



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

TESE DE DOUTORADO

**COMPOSTOS HETERONUCLEARES DE DICETONATOS DE
ÍONS LANTANÍDEOS CONTENDO UNIDADES
ORGANOMETÁLICAS: SÍNTESE, ESTUDO TEÓRICO,
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E LUMINESCENTES**

JANDEILSON DE LIMA MOURA

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2023



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

TESE DE DOUTORADO

**COMPOSTOS HETERONUCLEARES DE DICETONATOS DE
ÍONS LANTANÍDEOS CONTENDO UNIDADES
ORGANOMETÁLICAS: SÍNTESE, ESTUDO TEÓRICO,
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E LUMINESCENTES**

Jandeilson de Lima Moura*

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

Orientador: Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino

Coorientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

***Bolsista CAPES**

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M929c Moura, Jandeílson de Lima.

Compostos heteronucleares de dicetonatos de íons lantanídeos contendo unidades organometálicas : síntese, estudo teórico, propriedades estruturais e luminescentes / Jandeílson de Lima Moura. - João Pessoa, 2023.

231 f. : il.

Orientação: Wagner de Mendonça Faustino.

Coorientação: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

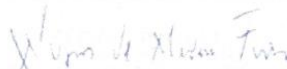
1. Química. 2. Lantanídeos. 3. Luminescência. 4. Metalocenos. 5. Fosfinóxidos. I. Faustino, Wagner de Mendonça. II. Teotonio, Ercules Epaminondas de Sousa. III. Título.

UFPB/BC

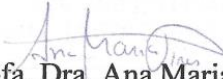
CDU 54(043)

**Compostos heteronucleares de dicetonatos de íons lantanídeos
contendo unidades organometálicas: síntese, estudo teórico,
propriedades estruturais e luminescentes**

Tese de Doutorado apresentada pelo discente Jandeilson de Lima Moura e aprovada pela banca examinadora em 13 de fevereiro de 2023.


Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
DQ/UFPB
Orientadora/Presidente


Prof. Dr. Ercoles Epaminondas de Sousa Teotônio
DQ/UFPB
Segundo Orientador


Prof. Dra. Ana Maria Pires
FCT/UNESP
Examinadora

Documento assinado digitalmente
ANA MARIA PIRES
Data: 15/02/2023 09:18:03-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>


Dr. Israel Ferreira da Costa
DQ/USP
Examinadora

Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
DQ/UFPB
Examinador

Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
DQ/UFPB
Examinador

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência em 13/02/2023, digitalizada e certificada pelo Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino (SIAPE 1348826) _____

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo amor, incentivo, compreensão e suporte educacional, sempre representaram minha base e fonte inesgotável de motivação. Em especial, aos meus pais José Nicacio S. Moura e Rosinete B. L. Moura por sempre terem me apoiado, mesmo quando partilhávamos momentos difíceis em nossas vidas.

Ao Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio pela orientação, amizade, incentivo diário à pesquisa durante toda jornada acadêmica. Seus conselhos e ensinamentos levarei pelo resto da vida. Muito obrigado, chefe!

Ao Prof. Dr. Wagner Faustino de Mendonça pela orientação, amizade, discussões diárias e valiosas contribuições a este e outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa. Muito obrigado, professor!

Aos Profs. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola e Dr. Fauston Fred da Silva pelas significativas sugestões dadas a este trabalho durante a qualificação.

Aos Profs. Dr. Júlio Santos Rebouças, Dr. Fauston Fred da Silva, Dra. Ana Maria Pires, e ao Dr. Israel Ferreira da Costa por terem aceitado compor a banca avaliadora.

Ao Prof. Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira por ter me dado a oportunidade de trabalhar no laboratório de pesquisa (LCCQS) como seu orientando, sem sua ajuda, incentivo e amizade não teria tamanho interesse pelo aprendizado diário, especialmente, na química inorgânica.

À Sabryna C. A. Targino por todo amor, companheirismo, paciência, incentivo e apoio, sobretudo, nos momentos mais difíceis desta caminhada.

Aos meus amigos de sempre: Paulo, Israel e Iran. Sem a ajuda de vocês, eu jamais teria conseguido concluir este trabalho. O meu sincero agradecimento a vocês!

Aos amigos do laboratório LCCQS (segunda casa), Amauri, Annaíres, André, Bárbara, Evandro, Elaine, Gilvan, Haryane, Dariston, Iran, Ingrid, Yolanda, Thyago, Heberton, Handerson, Rômulo, Cristiano, Paulo, José Ferreira, Jéssica, Katharinne, Jacqueline, Victor Hugo, Israel, Renato, Hundemberg, João Batista, Georgia, Tércio Max, Caio, Carol, Clarissa, Karla, Stephanie, Nathália, Joaldo e João Batista, por todos os momentos compartilhados e pela ajuda durante os períodos de dificuldades.

Aos meus amigos de graduação e do DQ, Walter, Jayne e Welisson, os quais dividiram comigo as tristezas, desesperos, alegrias e as conquistas ao longo da formação e também aos que conquistei na UFPB.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito (IQ-USP/SP) pelas medidas de Análise Elementar, ao Prof. Dr. Severino Alves Júnior (DQF/UFPE) pelas medidas de luminescência, ao Prof. Dr. Mario Luiz A. A. Vasconcellos pelas orientações iniciais sobre a síntese e manipulação de compostos organometálicos, ao Prof. Dr. Cláudio Gabriel Lima Júnior (LASOM) pelas medidas de espectroscopia vibracional na região do Infravermelho, ao Prof. Dr. José R. Sabino (IF/UFGO) pelas medidas de difração de raios X de monocristais e ao Doutorando Iran F. Silva, Prof. Dr. Renaldo T. Moura Júnior (UFPB) e Dr. Albano N. Carneiro Neto pela colaboração com os cálculos e discussão dos resultados teóricos.

Aos professores do laboratório LCCQS: Dr^a Cláudia Menegaz Zaccaron Cristiano, Dr^a Rafaela Bernardo Provazi Pesci, Dr. Júlio Santos Rebouças, Dr. Fausthon Fred da Silva, Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio e Dr. Wagner de Mendonça Faustino.

A todos os meus professores, químicos e técnicos do Departamento de Química da UFPB.

Ao Programa de Iniciação Científica (PIVIC/PIBIC), o qual viabilizou minha caminhada acadêmica no mundo das ciências exatas.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A UFPB pela oportunidade e à CAPES pela bolsa concedida.

*"After sleeping through a hundred million centuries
we have finally opened our eyes
on a sumptuous planet,
sparkling with color, bountiful with life.
Within decades we must
close our eyes again.
Isn't it a noble, an enlightened way of spending
our brief time in the sun,
to work at understanding the universe
and how we have come to wake up in it?"*

*"We are going to die,
and that makes us the lucky ones.
Most people are never going to die
because they are never going to be born.
The potential people who could have been here
in my place but who will in fact
never see the light of day
outnumber the sand grains of Sahara.
Certainly those unborn ghosts
include greater poets than Keats,
scientists greater than Newton.
We know this because the set
of possible people allowed by our DNA
so massively exceeds the set of actual people.
In the teeth of those stupefying odds it is you and I,
in our ordinariness, that are here.
We privileged few,
who won the lottery of birth
against all odds,
how dare we whine at our inevitable return
to that prior state from which the vast majority
have never stirred?"*

Richard Dawkins

***The Greatest Show on Earth
(Nightwish)***

RESUMO

O presente trabalho reporta a síntese, caracterização e investigação das propriedades fotofísicas de novos compostos dicetonatos do íon Eu^{3+} contendo fosfinóxidos organometálicos como ligantes auxiliares. Os complexos heterodinucleares apresentam fórmulas gerais $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$, em que Ln^{3+} : Eu^{3+} ou Gd^{3+} , $\beta\text{-dic}$ representa tta: 2-tenoiltrifluoroacetato, btf: 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona, dbm: 2-dibenzoilmetanato, aind: 2-acetil-1,3-indandionato ou bind: 2-benzoil-1,3-indandionato. McBPO representa FcBPO: 1,1'-bis(difenilfosforil)ferroceno ou RcbPO: 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno. Os sistemas sintetizados foram caracterizados por meio das técnicas de microanálise elementar de C e H, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e reflectância difusa. Além das técnicas supramencionadas, os ligantes organometálicos foram ainda caracterizados por análises termogravimétricas TG e espectrometria de massas. Além disso, o ligante organometálico RcbPO e o complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcbPO})]$ foram obtidos na forma de cristais e tiveram suas estruturas resolvidas pelo método de difração de raios X de monocristais e reportados primeira vez na literatura. Os resultados obtidos demonstraram de forma inequívoca a formação dos novos compostos de coordenação heterodinucleares. As propriedades fotoluminescentes dos complexos de Eu^{3+} contendo o ligante McBPO no estado sólido foram investigadas a partir dos espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$, rendimentos quânticos intrínsecos e absolutos. Os espectros de emissão dos compostos exibem, principalmente, bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais 4f^N , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$. Cálculos teóricos também foram realizados para descrever as propriedades espectroscópicas dos compostos investigados. A plataforma JOYSpectra foi empregada para obtenção dos parâmetros teóricos de Judd-Ofelt dos compostos, os quais foram calculados a partir das estruturas otimizadas em nível DFT. As propriedades eletrônicas foram descritas com base em cálculos TD-DFT no nível de teoria $\omega\text{B97X-D3/MWB52/Def2-SVP}$. Além disso, um modelo de equação de taxa forneceu o rendimento quântico absoluto teórico, em excelente concordância com os dados medidos experimentalmente. Os estudos das propriedades luminescentes demonstraram que os complexos de Eu^{3+} contendo o ligante RcbPO exibem alta intensidade de luminescência na região do vermelho, sugerindo que estes compostos constituem uma nova classe de sistemas heterodinucleares com alto potencial de aplicação como camada emissora em dispositivos

moleculares conversores de luz.

Palavras chave: Lantanídeos, Luminescência, Metallocenos, Fosfinóxidos, β -dicetonatos.

ABSTRACT

The present work reports the synthesis, characterization and investigation of the photophysical properties of new Eu^{3+} ion diketonates complexes containing organometallic phosphinoxides as auxiliary ligands. Heterodinuclear compounds presented the general formulas $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3(\text{McBPO})]$, where Ln^{3+} : Eu^{3+} or Gd^{3+} , $\beta\text{-dik}$ means tta: 2-thenoyltrifluoroacetate, btf: 3-benzoyl-1,1,1-trifluoroacetone, dbm: 2-dibenzoylmetanate, aind: 2-acetyl-1,3-indandionate or bind: 2-benzoyl-1,3-indandionate. McBPO represents FcBPO: 1,1'-bis(diphenylphosphoryl)ferrocene or RcbPO: 1,1'-bis(diphenylphosphoryl)rutenocene. The synthesized systems were characterized using the techniques of elemental microanalysis of C and H, absorption spectroscopy in the infrared region (FT-IR), absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible region and diffuse reflectance. In addition to the aforementioned techniques, the organometallic ligands were further characterized by TG thermogravimetric analysis and mass spectrometry. Furthermore, the RcbPO ligand and the $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcbPO})]$ complex were obtained in the form of crystals and had their structures obtained by the single crystal X-ray diffraction method and reported for the first time in the literature. The characterization results demonstrated unequivocally the formation of new heterodinuclear coordination compounds. The photoluminescent properties of Eu^{3+} complexes containing the McBPO ligand in the solid state were investigated from the excitation, emission and decay curves of the emitter state $^5\text{D}_0$ lifetime, intrinsic and absolute quantum yields. The emission spectra of the compounds mainly show thin bands originating from intraconfigurational-4fN transitions, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$. Theoretical calculations were also performed to describe the spectroscopic properties of the investigated compounds. The JOYSpectra platform was used to obtain the theoretical Judd-Ofelt parameters of the compounds, which were calculated from the structures optimized at the DFT level. The electronic properties were described based on TD-DFT calculations at the $\omega\text{B97X-D3/MWB52/Def2-SVP}$ theory level. Furthermore, a rate equation model provided the theoretical absolute quantum yield, in excellent agreement with the experimentally measured data. Studies of luminescent properties have shown that Eu^{3+} complexes containing the RcbPO ligand exhibit high luminescence intensity in the red region, suggesting that these compounds constitute a new class of heterodinuclear systems with high potential for application as an emitting layer in light-converting molecular devices.

Keywords: Lanthanides, Luminescence, Metallocenes, Phosphine oxides, β -diketonates.

SUMÁRIO

1	Introdução e objetivos	27
1.1	Introdução	28
1.2	Objetivos	30
2	Fundamentação teórica	34
2.1	Propriedades dos íons lantanídeos Ln^{3+}	35
2.2	Estrutura eletrônica do íon lantanídeo livre	36
2.3	Campo ligante: o íon lantanídeo em um ambiente químico	38
2.4	Transferência de energia em compostos de íons lantanídeos Ln^{3+}	41
2.5	Fotossensibilização de compostos de íons Ln^{3+} por complexos de metais de transição	46
2.6	Metalocenos	47
2.6.1	Ferroceno e Rutenoceno	50
2.6.2	Sistemas derivados de Ferroceno e Rutenoceno	51
2.7	Complexos heterodinucleares contendo metallocenos	55
2.8	Referências	61
3	Parte experimental	68
3.1	Solventes e reagentes	69
3.2	Síntese do pivaloato de <i>orto</i> -toluidina e dosagem do <i>n</i> -butil-lítio	70
3.2.1	Síntese do N-pivaloato de <i>orto</i> -toluidina	70
3.2.2	Titulação do <i>n</i> -butil-lítio	71
3.3	Síntese dos sais dos íons lantanídeos	71
3.4	Síntese dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas	72
3.5	Síntese dos ligantes 1,1'-bis(difenilfosforil)metallocenos (McBPO)	73
3.5.1	Síntese do 1,1'-bis(difenilfosforil)ferroceno (FcBPO)	73
3.5.2	Síntese do 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO)	74
3.6	Síntese dos complexos de Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos (McBPO)	75
3.6.1	Síntese dos complexos hidratados $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$	75
3.6.2	Síntese dos complexos de Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos	76
3.7	Medidas instrumentais	78
3.7.1	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	78

3.7.2	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio	78
3.7.3	Percentagem de íons lantanídeos trivalentes nos complexos hidratados	78
3.7.4	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	79
3.7.5	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis	79
3.7.6	Análises termogravimétricas	79
3.7.7	Difração de raios X	80
3.7.8	Espectroscopia de luminescência	80
3.7.9	Espectrometria de massas	81
3.7.10	Cálculos teóricos	81
3.8	Referências	82
4	Resultados e discussão – estudo experimental	85
4.1	Dados analíticos	86
4.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	88
4.3	Espectrometria de massa dos compostos 1,1'-bis(difenilfosfino)metaloceno (McBPO)	99
4.4	Análises termogravimétricas	100
4.5	Difração de raios X de monocristais	105
4.5.1	Estrutura molecular do 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO)	105
4.5.2	Estrutura de raios X do complexo [Eu(aind) ₃ (RcBPO)]	108
4.6	Espectroscopia eletrônica dos compostos de coordenação	114
4.6.1	Espectros de absorção dos compostos organometálicos	114
4.6.2	Espectros de absorção dos ligantes β-dicetonatos	117
4.6.3	Espectros de absorção dos complexos heteronucleares de íons lantanídeos contendo ligantes organometálicos	118
4.7	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis	125
4.7.1	Espectroscopia de reflectância dos ligantes organometálicos	125
4.7.2	Espectroscopia de reflectância dos complexos do íon Eu ³⁺	127
4.8	Fotoluminescência dos compostos de coordenação de íons Ln ³⁺	129
4.8.1	Luminescência dos complexos de Gd ³⁺	129
4.8.2	Luminescência dos complexos de Eu ³⁺	132
4.8.2.1	Parâmetros de intensidade experimentais	137

4.9 Referências	146
5 Resultados e discussão – estudo teórico	151
5.1 Abordagem teórica: propriedades estruturais e espectroscópicas dos complexos	152
5.1.1 Obtenção da estrutura teórica dos complexos [Eu(β -dic) ₃ (RcBPO)]	152
5.1.2 Propriedades espectroscópicas e taxas de transferência de energia intramolecular	156
5.1.3 Parâmetros de intensidade Ω_{λ}^{teo} e rendimento quântico teóricos	164
5.2 Referências	170
6 Conclusões e perspectivas	177
6.1 Conclusões	178
6.2 Perspectivas	180
Apêndice A	181
Apêndice B	199
Apêndice C	225
Apêndice D	227

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama parcial de níveis de energia de um íon lantanídeo sobre influência de diferentes tipos de perturbações com destaque para a magnitude dos desdobramentos relativos a cada tipo de interação intra-atômica. Adaptado da referência [8].....	38
Figura 2.2	Representação esquemática do processo de transferência de energia em complexos de íons Ln^{3+}	42
Figura 2.3	Fórmulas estruturais genéricas de alguns compostos β -dicetonatos.....	44
Figura 2.4	Compostos organometálicos metalocênicos. Adaptado da referência [81].....	48
Figura 2.5	Diagrama parcial de níveis de energia dos orbitais moleculares para o ferroceno (Fc). Adaptado da referência [83].....	49
Figura 2.6	Representação da reação de formação das espécies mono e dilítiada derivadas de um metaloceno (Mc).....	51
Figura 2.7	Representação da reação de formação das espécies (difenilfosfino)ferroceno e a 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno.....	53
Figura 2.8	Possíveis conformações para compostos metalocenos do tipo 1,1'-bis(difenilfosforil)metalocenos. Os grupos fenilas foram omitidos por questões de clareza.....	54
Figura 2.9	Possíveis conformações para compostos metalocenos do tipo 1,1'-bis(difenilfosforil)metalocenos após a coordenação a um centro metálico. Os grupos fenilas foram omitidos por questões de clareza.....	55
Figura 2.10	Formas reduzidas e oxidadas dos complexos. Adaptado da referência [55].....	57
Figura 2.11	Estrutura do complexo $[(\text{Pc})\text{Eu}\{\text{Por}(\text{Fc})_2\}]$ obtida por difração de raios X. Adaptado da referência [112].....	58
Figura 2.12	Estrutura dos complexos (1), (2) e (3). Adaptado das referências [114,115].....	59
Figura 2.13	Fórmulas estruturais dos complexos (a e b) e c) célula optoeletrônica utilizada para as medidas ilustrando a emissão do complexo sob irradiação com luz de 350 nm [54].....	60

Figura 3.1	Representação esquemática do procedimento experimental para a síntese do N-pivalato de <i>orto</i> -toluidina.....	71
Figura 3.2	Esquema geral da síntese dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas via reação de condensação.....	72
Figura 3.3	Esquema experimental genérico para a obtenção dos compostos organometálicos McBP e McBPO, em que Mc: Fc ou Rc.....	74
Figura 3.4	Fórmulas estruturais dos complexos $[Ln(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$, em que Mc: Fc ou Rc, Ln: Eu e Gd.....	77
Figura 4.1	Espectros vibracionais na região do infravermelho para o N-pivalato de <i>orto</i> -toluidina.....	89
Figura 4.2	Espectros vibracionais na região do infravermelho para o Ferroceno (Fc) e Rutenoceno (Rc).....	90
Figura 4.3	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos FcBP e FcBPO.....	91
Figura 4.4	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos RcBP e RcBPO.....	91
Figura 4.5	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})$ (1), $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$ (2), $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$ (3), $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ (4) e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$ (5).....	95
Figura 4.6	Espectro de massa da fosfina organometálica 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (FcBP).....	99
Figura 4.7	Espectros de massa da fosfina organometálica 1,1'-bis(difenilfosfino)rutenoceno (RcBP).....	100
Figura 4.8	Curvas TG dos compostos organometálicos Fc, FcBP, FcBPO, Rc, RcBP, e RcBPO, no intervalo de 30 a 900 °C medidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético.....	101
Figura 4.9	Curvas TG dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, no intervalo de 30 a 900 °C medidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético.....	103
Figura 4.10	(a) Estrutura cristalina em ORTEP (20% de probabilidade) do ligante 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO). Os átomos de hidrogênio da molécula do solvente foram calculados usando o programa CALC-	

	OH [28].....	107
Figura 4.11	(a) Estrutura cristalina do complexo [Eu(aind) ₃ (RcBPO)] em ORTEP (20% de probabilidade). Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza; (b) poliedro de coordenação; (c) coordenação do ligante RcBPO ao íon Eu ³⁺ (grupos fenilas foram omitidos para maior clareza).....	109
Figura 4.12	Interações intermoleculares presentes na rede cristalina do complexo [Eu(acind) ₃ (RcBPO)]	110
Figura 4.13	(a) Posições relativas à substituição no anel ciclopentadienila; (b) desvio do paralelismo entre os anéis no composto organometálico conhecido como “tilt”. Os grupos fenilas foram omitidos por questão de clareza.....	112
Figura 4.14	Conformação estrelada do ligante RcBPO (a) livre e (b) eclipsada para o ligante coordenado ao íon Eu ³⁺	113
Figura 4.15	Espectro de absorção dos compostos organometálicos Fc, FcBP e FcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 600 nm. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 300-525 nm.....	115
Figura 4.16	Espectro de absorção dos compostos organometálicos Rc, RcBP e RcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 400 nm. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 250-380 nm.....	116
Figura 4.17	Espectro de absorção dos ligantes dicetonatos em etanol, registrados no intervalo espectral 200 a 600 nm.....	117
Figura 4.18	Espectros de absorção dos complexos [Gd(tta) ₃ (RcBPO)], [Eu(tta) ₃ (RcBPO)], e [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂], e dos ligantes Htta e RcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.....	119
Figura 4.19	Espectro de absorção dos complexos, [Gd(dbm) ₃ (RcBPO)], [Eu(dbm) ₃ (RcBPO)], e [Eu(dbm) ₃ (H ₂ O)], e dos ligantes Hdbm e RcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.	120
Figura 4.20	Espectro de absorção dos complexos, [Gd(btf) ₃ (RcBPO)], [Eu(btf) ₃ (RcBPO)], e [Eu(btf) ₃ (H ₂ O)], e dos ligantes Hbtf e RcBPO, em	

	solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.....	122
Figura 4.21	Espectro de absorção dos complexos, $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{H}_2\text{O})]$, e dos ligantes Hacind e RcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 325-450 nm.....	123
Figura 4.22	Espectro de absorção dos complexos, $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})]$, e dos ligantes Hbind e RcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.....	124
Figura 4.23	Espectro de reflectância difusa dos compostos organometálicos Fc, FcBP, e FcBPO, no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 800 nm.....	126
Figura 4.24	Espectro de reflectância difusa dos compostos organometálicos Rc, RcBP e RcBPO, no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 800 nm.....	127
Figura 4.25	Espectros de reflectância difusa dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$, no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 800 nm.....	128
Figura 4.26	Espectros de reflectância difusa dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$, no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 800 nm.....	129
Figura 4.27	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$, $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$ no estado sólido, registrados a 77K, no intervalo espectral de 450 a 670 nm.	131
Figura 4.28	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ no estado sólido, registrados a 77 K, no intervalo espectral de 250 a 590 nm.....	134
Figura 4.29	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ no estado sólido, registrados a 77 K, no intervalo espectral de 500 a 720 nm.....	136
Figura 5.1	Estruturas experimentais empregadas como geometria de partida nos cálculos de otimização.....	152
Figura 5.2	Sobreposição das estruturas teórica e experimental para o complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$. (a) Os átomos de C da estrutura teórica são representados na cor azul enquanto os experimentais aparecem na cor	

	bege (as posições de hidrogênio não são levadas em consideração no cálculo do RMSD); (b) Os átomos de O da estrutura teórica estão representados na cor azul enquanto que na cor vermelha são mostrados os átomos de O da estrutura experimental.....	153
Figura 5.3	Estruturas otimizadas por DFT e seus respectivos poliedros de coordenação para (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, (b) $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$, (c) $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, (d) $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$, e (e) $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$	155
Figura 5.4	Espectros de absorção na região do ultravioleta obtido via cálculos TD-DFT (linha preta e barras azuis) para os compostos de coordenação $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$	156
Figura 5.5	Composições dos orbitais moleculares do estado eletrônico excitado S_1 para complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$	158
Figura 5.6	Composições dos orbitais moleculares do estado eletrônico excitado T_1 para complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$	159
Figura 5.7	Diagrama esquemático tipo Jablonski mostrando as taxas envolvidas no processo cinético para o complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$. S_0 é o nível fundamental do ligante e ϕ é a taxa de povoamento $S_0 \rightarrow S_1$. W_{ISC} é a taxa de cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T_1$, $W_{3 \rightarrow 4}$ representa o decaimento não radiativo de níveis mais altos de Eu^{3+} para o nível de emissão $^5D_0$. τ_S e τ_T são os tempos de vida de decaimento de S_1 e T_1 excitados pelo ligante.....	169
Figura 5.8	Evolução temporal da população do nível emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} (em %) obtidas a partir da solução do modelo de equações de taxas. O mesmo comprimento de onda de excitação usado no experimento ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) foi considerado nas simulações.....	170
Figura A.1	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos 2-tenoiltrifluoroacetato (Htta), 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona (Hbtf), 2-dibenzoilmetanato (Hdbm), 2-acetil-1,3-indandionato (Hacind) e 2-benzoil-1,3-indandionato (Hbind).....	182
Figura A.2	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos	

	[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂], [Eu(btf) ₃ (H ₂ O) ₂], [Eu(dbm) ₃ (H ₂ O)], [Eu(aind) ₃ (H ₂ O) ₃] e [Eu(bind) ₃ (H ₂ O) ₂].....	183
Figura A.3	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos [Gd(tta) ₃ (H ₂ O) ₂], [Gd(btf) ₃ (H ₂ O) ₂] e [Gd(dbm) ₃ (H ₂ O)].....	184
Figura A.4	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos [Eu(tta) ₃ (FcBPO)], [Eu(dbm) ₃ (FcBPO)] e [Eu(btf) ₃ (FcBPO)].....	185
Figura A.5	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos [Eu(tta) ₃ (FcBPO)], [Eu(tta) ₃ (RcBPO)], [Eu(dbm) ₃ (FcBPO)] e [Eu(dbm) ₃ (RcBPO)].....	186
Figura A.6	Termogramas obtidos por DSC do composto Fc, FcBP e FcBPO a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹ sob atmosfera inerte de N ₂ no intervalo de temperatura de 30-500 °C.....	187
Figura A.7	Termogramas obtidos por DSC do composto Rc, RcBP e RcBPO a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹ sob atmosfera inerte de N ₂ no intervalo de temperatura de 30-500 °C	188
Figura A.8	Espectros de absorção dos complexos [Gd(tta) ₃ (FcBPO)], [Eu(tta) ₃ (FcBPO)], e [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂], e do ligante FcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.....	189
Figura A.9	Espectros de absorção dos complexos [Gd(dbm) ₃ (FcBPO)], [Eu(dbm) ₃ (FcBPO)], e [Eu(dbm) ₃ (H ₂ O) ₂], e do ligante FcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.....	189
Figura A.10	Espectros de absorção dos complexos [Eu(btf) ₃ (FcBPO)], e [Eu(btf) ₃ (H ₂ O) ₂], e do ligante FcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.....	190
Figure A.11	Espectros de reflectância difusa dos ligantes dicetonatos, registrados no estado sólido, no intervalo de 200 a 800 nm.....	190
Figure A.12	Espectros de reflectância difusa dos complexos hidratados [Eu(β- dic) ₃ (H ₂ O) _x], no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 800 nm. A figura inserida corresponde à região espectral de 400-650 nm.....	191
Figuras A.13	Espectro de excitação do [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂], [Eu(btf) ₃ (H ₂ O) ₂], [Eu(dbm) ₃ (H ₂ O)], [Eu(acind) ₃ (H ₂ O) ₃], e [Eu(bind) ₃ (H ₂ O) ₂] no estado	

	sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 250 a 590 nm com emissão monitorada em 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).....	191
Figuras A.14	Espectros de emissão de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(btf)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(dbm)_3(H_2O)]$, $[Eu(acind)_3(H_2O)_3]$, e $[Eu(bind)_3(H_2O)_2]$ no estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 550 a 720 nm com excitação em 370 nm.....	192
Figuras A.15	Espectros de excitação de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(btf)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(dbm)_3(H_2O)]$, $[Eu(acind)_3(H_2O)_3]$, e $[Eu(bind)_3(H_2O)_2]$ no estado sólido registrados em 77 K, na faixa espectral de 550 a 720 nm com emissão monitorada em 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).....	192
Figuras A.16	Espectros de emissão de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(btf)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(dbm)_3(H_2O)]$, $[Eu(acind)_3(H_2O)_3]$, e $[Eu(bind)_3(H_2O)_2]$ no estado sólido registrados em 77 K, na faixa espectral de 550 a 720 nm com excitação em 370 nm.....	193
Figuras A.17	Espectros de excitação de $[Eu(tta)_3(FcBPO)]$, $[Eu(btf)_3(FcBPO)]$ e $[Eu(dbm)_3(FcBPO)]$, no estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 250 a 590 nm com emissão monitorada em 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).....	193
Figure A.18	Espectros de emissão de $[Eu(tta)_3(FcBPO)]$, $[Eu(btf)_3(FcBPO)]$ e $[Eu(dbm)_3(FcBPO)]$, no estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 250 a 590 nm com excitação em 370 nm.....	194
Figure A.19	Espectros de excitação de $[Eu(tta)_3(RcBPO)]$, $[Eu(btf)_3(RcBPO)]$, $[Eu(dbm)_3(RcBPO)]$, $[Eu(acind)_3(RcBPO)]$, e $[Eu(bind)_3(RcBPO)]$ no estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 250 a 590 nm com emissão monitorada em 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).....	194
Figure A.20	Espectros de emissão de $[Eu(tta)_3(RcBPO)]$, $[Eu(dbm)_3(RcBPO)]$, $[Eu(btf)_3(RcBPO)]$, $[Eu(aind)_3(RcBPO)]$, e $[Eu(bind)_3(RcBPO)]$ complexos em estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 550 a 720 nm com excitação em 370 nm.....	195
Figure A.21	Curvas de decaimento de luminescência para compostos de coordenação de Eu^{3+} - β -dicetonato registradas a 298 K sob excitação a 370 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a ~	

	612 nm.....	196
Figure A.22	Curvas de decaimento de luminescência para compostos de coordenação de Eu^{3+} - β -dicetonato registradas a 77 K sob excitação a 370 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a ~ 612 nm.....	197
Figura B.1	Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais moleculares para o estado S_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$	210
Figura B.2	Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais moleculares para o estado S_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$	211
Figura B.3	Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais moleculares para o estado S_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$	211
Figura B.4	Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais moleculares para o estado S_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	212
Figura B.5	Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais moleculares para o estado S_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$	212
Figura B.6	Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais moleculares para o estado T_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$	213
Figura B.7	Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais moleculares para o estado T_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$	213
Figura B.8	Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais moleculares para o estado T_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$	214
Figura B.9	Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais moleculares para o estado T_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	214

Figura B.10	Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais moleculares para o estado T_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$	215
Figura B.11	Diagrama esquemático tipo Jablonski mostrando as taxas envolvidas no processo cinético para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$, respectivamente. S_0 é o nível fundamental do ligante e ϕ é a taxa de povoamento $S_0 \rightarrow S_1$. W_{ISC} é a taxa de cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T_1$, $W_{3 \rightarrow 4}$ representa o decaimento não radiativo de níveis mais altos de Eu^{3+} para o nível de emissão $^5D_0$. τ_S e τ_T são os tempos de vida de decaimento de S_1 e T_1 excitados pelo ligante.....	221
Figura B.12	Diagrama esquemático tipo Jablonski mostrando as taxas envolvidas no processo cinético para os complexos $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$, respectivamente. S_0 é o nível fundamental do ligante e ϕ é a taxa de povoamento $S_0 \rightarrow S_1$. W_{ISC} é a taxa de cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T_1$, $W_{3 \rightarrow 4}$ representa o decaimento não radiativo de níveis mais altos de Eu^{3+} para o nível de emissão $^5D_0$. τ_S e τ_T são os tempos de vida de decaimento de S_1 e T_1 excitados pelo ligante.....	222

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Solventes e reagentes empregados nos procedimentos laboratoriais.....	69
Tabela 3.2	Fórmulas estruturais dos compostos de coordenação de íons lantanídeos estudados neste trabalho, $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$, em que Mc: Fc ou Rc, Ln: Eu e Gd.....	77
Tabela 4.1	Dados de microanálise de C e H (em percentagem) calculados e experimentais dos compostos organometálicos FcBP, FcBPO, RcBP e RcBPO e ligantes β -dicetonatos sintetizados.....	87
Tabela 4.2	Dados de microanálise de C e H (em %) e titulação complexométrica calculados e experimentais dos complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ e $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$, Ln: Eu ou Gd.....	87

Tabela 4.3	Atribuições das principais bandas (cm^{-1}) nos espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos metalocênicos.....	92
Tabela 4.4	Atribuições das principais bandas (cm^{-1}) nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos de coordenação com os ligantes tta e McBPO (Mc: Fc ou Rc).....	96
Tabela 4.5	Atribuições das principais bandas (cm^{-1}) nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos de coordenação com os ligantes dbm e McBPO (Mc: Fc ou Rc).....	97
Tabela 4.6	Atribuições das principais bandas (cm^{-1}) nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos de coordenação com os ligantes btf e McBPO (Mc: Fc ou Rc).....	97
Tabela 4.7	Atribuições das principais bandas (cm^{-1}) nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos de coordenação com os ligantes aind, bind e McBPO (Mc: Fc ou Rc).....	98
Tabela 4.8	Dados termoanalíticos dos compostos organometálicos registrados sob atmosfera dinâmica de ar sintético.....	102
Tabela 4.9	Dados termoanalíticos dos complexos heterodinucleares de fórmula $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$ registrados sob atmosfera dinâmica de ar sintético.....	104
Tabela 4.10	Dados cristalinos e refinamento da estrutura para os compostos $[\text{RcBPO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	106
Tabela 4.11	Distâncias e ângulos de ligação selecionados para 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO).....	108
Tabela 4.12	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados em torno do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	111
Tabela 4.13	Distâncias de ligações e interplanares média para os sistemas RcBPO, $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{RcBPO})]$ [2].....	112
Tabela 4.14	Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ (em nm) associados às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos espectros de absorção dos compostos β -dicetonatos heterodinucleares dos íons Eu^{3+} e Gd^{3+}	121
Tabela 4.15	Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ (em nm) associados às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos espectros de absorção dos compostos β -dicetonatos heterodinucleares do íon Eu^{3+} ..	123
Tabela 4.16	Energias dos estados T_1 obtidos a partir dos espectros de emissão dos	

	compostos de Gd^{3+}	132
Tabela 4.17	Parâmetros de intensidade experimentais e tempo de vida do estado emissor $^5D_0$ para os compostos $[Eu(\beta\text{-dic})_3(RcBPO)]$ registrados a 298 K e 77 K.....	140
Tabela 4.18	Parâmetros de intensidade experimentais e tempo de vida do estado emissor $^5D_0$ para os compostos $[Eu(\beta\text{-dic})_3(FcBPO)]$ registrados a 298 K e 77 K.....	141
Tabela 5.1	Distâncias doador-receptor R_L (em Å), e energias dos estados doador S_1 e T_1 (em cm^{-1}) para os complexos $[Eu(\beta\text{-dic})_3(RcBPO)]$	160
Tabela 5.2	Taxas de IET diretas (W^S e W^T) e retrotransferência (W_b^S e W_b^T) (em unidades de s^{-1}) para complexos $[Eu(\beta\text{-dic})_3(RcBPO)]$	163
Tabela 5.3	Parâmetros teóricos de intensidade e suas contribuições FED (em $10^{-20} cm^2$)	165
Tabela 5.4	Parâmetros de intensidade experimental Ω_λ e teórico Ω_λ^{teo} (em unidades de $10^{-20} cm^2$) e o erro relativo geral f_{error} (adimensional).....	167
Tabela 5.5	Comparação entre os valores de Q_{Ln}^L (em %) experimentais e teóricos para os complexos $[Eu(\beta\text{-dic})_3(RcBPO)]$	168
Tabela 5.6	População de cada nível $ N\rangle$ ($N = 0, 1, 2, 3$, e 4) no regime de estado estacionário para os complexos $[Eu(\beta\text{-dic})_3(RcBPO)]$	168
Tabela A.1	Parâmetros de intensidade experimentais e tempo de vida do estado emissor $^5D_0$ para os compostos hidratados registrados a 298 K e 77 K.....	198
Tabela B.1	Valores de α' ($\text{\AA}^3$), α_{OP} ($\times 10^{-3} \text{\AA}^3$), g (adimensional) e R (comprimento da ligação do átomo Eu–Ligante, em Å) usados nos cálculos do teórico Ω_λ para o $[Eu(\beta\text{-dic})_3(RcBPO)]$ complexos.....	200
Tabela B.2	Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[Eu(tta)_3(RcBPO)]$	201
Tabela B.3	Estados tripleto associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 10,0% na composição dos estados obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[Eu(tta)_3(RcBPO)]$	203
Tabela B.4	Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas que mais contribuem para a formação de cada estado obtido a partir de cálculos	

	TD-DFT para [Eu(btf) ₃ (RcBPO)].....	203
Tabela B.5	Estados tripletos associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 8,0% na composição dos estados obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(btf) ₃ (RcBPO)].....	203
Tabela B.6	Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas que mais contribuem para a formação de cada estado obtido a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(dbm) ₃ (RcBPO)].....	204
Tabela B.7	Estados tripletos associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 10,0% na composição dos estados obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(dbm) ₃ (RcBPO)].....	205
Tabela B.8	Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas que mais contribuem para a formação de cada estado obtido a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(aind) ₃ (RcBPO)].....	206
Tabela B.9	Estados tripletos associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 10,0% na composição dos estados obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(aind) ₃ (RcBPO)].....	207
Tabela B.10	Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas que mais contribuem para a formação de cada estado obtido a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(bind) ₃ (RcBPO)].....	208
Tabela B.11	Estados tripletos associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 10,0% na composição dos estados obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(bind) ₃ (RcBPO)].....	210

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_{nrad}	Taxa de decaimento não-radiativa
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativa
A_{tot}	Taxa de decaimento total
DC	Dynamic coupling (Acoplamento dinâmico)
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
ED	Electric dipole (Dipolo elétrico)
FED	Forced electric dipole (Dipolo elétrico forçado)
MD	Magnetic dipole (Dipolo magnético)
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
ϵ	Coefficiente de absorvidade molar
Fc	Ferroceno
FcBP	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
FcBPO	1,1'-bis(difenilfosforil)ferroceno
Hdbm	Dibenzoilmetano
Htta	2-tenoiltrifluoroacetona
IV	Infravermelho
Ln^{3+}	Íon Lantanídeo trivalente
M	Metal de transição
M^{2+}	Cátion divalente de metal de transição

NC	Número de coordenação
Rc	Rutenoceno
RcBP	1,1'-bis(difenilfosfino)rutenoceno
RcBPO	1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno
S ₀	Estado singlete fundamental
S ₁	Primeiro estado singlete excitado
T ₁	Primeiro estado tripleto excitado
TCLM	Transferência de carga ligante-metal
TCML	Transferência de carga metal-ligante
TG	Análise Termogravimétrica
TOM	Teoria do Orbital Molecular
Q_{Ln}^L	Rendimento quântico absoluto
Q_{Ln}^{Ln}	Rendimento quântico intrínseco
EQ	Electric quadrupole (Quadrupolo Elétrico)
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
Ω_2	Parâmetros de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
Ω_4	Parâmetros de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
Ω_λ	Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt
Ω_2^{teo}	Parâmetros de intensidade teóricos

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1.1 Introdução

Ao longo de várias décadas, as propriedades espectroscópicas singulares apresentadas pelos compostos de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) têm sido uma das principais motivações para o desenvolvimento racional de novos compostos luminescentes. O interesse nesse tipo de material é justificado pela grande potencialidade de aplicações como sistemas moleculares conversores de luz, nas mais distintas áreas como, por exemplo, dispositivos eletroluminescentes empregados em sistemas de iluminação, sondas luminescentes biológicas, marcadores luminescentes e telecomunicações [1–3].

As propriedades fotofísicas apresentadas por compostos baseados em íons Ln^{3+} estão intimamente relacionadas às características da configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$ do centro metálico. Esses cátions atuam como espécies emissoras, cujos espectros de emissão são caracterizados pela presença de bandas extremamente finas provenientes de transições intraconfiguracionais- $4f^N$. Nos compostos de coordenação de íons lantanídeos, os ligantes normalmente não atuam como emissores. Entretanto, estas espécies desempenham um papel de fundamental importância na sensibilização da luminescência do centro metálico [4–6]. Neste sentido, uma grande variedade de ligantes tem sido investigada experimentalmente e teoricamente objetivando compreender os principais mecanismos de transferência de energia intramolecular ligante-metal [1,2,6–8].

Dentre as diversas classes de ligantes orgânicos estudados em compostos com lantanídeos, os β -dicetonatos estão entre os compostos mais investigados na literatura [4,8,9]. Tal interesse está relacionado à grande capacidade de sensibilização de luminescência e à formação de complexos com alta estabilidade cinética e termodinâmica. Outra classe de ligantes amplamente estudada na química de coordenação de íon Ln^{3+} são os ligantes fosfinóxidos. Tais sistemas, geralmente, apresentam grupos substituintes volumosos, grande capacidade de coordenação a centros metálicos duros e são usados para preencher a primeira esfera de coordenação, atuando como ligantes auxiliares, evitando que moléculas de solvente se coordenem ao centro metálico e atuem como espécies supressoras de luminescência [10–12]. Do ponto de vista experimental, novos compostos baseados em óxidos de fosfinas podem ser obtidos a partir da introdução de diferentes grupos substituintes ligados ao átomo de P, originando ligantes com distintas propriedades químicas e eletrônicas [13,14].

Atualmente, dentre as diversas classes de compostos de coordenação de grande interesse

para a comunidade científica, encontram-se os sistemas heteronucleares *d-f* [3,14–16]. De uma maneira geral, nesses sistemas, o ligante possui dois ou mais grupos funcionais com diferentes habilidades coordenantes, sendo um sítio básico macio (mole) que se coordena ao metal de transição (M^{2+}) e outro sítio básico duro, que possui alta habilidade de coordenação a íons lantanídeos (Ln^{3+}). Dessa forma, possibilita-se que um cátion de metal de transição e um íon lantanídeo façam parte da mesma entidade molecular [3,14,17].

Nas últimas décadas, complexos de lantanídeos contendo espécies organometálicas baseadas em metallocenos como ligantes, particularmente, aqueles derivados do Ferroceno (Fc) e Rutenoceno (Rc), também se tornaram alvo de investigações [3,18,19]. Hasegawa e colaboradores sintetizaram dois complexos heteronucleares do íon Eu^{3+} contendo as unidades organometálicas difenilfosforilrutenoceno (RcPO) e 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO) e suas propriedades luminescentes descritas com base na dinâmica dos movimentos moleculares em solução [14]. O aumento de luminescência sob oxidação das unidades organometálicas foi atribuído à mudança estrutural dos complexos quando os dois cátions 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno foram movidos para lados opostos. É importante destacar que o estudo foi realizado unicamente em solução e que, em meio líquido, mudanças na primeira esfera de coordenação podem ocorrer como consequência da estabilidade relativa das espécies no meio. Neste sentido, não é seguro afirmar que a estrutura dos complexos permanece a mesma demonstrada por meio da cristalografia de raios X. Além disso, o trabalho carece de uma investigação sistemática acerca das propriedades espectroscópicas, uma vez que, o estudo foi realizado com compostos de um único ligante β -dicetonato, para o qual somente a eficiência quântica foi medida. Segundo nosso conhecimento, este é o único trabalho sobre propriedades luminescentes de compostos de íon Ln^{3+} contendo ligantes fosfinóxidos organometálicos de Ru^{2+} reportado até agora na literatura. Além disso, complexos β -dicetonatos de íon Ln^{3+} contendo o composto fosfinóxido análogo de ferro, 1,1'-bis(difenilfosforil)ferroceno (FcBPO), nunca foi investigado na literatura. Estas constatações motivaram o desenvolvimento do presente estudo.

Neste trabalho, relatamos a síntese, caracterização e investigação das propriedades fotoluminescentes de novos compostos Eu^{3+} - β -dicetonato de íons lantanídeos em estado sólido contendo o bis(difenilfosforil)metalloceno como ligante auxiliar organometálico (McBPO), $[Eu(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$, em que Ln^{3+} : Eu^{3+} ou Gd^{3+} , $\beta\text{-dic}$ representa tta: 2-tenoiltrifluoroacetato, btf: 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona, dbm: 2-dibenzoilmetanato,

acind: 2-acetil-1,3-indandionato ou bind: 2-benzoil-1,3-indandionato. McBPO representa FcBPO: 1,1'-bis(difenilfosforil)ferroceno ou RcBPO: 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno. As estruturas do ligante organometálico RcBPO e do complexo $[\text{Eu}(\text{acind})_3(\text{RcBPO})]$ foram determinadas pelo método de difração de raios X de monocristais e reportadas pela primeira vez na literatura. As propriedades fotofísicas dos compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$ foram descritas em relação aos parâmetros experimentais e teóricos de Judd-Ofelt Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6). O tempo de vida de decaimento (τ) do nível de emissão $^5\text{D}_0$, coeficientes de emissão espontânea radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}), os rendimentos quânticos intrínsecos (Q_{Ln}^{Ln}) e global (Q_{Ln}^L) também foram determinados experimentalmente para os complexos de Eu^{3+} . Para estabelecer uma correlação entre as propriedades estruturais e espectroscópica desses complexos, otimizou-se as geometrias dos complexos empregando-se métodos da teoria do funcional da densidade (DFT), enquanto que as propriedades eletrônicas e as energias do estado excitado do ligante coordenado foram determinadas teoricamente por meio de cálculos da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT).

1.2 Objetivos

A presente tese teve por objetivo geral sintetizar, caracterizar e investigar experimental e teoricamente as propriedades espectroscópicas de novos compostos heteronucleares, contendo íons lantanídeos trivalentes (Eu^{3+} e Gd^{3+}) e unidades organometálicas (McBPO) como ligantes auxiliares, em um arranjo espacial que permita a coordenação do metal de transição (Fe e Ru) via grupo ciclopentadienila e a coordenação do lantanídeo via átomos de oxigênio dos grupos fosfinóxidos e ligantes β -dicetonatos. Neste sentido, os objetivos específicos foram:

- ✓ Sintetizar os aquo-complexos *tris*-dicetonatos de íons lantanídeos de fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$, em que Ln^{3+} refere-se aos íons Eu^{3+} e Gd^{3+} , enquanto $\beta\text{-dic}$ refere-se aos ligantes tta: 2-tenoiltrifluoroacetato, btf: 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona, dbm: 2-dibenzoilmetanato, aind: 2-acetil-1,3-indandionato ou bind: 2-benzoil-1,3-indandionato;
- ✓ Sintetizar os compostos organometálicos 1,1'-bis(difenilfosforil)metaloceno (McBPO), em que Mc se refere aos metalocenos Fc: Ferroceno e Rc: Rutenoceno;

- ✓ Sintetizar os complexos heteronucleares de fórmulas gerais $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$ contendo as unidades organometálicas 1,1'-bis(difenilfosforil)metaloceno (McBPO);
- ✓ Caracterizar os compostos obtidos por Análise Elementar de Carbono e Hidrogênio; espectroscopia vibracional na região do Infravermelho; titulação complexométrica com solução de EDTA; curvas termogravimétricas (TG) e raios X de monocristal para os ligantes McBPO e complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$;
- ✓ Investigar as propriedades espectroscópicas dos compostos mediante uso das técnicas de absorção em solução e reflectância difusa na região UV-Vis para amostras nos estados líquido e sólido, respectivamente;
- ✓ Estudar as propriedades fotoluminescentes dos compostos heteronucleares do íon Eu^{3+} através dos espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento do estado emissor $^5\text{D}_0$ e rendimento quântico absoluto (Q_{Ln}^L).
- ✓ Para os compostos do íon Eu^{3+} , a partir dos dados experimentais supracitados, determinar os parâmetros espectroscópicos: taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) do estado emissor, rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}) e parâmetros de intensidade Ω_λ , ($\lambda = 2$ e 4);
- ✓ Otimizar as geometrias dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ e discuti-las a luz da Teoria do Funcional de Densidade (DFT).
- ✓ Determinar as energias do estado excitado dos ligantes e obter os parâmetros de intensidade teóricos Ω_λ por meio do *software* JOYSpectra.

1.3 Referências

- [1] BÜNZLI, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 2015.
- [2] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- [3] HASEGAWA, Y.; KITAGAWA, Y.; NAKANISHI, T. Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes. **NPG Asia Materials**, v. 10, n. 4, p. 52–70, 2018.
- [4] BRITO, H. F. et al. The Chemistry of Metal Enolates. In: ZABICKY, J. **The Chemistry of Metal Enolate Part 1**. Chichester, UK: John Wiley & sons, Ltd, p. 131–184, 2009.
- [5] DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165–195, 2000.
- [6] SANTOS, P. R. S. et al. 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. **Journal of Luminescence**, v. 226, p. 117455, 2020.
- [7] FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; DE SÁ, G. F. Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: A theoretical approach. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 5, 2005.
- [8] MOURA, J. L. et al. Enhancing the Luminescence of Eu(III) Complexes with the Ruthenocene Organometallic Unit as Ancillary Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 34, p. 13510–13524, 2022.
- [9] SILVA, F. A. et al. Energy transfer processes in Tb(III)-dibenzoylmethanate complexes with phosphine oxide ligands. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 4, p. 601–608, 2013.
- [10] MIRANDA, Y. C. et al. The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 18, p. 3019–3027, 2015.
- [11] TEOTONIO, E. E. S. et al. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 2, p. 190–198, 2008.
- [12] MOURA, J. L. **Estudos Espectroscópicos De Novos Complexos Dicetonatos De Íons Lantanídeos Com Emissão No Visível E Infravermelho Próximo**. p. 157 f, Universidade Federal da Paraíba. 2017.
- [13] PLATT, A. W. G. Lanthanide phosphine oxide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 340, n. 3, p. 62–78, 2017.
- [14] HASEGAWA, Y. et al. Enhanced electric dipole transition in lanthanide complex with organometallic ruthenocene units. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 20, p. 4825–4833, 2015.
- [15] YUAN, Y. F. et al. Rare-earth complexes of ferrocene-containing ligands: Visible-light excitable luminescent materials. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 13, p. 5302–5309, 2007.
- [16] XU, L. J.; XU, G. T.; CHEN, Z. N. Recent advances in lanthanide luminescence with metal-organic chromophores as sensitizers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 273–274, p. 47–62, 2014.
- [17] TROPANO, M. et al. Reversible luminescence switching of a redox-active ferrocene-europium dyad. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 31, p. 11847–11849, 2011.
- [18] CHEN, F. F. et al. Sensitized luminescence from lanthanides in d-f bimetallic complexes.

Coordination Chemistry Reviews, v. 254, n. 9–10, p. 991–1010, 2010.

[19] NOREL, L. et al. Lanthanide sensitization with ruthenium carbon-rich complexes and redox commutation of Near-IR luminescence. **Organometallics**, v. 33, n. 18, p. 4824–4835, 2014.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1 Propriedades dos íons lantanídeos Ln^{3+}

De um modo geral, nos compostos de coordenação, a série dos lantanídeos (Ln: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) possui o estado de oxidação +3 como o mais estável, Ln^{3+} , adotando a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$. Portanto, essa configuração reflete o preenchimento progressivo da subcamada $4f^N$, $[\text{Xe}]4f^1$ (Ce^{3+}) ao $[\text{Xe}]4f^{14}$ (Lu^{3+}) [1]. É válido ressaltar que o grupo de elementos conhecidos por 'Terras Raras' resulta da introdução dos elementos químicos Sc (21), Y (39) e La (57) à série dos lantanídeos.

Ao percorrer a série dos lantanídeos, o aumento gradual no número atômico e a blindagem imperfeita entre os elétrons da subcamada $4f$ acarretam na diminuição dos raios atômico e iônico ao longo da série, efeito conhecido como “*contração lantanídica*” [2]. Segundo a teoria ácido-base de Pearson, íons lantanídeos são classificados como ácidos duros [3]. Nesta perspectiva, há uma preferência por interações com sítios duros de moléculas orgânicas, por exemplo, átomos de O e N. Dessa forma, espécies como a molécula de água, carboxilatos, β -dicetonatos, aminas aromáticas, entre outras podem atuar como ligantes, coordenando-se de forma eficiente aos íons Ln^{3+} . A coordenação via sítios básicos mais macios como átomos de enxofre (S) pode ocorrer, todavia, quando o átomo de S participa da formação de um anel quelante, como no caso dos compostos com ditiocarbamatos [4,5].

Ao contrário do que ocorre nos íons de metais de transição de configurações de valência nd^N , os elétrons opticamente ativos ($4f$) dos íons lantanídeos trivalentes, são fortemente blindados das interações do ambiente químico, pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Dessa maneira, os orbitais $4f$ estão quase indisponíveis para a sobreposição com os orbitais das moléculas dos ligantes. Em virtude desta fraca interação, os níveis de energia dos íons Ln^{3+} são levemente influenciadas pelo ambiente químico gerado pela primeira esfera de coordenação. Neste sentido, os espectros de absorção e emissão, em compostos de coordenação de íons Ln^{3+} , exibem bandas extremamente finas originadas de transições entre estados da configuração $[\text{Xe}]4f^N$. O alto caráter eletrostático das ligações metal-ligante faz com que as geometrias de coordenação dos complexos sejam governadas principalmente por fatores estéricos. Além disto, os grandes valores de raios iônico possibilitam a formação de compostos com elevados números de coordenação (NC) variando de 6-12, em que NC igual a 7, 8 e 9 são os mais comuns [6].

No que diz respeito às propriedades espectroscópicas, os íons Ln^{3+} exibem

luminescência principalmente nas regiões espectrais do visível e/ou infravermelho próximo (NIR). Cada centro metálico possui uma estrutura de níveis de energia característica, assim, o comprimento de onda de emissão depende do lantanídeo em questão. Por exemplo, Eu^{3+} emite luz na região do vermelho, Tb^{3+} verde, Sm^{3+} laranja e Tm^{3+} azul, enquanto que os íons Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+} são conhecidos por sua luminescência na região do NIR. É válido destacar que alguns desses íons possuem emissão considerável em ambas as regiões espectrais. Emissão na região do ultravioleta pode ser observada em materiais contendo o íon Gd^{3+} , por outro lado, sua luminescência não é comumente detectada em compostos de coordenação [1,7].

Como ponto de partida para compreender o efeito que as interações intra-atômicas provocam sobre a estrutura de níveis de energia para uma dada configuração $4f^N$ em fase condensada, descreveremos, a seguir, os estados relacionados ao íon lantanídeo livre Ln^{3+} e, posteriormente, a perturbação causada pelo campo ligante sobre os níveis resultantes.

2.2 Estrutura eletrônica do íon lantanídeo livre

Em sistemas multieletrônicos, para os quais a equação de Schrödinger não possui soluções analíticas exatas, uma aproximação frequentemente empregada é a do campo central [8]. Nesta aproximação, assume-se que cada elétron se move independentemente em um potencial esférico correspondente à soma do potencial atrativo do núcleo com o potencial repulsivo médio dos demais elétrons [9]. O Hamiltoniano que descreve o campo central é dado pela Equação 2.1.

$$H_{cc} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad (2.1)$$

Em que $\hbar$ é a constante de Planck-Dirac, m_e é a massa do elétron, ∇^2 é o operador laplaciano atuando nas coordenadas do elétron i e $U(r_i)$ é o potencial do campo central no qual o elétron i se movimenta. O Hamiltoniano da Equação 2.1 define a energia de uma configuração, sendo a contribuição do campo central a mesma para os estados da configuração.

Dentre as diferentes interações intra-atômicas em átomos de elementos com alto valor de Z , as de maior relevância para lantanídeos são a repulsão intereletrônica e a interação spin-orbital. A estrutura de níveis de energia dos íons lantanídeos pode ser didaticamente

representada segundo o esquema de acoplamento Russell-Saunders, também conhecido como acoplamento LS [8]. Dentro deste esquema de soma vetorial, os momentos angulares individuais orbitais e de spin dos elétrons se acoplam resultando nos momentos angulares orbital e spin total, L e S, respectivamente. Em seguida, S e L são acoplados resultando no momento angular total J.

Matematicamente, o Hamiltoniano empregado para descrever o potencial de repulsão intereletrônica H_{e-e} é dado pela [Equação 2.2](#).

$$H_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

A repulsão intereletrônica remove parcialmente a degenerescência da configuração eletrônica, distinguindo os estados eletrônicos com diferentes valores para os números quânticos totais S e L, definindo, desta forma, os termos espectroscópicos ^{2S+1}L . Para íons lantanídeos o desdobramento provocado por H_{e-e} é da ordem de 10^4 cm^{-1} [8].

As interações spin-orbital ([Equação 2.3](#)) são responsáveis pela remoção das degenerescências dos termos espectroscópicos, ^{2S+1}L , gerando desdobramentos da ordem de 10^3 cm^{-1} [8]. Os novos conjuntos de estados são chamados de níveis espectroscópicos e são caracterizados por $|SLJ\rangle$ e denotados por $^{2S+1}L_J$.

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (2.3)$$

Em que

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

sendo $\xi(r_i)$ o coeficiente de acoplamento spin-orbital, $U(r_i)$ é o potencial do campo central, $\vec{s}_i$ e $\vec{l}_i$ são, respectivamente o spin e o momento angular orbital do i -ésimo elétron.

É válido destacar que no caso de íons lantanídeos as interações intereletrônicas e spin-orbita não são muito diferentes em magnitudes. Nesses sistemas, L e S não são considerados bons números quânticos e as autofunções do operador representado pela [Equação 2.3](#) são melhor descritas por meio de um esquema de acoplamento intermediário ([Equação 2.5](#)) [10–

12].

$$|\Psi JM_J\rangle = \sum_{L,S} C(L,S,J,M_J,\Psi) |\phi LSJM_J\rangle \quad (2.5)$$

A Figura 2.1 mostra um diagrama esquemático contendo a magnitude relativa dos desdobramentos relacionados às interações supramencionadas.

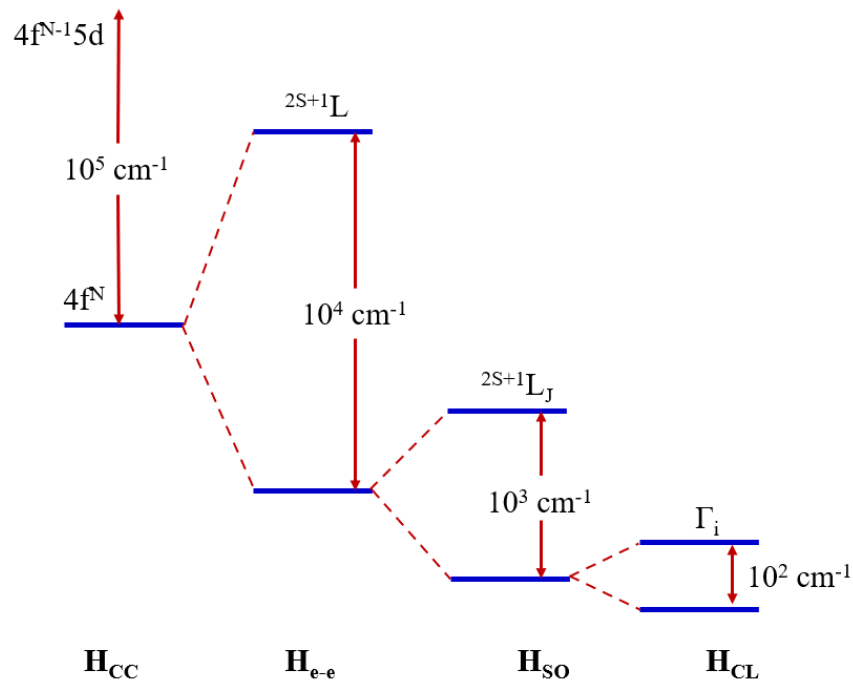


Figura 2.1 Diagrama parcial de níveis de energia de um íon lantanídeo sobre influência de diferentes tipos de perturbações com destaque para a magnitude dos desdobramentos relativos a cada tipo de interação intra-atômica. Adaptado da referência [8].

2.3 Campo ligante: o íon lantanídeo em um ambiente químico

Frente a um campo ligante, a simetria esférica do íon lantanídeo livre é perdida e a degenerescência $(2J+1)$ dos níveis $^{2S+1}L_J$ é removida de acordo com a simetria do campo elétrico gerado pelo ambiente químico ao redor do centro metálico [1,6–8,13]. A interação entre os elétrons $4f$ do íon lantanídeo e esse campo é responsável pelas propriedades espectroscópicas apresentadas por esses íons. Na ausência de centro de inversão, esta interação pode ser

representada como uma combinação aditiva de dois operadores com paridades distintas como representado na [Equação 2.6](#) [8].

$$H_{CL} = H_{CL}(\text{par}) + H_{CL}(\text{ímpar}) \quad (2.6)$$

A parte par não-esférica desta interação pode ser traduzida matematicamente por meio da [Equação 2.7](#) e é responsável pelo desdobramento dos estados do campo ligante, também chamados de níveis *Stark*.

$$H_{CL}(\text{par}) = \sum_{k,q,i} B_q^k \cdot C_q^{(k)}(i) \quad (2.7)$$

Em que o B_q^k 's ($k = 2, 4$ e 6) são parâmetros de campo ligante de ordem par e $C^{(k)}$ é o operador tensorial irredutível de Racah [14–17]. Os valores de k são definidos por paridade e pela regra triangular dos símbolos 3- j considerando $l=3$ [14,15]. Os valores das componentes q ($= 2k + 1$) dependem da simetria do ambiente químico ao redor do íon Ln^{3+} . O índice i indica que a soma é realizada sobre os elétrons $4f$.

Sob a influência do ambiente químico as autofunções do Hamiltoniano total são descritas como:

$$|(4f^N)\Gamma_i\rangle = \sum_{\Psi,L,S,J,M_J} C(\Psi,J,M_J) |\Psi J M_J\rangle \quad (2.8)$$

Em que Γ_i é uma representação irredutível do grupo pontual do composto de coordenação [18]. As autofunções $|(4f^N)\Gamma_i\rangle$ possuem contribuições de estados com diferentes valores de J . Essa “mistura de J 's” ajuda a explicar a relaxação da regra de seleção para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($J = J' = 0$) nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} , que será discutida na [Seção 4.6.2](#) [13,19].

A componente ímpar do campo ligante é, geralmente, expressa como:

$$H_{CL}(\text{ímpar}) = \sum_{t,p,i} \gamma_p^t \cdot r_p^t \cdot C_p^{(t)}(i) \quad (2.9)$$

Em que r_i é a coordenada radial do i -ésimo elétron $4f$. As quantidades γ_p^t 's ($t = 1, 3, 5$ e

7) são conhecidas como parâmetros do campo ligante de ordem ímpar e $C^{(t)}$ é o operador tensorial de Racah de ordem t . Assim como no caso de k , os valores de t são restritos por paridade e regras de triangularidade envolvendo orbitais f , d e g [20,21], e o número de componentes q também depende da simetria ao redor do centro metálico. Neste caso, o índice i indica, em princípio, que a soma é realizada sobre todos os elétrons do íon Ln^{3+} .

A absorção de radiação eletromagnética é promovida por operadores associados à natureza da luz, por exemplo, o operador de dipolo elétrico (ED), o operador de dipolo magnético (MD) e quadrupolo elétrico (EQ) [19]. A regra de seleção de paridade de Laporte estabelece que, quando o sistema tiver centro de inversão, níveis com mesma paridade não podem ser conectados por transições de dipolo elétrico; como resultado, as transições intraconfiguracionais $f-f$ são proibidas por este mecanismo. Não obstante, sob a influência de um campo ligante não-centrossimétrico, as interações dos orbitais dos ligantes com a subcamada $4f$ resultam na mistura de estados eletrônicos de paridade oposta, relaxando as regras de seleção. Desta forma, as transições intraconfiguracionais tornam-se parcialmente permitidas; o mecanismo pelo qual essas transições ocorrem é chamado dipolo elétrico forçado (FED). O operador hamiltoniano responsável pela relaxação da regra de Laporte é a parte ímpar do campo ligante representada pela Equação 2.9 [8,13,19].

Outro mecanismo de grande importância para compreender as intensidades das transições eletrônicas observadas em compostos de íons Ln^{3+} é conhecido como acoplamento dinâmico (DC). Originalmente proposto por Jørgensen e Judd [22], este mecanismo surgiu na tentativa de racionalizar e descrever a incomum variação de intensidade de certas transições intraconfiguracionais $4f-4f$. Do ponto de vista experimental, verificou-se que as intensidades das transições com valores $\Delta J = 2$ eram bastante sensíveis a alterações na simetria do ambiente químico do centro metálico, por isso essas transições eletrônicas são denominadas transições hipersensíveis. É preciso ressaltar que embora essas transições eletrônicas satisfaçam a regra de seleção para EQ, as contribuições puramente deste mecanismo são demasiadamente inferiores em magnitude às das de dipolo-elétrico e dipolo-magnético [23].

A intensidade de algumas transições intraconfiguracionais- $4f$ sofrem influência direta do mecanismo de MD, mesmo que em menor magnitude quando comparado ao FED e DC. Todavia, tanto o mecanismo de MD quanto o acoplamento vibrônico tornam-se mais relevantes quando o ambiente químico do Ln^{3+} possui um centro de inversão [7,8,20,21], uma vez que, nesta situação, as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento

dinâmico são nulas.

Alguns íons podem também exibir bandas largas e intensas devido às transições $f-d$, as quais são permitidas pela Regra de Laporte [1,7,13]. Como os orbitais da subcamada 5d são mais externos que os 4f, estes interagem de maneira efetiva com os orbitais dos ligantes. Uma consequência dessa interação é que a energia das transições $f-d$ é fortemente dependente do ambiente químico ao redor do centro metálico. Assim sendo, transições f-d podem apresentar coeficientes de absorvidade molar, ϵ , na faixa de 10^2 - 10^3 L·mol⁻¹·cm⁻¹, os quais são comparáveis aos de transições de transferência de carga [24].

2.4 Transferência de energia em compostos de íons lantanídeos Ln³⁺

A emissão de radiação a partir íons Ln³⁺ por excitação direta nos níveis de energia do centro metálico é um processo pouco eficiente. Por exemplo, a transição mais intensa no íon Eu³⁺ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm), comumente utilizada para excitação direta dos estados 4f⁶, está associada a um coeficiente de absorvidade molar menor que 5 L·mol⁻¹·cm⁻¹, como resultado, uma pequena fração da radiação de excitação é absorvida, o que conduz a uma fraca emissão de luz quando o cátion Eu³⁺ é exposto a uma fonte de radiação na região do ultravioleta [13,25].

Em 1942, Weissman argumentou que a intensa emissão de luz em complexos do íon Eu³⁺, quando estes eram expostos à radiação ultravioleta, devia-se ao efeito sensibilizador gerados pelos ligantes orgânicos. Weissman propôs, então, que o ligante seria a espécie responsável por absorver e transferir energia para o lantanídeo, excitando-o indiretamente [26]. Desde então, o fenômeno da luminescência em compostos de íons Ln³⁺ tem sido explicado baseando-se no processo de transferência de energia intramolecular. Neste caso, os ligantes atuam como espécies absorvedoras, responsáveis pela sensibilização da luminescência do centro metálico, Ln³⁺. Dentre os principais mecanismos de transferência de energia descritos na literatura, um dos mais aceitos encontra-se esquematizado na Figura 2.2 [7,27,28].

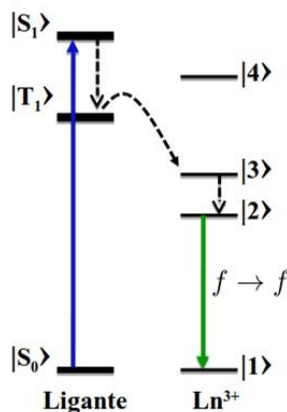


Figura 2.2 Representação esquemática do processo de transferência de energia em complexos de íons Ln^{3+} .

Quando expostos a radiação eletromagnética os ligantes orgânicos podem ser excitados para um determinado estado eletrônico singlete de mais alta energia, $S_0 \rightarrow S_n$. Uma vez excitada, a molécula decai via conversão interna para um estado vibracional de menor energia do estado S_1 , por meio da interação com moléculas do meio. Neste estado eletrônico, o ligante sofre um cruzamento intersistema envolvendo os estados singlete S_1 e tripleto T_1 . Posteriormente, ocorre transferência de energia do ligante para o estado excitado $|3\rangle$ do íon **metálico central** (Figura 2.2). Após a excitação indireta, o nível emissor do Ln^{3+} pode decair radiativamente.

Neste momento, faz-se necessário salientar que além do mecanismo supramencionado, é importante levar em conta outros processos que podem contribuir para a relaxação eletrônica dos estados excitados do sistema. Por exemplo, uma vez no estado excitado S_1 , o ligante orgânico pode ser desativado radiativamente para o estado eletrônico fundamental S_0 , por intermédio do mecanismo de *fluorescência molecular*, $S_1 \rightarrow S_0$, ou a partir do estado T_1 , via *fosforescência molecular*, $T_1 \rightarrow S_0$. Além disso, decaimento não-radiativo do estado S_1 para o estado fundamental S_0 via conversão interna ou, ainda, cruzamento intersistema entre os estados T_1 e S_0 podem conduzir a desativação molecular. Apesar de estudos teóricos e experimentais [7,27,29] sugerirem que o mecanismo mostrado na Figura 2.1 seja o predominante no processo de sensibilização da luminescência, é importante esclarecer que vários caminhos de transferência de energia podem contribuir concomitantemente.

No que diz respeito aos ligantes orgânicos, os mecanismos de excitação indireta do íon

Ln^{3+} atribuem a estas espécies três funções principais [13,27]:

I) Promover um ambiente químico apropriado para a mistura de funções de onda de paridades opostas, relaxando a regra de seleção de Laporte [7,8,30];

II) Absorver e transferir energia eficientemente para o íon Ln^{3+} , contornando a baixa absorptividade molar associada às transições intraconfiguracionais- $4f^N$ [31,32];

III) Proteger o íon lantanídeo da coordenação de moléculas do solvente que possam atuar como espécies supressoras de luminescência, as quais promovem decaimentos não-radiativos [13,19,25,27].

