



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

TESE DE DOUTORADO

**SOBRE AS DIFERENÇAS NAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES DOS COMPLEXOS
MONONUCLEARES E BINUCLEARES Eu/Tb-2-
HIDROXIBENZOATO COM 1,10-FENANTROLINA: UM
ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL**

ELAINE DA SILVA VASCONCELOS

JOÃO PESSOA - PB - BRASIL

ABRIL/2024



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

TESE DE DOUTORADO

SOBRE AS DIFERENÇAS NAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES DOS COMPLEXOS
MONONUCLEARES E BINUCLEARES Eu/Tb-2-
HIDROXIBENZOATO COM 1,10-FENANTROLINA: UM
ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL

ELAINE DA SILVA VASCONCELOS

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

Orientador: Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino

JOÃO PESSOA - PB - BRASIL

ABRIL/2024

V331s Vasconcelos, Elaine da Silva.

Sobre as diferenças nas propriedades fotoluminescentes dos complexos mononucleares e binucleares Eu/Tb-2-Hidroxibenzoato com

1,10-Fenantrolina : um estudo teórico-experimental /Elaine da Silva Vasconcelos. - João Pessoa, 2024.

127 f. : il.

Orientação: Wagner de Mendonça Faustino. Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Química. 2. Carboxilatos aromáticos. 3. Estruturacristalina. 4. Transferência de energia. 5. Propriedades fotoluminescentes. I. Faustino, Wagner de Mendonça. II. Título.

UFPB/BC

CDU 54(043)

Sobre as diferenças nas propriedades fotoluminescentes dos complexos mononucleares e binucleares Eu/Tb-2-hidroxibenzoato com 1,10-fenantrolina: um estudo teórico-experimental.

Trabalho de Tese do curso de Doutorado apresentada pela aluna ELAINE DA SILVA VASCONCELLOS e aprovada pela Comissão Examinadora composta abaixo, realizada no dia 29 de abril de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **WAGNER DE MENDONCA FAUSTINO**
Data: 16/05/2024 10:00:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Wagner de Mendonça
Faustino DQ/UFPB

Orientador/Presidente

Documento assinado digitalmente
 **HERMI FELINTO DE BRITO**
Data: 13/05/2024 16:29:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Hermi
Felinto de Brito
USP/São Paulo-SP

Examinador

Documento assinado digitalmente
 **SEVERINO ALVES JUNIOR**
Data: 02/05/2024 15:58:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Severino
Alves Júnior
UFPE/Recife-PE

Examinador

Documento assinado digitalmente
 **RENALDO TENÓRIO DE MOURA JUNIOR**
Data: 15/05/2024 09:14:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Renaldo Tenório de
Moura Júnior CCSA/Areia-UFPB

Examinador

Documento assinado digitalmente
 **ARY DA SILVA MAIA**
Data: 15/05/2024 15:24:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ary da
Silva Maia
DQ/UFPB

Examinador

RESUMO

Este estudo apresenta uma investigação abrangente sobre as propriedades estruturais e luminescentes de compostos de íons lantanídeos com ligantes 2-hidroxibenzoato e 1,10-fenantrolina, com foco nos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} em sistemas simples e mistos. As estruturas de raio X do composto binuclear e do composto mononuclear foram determinadas, apresentando ambas estruturas cristalinas triclinicas, e geometria de coordenação distintas. Uma análise comparativa das propriedades luminescentes entre estes compostos revelou diferenças significativas nas taxas de decaimento não radiativo do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , sugerindo potenciais canais de supressão da luminescência. A investigação estendeu-se a sistemas mistos contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , tendo sido observado transferência de energia eficiente do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} , especialmente em temperatura ambiente. Três modelos, incluindo dois novos propostos neste trabalho, foram considerados para modelar a transferência de energia nos sistemas mistos e, por meio de uma investigação teórico-experimental detalhada observou-se que variações nos tempos de vida do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} nos compostos, assim como nos seus análogos mistos, contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , resultam principalmente de processos de decaimento multifônon. No entanto, os estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia desempenham um papel fundamental na supressão da luminescência nos complexos binucleares de Eu^{3+} e nas misuras Eu/Tb , em comparação com os análogos mononucleares. Além disso, os modelos também envolvem equação de taxas, fornecendo o rendimento quântico absoluto e intrínseco teóricos, esse último apresentando discrepância com os dados medidos experimentalmente para o composto binuclear de Eu^{3+} e excelente concordância para o mononuclear de Eu^{3+} , tanto a temperatura ambiente como a temperatura de nitrogênio líquido.

Palavras chaves: carboxilatos aromáticos, estrutura cristalina, transferência de energia, propriedades fotoluminescentes.

ABSTRACT

This study presents a comprehensive investigation into the structural and luminescent properties of lanthanide 2-hydroxybenzoate compounds, focusing on Eu^{3+} and Tb^{3+} ions in both single and mixed systems. The X-ray structures of binuclear compound and mononuclear compound were determined, both showing distinct triclinic crystal structures and coordination geometry. A comparative analysis of luminescent properties between these compounds unveiled significant differences in the nonradiative decay rates of the $^5\text{D}_0$ level of Eu^{3+} ions, suggesting potential luminescence suppression channels. The investigation extended to mixed Eu^{3+} - Tb^{3+} systems, demonstrating efficient Tb^{3+} to Eu^{3+} energy transfer, especially at room temperature. Three models, including two novel ones proposed in this study, were considered to model energy transfer in mixed systems. Our theoretical-experimental investigation reveals that variations in lifetimes of the emitting level $^5\text{D}_0$ of Eu-2-OHBz mononuclear and binuclear complexes, or mixed Eu/Tb-2-OHBz complexes, with 1,10-phenanthrolines, primarily result from multiphonon decay processes. However, low-energy ligand-to-metal charge transfer (LMCT) states play a key role in suppressing luminescence in the binuclear Eu^{3+} complexes and Eu/Tb mixtures, compared to mononuclear analogues. Furthermore, the models also involve a rate equation, providing the theoretical absolute and intrinsic quantum yield, the latter showing discrepancy with experimentally measured data for the binuclear Eu^{3+} compound and excellent agreement for the mononuclear Eu^{3+} , both at room temperature and at liquid nitrogen temperature.

Keywords: aromatic carboxylate, crystal structure, energy transfer, photoluminescent properties.

SUMÁRIO

1	Introdução e Objetivos	15
1.1	Introdução.....	15
1.2	Objetivos.....	17
1.2.1	Objetivo geral.....	17
1.2.2	Objetivos específicos.....	17
2	Referencial Teórico	18
2.1	Lantanídeos.....	18
2.2	Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes.....	18
2.3	Sensibilização da luminescência: efeito antena.....	20
2.4	Espectroscopia dos íons lantanídeos trivalentes.....	22
2.5	Decaimento Multifônon (DM).....	25
2.6	Estados de transferência de carga em complexos de íons lantanídeos trivalentes.....	26
2.7	Carboxilatos aromáticos de íons lantanídeos.....	30
2.8	Transferência de energia entre íons lantanídeos.....	35
3	Procedimentos experimentais	39
3.1	Solventes e Reagentes.....	39
3.2	Sínteses.....	39
3.2.1	Sínteses dos sais dos íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}).....	39
3.2.2	Sínteses dos complexos carboxilatos aromáticos de íons lantanídeos com 1,10-phenantrolina.....	40
3.2.3	Síntese dos sistemas mistos Eu/Tb-2-OHBz com uma ou duas 1,10-phenantrolinas.....	42
3.3	Medidas instrumentais	42
3.3.1	Titulação complexométrica dos íons lantanídeos trivalentes.....	42
3.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	43
3.3.3	Espectroscopia molecular eletrônica por reflectância difusa.....	43
3.3.4	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.....	43
3.3.5	Espectroscopia de luminescência.....	43
3.3.6	Análises termogravimétricas.....	44
3.3.7	Difração de raios x em monocristal.....	44
3.3.8	Procedimentos teórico-computacionais.....	44

3.3.8.1	Taxas de transferência de energia molecular.....	45
3.3.8.2	Equação de taxa.....	50
3.3.9	Script de coeficientes de ocorrência Tb-Eu.....	51
4	Resultados e discussões.....	52
4.1	Dados de titulação complexométrica e análise elementar.....	52
4.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.	52
4.3	Análise termogravimétrica dos complexos de íons Ln ³⁺	53
4.4	Espectroscopia molecular por reflectância difusa.....	56
4.5	Estruturas de raio X (método de monocristal) dos compostos.....	57
4.6	Espectroscopia de luminescência dos compostos	62
4.6.1	Fosforescência dos complexos do íon Gd ³⁺	62
4.6.2	Espectroscopia de Luminescência dos complexos de Tb ³⁺ e Eu ³⁺	64
4.6.3	Curvas de decaimento de luminescência e parâmetros de intensidade dos complexos do íon Eu ³⁺ e rendimentos quânticos.....	69
4.6.4	Transferência de energia em complexo mistos de íons lantanídeos Tb ³⁺ e Eu ³⁺	72
	Referências.....	81
5	Conclusões e perspectivas.....	86
5.1	Considerações Finais	94
5.2	Perspectivas.....	
	Anexos.....	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mecanismo de sensibilização da luminescência em complexos de íons lantanídeos.....	15
Figura 2	Diagrama que demonstra o desdobramento do termo $^{2S+1}L_J$ dos níveis de energia do íon Ln^{3+} , devido à perturbação do campo ligante	20
Figura 3	Processos de transferência de energia em complexos de íons lantanídeos.....	21
Figura 4	Diagrama de níveis de energia que corresponde a um complexo de Eu^{3+} que apresenta banda de transferência de carga.....	27
Figura 5	Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga.....	28
Figura 6	Estrutura do complexo monomérico $[Dy(p-HL)_3(phen)(H_2O)]$	31
Figura 7	Estrutura molecular do complexo dimérico $[Eu(3-OH-Benz)_3(H_2O)_3]_2$	31
Figura 8	Estrutura molecular do complexo $(NH_4)[Eu(sal)_4(phen)_2]$	32
Figura 9	Estrutura dos complexos $[Ho_3(HSA)_5(SA)_2(phen)_3]$, $[Er_3(HSA)_5(SA)_2(phen)_3]$ e $[Sm_2(HSA)_2(SA)_2(phen)_3]$	34
Figura 10	Diagrama de níveis de energia dos ligantes e do íon Ln^{3+} nos complexos $[Ln(Sal)_3phen]$	35
Figura 11	Espectro de emissão dos complexos $[Eu_{0.5}Tb_{0.5}(L)_3(H_2O)_2]$ (4), $[Eu(L)_3(H_2O)_2]$ (1) e $[Tb(L)_3(H_2O)_2]$	36
Figura 12	Esquema de níveis de energia que mostra o processo de transferência de energia no complexo heterodinuclear.....	37
Figura 13	Diagrama de energia do $[EuTb(tmh)_6(dpbb)]$	38
Figura 14	Esquema utilizado na síntese dos complexos $(Hphen)_2[Ln_2(2-OHBz)_8(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ($Ln = Eu(1a)$; $Tb(1b)$; $Gd(1c)$; $Eu_{75\%}Tb_{25\%}(1d)$; $Eu_{50\%}Tb_{50\%}(1e)$; $Eu_{25\%}Tb_{75\%}(1f)$	41
Figura 15	Esquema utilizado na síntese dos complexos $[Ln(2-OHBz)_3(phen)_2] \cdot PhMe$ ($Ln = Eu(2a)$; $Tb(2b)$; $Gd(2c)$; $Eu_{75\%}Tb_{25\%}(2d)$; $Eu_{50\%}Tb_{50\%}(2e)$; $Eu_{25\%}Tb_{75\%}(2f)$	42
Figura 16	Representação esquemática do estudo teórico-computacional.....	45

		53
Figura 17	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos: a) 1a, 1b, 1c (Hphen) ₂ [Ln ₂ (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O Ln= Eu 1a , Tb 1b , Gd 1c e b) 2a, 2b, 2c [Ln(2-OHBz) ₃ (phen) ₂]·PhMe Ln= Eu 2a , Tb 2b , Gd 2c	55
Figura 18	Curva TG dos complexos [Ln(o-OHBz) ₃ (phen) ₂]·PhMe Ln= Eu 2a , Tb 2b , Eu _{75%} Tb _{25%} 2d , Eu _{50%} Tb _{50%} 2e e Eu _{25%} Tb _{75%} 2f	57
Figura 19	Espectros de reflectância difusa dos complexos: a) (Hphen) ₂ [Ln ₂ (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O Ln= Eu 1a , Gd 1c e b) [Ln(2-OHBz) ₃ (phen) ₂]·PhMe Ln= Eu 2a e Gd 2c	59
Figura 20	Representação Ortep dos cristais referente aos compostos a) 1a ·2H ₂ O e b) 2a ·C ₇ H ₈ e seus respectivos poliedros de coordenação...	62
Figura 21	a) Planos centrado no centroide dos ligantes (Cg ₁ e Cg ₄ : 2-hidroxibenzoato e (Cg ₂ e Cg ₃ : Hphen ⁺) para 1a ; b) Interações entre os centroides 1-4.....	63
Figura 22	Espectro de emissão dos complexos 1c, 2c e phen.H ₂ O registrados a 77 K, com excitação em 360 nm: (1c) (Hphen) ₂ [Gd ₂ (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O; (2c) [Gd(2-OHBz) ₃ (phen) ₂]·PhMe.....	64
Figura 23	Espectro de excitação dos complexos (Hphen) ₂ [Tb ₂ (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O 1b (a) e [Tb(o-OHBz) ₃ (phen) ₂]·PhMe 2b (b) registrados as temperaturas de 300 K e 77 K, com emissão em 545 nm.....	68
Figura 24	Espectro de excitação dos complexos (Hphen) ₂ [Eu ₂ (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂] 1a (a) e [Eu(2-OHBz) ₃ (phen) ₂] 2a (b) registrados as temperaturas de 300 K e 77 K, com emissão em 612 nm.....	70
Figura 25	Espectros de emissão dos complexos {(1a) (Hphen) ₂ [Eu ₂ (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂]; (1b) (Hphen) ₂ [Tb ₂ (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂]; (1e) (Hphen) ₂ [Eu _{50%} Tb _{50%} (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂]. (2a) [Eu(2-OHBz) ₃ (phen) ₂]; (2b) [Tb(2-OHBz) ₃ (phen) ₂]; (2e) [Eu _{50%} Tb _{50%} (2-	

	OHBz) ₃ (phen) ₂ }] registrados as temperaturas de 300 K e 77 K, com excitação em 360 nm.....	71
Figura 26	Espectro de excitação à temperatura ambiente dos complexos com emissão monitorada em aproximadamente 612 e 545 nm. a) (1a) (Hphen) ₂ [Eu ₂ (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂]; (1b) (Hphen) ₂ [Tb ₂ (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂]; (1e) (Hphen) ₂ [Eu _{50%} Tb _{50%} (2-OHBz) ₈ (H ₂ O) ₂] e b) (2a) [Eu(2-OHBz) ₃ (phen) ₂]; (2b) [Tb(2-OHBz) ₃ (phen) ₂]; (2e) [Eu _{50%} Tb _{50%} (2-OHBz) ₃ (phen) ₂].....	76
Figura 27	Tempo de vida de luminescência com a dependência da excitação, registrados a temperatura ambiente para os sistemas a) (1) e b) (2)	77
Figura 28	Diagramas de transferência de energia molecular a) sistema (1) e b) sistema (2)	78
Figura 29	Distâncias menores entre os lantanídeos representadas por poliédricos de cor vermelha para os íons európio e verde para os íons térbio no arranjo cristalino para a) sistema (1) e b) sistema (2) em simulações Eu _{50%} Tb _{50%} (1e e 2e) com base no arranjo cristalino das supercélulas 1a e 2a	81
Figura 30	Comparação entre tempos de vida experimentais e teóricos (modelos 1, 2 e 3) com excitações em 326.5, 348.5, 360.0, 392.5 e 480.0 nm para 1e em a) λ _{emis.} = 545 nm e b) λ _{emis.} = 612 nm e para 2e em c) λ _{emis.} = 545 nm e d) λ _{emis.} = 612 nm. (*τ ₀ correspondente a excitação em 525.5 nm).....	83

LISTA DE TABELA

Tabela 1	Reagentes e solventes utilizados.....	39
Tabela 2	Porcentagens de Ln^{3+} , carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos $(\text{Hphen})_2[\text{Eu}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1a), $(\text{Hphen})_2[\text{Tb}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1b), $(\text{Hphen})_2[\text{Gd}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1c), $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (2a), $[\text{Tb}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (2b) e $[\text{Gd}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (2c).....	53
Tabela 3	Dados termoanalíticos dos compostos estudados.....	58
Tabela 4	Dados cristalográficos dos complexos $1a \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $2a \cdot \text{PhMe}$	60
Tabela 5	Energia experimental do estado singleto (S_1), tripleto (T_1) e TCLM.....	66
Tabela 6	Taxas radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e de decaimento espontâneo total (A_{total}), parâmetros de intensidade experimental (Ω_λ), rendimento quântico teórico extrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{\text{L calc.}}$), rendimento quântico (Eu) teórico intrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{\text{calc.}}$), rendimento quântico (Eu) experimental intrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{\text{exp. Eu}}$) e o tempo de vida de emissão () obs dos compostos 1a e 2a , nas temperaturas 300 e 77 K.....	74

É justo que muito custe o que muito vale.

Santa Teresa D'Ávila

AGRADECIMENTOS

A minha família pela compreensão, incentivo, paciência, e por respeitarem os momentos de angústia e me ajudarem a passar por mais uma etapa da minha vida. Meu amor e admiração por vocês são incalculáveis.

À minha mãe Marta (*in memoriam*), pela grande educadora que foi e que tudo fez para minha formação.

Ao professor e orientador Dr. Wagner de Mendonça Faustino, pela orientação, competência, oportunidade e exemplo de dedicação à pesquisa.

Ao professor Dr. Ercules Epaminondas de S. Teotonio, por estar sempre à disposição para ajudar, pelas críticas construtivas, momentos de aprendizado, contribuições e sugestões para realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Oscar Malta por todos os esclarecimentos, contribuições acadêmicas de fundamental importância e por sempre está disposto a ajudar.

Ao Prof. Dr. Sinha Shyama pelas contribuições e por ter iniciado os estudos que fundamentou este trabalho.

Ao Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon (IQSC) e a Prof. Dra. Rafaela Bernardo Provazi Pesci pelas medidas de difração de Raio X e pelo refinamento das estruturas cristalográficas.

Ao professor Dr. Ari Maia pela participação na banca de qualificação e valiosas sugestões.

Aos professores Gilberto Sá e Severino Júnior, por possibilitarem o acesso ao Laboratório de Terras Raras-BSTR e realização das análises de luminescência. A Leonis da Luz do Laboratório de Terras Raras (BSTR) pela disponibilidade e apoio durante as medidas.

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

À Renato pela disponibilidade em auxiliar, sugestões dadas e por todo esforço incansável ao longo deste trabalho.

À Iran pela colaboração nos cálculos teóricos, paciência, competência e todo apoio sempre recebido.

Aos amigos, Jacqueline, Nathália, Geórgia, Bruna, Israel, Gilvan, Victor Hugo, Paulo, Jandeilson, Clarissa e José pela grande contribuição acadêmica e por todo apoio.

Às amigas, Débora, Jaqueline, Maria, Luedma, Josi e Thaís por sempre estarem torcendo pelas minhas conquistas.

À minha prima Iasminie pelos momentos inesquecíveis de força e alegria.

À Deus, por me permitir alcançar essa vitória e colocar em minha vida pessoas especiais, sobretudo, por sempre me dá sinais de que desistir não seria a melhor opção.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Aos meus filhos Theo e Pedro, sou intimamente grata, vocês me impulsionam a ir além.

LISTA DE SÍMBOLOS

2-OHBz – 2-hidroxibenzoato

PhMe – Tolueno

phen – 1,10-phenantrolina

DEF – Dipolo elétrico forçado

AD – Acoplamento dinâmico

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

SOM – Modelo de Recobrimento Simples (*Simple Overlap Model*)

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

JOYSpectra – Programa Judd-Ofelt Spectroscopy

A_{nrad} – Taxa de decaimento não-radiativo

A_{rad} – Taxa de decaimento radiativo

A_{total} – Taxa de decaimento total

τ – Tempo de vida

χ – Fator de correção de Lorentz

Ω_λ – Parâmetro de intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$

Ln^{3+} – Íon lantanídeo trivalente

TG – Termogravimetria

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

TCLM – Transferência de carga ligante-metal

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

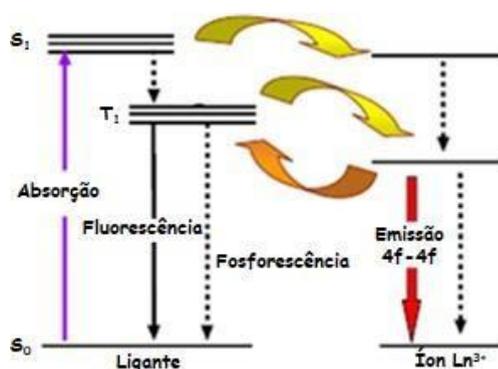
Capítulo 1 - Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Os estudos sobre compostos de coordenação contendo íons lantanídeos trivalentes têm motivado trabalhos de diversos grupos de pesquisadores, em função das propriedades luminescentes destes íons que possibilitam uma grande variedade de aplicações. Dentre elas, destacam-se a tecnologia dos dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), visando aplicações em "displays" e iluminação no estado sólido, em aplicações biológicas baseadas principalmente, em suas propriedades luminescentes e magnéticas [1,2-4]. Além disso, os compostos destes íons podem ser aplicados como marcadores luminescentes em fluoroimunoensaio (para investigação de enzimas, células e hormônios, por exemplo) [2], no desenvolvimento de sondas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para aplicações biomédicas [5], e como agente de contraste em ressonância magnética nuclear por imagem (compostos de Gd^{3+}) [6].

Para que estes compostos apresentem intensas bandas de absorção e emissão de radiação é necessário que o ligante orgânico absorva energia e a transfira para os níveis de energia excitados do centro metálico (Figura 1). Neste processo, denominado de *efeito antena*, a eficiência da transferência de energia ligante-metal é dependente da energia do estado tripleto excitado do ligante, que deve ser próxima e acima do nível emissor do íon lantanídeo [7].

Figura 1- Mecanismo de sensibilização da luminescência em complexos de íons lantanídeos.



Fonte: Adaptado de [7].

Nos compostos de íons lantanídeos, além de bandas finas atribuídas das transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f^N \leftrightarrow 4f^N$, observadas nos espectros de absorção na região do visível, também podem ser observadas transições interconfiguracionais $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d^1$ e

transições de transferência de carga ligante-metal (TCLM), que aparecem nos espectros como bandas largas. Estas são observadas em baixa energia, quando o ligante possui baixo potencial de oxidação e o íon metálico alta afinidade eletrônica [8]. Desta forma, alguns compostos de carboxilatos aromáticos que contêm grupos doadores de elétrons, podem gerar estados de transferência de carga de baixa energia em complexos do íon Eu^{3+} [9].

A síntese e as propriedades espectroscópicas de Ln-2-OHBz com ligante fenantrolina (Ln: Eu e Tb) foram relatadas em vários artigos [60, 78, 93, 107, 108]. O complexo do íon Eu^{3+} com ligante 2-hidroxibenzoato foi descrito como cristais amarelos com fraca intensidade de luminescência na região vermelha característica do íon Eu^{3+} . Estas propriedades foram atribuídas a um estado TCLM de baixa energia, que atua como um eficiente canal supressor de luminescência [47, 67, 78, 93, 105, 116, 136, 139-141]. Por outro lado, o complexo análogo do íon Tb^{3+} é um composto branco que apresenta forte intensidade de luminescência na região verde do espectro. Curiosamente, várias fórmulas diferentes foram propostas para estes compostos, incluindo moléculas de água coordenadas ou em rede em alguns casos. No entanto, os dados de raios X revelaram que o composto Tb é um sistema dimérico de fórmula $(\text{Hphen})_2[\text{Tb}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [91]. Por outro lado, nenhuma estrutura de raios X foi relatada para o composto $\text{Tb}(2\text{-OHBz})_3\text{phen}$.

É importante destacar que com base nas referências bibliográficas acerca dos complexos derivados de carboxilatos aromáticos, há mais de meio século, Sinha e Butter [107] relataram a síntese e as propriedades luminescentes do complexo $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2]$, que foi descrito como um composto branco com luminescência comparável à do $[\text{Eu}(\text{benzoato})_3(\text{fen})_2]$, mas muito superior ao $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3\text{fen}]$. Além disso, complexos ternários sólidos da composição $[\text{M}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2]$ foram preparados por Sinha e Irving [108] $[\text{M} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}]$, eles estudaram o comportamento de extração e a caracterização desses complexos ternários. Surpreendentemente, até onde sabemos a diferença considerável nas propriedades fotofísicas entre estes dois tipos de compostos de salicilato de Eu com 1,10-fenantrolina não foi explicada até agora.

No presente estudo, relatamos pela primeira vez as estruturas de raios X dos compostos $(\text{Hphen})_2[\text{Eu}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1a**·2H₂O) e $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (**2a**·PhMe). Utilizando estas estruturas moleculares em conjunto com ferramentas teóricas contemporâneas, incluindo algumas que foram desenvolvidas dentro do nosso grupo, pretende-se elucidar as distinções nas propriedades luminescentes entre estes dois tipos de compostos 2-hidroxibenzoato de lantanídeos. Além disso, foram analisados compostos equivalentes contendo o íon Tb^{3+} , bem como compostos mistos incorporando íons Eu^{3+} e

Tb³⁺. Os compostos benzoatos de lantanídeos com 1,10-fenantrolina (**1**) (Hphen)₂[Ln(2-OHBz)₈(H₂O)₂] (Ln: Eu para **1a**, Tb **1b** e Gd **1c**) e (**2**) [Ln(2-OHBz)₃(phen)₂] (Ln: Eu **2a**, Tb **2b** e Gd **2c**) foram sintetizados e investigados. Os sistemas mistos com sais de európio e térbio e seus respectivos ligantes, variando as composições de cada íon poderam ser classificados para o sistema (**1**) (Eu_{75%}Tb_{25%} **1d**, Eu_{50%}Tb_{50%} **1e**, Eu_{25%}Tb_{75%} **1f**) e para o sistema (**2**) (Eu_{75%}Tb_{25%} **2d**, Eu_{50%}Tb_{50%} **2e**, Eu_{25%}Tb_{75%} **2f**).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Racionalizar, mediante o uso de ferramentas experimentais e teóricas, as diferenças nas propriedades fotoluminescentes de complexos mononucleares e binucleares eu/tb-2-hidroxibenzoato com 1,10-fenantrolina.

1.2.2 Objetivos Específicos

- i. Preparar os complexos de 2-hidroxibenzoato de íons lantanídeos contendo uma ou duas unidades de 1,10-fenantrolinas por unidade de íon metálico.
- ii. Caracterizar os complexos sintetizados por meio de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, titulação complexométrica, espectroscopia eletrônica na região do infravermelho, e reflectância difusa e difração de raios-X;
- iii. Analisar a estabilidade térmica dos complexos sintetizados por análise termogravimétrica (TG);
- iv. Investigar os processos de transferência de energia intramolecular Ligante-íon Ln³⁺;
- v. Determinar a energia dos estados tripleto de mais baixa energia dos complexos do íon Gd³⁺ por meio dos espectros de fosforescência;
- vi. Determinar experimentalmente as taxas de transição radiativa e não-radiativa, parâmetros de intensidade da teoria de Judd-Ofelt ($\Omega_{\lambda=2}$ e 4) e o rendimento quântico intrínseco para os complexos do íon Eu³⁺;

- vii. Sintetizar e analisar complexos mistos contendo ambos os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} ;
- viii. Realizar um estudo teórico visando à melhor compreensão dos resultados experimentais, incluindo cálculo de taxas de transferência de energia e simulação de tempos de vida dos estados excitados emissores.

Capítulo 2 – Referencial Teórico

2.1 Lantanídeos

Segundo recomendações da comissão de Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os metais Terras Raras (TR) compreendem os elementos químicos do lantânio (La) ao lutécio (Lu), além do escândio (Sc) e do ítrio (Y). Entretanto, o termo “lantanídeos (Ln)” refere-se aos elementos do lantânio (La) ao lutécio (Lu), caracterizados pelo preenchimento gradativo da subcamada 4f. Os íons lantanídeos (Ln^{3+}) apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$, onde N varia de 1 a 14 (Ce^{3+} ao Lu^{3+}). Os lantanídeos também podem ser caracterizados pelos elétrons da subcamada 4f que são blindados pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Com isso, suas propriedades eletrônicas praticamente não sofrem influência do ambiente químico ao seu redor [13]. Além das propriedades químicas, a blindagem da subcamada 4f pelos elétrons mais externos diminui a interação eletrônica com o campo ligante, contribuindo para que os íons Ln^{3+} apresentem propriedades espectroscópicas e magnéticas singulares, quando comparados a outros cátions trivalentes [14].

