva, V. Karasev, B. Bukvetskii, Crystal structure and triboluminescence of the $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ complex, *J. Struct. Chem.* 47 (2006) 575–580. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10947-006-0340-6>.
- [77] Y. Fukuda, A. Nakao, K. Hayashi, Syntheses and specific structures of higher-order mixed chelate lanthanide complexes containing terpyridine, acetylacetonate, and nitrate ligands, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2002) 527–533. <https://doi.org/10.1039/b104468k>.
- [78] F. Jr, Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, 2011.
- [79] L. Melby, N. Rose, E. Abramson, J. Caris, Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5117–5125. <https://doi.org/10.1021/ja01077a015>.
- [80] S. Beltyukova, N. Poluektov, L. Kononenko, Luminescence Study of Complexation of Europium with 2-propionyl-1,3-indandione, *J. Anal. Chem. USSR.* 35 (1980) 737–740.
- [81] V. Karasev, A. Mirochnik, E. Muravev, Spectral-Luminescent Study of Mutual Effect of Ligands in Europium(III) Adducts, *Zhurnal Neorg. Khimii.* 29 (1984) 259–261.
- [82] Y. Fu, T. Wong, Y. Yan, X. Hu, Syntheses, structures and luminescent properties of Sm (III) and Eu (III) chelates for organic electroluminescent device applications, *J. Alloys Compd.* 358 (2003) 235–244. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00047-1).
- [83] J. Bünzli, E. Moret, V. Foiret, K. Schenk, W. Mingzhao, J. Linpei, Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with β -diketonates and o-phenanthroline, *J. Alloys Compd.* 208 (1994) 107–111. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90188-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90188-0).
- [84] E. Teotonio, G. Fett, H. Brito, W. Faustino, G. de Sá, M. Felinto, R. Santos, Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior, *J. Lumin.* 128 (2008) 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.07.005>.
- [85] Y. Miranda, Novos Compostos bis-dipivaloilmetanato de Íons Lantanídeos Trivalentes: Síntese, Caracterização e Transferência de Energia, Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, 2016.
- [86] J. Moura, Estudos Espectroscópicos De Novos Complexos β -Dicetonatos De Íons Lantanídeos Com Emissão No Visível E Infravermelho Próximo, Dissertação

apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, 2017.

- [87] J. Arruda, Propriedades Estruturais E Estudos Fotoluminescentes De Complexos β -Dicetonatos Nas Regiões Do Visível E Infravermelho Próximo, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, 2019.
- [88] B. Bukvetskii, A. Shishov, A. Mirochnik, Triboluminescence and crystal structure of the centrosymmetric complex $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{Acac})(\text{Phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Luminescence*. 31 (2016) 1329–1334. <https://doi.org/10.1002/bio.3110>.
- [89] D. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3^a Edição, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2007.
- [90] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3^a edição, Oxford University Press, New York, 1997.
- [91] J. Van Vleck, The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids., *J. Phys. Chem.* 41 (1937) 67–80. <https://doi.org/10.1021/j150379a006>.
- [92] L. Broer, C. Gorter, J. Hoogschagen, On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions, *Physica*. 11 (1945) 231–250. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(45\)80009-5](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(45)80009-5).
- [93] G. Crosby, M. Kasha, Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates, *Spectrochim. Acta*. 10 (1958) 377–382. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(58\)80105-8](https://doi.org/10.1016/0371-1951(58)80105-8).
- [94] G. Crosby, R. Whan, R. Alire, Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 743. <https://doi.org/10.1063/1.1731670>.
- [95] G. Crosby, R. Whan, Selective Excitation of Trivalent Thulium via Intramolecular Energy Transfer, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 863. <https://doi.org/10.1063/1.1732680>.
- [96] E. Sayre, D. Miller, S. Freed, Symmetries of electric fields about ions in solutions. Absorption and fluorescence spectra of europic chloride in water, methanol, and ethanol, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 109–113. <https://doi.org/10.1063/1.1743233>.
- [97] D. Miller, E. Sayre, S. Freed, Effective symmetries of electrical fields about ions in solution, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 454–455. <https://doi.org/10.1063/1.1744516>.
- [98] G. Dieke, S. Singh, Absorption, Fluorescence, and Energy Levels of the Dysprosium Ion*, *J. Opt. Soc. Am.* 46 (1956) 495. <https://doi.org/10.1364/josa.46.000495>.
- [99] G. Dieke, S. Singh, Absorption and fluorescence spectra with magnetic properties of ErCl_3 , *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 555–563. <https://doi.org/10.1063/1.1731968>.

- [100] K. Thomas, S. Singh, G. Dieke, Energy Levels of Tb $3+$ in LaCl 3 and Other Chlorides, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2180–2190. <https://doi.org/10.1063/1.1733948>.
- [101] H. Lämmermann, Zeeman-Effekt und Analyse der Spektren des dreiwertigen Samariums in Einkristallen verschiedener Symmetrie, *Zeitschrift Für Phys.* 150 (1958) 551–572. <https://doi.org/10.1007/BF01340453>.
- [102] A. Friederich, K. Hellwege, H. Lämmermann, Absorptionsspektrum und Zeeman-Effekt des Samarium-Magnesium-Nitrats, *Zeitschrift Für Phys.* 159 (1960) 524–532. <https://doi.org/10.1007/BF01366381>.
- [103] J. Griffith, Some investigations in the theory of open-shell ions Part IV. The basis of intensity theory, *Mol. Phys.* 3 (1960) 477–483. <https://doi.org/10.1080/00268976000100511>.
- [104] E. Wigner, *Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, expanded and improved ed., Academic Press, New York, 1959.
- [105] W. Carnall, P. Fields, B. Wybourne, Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr $3+$, Nd $3+$, Er $3+$, Tm $3+$, and Yb $3+$, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3797–3806. <https://doi.org/10.1063/1.1695840>.
- [106] R. Peacock, *The intensities of lanthanide f-f transitions*, Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- [107] S. Mason, R. Peacock, B. Stewart, Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions, *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 149–153. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85001-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85001-3).
- [108] S. Mason, R. Peacock, B. Stewart, Ligand-polarization contributions to the intensity of hypersensitive trivalent lanthanide transitions, *Mol. Phys.* 30 (1975) 1829–1841. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/00268977500103321>.
- [109] B. Judd, Ionic transitions hypersensitive to environment, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 4831–4833. <https://doi.org/10.1063/1.437372>.
- [110] O. Malta, A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 27–29. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)83546-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83546-X).
- [111] O. Malta, Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu $3+$ system. A simple overlap model, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 353–356. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)87103-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)87103-0).
- [112] O. Malta, S. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher, Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu $3+$ ion in crystals, *J. Phys. Chem. Solids.* 52 (1991) 587–593. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90152-P](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90152-P).

- [113] O. Malta, E. Gouveia, Comment on the average energy denominator method in perturbation theory, *Phys. Lett. A.* 97 (1983) 333–334. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(83\)90655-2](https://doi.org/10.1016/0375-9601(83)90655-2).
- [114] O. Malta, H. Batista, L. Carlos, Overlap polarizability of a chemical bond: A scale of covalency and application to lanthanide compounds, *Chem. Phys.* 282 (2002) 21–30. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00631-6](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00631-6).
- [115] L. Carlos, O. Malta, R. Albuquerque, A covalent fraction model for lanthanide compounds, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 238–242. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.001>.
- [116] A. Carneiro Neto, R. Moura, Overlap integrals and excitation energies calculations in trivalent lanthanides 4f orbitals in pairs Ln-L (L = N, O, F, P, S, Cl, Se, Br, and I), *Chem. Phys. Lett.* 757 (2020) 137884. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137884>.
- [117] A. Platt, Lanthanide phosphine oxide complexes, *Coord. Chem. Rev.* 340 (2017) 62–78. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.012>.
- [118] F. Hart, F. Laming, Complexes of 1,10-phenanthroline with lanthanide chlorides and thiocyanates, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 579–585. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80291-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80291-8).
- [119] F. Hart, F. Laming, Lanthanide complexes-II. Complexes of 1:10-phenanthroline with lanthanide acetates and nitrates, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 1605–1610. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80023-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80023-9).
- [120] M. Cabral Campello, E. Palma, I. Correia, P. Paulo, A. Matos, J. Rino, J. Coimbra, J. Pessoa, D. Gambino, A. Paulo, F. Marques, Lanthanide complexes with phenanthroline-based ligands: insights into cell death mechanisms obtained by microscopy techniques, *Dalt. Trans.* 48 (2019) 4611–4624. <https://doi.org/10.1039/c9dt00640k>.
- [121] R. Devi, M. Bala, S. Khatkar, V. Taxak, P. Boora, Investigations of luminescent behavior and intramolecular energy transfer mechanism of europium(III) complexes with fluorinated β -ketoester ligand, *J. Fluor. Chem.* 181 (2016) 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.11.004>.
- [122] L. Charbonnière, R. Ziessel, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, C. Boehme, G. Wipff, Luminescent lanthanide complexes of a bis-bipyridine-phosphine-oxide ligand as tools for anion detection, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7779–7788. <https://doi.org/10.1021/ja0200847>.

- [123] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1730–1734. <https://doi.org/10.1063/1.456066>.
- [124] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. Hratchian, A. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery Jr., J. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. Heyd, E. Brothers, K. Kudin, V. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. Burant, S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. Millam, M. Klene, J. Knox, J. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, R. Martin, K. Morokuma, V. Zakrzewski, G. Voth, P. Salvador, J. Dannenberg, S. Dapprich, A. Daniels, O. Farkas, J. Foresman, J. Ortiz, J. Cioslowski, D. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2010).
- [125] R. Freire, G. Rocha, A. Simas, Sparkle/PM3 for the modeling of europium (III), gadolinium (III), and terbium (III) complexes, *J. Brazilian Chem.* 20 (2009) 1638–1645. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000900011>.
- [126] J. Stewart, MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry, (2016). <http://openmopac.net>.
- [127] J. Pipek, P. Mezey, A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 4916–4926. <https://doi.org/10.1063/1.456588>.
- [128] M.S. Gordon, M.W. Schmidt, Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, in: G. Dykstra, G. Frenking, K. Kim, G. Scuseria (Eds.), *Theory Appl. Comput. Chem. First Forty Years*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2005: pp. 1167–1189. <https://doi.org/10.1016/B978-044451719-7/50084-6>.
- [129] R. Moura, A. Carneiro Neto, E. Aguiar, A. Shyichuk, R. Longo, E. Teotonio, W. Faustino, H. Brito, L. Carlos, O. Malta, JOYSpectra - Program for lanthanides luminescence calculations, (2019).
- [130] P. Sammes, G. Yahiolu, 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand, *Chem. Soc. Rev.* 23 (1994) 327. <https://doi.org/10.1039/cs9942300327>.
- [131] P. Santos, D. Pereira, I. Costa, I. Silva, H. Brito, W. Faustino, A. Carneiro Neto, R.

Moura Jr, M. Araujo, R. Diniz, O. Malta, E. Teotonio, Experimental and theoretical investigations of the $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ luminescent complexes, J. Lumin. 226 (2020) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117455>.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Procedimentos de síntese dos complexos estudados.

A1. Sínteses dos complexos $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ [19]

Os compostos de fórmulas estruturais $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{tpo}$ ou hmpa) foram preparados a partir da reação direta β -dicetonato:fosfinóxido:metal na razão molar 3:2:1, empregando o cloreto do lantanídeo $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte do metal. Após a dissolução dos reagentes, a solução do metal foi adicionada lentamente sobre a dos ligantes, ambas em meio etanólico. Posteriormente, o pH do meio foi ajustado para aproximadamente 7 com hidróxido de amônio (NH_4OH). Ao fim do procedimento, o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente para evaporação parcial do solvente, resultando em um sólido cristalino, o qual foi filtrado, lavado com diversas porções de etanol gelado e seco sob pressão reduzida.

A2. Sínteses dos complexos $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ [19,86]

Os compostos de fórmulas estruturais $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{tpo}$, tbpo , hmpa ou topo) foram preparados a partir da reação direta entre a solução do ligante dbm e fosfinóxido com a solução do nitrato do íon Ln^{3+} , ambas em meio etanólico em uma razão molar β -dicetonato:fosfinóxido:metal de 2:2:1. foram adicionadas à solução contendo os ligantes três gotas de ácido nítrico (HNO_3), com o intuito de promover um excesso de íons NO_3^- no meio. Logo após, o pH da solução foi reajustado para aproximadamente 7, com hidróxido de amônio (NH_4OH). Posteriormente, uma solução etanólica contendo $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, foi adicionada lentamente sob a solução dos ligantes. O sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente para evaporação parcial do solvente, resultando em um sólido, o qual foi filtrado, lavado com algumas porções de etanol a frio e seco sob pressão reduzida.