É válido lembrar que, a eficiência no processo de sensibilização de luminescência é largamente dependente da separação energética entre o estado tripleto da molécula do ligante e os níveis emissores do centro metálico [13,19,33]. Geralmente, para que ocorra uma efetiva transferência de energia entre as espécies, o estado T_1 de menor energia deve-se encontrar 1000-2000 cm^{-1} acima do estado emissor do íon lantanídeo. Além disso, para que uma molécula orgânica seja apontada como um eficiente sensibilizador de luminescência é preciso que esta possua grupos cromóforos com elevado valor de coeficiente de absorptividade molar (ϵ) [27,32,34]. De maneira semelhante a transferência de energia via T_1 , a sensibilização de íons Ln^{3+} por meio de estado S_1 pode constituir um caminho de excitação eficiente, uma vez que, os íons Ln^{3+} apresentam níveis $^{2S+1}L_J$ excitados em torno de 30000 cm^{-1} [1,13], os quais são compatíveis com o estado singleto excitado de vários ligantes orgânicos [35,36].

A partir das investigações a respeito dos mecanismos de sensibilização da luminescência, diversas classes de compostos de coordenação contendo diferentes ligantes orgânicos capazes de apresentar altas intensidades de luminescência vêm sendo desenvolvidas [1,13]. Complexos de íons lantanídeos contendo ligantes dicetonatos representam uma das classes de compostos mais estudadas na literatura [1,27,32,34]. Além de atuarem como excelentes sensibilizadores de luminescência, os ânions dicetonatos formam complexos com elevada estabilidade termodinâmica e cinética [1,27]. É válido destacar que, na literatura, grande parte dos trabalhos envolvendo esses ligantes quelantes e íons Ln^{3+} fazem uso de β -dicetonatos alifáticos derivados do acac (acetilacetato) [37,38]. Em contrapartida, compostos dicetonatos contendo substituintes aromáticos geralmente absorvem mais radiação do que aqueles contendo unicamente grupos alifáticos. Fragmentos aromáticos exercem influência direta na posição dos níveis eletrônicos da molécula alterando a maneira como a energia pode ser transferida para o centro metálico em compostos de coordenação [27,32,34,39].

Outros tipos de ligantes tais como, ligantes derivados de 1,3-indandionatos também são relatados na literatura na obtenção de compostos de coordenação de íon Ln^{3+} [40–42]. Teotonio e colaboradores [40] reportaram a síntese, caracterização e o estudo das propriedades fotofísicas de complexos 2-substituídos-1,3-indandionatos do íon Eu^{3+} com o ligante auxiliar tppo (trifenilfosfinóxido). Os complexos do íon Eu^{3+} contendo os ligantes tricarbonilados 2-acetilindan-1,3-diona (Haind), 2-benzoilindan-1,3-diona (Hbind) e 2-isovalerilindan-1,3-diona (Hisovind), foram também utilizados como camadas emissoras em OLEDs (Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz). Esses estudos sugeriram que ligantes indandionatos também podem atuar como eficientes antenas para íons Ln^{3+} expandindo as potencialidades de aplicações de compostos de coordenação baseados em lantanídeos [41]. Neste trabalho, os compostos dicetonatos 2-tenoiltrifluoroacetona (Htta), 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona (Hbtf), 2-dibenzoilmetano (dbm), 2-acetil-1,3-indandionato (Haind) e 2-benzoil-1,3-indandionato (Hbind) foram empregados como ligantes (Figura 2.3).

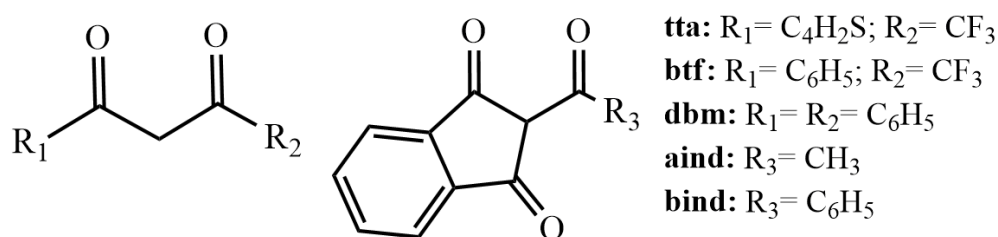


Figura 2.3 Fórmulas estruturais genéricas de alguns compostos β -dicetonatos.

Outro aspecto de grande importância é o fato de que o ligante orgânico não deve dispor de canais de supressão de luminescência. Estados excitados de um íon Ln^{3+} coordenado podem ser desativados não-radiativamente por meio do mecanismo de relaxação multifônon. A uma dada temperatura, a eficiência desse processo diminui com o número de fônons necessários para promover a transição não-radiativa. Dessa maneira, há uma diminuição na eficiência dos processos de relaxação multifônon com o aumento do *gap* de energia entre os estados envolvidos na transição não-radiativa. Por outro lado, quanto maior a energia dos fônons promotores, mais eficiente será o processo de relaxação vibracional. Modos vibracionais de alta energia e estados eletrônicos do íon podem se acoplar, o resultado de tal interação é a baixa eficiência no processo de fotoluminescência, o que contribui negativamente para o tempo de vida do estado emissor e as intensidades de luminescência. Por exemplo, a presença de

osciladores OH na primeira esfera de coordenação constitui um canal eficiente de desativação não-radiativa dos estados excitados do centro metálico. A substituição da molécula de água protonada (H₂O) por água deuterada (D₂O) aumenta em 40 vezes a eficiência da luminescência do íon Eu³⁺ [43–45]. Ademais, ligantes orgânicos contendo osciladores de alta frequência, tais como, O-H e N-H, também são capazes de desativar estados excitados do íon metálico [1,7,27].

Como cada lantanídeo possui uma estrutura de níveis de energia distinta, a interação entre os níveis eletrônicos e vibracionais afeta cada íon Ln³⁺ de forma diferente [46–49]. Neste caso, os cátions Ln³⁺ podem ser convenientemente divididos em três grupos com relação ao *gap* de energia (ΔE) apresentado em sua estrutura de níveis [44]. Primeiro, aqueles centros metálicos com os maiores valores de *gap* de energia $\Delta E > 12.000\text{ cm}^{-1}$, os quais, devido ao alto valor de ΔE , são menos susceptíveis ao decaimento multifônnon que os demais íons lantanídeos. Os principais representantes deste grupo são conhecidos por suas emissões na região visível do espectro eletromagnético, Eu³⁺ (⁵D₀: $\Delta E = 12.400\text{ cm}^{-1}$) e Tb³⁺ (⁵D₄: $\Delta E = 14.800\text{ cm}^{-1}$). Estes íons são emissores altamente eficientes com bons rendimentos quânticos mesmo em solução aquosa [50–52]. No segundo grupo estão os íons Ln³⁺ que apresentam valores intermediários de *gap* de energia, $6800\text{ cm}^{-1} < \Delta E < 12.000\text{ cm}^{-1}$, e compreende centros com emissão em ambas as regiões, visível/NIR: Pr³⁺ (¹D₂: $\Delta E = 6960\text{ cm}^{-1}$), Sm³⁺ (⁴G_{5/2}: $\Delta E = 7410\text{ cm}^{-1}$), Dy³⁺ (⁴F_{9/2}: $\Delta E = 7380\text{ cm}^{-1}$), e Yb³⁺ (²F_{5/2}: $\Delta E = 10.250\text{ cm}^{-1}$). O último grupo de íons Ln³⁺ é composto principalmente por centros metálicos com luminescência no infravermelho próximo e com $\Delta E < 6800\text{ cm}^{-1}$, tais como Nd³⁺ (⁴F_{3/2}: $\Delta E = 5450\text{ cm}^{-1}$), Ho³⁺ (⁵S₂: $\Delta E = 2840\text{ cm}^{-1}$), Er³⁺ (⁴I_{13/2}: $\Delta E = 6500\text{ cm}^{-1}$), e Tm³⁺ (¹G₄: $\Delta E = 6260\text{ cm}^{-1}$). No caso desses íons, o problema de supressão por modos vibracionais é ainda mais acentuado, principalmente quando envolve a presença de osciladores C-H. Modificações na estrutura molecular dos ligantes como, por exemplo, a permuta de ligações C-H por C-X (X=halogênio) têm sido uma estratégia empregada na literatura [1,53]. Dessa forma, ocorre diminuição nas perdas de energia por processos não-radiativos [53]. Geralmente, a intensidade de emissão em compostos de coordenação de íons Ln³⁺ do terceiro grupo em solução é extremamente baixa, exibindo rendimentos quânticos geralmente abaixo de 1%.

2.5 Fotossensibilização de compostos de íons Ln^{3+} por complexos de metais de transição

O emprego de compostos baseados em metais de transição como espécies sensibilizadoras da luminescência de íons lantanídeos é amplamente reportado na literatura [39,54,55], e quando comparado a cromóforos orgânicos, apresenta algumas vantagens como, por exemplo:

- (i) estados de Transferência de Carga (TC), os quais permitem, em alguns casos, uma transferência de energia efetiva entre os estados excitados nos complexos [39,56];
- (ii) a presença de um átomo com alto valor de Z aumenta de maneira significativa a mistura de estados com diferentes multiplicidades, o que induz a formação de estados tripletos excitados, como consequência do aumento no processo de cruzamento intersistema [57];
- (iii) estados excitados com longo tempo de vida, os quais corroboram a transferência de energia entre os centros metálicos adjacentes [34].

No que diz respeito aos sistemas com metais de transição, é pertinente lembrar que os orbitais “ d ” da camada de valência do cátion interagem diretamente com os orbitais dos ligantes, diferentemente dos orbitais da subcamada $4f$. Deste modo, a interação com o campo produzido pelos ligantes da primeira esfera de coordenação é pelo menos uma ordem de magnitude superior em relação a compostos de íons Ln^{3+} . A estabilização produzida pelo campo ligante pode chegar a valores da ordem de 30000 cm^{-1} para metais de transição, frente a 100 cm^{-1} em compostos de íons lantanídeos [8]. Nesta perspectiva, a ligação química em complexos de metais de transição apresenta elevado caráter covalente, em contraponto à natureza predominantemente iônica da ligação de compostos baseados em lantanídeos. Uma outra consequência desta forte interação é o surgimento de bandas largas nos espectros de absorção de sistemas contendo metais do bloco d [27]. Assim, cátions de metais de transição exibem coeficientes de absortividade molar (ϵ) associados às transições intraconfiguracionais $d-d$ maiores que aqueles associados às transições $f-f$ nos íons Ln^{3+} .

Dentre os numerosos tipos de sistemas heteronucleares $d-f$ já reportados, geralmente aqueles contendo Re^+ , Pt^{2+} , Au^+ , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Os^{2+} , Zn^{2+} , Ir^{3+} ou Ru^{2+} como centro metálico estão entre os mais estudados [39,58]. Sistemas moleculares contendo diferentes números de centros metálicos também têm sido alvos de investigações, por exemplo, $\text{Re}^+/\text{Ln}^{3+}$ [59,60],

$\text{Pt}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ [61–63], $\text{Au}^{+}/\text{Ln}^{3+}$ [63–65], $\text{Ag}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ [63,66], $\text{Cd}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ [67,68], e $\text{Os}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ [69,70]. É pertinente enfatizar que, geralmente, nesses sistemas a combinação de dois ou mais centros metálicos com propriedades eletrônicas distintas envolve um metal de transição macio (mole) e um cátion metálico duro. Esta escolha está provavelmente relacionada ao fato de que os ligantes apresentam grupos funcionais com diferentes habilidades coordenantes, sendo um sítio básico macio ao qual encontra-se coordenado o metal de transição (M^{2+}) e outro sítio básico duro, que possui alta habilidade de coordenação a íons lantanídeos (Ln^{3+}), um ácido duro. Dessa forma, é possível direcionar a coordenação do cátion de metal do bloco *d* e o íon lantanídeo, evitando a competição dos íons metálicos pelos sítios de coordenação.

De modo geral, a posição das bandas de absorção desses sistemas moleculares pode variar significativamente dentro de diferentes regiões espectrais, desde o UV até o visível e, em alguns casos até o infravermelho próximo [59,60,63,71]. Essas bandas podem ser interpretadas como um produto da combinação de ambos os tipos de transições, $\pi \rightarrow \pi^*$ oriunda da estrutura eletrônica do ligante orgânico e transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT), ou ainda, transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT) e transições intraconfiguracionais *d-d* [39,71]. Muitos desses sistemas possuem estados excitados MLCT de baixa energia, os quais podem transferir energia de maneira efetiva para os níveis excitado do íon Ln^{3+} , especialmente para centros metálicos que emitem na região do NIR [1,25,58,71].

Unidades organometálicas de metais do bloco d também podem ser utilizadas como espécies sensibilizadoras [58,59,64,66,72–76]. Uma consequência direta deste fato é que, nas últimas décadas, complexos de íons lantanídeos contendo compostos organometálicos também se tornaram alvo de intensivas investigações [39,77]. Dentre as unidades organometálicas incorporadas em complexos de íons lantanídeos, os metalocenos (Seção 2.4), são empregados na obtenção de novos arranjos moleculares com propriedades redox e fotoluminescentes particulares, resultado da combinação das características dos diferentes centros metálicos.

2.6 Metalocenos

Os metalocenos, também conhecidos como compostos *sandwiches*, são espécies organometálicas caracterizadas pela presença de um centro metálico entre dois anéis carbocíclicos paralelos (Figura 2.4) [78,79]. Do ponto de vista da química de compostos organometálicos, metalocenos apresentam grande potencial em termos de aplicações.

Derivados desses sistemas têm sido amplamente estudados em áreas como catálise homogênea, na química de polímeros, sensores moleculares e em óptica não-linear [79,80].

Um ligante comumente empregado na síntese de metallocenos é o ânion ciclopentadienila (Cp), $C_5H_5^-$, o qual pode ser obtido na forma de ciclopentadienila de sódio, NaC_5H_5 , a partir da reação direta entre C_5H_6 e hidreto de sódio, NaH [81]. Diversos tipos de sistemas organometálicos podem ser sintetizados tomando-se como material de partida metallocenos [82]. Diferentes tipos de metallocenos e sistemas derivados são apresentados de maneira genérica na figura abaixo.

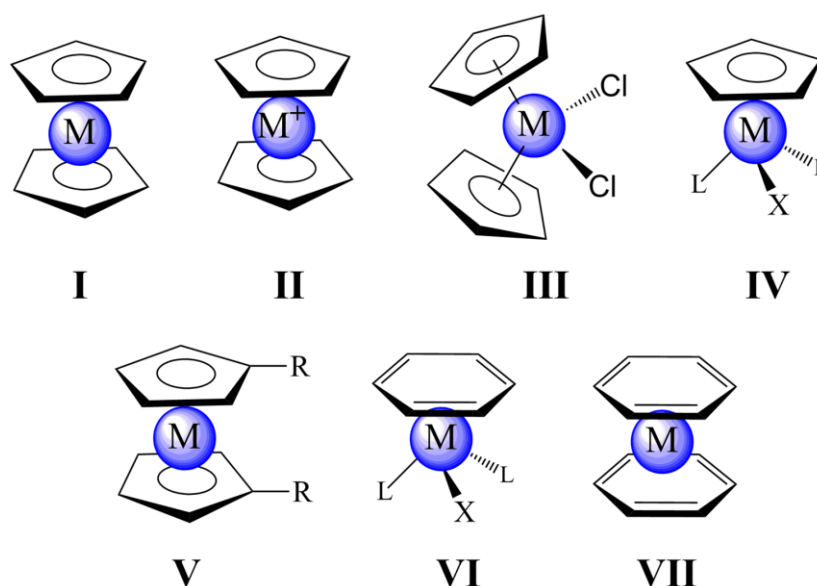


Figura 2.4 Compostos organometálicos metallocênicos. Adaptado da referência [81].

Os sistemas III-VII representam variações nas estruturas dos compostos organometálicos derivados do sistema I. O íon carregado positivamente (II) corresponde a forma monocatiônica do metalloceno, o cátion metallocênico. Sistemas com anéis aromáticos “inclinados” (III) têm sido intensivamente estudados com vários tipos de metais dos grupos 3-6, entre outros. Comercialmente, esses compostos são frequentemente utilizados como catalisadores homogêneos de considerável importância industrial nas sínteses de polímeros [79]. Compostos tipo “banqueta de piano” ou “meio sanduíche” (IV) formam diferentes classes de sistemas organometálicos que incluem qualquer espécie molecular contendo um anel aromático coordenado a um centro metálico. Exemplos dessa classe de compostos são

CpMn(CO)₃ e CpFe(CO)₂X, em que X=Cl, Br, ou CH₃. Metallocenos, de um modo geral, podem apresentar grupos substituintes em um ou nos dois anéis de sua estrutura (V), produzindo assim, uma variedade adicional de compostos com diferentes reatividade e propriedades. Organometálicos contendo anéis de seis (VI e VII) ou com número maior de membros também têm sido alvos de diversos estudos reportados na literatura [78,79].

Nos metallocenos, a interação entre o ligante e o centro metálico do bloco d pode ser compreendida formalmente pela Teoria de Orbitais Moleculares (Figura 2.5), a doação eletrônica para o centro metálico é proveniente dos orbitais moleculares ocupados a_{1g} (σ ligante) e e_{1g} (π ligante), já a retrodoação δ ocorre devido a transferência de densidade eletrônica a partir dos orbitais moleculares de simetria e_{2g} , d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, do metal. É válido destacar que, neste tipo de ligação todos os átomos interagem com o centro metálico na mesma magnitude, o que leva os comprimentos de ligação C-C a terem o mesmo valor, bem como a distância C-Metal de cada átomo de carbono individual [79].

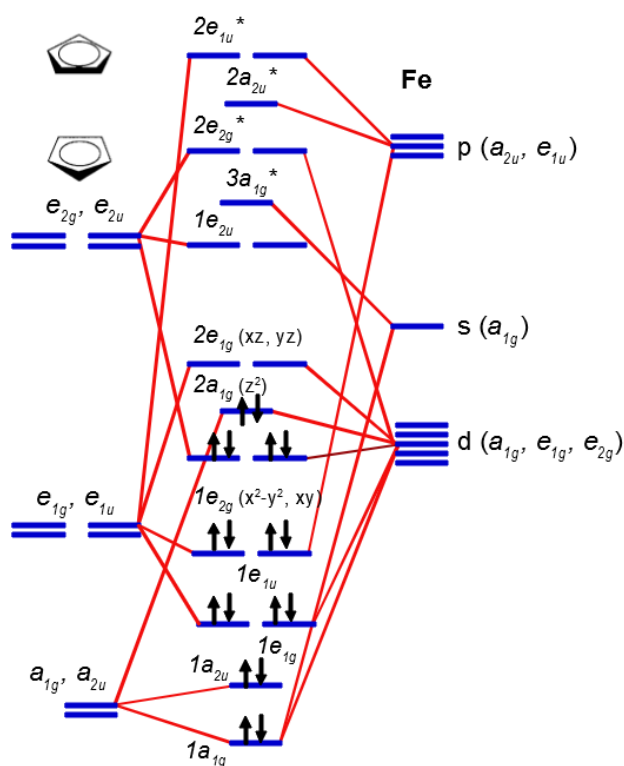
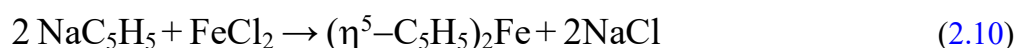


Figura 2.5 Diagrama parcial de níveis de energia dos orbitais moleculares para o ferroceno (Fc). Adaptado da referência [83].

Outro aspecto interessante nesses sistemas é que as propriedades eletrônicas dos ligantes ciclopentadienilas podem ser prontamente modificadas. Grupos doadores ou receptores de elétrons podem ser inseridos ao anel de cinco membros, outro efeito da substituição está atrelado ao comportamento estérico de grupos adicionados ao anel. Por exemplo, o ligante pentametilciclopentadienil, conhecido como Cp*, é comumente empregado em compostos organometálicos para fornecer maior densidade eletrônica ao centro metálico, além de proporcionar maior proteção estérica [79].

2.6.1 Ferroceno e Rutenoceno

A descoberta do ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Fe, ferroceno, em 1951 [84], despertou o interesse pela investigação dos compostos organometálicos do bloco *d* e foi um marco no desenvolvimento e na compreensão da Química desses sistemas [85,86]. De um modo geral, as diferentes estratégias experimentais empregadas na obtenção do ferroceno têm em comum a conversão do ciclopentadieno, Cp, no ânion C₅H₅⁻ mediante o uso de uma base (dimetilamina, hidreto de sódio, reagentes de Grignard etc), seguida da reação com o sal do metal, geralmente cloreto ou brometo, como representado na Equação 2.10 [87].



Deve-se ressaltar que a ideia sobre a existência de um composto termicamente estável contendo apenas Fe, C e H desencadeou uma série de estudos que conduziram a elucidação da estrutura molecular única, em forma de *sanduíche*. Além disso, trata-se de um sistema com forte interação metal-ligante, comportamento redox frente a um potencial eletroquímico, com elevado caráter aromático e capaz de sofrer o mesmo conjunto de reações químicas que um simples composto orgânico aromático [79,86].

O ferroceno é um sólido laranja, diamagnético, com ponto de fusão 172-174 °C, e obedece a regra dos 18 elétrons. Em fase gasosa, os dois ligantes ciclopentadienila estão em uma conformação *eclipsada*, no entanto em fase sólida os anéis possuem diferentes orientações relativas. Essa é uma consequência da pequena barreira energética (cerca de 4 kJ·mol⁻¹) entre as conformações rotacionais *estrelada* (D_{5d}) e a forma *eclipsada* (D_{5h}). Por exemplo, a temperatura ambiente (25 °C), ambos os anéis carbocíclicos no ferroceno (Fc) estão executando

o movimento de *rotação interna*, girando rapidamente um em relação ao outro [79,86,88,89].

De maneira similar ao Fc, o composto metalocênico de rutênio, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$, é um sólido cristalino amarelo claro de ponto de fusão 199-201 °C e pode ser preparado a partir da reação direta entre o sal do metal, cloreto de rutênio(II), e o ciclopentadieneto de sódio. Neste caso, o rutenoceno adota uma estrutura prismática no estado sólido com os anéis Cp eclipsados e, portanto, de simetria D_{5h} [89]. Outro aspecto que pode ser destacado é que o rutenoceno (Rc), é ainda mais estável termicamente que o Fc e suas reações de substituição aromáticas geralmente conduzem a rendimentos menores que aqueles observados para as que envolvem o ferroceno.

2.6.2 Sistemas derivados de Ferroceno e Rutenoceno

A síntese de derivados de metalocenos, em especial de Fc, tem sido extensivamente estudada via reações de substituição aromática. Dentre as quais podem ser citadas reações de acetilação, sulfonação, mercuração e ainda, empregando-se rotas indiretas o sistema pode ser halogenado ou nitrado [87,90].

Um aspecto importante no contexto de uma rota indireta na síntese de derivados de metalocenos é a obtenção das espécies mono e dilítida (Figura 2.6), as quais podem ser vistas como material de partida para a obtenção de uma grande quantidade de materiais [90,91].

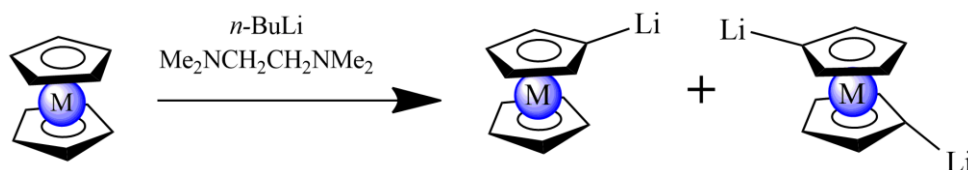


Figura 2.6 Representação da reação de formação das espécies mono e dilítida derivadas de um metaloceno (Mc).

A desprotonação do sistema pode ocorrer quando o metaloceno reage com uma “*superbase*”, por exemplo, um reagente alquil-lítio. Estes compostos são amplamente empregados como bases fortes, nucleofílicas, e reagentes para metalação em síntese orgânica [90]. Entre os compostos dessa classe de reagentes, o *n*-butil-lítio e o *tert*-butil-lítio são os mais utilizados nas reações envolvendo metalocenos [90,91].

Devido a sua grande reatividade, os reagentes organolítio são geralmente

comercializados em soluções de hidrocarbonetos. Em solução, esses sistemas são capazes de se organizar na forma de agregados diméricos, ou ainda na forma de tetrâmeros ou hexâmeros [87,92,93]. A formação destes agregados, por sua vez, é significativamente influenciada pela natureza do solvente e/ou outras espécies presentes no meio [94]. Uma consequência direta da agregação está na diminuição da reatividade dos compostos organolíticos, esta dificuldade é frequentemente superada empregando-se agentes quelantes como, por exemplo, o *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina (tmeda), o qual complexa os cátions Li^+ , removendo-os dos agregados moleculares e conduzindo à formação de espécies alquil lítio monoméricas livres no meio, as quais são mais reativas [79,95]. Neste sentido, conhecer precisamente a concentração do reagente é crucial para uma dosagem adequada no meio reacional [96]. Esse procedimento será descrito em detalhes na [Secção 3.2.2](#).

Na química de compostos organometálicos, ligantes fosfinas são de grande importância, uma vez que, do ponto de vista experimental, esta classe de sistemas pode ter suas propriedades eletrônicas e estéricas alteradas de maneira sistemática e previsível a partir da introdução de diferentes grupos substituintes ligados ao átomo de fósforo [97,98].

O emprego de ligantes fosfinas baseadas em metallocenos na química de coordenação de metais do bloco *d* é bem conhecido, principalmente no que diz respeito ao sistema de Fe, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno [80]. Embora o ferroceno tenha sido sintetizado na década de 50, a molécula do (difenilfosfino)ferroceno teve sua síntese relatada a primeira vez em 1963 por Sollot e colaboradores [99], por sua vez, o composto contendo dois grupos fosfinas, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, foi sintetizado a primeira vez apenas em 1971 por Bishop e colaboradores [100]. A [Figura 2.7](#) ilustra a formação das fosfinas metalocênicas (difenilfosfino)ferroceno e a 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno.

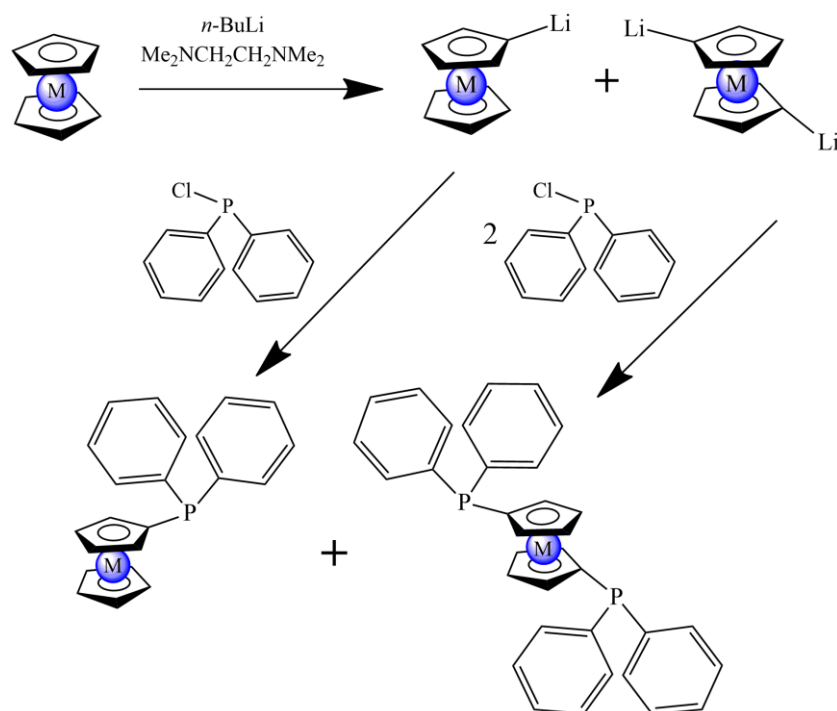


Figura 2.7 Representação da reação de formação das espécies (difenilfosfino)ferroceno e a 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno.

No que se refere a síntese dos derivados de metalloceno apresentados na figura acima, faz-se necessário ressaltar alguns detalhes do ponto de vista experimental. De modo geral, a síntese das fosfinas é realizada por meio de uma rota indireta. Portanto, passa pela formação de espécies litiadas (Figura 2.6 e 2.7). O controle de qual espécie será formada majoritariamente não depende apenas das quantidades estequiométricas dos reagentes envolvidos na síntese [101,102]. Fatores chave na preparação desses sistemas são a seletividade da reação e a estabilidade das espécies litiadas, McLi e McLi_2 ($\text{Mc} = \text{Fc}$ ou Rc), sob as condições experimentais aplicadas [101]. Por exemplo, o rendimento da espécie monolitiada de ferro, FcLi , pode ser controlado por meio do tempo de reação e da temperatura do sistema durante a reação com o eletrófilo. Segundo Sohn e colaboradores [101,103], o tempo de vida da espécie FcLi em THF, à temperatura de -20°C , é de cerca de 40 min, esse tempo é consideravelmente maior quando o produto é preparado em éter etílico. Todavia, em meio etílico a reação possui baixa seletividade, conduzindo a formação majoritária da espécie FcLi_2 .

Dentre essa classe de sistemas baseados em fosfinas encontra-se o ligante 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (FcBP), o qual é provavelmente a difosfina metallocênica mais estudada [80,82]. É importante destacar que neste trabalho daremos maior ênfase a sua forma

oxidada, FcBPO, uma vez que esse composto foi empregado como ligante auxiliar na estrutura dos novos complexos β -dicetonatos heteronucleares *d-f* aqui investigados.

Assim como o ligante 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (FcBP) [104], os compostos fosfinóxidos análogos derivados de ferroceno e rutenoceno podem assumir diferentes conformações a partir da rotação em torno do eixo $\text{Cp}_1\text{-M-Cp}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$ ou Ru) conforme mostrado na Figura 2.8. Além disso, desvios da planaridade relativas entre os anéis ciclopentadienilas impostos pela complexação ao centro metálico podem ocorrer conforme ilustrado na Figura 2.9.

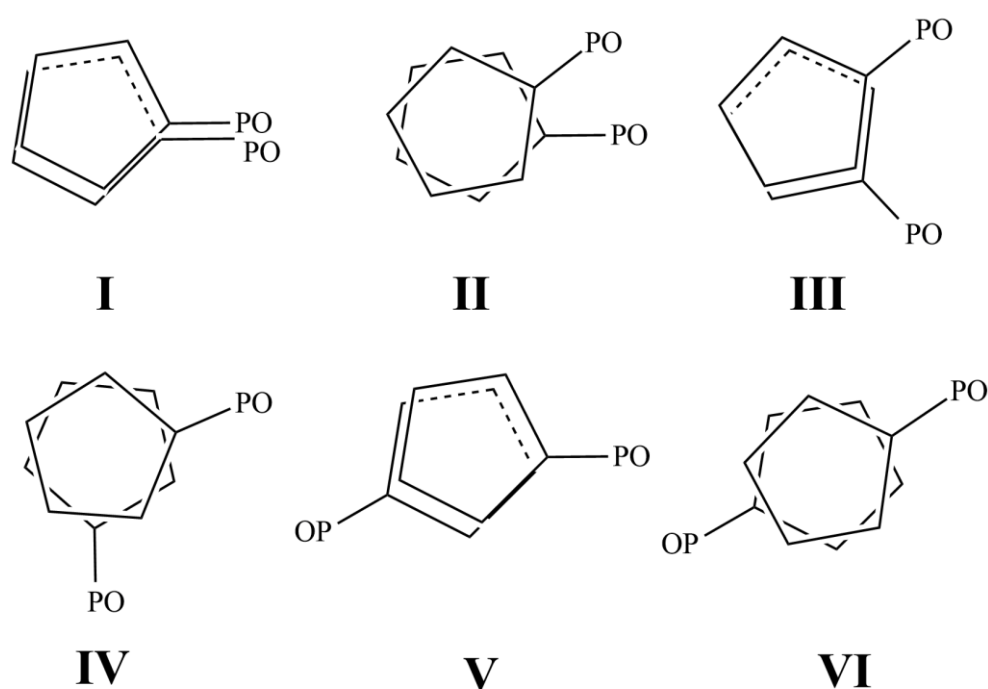


Figura 2.8 Possíveis conformações para compostos metalocenos do tipo 1,1'-bis(difenilfosforil)metalocenos. Os grupos fenilas foram omitidos por questões de clareza.

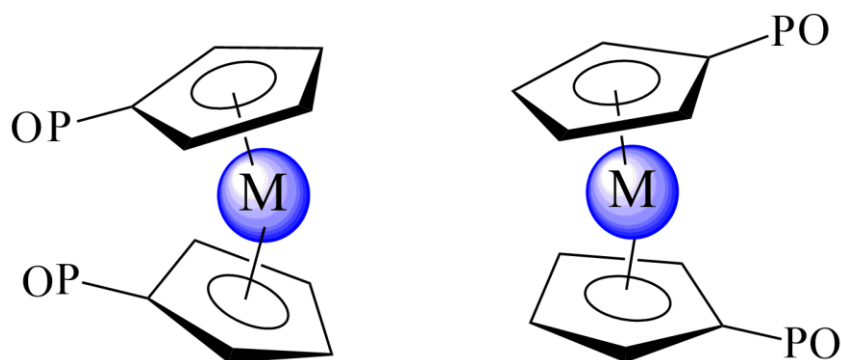


Figura 2.9 Possíveis conformações para compostos metallocênicos do tipo 1,1'-bis(difenilfosforil)metalocenos após a coordenação a um centro metálico. Os grupos fenilas foram omitidos por questões de clareza.

2.7 Complexos heteronucleares contendo metalocenos

Como discutido anteriormente, os ligantes ciclopentadienila nos metalocenos podem sofrer reações adicionais resultando em novas espécies organometálicas, as quais podem apresentar grupos funcionais capazes de se coordenar a distintos centros metálicos, formando compostos heteronucleares. No caso em que o grupo substituinte possui sítio macios, tais como, ligantes fosfinas e aminas, estes podem se coordenar a metais também macios ou de fronteiras como Cu^{2+} , Ag^+ e Au^+ [105,106]. Por outro lado, para o caso em que o grupo substituinte possui átomos de oxigênio na sua estrutura, novos compostos heteronucleares com metais duros, tais como, metais de transição em alto estado de oxidação ou íons lantanídeos, podem ser preferencialmente obtidos. Neste contexto, dependendo da natureza do grupo funcional substituinte no anel do ciclopentadienil, diferentes classes de compostos heteronucleares, exibindo grande variedade de propriedades químicas e físicas podem ser obtidas.

Compostos de coordenação de íons lantanídeos contendo metalocenos como unidades organometálicas em ligantes β -dicetonatos ou ligantes auxiliares também constituem uma classe de complexos alvo de investigações na literatura [54,107]. Alguns autores se dedicam à investigação das propriedades estruturais, térmicas e magnéticas desses sistemas dicetonatos heterodinucleares [107–109]. Apesar disso, há uma escassez de estudos correlacionando tais propriedades com propriedades espectroscópicas de metais do bloco *f*.

Uma desvantagem de alguns compostos β -dicetonatos de íon Ln^{3+} está associada à baixa estabilidade fotoquímica, a qual se torna mais evidente quando o estudo luminescente é

realizado com radiação na região do ultravioleta em solventes orgânicos moleculares. O aumento na conjugação eletrônica por meio da introdução de porções organometálicas pode levar ao deslocamento do máximo de absorção de ligantes para a região visível do espectro eletromagnético. Neste sentido, a inserção de sistemas metalocênicos na obtenção de compostos heteronucleares, por exemplo, $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{Fc}_2\text{phen})]$ e $[\text{Ln}(\text{tfa})_3(\text{phen})]$, em que phen: 1,10-fenantrolina, Fc_2phen : bis(ferrocenioetil)-1,10-fenantrolina, Hfta: ferrocenoiltri fluoroacetona, tta : 2-tenoiltri fluoroacetona e Ln : La, Nd, Eu, Yb, tornou esses sistemas capazes de serem excitados não apenas com radiação ultravioleta, mas também por luz visível de comprimentos de onda até 420 nm [110]. Os compostos sintetizados neste trabalho também podem ser excitados na região espectral do visível, especialmente aqueles contendo ligantes derivados da 1,3-indandiona, para os quais a excitação pode realizada em ~ 450 nm [111].

Apesar de compostos como metallocenos serem estudados há décadas como espécies fotossensibilizadoras em compostos de íons lantanídeos, o primeiro exemplo no qual as propriedades luminescentes de compostos heteronucleares foram controladas a partir do caráter redox da unidade organometálica foi reportado por Tropicano e colaboradores em 2011 [55]. É oportuno ressaltar que o ferroceno exibe um estado de transferência de carga ligante-metal, no qual o coeficiente de absortividade molar associado à LMCT é altamente dependente do estado de oxidação do metal. Neste sentido, os autores demonstraram que complexos dos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} contendo ligantes aminopolicarboxilatos cíclicos foram sensibilizados quando o grupo Fc encontra-se na forma reduzida. Por outro lado, a supressão da luminescência de ambos os centros metálicos pelos estados excitados do Fc é responsável pela alteração observada na intensidade de emissão, este caminho de supressão é dominante quando o Fc está na forma oxidada (Figura 2.10). Em outras palavras, a intensidade de luminescência pode ser 'modulada' via aplicação de um potencial redox.

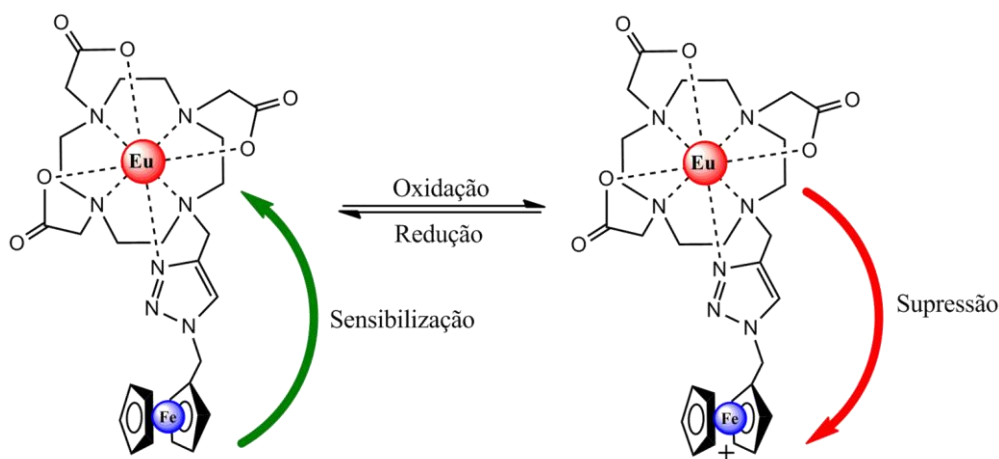


Figura 2.10 Formas reduzidas e oxidadas dos complexos. Adaptado da referência [55].

Arranjos moleculares contendo unidades organometálicas baseadas em ligantes como porfirinas e ftalocianinas podem ser utilizados na obtenção de sistemas com propriedades redox e fotoluminescentes bem definidas, desejáveis a uma série de aplicações [80,112]. As porfirinas e ftalocianinas possuem estruturas únicas formadas por um anel macrociclo tetrapirrólico π -conjugado [113]. Zhu e colaboradores prepararam uma série de compostos heteronucleares de fórmula $(Pc)M[Por(Fc)_2]$, em que Pc = ftalocianina; $Por(Fc)_2$: 5,15-di(ferrocenil)porfirinato e M : Eu, Y, Ho e Lu, os quais contém duas unidades organometálicas Fc nas posições meso do anel porfirínico. As estruturas moleculares das espécies estudadas foram determinadas por meio de medidas de raios X de monocristal (Figura 2.11), as quais confirmaram os arranjos de dois e três andares. Os metais terras raras encontram-se intercalados entre os planos dos anéis dos ligantes. A estrutura molecular na forma de *sanduíche* desempenha papel fundamental no posicionamento das unidades organometálicas ligadas ao anel porfirínico. A restrição na rotação dos grupos metalocênicos induz uma eficiente interação eletrônica ao longo da ligação $C(meso)-C(ipso)$ de $Por(Fc)_2$, a qual está relacionado ao impedimento estérico do anel de Pc nos sistemas mistos de terra rara (ftalocianinato)(porfirinato). Segundo os autores, as propriedades eletroquímicas dos compostos estudados sugerem que as unidades organometálicas exibem um efetivo de acoplamento eletrônico. Particularmente, tal interação pode ser controlada mediante mudança do centro metálico ou alterando-se o número de andares que compõe a estrutura molecular [112].

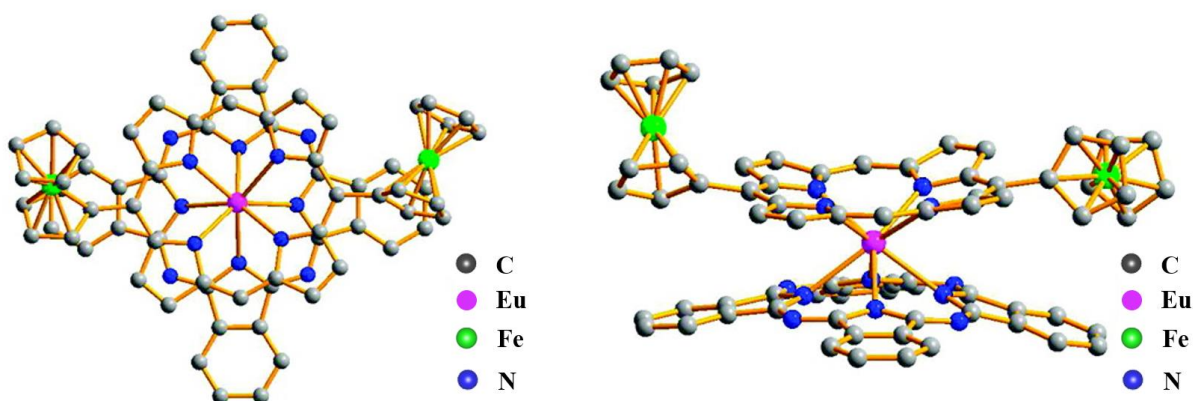


Figura 2.11 Estrutura do complexo $[(Pc)Eu\{Por(Fe)_2\}]$ obtida por difração de raios X. Adaptado da referência [112].

Compostos de coordenação de íons lantanídeos contendo nitrato e a fosfina organometálica, FcBPO, como ligantes podem levar a formação de diferentes classes de complexos [98,114,115]. O ligante FcBPO pode se coordenar de modo bidentado quelante ou em ponte como, por exemplo, no composto do íon La^{3+} $[La(NO_3)_3(FcBPO)-\mu-(FcBPO)-La(NO_3)_3(FcBPO)]$ (**1**) [114]. Por outro lado, os íons nitrato dos íons Eu^{3+} e Ho^{3+} formam complexos iônicos com o sistema organometálico, $[Eu(FcBPO)_2(NO_3)_2][Eu(NO_3)_5]$ (**2**) [114]. No caso do íon Er^{3+} observa-se a formação de um complexo catiônico, $[Er(NO_3)_2(FcBPO)_2](NO_3)$ (**3**) [115], semelhante ao (**2**), no qual o Er^{3+} está em um ambiente químico de geometria pseudooctaédrica (Figura 2.12).

oxidação (Figura 2.14a). De acordo com os autores, este comportamento ocorre porque no primeiro caso os dois cátions $[Rc(1+)/Rc(1+)]$ formados tendem a se repelirem alterando a estrutura dos complexos e, conseqüentemente, a estrutura de níveis de energia (Figura 2.14a), o que não é possível no sistema contendo o 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno utilizado como referência (Figura 2.14b).

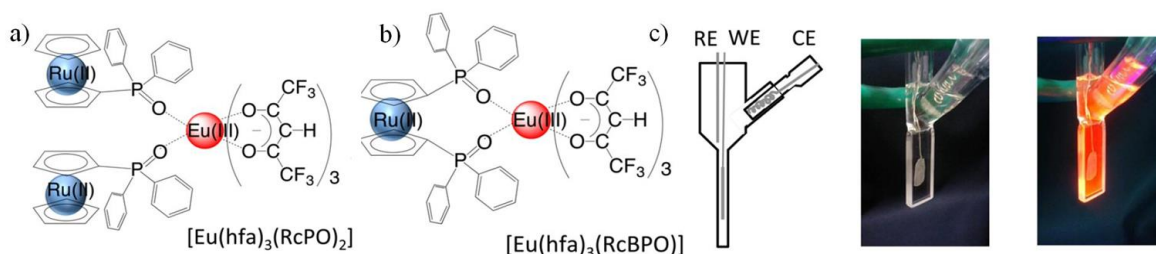


Figura 2.13 Fórmulas estruturais dos complexos (a e b) e c) célula optoeletróquímica utilizada para as medidas ilustrando a emissão do complexo sob irradiação com luz de 350 nm [54].

Uma particularidade dentro dessa classe de compostos reside no fato de que estes ligantes são capazes de incorporar um metaloceno em um composto de coordenação sem alterar as propriedades intrínsecas desta unidade organometálica, combinando assim as características de dois ou mais cátions metálicos em uma só entidade molecular [82,90,116].

É pertinente ressaltar que, até a presente data, este é o único trabalho sobre propriedades luminescentes de compostos de íon Ln^{3+} contendo ligantes fosfinóxidos organometálicos de Ru^{2+} investigados na literatura. É importante destacar ainda que, os experimentos reportados por Hasegawa e colaboradores foram realizados apenas em solução e que parâmetros espectroscópicos cruciais para o entendimento das propriedades luminescentes ficaram de fora dos objetivos do trabalho. Desta forma, a busca por uma descrição mais detalhada dos processos de transferência de energia intramolecular motivou o desenvolvimento deste trabalho.

2.8 Referências

- [1] BÜNZLI, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 2015.
- [2] KALTSOYANNIS, N.; SCOTT, P. **The f -Elements**. New York: Oxford University Press, 1999.
- [3] PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 26, p. 7512–7516, 1983.
- [4] REGULACIO, M. D. et al. Luminescence of Ln(III) dithiocarbamate complexes (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 5, p. 1512–1523, 2008.
- [5] PITCHAIMANI, P.; LO, K. M.; ELANGO, K. P. Synthesis, crystal structures, luminescence properties and catalytic application of lanthanide(III) piperidine dithiocarbamate complexes. **Polyhedron**, v. 93, p. 8–16, 2015.
- [6] THOMPSON, L. C. Complexes. In: GSCHNEIDER, K. A.; EYRING, L. **In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth**. North-Holland, Amsterdam: [s.n.]. p. 210–290.
- [7] DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165–195, 2000.
- [8] MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Quimica Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, 2003.
- [9] SOBEL'MAN, I. I.; WOODGATE, G. K.; TER HAAR, D. **Introduction to the Theory of Atomic Spectra**. [s.l.] Pergamon Press, 1972. v. 33
- [10] WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. v. 148
- [11] DIEKE, G. H. **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals**. New York: Interscience publishers - Wiley, 1968.
- [12] JØRGENSEN, K.; PAPPALARDO, R.; SCHMIDTKE, H.-H. Do the “Ligand Field” parameters in lanthanides represent weak covalent bonding? **The Journal of Chemical Physics**, v. 39, n. 6, p. 1422–1430, 1963.
- [13] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- [14] ROBINSON, A. et al. **Operator techniques in atomic spectroscopy**. v. 276
- [15] WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earth Ions in Crystals**. New York: Interscience, Wiley, 1968.
- [16] SILVER, B. L. **Irreducible Tensor Methods**.
- [17] CONDON, E. U.; ODABASI, H. **Atomic Structure**. [s.l.] Cambridge University Press, 1980.
- [18] COTTON, F. A. **Chemical Application of Group Theory**. New York: Interscience publishers - Wiley, 1971.
- [19] BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 2015.
- [20] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.
- [21] OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.
- [22] JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 33, n. 1, p. 281–290, 1964.
- [23] BROER, L.; GORTER, C.; HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. **Physica**, v. 11, p. 231–250, 1945.

- [24] GSCHNEIDNER, K. A.; BÜNZLI, J. C. G.; PECHARSKY, V. K. **LANTHANIDE NEAR-INFRARED LUMINESCENCE IN MOLECULAR PROBES AND DEVICES**. North-Holland: Elsevier B.V., v. 37, 2007.
- [25] BÜNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 6, p. 824–842, 2010.
- [26] WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942.
- [27] BRITO, H. F. et al. The Chemistry of Metal Enolates. In: ZABICKY, J. **The Chemistry of Metal Enolate Part 1**. Chichester, UK: John Wiley & sons, Ltd, p. 131–184, 2009.
- [28] SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841–1847, 2012.
- [29] FAUSTINO, W. M. et al. Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 269–273, 2013.
- [30] CARNEIRO NETO, A. N. et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 56, p. 55–162, 2019.
- [31] TEOTONIO, E. E. S. et al. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 2, p. 190–198, 2008.
- [32] BINNEMANS, K. Rare-earth Beta-diketonates. In: GSCHNEIDNER, K. A.; BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. (Eds.). **HANDBOOK ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF RARE EARTHS**. 1. ed. Amstaerdam: Elsevier North Holland, 2005.
- [33] HASEGAWA, Y.; KITAGAWA, Y.; NAKANISHI, T. Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes. **NPG Asia Materials**, v. 10, n. 4, p. 52–70, 2018.
- [34] VIGATO, P. A.; PERUZZO, V.; TAMBURINI, S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 7–8, p. 1099–1201, 2009.
- [35] KASPRZYCKA, E. et al. Contribution of Energy Transfer from the Singlet State to the Sensitization of Eu^{3+} and Tb^{3+} Luminescence by Sulfonylamidophosphates. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 6, p. 1318–1330, 2017.
- [36] HEBBINK, G. A. et al. Singlet Energy Transfer as the Main Pathway in the Sensitization of Near-Infrared Nd^{3+} Luminescence by Dansyl and Lissamine Dyes. **ChemPhysChem**, v. 3, n. 12, p. 1014–1018, 2002.
- [37] MIRANDA, Y. C. et al. The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 18, p. 3019–3027, 2015.
- [38] AHMED, Z.; IFTIKHAR, K. Sensitization of visible and NIR emitting lanthanide(III) ions in noncentrosymmetric complexes of hexafluoroacetylacetone and unsubstituted monodentate pyrazole. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 44, p. 11183–11201, 2013.
- [39] HASEGAWA, Y.; KITAGAWA, Y.; NAKANISHI, T. Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes. **NPG Asia Materials**, v. 10, n. 4, p. 52–70, 2018.
- [40] TEOTONIO, E. E. S. et al. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu-ACIND complex. **Polyhedron**, v. 25, n. 18, p. 3488–3494, 2006.

- [41] TEOTONIO, E. E. S. et al. Novel electroluminescent devices containing Eu^{3+} -(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPO ligand. **Optical Materials**, v. 32, n. 2, p. 345–349, 2009.
- [42] FILHO, J. B. M. R. et al. Novel luminescent Eu^{3+} -indandionate complexes containing heterobiaryl ligands. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2080–2087, 2014.
- [43] HORROCKS, W. D.; SUDNICK, D. R. Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 490, n. 11, p. 334–340, 1979.
- [44] KREIDT, E.; KRUCK, C.; SEITZ, M. Nonradiative Deactivation of Lanthanoid Luminescence by Multiphonon Relaxation in Molecular Complexes. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2018. p. 1–45.
- [45] STEIN, G.; WÜRZBERG, E. Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 62, n. 1, p. 208–213, 1975.
- [46] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4424–4442, 1968.
- [47] CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
- [48] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4450–4455, 1968.
- [49] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4447–4449, 1968.
- [50] BÜNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds. In: REEDIJK, J.-; POEPELMEIER, K. **Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications**. Oxford: Elsevier, v. 8p. 339–398, 2013.
- [51] BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Elsevier B. V., v. 50p. 141–176, 2016.
- [52] PETOUD, S. et al. Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2-Hydroxyisophthalamide Complexes of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} . **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 44, p. 13324–13325, 2003.
- [53] HERNÁNDEZ, I.; GILLIN, W. P. Organic Chromophores-Based Sensitization of NIR-Emitting Lanthanides: Toward Highly Efficient Halogenated Environments. In: BÜNZLI, J.-C.; PECHARSKY, V. K. (Eds.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: Elsevier, v. 47p. 1–100, 2015.
- [54] HASEGAWA, Y. et al. Enhanced electric dipole transition in lanthanide complex with organometallic ruthenocene units. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 20, p. 4825–4833, 2015.
- [55] TROPIANO, M. et al. Reversible luminescence switching of a redox-active ferrocene-europium dyad. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 31, p. 11847–11849, 2011.
- [56] TRIVEDI, E. R. et al. Highly emitting near-infrared lanthanide “encapsulated sandwich” metallacrown complexes with excitation shifted toward lower energy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 4, p. 1526–1534, 2014.

- [57] TOBITA, S.; ARAKAWA, M.; TANAKA, I. The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 26, p. 5649–5654, 1985.
- [58] XU, L. J.; XU, G. T.; CHEN, Z. N. Recent advances in lanthanide luminescence with metal-organic chromophores as sensitizers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 273–274, p. 47–62, 2014.
- [59] TROPANO, M. et al. Synthesis and spectroscopic study of d-f hybrid lanthanide complexes derived from triazolylDO3A. **Organometallics**, v. 31, n. 16, p. 5673–5676, 2012.
- [60] CHARBONNIÈRE, L. J. et al. Ln_2M complexes ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Re}$) derived from a bismacrocylic ligand containing a 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl bridging unit. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 10, p. 3667–3681, 2013.
- [61] XU, H. B. et al. Modulation of $\text{Pt} \rightarrow \text{Ln}$ energy transfer in PtLn_2 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$) complexes with 2,2'-bipyridyl/2,2':6'2"-terpyridyl ethynyl ligands. **Crystal Growth and Design**, v. 9, n. 1, p. 569–576, 2009.
- [62] MAYNARD, B. A. et al. Emission enhancement through dual donor sensitization: Modulation of structural and spectroscopic properties in a series of europium tetracyanoplatinates. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 14, p. 6425–6435, 2009.
- [63] LI, J.; WANG, J. Y.; CHEN, Z. N. Sensitized $\text{Eu}(\text{III})$ luminescence through energy transfer from PtM_2 ($\text{M} = \text{Ag}$ or Au) alkynyl chromophores in PtM_2Eu_2 heteropentanuclear complexes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 23, p. 3661–3668, 2013.
- [64] LI, X. L. et al. Dual luminescent dinuclear gold(I) complexes of terpyridyl-functionalized alkyne ligands and their efficient sensitization of $\text{Eu}(\text{III})$ and $\text{Yb}(\text{III})$ luminescence. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 22, p. 3449–3457, 2010.
- [65] GIL-RUBIO, J.; VICENTE, J. The Coordination and Supramolecular Chemistry of Gold Metalloligands. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 1, p. 32–46, 2018.
- [66] IKI, N. et al. Highly efficient near-infrared-emitting lanthanide(III) complexes formed by heterogeneous self-assembly of $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Ln}(\text{III})$, and thiacalix[4]arene-p-tetrasulfonate in aqueous solution ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Nd}(\text{III}), \text{Yb}(\text{III})$). **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 3, p. 1648–1656, 2012.
- [67] HUANG, S. et al. Anion-Dependent Self-Assembly of Near-Infrared Luminescent 24- and 32-Metal $\text{Cd} - \text{Ln}$ Complexes with Drum-like Architectures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 23, p. 8468–8471, 2013.
- [68] SONG, X. Q.; CHENG, G. Q.; LIU, Y. A. Enhanced $\text{Tb}(\text{III})$ luminescence by d10 transition metal coordination. **Inorganica Chimica Acta**, v. 450, p. 386–394, 2016.
- [69] WARD, M. D. Mechanisms of sensitization of lanthanide(III)-based luminescence in transition metal/lanthanide and anthracene/lanthanide dyads. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 21–22, p. 2634–2642, 2010.
- [70] KUHN, P. S. et al. Heteropentanuclear Oxalato-Bridged nd-4f ($n = 4, 5$) Metal Complexes with NO Ligand: Synthesis, Crystal Structures, Aqueous Stability and Antiproliferative Activity. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 39, p. 13703–13713, 2015.
- [71] ZHANG, L. Y. et al. Near-infrared (NIR) emitting $\text{Nd}/\text{Yb}(\text{III})$ complexes sensitized by MLCT states of $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ir}(\text{III})$ metalloligands in the visible light region. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 34, p. 15212–15219, 2015.
- [72] NOREL, L. et al. Lanthanide sensitization with ruthenium carbon-rich complexes and redox commutation of Near-IR luminescence. **Organometallics**, v. 33, n. 18, p. 4824–4835, 2014.
- [73] DI PIAZZA, E. et al. D-f heterobimetallic association between ytterbium and ruthenium carbon-rich complexes: Redox commutation of near-IR luminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 16, p. 6174–6176, 2011.

- [74] LI, X. L. et al. Dual luminescent tetranuclear organogold(I) macrocycles of 5,5'-diethynyl-2,2'-bipyridine and their efficient sensitization of Yb(III) luminescence. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 1, p. 109–118, 2012.
- [75] ENEL, M. et al. Facile Access to the 12-Membered Macrocyclic Ligand PCTA and Its Derivatives with Carboxylate, Amide, and Phosphinate Ligating Functionalities. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2018, n. 15, p. 1765–1773, 2018.
- [76] KOULLOUROU, T. et al. Synthesis and spectroscopic properties of a prototype single molecule dual imaging agent comprising a heterobimetallic rhenium-gadolinium complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 7, p. 2178–2179, 2008.
- [77] CHEN, F. F. et al. Sensitized luminescence from lanthanides in d-f bimetallic complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 9–10, p. 991–1010, 2010.
- [78] DUPONT, J. **Química Organometálica: Elementos do bloco d**. São Paulo: Bookman, 2005.
- [79] SHRIVER, D. F. et al. A química organometálica dos metais do bloco d. In: **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, p. 546–575, 2008.
- [80] GAN, K.-S.; HOR, T. S. A. 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene - Coordination Chemistry. Organic Syntheses. and Catalysis. In: TOGNI, A.; HAYASHI, T. (Eds.). . **Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science**. Federal Republic of Germany: VCH Verlagsgesellschaft mbH, p. 3–96, 1995.
- [81] HAWRELAK, E. J. Modern NMR spectroscopy in education. In: ROVNYAK, D.; STOCKLAND JR, R. (Eds.). . **Choice Reviews Online**. Washington, DC: American Chemical Society, v. 45p. 45-3797-45–3797, 2008.
- [82] CHIEN, S. W.; HOR, T. S. A. The Coordination and Homogeneous Catalytic Chemistry of 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocene and its Chalcogenide Derivatives. In: STEPNIKA, P. **Ferrocene: Ligands, Materials and Biomolecules**. England: John Wiley & Sons, Ltd, p. 33–116, 2008.
- [83] YAMAGUCHI, Y.; KUTAL, C. Efficient photodissociation of anions from benzoyl-functionalized ferrocene complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 38, n. 21, p. 4861–4867, 1999.
- [84] KEALY, T. J.; PAUSON, P. L. A new type of organo-iron compound. **Nature**, v. 168, p. 1039–1040, 1951.
- [85] HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4th. ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993.
- [86] ASTRUC, D. Why is Ferrocene so Exceptional? **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2017, n. 1, p. 6–29, 2017.
- [87] HAIDUC, I.; ZUCKERMAN, J. J. **Basic Organometallic Chemistry**. Nova York: [s.n.].
- [88] MOHAMMADI, N. et al. Differentiation of ferrocene D 5d and D 5h conformers using IR spectroscopy. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 713, p. 51–59, 2012.
- [89] HAALAND, A.; NILSON, J. E. The Determination of Barriers to Internal Rotation by Means of Electron Diffraction - Ferrocene and Ruthenocene. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 22, p. 2653–2670, 1968.
- [90] CHIEN, S. W.; HOR, T. S. A. Ferrocene: Ligands, Materials and Biomolecules. In: STEPNIKA, P. **Ferrocene: Ligands, Materials and Biomolecules**. England: John Wiley & sons, 2008.
- [91] PRUCHNIK, F. P. **Organometallic Chemistry of the Transition Elements**. 1. ed. Cleveland, Ohio: Springer Science+Business Media, LLC, 1990.
- [92] WEISS, E. Structures of Organo Alkali Metal Complexes and Related Compounds. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 32, n. 11, p. 1501–1523, 1993.
- [93] GIINTHER, V. H.; MOSKAU, D.; BAST, P. Moderne NMR-Spektroskopie von

- Organolithium-Verbindungen. **Angewandte Chemie**, v. 99, n. 12, p. 1242–1250, 1987.
- [94] MARSCH, M. et al. $[\text{nBuLi} \cdot \text{LiOtBu}]_4$, Struktur eines n-Butyllithium-Lithium-tert-butoxid-Komplexes im Kristall. **Angewandte Chemie**, v. 102, n. 3, p. 334–336, 1990.
- [95] CHALK, A. J.; HOOGEBOOM, T. J. Ring metalation of toluene by butyllithium in the presence of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 11, p. 615–618, 1968.
- [96] SUFFERT, J. Simple Direct Titration of Organolithium Reagents Using N-Pivaloyl-o-toluidine and/or N-pivaloyl-o-benzylaniline. **Journal of Organic Chemistry**, v. 54, n. 2, p. 509–510, 1989.
- [97] CRABTREE, R. H. **The Organometallic Chemistry of Metals**. Fourth Edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & sons, 2001.
- [98] PLATT, A. W. G. Lanthanide phosphine oxide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 340, n. 3, p. 62–78, 2017.
- [99] SOLLITT, G. P. et al. Unsymmetrical Tertiary Phosphines of Ferrocene by Friedel-Crafts Reactions. I. Ferrocenylphenylphosphines. **J. Org. Chem.**, v. 28, n. 4, p. 1090–1092, 1963.
- [100] BISHOP, J. J. et al. Symmetrically disubstituted ferrocenes. I. The synthesis of potential bidentate ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 241–249, 1971.
- [101] SØRENSEN, T. J.; NIELSEN, M. F. Synthesis, UV/vis spectra and electrochemical characterisation of arylthio and styryl substituted ferrocenes. **Central European Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 610–618, 2011.
- [102] REBIERE, F.; SAMUEL, O.; KAGAN, H. B. A convenient method for the preparation of monolithioferrocene. **Tetrahedron Letters**, v. 31, n. 22, p. 3121–3124, 1990.
- [103] SOHN, Y. S.; HENDRICKSON, D. N.; GRAY, H. B. Electronic Structure of Metallocenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 93, n. 15, p. 3603–3612, 1971.
- [104] ONAKA, S.; MIZUNO, A.; TAKAGI, S. Various Coordination Modes of 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene, dppfe, with Metals.pdf. **Chemistry Letters**, p. 2037–2040, 1989.
- [105] GIMENO, M. C. et al. 1,1' -Bis (diphenylthiophosphoryl) ferrocene complexes of gold (I) and gold (III). **J Organomet Chem**, v. 596, p. 10–15, 2000.
- [106] SCHWEINFURTH, D. et al. Heterobimetallic Cu – dppf (dppf = 1,1' -Bis(diphenylphosphino)ferrocene) Complexes with “ Click ” Derived Ligands: A Combined Structural, Electrochemical, Spectroelectrochemical, and Theoretical Study. **Organometallics**, v. 32, p. 5834–5842, 2013.
- [107] KOROTEEV, P. S. et al. Synthesis, structure, and physical properties of new rare earth ferrocenoylacetates. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 15, p. 6405–6417, 2016.
- [108] EFIMOV, N. N. et al. Magnetic behavior of carboxylate and β -diketonate lanthanide complexes containing stable organometallic moieties in the core-forming ligand. **Magnetochemistry**, v. 2, n. 4, 2016.
- [109] YAO, X. et al. Investigation of magneto-structural correlation based on a series of seven-coordinated β -diketone Dy(III) single-ion magnets with: C_{2v} and C_{3v} local symmetry. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 11, p. 3976–3984, 2018.
- [110] YUAN, Y. F. et al. Rare-earth complexes of ferrocene-containing ligands: Visible-light excitable luminescent materials. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 13, p. 5302–5309, 2007.
- [111] MOURA, J. L. et al. Enhancing the Luminescence of Eu(III) Complexes with the Ruthenocene Organometallic Unit as Ancillary Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 34, p. 13510–13524, 2022.
- [112] ZHU, P. et al. Ferrocene-decorated (phthalocyaninato)(porphyrinato) double- and triple-decker rare earth complexes: Synthesis, structure, and electrochemical properties. **Inorganic**

Chemistry, v. 51, n. 10, p. 5651–5659, 2012.

[113] VECCHI, A. et al. Metallocenes meet porphyrinoids: Consequences of a “fusion”. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 291, p. 95–171, 2015.

[114] BUCKLEY-DHOOT, E. et al. Lanthanide nitrate complexes of the redox active ligand ($\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$) $_2\text{Fe}$. **Polyhedron**, v. 28, n. 8, p. 1497–1503, 2009.

[115] SPICHAL, Z. et al. Synthesis and structure of lanthanide complexes with large-bite diphosphine dioxide ligands. **Polyhedron**, v. 30, n. 9, p. 1620–1627, 2011.

[116] GAN, K.-S.; HOR, T. S. A. 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene – Coordination Chemistry, Organic Synthesis, and Catalysis. In: **Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science**. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, p. 3–83, 1995.

Capítulo 3

Parte experimental

3.1 Solventes e reagentes

As substâncias empregadas no presente trabalho para a síntese dos compostos e suas respectivas procedências estão listadas na [Tabela 3.1](#).

Tabela 3.1 Solventes e reagentes empregados nos procedimentos laboratoriais.

Solvente/Reagente	Fórmula	Pureza	Fabricante
Acetona	C ₃ H ₆ O	99%	Tedia
EDTA dissódico	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ ·2H ₂ O	-	Vetec
Ácido Clorídrico	HCl	37%	Dinâmica
Alaranjado de Xilenol	C ₃₁ H ₃₀ N ₂ Na ₂ O ₁₃ S	-	Acros Organics
Benzofenona	C ₁₃ H ₁₀ O	99%	Sigma Aldrich
Benzoiltrifluoroacetona	C ₁₀ H ₇ F ₃ O ₂	99%	Sigma Aldrich
Clorodifenilfosfina	C ₁₂ H ₁₀ ClP	96%	Sigma Aldrich
Cloreto de trimetilacetila	C ₅ H ₉ OCl	99%	Sigma Aldrich
Clorofórmio	CHCl ₃	99,8%	Alphatec
Dibenzoilmetano	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	98%	Sigma Aldrich
Dietilfitalato	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	99,5%	Sigma Aldrich
Etanol	C ₂ H ₆ O	99,9%	Tedia
Ferroceno	C ₁₀ H ₁₀ Fe	98%	Sigma Aldrich
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio	C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	98%	Sigma Aldrich
Hexano	C ₆ H ₁₄	99%	Alphatec
Hidreto de Cálcio	CaH ₂	96%	Sigma Aldrich
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	29%	Vetec
<i>n</i> -BuLi	C ₄ H ₉ Li	-	Sigma Aldrich
(2,0 M ciclohexano)			
<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletenodiamina	C ₆ H ₁₆ N ₂	99%	Sigma Aldrich
<i>Orto</i> -toluidina	C ₇ H ₉ N	99%	Vetec
Óxido de Gadolínio	Gd ₂ O ₃	99,9	Sigma Aldrich
Óxido de Európio	Eu ₂ O ₃	99,99%	Sigma Aldrich
Rutenoceno	C ₁₀ H ₁₀ Ru	98%	Sigma Aldrich
Sódio	Na	99,95%	Riedel-de Haën
Sulfato de bário	BaSO ₄	99%	Dinâmica
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	99%	Isofar
Tenoiltrifluoroacetona	C ₈ H ₅ F ₃ O ₂ S	99%	Sigma Aldrich
Tetraidrofurano	C ₄ H ₈ O	99,9%	Sigma Aldrich

É válido destacar que os solventes, hexano e tetraidrofurano, foram previamente tratados e secos como descrito na literatura [1,2]. No procedimento secagem desses solventes foi empregado um sistema em refluxo, durante aproximadamente 8 horas, contendo sódio metálico e benzofenona como indicador da presença de umidade. Após o término do processo, os solventes foram destilados e recolhido em balões de fundo redondo contendo peneira molecular (3 Å). No caso do clorofórmio, este foi previamente tratado com aproximadamente o mesmo volume de uma solução de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Logo após essa etapa de lavagem, com o auxílio de um funil de separação, a fase orgânica foi isolada e “seca” com sulfato de sódio anidro, Na_2SO_4 , posteriormente, separada por filtração simples e colocada em refluxo contendo hidreto de cálcio, CaH_2 , por aproximadamente 6 horas. Logo após este período, o solvente foi destilado e armazenado sob peneira molecular (3 Å).

3.2 Síntese do pivaloato de *orto*-toluidina e dosagem do *n*-butil-lítio

Para a determinação da molaridade do organolítio (*n*-butil-lítio), empregou-se o método de titulação “clássica”, no qual o N-pivaloato de *orto*-toluidina foi utilizado como indicador do ponto final do procedimento.

3.2.1 Síntese do N-pivaloato de *orto*-toluidina

Para a síntese do N-pivaloato de *orto*-toluidina, adicionou-se 10,0 mmol de Na_2CO_3 (1,05 g) e 5,0 mmol de *orto*-toluidina (0,54 mL) em uma mistura 1:1 de CH_2Cl_2 : H_2O (10 mL), sob vigorosa agitação magnética (Figura 3.1). Em seguida, foram adicionados ao sistema cerca de 10 mmol (1,23 mL) do cloreto de pivaloíla. Posteriormente, o sistema foi deixado sob refluxo à 80 °C e agitação magnética por 2 h. Ao término do processo, o meio reacional foi resfriado até temperatura ambiente e, em seguida, adicionou-se 10 mL de CH_2Cl_2 e 10 mL de uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A solução resultante foi transferida para um funil de separação, a fase orgânica foi lavada duas vezes com 10 mL de H_2O destilada e “seca” com Na_2SO_4 anidro. O sólido foi separado por filtração simples e a solução contendo o produto foi deixada em repouso para a evaporação e cristalização *overnight*. O sólido foi recristalizado duas vezes, a primeira em etanol e a segunda em uma mistura etanol:água na proporção 1:1. Os cristais foram recolhidos por filtração e seco sob pressão reduzida (0,6 g; rendimento 62,7 %) [3,4].