Os íons lantanídeos trivalentes podem ser classificados como ácidos duros segundo o conceito de Pearson, por serem espécies pouco polarizáveis, coordenando-se preferencialmente às bases duras que apresentam grupos doadores como oxigênio e nitrogênio[15]. Entretanto, ligam-se fracamente a bases moles que contêm o enxofre ou o fósforo como átomo doador, especialmente quando estes se encontram carregados negativamente.

Outro fator importante está relacionado ao número de coordenação que os complexos de íons lantanídeos apresentam, que pode variar de 6 a 12, sendo 8 e 9 os números mais comuns [16]. Isso se deve ao fato de apresentarem raios iônicos consideravelmente grandes, o

que aumenta a esfera de coordenação e permite a interação com um número maior de ligantes, e ao alto caráter iônico relacionado às ligações Metal-Ligante.

2.2 Estrutura eletrônica dos íons Ln^{3+}

A descrição correta de um sistema atômico contendo N elétrons, pode ser iniciada a partir da construção de um operador Hamiltoniano desejável ao problema [17]. Um operador Hamiltoniano, necessário ao problema do íon livre, H_{IL} , pode ser escrito na forma apresentada na Equação 1.

$$H_{\text{IL}} = H_{\text{CC}} + H_{\text{ee}} + H_{\text{SO}} \quad (1)$$

A estrutura de níveis de energia eletrônica do íon Ln^{3+} pode ser obtida a partir dos autoestados do Hamiltoniano H_{IL} na qual: H_{CC} corresponde à interação do campo central; H_{ee} à repulsão intereletrônica e H_{SO} à interação de acoplamento spin-órbita [18].

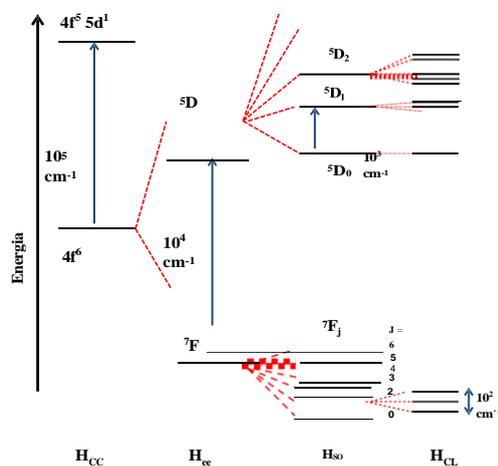
Em um ambiente químico, os elétrons 4f podem sofrer interações de menores magnitude associadas às perturbações do campo ligante, e isto provoca um desdobramento dos estados com valores de J (com degenerescência $2J+1$). Assim, o Hamiltoniano total passa a ser definido pela soma do Hamiltoniano do íon livre (H_{IL}) e do Hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}).

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

Logo, a estrutura de níveis de energia em compostos de íons Ln^{3+} depende do grupo pontual, e os estados de energia gerados pela perturbação do campo ligante são simbolizados pelas representações irredutíveis associadas à simetria a qual o íon está inserido (Figura 2) [19].

Uma vez que os níveis de energia de um íon Ln^{3+} podem ser observados mediante o desdobramento do termo $^{2S+1}L_J$, os componentes de energia são descritos conforme apresentados na Figura 2: campo central ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) > repulsões intereletrônicas ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) > acoplamento spin-órbita ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) > efeito do campo ligante ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) [19].

Figura 2- Diagrama que demonstra o desdobramento do termo $^{2S+1}L_J$ dos níveis de energia do íon Ln^{3+} , devido à perturbação do campo ligante.



Fonte: Adaptado de [19].

Assim, a fraca interação do campo ligante nos compostos dos íons Ln^{3+} causa pequenas misturas dos termos de paridades opostas. Sendo assim, as transições intraconfiguracionais $4f-4f$, que são proibidas pela regra de Laporte, pelo mecanismo de dipolo elétrico, são fracamente relaxadas, apresentando baixos valores de absorvidades molares ($\epsilon < 1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) [20].

Portanto, quando um íon lantanídeo se encontra num ambiente químico, os níveis de energia J desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança ao redor do íon. Logo, os níveis $^{2S+1}L_J$ são característicos do íon livre e, quando estão em um ambiente químico, a simetria se afasta da esférica, com os níveis desdobrando-se em no máximo $2J+1$ (para íons com número par de elétrons) e $J+1/2$ (para íons com número ímpar de elétrons) em função de efeitos do campo ligante. Sendo assim, na presença de um campo cristalino (efeito Stark) a degenerescência contida no número quântico J , é removida [21, 22].

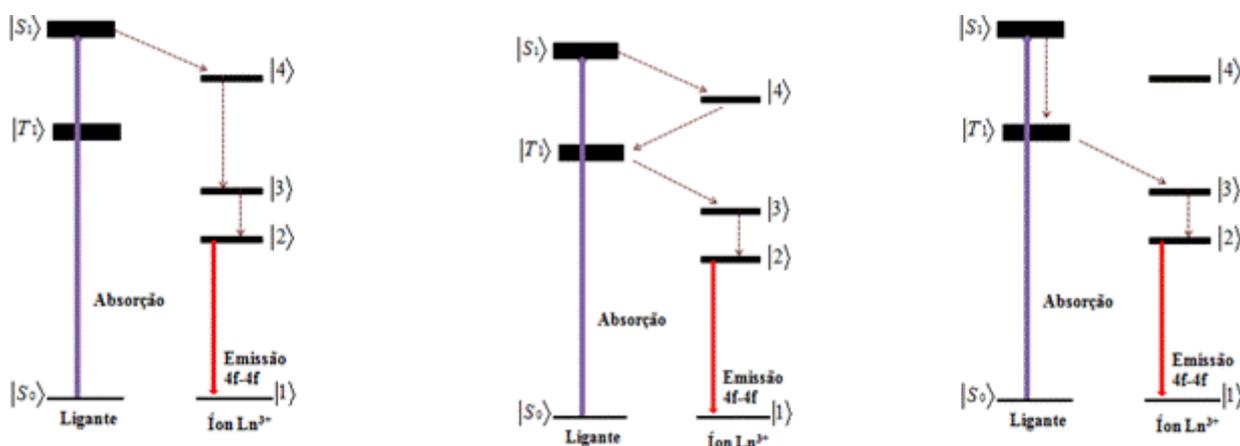
2.3 Sensibilização da luminescência

A luminescência em compostos de coordenação dos íons lantanídeos trivalentes pode ser observada na região espectral do visível provenientes de transições $4f-4f$. Como já citado anteriormente, as transições intraconfiguracionais $-4f^N$, são proibidas de acordo com a regra de seleção de Laporte. Segundo esta, em uma molécula ou íon centrossimétrico, somente transições acompanhadas por mudanças de paridade são permitidas por dipolo elétrico. Todavia, quando a simetria é diminuída pela presença do ambiente químico, as transições tornam-se permitidas, podendo-se observar a luminescência dos íons lantanídeos [23].

Sendo assim, a luminescência em complexos de íons Ln^{3+} pode ser influenciada pelo efeito antena, que foi observado pela primeira vez por Weissman em 1942 [24]. Alguns cromóforos orgânicos atuam como eficientes sensibilizadores tais como β -dicetonatos, carboxilatos, iminas, amidas e outros. Este processo envolve a absorção eficiente de energia pelos ligantes, transferência de energia intramolecular e emissão pelo íon metálico. Dessa forma, por meio da transferência de energia ligante-metal que a luminescência desses íons pode ser sensibilizada [25, 26].

Na literatura, três mecanismos são propostos para explicar os processos de transferência de energia intramolecular. Sendo assim, são considerados três principais, conforme mostrado na Figura 3 [20, 22].

Figura 3 - Processos de transferência de energia em complexos de íons lantanídeos.



Fonte: Adaptado de [20].

No mecanismo (I), o estado doador excitado S_1 do ligante transfere energia não radiativa para o estado excitado de alta energia $|4\rangle$, do íon Ln^{3+} , que decai não radiativamente, povoando o estado emissor $|2\rangle$, que então decai radiativamente para o estado de mais baixa energia.

No mecanismo (II), o estado doador excitado S_1 do ligante transfere energia não radiativa ao estado $|4\rangle$, que retrotransfere energia ao estado de menor energia do ligante T_1 , que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} e decaem radiativamente para o estado fundamental.

O mecanismo (III) é o mais utilizado, nele, o estado excitado S_1 do ligante decai não radiativamente para um estado de menor energia T_1 , que então transfere energia para os

estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} , e posteriormente decai para o estado fundamental. Nesse contexto, o estado tripleto (T_1) tem apresentado um papel fundamental nos processos de transferência de energia intramolecular Ligante-Metal nos complexos de íons Ln^{3+} , a determinação da sua energia e dos fatores que a influencia podem ser verificados em alguns trabalhos [27-29].

2.4 Espectroscopia dos íons lantanídeos trivalentes

Os aspectos espectroscópicos dos íons lantanídeos podem ser discutidos por meio das transições intraconfiguracionais-4f, que acontecem principalmente pelo mecanismo de dipolo elétrico. No entanto, como essas transições são proibidas por paridade, as intensidades exibidas pelos íons Ln^{3+} são devidas, principalmente, ao mecanismo de dipolo-elétrico forçado (DEF) [21].

Judd e Ofelt [30] desenvolveram uma teoria na qual a regra de Laporte pode ser relaxada. Desta forma, transições entre estados de paridades iguais passam a ser permitidas e designadas de transições por dipolo elétrico forçado, ocorrendo através da mistura de termos da configuração $4f^N$ com termos de paridades opostas. Sendo assim, a taxa de transição entre dois níveis, no acoplamento intermediário, é expressa por [38]:

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

em que e é a carga do elétron, c é a velocidade da luz, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , n é o índice de refração do meio e ω é a frequência angular da transição $J \rightarrow J'$, S^{ed} e S^{md} são, respectivamente, as forças de dipolo elétrico e magnético, descritas pelas Equações 4 e 5:

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

$$S_{md} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} \langle J' \| L + 2S \| J \rangle^2 \quad (5)$$

sendo o termo Ω_λ são os chamados parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt . Estes parâmetros Ω_h ($\lambda=2, 4$ e 6), são extraídos sobre o ambiente químico ao redor do Ln(III). Esses parâmetros contêm duas contribuições principais (B_{htp}): o dipolo elétrico forçado (DEF) [30, 31], o primeiro termo da Equação 6, da teoria original de Judd-Ofelt, e os mecanismos de acoplamento dinâmico (AD), o segundo termo da Equação 6,

$$\Omega_h = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{htp}|^2}{(2t + 1)} \quad B_{htp} = B_{htp}^{DEF} + B_{htp}^{DC} \quad (6)$$

onde,

$$B_{htp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \langle r^h \rangle \frac{1}{(2\lambda + 1)(2\lambda + 3)} \langle r^h \rangle \langle r^t \rangle \Theta(t, \lambda) y_p - * \quad (7)$$

com t e p sendo classificações que definem os harmônicos esféricos na expressão do B_{htp} , ΔE é o gap de energia entre as configurações $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$ do íon Ln(III), $\Theta(t, \lambda)$ é um fator numérico que depende apenas do íon Ln(III), $\langle r^{t+1} \rangle$ e $\langle r^h \rangle$ integrais radiais. No segundo termo, $\delta_{t,h+1}$ é uma função delta de Kronecker, $(1 - \sigma_h)$ são os fatores de proteção e blindagem $\langle f || C^{(h)} || f \rangle$ são elementos de matriz reduzida de elementos operador tensorial de Racah para orbitais f ($f=3$).

Essas expressões são baseadas no *Simple Overlap Model* (SOM) [32, 33] para o termo do mecanismo por DEF do campo ligante e no *Bond Overlap Model* (BOM) [34] para o termo dependente da polarizabilidade do mecanismo de AD,

$$y_t = e_2 \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j p_j (2\beta_j) R_j^{t+1} Y_p(\theta_j, \phi_j) \quad (8)$$

$$\Gamma_t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{*(2\beta_j)^{t+1} a_{OP,j} + a'_{j,t}}{R_j^{t+1}} Y_p(\theta_j, \phi_j) \quad (9)$$

onde e é a carga elementar, as quantidades p_j são as integrais de sobreposição Ln-Ligante e $\beta_j = \frac{1}{1 \pm p_j}$, g_j são um fator de carga localizado em $\frac{R_j}{2\beta_j}$, com R_j são a distância Ln-Ligante da primeira esfera de coordenação, $a_{op,j}$ e a'_j são polarizabilidades de sobreposição e polarizabilidades efetivas de átomos de ligação, respectivamente. O complexo conjugado dos harmônicos esféricos é representado por $Y_p^*(\theta, \phi)$. A soma de j é feita na primeira esfera de coordenação. As quantidades g_j e a'_j podem ser estimadas ou tratadas como parâmetros ajustáveis no JOYSpectra [34-37].

Os coeficientes de emissão espontânea de Einstein ($A_{0 \rightarrow J}$) das transições intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ de Eu(III) ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) podem ser obtidos com base nos espectros de emissão por [38]:

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) \quad (10)$$

onde as quantidades $S_{0 \rightarrow J}$ e $S_{0 \rightarrow 1}$ as intensidades de luminescência integradas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, respectivamente. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético e seu coeficiente de emissão radiativa ($A_{0 \rightarrow 1}$) pode ser usado como um padrão interno (aproximadamente igual a 50 s^{-1}). A soma das taxas radiativas $A_{0 \rightarrow J}$ é a taxa radiativa (A_{rad}) do nível de emissão 5D_0 . Por outro lado, a taxa de decaimento total (A_{tot}) é dada pela soma $A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} = 1/\tau$, é em função do tempo de vida τ do nível 5D_0 e utilizada para estimar o rendimento quântico intrínseco utilizando a equação:

$$Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}} = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{tot}}} = \frac{A_{\text{rad}}}{\tau} \quad (11)$$

Pelas transições para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$, nos espectros de emissão de compostos de európio, podem ser estimados os coeficientes de emissão espontânea de Einstein ($A_{0 \rightarrow h}$) que são usados para calcular os parâmetros experimentais de intensidade de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4}$) definido por:

$$\Omega_h = \frac{3 c^3 A_{0 \rightarrow \lambda}}{4 e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_h || U^{(\lambda)} || {}^5D_0 \rangle^2} \quad (12)$$

em que $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$ é o fator de correção de Lorentz para o campo local e $\langle {}^7F_h || U^{(h)} || {}^5D_0 \rangle^2$ apresentam valores de 0.0032 e 0.0023 para $\lambda = 2$ e 4 , respectivamente.

O rendimento quântico absoluto $(Q^R)_{\text{Ln}}$ pode ser definido no rendimento quântico extrínseco quando $R = L$, representando a taxa de excitação (ϕ) no estado dos ligantes S_1 , e

no rendimento quântico intrínseco quando $R = L_n$, usando a taxa de excitação em 5D_0 do Eu(III) [41], este é definido pela razão entre números de fótons emitidos e absorvidos [23]:

$$Q_{L_n}^R = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} = \frac{A_{\text{rad}}N_E}{\phi N_G} \quad (13)$$

onde N_G é a população do estado fundamental, N_E é a população do estado de emissão monitorado, A_{rad} é a taxa radiativa (Equação 11), e ϕ é a taxa de excitação das populações do estado fundamental para o estado excitado.

2.5 Decaimento Multifônon (DM)

Quando um íon se encontra num estado excitado tende a retomar ao estado fundamental. Este pode decair para um nível de menor energia de forma radiativa, emitindo um fóton com energia igual à de separação entre os níveis. Porém, existem outros processos de decaimento onde não necessariamente ocorre a emissão de fótons, ou seja, são processos de natureza não radiativa. Como regra, esse decaimento multifônon para íons L_n^{3+} foi primeiramente entendida por Riseberg e Moos [39] e se dá por um importante mecanismo de desativação da luminescência alcançado pela transferência de energia de um estado excitado do lantanídeo para sobretons vibracionais moleculares localizados na vizinhança do centro metálico, seja em ligantes coordenados ou no meio circundante [40].

Embora processos eletromagnéticos de altas ordens, isto é, multifótons, sejam extremamente fracos, processos de multifônons podem ser significantes por que a interação elétron-fônon é forte e os fônons têm uma densidade de estados que são tipicamente 11 ordens de magnitude maior do que de fótons [41]. Nesse contexto, o tipo de transição que ocorre quando há emissão ou absorção de fônons da rede na qual o íon está inserido, é chamada de transição não radiativa. Geralmente, os processos de transições não radiativas resultam na origem de uma energia adicional devido a impurezas, falhas ou defeitos no cristal que está sendo usado. Esse tipo de transição se sujeita a interferência do *gap* de energia e da temperatura que se submete o sistema [42]

Transições não-radiativas entre níveis 4f são usualmente analisadas em termos de uma lei de espaçamento energético, no qual a taxa de decaimento de um nível eletrônico mediante a emissão de n fônons com energia $h\nu$ pode ser dada por: [43, 44].

$$W_{NR}^{(n)}(T) = W_{NR}^{(n)}(0) (1 - e^{-kT})^{-n} \quad (14)$$

sendo $W_{NR}^{(n)}(0)$ é a taxa de emissão espontânea de n fônons a $T=0K$. Essa taxa que não depende do íon ativador, mas apenas da matriz hospedeira, é normalmente descrita por:

$$W_{NR}^{(n)}(0) = Cs^n \quad (15)$$

em que C e s são constantes características da matriz. [45]. Portanto, a taxa de decaimento não-radiativo via decaimento multifônon, W_{NR} , é proveniente de um acoplamento vibracional do estado excitado emissor com modos vibracionais da vizinhança química. O acoplamento vibracional do íon lantanídeo com osciladores de alta frequência (O-H, N-H, C-H) contribui para essa taxa. [46].

Ainda, de acordo com a Equação 14, pode-se considerar que a taxa de decaimento multifônon, para uma dada temperatura, diminui rapidamente com o número de fônons necessários para promover a transição não radiativa. Logo, a eficiência dos processos de decaimento multifônon diminui com o aumento do *gap* de energia entre os estados envolvidos na transição não-radiativa, mas aumenta com o aumento da energia dos fônons promotores.

2.6 Estados de transferência de carga em complexos de íons lantanídeos trivalentes

Dentre os processos de transferência de energia ligante- Ln^{3+} , existem aqueles que envolvem a transferência de energia para estados TCLM que normalmente atuam como canais supressores [24, 47, 48]. As transições de transferência de carga resultam de processos de redistribuição da densidade de carga no complexo metálico, sendo assim, quanto maior o poder redutor do ligante e o poder oxidante do metal, maior a probabilidade da transferência de carga ocorrer [49]. Quando estas bandas estão presentes na região do visível, podem encobrir totalmente as transições d-d dos íons de metais de transição e são responsáveis pelas cores muito intensas de alguns compostos de coordenação [50-53]. Na série dos compostos delantanídeos, os íons Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , são os que apresentam estados TCLM de menor energia, uma vez que estes são os íons mais facilmente reduzidos.

Vale ressaltar, que para haver supressão da luminescência em compostos do íon Eu^{3+} , em geral, as bandas TCLM devem apresentar energia na ordem de $22.000 - 24.000 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, estar em ressonância com os estados emissores do európio. Logo, a supressão da luminescência é mais eficiente quando a energia da TCLM está no intervalo $5.000 < E_{(TCLM)} < 20.000 \text{ cm}^{-1}$, pois o estado de transferência de carga atua como um caminho supressor da

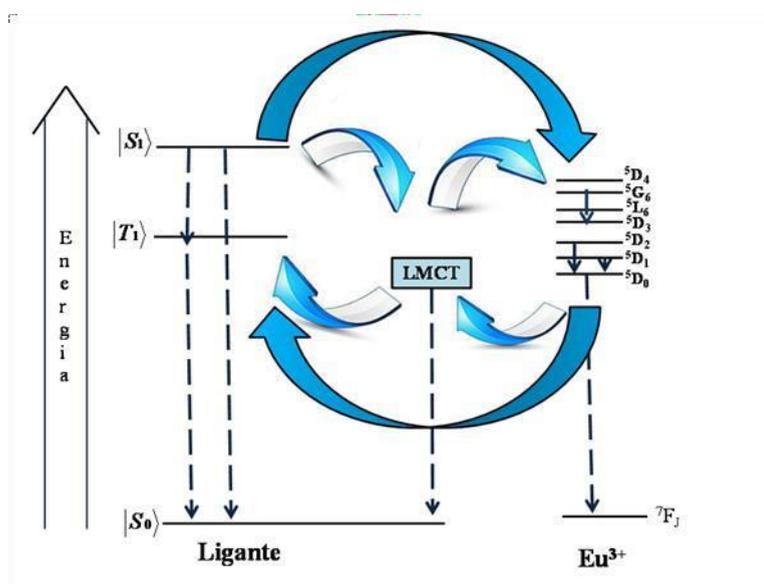
população dos estados 5D_1 e 5D_0 . Por outro lado, se a energia da TCLM $> 27.600 \text{ cm}^{-1}$, acima do estado 5D_4 , o composto se comporta como se não houvesse uma TCLM [23].

Jørgesen [54, 55] realizou os primeiros estudos sobre transições TCLM em sistemas contendo íons Ln^{3+} , em que se investigou a natureza de algumas bandas de absorção em soluções de dialquiltiocarbamatos e brometos de Ln^{3+} , logo após, muitos trabalhos reportam sobre transições TCLM de baixas energias e as suas influências sobre as propriedades luminescentes de complexos de íons lantanídeos [56-61].

Faustino e colaboradores [47] investigaram mecanismos de supressão de luminescência em compostos do íon Eu^{3+} mediante os efeitos dos estados TCLM, nos quais foram considerados três mecanismos: o mecanismo 1 corresponde à transferência de energia intramolecular entre os estados 4f do íon Ln^{3+} e o estado TCLM; o 2, se refere à transferência de energia intramolecular entre o estado singlete e tripleto do ligante e o estado TCLM e, o mecanismo 3, considera que os casos citados anteriormente são tratados conjuntamente.

Neste trabalho será enfatizado o estudo do mecanismo 3, que compreende tanto os processos de transferência de energia Ligante \rightarrow TCLM, quanto os processos $\text{Eu}^{3+} \rightarrow$ TCLM. Logo, um diagrama esquemático de níveis de energia correspondentes a estes processos é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Diagrama de níveis de energia que corresponde a um complexo de Eu^{3+} que apresenta banda de transferência de carga.

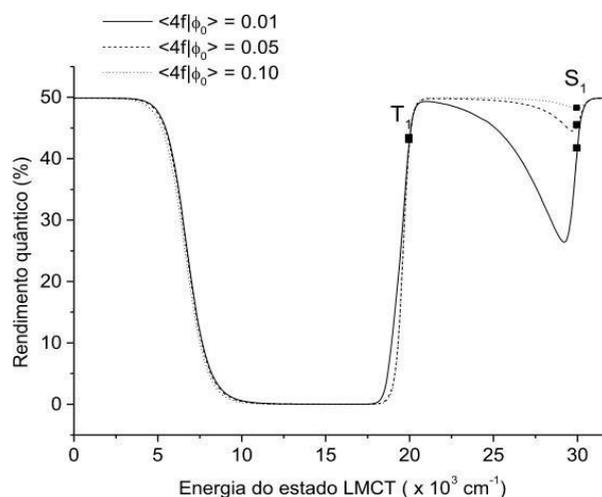


Fonte: Adaptado de [47].

O rendimento quântico do principal nível emissor do íon Eu^{3+} em função da posição energética da banda de transferência de carga (Figura 5) pode ser calculado a partir da

resolução dos sistemas de equações de taxas, construídos a partir do diagrama da Figura 4 [62]. Como pode ser observado, o processo de supressão da luminescência devido à transferência de energia Ligante \rightarrow TCLM é fortemente dependente da posição energética da banda de transferência de carga. À medida que a banda TCLM encontra-se numa região entre o estado tripleto T e o singlete S_1 ocorrerá um aumento no rendimento quântico. Por outro lado, se a banda TCLM se encontra abaixo do estado tripleto ocorrerá a supressão da luminescência do complexo e, conseqüentemente, a diminuição do rendimento quântico [63]. Logo, tanto a taxa de transferência de energia entre os estados excitados do ligante e um estado TCLM, como a taxa de transferência de energia entre um estado 4f e um estado TCLM podem ser ferramentas importantes no estudo detalhado do rendimento quântico de emissão em compostos com íons lantanídeos [47, 64].

Figura 5 – Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga.



Fonte: Adaptado de [47].

Ainda, segundo os resultados obtidos por Faustino *et al.* [47], a análise teórica sugere que o mecanismo predominante no processo de supressão da luminescência em diversos compostos de íons Ln^{3+} é devido à presença de estados TCLM, por meio da transferência de energia não radiativa Ligante \rightarrow TCLM. Visto que às taxas de transferência de energia entre os estados excitados do ligante e o estado TCLM são superiores às taxas de transferência de energia entre os estados 4f e o estado TCLM.

Tsaryuk *et al.* [65], estudaram uma classe de complexos com benzoatos substituídos, para os quais foram observados canais de supressão de luminescência associados a estados TCLM de baixa energia. Estes estados são gerados pela maior densidade eletrônica em torno

dos átomos de oxigênios que se ligam ao metal. Em outro estudo [66], foi possível investigar o estado TCLM de baixa energia gerado a partir dos baixos níveis de π -elétron do ligante heterocíclico (pirrol-2-carboxilato) no composto de európio. A dependência do tempo de vida do estado emissor 5D_0 do Eu^{3+} com a temperatura foi analisado na faixa de 77 a 295 K. A diminuição do tempo de vida do estado 5D_0 em uma temperatura acima de 230 K e a diminuição da intensidade de luminescência no complexo de Eu^{3+} é devido à presença do estado TCLM que influenciam os processos de supressão da luminescência.

Miranda *et al.* [67] estudaram os sistemas dimérico e monomérico de fórmulas $[Ln_2(dpm)_6]$ e $[Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2]$, respectivamente, sendo $Ln = Eu^{3+}$ e Tb^{3+} , $dpm =$ dipivaloimetano e $tppo =$ trifenilfosfinóxido. Neste trabalho, foi observado que no sistema dimérico de Eu^{3+} , o estado TCLM apresenta menor energia que no monomérico, sendo este último um composto altamente luminescente. No monômero, a alta energia do estado TCLM atua como um canal de despovoamento de estados excitados de alta energia do ligante e de níveis excitados de alta energia (níveis acima do 5D_3) do íon Eu^{3+} . Além disso, no monômero o nível emissor 5D_0 não sofre despovoamento via estado TCLM, como ocorre no dímero. Santos *et al.* realizaram um estudo entre os complexos $[Eu(acac)(NO_3)_2(phen)_2] \cdot H_2O$ (Eu1) e $[Eu(bzac)(NO_3)_2(phen)_2] \cdot H_2O$ (Eu2), $acac$: acetilacetato, $bzac$: benzoilacetato e, $phen$: 1,10-phenantrolina, e verificaram por meio dos dados espectroscópicos que as propriedades luminescentes são estritamente dependentes da posição dos estados de transferência de carga entre os ligantes β -dicetonatos e o íon Eu^{3+} nos complexos Eu1 e Eu2 e que atuaram fortemente na supressão da luminescência, exibindo apenas em baixas temperaturas alta intensidade de luminescência [68].

Em outro estudo, investigou-se a respeito do processo de transferência de energia entre um estado tripleto intraligante e um estado TCLM, como um mecanismo eficiente da supressão da luminescência em complexos isotiocianatos do íon Eu^{3+} , envolvendo ligantes neutros N-acetil-2-aminopiridina, N-benzoil-2-aminopiridina e N-benzoil-2-aminopirimidina em que foi possível obter compostos que apresentam estados TCLM de energia fixa, podendo ser ativado pela troca do Eu^{3+} pelo Tb^{3+} e com energias dos estados intraligantes sintonizáveis, mediante os diferentes ligantes neutros utilizados como antenas [27]. Também foi estudada a transferência de energia foto e eletrosensibilizada envolvida em complexos de lantanídeos, assim, considerou-se três fatores importantes para luminescência: o controle do estado tripleto (T_1) do ligante orgânico, os efeitos da banda de transferência de carga e a transferência de energia do íon metálico para uma luminescência fotosensibilizada eficaz [69].