A3. Síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$ [19]

O complexo mono-dicetonato foi sintetizados de maneira análoga aos *bis*-dicetonatos, variando-se a razão molar $\text{Eu}:\text{DBM}:\text{HMPA}$ para 1:1:2. Outra diferença em relação às sínteses dos *bis* foi o ajuste do pH para 2 com adição de HNO_3 antes do ajuste para 7 com o NH_4OH . O complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ apresentou coloração amarelo esverdeada.

A4. Sínteses dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ [131]

O composto mono-dicetonato de fórmula $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (phen = 1,10-fenantrolina) foi preparado partindo do complexo precursor $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, na razão molar Eu:acac de 1:1. Inicialmente, o pH de uma solução contendo Hacac foi ajustado para aproximadamente 7 pela adição de uma solução etanólica de hidróxido de amônio (NH_4OH). Em seguida, a solução resultante foi adicionada lentamente sobre uma suspensão metanólica do complexo precursor, sob agitação, resultando em uma solução amarelo-esverdeada. Novamente, o pH da solução foi ajustado para 7. A mesma foi então deixada em repouso para que houvesse a evaporação parcial dos solventes. Após a evaporação, monocristais do complexo foram obtidos, sendo lavados com metanol e secos sob pressão reduzida.

Já o composto de fórmula $[\text{Eu}(\text{bzac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ foi preparado a partir da reação entre uma solução etanólica contendo Hbzac e phen e uma solução etanólica do sal $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, seguindo a razão Eu: bzac: phen de 1:1:2. À solução contendo os ligantes, sob agitação, foi adicionada lentamente a solução contendo o sal do íon Eu^{3+} . Em seguida, três gotas de ácido nítrico (HNO_3) concentrado foram adicionadas à mistura, seguida de um ajuste do pH para aproximadamente 6, com uma solução etanólica de NaOH. Após a evaporação do solvente sob repouso, o sólido cristalino foi lavado com etanol e seco sob pressão reduzida.

A5. Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$

Os compostos de fórmulas $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$ e $[\text{Eu}(\text{bzac})_3(\text{phen})]$ foram obtidos de forma semelhante ao $[\text{Eu}(\text{bzac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$. No entanto, para estes o sal utilizado foi o $\text{EuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e a razão molar Eu: β -dic: phen foi de 1:3:1.

APÊNDICE B – Transformação entre compostos *mono-* e *tris-dicetonatos*

Tabela B1. Valores de α' (em Å³) para cada átomo ligante pertencente a tipos específicos de ligantes (acac, bzac e NO₃⁻) nos passos de separação em que uma phen deixa o composto de coordenação. Para cada passo, começando do mono (passo = 0, [Eu(β-dic)(NO₃)₂(phen)₂]) até o tris (passo = 32, [Eu(β-dic)₃(phen)]), S é a distância de separação (em Å) entre a phen (centro geométrico entre seus átomos de nitrogênio) e o íon Eu³⁺. O valor de α' para a phen se manteve constante em 0,45 Å³.

Passo	S	[Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]		[Eu(bzac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	
		α' (acac)	α' (NO ₃)	α' (bzac)	α' (NO ₃)
Mono	2,17	2,60	1,50	2,50	1,50
1	2,37	2,60	1,53	2,50	1,53
2	2,57	2,60	1,57	2,50	1,56
3	2,77	2,60	1,60	2,50	1,59
4	2,97	2,60	1,64	2,50	1,63
5	3,17	2,60	1,67	2,50	1,66
6	3,37	2,60	1,71	2,50	1,69
7	3,57	2,60	1,74	2,50	1,72
8	3,77	2,60	1,78	2,50	1,75
9	3,97	2,60	1,81	2,50	1,78
10	4,17	2,60	1,84	2,50	1,81
11	4,37	2,60	1,88	2,50	1,84
12	4,57	2,60	1,91	2,50	1,88
13	4,77	2,60	1,95	2,50	1,91
14	4,97	2,60	1,98	2,50	1,94
15	5,17	2,60	2,02	2,50	1,97
16	5,37	2,60	2,05	2,50	2,00
17	5,57	2,60	2,08	2,50	2,03
18	5,77	2,60	2,12	2,50	2,06
19	5,97	2,60	2,15	2,50	2,09
20	6,17	2,60	2,19	2,50	2,13

21	6,37	2,60	2,22	2,50	2,16
22	6,57	2,60	2,26	2,50	2,19
23	6,77	2,60	2,29	2,50	2,22
24	6,97	2,60	2,33	2,50	2,25
25	7,17	2,60	2,36	2,50	2,28
26	7,37	2,60	2,39	2,50	2,31
27	7,57	2,60	2,43	2,50	2,34
28	7,77	2,60	2,46	2,50	2,38
29	7,97	2,60	2,50	2,50	2,41
30	8,17	2,60	2,53	2,50	2,44
31	8,37	2,60	2,57	2,50	2,47
Tris	8,57	2,60	2,60	2,50	2,50
Passo	S	acac		bzac	
		[Eu(acac)₃(phen)]		[Eu(bzac)₃(phen)]	

APÊNDICE C – Estruturas otimizadas dos complexos

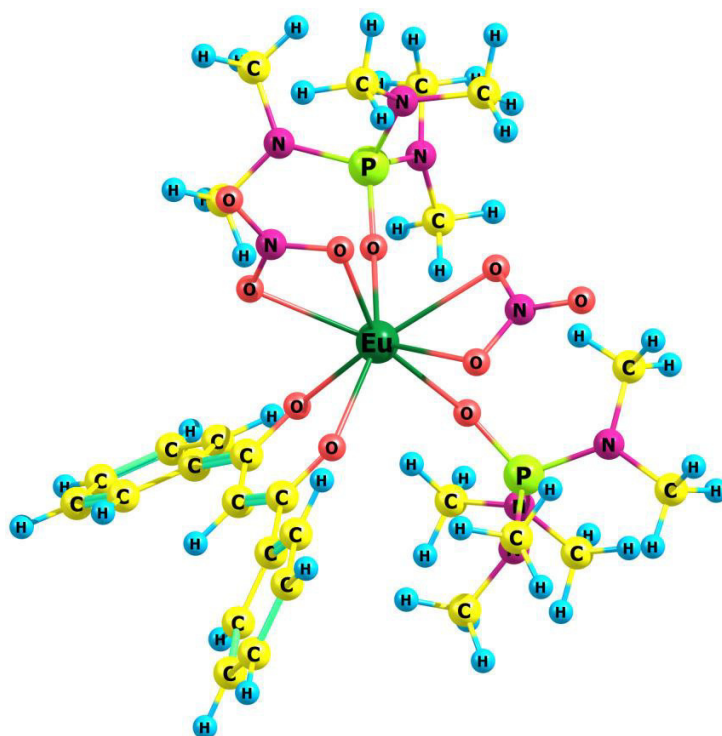


Figura C1. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$ otimizada através do método B3LYP.

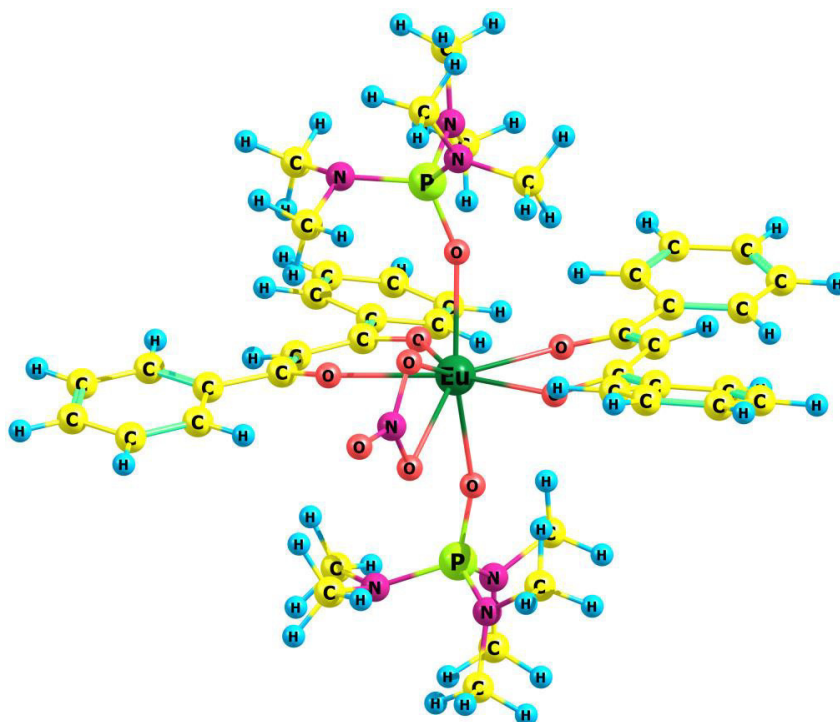


Figura C2. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{hmpa})_2]$ otimizada através do método B3LYP.

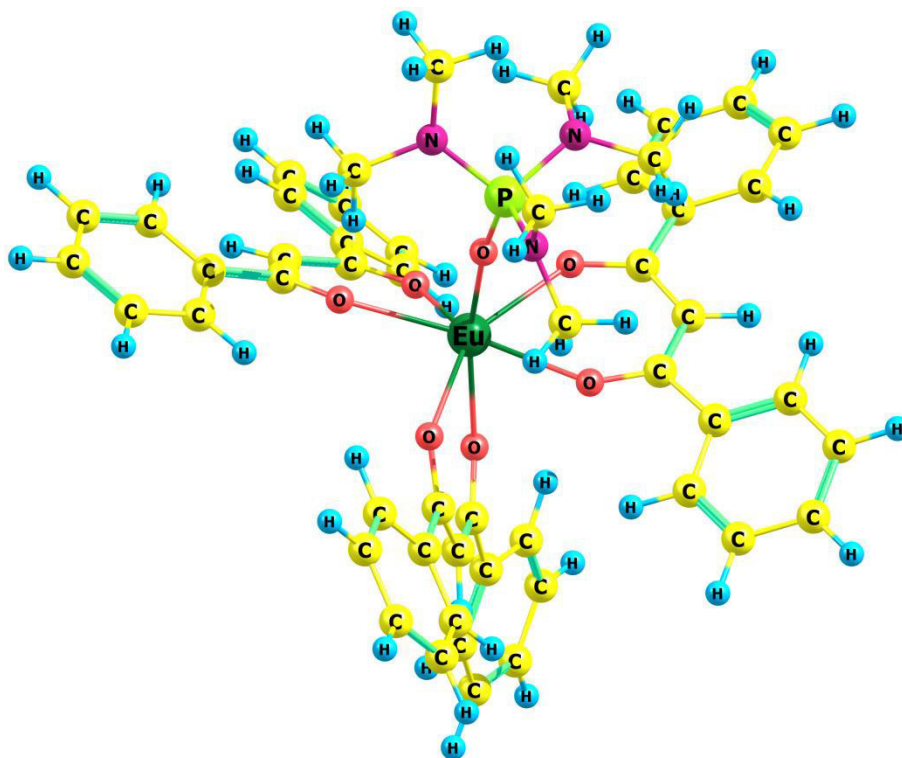


Figura C3. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{hmpa})]$ otimizada através do método B3LYP.

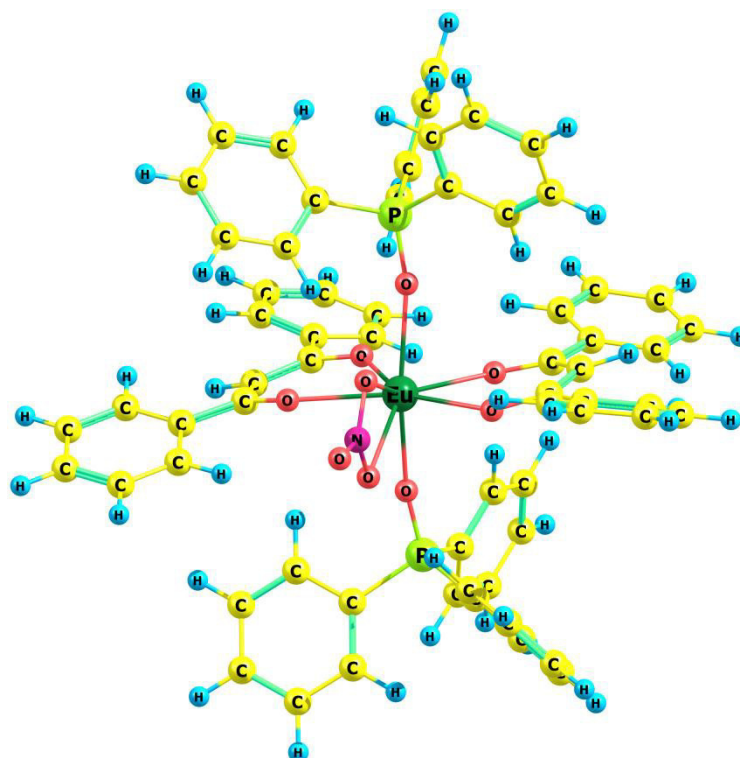


Figura C4. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$ otimizada através do método B3LYP.