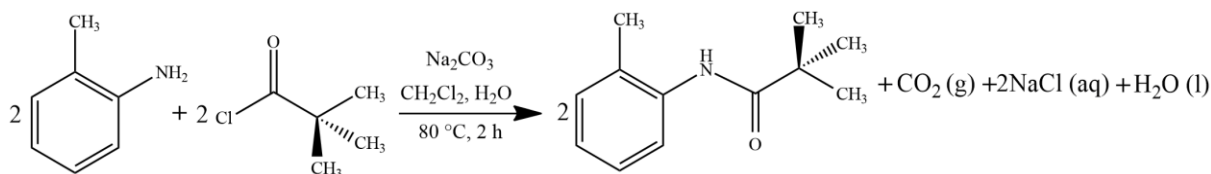


Figura 3.1 Representação esquemática do procedimento experimental para a síntese do N-pivalato de *orto*-toluidina.

3.2.2 Titulação do *n*-butil-lítio

No procedimento de dosagem do organolítio, utilizou-se uma solução de 0,191 g (1 mmol) de N-pivalato de *orto*-toluidina em 5,0 mL de tetraidrofurano, THF, seco previamente e armazenado em peneira molecular 3 Å [5]. O sistema permaneceu sob agitação magnética e atmosfera de N₂ durante todo o experimento. Posteriormente, o reagente organometálico (*n*-butil-lítio) foi adicionado lentamente ao meio reacional com o auxílio de uma seringa de vidro. Após a adição de 0,52 mL, a solução incolor contendo o indicador tornou-se amarela, indicando o ponto final da titulação. Dessa forma, determinou-se a concentração real de *n*-butil-lítio na solução (Conc. = 1,88 mol·L⁻¹).

3.3 Sínteses dos sais dos íons lantanídeos

Os cloretos de európio e gadolínio trivalentes, LnCl₃·XH₂O, (Ln³⁺: Eu³⁺ e Gd³⁺), foram preparados de acordo com os procedimentos descritos na literatura [6,7]. Inicialmente, foram misturados 5,0 g do óxido o lantanídeo com aproximadamente 30 mL de água deionizada formando assim uma suspensão, a qual foi posteriormente colocada sob aquecimento (80 °C) e agitação magnética constante. Em seguida, ácido clorídrico concentrado foi adicionado gota a gota até a suspensão do óxido tornar-se uma solução do sal praticamente incolor. O pH da solução resultante permaneceu em torno de 4,0, posteriormente o volume da solução foi reduzido por aquecimento, controlando o pH ~ 6. Em seguida, a solução foi filtrada e transferida para uma cápsula de porcelana e colocada em *banho maria* para evaporação do solvente, resultando em um sólido de cor branca. Posteriormente, os cloretos LnCl₃·XH₂O foram recolhidos e guardado em dessecador contendo sílica gel azul como agente secante.

3.4 Síntese dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas

Na síntese dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas, o procedimento experimental empregado neste trabalho foi resultado de modificações na metodologia descrita por Kilgore e colaboradores [8,9] como, por exemplo, síntese do metóxido de sódio *in situ* na presença de tolueno como solvente, rotaevaporação do solvente e purificação do produto via recristalização (EtOH/H₂O). A obtenção de derivados da 1,3-indandiona ocorre via condensação de Claisen, na qual a formação de uma ligação C-C acontece na reação entre um diéster ftálico (geralmente dimetilftalato ou dietilftalato) e uma cetona na presença de uma base forte como representado na Figura 3.2.

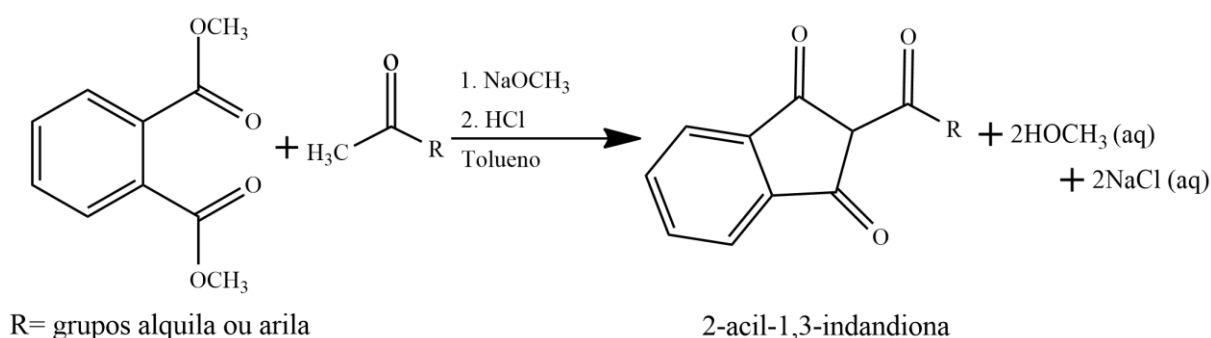


Figura 3.2 Esquema geral da síntese dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas via reação de condensação.

Para a síntese dos ligantes 2-acil-1,3-indandionatos colocou-se 250 mL de tolueno previamente seco em um balão de reação, e adicionou-se 13 g (565 mmol) de sódio metálico em pedaços pequenos. O sistema foi mantido sob agitação magnética vigorosa e aquecimento em banho de óleo na temperatura de refluxo do solvente (cerca de 110°C) até a completa fusão do sódio metálico. Logo após a fusão do metal alcalino, suspendeu-se o aquecimento, deixando que a temperatura do banho atingisse 60°C. Posteriormente, 5,0 mL de metanol seco foram adicionadas ao sistema em agitação magnética em intervalos de 15 minutos até que todo o sódio fosse consumido na reação de formação da base, NaOCH₃. Em seguida, adicionou-se ao sistema uma mistura de 41,8 mL (565 mmol) de 2-propanona e 112,1 mL (565 mmol) de dietilftalato, o qual permaneceu sob refluxo e agitação magnética por 7 horas.

Após o término do processo, o solvente foi retirado do meio reacional com o auxílio de um rotaevaporador. O sólido marrom obtido foi recolhido e vertido em um béquer, adicionou-

se aproximadamente 200 mL de éter de petróleo e, posteriormente, o sistema permaneceu em repouso por 12 h na geladeira. Decorrido esse período, a mistura foi filtrada obtendo-se um produto “pastoso” de cor alaranjada, contendo o sal de sódio da 1,3-indandiona e demais impurezas oriundas da reação.

O material recolhido foi solubilizado em água destilada e a esta solução foi adicionada ácido clorídrico a $4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ até $\text{pH} = 1$. Após 15 minutos de repouso, observou-se a formação de um sólido marrom nas paredes e no fundo do béquer. O sobrenadante foi descartado e material foi deixado em repouso por algumas horas. Posteriormente, o sólido foi lavado com ~ 50 mL de metanol, filtrado e seco em linha de vácuo. O produto foi recristalizado em uma mistura de acetona/etanol. O sistema foi deixado em repouso para evaporação parcial, resultando em cristais amarelos, a indandiona obtida nesta reação foi chamada de 2-acetil-1,3-indandionato, ainda, com rendimento de aproximadamente 30%.

É importante ressaltar que a síntese do ligante 2-benzoilindan-1,3-diona (bind) foi realizada de forma semelhante ao procedimento experimental descrito anteriormente, empregando-se acetofenona e os demais reagentes na mesma relação estequiométrica usada na obtenção do ainda. A síntese do ligante bind apresentou rendimento de aproximadamente 50%.

3.5 Síntese dos ligantes 1,1'-bis(difenilfosforil)metalocenos (McBPO)

Neste ponto, convém enfatizar que o procedimento experimental empregado no presente trabalho, na síntese dos ligantes organometálicos, McBPO, foi resultado de uma série de modificações na metodologia experimental das referências bibliográficas [10,11]. A Figura 3.3 sumariza o procedimento experimental descrito abaixo.

3.5.1 Síntese do 1,1'-bis(difenilfosforil)ferroceno (FcBPO)

Inicialmente, 5,9 mL (11,0 mmol) de uma solução de *n*-BuLi (1,88 M hexano) foram adicionados gota a gota sobre uma solução de 1,00 g (5,37 mmol) de ferroceno e 1,7 mL (11,2 mmol) de *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina em hexano seco (30 mL). O sistema permaneceu à temperatura ambiente sob atmosfera de N_2 e agitação magnética durante 4,5 h. Subsequentemente, foram adicionados ao meio reacional lentamente 2,0 mL (11,0 mmol) de clorodifenilfosfina. O sistema permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente por

mais 2 h. Ao término do processo, foram adicionados 50 mL de água destilada à solução contendo o produto, após a precipitação na forma de um sólido amarelo (FcBP), o mesmo foi recolhido por filtração e lavado com diversas porções hexano, água e acetona, e seco sob pressão reduzida (2,02 g; rendimento 68 %) [10].

Na etapa de oxidação da fosfina organometálica, 0,500 g de FcBP foi solubilizado em 110 mL de acetona. O sistema permaneceu sob agitação magnética até a completa dissolução do sólido. Posteriormente, a reação foi resfriada à 0 °C, e 20 mL de H₂O₂ (30%) foram adicionados ao meio reacional, o qual permaneceu sob estas condições durante 16 h. Logo após o término do processo oxidativo, a solução foi filtrada e o solvente removido utilizando um evaporador rotatório. O produto precipitou na forma de um sólido laranja FcBPO, o qual foi recolhido por filtração, lavado com várias porções de água destilada, e seco sob pressão reduzida (0,396 g; rendimento 75 %) [11] (Figura 3.3).

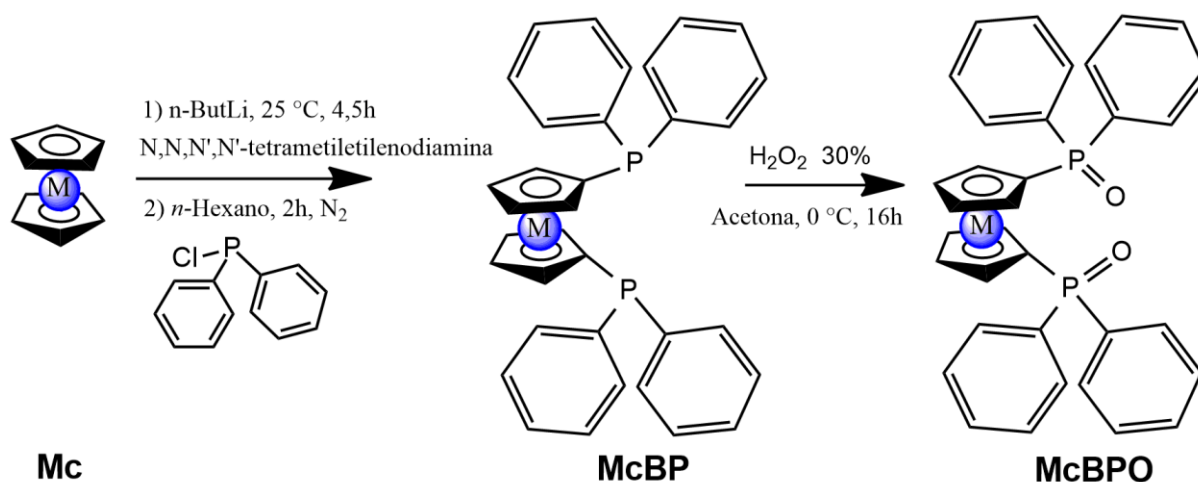


Figura 3.3 Esquema experimental genérico para a obtenção dos compostos organometálicos McBP e McBPO, em que Mc: Fc ou Rc.

3.5.2 Síntese do 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO)

O procedimento de síntese para o composto organometálico de rutênio, RcBPO, foi realizado de maneira semelhante ao descrito no item anterior para o sistema contendo o ferroceno, FcBPO. Sobre uma solução de 1,00 g (4,32 mmol) de rutenoceno e 1,3 mL (9,0 mmol) *N,N,N',N'*- tetrametiletilenodiamina em Hexano seco (30 mL) foram adicionados gota a gota 4,7 mL (8,9 mmol) de uma solução de *n*-BuLi (1,88 M hexano). O sistema permaneceu à

temperatura ambiente sob agitação magnética durante 4,5 h. Em seguida, foram adicionados lentamente 1,6 mL (8,8 mmol) de clorodifenilfosfina ao meio reacional. O sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente por mais 2 h. Ao término do processo, o sólido precipitado foi recolhido por filtração e lavado com diversas porções de hexano, água destilada, e depois com acetona até o sólido tornar-se completamente branco (RcBP), e seco sob pressão reduzida (0,660 g, rendimento 25 %) [10].

Na reação de oxidação do ligante foram utilizados cerca de 0,400 g de RcBP em 90 mL de acetona. O sistema permaneceu sob agitação magnética até a completa dissolução do sólido, posteriormente a reação foi resfriada à 0 °C, e 20 mL de H₂O₂ (30%) foram adicionados ao meio reacional, o qual permaneceu sob estas condições durante 16 h. Logo após o término do processo, a solução foi filtrada e o sólido cinza (RcBPO) resultante foi lavado com 50 mL de acetona gelada, água destilada e seco sob pressão reduzida (0,351 g; rendimento 83 %) (Figura 3.3) [11].

3.6 Síntese dos complexos de Ln³⁺ com ligantes fosfinóxidos (McBPO)

3.6.1 Síntese dos complexos hidratados de [Ln(β-dic)₃(H₂O)_x]

Os complexos de fórmulas [Ln(dbm)₃(H₂O)] (Ln: Eu e Gd), foram sintetizados de maneira análoga à descrita na referência [12]. Primeiramente, 1,0 g (4,46 mmol) de dibenzoilmetano (Hdbm) foi dissolvido em aproximadamente 20,0 mL de etanol (P.A.). Após a completa dissolução do sólido, o pH da solução foi ajustado para aproximadamente 7 utilizando hidróxido de amônio (NH₄OH) diluído em etanol (2:10 NH₄OH:EtOH v/v). Posteriormente, sobre a solução do ligante, foram adicionados lentamente cerca de 15 mL de uma solução contendo 1,5 mmol do cloreto de lantanídeo, LnCl₃·XH₂O, também em meio etanólico. Ao término do processo, o pH foi reajustado para ~7 adicionando-se NH₄OH e medindo-se com auxílio de fitas de pH. Observou-se a formação de um precipitado amarelo claro, o qual foi recolhido por filtração, lavado com ~ 150 mL de água deionizada, e seco sob pressão reduzida. De maneira análoga ao procedimento supramencionado, realizou-se a síntese do complexo [Eu(btf)₃(H₂O)₂] na razão estequiométrica 1:3 (Ln:dic) em meio etanólico.

No caso dos complexos de fórmulas [Ln(tta)₃(H₂O)₂] (Ln: Eu e Gd), um procedimento similar foi empregado, alterando-se apenas a solução do sal do lantanídeo, LnCl₃·XH₂O, a qual

foi preparada em meio aquoso.

Os complexos hidratados contendo os ligantes indandionatos, $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, foram sintetizados de maneira similar a descritas nas referências [9,13]. Primeiramente, preparou-se uma suspensão aquosa (20 mL) contendo aproximadamente 5,31 mmol do ligante 2-acil-1,3-indandionato. O sistema foi mantido sob agitação magnética constante. Sobre a suspensão foi adicionada uma solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) até pH entre 6 e 7. Após a completa dissolução do precipitado e formação de uma solução amarelada foi preparada uma solução do cloreto do lantanídeo, $\text{EuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, também em água e contendo aproximadamente 1,77 mmol do sal do metal. Ao final do processo, observou-se a formação de um sólido amarelado. O precipitado foi recolhido por filtração, lavado com água deionizada e seco sob pressão reduzida. De uma maneira geral, as sínteses dos complexos precursores hidratados apresentaram elevados valores de rendimentos, sendo 1,025 g (80%) para $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, 0,945 g (75%) para $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$, 0,975 g (78%) para $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, 122,3 mg (90%) para $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, 106,2 mg (85%) para $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

3.6.2 Síntese dos complexos de Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos

Os compostos tris-dicetonatos de fórmulas $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$ foram preparados a partir da reação direta entre os complexos β -dicetonatos hidratados e os ligantes auxiliares fosfinóxido organometálicos. Primeiramente, uma solução contendo 0,18 mmol do respectivo composto de coordenação $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ (Ln: Eu e Gd) foi preparada em meio etanólico. Após a dissolução dos reagentes, verteu-se lentamente a solução do complexo sobre a solução do reagente organometálico contendo 0,18 mmol de McBPO (Mc: Fc ou Rc) também preparada em etanol. Posteriormente, o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente para evaporação parcial do solvente, resultando em um precipitado fino de cor amarelada, o qual foi filtrado, lavado com diversas porções de etanol gelado e seco sob pressão reduzida (Figura 3.4). De modo geral, as sínteses dos complexos substituídos também apresentaram elevados valores de rendimentos, sendo 0,182 g (72%) para $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$, 0,177 g (70%) para $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$, 0,187 mg (75%) para $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{FcBPO})]$, 0,182 g (70%) para $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, 0,188 g (72,0%) para $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, 0,192 mg (74,8%) para $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$, 0,126 g (52%) para $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ e 142,2 mg (51,6%) para

[Eu(bind)₃(RcBPO)].

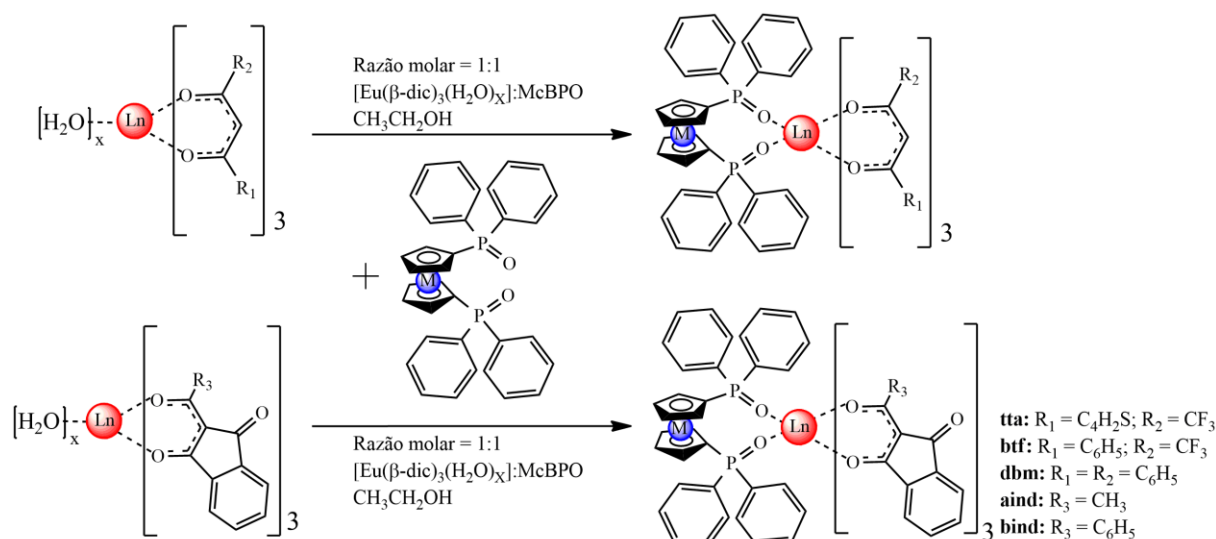


Figura 3.4 Fórmulas estruturais dos complexos [Ln(β-dic)₃(McBPO)], em que M: Fe ou Ru, Ln: Eu e Gd.

Neste trabalho foram priorizadas as sínteses dos complexos do íon Eu³⁺ da série, [Eu(β-dic)₃(RcBPO)], em detrimento a obtenção dos compostos de coordenação do íon Gd³⁺. É necessário ressaltar que, para os complexos contendo indandionatos, [Eu(aind)₃(FcBPO)] e [Eu(bind)₃(FcBPO)], diversas estratégias de síntese foram realizadas, todavia, mesmo com o emprego de distintas rotas e mudanças no solvente, não foi possível obter os sistemas moleculares supramencionados. Estes compostos precipitam e mudam de cor rapidamente, o que pode indicar mudanças no estado de oxidação do metal de transição ou degradação da estrutura molecular. A [Tabela 3.2](#) abaixo lista os compostos sintetizados e investigados no presente trabalho.

Tabela 3.2 Fórmulas estruturais dos compostos de coordenação de íons lantanídeos estudados neste trabalho, [Ln(β-dic)₃(McBPO)], em que Mc: Fc ou Rc, Ln: Eu e Gd.

[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	[Eu(tta) ₃ (RcBPO)]	[Eu(tta) ₃ (FcBPO)]	[Gd(tta) ₃ (RcBPO)]
[Eu(btf) ₃ (H ₂ O) ₂]	[Eu(btf) ₃ (RcBPO)]	[Eu(btf) ₃ (FcBPO)]	[Gd(tta) ₃ (FcBPO)]
[Eu(dbm) ₃ (H ₂ O)]	[Eu(dbm) ₃ (RcBPO)]	[Eu(dbm) ₃ (FcBPO)]	[Gd(dbm) ₃ (RcBPO)]
[Eu(aind) ₃ (H ₂ O) ₃]	[Eu(aind) ₃ (RcBPO)]		[Gd(dbm) ₃ (FcBPO)]
[Eu(bind) ₃ (H ₂ O) ₂]	[Eu(bind) ₃ (RcBPO)]		

Os monocristais do complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ e do ligante 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO) adequados para as medidas difração de raios X foram obtidos solubilizando os compostos em etanol PA. A solução do produto foi mantida em repouso por duas semanas, em que se observou a formação de cristais amarelados para complexos e incolor para o ligante fosfinóxido organometálico, ambos apresentando formas aproximadamente retangular.

3.7 Medidas instrumentais

3.7.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros no IV das amostras foram registrados em um espectrofotômetro FTIR SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, pertencente ao Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal da Paraíba (LASOM) do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), empregando a técnica de pastilhas de KBr na proporção amostra:KBr 1:100. Para o registro e manipulação dos dados o programa computacional IR-Solution foi utilizado, os espectros foram varridos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

3.7.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Os compostos sintetizados foram submetidos à análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio em um microanalisador CHN de modelo 2400 Perkin Elmer, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

3.7.3 Percentagem de íons lantanídeos trivalente nos complexos hidratados

A determinação experimental de íons Ln^{3+} nos complexos hidratados foi realizada por meio de titulações complexométricas empregando EDTA (0,01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) como agente complexante e alaranjado de xilenol como indicador. Para cada titulação pesou-se aproximadamente 20 mg da amostra, a qual foi solubilizada em ~50 mL de etanol (P.A.) seguida da adição de 2 gotas de piridina concentrada, 3 mL de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio com $\text{pH} = 5,8$ e 3 gotas da solução do indicador. O ponto final da titulação ocorre

quando a cor inicial violeta muda para uma coloração amarelada.

3.7.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Os espectros de absorção dos ligantes livres, β -dicetonatos e fosfinóxidos organometálicos, e demais compostos de coordenação sintetizados neste trabalho foram registrados em um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB. As soluções dos sistemas analisados foram preparadas em meio etanólico ($\sim 10^{-6}$ mol·L⁻¹) e registrados no intervalo espectral de 190 a 800 nm.

3.7.5 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

Os espectros de reflectância difusa dos complexos foram registrados no intervalo espectral de 190 a 800 nm em um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB, utilizando uma esfera integradora, modelo ISR-3100. Para a realização desta análise as amostras sólidas foram distribuídas homogeneamente sobre sulfato de bário (BaSO₄) e prensadas objetivando a formação de uma pastilha. O BaSO₄ também foi empregado como padrão de reflectância.

3.7.6 Análises termogravimétricas

As curvas termogravimétricas (TG) para as amostras sintetizadas foram obtidos por um analisador térmico simultâneo DTG-60 Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) do Departamento de Química da UFPB. As medidas foram realizadas tomando-se aproximadamente 8,0 mg de cada complexo, os quais foram colocados em um porta-amostra de platina e aquecidos a uma taxa de temperatura de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético, com vazão de 100 mL·min⁻¹ no intervalo de aproximadamente 30 a 900°C. Os dados de DSC foram adquiridos utilizando um Calorímetro de Varredura Diferencial Shimadzu da série DSC-60 (DSC-60/Shimadzu). Para a realização das medidas foram pesadas aproximadamente 2,0 mg do composto em uma micropanela de alumínio, devidamente fechada e aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 50 mL·min⁻¹, no intervalo de temperatura de 30-500 °C.

3.7.7 Difração de raios X

Os dados cristalográficos referentes ao ligante RCBPO e ao complexo [Eu(aind)₃(RCBPO)] foram coletados em um difratômetro Bruker-AXS Kappa Apex II Duo usando radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073$ Å) a temperatura ambiente (~298 K) em colaboração com o Prof. Dr. José R. Sabino (IF/UFGO). Os dados obtidos foram refinados usando o conjunto de programas APEX 2 e corrigidos para efeitos de absorção usando o método multi-scan SADABS. A resolução das estruturas química foi realizada empregando métodos diretos implementados em SHELXS e o refinamento final foi realizado pelo método total-matriz de mínimos quadrados sobre F² usando o pacote de programas SHELXL. Foram utilizados os *softwares* ORTEP-3 [14] e SHELXS/SHELXL [15] do pacote WinGX [16]. Os cristais do organometálico RCBPO e do complexo heteronuclear [Eu(aind)₃(RCBPO)] apropriados para a análise cresceram a partir da lenta evaporação de suas respectivas soluções etanólicas (~20 mL) contendo aproximadamente 15 mg do material.

3.7.8 Espectroscopia de luminescência

No caso dos compostos dos íons Eu³⁺ e Gd³⁺, as medidas de luminescência foram realizadas em espectrofluorímetro Fluorolog-3 Horiba, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB, com monocromadores duplos SPEX 1692 de 1200 ranhuras/mm (resolução 0,3±0,5 nm), fonte de excitação uma lâmpada de pulsada e uma fotomultiplicadora R928P PMT como detector. Todas as medidas foram realizadas utilizando o modo de ângulo frontal “*front-face*”. Os espectros de excitação foram registrados no intervalo espectral de 250 a 590 nm, enquanto que os espectros de emissão de 400 a 720 nm. As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0,04 a 10 ms, utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente (~298 K) e a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K). Os programas computacionais Fluorescence e Origin 8.0 foram utilizados para a aquisição e tratamento dos dados, respectivamente.

As medições de rendimento quântico de fotoluminescência foram registradas em fase sólida usando a esfera integradora HORIBA Quanta- ϕ acoplada ao espectrofluorímetro Fluorolog-3 por meio de cabos de fibra óptica e o adaptador F-3000. As amostras foram

excitadas sob $\lambda_{exc} = 370$ nm e a emissão foi monitorada na faixa espectral de 550-720 nm com uma largura de fenda de 1 nm para excitação e emissão em temperatura ambiente (~298 K).

3.7.9 Espectrometria de massas

As análises de espectrometria de massas (ESI-MS) foram realizadas para as amostras em diclorometano e diluída em acetonitrila utilizando um equipamento MICROTOF – Brunker Daltonics a 180°C com fluxo de gás a 4 L·min⁻¹, o qual pertencente ao Laboratório de Espectrometria de Massas da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.7.10 Cálculos teóricos

Cálculos DFT e TD-DFT. A parte teórica deste trabalho foi desenvolvida em parceria com o estudante de doutorado Iran Ferreira da Silva (UFPB), Dr. Albano N. Carneiro Neto (Universidade de Aveiro) e o Prof. Dr. Renaldo T. Moura Júnior (UFPB). As geometrias dos complexos no estado fundamental singlete (S_0) foram otimizadas usando cálculos mecânicos quânticos com o funcional híbrido corrigido por interações de longo alcance ω B97X-D3 [17], sem restrições de simetria. O conjunto de base Gaussiana Def2-SVP foi usado para os átomos de H, C, O, F, P e S [18]. Para o íon Eu^{3+} , o potencial efetivo com elétrons 4f internos MWB52 de Stuttgart-Dresden juntamente com o conjunto de base de valência [7s6p5d]/[5s4p3d]-GTO foram empregados [19,20]. O íon Ru(II) foi tratado com o potencial efetivo de com elétrons 3d internos Def2-ECP [21] e o conjunto de base Def2-SVP [18]. Este método, aqui representado por ω B97X-D3/MWB52/Def2-SVP, foi aplicado em cálculos de frequência numérica e TD-DFT. Um total de 100-200 raízes foram simuladas para reproduzir cada espectro de absorção na região entre 500-300 nm. Todos os cálculos foram realizados no *software* Orca 5.0.1 [22,23] e se beneficiaram da redução no tempo de cálculo obtida com as eficientes implementações da abordagem *Resolution of Identity and Chain of Spheres Exchange* (RIJCOSX) e *Trust Radius Augmented Hessian* (TRAH) neste *software* [24,25], em conjunto com os conjuntos de bases auxiliares Def2/J e Def2-SVP/C [18,26]. A renderização e visualização das superfícies isovolumétricas dos orbitais de Kohn-Sham foram realizadas com o *software* PyMOL [27].

Parâmetros de intensidade teóricos. Os parâmetros de intensidade teóricos Ω_{λ}^{teo} ($\lambda = 2, 4$ e 6) foram calculados a partir de estruturas moleculares otimizadas via DFT na plataforma web

JOYSpectra [28].

Transferência de energia intramolecular. As taxas de transferência de energia intramolecular (IET) dos estados excitados S_1 e T_1 do ligante (obtidas de cálculos TD-DFT) para o íon Eu^{3+} também foram calculadas com o auxílio da plataforma web JOYSpectra [28].

Equações de taxa. Após a determinação das taxas de transferência de energia, o sistema de equações de taxa foi resolvido numericamente usando o método de Radau [29] nas simulações, uma vez que, este método foi aplicado com sucesso em outros complexos baseados em Ln, fornecendo resultados muito consistentes [30,31]. Cada simulação foi feita em um intervalo de tempo de 0 a 10 ms, com um passo de 2 μs . Para mais informações, verificar o Apêndice B.

3.8 Referências

- [1] WILLIAMS, D. B. G.; LAWTON, M. Drying of organic solvents: Quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. **Journal of Organic Chemistry**, v. 75, n. 24, p. 8351–8354, 2010.
- [2] PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemical**. 6. ed. New York: Butterworth Heinenann Press: Oxford, 1996.
- [3] BRASCHE, G.; GARCÍA-FORTANET, J.; BUCHWALD, S. L. Twofold C-H bond functionalizations: Palladium-Catalyzed Ortho Arylation of Anilides. **Organic Letters**, v. 10, n. 11, p. 2207–2210, 2008.
- [4] FUHRER, W.; GSCHWEND, H. W. Ortho Functionalization of Aromatic Amines: Ortho Lithiation of N-Pivaloylanilines. **Journal of Organic Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 1133–1136, 1979.
- [5] SUFFERT, J. Simple Direct Titration of Organolithium Reagents Using N-Pivaloyl-o-toluidine and/or N-pivaloyl-o-benzylaniline. **Journal of Organic Chemistry**, v. 54, n. 2, p. 509–510, 1989.
- [6] JÚNIOR, F. A. S. **Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos**. 2011. 1–174 f. 2011.
- [7] MOURA, J. L. **Estudos Espectroscópicos De Novos Complexos Dicetonatos De Íons Lantanídeos Com Emissão No Visível E Infravermelho Próximo**. 2017. 157 f. Universidade Federal da Paraíba. 2017.
- [8] KILGORE, L.; FORD, J.; WOLFE, W. Insecticidal Properties of 1,3-Indandiones Effect of Acyl Groups. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 494–497, 1942.
- [9] TEOTONIO, E. E. S. et al. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu-ACIND complex. **Polyhedron**, v. 25, n. 18, p. 3488–3494, 2006.
- [10] BISHOP, J. J. et al. Symmetrically disubstituted ferrocenes. I. The synthesis of potential bidentate ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 241–249, 1971.
- [11] HASEGAWA, Y. et al. Enhanced electric dipole transition in lanthanide complex with organometallic ruthenocene units. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 20, p. 4825–

4833, 2015.

[12] PEREIRA, D. K. S. **ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E ESTRUTURAIS DE COMPLEXOS Beta-DICETONATOS DE ÍONS LANTANÍDEOS ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E ESTRUTURAIS DE COMPLEXOS β -DICETONATOS DE ÍONS LANTANÍDEOS**. 2014. Universidade Federal da Paraíba. 2014.

[13] FILHO, J. B. M. R. et al. Novel luminescent Eu^{3+} -indandionate complexes containing heterobiaryl ligands. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2080–2087, 2014.

[14] FARRUGIA, L. J. ORTEP-3 for windows - A version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 5, p. 565, 1997.

[15] SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 64, n. 1, p. 112–122, 2008.

[16] FARRUGIA, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An update. **Journal of Applied Crystallography**, v. 45, n. 4, p. 849–854, 2012.

[17] LIN, Y. S. et al. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 1, p. 263–272, 2013.

[18] WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297, 2005.

[19] DOLG, M. et al. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. **Theoretica Chimica Acta**, v. 75, n. 3, p. 173–194, 1989.

[20] DOLG, M.; STOLL, H.; PREUSS, H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. **Theoretica Chimica Acta**, v. 85, n. 6, p. 441–450, 1993.

[21] ANDRAE, D. et al. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. **Theoretica Chimica Acta**, v. 77, n. 2, p. 123–141, 1990.

[22] NEESE, F. The ORCA program system. v. 2, n. February, p. 73–78, 2012.

[23] NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, 2018.

[24] HELMICH-PARIS, B. et al. An improved chain of spheres for exchange algorithm. **Journal of Chemical Physics**, v. 155, n. 10, 2021.

[25] HELMICH-PARIS, B. A trust-region augmented Hessian implementation for restricted and unrestricted Hartree-Fock and Kohn-Sham methods. **Journal of Chemical Physics**, v. 154, n. 16, 2021.

[26] HELLWEG, A. et al. Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 117, n. 4, p. 587–597, 2007.

[27] **PyMol**. Disponível em: <<https://github.com/schrodinger/pymol-open-source>>.

[28] MOURA, R. T. et al. JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. **Optical Materials: X**, v. 11, p. 100080, 2021.

[29] HAIRER, E.; WANNER, G. Radau Methods. In: ENGQUIST, B. **Encyclopedia of Applied and Computational Mathematics**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. p. 1213–1216.

[30] RAMALHO, J. F. C. B. et al. Lanthanides for the new generation of optical sensing and Internet of Things. In: BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Elsevier B.V, 2022.

[31] RAMALHO, J. F. C. B. et al. Customized Luminescent Multiplexed Quick-Response Codes as Reliable Temperature Mobile Optical Sensors for eHealth and Internet of Things.

Advanced Photonics Research, p. 2100206, 2021.

Capítulo 4

Resultados e discussão

– estudo experimental

4.1 Dados analíticos

As porcentagens de carbono (C) e hidrogênio (H) para os sistemas organometálicos e ligantes indandionatos 2-acetil-1,3-indandiona (Haind) e 2-benzoil-1,3-indandiona (Hbind) investigados neste trabalho estão dispostas na [Tabela 4.1](#). Os resultados encontrados para os compostos hidratados e para os novos complexos heterodinucleares contendo o ligante fosfinóxido McBPO estão apresentados na [Tabela 4.2](#). De modo geral, há uma boa concordância entre os dados obtidos experimentalmente e os valores calculados, sugerindo assim que os compostos sintetizados apresentam as fórmulas propostas. Deve-se ressaltar que a estratégia de síntese adotada no presente trabalho para as fosfinas organometálicas conduz à formação desses sistemas com rendimentos iguais a 68% para FcBP ($C_{34}H_{28}FeP_2$) e 25 % para RcBP ($C_{34}H_{28}P_2Ru$), os quais são superiores aqueles mencionados na literatura de 51 e 16 %, respectivamente [\[1,2\]](#).

Outro aspecto importante observado refere-se à reação de oxidação das fosfinas. A reação direta entre fosfinas terciárias, FcBP e RcBP, e H_2O_2 leva à formação de adutos do tipo $R_3P=O \cdot (H_2O_2)_x \cdot (H_2O)_y$ [\[3,4\]](#), os quais são estáveis à temperatura ambiente [\[5\]](#). No caso dos compostos FcBPO ($C_{34}H_{28}FeO_2P_2$) e RcBPO ($C_{34}H_{28}P_2O_2Ru$) os valores das análises elementar estão mais próximos daqueles calculados para espécies moleculares do tipo $[\{ O=P(Ph_2)Mc(Ph_2)P=O \} \cdot X(H_2O)]$, o que sugere as seguintes fórmulas $[FcBPO] \cdot 2H_2O$ e $[RcBPO] \cdot 2H_2O$. É válido ressaltar que além do fosfinóxido livre, essas espécies também podem ser usadas como precursoras na preparação de compostos de coordenação [\[6\]](#).

Assim como no caso dos ligantes fosfinóxidos McBPO, a análise elementar para os complexos de fórmulas $[Ln(dbm)_3(McBPO)] \cdot 2H_2O$ e $[Eu(bind)_3(RcBPO)] \cdot 2H_2O$ (Ln: Eu ou Gd e McBPO: FcBPO ou RcBPO) sugere a formação dos sistemas em fase sólida contendo duas moléculas de água de cristalização.

Tabela 4.1 Dados de microanálise de C e H (em percentagem) calculados e experimentais dos compostos organometálicos FcBP, FcBPO, RcBP e RcBPO e ligantes β -dicetonatos sintetizados.

Amostra	Fórmula molecular	Análise elementar			
		%C		%H	
		Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
FcBP	C ₃₄ H ₂₈ FeP ₂	73,66	73,27	5,09	5,09
[FcBPO]·2H ₂ O	C ₃₄ H ₃₂ FeO ₄ P ₂	65,61	66,03	5,18	5,03
RcBP	C ₃₄ H ₂₈ P ₂ Ru	68,11	68,52	4,71	4,53
[RcBPO]·2H ₂ O	C ₃₄ H ₃₂ O ₄ P ₂ Ru	61,17	61,30	4,83	5,05
Haind	C ₁₁ H ₈ O ₃	70,21	70,03	4,29	4,12
Hbind	C ₁₆ H ₁₀ O ₃	77,04	76,80	4,16	4,03

Tabela 4.2 Dados de microanálise de C e H (em %) e titulação complexométrica calculados e experimentais dos complexos [Ln(β -dic)₃(H₂O)_x] e [Ln(β -dic)₃(McBPO)], Ln: Eu ou Gd.

Complexo	Fórmula molecular	%C		%H		%Ln	
		Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	C ₂₄ H ₁₆ EuF ₉ O ₈ S ₃	33,85	32,88	1,89	1,85	17,85	17,67
[Eu(dbm) ₃ (H ₂ O)]	C ₄₅ H ₃₅ EuO ₇	64,36	64,24	4,20	4,12	18,10	18,02
[Eu(btf) ₃ (H ₂ O) ₂]	C ₃₀ H ₂₂ EuF ₉ O ₈	43,23	42,94	2,66	2,54	18,23	18,56
[Eu(aind) ₃ (H ₂ O) ₃]	C ₃₃ H ₂₇ EuO ₁₂	51,64	50,71	3,55	3,27	19,80	20,02
[Eu(bind) ₃ (H ₂ O) ₂]	C ₄₈ H ₃₃ EuO ₁₂	60,45	58,77	3,49	3,51	16,24	16,28
[Gd(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	C ₂₄ H ₁₆ F ₉ GdO ₈ S ₃	33,64	32,52	1,88	1,77	18,35	18,49
[Gd(dbm) ₃ (H ₂ O)]	C ₄₅ H ₃₅ GdO ₇	63,96	63,52	4,17	4,04	18,61	18,88
[Eu(tta) ₃ (FcBPO)]	C ₅₈ H ₄₀ EuF ₉ FeO ₈ P ₂ S ₃	49,69	49,01	2,88	2,79	-	-
[Eu(dbm) ₃ (FcBPO)]·2H ₂ O	C ₇₉ H ₆₅ EuFeO ₁₀ P ₂	65,70	66,62	4,54	4,29	-	-
[Eu(tta) ₃ (RcBPO)]	C ₅₈ H ₄₀ EuF ₉ O ₈ P ₂ RuS ₃	48,14	48,08	2,79	2,50	-	-
[Eu(dbm) ₃ (RcBPO)]	C ₇₉ H ₆₁ EuO ₈ P ₂ Ru	65,29	64,59	4,23	4,03	-	-
[Gd(tta) ₃ (FcBPO)]	C ₅₈ H ₄₀ FeGdF ₉ O ₈ P ₂ S ₃	49,51	49,55	2,87	2,59	-	-
[Gd(dbm) ₃ (FcBPO)]·2H ₂ O	C ₇₉ H ₆₅ FeGdO ₁₀ P ₂	65,46	64,87	4,52	4,27	-	-
[Gd(tta) ₃ (RcBPO)]	C ₅₈ H ₄₀ F ₉ GdO ₈ P ₂ RuS ₃	47,96	47,94	2,78	2,67	-	-
[Gd(dbm) ₃ (RcBPO)]·2H ₂ O	C ₇₉ H ₆₅ GdO ₁₀ P ₂ Ru	63,48	62,26	4,38	4,15	-	-
[Eu(btf) ₃ (FcBPO)]	C ₆₄ H ₄₆ EuF ₉ FeO ₈ P ₂	55,55	55,15	3,35	3,30	-	-

[Eu(btff) ₃ (RcBPO)]	C ₆₄ H ₄₆ EuF ₉ O ₈ P ₂ Ru	53,79	53,29	3,24	3,18	-	-
[Eu(aind) ₃ (RcBPO)]	C ₆₇ H ₄₉ EuO ₁₁ P ₂ Ru	59,83	59,06	3,67	3,65	-	-
[Eu(bind) ₃ (RcBPO)]·2H ₂ O	C ₈₂ H ₅₉ EuO ₁₃ P ₂ Ru	62,84	62,82	3,79	3,71	-	-

4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) para os compostos sintetizados no presente trabalho foram registrados no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ em pastilhas de KBr. É válido destacar que além dos ligantes e complexos obtidos, a molécula do indicador N-pivalato de *orto*-toluidina (Seção 3.2) também foi caracterizada por espectroscopia na região IV (Figura 4.1). Em seu espectro, a banda vibracional estreita em 3350 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento $\nu(\text{N-H})$ de amida secundária, já os sinais em 3068 e 2964 cm⁻¹ podem ser atribuídos aos estiramentos $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ e $\nu(\text{C-H})$, respectivamente. A banda intensa na região de 1656 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento do grupo carbonílico da amida, $\nu(\text{C=O})$. Enquanto que a deformação angular $\delta(\text{N-H})$ e o estiramento $\nu(\text{C=C})$ produzem uma banda na região de 1585 cm⁻¹ e encontram-se sobrepostas. Na porção aromática da molécula, a deformação fora do plano $\pi(\text{=C-H})$ resulta na banda em 1454 cm⁻¹, enquanto que a deformação fora do plano $\pi(\text{C-H})$ proveniente dos grupos CH₃ da porção alifática surge em torno de 758 cm⁻¹ [7].

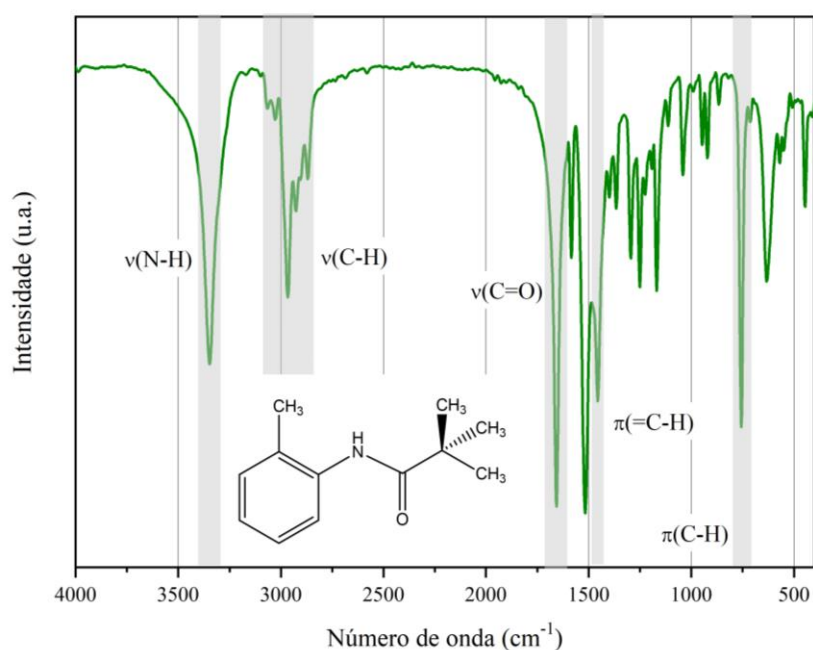


Figura 4.1 Espectro vibracional na região do infravermelho para o N-pivalato de *orto*-toluidina.

Como pode ser observado na [Figura 4.2](#), os espectros IV dos compostos organometálicos Fc e Rc são caracterizados por um conjunto de absorções particulares das estruturas de espécies aromáticas [8–10]. Os sinais centrados na região de 3090 cm^{-1} correspondem ao estiramento $\nu(\text{=C-H})_{\text{Ar}}$. As bandas de absorção atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C=C})$ de anel surgem aos pares, nas regiões de 1630 e 1400 cm^{-1} , já o sinal em torno de 810 cm^{-1} corresponde à deformação $\pi(\text{=C-H})$ [7,11].

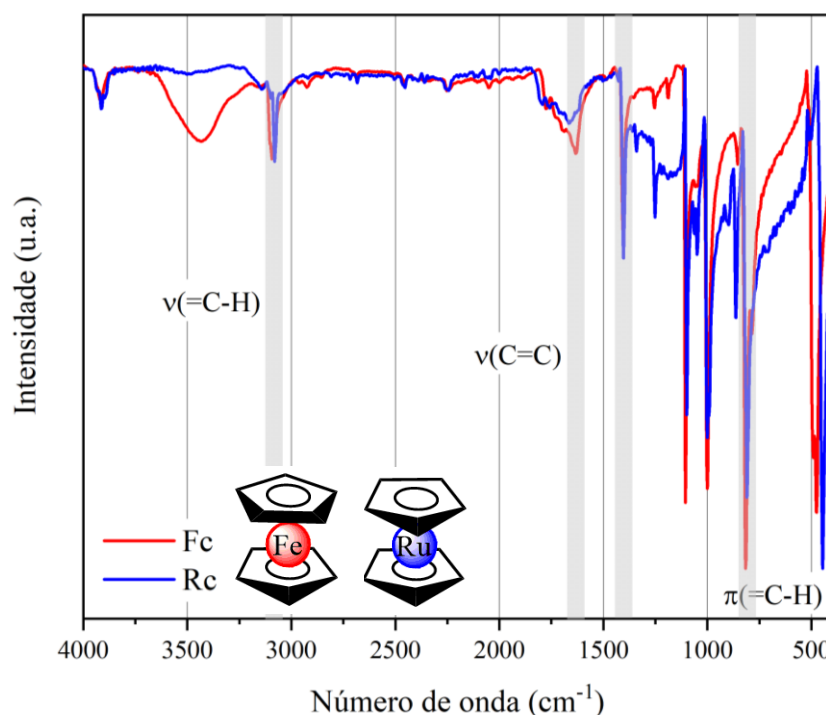


Figura 4.2 Espectros vibracionais na região do infravermelho para o Ferroceno (Fc) e Rutenoceno (Rc).

Apesar da semelhança entre os sinais apresentados nos espectros dos dois metallocenos em relação aos espectros dos sistemas *bis*-fosfina e fosfinóxido (Figura 4.3), é possível observar o surgimento de novos modos vibracionais. Por exemplo, o sinal em 1157 cm^{-1} é atribuído ao estiramento $\nu(\text{PC})$, o qual surge como uma consequência da inserção dos grupos fosfinas aos anéis ciclopentadienís do metalloceno [11,12]. Uma análise comparativa entre os espectros dos compostos McBPO e McBP mostra que a maior diferença está associada ao surgimento das absorções referentes aos estiramentos $\nu(\text{P=O})$ em 1120 cm^{-1} para o FcBPO e $\nu(\text{P=O})$ em 1118 cm^{-1} para o RcBPO. A monossustituição em anéis aromáticos resulta duas bandas nas regiões de 690 e 750 cm^{-1} . Este padrão de dois picos é observado para os espectros dos compostos mostrados na Figura 4.3 e 4.4, e confirmado pelas bandas harmônicas/cominação no intervalo espectral entre $2000\text{--}1667\text{ cm}^{-1}$ [7,11]. Na Tabela 4.3 estão listados os principais modos vibracionais encontrados nos espectros dos compostos organometálicos.

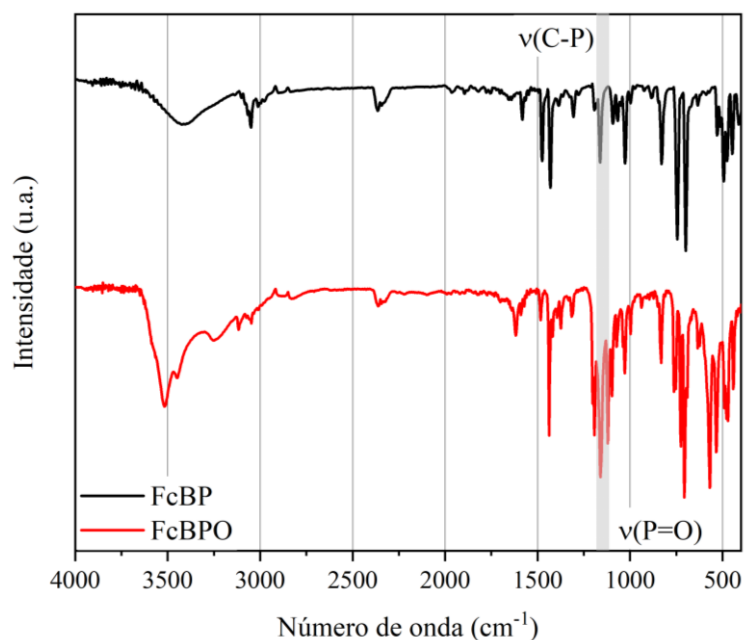


Figura 4.3 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos FcBP e FcBPO.

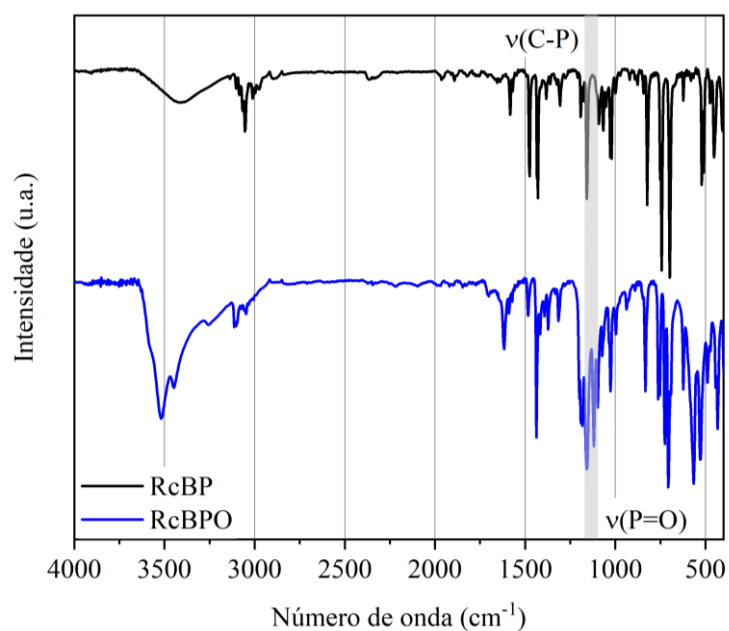


Figura 4.4 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos RcBP e RcBPO.

Neste ponto, é oportuno chamar atenção para um aspecto importante nos espectros vibracionais dos sistemas oxidados, FcBPO e RcBPO. A decomposição térmica parcial da

molécula de H₂O₂ leva à formação de uma molécula de H₂O, a qual interage fortemente com o sítio de oxigênio do grupo P=O. O modo vibracional em ~3450 cm⁻¹ ν(O-H) da água é distinto daquele oriundo da molécula de H₂O₂ quando coordenada, o qual surge em ~3245 cm⁻¹. A presença de bandas de *overtone* em 1618 (FcBPO) e 1616 cm⁻¹ (RcBPO), relacionadas aos modos vibracionais do grupo O-H da molécula de água é reportado na literatura como um indicativo da formação de adutos, R₃P=O·(H₂O)_x·(H₂O)_y [3,5]. Estes resultados estão coerentes como aqueles apresentados e discutidos na [Seção 4.1](#).

Tabela 4.3 Atribuições das principais bandas (cm⁻¹) nos espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos metalocênicos.

Fc ^{a,b}	FcBP ^c	FcBPO	Rc ^{a,b}	RcBP	RcBPO	Atribuição
-	3419	3421	-	3423	3442	ν(O-H) _{H₂O}
-	-	3248	-	-	3255	ν(O-H) _{H₂O₂}
3091	3049	3047	3080	3053	3103	ν(C-H) _{Ar}
1629	-	-	1669	-	-	ν(C=C) _{Cp}
-	1583	1589	-	1581	1589	ν(C=C) _{Ar}
-	1431	1436	-	1429	1436	ν(C=C) _{Cp}
-	1475	1483	-	1475	1485	ν(C=C) _{Ar}
1408	-	-	1402	-	-	ν(C-C) _{Cp} ^d
-	1161	1168	-	1157	1157	ν(PC)
-	-	1120	-	-	1118	ν(P=O)
1105	1093	1097	1099	1091	1097	ν(CC) _{Cp} “ring breathing”
1023	1024	1028	-	1028	1026	δ(CH) do Cp
815	829	831	810	823	833	π(CH) do Cp
-	742	725	-	742	723	δ(CH) do Ph

-	698	705	-	696	705	$\delta(\text{CH})$ do Ph
491	493	489	-	-	-	“ring-tilt” do Mc
474	474	480	445	474	476	$\nu(\text{M-Cp})$

Tipo de vibração: ν = estiramento; δ = deformação; π = deformação fora plano.^a[13], ^b[11], ^c[12], ^d[8]

Neste ponto, é importante deixar claro que descreveremos as bandas vibracionais apenas para os espectros dos complexos hidratados e aqueles contendo o fosfinóxido RcBPO. A atribuição das principais transições vibracionais para os compostos contendo o derivado de ferroceno (FcBPO) são listadas nas Tabelas 4.4-4.7 e os espectros são apresentados nas Figuras A.1-A.5 no Apêndice A.

O espectro IV do ligante orgânico 2-tenoiltrifluoroacetato (Figura A.1), Htta, é caracterizado pela presença de duas absorções em 1660 e 1645 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas aos estiramentos do grupo $\nu(\text{C=O})$ e a uma mistura dos estiramentos $\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C=O})$, respectivamente [14]. No caso dos espectros dos complexos heteronucleares, observa-se que esses modos vibracionais surgem em regiões de menor energia, aproximadamente 1633 e 1612 cm^{-1} . Um comportamento similar ocorre para o ligante dibenzoilmetano Hdbm, em que as absorções atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C=O})$ em 1604 e 1550 cm^{-1} para o ligante livre, enquanto que nos seus compostos de coordenação surgem em ~1596 e 1550 cm^{-1} (Tabelas 4.4 e 4.5). No caso da β -dicetona benzoiltrifluoroacetona (Figura A.1), Hbtf, as bandas relacionados às vibrações $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C=C})+\nu(\text{C=O})$ surgem em 1600 e 1573 cm^{-1} , respectivamente. Para o complexo $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$, é possível observar que esses modos vibracionais aparecem também em regiões de menor energia, aproximadamente 1597 e 1579 cm^{-1} (Tabela 4.6).

Para os ligantes livres 2-acetil-1,3-indandiona (Haind) e 2-benzoil-1,3-indandiona (Hbind) (Figura A.1), os espectros de absorção na região do infravermelho são caracterizados por transições vibracionais intensas no intervalo espectral 1712-1560 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao modo de estiramento $\nu(\text{C=O})$. Ademais, observa-se a banda intensa em aproximadamente 1710 cm^{-1} relacionada a vibração $\nu(\text{C=O})$ que, geralmente, não participa da formação do anel quelante em compostos de coordenação contendo esse ligantes tricarbonilados. Nos espectros IV dos compostos de coordenação, $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ (Figura A.2), é possível observar que a banda de estiramento (C=O) do 2-acetil-1,3-indandionato aparece deslocada para a região de menor número de onda (~5 cm^{-1})

em relação ao espectro do ligante livre, 1652 cm^{-1} . Comportamento semelhante foi observado nos espectros dos compostos, $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$ (Figura A.2), em que o estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ do ligante 2-benzoil-1,3-indandionato (bind) surge em torno de 1620 cm^{-1} , quando comparado com o espectro do ligante livre (Hbind) que possui esta banda em 1645 cm^{-1} .

Além disso, a banda vibracional atribuída à vibração $\nu(\text{P}=\text{O})$ em $\sim 1118\text{ cm}^{-1}$ para o McBPO também é apresentada em todos os espectros de complexos substituídos, caracterizando os fosfinóxidos organometálicos como ligantes auxiliares [2,15,16]. De um modo geral, o deslocamento espectral observado nos espectros compostos de coordenação para menor número de onda indica que a coordenação dos ligantes β -dicetonatos e indandionatos ao íon lantanídeo ocorre de maneira quelante via interação com os átomos de oxigênio das carbonilas [16–19].

Apesar da substituição das moléculas de água pelos ligantes fosfinóxidos, FcBPO ou RcBPO, é possível observar uma banda larga em $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$, nos espectros dos compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ (Figura 4.5) ($\beta\text{-dic}$ = dbm, aind e bind) e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$ (Figura A.4) ($\beta\text{-dic}$ = tta, btf e dbm). Essa banda pode ser associada ao modo vibracional $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de água, provavelmente relacionado à humidade oriunda do brometo de potássio, KBr, utilizado na obtenção das pastilhas contendo as amostras.

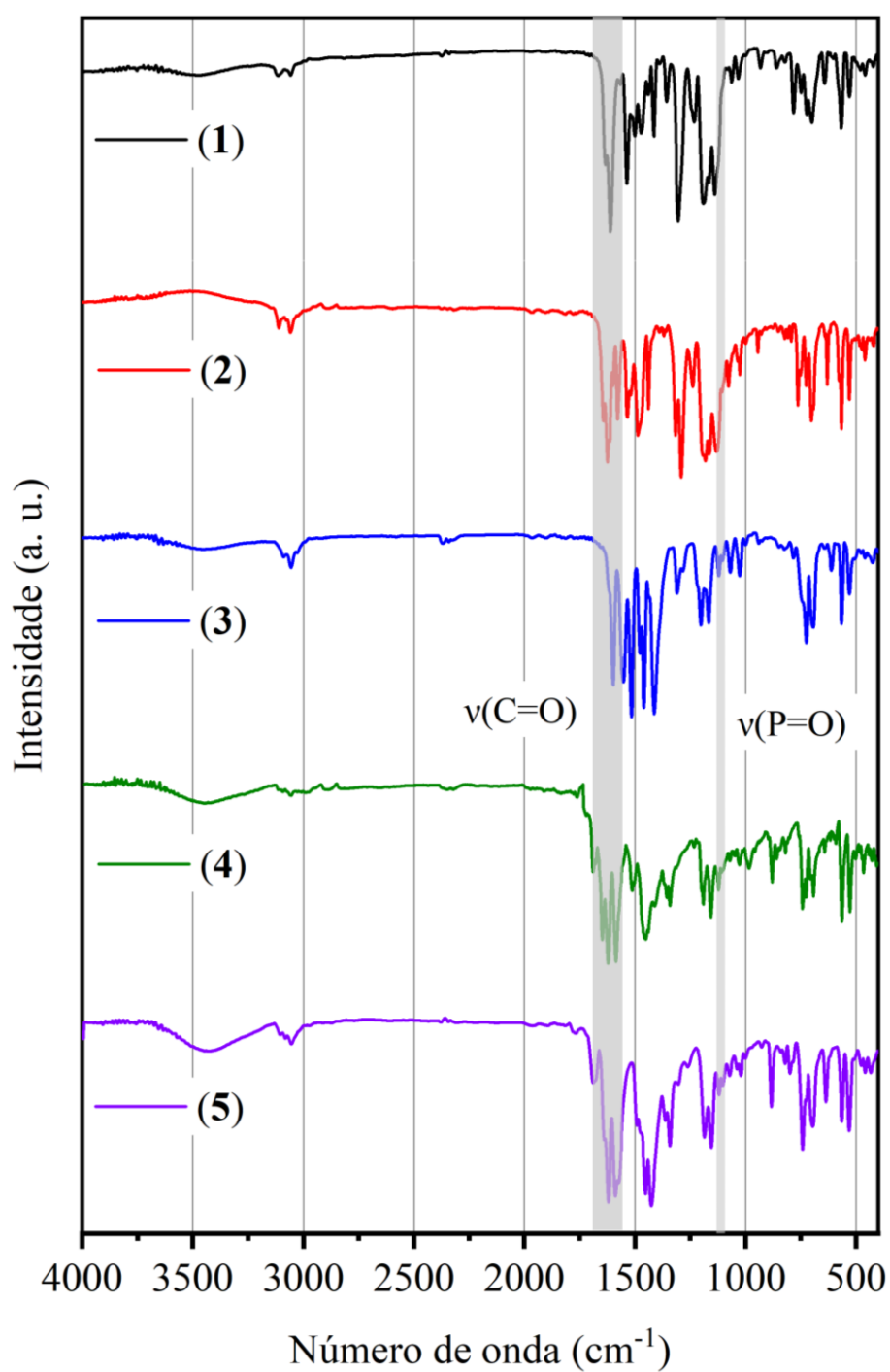


Figura 4.5 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$ (1), $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$ (2), $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$ (3), $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ (4) e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$ (5).

Tabela 4.4 Atribuições das principais bandas (cm^{-1}) nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos de coordenação com os ligantes tta e McBPO (Mc: Fc ou Rc).

tta	FcBPO	Eu(tta) ₃ (FcBPO)	RcBPO	Eu(tta) ₃ (RcBPO)	Atribuição
3111	3116	3107	3111	3118	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
-	3047	3059	-	3059	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
1660	-	1633	-	1633	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$
1645	-	1610	-	1610	$\nu(\text{C=C}) + \nu_{\text{as}}(\text{C=O})$
1587	1589	1570	1589	1568	$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$
-	-	1473	-	1471	$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$
-	1436	1438	1436	1438	$\nu(\text{C=C})_{\text{Cp}}$
1259	-	1244	-	1244	$\nu(\text{C-F})$
-	1159	1165	1157	1182	$\nu(\text{PC})$
-	1120	1133	1118	1131	$\nu(\text{P=O})$

Tipo de vibração: ν = estiramento.

Tabela 4.5 Atribuições das principais bandas (cm^{-1}) nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos de coordenação com os ligantes dbm e McBPO (Mc: Fc ou Rc).

dbm	FcBPO	Eu(dbm) ₃ (FcBPO)	RcBPO	Eu(dbm) ₃ (RcBPO)	Atribuição
3055	3116	3088	3113	3091	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
-	3047	3055	3055	3055	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
1604	-	1595	-	1597	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$
1550	-	1550	-	1550	$\nu(\text{C=C}) + \nu_{\text{as}}(\text{C=O})$
-	1589	-	1589	-	$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$
1460	1483	1477	-	1458	$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$
-	1436	1438	1436	1435	$\nu(\text{C=C})_{\text{Cp}}$
-	1168	1168	1157	1166	$\nu(\text{PC})$
-	1120	1120	1118	1120	$\nu(\text{P=O})$

Tipo de vibração: ν = estiramento.

Tabela 4.6 Atribuições das principais bandas (cm^{-1}) nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos de coordenação com os ligantes btf e McBPO (Mc: Fc ou Rc).

btf	FcBPO	Eu(btf) ₃ (FcBPO)	RcBPO	Eu(btf) ₃ (RcBPO)	Atribuição
3109	3116	3089	3111	3111	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
3057	3047	3059	3053	3059	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
2918	2966	2893	2974	2895	$\nu(\text{C-H})$
1600	-	1595	-	1597	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$
1575	-	1579	-	1564	$\nu(\text{C=C}) + \nu_{\text{as}}(\text{C=O})$

1573	1589	-	1589	1598	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$
1471	-	1483	-	1475	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$
-	1436	-	1436	1438	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Cp}}$
-	1159	1155	1157	-	$\nu(\text{PC})$
-	1120	1107	1118	1105	$\nu(\text{P}=\text{O})$

Tipo de vibração: ν = estiramento.

Tabela 4.7 Atribuições das principais bandas (cm^{-1}) nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos de coordenação com os ligantes aind, bin e McBPO (Mc: Fc ou Rc).

RcBPO	aind	Eu(aind) ₃ (RcBPO)	bind	Eu(bind) ₃ (RcBPO)	Atribuição
3111	3093	3115	3107	3105	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
3053	3070	3059	3064	3055	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
2974	2879	2889	2949	2968	$\nu(\text{C-H})$
-	1707	1689	1712	1639	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})^*$
-	1652	1620	1647	1620	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$
-	1618	-	1606	-	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
1589	1591	-	1589	1589	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$
-	1465	1465	1465	1477	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$
1436	-	1438	-	1427	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Cp}}$
1157	-	1155	-	1157	$\nu(\text{PC})$
1118	-	1122	-	1118	$\nu(\text{P}=\text{O})$

Tipo de vibração: ν = estiramento. *átomo de oxigênio não coordenado ao Ln.

4.3 Espectrometria de massa dos compostos 1,1'-bis(difenilfosfino)metaloceno (McBP)

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam os resultados de ESI-MS obtidos para as amostras das fosfinas organometálicas 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (FcBP) e 1,1'-bis(difenilfosfino)rutenoceno (RcBP). É possível observar que o pico do íon molecular para a fosfina organometálica FcBP tem valor m/z 554,1025 [M^+ , 100%] (Calc. m/z 554,10 ($M+H$)⁺), o que está plenamente de acordo com o valor teórico. No caso do derivado de Rutenoceno, o pico do íon molecular surge em m/z 601,0789 [$(M+H)^+$, 100%] (Calc. m/z 601,08 ($M+H$)⁺).

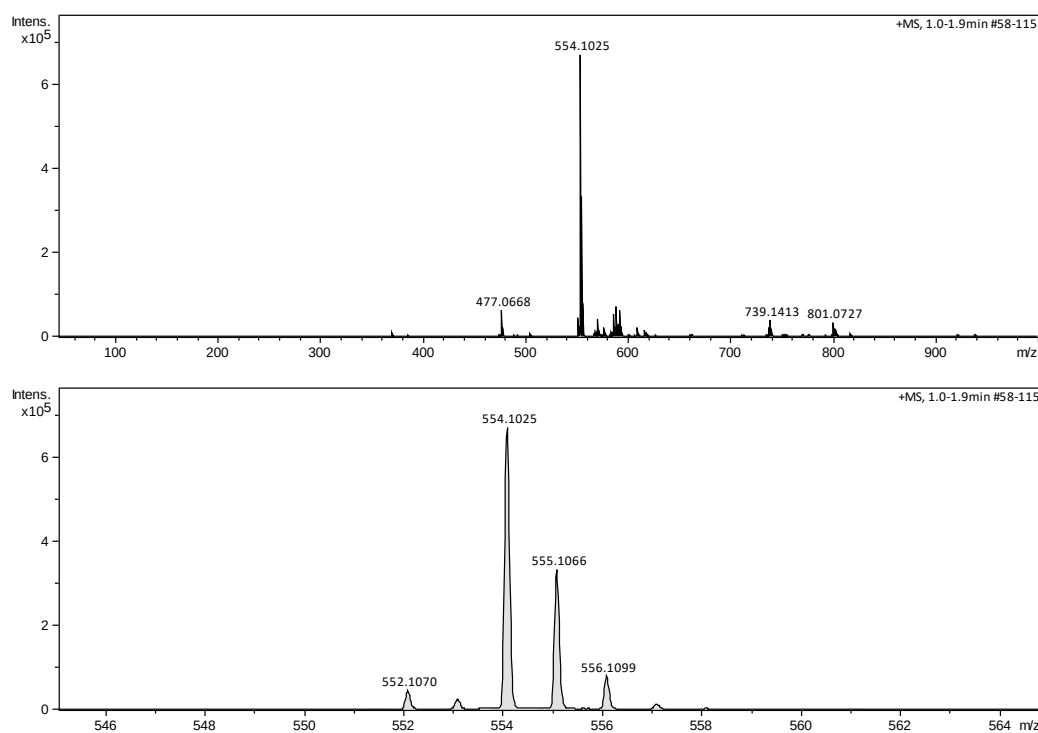


Figura 4.6 Espectro de massa da fosfina organometálica 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (FcBP).

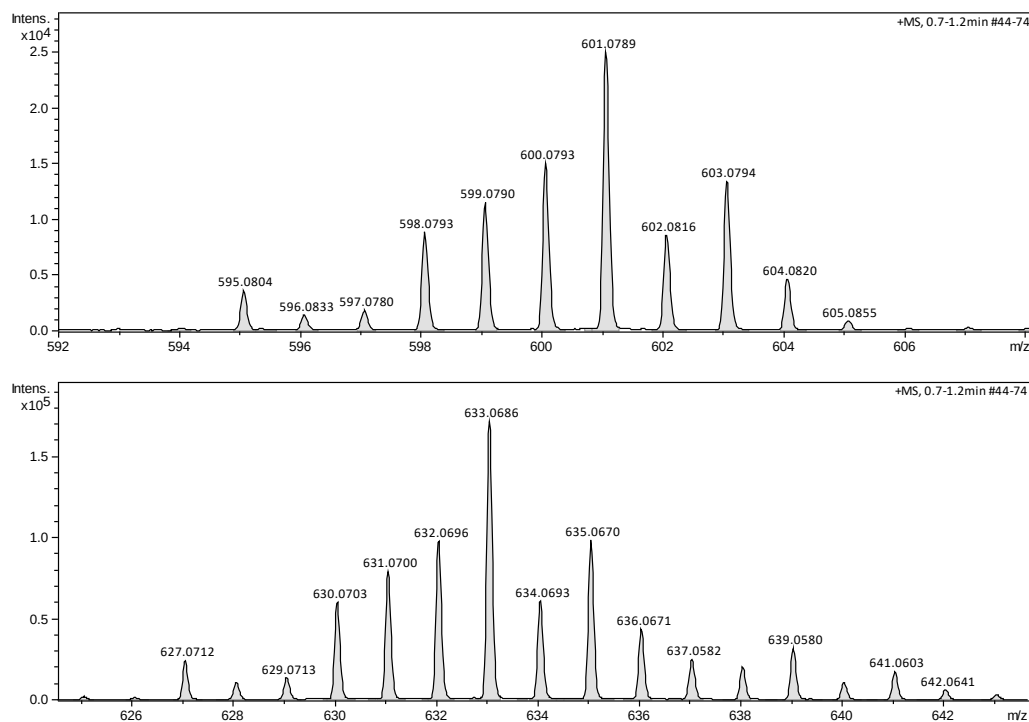


Figura 4.7 Espectros de massa da fosfina organometálica 1,1'-bis(difenilfosfino)rutenoceno (RcBP).