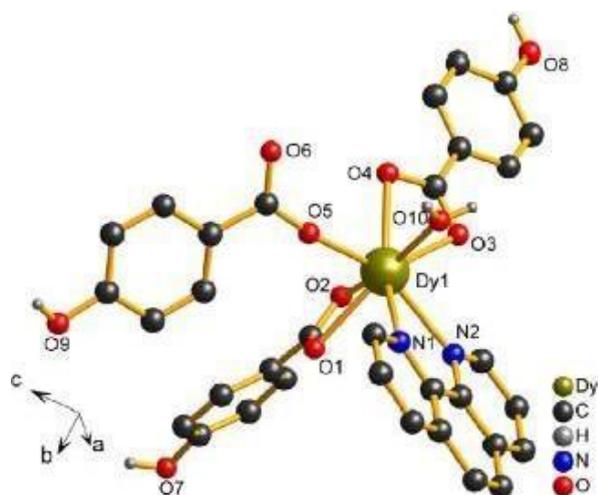
Ferreira *et al.* em seu trabalho, investigaram o tempo de vida do estado 5D_0 do íon Eu^{3+} dependente do comprimento de onda de excitação, na presença de estados intermediários (TCLM e estados 5d) em ressonância com o nível emissor, mediante a transferência de energia, atuando fortemente no tempo de vida do estado emissor em relação ao tempo de vida natural ou intrínseco, o qual foi determinado na ausência de qualquer canal de transferência de energia. O estudo foi realizado numa série de compostos com diferentes características químicas, entre eles, polímeros de coordenação, híbridos inorgânicos, nanopartículas, sais iônicos, etc [70].

2.7 Carboxilatos aromáticos de íons lantanídeos

Dentre as diversas classes de complexos que constituem a química de coordenação com íons lantanídeos trivalentes, estão aquelas formadas pelos carboxilatos aromáticos com bases de Lewis heterocíclicas, como a 1,10-phenantrolina e a 2,2'-bipiridina [71]. Os complexos contendo ligantes benzoatos são altamente eficientes em se coordenar com os íons lantanídeos por meio dos grupos carboxilatos. Assim, esta classe de compostos é caracterizada por apresentarem alto rendimento quântico, o que garante sua aplicabilidade como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs) [72-74].

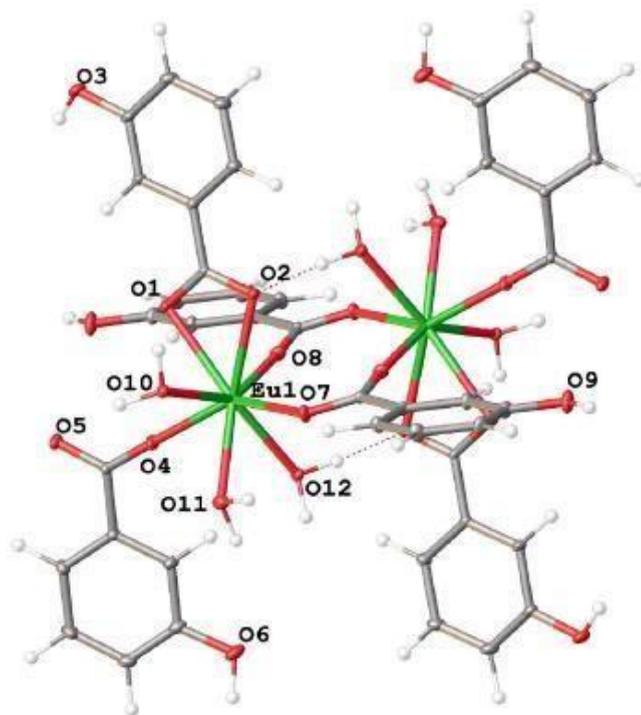
Geralmente, os complexos de lantanídeos com grupos carboxilatos possuem maior estabilidade térmica do que outros sistemas de Ln^{3+} , formando facilmente estruturas monoméricas (Figura 6), diméricas (Figura 7) ou até mesmo poliméricas [75]. Sendo assim, são reportados na literatura [76-82] complexos com derivados do ácido benzóico ($RPhCOO^-$), sendo R grupos substituintes nas posições 2, 3 ou 4 do anel benzênico. Tsaryuk e colaboradores sintetizaram uma série de carboxilatos de lantanídeos diméricos e tiveram suas propriedades luminescentes investigadas, por meio do estudo de rendimento quântico de luminescência, bem como os mecanismos relacionados à transferência de energia de excitação [76]. Em outro estudo, foram obtidos complexos dinucleares com íons La^{3+} e Ce^{3+} tendo como ligantes o ácido salicílico e 1,10-phenantrolina, a fim de verificar os modos de coordenação bem como se os ligantes sofriam alguma influência ao coordenar-se aos íons metálicos [82].

Figura 6- Estrutura do complexo monomérico $[\text{Dy}(\text{p-HL})_3(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$, sendo p-HL- ácido 4-hidroxibenzoico.



Fonte: Chen, M.; Hu, M.; Xu, W.; Carolina, E.; Fang, S.; Liu, C., Polyhedron 113, 132-143, 2016.

Figura 7- Estrutura molecular do complexo dimérico $[\text{Eu}(\text{3-OH-Benz})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2$, sendo 3-OH-Benz = 3-hidroxibenzoato.

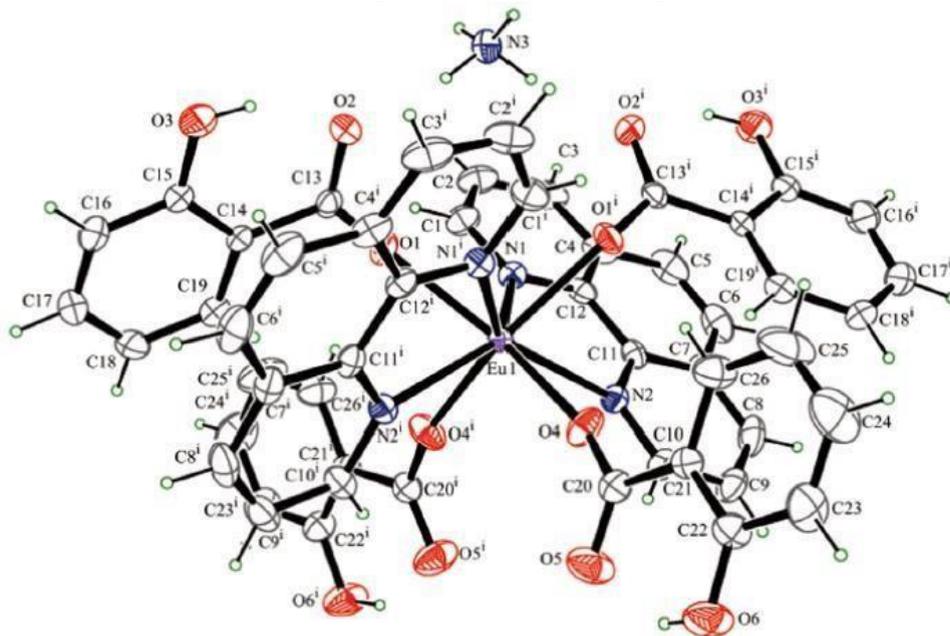


Fonte: Zhuravlev, K. P.; Tsaryuka, V. I.; Vologzhanina, A. V.; Gawryszewska, P.; Kudryashova, V. A.; Klemenkova, Z. S., Chemistry Select, 1, 3428-3437, 2016.

Têm-se investigado a respeito dos processos fotofísicos que levam à luminescência, sendo possível realizar a modelagem de ligantes orgânicos e de complexos luminescentes

contendo íons lantanídeos. Estudos sobre os mecanismos de supressão da luminescência causada pelos estados TCLM, característico de compostos de coordenação contendo íons que podem reduzir facilmente o estado de oxidação (Eu^{3+} , Sm^{3+} e Yb^{3+}), foram realizados a temperatura ambiente, focando na influência da natureza do ligante [84, 85]. Shen *et al.* sintetizaram uma série de complexos de lantanídeos binários e ternários com ácido salicílico e 1,10-phenantrolina $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{sal})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Eu}(1)$, $\text{Sm}(2)$, $\text{Tb}(3)$) e $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{sal})_4(\text{phen})_2]$ sal = salicilato, ($\text{Ln}=\text{Eu}(4)$, $\text{Sm}(5)$, $\text{Tb}(6)$), e um deles (4) foi estruturalmente caracterizado (Figura 8). Além disso, a estabilidade térmica, as propriedades fotofísicas e o mecanismo de transferência de energia foram investigados. Os espectros de luminescência dos compostos 1, 2 e 3 mostraram que a energia do estado tripleto do Hsal foi capaz de sensibilizar a luminescência dos íons Eu^{3+} , Sm^{3+} e especialmente do Tb^{3+} . Nos complexos ternários 4-6, observou-se que a fenantrolina exerceu forte influência sobre as propriedades luminescentes. Logo, a retrotransferência de energia do íon Tb^{3+} para a fenantrolina no composto 6 parece ser a responsável pela sua fraca luminescência quando comparado ao composto binário 3 [86].

Figura 8- Estrutura molecular do complexo $(\text{NH}_4)[\text{Eu}(\text{sal})_4(\text{phen})_2]$.



Fonte: Shen, C.; Yan, T.; Wang, Y.; Ye, Z.; Xu, C.; Zhou, W., *J. Lumin.* 184, 48-54, (2017).

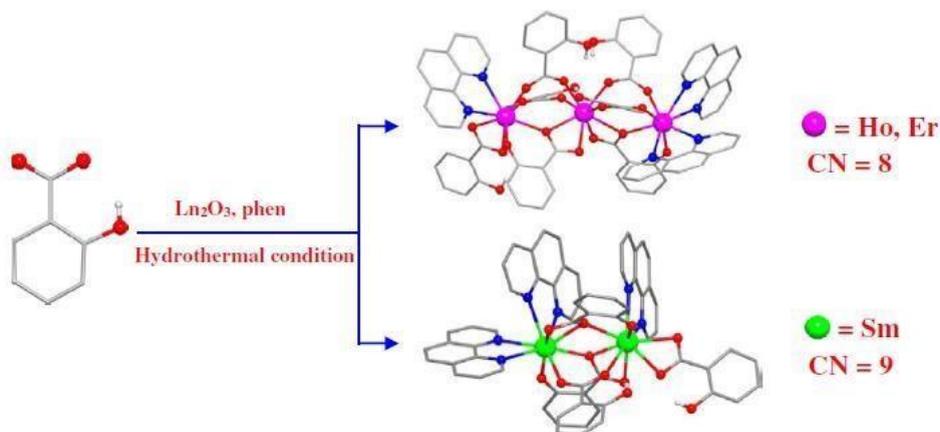
Outro estudo que pode ser destacado foi o realizado por Utochnikova e colaboradores no qual compostos do tipo $[\text{Yb}(\text{nda})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Yb}(\text{ant})_3]$ ($\text{nda} = 2,6$ -naphthalenedicarboxylate e $\text{ant} = 9$ -anthracenecarboxylate) foram sintetizados e investigados quanto à sensibilização da luminescência por meio destes ligantes. Obteve-se ainda

nanopartículas LnF_3 que foram sintetizadas e que tiveram sua superfície modificada com carboxilatos de potássio e ainda intensidade de luminescência favoráveis, devido à formação de carboxilatos de lantanídeos na superfície da partícula. [87].

Carboxilatos de európio contendo nitrogênio ou fósforo como ligantes neutros foram estudados por meio de espectroscopias de luminescência e fotoeletrônica de raio X. Observou-se que nos grupos de compostos semelhantes, o valor do desdobramento Stark do nível ${}^7\text{F}_1$ diminui com a redução da transferência de densidade eletrônica do íon európio para o ligante (aumento da covalência na ligação metal-ligante), além disso, ocorre também um aumento na intensidade relativa da transição por dipolo elétrico forçado na transição ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ [88].

Além destes, outros dois trabalhos podem ser ressaltados, o primeiro é sobre complexos tetranucleares baseados em salicilato e phenantrolina $[\text{Ln}_2(\text{HSA})_4(\text{SA})(\text{phen})_2]_2$ [$\text{Ln} = \text{Eu}$ (1), Sm (2) e Nd (3)] que foram sintetizados para entender melhor a natureza do ácido salicílico (HSA) e do salicilato (SA). Observou-se que o grupo carboxílico pode exibir diversos modos de coordenação, além do grupo hidroxil que pode favorecer ligações adicionais e ligar-se ao átomo metálico, para gerar mais estruturas complexas com a incorporação dos grupos carboxílicos. O segundo, trata da síntese de três complexos de lantanídeos com ligantes salicilato e 1,10-phenantrolina $[\text{Ln}_3(\text{HSA})_5(\text{SA})_2(\text{phen})_3]$ [$\text{Ln} = \text{Ho}$ (1) e Er (2)], e $[\text{Sm}_2(\text{HSA})_2(\text{SA})_2(\text{phen})_3]$ (3), os quais também foram analisados segundo suas estruturas cristalina e propriedades luminescentes e magnéticas. Observou-se que os complexos 1 e 2 são isoestruturais com padrão trinuclear, enquanto o 3 dispõe de uma estrutura binuclear (Figura 9). As diferenças estruturais de tais complexos poderão ser justificadas pela particularidade de cada íon metálico, além disso, as propriedades magnéticas do complexo 1 exibiram caráter típico do íon Ho^{3+} , por último, o complexo de Sm^{3+} exibiu luminescência, quando excitado na região do visível e o complexo de Er^{3+} apresentou luminescência característica na região do infravermelho próximo [89, 90].

Figura 9 - Estrutura dos complexos $[\text{Ho}_3(\text{HSA})_5(\text{SA})_2(\text{phen})_3]$, $[\text{Er}_3(\text{HSA})_5(\text{SA})_2(\text{phen})_3]$ e $[\text{Sm}_2(\text{HSA})_2(\text{SA})_2(\text{phen})_3]$.

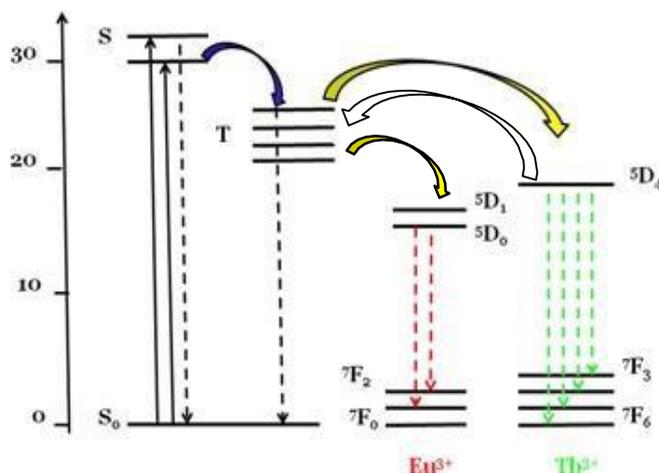


Fonte: Hu, M.; Yue, L.; Sanudo, E. C.; Fang, S., J. Coord. Chem. vol. 69, 14, 2164-2173, 2016.

Verificou-se, também, que os complexos do íon Tb^{3+} têm sido alvo de estudos, como por exemplo, $[\text{Tb}_2(\text{Hsal})_8(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{Hphen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Hsal} = \text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^{2-}$, $\text{phen} = 1,10$ -fenantrolina) [91], $\text{Tb}_2(\text{PBA})_6(\text{phen})_2$, ($\text{PBA} = 4$ -pentilbenzoato e $\text{phen} = 1, 10$ -fenantrolina) [92], $[\text{Tb}(\text{m-HL})_3(\text{phen})]$ ($\text{m-HL} = 3$ -ácido hidroxibenzoico) [83]. Nestes, as propriedades luminescentes e suas estruturas moleculares também foram determinadas. No último sistema, os resultados indicaram que sua estrutura pode ser ajustada pela posição do isômero e modos de coordenação do ácido hidroxibenzoico.

Por último, considerando os processos de transferência de energia que podem ocorrer em compostos dessa classe, Wu *et al.* [62] propuseram um mecanismo que inclui as etapas de absorção de fótons pelo carboxilato, transferência de energia desse último para a molécula de 1,10-fenantrolina, em seguida, a transferência de energia para o íon Ln^{3+} e emissão de luz deste último. Ainda sobre os mecanismos de transferência de energia, foi investigado a respeito da variação da luminescência quando um segundo ligante, por exemplo, a fenantrolina, é adicionado [93], ou seja, se a diferença de energia entre o estado tripleto do primeiro ligante (ácido salicílico) e os níveis emissores do íon forem favoráveis, vai ocorrer uma eficiente transferência de energia direta salicilato $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Por outro lado, se a diferença de energia entre o segundo ligante (fenantrolina) e os níveis emissores do íon for pequena ($\sim 1.600 \text{ cm}^{-1}$), pode haver retrotransferência de energia do íon Tb^{3+} para o estado tripleto de menor energia (Figura 10), diminuindo assim a luminescência.

Figura 10 - Diagrama de níveis de energia dos ligantes e do íon Ln^{3+} nos complexos $[\text{Ln}(\text{Sal})_3\text{phen}]$, Sal = salicilato e phen = 1,10-fenantrolina.



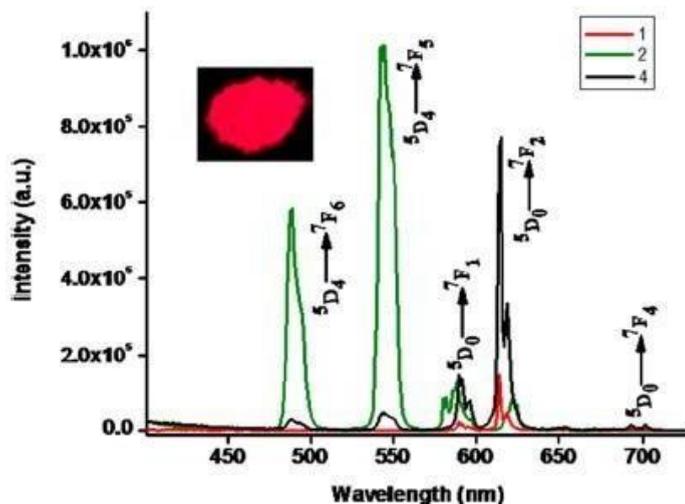
Fonte: Adaptado de [93].

2.8 Transferência de energia entre íons lantanídeos

A transferência de energia entre dois íons lantanídeos em complexos heterodinucleares ou em sistemas mistos de lantanídeos são conhecidos em solução e no estado sólido [94-97]. Quando um íon Eu^{3+} é usado como um receptor de energia a partir do íon Tb^{3+} , é comum observar que a luminescência do íon Eu^{3+} é sensibilizada em detrimento da redução da emissão do íon Tb^{3+} [98]. Gao e colaboradores reportam a importância da modulação da transferência de energia entre íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , com o objetivo de obter materiais sólidos emissores de luz [99]. Qiu e colaboradores investigaram a respeito de filmes finos baseado em material misto de lantanídeos $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x$ -MOF, estes, apresentaram excelentes propriedades luminescentes, além de transferência de energia entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , podendo ser aplicado no campo de sensores luminescentes de temperatura e sondas estruturais [100].

Em outro trabalho, um sistema de lantanídeos mistos apresentando íons Eu^{3+} e Tb^{3+} de fórmula geral $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, L= ácido 4-(dipiridin-2-il) aminobenzóico foram sintetizados e suas propriedades luminescentes foram analisadas e comparadas com seus sistemas análogos individuais (Figura 11), em que se observou uma transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} no complexo heteronuclear, com base nos resultados obtidos nas medidas de luminescência [101].

Figura 11 – Espectro de emissão dos complexos $[\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4), $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) e $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2).



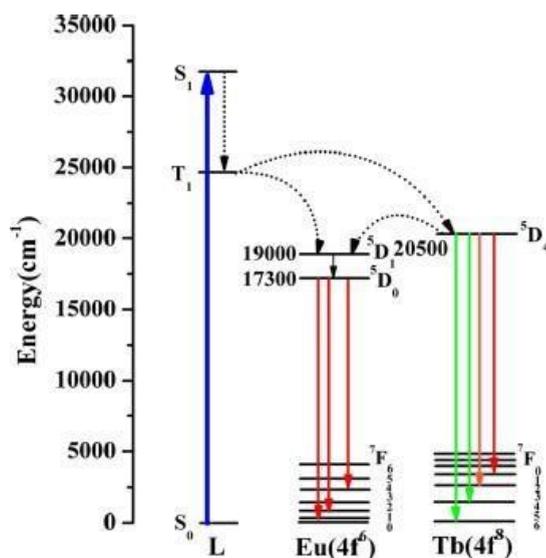
Fonte: Ramya, A. R.; Sharma, D.; Natarajan, S.; Reddy, M. L. P., *Inorg. Chem.* 51, 8818-8826, 2012.

Vale destacar o estudo realizado por Bettinelli *et al.* que envolveu espectroscopia óptica, dinâmica do estado excitado e a transferência de energia entre íons, este último, tanto do ponto de vista experimental como teórico, para determinar a ordem do mecanismo fotofísico dominante, em sistema do tipo $\text{A}_3\text{Tb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$). Verificou-se que as taxas de transferências e as eficiências dependem significativamente da natureza do elemento divalente presente na estrutura e das distâncias entre os íons. Portanto, observou-se que o mecanismo de troca foi predominante no processo de transferência de energia Tb-Eu quando as distâncias entre os íons são inferiores a 4.12 \AA no sistema $\text{Ba}_3\text{Tb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{PO}_4)_3$, já o mecanismo de quadripolo-quadripolo se torna mais relevante para o sistema $\text{Sr}_3\text{Tb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{PO}_4)_3$ apresentando uma distância de 4.38 \AA [102].

Song *et al.* investigaram as propriedades luminescentes dos complexos $[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$, sendo L= ácido 5-(piridin-4-il) isoftálico e ($x = 1, 0,5, 0,2, 0,15, 0,1, 0,075, 0,05, 0,04, 0$), além do mecanismo de transferência de energia intramolecular entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} . A variação da razão molar dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} nos complexos possibilitou o ajuste sistemático da coloração da luminescência emitida, desde o vermelho até o verde [103]. Numa mesma vertente, Gao *et al.* [104] investigaram as propriedades luminescente de complexos de lantanídeos homo e heterodinuclear com derivados de ligantes amida. As intensidades relativas e os rendimentos quânticos de luminescência mostraram que o ligante pode sensibilizar de forma mais eficiente à luminescência do íon Tb^{3+} do que o íon Eu^{3+} . Outro ponto a ser destacado é a capacidade de transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon

Eu^{3+} no composto heterodinuclear, analisando-se os níveis de energia do ligante (Figura 12) e o tempo de vida de luminescência dos níveis de energia do estado excitado dos íons centrais.

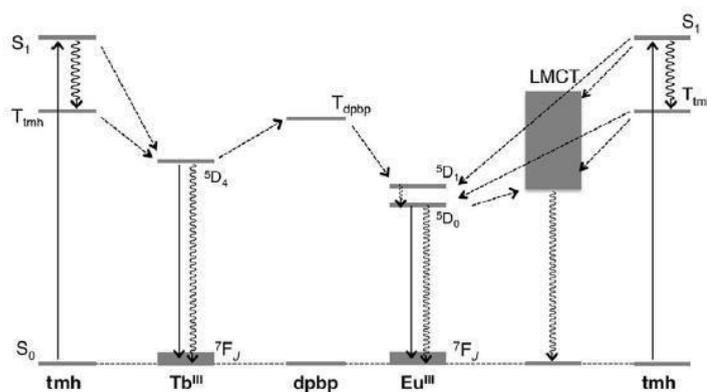
Figura 12 – Esquema de níveis de energia que mostra o processo de transferência de energia no complexo heterodinuclear.



Fonte: Gao, C.; Kirillov, A. M.; Dou, W.; Tang, X.; Liu, L.; Yan, X.; Xie, Y.; Zang, P.; Liu, W.; Tang, Y., *Inorg. Chem.* 53, 935-942, 2014.

Foi possível observar que o surgimento de transições TCLM foram utilizadas para alcançar propriedades termosensíveis eficazes em complexo do tipo $[\text{EuTb}(\text{tmh})_6(\text{dpbp})]$, sendo tmh = tetrametilheptanodionato e dpbp = 4,4'-bis (difenilfosforil) biphenil. Nesse caso, obteve-se mudança de cor da luminescência (vermelho para verde) com o aumento da temperatura (100K - 450K), tal comportamento foi devido à presença de um estado TCLM em combinação com o íon Eu^{3+} e os ligantes tmh. Conforme a Figura 13, o estado TCLM induz uma transição de estado do nível 5D_0 para TCLM [105].

Figura 13 – Diagrama de energia do $[\text{EuTb}(\text{tmh})_6(\text{dpbp})]$.



Fonte: Yanagisawa, K.; Kitagawa, Y.; Nakanishi, T.; Seki, T.; Fushimi, K.; Ito, H.; Hasegawa, Y., Chem. Eur. J., 24, 1956 - 1961, 2018.

Chu *et al.* investigaram a aplicabilidade do complexo dinuclear $[\text{Tb}_2(\text{csal})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como sonda para detectar aminas com alta seletividade e sensibilidade, sendo o csal = ácido 4-clorosalicílico. Os estudos mostraram que o complexo apresentou uma supressão da luminescência considerável na presença de trietilamina, etilenodiamina e etanolamina. Sendo assim, o mecanismo de supressão da luminescência, para as duas primeiras substâncias pode ser atribuída a supressão dinâmica, por outro lado, no caso da etanolamina, pode estar associada à presença simultânea de supressão estática e dinâmica [106].

Assim, o presente estudo objetiva avaliar por meio de uma investigação teórico-experimental os processos de transferência de energia molecular e fotoluminescência envolvidos nos sistemas monoméricos e diméricos.

Capítulo 3 - Procedimentos Experimentais

3.1 Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho com suas respectivas procedências estão descritas na **Tabela 1**. Estes, não receberam tratamento prévio ao seu uso.

Tabela 1 - Reagentes e solventes utilizados.

Reagentes e solventes utilizados	Procedência - Pureza
1,10-phenantrolina	Merck - 99%
Etanol	Tedia – 99,5%
Ácido clorídrico (HCl)	Tedia - 37%
Óxido de európio (Eu ₂ O ₃)	Aldrich - 99%
Óxido de térbio (Tb ₄ O ₇)	Aldrich - 99%
Óxido de gadolínio (Gd ₂ O ₃)	Alfa Aesar - 99%
Alaranjado de Xileno	Vetec - 99%
Ácido 2-hidroxibenzoico	Aldrich - 99%
Salicilato de sódio	Aldrich - 99%
Acetona	Tedia - 99.5%
Tolueno	Dinâmica - 99.5%

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Sínteses

3.2.1 Sínteses dos sais dos íons lantanídeos (Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺)

Os cloretos de Eu³⁺ e Gd³⁺ foram preparados a partir dos seus respectivos óxidos. Em um becker de 100 mL, dissolveu-se 1g de Ln₂O₃ (Ln= Eu³⁺ e Gd³⁺) em excesso de ácido clorídrico, completando-se o volume para 10ml com água deionizada. Em seguida, evaporou-se a água, tendo-se o cuidado de não deixar secar totalmente. Repetiu-se o procedimento de diluição e secagem até pH ~ 5. A partir deste ponto evaporou-se toda a água, dissolveu-se o sal em álcool etílico, que foi parcialmente evaporado por duas vezes para retirada de resíduos

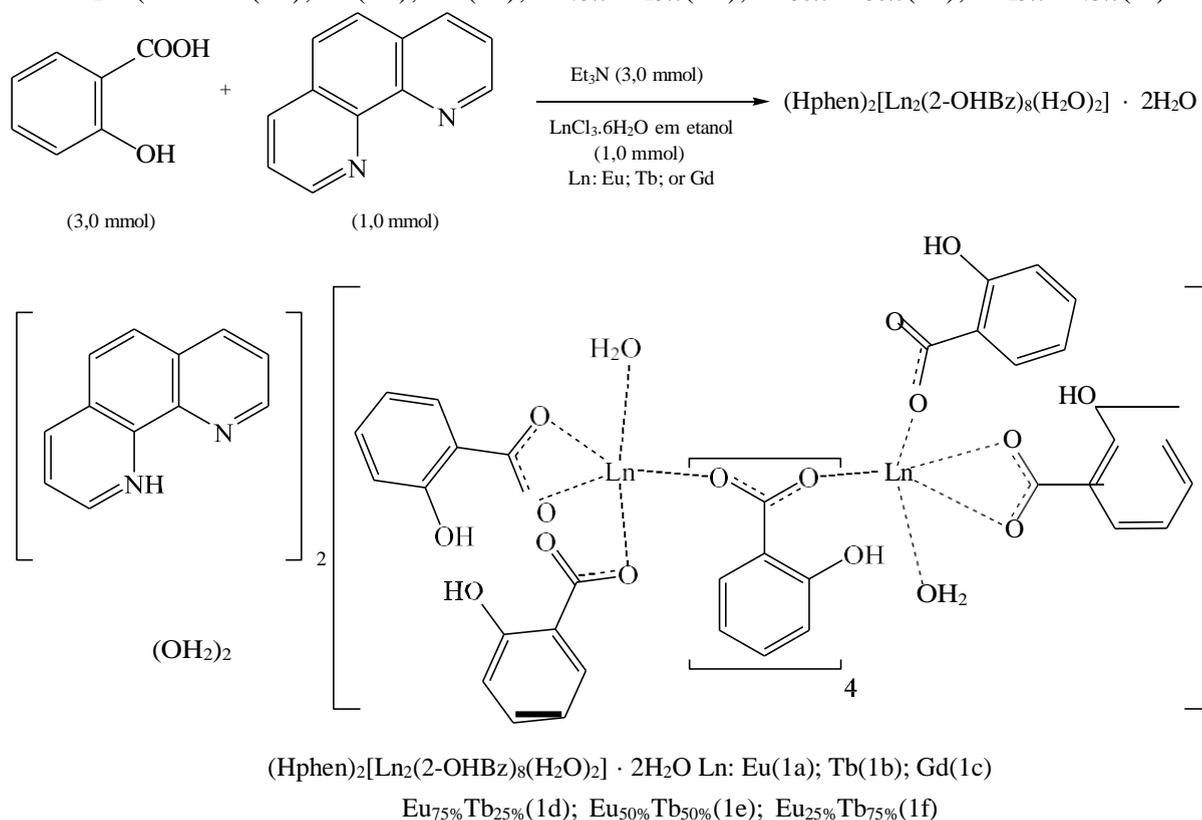
de umidade. Completou-se o volume da solução para 50 mL. Por último, padronizou-se a solução etanólica dos sais por titulação complexométrica com EDTA ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), utilizando o alaranjado de xilenol como indicador.