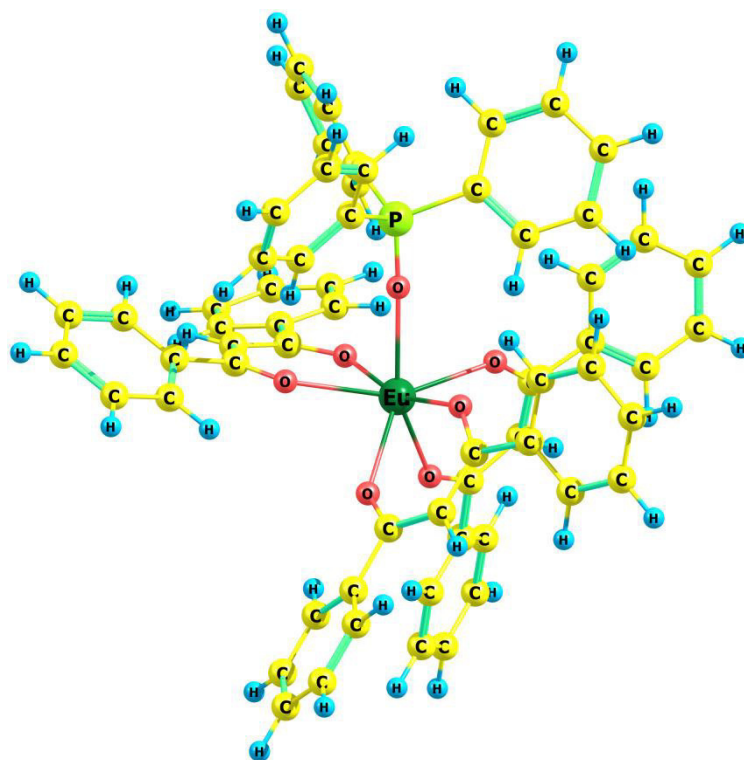


Figura C5. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{tppo})]$ otimizada através do método B3LYP.

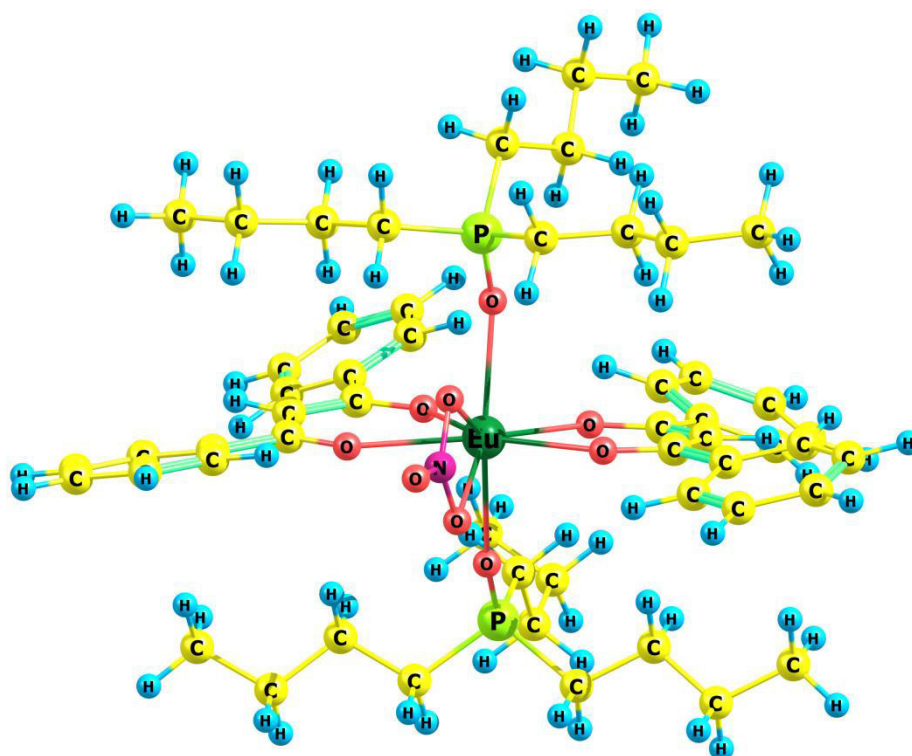


Figura C6. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tbpo})_2]$ otimizada através do método B3LYP.

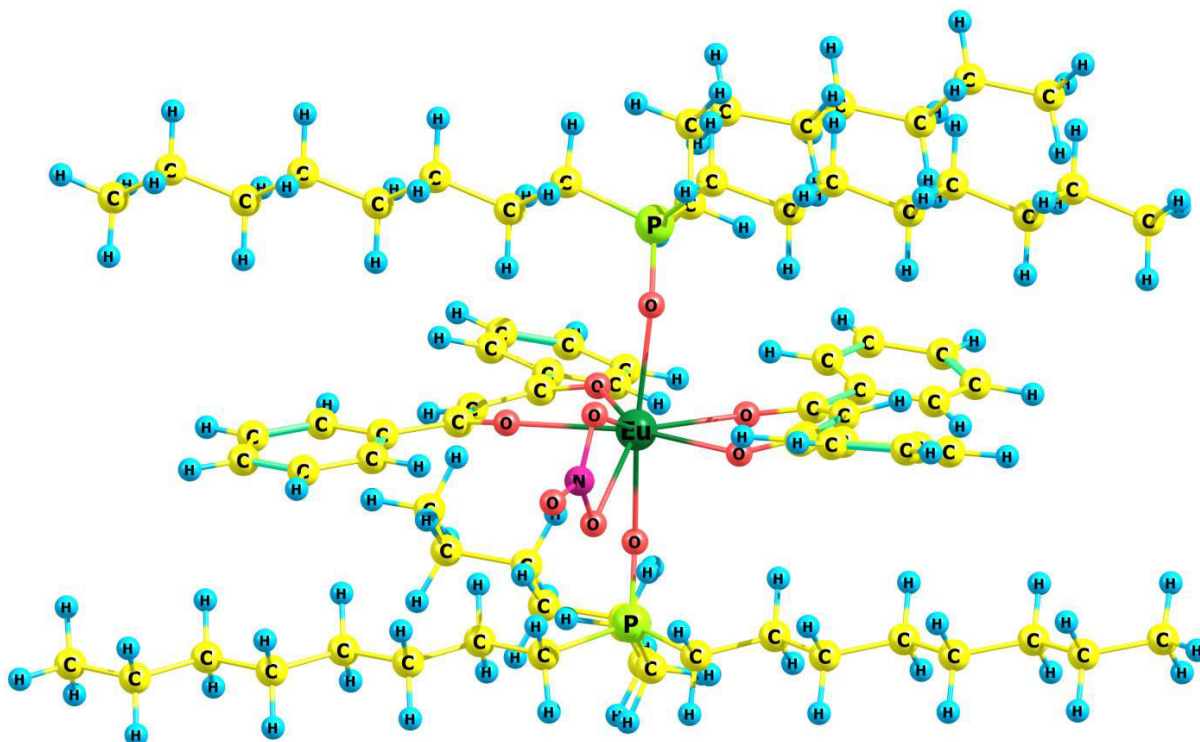


Figura C7. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$ otimizada através do método B3LYP.

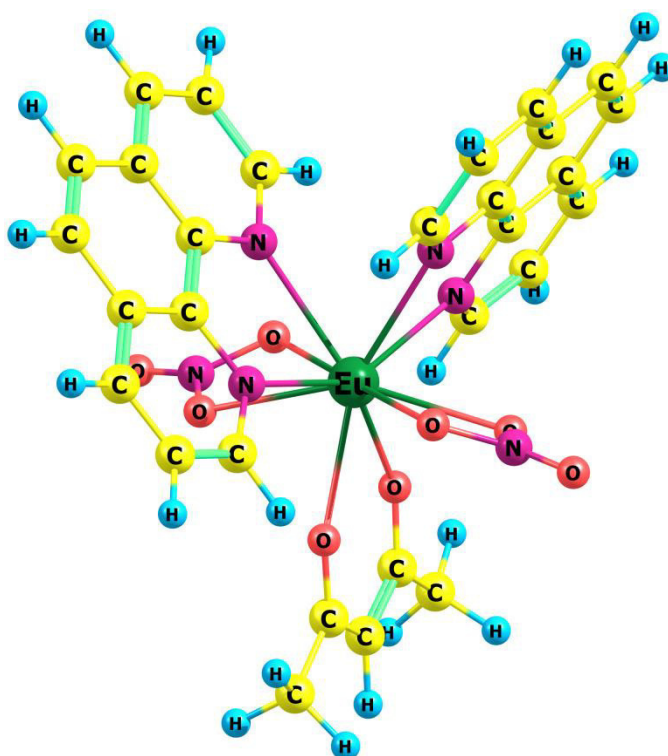


Figura C8. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ otimizada através do método SPARKLE/PM3.

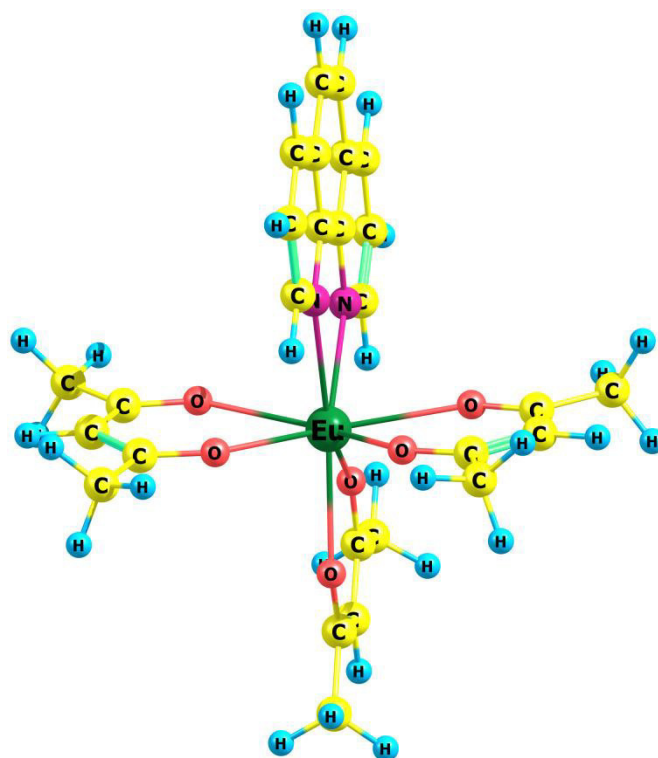


Figura C9. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$ otimizada através do método SPARKLE/PM3.

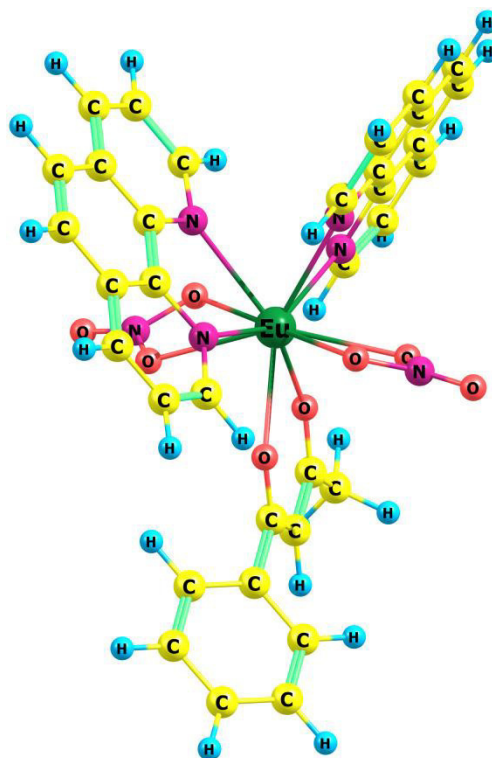


Figura C10. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{bzac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ otimizada através do método SPARKLE/PM3.