Além da fosfina RcBP, é importante destacar que na [Figura 4.7](#) pode-se observar ainda a presença do organometálico na forma oxidada, 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO), o qual surge como impureza e pode ser identificada por meio do pico com valor $m/z = 633,0686$ $[(M+H)^+, 100\%]$ (Calc. m/z 633,07 $(M+H)^+$).

4.4 Análises termogravimétricas

A [Figura 4.8](#) ilustra as curvas termogravimétricas (TG) obtidas para os compostos organometálicos derivados do ferroceno (Fc) e rutenoceno (Rc) registradas no intervalo de 30 a 900 °C sob atmosfera de ar sintético (100 mL·min⁻¹).

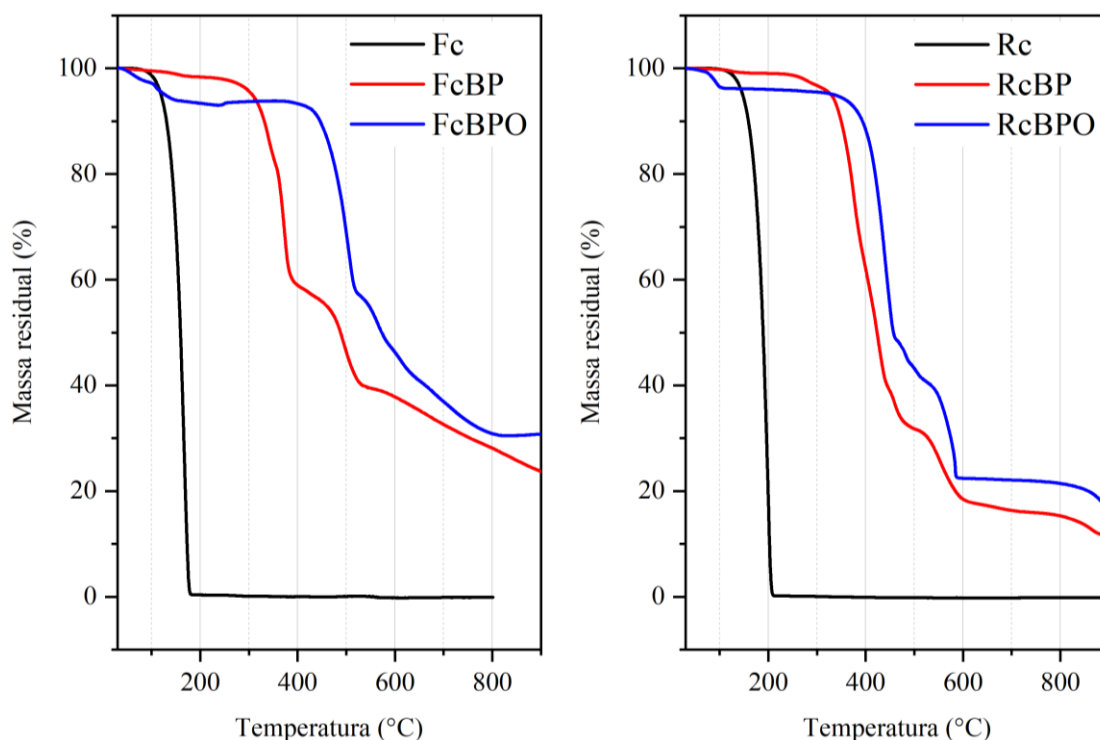


Figura 4.8 Curvas TG dos compostos organometálicos Fc, FcBP, FcBPO, Rc, RcBP, e RcBPO, no intervalo de 30 a 900 °C, medidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

A partir de uma análise comparativa entre as curvas, percebe-se que a sublimação do Rc ocorre em temperatura ligeiramente superior à observada para o Fc. Por outro lado, as curvas relacionadas aos seus derivados (RcBP e RcBPO) sugerem uma menor estabilidade térmica quando comparados à fosfina e ao respectivo óxido organometálico derivado do metalloceno de Fe^{2+} .

A [Tabela 4.8](#) reúne os intervalos de temperatura, perdas de massa e temperatura no pico associado à fusão obtidos por meio das análises termogravimétricas dos compostos organometálicos. A primeira etapa de perda de massa nas curvas TG dos ligantes organometálicos FcBPO e RcBPO está associada ao processo de desidratação. Esta etapa ocorre entre 36-250 °C e resulta em uma perda de massa em torno de 6,2% para o FcBPO e 3,71% para o RcBPO, correspondendo a saída de duas moléculas de H_2O para os ligante FcBPO e RcBPO, respectivamente. Este resultado está em consonância com as medidas de microanálise elementar e espectroscopia de absorção na região do infravermelho descritas nas [Seções 4.1 e 4.2](#) [3,5]. Os demais eventos de perda de massa ocorrem em temperaturas superiores a 250 °C

e, provavelmente, estão relacionados a eliminação dos grupos fenilas ou difenilfosfina ou, ainda, a termodecomposição do anel de cinco membros dos metallocenos.

Tabela 4.8 Dados termoanalíticos dos compostos organometálicos registrados sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

Composto	T ₁ a T ₂ °C	Δm_1 %	T ₂ a T ₃ °C	Δm_2 %	pf (°C)	
					Exp.	[R]
Fc	75,6-201,2	0,5	-	-	176	172-174 [20]
FcBP	240,1-435,8	41,2	435,8-566,6	17,7	184	183-184 [1]
[FcBPO]·2H ₂ O	36,3-250	6,8	352,1-639,9	52,1	253	-
Rc	97,8-244,4	0,3	-	-	203	199-201 [21]
RcBP	217,5-495,1	67,0	495,1-621,5	14,2	159	-
[RcBPO]·2H ₂ O	40,3-129,3	3,7	129,3-627,2	73,8	281	-

No que diz respeito à fusão (Figuras A.6 e A.7), foi verificada uma tendência de aumento de temperatura desse processo a partir do metalloceno para a fosfina e desta para as espécies oxidadas (Tabela 4.8). A única exceção observada ocorre para a fosfina organometálica RcBP, a qual possui pf inferior ao observado para o Rc, 159 e 203 °C, respectivamente. É oportuno frisar que informações sobre o ponto de fusão desses compostos ainda são escassas na literatura.

Na Figura 4.9 são mostradas as curvas TG dos complexos dicetonatos do íon Eu³⁺ contendo o fosfinóxido organometálico 1,1'-bis(difenilfosforil)metalloceno (McBPO), registradas no intervalo de 30 a 900 °C, em atmosfera de ar sintético (100 mL·min⁻¹). Como pode ser observado, as curvas dos complexos não exibem perdas de massa no intervalo de 30 a 200 °C, indicando que os complexos são anidros, corroborando os dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e microanálise de C e H. A ausência de eventos relativos a processos de desidratação neste intervalo de temperatura sugere que as moléculas de água na primeira esfera de coordenação foram efetivamente substituídas pelos ligantes fosfinóxidos organometálicos, FcBPO ou RcBPO.

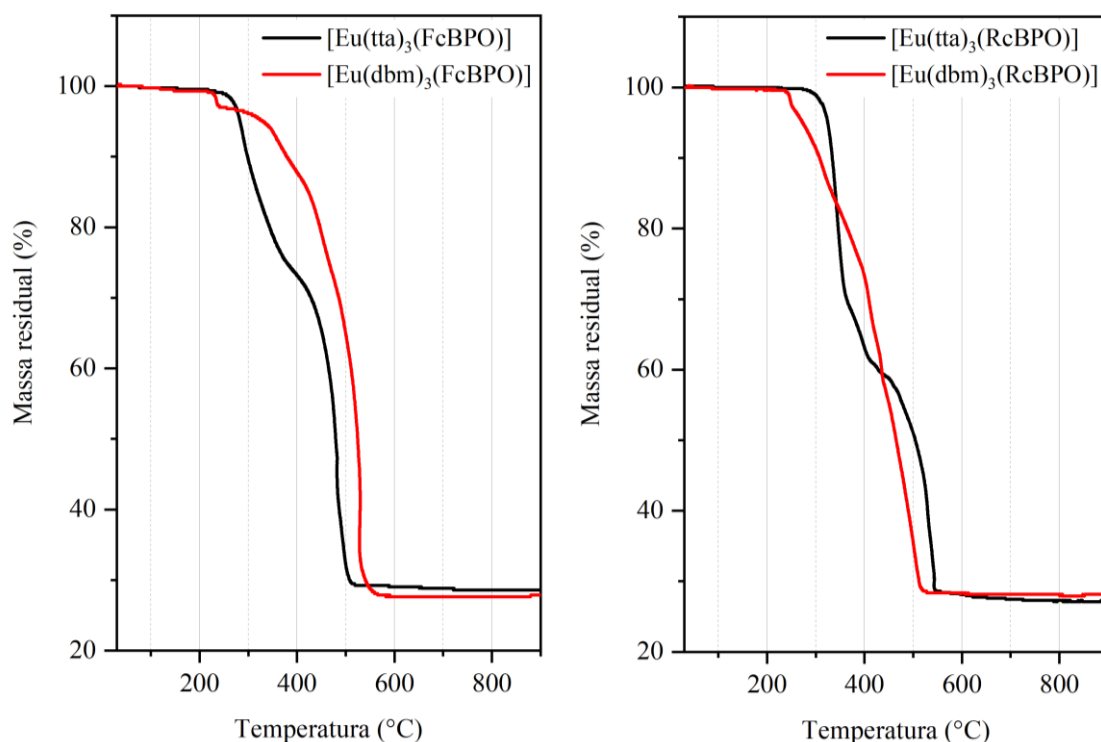


Figura 4.9 Curvas TG dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, no intervalo de 30 a 900 °C, medidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

A [Tabela 4.9](#) lista os intervalos de temperatura, perdas de massa e os valores experimentais e calculados para os resíduos ao final da termodecomposição. É interessante notar que a perda de massa em torno de 2,6% no intervalo de 204,5-257,6 °C para o complexo Eu^{3+} -dbm contendo o ligante FcBPO pode ser atribuída à liberação de duas moléculas de água de cristalização. De maneira geral, para todas as curvas termogravimétricas dos compostos de coordenação, as perdas de massas mais efetivas estão localizadas no intervalo 240-650 °C, resultado da eliminação dos ligantes dicetonatos e a degradação parcial dos ligantes fosfinóxidos organometálicos. Outro aspecto importante a ser observado é que os complexos contendo a unidade organometálica RcBPO são ligeiramente mais estáveis termicamente que os complexos análogos contendo o ligante derivado de ferroceno, FcBPO. No que diz respeito aos ligantes β -dicetonatos, os complexos do ligante tta são também mais estáveis que aqueles contendo o ligante dbm, o que pode indicar uma menor estabilidade dos grupos fenílicos do dibenzoilmetano frente a reação de termodecomposição. Comportamento similar já foi relatado

na literatura para complexos contendo amidas [22] e sulfóxidos [23] como ligantes auxiliares.

Tabela 4.9 Dados termoanalíticos dos complexos heterodinucleares de fórmula $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$ registrados sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

Composto	T ₁ a T ₂	Δm_1	T ₂ a T ₃	Δm_2	Resíduo %
	°C	%	°C	%	Exp.
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$	40-218	0,7	257,8-514,5	69,1	28,60
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$	39-281,2	0,4	282-651	72	27,28
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	204,5-257,6	2,6	243-587,8	69,4	27,88
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$	40-236	0,2	237-535,1	71,5	27,93

O processo de termodecomposição de complexos de íons Ln^{3+} geralmente está associado à formação do óxido de lantanídeo (Ln_2O_3) como produto final. Para os compostos listados na Tabela 4.9, o valor do resíduo considerando apenas a formação de Ln_2O_3 seria ~12 %. No entanto, constata-se que os valores obtidos experimentalmente para os resíduos são em torno de 15% superiores ao supramencionado. É válido lembrar que os complexos dicetonatos do íon Eu^{3+} investigados neste trabalho possuem além do lantanídeo, Fe^{2+} ou Ru^{2+} como metais do bloco *d*. A diferença nos valores dos resíduos pode estar relacionada a formação de uma mistura dos óxidos de ambos os centros metálicos.

É oportuno ressaltar que as análises termogravimétricas foram realizadas apenas para os complexos aqui apresentados, uma vez que, os produtos da decomposição térmica destes compostos se depositavam na haste do detector do equipamento, prejudicando o seu funcionamento e provocando perda de sensibilidade. Sendo a limpeza padrão do equipamento insuficiente para restabelecer seu perfeito funcionamento, optou-se por interromper as análises.

4.5 Difração de raios X de monocristais

4.5.1 Estrutura molecular do 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO)

A estrutura molecular do ligante 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO) foi investigada por difração de raios X pelo método de monocristal. O composto RcBPO cristaliza com duas moléculas de água assumindo o grupo espacial monoclínico P21/n ([Tabela 4.10](#)). A estrutura cristalina do sistema de ferro análogo ao investigado neste trabalho, o fosfinóxido 1,1'-bis(difenilfosforil)ferroceno (FcBPO), na forma anidra, mono e dihidratada já foram reportadas na literatura [\[24–27\]](#), contudo, até onde sabemos, esta é a primeira vez que a estrutura do RcBPO é descrita na literatura por difração de raios X. É pertinente afirmar que, o grau de hidratação, o padrão de ligação de hidrogênio e, consequentemente, a estrutura cristalina desses sistemas dependem fortemente do solvente e de outras condições experimentais empregadas durante a síntese [\[24\]](#).

Tabela 4.10 Dados cristalinos e refinamento da estrutura para os compostos [RcBPO]·2H₂O e [Eu(aind)₃(RcBPO)].

	[RcBPO]·2H ₂ O	[Eu(aind) ₃ (RcBPO)]
Fórmula empírica	[C ₃₄ H ₂₈ O ₂ P ₂ Ru]·2H ₂ O	C ₆₇ H ₄₉ EuO ₁₁ P ₂ Ru
Massa molecular	667,61	1345,05
Cor do cristal, hábito	Incolor, bloco	Amarelo claro, bloco
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	Cc
a (Å)	8,760(2)	16,9320(7)
b (Å)	16,316(4)	16,7112(7)
c (Å)	10,933(3)	19,8902(8)
α (°)	90	90
β (°)	106,948(5)	91,539(2)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	1494,7(7)	5626,0(4)
Z	2	4
d _{calc} (g·cm ⁻³)	1,483	1,588
F(000)	684	2704
Dimensões do cristal (mm)	0,419 x 0,244 x 0,115	0,050 x 0,100 x 0,250
Temperatura (K)	298(2)	298(2)
θ(Min.-Max.) °	2,313 - 29,243	1,712 - 26,432
μ (mm ⁻¹)	0,669	1,494
R _{int}	0,0398	0,0444
R ₁ ^a /wR ₂ ^b [I > 2σ(I)]	0,0322/0,0804	0,0209/0,0427
R ₁ /wR ₂ (all data)	0,0489/0,0834	0,0233/0,0431
GOF	1,047	0,988
$^a R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o . \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$		

Como pode ser observado na [Figura 4.10](#), a rede cristalina é estabilizada por ligações de H fortes que envolvem o átomo de oxigênio do grupo P=O e moléculas de água. Cada átomo de O oriundo do fosfinóxido interage com duas moléculas de água simultaneamente. Neste caso, observam-se distâncias de ligação P=O···H-O-H distintas com valores de 2,093 e 2,122 Å. Adicionalmente, uma terceira interação envolvendo átomos de oxigênio e hidrogênio, vista como não usual, pode ser observada entre o átomo O(2) da molécula H₂O e o átomo de H(4) da ciclopentadielina (Cp) a qual possui comprimento de ligação superior as mencionadas anteriormente, 2,445 Å (ver [Figura 4.10c](#)). Quando os sistemas oxidados são comparados, RcBPO e o seu análogo 1,1'-bis(difenilfosforil)ferroceno (FcBPO) [25], observa-se que, em termos de comprimento de ligação P=O_{RcBPO} (1,490 Å) e P=O_{FcBPO} (1,493 Å), ambos exibem

valores muito próximos.

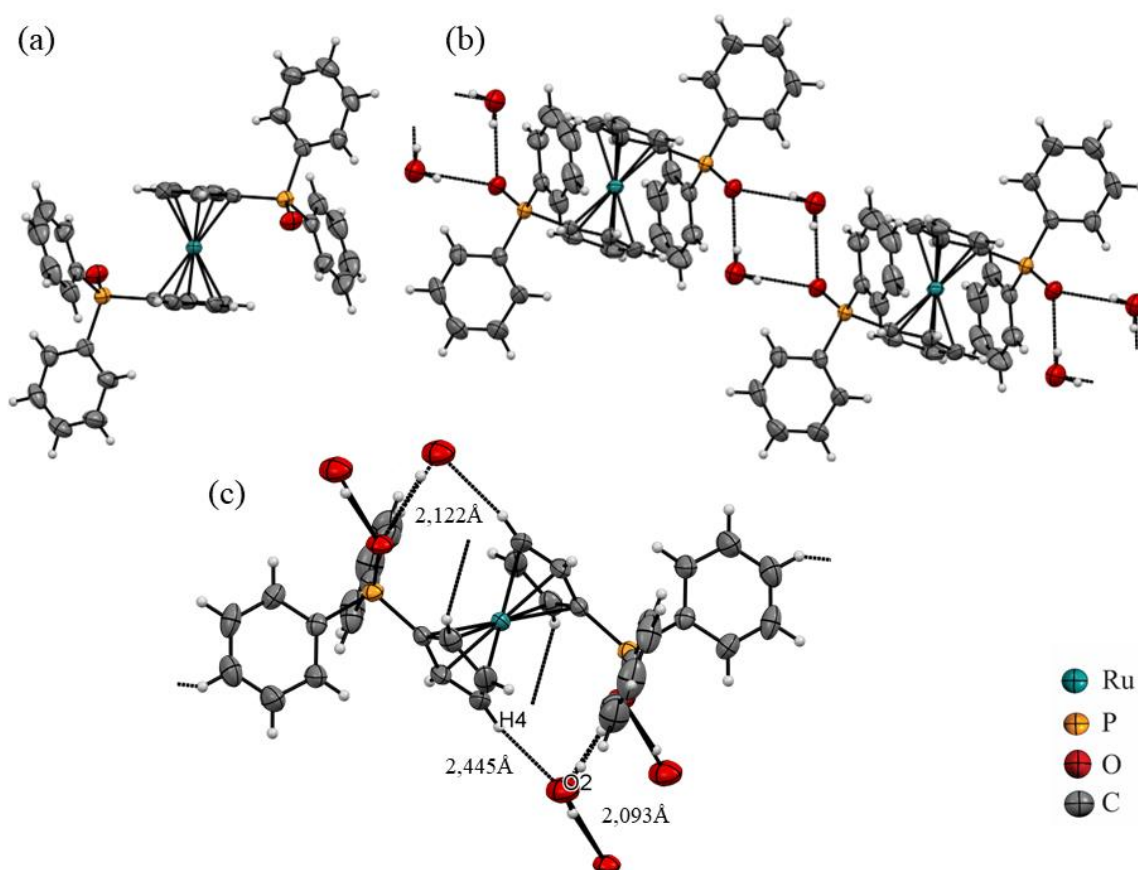


Figure 4.10 (a) Estrutura cristalina em ORTEP (20% de probabilidade) do ligante 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO). Os átomos de hidrogênio da molécula do solvente foram calculados usando o programa CALC-OH [28].

Outra característica estrutural é que os anéis carbocíclicos da porção metalocênica são paralelos e assumem orientação relativa estrelada com o átomo de Ru localizado no centro de inversão cristalográfico. Os grupos $P(O)Ph_2$ encontram-se em lados opostos da molécula adotando uma conformação *anti* (rotação de 180° em torno do eixo $Cp_1-Ru-Cp_2$). Além disso, os ângulos $C(\text{fenil})-P-C(\text{ciclopentadienil})$ ($104,93^\circ$ e $106,65^\circ$) são próximos do valor teórico de orbitais atômicos hibridizados sp^3 e análogos aos encontrados para o sistema precursor 1,1'-bis(difenilfosfino)rutenoceno (RcBP) [29], indicando que o processo de oxidação dos átomos de P não induz a significativas mudanças estruturais nesses grupos. É importante mencionar que demais valores de distâncias de ligação e ângulos para o RcBPO também estão de acordo

com aqueles observados para a fosfina 1,1'-bis(difenilfosfino)rutenoceno (RcBP) [29] e estão listados na [Tabela 4.11](#).

Tabela 4.11 Distâncias e ângulos de ligação selecionados para 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO).

<i>Comprimento de ligação (Å)</i>			
Ru-C1a	2,164	C1a-P1a	1,776
Ru-C2a	2,178	P1a-C6a	1,805
Ru-C3a	2,186	P1a-C12a	1,803
Ru-C4a	2,175	P1a=O1a	1,490
Ru-C5a	2,166	O1a...OH ₂	2,093
(Cp)H...OH ₂	2,445		2,122
<i>Ângulos de ligação (°)</i>			
C1a-Ru-C2a	38,33	C1a-P1a-C12a	106,65
C1a-Ru-C3a	58,62	Ru-C1a-P1a	124,2
C1a-Ru-C4a	64,03	Ru-C1a-C2a	71,4
C1a-Ru-C5a	70,68	Ru-C1a-C5a	70,7
C1a-Ru-C1b	180,00	P1a-C1a-C2a	124,2(1)
C1a-Ru-C2b	19,23	P1a-C1a-C5a	129,0(2)
C1a-Ru-C3b	116,32	C2a-C1a-C5a	106,8(2)
C1a-Ru-C4b	32,11	C1a-C2a-C3a	108,0(2)
C1a-Ru-C5b	141,24	C2a-C3a-C4a	108,9(2)
O1a-P1a-C1a	113,08	C3a-C4a-C5a	108,8(2)
O1a-P1a-C6a	111,48	C3a-C5a-C4a	107,5(2)
O1a-P1a-C12a	112,35(9)		
C1a-P1a-C6a	104,93		

4.5.2 Estrutura de raios X do complexo [Eu(aind)₃(RcBPO)]

Os dados de difração de raios X revelam que o complexo [Eu(aind)₃(RcBPO)] cristaliza no grupo espacial monoclinico não-centrossimétrico Cc. O ambiente químico da primeira esfera de coordenação é formado por seis átomos de oxigênio oriundos dos três ligantes 2-acil-1,3-indandionato e dois provenientes do ligante quelante bidentado RcBPO. O poliedro de coordenação pode ser descrito como um prisma trigonal biencapuzado com simetria próxima a C_{2v} ([Figura 4.11](#)). A coordenação dos átomos de oxigênio está de acordo com os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, bem como a fórmula estrutural observada corrobora os dados de microanálise de C e H. Os detalhes dos parâmetros para a coleta dos dados, determinação e refinamento da estrutura estão sumarizados na [Tabela 4.10](#).

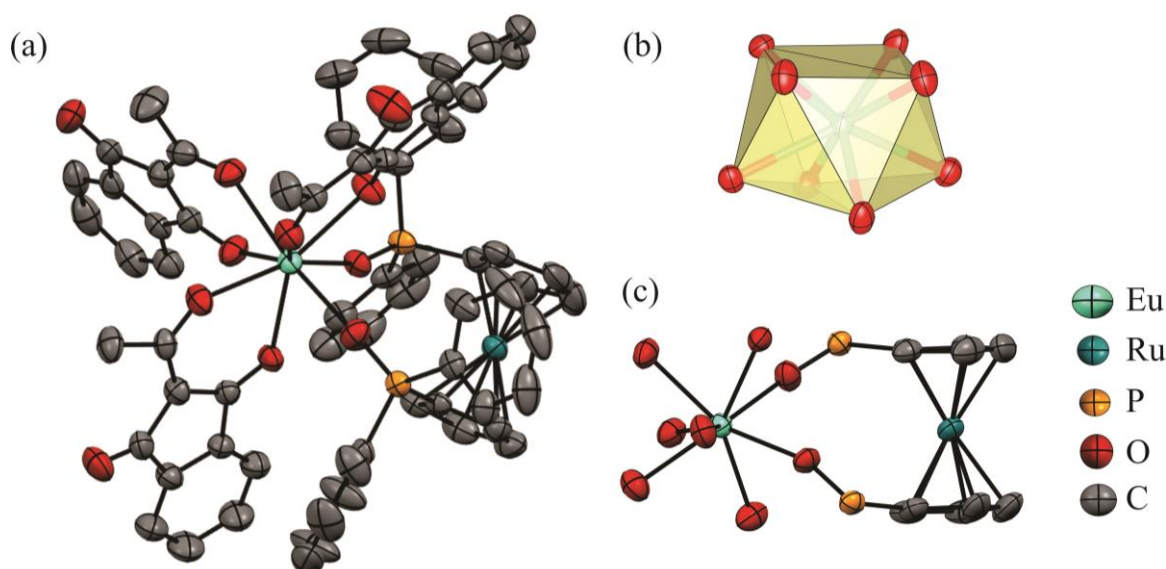


Figura 4.11 (a) Estrutura cristalina do complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ em ORTEP (20% de probabilidade). Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza; (b) poliedro de coordenação; (c) coordenação do ligante RcBPO ao íon Eu^{3+} (grupos fenilas foram omitidos para maior clareza).

A análise do empacotamento cristalino ([Figura 4.12](#)) sugere que o sistema é estabilizado por interações $\pi \cdots \pi$ entre o anel aromático do indandionato e um dos anéis de cinco membros do grupo rutenoceno (3,377 Å e 3,353 Å). Além disso, ligações de hidrogênio não usuais entre o átomo de oxigênio não coordenado (O_{aind}) e o átomo de hidrogênio do grupo metalocênico (2,448 Å), interações $\text{C-H}(\text{fenil}) \cdots \pi$ envolvendo porções aromáticas, fenil (2,698 Å) e indandionato (2,794 Å), também podem ser observadas ([Tabela 4.12](#)). Deve-se ressaltar que esta é a primeira estrutura de raios X de um complexo heterodinuclear de um indandionato de Eu^{3+} contendo um ligante fosfinóxido organometálico de Ru^{2+} descrita na literatura [\[30\]](#).

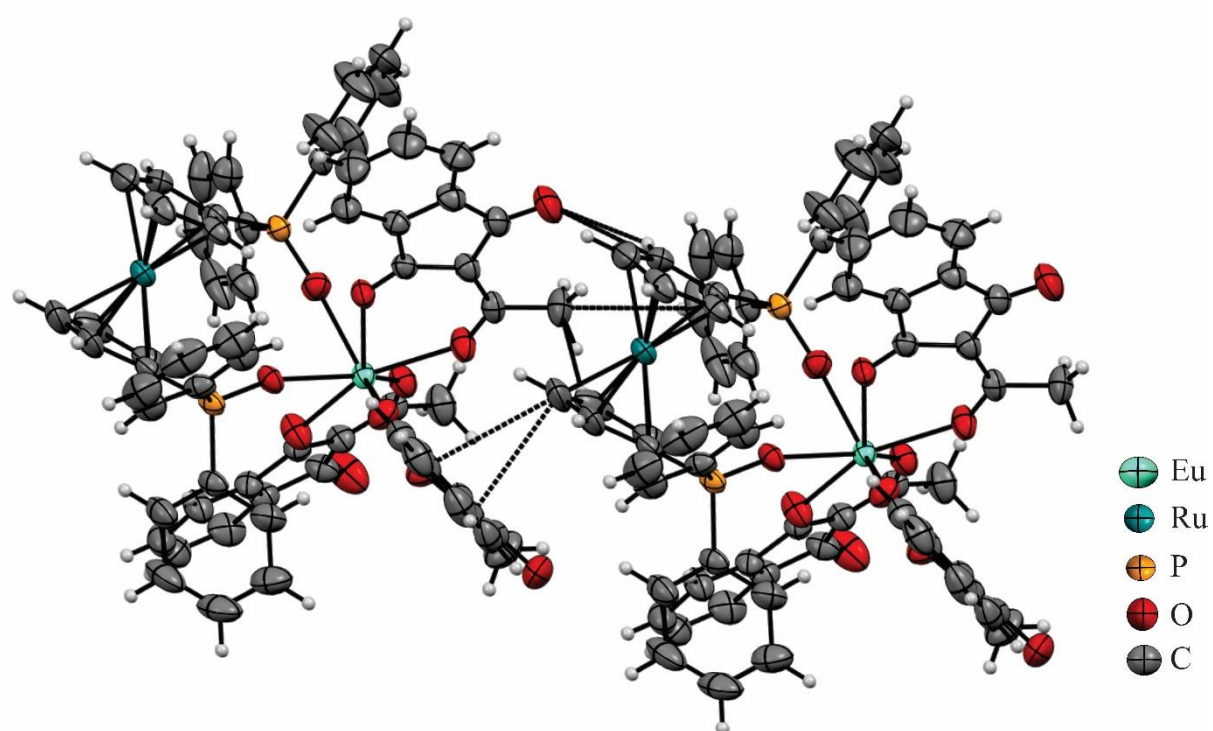


Figura 4.12 Interações intermoleculares presentes na rede cristalina do complexo [Eu(aind)₃(RcBPO)].

Tabela 4.12 Comprimentos e ângulos de ligação selecionados em torno do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$.

<i>Comprimento de ligação (Å)</i>			
Eu-O1a	2,470(3)	P1-O10a	1,493
Eu-O1b	2,430(3)	P2-O10b	1,493
Eu-O1c	2,470(3)	P1-C20a	1,796
Eu-O2a	2,403(3)	P1-C20b	1,799
Eu-O2b	2,422(3)	P1-C30a	1,791
Eu-O2c	2,346(3)	P1-C30b	1,804
Eu-O10a	2,327(2)	P1-C40a	1,771
Eu-O10b	2,351(3)	P1-C40a	1,774
<i>Ângulos de ligação (°)</i>			
O1a-Eu-O1b	116,42(9)	O1c-Eu-O2b	131,30(9)
O1a-Eu-O1c	66,91(9)	O1c-Eu-O2c	72,24(9)
O1a-Eu-O2a	69,99(9)	O1c-Eu-O10a	75,58(8)
O1a-Eu-O2b	142,79(9)	O1c-Eu-O10b	72,08(9)
O1a-Eu-O2c	84,0(1)	O2a-Eu-O2b	75,92(9)
O1a-Eu-O10a	71,52(8)	O2a-Eu-O2c	78,8(1)
O1a-Eu-O10b	135,90(9)	O2a-Eu-O10a	113,54(9)
O1b-Eu-O1c	142,08(9)	O2a-Eu-O10b	153,94(9)
O1b-Eu-O1a	80,85(9)	O2b-Eu-O2c	75,1(1)
O1b-Eu-O2b	71,02(9)	O2b-Eu-O10a	138,32(9)
O1b-Eu-O2c	143,7(1)	O2b-Eu-O10b	78,37(9)
O1b-Eu-O2a	143,7(1)	O2c-Eu-O10a	145,25(9)
O1b-Eu-O10a	70,83(9)	O2c-Eu-O10b	98,6(1)
O1b-Eu-O10b	86,92(9)	O10a-Eu-O10b	83,45(9)
O1c-Eu-O2a	129,74(9)		
O10a-Eu-P1	159,9(1)		
O10b-Eu-P2	165,1(2)		

Outro aspecto que vale ser ressaltado são as distâncias das ligações entre o átomo de rutênio e os carbonos ciclopentadienílicos. Na fosfina RcBP livre, a distância de ligação média $\text{Ru-C}_{\text{RcBP}}$ é igual a 2,159 Å, o que gera uma distância interplanar da ordem de 3,606 Å [29]. No fosfinóxido RcBPO livre investigado no trabalho, a distância de ligação têm um valor médio maior, sendo a distância $\text{Ru-C}_{\text{RcBPO}}$ igual a 2,173 Å, o que conduz a distância entre os anéis carbocíclicos a 3,710 Å. No caso do complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$, a distância de ligação média $\text{Ru-C}_{\text{RcBPO}}$ é igual a 2,170 Å, enquanto que a distância interplanar é igual a 3,693 Å. Valores similares foram observados para o composto $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{RcBPO})]$ reportado por Hasegawa e colaboradores [2] (Tabela 4.13). Esses dados estruturais indicam comportamento semelhante entre os complexos com relação a estabilidade e coordenação.

Tabela 4.13 Distâncias de ligações e interplanares média para os sistemas RCBPO, [Eu(aind)₃(RCBPO)] e [Eu(hfa)₃(RCBPO)][2].

Posição	Distância de ligação Ru-C (Å)		
	[RCBPO]·2H ₂ O	[Eu(aind) ₃ (RCBPO)]	[Eu(hfa) ₃ (RCBPO)]
ipso	2,164	2,145	2,132
α	2,166	2,155	2,158
α	2,178	2,182	2,162
β	2,175	2,181	2,190
β	2,186	2,191	2,197
Distância média	2,173	2,170	2,167
Distância interplanar	3,710	3,693	3,635

A [Figura 4.13 \(a\)](#) ilustra as posições relativas à substituição nos anéis de cinco membros do composto RCBPO. É interessante observar que apesar dos valores médios das distâncias Ru-C serem próximos, quando comparados os sistemas RCBPO livre e coordenado, o comprimento da ligação é menor para aqueles átomos de carbonos próximos ao C ligados ao grupo P(O)Ph₂. Na [Tabela 4.14](#), os valores apresentados para as distâncias de ligação seguem a ordem Ru-C_β > Ru-C_α > Ru-C_{ipso}, o que sugere que estes átomos estejam posicionados mais próximos do metal de transição, conduzindo o sistema a uma deformação conhecida como “tilt”. O desvio do paralelismo dos anéis Cp também é ilustrado na [Figura 4.13 \(b\)](#).

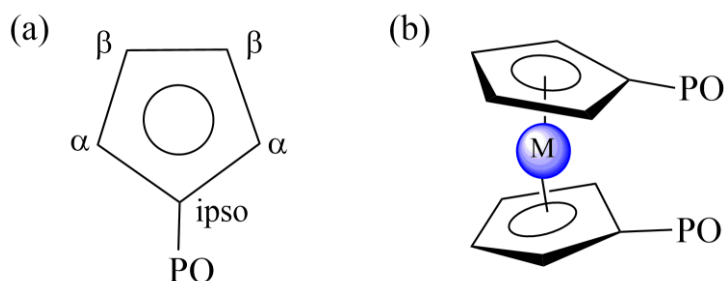


Figura 4.13 (a) Posições relativas à substituição no anel ciclopentadienila; (b) desvio do paralelismo entre os anéis no composto organometálico conhecido como “tilt”. Os grupos fenilas foram omitidos por questão de clareza.

A interação RcBPO-Eu^{3+} conduz às alterações conformacionais do sistema organometálico em torno do eixo $\text{Cp}_1\text{-Ru-Cp}_2$. Como supramencionado, o sistema RcBPO livre apresenta uma conformação *anti* (ângulo de 180° entre os grupos P(O)Ph_2) com os anéis Cps estrelado, ou seja, *anti*-estrelada, após a coordenação ao centro metálico a posição relativa dos anéis passa a ser eclipsada (ângulo de 72° entre os grupos P(O)Ph_2) – *gauche*-eclipsada (Figura 4.14).

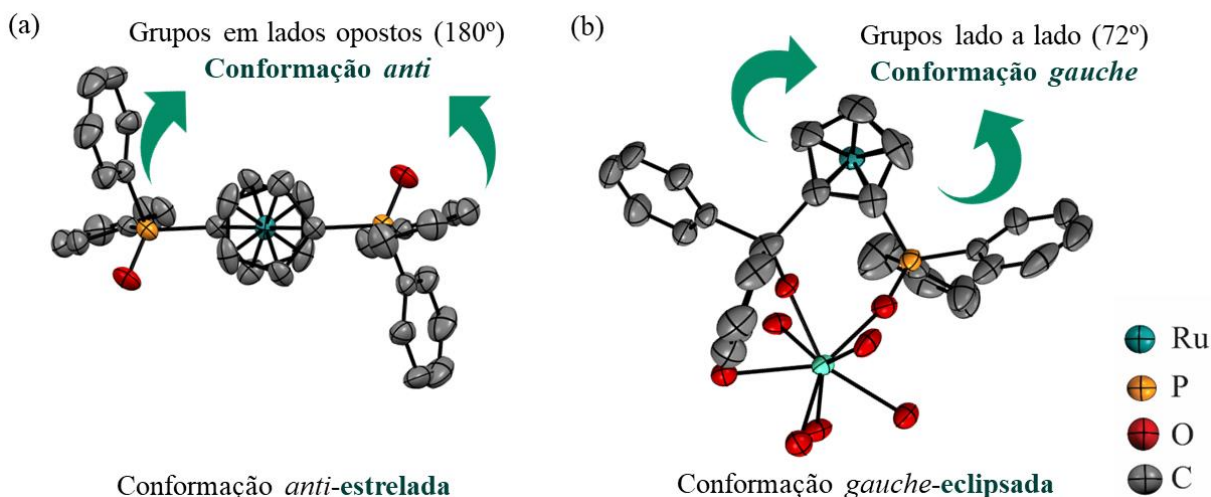


Figura 4.14 Conformação estrelada do ligante RcBPO (a) livre e (b) eclipsada para o ligante coordenado ao íon Eu^{3+} .

No sistema investigado $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$, a distância média entre Eu e O_{aind} ($\text{Eu-O} = 2,42(4) \text{ \AA}$) é maior do que a distância $\text{Eu-O}_{\text{RcBPO}}$, que é igual a $2,33(9) \text{ \AA}$ (Tabela 4.13). Estes resultados estruturais também são consistentes com os dados estruturais obtidos para o complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{RcBPO})]$ reportados na referência [2]. Além disso, a distância média mais longa $\text{Eu-O}_{\text{RcBPO}}$ para $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ reflete as fortes repulsões estéricas entre os ligantes RcBPO e as moléculas do dicetonato aind na primeira esfera de coordenação.

4.6 Espectroscopia eletrônica dos compostos de coordenação

4.6.1 Espectros de absorção dos compostos organometálicos

Os espectros de absorção dos sistemas organometálicos foram registrados em solução etanólica ($\sim 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figura 4.15), no intervalo espectral 200 a 600 nm e a temperatura ambiente. Como discutido na Seção 2.4.2, o ferroceno adota uma estrutura em forma de *sanduíche*, a qual possui uma pequena barreira energética separando as simetrias pontuais D_{5d} (conformação “*estrelada*”) da D_{5h} (conformação eclipsada) com relação à orientação relativa dos anéis carbocíclicos, Cp. Para a análise dos espectros de absorção dos compostos metalocênicos derivados do ferroceno, geralmente, toma-se na literatura como referência a simetria D_{5d} [31].

As fortes interações do campo ligante levam ao surgimento de três transições permitidas por spin, as quais ocorrem na região espectral de 300 a 550 nm (inset Figura 4.15), $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{2g}$, e $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$ (Seção 2.4.2) [31]. As duas primeiras transições aparecem sobrepostas com máximo em torno de 438 nm para o Fc. A terceira transição entre estados de mesma multiplicidade, $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$, é responsável pelo surgimento da banda com máximo em 325 nm. Nos espectros dos compostos FcBP e FcBPO apenas a banda em 438 nm surge de maneira definida. A transição de menor intensidade, $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$, encontra-se sobreposta às bandas que ocorrem na região de maior energia do espectro. É importante destacar que a baixa intensidade relativa observada para as transições centradas no metal ocorre devido ao caráter proibido das transições *d-d* pela regra de seleção de Laporte.

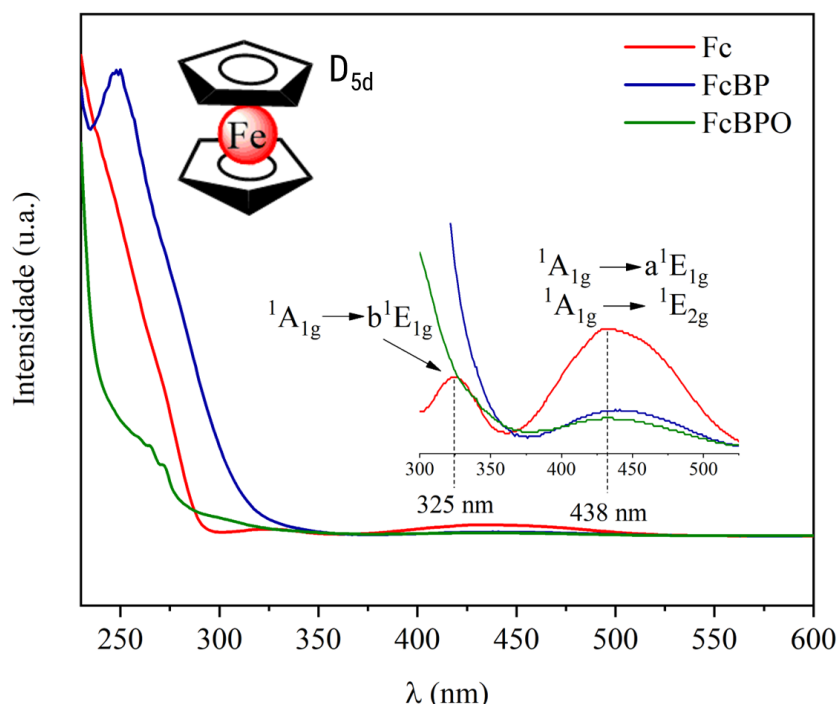


Figura 4.15 Espectro de absorção dos compostos organometálicos Fc, FcBP e FcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 600 nm. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 300-525 nm.

De maneira geral, as transições de alta intensidade na região do ultravioleta, 200-375 nm, estão relacionadas a processos de transferência de carga intramolecular [31]. A banda intensa na região de 200 nm, geralmente, é reportada como característica de um estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT) [32]. Os ombros observados em torno de 265 nm e 240 nm podem ser atribuídos à LMCT e a um estado de transferência de carga metal-ligante (MLCT), respectivamente [33].

Análise similar pode ser realizada para espectros dos compostos metallocênicos derivados do rutenoceno registrados no intervalo espectral de 200-400 nm a temperatura ambiente. Neste caso, Rc adota uma conformação eclipsada dos anéis Cp e, portanto, de simetria D_{5h} . Assim, os rótulos dos estados envolvidos nas transições permitidas por spin são os seguintes: $^1A'_1 \rightarrow ^1E'_1$, $^1A'_1 \rightarrow ^1E'_2$, e $^1A'_1 \rightarrow b^1E'_1$ [31,34]. Na Figura 4.16 é possível observar o surgimento de duas bandas de absorção na região espectral de 250-380 nm para o espectro do Rc [34]. Similarmente aos espectros de absorção mostrados para os derivados de Fc, o padrão de absorção de duas bandas é nitidamente observado apenas para o metalloceno Rc. As duas primeiras transições aparecem sobrepostas na região de 322 nm. A terceira

transição, $^1A'_1 \rightarrow b^1E'_1$, possui menor intensidade e dá origem a banda centrada em 278 nm [31].

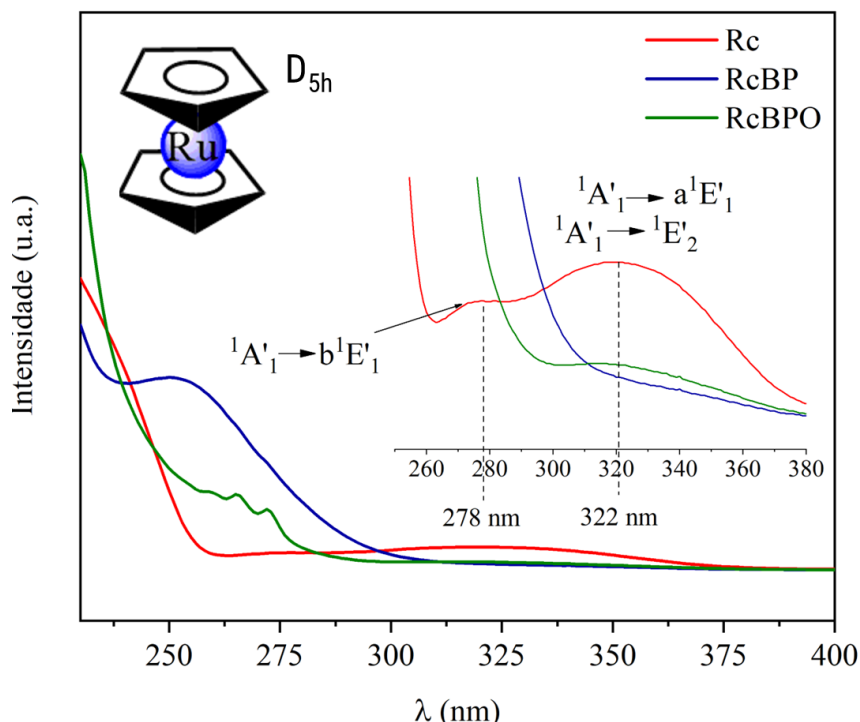


Figura 4.16 Espectro de absorção dos compostos organometálicos Rc, RcBP e RCBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 400 nm. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 250-380 nm.

A introdução de grupos fosfinas nos anéis carbocíclicos do Fc e Rc provoca uma significativa perturbação nas propriedades eletrônicas dos sistemas metalocênicos. O efeito da inserção desses grupos pode ser observado nos espectros de absorção mostrados nas [Figura 4.15](#) e [4.16](#). Para os compostos FcBP e RcBP é nítido o surgimento de uma banda com máximo em torno de 250 nm. Resultados similares foram reportados por Bennett e colaboradores, em que o espectro de absorção do sistema de Fc contendo apenas uma fosfina apresentou uma banda em 248 com perfil semelhante ao observado para a difosfina FcBP sintetizada neste trabalho [35]. Para os sistemas oxidados, FcBPO e RCBPO, é possível observar uma significativa redução na intensidade desta banda em ~250 nm. Além disso, no caso do composto de Fe, a banda TC sofre um forte deslocamento para a região espectral de maior energia.

4.6.2 Espectros de absorção dos ligantes β -dicetonatos

Os espectros de absorção dos ligantes β -dicetonatos 2-tenoiltrifluoroacetato (Htta), 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona (Hbtf), 2-dibenzoilmetanato (Hdbm), 2-acetil-1,3-indandionato (Hacind) e 2-benzoil-1,3-indandionato (Hbind), registrados em solução etanólica ($\sim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), no intervalo espectral de 200-550 nm, estão apresentados nas Figuras 4.17-4.22. De um modo geral, esses espectros são caracterizados pela presença de bandas largas e intensas no intervalo 200-425 nm. As bandas de absorção observadas nessa região espectral correspondem às transições intraligantes entre estados eletrônicos do tipo singlete, $S_0 \rightarrow S_n$ (em que $n = 1$ e 2), de forte caráter $\pi\text{-}\pi^*$ [36].

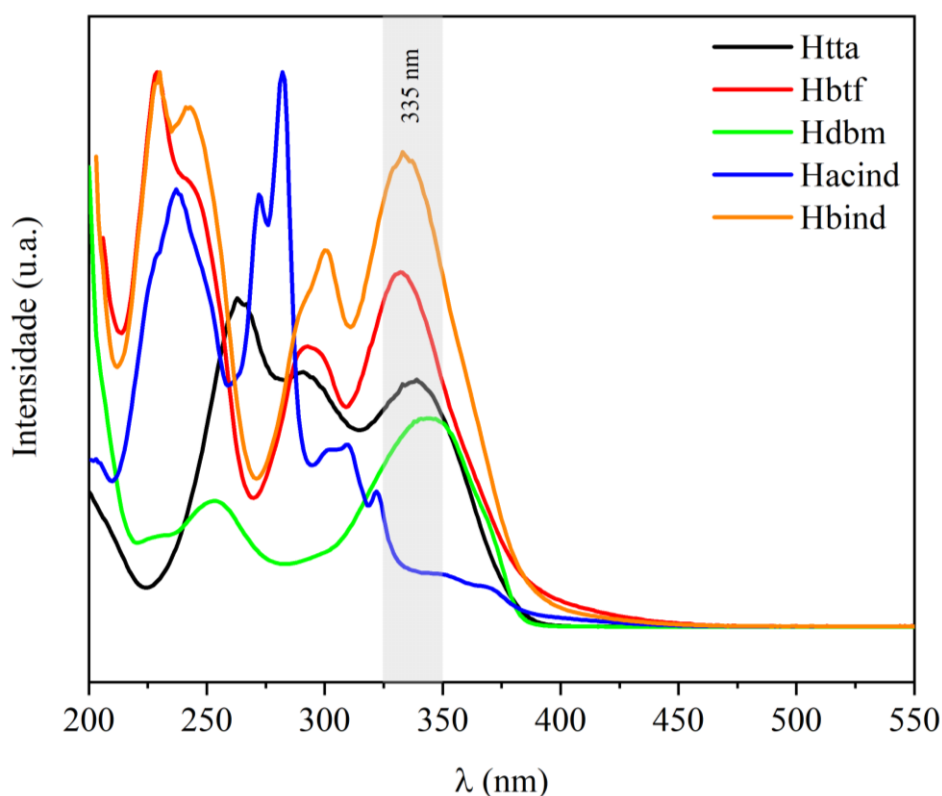


Figura 4.17 Espectro de absorção dos ligantes dicetonatos em etanol, registrados no intervalo espectral 200 a 600 nm.

Ademais, nos espectros dos ligantes orgânicos que possuem grupos substituintes aromáticos em sua estrutura (Htta, Hbtf, Hdbm e Hbind) pode-se observar uma banda larga e

intensa com máximo em torno de 335 nm, a qual é associada à uma transição eletrônica adicional $\pi \rightarrow \pi^*$. Esta banda de menor energia surge como consequência da alta conjugação, demonstrando o efeito de ressonância dominante exercido pela presença de anéis aromáticos nestes compostos [37,38].

4.6.3 Espectros de absorção dos complexos heteronucleares de íons lantanídeos contendo ligantes organometálicos

Nas [Figura 4.18-4.22](#) e [Figura A.6-A.8](#) (Apêndice A) são apresentados os espectros de absorção dos novos compostos β -dicetonatos no intervalo espectral de 200 a 550 nm. No geral, os espectros dos complexos de fórmulas, $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$, $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$ e $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$, em que Ln = Eu ou Gd, $\beta\text{-dic}$ = tta, btf, dbm, aind ou bind e Mc = Fc ou Rc, apresentam perfis bastantes semelhantes sobretudo na região de 250 a 400 nm, na qual podem ser observadas um conjunto de bandas largas de alta intensidade associadas a transições eletrônicas intraligantes de caráter $\pi\text{-}\pi^*$. Por outro lado, a substituição das moléculas de água nos complexos hidratados pelos ligantes fosfinóxidos organometálicos provoca ligeiras alterações na região de maior energia do espectro. Cabe ressaltar que nos espectros dos ligantes fosfinóxido organometálicos FcBPO e RcBPO, as transições eletrônicas de maior intensidade são aquelas associadas à transferência de carga, as quais surgem na região 200-250 nm [32,33]. Assim, as alterações observadas após a coordenação destes ligantes ocorrem em função da sobreposição destas bandas com aquelas de mais alta energia relacionadas aos ligantes β -dicetonatos.

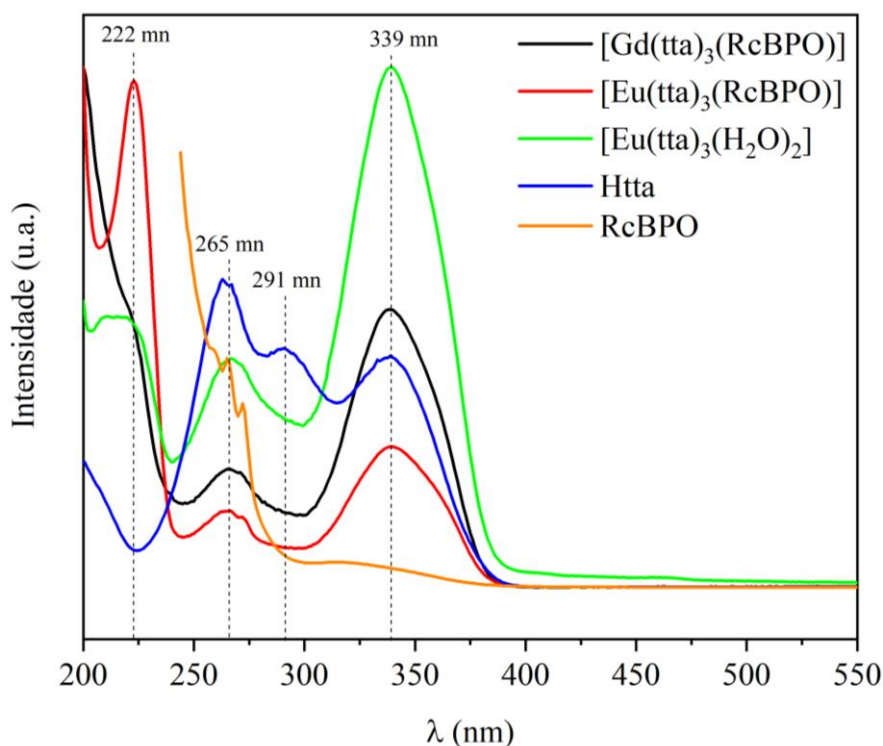


Figura 4.18 Espectros de absorção dos complexos $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, e dos ligantes Htta e RcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.

Nos espectros dos compostos baseados no dicetonato Htta nota-se uma significativa alteração no perfil espectral de absorção em relação àquele registrado para o ligante livre (Figura 4.18), sendo este último caracterizado por três bandas intensas com máximos em 265, 291 e 339 nm, respectivamente. Após a coordenação, verifica-se um forte deslocamento para o azul (hipsocrômico) no máximo de absorção das duas primeiras bandas, as quais surgem em aproximadamente 222 ($\Delta\lambda_{\text{máx}} \sim 43$ nm) e 265 nm ($\Delta\lambda_{\text{máx}} \sim 26$ nm) para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, respectivamente. A Figura 4.19 apresenta os espectros dos compostos do ligante dicetonato 2-dibenzoilmetanato (dbm). De um modo geral, estes exibem perfis semelhantes, seguindo o mesmo comportamento registrado para o ligante livre. As bandas de absorção estão centradas em torno de 222, 254 e 344 nm e são atribuídas às transições intraligantes de caráter $\pi\text{-}\pi^*$.

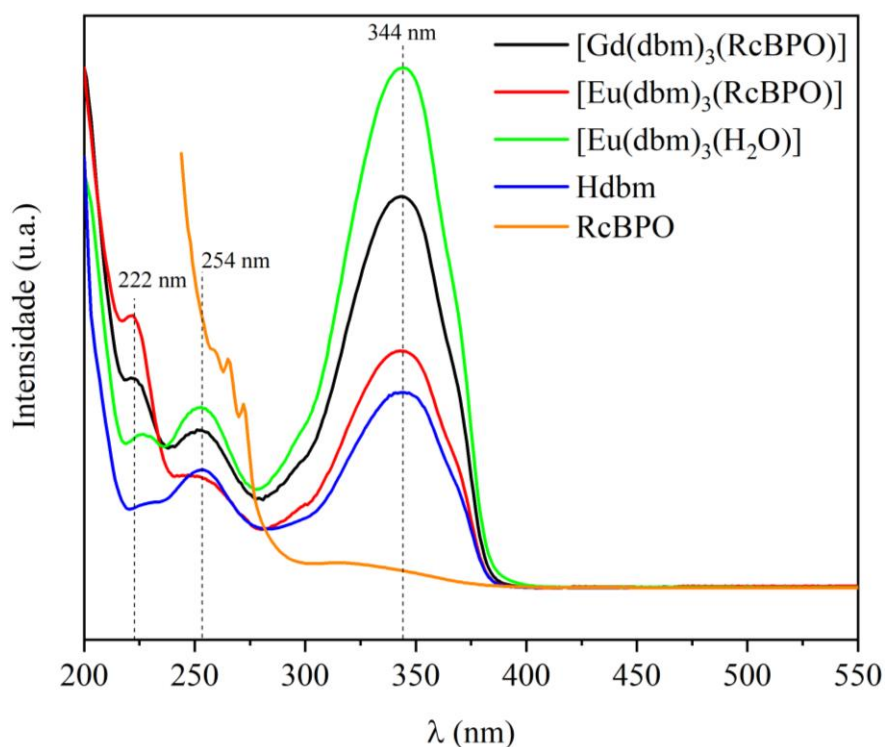


Figura 4.19 Espectro de absorção dos complexos, $[\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$, e dos ligantes Hdbm e RcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.

É importante destacar que a transição de menor energia nos espectros dos compostos dos ligantes livres Htta e Hdbm, praticamente não sofre deslocamento apesar da coordenação destes ligantes e do fosfinóxido McBPO (Mc: Fc ou Rc) ao centro metálico. Além disso, os perfis espectrais para os complexos dos íons Eu^{3+} e Gd^{3+} , na região espectral de 400 a 550 nm, são semelhantes. Este comportamento sugere que a mudança no centro metálico não provoca alterações estruturais significativas capazes de alterar as propriedades eletrônicas dos ligantes nos complexos.

A [Tabela 4.14](#) lista os valores de comprimento de onda (em nm) dos máximos das bandas obtidas a partir dos espectros de absorção dos ligantes dicetonatos livre e complexos de íons Ln^{3+} contendo ligantes auxiliares fosfinóxidos organometálicos.

Tabela 4.14 Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ (em nm) associados às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos espectros de absorção dos compostos β -dicetonatos heterodinucleares dos íons Eu^{3+} e Gd^{3+} .

Complexos	Transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)		
Htta	265	265/291	339
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	220	267	339
[Eu(tta) ₃ (FcBPO)]	-	265	340
[Eu(tta) ₃ (RcBPO)]	222	266	339
[Gd(tta) ₃ (FcBPO)]	215	265	338
[Gd(tta) ₃ (RcBPO)]	-	266	339
Hdbm	229	254	334
[Eu(dbm) ₃ (H ₂ O)]	227	253	344
[Eu(dbm) ₃ (FcBPO)]	220	251	343
[Eu(dbm) ₃ (RcBPO)]	222	253	344
[Gd(dbm) ₃ (FcBPO)]	220	251	343
[Gd(dbm) ₃ (RcBPO)]	221	251	343
Hbtf	229	293	332
[Eu(btf) ₃ (H ₂ O) ₂]	-	254	325
[Eu(btf) ₃ (FcBPO)]	-	251	323
[Eu(btf) ₃ (RcBPO)]	-	252	321

O espectro de absorção do ligante dicetonato 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona (Hbtf) (Figura 4.20) é caracterizado por três bandas intensas centradas em ~229, 293 e 325 nm, respectivamente (Tabela 4.15). De modo similar ao observado para os complexos do ligante tta, percebe-se uma significativa alteração no perfil espectral em relação ao registrado para o ligante livre. Após a coordenação ao íon Ln^{3+} , verifica-se que as duas primeiras transições intraligantes sofrem um significativo deslocamento para a região de maior energia. A primeira banda (em 229 nm) tem o seu máximo de absorção deslocados para um valor inferior à faixa espectral investigada, sendo observado apenas o ombro em aproximadamente 219 nm. Originalmente, a segunda banda no espectro do ligante Hbtf tem seu máximo de absorção em 293 nm, uma vez coordenado, o máximo de absorção eletrônica ($\lambda_{\text{máx}}$) passa a ser 255 nm ($\Delta\lambda_{\text{máx}} \sim 38\text{nm}$). A

terceira e última transição mostrou-se a menos afetada pelo efeito da coordenação, uma vez que o $\lambda_{\text{máx}}$ sofreu apenas um pequeno deslocado, $\Delta\lambda_{\text{máx}} \sim 7$ nm, para a região de maior energia.

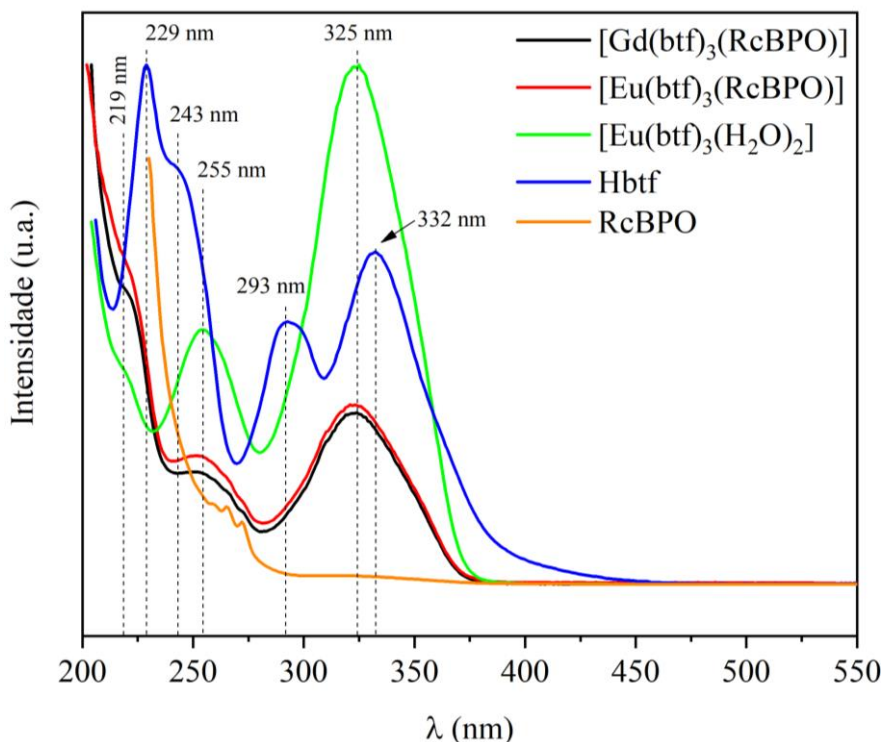


Figura 4.20 Espectro de absorção dos complexos, $[\text{Gd}(\text{btff})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{btff})_3(\text{RcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\text{btff})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, e dos ligantes Hbtff e RcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam os espectros de absorção para os compostos de coordenação com os ligantes 2-acetil-1,3-indandionato (Haind) e 2-benzoil-1,3-indandionato (Hbind). Em geral, os espectros dos complexos exibem perfis muito semelhantes aos registrados para as moléculas dos ligantes orgânicos livres. Todavia, pequenas alterações podem ser destacadas, principalmente, para os complexos contendo o ligante aind. Nos espectros da Figura 4.21, a região entre 325 e 450 nm exibem uma transição intraligante de menor energia centrada em ~ 350 nm, a qual sofre um deslocamento batocrômico, $\lambda_{\text{máx}} = 369$ nm. Outra banda que sofre um leve deslocamento, no entanto, para a região do azul, ocorre em 237 nm para o ligante Haind e em 228 e 223 nm para os compostos de coordenação $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$, respectivamente (Tabela 4.15).

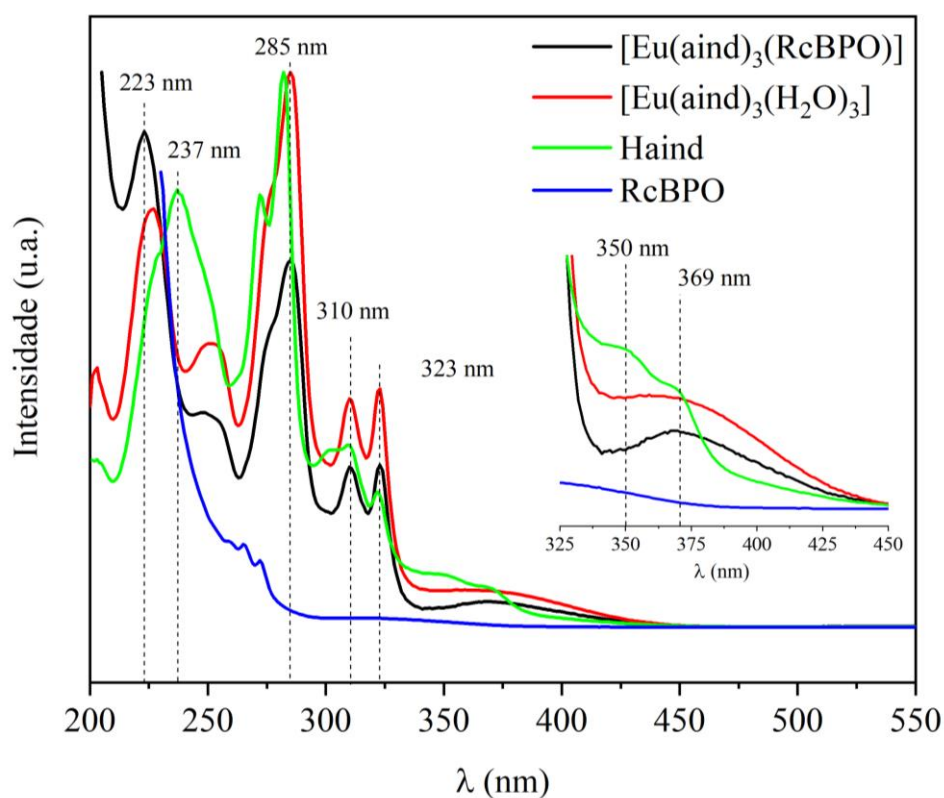


Figura 4.21 Espectro de absorção dos complexos, [Eu(aind)₃(RcBPO)], e [Eu(aind)₃(H₂O)₃], e dos ligantes Haind e RcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 325-450 nm.

Tabela 4.15 Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ (em nm) associados às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos espectros de absorção dos compostos β -dicetonatos heterodinucleares do íon Eu^{3+} .

Complexos	Transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)		
Haind	237	282	309/322
[Eu(aind) ₃ (H ₂ O) ₃]	227	285	310/323
[Eu(aind) ₃ (RcBPO)]	223	285	310/323
Hbind	229	293	332
[Eu(bind) ₃ (H ₂ O) ₂]	231	295	334
[Eu(bind) ₃ (RcBPO)]	228	295	335

Os espectros do ligante bind são dominados por três absorções na região do ultravioleta (Figura 4.22), as bandas observadas surgem principais em ~231, 295 e 334 nm,

respectivamente. Os perfis similares do ligante não coordenado e dos complexos sugere que os estados eletrônicos S_0 e S_n dos ligantes envolvidos nas transições estão, predominantemente, localizados no anel indandiona, uma vez que, suas energias não são afetadas pela coordenação dos ligantes ao centro metálico.

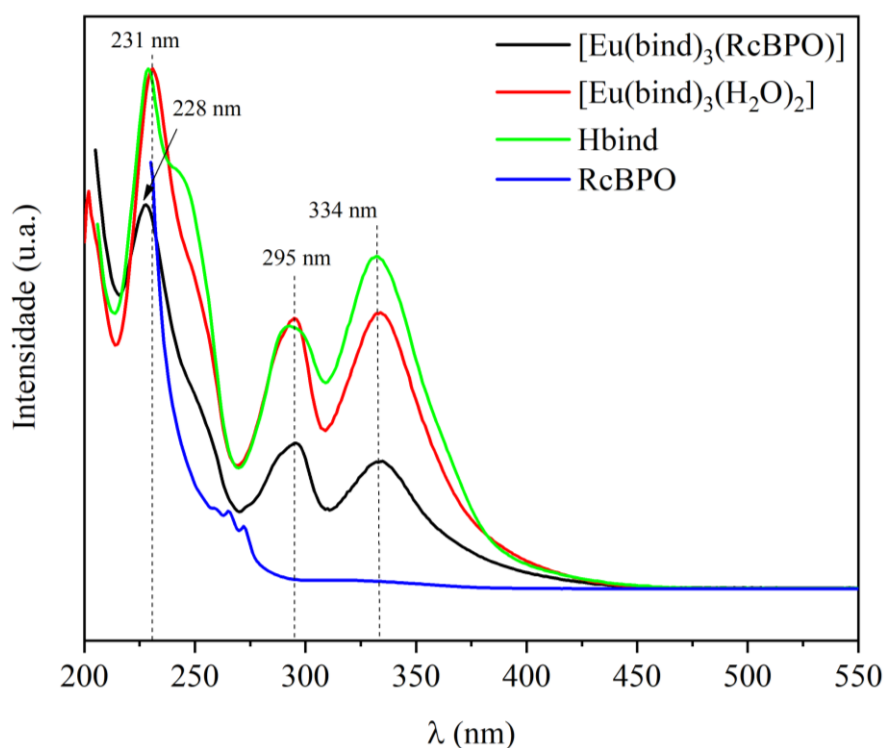


Figura 4.22 Espectro de absorção dos complexos, $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, e dos ligantes Hbind e RcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.

É oportuno destacar que ambos os conjuntos de transições de campo ligante observadas nos espectros de absorção dos fosfinóxidos organometálicos FcBPO ($^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{2g}$, e $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$) e RcBPO ($^1A'_1 \rightarrow ^1E'_1$, $^1A'_1 \rightarrow ^1E'_2$, e $^1A'_1 \rightarrow ^1E'_1$) (Figuras 4.15 e 4.16) não foram registrados nos espectros dos complexos heterodinucleares. Este resultado ocorre devido à baixa intensidade das transições eletrônicas de campo ligante e a consequente sobreposição com as bandas largas e intensas de caráter $\pi-\pi^*$.

4.7 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis

Os compostos de coordenação sintetizados no presente trabalho tiveram suas propriedades espectroscópicas investigadas a partir de seus espectros de excitação, emissão e espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível. No caso das amostras no estado sólido, os espectros de absorção foram obtidos utilizando a espectroscopia de reflectância difusa, registrados na região espectral do UV-vis para os ligantes metalocênicos, compostos β -dicetonatos e complexos do íon Eu^{3+} .