A solução de TbCl_3 foi preparada a partir de 1g de Tb_4O_7 e dissolveu-se o mesmo em excesso de ácido clorídrico. Adicionou-se peróxido de hidrogênio em excesso para redução de Tb^{4+} a Tb^{3+} , completando-se o volume para 20 mL com água deionizada. O sistema foi mantido sob aquecimento e repetiu-se o mesmo processo de diluição, secagem e troca de solvente, empregado na preparação dos cloretos de Eu^{3+} e Gd^{3+} .

3.2.2 Sínteses dos complexos carboxilatos aromáticos de íons lantanídeos com 1,10-fenantrolina.

Os complexos $(\text{Hphen})[\text{Ln}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1a**· $2\text{H}_2\text{O}$) Ln: Eu, Tb e Gd (Figura 14), foram preparados a partir da reação direta entre a solução etanólica do respectivo ácido (3 mmol), trietilamina (3 mmol), 1,10-fenantrolina (1 mmol) e o sal de lantanídeo (1 mmol). Deste modo, as soluções dos ligantes, foram adicionadas sobre a solução do LnCl_3 . Em seguida, o sistema foi mantido em repouso para evaporação parcial do solvente a temperatura ambiente. Após esta etapa observou-se a formação do precipitado amarelo, que foi recristalizado em etanol para obtenção de monocristais. Durante o procedimento o composto foi exposto à radiação proveniente da lâmpada UV e foram observadas as intensidades da luminescência vermelha e verde, característica dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com etanol e seco sob pressão reduzida. As composições dos complexos foram confirmadas por análises elementares.

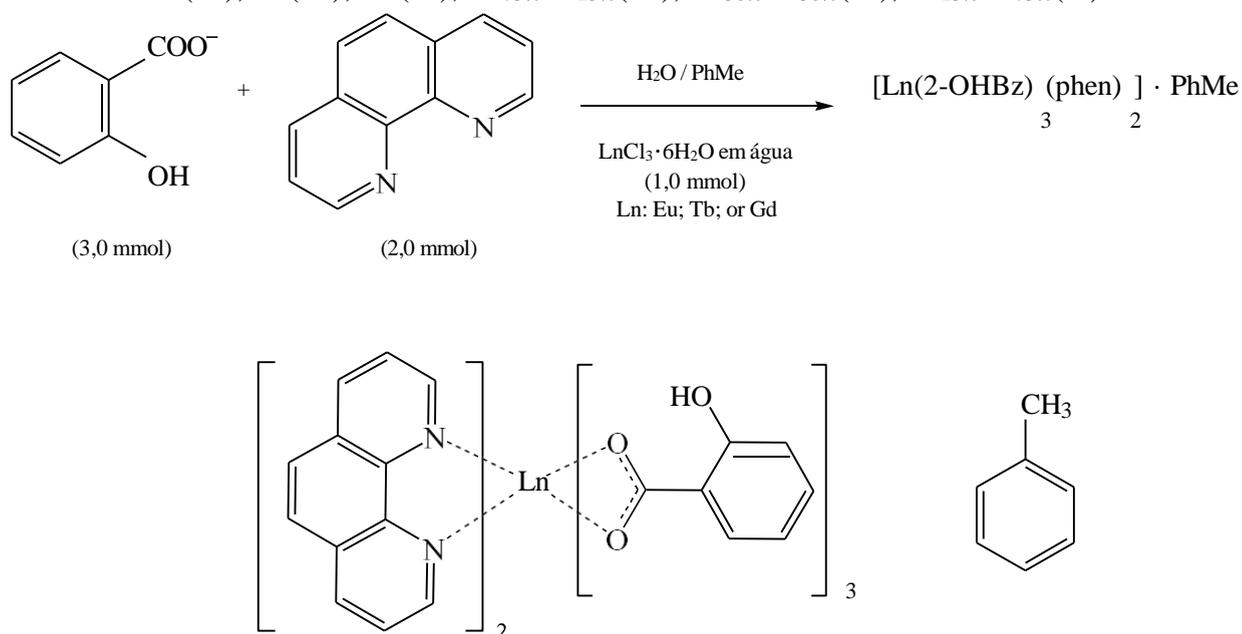
Figura 14 - Esquema utilizado na síntese dos complexos $(\text{Hphen})_2[\text{Ln}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}(\mathbf{1a})$; $\text{Tb}(\mathbf{1b})$; $\text{Gd}(\mathbf{1c})$; $\text{Eu}_{75\%}\text{Tb}_{25\%}(\mathbf{1d})$; $\text{Eu}_{50\%}\text{Tb}_{50\%}(\mathbf{1e})$; $\text{Eu}_{25\%}\text{Tb}_{75\%}(\mathbf{1f})$).



Fonte: Elaborado pelos autores.

Na síntese do composto $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (**2a**· PhMe) (Figura 15), foi necessário partir de uma solução aquosa de salicilato de sódio (3,0 mmol), esta, foi adicionado mutuamente com a solução de 1,10-fenantrolina (2,1 mmol) a uma solução do cloreto de Eu(III) (1,0 mmol). Em seguida, um volume igual de tolueno foi adicionado a mistura reacional. Após isso, a fase tolueno foi separada e evaporada lentamente formando monocristais do complexo **2a**. Estes cristais foram coletados, lavados com tolueno e secos sob pressão reduzida. É importante destacar que este sistema, ao contrário do **1a**, apresentaram cristais incolores bastantes luminescentes [107]. Os complexos análogos dos íons Tb^{3+} e Gd^{3+} também foram obtidos. As composições dos complexos foram confirmadas por análises elementares

Figura 15 – Esquema utilizado na síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{2-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (Ln = Eu(**2a**); Tb(**2b**); Gd(**2c**); Eu_{75%}Tb_{25%}(**2d**); Eu_{50%}Tb_{50%}(**2e**); Eu_{25%}Tb_{75%}(**2f**)).



$[\text{Ln}(\text{2-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{tolueno}$ Ln: Eu(**1a**); Tb(**1b**); Gd(**1c**)

Eu_{75%}Tb_{25%}(**2d**); Eu_{50%}Tb_{50%}(**2e**); Eu_{25%}Tb_{75%}(**2f**)

Fonte: Elaborado pelos autores.

3.2.3 Síntese dos sistemas mistos Eu/Tb-2-OHBz com uma ou duas 1,10-phenantrolinas

As soluções sólidas dos sistemas mistos $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ foram preparadas de forma análoga aos complexos isolados, variando-se a razão molar para o sistema (1) (Eu_{75%}Tb_{25%} **1d**, Eu_{50%}Tb_{50%} **1e**, Eu_{25%}Tb_{75%} **1f**) (Figure 14) e para o sistema (2) (Eu_{75%}Tb_{25%} **2d**, Eu_{50%}Tb_{50%} **2e**, Eu_{25%}Tb_{75%} **2f**) (Figura 15).

3.3 Medidas instrumentais

3.3.1 Titulação complexométrica dos íons lantanídeos trivalentes

As porcentagens de íons lantanídeos presentes nos complexos sintetizados foram determinadas por titulação complexométrica, usando-se uma solução padrão de ácido etileno diaminotetraacético dissódico (EDTA) 0,01mol/L como agente titulante e alaranjado de xilenol como indicador. Cerca de 20 mg do complexo foi dissolvido em etanol (**1a**, **1b** e **1c**) ou em tolueno (**2a**, **2b** e **2c**). Em seguida, foram adicionados 5 ml de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio pH = 5,8, 2 gotas de piridina e 3 gotas da solução do indicador. O ponto final da titulação foi caracterizado pela mudança de cor da solução, de violeta para amarelo.

3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro FTIR, modelo IRPrestige-21 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Química Síntese Orgânica e Medicinal do Departamento de Química da UFPB, utilizando pastilhas de KBr como suporte para as amostras. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados via programa computacional IRSolution, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.3 Espectroscopia molecular eletrônica por reflectância

Os espectros de reflectância foram registrados em um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu equipado com acessório para aquisição de reflectância difusa, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB. Para o registro dos espectros utilizou-se aproximadamente 1,5g de sulfato de bário como branco, que foi acondicionado em um porta-amostra adequado, no qual é prensado para que a superfície fique mais uniforme possível. O intervalo espectral utilizado foi de 190 a 700nm.

3.3.4 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos, foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3.5 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação e emissão dos complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , foram registrados em um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Os espectros de excitação foram registrados no intervalo espectral de 280 a 525nm e os de emissão de 450 a 720nm. Esses espectros foram registrados nas temperaturas ambiente, ($\sim 298\text{K}$) e de nitrogênio líquido ($\sim 77\text{K}$). Os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 90° . As curvas de decaimento de luminescência foram registradas em um fosforímetro SPEX

1934D acoplado ao espectrofluorímetro com intervalo de 0,04 a 6 ms. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.3.6 Análises termogravimétricas (TG)

As curvas termogravimétricas dos complexos foram obtidas utilizando-se um analisador térmico simultâneo TG/DTA DTG-60H, da Shimadzu. Para realizar as análises, foram colocados em um cadinho aproximadamente 10,0 mg dos complexos. Estes foram então aquecidos a uma taxa de 10 °C, min⁻¹ em atmosfera de N₂, com uma vazão de 50 mL, min⁻¹, no intervalo de 30 a 900 °C.

3.3.7 Difração de Raios X em Monocristal

Os dados de raio-X relacionados aos monocristais obtidos foram coletados em um Difratorômetro BRUKER APEX II Duo, equipado com micro fonte de cobre e molibdênio e sistema OXFORD de baixa temperatura, equipamento localizado no Instituto de Química de São Carlos. Procedimentos padronizados foram aplicados para a redução dos dados e correção da absorção. As soluções e refinamento das estruturas foram realizados utilizando-se os programas SHELXS [109] e SHELXL [110]. As posições dos átomos de hidrogênio foram calculadas em posições idealizadas e tratadas com a opção „riding model“ do programa SHELXL. Todos os átomos que não sejam de hidrogênio foram refinados com parâmetros de deslocamento anisotrópico. As representações gráficas das estruturas foram obtidas no programa Mercury[®], versão 4.2.0, disponível em pacote freeware distribuído gratuitamente na internet pelo *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC). Os dados podem ser obtidos gratuitamente no CCDC via www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

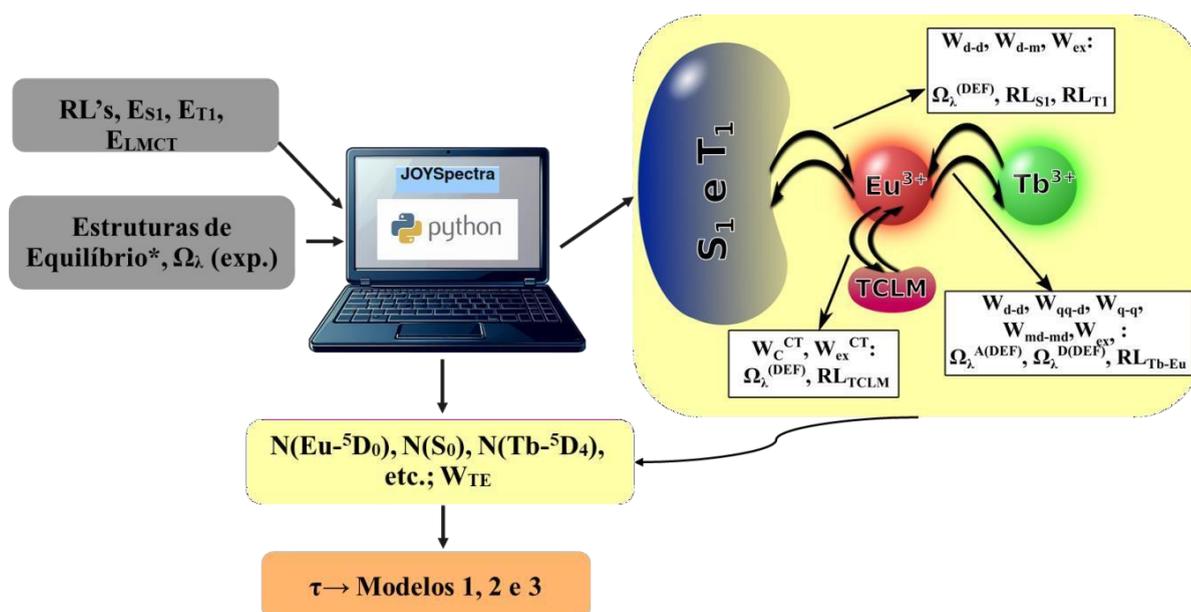
3.3.8 Procedimentos teórico-computacionais

Os cálculos dos parâmetros de intensidade teóricos Ω_h^{teo} ($\lambda = 2, 4$ e 6) bem como os valores de $\Omega_\lambda^{\text{DEF}}$ foram realizados na plataforma *web* do software JOYSpectra[111]. Este software pode utilizar diversos tipos de dados como entrada, tais como: geometrias experimentais provenientes de dados de cristalografia, geometrias de equilíbrio resultantes de cálculos computacionais em níveis semiempírico, DFT ou *ab initio* de teoria; polarizabilidades efetivas de cada ligante e polarizabilidades de recobrimento das ligações Ln-L; parâmetros de intensidade $\Omega_\lambda^{\text{exp}}$; baricentros de energia dos estados S₁ e T₁. Deve-se

ressaltar que a geometria de equilíbrio, os valores de $\Omega_\lambda^{\text{exp}}$ e as energias de S_1 e T_1 são os únicos dados necessários para que o JOYSpectra gere os arquivos de saída contendo os valores de $\Omega_\lambda^{\text{DEF}}$ e das taxas de transferência de energia envolvendo os níveis de energia do íon Ln(III) e os estados S_1 e T_1 dos ligantes.

A figura 16 representa de forma esquemática o estudo teórico realizado. Para isso, a estrutura utilizada como *input* foi aquela obtida experimentalmente, além dos Ω_h (exp.). Nesse sentido, taxas de transferência de energia $\text{Ln}^{3+}\text{-L}$, $\text{Ln}^{3+}\text{-TCLM}$ e $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$ foram calculadas considerando-se diversas distâncias $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$, nesta etapa foi utilizada uma ferramenta interna escrita na linguagem de programação Python. Com os valores das diversas taxas de transferência de energia foi possível obter os valores das populações de diversos níveis de interesse (os quais estão envolvidos nos processos de transferência de energia) como, por exemplo, as populações dos níveis ${}^5\text{D}_0(\text{Eu}^{3+})$ e ${}^5\text{D}_4(\text{Eu}^{3+})$. A obtenção dos valores de população dos níveis é importante para que se possa avaliar a evolução temporal dos mesmos a partir do método numérico Runge-Kutta de 4ª ordem (RK4) bem como a aplicação dos modelos 1, 2 e 3, empregados neste trabalho.

Figura 16 – Representação esquemática do estudo teórico-computacional.



3.3.8.1 Taxas de transferência de energia molecular

As taxas de transferência de energia molecular podem ser divididas em taxas de transferência de energia inter e intramolecular, dependendo da natureza do par doador (D) e aceitador (A).

As taxas de transferência intramolecular (TEI) do ligante para o íon Ln(III) foram calculadas levando em consideração os mecanismos dipolo-dipolo (W_{d-d}^{L-Ln}), dipolo-multipolo (W_{d-m}^{L-Ln}) e de troca (W_{ex}^{L-Ln}) [112, 113]

$$W_{d-d}^{L-Ln} = \frac{S_L(1 - \sigma_1)^2 4\pi e^2}{(2J + 1)G} \sum_h \Omega_h \frac{\langle T'J || U^{(h)} || TJ \rangle^2 F}{R_L^6} \quad (16)$$

$$W_{d-m}^{L-Ln} = \frac{S_L}{(2J + 1)G} \frac{2\pi e^2}{h} \sum_h (\lambda + 1) \frac{\langle r^h \rangle^2}{(R_L^{h+2})^2} \langle f || C^{(h)} || f \rangle^2 (1 - \sigma_h)^2 \times \langle T'J || U^{(h)} || TJ \rangle^2 F \quad (17)$$

$$W_{ex}^{L-Ln} = \frac{(1 - \sigma_0)^2 8\pi e^2}{(2J + 1)G} \frac{1}{R_L^4} \langle T'J || S || TJ \rangle^2 \sum_m |\langle \Phi | \sum_i \mu_z(i) s_m(i) | \Phi^* \rangle|^2 F \quad (18)$$

sendo R_L a distância dos estados doador ligante–aceitador (Ln(III)), $\langle T'J || U^{(h)} || TJ \rangle^2$ são os quadrados dos elementos de matriz reduzida obtidos de Carnall *et al.* [114], S_L corresponde a força dipolo da transição intraligante envolvida na TEI (10^{-36} e 10^{-40} esu² . cm² para S_1 e T_1 , respectivamente), G é a degenerescência do estado do ligante ($G = 1$ para S_1 ou $G = 3$ for T_1). μ_z é o componente z do operador dipolo e s_m é o operador do spin no ligante [113],

$\langle T'J || S || TJ \rangle$ são os elementos de matriz reduzidos dos operadores de spin. O F é o fator de sobreposição espectral que considera a condição de dissonância de energia entre os estados doador e receptor [115] e pode se estimado por

$$F = \frac{\ln(2)}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2y_D y_A} \left[\left(\frac{1}{y_D} \right)^2 + \left(\frac{1}{y_A} \right)^2 + \ln(2) \right]^{-\frac{1}{2}} \times \exp \left[\frac{F_1 \left(\frac{2\Delta}{2 \ln(2)} \right)^2}{(y_D)^2} - \left(\frac{\Delta}{y_D} \right)^2 \ln(2) \right] \quad (19)$$

$$\left[\frac{1}{y_A} \right]^4 \left(\frac{1}{y_A} \right)^2 + \left(\frac{1}{y_D} \right)^2 + \ln(2) \right]$$

onde Δ é a diferença de energia máxima da banda entre o estado doador do ligante e o estado do receptor do íon lantanídeo, y_D é a largura de banda na meia altura para o estado doador,

assumido aqui um valor típico de $y_D = 4000 \text{ cm}^{-1}$ para os estados S_1 e T_1 . As taxas de transferência direta de energia (W^{L-Ln}) envolvendo os íons $Ln(III)$ como aceitadores são calculadas pela soma das Equações 16–18 no mesmo caminho

$$W^{L-Ln} = W_{d-d}^{L-Ln} + W_{d-m}^{L-Ln} + W_{ex}^{L-Ln} \quad (20)$$

Se Δ for negativo, para uma determinada via de transferência de energia, W^{L-Ln} 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 em Kelvin (K).

A transferência de energia envolvendo estados TCLM, especialmente para Eu(III), pode criar canais de transferência de carga (TC) para desativação dos estados excitados dos íons ligante e lantanídeo, promovendo a supressão da luminescência. O modelo que descreve esse processo de transferência de energia é o $Ln(III) \rightarrow TCLM$ (caso 1) [116]. Considerando a interação Hamiltoniana entre os elétrons provenientes dos ligantes e os dos íons lantanídeos, foi possível obter a taxa devido a interação de Coulomb, seguindo os estados inicial ($|i\rangle = |T_{N-1}\phi_0\rangle |+\prime J' M'\rangle$) e final ($|f\rangle = |T_{N-1}4f\rangle |+\prime J M\rangle$).

$$W_c^{TC} = \frac{2\pi}{G(2J+1)} \sum_{h=2,4,6} m_h^{TC} \langle +\prime J' || U^{(h)} || +\prime J \rangle^2 \quad (21)$$

assim m_h^{TC} é

$$m_\lambda^{TC} = \langle r^\lambda \rangle^2 \langle f || C^{(\lambda)} || f \rangle^2 (1 - \sigma_\lambda)^2 \left(\frac{(2\lambda + 1)e^4 \langle 4f | \phi_0 \rangle^2}{(R_L^{\lambda+1})^2} + \frac{(\lambda + 1)e^2 S_{TC}}{(R_L^{\lambda+2})^2} \right) + 2\Omega_h^{DEF} (1 - \sigma_1)^2 \left(\frac{e^4 \langle 4f | \phi_0 \rangle^2}{R_L^4} + \frac{e^2 S_{TC}}{R_L^6} \right) \quad (22)$$

onde S_{TC} é a força dipolo da transição. O componente do processo de transferência de energia por interação de troca pode ser descrito

$$W_{ex}^{TC} = \frac{8\pi e^4 (1 - \sigma_0)^2}{3 R_L^4 (2J + 1)} \sum_m \langle T_{N-1}4f | \sum_k r_k C_0^{(1)} s_{-m}(k) | hT_{N-1}\phi_0 \rangle^2 \quad (23)$$

Um modelo para o processo de transferência de energia ligante \rightarrow TCLM foi desenvolvido modelando os estados ligantes e TCLM como combinações de determinantes de Slater [47]

$$|i\rangle = \left| \begin{array}{c} \pi^*(1) \bar{\phi}_0(2) \\ \pi^*(1) \bar{\phi}_0(2) \end{array} \right| \pm \left| \begin{array}{c} \bar{\pi}^*(1) \phi(2) \\ \bar{\pi}^*(1) \phi(2) \end{array} \right| \quad (24)$$

e

$$|f\rangle = \left| \begin{array}{c} \pi(1) \bar{4f}(2) \\ \pi(1) \bar{4f}(2) \end{array} \right| \pm \left| \begin{array}{c} \bar{\pi}(1) 4f(2) \\ \bar{\pi}(1) 4f(2) \end{array} \right| \quad (25)$$

em que ϕ_0 , π , and π^* são orbitais moleculares do ligante e $4f$ é um orbital atômico do íon Ln(III), todos com α spin e $\bar{\phi}_0$, $\bar{\pi}$, $\bar{\pi}^*$ e os orbitais $\bar{4f}$ com β spin. O sinal positivo é usado para o estado singleto enquanto que o negativo é usado para o estado tripleto do componente $S_z = 0$. A distância R_L entre os estados Ln e TCLM é 2,5 Å.

As taxas de transferência de energia intramolecular (IET) do íon doador Ln (III) para o íon aceitador Ln (III), ponderadas pelas degenerescências das condições iniciais do doador (D) e do aceitador (A) em que os níveis J são substituídos por seus baricentros $\left\{ \frac{1}{2J_D^F+1} = \frac{1}{[D^F]} \right.$

e $\left. \frac{1}{2J_A+1} = \frac{1}{[A]} \right\}$, respectivamente}, podem ser calculadas levando em consideração os

mecanismos de dipolo-dipolo (W_{d-d}^{Ln-Ln}), dipolo-quadrupolo (W_{d-q}^{Ln-Ln}), quadrupolo-quadrupolo (W_{q-q}^{Ln-Ln}), dipolo magnético-dipolo magnético (W_{md-md}^{Ln-Ln}) e mecanismo de troca (W_{ex}^{Ln-Ln})

[102, 117].

$$W_{d-d}^{Ln-Ln} = \frac{(1 - \sigma_D)^2 (1 - \sigma_A)^2}{[J_D][J_A]} \frac{4\pi e^4}{3 (R_{Ln-Ln})^6} \left(\sum_h \Omega_{hD} \langle T_J || U^{(h)} || T'_J \rangle^2 \right) \times \left(\sum_h \Omega_{hA} \langle T_{A'} || U^{(h)} || T_{AJ} \rangle^2 \right) F \quad (26)$$

$$W_{d-q,q-d}^{Ln-Ln} = \frac{(1 - \sigma_{1D,A})^2 (1 - \sigma_{2A,D})^2}{[J_D][J_A]} \frac{\pi e^4}{(R_{Ln-Ln})^8} \langle f || C^{(2)} || f \rangle^2$$

$$\begin{aligned}
& \times [(\sum_h \Omega_h \langle T_D J_D \| U^{(h)} \| T' J' \rangle^2) \langle r^2 \rangle^2 \langle T' J' \| U^{(2)} \| T_A J_A \rangle^2 \\
& + (\sum_h \Omega_h \langle T_A J_A \| U^{(h)} \| T' J' \rangle^2) \langle r^2 \rangle^2 \langle T' J' \| U^{(2)} \| T_D J_D \rangle^2] F
\end{aligned} \tag{27}$$

$$\begin{aligned}
W_{q-q}^{Ln-Ln} &= \frac{(1 - \sigma_D)^2 (1 - \sigma_A)^2 28\pi e^4}{[J_D'] [J_A] 5 (R_{Ln-Ln})^{10}} \\
& \times \langle r^2 \rangle^2 \langle r^2 \rangle^2 \langle f \| C^{(2)} \| f \rangle^4 \langle T_D J_D \| U^{(2)} \| T' J' \rangle^2 \\
& \times \langle T' J' \| U^{(2)} \| T_A J_A \rangle^2 F
\end{aligned} \tag{28}$$

$$\begin{aligned}
W_{md-md}^{Ln-Ln} &= \frac{(1 - \sigma_D)^2 (1 - \sigma_A)^2 4\pi \mu_B^4}{[J_D'] [J_A] 3 (R_{Ln-Ln})^6} \langle T' J' \| L + 2S \| T' J' \rangle^2 \\
& \times \langle T' J' \| L + 2S \| T_A J_A \rangle^2 F
\end{aligned} \tag{29}$$

$$W_{ex}^{Ln-Ln} = \frac{2\pi}{R_{Ln-Ln}} \left(\frac{e^2}{R_{Ln-Ln}} \right) p_{f-f}^2 F \tag{30}$$

Os mecanismos W_{q-q}^{Ln-Ln} , W_{md-md}^{Ln-Ln} , e W_{ex}^{Ln-Ln} são independentes dos parâmetros Ω_h , μ_B é o magnéton de Bohr e $\langle T' J' \| L + 2S \| T' J' \rangle^2$ foram calculados no esquema de acoplamento intermediário usando as autofunções de Ofelt [118]. O efeito de mistura de J também será considerado no caso do íon aceitador Eu^{3+} , sendo os níveis 7F_0 , 7F_1 e 7F_2 , termicamente dependentes, de acordo com a distribuição de Boltzmann (0,65, 0,33 e 0,02 a 300 K, respectivamente). Para a via envolvendo a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, foi considerada a mistura J entre os níveis 7F_0 e 7F_2 da ordem de 5% [119].

O p_{f-f} é a integral de sobreposição entre as subcamadas 4f dos íons lantanídeos doadores e aceptadores, e pode ser aproximada por uma exponencial de um polinômio quadrático do tipo, Equação 31 [112]:

$$p_{f-f}(R_{Ln-Ln}) = e^{[a+bR_{Ln-Ln}+c(R_{Ln-Ln})^2]} \quad (31)$$

onde R_{Ln-Ln} é a distância do par de íons $Ln-Ln$, a , b e c são os parâmetros de ajuste. Os coeficientes $Ln(III)-Ln(III)$ utilizados são $Eu(III)-Eu(III)$: $a = -0,457$; $b = -0,789$; e $c = -$

0,301, Tb(III)–Eu(III): $a = -0,320$; $b = -0,261$; e $c = -0,341$, e Tb(III)–Tb(III): $a = 0,457$; $b = -1,544$; e $c = -0,116$, respectivamente.

No caso das taxas IET Ln(III)–Ln(III), $y_D = 352,31 \text{ cm}^{-1}$ e $y_A = 353,05 \text{ cm}^{-1}$ para Tb(III) e Eu(III), respectivamente.