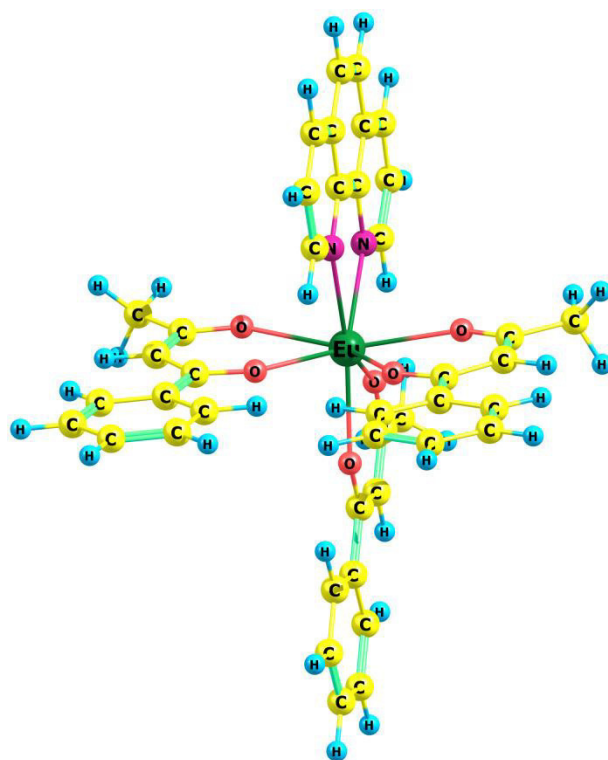


Figura C11. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{bzac})_3(\text{phen})]$ otimizada através do método SPARKLE/PM3.

APÊNDICE D – Coordenadas cartesianas dos complexos otimizados

Tabela D1. Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(acac)₃(phen)] com estrutura otimizada através do método SPARKLE/PM3.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	2,453
O3	2,206	0,000	1,074
O4	0,406	2,390	-0,360
O5	-1,933	1,472	0,328
O6	1,367	-0,292	-2,018
O7	-1,220	-0,560	-2,053
N8	-1,828	-1,645	0,702
N9	0,718	-2,452	0,062
C10	-3,104	-1,307	1,030
H11	-3,379	-0,234	0,993
C12	-4,098	-2,235	1,413
H13	-5,099	-1,859	1,659
C14	-3,810	-3,570	1,472
H15	-4,564	-4,311	1,765
C16	-2,500	-3,993	1,143
C17	-2,138	-5,379	1,185
H18	-2,904	-6,106	1,480
C19	-0,881	-5,778	0,868
H20	-0,598	-6,836	0,899
C21	0,114	-4,821	0,484
C22	-0,209	-3,459	0,433
C23	-1,550	-3,034	0,770
C24	1,428	-5,229	0,153
H25	1,696	-6,291	0,188

C26	2,339	-4,271	-0,205
H27	3,369	-4,538	-0,469
C28	1,963	-2,910	-0,241
H29	2,723	-2,164	-0,534
C30	2,822	0,101	2,182
C31	2,135	0,139	3,411
H32	2,711	0,225	4,336
C33	0,730	0,091	3,492
C34	0,075	0,147	4,840
H35	0,356	1,072	5,359
H36	0,409	-0,695	5,460
H37	-1,021	0,112	4,786
C38	4,320	0,184	2,178
H39	4,759	-0,133	1,223
H40	4,752	-0,435	2,974
H41	4,631	1,222	2,357
C42	-0,118	3,547	-0,357
C43	-1,481	3,742	-0,039
H44	-1,882	4,759	-0,054
C45	-2,336	2,681	0,294
C46	-3,772	2,968	0,622
H47	-4,337	2,063	0,882
H48	-4,271	3,440	-0,235
H49	-3,839	3,662	1,469
C50	0,727	4,735	-0,703
H51	0,637	5,509	0,069
H52	0,389	5,171	-1,652
H53	1,790	4,485	-0,809
C54	1,336	-0,455	-3,279

C55	0,128	-0,685	-3,967
H56	0,155	-0,823	-5,050
C57	-1,118	-0,724	-3,311
C58	-2,359	-0,962	-4,118
H59	-2,242	-1,847	-4,756
H60	-2,548	-0,102	-4,775
H61	-3,252	-1,109	-3,497
C62	2,619	-0,401	-4,052
H63	3,506	-0,476	-3,409
H64	2,682	0,552	-4,594
H65	2,668	-1,209	-4,793

Tabela D2. Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(acac)(NO₃)₂(phen)₂] com estrutura otimizada através do método SPARKLE/PM3.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	2,462
O3	2,209	0,000	1,087
N4	1,666	0,658	-1,834
N5	-0,982	1,373	-1,942
N6	-2,380	-0,656	0,684
N7	-1,309	-1,369	-1,739
O8	-1,333	2,012	0,801
O9	0,535	2,452	0,399
O10	1,307	-2,011	-0,844
O11	0,122	-2,454	0,654
C12	2,989	0,345	-1,828
H13	3,368	-0,273	-0,991
C14	3,907	0,760	-2,822

H15	4,956	0,456	-2,722
C16	3,488	1,525	-3,874
H17	4,180	1,863	-4,654
C18	2,120	1,885	-3,943
C19	1,623	2,691	-5,017
H20	2,329	3,016	-5,792
C21	0,316	3,050	-5,067
H22	-0,069	3,674	-5,882
C23	-0,596	2,628	-4,046
C24	-1,956	3,017	-4,081
H25	-2,322	3,651	-4,898
C26	-2,782	2,592	-3,075
H27	-3,840	2,879	-3,050
C28	-2,275	1,784	-2,037
H29	-2,967	1,481	-1,234
C30	-0,143	1,827	-2,989
C31	1,252	1,448	-2,935
N32	-0,521	3,026	0,858
O33	-0,729	4,153	1,189
C34	0,068	-0,033	4,849
H35	0,442	0,785	5,477
H36	0,292	-0,977	5,363
H37	-1,024	0,064	4,786
C38	0,730	-0,011	3,501
C39	2,136	0,001	3,431
H40	2,714	0,002	4,359
C41	4,321	0,037	2,201
H42	4,722	-0,764	2,837
H43	4,681	0,993	2,603

H44	4,747	-0,086	1,195
C45	2,820	0,012	2,202
N46	1,000	-3,025	-0,093
O47	1,390	-4,152	-0,133
C48	-2,960	-0,344	1,875
H49	-2,376	0,273	2,586
C50	-4,257	-0,757	2,260
H51	-4,630	-0,454	3,245
C52	-5,017	-1,521	1,418
H53	-6,022	-1,858	1,695
C54	-4,475	-1,882	0,160
C55	-5,219	-2,687	-0,760
H56	-6,226	-3,011	-0,469
C57	-4,687	-3,046	-1,955
H58	-5,248	-3,670	-2,661
C59	-3,369	-2,624	-2,323
C60	-2,800	-3,012	-3,559
H61	-3,372	-3,645	-4,248
C62	-1,533	-2,588	-3,856
H63	-1,045	-2,873	-4,795
C64	-0,825	-1,780	-2,942
H65	0,200	-1,476	-3,209
C66	-2,620	-1,823	-1,449
C67	-3,187	-1,445	-0,174

Tabela D3. Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(bzac)₃(phen)] com estrutura otimizada através do método SPARKLE/PM3.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	2,454
O3	2,195	0,000	1,089
O4	-1,957	-1,456	0,238
O5	0,393	-2,393	-0,348
O6	-0,956	0,526	-2,197
O7	1,595	0,332	-1,830
N8	-1,889	1,624	0,572
N9	0,691	2,456	0,135
C10	-1,628	3,016	0,673
C11	-3,184	1,276	0,799
H12	-3,447	0,203	0,733
C13	-4,211	2,194	1,113
H14	-5,224	1,809	1,278
C15	-3,939	3,532	1,205
H16	-4,718	4,264	1,446
C17	-2,609	3,965	0,981
C18	-2,263	5,353	1,064
H19	-3,055	6,072	1,306
C20	-0,988	5,763	0,850
H21	-0,716	6,823	0,911
C22	0,040	4,817	0,533
C23	1,374	5,236	0,307
H24	1,630	6,300	0,374
C25	2,315	4,288	0,009
H26	3,360	4,564	-0,175

C27	1,953	2,925	-0,071
H28	2,739	2,185	-0,315
C29	-0,268	3,455	0,444
C30	0,731	-0,084	3,493
C31	2,139	-0,110	3,419
H32	2,723	-0,182	4,345
C33	2,828	-0,064	2,191
C34	4,317	-0,067	2,151
C35	5,055	-0,205	3,330
H36	4,514	-0,308	4,284
C37	6,443	-0,210	3,294
H38	7,013	-0,322	4,222
C39	7,110	-0,079	2,080
H40	8,205	-0,087	2,051
C41	6,384	0,059	0,902
H42	6,901	0,158	-0,059
C43	4,993	0,065	0,934
H44	4,424	0,167	-0,007
C45	-2,365	-2,664	0,185
C46	-1,506	-3,732	-0,113
H47	-1,916	-4,749	-0,146
C48	-0,126	-3,552	-0,373
C49	0,737	-4,726	-0,681
C50	0,185	-6,009	-0,751
H51	-0,894	-6,137	-0,574
C52	0,986	-7,106	-1,039
H53	0,543	-8,106	-1,093
C54	2,348	-6,935	-1,258
H55	2,981	-7,800	-1,485

C56	2,906	-5,664	-1,189
H57	3,978	-5,526	-1,361
C58	2,107	-4,561	-0,902
H59	2,554	-3,561	-0,850
C60	-0,691	0,700	-3,431
C61	0,632	0,722	-3,917
H62	0,806	0,877	-4,990
C63	1,747	0,535	-3,076
C64	3,132	0,592	-3,620
C65	3,347	0,751	-4,991
H66	2,474	0,831	-5,658
C67	4,639	0,802	-5,499
H68	4,797	0,923	-6,577
C69	5,730	0,696	-4,643
H70	6,747	0,734	-5,045
C71	5,525	0,539	-3,276
H72	6,380	0,450	-2,597
C73	4,233	0,487	-2,764
H74	4,080	0,354	-1,678
C75	-1,822	0,886	-4,397
C76	-3,815	-2,944	0,450
C77	0,073	-0,162	4,838
H78	-2,785	1,055	-3,898
H79	-1,925	-0,009	-5,025
H80	-1,633	1,738	-5,062
H81	-3,922	-3,621	1,308
H82	-4,274	-3,435	-0,418
H83	-4,391	-2,034	0,666
H84	-0,993	0,097	4,807

H85	0,155	-1,184	5,231
H86	0,564	0,510	5,554

Tabela D4. Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(bzac)(NO₃)₂(phen)₂] com estrutura otimizada através do método SPARKLE/PM3.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	2,463
O3	2,208	0,000	1,093
N4	-2,395	-0,622	0,666
N5	-1,307	-1,367	-1,742
N6	1,676	0,621	-1,836
N7	-0,960	1,374	-1,950
O8	-1,308	2,032	0,789
O9	0,566	2,446	0,392
O10	1,293	-2,036	-0,805
O11	0,081	-2,448	0,680
C12	-2,980	-0,298	1,849
H13	-2,392	0,308	2,565
C14	-4,289	-0,685	2,220
H15	-4,667	-0,373	3,201
C16	-5,055	-1,436	1,372
H17	-6,071	-1,753	1,637
C18	-4,505	-1,810	0,120
C19	-5,255	-2,605	-0,805
H20	-6,270	-2,908	-0,526
C21	-4,715	-2,979	-1,993
H22	-5,279	-3,594	-2,703
C23	-3,383	-2,585	-2,346

C24	-2,806	-2,993	-3,570
H25	-3,380	-3,619	-4,264
C26	-1,526	-2,596	-3,854
H27	-1,031	-2,898	-4,784
C28	-0,814	-1,796	-2,935
H29	0,220	-1,515	-3,190
C30	-2,630	-1,795	-1,466
C31	-3,205	-1,400	-0,200
C32	2,994	0,286	-1,830
H33	3,363	-0,337	-0,992
C34	3,919	0,683	-2,824
H35	4,963	0,363	-2,723
C36	3,514	1,451	-3,879
H37	4,212	1,777	-4,660
C38	2,151	1,833	-3,950
C39	1,667	2,643	-5,027
H40	2,379	2,956	-5,801
C41	0,365	3,021	-5,080
H42	-0,010	3,649	-5,897
C43	-0,554	2,616	-4,059
C44	-1,908	3,024	-4,098
H45	-2,264	3,660	-4,916
C46	-2,741	2,614	-3,091
H47	-3,796	2,915	-3,071
C48	-2,247	1,804	-2,048
H49	-2,944	1,513	-1,246
C50	-0,114	1,812	-2,997
C51	1,275	1,413	-2,941
N52	-0,485	3,036	0,844