4.7.1 Espectroscopia de reflectância dos ligantes organometálicos

Os espectros de reflectância difusa para os compostos organometálicos Mc, McBP e McBPO (M: Fe ou Ru) no estado sólido foram registrados no intervalo de 250 a 800 nm a temperatura ambiente (Figura 4.23 e 4.24). De um modo geral, os espectros dos sistemas contendo Fc são caracterizados pela presença de dois conjuntos de bandas largas e intensas, as quais estão relacionados às transições de campo ligantes descritas na Seção 4.6.1: $^1A_{1g} \rightarrow a^1E_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{2g}$, e $^1A_{1g} \rightarrow b^1E_{1g}$ [32]. As duas primeiras transições aparecem sobrepostas e dão origem a uma banda com máximo em torno de 474, 450 e 471 nm, para Fc, FcBP e FcBPO, respectivamente. A terceira transição permitida por spin, $^1A_{1g} \rightarrow a^1E_{1g}$, é responsável pelo surgimento da banda com máximo em 315 nm para o Fc, 273 nm para FcBP e 271 nm para FcBPO. Outro aspecto que pode ser constatado é o aumento na intensidade relativa desta última transição, como resultado da inserção dos grupos fosfinas e posterior oxidação desses ligantes.

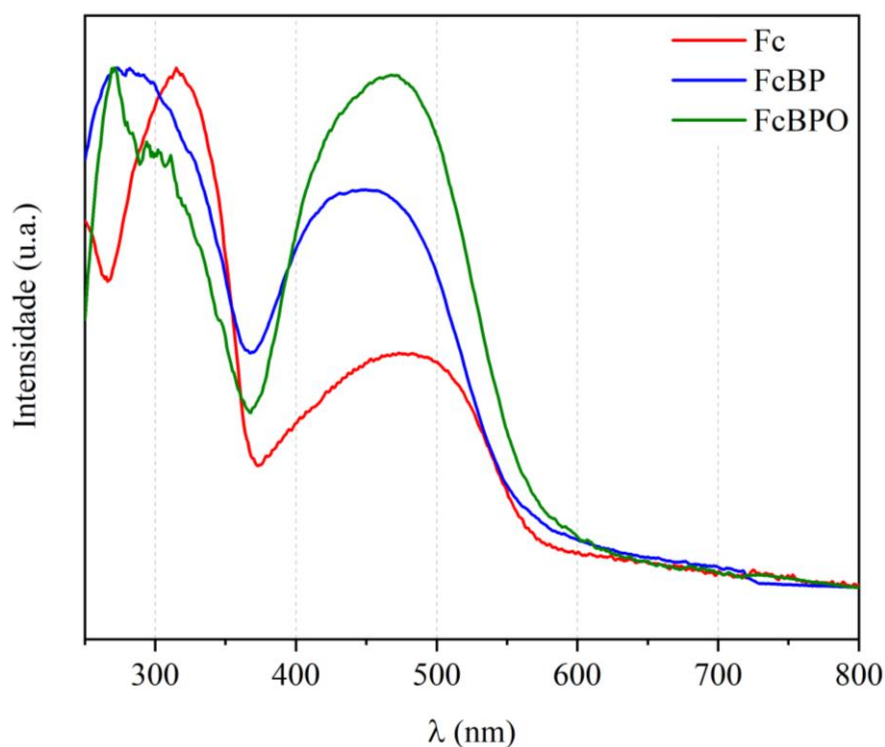


Figura 4.23 Espectro de reflectância difusa dos compostos organometálicos Fc, FcBP, e FcBPO, no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 800 nm.

No caso dos compostos derivados de rutenoceno, as transições permitidas por spin: $^1A'_1 \rightarrow a^1E'_1$, $^1A'_1 \rightarrow ^1E'_2$, e $^1A'_1 \rightarrow b^1E'_1$ encontram-se sobrepostas pelo conjunto de bandas largas na região espectral de 250 a 450 nm e com máximos centrados em 320, 282 e 269 nm para Rc, RcBP e RcBPO, respectivamente. Essas transições estão relacionadas às transições intraligantes com alto caráter $\pi-\pi^*$.

De uma maneira geral, comparando as medidas realizadas em solução com aquelas obtidas para as amostras em fase sólida é possível observar que para os compostos derivados de ferroceno, as transições $\pi-\pi^*$ e TC sofrem significativo deslocamento hipsocrômico, surgindo abaixo de 250 nm. Por outro lado, os derivados de rutenoceno tiveram suas transições de transferência de carga deslocadas em direção à região espectral do visível.

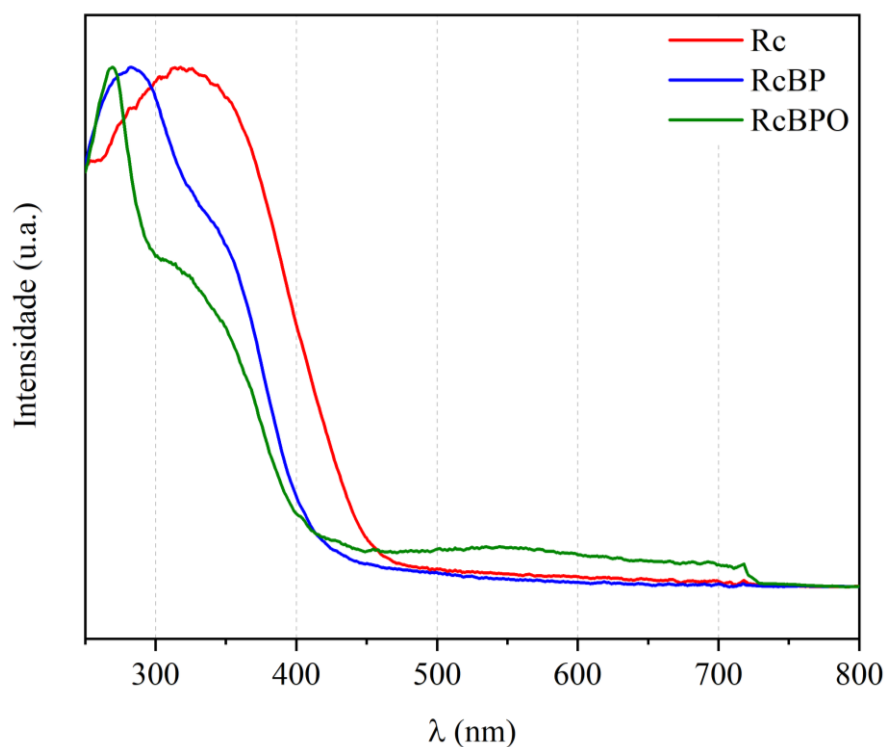


Figura 4.24 Espectro de reflectância difusa dos compostos organometálicos Rc, RcBP e RcBPO, no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 800 nm.

4.7.2 Espectroscopia de reflectância dos complexos do íon Eu^{3+}

Nas Figuras 4.25 e 4.26 (Apêndice A) são apresentados os espectros de reflectância difusa para os complexos substituídos contendo de fórmulas gerais $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 250-800 nm a temperatura ambiente. Os dados de espectroscopia eletrônica obtidos para os ligantes β -dicetonatos e aquo-complexos em fase sólida encontram-se no Apêndice A (Figuras A.9 e A.10). Em fase sólida, as bandas de absorção encontram-se menos definidas, de modo que, os perfis das bandas se assemelham pouco aos obtidos para a amostras em fase líquida (Seção 4.6).

De maneira geral, os espectros dos compostos de coordenação são caracterizados pela presença de bandas largas e intensas na região de menor comprimento de onda, sendo semelhantes as observadas nos espectros dos ligantes β -dicetonatos (Figuras A.9). Estas transições eletrônicas surgem ligeiramente deslocadas para o vermelho após a coordenação do ligante dicetonatos ao centro metálico.

Como pode ser observado nas [Figura 4.27](#) e [4.28](#), há alterações significativas nos perfis espectrais dos compostos substituídos quando estes são comparados com os espectros dos compostos hidratados ([Figuras A.10](#)). As diferenças observadas ocorrem devido à sobreposição entre às transições envolvendo estados eletrônicos centrados nos ligantes β -dicetonatos com aquelas de caráter π - π^* originadas na porção metalocênica do sistema molecular.

Nos espectros dos complexos de fórmulas $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$ é nítido o surgimento de uma banda centrada em torno de 466 nm. Essa banda de absorção surge devido às transições de campo ligante, $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g}$ e $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{2g}$, características da estrutura de níveis de energia do derivado metalocênico, FcBPO ([Seção 4.6.1](#)).

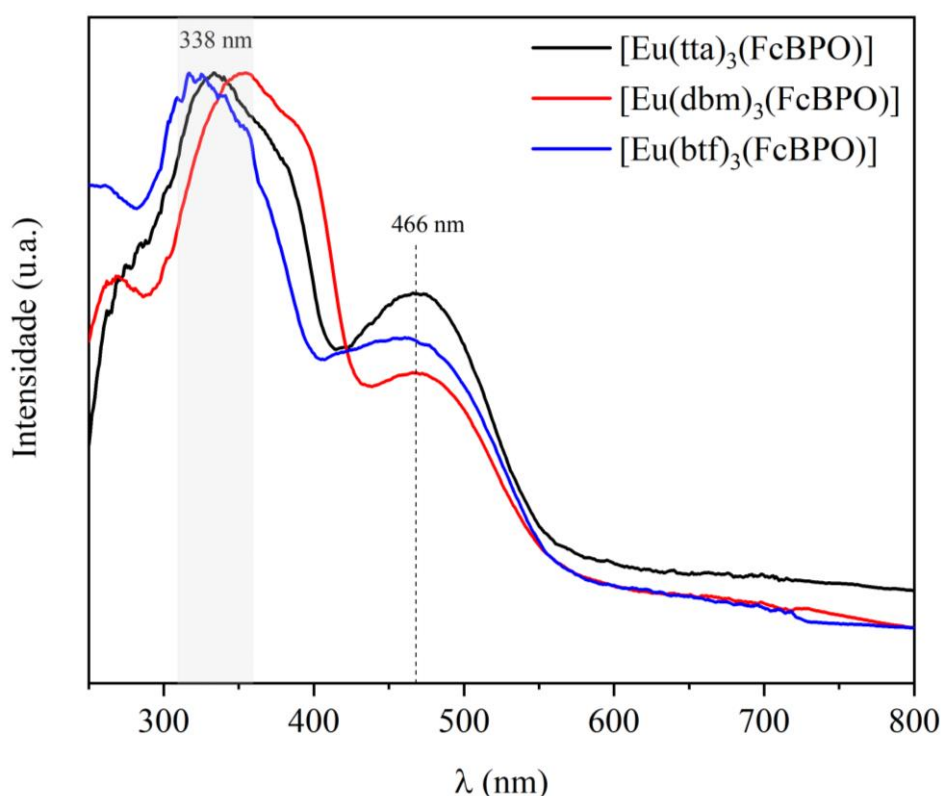


Figura 4.25 Espectros de reflectância difusa dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$, no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 800 nm.

Comportamento similar aos deslocamentos batocrômicos observados para os compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$ é observado para os compostos heterodinucleares contendo o ligante 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO), $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ ([Figura](#)

4.26). É válido destacar que neste caso as transições eletrônicas de campo ligante centradas no ligante metalocêntricos estão localizadas na região espectral do ultravioleta e por isso são sobrepostas às bandas largas do ligante.

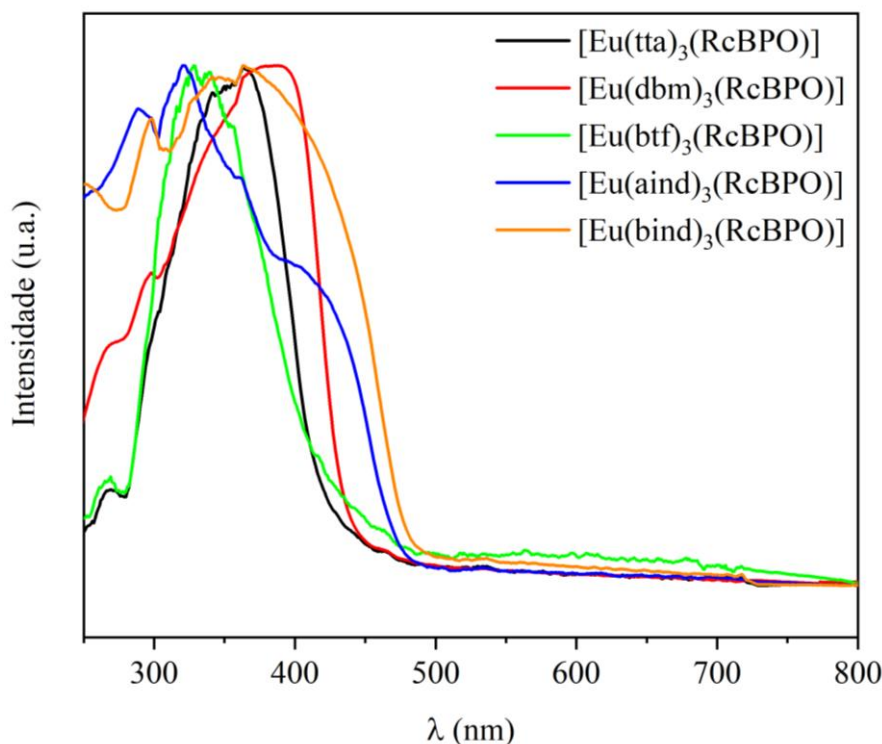


Figura 4.26 Espectros de reflectância difusa dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$, no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 800 nm.

4.8 Fotoluminescência dos compostos de coordenação de íons Ln^{3+}

4.8.1 Luminescência dos complexos de Gd^{3+}

Nos compostos de coordenação do íon Gd^{3+} , o estado excitado de menor energia do centro metálico, $^6\text{P}_{7/2}$ ($\sim 32.000 \text{ cm}^{-1}$), está situado muito acima das energias dos primeiros estados tripletos das moléculas orgânicas exploradas neste trabalho [39,40]. Neste caso, a ausência de um canal supressor de energia dos tripletos nos complexos, a energia de excitação eletrônica pode ser perdida de maneira radiativa via fosforescência ($\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$) [17,19,41,42].

Outro aspecto importante está relacionado à similaridade entre os raios iônicos dos

centros metálicos Eu^{3+} (1,066Å) e Gd^{3+} (1,053Å), quando comparados compostos contendo o mesmo conjunto de ligantes e número de coordenação. Assim, sistemas baseados no íon Gd^{3+} tendem a mimetizar o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . Neste sentido, deve-se esperar que não haja mudanças significativas na estrutura eletrônica dos ligantes destes dois centros metálicos. Uma consequência direta deste fato é a utilização dos espectros dos compostos de coordenação de Gd^{3+} para análise e interpretação dos processos de transferência de energia Ligantes- Eu^{3+} , por meio da posição dos níveis de energia dos estados tripletos dos ligantes em relação aos estados excitados do centro metálico [17,19,42]. É válido lembrar que as medidas de luminescência realizadas para compostos do íon Gd^{3+} são aquelas correspondentes aos compostos $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{McBPO})]$ e $[\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{McBPO})]$, em que Mc: Fc ou Rc.

A Figura 4.27 apresentam os espectros de emissão dos compostos de coordenação do íon Gd^{3+} registrados no intervalo de 450 a 670 nm, à 77 K, com excitação nas transições intraligante, em 370 nm. De uma maneira geral, pode-se observar que os espectros dos novos dicetonatos são caracterizados pela presença de bandas largas, as quais podem ser associadas à fosforescência dos ligantes orgânicos tta e dbm, originada a partir das transições entre os estados tripleto-singlete ($T_1 \rightarrow S_0$). Uma banda com menor intensidade na região espectral de 450 a 485 nm são visíveis no espectro do composto $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$ e pode ser atribuída à fluorescência, $S_1 \rightarrow S_0$, do ligante tta. Observa-se ainda nos espectros dos complexos, $[\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$ e $[\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$, o sinal na região de ~615 nm deve-se a impureza destes sistemas com o íon Eu^{3+} [42–45].

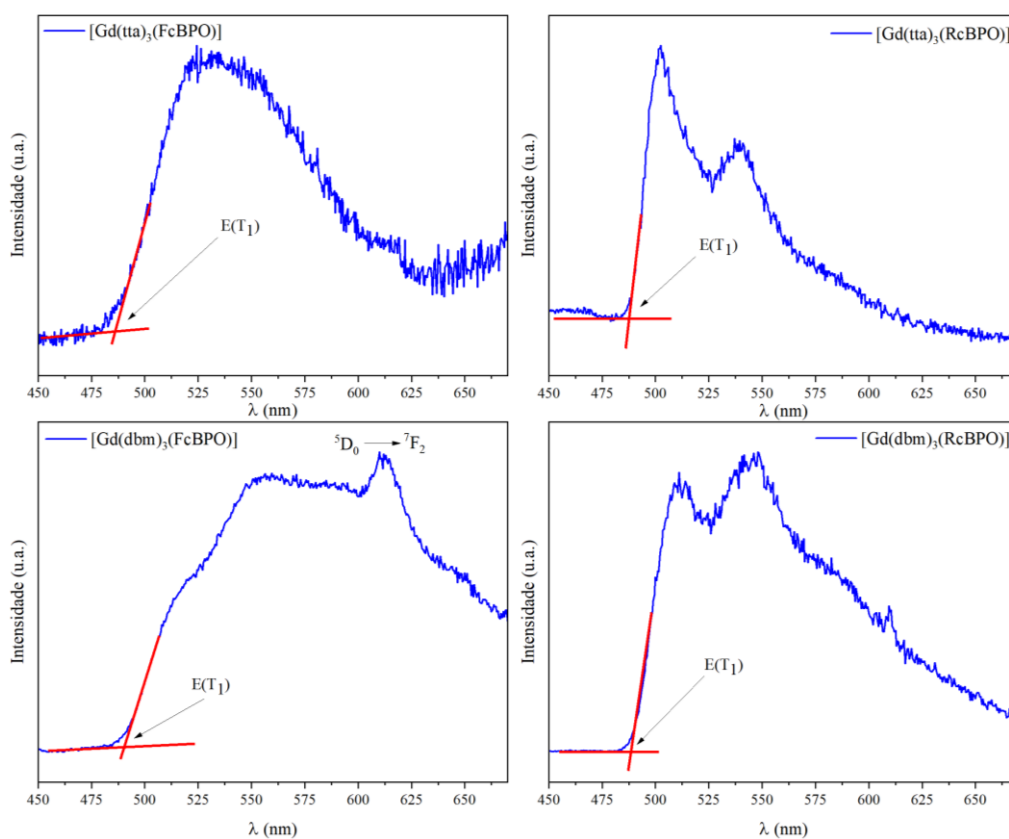


Figura 4.27 Espectros de emissão dos complexos $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$, $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Gd}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$ no estado sólido com excitação em 370 nm, registrados a 77K, no intervalo espectral de 450 a 670 nm.

As energias experimentais dos estados tripletos excitados (T_1) dos ligantes tta e dbm foram calculadas a partir do comprimento de onda do início da banda de fosforescência dos complexos de Gd^{3+} como indicado nos espectros de emissão da [Figuras 4.29](#). Os valores obtidos para os estados tripletos $E(T_1)$ dessas transições estão apresentados na [Tabela 4.16](#).

Tabela 4.16 Energias dos estados T_1 obtidos a partir dos espectros de emissão dos compostos de Gd^{3+} .

Complexo	λ (nm)	Energia do T_1 (cm^{-1})
$[Gd(tta)_3(FcBPO)]$	485	20618
$[Gd(dbm)_3(FcBPO)]$	489	20449
$[Gd(tta)_3(RcBPO)]$	487	20533
$[Gd(dbm)_3(RcBPO)]$	489	20449

Conforme pode-se constatar a partir dos dados listados na tabela acima, as energias dos estados tripletos dos ligantes tta e dbm nos complexos apresentam valores muito próximos. Esse resultado mostra que apesar das mudanças estruturais provocadas pela troca de grupos substituintes nos β -dicetonatos e substituição de ligantes organometálicos contendo Fe ou Ru, a estrutura de níveis de energia dos ligantes nos complexos é pouco afetada [17,19].

É importante destacar que as energias dos estados T_1 calculadas experimentalmente encontram-se posicionadas acima dos níveis $^5D_0$ e $^5D_1$ do íon Eu^{3+} [46,47]. Desta forma os ligantes orgânico podem transferir energia de maneira eficiente para o centro metálico [18,42].

4.6.2 Luminescência dos complexos do íon Eu^{3+}

O estudo das propriedades fotofísicas dos β -dicetonatos heteronucleares do íon Eu^{3+} foi realizado em termos dos espectros de excitação e emissão, curvas de decaimento do tempo de vida do estado emissor e rendimento quântico intrínseco, registrados à temperatura ambiente (~ 298 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (~ 77 K). A medida do rendimento quântico absoluto foi obtida à 298 K.

A Figura 4.28 apresenta os espectros de excitação dos compostos $[Eu(\beta\text{-dic})_3(FcBPO)]$ e $[Eu(\beta\text{-dic})_3(RcBPO)]$, os quais foram registrados a 77 K no intervalo espectral de 250 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 612 nm). Convém ressaltar que os resultados referentes aos compostos de fórmula geral $[Eu(\beta\text{-dic})_3(McBPO)]$ (Figuras A.15 e A.17) registrados a 298 K estão dispostos no Apêndice A, assim como os

espectros de excitação dos aquo-complexos de partida, $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ (Figura A.11 e A.13) e as curvas de decaimento do estado emissor (Figuras A.19 e A.20).

De maneira geral, os espectros são caracterizados pelo surgimento de uma banda larga na região de 250 a 450 nm, as quais estão relacionadas às transições entre estados eletrônicos do tipo singletos, $S_0 \rightarrow S_n$, centradas na estrutura eletrônica dos ligantes. Como pode ser observado, a presença dessas bandas intensas em uma ampla faixa espectral destaca o potencial dos ligantes orgânicos como sensibilizadores.

Além das transições intraligantes, os espectros dos complexos do íon Eu^{3+} exibem ainda bandas finas de absorção oriundas de transições intraconfiguracionais- $4f^N$ envolvendo os níveis $^7F_0$ e $^7F_1$ e os seguintes multipletos excitados $^{2S+1}L_J$ do íon Eu^{3+} : $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (~463 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (~527 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ (~579 nm), $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (~533 nm) e $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ (~590 nm). Cabe ressaltar que as bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais $^7F_0 \rightarrow ^5G_6$ (~361 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5H_4$ (~374 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (~394 nm) estão sobrepostas pelas bandas largas das transições intraligantes. É válido notar que as bandas largas das transições intraligantes possuem maior intensidade relativa quando comparadas às intensidades das bandas finas centradas na configuração eletrônica $4f^6$ do íon Eu^{3+} . Este fato surge como consequência do baixo coeficiente de absorção dos lantanídeos e do caráter sensibilizador dos ligantes β -dicetonatos no processo de transferência de energia intramolecular ligante- Eu^{3+} .

Em geral, pequenas alterações foram observadas nos perfis espectrais de excitação para os compostos contendo o ligante fosfinóxido organometálico McBPO, quando comparados com os correspondentes hidratados. Tais alterações podem estar relacionadas às ligeiras mudanças nos níveis de energia dos ligantes causadas por distorções estruturais provocadas pela presença do ligante McBPO na primeira esfera de coordenação, como consequência do notório efeito estérico.

Além disso, os perfis de banda larga estão de acordo com outros resultados relatados na literatura para compostos de β -dicetonatos de íon lantanídeos contendo ligantes auxiliares fosfinóxidos monodentados [16–19,48].

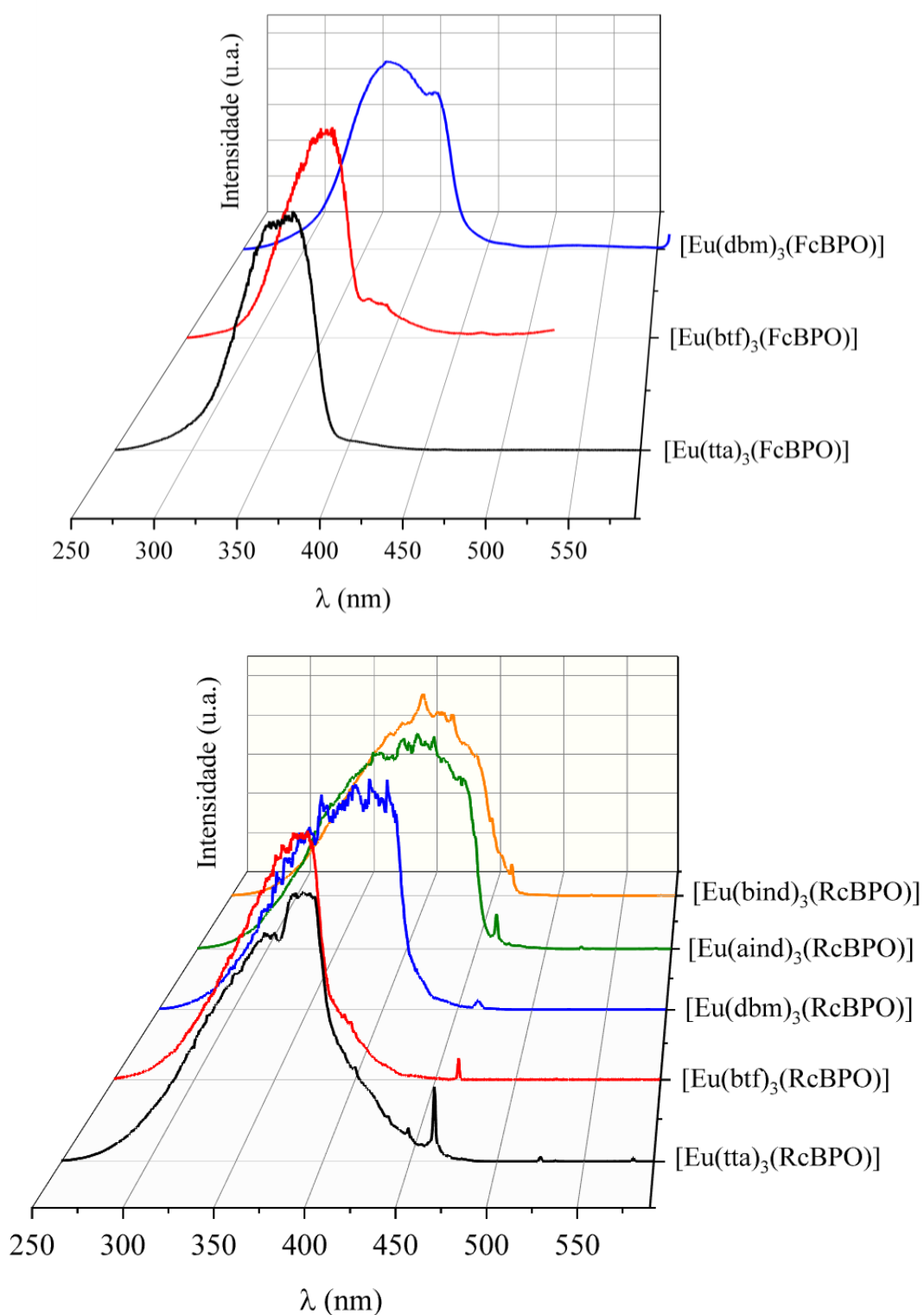


Figura 4.28 Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ no estado sólido, registrados a 77 K, no intervalo espectral de 250 a 590 nm com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 612 nm).

Na [Figura 4.29](#) são exibidos os espectros de emissão dos compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ registrados à 77 K e monitorados no intervalo espectral de 500 a 720 nm, sob excitação nas transições intraligantes ($S_0 \rightarrow S_n$) em 370 nm. Os espectros de emissão dos compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ ([Figura A.16](#)) registrados a 298 K e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$ ([Figuras A.12 e A.14](#)) são exibidos no Apêndice A.

Conforme pode ser observado os espectros de emissão são caracterizados por um conjunto de bandas finas, associadas às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (~581 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~595 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (~650 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (~690 nm) do íon Eu^{3+} e dominados pela intensidade da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm). Em ambas temperaturas, os espectros ([Figura 4.29](#)) não exibem bandas largas provenientes da fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$) dos ligantes dicetonatos. Este fato sugere um eficiente processo de transferência de energia intramolecular ligante-metal.

Um aspecto importante a ser destacado diz respeito ao ambiente químico no qual o íon Eu^{3+} se encontra. A regra de seleção de simetria indica que a banda fina não degenerada (~579 nm) atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ aparece apenas quando o centro metálico está localizado em um ambiente químico de baixa simetria pertencente a um dos grupos pontuais C_n , C_{nv} ou C_s . O surgimento desta transição ocorre devido à perturbação do campo cristalino pela chamada “mistura de J”. Nesse caso, a mistura ocorre entre os estados $^7F_2$ e $^7F_0$ [\[41,42,44,49\]](#).

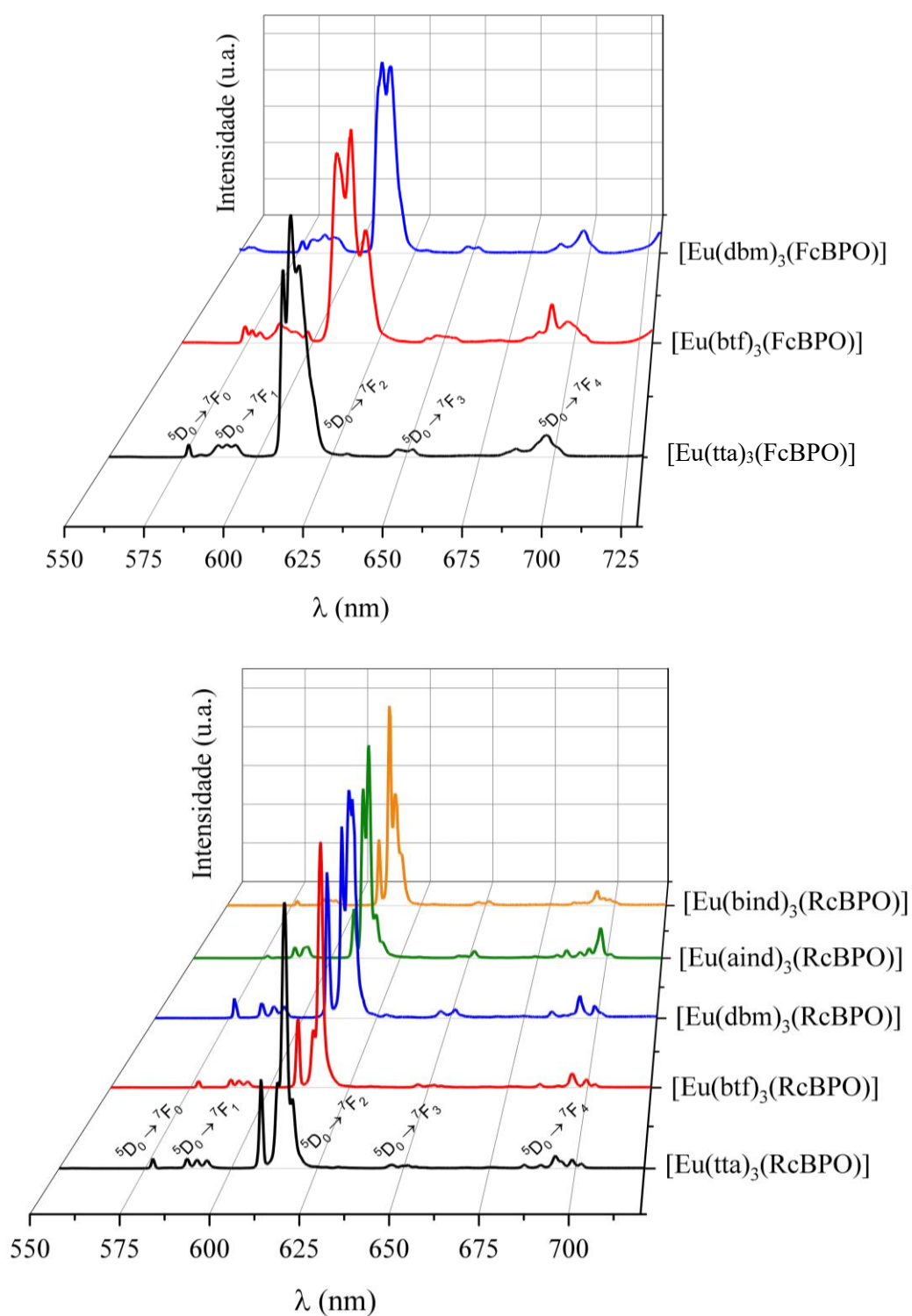


Figura 4.29 Espectros de emissão dos complexos [Eu(β -dic)₃(FcBPO)] e [Eu(β -dic)₃(RcBPO)] no estado sólido, registrados a 77 K, no intervalo espectral de 500 a 720 nm com excitação em 370 nm.

4.8.2.1 Parâmetros de intensidade experimentais

A intensidade de uma transição radiativa pode ser medida quantitativamente através do coeficiente de emissão espontânea (A_{0J}) do nível emissor ($^{2S+1}L_J$) do íon Eu^{3+} , o qual pode ser interpretado como uma probabilidade de transição por unidade de tempo. A_{0J} está relacionado a intensidade de uma transição por meio da [Equação 4.1](#), em que $\hbar\omega$ refere-se a energia da transição e N_0 é a população do nível emissor.

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar\omega_{0 \rightarrow J} \cdot A_{0J} \cdot N_0 \quad (4.1)$$

Apesar das distintas contribuições provenientes de outros mecanismos para as intensidades das transições intraconfiguracionais- $4f^N$, os mecanismos de dipolo-elétrico (DE) e/ou dipolo-magnético (DM) são os que oferecem maiores contribuições.

As propriedades luminescentes dos íons Ln^{3+} podem ser investigadas quantitativamente por meio da análise dos espectros emissão e curvas de decaimento de luminescência. É importante ressaltar que, no caso do íon Eu^{3+} a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ somente é permitida pelo mecanismo de DM e possui taxa radiativa praticamente insensível ao ambiente químico. O valor de A_{01} é dado pelo produto $0,31 \cdot 10^{-11} \eta^3 \cdot \sigma^3$, o qual é utilizado como referência interna na determinação dos demais valores de A_{0J} para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2, 4 \text{ e } 6}$. Dessa forma, os coeficientes de emissão espontânea A_{01} e A_{0J} ($J = 2, 4$ ou 6) podem ser experimentalmente determinados através da [Equação 4.2](#):

$$A_{0J} = A_{01} \cdot \left(\frac{B_{0J}}{B_{01}} \right) \quad (4.2)$$

Em que as quantidades B_{01} e B_{0J} são as intensidades de luminescência integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2, 4$ ou 6), respectivamente. A partir das taxas radiativas A_{0J} individuais pode-se determinar a taxa radiativa total, $A_{rad} = \sum_J A_{0J}$. Por sua vez, os valores da taxa total A_{tot} estão relacionados ao tempo de vida (τ) do nível emissor $^5D_0$ através da [Equação 4.3](#).

$$A_{tot} = \left(\frac{1}{\tau}\right) = A_{rad} + A_{nrad} \quad (4.3)$$

De posse do valor de A_{rad} e do tempo de vida τ é possível determinar o rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}) experimental do nível emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} (Equação 4.4), o qual é definido como razão entre as contribuições radiativas (A_{rad}) e total (A_{tot}), sendo esta última o inverso do tempo de vida (τ) como mostrado anteriormente. Por outro lado, os valores de A_{nrad} são obtidos por meio da combinação subtrativa entre as taxas A_{tot} e A_{rad} .

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{A_{rad}}{A_{tot}} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (4.4)$$

O rendimento quântico absoluto (ou rendimento quântico de emissão) Q_{Eu}^L é definido pela razão entre números de fótons emitidos e absorvidos [45,50–52]:

$$Q_{Ln}^L = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c} \quad (4.5)$$

em que E_c é a intensidade de emissão integrada da amostra causada por excitação direta, E_a é a intensidade de emissão integrada obtida a partir do branco (esfera de integração vazia – sem amostra), L_a é a intensidade de excitação integrada obtida a partir do branco (esfera de integração vazia) e L_c é a intensidade de excitação integrada quando a amostra é diretamente excitada pelo feixe incidente.

Os coeficientes de emissão espontânea A_{0J} ($J=2,4,6$) estão diretamente relacionados aos elementos de matriz reduzidos e assim os parâmetros de intensidade experimentais (parâmetros de Judd-Ofelt) podem ser determinados a partir dos valores de emissão espontânea (A_{0J}) para cada transição de acordo com a Equação 4.6 [46].

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow \lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (4.6)$$

Em que h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, ω é a frequência angular da radiação do campo incidente, $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$ é o fator de correção do campo local de Lorentz, calculado conforme a referência [42]. $\langle {}^7F_\lambda \parallel U^{(\lambda)} \parallel {}^5D_0 \rangle^2$ são os elementos de matrizes reduzidos de valores 0,0032 e 0,0023 para $\lambda = 2$ e 4, respectivamente [46].

Com base nos dados espectrais e nas Equações. 4.2-4.5 foram calculados os valores dos parâmetros de intensidade experimentais Ω_2 e Ω_4 , A_{rad} e A_{nrad} , para os β -dicetonatos do íon Eu^{3+} hidratados e ainda aqueles contendo os ligantes fosfinóxidos organometálicos FcBPO e RcbPO (Tabelas 4.17 e 4.18).

Tabela 4.17 Taxas radiativa (A_{rad} , em s^{-1}), não radiativa (A_{nrad} , em s^{-1}), tempo de vida τ do estado emissor $^5D_0$ (em ms), parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ (em 10^{-20} cm^2), rendimento quântico intrínseco (Q_{Eu}^{Eu} , em %) e rendimento quântico absoluto (Q_{Eu}^L , em %) para os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ registrados a 298 e 77 K.

Amostra	Temp.	A_{rad}	A_{nrad}	τ	A_{total}	Ω_2	Ω_4	R_{02}	Q_{Eu}^{Eu}	Q_{Eu}^L
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$	298	1202	249	0,689	1451	36,0	4,7	0,015	83	42,4
	77	1290	246	0,651	1536	38,2	6,0	0,012	84	-
$[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$	298	1144	421	0,639	1565	29,3	4,9	0,015	73	27,4
	77	1183,5	373,8	0,642	1557,3	34,7	6,0	0,012	76	-
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$	298	1286	361	0,607	1647	36,8	5,6	0,023	78	27,3
	77	1109,1	651,4	0,568	1760,5	32,7	4,8	0,019	63	-
$[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	298	1015	1372	0,419	2387	27,5	8,7	0,006	42	20,1
	77	1049,8	729,5	0,562	1779,3	28,6	8,8	0,004	59	-
$[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$	298	1387	2999	0,228	4386	39,2	8,6	0,009	32	15,9
	77	1833,3	250	0,480	2083,3	52,9	10,7	0,008	88	-

Tabela 4.18 Taxas radiativa (A_{rad} , em s^{-1}), não radiativa (A_{nrad} , em s^{-1}), tempo de vida τ do estado emissor $^5D_0$ (em ms), parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ (em 10^{-20} cm^2), rendimento quântico intrínseco (Q_{Eu}^{Eu} , em %) e rendimento quântico absoluto (Q_{Eu}^L , em %) para os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$ registrados a 298 e 77 K.

Amostra	Temp.	A_{rad}	A_{nrad}	τ	A_{total}	Ω_2	Ω_4	R_{02}	Q_{Eu}^{Eu}
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$	298	1040	2800,1	0,260	3846,1	27,96	6,78	0,011	27,04
	77	1009	1478,6	0,402	2487,6	26,96	6,39	0,009	40,6
$[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{FcBPO})]$	298	472,37	7340,1	0,128	7812,5	11,68	3,11	0,022	6,05
	77	528,9	5185,4	0,175	5714,3	13,5	3,14	0,015	9,25
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$	298	645,75	11259,2	0,084	11905	16,65	3,68	0,021	5,42
	77	650,59	4425,5	0,197	5076,1	16,46	5,13	0,014	12,82

Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 estão relacionados ao ambiente químico em termos de simetria e ligação química (polarizabilidade e distância de ligação). Com relação às distorções angulares na geometria de coordenação, o parâmetro Ω_2 é o mais sensível, quando comparado com Ω_4 , o qual é mais sensível às variações nas distâncias atômicas [42,53,54]. Observando os valores obtidos dos parâmetros experimentais Ω_λ , é válido destacar o comportamento dos compostos de coordenação baseados em indandionatos. O menor valor obtido do parâmetro Ω_2 associado às medidas a baixa temperatura (77 K) foi observado para o composto [Eu(aind)₃(RcBPO)] $\Omega_2 = 28,6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, e o maior foi de $\Omega_2 = 52,9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o complexo [Eu(bind)₃(RcBPO)]. No caso de medidas a temperatura ambiente (298 K), o complexo [Eu(bind)₃(RcBPO)] também apresenta o maior valor da série, $\Omega_2 = 39,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, enquanto que o sistema [Eu(aind)₃(RcBPO)] também exibe o menor valor para o parâmetro, $\Omega_2 = 27,5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. Os valores do parâmetro Ω_4 apresentam variações ainda menores que aqueles observados para Ω_2 , dada a menor sensibilidade deste parâmetro a distorções angulares (Tabela 4.17).

De forma geral, a temperatura ambiente, as substituições das moléculas de H₂O na primeira esfera de coordenação pelo ligante fosfinóxido organometálico, RcBPO, conduziram a um aumento significativo nos valores de Ω_2 . Provavelmente, a alteração na magnitude desse parâmetro esteja relacionada ao aumento do caráter hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ no íon Eu³⁺. Uma exceção é o complexo [Eu(aind)₃(RcBPO)], para o qual uma significativa diminuição nos valores de Ω_2 é observada. Os compostos contendo o ligante auxiliar organometálico FcBPO exibiram valores para o parâmetro Ω_2 inferiores àqueles obtidos para os complexos hidratados e com o ligante RcBPO. Por sua vez, o composto [Eu(dbm)₃(FcBPO)] exibe valores de Ω_2 que correspondem a metade dos observados para o seu composto hidratado análogo e também menor que o verificado para [Eu(dbm)₃(RcBPO)]. Adicionalmente, a série de complexos [Eu(β -dic)₃(FcBPO)] exibe variações nos valores do parâmetro Ω_4 similares aquelas verificadas para a série [Eu(β -dic)₃(RcBPO)]. Este resultado também pode estar associado às grandes similaridades estruturais observadas dentro de uma mesma classe de compostos de coordenação, uma vez que, todos os sistemas investigados são *tris*-dicetonatos.

É válido destacar que os valores de Ω_2 e Ω_4 descritos para os complexos [Eu(β -dic)₃(McBPO)] estão em conformidade com aqueles observados para compostos *tris*-tta e *tris*-dbm do íon Eu³⁺ contendo ligantes auxiliares fosfinóxido monodentados com grupos

substituintes aromáticos, cíclico e alifáticos, tais como: trifenilfosfinóxido (tppo), tricicloexilfosfinóxido (tchpo), tributilfosfinóxido (tbpo) e triocetilfosfinóxido (topo) [17,18,45].

Os valores experimentais de rendimento quântico intrínseco, Q_{Ln}^{Ln} (Equação 4.4), variam de modo a refletir as contribuições relativas entre as taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}) para os processos de desativação do nível emissor, $^5D_0$. Em geral, os valores experimentais de Q_{Eu}^{Eu} para os complexos contendo o fosfinóxido RCBPO são quatro vezes maiores em média que os seus respectivos complexos hidratados quando a emissão é monitorada a temperatura ambiente. Para valores obtidos a temperatura de nitrogênio líquido, os rendimentos intrínsecos dos compostos $[Eu(\beta\text{-dic})_3(\text{RCBPO})]$ são pelo menos duas vezes maiores, em média, que os medidos para os complexos hidratados precursores, $[Eu(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$.

Dentre os sistemas investigados, os compostos $[Eu(\text{tta})_3(\text{RCBPO})]$ e $[Eu(\text{dbm})_3(\text{RCBPO})]$ exibiram os maiores valores para as taxas radiativas (A_{rad}) e os menores valores para as taxas não-radiativas (A_{nrad}) medidas a temperatura ambiente, os quais refletem diretamente nos altos valores de Q_{Eu}^{Eu} , 83 e 78 % respectivamente. No caso das medidas a baixa temperatura, o composto $[Eu(\text{tta})_3(\text{RCBPO})]$ exibe novamente o maior valor da série apresentando rendimento quântico intrínseco igual a 84%. Além disso, com a diminuição na temperatura observa-se a inversão na ordem deste parâmetro para os compostos contendo os ligantes btf e dbm, apresentado o complexo $[Eu(\text{btf})_3(\text{RCBPO})]$ um valor de Q_{Eu}^{Eu} ligeiramente superior ao do sistema $[Eu(\text{dbm})_3(\text{RCBPO})]$, 76 e 63 % respectivamente. Estes resultados são comparáveis aqueles obtidos para os compostos dicetonatos do íon Eu^{3+} contendo o ligante fosfinóxido monodentado trifenilfosfinóxido (tppo), $[Eu(\text{tta})_2(\text{NO}_3)(\text{tppo})_2]$ (63%) e $[Eu(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ (72%), a temperatura de 77 K [17], o que sugere que em ambos os casos, os ligantes auxiliares contribuem para que uma desativação predominantemente radiativa do estado emissor $^5D_0$.

O aumento no valor de Q_{Eu}^{Eu} observado para compostos contendo o fosfinóxido RCBPO é uma consequência da significativa diminuição nos valores das taxas não-radiativas (A_{nrad}) devido a substituição das moléculas de H_2O pelo referido ligante quelante bidentado (McBPO). A depopulação do nível emissor devido à presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação ocorre via decaimento multifônon [44,45,55,56]. A molécula de H_2O possui modos vibracionais de alta energia ($\nu\text{OH} \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$), os quais podem se acoplar aos estados eletrônicos excitados do centro metálico suprimindo eficientemente a emissão de radiação pelo íon lantanídeo, Ln^{3+} [44,45,56].

Para compostos contendo o fosfinóxido derivado do ferroceno, os valores de rendimento

quântico intrínseco medidos são menores que os observados para os respectivos complexos hidratados. A única exceção observada foi o composto contendo o β -dicetonato 2-tenoiltrifluoracetato, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$, para o qual os valores de Q_{Eu}^{Eu} medidos nas duas temperaturas, 27,0 % (298 K) e 40,6 % (77K), se mantiveram acima daqueles obtidos para o complexo hidratado do referido ligante, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, 25,7 % (298 K) e 28,5 % (77 K). Além disso, deve-se ressaltar que os valores de Q_{Eu}^{Eu} para os compostos contendo o sistema organometálico RCBPO, $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RCBPO})]$, são consideravelmente maiores que aqueles obtidos para os complexos contendo o ligante FcBPO em ambas as temperaturas. Novamente, esse resultado está relacionado com a supressão de luminescência causada por estados excitados de baixa energia característicos da estrutura eletrônica do FcBPO. É importante lembrar que, os espectros de absorção deste ligante corroboram tal resultado, exibindo transições intraligantes na região do visível.

Em geral, os valores de tempo de vida (τ) do estado emissor $^5\text{D}_0$ para as séries de compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$, $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RCBPO})]$, e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ exibem uma clara tendência de aumento quando as amostras são submetidas às análises a temperatura de nitrogênio líquido (77 K). Este resultado, como discutido anteriormente, está provavelmente relacionado à diminuição do acoplamento vibrônico. Ademais, outro fator que contribui para os baixos valores de τ para os complexos de fórmula geral $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$ é a presença de estados excitados de baixa energia no fosfinóxido metalocênico, FcBPO. Estes estados podem atuar como eficientes canais supressores de energia, desativando não radiativamente o nível $^5\text{D}_0$ do íon európio. Por outro lado, os compostos contendo o ligante fosfinóxido organometálico RCBPO, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RCBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RCBPO})]$, apresentaram os maiores valores de tempo de vida em ambas as temperatura, 77 K e 298 K. Este resultado pode estar relacionado com a alta sensibilização das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (especialmente para $J=2$), assim como supramencionada, à minimização de efeitos supressores de energia do estado emissor do íon Eu^{3+} .

A eficiência do processo de conversão de radiação foi determinada medindo-se o rendimento quântico de emissão experimental (Q_{Eu}^L) para os compostos dicetonatos de Eu^{3+} no estado sólido a temperatura ambiente. Dentre os dados obtidos, o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RCBPO})]$ exibe o maior valor de Q_{Eu}^L , 42,4 %, enquanto que os compostos de coordenação com os ligantes indandionatos, $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RCBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RCBPO})]$, apresentaram os menores valores, 20,1 e 15,9 %, respectivamente. Deve-se salientar que estes valores de Q_{Eu}^L obtidos para os complexos substituídos com o fosfinóxido RCBPO são expressivamente superiores aos medidos

para os seus respectivos compostos hidratados, conforme pode-se constatar a partir dos valores dispostos nas Tabelas 4.18 e 4.19. No caso dos compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$, devido à baixa emissão de radiação no intervalo espectral de 550-720 nm pelo íon Eu^{3+} os valores de rendimento quântico não puderam ser mensurados.

Outro parâmetro experimental indicado nas Tabelas 4.18-4.20 é o R_{02} . Este parâmetro pode ser descrito como a razão entre as intensidades integradas das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (transição hipersensível). O R_{02} caracteriza-se como a medida da mistura dos estados $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_2$ descritos como funções do tipo $|\psi J M_J\rangle$ dentro do esquema de acoplamento intermediário [44,45]. De maneira geral, é possível constatar que os valores de R_{02} obtidos para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$ são maiores que aqueles calculados para os seus respectivos compostos precursores hidratados, evidenciando a maior intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ decorrente do efeito da mistura dos J's promovida pelo campo ligante. Conforme pode-se observar nas Tabela 4.18 e 4.19, para os compostos contendo ligantes indandionatos $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$ a substituição das moléculas de H_2O da primeira esfera de coordenação produz o efeito inverso, conduzindo a diminuição nos valores de R_{02} . Esse comportamento pode ser uma consequência da maior rigidez dos ligantes indandionatos, a qual pode levar a um ambiente químico ligeiramente mais simétrico ao redor do lantanídeo conduzindo a uma menor mistura de J's. Para os compostos contendo o ligante FcBPO, o maior valor do parâmetro foi obtido para os compostos $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{FcBPO})]$ (0,022) e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$ (0,021), respectivamente.

Convém observar o efeito da temperatura sobre os valores de R_{02} , os quais sofrem influência para todas as séries de compostos estudadas. Destaca-se a diminuição nos valores quando a temperatura é reduzida de 298 para 77 K. As maiores variações de R_{02} ocorrem para os compostos baseados no dibenzoilmetano, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, sendo os valores 0,014 (298 K) e 0,010 (77 K) referentes ao primeiro e 0,023 (298K) e 0,019 (77 K) para o composto substituído contendo RcBPO. Por sua vez, o composto $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$ apresentou variação de 0,021 (298K) para 0,014 (77 K), resultado semelhante foi observado para complexo $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{FcBPO})]$ em que R_{02} passa de 0,022 (298K) e 0,015 (77 K) (Tabela 4.20). O acoplamento vibrônico geralmente contribui para a redução da simetria local do sítio onde o íon Ln^{3+} está localizado. Logo, a atenuação deste efeito pode conduzir a um ambiente químico ligeiramente mais simétrico. Desta forma, a diminuição nos valores de R_{02} com a temperatura

pode estar relacionada à uma menor mistura de J's.

4.9 Referências

- [1] BISHOP, J. J. et al. Symmetrically disubstituted ferrocenes. I. The synthesis of potential bidentate ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 241–249, 1971.
- [2] HASEGAWA, Y. et al. Enhanced electric dipole transition in lanthanide complex with organometallic ruthenocene units. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 20, p. 4825–4833, 2015.
- [3] HILLIARD, C. R. et al. Synthesis, purification, and characterization of phosphine oxides and their hydrogen peroxide adducts. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 6, p. 1742–1754, 2012.
- [4] TSUNEDA, T.; MIYAKE, J.; MIYATAKE, K. Mechanism of H₂O₂ Decomposition by Triphenylphosphine Oxide. **ACS Omega**, v. 3, n. 1, p. 259–265, 2018.
- [5] TEMPLE, E. D.; TSUNO, Y.; LEFFLER, J. E. Triphenylphosphine Oxide-Hydrogen Peroxide Adduct. **Journal of Organic Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 2495, 1963.
- [6] FAUSTINO, W. M. **Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos**. 2005. 212 f. Universidade Federal de Pernambuco. 2005.
- [7] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G.; MKRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. Third edition. United States: Brooks/Cole - Thomson Learning, 2001.
- [8] ADAMS, D. M.; FERNANDO, W. S. The vibrational Spectrum of Ruthenocene. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 22, p. 2507–2511, 1972.
- [9] MASLOWSKY JR, E. **Vibrational Spectra of Organometallic Compounds**. 1a Ed ed. Iowa - The United States of America: John Wiley & Sons Ltd, v. 134, 2019.
- [10] LIPPINCOTT, E. R.; NELSON, R. D. The vibrational spectra and structure of ferrocene and ruthenocene. **Spectrochimica Acta**, v. 10, p. 307–329, 1958.
- [11] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. The United States of America - New Jersey: Wiley - John Wiley & Sons, 2009.
- [12] GERBASE, A. E. **Complexos derivados de 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno: Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas**. 1994. 181 f. Universidade Estadual de Campinas, 1994.

- [13] PRUCHNIK, F. P. **Organometallic Chemistry of the Transition Elements**. 1. ed. Cleveland, Ohio: Springer Science+Business Media, LLC, 1990.
- [14] OHWADA, K. Infra-red spectra of thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and its complexes. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 29, n. 3, p. 833–836, 1967.
- [15] PLATT, A. W. G. Lanthanide phosphine oxide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 340, n. 3, p. 62–78, 2017.
- [16] MIRANDA, Y. C. et al. The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 18, p. 3019–3027, 2015.
- [17] TEOTONIO, E. E. S. et al. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 2, p. 190–198, 2008.
- [18] MOURA, J. L. **Estudos Espectroscópicos De Novos Complexos Dicetonatos De Íons Lantanídeos Com Emissão No Visível E Infravermelho Próximo**. p. 157 f. Universidade Federal da Paraíba. 2017.
- [19] SILVA JR., F. A. et al. Energy Transfer Processes in Tb(III)-Dibenzoylmethanate Complexes with Phosphine Oxide Ligands. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2013.
- [20] KEALY, T. J.; PAUSON, P. L. A new type of organo-iron compound. **Nature**, v. 168, p. 1039–1040, 1951.
- [21] MERCIER, A. et al. Synthesis of highly enantiomerically enriched planar chiral ruthenium complexes via Pd-catalysed asymmetric hydrogenolysis. **Chemical Communications**, n. 35, p. 5227–5229, 2009.
- [22] TEOTONIO, E. E. D. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de amidas**. 268 f. Universidade de São Paulo Instituto de Química, 2004.
- [23] MENEZES, J. F. S. **Estudo fotoluminescente de trisenoiltrifluoroacetatonatos de lantanídeos com sulfóxidos**. Universidade de São Paulo, 1999.
- [24] BOLTE, M.; NAUMANN, F.; HASHMI, A. S. K. A new modification of 1,1'-bis(diphenylphosphine oxide)ferrocene at 173 K. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 53, n. 12, p. 1785–1786, 1997.
- [25] PILLONI, G. et al. Synthesis and Structure of the First Phosphine Oxide Complex of Copper(I): Evidence for a Marked “Borderline” Character of the Metal Centre. **J. Chem. Soc.**

Dalton Trans., v. 2, n. 1, p. 1989–1990, 1992.

[26] FANG, Z.-G. et al. Molecular structures of 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene oxide and sulphide and their thermal properties. **Polyhedron**, v. 14, n. 17, p. 2403–2409, 1995.

[27] MUNYEJABO, V. et al. 1,1'-Bis(diphenylphosphine oxide)ferrocene dihydrate. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 50, n. 2, p. 224–226, 1994.

[28] NARDELLI, M. Modeling hydroxyl and water H atoms. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 3, p. 563–571, 1999.

[29] LI, S. et al. Co-ordination and catalytic chemistry of 1,1-bis(diphenylphosphino)-ruthenocene (dppr). Synthesis of $[MCl_2(dppr)]$ ($M = Ni, Pd$ or Pt) and molecular structures of dppr and $[PtCl_2(dppr)] \cdot 0.5CH_2Cl_2$. **Dalton Transactions**, v. 2, p. 1289–1293, 1997.

[30] MOURA, J. L. et al. Enhancing the Luminescence of Eu(III) Complexes with the Ruthenocene Organometallic Unit as Ancillary Ligand. **American Chemical Society**, v. 61, n. 34, p. 13510–13524, 2022.

[31] YAMAGUCHI, Y. et al. Electronic structure, spectroscopy, and photochemistry of group 8 metallocenes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 3–4, p. 515–524, 2007.

[32] SOHN, Y. S.; HENDRICKSON, D. N.; GRAY, H. B. Electronic Structure of Metallocenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 93, n. 15, p. 3603–3612, 1971.

[33] RÖSCH, N.; JOHNSON, K. H. An SCF $X\alpha$ scattered-wave calculation for ferrocene. **Chemical Physics Letters**, v. 24, n. 2, p. 179–184, 1974.

[34] TRAVERSO, O.; SOSTERO, S.; MAZZOCCHIN, G. A. The role of the excited states in the photochemical behavior of ruthenocene in halocarbon solvents. **Inorganica Chimica Acta**, v. 11, n. C, p. 237–241, 1974.

[35] BENNETT, M. A. et al. Synthesis, X-ray structure and electrochemical oxidation of palladium(II) complexes of ferrocenyldiphenylphosphine. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 38, p. 9079–9090, 2010.

[36] ANGELOVA, S. et al. Theoretical and spectroscopic study of 2-substituted indan-1,3-diones: A coherent picture of the tautomeric equilibrium. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 39, p. 9901–9913, 2007.

[37] COSTA, I. F. **Desenvolvimento de novos complexos de íons Al^{3+} e Ga^{3+} contendo ligantes b-dicetonatos utilizados como camada emissora em OLEDs: Estudo Experimental e Teórico**. p. 1–119. Universidade Federal da Paraíba, 2019.

- [38] COSTA, I. F. et al. Tuning Emitting Color of Electroluminescent Devices Containing Tris(2-acyl-1,3-indandionate)aluminum(III) Complexes as Emitting Layers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 8, p. 1647–1656, 2019.
- [39] SATO, S.; WADA, M. **Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β -diketone Chelates** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1970.
- [40] DAWSON, W. R.; KROPP, J. L.; WINDSOR, M. W. Internal-energy-transfer efficiencies in Eu^{3+} and Tb^{3+} chelates using excitation to selected ion levels. **The Journal of Chemical Physics**, v. 45, n. 7, p. 2410–2418, 1966.
- [41] BÜNZLI, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 2015.
- [42] DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165–195, 2000.
- [43] DIEKE, G. H. **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals**. New York: Interscience publishers - Wiley, 1968.
- [44] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- [45] BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 2015.
- [46] CARNAL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy level Structure and Transition probabilities in the Spectra of Trivalent Lanthanides in LaF_3** . United States: USDOE Office of Science (SC)-Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States), 1978.
- [47] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4450–4455, 1968.
- [48] TEOTONIO, E. E. S. et al. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu-ACIND complex. **Polyhedron**, v. 25, n. 18, p. 3488–3494, 2006.
- [49] BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. Application of the Eu^{3+} Ion for site symmetry determination. **Journal of Rare Earths**, v. 14, n. 3, p. 179–180, 1996.
- [50] WONG, K.-L.; BÜNZLI, J.-C. G.; TANNER, P. A. Quantum yield and brightness. **Journal**

of Luminescence, v. 224, n. February, p. 117256, 2020.

[51] BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**, vol 7. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1–45, 2010.

[52] CARNEIRO NETO, A. N. et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 56, p. 55–162, 2019.

[53] CARNEIRO NETO, A. N. et al. Theoretical study of geometric and spectroscopic properties of Eu(III) complexes with Ruhemann's Purple ligands. **Journal of Luminescence**, v. 201, n. 83, p. 451–459, 2018.

[54] SÁ FERREIRA, R. A. et al. A theoretical interpretation of the abnormal $5D_0 \rightarrow 7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, v. 121, n. 2 SPEC. ISS., p. 561–567, 2006.

[55] HORROCKS, W. D.; SUDNICK, D. R. Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 490, n. III, p. 334–340, 1979.

[56] KREIDT, E.; KRUCK, C.; SEITZ, M. Nonradiative Deactivation of Lanthanoid Luminescence by Multiphonon Relaxation in Molecular Complexes. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. 1. ed. Elsevier B.V., p. 1–45, 2018.

Capítulo 5

Resultados e discussão

– estudo teórico

5.1 Abordagem teórica: propriedades estruturais e espectroscópicas dos complexos

5.1.1 Obtenção da estrutura teórica dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$

Os cálculos de DFT (do inglês, *Density Functional Theory*) foram realizados no intuito de otimizar as geometrias moleculares no estado fundamental dos compostos preparados e investigar suas propriedades espectroscópicas. No caso dos compostos com os β -dicetonatos tta, btf e dbm, as geometrias de partida foram construídas a partir da estrutura de raios X do complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{RcBPO})]$ (Figura 5.1a) reportada por Hasegawa e colaboradores [1], alterando-se o grupo CF_3 no ligante dicetonatos pelos substituintes fenílicos e pelo anel tiofeno. Por outro lado, aquelas para os complexos contendo os ligantes indandionatos (aind e bind), as geometrias iniciais foram construídas tomando como base a estrutura de raios X do complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ (Figura 5.1b) obtida neste trabalho e descrita na Seção 4.5.2.

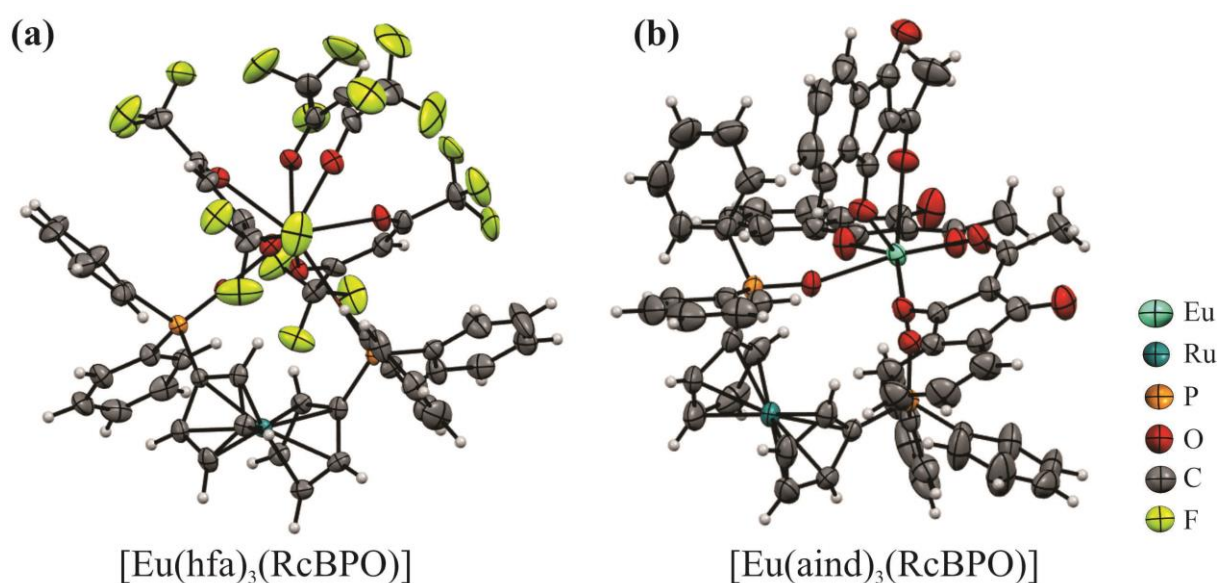


Figura 5.1 Estruturas experimentais empregadas como geometria de partida nos cálculos de otimização.

A geometria otimizada do complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ é semelhante àquela determinada experimentalmente [1], com um valor de desvio quadrático médio (RMSD) igual a 0,790 Å, quando todos os átomos são considerados (exceto os de hidrogênio) como mostrado

Figura 5.2a. Os maiores desvios são observados para os grupos fenílicos do ligante auxiliar organometálico 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno (RcBPO). Todas as geometrias otimizadas em nível DFT dos compostos estudados correspondem a mínimos locais de energia, uma vez que não foram encontradas frequências vibracionais imaginárias. [2]. Na **Figura 5.2b** são comparados os átomos de oxigênio (O) coordenados ao centro metálico: O na cor vermelha correspondem aos sítios básicos da estrutura obtida experimentalmente, enquanto que os átomos de O na cor azul pertencem a estrutura obtida teoricamente. Desta forma, considerando apenas o poliedro de coordenação, o valor de RMSD assume o valor de 0,322 Å, indicando que os cálculos teóricos realizados descrevem bem a simetria do ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} [3].

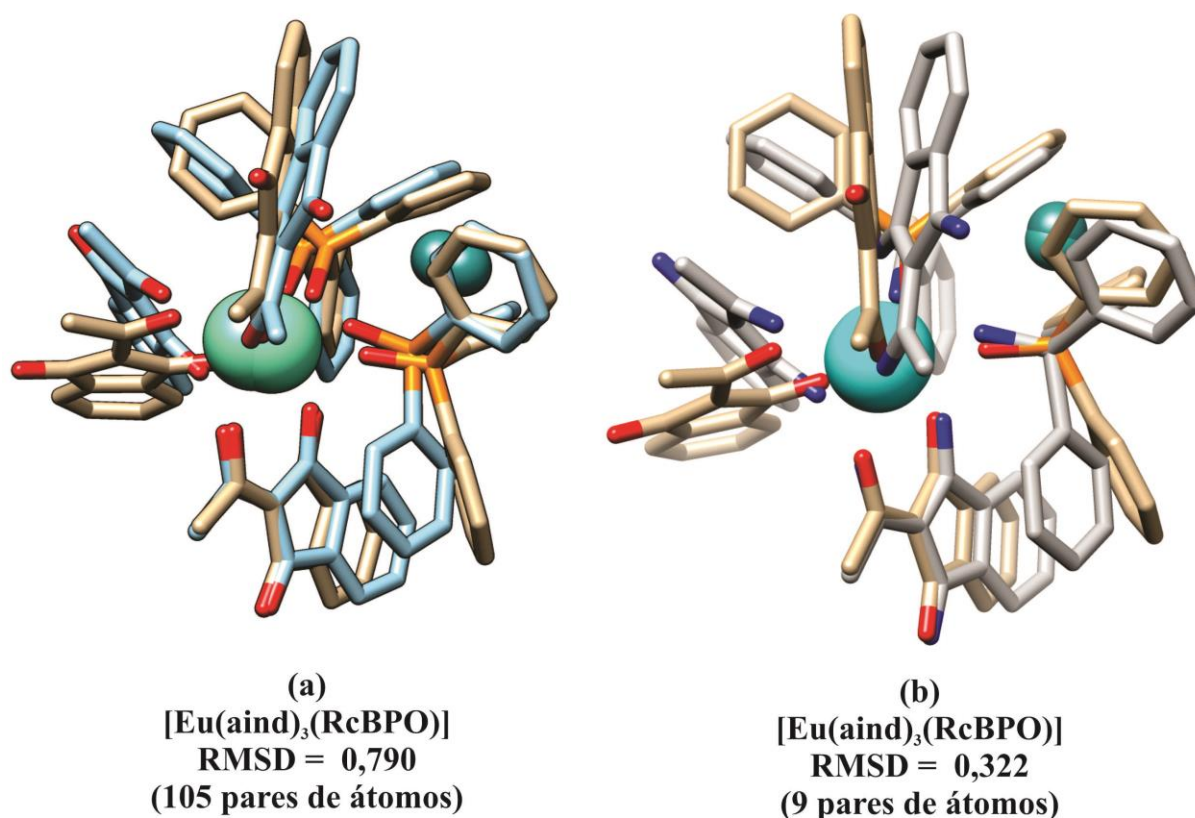


Figura 5.2 Sobreposição das estruturas teórica e experimental para o complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$. (a) Os átomos de C da estrutura teórica são representados na cor azul enquanto os experimentais aparecem na cor bege (as posições de hidrogênio não são levadas em consideração no cálculo do RMSD); (b) Os átomos de C da estrutura teórica são representados na cinza e O na cor azul enquanto que na cor vermelha são mostrados os átomos de O da estrutura experimental.

Em geral, as geometrias otimizadas para os diferentes complexos e as estruturas experimentais com os ligantes aind [4] e hfa [1] são bastante similares. Como pode ser observado, o ligante fosfinóxido ocupa uma grande região espacial na primeira esfera de coordenação do centro metálico, exercendo um grande impedimento estérico sobre os ligantes dicetonatos. Como resultado, as estruturas do ligante organometálico e do anel quelante sofrem pequenas alterações em função dos grupos substituintes nos ligantes β -dicetonato, conduzindo os poliedros de coordenação a uma simetria semelhante. A Figura 5.3 exibe as estruturas otimizadas para os complexos e os seus respectivos poliedros de coordenação. Esses resultados estão de acordo com os espectros de emissão experimentais reportados neste trabalho (Seção 4.6.2), os quais apresentam perfis muito semelhantes. Os poliedros de coordenação dos compostos sintetizados e as estruturas otimizadas foram submetidas à análise estrutural CShM (do inglês *Continuous Symmetry and Shape Measures*) [5] por meio do *software* SHAPE 2.1 [6]. Para os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$, a geometria que melhor descreve a posição espacial dos ligante da primeira esfera de coordenação pode ser descrita como prisma trigonal biencapuzado distorcido com simetria pontual próxima a C_{2v} (Figura 5.3).