As taxas de transferência de energia foram calculadas pela soma das Equações (26)–(30)

$$W^{Ln-Ln} = W_{d-d}^{Ln-Ln} + W_{d-q,q-d}^{Ln-Ln} + W_{q-q}^{Ln-Ln} + W_{md-md}^{Ln-Ln} + W_{ex}^{Ln-Ln} \quad (32)$$

Para os compostos 1d–f e 2d–f, a taxa total de transferência de energia de Tb(III) para Eu(III) é a soma de W^{Tb-Eu} para cada via, ${}^5D_4(\text{Tb(III)}) \rightarrow {}^5D_1(\text{Eu(III)})$ ou ${}^5D_4(\text{Tb(III)}) \rightarrow {}^5D_0(\text{Eu(III)})$, com ${}^5D_1(\text{Eu(III)})$ e ${}^5D_0(\text{Eu(III)})$, como canais de supressão de térbio e uma taxa de transferência de energia $\langle W \rangle_i$ para cada distância doador-aceitador $(R_{Ln-Ln})_i$, conforme mostrado no trabalho Trannoy *et al.* [120], para transferência de energia íon-íon em cristais. Pode ser dada por:

$$\langle W \rangle = \sum_i \langle W \rangle_i = (1 - x)(x) \left(\sum_i O_i(x) W_i \right) \quad (33)$$

onde x é a concentração de íons doadores, e $(1 - x)$ é a concentração de íons receptores. Os coeficientes $O_i(x)$ correspondem, a uma concentração específica x , em um número direto de ocorrências de um par Tb–Eu a uma distância $(R_{Ln-Ln})_i$

$$O_i(x) = \frac{N(i)}{s x} \quad (34)$$

Nesse caso, N é o número médio de contagem do par doador-aceitador presente à distância $(R_{Ln-Ln})_i$, s é o número de sítios hospedeiros doadores disponíveis para substituição pelo receptor. Os valores de $O_i(x)$ para os compostos **1d** e **2d** ($x = 0,75$); **1e** e **2e** ($x = 0,50$); e **1f** e **2f** ($x = 0,25$) podem ser calculados pelo script citado na seção 3.3.9. O tempo de vida (τ_{Tb-Eu}) do ${}^5D_4(\text{Tb}^{3+})$ na presença do íon Eu^{3+} (Modelo 1) foi calculado por

$$\tau_{\text{Tb-Eu}} = \frac{1}{\langle W \rangle + \tau_0} \quad (35)$$

com τ_0 sendo o tempo de vida do $^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+})$ na ausência do íon Eu^{3+} . A Equação 35 pode ser usada para determinar o tempo de vida de $\tau_{\text{Eu-Tb}}$, quando $\langle W \rangle$ é substituído pela soma de $\langle W \rangle^{\text{Eu-Tb}}$ para cada caminho, $^5\text{D}_1(\text{Eu(III)}) \rightarrow ^5\text{D}_4(\text{Tb(III)})$ ou $^5\text{D}_0(\text{Eu(III)}) \rightarrow ^5\text{D}_4(\text{Tb(III)})$ com $^5\text{D}_4(\text{Tb(III)})$ como canal de supressão do európio, e τ_0 o tempo de vida do $^5\text{D}_0(\text{Eu}^{3+})$ na ausência do íon Tb^{3+} .

3.3.8.2 Equação de taxa

Um sistema de equação de taxas foi utilizado para determinar a população relativa de cada nível e descrito conforme as Equações 30-32 [48, 113]. As populações consideradas incluem a princípio os níveis |L>: S_0 (estado fundamental), $^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+})$, T_1 , $^5\text{D}_1(\text{Eu}^{3+})$, e $^5\text{D}_0(\text{Eu}^{3+})$ e o sistema de Equações 30 deve ser resolvido no regime estacionário para o qual todos os níveis já estão em equilíbrio populacional.

$$\frac{dN_i}{dt} = - \sum_{i=1} W_{i \rightarrow j} N_i + \sum_{j=1} W_{j \rightarrow i} N_j \quad (36)$$

assim N_i e N_j são as populações normalizadas dos níveis $|i\rangle$ e $|j\rangle$, respectivamente, ou seja, $0 \leq N_i$ ou $N_j \leq 1$, e $W_{i \rightarrow j}$ and $W_{j \rightarrow i}$ são as taxas entre esses estados. As equações diferenciais ordinárias podem ser resolvidas na forma analítica que assume que o sistema está em regime estacionário e que os estados fundamentais estão muito pouco esgotados, de modo que $N_0 \approx 1$.

$$W = \begin{matrix} & \begin{matrix} 0 & W_{S_0 \rightarrow ^5D_4(\text{Tb})} & W_{S_0 \rightarrow T_1} & W_{S_0 \rightarrow ^5D_1(\text{Eu})} & W_{S_0 \rightarrow ^5D_0(\text{Eu})} & W_{S_0 \rightarrow \text{TCLM}} \\ \mathbf{I} & W_{^5D_4(\text{Tb}) \rightarrow S_0} & 0 & W_{^5D_4(\text{Tb}) \rightarrow T_1} & W_{^5D_4(\text{Tb}) \rightarrow ^5D_1(\text{Eu})} & W_{^5D_4(\text{Tb}) \rightarrow ^5D_0(\text{Eu})} & W_{^5D_4(\text{Tb}) \rightarrow \text{TCLM}} \end{matrix} \\ \begin{matrix} \mathbf{I} & W_{T_1 \rightarrow S_0} & W_{T_1 \rightarrow ^5D_4(\text{Tb})} & 0 & W_{T_1 \rightarrow ^5D_1(\text{Eu})} & W_{T_1 \rightarrow ^5D_0(\text{Eu})} & W_{T_1 \rightarrow \text{TCLM}} \\ \mathbf{I} & & & & & & \mathbf{I} \end{matrix} & \end{matrix} \quad (37)$$

$$\begin{matrix} \mathbf{I} & W_{^5D_1(\text{Eu}) \rightarrow S_0} & W_{^5D_1(\text{Eu}) \rightarrow ^5D_4(\text{Tb})} & W_{^5D_1(\text{Eu}) \rightarrow T_1} & 0 & W_{^5D_1(\text{Eu}) \rightarrow ^5D_0(\text{Eu})} & W_{^5D_1(\text{Eu}) \rightarrow \text{TCLM}} \\ \mathbf{I} & & & & & & \mathbf{I} \end{matrix}$$

$$\begin{array}{ccccccccc}
 \mathbf{I} & W_{5_{D_0(\text{Eu})} \rightarrow S_0} & W_{5_{D_0(\text{Eu})} \rightarrow 5D_4(\text{Tb})} & W_{5_{D_0(\text{Eu})} \rightarrow T_1} & W_{5_{D_0(\text{Eu})} \rightarrow 5D_1(\text{Eu})} & 0 & W_{5_{D_0(\text{Eu})} \rightarrow \text{TCLM}} & \mathbf{I} \\
 \mathbf{h} & W_{\text{TCLM} \rightarrow S_0} & W_{\text{TCLM} \rightarrow 5D_4(\text{Tb})} & W_{\text{TCLM} \rightarrow T_1} & W_{\text{TCLM} \rightarrow 5D_1(\text{Eu})} & W_{\text{TCLM} \rightarrow 5D_0(\text{Eu})} & 0 & \mathbf{) }
 \end{array}$$

$$N_j = \begin{pmatrix} N_{S_0} \\ \mathbf{I} N_{5_{D_4(Tb)}} \\ \mathbf{I} N_{T_1} \mathbf{I} \\ N_5 \mathbf{I} \\ \mathbf{I} N_{5_{D_0(Eu)}} \\ \mathbf{I} N_{TCLM} \end{pmatrix} \quad (38)$$

3.3.9 Script de coeficientes de ocorrência Tb-Eu

Um aspecto importante deste código é a aplicação da dopagem em sistema envolvendo diferentes íons lantanídeos, com o código é possível simular um processo de dopagem em uma supercélula proveniente de dados cristalinos. A estrutura da supercélula shelx.xyz não dopada (Tb pura) são os dados necessários para iniciar o programa. Depois disso, definido o valor de x (a porcentagem de íons Eu^{3+} dopados na matriz Tb^{3+}), o programa gera uma supercélula co-dopada (Tb-Eu), pergunta quantas interações você deseja realizar, e assim, o programa calcula cada distância Tb-Eu e sua ocorrência, registrando todos os dados nos arquivos denominados “shelx_out.xyz” (para cada interação) e “shelx_out2.xyz” (compilado de todas as interações que o encontra do par Tb-Eu). Por fim, o programa calcula os valores $O_i(x)$ conforme mostrado na Equação 28. O código foi escrito em Python, com base no trabalho de Trannoy *et al.* [120] e usou 200 interações em uma supercélula 7x7x7 das estruturas dos compostos mistos dos sistemas (1) e (2). É importante destacar, que o script utilizado em Python [120] foi gentilmente cedido pelo Professor Ercule E. S. Teotônio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Dados de titulação complexométrica e análise elementar

Os dados experimentais dos complexos dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} via titulação complexométrica com EDTA e de microanálises de carbono, hidrogênio e nitrogênio estão apresentados na Tabela 2. Como podem ser observados, os valores experimentais apresentam boa concordância com os valores calculados e foram obtidos com grau de pureza satisfatório.

De forma qualitativa, o complexo **1a** foi obtido como sólido de cor amarelada e quando submetido à radiação UV apresentou fraca luminescência. Entretanto, o complexo **2a** apresentou-se como um sólido branco e após irradiação na região do UV exibiu intensa luminescência, característica do íon Eu^{3+} . Os complexos do íon Tb^{3+} e Gd^{3+} foram obtidos como sólidos branco, apresentando luminescência característica do íon sob radiação UV.

Tabela 2 - Porcentagens de Ln^{3+} , carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos $(\text{Hphen})_2[\text{Eu}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1a**), $(\text{Hphen})_2[\text{Tb}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1b**), $(\text{Hphen})_2[\text{Gd}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1c**), $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (**2a**), $[\text{Tb}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (**2b**) e $[\text{Gd}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (**2c**).

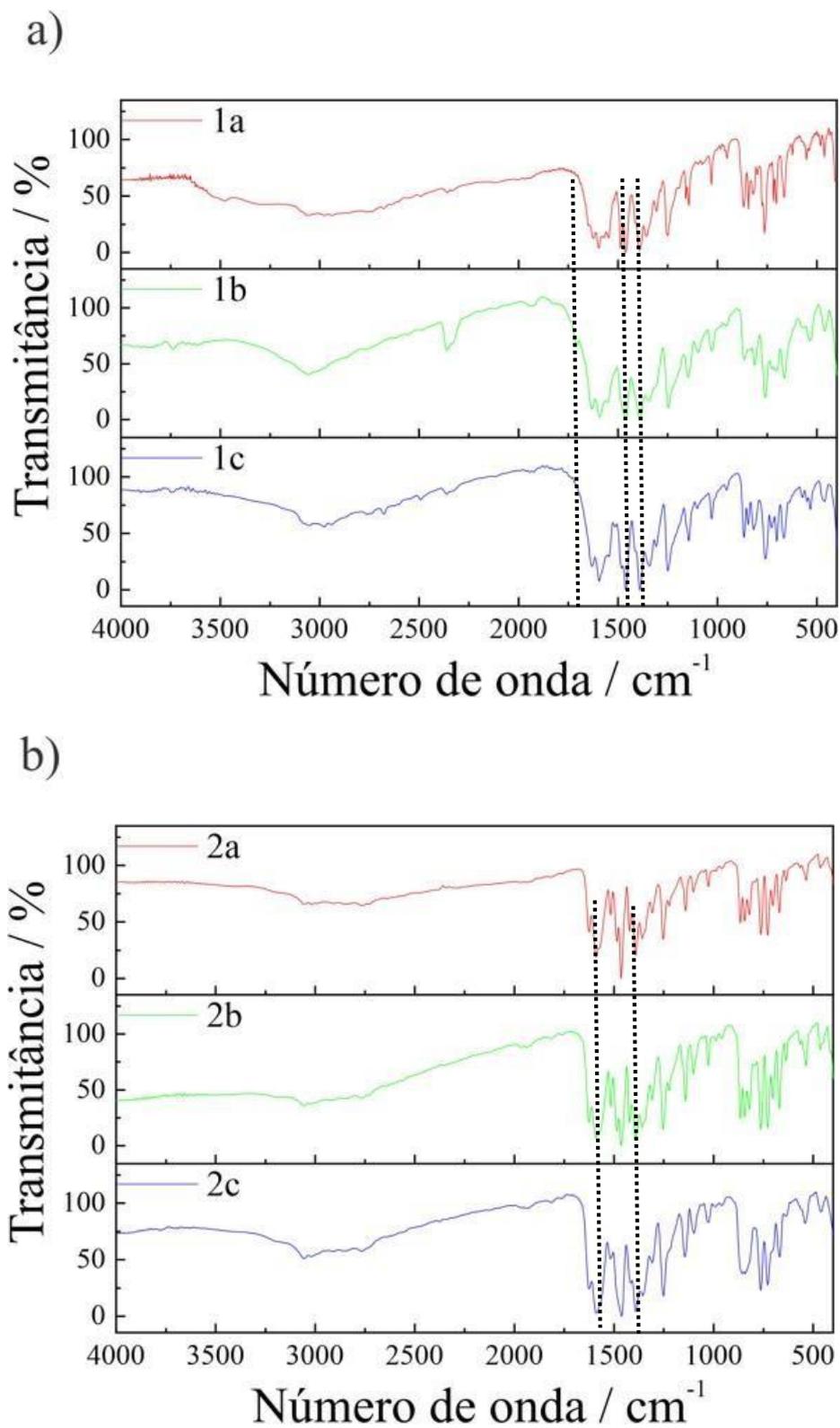
Complexos	%Ln ³⁺		%C		%H		%N	
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
1a	16,72	16,66	52,87	52,35	3,55	3,76	3,08	3,18
1b	17,36	17,26	52,47	52,37	3,52	3,63	3,06	3,07
1c	17,21	17,16	52,57	52,43	3,53	3,73	3,07	3,02
2a	14,95	14,88	61,16	61,20	3,87	3,85	5,52	5,6
2b	15,54	15,56	61,06	61,13	3,84	3,83	5,48	5,54
2c	15,40	15,35	61,16	61,20	3,85	3,89	5,49	5,44

4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos sintetizados estão apresentados nas Figuras 17 a e b, estes fornecem informações importantes a respeito da natureza dos grupos carbonílicos dos carboxilatos aromáticos, do grupo C=N do ligante neutro 1,10-fenantrolina e das moléculas de água, coordenados aos íons metálicos nos compostos de coordenação.

De modo geral, as bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos **1a**, **1b** e **1c** ($1700-1650\text{ cm}^{-1}$) (Figura 17 a), quando comparadas com a dos ligantes (1656 cm^{-1} , 1772 cm^{-1}), apresentam a banda de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ significativamente deslocada para região de menor frequência, indicando a completa desprotonação do grupo carboxila. As bandas vibracionais dos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos carboxilatos (representadas abaixo) aparecem em 1629 , 1460 , e 1392 cm^{-1} , respectivamente. A divisão das bandas vibracionais indica que o grupo COO^- do ligante salicilato está coordenado de diferentes formas. Além disso, as bandas de absorção na região de 3500 a 3300 cm^{-1} foram atribuídas às moléculas de água coordenadas ao centro metálico $\nu(\text{O}-\text{H})$. A banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ em 1588 cm^{-1} é deslocada para 1519 cm^{-1} indicando a protonação do átomo de nitrogênio com a formação do cátion fenantrolina [91].

Figura 17: Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos: a) **1a**, **1b**, **1c** $(\text{Hphen})_2[\text{Ln}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ln= Eu **1a**, Tb **1b**, Gd **1c** e b) **2a**, **2b**, **2c** $[\text{Ln}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ Ln= Eu **2a**, Tb **2b**, Gd **2c**.



Fonte: Produção do próprio autor.

Para os complexos **2a**, **2b** e **2c** (Figura 17 b) os picos de absorção característicos foram $\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$ (1577 cm^{-1}) e $\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$ (1379 cm^{-1}) deslocando-se para 1591 e 1388 cm^{-1} (representadas abaixo). O deslocamento de banda observado em comparação com o sal salicilato de sódio sugere que o ligante salicilato é coordenado através de seu grupo carboxilato em um modo quelante bidentado [91, 121]. As frequências vibracionais características das bandas de absorção $\delta(\text{C-H})$ (733 e 860 cm^{-1}), $\nu(\text{C=C})$ (1507 , 1589 e 1619 cm^{-1}), e $\nu(\text{C=N})$ (1647 cm^{-1}) foram atribuídas a molécula de fenantrolina atuando como ligante quelante. Isto evidencia a formação de ligação química entre íons Ln^{3+} e os átomos de nitrogênio, indicando a coordenação entre estes átomos no complexo [122].

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

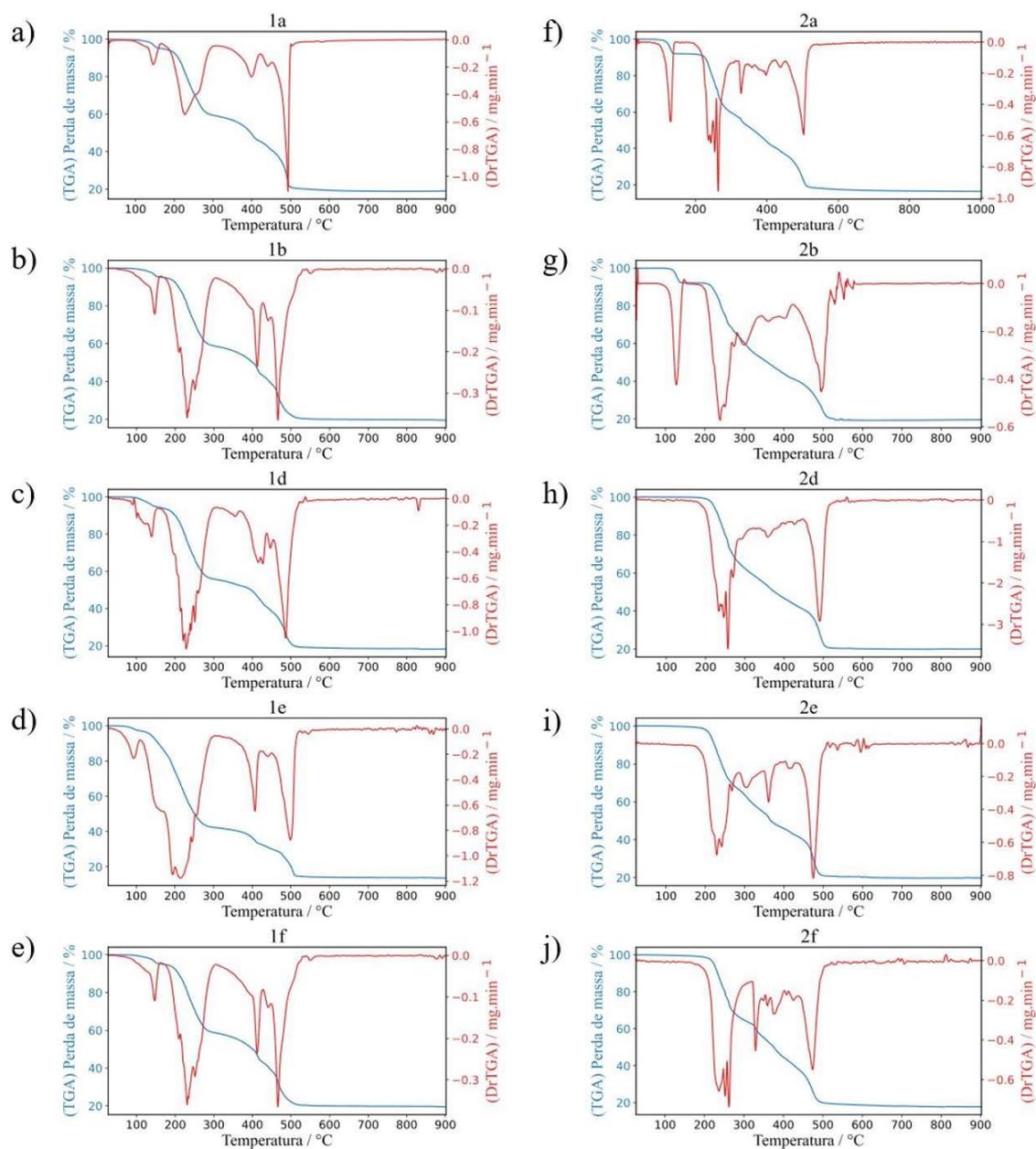
As curvas de análise térmica dos complexos foram registradas para caracterizar a estabilidade térmica desses compostos, na faixa de 30 a 900°C com taxa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e atmosfera de ar sintético (Figuras 18).

Como pode ser observado, o perfil de decomposição do composto $(\text{Hphen})_2[\text{Eu}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1a**) indica que o complexo teve quatro eventos de perda de massa. O primeiro, em torno de $78 - 156^\circ\text{C}$ foi atribuído à perda de dois fragmentos do salicilato e duas moléculas de água de coordenação (experimental, $3,8\%$; teórico, $3,9\%$). O segundo evento de perda de massa ocorreu entre $156 - 298^\circ\text{C}$, relacionado à perda de duas porções Hphen^+ e de dois grupos de salicilato quelante (experimental, 37% ; previsto, $37,3\%$). A decomposição das demais partes ocorre em duas etapas, uma menor de 17% ($298\text{--}444^\circ\text{C}$) e outra de 20% ($444\text{--}560^\circ\text{C}$), respectivamente. Até 900°C , o resíduo $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (experimental, $19,97\%$; previsto, $20,33\%$), foi consistente com o resultado de decomposição térmica relatada [91]. O processo de decomposição dos complexos **1b** e **1c** foi semelhante ao **1a**, com quatro estágios de decomposição de temperatura (Tabela 3).

Para o complexo $[\text{Eu}(\text{o-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (**2a**) observou-se três estágios de decomposição térmica (Figura 18) e não verificou-se eventos de perda de massa relacionados aos processos de desidratação dos compostos dessa classe, sugerindo que este sistema seja anidro. Esses dados estão concordantes com as informações apresentadas pelos espectros na região do infravermelho e valores das porcentagens de Ln, C, H e N. O primeiro evento pode ser visto entre $84\text{--}163^\circ\text{C}$ com perda de massa em torno de 9% , referente à decomposição da

molécula de tolueno de cristalização. O segundo e terceiro eventos ocorreram entre as faixas de temperatura em torno de 163–296 °C e 296–554 °C, com perda de massa 22% e 49%, respectivamente, correspondendo às partes de benzoato e fenantrolina. O resíduo $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ experimental observado foi 20,6% e previsto, 19,1%.

Figura 18: Curva TG dos complexos $(\text{Hphen})_2[\text{Ln}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ln= Eu **1a**, Tb **1b**, Eu_{75%}Tb_{25%} **1d**, Eu_{50%}Tb_{50%} **1e** e Eu_{25%}Tb_{75%} **1f**; $[\text{Ln}(\text{o-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ Ln= Eu **2a**, Tb **2b**, Eu_{75%}Tb_{25%} **2d**, Eu_{50%}Tb_{50%} **2e** e Eu_{25%}Tb_{75%} **2f**.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os perfis do processo de decomposição térmica dos complexos Tb^{3+} **2b** e Gd^{3+} **2c** mostraram-se semelhantes e as informações sobre os valores percentuais de perda de massa

nas etapas de termodecomposição, bem como os intervalos de temperatura podem ser encontrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados termoanalíticos dos compostos estudados.

Composto	$\Delta T-1$	Δm_1	$\Delta T-2$	Δm_2	Resíduo Teo.% / Exp.%
	°C	%m	°C	%m	
1a	78-156	3,8	156-298	37,0	19,10 / 20,00
1b	73-161	3,7	161-303	37,3	19,78 / 19,74
1c	77-165	4,0	165-307	37,0	19,73 / 21,26
2a	84-163	9,0	163-296	22,0	19,14 / 20,60
2b	78-163	9,0	163-341	40,0	19,66 / 19,20
2c	74-167	9,0	167-301	37,0	19,57 / 18,11

Fonte: Produção do próprio autor.

De um modo geral, tanto nos sistemas isolados como nos mistos **1d**, **1e**, **1f**, **2d**, **2e** e **2f** (Figura 18) é observado que as curvas de decomposição térmica dos complexos exibem perfis bastante semelhantes para cada conjunto de complexo com diferentes centros metálicos, indicando que os íons lantanídeos desempenham um papel menos significativo na mudança da estabilidade térmica nesse tipo de material.

4.4 Espectroscopia por Reflectância Difusa

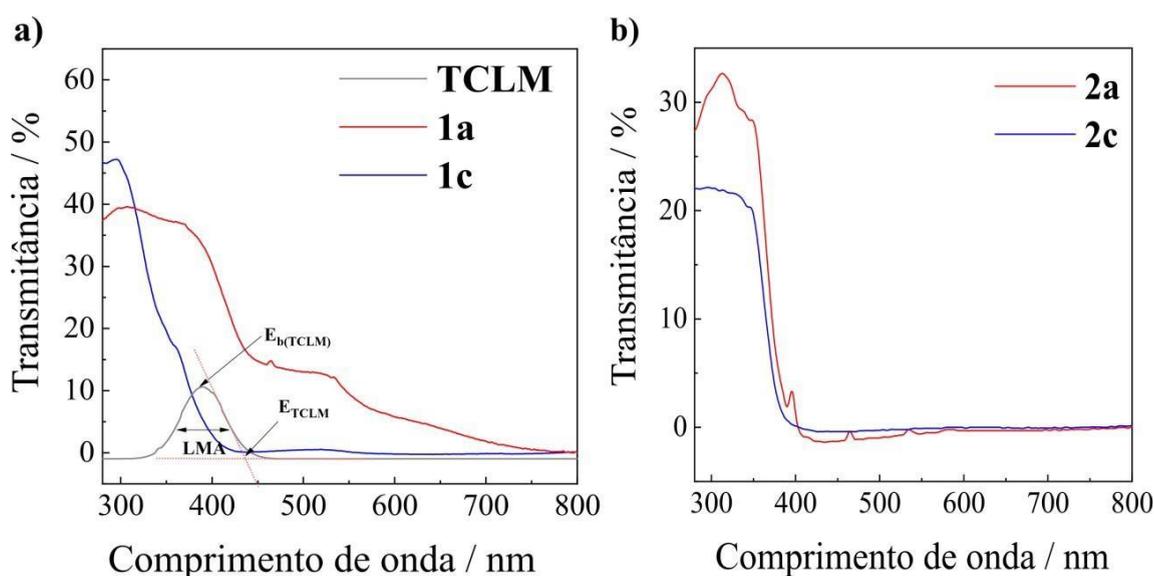
Neste estudo, a espectroscopia de reflectância nos permitiu coletar informações qualitativas a respeito da posição da banda de transferência de carga ligante \rightarrow metal (TCLM) para os complexos do íon Eu^{3+} , avaliando também os níveis de energia deles.

O complexo $(\text{Hphen})_2[\text{Eu}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1a** $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi obtido como sólido amarelo enquanto que os demais foram obtidos como sólidos brancos. A coloração amarela observada pode ser devido à banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ que nestes complexos deve aparecer na região do visível e podem atuar como canal supressor da fotoluminescência [78, 123]. A energia do estado TCLM no complexo **1a** foi estimada a partir da comparação entre os espectros de refletância dos compostos **1a** e **1c** (Figura 19a).

Nos espectros de reflectância difusa dos complexos **1a** e **1c** foram observadas bandas de absorção na faixa de 200-450 nm, atribuídas às transições $S_0 \rightarrow S_n (\pi\pi^*)$ dos ligantes salicilato e 1,10 phenantrolina. Também apresentam banda larga entre 400-450 nm, devido à contribuição da transição TCLM na região de absorção UV.

Para o complexo **1a** também se analisou o espectro por deconvolução, a fim de verificar o comportamento da transição TCLM (Figura 19a). Os resultados indicaram que a menor componente de energia (E_{TCLM}) foi encontrada em 437 nm ($E_{TCLM} = 22.883 \text{ cm}^{-1}$) devido a banda TCLM que apresenta baricentro em 381 nm ($E_{b(TCLM)} = 26.262 \text{ cm}^{-1}$) com largura total a metade no máximo (LMA) em 4.789 cm^{-1} . Geralmente, isto indica fortemente que a característica estrutural desempenha um papel importante na transferência de carga dos ligantes para o íon Eu^{3+} (complexo **1a**), devido a curta distância entre a ligação Eu-O neste complexo, comparado a distância da ligação Eu-O no complexo **2a**. No entanto, este comportamento não é observado no espectro de reflectância **2a** e **2c** (366 nm, $E = 27.322 \text{ cm}^{-1}$) (Figura 19b) podendo estar relacionado a um aumento na energia do estado de transferência de carga.