O53	-0,678	4,167	1,167
C54	0,730	0,003	3,503
C55	2,134	0,027	3,438
H56	2,712	0,035	4,366
C57	4,321	0,052	2,206
H58	4,720	-0,734	2,859
H59	4,678	1,017	2,587
H60	4,746	-0,092	1,204
C61	2,819	0,026	2,204
N62	0,961	-3,040	-0,050
O63	1,335	-4,172	-0,075
C64	0,067	-0,021	4,839
C65	-0,921	-0,966	5,113
C66	0,434	0,904	5,818
C67	-1,532	-0,991	6,363
C68	-0,187	0,880	7,062
C69	-1,167	-0,067	7,336
H70	-1,207	-1,690	4,341
H71	1,213	1,643	5,599
H72	-2,300	-1,739	6,580
H73	0,099	1,610	7,827
H74	-1,652	-0,085	8,318

Tabela D5. Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm)₃(hmpa)] com estrutura otimizada através do método B3LYP.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,0000	0,0000	0,0000
O2	0,0000	0,0000	2,4329
O3	2,2494	0,0000	0,7856

O4	1,2440	-0,8873	-1,8191
O5	-0,9247	0,8309	-2,0556
O6	-0,5826	-2,2558	0,3205
O7	-2,3267	-0,0668	0,4878
O8	0,0718	2,3600	0,3660
P9	0,3053	3,8071	0,7422
C10	0,8640	-0,0916	3,3619
C11	2,2611	-0,1657	3,1559
H12	2,8868	-0,3522	4,0173
C13	2,8781	-0,1088	1,8900
C14	4,3750	-0,1872	1,7850
C15	4,9348	-0,5543	0,5497
H16	4,2659	-0,7667	-0,2777
C17	6,3166	-0,6494	0,3966
H18	6,7333	-0,9453	-0,5627
C19	7,1642	-0,3652	1,4705
H20	8,2423	-0,4358	1,3502
C21	6,6197	0,0162	2,6991
H22	7,2726	0,2509	3,5357
C23	5,2367	0,1023	2,8557
H24	4,8300	0,4200	3,8106
C25	0,3280	-0,1314	4,7656
C26	1,0883	0,2525	5,8821
H27	2,1042	0,6110	5,7485
C28	0,5414	0,2099	7,1644
H29	1,1407	0,5189	8,0169
C30	-0,7731	-0,2232	7,3519
H31	-1,1978	-0,2606	8,3516
C32	-1,5403	-0,6027	6,2473

H33	-2,5642	-0,9399	6,3860
C34	-0,9975	-0,5499	4,9649
H35	-1,5847	-0,8396	4,0999
C36	1,1785	-0,9188	-3,0919
C37	0,2158	-0,2263	-3,8560
H38	0,1949	-0,3960	-4,9234
C39	-0,7685	0,6167	-3,3040
C40	-1,7330	1,3176	-4,2174
C41	-1,4269	1,6328	-5,5508
H42	-0,4494	1,3864	-5,9537
C43	-2,3549	2,2925	-6,3564
H44	-2,0985	2,5384	-7,3837
C45	-3,6067	2,6407	-5,8443
H46	-4,3318	3,1495	-6,4744
C47	-3,9203	2,3356	-4,5170
H48	-4,8938	2,6017	-4,1132
C49	-2,9884	1,6878	-3,7084
H50	-3,2169	1,4483	-2,6750
C51	2,2025	-1,7705	-3,7840
C52	2,5719	-1,5819	-5,1253
H53	2,1262	-0,7783	-5,7032
C54	3,5356	-2,3967	-5,7187
H55	3,8170	-2,2314	-6,7555
C56	4,1416	-3,4171	-4,9823
H57	4,8894	-4,0547	-5,4468
C58	3,7858	-3,6099	-3,6449
H59	4,2538	-4,4019	-3,0658
C60	2,8308	-2,7888	-3,0490
H61	2,5494	-2,9234	-2,0103

C62	-1,5850	-2,8905	0,7952
C63	-2,7864	-2,2838	1,2144
H64	-3,5445	-2,9206	1,6472
C65	-3,0906	-0,9150	1,0539
C66	-4,4147	-0,3942	1,5366
C67	-4,9158	0,7888	0,9699
H68	-4,3284	1,2808	0,2021
C69	-6,1387	1,3139	1,3820
H70	-6,5182	2,2238	0,9240
C71	-6,8762	0,6745	2,3820
H72	-7,8284	1,0856	2,7074
C73	-6,3800	-0,4929	2,9661
H74	-6,9401	-0,9888	3,7547
C75	-5,1617	-1,0252	2,5444
H76	-4,7792	-1,9209	3,0235
C77	-1,4261	-4,3766	0,9195
C78	-2,5184	-5,2586	0,9565
H79	-3,5297	-4,8748	0,8660
C80	-2,3175	-6,6341	1,0674
H81	-3,1733	-7,3038	1,0830
C82	-1,0222	-7,1499	1,1490
H83	-0,8666	-8,2219	1,2392
C84	0,0720	-6,2821	1,1055
H85	1,0828	-6,6771	1,1652
C86	-0,1282	-4,9088	0,9832
H87	0,7134	-4,2260	0,9389
N88	0,1653	4,7760	-0,6081
N89	-0,7962	4,2396	1,9219
N90	1,8439	4,1785	1,3138

C91	-0,8046	4,4113	-1,6465
H92	-1,0511	3,3507	-1,5819
H93	-0,3614	4,5978	-2,6324
H94	-1,7246	5,0085	-1,5638
C95	0,7055	6,1253	-0,7330
H96	1,4016	6,3315	0,0813
H97	-0,0936	6,8822	-0,7205
H98	1,2427	6,2245	-1,6861
C99	-1,0682	5,6289	2,2660
H100	-0,7291	6,3023	1,4772
H101	-0,5783	5,9250	3,2070
H102	-2,1496	5,7714	2,3901
C103	-1,3671	3,2604	2,8515
H104	-1,0998	2,2462	2,5568
H105	-2,4612	3,3465	2,8508
H106	-1,0077	3,4354	3,8767
C107	2,9810	3,8293	0,4465
H108	2,7174	3,9930	-0,6001
H109	3,2820	2,7806	0,5700
H110	3,8322	4,4743	0,6958
C111	2,1422	3,9827	2,7368
H112	1,3043	4,3184	3,3498
H113	3,0202	4,5856	2,9975
H114	2,3591	2,9318	2,9778

Tabela D6. Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm)₂(NO₃)(hmpa)₂] com estrutura otimizada através do método B3LYP.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,0000	0,0000	0,0000
O2	0,0000	0,0000	2,4158
O3	2,2601	0,0000	0,8034
O4	-1,4401	-0,0971	-1,9611
O5	-2,3369	0,0216	0,6586
O6	-0,1882	2,3591	0,3393
O7	-0,2367	-2,3501	0,3580
O8	1,3720	-1,0524	-1,8543
O9	1,2219	1,1124	-1,9064
P10	-0,5241	-3,7888	-0,0232
N11	1,6097	0,0360	-2,4851
C12	-3,4738	0,1655	0,1095
C13	-2,6677	0,0799	-2,2461
P14	-0,2505	3,8176	-0,0621
C15	0,2700	-0,3732	4,7271
C16	4,3480	-0,4754	1,7878
C17	-4,6471	0,2797	1,0452
C18	-4,3992	0,6421	2,3794
H19	-3,3725	0,8232	2,6800
N20	0,8942	-4,6497	-0,1668
N21	-1,2906	-4,0497	-1,4924
N22	-1,4933	-4,4416	1,1752
O23	2,1622	0,0498	-3,5746
C24	2,2212	-0,4513	3,1354
H25	2,8212	-0,7660	3,9779
C26	1,0461	-0,2327	5,8884

H27	2,1051	-0,0083	5,8096
C28	0,4641	-0,3441	7,1513
H29	1,0782	-0,2237	8,0401
C30	-0,9029	-0,6019	7,2745
H31	-1,3547	-0,6918	8,2592
C32	-1,6868	-0,7357	6,1253
H33	-2,7525	-0,9331	6,2132
C34	-1,1067	-0,6149	4,8642
H35	-1,7033	-0,7054	3,9628
C36	5,2160	-0,3311	2,8817
H37	4,8225	-0,0453	3,8523
C38	6,5898	-0,5162	2,7276
H39	7,2501	-0,3900	3,5819
C40	7,1165	-0,8546	1,4790
H41	8,1870	-1,0014	1,3604
C42	6,2619	-0,9951	0,3824
H43	6,6653	-1,2543	-0,5931
C44	4,8904	-0,7994	0,5332
H45	4,2159	-0,8963	-0,3114
C46	-3,6903	0,2356	-1,2856
H47	-4,6902	0,4544	-1,6324
C48	-3,0047	0,1287	-3,7124
C49	-4,3080	-0,0414	-4,2087
H50	-5,1287	-0,2429	-3,5278
C51	-4,5614	0,0125	-5,5788
H52	-5,5750	-0,1292	-5,9451
C53	-3,5168	0,2399	-6,4780
H54	-3,7157	0,2836	-7,5457
C55	-2,2152	0,4017	-5,9975

H56	-1,3950	0,5727	-6,6898
C57	-1,9600	0,3403	-4,6284
H58	-0,9501	0,4538	-4,2494
C59	-5,4469	0,7666	3,2897
H60	-5,2386	1,0588	4,3159
C61	-5,9707	0,0232	0,6534
H62	-6,1849	-0,2941	-0,3624
C63	-7,0186	0,1381	1,5669
H64	-8,0364	-0,0727	1,2489
N65	1,2909	4,3592	-0,4262
N66	-1,0250	4,6404	1,1872
N67	-1,1389	4,2519	-1,4115
C68	2,8613	-0,2877	1,8903
C69	0,8371	-0,2578	3,3381
C70	-6,7613	0,5161	2,8865
H71	-7,5790	0,6092	3,5967
C72	-1,6930	-5,8761	1,3189
C73	-2,3759	-3,6086	1,9920
C74	-2,7534	-3,9861	-1,5651
C75	-0,6386	-3,5226	-2,7064
C76	2,0457	-4,2840	0,6606
C77	1,0900	-5,8421	-0,9819
C78	-1,1606	6,0934	1,1726
C79	-1,0426	4,0574	2,5316
C80	-2,6067	4,2447	-1,3583
C81	-0,6291	3,9002	-2,7472
C82	2,4771	3,6504	0,0618
C83	1,5638	5,7101	-0,9058
H84	-2,2215	-3,8382	3,0548

H85	-3,4348	-3,7914	1,7520
H86	-2,1548	-2,5537	1,8284
H87	-0,9165	-6,4296	0,7874
H88	-2,6733	-6,2010	0,9355
H89	-1,6381	-6,1522	2,3803
H90	-3,2010	-4,4577	-0,6883
H91	-3,0844	-4,5342	-2,4554
H92	-3,1242	-2,9538	-1,6397
H93	-0,9304	-2,4839	-2,8980
H94	-0,9250	-4,1474	-3,5614
H95	0,4460	-3,5448	-2,5969
H96	1,9297	-5,6940	-1,6750
H97	0,1928	-6,0541	-1,5641
H98	1,3223	-6,7150	-0,3531
H99	2,9184	-4,0923	0,0234
H100	2,2946	-5,0938	1,3613
H101	1,8337	-3,3767	1,2261
H102	-2,0792	6,3779	1,7019
H103	-1,2349	6,4606	0,1470
H104	-0,3163	6,5979	1,6688
H105	-0,9553	2,9730	2,4683
H106	-1,9924	4,3111	3,0197
H107	-0,2232	4,4462	3,1563
H108	2,3279	5,6709	-1,6932
H109	1,9400	6,3626	-0,1027
H110	0,6634	6,1579	-1,3296
H111	3,2299	3,6213	-0,7352
H112	2,2311	2,6239	0,3269
H113	2,9140	4,1581	0,9352

H114	-1,0642	2,9563	-3,0982
H115	0,4534	3,7815	-2,7254
H116	-0,8958	4,6952	-3,4551
H117	-2,9922	4,9735	-2,0820
H118	-2,9519	4,5199	-0,3616
H119	-3,0142	3,2557	-1,6101