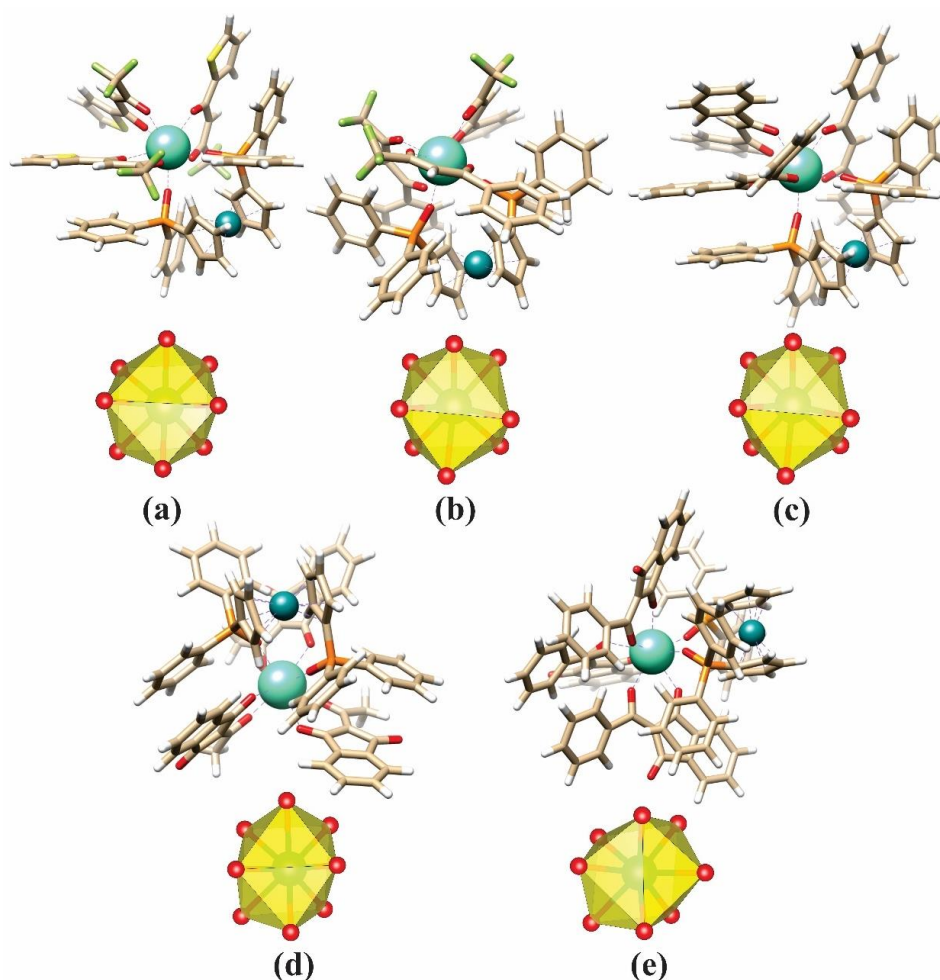


Figura 5.3 Estruturas otimizadas por DFT e seus respectivos poliedros de coordenação para (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, (b) $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$, (c) $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, (d) $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$, e (e) $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$.

As distâncias médias de ligação observadas para as estruturas otimizadas são listadas na [Tabela B.1](#) (Apêndice B). Os valores médios para $\text{Eu}-\text{O}_{(\text{RcBPO})}$ e $\text{Eu}-\text{O}_{(\beta\text{-dic})}$ são iguais a 2,37 e 2,43 Å, respectivamente. No entanto, de forma semelhante aos dados de difração de raios X para o complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$, existe uma ligação $\text{Eu}-\text{O}_{(\beta\text{-dic})}$ mais curta com um comprimento em torno de 2,36 Å. Esses resultados reforçam que as geometrias otimizadas estão em boa concordância com os dados experimentais.

5.1.2 Propriedades espectroscópicas e taxas de transferência de energia intramolecular

Os cálculos da teoria funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) no nível de teoria ω B97X-D3/MWB52/Def2-SVP foram usados para investigar as propriedades espectroscópicas dos complexos contendo o ligante fosfinóxido organometálico RcBPO. Os espectros de absorção teóricos para os sistemas moleculares investigados são exibidos na [Figura 5.4](#).

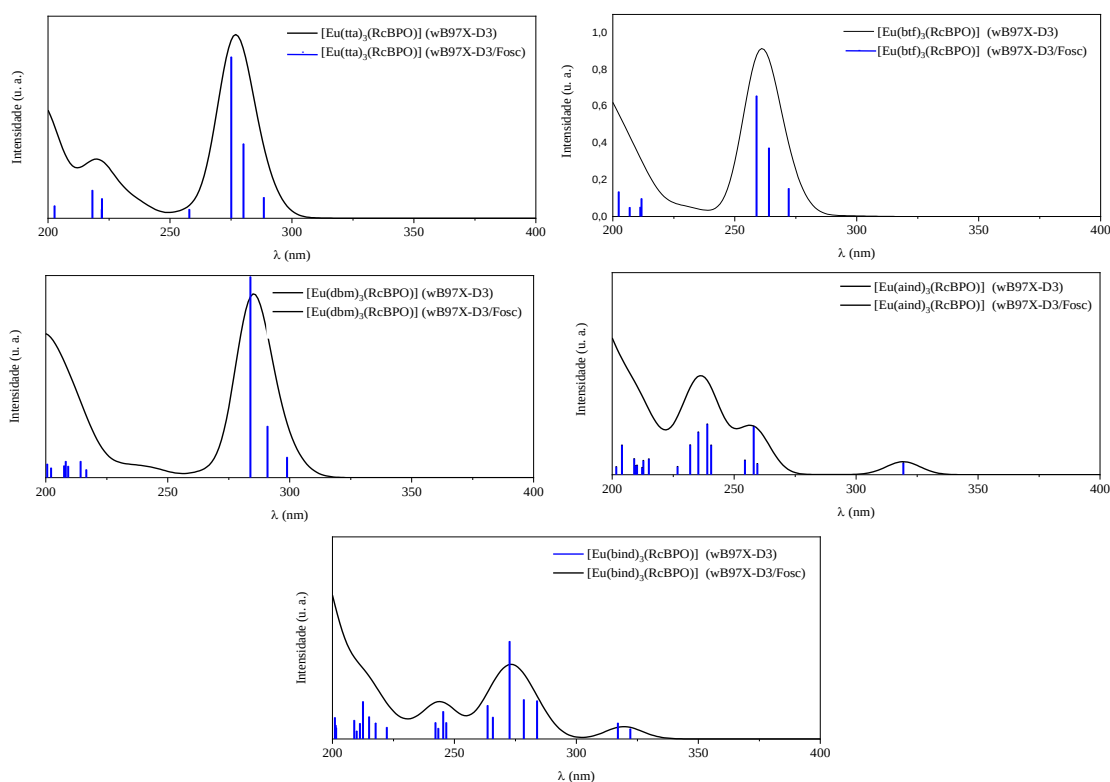


Figura 5.4 Espectros de absorção na região do ultravioleta obtido via cálculos TD-DFT (linha preta e barras azuis) para os compostos de coordenação [Eu(β -dic)₃(RcBPO)].

De um modo geral, as energias das transições verticais são ligeiramente deslocadas para o azul em comparação com os dados experimentais ([Seção 4.6](#)). Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que as propriedades teóricas foram calculadas para os complexos em fase gasosa, situação na qual interações intermoleculares são desconsideradas [7]. Os estados excitados singlete (S_1) e tripleto (T_1) foram obtidos a partir da superposição das mais importantes contribuições de excitação, envolvendo os orbitais de Kohn-Sham representados nas [Figuras 5.5](#) e [5.6](#), sendo suas energias calculadas com base na média ponderada dos valores

das diversas excitações monoelétrônicas que compõem cada estado eletrônico excitado. Os valores da distância doador-receptor (R_L) foram calculados tomando-se a distância entre o ponto médio desta superposição ao centro metálico. Dados adicionais de excitações monoelétrônicas para complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ podem ser encontrados no Apêndice B ([Tabela B.2-B.11](#) e [Figuras B.1-B.10](#)).

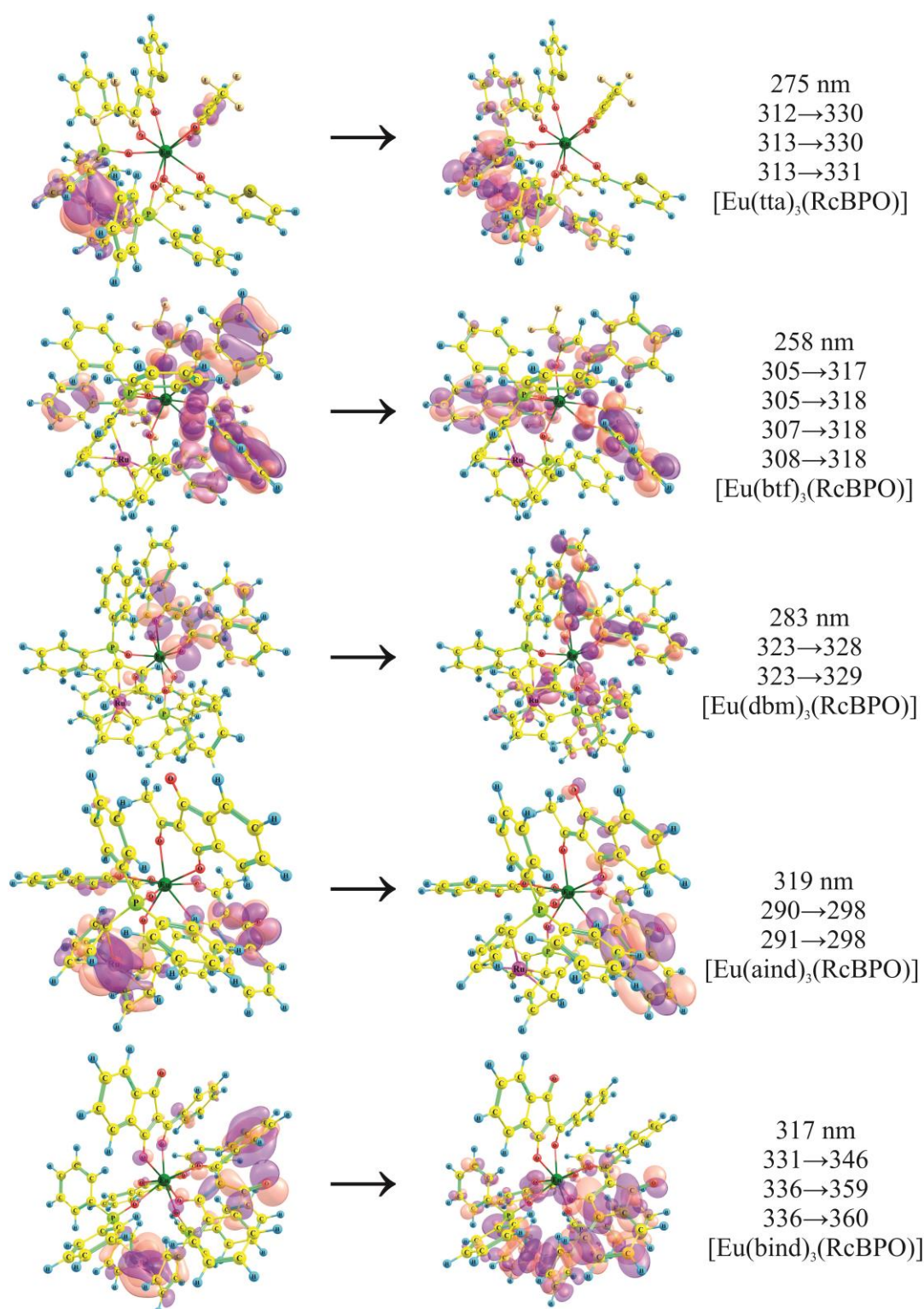


Figura 5.5 Composições dos orbitais de Kohn-Sham do estado eletrônico excitado S₁ para complexos [Eu(β-dic)₃(RcBPO)].

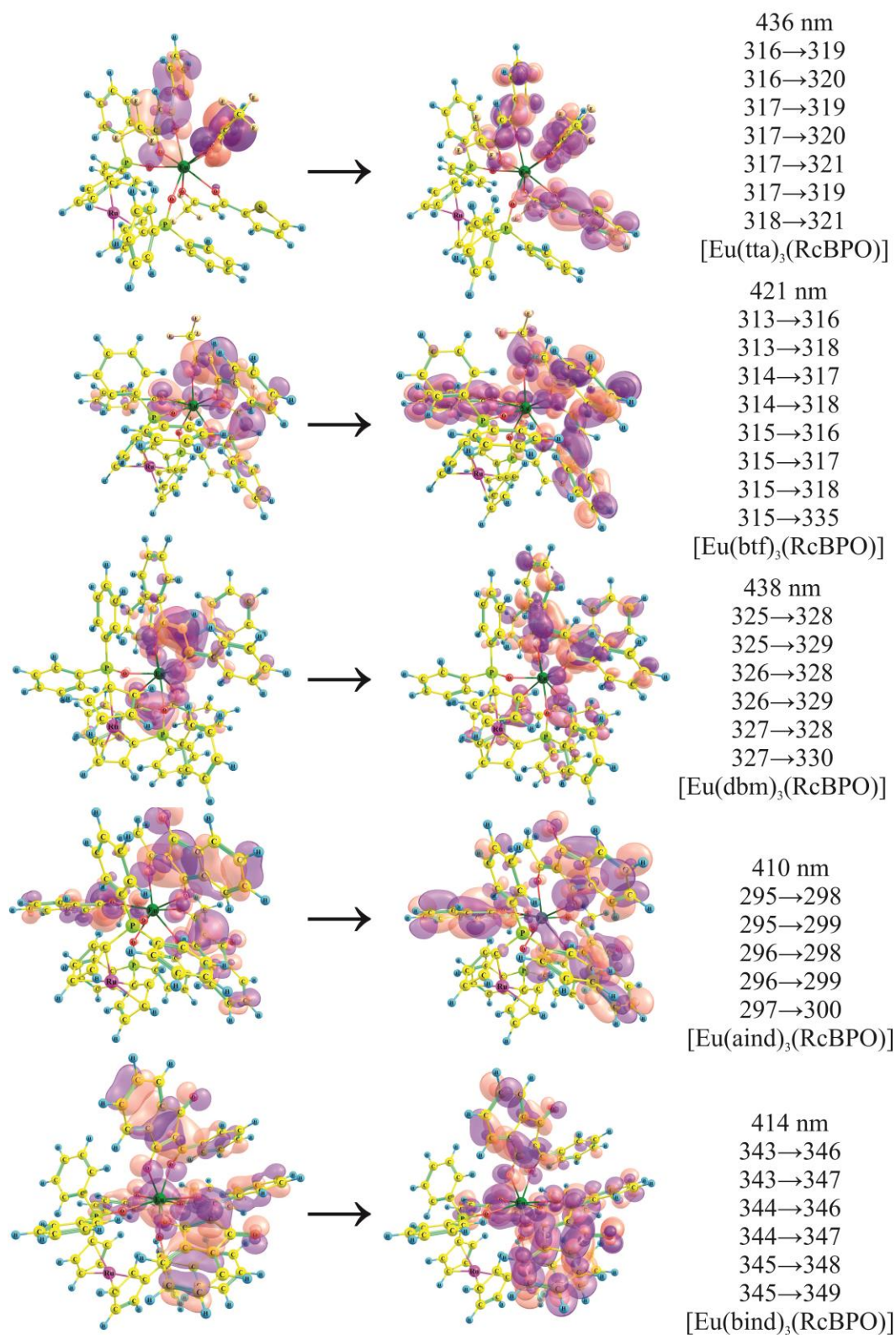


Figura 5.6 Composições dos orbitais de Kohn-Sham do estado eletrônico excitado T_1 para complexos [Eu(β -dic)₃(RcBPO)].

A [Tabela 5.1](#) apresenta os valores de R_L e dos estados eletrônicos excitados S_1 e T_1 para os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$. De um modo geral, as posições dos estados T_1 estão próximas às encontradas para outros complexos ternários com ligantes dicetonatos reportados na literatura [\[8,9\]](#). Por exemplo, Resende Filho e colaboradores [\[8\]](#) relataram que as energias do estado T_1 para compostos *tris*-aind e *tris*-bind apresentaram valores próximos aos obtidos neste trabalho, 21906 cm^{-1} e 22371 cm^{-1} , respectivamente. Reportado por Teotonio e colaboradores [\[9\]](#), o complexo *tris*-dicetonato $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ também exibe estado eletrônico T_1 em torno de 20661 cm^{-1} . Os estados S_1 apresentam valores de energias mais elevados do que os relatados na literatura para outros complexos de íons Ln^{3+} [\[10\]](#), porém exibem uma tendência semelhante na composição dos orbitais moleculares, estando relacionados aos grupos substituintes ligantes [\[3,11–14\]](#).

Tabela 5.1 Distâncias doador-receptor R_L (em Å), e energias dos estados doador S_1 e T_1 (em cm^{-1}) para os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$.

Complexo	R_L (Å)	S_1 (cm^{-1})	T_1 (cm^{-1})
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$	5.10 (S_1), 3.97 (T_1)	36125	22923
$[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$	4,08	37735	23730
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$	3,91	34367	22812
$[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	4,31	31297	24380
$[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$	4,07	31120	24125

Os valores das distâncias doador-receptor entre os estados eletrônicos excitados S_1 e T_1 e o íon Eu^{3+} nos complexos também foram determinados a partir das composições dos orbitais moleculares ([Figura 5.5](#) e [5.6](#)), de acordo com o procedimento descrito por Moura Jr., Carneiro Neto e colaboradores [\[11,15\]](#).

As taxas de transferência de energia intramolecular (IET, do inglês *Intramolecular Energy Transfer*) de ligantes orgânicos para íon Eu^{3+} foram estimadas levando em consideração os mecanismos dipolo-dipolo (W_{d-d}), dipolo-multipolo (W_{d-m}) e troca (W_{ex}) [\[16–20\]](#):

$$W_{d-d} = \frac{S_L(1 - \sigma_1)^2}{(2J + 1)G} \frac{4\pi e^2}{\hbar R_L^6} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{FED} \langle \psi' | J' | U^{(\lambda)} | \psi \rangle^2 F \quad (5.1)$$

$$W_{d-m} = \frac{S_L}{(2J+1)G} \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{\lambda} (\lambda+1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 \times \langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 F \quad (5.2)$$

$$W_{ex} = \frac{(1 - \sigma_0)^2}{(2J+1)G} \frac{8\pi e^2}{\hbar R_L^4} \langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle^2 \sum_m |\langle \phi | \sum_j \mu_z(j) s_m(j) | \phi^* \rangle|^2 F \quad (5.3)$$

onde Ω_{λ}^{FED} são os parâmetros de intensidade (ou parâmetros de Judd-Ofelt) pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado (FED) [21,22]. O modelo de sobreposição simples (SOM) [23,24] foi usado para calcular essas quantidades. Os valores dos elementos de matriz reduzida ao quadrado $\langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$ foram obtidos de Carnall *et al.* [25] enquanto os elementos da matriz $\langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle$ foram calculados usando funções de onda de íons livres no esquema de acoplamento intermediário [26,27]. Os valores de $\langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle$ para $(|\Delta J|=0$ ou $1)$ correspondente às transições intraconfiguracionais $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$, $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$, $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$, $^7F_1 \rightarrow ^5D_2$ e $^7F_1 \rightarrow ^5G_2$ e são listadas na referência [28]. S_L é a força do dipolo da transição do ligante envolvida na IET (10^{-36} e 10^{-40} (esu) $^2 \cdot cm^2$ para S_1 e T_1 , respectivamente [20]), $\langle r^{\lambda} \rangle$ são as integrais radiais envolvendo orbitais da subcamada $4f$, G é a degenerescência do estado eletrônico do ligante ($G = 1$ ou 3 para S_1 ou T_1 , respectivamente), $\langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle$ é o elemento de matriz reduzido dos operadores tensoriais de Racah, e $(1 - \sigma_k)$ são os fatores de blindagem que têm relação com as integrais de sobreposição entre os orbitais de valência do par Ln–X (X é o átomo ligante na primeira esfera de coordenação) [19,29]. s_m (Equação 5.3) é o operador de spin e μ_z é o operador dipolo elétrico (componente z), o valor do elemento de matriz desses operadores acoplados utilizado no presente trabalho foi de 10^{-36} (esu) $^2 \cdot cm^2$ [20,30].

O termo F nas Equações 5.1–5.3 é o fator de sobreposição espectral que considera a condição de incompatibilidade de energia entre os estados doador (ligantes) e receptor (íon Ln $^{3+}$) [16,20]. O valor de F pode ser estimado por:

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} e^{-\left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L}\right)^2 \ln(2)} \quad (5.4)$$

onde Δ é a diferença de energia entre o baricentro do estado doador e do estado do receptor de

íons lantanídeos ($\Delta = E_D - E_{Ln}$). γ_L é a largura de banda a meia altura dos estados doadores (S_1 e T_1), assumido aqui como um valor típico de $\gamma_L = 4000 \text{ cm}^{-1}$ para ambos os estados S_1 e T_1 .

As taxas de transferência de energia direta (W) envolvendo os íons Eu^{3+} como receptores são calculadas pela soma das [Equações 5.1–5.3](#) por um mesmo caminho de transferência:

$$W = W_{d-d} + W_{d-m} + W_{ex} \quad (5.5)$$

Se Δ for negativo, para um determinado canal de transferência de energia, W deve ser multiplicado pelo fator de barreira $\exp(\Delta/k_B T)$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura (considerada 298,15 K no presente trabalho). Além disso, W é multiplicado pela população térmica a 300 K, ${}^7F_0$ (0,64) e ${}^7F_1$ (0,33) [\[27,31\]](#).

As taxas de IET dos ligantes para o íon Eu^{3+} foram calculadas usando as transições $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$ como doadores de energia localizadas nos ligantes e um total de 30 canais de transferência de energia (15 delas com contribuição diferente de zero), envolvendo ${}^7F_0$ e ${}^7F_1$ como estados iniciais e ${}^5D_0$, ${}^5D_1$, ${}^5D_2$, ${}^5D_3$, ${}^5L_6$, ${}^5L_7$, ${}^5G_2$, ${}^5G_3$, ${}^5G_4$, ${}^5G_6$, ${}^5G_5$, ${}^5L_8$, ${}^5D_4$, ${}^5L_9$, e ${}^5L_{10}$ como estados finais no íon Eu^{3+} . Consequentemente, 60 canais de IET foram calculados para cada uma das 8 geometrias estudadas, totalizando 480 taxas IET analisadas (metade delas não nulas). As contribuições com mais de 0,5% da taxa total obtidas da plataforma JOYSpectra [\[15\]](#) estão listadas no Apêndice B.

É importante destacar que os valores de R_L desempenham um papel crucial no processo de transferência de energia intramolecular entre o ligante (doador) e o íon Ln^{3+} (receptor). Em geral, as distâncias doador-receptor dos estados excitados S_1 e T_1 ao íon Eu^{3+} estão no intervalo entre 3,91 e 5,10 Å ([Tabela 5.2](#)), favorecendo o mecanismo de troca (W_{ex} , [Equação 5.3](#)). O maior valor de R_L (5,10 Å) é atribuído ao ligante auxiliar RCBPO no estado S_1 para o caso do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RCBPO})]$, levando à menor taxa de transferência de energia direta envolvendo o estado S_1 (W^S , [Tabela 5.2](#)). No entanto, neste caso, o RCBPO está agindo como um bom canal de sensibilização para o estado T_1 (localizado nos ligantes tta) via cruzamento intersistema uma vez que $W^S < W_{ISC}$. Para os outros complexos, o ligante auxiliar RCBPO não está contribuindo para os estados S_1 e T_1 ([Figura 9](#)), todavia pode contribuir para estados excitados e de mais alta energia. Embora os valores de R_L sejam fortemente sensíveis a alterações estruturais, os valores calculados neste estudo são menos dependentes de variações

no ligante auxiliar, sugerindo que os anéis quelantes nos ligantes β -dicetonatos desempenham as principais contribuições para definir os centróides do estado doador (T_1 e S_1). A única exceção no estado S_1 ocorre para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, como mencionado anteriormente.

Tabela 5.2 Taxas de IET diretas (W^S e W^T) e retrotransferência (W_b^S e W_b^T) (em unidades de s^{-1}) para complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$.

Complexo	W^S	W_b^S	W^T	W_b^T
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$	$9,59 \times 10^4$	10^{-16}	$7,12 \times 10^8$	$9,00 \times 10^7$
$[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$	$2,35 \times 10^5$	10^{-19}	$3,86 \times 10^8$	$8,05 \times 10^7$
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$	$7,12 \times 10^6$	10^{-10}	$8,77 \times 10^8$	$1,03 \times 10^8$
$[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	$1,78 \times 10^7$	$8,93 \times 10^{-4}$	$1,58 \times 10^8$	$4,91 \times 10^7$
$[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$	$3,56 \times 10^7$	$4,08 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^8$	$8,86 \times 10^7$

As taxas de transferência de energia intramolecular (IET) foram calculadas usando os valores de energia das excitações para os estados eletrônicos moleculares S_1 e T_1 dos ligantes e as distâncias doador-receptor (R_L) (Tabela 5.1) [32]. A Tabela 5.2 sumariza os valores das taxas de IET direta e via retrotransferência envolvendo os estados doadores S_1 (W^S e W_b^S) e T_1 (W^T e W_b^T). Os compostos investigados no presente estudo $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ exibem processos de transferência de energia majoritariamente envolvendo o estado T_1 , o qual desempenha o papel mais importante na excitação indireta do íon Eu^{3+} , sendo o canal $T_1 \rightarrow [{}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1]$ responsável por mais de 88% da taxa total de W^T para todos os complexos (Seção B.2). Além disso, são observados altos valores para a taxa de retrotransferência W_b^T e a razão W^T/W_b^T para os complexos $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$ ($W^T/W_b^T = 3,2$ e $3,8$, respectivamente) o que indica que esses complexos sofrem uma supressão de luminescência significativa via estado T_1 , levando a valores mais baixos de Q_{Eu}^L entre os compostos estudados. Estes resultados estão em pleno acordo com aqueles obtidos experimentalmente (Tabela 4.19)

Vale ressaltar que o processo IET via singleto pode ser predominante em alguns complexos baseados em Ln^{3+} , conforme relatado na literatura [3,33,42,34–41]. Dessa maneira, transferências de energia via estado S_1 não podem ser negligenciadas. Dados da Tabela 5.2 mostram que W^S forneceram taxas de transferência de energia relativamente altas, as quais são impulsionadas pela via $S_1 \rightarrow [{}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{G}_2]$, representando mais de 90% da taxa total de W^S para complexos baseados em tta, btf e dbm, enquanto isso, esta contribuição diminui para 78% para os complexos contendo os ligantes tricarbonilados aind e bind. As contribuições detalhadas do

mecanismo para as taxas de IET são apresentadas no Apêndice B (Seção B.3). Podemos notar que o mecanismo de troca (W_{ex} , Equação 5.3) é o mecanismo dominante no processo IET envolvendo ambos os canais S_1 e T_1 .

5.1.3 Parâmetros de intensidade Ω_λ^{teo} e rendimentos quânticos teóricos

Para obter informações detalhadas sobre o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} nos compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$, os parâmetros de intensidade teórica Ω_λ^{teo} (Equação 5.6) também foram obtidos de acordo com o tratamento descrito na literatura [21–24,43–47], os quais podem ser escritos da seguinte forma:

$$\Omega_\lambda^{teo} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{2t + 1}, B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{FED} + B_{\lambda tp}^{DC} \quad (5.6)$$

onde,

$$B_{\lambda tp}^{FED} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \Theta(t, \lambda) \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{1/2} \times \left(\sum_j e^2 \rho_j g_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{Y_{p,j}^{t*}}{R_j^{t+1}} \right) \quad (5.7)$$

$$B_{\lambda tp}^{DC} = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \times \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\sum_j \left[(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OP,j} + \alpha'_j \right] \frac{Y_{p,j}^{t*}}{R_j^{t+1}} \right) \delta_{t,\lambda+1} \quad (5.8)$$

Equação 5.7 representa a contribuição do dipolo elétrico forçado (FED, teoria original de Judd-Ofelt [21,22]) para o Modelo de Recobrimento Simples (SOM) [23,24] enquanto a Equação 5.8 é a expressão para a contribuição de acoplamento dinâmico (DC) [43,45,47,48] na estrutura do Modelo de Recobrimento de Ligação (BOM) [7,44]. Tanto o SOM quanto o BOM levam em consideração efeitos de covalência.

O ΔE representa o método do denominador de energia média de Bebb e Gold [49,50]. Os fatores numéricos $\Theta(t, \lambda)$ são relações entre as transições interconfiguracionais $f-g$ e $f-d$ e integrais radiais $4f$, assumindo os seguintes valores $\Theta(1,2) = -0.17$, $\Theta(3,2) = 0.34$, $\Theta(3,4) = 0.18$, $\Theta(5,4) = -0.24$, $\Theta(5,6) = -0.24$ e $\Theta(7,6) = 0.24$ [51]. g é o fator de carga que,

juntamente com a integral de sobreposição (ρ) compõem a “região de distribuição de carga” entre o átomo coordenado e o íon Eu^{3+} [52]. Y_p^{t*} são harmônicos esféricos, onde a simetria do ambiente químico é realizada pela soma sobre o índice j (Equações 5.7 e 5.8). O BOM descreve a polarizabilidade do ligante em termos de α_{OP} e α' . O α_{OP} é, por definição, a polarizabilidade de sobreposição da ligação química [53], e α' representa a polarizabilidade efetiva do ligante, a qual está relacionada a uma região específica da molécula que pode afetar direta ou indiretamente o ambiente químico do íon Ln^{3+} [7,44,54]. Os valores de g , α' e α_{OP} foram determinados usando a web plataforma JOYSpectra [15]. Os cálculos teóricos foram realizados dividindo os átomos de O ligantes em dois grupos, um pertencente às β -dicetonas e outro ao ligante óxido de fosfina. Essa estratégia foi utilizada com base em aspectos de simetria, reduzindo a demanda computacional e facilitando a interpretação dos resultados. Os valores de g , α' , α_{OP} e R (comprimento da ligação Eu–O) usados para obter as quantidades Ω_λ^{teo} e Ω_λ^{FED} estão na Tabela B.1.

A Tabela 5.3 mostra os parâmetros teóricos de Judd-Ofelt Ω_λ^{teo} , bem como a contribuição de Ω_λ^{FED} (considerando apenas o mecanismo FED, Equações 5.6 e 5.7) para os compostos de coordenação $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$. A contribuição Ω_λ^{FED} é de fundamental importância para calcular as taxas de IET dipolo-dipolo (W_{d-d} , Equação 5.1) e esta quantidade pode ser estimada apenas por modelos teóricos uma vez que não é possível distinguir experimentalmente as contribuições DC e FED [20,55].

Tabela 5.3 Parâmetros teóricos de intensidade e suas contribuições FED (em 10^{-20} cm^2).

Complexo	Ω_2^{teo}	Ω_4^{teo}	Ω_6^{teo}	Ω_2^{FED}	Ω_4^{FED}	Ω_6^{FED}
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$	36.0	5.5	0.88	0.01	0.02	0.03
$[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$	29.3	5.4	1.08	0.02	0.02	0.04
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$	36.8	5.6	1.02	0.05	0.05	0.09
$[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	23.8	8.8	2.4	0.07	0.25	0.51
$[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$	39.2	8.6	1.4	0.06	0.13	0.24

Na Tabela B.1, os valores de g variam na faixa de 0,15-0,88, sendo os maiores valores encontrados para o ligante fosfinóxido. Entre os ligantes β -dicetonatos, os maiores valores são observados para os átomos de oxigênio dos ligantes indandionato. Esses resultados refletem a

maior densidade eletrônica desses átomos doadores. Curiosamente, os maiores valores de α' também foram encontrados nesses mesmos grupos de átomos de oxigênio. No entanto, o ambiente mais polarizável é fornecido pelos ligantes fosfinóxidos organometálicos que apresentam valores de α' na faixa de 2,04 a 2,62 Å³, enquanto os valores de α' para átomos O de ligantes de β -dicetonato são significativamente menores, variando na faixa de 0,08-0,60 Å³. Como relação aos valores de α_{OP} , é possível observar que estes são bastante semelhantes para todos os átomos de oxigênios: β -dicetonatos e fosfinóxido. Todavia, esses valores são dependentes da distância Eu–O (R nas Equações 5.7 e 5.8). Consequentemente, os valores mais altos são encontrados para as ligações Eu–O_(RcBPO) devido às distâncias mais curtas entre os átomos de Eu³⁺ e oxigênio. Além disso, os valores de α' , α_{OP} e g para os complexos [Eu(β -dic)₃(RcBPO)] são próximos aos normalmente obtidos para outros compostos tris(dicetonato)bis(fosfinóxidos) do íon Eu³⁺ [56]. Estes resultados sugerem que as propriedades de ligação química do Eu-RcBPO são semelhantes àquelas envolvendo ligantes fosfinóxidos monodentados [1].

O erro relativo f_{erro} [57] entre os valores Ω_{λ}^{teo} e Ω_{λ} (experimental) pode ser obtido por meio da Equação 5.9 e os resultados são listados na Tabela 5.4.

$$f_{erro} = \sum_{\lambda} \left| \frac{\Omega_{\lambda}^{teo} - \Omega_{\lambda}}{\Omega_{\lambda}} \right|^2 \quad (5.9)$$

Todos os complexos apresentaram valores muito baixos de f_{erro} (Tabela 5.4), indicando que os valores obtidos para Ω_{λ}^{teo} estão em excelente concordância com os dados experimentais obtidos pelas intensidades integradas usando as Equações 4.2 e 4.5.

Tabela 5.4 Parâmetros de intensidade experimental Ω_λ e teórico Ω_λ^{teo} (em unidades de 10^{-20} cm²) e o erro relativo geral f_{error} (adimensional).

Complexo	Ω_2	Ω_4	Ω_2^{teo}	Ω_4^{teo}	f_{erro}
[Eu(tta) ₃ (RcBPO)]	36,0	4,7	36,0	5,5	0,17
[Eu(btf) ₃ (RcBPO)]	29,3	4,9	29,3	5,4	0,10
[Eu(dbm) ₃ (RcBPO)]	36,8	5,6	36,8	5,6	$< 10^{-4}$
[Eu(aind) ₃ (RcBPO)]	23,8	8,8	23,8	8,8	$< 10^{-4}$
[Eu(bind) ₃ (RcBPO)]	39,2	8,6	39,2	8,6	$< 10^{-4}$

A [Tabela 5.6](#) lista os valores de rendimento quântico absoluto teórico e experimental obtidos com base na [Equação 5.11](#). Embora esses resultados sejam consistentes e forneçam uma explicação indireta para os valores experimentais de rendimento quântico (Q_{Eu}^L), um sistema de equações de taxa (Apêndice B, [Equações B.1–B.5](#)) baseado no diagrama da [Figura 5.7](#) foi empregado para estimar a população relativa de cada nível ([Tabela 5.5](#)).

O rendimento quântico absoluto teórico, Q_{Eu}^L (teo.), pode ser medido por meio da [Equação 5.10](#) [20,58–60]:

$$Q_{Ln}^L = \frac{A_{rad}P_E}{\phi P_0} \quad (5,10)$$

em que P_0 é a população do nível fundamental e ϕ é a taxa de povoamento das populações deste nível (por exemplo, absorção $S_0 \rightarrow S_1$). Este último pode ser estimado por $\phi = \sigma \rho \lambda_{exc} / hc$, em que σ é a secção transversal de absorção do ligante (na ordem de $\sim 10^{-16}$ cm²), ρ é a densidade de potência em unidades de W·cm⁻², λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz [10,55,61,62].

Exceto para os níveis fundamental e $^5D_0$, os outros níveis (por exemplo, T_1) têm populações quase insignificantes no regime de estado estacionário. Assim, a soma dos níveis fundamental e $^5D_0$ é quase igual a uma unidade, $P_0 + P_4 \approx 1$. A partir desta relação, a [Equação 5.10](#) pode ser aproximada para:

$$Q_{Ln}^L \cong \frac{A_{rad}P_4}{\phi(1-P_4)} \quad (5.11)$$

Aplicando os valores de A_{rad} (Tabela 4.19), P_4 (Tabela 5.5) e $\phi = 187 \text{ s}^{-1}$ (usando uma densidade de potência de $\rho = 1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ em $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$), obteve-se uma grande concordância com erros relativos máximos em torno de 7% entre Q_{Ln}^L teórico e experimental, conforme mostrado na Tabela 5.5 mostrada acima. Vale ressaltar que o Q_{Ln}^L é independente do ϕ , uma vez que, a variação desta quantidade afeta as populações dos níveis fundamental e do nível emissor igualmente, sendo a razão $P_4/(\phi P_0)$ constante pelo menos para valores de baixa densidade de potência que não afetam a fotoestabilidade do complexo [55].

Tabela 5.5 População de cada nível $|N\rangle$ ($N = 0, 1, 2, 3$, e 4) no regime de estado estacionário para os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$.

Complexo	P_0	P_1	P_2	P_3	P_4
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$	0,93729	$1,40 \times 10^{-4}$	$4,99 \times 10^{-5}$	$9,06 \times 10^{-5}$	0,06243
$[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$	0,95395	$1,51 \times 10^{-5}$	$7,34 \times 10^{-6}$	$7,19 \times 10^{-5}$	0,04596
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$	0,95733	$8,29 \times 10^{-6}$	$4,13 \times 10^{-6}$	$7,02 \times 10^{-5}$	0,04259
$[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	0,96299	$2,76 \times 10^{-5}$	$3,21 \times 10^{-6}$	$8,80 \times 10^{-5}$	0,03689
$[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$	0,97686	$2,74 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-6}$	$1,01 \times 10^{-4}$	0,02301

Dessa forma, os Q_{Eu}^L teóricos podem ser comparados com os valores experimentais. No caso dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, devido às condições ressonantes de energia mais apropriadas entre os estados T_1 e os níveis receptores do íon Eu^{3+} , os processos de transferência de energia nesses compostos se mostraram mais eficientes que para os demais complexos.

Tabela 5.6 Comparação entre os valores de Q_{Ln}^L (em %) experimentais e teóricos para os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$.

Complexo	Q_{Eu}^L (exp.)	Q_{Eu}^L (teo.)	Erro relativo (%)
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$	42	43	2
$[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$	27	26	4
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$	27	29	7
$[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	20	21	5
$[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$	16	17	6

O rendimento quântico intrínseco Q_{Ln}^{Ln} (definido pela Equação 4.4 na Seção 4.8.2.1) representa o valor mais alto que o rendimento quântico absoluto (Q_{Ln}^L , Equação 5.11) pode assumir. Estas quantidades estão relacionadas por meio da equação $Q_{Ln}^L = Q_{Ln}^{Ln} \cdot \eta_{sens}$, em que η_{sens} é a eficiência de sensibilização do processo (assumindo valores de 0 a 1). Assim, a relação entre as populações no estado estacionário para o nível $^5D_0$ e Q_{Ln}^{Ln} se dá por meio de Q_{Ln}^L , que por sua vez, é diretamente proporcional à população do nível $^5D_0$ (P_E na Equação 5.10).

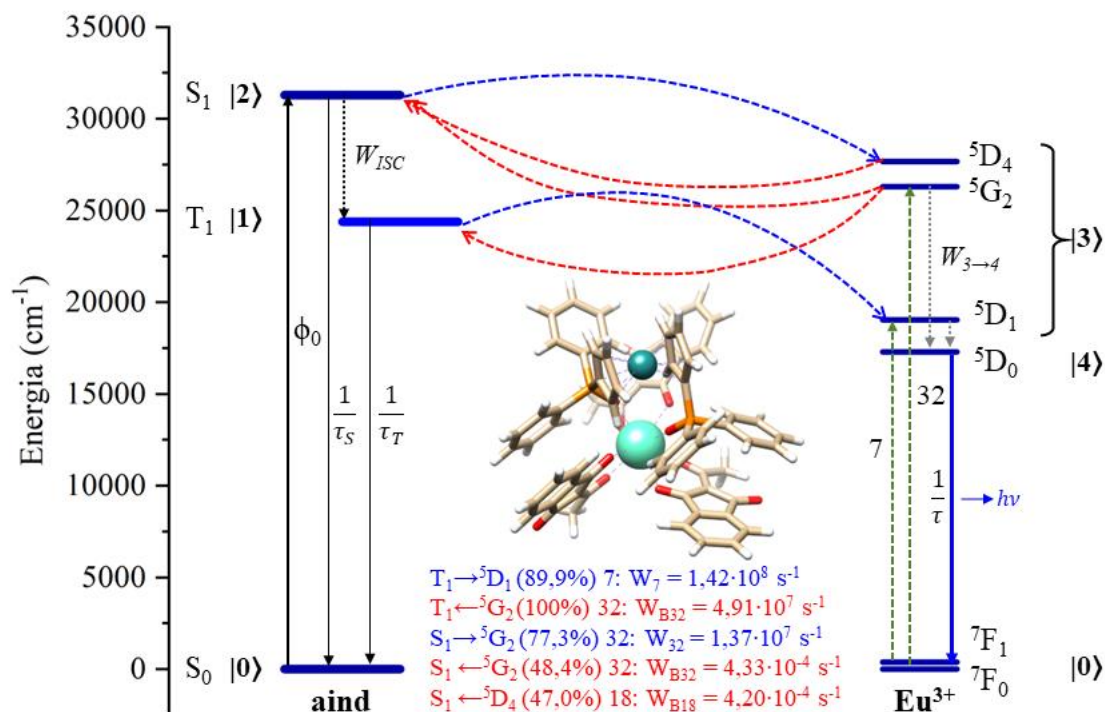


Figura 5.7 Diagrama esquemático tipo Jablonski mostrando as taxas envolvidas no processo cinético para o complexo $[Eu(aind)_3(RcBPO)]$. S_0 é o nível fundamental do ligante e ϕ é a taxa de povoamento $S_0 \rightarrow S_1$. W_{ISC} é a taxa de cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T_1$, $W_{3 \rightarrow 4}$ representa o decaimento não radiativo de níveis mais altos de Eu^{3+} para o nível de emissão $^5D_0$. τ_S e τ_T são os tempos de vida de decaimento de S_1 e T_1 excitados pelo ligante. As transferências de energia diretas a partir do estado S_1 e T_1 são representadas por setas azuis tracejadas, enquanto os canais de retrotransferência são ilustrados em setas vermelhas tracejadas. A notação $|N\rangle$ ($N = 0, 1, \dots, 4$) representa níveis (ou conjunto de níveis) dentro do modelo de equações apresentado no Apêndice B (Equações B.1-B.5) para obter a população teórica dos níveis e o Q_{Ln}^L .

A Figura 5.8 mostra a evolução da população do nível emissor $^5D_0$ em função do tempo. Vale ressaltar que a ordem da população no regime de estado estacionário (ver Tabela 5.5)

reproduz sem dificuldades a tendência observada para o Q_{Ln}^L medido experimentalmente na Seção 4.8.2.1 (Tabela 4.19). Assim, o nível $^5D_0$ do íon Eu^{3+} decresce em população na seguinte ordem de complexos: $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})] > [\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})] \approx [\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})] > [\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})] > [\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$.

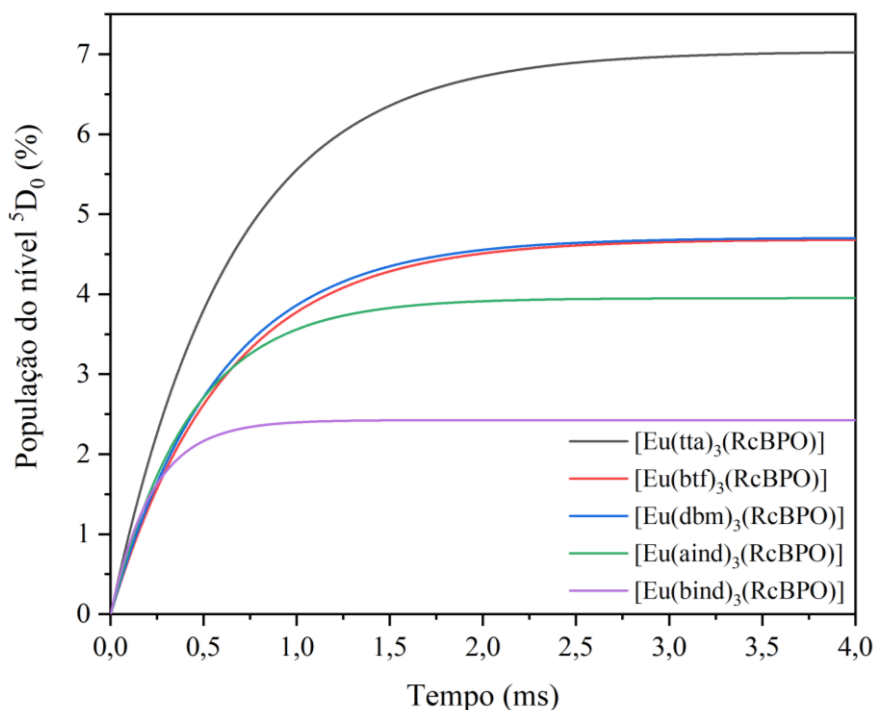


Figura 5.8 Evolução temporal da população do nível emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} (em %) obtidas a partir da solução do modelo de equações de taxas. O mesmo comprimento de onda de excitação usado no experimento ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) foi considerado nas simulações.

5.2 Referências

- [1] HASEGAWA, Y. et al. Enhanced electric dipole transition in lanthanide complex with organometallic ruthenocene units. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 20, p. 4825–4833, 2015.
- [2] JENSEN, J. H. **Molecular modeling basics**. Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2010.
- [3] AQUINO, L. E. DO N. et al. Seven-Coordinate Tb^{3+} Complexes with 90% Quantum Yields: High-Performance Examples of Combined Singlet- and Triplet-to- Tb^{3+} Energy-Transfer

Pathways. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 892–907, 2021.

[4] MOURA, J. L. et al. Enhancing the Luminescence of Eu(III) Complexes with the Ruthenocene Organometallic Unit as Ancillary Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 34, p. 13510–13524, 2022.

[5] CASANOVA, D. et al. The rich stereochemistry of eight-vertex polyhedra: A continuous shape measures study. **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 5, p. 1479–1494, 2005.

[6] LLUNELL, M.; CASANOVA, D.; CIRERA, J.; BOFILL, J. M.; ALEMANY, P.; ALVAREZ, S.; PINSKY, M.; AVNIR, D. **Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated ToolsSHAPE, v1.1b; Barcelona, Spain, 2005.**

[7] CARNEIRO NETO, A. N. et al. Theoretical study of geometric and spectroscopic properties of Eu(III) complexes with Ruhemann's Purple ligands. **Journal of Luminescence**, v. 201, 2018.

[8] FILHO, J. B. M. R. et al. Novel luminescent Eu³⁺-indandionate complexes containing heterobiaryl ligands. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2080–2087, 2014.

[9] TEOTONIO, E. E. S. et al. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 2, p. 190–198, 2008.

[10] KASPRZYCKA, E. et al. Spectroscopic aspects for the Yb³⁺ coordination compound with a large energy gap between the ligand and Yb³⁺ excited states. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, p. 121072, 2022.

[11] MOURA, R. T. et al. Theoretical Evidence of the Singlet Predominance in the Intramolecular Energy Transfer in Ruhemann's Purple Tb(III) Complexes. **Advanced Theory and Simulations**, v. 4, n. 3, p. 2000304, 2021.

[12] KASPRZYCKA, E. et al. How minor structural changes generate major consequences in photophysical properties of RE coordination compounds; resonance effect, LMCT state. **Journal of Rare Earths**, 2020.

- [13] CARNEIRO NETO, A. N. et al. Rationalizing the Thermal Response of Dual-Center Molecular Thermometers: The Example of an Eu/Tb Coordination Complex. **Advanced Optical Materials**, v. 10, n. 5, p. 2101870, 2021.
- [14] RAMALHO, J. F. C. B. et al. Customized Luminescent Multiplexed Quick-Response Codes as Reliable Temperature Mobile Optical Sensors for eHealth and Internet of Things. **Adv. Photonics Res.**, p. 2100206, 2021.
- [15] MOURA, R. T. et al. JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. **Optical Materials: X**, v. 11, p. 100080, 2021.
- [16] MALTA, O. L. Ligand—rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. **Journal of Luminescence**, v. 71, n. 3, p. 229–236, 1997.
- [17] MALTA, O. L.; GONÇALVES E SILVA, F. R. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 11, p. 1593–1599, 1998.
- [18] LONGO, R.; GONÇALVES E SILVA, F. R.; MALTA, O. L. A theoretical study of the energy-transfer process in $[\text{Eu}(\text{bpy})_3]^{3+}$ cryptates: a ligand-to-metal charge-transfer state? **Chemical Physics Letters**, v. 328, n. 1–2, p. 67–74, 2000.
- [19] MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4770–4776, 2008.
- [20] CARNEIRO NETO, A. N. et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 56, p. 55–162, 2019.
- [21] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.
- [22] OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.
- [23] MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu^{3+} system. A simple

overlap model. **Chemical Physics Letters**, v. 88, n. 3, p. 353–356, 1982.

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

[25] CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃**. Energy. Argonne, IL, United States.

[26] OFELT, G. S. Structure of the f^6 Configuration with Application to Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 9, p. 2171–2180, 1963.

[27] KASPRZYCKA, E. et al. How minor structural changes generate major consequences in photophysical properties of RE coordination compounds; resonance effect, LMCT state. **Journal of Rare Earths**, v. 38, n. 5, p. 552–563, 2020.

[28] CARNEIRO NETO, A. N. et al. Dynamics of the Energy Transfer Process in Eu(III) Complexes Containing Polydentate Ligands Based on Pyridine, Quinoline, and Isoquinoline as Chromophoric Antennae. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 41, p. 16333–16346, 2022.

[29] CARNEIRO NETO, A. N.; MOURA JR., R. T. Overlap integrals and excitation energies calculations in trivalent lanthanides 4f orbitals in pairs Ln-L (L = Ln, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br, and I). **Chemical Physics Letters**, v. 757, p. 137884, 2020.

[30] E SILVA, F. R. G.; MALTA, O. L. Calculation of the ligand–lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 250, n. 1–2, p. 427–430, 1997.

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

[32] CARNEIRO NETO, A. N. et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 56, Elsevier, 2019. p. 55–162.

[33] KASPRZYCKA, E. et al. Contribution of Energy Transfer from the Singlet State to the

Sensitization of Eu^{3+} and Tb^{3+} Luminescence by Sulfonylamidophosphates. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 6, p. 1318–1330, 2017.

[34] MOURA, R. T. et al. Theoretical Evidence of the Singlet Predominance in the Intramolecular Energy Transfer in Ruhemann's Purple Tb(III) Complexes. **Advanced Theory and Simulations**, v. 4, n. 3, p. 1–10, 2021.

[35] FOMINA, I. G. et al. Heterodinuclear (Sm, Tb) lanthanide pivalates with heterocyclic N-donors: synthesis, structure, thermal behavior, and magnetic and photoluminescence properties. **Dalton Trans.**, v. 43, n. 48, p. 18104–18116, 2014.

[36] ALAOUI, I. M. Nonparticipation of the Ligand's First Triplet State in Intramolecular Energy Transfer in Eu^{3+} and Tb^{3+} Ruhemann's Purple Complexes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 35, p. 13280–13282, 1995.

[37] HUSKOWSKA, E. et al. The structure and spectroscopy of lanthanide(III) complexes with 2,2'-bipyridine-1,1'-dioxide in solution and in the solid state: effects of ionic size and solvent on photophysics, ligand structure and coordination. **New journal of chemistry**, v. 26, n. 10, p. 1461–1467, 2002.

[38] HEBBINK, G. A. et al. Singlet Energy Transfer as the Main Pathway in the Sensitization of Near-Infrared Nd^{3+} Luminescence by Dansyl and Lissamine Dyes. **ChemPhysChem**, v. 3, n. 12, p. 1014–1018, 2002.

[39] VÖGTLE, F. et al. A Dendritic Antenna for Near-Infrared Emission of Nd^{3+} Ions. **ChemPhysChem**, v. 2, n. 12, p. 769–773, 2001.

[40] THORNE, J. R. G. et al. Excited State Dynamics of Organo-Lanthanide Electroluminescent Phosphors: The Properties of $\text{Tb}(\text{tb-pmp})_3$ and $\text{Gd}(\text{tb-pmp})_3$. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 16, p. 4014–4021, 2002.

[41] ANDRES, J.; CHAUVIN, A.-S. Energy transfer in coumarin-sensitised lanthanide luminescence: investigation of the nature of the sensitiser and its distance to the lanthanide ion. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 38, p. 15981, 2013.

[42] PLYUSNIN, V. F. et al. Photophysics of 1,8-naphthalimide/ Ln(III) dyads ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$): naphthalimide $\rightarrow$ Eu(III) energy-transfer from both singlet and triplet states. **Photochemical &**

Photobiological Sciences, v. 12, n. 9, p. 1666, 2013.

[43] JUDD, B. R. Ionic transitions hypersensitive to environment. **The Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 11, p. 4831–4833, 1979.

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

[45] JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964.

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

[47] MASON, S. F.; PEACOCK, R. D.; STEWART, B. Ligand-polarization contributions to the intensity of hypersensitive trivalent lanthanide transitions. **Molecular Physics**, v. 30, n. 6, p. 1829–1841, 1975.

[48] MASON, S. F.; PEACOCK, R. D.; STEWART, B. Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions. **Chemical Physics Letters**, v. 29, n. 2, p. 149–153, 1974.

[49] BEBB, H. B.; GOLD, A. Multiphoton ionization of hydrogen and rare-gas atoms. **Physical Review**, v. 143, n. 1, p. 1–24, 1966.

[50] MALTA, O. L.; GOUVEIA, E. A. Comment on the average energy denominator method in perturbation theory. **Physics Letters A**, v. 97, n. 8, p. 333–334, 1983.

[51] TRANNOY, V. et al. Engineering of Mixed $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Metal-Organic Frameworks Luminescent Thermometers with Tunable Sensitivity. **Advanced Optical Materials**, v. 2001938, p. 2001938, 2021.

[52] MOURA, R. T.; MALTA, O. L.; LONGO, R. L. The chemical bond overlap plasmon as a tool for quantifying covalency in solid state materials and its applications to spectroscopy. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, n. 7–8, p. 1626–1638, 2011.

[53] CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for

lanthanide compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 415, n. 4–6, p. 238–242, 2005.

[54] SANTOS, P. R. S. et al. 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. **Journal of Luminescence**, v. 226, n. June, p. 117455, 2020.

[55] RAMALHO, J. F. C. B. et al. Lanthanides for the new generation of optical sensing and Internet of Things. In: BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Elsevier B.V, 2022.

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

[57] CARNEIRO, A. N. et al. Modeling $4f\text{--}4f$ intensity parameters as a function of structural distortions in $\text{Ln}(2,2'\text{-bipyridine-1,1'-dioxide})_4(\text{ClO}_4)_3$ complexes ($\text{Ln}=\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$). **Journal of Luminescence**, v. 169, n. 169, p. 454–457, 2016.

[58] WONG, K.-L.; BÜNZLI, J.-C. G.; TANNER, P. A. Quantum yield and brightness. **Journal of Luminescence**, v. 224, n. February, p. 117256, 2020.

[59] BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**, vol 7. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1–45, 2010.

[60] BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 2015.

[61] SEN, R. et al. A new series of 3D lanthanide phenoxycarboxylates: synthesis, crystal structure, magnetism and photoluminescence studies. **CrystEngComm**, v. 23, n. 23, p. 4143–4151, 2021.

[62] FANG, M. et al. A Hybrid Materials Approach for Fabricating Efficient WLEDs Based on Di-Ureasils Doped with Carbon Dots and a Europium Complex. **Advanced Materials Technologies**, v. 2100727, p. 2100727, 2021.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

6.1 Conclusões

O presente trabalho reportou a síntese e as propriedades fotoluminescentes de novos complexos β -dicetonatos heteronucleares de íons lantanídeos contendo ligantes fosfinóxido organometálicos, de fórmulas gerais $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$, em que Ln: Eu ou Gd, $\beta\text{-dic}$ significa tta: 2-tenoiltrifluoroacetato, btf: 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona, dbm: 2 - dibenzoilmetanato, aind: 2-acetil-1,3-indandionato ou bind: 2-benzoil-1,3-indandionato. McBPO representa FcBPO: 1,1'-bis(difenilfosforil)ferroceno ou RcbPO: 1,1'-bis(difenilfosforil)rutenoceno.

Os dados de IV evidenciaram a obtenção dos ligantes fosfinóxidos organometálicos FcBPO e RcbPO a partir do metaloceno de partida, bem como indica a coordenação destes ligantes auxiliares e dos β -dicetonatos ao centro metálico por meio dos átomos de O. A análise elementar de C e H indicaram que os ligantes fosfinóxidos apresentam as fórmulas $[\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{FeO}_2\text{P}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (FcBPO·2H₂O) e $[\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{RuO}_2\text{P}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (RcbPO·H₂O). Para os compostos de coordenação, as curvas TGA estão em conformidade com os dados de infravermelho no que se refere à ausência de água coordenada ao íon Eu^{3+} . Adicionalmente, as curvas termogravimétricas demonstram que os complexos com os ligantes McBPO apresentam alta estabilidade térmica (~200 °C).

O ligante organometálico RcbPO e o complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcbPO})]$ foram obtidos na forma de monocristais e tiveram suas estruturas resolvidas por difração de raios-X pelo método de monocristais e reportadas pela primeira vez na literatura. Os dados cristalográficos revelaram que o complexo cristaliza em um grupo pontual próximo a C_{2v} , no qual a primeira esfera de coordenação pode ser descrita como um prisma trigonal biencapuzado, em que o íon Eu^{3+} encontra-se octa-coordenado pelos ligantes quelantes bidentados: três 2-acetil-1,3-indandionato e um RcbPO. Os resultados para o conjunto de caracterizações demonstraram de forma inequívoca a formação dos novos compostos de coordenação heterodinucleares.

Os complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McBPO})]$ tiveram suas propriedades eletrônicas investigadas por meio da espectroscopia de absorção nas regiões do UV-vis para as amostras em fase sólida e líquida. De um modo geral, os espectros dos sistemas heterodinucleares investigados apresentaram bandas largas, as quais foram atribuídas às transições $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_n$ centradas no ligante orgânico e ainda bandas finas de absorção associadas às transições intraconfiguracionais- $4f^N$ para os complexos precursores hidratados. No caso dos complexos de

fórmula $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{FcBPO})]$, os espectros exibiram bandas de absorção relacionadas às transições de campo ligantes na região espectral do visível, as quais eram mais evidentes para as análises realizadas com as amostras na fase sólida.

Os espectros de excitação dos compostos do íon Eu^{3+} sugerem um processo de transferência de energia bastante operativo. Os espectros de emissão desses complexos apresentam um conjunto de bandas finas oriundas das transições eletrônicas intraconfiguracionais- $4f^N$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, dominados pela intensidade da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 612 nm). A presença da banda fina não degenerada em aproximadamente 579 nm atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica que o centro metálico está localizado em um ambiente químico de baixa simetria, por exemplo C_n , C_{nv} ou C_s . Este resultado está em plena concordância com a análise de difração de raios-X registrada para o complexo $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$.

Em geral, os maiores valores de rendimento quântico intrínseco (Q_{Eu}^{Eu}) e global (Q_{Eu}^L) foram observados para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, o que deve estar relacionado à alta sensibilização da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Por outro lado, os compostos de coordenação com ligantes indandionato, $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$, exibiram os menores valores. Este comportamento é consequência da baixa população do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} o que provavelmente está relacionada a processos de desativação não-radiativas, o que corrobora os maiores valores de A_{nrad} entre os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$.

Além disso, foi demonstrado que as propriedades eletrônicas dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ foram bem descritas empregando TD-DFT através do método $\omega\text{B97X-D3/MWB52/Def2-SVP}$. Os parâmetros teóricos de Judd-Ofelt Ω_λ^{teo} calculados para os compostos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ usando a plataforma web JOYSpectra estão em boa concordância com aqueles medidos experimentalmente. As taxas de IET calculadas mostraram uma tendência semelhante à observada para o rendimento quântico global de luminescência (Q_{Eu}^L). Para os complexos investigados teoricamente, os processos de IET via estado T_1 desempenham o papel mais importante, confirmados pelos altos valores de W^T . É válido destacar que todas as taxas de IET são dominadas pelo mecanismo de troca. Adicionalmente, as populações de estados excitados de cada composto foram calculadas a partir de um modelo de equação de taxa e, portanto, os Q_{Eu}^L teóricos foram obtidos em grande concordância com os medidos experimentalmente. Tal procedimento de modelagem é um passo em direção ao

projeto de novos materiais altamente luminescentes, os quais poderão ser empregados como camadas emissoras em sistemas moleculares conversores de luz.

6.2 Perspectivas

A partir do desenvolvimento e investigação das propriedades dos novos compostos heteronucleares d-f contendo Mc (Fc ou Rc) como unidades organometálicas, pode-se sugerir as seguintes etapas para a continuação do presente trabalho:

- ✓ Sintetizar e caracterizar os ligantes fosfinóxidos organometálicos monodentados difenilfosforilmetaloceno (McPO);
- ✓ Sintetizar e caracterizar os ligantes tricarbonilados derivados da 2-acil-1,3-indandiona, em que o substituinte acil é um dos grupos propil (pind), butil (butind), isovaleril (isovind) ou naftoil (nind);
- ✓ Sintetizar e caracterizar os aquo-complexos tris-indandionatos de íons Ln^{3+} de fórmulas geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$, em que Ln^{3+} refere-se à Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} , e $\beta\text{-dic}$ refere-se à ligantes indandionatos;
- ✓ Sintetizar os complexos heteronucleares contendo unidades organometálicas difenilfosforilmetaloceno (McPO) e dicetonatos de íons lantanídeos nas formas de tris- e bis-dicetonatos de íons Ln^{3+} , apresentando as seguintes fórmulas gerais, $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{McPO})_2]$ e $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)(\text{McPO})_2]$;
- ✓ Realizar estudo sobre as propriedades eletroquímicas dos complexos heteronucleares, avaliando o impacto da complexação sobre o potencial de oxirredução do ligante fosfinóxido organometálico;
- ✓ Estudar os processos de transferência de energia intramoleculares indandionato- Ln^{3+} , além de estudar as propriedades estruturais dos compostos por difração de raios-X pelo método monocristal;
- ✓ Investigar as propriedades estruturais e espectroscópicas dos compostos utilizando cálculos mecânico quânticos empregando métodos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

Apêndice A

Informações Suplementares – resultados experimentais

A.1 Espectros de absorção na região do infravermelho

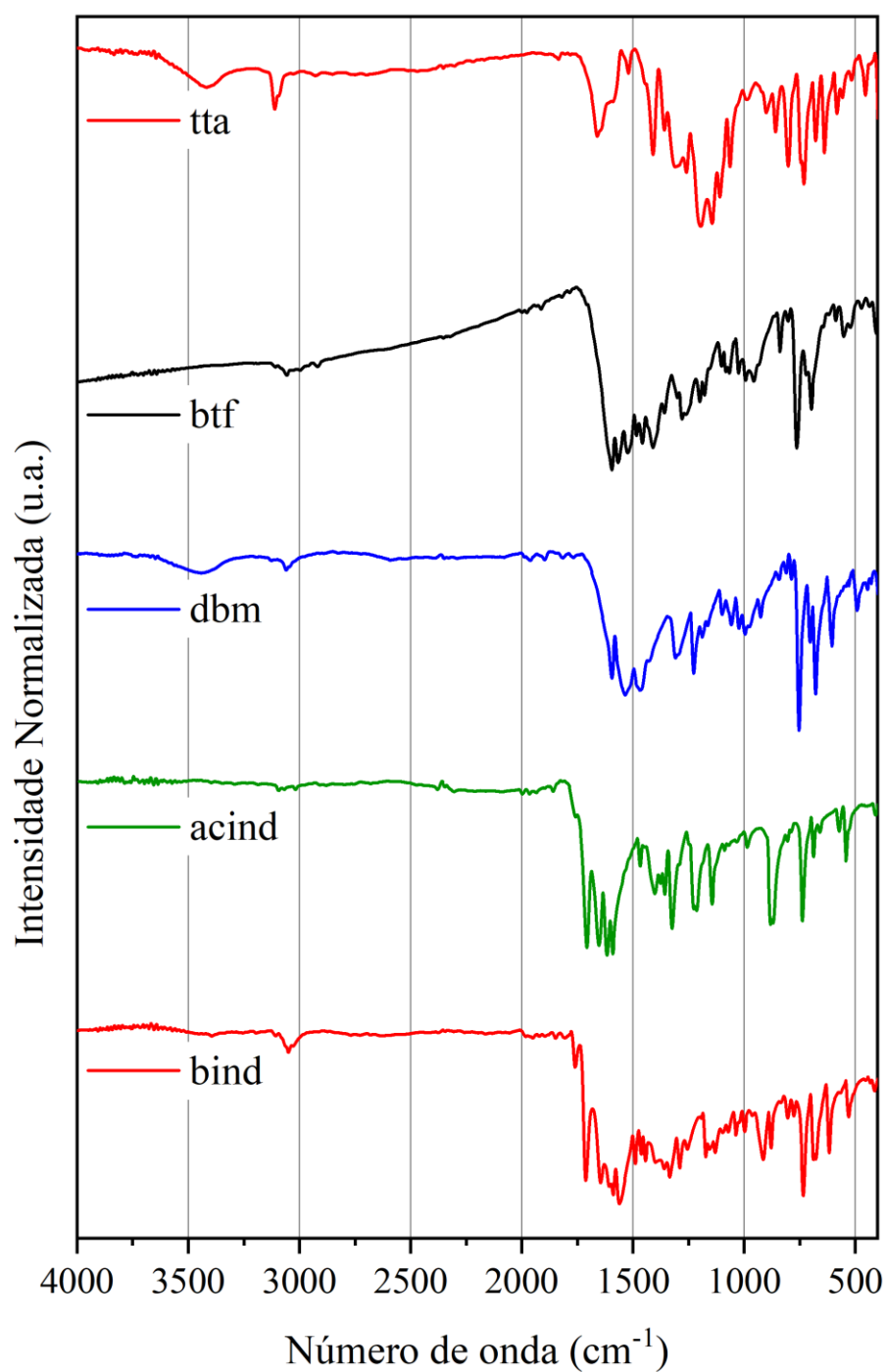


Figura A.1 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos 2-tenoiltrifluoroacetato (Htta), 3-benzoil-1,1,1-trifluoroacetona (Hbtf), 2 -dibenzoilmetanato (Hdbm), 2-acetil-1,3-indandionato (Hacind) e 2-benzoil-1,3-indandionato (Hbind).

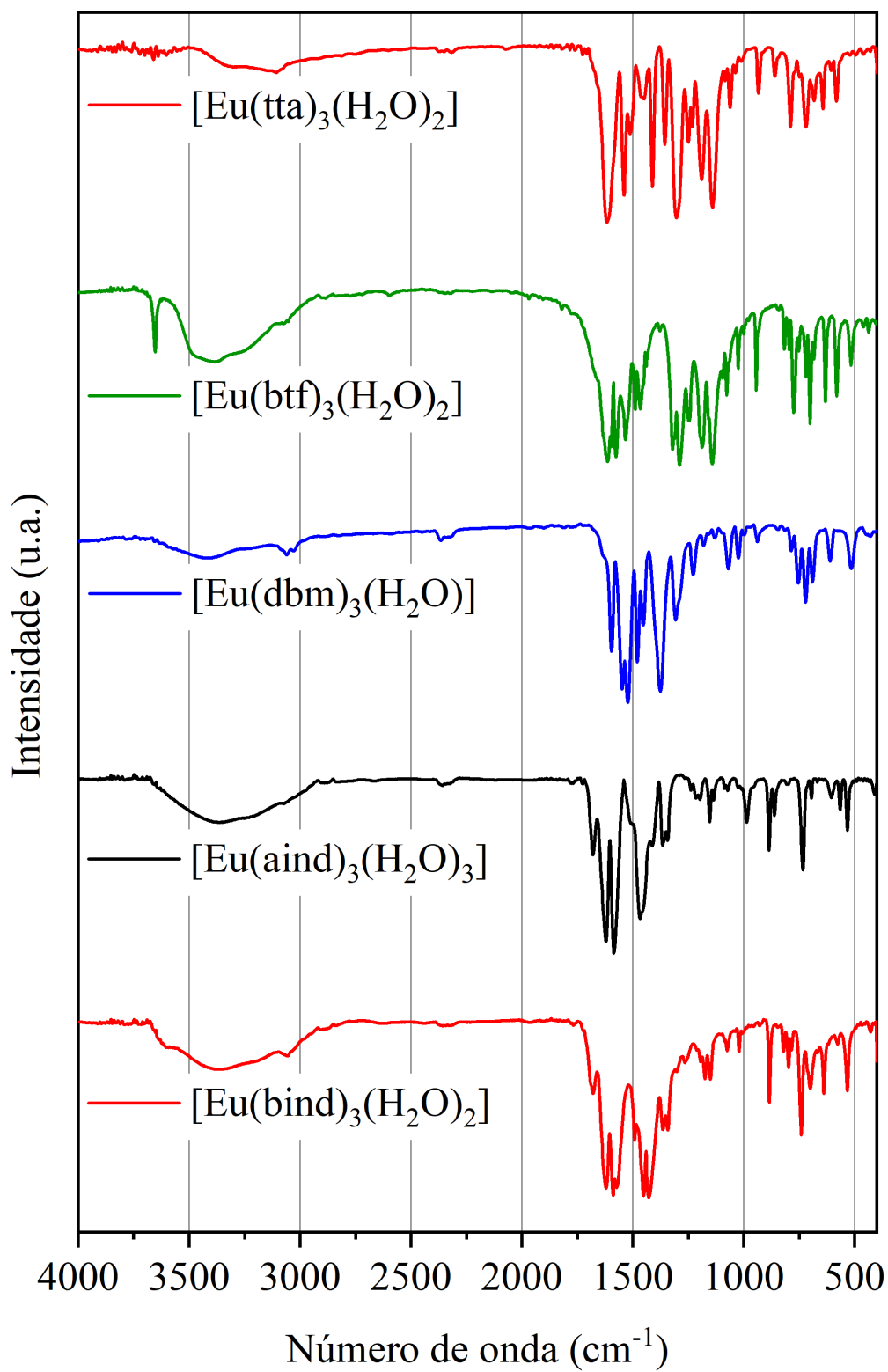


Figura A.2 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

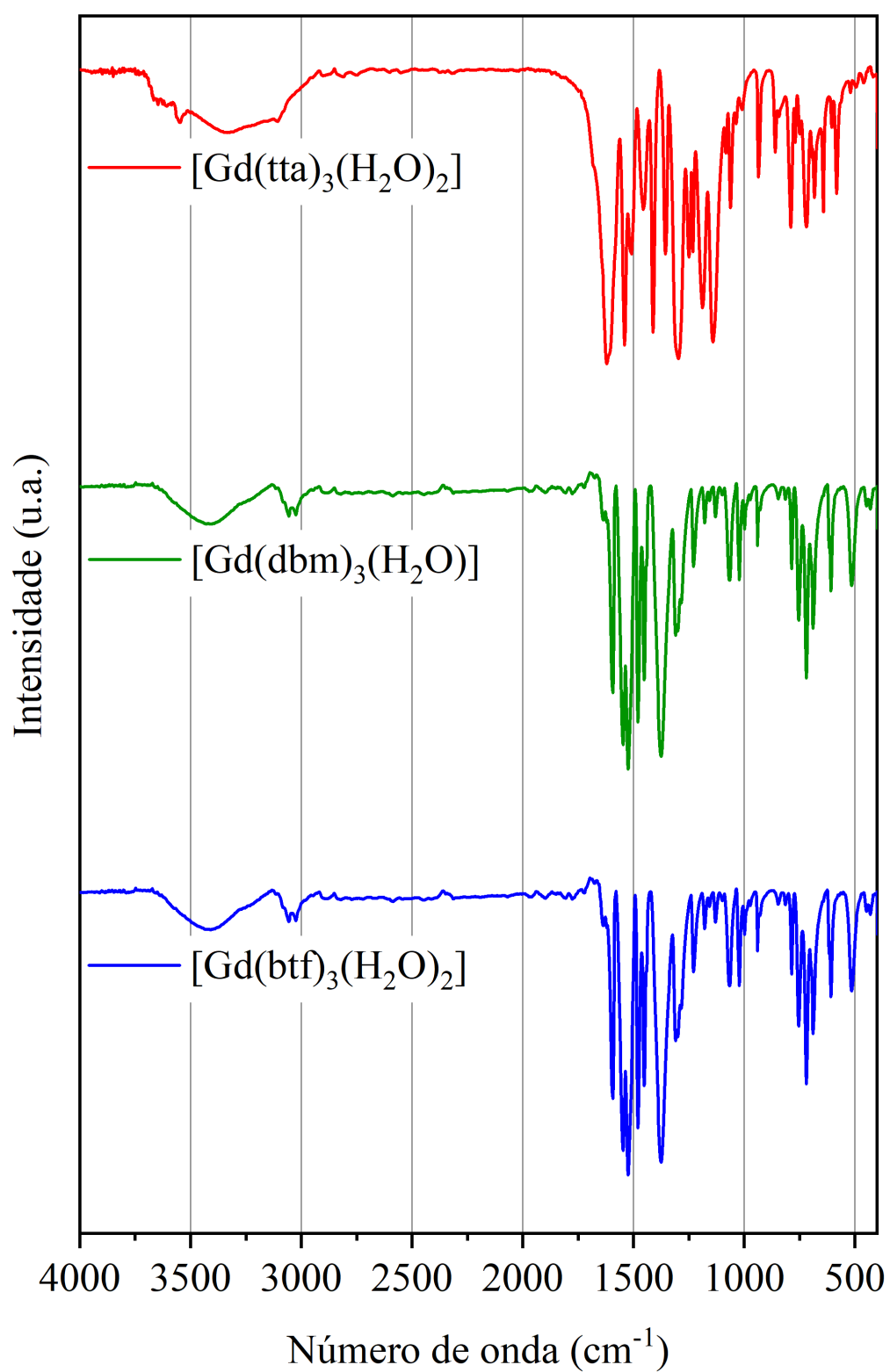


Figura A.3 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos [Gd(tta)₃(H₂O)₂], [Gd(btf)₃(H₂O)₂] e [Gd(dbm)₃(H₂O)].