Figura 19. Espectros de reflectância difusa dos complexos: **a)** $(\text{Hphen})_2[\text{Ln}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ln= Eu **1a**, Gd **1c** e **b)** $[\text{Ln}(2\text{-OHBz})_3\text{phen}]_2 \cdot \text{PhMe}$ Ln= Eu **2a** e Gd **2c**.



Fonte: Produção do próprio autor.

Destaca-se ainda, que os espectros dos complexos **2a** e **2c** quando são comparados, apresentam perfis muito semelhantes, podendo estar associado ao caráter iônico da interação

Ligante - Ln³⁺, em que as estruturas dos compostos com os mesmos ligantes devem, na maioria dos casos, ser semelhantes.

4.5 Estruturas de raio-X (método de monocristal) dos compostos

Os monocristais que foram obtidos dos complexos (Hphen)₂[Eu₂(2-OHBz)₈(H₂O)₂].2H₂O (**1a**·2H₂O) e [Eu(2-OHBz)₃(phen)₂].PhMe (**2a**·PhMe), apresentaram-se bastante favoráveis para a coleta dos dados de difração de raios X. Estes cresceram a partir da evaporação parcial do solvente em suas respectivas misturas reacional, conforme descrito na seção 3.2.2.

Na Tabela 4 é possível visualizar os dados cristalográficos e parâmetros referentes à determinação e refinamento das estruturas dos complexos **1a** e **2a**. Estes, mostram que ambos os compostos se cristalizam no grupo espacial triclinico P $\bar{1}$ com valores do parâmetro Z igual a 1 (composto **1a**) e 2 (composto **2a**), respectivamente. O baixo valor do índice R₁ sugere que o modelo cristalográfico assumido está em boa concordância com os dados experimentais da difração de raio-X. A estrutura **2a** difere consideravelmente daquela obtida previamente por Zhu *et. al.* que se cristalizou no grupo espacial monoclinico P2₁/c [124].

Tabela 4 - Dados cristalográficos dos complexos 1a·2H₂O e 2a·PhMe.

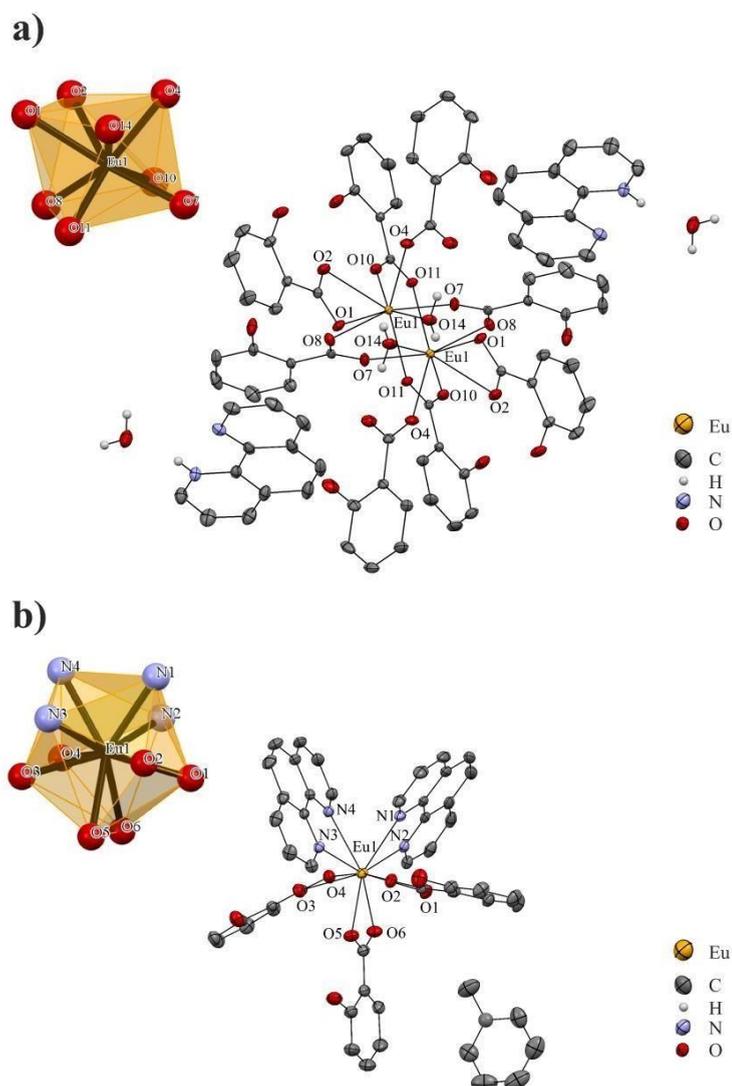
Cristal	1a·2H ₂ O	2a·PhMe
Fórmula molecular	C ₃₀ H ₆₂ Eu ₂ N ₄ O ₂₆ ·2H ₂ O	C ₄₅ H ₃₁ EuN ₄ O ₉ ·C ₇ H ₈
Peso molecular	1835,28	1015,83
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclinic	Triclinic
Grupo espacial	P1	P1
a/(Å)	9,6844(3)	11,3161(5)
b/(Å)	14,3743(4)	14,0445(7)
c/(Å)	14,8144(5)	15,9024(7)
α /°	68,3700(10)	101,708(2)°
β /°	88,1390(10)°	107,982(2)°
γ /°	79,5460(10)°	101,180(2)°
V (Å ³)	1883,89(10)	2262,83(18)
Temperatura (K)	296(2)	296(2)
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,618	1,491
Z	1	2
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	1,738	1,449
Reflexões independentes	40491/7774	43929/9273
F(000)	924	1028
Tamanho do cristal (nm ³)	0,54 x 0,12 x 0,10	0,48 x 0,19 x 0,12
Dados coletados (°)	1,480-26,507	1,768-26,441
Intervalos de índices	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19

Reflexões coletadas	40491	43929
Reflexões independentes	7774 R(int) = 0,0490	9273 R(int) = 0,0723
Complementar à teta = 25.242°	100,0%	100,0%
Transmissão máx. e mín.	0,7454 e 0,6126	0,7454 e 0,5016
Dados / restrições / parâmetros	7774 / 0 / 544	9273 / 0 / 605
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²	
The goodness of fit on F ²	1,121	1,116
R _{int}	0,0490	0,0723
Índices R final I > 2σ(I)	R ₁ (F)= 0,0209 wR ₂ (F ²)= 0,0469	R ₁ (F)= 0,0337 wR ₂ (F ²)= 0,0803
Índices R (todos os dados)	R ₁ (F)= 0,0273 wR ₂ (F ²)= 0,0519	R ₁ (F)= 0,0477 wR ₂ (F ²)= 0,0924
Pico e fenda de difração (e.Å ⁻³)	1,378 e -0,747	1,250 e -0,959

Fonte: Produção do próprio autor.

O composto **1a** (Figura 20a) apresentou-se como um ânion dinuclear [Eu₂(2-OHBz)₈(H₂O)₂]²⁻ centrossimétrico e dois cátions fenantrolina (Hphen⁺) como contra-íons. Duas moléculas de água por complexo são adicionalmente encontradas na estrutura cristalina. A ligação de hidrogênio intramolecular N(1)–H(1)···O(15) = 2,738 Å no composto **1a**·2H₂O resulta em uma estrutura supramolecular para o mesmo (Tabela Anexo.1). Além disso, também são observadas as ligações de hidrogênio intramoleculares envolvendo a unidade complexa (Figura Anexo.1a). Duas dessas interações envolvem átomo de oxigênio doador não coordenado do grupo carboxilato e átomos de oxigênio da hidroxila (grupo substituinte) no ligante salicilato e uma molécula de água coordenada como receptor. O outro tipo de ligação de hidrogênio envolve um átomo de oxigênio coordenado e um grupo hidroxila do ligante salicilato (Tabela A.1).

Figura 20. Representação ORTEP dos cristais referente aos compostos a) **1a**·2H₂O e b) **2a**·PhMe e seus respectivos poliedros de coordenação.

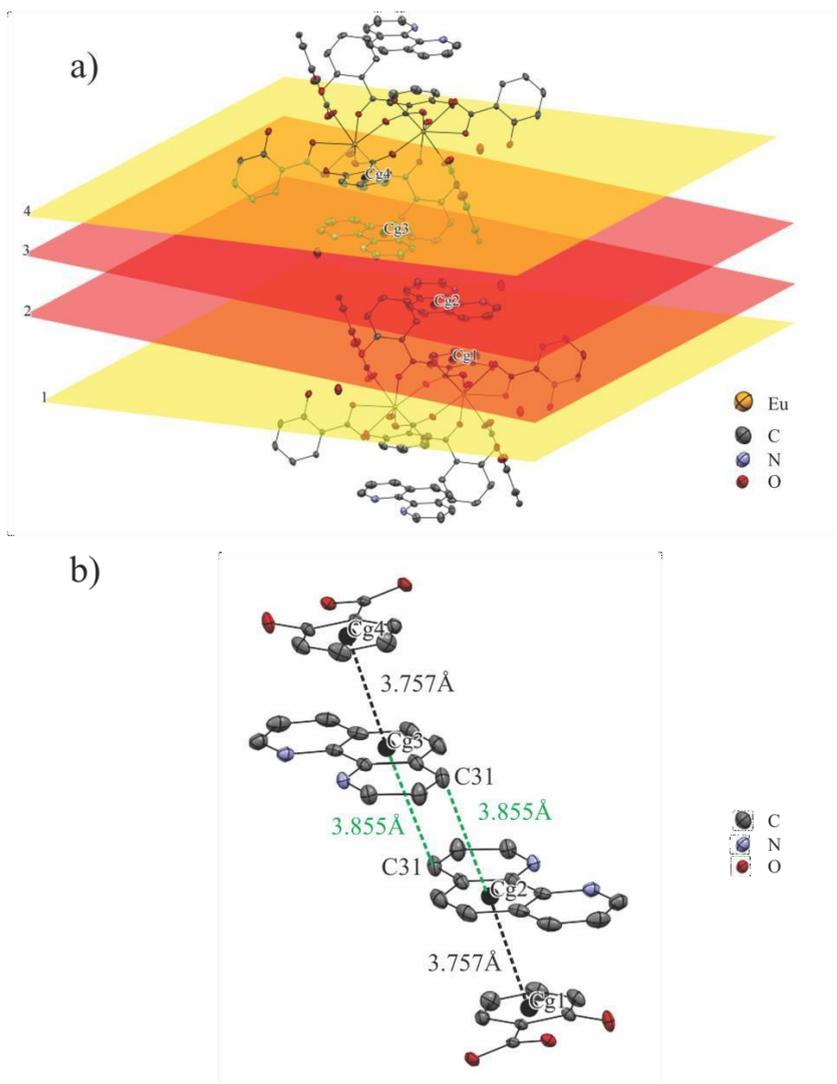


Fonte: Produção do próprio autor.

Foi possível observar também que os planos das unidades Hphen⁺ e os anéis fenílicos do grupo salicilato são quase paralelos entre si. Além disto, o ângulo entre o plano do salicilato e a fenantrolina é próximo de zero, o que pode explicar a condição de emparelhamento entre as moléculas (Tabela A.2). As distâncias entre os pares dos centroides, a partir do *centroide 1* (Cg₁) do salicilato ao *centroide 2* (Cg₂) do cátion fenantrolina (Hphen⁺) (3,757 Å), deste para o *centroide 3* (Cg₃) do outro cátion (Hphen⁺) (3,855 Å) e, finalmente, deste último para o *centroide 4* (Cg₄) do outro salicilato (3,757 Å), foram investigados. Assim, os resultados são consistentes com a presença de interações fracas de emparelhamento π - π entre essas unidades planares (Figura 21 a e b). Como encontrados na literatura, esses

tipos de interações π - π podem representar um papel importante nas propriedades espectroscópicas dos ligantes contendo grupos substituintes aromáticos [125].

Figura 21. a) Planos centrado no centroide dos ligantes (Cg₁ e Cg₄: 2-hidroxibenzoato e (Cg₂ e Cg₃: Hphen⁺) para **1a**; b) Interações entre os centroides 1-4.



Fonte: Produção do próprio autor.

O cristal **2a**·PhMe consiste em um complexo mononuclear neutro e uma molécula de tolueno reticular (Figure 21b). As distâncias de ligação selecionadas e os ângulos são verificados na (Tabela A.3). Embora as interações intermoleculares sejam significativamente mais fracas neste complexo do que aquelas observadas no **1a**·2H₂O, ainda se observa uma ligeira interação entre os ligantes fenantrolina (Tabela A.4 e Figura A.2). As interações intramoleculares envolvendo átomos de oxigênio coordenados e o grupo hidroxila do ligante salicilato também são observadas na estrutura **2a**·PhMe e no complexo **1a**·2H₂O.

No composto **1a**, cada centro de Eu^{3+} tem número de coordenação igual a oito, sendo totalmente coordenados por átomos de oxigênio, neste caso, originados de quatro grupos carboxilatos em ponte, dois de grupo carboxilatos quelante, um a partir de um grupo carboxilatos monodentado terminal, e um de uma aqua ligante, resultando um complexo dinuclear que possui um centro de inversão cristalográfico com a distância intramolecular entre os dois centros Eu^{3+} de 4,299 Å. Os dois poliedros apresentam geometria de coordenação antiprisma de base quadrada distorcido de grupo pontual D_{4d} , conforma análises realizadas pelo SHAPE versão 2.0 [126], com as medidas testadas de forma contínua presentes na tabela (Tabela A.5). As ligações Eu-O envolvendo grupos carboxilatos quelantee em ponte são ligeiramente mais longas do que aquelas contendo grupos carboxilatos monodentado, com exceção da ligação Eu-O(7), que é a mais curta. A distância média Eu–O para o grupo carboxilatos quelante (2,495 Å) é ligeiramente mais longa do que para o grupo carboxilatos em ponte (2,375 Å), devido à formação instável de anéis de quatro membros [127]. A ligação Eu(1)-O(4) (2,367 Å) formada por meio de um fragmento terminal de carboxilato monodentado, é como esperado, menor do que outras ligações Eu-O envolvendo ligantes bidentados, exceção da ligação Eu(1)-O(7), que é considerada a mais curta (2,330 Å) (Tabela A.6).

No composto de coordenação **2a**, o centro do íon Eu^{3+} é decacoordenado por seis átomos de oxigênio doadores a partir de três ligantes carboxilatos quelantes bidentados e quatro átomos de nitrogênio doadores provenientes de dois ligantes fenantrolina, logo, a geometria de coordenação do complexo de Eu^{3+} pode ser descrita como esfenocorona de grupo pontual C_{2v} (Tabela A.7). O comprimento da ligação Eu-O varia entre 2,456 – 2,655 Å e o referente a Eu–N varia de 2,558 – 2,657 Å (Tabela A.3). Ademais, estes resultados sugerem que a coordenação entre Eu III-O do composto **2a** são mais fraca do que no composto **1a**.

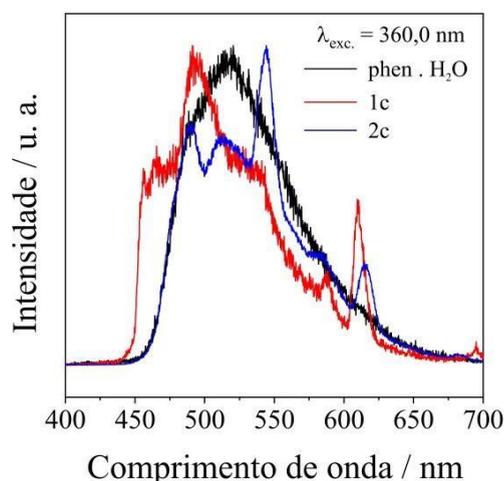
4.6 Espectroscopia de Luminescência dos Complexos

4.6.1 Fosforescência dos complexos do íon Gd^{3+}

Os espectros de emissão obtidos para os complexos de Gd^{3+} , à temperatura de nitrogênio líquido, foram registrados na região espectral de 400 a 700 nm (Figura 22), sendo

as amostras excitadas em torno de 360 nm, região onde os ligantes 1,10-phenantrolina apresentam absorção intensa. Como pode ser visto, o espectro apresenta bandas largas de baixa intensidade em 400 - 460 nm, o que pode estar associado com a fosforescência dos ligantes benzoatos, enquanto as bandas na região espectral em torno de ~ 460 e ~ 600 nm podem ser atribuídas a transições centrada no ligante 1,10-fenantrolina [93]. Esses espectros foram utilizados para estimar as energias dos estados tripleto de menor energia, que é apresentado na Tabela 5.

Figura 22 - Espectro de emissão dos complexos **1c**, **2c** e phen.H₂O registrados a 77 K, com excitação em 360 nm: (**1c**) (Hphen)₂[Gd₂(2-OHBz)₈(H₂O)₂].2H₂O; (**2c**) [Gd(2-OHBz)₃(phen)₂].PhMe.



Fonte: Produção do próprio autor.

Para calcular as taxas de transferência de energia, é necessário determinar as posições dos níveis de energia e as condições de incompatibilidade de energia. Foram discutidas na literatura duas formas de avaliação da condição de incompatibilidade de energia, via zero fônon ou baricentro de transições intra-ligantes singleto ou tripleto [113]. No presente trabalho, todos os níveis de energia intra-ligantes foram assumidos, como aproximação, como linhas de fônons zero, embora acreditemos que, dadas as condições de ressonância, nenhuma mudança significativa nas populações dos níveis emissores mudaria se fossem utilizados baricentros, de acordo com nosso modelo de equações de taxa.

As energias dos estados singleto e tripleto intra-ligantes mais baixos dos complexos **1a** e **2a** foram estimadas a partir dos espectros de refletância e luminescência, respectivamente, dos compostos análogos **1c** e **2c**, nos quais o íon Eu³⁺ é substituído pelo íon Gd³⁺. O íon Gd³⁺ não exibe níveis de energia na região espectral de interesse nem tende a formar estados TCLM de baixa energia, sendo comumente usado para mimetizar apenas os efeitos

eletrostáticos do íon Eu^{3+} nos ligantes [38, 113], assumindo que os complexos correspondentes são isoestruturais. Na determinação dos estados singlete foi considerada a região de menor energia da banda correspondente à menor absorção de energia, obtida a partir dos espectros de refletância. Na determinação dos estados tripletos de menor energia, foi considerada a região de maior energia das bandas de fosforescência dos complexos. Em ambos os complexos **1a** e **2a**, os estados singletos de menor energia foram atribuídos aos ligantes 2-OHBz, enquanto os tripletos de menor energia foram atribuídos à 1,10-fenantrolina.

No caso do complexo **1a**, a atribuição foi feita comparando os espectros deste composto com os espectros dos compostos $\text{Na}_3[\text{Tb}(2\text{-OHBz})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [60], $[\text{Gd}(2\text{-OHBz})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [128] e 1,10-fenantrolina $\cdot \text{H}_2\text{O}$, enquanto para o complexo **2a**, a atribuição foi feita comparando os espectros deste composto com os espectros de $\text{Na}_3[\text{Tb}(2\text{-OHBz})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}(2\text{-OHBz})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ [129]. Para os cálculos das taxas de transferência de energia e rendimento quântico do complexo **1a**, bem como de seus análogos contendo íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , além das energias dos estados singlete e tripleto determinados experimentalmente, assumiu-se, como aproximação, para o energia do estado singlete centrado em 1,10-fenantrolina, a energia correspondente a 1,10-fenantrolina $\cdot \text{H}_2\text{O}$, determinada a partir do seu espectro de refletância, e para o estado tripleto centrado em 2-OHBz, a energia correspondente ao composto $[\text{Gd}(2\text{-OHBz})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tabelas 4 e A.10). Para cálculos envolvendo o complexo **2a**, bem como seus análogos contendo íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , como aproximação, assumiu-se, para a energia do estado singlete centrado na 1,10-fenantrolina, a energia correspondente ao composto $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, e para o estado tripleto centrado em 2-OHBz, também a energia correspondente ao composto $[\text{Gd}(2\text{-OHBz})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tabelas 4 e A.11).

Tabela 5 - Energia experimental do estado singlete (S_1), tripleto (T_1) e TCLM.

Estado	Compostos	Energia (cm^{-1})
S_1	$\text{Na}_3[\text{Tb}(2\text{-OHBz})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[60]	26.000
T_1	$[\text{Gd}(2\text{-OHBz})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[128]	23.800
S_1	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2$ ^[129]	28.600
S_1	phen $\cdot \text{H}_2\text{O}$	27.152
T_1	phen $\cdot \text{H}_2\text{O}$	21.247
S_1	1c	25.188

S ₁	1a	27.700
T ₁	1c	22.301
TCLM	1a	22.883
S ₁	2c	26.232
T ₁	2c	21.594

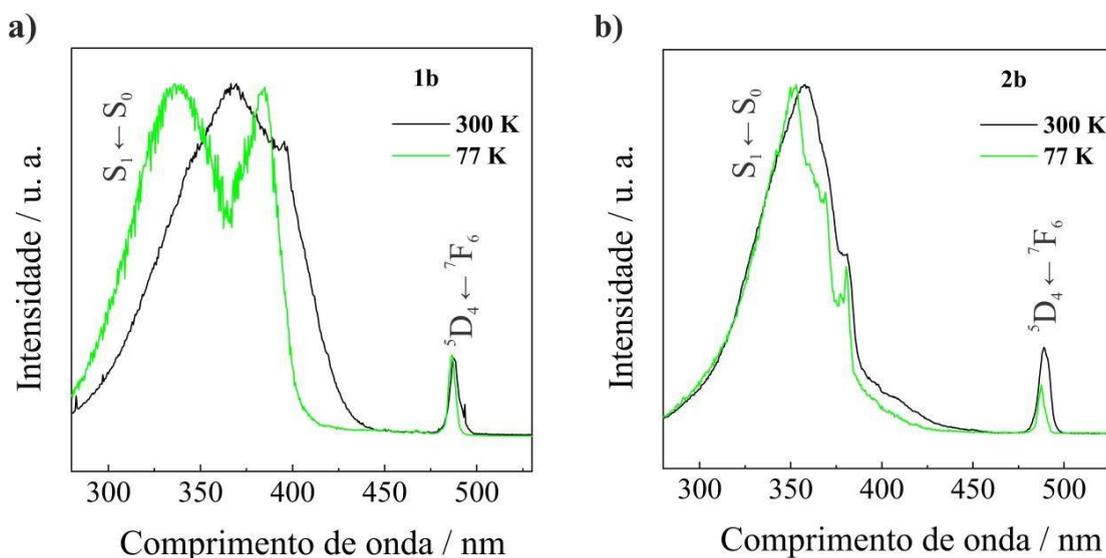
Fonte: Produção do próprio autor e da literatura.

Os dados da Tabela 5, referentes aos valores das energias dos estados excitados dos ligantes utilizados, indicam que, as energias dos estados tripleto dos ligantes encontram-se acima e em boa condição de ressonância com os estados emissores de ambos os íons Eu^{3+} $^5\text{D}_0$ (17.271 cm^{-1}) e $^5\text{D}_1$ (18.797 cm^{-1}) e Tb^{3+} $^5\text{D}_4$ ($\sim 20.400 \text{ cm}^{-1}$). Sendo assim, em princípio, as posições desses estados de energia dos ligantes seriam favoráveis para o processo eficiente de transferência de energia intramolecular ligante- Eu^{3+} e ligante- Tb^{3+} nos complexos a que se referem [130, 131].

4.6.2 Espectroscopia de Luminescência dos complexos de Tb^{3+} e Eu^{3+}

Os espectros de excitação dos complexos do íon Tb^{3+} no estado sólido foram registrados no intervalo de 280 a 550 nm, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ($\sim 545 \text{ nm}$), a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido (Figura 23). Estes espectros exibem bandas largas na faixa de 280 a 400 nm com máximos em 320 e 380 nm, atribuídas às transições centradas nos ligantes. Algumas bandas finas na faixa espectral de 350 a 490 nm são oriundas das transições intraconfiguracionais - $4f^8$.

Figura 23 - Espectro de excitação dos complexos $((\text{Hphen})_2[\text{Tb}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **1b** (a) e $[\text{Tb}(\text{o-OHBz})_3(\text{phen})_2]\cdot \text{PhMe}$ **2b** (b) registrados as temperaturas de 300 K e 77 K, com emissão em 545 nm



Fonte: Produção do próprio autor.

É importante relatar que os espectros de excitação dos complexos do íon Tb^{3+} apresentam bandas de maior intensidade na região de absorção dos ligantes quando comparados com aquelas das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Tb^{3+} , evidenciando o grande potencial destes ligantes, atuarem como sensibilizadores no processo de transferência de energia ligante \rightarrow íon Tb^{3+} .

Para os espectros de emissão do íon Tb^{3+} , as principais transições eletrônicas são aquelas oriundas dos níveis emissores $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_3$ e principalmente do nível $^5\text{D}_4$ para os níveis $^7\text{F}_J$. A diferença de energia entre o nível emissor $^5\text{D}_4$ e o nível $^7\text{F}_0$ ($\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$) diminui os processos de decaimento não radiativos. Assim, os espectros de emissão dos complexos do íon Tb^{3+} exibem principalmente as bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J= 0-6$) [132].

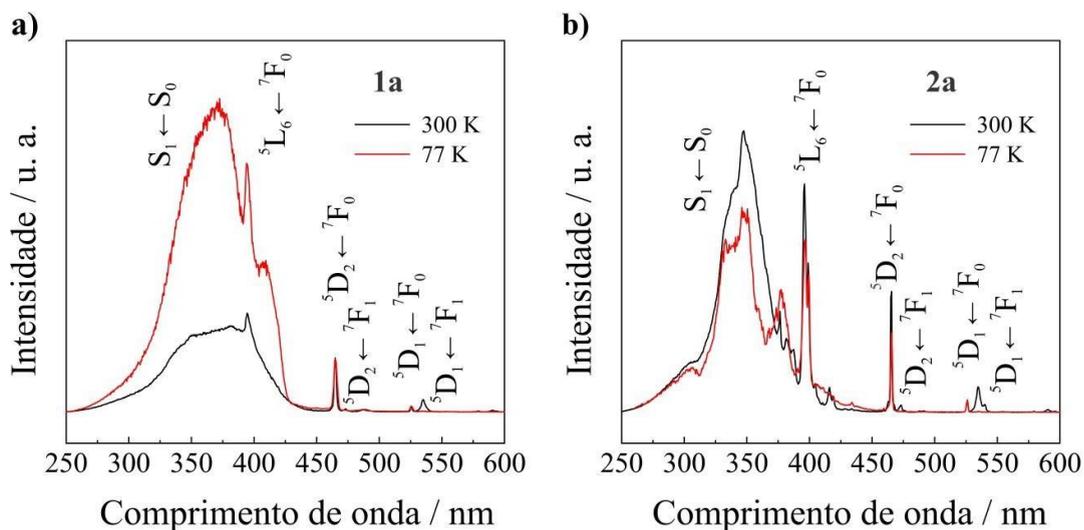
Os espectros de emissão dos compostos do íon Tb^{3+} no estado sólido foram registrados no intervalo de 450 a 720 nm, com excitação realizada via transição intraligante (350 nm), relacionada às transições $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ em temperatura ambiente de nitrogênio líquido e estão apresentados na Figura A.4 e A.5. Nestes espectros, são observadas as bandas de emissão finas referentes às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J= 6, 5, 4, 3, 2, 1, \text{ e } 0$), apresentando a banda atribuída à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em $\sim 545 \text{ nm}$ como a mais intensa, podendo ser verificado também a ausência das emissões atribuídas aos ligantes, indicando uma transferência de energia intramolecular eficiente do ligante para o íon Tb^{3+} , pois nestes compostos as energias dos estados tripleto T_1 dos ligantes encontram-se acima do nível emissor $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} . Assim,

esse estado excitado do ligante alcança uma posição favorável ao processo de transferência de energia intramolecular ligante \rightarrow íon Tb^{3+} aumentando as taxas de transferência e minimizando os processos de retro transferência de energia [133].

Os espectros de excitação dos complexos no estado sólido do íon Eu^{3+} **1a** e **2a** foram registrados no intervalo de 260 a 600 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~612 nm) (Figura 24). Para uma melhor visualização do processo de supressão da luminescência com a temperatura, os espectros de excitação foram normalizados em cada temperatura pela intensidade da transição dipolo magnético $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_0$. As bandas largas na região do UV, em torno de 260 a 400 nm, correspondem a transições intraligantes $\text{S} \leftarrow \text{S}_0$, evidenciando o comportamento sensibilizador da luminescência do íon Eu^{3+} pelos ligantes. Também foi possível verificar bandas finas entre 410 e 590 nm que são associadas às transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} . Sendo as mais intensas: $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (~525 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (~464 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (~394 nm).