Tabela D7. Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm)(NO₃)₂(hmpa)₂] com estrutura otimizada através do método B3LYP.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,0000	0,0000	0,0000
O2	-0,5943	0,6883	-2,1659
O3	0,2591	2,3774	-0,0741
O4	0,3428	0,3254	2,3329
O5	2,3448	0,1596	-0,4621
O6	0,3859	-2,0950	-1,3235
O7	0,8343	-2,2622	0,7956
O8	-2,0920	-1,2666	0,4628
O9	-2,2749	0,8912	0,6322
P10	0,0000	0,0000	3,7777
P11	3,5500	0,0000	-1,3737
N12	-0,5796	-1,5145	4,1667
N13	0,8440	-2,8115	-0,3632
O14	1,2810	-3,9369	-0,5454
C15	0,3326	-2,6713	4,1522
H16	-0,0561	-3,4299	4,8420
H17	1,3271	-2,3716	4,4835
H18	0,4100	-3,1034	3,1473
N19	-1,2211	1,0302	4,2747

C20	-1,4350	2,3162	3,6012
H21	-2,5101	2,4731	3,4558
H22	-0,9591	2,3169	2,6223
H23	-1,0372	3,1477	4,2023
N24	1,4335	0,1023	4,6570
C25	2,5650	0,8626	4,1272
H26	2,5622	1,9074	4,4767
H27	2,5390	0,8538	3,0380
H28	3,4992	0,3950	4,4637
C29	1,4302	-0,0174	6,1124
H30	2,3787	-0,4595	6,4428
H31	0,6213	-0,6739	6,4394
H32	1,3196	0,9577	6,6125
N33	-2,8281	-0,2559	0,7754
O34	-3,9625	-0,3888	1,1962
N35	4,6243	1,2230	-0,9770
C36	6,0135	1,2040	-1,4136
H37	6,1904	1,8662	-2,2758
H38	6,3166	0,1922	-1,6897
H39	6,6621	1,5380	-0,5932
C40	4,1684	2,4946	-0,4178
H41	4,7800	2,7537	0,4571
H42	3,1267	2,4110	-0,1063
H43	4,2568	3,3135	-1,1485
N44	4,2469	-1,4957	-1,1670
C45	4,2057	-2,1436	0,1484
H46	3,8257	-3,1660	0,0422
H47	3,5289	-1,6065	0,8121
H48	5,2088	-2,1778	0,5973

N49	3,2824	0,0805	-3,0251
C50	2,3759	-0,9016	-3,6485
H51	1,3481	-0,5227	-3,6898
H52	2,3628	-1,8316	-3,0802
H53	2,7250	-1,1096	-4,6676
C54	3,2559	1,3793	-3,7035
H55	3,5075	1,2296	-4,7602
H56	3,9945	2,0553	-3,2699
H57	2,2661	1,8547	-3,6520
C58	-0,8072	1,8008	-2,7613
C59	-0,6590	3,0661	-2,1612
H60	-0,9329	3,9322	-2,7462
C61	-0,1731	3,2891	-0,8539
C62	-0,1020	4,6963	-0,3326
C63	-0,9166	5,7307	-0,8209
H64	-1,6542	5,5241	-1,5897
C65	-0,8200	7,0197	-0,2972
H66	-1,4672	7,8051	-0,6784
C67	0,0965	7,2986	0,7188
H68	0,1737	8,3045	1,1233
C69	0,9058	6,2753	1,2191
H70	1,6173	6,4838	2,0142
C71	0,7996	4,9849	0,7045
H72	1,4115	4,1794	1,0962
C73	-1,2533	1,7017	-4,1899
C74	-1,8117	0,4905	-4,6312
H75	-1,9040	-0,3257	-3,9230
C76	-2,2417	0,3444	-5,9486
H77	-2,6820	-0,5956	-6,2704

C78	-2,1068	1,4011	-6,8525
H79	-2,4387	1,2866	-7,8810
C80	-1,5381	2,6049	-6,4296
H81	-1,4179	3,4269	-7,1304
C82	-1,1174	2,7556	-5,1089
H83	-0,6573	3,6900	-4,8028
C84	-1,8644	0,9349	5,5820
H85	-1,4657	1,6798	6,2875
H86	-1,7283	-0,0609	6,0066
H87	-2,9415	1,1159	5,4732
C88	-1,9511	-1,8932	3,7787
H89	-1,9685	-2,3661	2,7902
H90	-2,6005	-1,0185	3,7504
H91	-2,3440	-2,5995	4,5199
C92	5,0648	-2,1967	-2,1520
H93	6,0997	-2,3071	-1,7947
H94	5,0737	-1,6514	-3,0961
H95	4,6590	-3,2014	-2,3290

Tabela D8. Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm)₃(tppo)] com estrutura otimizada através do método B3LYP.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,0000	0,0000	0,0000
O2	0,0000	0,0000	2,4036
O3	2,2497	0,0000	0,7403
O4	0,8231	2,0696	-0,7599
O5	-1,7577	1,6041	0,1967
O6	0,8713	-2,0413	-0,8942
O7	-0,6535	-0,1796	-2,3079

O8	-1,8260	-1,4935	0,4637
P9	-2,9261	-2,4962	0,7625
C10	-0,9807	3,6145	-0,8089
H11	-1,2645	4,6180	-1,0918
C12	-3,4586	4,8095	0,3715
H13	-2,6265	5,4936	0,2390
C14	0,3102	-2,1569	-3,2037
H15	0,4270	-2,7519	-4,0980
C16	-1,9853	0,4554	-4,6321
H17	-2,3078	0,8719	-3,6840
C18	-0,5217	-1,0263	-5,8528
H19	0,2902	-1,7457	-5,8822
C20	-3,7447	-0,7029	2,6940
H21	-2,7264	-0,3333	2,6184
C22	-3,7102	-2,1460	-1,8683
H23	-3,1361	-1,2274	-1,8003
C24	0,8673	0,2813	3,2999
C25	0,3470	0,4858	4,6933
C26	-1,9310	2,8257	-0,1289
C27	1,2506	4,1166	-1,8512
C28	-0,9692	-0,5150	-4,6236
C29	-3,7733	-3,0109	-0,7652
C30	0,9453	1,3855	5,5892
H31	1,8020	1,9719	5,2706
C32	-0,7856	-0,2291	5,1117
H33	-1,2501	-0,9224	4,4190
C34	2,2557	0,3696	3,0839
H35	2,8826	0,5604	3,9434
C36	2,8797	0,1721	1,8330

C37	4,3781	0,1713	1,7402
C38	0,3294	3,1930	-1,1111
C39	2,6362	3,9436	-1,7034
H40	2,9922	3,1476	-1,0581
C41	3,5312	4,7807	-2,3663
H42	4,6009	4,6418	-2,2319
C43	-3,2598	3,4261	0,2333
C44	-4,3445	2,5659	0,4665
H45	-4,1843	1,4971	0,3800
C46	0,8714	-2,6565	-2,0116
C47	-0,4066	-0,9449	-3,2969
C48	-2,5573	0,8801	-5,8300
H49	-3,3462	1,6279	-5,8160
C50	-2,1107	0,3556	-7,0456
H51	-2,5509	0,6906	-7,9813
C52	-1,0856	-0,5928	-7,0524
H53	-0,7189	-0,9925	-7,9942
C54	1,5404	-4,0013	-2,0179
C55	2,5235	-4,2629	-1,0489
H56	2,7744	-3,4792	-0,3416
C57	3,1693	-5,4976	-1,0075
H58	3,9405	-5,6785	-0,2629
C59	-2,2519	-3,9931	1,5490
C60	-0,9464	-4,3733	1,1966
H61	-0,3655	-3,7602	0,5135
C62	-2,9825	-4,7683	2,4617
H63	-3,9804	-4,4639	2,7648
C64	-4,1653	-1,7662	1,8790
C65	-5,4927	-2,2165	1,9475

H66	-5,8373	-3,0129	1,2935
C67	-4,7104	5,3177	0,7177
H68	-4,8435	6,3906	0,8302
C69	-5,7862	4,4521	0,9280
H70	-6,7623	4,8496	1,1946
C71	-0,6928	0,8342	7,2826
H72	-1,0941	0,9687	8,2839
C73	0,7847	5,1337	-2,6997
H74	-0,2815	5,2598	-2,8609
C75	3,0568	5,7939	-3,2035
H76	3,7548	6,4434	-3,7255
C77	-5,5978	3,0733	0,8029
H78	-6,4273	2,3917	0,9724
C79	-4,3553	-2,4864	-3,0580
H80	-4,2889	-1,8184	-3,9121
C81	-5,0668	-3,6844	-3,1510
H82	-5,5671	-3,9481	-4,0791
C83	-5,1241	-4,5528	-2,0580
H84	-5,6634	-5,4929	-2,1352
C85	-4,4735	-4,2228	-0,8687
H86	-4,4942	-4,9178	-0,0335
C87	-4,6449	-0,1117	3,5820
H88	-4,3145	0,7132	4,2066
C89	-5,9608	-0,5730	3,6597
H90	-6,6595	-0,1088	4,3508
C91	-6,3852	-1,6230	2,8410
H92	-7,4128	-1,9727	2,8896
C93	-0,3888	-5,5291	1,7434
H94	0,6203	-5,8173	1,4629

C95	4,9687	0,4071	0,4881
H96	4,3194	0,5764	-0,3643
C97	6,3547	0,4221	0,3467
H98	6,7960	0,6151	-0,6277
C99	5,2126	-0,0724	2,8431
H100	4,7808	-0,2958	3,8135
C101	0,4252	1,5629	6,8716
H102	0,8909	2,2748	7,5481
C103	6,5996	-0,0666	2,6997
H104	7,2312	-0,2661	3,5615
C105	7,1756	0,1868	1,4527
H106	8,2570	0,1945	1,3427
C107	1,6809	5,9630	-3,3734
H108	1,3043	6,7377	-4,0361
C109	1,8447	-6,2538	-2,8812
H110	1,5666	-7,0315	-3,5878
C111	-1,2956	-0,0646	6,3983
H112	-2,1642	-0,6382	6,7121
C113	2,8315	-6,4979	-1,9235
H114	3,3319	-7,4623	-1,8894
C115	1,2067	-5,0143	-2,9308
H116	0,4237	-4,8463	-3,6639
C117	-2,4180	-5,9244	3,0030
H118	-2,9852	-6,5201	3,7131
C119	-1,1238	-6,3061	2,6419
H120	-0,6858	-7,2050	3,0676

Tabela D9. Coordenadas cartesianas do complexo [Eu(dbm)₂(NO₃)(tppo)₂] com estrutura otimizada através do método B3LYP.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,0000	0,0000	0,0000
O2	0,0000	0,0000	2,4320
O3	2,2635	0,0000	0,8223
O4	-1,3712	0,0728	-1,9787
O5	-2,3467	-0,1914	0,6083
O6	-0,4228	2,3223	0,3604
O7	-0,0984	-2,3649	0,3154
O8	1,4445	-0,9697	-1,8318
O9	1,3382	1,1972	-1,7772
P10	-0,3436	-3,8643	0,2398
C11	-3,4663	0,0435	0,0459
C12	-2,5848	0,3150	-2,2659
P13	-0,3778	3,8054	0,6956
C14	-2,5568	-3,4159	1,8406
H15	-2,5079	-2,4056	1,4438
C16	-1,4358	6,8108	-1,9212
H17	-1,1188	7,8226	-2,1588
C18	2,1039	-4,2068	1,4939
H19	1,9063	-3,2271	1,9192
C20	-1,6437	-5,6618	2,0030
H21	-0,8883	-6,3955	1,7354
C22	0,2841	-0,3470	4,7467
C23	4,3518	-0,4820	1,8019
C24	-4,6739	-0,0106	0,9409
C25	-4,4979	0,2079	2,3174
H26	-3,4993	0,4255	2,6813

C27	-1,9743	3,3144	4,4168
H28	-2,0237	2,5070	5,1421
C29	-2,2335	4,1961	-1,3254
H30	-2,5341	3,1759	-1,1052
C31	1,4565	-6,0399	0,0399
H32	0,7639	-6,4820	-0,6706
C33	2,6338	-6,7135	0,3697
H34	2,8435	-7,6823	-0,0752
C35	3,5457	-6,1350	1,2549
H36	4,4663	-6,6568	1,5028
C37	3,2822	-4,8816	1,8124
H38	3,9973	-4,4218	2,4884
C39	1,1830	-4,7865	0,6070
C40	-1,8293	-5,4253	-1,5927
H41	-2,2430	-5,9471	-0,7346
C42	-2,2232	-5,7920	-2,8801
H43	-2,9318	-6,6044	-3,0165
C44	-1,7174	-5,1067	-3,9869
H45	-2,0307	-5,3887	-4,9886
C46	-0,8179	-4,0535	-3,8076
H47	-0,4321	-3,5107	-4,6657
C48	-0,4126	-3,6824	-2,5249
H49	0,2777	-2,8533	-2,3954
C50	-0,9175	-4,3740	-1,4104
C51	-1,6004	-4,3696	1,4574
C52	-3,5565	-3,7645	2,7506
H53	-4,2931	-3,0212	3,0429
C54	-3,6060	-5,0558	3,2805
H55	-4,3856	-5,3233	3,9890