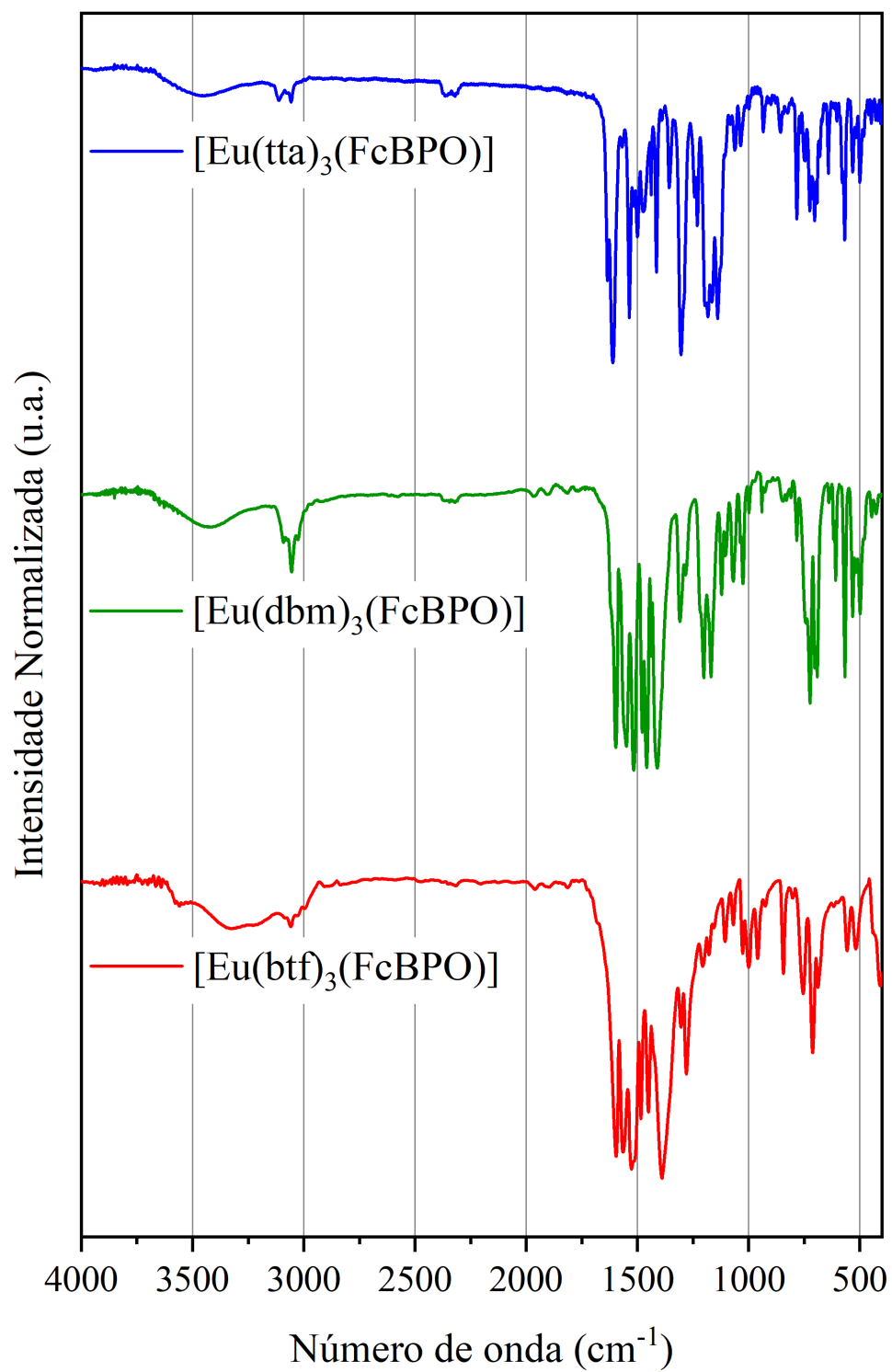


Figura A.4 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{FcBPO})]$.

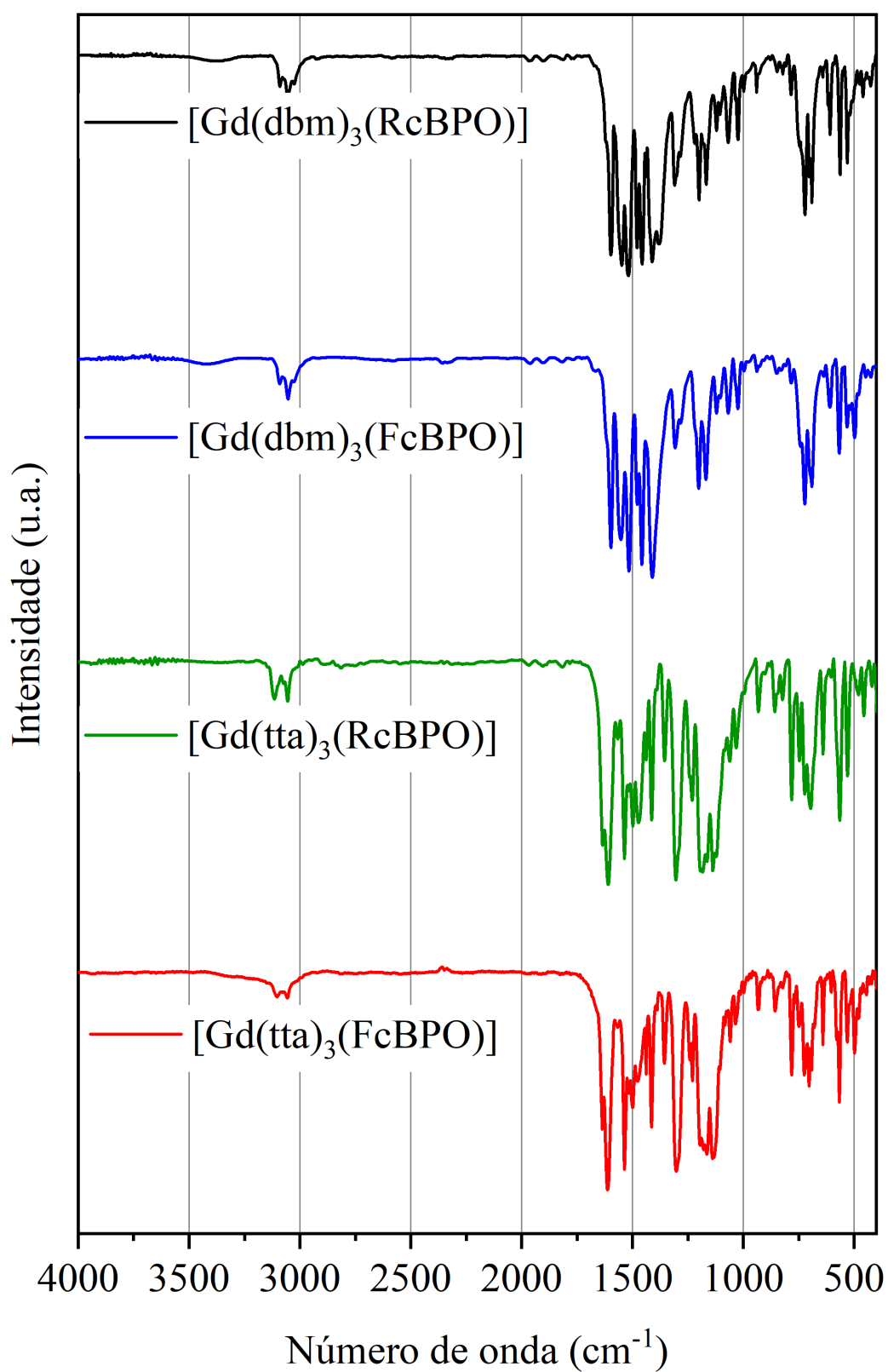


Figura A.5 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$.

A.2 Análises termogravimétricas

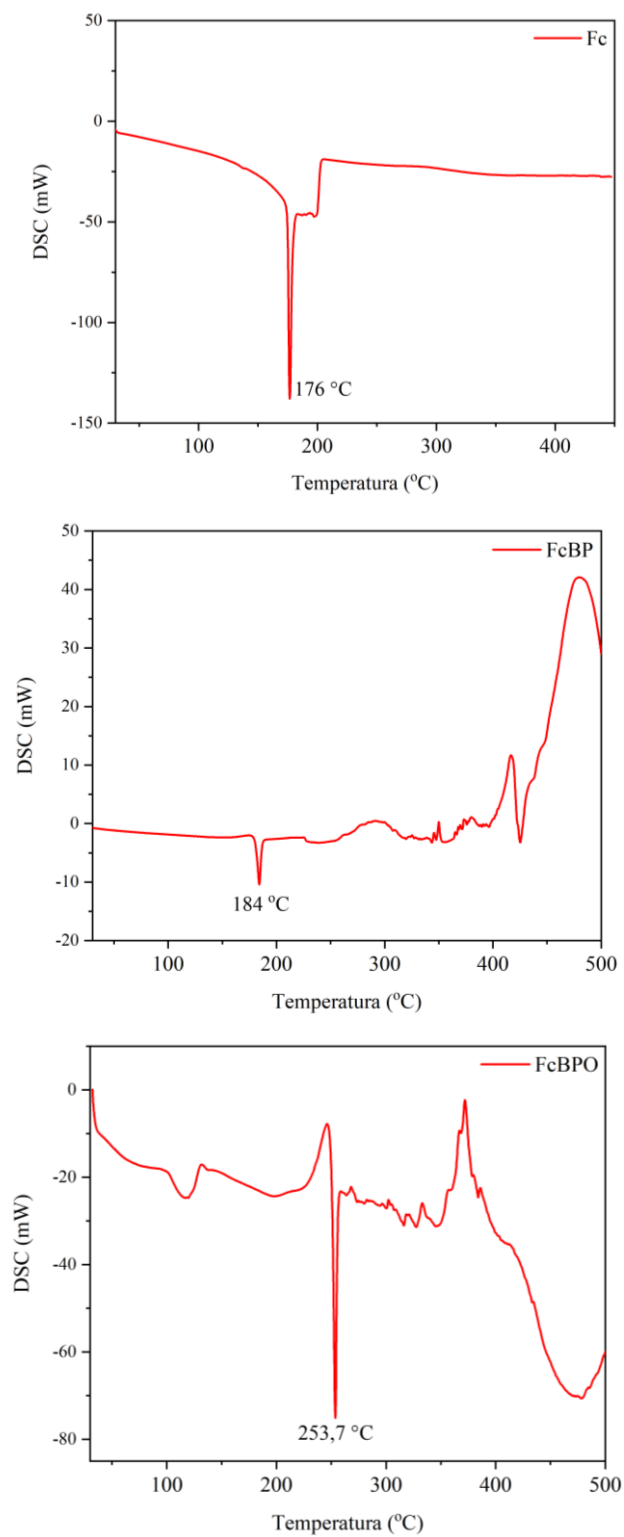


Figura A.6 Termogramas obtidos por DSC do composto Fc, FcBP e FcBPO a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera inerte de N_2 no intervalo de temperatura de 30-500 $^{\circ}\text{C}$.

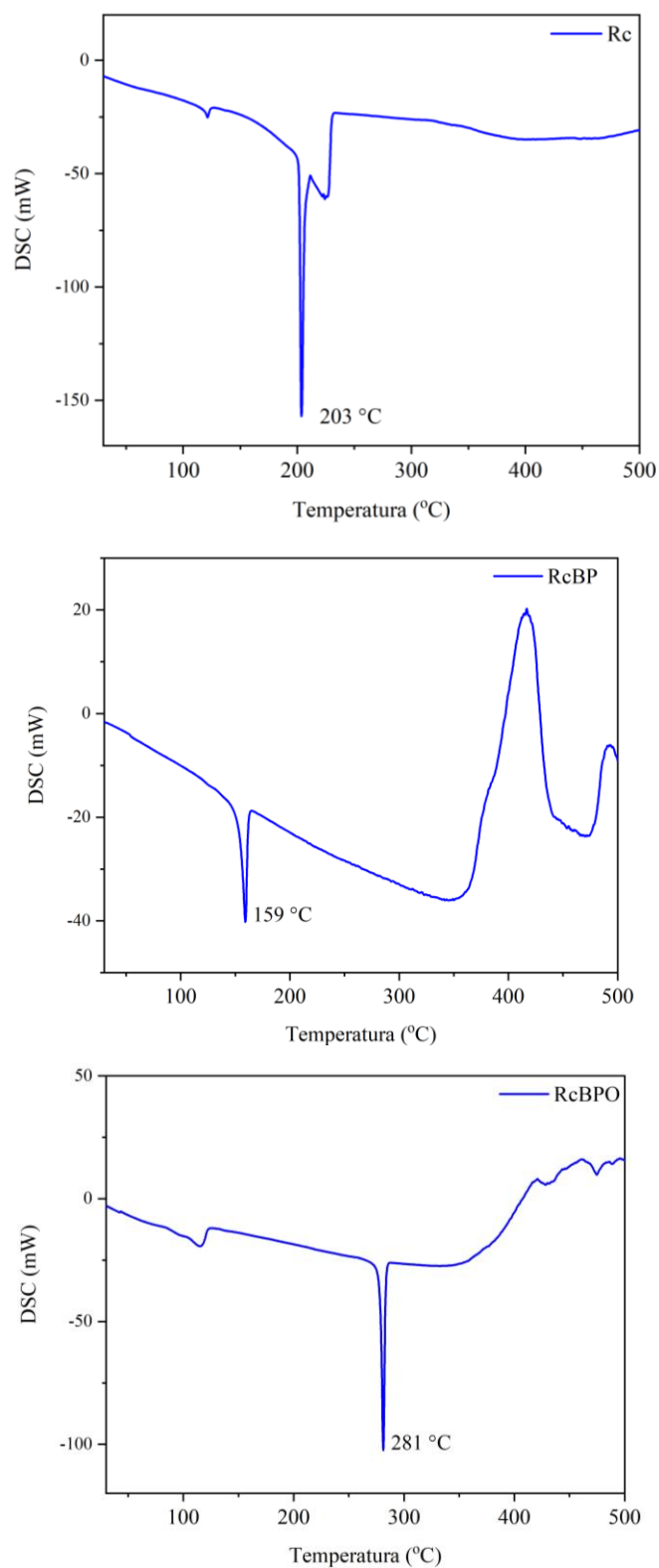


Figura A.7 Termogramas obtidos por DSC do composto Rc, RcBP e RcBPO a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera inerte de N_2 no intervalo de temperatura de 30-500 $^{\circ}\text{C}$.

A.3 Espectros de absorção na região uv-vis

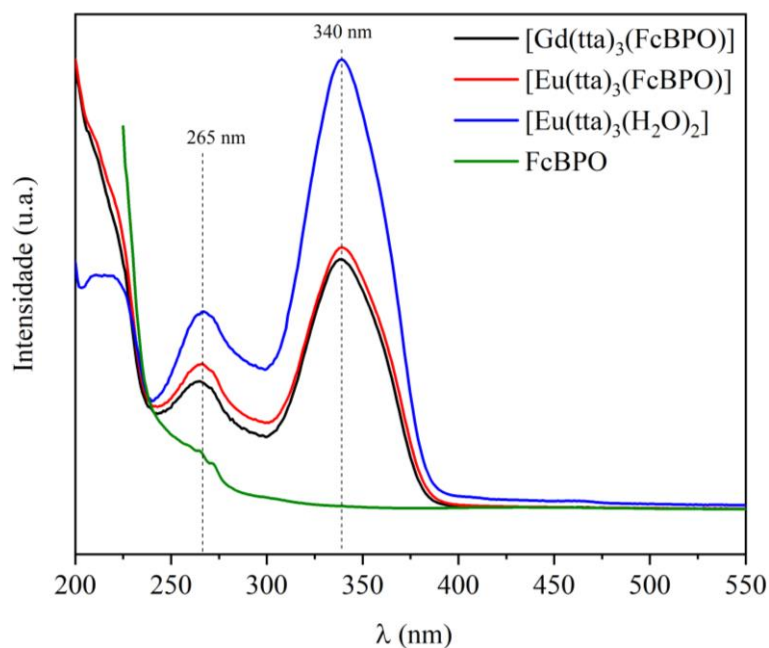


Figura A.8 Espectros de absorção dos complexos $[Gd(tta)_3(FcBPO)]$, $[Eu(tta)_3(FcBPO)]$, e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, e do ligante $FcBPO$, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.

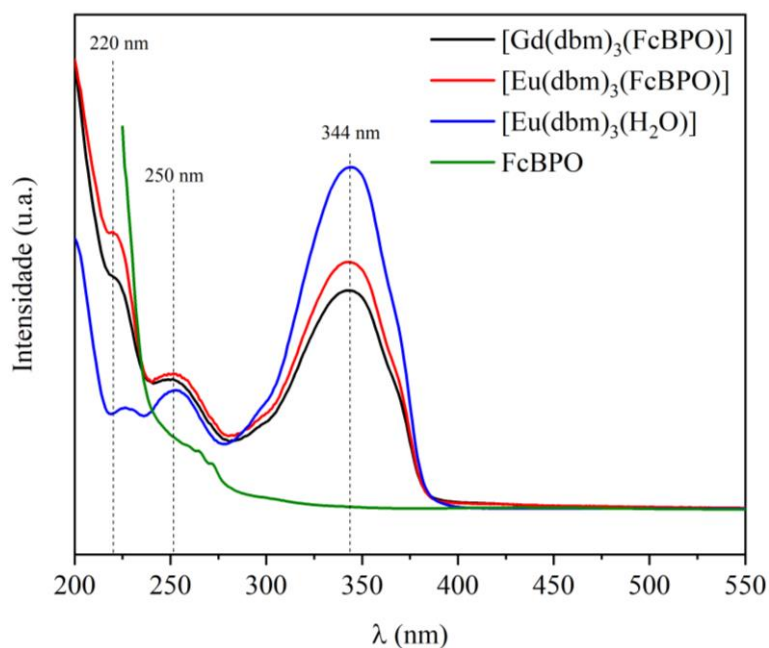


Figura A.9 Espectros de absorção dos complexos $[Gd(dbm)_3(FcBPO)]$, $[Eu(dbm)_3(FcBPO)]$, e $[Eu(dbm)_3(H_2O)_2]$, e do ligante $FcBPO$, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.

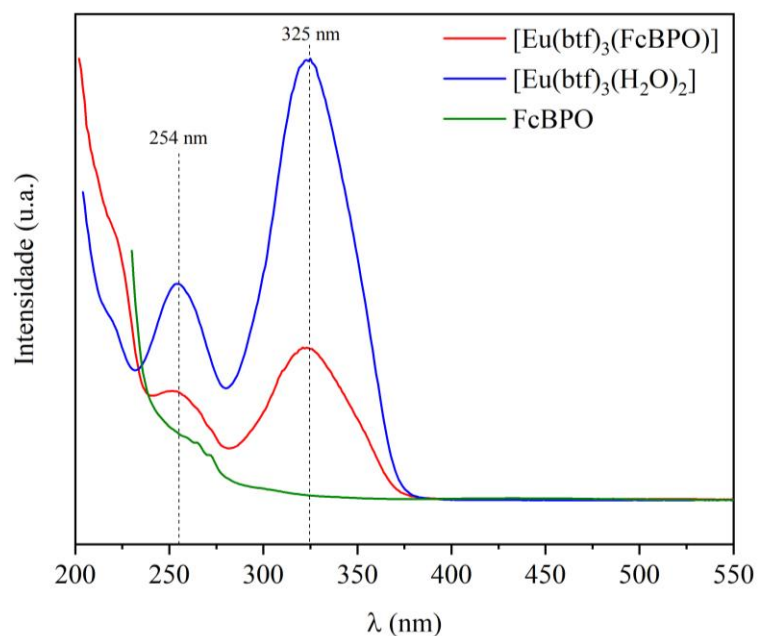


Figura A.10 Espectros de absorção dos complexos $[\text{Eu}(\text{btff})_3(\text{FcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\text{btff})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, e do ligante FcBPO, em solução etanólica, registrados no intervalo de 200 a 550 nm.

A.4 Espectroscopia de reflectância difusa

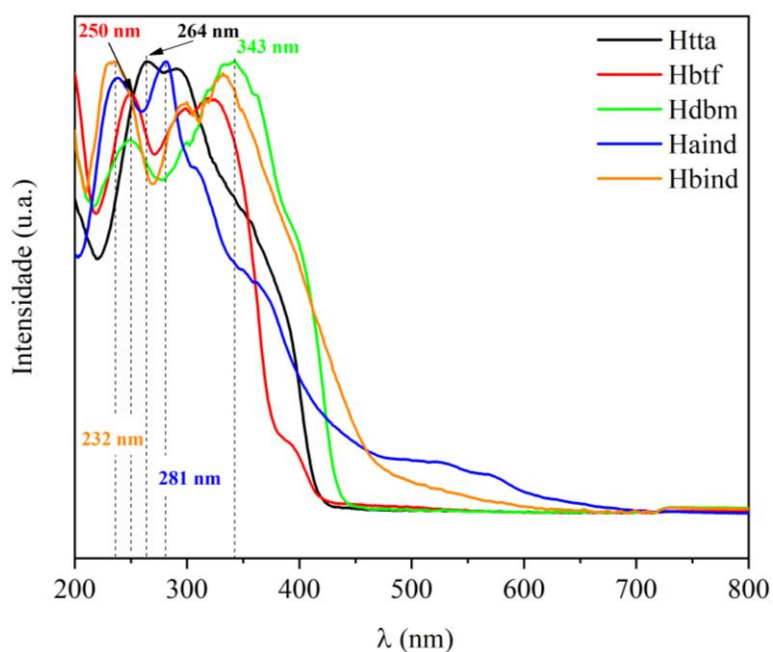


Figura A.11 Espectros de reflectância difusa dos ligantes dicetonatos, registrados no estado sólido, no intervalo de 200 a 800 nm.

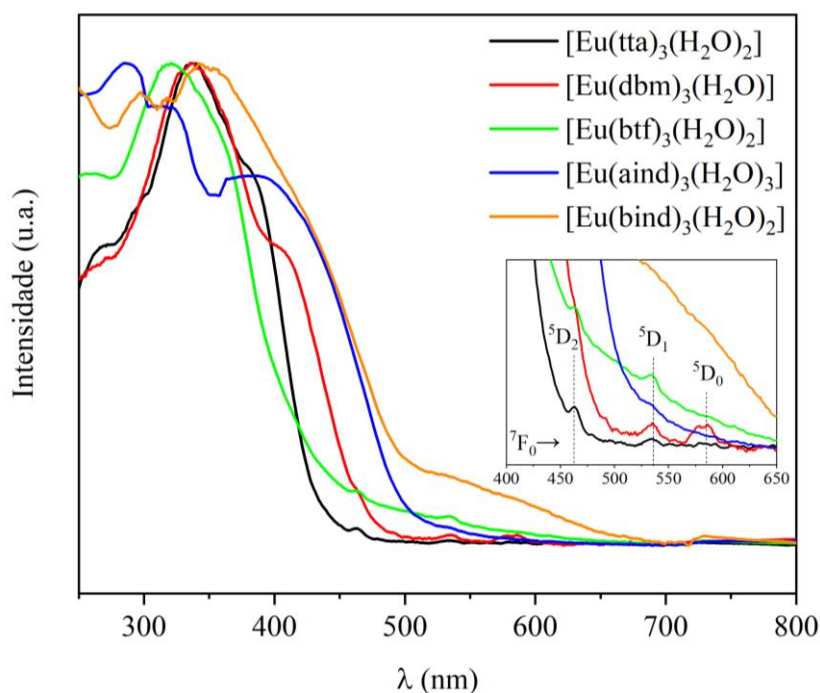


Figura A.12 Espectros de reflectância difusa dos complexos hidratados $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$, no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 800 nm. A figura inserida corresponde à região espectral de 400-650 nm.

A.5 Fotoluminescência dos compostos de coordenação do íon Eu^{3+}

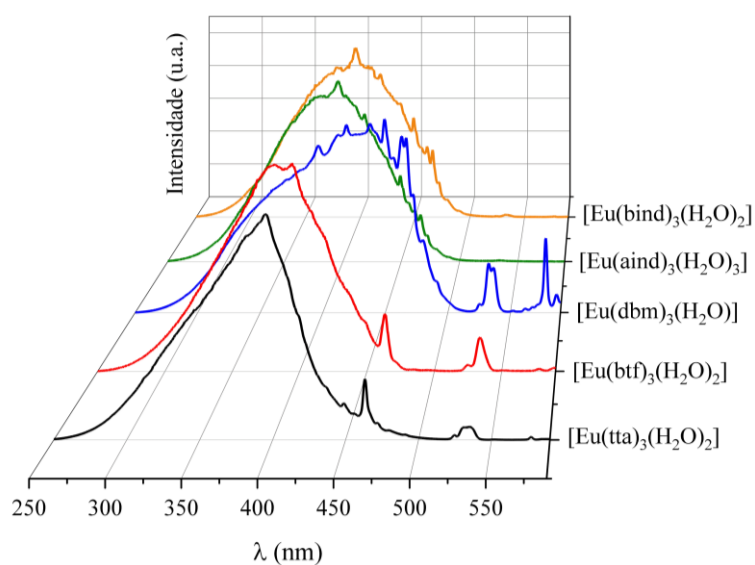


Figure A.13 Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{acind})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 250 a 590 nm com emissão monitorada em 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

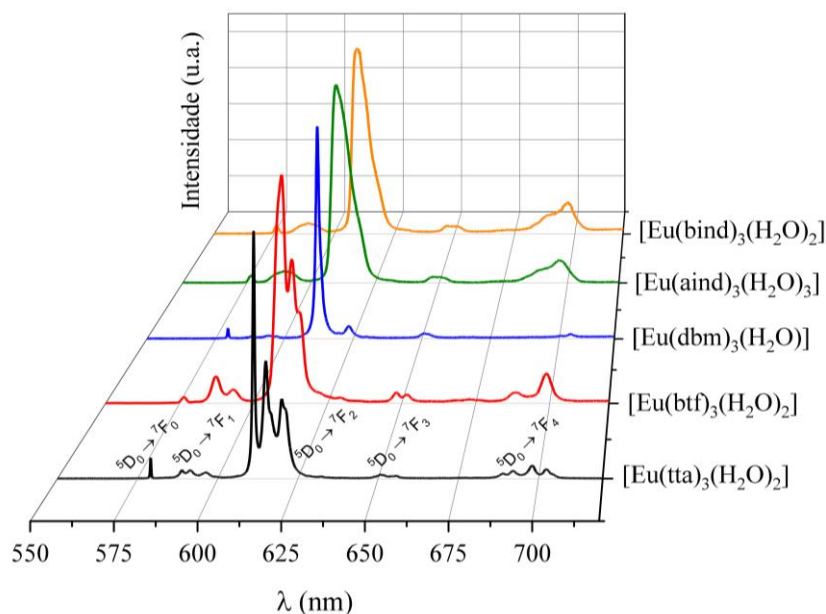


Figure A.14 Espectros de emissão de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{acind})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 550 a 720 nm com excitação em 370 nm.

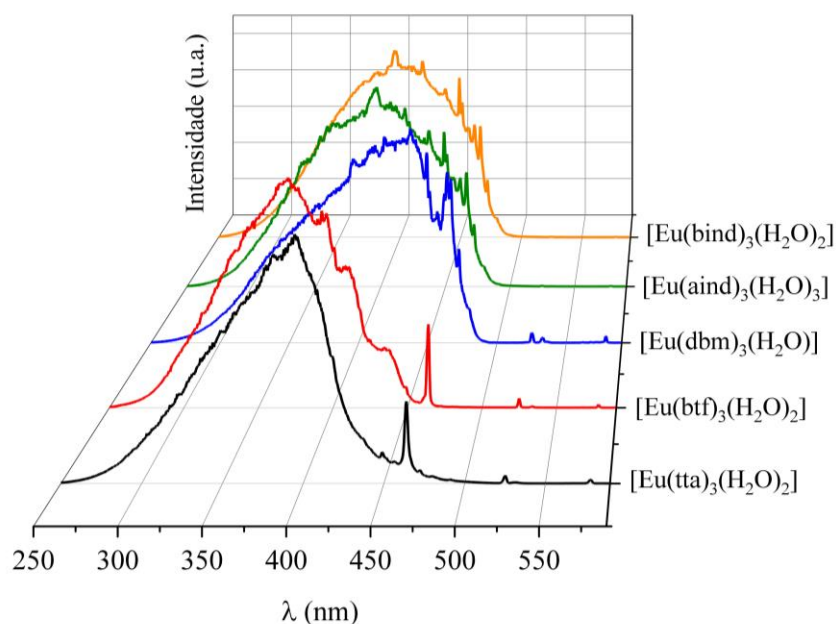


Figure A.15 Espectros de excitação de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{acind})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no estado sólido registrados em 77 K, na faixa espectral de 250 a 550 nm com emissão monitorada em 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

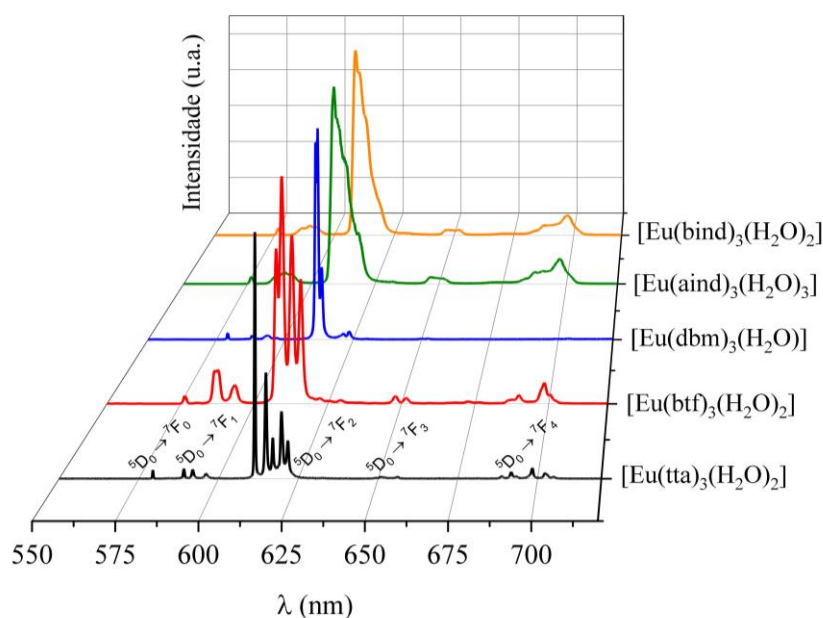
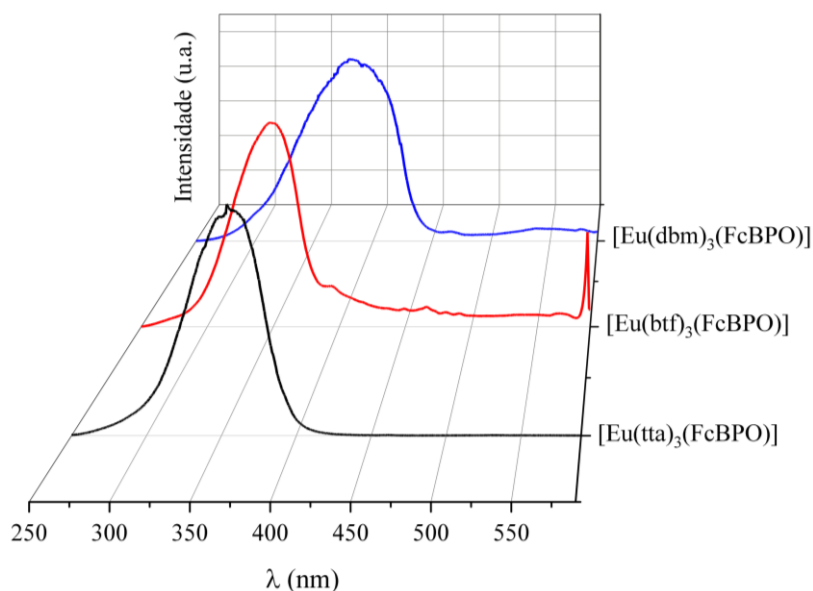
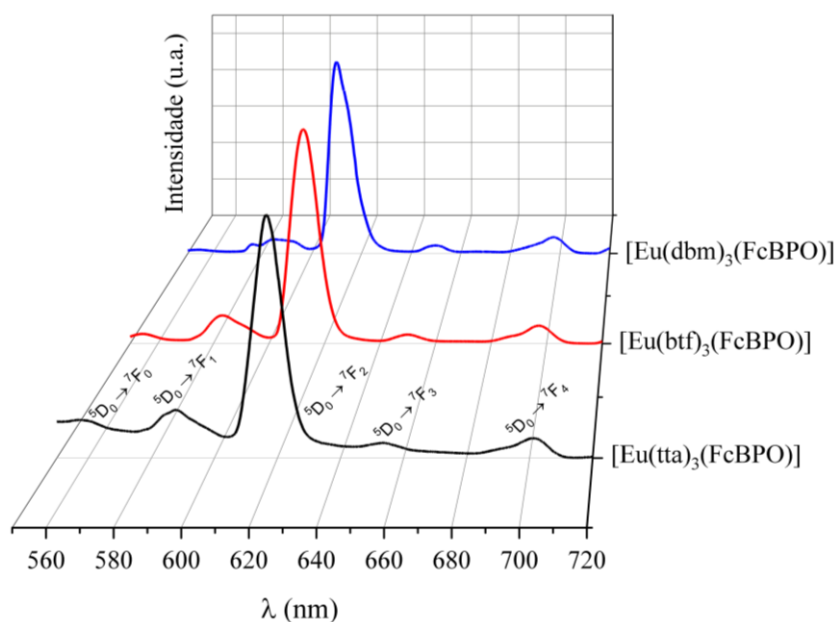


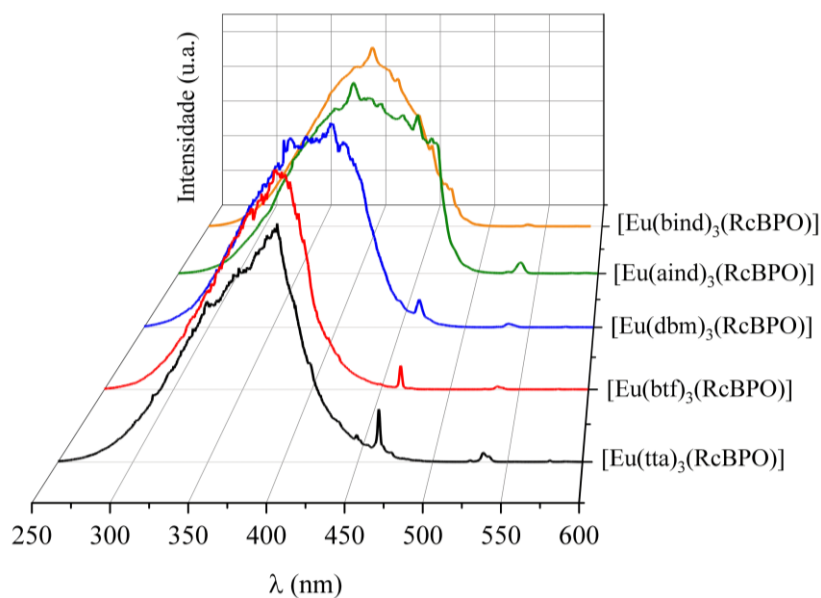
Figure A.16 Espectros de emissão de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{acind})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no estado sólido registrados em 77 K, na faixa espectral de 550 a 720 nm com excitação em 370 nm.



Figuras A.17 Espectros de excitação de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$, no estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 250 a 590 nm com emissão monitorada em 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).



Figuras A.18 Espectros de emissão de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{FcBPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{FcBPO})]$, no estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 250 a 590 nm com excitação em 370 nm.



Figuras A.19 Espectros de excitação de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{acind})_3(\text{RcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$ no estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 250 a 590 nm com emissão monitorada em 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

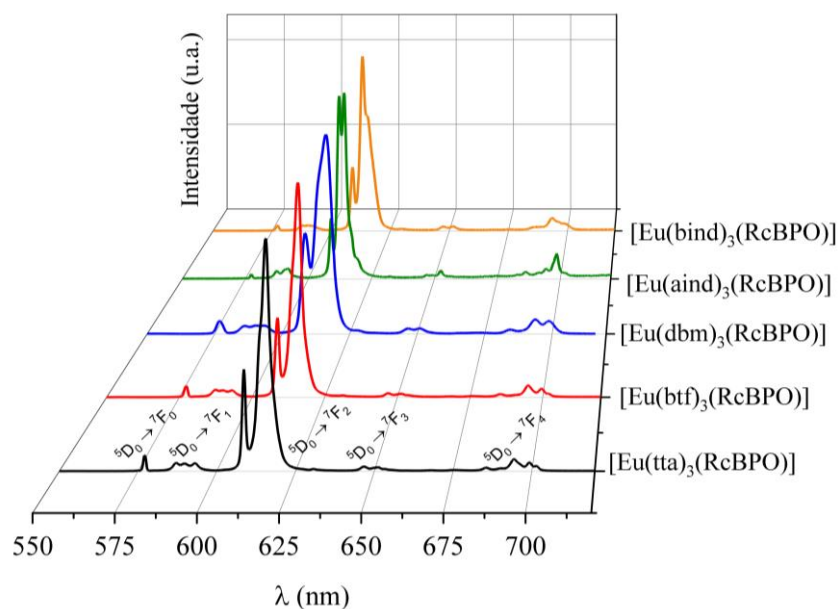


Figure A.20 Espectros de emissão de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$, $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$, e $[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$ complexos em estado sólido registrados em 298 K, na faixa espectral de 550 a 720 nm com excitação em 370 nm.

A.6 Curvas de decaimento do estado emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} nos compostos de coordenação $[Eu(\beta\text{-dic})_3(H_2O)_x]$ e $[Eu(\beta\text{-dic})_3(RcBPO)]$

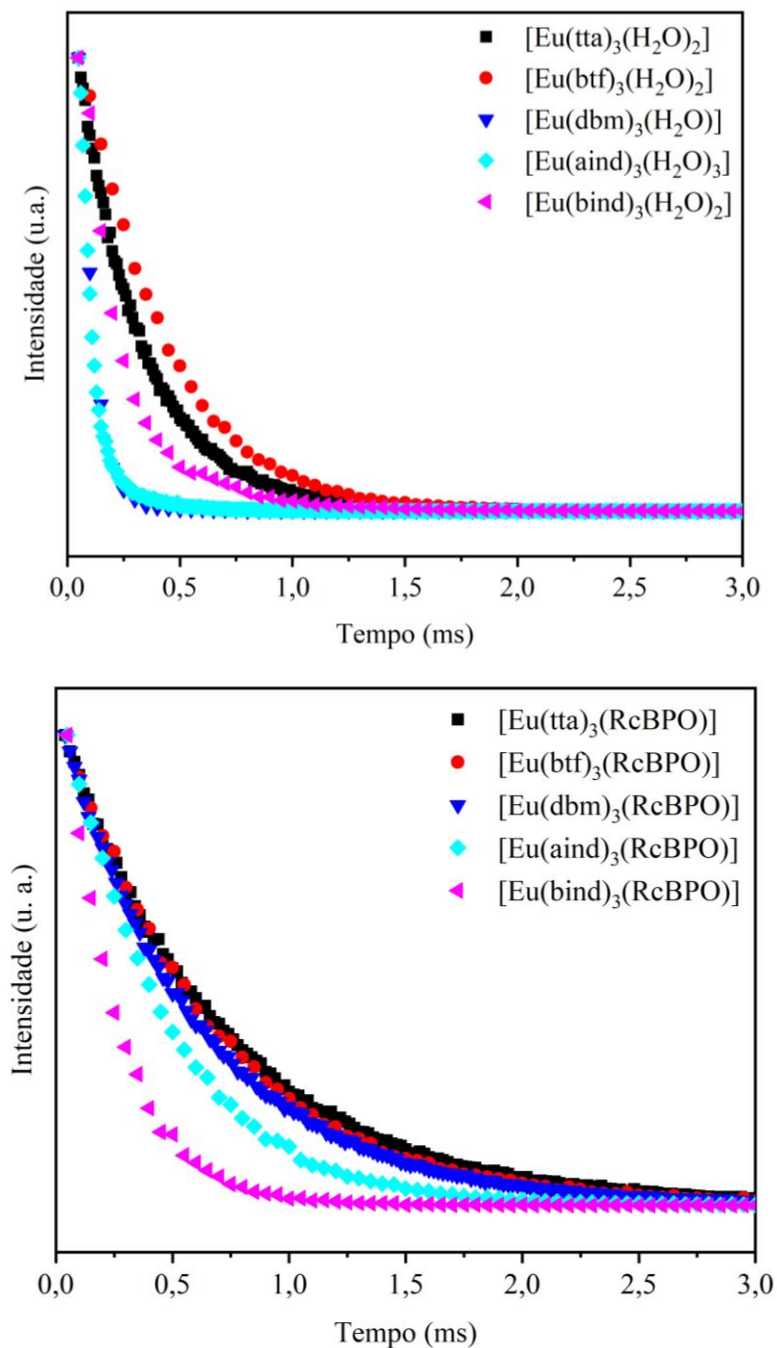


Figure A.21 Curvas de decaimento de luminescência para compostos de coordenação de Eu^{3+} - β -dicetonato registradas em 298 K sob excitação em 370 nm e emissão monitorada em transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em ~ 612 nm.

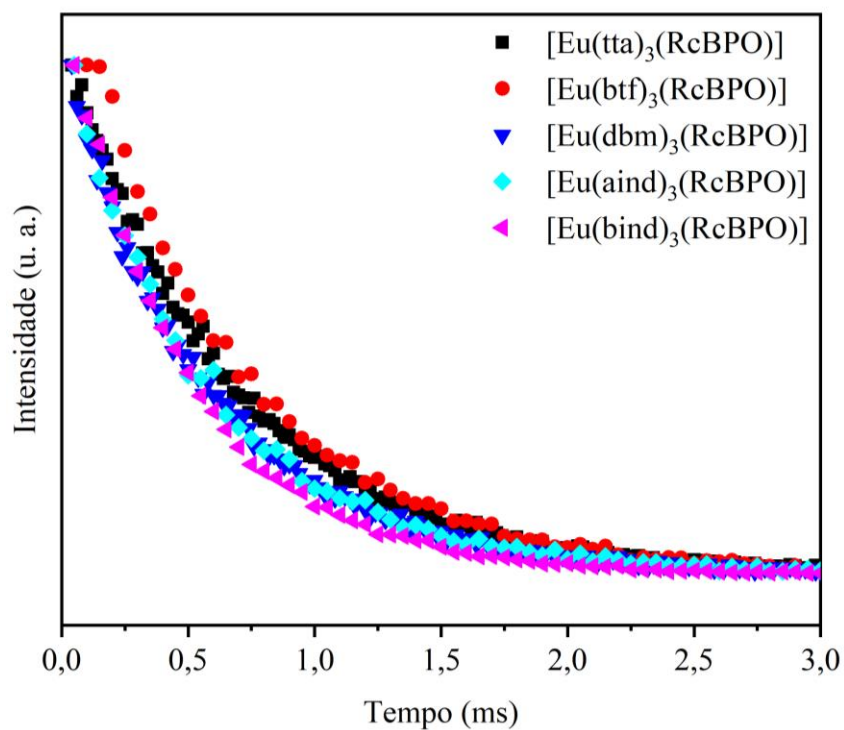
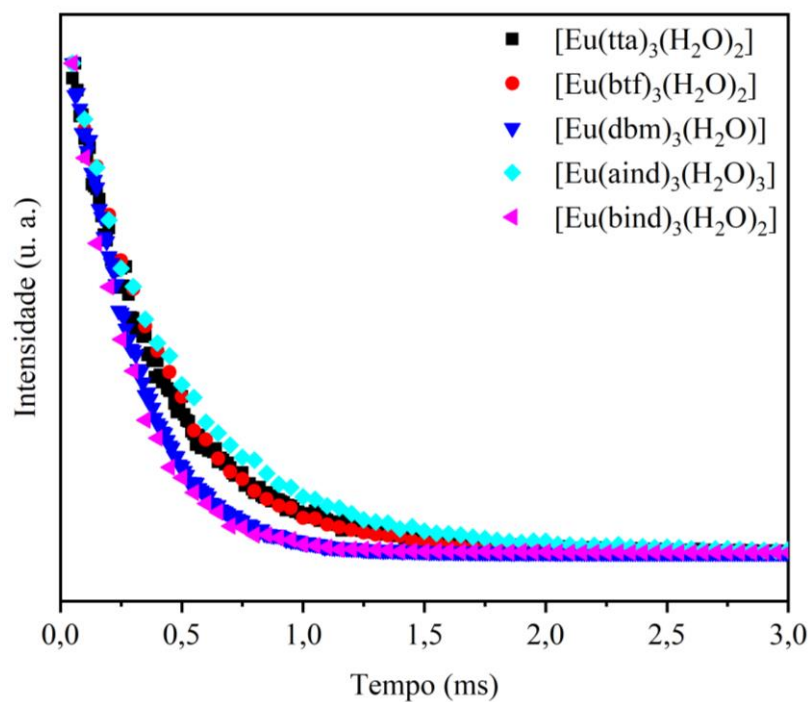


Figure A.22 Curvas de decaimento de luminescência para compostos de coordenação de Eu^{3+} - β -dicetonato registradas a 77 K sob excitação a 370 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a ~ 612 nm.

Tabela A.1 Taxas radiativa (A_{rad} , em s^{-1}), não radiativa (A_{nrad} , em s^{-1}), tempo de vida τ do estado emissor $^5D_0$ (em ms), parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ (em 10^{-20} cm^2), rendimento quântico intrínseco (Q_{Eu}^{Eu} , em %) e rendimento quântico absoluto (Q_{Eu}^L , em %) para os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ registrados a 298 e 77 K.

Amostra	Temp.	A_{rad}	A_{nrad}	τ	A_{total}	Ω_2	Ω_4	R_{02}	Q_{Eu}^{Eu}	Q_{Eu}^L
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	298	1090	3239	0,231	4329	32,2	5,0	0,013	25,7	7,2
	77	767,2	1920,9	0,372	2688,1	17,6	9,7	0,011	28,5	-
$[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	298	658	2266	0,342	2924	17,4	4,6	0,009	22,5	5,4
	77	476,3	2183	0,376	2659,3	12,6	2,4	0,009	17,9	-
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$	298	1376,6	15289,4	0,06	16666	31,6	6,1	0,014	8,26	0,11
	77	1070	2776,1	0,260	3846,1	32,3	1,0	0,010	27,8	-
$[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	298	1304,7	8219,1	0,105	9523,8	35,2	12,1	0,010	13,7	0,40
	77	1024	1274,8	0,435	2298,8	25,8	10,0	0,007	44,5	-
$[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	298	1225	4066	0,189	5291,0	31,9	12,6	0,011	23,1	0,34
	77	1045	3156,7	0,238	4201,7	26,7	9,3	0,008	24,9	-

Apêndice B

Informações Suplementares – resultados teóricos

Tabela B.1 Valores de α' ($\text{\AA}^3$), α_{OP} ($\times 10^{-3} \text{\AA}^3$), g (adimensional) e R (comprimento da ligação do átomo Eu–Ligante, em $\text{\AA}$) usados nos cálculos do teórico Ω_λ para o $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{RcBPO})]$ complexos.

Complexo	Ligante		R	α_{OP}	α'	g
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$	tta	O(14)	2.45	3.40	0.09	0.15
		O(15)	2.44	3.41	0.09	0.15
		O(18)	2.40	3.74	0.09	0.15
		O(19)	2.38	3.81	0.09	0.15
		O(20)	2.44	3.43	0.09	0.15
		O(21)	2.46	3.29	0.09	0.15
	RcBPO	O(16)	2.35	4.05	2.04	0.25
		O(17)	2.34	4.10	2.04	0.25
$[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$	btf	O(88)	2.45	3.37	0.08	0.17
		O(89)	2.45	3.35	0.08	0.17
		O(90)	2.47	3.21	0.08	0.17
		O(91)	2.39	3.74	0.08	0.17
		O(92)	2.40	3.68	0.08	0.17
		O(93)	2.39	3.78	0.08	0.17
	RcBPO	O(94)	2.36	3.95	2.30	0.31
		O(95)	2.40	3.97	2.30	0.31
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$	dbm	O(5)	2.44	3.42	0.17	0.26
		O(6)	2.41	3.67	0.17	0.26
		O(9)	2.37	3.91	0.17	0.26
		O(10)	2.39	3.77	0.17	0.26
		O(11)	2.47	3.23	0.17	0.26
		O(12)	2.45	3.40	0.17	0.26
	RcBPO	O(7)	2.38	3.81	2.42	0.56
		O(8)	2.42	3.58	2.42	0.56
$[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$	aind	O(118)	2.48	3.17	0.60	0.78
		O(119)	2.53	2.90	0.60	0.78
		O(120)	2.52	2.98	0.60	0.78
		O(121)	2.38	3.85	0.60	0.78
		O(122)	2.41	3.62	0.60	0.78
		O(123)	2.37	3.91	0.60	0.78
	RcBPO	O(127)	2.34	4.11	2.21	0.88
		O(128)	2.40	3.73	2.21	0.88
$[\text{Eu}(\text{bind})_3(\text{RcBPO})]$	bind	O(106)	2.44	3.45	0.26	0.46

	O(107)	2.42	3.58	0.26	0.46
	O(108)	2.53	2.89	0.26	0.46
	O(109)	2.38	3.84	0.26	0.46
	O(110)	2.47	3.25	0.26	0.46
	O(111)	2.33	4.20	0.26	0.46
RcBPO	O(115)	2.35	4.04	2.62	0.72
	O(116)	2.37	3.89	2.62	0.72

Tabela B.2 Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas obtidos a partir de cálculos TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{RcBPO})]$.

State	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	f_{osc}	Transition
1	32264.0	309.9	0.000487	318a $\rightarrow$ 319a (21.6%), 318a $\rightarrow$ 321a (60.4%)
2	32363.9	309.0	0.000132	317a $\rightarrow$ 319a (47.5%), 317a $\rightarrow$ 320a (22.0%), 317a $\rightarrow$ 321a (11.4%)
3	32825.2	304.6	0.000266	316a $\rightarrow$ 319a (22.0%), 316a $\rightarrow$ 320a (57.8%)
4	32844.0	304.5	0.000734	311a $\rightarrow$ 319a (14.6%)
5	34531.5	289.6	0.028468	310a $\rightarrow$ 320a (15.9%), 311a $\rightarrow$ 320a (23.2%)
6	34661.5	288.5	0.113045	314a $\rightarrow$ 321a (36.8%), 318a $\rightarrow$ 335a (12.7%)
7	34745.8	287.8	0.031736	312a $\rightarrow$ 330a (14.3%), 315a $\rightarrow$ 330a (62.8%)
8	35302.6	283.3	0.004553	312a $\rightarrow$ 331a (13.1%), 315a $\rightarrow$ 331a (46.6%)
9	35699.6	280.1	0.405714	312a $\rightarrow$ 331a (20.2%), 313a $\rightarrow$ 330a (19.9%), 313a $\rightarrow$ 331a (13.7%), 315a $\rightarrow$ 330a (11.5%)
10	36355.9	275.1	0.878623	312a $\rightarrow$ 330a (30.0%), 313a $\rightarrow$ 330a (15.9%), 313a $\rightarrow$ 331a (13.3%)
11	37402.5	267.4	0.000699	312a $\rightarrow$ 330a (11.2%), 312a $\rightarrow$ 331a (24.8%), 313a $\rightarrow$ 331a (28.6%)
12	37420.4	267.2	0.000438	312a $\rightarrow$ 330a (26.4%), 313a $\rightarrow$ 330a (31.9%)
13	38768.4	257.9	0.048397	304a $\rightarrow$ 319a (23.0%), 304a $\rightarrow$ 320a (11.6%), 307a $\rightarrow$ 319a (10.5%)
14	41852.3	238.9	0.002437	303a $\rightarrow$ 319a (11.3%), 303a $\rightarrow$ 320a (33.6%), 307a $\rightarrow$ 320a (12.2%)
15	41945.8	238.4	0.037964	303a $\rightarrow$ 321a (11.1%), 307a $\rightarrow$ 319a (11.5%), 307a $\rightarrow$ 321a (39.2%)
16	42344.0	236.2	0.006044	299a $\rightarrow$ 323a (10.3%), 299a $\rightarrow$ 324a (11.6%)
17	42551.5	235.0	0.005409	301a $\rightarrow$ 325a (11.0%)

18	42728.3	234.0	0.030072	294a → 322a (12.7%), 298a → 326a (11.5%)
19	42823.8	233.5	0.014070	295a → 325a (10.5%), 297a → 327a (18.8%)
20	43079.1	232.1	0.003752	308a → 319a (15.1%), 308a → 320a (42.8%)
21	43227.0	231.3	0.009167	306a → 319a (20.0%), 306a → 320a (10.5%)
22	43418.0	230.3	0.013767	309a → 321a (27.0%), 310a → 321a (18.4%)
23	44418.9	225.1	0.005363	300a → 323a (11.3%), 300a → 325a (16.9%), 301a → 325a (14.6%)
24	44434.0	225.1	0.005128	296a → 323a (12.3%), 296a → 324a (13.9%)
25	44628.6	224.1	0.013808	296a → 322a (17.6%), 296a → 324a (11.4%), 298a → 322a (27.7%), 298a → 324a (18.7%)
26	45032.1	222.1	0.107626	297a → 322a (12.9%), 297a → 323a (16.8%), 297a → 325a (28.1%)
27	45045.4	222.0	0.048570	296a → 328a (10.0%)
28	45502.9	219.8	0.024555	301a → 329a (10.1%)
29	45623.1	219.2	0.015232	318a → 319a (28.2%), 318a → 320a (11.1%), 318a → 321a (11.9%)
30	45827.8	218.2	0.152789	296a → 326a (13.9%), 298a → 326a (24.1%)
31	46170.7	216.6	0.002345	297a → 327a (33.6%)
32	46574.8	214.7	0.018225	293a → 319a (17.5%), 293a → 321a (48.3%)
33	47068.7	212.5	0.003107	291a → 320a (20.6%), 292a → 319a (20.8%)
34	47931.3	208.6	0.035496	291a → 319a (13.5%), 292a → 320a (22.7%)
35	48796.7	204.9	0.004863	316a → 333a (10.1%), 318a → 320a (26.9%)
36	48917.9	204.4	0.011106	317a → 334a (22.3%)
37	49002.1	204.1	0.001099	318a → 335a (23.2%)
38	49327.9	202.7	0.003354	299a → 326a (19.8%), 299a → 328a (16.1%)
39	49339.9	202.7	0.067757	295a → 329a (11.3%), 300a → 327a (11.8%), 301a → 327a (13.2%)
40	49682.3	201.3	0.014781	318a → 320a (31.5%), 318a → 335a (13.8%)

Tabela B.3 Estados tripletos associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 10,0% na composição dos estados obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(tta)₃(RcBPO)].

State	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	Transitions
1	22680.8	440.9	318a → 319a(21.6%), 318a → 321a(60.4%)
2	22764.5	439.3	317a → 319a(47.5%), 317a → 320a(22.0%), 317a → 321a(11.4%)
3	23338.2	428.5	316a → 319a(22.0%), 316a → 320a(57.8%)

Tabela B.4 Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas que mais contribuem para a formação de cada estado obtido a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(btf)₃(RcBPO)].

State	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	f _{osc}	Transitions
8	36747.0	272.1	0.152797	310a → 327a (19.2%), 310a → 328a (8.8%), 311a → 327a (22.9%), 311a → 328a (8.5%)
11	37886.0	264.0	0.373358	309a → 316a (10.9%), 309a → 317a (43.0%), 309a → 318a (12.1%)
12	38627.4	258.9	0.656648	305a → 317a (10.2%), 305a → 318a (17.2%), 307a → 318a (8.6%), 308a → 318a (8.6%)
26	47217.4	211.8	0.098028	
27	47333.9	211.3	0.051213	306a → 330a (8.3%)
31	48321.8	206.9	0.049496	296a → 319a (10.1%), 296a → 325a (13.6%)
37	49400.1	202.4	0.134206	

Tabela B.5 Estados tripletos associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 8,0% na composição dos estados obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(btf)₃(RcBPO)].

State	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	Transitions
1	23462.7	426.2	315a → 316a(13.0%), 315a → 317a(50.7%), 315a → 318a(13.4%), 315a → 335a(9.4%)
2	23768.9	420.7	314a → 317a(26.1%), 314a → 318a(39.4%)
3	23963.0	417.3	313a → 316a(62.9%), 313a → 318a(11.1%)
4	28402.6	352.1	312a → 326a(14.1%), 312a → 327a(31.3%), 312a → 329a(12.2%)
5	28538.1	350.4	310a → 327a(10.4%), 312a → 328a(8.8%),

6	29309.8	341.2	312a → 329a(18.5%)
			310a → 327a(9.7%),
			311a → 327a(19.8%),
			312a → 329a(13.4%)

Tabela B.6 Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas que mais contribuem para a formação de cada estado obtido a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(dbm)₃(RcBPO)].

State	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	f _{osc}	Transitions
1	32093.1	311.6	0.000309	327a → 328a (14.5%), 327a → 330a (48.3%)
2	32304.3	309.6	0.000042	326a → 328a (27.5%), 326a → 329a (28.5%), 327a → 330a (10.4%)
3	32675.7	306.0	0.000034	325a → 328a (32.8%), 325a → 329a (25.5%)
4	32714.2	305.7	0.000613	322a → 339a (12.2%), 322a → 341a (29.7%)
5	32866.4	304.3	0.014920	322a → 343a (35.7%)
6	33457.6	298.9	0.111691	317a → 343a (15.3%), 319a → 343a (20.3%)
7	33906.8	294.9	0.009520	317a → 341a (15.4%), 319a → 341a (10.8%)
8	33990.5	294.2	0.023807	317a → 341a (16.3%), 319a → 341a (18.9%)
9	34376.6	290.9	0.279851	317a → 343a (28.3%), 319a → 343a (23.5%)
10	35221.9	283.9	1.093739	323a → 328a (26.8%), 323a → 329a (30.8%)
11	37283.1	268.2	0.000397	324a → 330a (42.1%)
12	37318.9	268.0	0.000623	318a → 328a (16.3%), 318a → 329a (13.1%), 320a → 328a (11.2%)
13	37634.5	265.7	0.039518	
14	40402.3	247.5	0.006921	314a → 328a (12.8%), 314a → 329a (11.4%)
15	40437.5	247.3	0.002777	321a → 330a (11.1%)
16	40501.9	246.9	0.006715	315a → 330a (10.1%), 316a → 330a (16.1%)
17	40710.8	245.6	0.016569	
18	41620.6	240.3	0.030459	303a → 334a (20.2%)
19	42397.1	235.9	0.005866	
20	42653.2	234.4	0.001167	304a → 333a (17.3%)
21	42669.9	234.4	0.013273	304a → 332a (10.6%)
22	42900.6	233.1	0.004753	294a → 331a (12.7%), 295a → 331a (12.8%), 297a → 335a (22.4%), 303a → 331a (15.1%)
23	42910.8	233.0	0.001416	327a → 329a (10.6%)
24	43344.0	230.7	0.007786	311a → 328a (16.2%), 311a → 329a (14.8%), 311a → 339a (12.6%)
25	43364.0	230.6	0.005076	302a → 334a (32.2%), 313a → 334a (11.8%)
26	43379.3	230.5	0.012758	320a → 330a (12.1%)
27	43705.5	228.8	0.006715	298a → 333a (14.6%)

28	44288.0	225.8	0.008423	315a → 330a (17.1%)
29	44392.5	225.3	0.005260	
30	44697.4	223.7	0.007637	299a → 332a (12.4%), 301a → 332a (15.3%)
31	45386.1	220.3	0.001721	
32	45673.8	218.9	0.007180	297a → 331a (65.7%)
33	45767.0	218.5	0.023754	320a → 350a (12.0%)
34	46153.5	216.7	0.005831	
35	46166.7	216.6	0.043411	316a → 347a (12.9%)
36	46352.6	215.7	0.021707	
37	46658.9	214.3	0.088948	
38	46721.6	214.0	0.032503	311a → 346a (33.2%)
39	47085.5	212.4	0.003325	315a → 348a (11.7%)
40	47451.6	210.7	0.039575	302a → 338a (17.5%)
41	47791.0	209.2	0.062874	
42	47903.1	208.8	0.028548	
43	47942.0	208.6	0.013098	
44	48033.0	208.2	0.088988	
45	48183.7	207.5	0.064527	
46	48439.8	206.4	0.011944	297a → 335a (41.3%)
47	48812.5	204.9	0.031208	327a → 345a (24.4%)
48	48895.9	204.5	0.025439	326a → 340a (13.3%)
49	48907.0	204.5	0.001114	325a → 339a (15.3%)
50	48992.2	204.1	0.012514	326a → 330a (13.8%)
51	49134.7	203.5	0.026168	308a → 342a (10.3%)
52	49247.4	203.1	0.009294	321a → 350a (14.7%), 327a → 350a (12.4%)
53	49313.4	202.8	0.028295	
54	49464.6	202.2	0.053306	314a → 346a (25.6%), 325a → 346a (10.9%)
55	49577.8	201.7	0.007250	316a → 348a (20.5%), 327a → 348a (16.7%)
56	49846.4	200.6	0.073729	326a → 330a (12.3%)

Tabela B.7 Estados tripletos associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 10,0% na composição dos estados obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(dbm)₃(RcBPO)].

State	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	Transitions
1	22674.5	441.0	327a → 328a(14.5%), 327a → 330a(48.3%)
2	22803.9	438.5	326a → 328a(27.5%), 326a → 329a(28.5%), 327a → 330a(10.4%)
3	22955.6	435.6	325a → 328a(32.8%), 325a → 329a(25.5%)

Tabela B.8 Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas que mais contribuem para a formação de cada estado obtido a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(aind)₃(RcBPO)].

State	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	f_{osc}	Transitions
1	30625.0	326.5	0.000282	295a $\rightarrow$ 298a (63.8%), 296a $\rightarrow$ 298a (15.6%)
2	30645.9	326.3	0.000222	295a $\rightarrow$ 299a (17.6%), 296a $\rightarrow$ 299a (67.1%)
3	30890.0	323.7	0.005473	297a $\rightarrow$ 300a (61.9%)
4	31141.1	321.1	0.015606	293a $\rightarrow$ 299a (57.9%)
5	31312.8	319.4	0.065401	290a $\rightarrow$ 298a (12.1%), 291a $\rightarrow$ 298a (31.5%)
6	31517.9	317.3	0.024577	294a $\rightarrow$ 300a (43.7%), 294a $\rightarrow$ 301a (12.6%)
7	32129.4	311.2	0.000296	292a $\rightarrow$ 310a (22.0%), 292a $\rightarrow$ 312a (26.0%)
8	32197.2	310.6	0.000193	289a $\rightarrow$ 312a (12.8%), 291a $\rightarrow$ 313a (10.0%), 292a $\rightarrow$ 313a (30.9%)
9	32646.6	306.3	0.000697	289a $\rightarrow$ 312a (11.1%), 290a $\rightarrow$ 310a (10.2%), 290a $\rightarrow$ 313a (11.0%), 292a $\rightarrow$ 313a (12.8%)
10	32723.4	305.6	0.000979	289a $\rightarrow$ 312a (10.1%), 290a $\rightarrow$ 313a (16.2%), 291a $\rightarrow$ 313a (12.8%)
11	34943.6	286.2	0.000391	297a $\rightarrow$ 306a (31.2%)
12	35359.1	282.8	0.000579	289a $\rightarrow$ 312a (11.7%), 290a $\rightarrow$ 312a (23.6%), 291a $\rightarrow$ 312a (10.5%)
13	35895.7	278.6	0.000358	289a $\rightarrow$ 313a (40.4%), 290a $\rightarrow$ 313a (17.1%)
14	37181.9	268.9	0.000269	283a $\rightarrow$ 298a (12.1%), 295a $\rightarrow$ 302a (10.9%), 295a $\rightarrow$ 303a (11.2%)
15	37289.3	268.2	0.000212	279a $\rightarrow$ 299a (16.5%)
16	38538.5	259.5	0.061340	281a $\rightarrow$ 300a (11.8%)
17	38762.0	258.0	0.264053	279a $\rightarrow$ 299a (21.9%)
18	39305.1	254.4	0.080538	283a $\rightarrow$ 298a (18.2%)
19	39561.7	252.8	0.000261	288a $\rightarrow$ 300a (32.0%)
20	39894.5	250.7	0.002166	
21	40066.7	249.6	0.000162	287a $\rightarrow$ 299a (44.7%)
22	41558.7	240.6	0.162819	283a $\rightarrow$ 307a (10.7%)
23	41848.8	239.0	0.277072	284a $\rightarrow$ 298a (14.2%), 285a $\rightarrow$ 298a (28.3%)
24	42502.6	235.3	0.232893	270a $\rightarrow$ 301a (27.9%), 271a $\rightarrow$ 308a (19.0%)
25	42985.0	232.6	0.039372	272a $\rightarrow$ 302a (10.3%), 274a $\rightarrow$ 309a (13.8%)
26	43109.9	232.0	0.163162	284a $\rightarrow$ 300a (13.8%), 286a $\rightarrow$ 300a (27.9%)
27	43692.2	228.9	0.015402	277a $\rightarrow$ 299a (16.8%), 278a $\rightarrow$ 299a (10.9%), 282a $\rightarrow$ 299a (43.9%)
28	43896.4	227.8	0.001020	280a $\rightarrow$ 298a (49.0%)
29	44063.9	226.9	0.005400	286a $\rightarrow$ 306a (16.9%)

30	44087.2	226.8	0.046112	
31	44327.3	225.6	0.014229	275a → 307a (14.7%)
32	44337.8	225.5	0.020012	278a → 304a (18.3%)
33	45496.7	219.8	0.007086	279a → 299a (11.8%)
34	45997.7	217.4	0.001018	280a → 307a (11.8%)
35	46502.0	215.0	0.087242	288a → 306a (16.6%), 288a → 317a (10.7%)
36	46831.1	213.5	0.022298	267a → 298a (10.0%)
37	46993.7	212.8	0.078557	271a → 300a (10.9%), 271a → 301a (43.5%)
38	47101.8	212.3	0.040720	274a → 302a (21.4%), 274a → 303a (11.4%), 274a → 305a (11.1%)
39	47168.3	212.0	0.036468	278a → 311a (17.9%)
40	47452.3	210.7	0.013945	
41	47516.0	210.5	0.002528	270a → 301a (16.9%), 271a → 308a (34.4%)
42	47568.4	210.2	0.053182	274a → 309a (26.2%)
43	47680.8	209.7	0.050804	281a → 306a (10.1%), 297a → 317a (17.6%)
44	47858.2	209.0	0.088190	295a → 315a (10.3%)
45	47965.9	208.5	0.021676	
46	48729.9	205.2	0.000663	273a → 311a (10.6%)
47	49023.0	204.0	0.162226	
48	49111.7	203.6	0.016942	294a → 300a (17.1%), 294a → 306a (30.1%)
49	49297.8	202.8	0.004087	270a → 306a (10.4%), 270a → 308a (45.4%)
50	49377.7	202.5	0.005278	293a → 299a (16.0%)
51	49429.9	202.3	0.007459	272a → 309a (29.7%), 276a → 309a (15.5%)
52	49571.5	201.7	0.044662	
53	49641.8	201.4	0.005801	290a → 314a (21.9%)
54	49792.9	200.8	0.000623	297a → 304a (36.9%), 297a → 305a (11.2%)
55	49922.4	200.3	0.016023	292a → 314a (41.6%)

Tabela B.9 Estados tripletos associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 10,0% na composição dos estados obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(aind)₃(RcBPO)].