Na Figura 24a verifica-se que, para o composto **1a**, há uma clara diminuição nas intensidades de excitação com o aumento da temperatura para energias acima da energia atribuída ao estado TCLM (22.883 cm^{-1} ; 437 nm). Há uma diminuição notável nas intensidades da banda de excitação atribuída à transição intra-ligante $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$, tornando-a ainda menos intensa que a transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$. Este resultado pode ser racionalizado por um processo eficiente de transferência de energia de S_1 para TCLM, com o estado TCLM atuando como um supressor de luminescência [113, 47, 60, 116]. A transferência de energia do nível $^5\text{L}_6$ e outros níveis 4f acima do estado TCLM também contribuem para a diminuição da intensidade de excitação em regiões de maior energia com o aumento da temperatura. O mesmo comportamento não é observado nos espectros de excitação do composto **2a** (Figura 24b), para os quais não são observados estados TCLM de baixa energia, sendo o espectro de excitação à temperatura do nitrogênio líquido muito próximo daquele à temperatura ambiente.

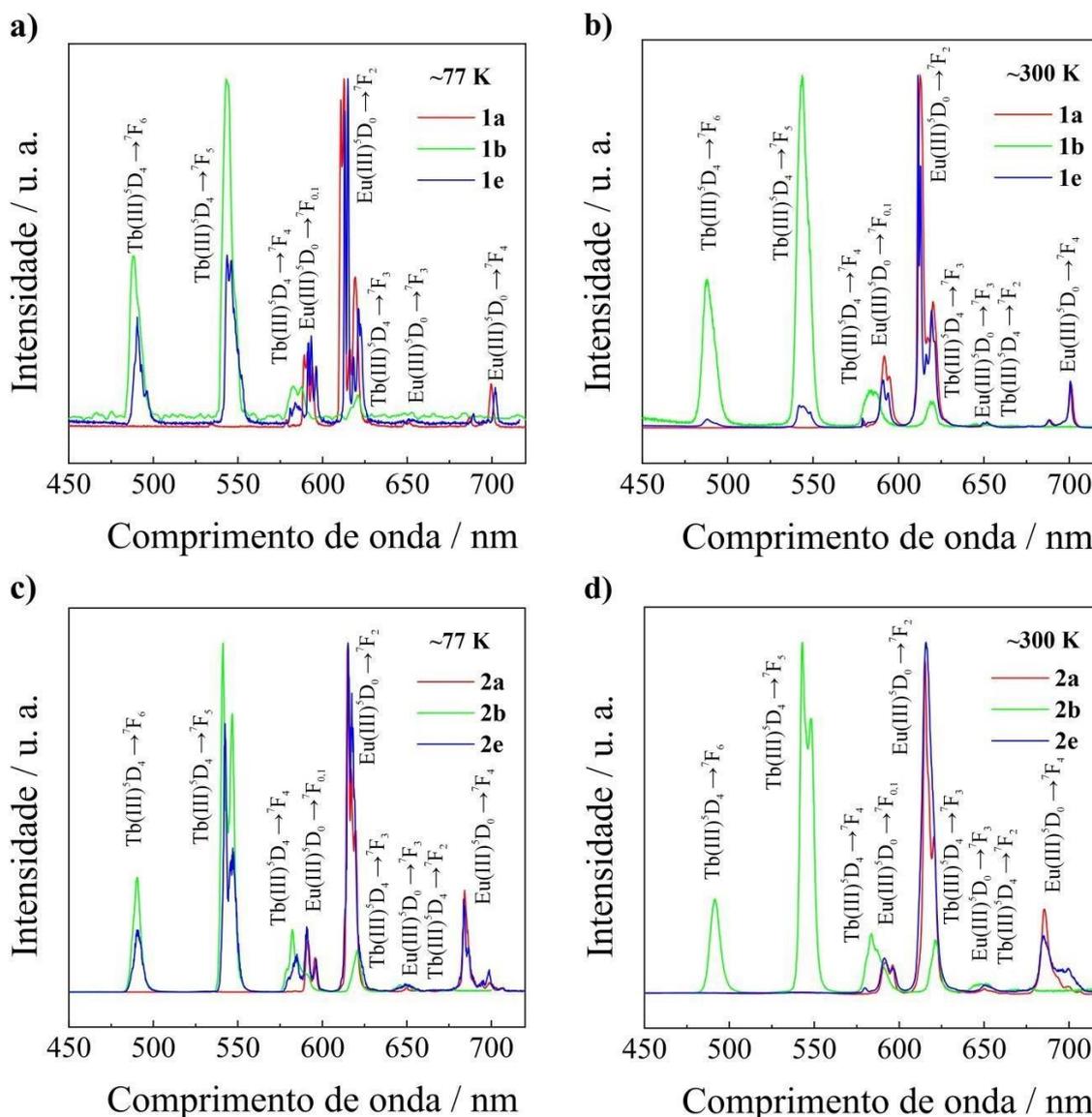
Figure 24. Espectro de excitação dos complexos (Hphen)₂[Eu₂(2-OHBz)₈(H₂O)₂] · 2H₂O **1a** (a) e [Eu(2-OHBz)₃phen]₂ · PhMe **2a** (b) registrados as temperaturas de 300 K e 77 K, com emissão em 612 nm. As intensidades nos espectros foram normalizadas pela transição dipolo magnética $^5D_1 \leftarrow ^7F_0$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os espectros de emissão dos compostos do íon Eu^{3+} no estado sólido foram registrados no intervalo de 450 a 720 nm, com excitação monitorada em 360 nm, ou seja, nas transições $S_0 \rightarrow S_1$ dos ligantes (Figura 25, Figura A.4 e Figura A.5). Estes espectros são caracterizados pelas transições intraconfiguracionais - $4f^6$ do nível emissor 5D_0 para os níveis 7F_J ($J = 0-4$) do íon Eu^{3+} , no qual a banda devido a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em torno de ~ 614 nm é a mais proeminente.

Figure 25. Espectros de emissão dos complexos **(1a)** $(\text{Hphen})_2[\text{Eu}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **(1b)** $(\text{Hphen})_2[\text{Tb}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **(1e)** $(\text{Hphen})_2[\text{Eu}_{50\%}\text{Tb}_{50\%}(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **(2a)** $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2]$; **(2b)** $[\text{Tb}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2]$; **(2e)** $[\text{Eu}_{50\%}\text{Tb}_{50\%}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2]$ registrados as temperaturas de 300 K e 77 K, com excitação em 360 nm.



Fonte: Produção do próprio autor.

É importante observar que os espectros de emissão não apresentam bandas largas oriundas da fosforescência dos ligantes, sugerindo assim que o processo de transferência de energia intramoleculares dos estados tripleto dos ligantes para os níveis emissores do centro metálicos ocorre de forma eficiente. Além disso, o espectro do complexo **2a** (Figuras A.4 e A.5) apresenta a banda oriunda da transição de dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que para esse sistema se desdobra em dois picos de intensidades semelhantes. Isso é uma evidência de que o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} possui simetria mais baixa [21].

4.6.3 Curvas de decaimento de luminescência, parâmetros de intensidade dos complexos do íon Eu^{3+} e rendimentos quânticos

Os valores de tempo de vida (τ_{obs}) do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) e ${}^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) foram determinados para os complexos por meio das curvas de decaimento da luminescência registradas pelo monitoramento da intensidade de luminescência das bandas mais intensas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, respectivamente, registrados nas temperaturas ambiente (~ 300 K) e de nitrogênio líquido (~ 77 K). Os valores obtidos encontram-se nas Tabelas A.8 e A.9. Os valores relacionados ao tempo de vida de luminescência dos complexos mistos também foram determinados e comparados com aqueles obtidos nos sistemas individuais.

Os valores de taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), rendimento quântico intrínseco ($Q_{\text{int}}^{\text{exp.}}$) e os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) foram determinados para os complexos **1a** e **2a**, apresentados na Tabela 6. A intensidade das transições 4f-4f fornece os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4), que são os coeficientes integrados de emissão espontânea (radiativa) das transições entre dois componentes J e J' . Estes parâmetros contêm as contribuições de mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico [134].

Comparando os tempos de vida do nível ${}^5\text{D}_0$ nos complexos dos sistemas **1** e **2**, deve-se esperar para o sistema **2** taxas de decaimento não radiativo (A_{nrad}) muito menores que as do sistema **1**, conforme confirmado nos dados apresentados na Tabela 5. Seria de esperar que os curtos tempos de vida do composto **1a** estivessem relacionados com a presença do estado TCLM de baixa energia, logo acima do estado tripleto intra-ligante (Tabela 5). No entanto, a baixa dependência da temperatura do tempo de vida da luminescência, bem como os baixos valores das taxas de transferência de energia, $T_1 \rightarrow \text{TCLM}$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow \text{TCLM}$ and ${}^5\text{D}_1 \rightarrow \text{TCLM}$, em comparação com as taxas correspondentes para as vias reversas (Tabela A.10), indicam fortemente que a supressão da população do nível ${}^5\text{D}_0$ é devida ao decaimento multifonon, promovido por moléculas de água coordenadas (Fig. 21a).

Os valores experimentais para Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) e os coeficientes de emissão espontâneo ($A_{0 \rightarrow J}$) atribuídos as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) do íon Eu^{3+} (Tabela 6) foram determinados a partir dos dados espectrais usando a Equação 10 [38, 135]. Além disso, somando esses valores ($\sum A_{0 \rightarrow J} = A_{\text{rad}}$) em 77 K e incorporando o tempo de vida do nível emissor (${}^5\text{D}_0$) em 300 K e 77 K na Equação 11, é possível calcular o rendimento quântico experimental ($Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu, exp.}}$) para duas temperaturas (Tabela 6). Os rendimentos quânticos teóricos intrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu, calc.}}$) e extrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{2\text{-OHbz, calc.}}$) e ($Q_{\text{Eu}}^{2\text{phen, calc.}}$) correspondentes à excitação

em ligantes 2-OHBz ou 1,10-fenantrolina, respectivamente e foram calculados utilizando metodologias previamente desenvolvidas em nosso grupo de pesquisa, envolvendo a solução de estado estacionário [48,113] do sistema de equações para obter populações de solo e vários estados excitados dos referidos complexos.

Os valores das taxas de transferência de energia calculadas, utilizadas como entradas nos cálculos dos rendimentos quânticos intrínsecos e extrínsecos estão resumidos nas Tabelas A.10 e A.11. No caso do rendimento quântico extrínseco, o sistema de equações de taxa considera uma taxa de excitação do estado fundamental para o primeiro estado singleto excitado tanto nos ligantes salicilato quanto nos ligantes 1,10-fenantrolina de 10^2 s^{-1} e uma taxa de excitação nula do estado fundamental até o nível 5D_0 de Eu^{3+} . Por outro lado, no cálculo do rendimento quântico intrínseco, é considerada uma excitação direta ao nível 5D_0 . Em ambos os casos, valores de A_{rad} em 77K foram empregados como entradas na equação de rendimento quântico. Os parâmetros experimentais de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ foram calculados por transições para $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ em espectros de emissão de compostos de európio usando a Equação 12 com $\langle ^7F_h || U^{(h)} || ^5D_0 \rangle^2$ valores iguais a 0,0032 e 0,0023 para $\lambda = 2$ e 4, respectivamente.

Tabela 6 - Taxas radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e de decaimento espontâneo total (A_{total}), parâmetros de intensidade experimental (Ω_2), rendimento quântico teórico extrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{2\text{-OHBz calc.}}$ e $Q_{\text{Eu}}^{\text{phen}}$), rendimento quântico (Eu) teórico intrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu calc.}}$), rendimento quântico (Eu) experimental intrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu exp.}}$) e o tempo de vida de emissão (τ_{obs}) dos compostos 1a e 2a, nas temperaturas 300 e 77 K.

Parâmetros	Temperatura	1a	2a
Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm 2)	300 K	10,21	10,18
	77 K	10,90	10,77
Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm 2)	300 K	8,77	6,79
	77 K	2,50	6,45
A_{rad} (s $^{-1}$)	300 K	495,8	468,6
	77 K	306,0	477,0
A_{nrad} (s $^{-1}$)	300 K	1577,3	869,7
	77 K	1707,0	771,6
A_{total} (s $^{-1}$)	300 K	2073,1	1338,4
	77 K	1960,0	1248,6
$Q_{\text{Eu}}^{\text{phen calc.}}$ (%)	300 K	4,6	35,2
	77 K	5,5	37,7
$Q_{\text{Eu}}^{2\text{-OHBz calc.}}$ (%)	300 K	4,6	34,9
	77 K	5,5	37,43
$Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu calc.}}$ (%)	300 K	14,8	35,6
	77 K	15,6	38,2
$Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu exp.}}$ (%)	300 K	14,8	35,6
	77 K	15,6	38,2
τ_{obs} (ms)	300 K	0,46	0,75
	77 K	0,52	0,80

Fonte: Produção do próprio autor.

Com base nos dados da Tabela 6, observa-se que os parâmetros de intensidade, Ω_2 e Ω_4 , e, conseqüentemente, as taxas de decaimento radiativo são comparáveis para os compostos **1a** e **2a**. No entanto, as taxas de decaimento não radiativo são significativamente diferentes entre os dois compostos, tanto à temperatura ambiente como a 77 K. Este resultado sugere a presença de canais de supressão de luminescência no primeiro e a sua ausência no segundo.

Como mostrado na Tabela 5, a energia atribuída ao estado TCLM de menor energia do composto **1a** está ligeiramente acima do estado tripleto de menor energia (que foi atribuído neste trabalho à 1,10-fenantrolina) e consideravelmente acima do nível 5D_1 (19027 cm $^{-1}$) e 5D_0 (17293 cm $^{-1}$) do íon Eu $^{3+}$. As taxas de transferência de energia calculadas destes estados para o estado TCLM que atua como um supressor de luminescência são consideravelmente

menores do que na direção inversa, como mostrado na Tabela A.10. Assim, com base nestes cálculos, espera-se que a taxa de decaimento experimental não radiativo do nível de emissor 5D_0 não seja dominada pelo mecanismo de supressão envolvendo o estado TCLM, mas provavelmente devido ao decaimento multifonon. Este resultado é corroborado pela baixa dependência do tempo de vida e, conseqüentemente, do rendimento quântico intrínseco Q_{Eu}^{exp} na temperatura (Tabela 6).

Observa-se para o composto **1a** uma diferença significativa entre os valores calculados para os rendimentos quânticos extrínsecos e intrínsecos, ao contrário do composto **2a**, para o qual os valores dos rendimentos quânticos extrínsecos e intrínsecos são muito próximos. Esta diferença pode ser explicada pela presença do estado TCLM atuando como supressor de luminescência no composto **1a**, consistente com altas energias acima do estado TCLM, para este estado (Tabela A.10) bem como com o comportamento observado no espectro de excitação de luminescência de ambos os compostos **1a** e **2a** na Figura 24 a e b.

4.6.4 Transferência de energia em complexo mistos de íons lantanídeos Tb^{3+} e Eu^{3+}

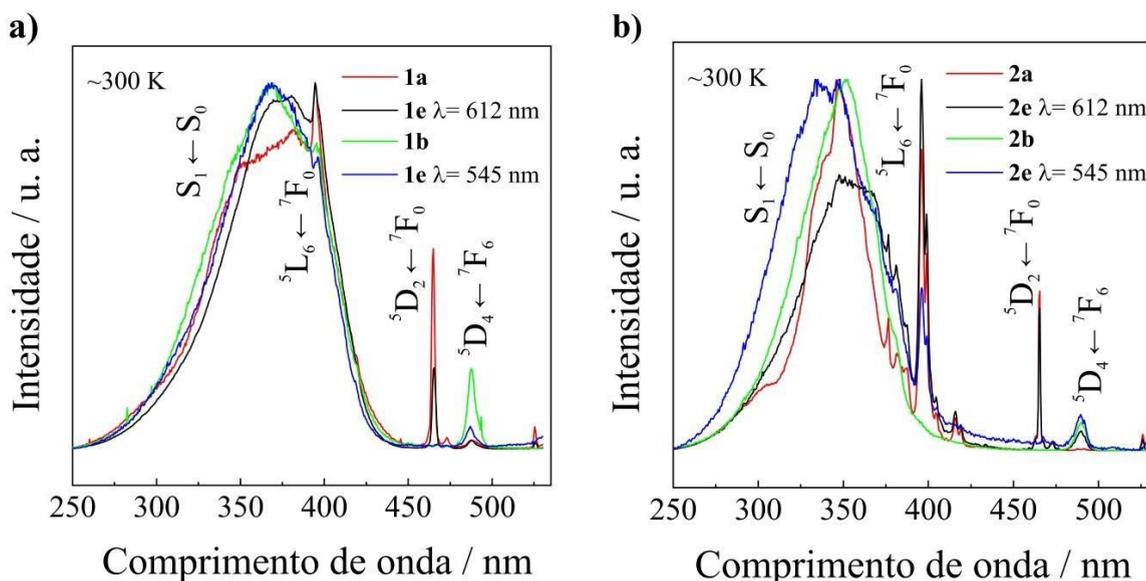
O espectro de emissão de fotoluminescência para a composição $Eu_{50\%}Tb_{50\%}$ estão compilados na Figura 25, juntamente com os espectros de emissão dos seus análogos individuais. É possível observar um aumento na intensidade de luminescência entre 490 - 545 nm correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} , com excitação em 360 nm, à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) em comparação com o conjunto de dados a temperatura ambiente.

Os espectros de excitação para a composição $Eu_{50\%}Tb_{50\%}$ dos compostos são apresentados na Figura 26 mostrando a excitação pela transição $^5D_4 \leftarrow ^7F_6$ seletiva Tb (III) no composto **1e** (Figura 26 a) e **2e** (Figura 26 b) com emissão monitorada em 612 nm na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu(III).

O valor do tempo de vida para o estado 5D_4 do complexo puro **1b** diminui de 0,46 para 0,22 ms no complexo misto **1e**, conforme indicado na Tabela A.8. Por outro lado, há uma diminuição considerável na intensidade da luminescência em 545 nm correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, comparado com o complexo de Tb^{3+} isolado à temperatura ambiente. Isto sugere uma transferência de energia eficiente do Tb^{3+} para Eu^{3+} , principalmente a temperatura ambiente (Figura 26). Este comportamento é consistente em outras composições deste sistema (**1**) e do sistema (**2**) (**2a**, **2b** e **2e**), conforme mostrado na Figura A.4 e Figura

A.5. No entanto, o tempo de vida do 5D_4 à temperatura ambiente aumenta de 0,30 (isolado) para 0,54 (complexo misto), considerando a excitação em 360 nm (Tabela A.9) a 300 K.

Figura 26. Espectro de excitação à temperatura ambiente dos complexos com emissão monitorada em aproximadamente 612 e 545 nm. a) **(1a)** $(\text{Hphen})_2[\text{Eu}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **(1b)** $(\text{Hphen})_2[\text{Tb}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **(1e)** $(\text{Hphen})_2[\text{Eu}_{50\%}\text{Tb}_{50\%}(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e b) **(2a)** $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2]$; **(2b)** $[\text{Tb}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2]$; **(2e)** $[\text{Eu}_{50\%}\text{Tb}_{50\%}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2]$.



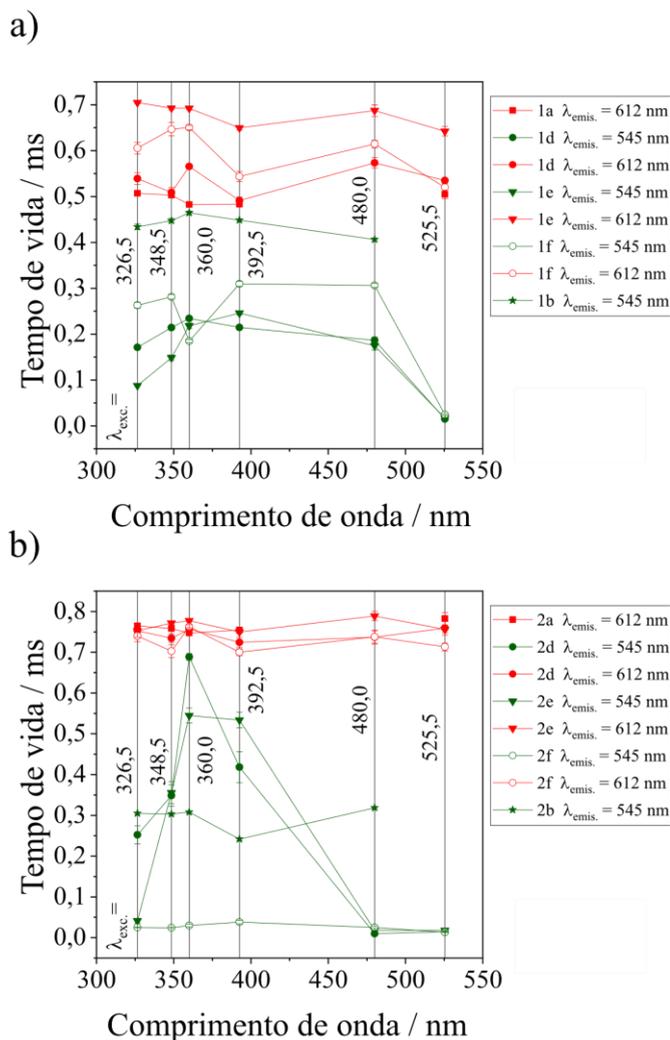
Fonte: Produção do próprio autor.

Os tempos de vida de emissão de Tb^{3+} e Eu^{3+} no sistema misto de Ln^{3+} fornecem mais evidências de que a transferência de energia dos centros Tb^{3+} para Eu^{3+} está de fato ocorrendo. Isto fica mais evidente à medida que o tempo de vida de emissão de Tb^{3+} diminui enquanto o tempo de vida de emissão do Eu^{3+} aumenta moderadamente.

Em geral, verifica-se que o tempo de vida a temperatura de nitrogênio líquido permaneceu invariável com a emissão em 612 nm para ambos os sistemas **(1e e 2e)**, com uma ligeira variação de 0,84-0,92 para a emissão em 545 nm. Em temperatura ambiente, o tempo de vida também sofre alterações mínimas para emissão em 612 nm. No entanto, nota-se uma variação substancial para emissão de 545 nm ($\lambda_{\text{exc.}} = 326,5$ e $348,5$ nm), particularmente no sistema **2e** (Tabela A.9). Além disso, ao comparar o tempo de vida do Eu^{3+} no sistema isolado com o misto **1e** ($\lambda_{\text{emis.}} = 612$ nm e $\lambda_{\text{exc.}} = 360$ nm), observa-se um aumento, sugerindo transferência de energia do Tb^{3+} para Eu^{3+} em ambas as temperaturas (Figura 27a). Informações adicionais sobre a temperatura de 77 K podem ser encontradas na Figura A.6. As

variações mais significativas foram observadas a temperatura ambiente com emissão a partir do íon Tb^{3+} .

Figura 27. Tempo de vida de luminescência com a dependência da excitação, registrados a temperatura ambiente para os sistemas a) (1) e b) (2).



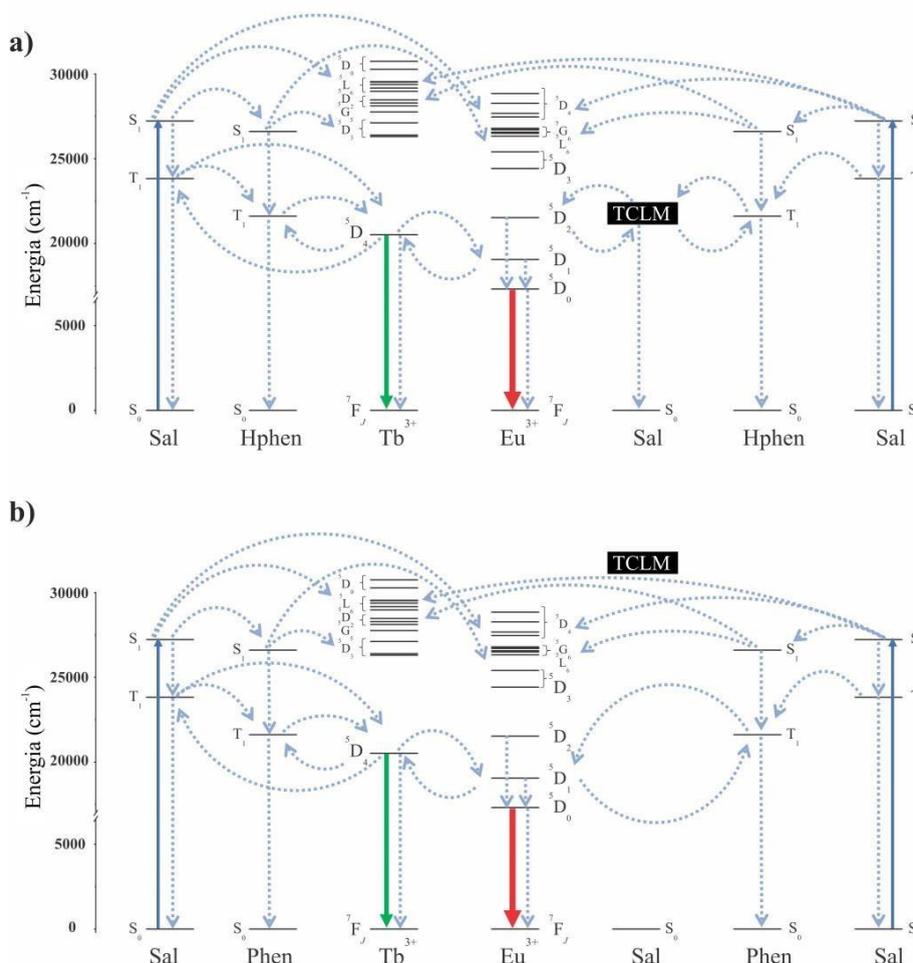
Fonte: Produção do próprio autor.

Os mecanismos de transferência de energia molecular teóricos de um par doador-aceitador conhecidos na literatura [30, 36, 37, 102] foram aplicados aos sistemas representados na Figura 28, nomeadamente (1) e (2). Esta análise considerou a contribuição geral dos mecanismos ligante – lantanídeo (W^{L-Ln}), levando em conta os mecanismos dipolo-dipolo W^{L-Ln} , diolo-multipolo W^{L-Ln} e de troca W^{L-Ln} com força dipolo S_L da transição do ligante

d-d d-m ex

envolvida na transferência de energia de 10^{-36} e 10^{-40} esu² . cm² para S_1 e T_1 , respectivamente, abrangendo ligante-TCLM-lantanídeo ($W_C^{TC} + W_{ex}^{TC}$) [47, 116] com a distância R_L entre Ln e o estado TCLM de 2,5 Å e o mecanismo W^{Ln-Ln} [37, 102, 113]. Esses cálculos foram aplicados aos caminhos direto e reverso entre os estados moleculares.

Figura 28. Diagramas de transferência de energia molecular a) sistema (1) e b) sistema (2).



Fonte: Produção do próprio autor.

Para modelar de transferência de energia no sistema misto $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$, considerou-se os estados S_1 e T_1 dos ligantes, o estado TCLM e os estados 5D_4 (Tb), 5D_1 e 5D_0 (Eu). Os valores da transferência de energia para os sistemas (1) e (2) são apresentados nas Tabelas A.10 e A.11 para os pares ligante-Ln e TCLM-Ln, e na Tabela A.12 para os pares Ln-Ln, respectivamente. Para o sistema (1), as posições do ligante e do TCLM da E_{T_1} foram calculadas como 22.301 cm^{-1} e E_{TCLM} como 22.883 cm^{-1} , enquanto para o sistema (2), a E_{T_1} foi calculada como 21.594 cm^{-1} . Além disso, as taxas de transferência de energia Ln-Ln de ida e volta envolvendo 5D_4 (Tb), 5D_1 (Eu) e 5D_0 (Eu) foram calculadas em três distâncias diferentes (4,30; 6,28 e 9,68 Å) para o sistema (1) e (8,16; 9,60 e 10,52 Å) para o sistema (2), baseado em suas estruturas de raio X. Por exemplo, em $R_{\text{Ln-Ln}} = 4,30 \text{ Å}$ no sistema (1), os valores $W_{\text{Ln-Ln}}$ foram observados como $3,20 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ e $2,11 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ para o ${}^5D_4(\text{Tb}) \rightarrow {}^5D_1(\text{Eu})$ e ${}^5D_4(\text{Tb}) \rightarrow {}^5D_0(\text{Eu})$. Estas taxas foram dominadas pelo mecanismo de troca, com

contribuições significativas dos pares doador-aceitador $Tb(^7F_5 \rightarrow ^5D_4) / Eu(^7F_1 \rightarrow ^5D_1)$ e $Tb(^7F_5 \rightarrow ^5D_4) / Eu(^7F_0 \rightarrow ^5D_0)$.