C56	-2,6485	-6,0029	2,9094
H57	-2,6770	-7,0038	3,3318
O58	2,5497	0,2086	-3,3114
C59	2,2220	-0,4633	3,1499
H60	2,8203	-0,7706	3,9967
C61	1,0555	-0,1011	5,8934
H62	2,0992	0,1796	5,7922
C63	0,4851	-0,1760	7,1643
H64	1,0939	0,0284	8,0413
C65	-0,8646	-0,5039	7,3102
H66	-1,3071	-0,5665	8,3010
C67	-1,6431	-0,7478	6,1750
H68	-2,6930	-1,0096	6,2813
C69	-1,0756	-0,6620	4,9044
H70	-1,6686	-0,8466	4,0146
C71	5,2179	-0,3390	2,8978
H72	4,8234	-0,0500	3,8670
C73	6,5916	-0,5269	2,7462
H74	7,2511	-0,4007	3,6012
C75	7,1192	-0,8669	1,4982
H76	8,1897	-1,0159	1,3812
C77	6,2663	-1,0066	0,4001
H78	6,6702	-1,2684	-0,5743
C79	4,8948	-0,8085	0,5482
H80	4,2221	-0,9084	-0,2971
C81	-3,6349	0,3485	-1,3196
H82	-4,6234	0,6244	-1,6607
C83	-2,8789	0,6028	-3,7106
C84	-4,1486	0,4269	-4,2834

H85	-4,9656	0,0391	-3,6828
C86	-4,3644	0,7095	-5,6321
H87	-5,3502	0,5567	-6,0644
C88	-3,3155	1,1782	-6,4267
H89	-3,4849	1,4007	-7,4772
C90	-2,0466	1,3516	-5,8674
H91	-1,2254	1,7135	-6,4804
C92	-1,8275	1,0593	-4,5227
H93	-0,8461	1,1844	-4,0772
C94	-5,5845	0,1591	3,1898
H95	-5,4349	0,3476	4,2501
C96	-5,9625	-0,2985	0,4644
H97	-6,1141	-0,5064	-0,5901
C98	-7,0478	-0,3585	1,3388
H99	-8,0371	-0,5938	0,9548
C100	1,3302	4,4072	0,8760
C101	2,3183	3,8375	0,0545
H102	2,0670	3,0448	-0,6448
C103	1,6757	5,4116	1,7933
H104	0,9221	5,8380	2,4488
C105	-1,2622	4,1366	2,2530
C106	-1,8552	5,3773	2,5333
H107	-1,8340	6,1743	1,7951
C108	-2,4938	5,5848	3,7566
H109	-2,9542	6,5460	3,9687
C110	-2,5506	4,5550	4,6989
H111	-3,0513	4,7183	5,6496
C112	-1,3306	3,0995	3,1967
H113	-0,8995	2,1280	2,9706

C114	-1,1778	4,7868	-0,6132
C115	-2,8824	4,9139	-2,3297
H116	-3,6894	4,4467	-2,8867
C117	-2,4877	6,2210	-2,6251
H118	-2,9934	6,7765	-3,4104
C119	-0,7764	6,0951	-0,9206
H120	0,0593	6,5489	-0,3952
C121	2,8651	-0,2919	1,9024
C122	0,8429	-0,2572	3,3530
C123	-6,8638	-0,1255	2,7035
H124	-7,7108	-0,1679	3,3835
C125	2,9965	5,8535	1,8796
H126	3,2603	6,6291	2,5935
C127	3,6372	4,2827	0,1533
H128	4,3992	3,8336	-0,4770
C129	3,9765	5,2895	1,0598
H130	5,0061	5,6296	1,1332
N131	1,8073	0,1479	-2,3457

Tabela D10. Coordenadas cartesianas do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tbpo})_2]$ com estrutura otimizada através do método B3LYP.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,0000	0,0000	0,0000
O2	0,0000	0,0000	2,4287
O3	2,2657	0,0000	0,8292
O4	-2,3527	-0,1323	0,5773
O5	-1,3606	0,1582	-1,9985
O6	-0,1485	-2,3893	0,2728
O7	-0,3354	2,3331	0,3984

O8	1,4166	1,1232	-1,7785
O9	1,2957	-1,0407	-1,8968
P10	0,2779	-3,7161	-0,3650
P11	-0,9265	3,5036	1,1813
O12	2,3015	0,0794	-3,4884
N13	1,6976	0,0643	-2,4274
C14	0,8519	0,0282	3,3736
C15	2,2509	-0,0014	3,2006
H16	2,8701	-0,0008	4,0858
C17	2,8853	-0,0108	1,9392
C18	0,2828	0,1016	4,7667
C19	-1,0497	-0,2984	4,9608
H20	-1,6100	-0,6478	4,1001
C21	-1,6342	-0,2460	6,2253
H22	-2,6630	-0,5708	6,3591
C23	-0,9008	0,2220	7,3192
H24	-1,3561	0,2669	8,3051
C25	0,4199	0,6377	7,1366
H26	0,9935	1,0161	7,9788
C27	1,0076	0,5758	5,8726
H28	2,0275	0,9246	5,7457
C29	4,3880	0,0064	1,8562
C30	4,9756	0,3761	0,6345
H31	4,3237	0,6310	-0,1941
C32	6,3616	0,4211	0,4962
H33	6,7984	0,7171	-0,4540
C34	7,1868	0,0870	1,5731
H35	8,2679	0,1187	1,4646
C36	6,6152	-0,2931	2,7894

H37	7,2497	-0,5653	3,6290
C38	5,2280	-0,3307	2,9311
H39	4,8043	-0,6478	3,8788
C40	-3,4715	-0,1748	-0,0291
C41	-3,6461	-0,0700	-1,4241
H42	-4,6475	-0,1871	-1,8132
C43	-2,5836	0,1183	-2,3376
C44	-4,6850	-0,3654	0,8406
C45	-4,5261	-1,0068	2,0800
H46	-3,5327	-1,3399	2,3622
C47	-5,6201	-1,2168	2,9184
H48	-5,4836	-1,7291	3,8675
C49	-6,8898	-0,7703	2,5416
H50	-7,7422	-0,9287	3,1971
C51	-7,0563	-0,1132	1,3207
H52	-8,0377	0,2504	1,0269
C53	-5,9640	0,0837	0,4754
H54	-6,1031	0,6134	-0,4621
C55	-2,8707	0,2715	-3,8075
C56	-1,7949	0,1855	-4,7081
H57	-0,7984	0,0195	-4,3142
C58	-2,0021	0,3186	-6,0798
H59	-1,1576	0,2458	-6,7600
C60	-3,2862	0,5507	-6,5786
H61	-3,4471	0,6582	-7,6482
C62	-4,3621	0,6522	-5,6940
H63	-5,3631	0,8442	-6,0714
C64	-4,1566	0,5126	-4,3215
H65	-5,0041	0,6133	-3,6515

C66	-0,3680	-3,9205	-2,0698
H67	0,1348	-3,1458	-2,6618
H68	-0,0294	-4,8959	-2,4473
C69	-1,8940	-3,7841	-2,2016
H70	-2,2123	-2,8251	-1,7767
H71	-2,3964	-4,5680	-1,6174
C72	-2,3618	-3,8750	-3,6619
H73	-1,8875	-3,0716	-4,2407
H74	-2,0124	-4,8216	-4,0992
C75	-3,8842	-3,7737	-3,8011
H76	-4,1909	-3,8349	-4,8513
H77	-4,2503	-2,8212	-3,4014
H78	-4,3887	-4,5820	-3,2566
C79	2,0957	-3,8949	-0,5336
H80	2,2795	-4,7771	-1,1633
H81	2,4080	-3,0144	-1,1084
C82	2,8956	-3,9971	0,7752
H83	2,6046	-4,9049	1,3213
H84	2,6540	-3,1456	1,4233
C85	4,4102	-4,0320	0,5203
H86	4,6400	-4,8459	-0,1827
H87	4,7110	-3,0997	0,0253
C88	5,2259	-4,2184	1,8036
H89	6,2999	-4,2479	1,5882
H90	4,9606	-5,1542	2,3119
H91	5,0523	-3,3929	2,5032
C92	-0,3656	-5,1342	0,6214
H93	-1,3886	-5,3244	0,2727
H94	0,2238	-6,0253	0,3647

C95	-0,3841	-4,8986	2,1419
H96	-0,9289	-3,9702	2,3490
H97	0,6361	-4,7418	2,5133
C98	-1,0278	-6,0653	2,9048
H99	-2,0508	-6,2208	2,5332
H100	-0,4796	-6,9930	2,6863
C101	-1,0619	-5,8354	4,4195
H102	-0,0501	-5,7113	4,8242
H103	-1,5287	-6,6794	4,9401
H104	-1,6301	-4,9313	4,6695
C105	-1,8926	4,6144	0,0862
H106	-2,2495	5,4675	0,6791
H107	-1,1746	5,0115	-0,6437
C108	-3,0575	3,9275	-0,6465
H109	-3,7890	3,5516	0,0820
H110	-2,6792	3,0515	-1,1858
C111	-3,7644	4,8736	-1,6283
H112	-4,1321	5,7559	-1,0845
H113	-3,0326	5,2459	-2,3584
C114	-4,9272	4,2034	-2,3675
H115	-4,5794	3,3447	-2,9534
H116	-5,4150	4,9031	-3,0556
H117	-5,6879	3,8427	-1,6636
C118	-2,0143	2,9361	2,5428
H119	-2,7851	2,3189	2,0679
H120	-1,4114	2,2375	3,1351
C121	-2,6262	4,0306	3,4346
H122	-3,2345	4,7172	2,8285
H123	-1,8231	4,6352	3,8760

C124	-3,4967	3,4681	4,5743
H125	-2,8956	2,7703	5,1730
H126	-3,7617	4,2990	5,2419
C127	-4,7795	2,7716	4,1064
H128	-5,3846	2,4570	4,9642
H129	-4,5721	1,8766	3,5106
H130	-5,3960	3,4449	3,4970
C131	0,3967	4,5603	1,8884
H132	0,9670	4,9340	1,0275
H133	-0,0648	5,4332	2,3695
C134	1,3340	3,8256	2,8612
H135	0,7677	3,4843	3,7387
H136	1,7245	2,9235	2,3767
C137	2,5043	4,7049	3,3248
H138	2,1131	5,6185	3,7956
H139	3,0768	5,0330	2,4462
C140	3,4370	3,9810	4,3018
H141	4,2703	4,6245	4,6061
H142	3,8582	3,0769	3,8472
H143	2,8996	3,6786	5,2095

Tabela D11. Coordenadas cartesianas do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$ com estrutura otimizada através do método B3LYP.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu1	0,0000	0,0000	0,0000
O2	0,0000	0,0000	2,4241
O3	2,2775	0,0000	0,8356
O4	-1,3679	-0,1459	-1,9800
O5	1,3875	0,0878	-1,9917

O6	0,3874	2,3630	-0,0466
O7	0,4092	-2,3421	-0,1685
O8	-2,1643	1,1160	0,6517
O9	-2,2003	-1,0536	0,7126
P10	-0,3011	3,7316	-0,0673
P11	1,1466	-3,6774	-0,1373
O12	-3,9597	0,0791	1,3597
N13	-2,8206	0,0403	0,9231
C14	0,8072	0,3215	3,3528
C15	2,1863	0,5511	3,1520
H16	2,7780	0,9097	3,9819
C17	2,8440	0,3507	1,9195
C18	0,2133	0,4445	4,7322
C19	-1,1863	0,4096	4,8551
H20	-1,7815	0,2958	3,9561
C21	-1,7964	0,5122	6,1044
H22	-2,8803	0,4827	6,1772
C23	-1,0195	0,6459	7,2579
H24	-1,4943	0,7206	8,2328
C25	0,3735	0,6749	7,1517
H26	0,9873	0,7691	8,0439
C27	0,9840	0,5753	5,9009
H28	2,0674	0,5824	5,8459
C29	4,3316	0,5632	1,8440
C30	4,8923	0,9006	0,6012
H31	4,2292	0,9983	-0,2523
C32	6,2645	1,1116	0,4741
H33	6,6826	1,3825	-0,4922
C34	7,1027	0,9728	1,5847