State	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	Transitions
1	24160.2	413.9	295a → 298a(63.8%), 296a → 298a(15.6%)
2	24248.6	412.4	295a → 299a(17.6%), 296a → 299a(67.1%)
3	24741.6	404.2	297a → 300a(61.9%)

Tabela B.10 Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas que mais contribuem para a formação de cada estado obtido a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(bind)₃(RcBPO)].

State	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	f_{osc}	Transitions
1	30311.5	329.9	0.002386	345a $\rightarrow$ 348a (63.8%), 345a $\rightarrow$ 349a (11.2%)
2	30383.8	329.1	0.003964	344a $\rightarrow$ 346a (16.4%), 344a $\rightarrow$ 347a (60.3%)
3	30486.2	328.0	0.000206	343a $\rightarrow$ 346a (56.6%), 343a $\rightarrow$ 347a (15.3%)
4	30952.7	323.1	0.014019	329a $\rightarrow$ 347a (10.5%), 339a $\rightarrow$ 347a (24.2%), 339a $\rightarrow$ 351a (19.6%)
5	31049.9	322.1	0.054757	342a $\rightarrow$ 348a (11.2%), 342a $\rightarrow$ 353a (16.3%)
6	31542.7	317.0	0.086941	331a $\rightarrow$ 346a (11.0%)
7	32082.1	311.7	0.000244	336a $\rightarrow$ 359a (23.6%), 336a $\rightarrow$ 360a (33.5%)
8	32280.6	309.8	0.000082	345a $\rightarrow$ 352a (15.9%), 345a $\rightarrow$ 353a (50.9%)
9	32733.8	305.5	0.000333	343a $\rightarrow$ 348a (13.4%), 343a $\rightarrow$ 349a (50.5%)
10	32832.8	304.6	0.000522	336a $\rightarrow$ 359a (22.5%), 336a $\rightarrow$ 360a (16.2%)
11	34067.5	293.5	0.001711	344a $\rightarrow$ 351a (52.6%)
12	34237.8	292.1	0.005775	332a $\rightarrow$ 360a (11.2%), 334a $\rightarrow$ 360a (21.8%), 336a $\rightarrow$ 359a (15.1%)
13	35174.8	284.3	0.006469	332a $\rightarrow$ 359a (11.0%), 334a $\rightarrow$ 359a (27.1%)
14	35220.2	283.9	0.207567	332a $\rightarrow$ 360a (16.1%), 334a $\rightarrow$ 360a (33.2%)
15	35907.5	278.5	0.213975	332a $\rightarrow$ 359a (28.8%), 334a $\rightarrow$ 359a (25.6%)
16	36679.6	272.6	0.531478	341a $\rightarrow$ 348a (10.6%), 341a $\rightarrow$ 353a (15.9%)
17	37291.0	268.2	0.000417	
18	37365.5	267.6	0.000289	335a $\rightarrow$ 351a (19.3%)
19	37616.4	265.8	0.118804	327a $\rightarrow$ 348a (12.5%), 330a $\rightarrow$ 353a (10.7%), 333a $\rightarrow$ 348a (10.0%)
20	37727.2	265.1	0.010062	322a $\rightarrow$ 347a (27.5%)
21	37931.4	263.6	0.182601	
22	40487.1	247.0	0.021649	328a $\rightarrow$ 346a (24.4%)
23	40535.4	246.7	0.089070	333a $\rightarrow$ 348a (22.0%)
24	40744.2	245.4	0.149154	326a $\rightarrow$ 347a (23.5%)
25	41087.2	243.4	0.058709	323a $\rightarrow$ 352a (11.0%), 323a $\rightarrow$ 355a (14.5%)
26	41292.9	242.2	0.088595	312a $\rightarrow$ 354a (11.0%), 315a $\rightarrow$ 350a (11.0%)
27	42012.2	238.0	0.032543	314a $\rightarrow$ 352a (11.0%), 317a $\rightarrow$ 358a (13.0%)
28	42130.5	237.4	0.024728	312a $\rightarrow$ 350a (20.7%)
29	42285.3	236.5	0.010055	342a $\rightarrow$ 348a (16.2%), 342a $\rightarrow$ 353a (21.9%)
30	42934.4	232.9	0.005796	340a $\rightarrow$ 349a (21.7%)

31	43112.5	232.0	0.001254	324a → 347a (26.7%)
32	43502.0	229.9	0.027913	327a → 348a (10.1%), 330a → 348a (33.9%)
33	44247.3	226.0	0.013134	339a → 351a (12.9%)
34	44342.5	225.5	0.034168	320a → 346a (10.7%), 321a → 346a (24.8%), 325a → 346a (10.9%)
35	44357.9	225.4	0.012695	311a → 348a (14.2%)
36	44378.2	225.3	0.001907	328a → 349a (19.4%)
37	44987.4	222.3	0.063504	329a → 351a (12.5%)
38	45417.5	220.2	0.000764	
39	45708.9	218.8	0.015859	330a → 348a (12.0%), 330a → 353a (12.7%), 330a → 364a (37.0%)
40	45932.6	217.7	0.086587	324a → 351a (14.5%), 324a → 362a (20.1%)
41	46341.1	215.8	0.001560	325a → 355a (10.2%)
42	46518.1	215.0	0.121373	315a → 350a (14.4%), 316a → 350a (18.9%), 316a → 354a (24.7%)
43	47054.0	212.5	0.204191	317a → 352a (23.7%), 317a → 355a (12.0%)
44	47228.0	211.7	0.005233	313a → 350a (28.9%), 314a → 350a (23.8%)
45	47327.5	211.3	0.085296	338a → 368a (17.0%), 342a → 368a (29.9%)
46	47652.5	209.9	0.043656	340a → 367a (35.8%)
47	47872.8	208.9	0.101994	329a → 366a (28.3%), 335a → 366a (12.3%), 339a → 366a (18.0%)
48	48079.7	208.0	0.021438	
49	48571.9	205.9	0.029721	316a → 357a (23.1%)
50	48591.7	205.8	0.016958	317a → 358a (24.0%), 318a → 358a (11.7%)
51	48750.4	205.1	0.016355	312a → 350a (14.9%), 313a → 356a (17.5%), 314a → 356a (16.1%)
52	48908.4	204.5	0.002822	321a → 349a (12.8%), 343a → 361a (11.1%), 343a → 363a (10.9%)
53	48957.5	204.3	0.001405	327a → 353a (11.8%), 345a → 364a (33.1%)
54	49119.7	203.6	0.021470	322a → 351a (16.3%), 322a → 362a (10.2%), 344a → 362a (26.1%)
55	49276.2	202.9	0.007947	342a → 348a (14.6%)
56	49401.1	202.4	0.013457	
57	49482.9	202.1	0.003087	335a → 366a (12.0%), 339a → 347a (14.3%), 339a → 351a (10.6%)
58	49620.1	201.5	0.004874	335a → 366a (34.7%)
59	49628.3	201.5	0.060429	323a → 361a (19.7%), 323a → 363a (10.0%)
60	49686.8	201.3	0.074438	341a → 368a (10.4%), 345a → 346a (21.8%), 345a → 347a (14.1%), 345a → 349a (14.4%)

61	49693.6	201.2	0.002022	337a → 367a (11.3%), 338a → 367a (10.5%), 343a → 367a (12.4%)
62	49763.2	201.0	0.116822	312a → 356a (10.0%), 312a → 357a (10.4%), 315a → 357a (12.5%)
63	49974.3	200.1	0.004021	312a → 356a (26.3%)

Tabela B.11 Estados tripletos associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 10,0% na composição dos estados obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(bind)₃(RcBPO)].

State	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	Transitions
1	23782.6	420.5	345a → 348a(63.8%), 345a → 349a(11.2%)
2	23895.9	418.5	344a → 346a(16.4%), 344a → 347a(60.3%)
3	24720.6	404.5	343a → 346a(56.6%), 343a → 347a(15.3%)

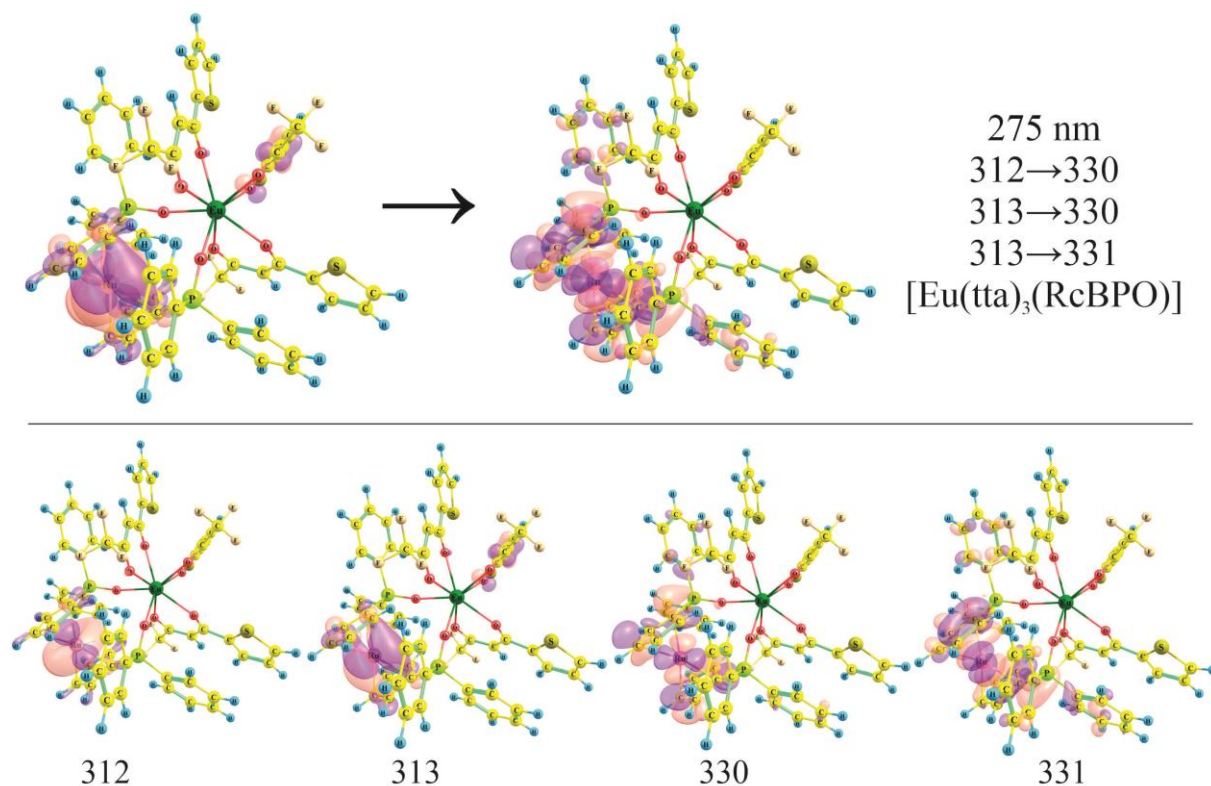


Figura B.1 Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais de Kohn-Sham para o estado S₁ obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(tta)₃(RcBPO)].

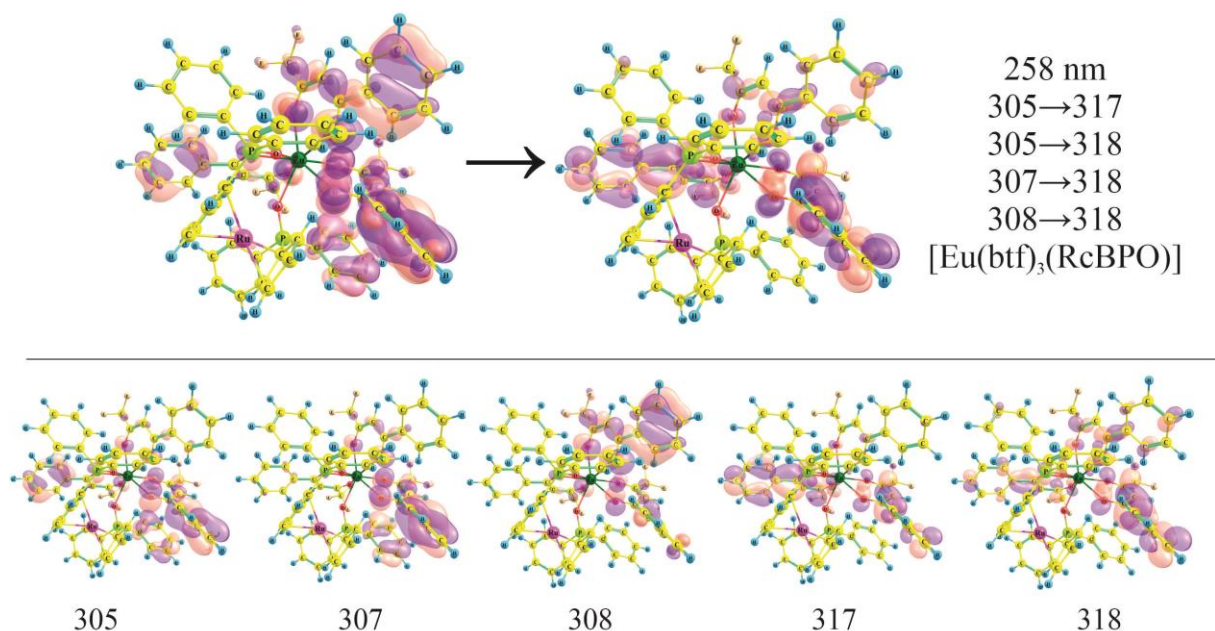


Figura B.2 Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais de Kohn-Sham para o estado S_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(btf)₃(RcBPO)].

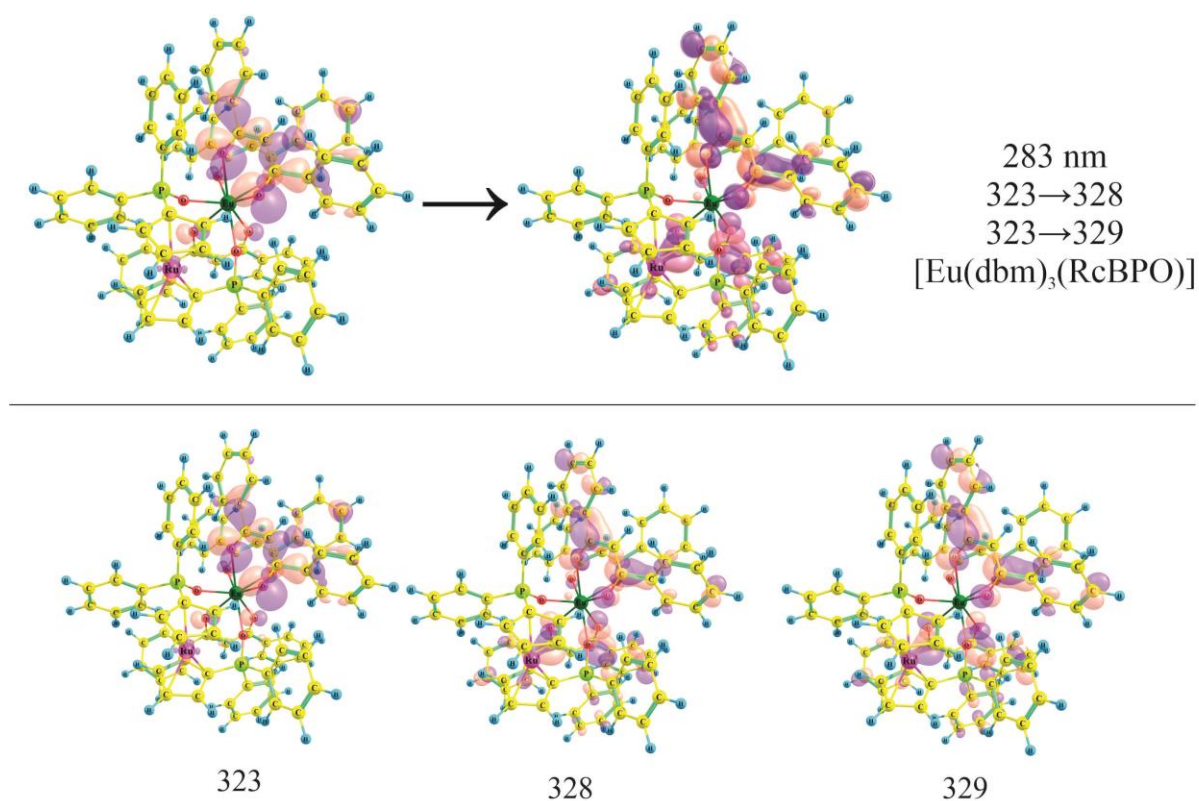


Figura B.3 Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais de Kohn-Sham para o estado S_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(dbm)₃(RcBPO)].

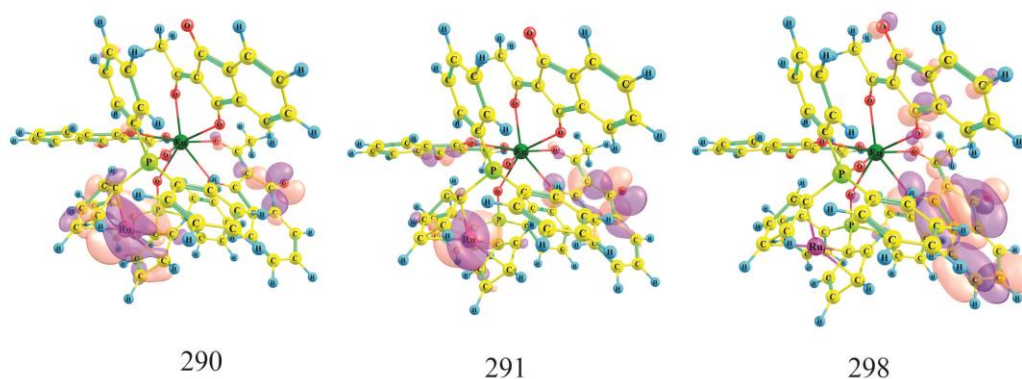
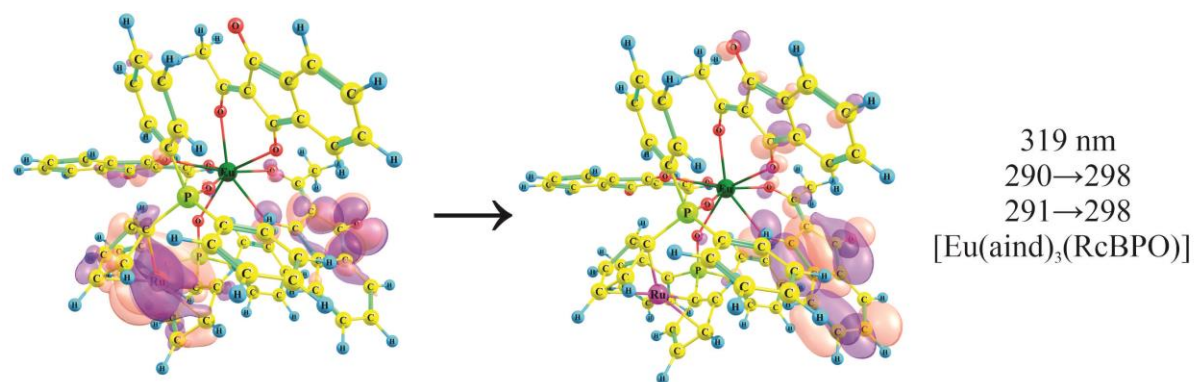


Figura B.4 Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais de Kohn-Sham para o estado S_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(aind)₃(RcBPO)].

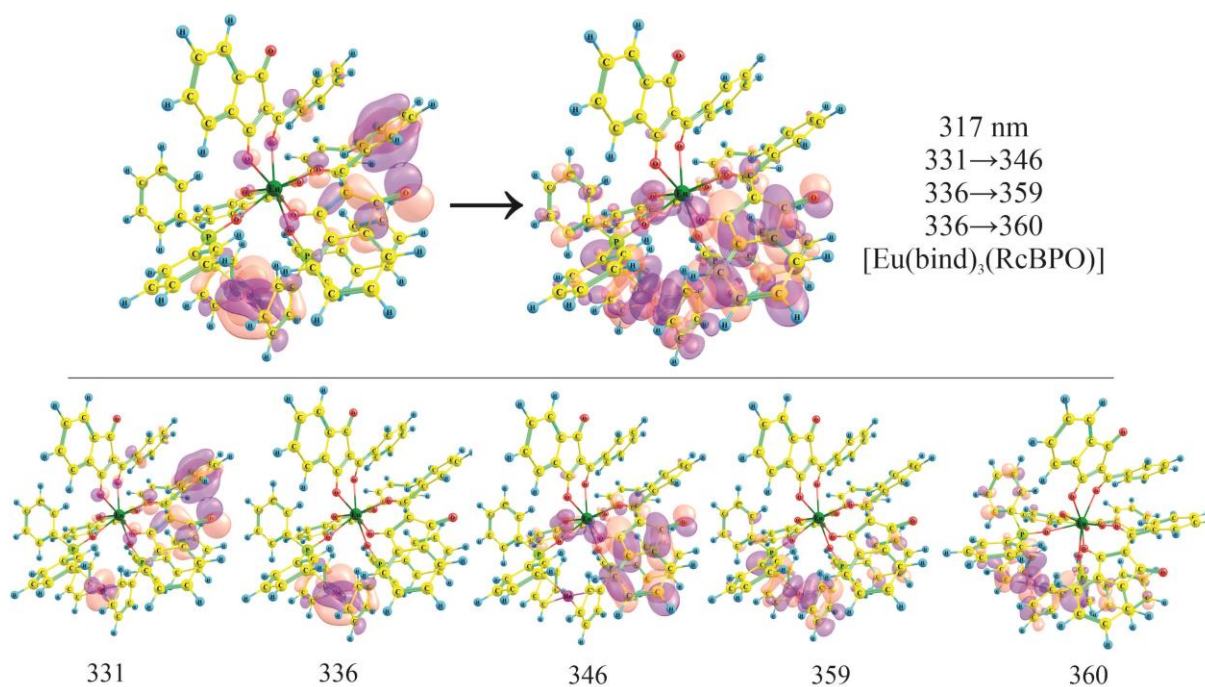


Figura B.5 Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais de Kohn-Sham para o estado S_1 obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(bind)₃(RcBPO)].

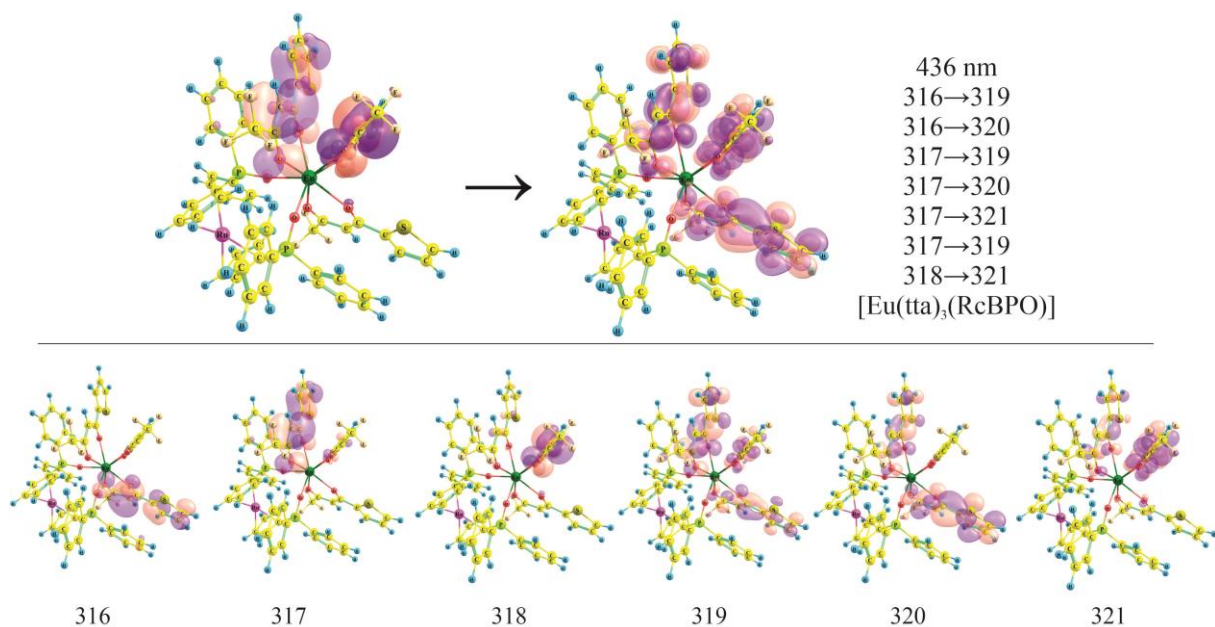


Figura B.6 Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais de Kohn-Sham para o estado T₁ obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(tta)₃(RcBPO)].

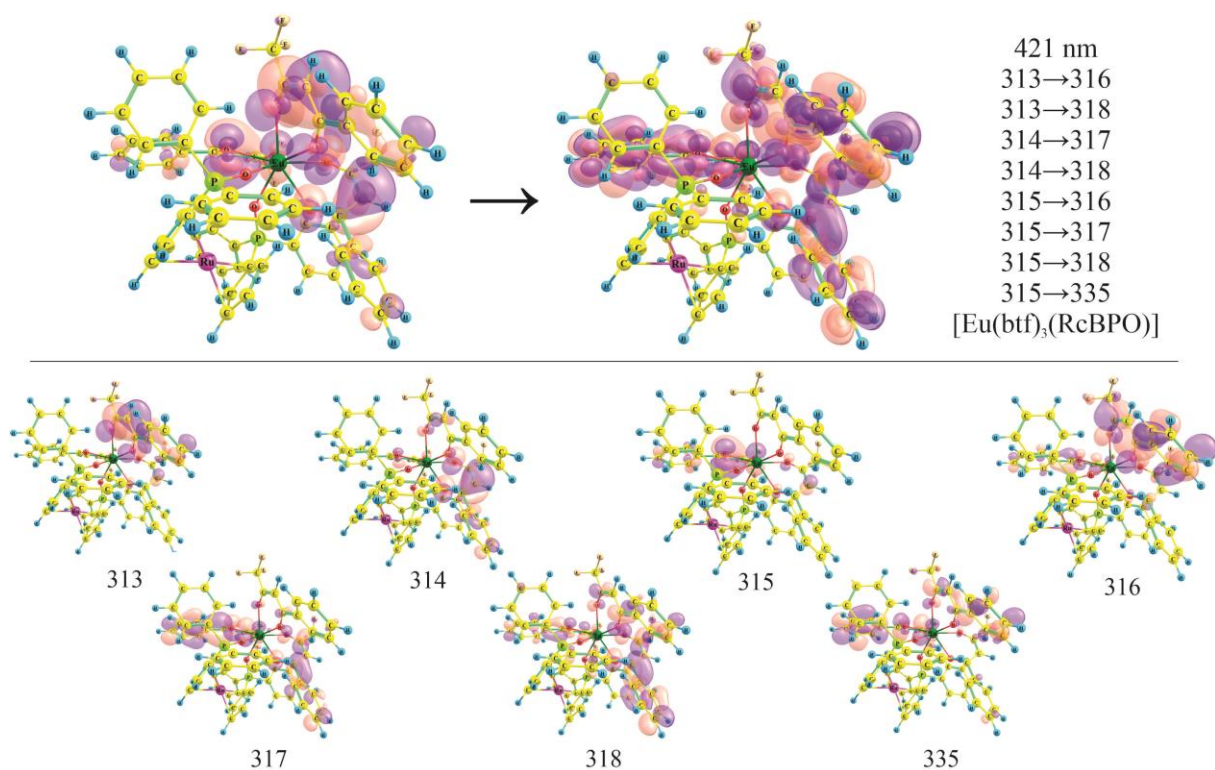


Figura B.7 Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais de Kohn-Sham para o estado T₁ obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(btf)₃(RcBPO)].

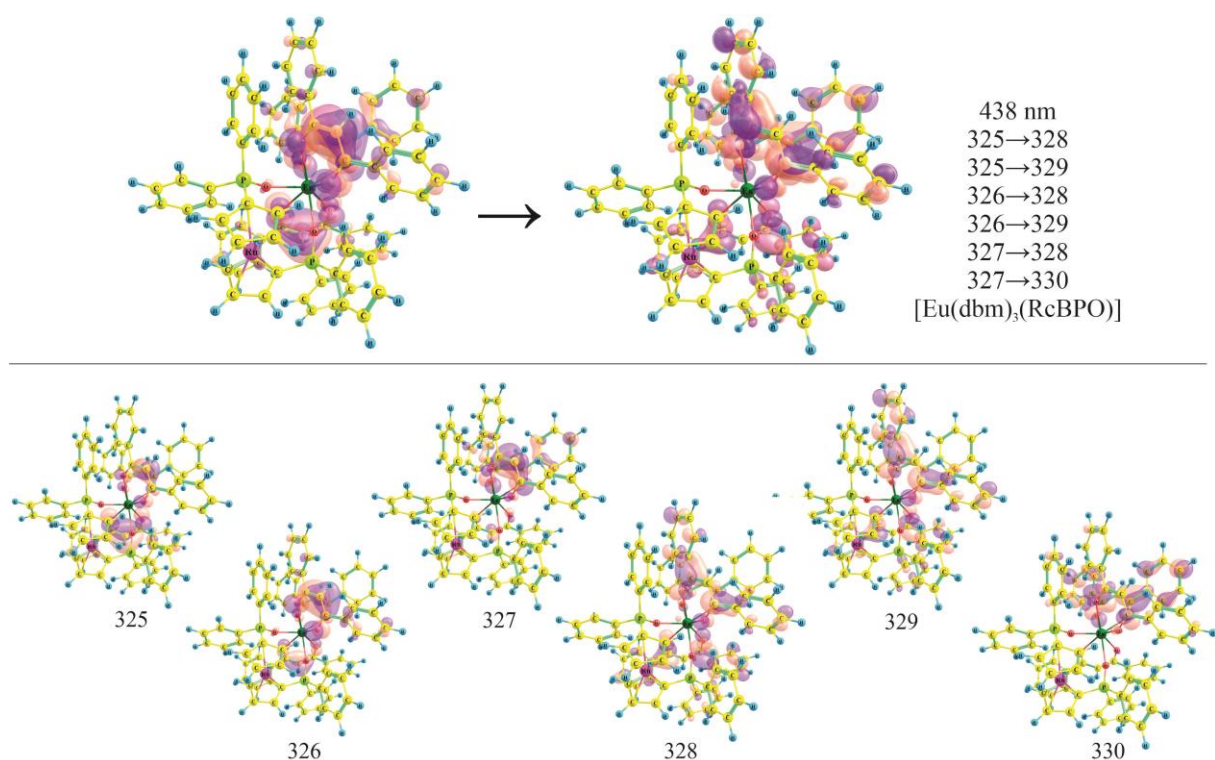


Figura B.8 Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais de Kohn-Sham para o estado T₁ obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(dbm)₃(RcBPO)].

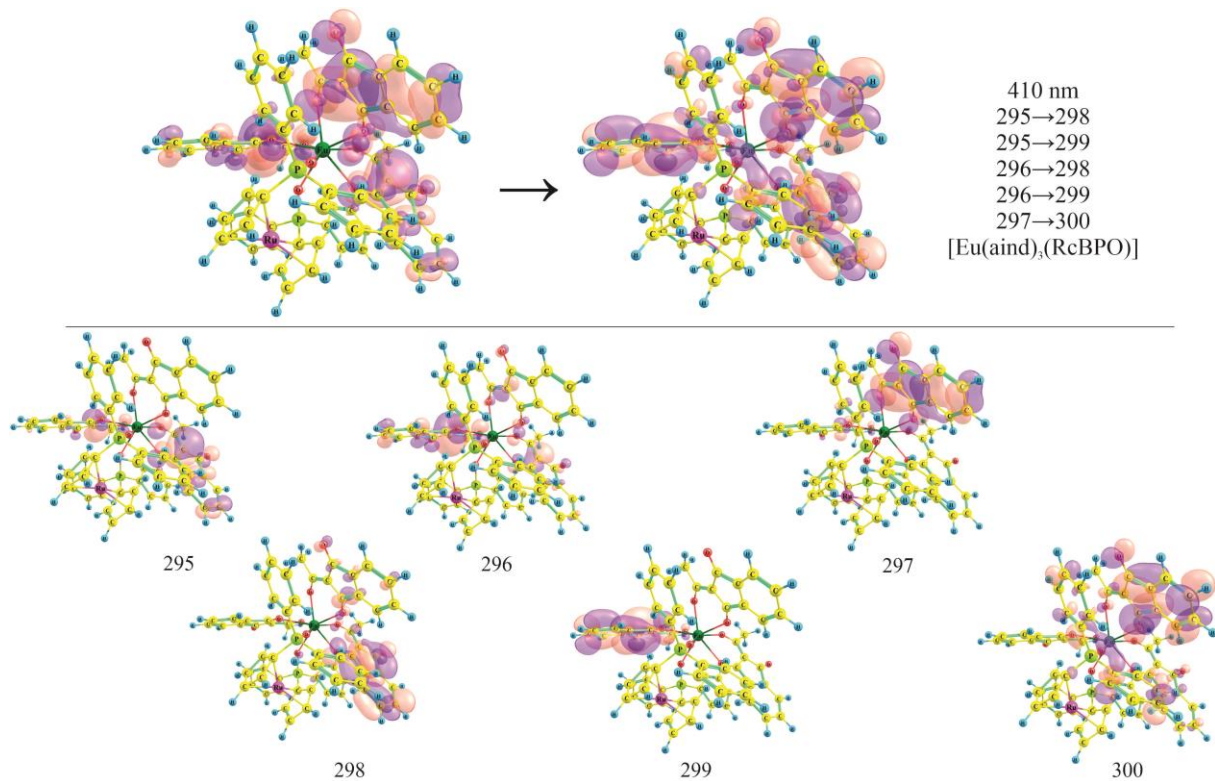


Figura B.9 Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais de Kohn-Sham para o estado T₁ obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(aind)₃(RcBPO)].

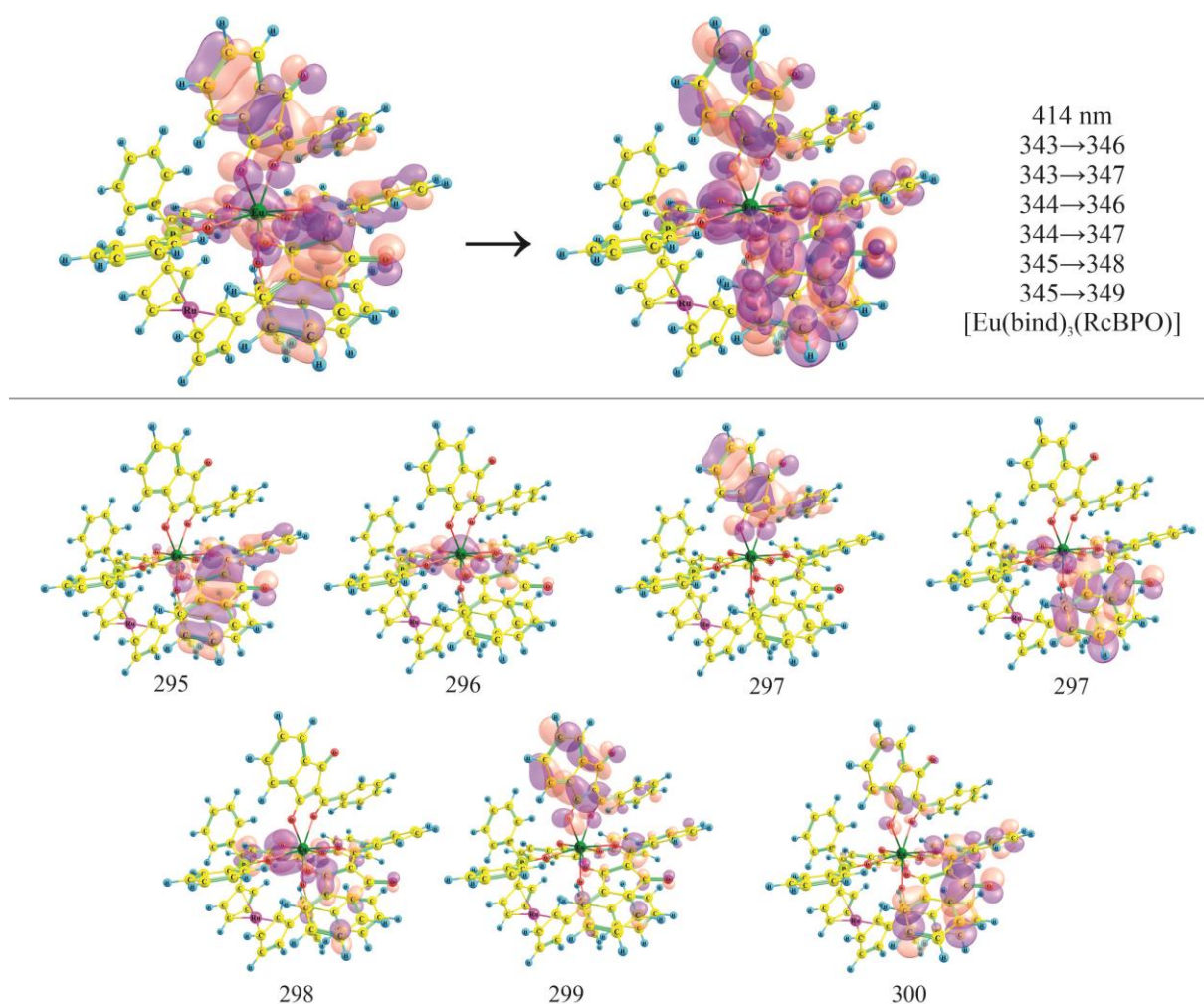


Figura B.10 Excitações monoelétrônicas que contribuem para a composição dos orbitais de Kohn-Sham para o estado T₁ obtidos a partir de cálculos TD-DFT para [Eu(bind)₃(RcBPO)].

B.1 Taxas de transferência de energia intramolecular (ESI)

[Eu(tta)₃(RcBPO)]:

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 36125.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 5.10000 Ang
 sigma_0 (monopole) : 0.99540
 sigma_1 (dipole) : 0.67747

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 9.586e+04 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	0.763	17098	7.311e+02	0.000e+00	0.000e+00	7.311e+02
18	7F0	5D4	1.707	8539	1.637e+03	7.483e+01	1.562e+03	0.000e+00
29	7F1	5D3	1.226	12142	1.176e+03	2.894e-01	1.175e+03	0.000e+00
32	7F1	5G2	90.074	10105	8.635e+04	0.000e+00	0.000e+00	8.635e+04
33	7F1	5G3	5.351	9875	5.129e+03	2.191e+00	5.127e+03	0.000e+00

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 36125.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 5.10000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.99540
sigma_1 (dipole) : 0.67747

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 5.128e-16 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
18	7F0	5D4	54.141	-8539	2.776e-16	1.269e-17	2.649e-16	0.000e+00
32	7F1	5G2	40.461	-10105	2.075e-16	0.000e+00	0.000e+00	2.075e-16
33	7F1	5G3	5.209	-9875	2.671e-17	1.141e-20	2.670e-17	0.000e+00

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 22923.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 3.97000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98895
sigma_1 (dipole) : 0.67747

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 7.124e+08 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	88.179	3896	6.281e+08	0.000e+00	0.000e+00	6.281e+08
26	7F1	5D0	10.171	6002	7.245e+07	0.000e+00	0.000e+00	7.245e+07
28	7F1	5D2	1.645	1812	1.171e+07	0.000e+00	0.000e+00	1.171e+07

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 22923.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 3.97000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98895
sigma_1 (dipole) : 0.67747

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 8.999e+07 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
32	7F1	5G2	99.992	3097	8.998e+07	0.000e+00	0.000e+00	8.998e+07

[Eu(btff)₃(RcBPO)]:

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 37735.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.08000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98995
sigma_1 (dipole) : 0.68845

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 2.347e+05 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
18	7F0	5D4	2.634	10149	6.182e+03	9.389e+00	6.173e+03	0.000e+00
32	7F1	5G2	93.607	11715	2.197e+05	0.000e+00	0.000e+00	2.197e+05
33	7F1	5G3	2.760	11485	6.479e+03	1.996e-01	6.478e+03	0.000e+00

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 37735.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.08000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98995
sigma_1 (dipole) : 0.68845

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 6.809e-19 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
18	7F0	5D4	65.090	-10149	4.432e-19	6.730e-22	4.425e-19	0.000e+00
32	7F1	5G2	32.768	-11715	2.231e-19	0.000e+00	0.000e+00	2.231e-19
33	7F1	5G3	2.094	-11485	1.426e-20	4.392e-25	1.426e-20	0.000e+00

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 23730.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.08000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98995
sigma_1 (dipole) : 0.68845

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 3.865e+08 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	89.191	4703	3.447e+08	0.000e+00	0.000e+00	3.447e+08
26	7F1	5D0	8.879	6809	3.432e+07	0.000e+00	0.000e+00	3.432e+07
28	7F1	5D2	1.924	2619	7.438e+06	0.000e+00	0.000e+00	7.438e+06

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 23730.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.08000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98995
sigma_1 (dipole) : 0.68845

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 8.053e+07 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
32	7F1	5G2	99.999	2290	8.052e+07	0.000e+00	0.000e+00	8.052e+07

[Eu(dbm)₃(RcBPO)]:

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 34367.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 3.91000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98834
sigma_1 (dipole) : 0.69197

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 7.120e+06 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	2.261	15340	1.610e+05	0.000e+00	0.000e+00	1.610e+05
18	7F0	5D4	1.755	6781	1.249e+05	3.289e+03	1.216e+05	0.000e+00
29	7F1	5D3	0.703	10384	5.008e+04	2.293e+01	5.006e+04	0.000e+00
32	7F1	5G2	92.057	8347	6.555e+06	0.000e+00	0.000e+00	6.555e+06
33	7F1	5G3	2.191	8117	1.560e+05	1.208e+02	1.559e+05	0.000e+00

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 34367.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 3.91000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98834
sigma_1 (dipole) : 0.69197

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 1.828e-10 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
18	7F0	5D4	56.037	-6781	1.024e-10	2.696e-12	9.973e-11	0.000e+00
32	7F1	5G2	41.647	-8347	7.613e-11	0.000e+00	0.000e+00	7.613e-11
33	7F1	5G3	2.148	-8117	3.926e-12	3.041e-15	3.923e-12	0.000e+00

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 22812.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 3.91000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98834
sigma_1 (dipole) : 0.69197

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 8.768e+08 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	88.024	3785	7.718e+08	0.000e+00	0.000e+00	7.718e+08
26	7F1	5D0	10.361	5891	9.085e+07	0.000e+00	0.000e+00	9.085e+07
28	7F1	5D2	1.609	1701	1.411e+07	0.000e+00	0.000e+00	1.411e+07

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 22812.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 3.91000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98834
sigma_1 (dipole) : 0.69197

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 1.034e+08 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
32	7F1	5G2	99.986	3208	1.034e+08	0.000e+00	0.000e+00	1.034e+08

[Eu(aind)₃(RcBPO)]:

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 31297.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.31000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.99171
sigma_1 (dipole) : 0.67688

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 1.775e+07 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	12.200	12270	2.166e+06	0.000e+00	0.000e+00	2.166e+06
10	7F0	5L6	2.288	5972	4.061e+05	3.988e+05	7.319e+03	0.000e+00
15	7F0	5G6	1.060	4545	1.881e+05	1.848e+05	3.391e+03	0.000e+00
18	7F0	5D4	1.063	3711	1.888e+05	3.620e+04	1.526e+05	0.000e+00
28	7F1	5D2	1.032	10186	1.832e+05	0.000e+00	0.000e+00	1.832e+05
29	7F1	5D3	1.504	7314	2.670e+05	5.692e+02	2.664e+05	0.000e+00
32	7F1	5G2	77.309	5277	1.372e+07	0.000e+00	0.000e+00	1.372e+07
33	7F1	5G3	2.555	5047	4.535e+05	1.748e+03	4.518e+05	0.000e+00

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 31297.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.31000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.99171
sigma_1 (dipole) : 0.67688

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 8.932e-04 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
15	7F0	5G6	0.580	-4545	5.182e-06	5.089e-06	9.339e-08	0.000e+00
18	7F0	5D4	47.047	-3711	4.202e-04	8.057e-05	3.397e-04	0.000e+00
32	7F1	5G2	48.449	-5277	4.327e-04	0.000e+00	0.000e+00	4.327e-04
33	7F1	5G3	3.470	-5047	3.099e-05	1.194e-07	3.087e-05	0.000e+00

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 24380.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.31000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.99171
sigma_1 (dipole) : 0.67688

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 1.579e+08 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	89.865	5353	1.419e+08	0.000e+00	0.000e+00	1.419e+08
26	7F1	5D0	7.946	7459	1.255e+07	0.000e+00	0.000e+00	1.255e+07
28	7F1	5D2	2.180	3269	3.442e+06	0.000e+00	0.000e+00	3.442e+06

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 24380.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.31000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.99171
sigma_1 (dipole) : 0.67688

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 4.914e+07 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
32	7F1	5G2	100.000	1640	4.914e+07	0.000e+00	0.000e+00	4.914e+07

[Eu(bind)₃(RcBPO)]:

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 31120.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.07000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98988
sigma_1 (dipole) : 0.67020

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 3.565e+07 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	13.737	12093	4.898e+06	0.000e+00	0.000e+00	4.898e+06
10	7F0	5L6	1.069	5795	3.810e+05	3.609e+05	2.003e+04	0.000e+00
18	7F0	5D4	1.000	3534	3.566e+05	3.580e+04	3.208e+05	0.000e+00
28	7F1	5D2	1.126	10009	4.013e+05	0.000e+00	0.000e+00	4.013e+05
29	7F1	5D3	1.383	7137	4.929e+05	5.554e+02	4.924e+05	0.000e+00
32	7F1	5G2	78.196	5100	2.788e+07	0.000e+00	0.000e+00	2.788e+07
33	7F1	5G3	2.270	4870	8.094e+05	1.700e+03	8.077e+05	0.000e+00

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 31120.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.07000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98988
sigma_1 (dipole) : 0.67020

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 4.081e-03 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
18	7F0	5D4	45.701	-3534	1.865e-03	1.872e-04	1.678e-03	0.000e+00
32	7F1	5G2	50.611	-5100	2.065e-03	0.000e+00	0.000e+00	2.065e-03
33	7F1	5G3	3.184	-4870	1.299e-04	2.730e-07	1.297e-04	0.000e+00

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 24125.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.07000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98988
sigma_1 (dipole) : 0.67020

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 3.334e+08 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	89.616	5098	2.988e+08	0.000e+00	0.000e+00	2.988e+08
26	7F1	5D0	8.301	7204	2.767e+07	0.000e+00	0.000e+00	2.767e+07
28	7F1	5D2	2.076	3014	6.922e+06	0.000e+00	0.000e+00	6.922e+06

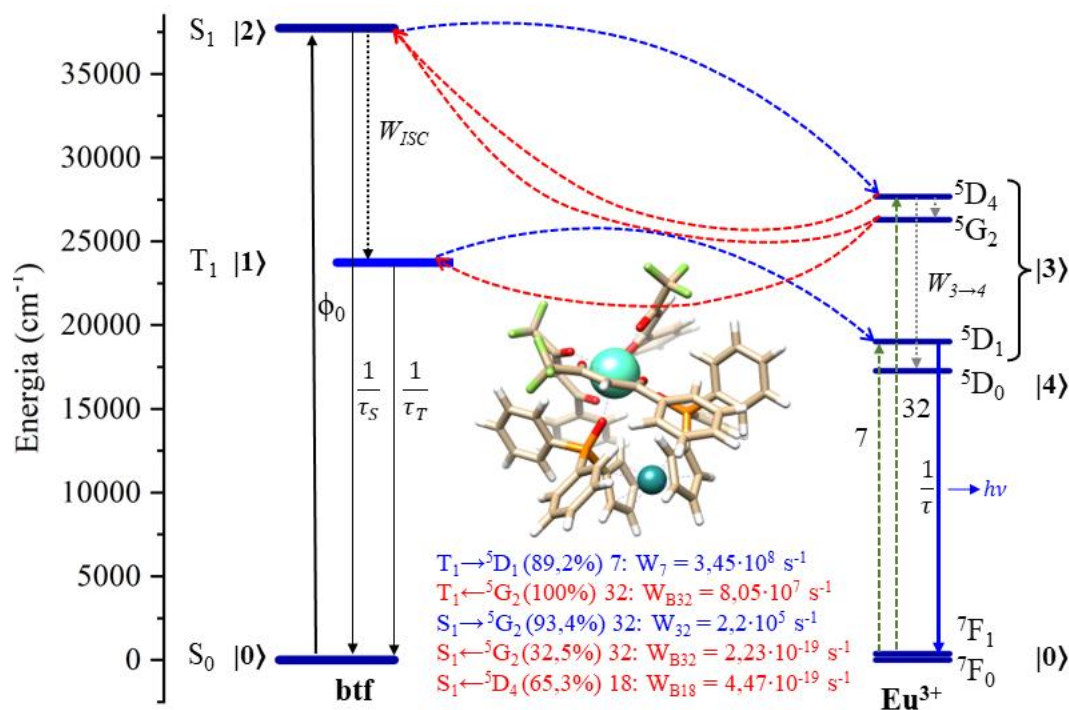
State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 24125.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.07000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98988
sigma_1 (dipole) : 0.67020

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 8.865e+07 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
32	7F1	5G2	100.000	1895	8.865e+07	0.000e+00	0.000e+00	8.865e+07



221

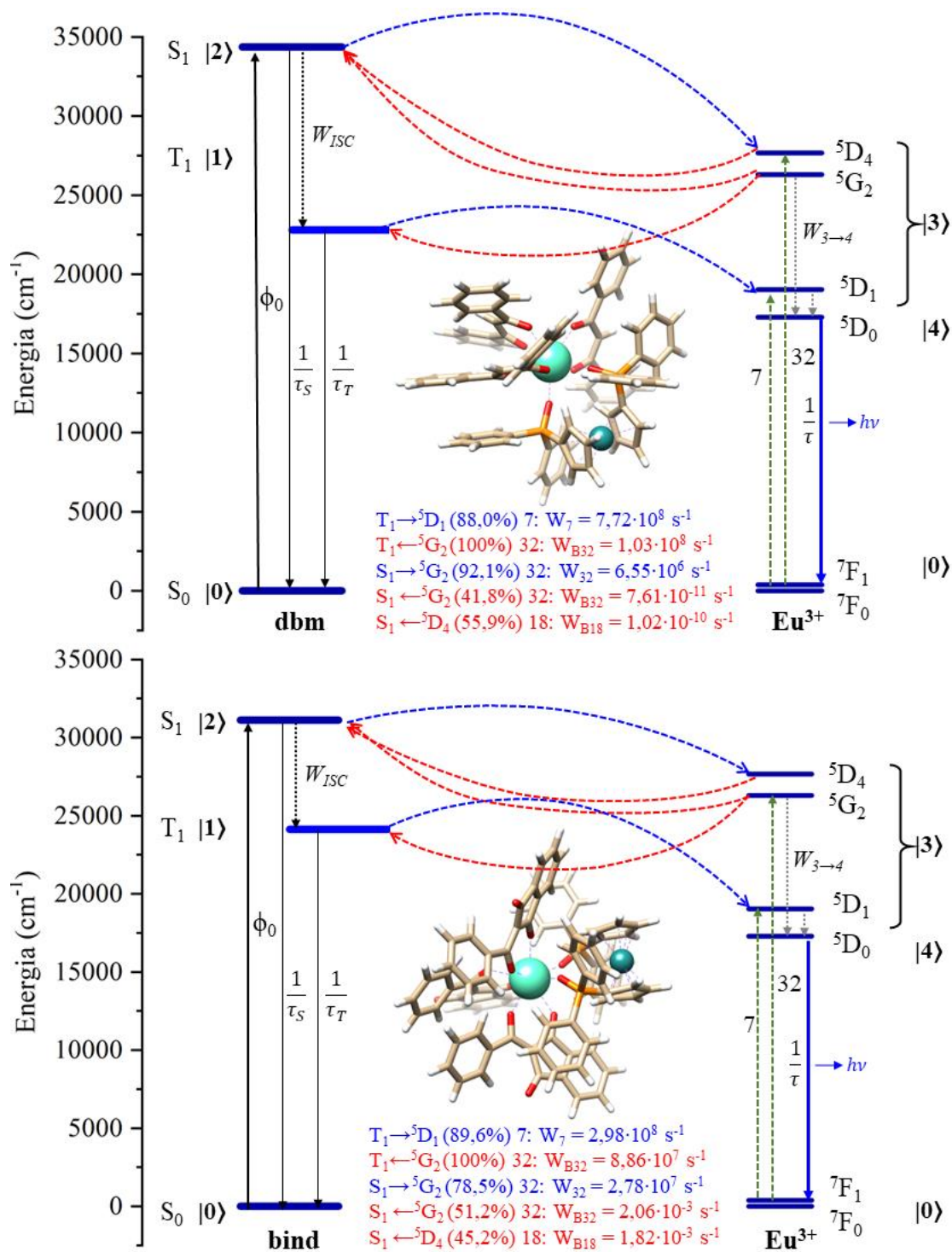


Figura B.12 Diagrama esquemático tipo Jablonski mostrando as taxas envolvidas no processo cinético para os complexos [Eu(dbm)₃(RcBPO)] e [Eu(bind)₃(RcBPO)], respectivamente. S₀ é o nível fundamental do ligante e ϕ é a taxa de povoamento S₀→S₁. W_{ISC} é a taxa de cruzamento intersistema S₁→T₁, $W_{3 \rightarrow 4}$ representa o decaimento não radiativo de níveis mais altos de Eu³⁺ para o nível de emissão ⁵D₀. τ_S e τ_T são os tempos de vida de decaimento de S₁ e T₁ excitados pelo ligante.

B.2 Modelo de equações de taxa

Com base nos diagramas esquemáticos de nível de energia na [Figura 5.8](#), a cinética da população pode ser descrita pelo seguinte modelo de equações de taxa para todos os complexos:

EDO	Condição inicial	Nível	
$\frac{dP_0}{dt} = -\phi P_0 + \frac{1}{\tau_S} P_2 + \frac{1}{\tau_T} P_1 + \frac{1}{\tau} P_4$	$P_0(0) = 1$	Fundamental	(B.1)
$\frac{dP_1}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_T} + W^T\right) P_1 + W_{ISC} P_2 + W_b^T P_3$	$P_1(0) = 0$	T ₁	(B.2)
$\frac{dP_2}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_S} + W^S + W_{ISC}\right) P_2 + W_b^S P_3 + \phi P_0$	$P_2(0) = 0$	S ₁	(B.3)
$\frac{dP_3}{dt} = -(W_b^S + W_b^T + W_{3\rightarrow 4}) P_3 + W^S P_2 + W^T P_1$	$P_3(0) = 0$	⁵ D ₁ → ⁵ L ₁₀	(B.4)
$\frac{dP_4}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau}\right) P_4 + W_{3\rightarrow 4} P_3$	$P_4(0) = 0$	⁵ D ₀	(B.5)

com P_N representando a população do nível $|N\rangle$ ([Figura 5.8](#)). τ_S , τ_T , e τ são os tempos de vida de decaimento dos níveis S₁, T₁ e ⁵D₀. Os valores dessas quantidades para complexos baseados em Ln variam de 10⁻⁹ a 10⁻⁶ s para τ_S , 10⁻⁶ a 10⁻³ s para τ_T e ~10⁻³ s para τ [1–3]. Adotamos os valores de $\tau = \tau_{obs}$ ([Tabela 4.19](#)), $\tau_S \cong 10^{-7}$ s e $\tau_T \cong 10^{-4}$ em nossas simulações. W_{ISC} é a taxa de cruzamento intersistemas S₁→T₁ que foi considerada igual a 10⁷ s⁻¹ [3–5].

É importante mencionar que as simulações populacionais usando as [Equações B1–B5](#) consideram as condições de contorno que garantem que a soma das populações em todos os níveis de energia seja constante em qualquer instante t . Assim, a seguinte relação deve ser preservada [6]:

$$\frac{1}{t_f} \sum_N \int_0^{t_f} P_N(t) dt = 1 \quad (\text{S11})$$

onde $t_f = 10$ ms é o tempo final e $P_N(t)$ é a população do estado N no tempo t ($0 \leq t \leq t_f$). A solução das equações de taxas para um caso específico permite prever a população de níveis emissores (P_E) do Ln³⁺ e, conseqüentemente, a intensidade de emissão $I = A_{rad} P_E$, onde A_{rad} são os coeficientes de emissão espontânea que podem ser calculados dos cálculos dos

parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [3,7–11] ou da área integrada do espectro de emissão para complexos baseados em Eu^{3+} (Tabela 4.19).

B.3 Referências

- [1] KASPRZYCKA, E. et al. Spectroscopic aspects for the Yb^{3+} coordination compound with a large energy gap between the ligand and Yb^{3+} excited states. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, p. 121072, 2022.
- [2] CARNEIRO NETO, A. N. et al. Rationalizing the Thermal Response of Dual-Center Molecular Thermometers: The Example of an Eu/Tb Coordination Complex. **Advanced Optical Materials**, p. 2101870, 2021.
- [3] CARNEIRO NETO, A. N. et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 56, p. 55–162, 2019.
- [4] EL-SAYED, M. A. Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 12, p. 2834–2838, jun. 1963.
- [5] KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. **Discuss. Faraday Soc.**, v. 9, n. c, p. 14–19, 1950.
- [6] BLOIS, L. et al. The role of the $\text{Eu}^{3+} {}^7\text{F}_1$ level in the direct sensitization of the ${}^5\text{D}_0$ emitting level through intramolecular energy transfer. **Journal of Luminescence**, p. 118862, 2022.
- [7] BRITO, H. F. et al. Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates. In: **PATAI'S Chemistry of Functional Groups**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [8] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.
- [9] OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.
- [10] CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3** Energy. Argonne, IL, United States: [s.n.].
- [11] MOURA, R. T. et al. JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. **Optical Materials: X**, v. 11, p. 100080, 2021.

Apêndice C

Artigo publicado

Enhancing the Luminescence of Eu(III) Complexes with the Ruthenocene Organometallic Unit as Ancillary Ligand

Jandeilson L. Moura, Israel F. Costa, Paulo R. S. Santos, Iran F. Silva, Renaldo T. Moura Jr., Albano N. Carneiro Neto,* Wagner M. Faustino, Hermi F. Brito, José R. Sabino, and Ercules E. S. Teotonio*



Cite This: *Inorg. Chem.* 2022, 61, 13510–13524



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

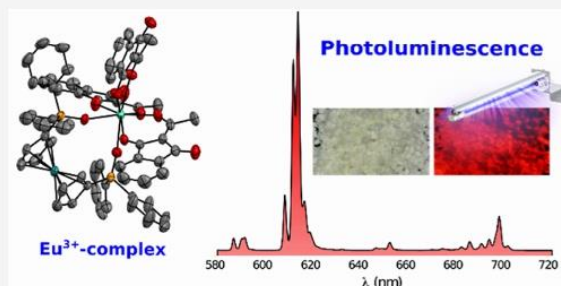


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Five novel Eu(III)- β -diketonate complexes containing ruthenocene ancillary ligands (1,1'-bis(diphenylphosphoryl)-ruthenocene—RcBPO) were synthesized and characterized. The coordination compounds presented the general formula $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{RcBPO})]$, where $\beta\text{-dik}$ stands for 2-thenoyltrifluoroacetate (tta), 3-benzoyl-1,1,1-trifluoroacetone (btf), 2-dibenzoylmethanate (dbm), 2-acetyl-1,3-indandione (aind), and 2-benzoyl-1,3-indandione (bind), and RcBPO stands for 1,1'-bis(diphenylphosphoryl)ruthenocene. The $[\text{Eu}(\text{aind})_3(\text{RcBPO})]$ complex crystallizes in a monoclinic Cc non-centrosymmetric space group with the europium site environment, assuming a bicapped trigonal prism coordination polyhedron with the symmetry point group close to C_{2v} . Photoluminescent properties for the solid-state samples were described in terms of excitation, emission, lifetime decay curves, and intrinsic and overall quantum yields. The replacement of the two coordinated H_2O molecules by the RcBPO ancillary ligand leads to great enhancements of the overall quantum yields (Q_{Eu}^{L}), with the minimum increment by a factor of 5 for the case of $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{RcBPO})]$ and the maximum enhancement of 270 times for the case of the $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RcBPO})]$ complex. In addition, theoretical calculations were carried out to model the spectroscopic properties of the investigated compounds. To obtain theoretical Judd–Ofelt parameters (Ω_2 , $\lambda = 2, 4$, and 6) and intramolecular energy transfer rates, the JOYSpecra web platform was employed using the structure obtained from density functional theory calculations. Hence, a rate equation model provided theoretical overall quantum yields, which are in great agreement with measured data.



INTRODUCTION

Over several decades, many studies have focused on the photoluminescent properties of trivalent lanthanide compounds. The interest in these materials is related to their huge range of practical applications from electroluminescent devices,^{1,2} biological luminescent probes,^{3–5} fiber-optic telecommunications systems,^{6,7} and the internet of things.^{8,9} It is worth mentioning that the spectroscopic properties of lanthanide coordination compounds come mainly from intraconfigurational-4f transitions, which are forbidden by Laporte's selection rule. Nonetheless, this rule can be relaxed due to the ligand field interactions, which are responsible for mixing opposite parity states belonging to excited electronic configurations (e.g., $4f^N$ and $4f^{N-1}5d^1$), as treated by Judd and Ofelt in 1962.^{10,11} Consequently, the forced electric dipole (FED) transitions may take place with low molar absorption coefficients ($\epsilon \sim 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). As a result, the intraconfigurational-4f transitions lead to absorption and emission spectra of Ln(III) materials exhibiting extremely narrow bands.¹² The relative intensities of these atom-like

bands are also dependent on the chemical environment nature such as symmetry and ligand's polarizabilities.^{7,13–16}

Considering the inefficiency of direct excitation into 4f levels, ligand molecules play the most important role in the luminescence lanthanide sensitization process.^{17–19} In this case, the indirect excitation pathway overcomes the intrinsic drawback of low absorption coefficients and may be described by the following steps: (a) excitation of an organic molecule from the ground to the first excited singlet state ($S_0 \rightarrow S_1$); (b) intersystem crossing (ISC) from the singlet to the low-lying excited triplet state ($S_1 \rightarrow T_1$); and (c) intramolecular energy transfer (IET) from the T_1 (or S_1) state to the lanthanide excited levels, $^{2S+1}L_J$. Thus, the Ln(III) ion might exhibit

Received: June 17, 2022

Published: August 19, 2022



Apêndice D

Produções em temas correlatos

David O. Olawale · Okenwa O.I. Okoli
Ross S. Fontenot · William A. Hollerman
Editors

Triboluminescence

Theory, Synthesis, and Application

 Springer

Editors

David O. Olawale
Industrial and Manufacturing
Engineering Department
FAMU-FSU College of Engineering
Tallahassee, FL, USA

Ross S. Fontenot
Naval Surface Warfare Center
Bethesda, MD, USA

Okenwa O.I. Okoli
Industrial and Manufacturing
Engineering Department
FAMU-FSU College of Engineering
Tallahassee, FL, USA

William A. Hollerman
Department of Physics
University of Louisiana
Lafayette, LA, USA

ISBN 978-3-319-38841-0 ISBN 978-3-319-38842-7 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-319-38842-7

Library of Congress Control Number: 2016944358

© Springer International Publishing Switzerland 2016

This work is subject to copyright. All rights are reserved by the Publisher, whether the whole or part of the material is concerned, specifically the rights of translation, reprinting, reuse of illustrations, recitation, broadcasting, reproduction on microfilms or in any other physical way, and transmission or information storage and retrieval, electronic adaptation, computer software, or by similar or dissimilar methodology now known or hereafter developed.

The use of general descriptive names, registered names, trademarks, service marks, etc. in this publication does not imply, even in the absence of a specific statement, that such names are exempt from the relevant protective laws and regulations and therefore free for general use.

The publisher, the authors and the editors are safe to assume that the advice and information in this book are believed to be true and accurate at the date of publication. Neither the publisher nor the authors or the editors give a warranty, express or implied, with respect to the material contained herein or for any errors or omissions that may have been made.

Printed on acid-free paper

This Springer imprint is published by Springer Nature
The registered company is Springer International Publishing AG Switzerland

Chapter 3

Mechanoluminescence of Coordination Compounds

Ercules Epaminondas Sousa Teotonio, Wagner Mendonça Faustino, Hermi Felinto Brito, Maria Claudia França Cunha Felinto, Jandeilson Lima Moura, Israel Ferreira Costa, and Paulo Roberto Silva Santos

Abbreviations

acac [−]	Acetylacetonate
acbz	1,4-Diacetylbenzene
acetbz	1,4-Diacetoxybenzene
APY	4-Aminopyridinium
bipy	2,2′-Bipyridine
BIPYPO	3,3′-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2′-bipyridine
BL	Bioluminescence
CL	Chemiluminescence
dbm [−]	Dibenzoylmethanate
dia	4,5-Diazafluoren-9-one
dmbp	4,4′-Dimethyl-2,2′-bipyridinate
dmdpy	4,4′-Dimethyl-2,2′-bipyridyl ligand
DMPY	1,4-Dimethylpyridinium
dmtph	1,4-Dimethylterephthalate

E.E.S. Teotonio (✉) • W.M. Faustino • J.L. Moura • I.F. Costa • P.R. Silva Santos
Department of Chemistry, Federal University of Paraíba, Cidade Universitária, João Pessoa,
PB 58051-970, Brazil
e-mail: ercteot@gmail.com; wmfaustino@quimica.ufpb.br; jandeilsonlimamoura@hotmail.com; israelqi@hotmail.com; roberto.santos.p.s@outlook.com

H.F. Brito
Department of Fundamental Chemistry, University of São Paulo, São Paulo,
SP 05508-000, Brazil
e-mail: hefbrito@iq.usp.br

M.C.F.C. Felinto
Institute of Nuclear Energy and Research, Av. Prof Lineu Prestes 2242 Cidade Universitária,
São Paulo, SP 05508-000, Brazil
e-mail: mfelinto@ipen.br

© Springer International Publishing Switzerland 2016
D.O. Olawale et al. (eds.), *Triboluminescence*, DOI 10.1007/978-3-319-38842-7_3

39

Tuning Emitting Color of Electroluminescent Devices Containing Tris(2-acyl-1,3-indandione)aluminum(III) Complexes as Emitting Layers

Israel F. Costa,^a Jandeilson L. Moura,^a Rian E. Aderne,^b Harold C. Avila,^{b,c}
Marco Cremona,^b Hermi F. Brito,^d Maria Cláudia F. C. Felinto,^e Wagner M. Faustino^a
and Ercules E. S. Teotonio^{*a}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58051-970 João Pessoa-PB, Brazil

^bDepartamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio),
22453-970 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

^cPrograma de Física, Universidad del Atlántico, Sede Norte Km 7, Vía Puerto Colombia, Atlántico, Colombia

^dDepartamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo,
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000 São Paulo-SP, Brazil

^eInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CQMA), Av. Prof. Lineu Prestes, 2242,
05508-000 São Paulo-SP, Brazil

In this study, a novel type of tris(2-acyl-1,3-indandione)-aluminum(III) coordination compounds of the general formula $[\text{Al}(\text{acind})_3]\text{H}_2\text{O}$, where 2-acyl-1,3-indandione (acind), 2-acetyl-1,3-indandione (aind), 2-benzoyl-1,3-indandione (bind), and 4-methyl-2-benzoyl-1,3-indandione (mbind), were synthesized and characterized by elemental analysis (CHN), Fourier transform infrared (FTIR) and nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopies, thermal analysis (TG/DTG and DTA), and optical absorption spectroscopy in the UV-Vis region. These compounds present remarkably high green luminescence in powder and in thin-film forms. However, when these compounds are applied in glass/ITO/ β -NPB/spiro-2CBP/[Al(acind)₃]/Al and glass/ITO/ β -NPB/[Al(acind)₃]/LiF/Al electroluminescent devices, where spiro-2CBP is 2,7-bis(carbazol-9-yl)-9,9-spirobifluorene and β -NPB is *N,N'*-bis(naphthalen-2-yl)-*N,N'*-bis(phenyl)-benzidine, the emission color tuned from green to red, reflecting a change from the direct charge recombination in the emitting layer of the [Al(acind)₃] complexes to an exciplex-based emission in which [Al(acind)₃] complexes and spiro 2-CBP acted as acceptor and donor, respectively. These results suggest that [Al(acind)₃] complexes have potential applications as molecular light converter materials for fabricating new electroluminescent devices.

Keywords: tris(2-acyl-1,3-indandione)aluminum(III), OLED, red and green light emitting, tuning emitting colors, electroluminescence

Introduction

Since 1987, when Tang and VanSlyke¹ reported for the first time on the electroluminescent property of aluminum 8-hydroxyquinolate complex (Alq₃) as both green emitter and electron-transporting material, studies on organic light-emitting diodes (OLEDs) have mainly focused on two features: (i) understanding the transport and recombination of charges in electroluminescent devices based on small molecules, and (ii) development of new materials that can act efficiently as either an electron (ETL) or hole (HTL) transporting layer, or as an emitting layer.²⁻⁵ Although

OLEDs have great potential application for flat panel displays and eco-friendly light sources, many of these systems present low internal and external quantum efficiencies.

It is well known that 25% of singlet and 75% of triplet excited states are formed in OLEDs upon charge recombination, in accordance with spin statistics. Generally, the triplet state (T_1) undergoes efficient deactivation processes via nonradiative decay to the singlet ground state (S_0), at room temperature, which may drastically limit the internal quantum efficiency (IQE). Different strategies have been applied, however, to decrease the loss of energy, leading to new electronic devices with IQE that can reach 100%, such as (i) the use of heavy ions in the organic emitting layer to increase radiative decay

*e-mail: teotonioees@quimica.ufpb.br