H35	8,1738	1,1282	1,4846
C36	6,5575	0,6232	2,8225
H37	7,2043	0,4976	3,6869
C38	5,1825	0,4233	2,9516
H39	4,7737	0,1276	3,9130
C40	-1,2113	-0,4798	-3,1973
C41	0,0362	-0,5045	-3,8573
H42	0,0677	-0,8367	-4,8855
C43	1,2569	-0,1682	-3,2295
C44	-2,4582	-0,8815	-3,9365
C45	-3,5757	-1,2705	-3,1788
H46	-3,4944	-1,2608	-2,0969
C47	-4,7557	-1,6676	-3,8055
H48	-5,6078	-1,9726	-3,2038
C49	-4,8452	-1,6711	-5,1996
H50	-5,7675	-1,9747	-5,6882
C51	-3,7446	-1,2751	-5,9643
H52	-3,8099	-1,2617	-7,0493
C53	-2,5593	-0,8867	-5,3380
H54	-1,7210	-0,5624	-5,9466
C55	2,5190	-0,1240	-4,0491
C56	3,7506	-0,2228	-3,3814
H57	3,7413	-0,3253	-2,3014
C58	4,9507	-0,1810	-4,0897
H59	5,8955	-0,2610	-3,5579
C60	4,9414	-0,0271	-5,4792
H61	5,8766	0,0143	-6,0316
C62	3,7228	0,0874	-6,1524
H63	3,7067	0,2243	-7,2305

C64	2,5224	0,0383	-5,4436
H65	1,5847	0,1573	-5,9770
C66	-1,1498	4,1348	1,5073
H67	-1,7259	5,0572	1,3475
H68	-1,8699	3,3194	1,6492
C69	-0,2441	4,2716	2,7427
H70	0,3829	3,3767	2,8377
H71	0,4387	5,1228	2,6147
C72	-1,0549	4,4679	4,0323
H73	-1,7268	3,6092	4,1661
H74	-1,7003	5,3531	3,9265
C75	-0,1753	4,6213	5,2797
H76	0,4607	3,7311	5,3811
H77	0,5061	5,4752	5,1449
C78	-0,9817	4,8131	6,5710
H79	-1,6695	3,9644	6,6933
H80	-1,6126	5,7102	6,4788
C81	-0,1052	4,9343	7,8243
C82	-0,9074	5,1307	9,1174
C83	-0,0255	5,2462	10,3653
H84	0,5855	4,3453	10,5033
H85	-0,6271	5,3825	11,2716
C86	0,9330	5,0525	-0,4279
H87	1,0006	5,1471	-1,5189
H88	0,5380	6,0064	-0,0521
C89	2,3297	4,7596	0,1501
H90	2,2644	4,6500	1,2380
H91	2,6704	3,7904	-0,2318
C92	3,3524	5,8495	-0,2052

H93	3,0390	6,8067	0,2383
H94	3,3469	6,0013	-1,2942
C95	4,7892	5,5256	0,2407
H96	5,1069	4,5840	-0,2302
H97	5,4602	6,3042	-0,1489
C98	4,9833	5,4169	1,7600
H99	4,6243	6,3405	2,2400
H100	4,3635	4,6019	2,1571
C101	6,4419	5,1660	2,1657
H102	7,0736	5,9843	1,7879
H103	6,7985	4,2492	1,6746
C104	6,6386	5,0308	3,6812
H105	6,2835	5,9451	4,1783
H106	6,0044	4,2140	4,0531
C107	8,0943	4,7646	4,0792
H108	8,2039	4,6770	5,1666
H109	8,7534	5,5746	3,7424
H110	8,4596	3,8324	3,6307
C111	-1,6146	3,8277	-1,3439
H112	-2,3658	3,0912	-1,0311
H113	-2,0836	4,8199	-1,2863
C114	-1,1421	3,5249	-2,7760
H115	-0,4417	4,3017	-3,1135
H116	-0,5916	2,5774	-2,7840
C117	-2,3125	3,4349	-3,7661
H118	-2,9817	2,6227	-3,4509
H119	-2,9055	4,3609	-3,7233
C120	-1,8560	3,1871	-5,2100
H121	-1,2289	2,2843	-5,2358

H122	-1,2116	4,0174	-5,5368
C123	-3,0205	3,0258	-6,1959
H124	-3,6624	3,9184	-6,1522
H125	-3,6468	2,1809	-5,8761
C126	-2,5694	2,7987	-7,6446
H127	-1,9517	3,6481	-7,9739
H128	-1,9146	1,9149	-7,6867
C129	-3,7334	2,6090	-8,6264
H130	-4,3445	1,7558	-8,2992
H131	-4,3917	3,4883	-8,5813
C132	-3,2770	2,3873	10,0725
H133	-2,6934	3,2408	10,4393
H134	-4,1307	2,2536	10,7471
H135	-2,6437	1,4951	10,1562
C136	1,1686	-4,4094	1,5435
H137	0,1141	-4,5406	1,8201
H138	1,6112	-5,4132	1,4842
C139	1,8861	-3,5513	2,5995
H140	2,9476	-3,4472	2,3356
H141	1,4622	-2,5411	2,5923
C142	1,7690	-4,1494	4,0090
H143	0,7053	-4,2437	4,2708
H144	2,1779	-5,1712	4,0108
C145	2,4804	-3,3106	5,0786
H146	2,0774	-2,2889	5,0589
H147	3,5473	-3,2241	4,8231
C148	2,3422	-3,8849	6,4948
H149	1,2751	-3,9895	6,7402
H150	2,7621	-4,9019	6,5198

C151	3,0232	-3,0268	7,5690
H152	2,5894	-2,0160	7,5493
H153	4,0886	-2,9074	7,3193
C154	2,8986	-3,6023	8,9857
H155	1,8346	-3,7203	9,2355
H156	3,3293	-4,6138	9,0054
C157	3,5800	-2,7375	10,0517
H158	4,6528	-2,6292	9,8482
H159	3,4734	-3,1741	11,0514
H160	3,1466	-1,7299	10,0808
C161	0,2952	-4,9073	-1,2002
H162	0,8079	-5,8749	-1,1179
H163	-0,7003	-5,0346	-0,7539
C164	0,1590	-4,4723	-2,6697
H165	-0,2429	-3,4533	-2,7084
H166	1,1516	-4,4332	-3,1394
C167	-0,7487	-5,4094	-3,4794
H168	-1,7361	-5,4551	-2,9978
H169	-0,3444	-6,4326	-3,4506
C170	-0,9182	-4,9627	-4,9374
H171	-1,3141	-3,9378	-4,9544
H172	0,0687	-4,9189	-5,4221
C173	-1,8436	-5,8758	-5,7525
H174	-2,8232	-5,9341	-5,2559
H175	-1,4402	-6,8997	-5,7527
C176	-2,0397	-5,4055	-7,1997
H177	-2,4529	-4,3859	-7,1938
H178	-1,0598	-5,3346	-7,6958
C179	-2,9567	-6,3191	-8,0237

H180	-3,9369	-6,3873	-7,5309
H181	-2,5459	-7,3390	-8,0249
C182	-3,1436	-5,8434	-9,4684
H183	-3,8016	-6,5160	10,0307
H184	-2,1835	-5,7972	-9,9975
H185	-3,5866	-4,8401	-9,5010
C186	2,8741	-3,4919	-0,7224
H187	2,7967	-3,1156	-1,7490
H188	3,3009	-2,6702	-0,1335
C189	3,7615	-4,7476	-0,6498
H190	3,8561	-5,0634	0,3971
H191	3,2810	-5,5806	-1,1823
C192	5,1718	-4,5390	-1,2324
H193	5,7763	-5,4235	-0,9868
H194	5,6524	-3,6900	-0,7253
C195	5,2077	-4,3216	-2,7521
H196	4,6609	-5,1418	-3,2387
H197	4,6774	-3,3962	-3,0158
C198	6,6372	-4,2454	-3,3104
H199	7,1650	-5,1851	-3,0882
H200	7,1828	-3,4574	-2,7715
C201	6,7199	-3,9586	-4,8192
H202	6,1952	-3,0170	-5,0370
H203	7,7731	-3,7904	-5,0872
C204	6,1587	-5,0695	-5,7189
H205	5,0950	-5,2273	-5,4978
H206	6,6647	-6,0168	-5,4817
C207	6,3199	-4,7633	-7,2119
H208	5,7952	-3,8391	-7,4839

H209	5,9160	-5,5709	-7,8333
H210	7,3764	-4,6341	-7,4783
H211	0,6595	6,0998	10,2887
H212	-1,6065	4,2908	9,2393
H213	-1,5301	6,0321	9,0249
H214	0,5953	5,7744	7,7019
H215	0,5149	4,0306	7,9168

ANEXOS



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jlumin>

Experimental and theoretical investigations of the $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ luminescent complexes

Paulo R.S. Santos^a, Dariston K.S. Pereira^a, Israel F. Costa^a, Iran F. Silva^a, Hermi F. Brito^b, Wagner M. Faustino^a, Albano N. Carneiro Neto^c, Renaldo T. Moura Jr.^d, Maria H. Araujo^e, Renata Diniz^e, Oscar L. Malta^f, Ercules E.S. Teotonio^{a,*}

^a Department of Chemistry, Federal University of Paraíba, João Pessoa, Brazil

^b Institute of Chemistry, Department of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, Brazil

^c Physics Department and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

^d Department of Chemistry and Physics, Federal University of Paraíba, Areia, Brazil

^e Department of Chemistry, ICEx, University of Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

^f Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Recife, Brazil

ABSTRACT

In this work, the coordination compounds presenting the formulas $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**Eu1**) and $[\text{Eu}(\text{bzac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**Eu2**), acac: acetylacetonate, bzac: benzoylacetonate and, phen: 1,10-phenanthroline, were successfully synthesized and some spectroscopic properties were investigated by theoretical and experimental methods. These compounds were characterized via elemental analysis, FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). The X-ray diffraction data revealed that the compound **Eu1** crystallizes in the monoclinic space group P2₁/n. Spectroscopic data showed that ligand-to-metal charge transfer states (LMCT) in the $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ complexes ($\beta\text{-dik}$: acac or bzac) are redshift as compared with $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{phen})]$ complexes. These data showed that LMCT states play the most important role on the luminescence quenching in the complexes **Eu1** and **Eu2**, which only exhibit high luminescence intensities at low temperatures. Furthermore, the role of changes in the chemical environment on the intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2$ and 4) have been investigated from the theoretical point of view for the complexes **Eu1** to **Eu2**, and from these to tris $\beta\text{-dik}$ complexes. Interestingly, the theoretical intensity parameters ratio Ω_2/Ω_4 calculated are in a good agreement with those experimental ones.

1. Introduction

Luminescent europium tetrakis- and tris-(β -diketonate) complexes have been receiving considerable attention since they are promising materials for application in lighting and electronic devices [1,2], temperature and chemical sensors [3,4] and biomarkers [5] applications. The characteristic emissions emerging from these materials are due to the intraconfigurational $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$) transitions centered in the Eu^{3+} ion. Although the lanthanide ions have the low molar absorption coefficients ($\epsilon \cong 1.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a high-intensity red luminescence can be obtained by indirect excitation from the β -diketonate ligands, which absorb photons and transfer energy efficiently to the lanthanide ion. In this context, designing highly luminescent materials based on the Ln^{3+} complexes often involves fine-tuning of excited ligand states in order to optimize the ligand-to-metal energy transfer and minimize non-radiative processes via multiphonon relaxation or ligand-to-metal charge transfer state (LMCT) [6,7].

Among europium tris-(β -diketonate) complexes, those containing neutral ligands (such as phosphine oxides, heteroaromatic amines and amides) have received special attention from both theoretical and experimental viewpoints [6,8,9]. In particular, the complexes with the general formula $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3\text{L}]$, where L is 1,10-phenanthroline or 2,2'-bipyridine ligand, have been extensively studied due to these bidentate neutral ligands lead in the formation, leading to the luminescence europium compounds [10]. The high luminescence intensity of these complexes suggests that LMCT states are not acting as efficiently luminescence quenching channels. Furthermore, due to their molecular planarity, substantial inter or intramolecular $\pi\text{-}\pi$ stacking interactions may result in unusual crystal structures [11,12].

Despite the growing interest of intramolecular ligand-to-metal energy transfer in this kind of complexes, there have been only a few detailed studies reporting on the spectroscopic properties of the europium mixed ligand complexes that present only one β -diketonate ligand coordinated. Previous reports had been concerned mainly on the

* Corresponding author.

E-mail address: teotonioees@quimica.ufpb.br (E.E.S. Teotonio).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117455>

Received 8 April 2020; Received in revised form 18 May 2020; Accepted 7 June 2020

Available online 20 June 2020

0022-2313/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.