Assim considera-se que os mecanismos de transferência de energia Ln-Ln são altamente dependentes da distância do par de íons, aproximando-se de zero (Figura A.7) devido à integral de sobreposição (p_{f-f}) entre as camadas 4f do doador e do aceitador (Equação 25), que é parametrizado com parâmetros de ajuste a, b e c [113]: Eu(III)–Eu(III) (a = -0.457; b = -0.789; e c = -0.301), Tb(III)–Eu(III) (a = -0.320; b = -0.261; e c = -0.341), e Tb(III)–Tb(III) (a = 0.457; b = -1.544; e c = -0.116), respectivamente. As três menores distâncias entre os lantanídeos nos sistemas (1) e (2) foram usadas para calcular os valores W^{Ln-Ln} entre os estados Eu e Tb. Essas distâncias foram utilizadas para simulações de mistura Eu_{50%}Tb_{50%} (1e e 2e) apresentadas na Figura 29, e as mesmas distâncias foram aplicadas aos cenários Eu_{75%}Tb_{25%} (1d e 2d) e Eu_{25%}Tb_{75%} (1f e 2f).

Os parâmetros Ω_h teóricos, expressos nas Equações 6–9, foram calculados no domínio *web JOYSpectra* [111] por valores de ajuste de dados experimentais Ω_h usando as estruturas cristalográficas de 1a e 2a sem qualquer otimização como entrada para o cálculo dos fatores de carga (g_j) que foram usados para obter os parâmetros de contribuição do DEF usando o *Simple Overlap Model* (SOM). Os valores de polarizabilidade efetiva de ligante a_j' e sobreposição $a_{OP,j}$ e integrais de sobreposição de Ln-ligante (p_j) foram estimados por meio do *Bond Overlap Model* (BOM), Tabelas A.13–A.18. Com os valores obtidos com a_j' e g_j para 1a e 2a calculou-se os Ω_h e Ω_h^{DEF} teóricos para as estruturas (1b e 2b). Nas estruturas diméricas para Eu (1a) e Tb (1b), a molécula foi dividida em dois sítios (a e b), mostrados nas Tabelas A.13, A.14, A.16 e A.17 com diferentes distâncias Ln-Hphen (7.095 Å e 6.840 Å) e todos os parâmetros descritos foram calculados para os dois sítios. Para os compostos diméricos mistos 1d, 1e e 1f o parâmetro $Eu^{3+} \Omega_h^{DEF}$ foi estimado pela média dos sítios de Eu gerando um novo Ω_h^{DEF} , da mesma forma, $Tb^{3+} \Omega_h^{DEF}$ foi calculado por um valor médio para os sítios (a) e (b).

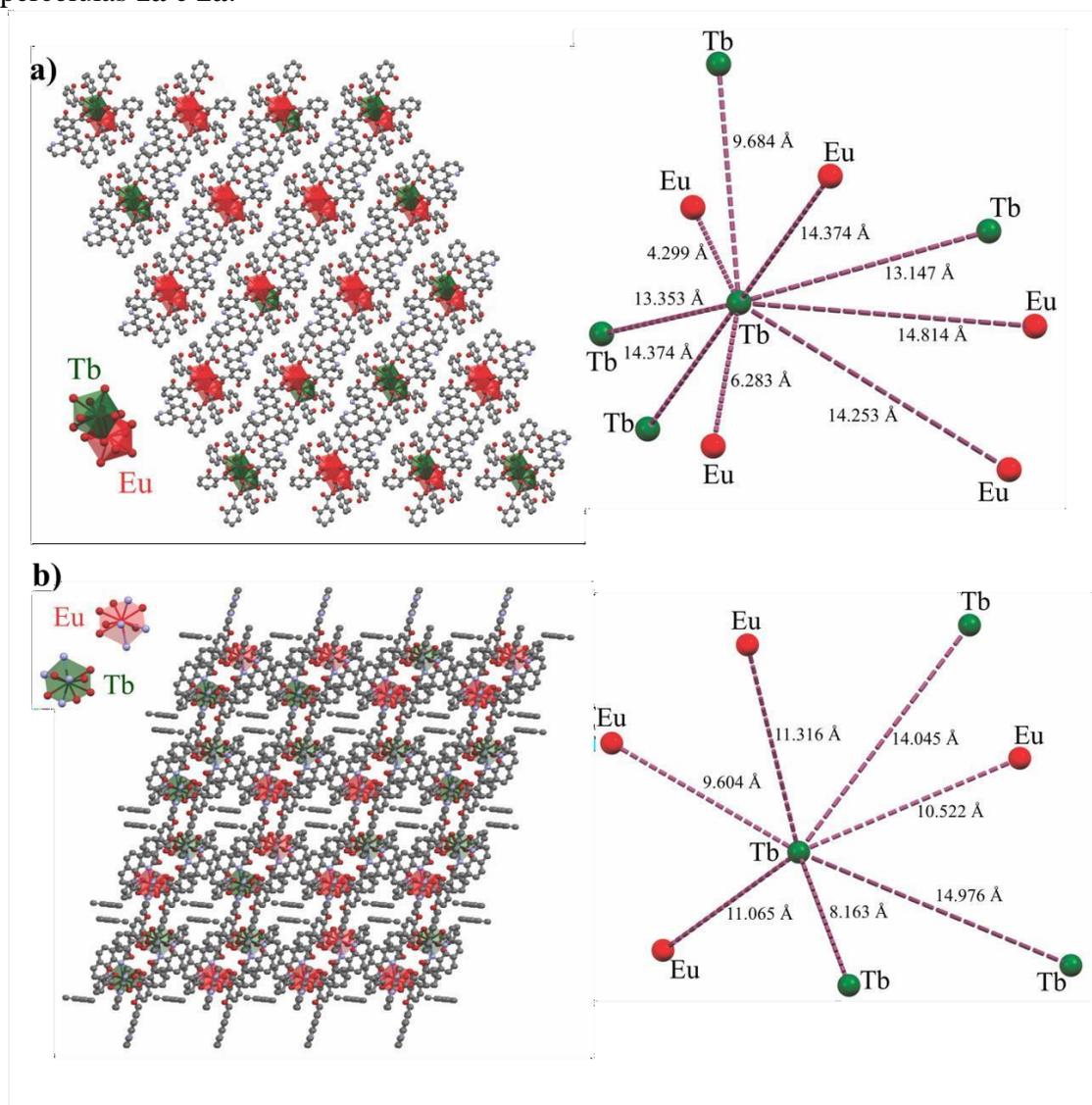
Os coeficientes $O_i(x)$ foram calculados usando o script descrito na seção 3.3.9 que simula o processo de dopagem de Tb-Eu, ilustrando a abundância de ocorrências de Tb-Eu em diferentes distâncias. Valores de dopagem $x = 0,75, 0,50$ e $0,25$ foram aplicados aos compostos mistos 1d/2d; 1e/2e; e 1f/2f, respectivamente, dentro de uma supercélula dopada $7 \times 7 \times 7$ construída pelo programa a partir da célula unitária cristalográfica. O tamanho da supercélula foi determinado com base no intervalo de confiança obtido sem variação estatística ao variar o tamanho da supercélula, conforme mostrado na Figura A.8. Os valores

de $O_i(x)$ para os sistemas (1) e (2) são apresentados nas Tabelas A.19 e A.20, respectivamente, obtidos com 200 simulações e distâncias Ln-Ln de até 15 Å.

Usando os valores calculados W^{Ln-Ln} para as vias [${}^5D_4(Tb^{3+}) \leftrightarrow {}^5D_0(Eu^{3+})$ e ${}^5D_4(Tb^{3+}) \leftrightarrow {}^5D_1(Eu^{3+})$], (Tabela A.12) e coeficiente $O_i(x)$ para as distâncias das supercélulas dopadas apresentadas na Figura 29, foi possível calcular as taxas $\langle W \rangle$, ponderadas pelos coeficientes, de transferência de energia Ln-Ln, igualmente descrito por Trannoy *et al.* [120]. O perfil resultante está representado na Figura A.9, obtido pela soma das vias ${}^5D_4(Tb) \rightarrow {}^5D_1(Eu)$ e ${}^5D_4(Tb) \rightarrow {}^5D_0(Eu)$. O comportamento observado permite selecionar as três menores distâncias entre os lantanídeos para calcular o $\langle W \rangle$.

O Modelo 1 de tempo de vida ${}^5D_4(Tb)$ pode ser igual Trannoy *et al.* definiram onde a presença de Eu^{3+} atua como um canal de supressão para o tempo de vida Tb^{3+} . Este modelo limita-se a simular o tempo de vida do ${}^5D_4(Tb)$ porque considera apenas as vias doador-aceitador ${}^5D_4(Tb) \rightarrow {}^5D_1(Eu)$ e ${}^5D_4(Tb) \rightarrow {}^5D_0(Eu)$. Consequentemente os valores τ_{Tb-Eu} para os compostos mistos **1e** e **2e**, calculados a partir do Modelo 1 (Figura 10), diferem significativamente dos dados experimentais. Uma tendência semelhante é observada para **1d**, **2d**, **1f**, e **2f**, conforme mostrado nas Figuras A.10 e A.11. Neste estudo, τ_{Eu-Tb} foi calculado utilizando o Modelo 1, quando $\langle W \rangle$ é substituído pela soma W^{Eu-Tb} para cada caminho ${}^5D_1Eu(III) \rightarrow {}^5D_4Tb(III)$ ou ${}^5D_0Eu(III) \rightarrow {}^5D_4Tb(III)$, com ${}^5D_4Tb(III)$ como um canal de supressão de európio e o tempo de vida τ_0 do ${}^5D_0(Eu^{3+})$ na ausência do Tb^{3+} . Desta maneira, os valores de tempo de vida próximos ao tempo de vida experimental do európio para o sistema (2). No entanto, para o sistema (1), os valores de tempo de vida diferem substancialmente dos dados experimentais devido à forte influência da via reversa do 5D_1 do európio ao 5D_4 do térbio, (Tabela A.21).

Figura 29. Distâncias menores entre os lantanídeos representadas por poliédricos de cor vermelha para os íons európio e verde para os íons térbio no arranjo cristalino para a) sistema (1) e b) sistema (2) em simulações $\text{Eu}_{50\%}\text{Tb}_{50\%}$ (1e e 2e) com base no arranjo cristalino das supercélulas 1a e 2a.



Fonte: Produção do próprio autor.

Outro modelo que descreve os tempos de vida de ${}^5\text{D}_4(\text{Tb})$ e o ${}^5\text{D}_0(\text{Eu})$, denominado Modelo 2, emprega de equações de taxa para determinar a população inicial de cada nível de energia. As populações de regime de estados estacionário consideradas incluem o S_0 (estado fundamental), ${}^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+})$, T_1 , ${}^5\text{D}_1(\text{Eu}^{3+})$, e ${}^5\text{D}_0(\text{Eu}^{3+})$ (para o sistema (1), um nível de baixa energia TCLM também foi incluído) os níveis foram utilizados como parâmetros de entrada para soluções numéricas obtidas por meio do tratamento Runge-Kutta de quarta ordem (RK 4ª ordem), simulando o decaimento dos níveis de emissão ${}^5\text{D}_4(\text{Tb})$ e ${}^5\text{D}_0(\text{Eu})$. Esta simulação foi realizada utilizando incremento de 1 μs e um intervalo de tempo de 0 a 2 ms (Figura A.12-A.17). Mais detalhes estão disponíveis na seção 3.3.8.2. Para cada distância (i) Ln-Ln na

Equação (39), os caminhos calculados para frente e para trás foram empregados para determinar valores W^{Ln-Ln} para simular decaimentos exponenciais. Os parâmetros exponenciais A_i , τ_i , e y_{0i} foram obtidos por meio do ajuste monoexponencial ou biexponencial dos resultados do RK 4ª ordem. As equações foram então ponderadas por cada O_i correspondente a cada valor de dopagem x .

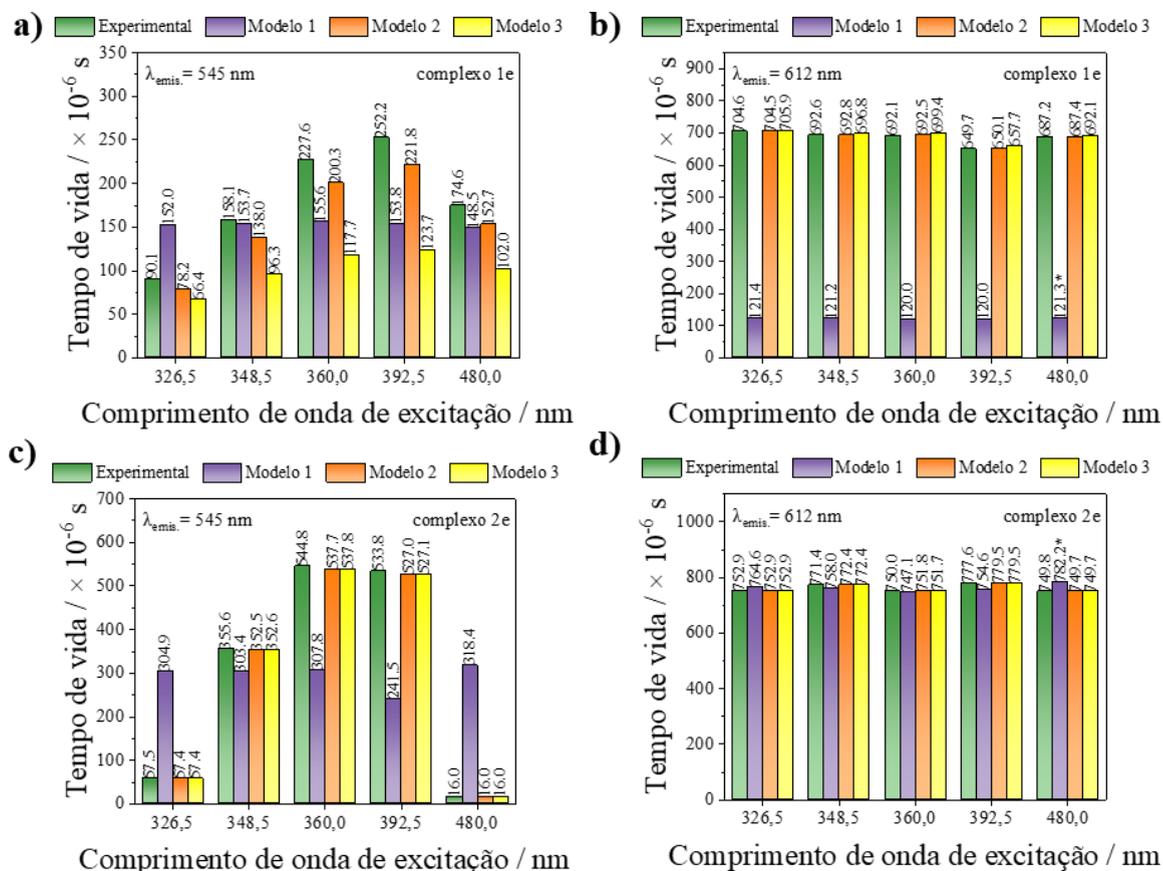
O doador (i) $W_{i \rightarrow j}$, para aceitador (j) utilizado no cruzamento intersistema de T_1 a S_0 é de 10^6 s^{-1} ; $W_{(TCLM \rightarrow S_0)} = 10^9 \text{ s}^{-1}$; $W_{TCLM \rightarrow 5D_4(Tb)} = 0 \text{ s}^{-1}$; $W_{5D_1(Eu) \rightarrow 5D_0(Eu)} = 10^6 \text{ s}^{-1}$; e $W_{5D_0(Eu) \rightarrow 5D_1(Eu)} = 0 \text{ s}^{-1}$. Os valores $W_{i \rightarrow j}$ de $5D_4(Tb)$ a S_0 e de $5D_0(Eu)$ a S_0 utilizados foram os $1/\tau$ dos dados experimentais, Tabelas A.8 e A.9 em cinco diferentes comprimentos de onda de excitação (326,5 nm / 30,628 cm^{-1} ; 348,5 nm / 28,694 cm^{-1} ; 360,0 nm / 27,778 cm^{-1} ; 392,5 nm / 25,478 cm^{-1} ; e 480,0 nm / 20,833 cm^{-1}) para cada nível de emissão e cada sistema (1) e (2) dos compostos misto.

$$y(x, t) = \sum_i O_i(x) \times A_i \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) + y_{0i} \quad (39)$$

Um terceiro modelo investigado no presente trabalho e denominado Modelo 3, emprega os mesmos valores de $\langle W \rangle$ utilizados no Modelo 1. Esses valores são utilizados para determinar populações no estado estacionário dos níveis (Figura 28) e resolver um sistema de equações de taxas utilizando o método RK 4ª ordem, com passo de 1 μs e intervalo de tempo de 0 a 2 ms. Os níveis de energia considerados no Modelo 3 são os mesmos utilizados no Modelo 2.

Até onde se sabe os modelos 2 e 3 propostos neste trabalho não foram utilizados anteriormente em estudos anteriores, ao contrário do Modelo 1, que foi empregado na modelagem da transferência de energia Ln-Ln como o citado na referência 37. Entre os três modelos, o Modelo 2 é o que introduz o menor número de aproximações e melhor mimetiza a emissão de um conjunto de íons ocupando locais diferentes, resultando potencialmente em um decaimento de luminescência multiexponencial. Como pode ser visto na Figura 30, os tempos de vida obtidos por meio do Modelo 2 alinham-se estreitamente com os valores experimentais para os compostos **1e** e **2e**, com emissões em 545 e 612 nm. Figuras A.10 e A.11 mostram uma tendência semelhante para **1d**, **2d**, **1f**, e **2f**.

Figura 30. Comparação entre tempos de vida experimentais e teóricos (modelos 1, 2 e 3) com excitações em 326,5; 348,5; 360,0; 392,5 e 480,0 nm para **1e** em a) $\lambda_{\text{emis.}} = 545$ nm e b) $\lambda_{\text{emis.}} = 612$ nm e para **2e** em c) $\lambda_{\text{emis.}} = 545$ nm e d) $\lambda_{\text{emis.}} = 612$ nm. (* τ_0 correspondente a excitação em 525,5 nm).



Fonte: Produção do próprio autor.

Há evidências substanciais na literatura indicando que estados TCLM de baixa energia podem desempenhar um papel significativo no tempo de vida do estado 5D_0 do íon Eu^{3+} . Conseqüentemente, estes estados TCLM podem impactar a eficiência da fotoluminescência do íon Eu^{3+} , iniciando nesse nível. Em uma revisão recente, Tsaryuk *et al.* discutem o papel dos estados TCLM em compostos contendo o ligante 2-hidroxibenzoato (salicilato), especificamente na supressão da luminescência do íon Eu^{3+} em complexos que incluem este ligante [136]. As evidências apresentadas neste e em trabalhos anteriores apoiam fortemente a existência de estados TCLM de baixa energia no composto **1a** [60, 65, 78, 93, 136-138], bem como nos compostos **1b** a **1e**. No entanto, os *insights* teóricos derivados dos modelos empregados neste estudo indicam que diferenças nos tempos de vida dos complexos mononucleares e binucleares Eu/Tb -2-hidroxibenzoato com 1,10-fenantrolina surgem principalmente não de estados TCLM, mas provavelmente de processos de decaimento multifônon, embora o estado TCLM de baixa energia exerça uma forte influência no

rendimento quântico extrínseco do composto binuclear **1a** e provavelmente nos de seus análogos contendo íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

5. Conclusões e Perspectivas

No presente estudo determinou-se as estruturas de raio X dos compostos $(\text{Hphen})_2[\text{Eu}_2(2\text{-OHBz})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1a**·2H₂O) e $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{PhMe}$ (**2a**·PhMe). Os dados de difração de raios X revelaram as estruturas cristalinas triclinicas de ambos os compostos de coordenação, com o composto **1a**·2H₂O exibindo um ânion dinuclear centrossimétrico e estruturas supramoleculares envolvendo ligações de hidrogênio. Em contraste, o composto **2a**·PhMe resultou um complexo mononuclear neutro com interações intermoleculares fracas.

No composto **1a**·2H₂O cada centro Eu^{3+} tem um número de coordenação igual a oito, sendo totalmente coordenado por átomos de oxigênio, quatro dos quais vêm, de quatro grupos carboxilatos em ponte, dois de um grupo carboxilatos quelante, um de um grupo carboxilato monodentado terminal, e um de um ligante aqua, formando um complexo dinuclear com centro de inversão cristalográfico com dois poliedros, apresentando uma geometria de coordenação antiprisma distorcido de base quadrada e grupo pontual D_{4d} . No composto de coordenação **2a**, o centro Eu^{3+} é decacoordenado por seis átomos de oxigênio de três ligantes carboxilatos quelante bidentados e quatro átomos de nitrogênio de dois ligantes fenantrolina. A geometria de coordenação do complexo de Eu^{3+} pode ser descrita como uma esfenocorona de grupo pontual C_{2v} . Compostos similares contendo o íon Tb^{3+} e compostos mistos incorporando ambos os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} explorando diversas composições dentro de ambos os sistemas, foram sintetizados e investigados.

Os complexos sintetizados foram caracterizados por meio de análise elementar, espectroscopia de absorção no infravermelho, confirmando as fórmulas propostas. No caso dos complexos mistos $\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}$, a caracterização deu-se por análise termogravimétrica, e os perfis do processo de decomposição demonstraram-se compatíveis com aqueles dos sistemas com um único íon lantanídeo.

Notavelmente, as taxas de decaimento radiativo do nível $^5\text{D}_0$ do nível Eu^{3+} variaram entre os compostos **1a** e **2a**, com diferenças significativas nas taxas de decaimento não radiativo, indicando potenciais canais de supressão de luminescência no primeiro. A exploração adicional dos sistemas mistos $\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}$ demonstrou transferência eficiente de energia de Tb^{3+} para Eu^{3+} , especialmente à temperatura ambiente em ambos os sistemas.

Curiosamente, para cada composto os tempos de vida dos íons Eu^{3+} permaneceram independentes do comprimento de onda de excitação, contrastando com o comportamento observado para os íons Tb^{3+} . Esta observação intrigante merece uma investigação mais aprofundada em estudos futuros.

Para modelar a transferência de energia no sistema misto $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$, foram considerados três modelos, incluindo um modelo dissipativo da literatura e dois novos modelos (Modelo 2 e 3) proposto neste estudo. No Modelo 2 foi introduzido menos aproximações e potencialmente imitando o decaimento de luminescência multiexponencial, em um conjunto de íons ocupando locais diferentes. A investigação teórico-experimental conduzida neste estudo revelou que essas variações nas taxas de decaimento não radiativo do nível emissor e, conseqüentemente, nos tempos de vida e no rendimento quântico intrínseco de luminescência, de complexos $\text{Eu/Tb-2-hidroxibenzoato}$ mononucleares e binucleares com 1,10-fenantrolina, originam-se principalmente não de estados TCLM mas provavelmente de processos de decaimento multifônon. No entanto, aparentemente, a presença de um estado TCLM de baixa energia exerce uma forte influência no rendimento quântico extrínseco da luminescência nesta classe de compostos.

Este estudo abrangente pode contribuir para novos insights sobre propriedades estruturais e fotofísicas dos compostos de 2-hidroxibenzoato de lantanídeos, abrindo caminho para pesquisas futuras sobre as aplicações de carboxilatos aromáticos de lantanídeos em materiais luminescentes.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que em complexos contendo o íon Eu^{3+} , sozinho ou com outros íons lantanídeos, que exibem estados TCLM acima do estado tripleto intra-ligante e consideravelmente acima dos níveis $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ do íon Eu^{3+} , mas abaixo do estado singleto em que o complexo é excitado, seria observado uma diferença significativa entre os rendimentos quânticos de luminescência intrínseco e extrínseco. Contudo, estudos teóricos e experimentais adicionais envolvendo diferentes classes de complexos devem ser realizados para testar a generalidade desta observação.

Uma perspectiva aberta no presente trabalho é a aplicação dos modelos 2 e 3 desenvolvidos aqui, ao estudo de outros compostos mistos análogos, podendo contribuir para a espectroscopia de luminescência de complexos de íons lantanídeos em cristais, tanto nos seus aspectos fundamentais quanto aplicados ao desenvolvimento de matérias luminescentes.

Referências

- [1] Francisco, A. S. J.; Helenise A. N.; Dariston K. S. P.; Ercules E. S. T. Hermi F. B.; Maria C. F. C. F.; José G. P. E.; Gilberto F. S.; Wagner M. F.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 24, 4, 601-608, **2013**.
- [2] Bünzli, J.-C.G.; *Chem. Rev.*, 110, 2729–2755, **2010**.
- [3] Kusurini, E.; Saleh, M.I.; Usman, A., *J. Chem. Crystallogr.*, 41, 87-97, **2011**.
- [4] Reyes, R.; Cremona, M.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L., *Journal of Luminescence.*, 134, 369-373, **2013**.
- [5] Isolani, P. C.; Martins, T. S., *Química Nova*, 28, 1, 111-117, **2005**.
- [6] Berg, D. J.; Barclay, T.; Fei, X. J.; *Organomet. Chem.*, 695, 2703, **2010**.
- [7] Blasse, G., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland Pub., vol. 4, **1979**.
- [8] Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Serra, O. A., *J. of Lumin.* 101, 11-21, **2003**.
- [9] Yan, B.; Wang, W.; Song, Y., *Spectrochimica Acta Part A*. 66, 1115-1121, **2007**.
- [10] Sivakumar, S.; Reddy, M. L. P., *Dalton Trans.* 42, 2663, **2013**.
- [11] Zhuravlev, K.P.; Tsaryuk, V.I.; Kudryashova, V.A.; Gawryszewska, P., *J. Photochem. Photobiol A*. 353, 255-262, **2018**.
- [12] Tsaryuk, V.I.; Zhuravlev, K.P.; Vologzhanina, A.V.; Kudryashova, V.A.; Zolin, V.F., *J. Photochem. Photobiol A*. 211, 7-19, **2010**.
- [13] Wybourne, B. G., *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. New York : John Wiley & Sons, **1965**.
- [14] Araujo, A. A. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Matos, J. R.; Teotonio, E. E. S.; Storpirtis, S.; Izumi, C. M. S., *J. Inorg. Biochem.* 88, (1), 87-93, **2002**.
- [15] Pearson, R. G., *Hard and Soft Acids and Bases*. J. American Chem. Society, vol. 85, 3533-3539, **1963**.
- [16] Hoshina, T., *Luminescence of Rare Earth Ions*. Sony Research Center Rep. **1983**.
- [17] Kauzman, W., Academic Press INC., London, **1957**.
- [18] Ma, Y.; Wang, Y., *Coord. Chem. Rev.* 254, 972-990, **2010**.
- [19] Cotton, F. A. *Chemical Application of Group Theory*. New York: Interscience publishers – Wiley, **1971**.
- [20] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S., *The Chemistry of Metal Enolates*. Parte 1. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, p. 143, **2009**.
- [21] Binnemans, K.; *Interpretation of europium(III) spectra*. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295, p. 1, **2015**.
- [22] Malta, O. L.; Carlos, L. D. *Química Nova*, São Paulo, 26(6), 889, **2003**.
- [23] Bünzli, Z.-C. G.; “On the design of highly luminescent lanthanide complexes”, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 293-294, p. 19, **2015**.
- [24] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Simas, A. M.; Sá, G. F., *J. Phys. Chem. A* 110, 2510-2516, **2006**.
- [25] Reid, M. F.; Pieterse, L. Van; Meijerink, A., *J. of Alloys and Compounds* 344, 240-245, **2002**.
- [26] Petoud, S.; Bünzli, J. C. G.; Glanzman, T.; Piguet, C.; Xiang, Q.; Thummel, R. P., *J. Lumin.* 82, 69, **1999**.
- [27] Silva, I. F. “Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto-estado de transferência de carga”. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Departamento de Química (DQ), Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa (PB). **2015**.

- [28] Teotonio, E. E. S. “Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas”. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química (IQ), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo (SP). **2004**.
- [29] Faustino, W. M.; Nunes, L. A.; Terra, I. A. A.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta, O. L., *J. Lumin.* 137, 269–273, **2013**.
- [30] Judd, B. R., *Phys. Rev.* 127 (3), 750–761, **1962**.
- [31] Ofelt, G. S., *J. Chem. Phys.* 37 (3), 511–520, **1962**.
- [32] Malta, O. L., *Chem. Phys. Lett.* 87 (1), 27–29, **1982**.
- [33] Albuquerque, R. Q.; Rocha, G. B.; Malta, O. L.; Porcher, P., *Chem. Phys. Lett.* 331 (5–6), 519–525, **2000**.
- [34] Moura, R. T.; Carneiro Neto, A. N.; Longo, R. L.; Malta, O. L., *J. Lumin.* 170, 420–430. **2016**.
- [35] Moura, R. T.; Carneiro Neto, A. N.; Aguiar, E. C.; Santos, C. V.; Lima, E. M.; Faustino, W. M.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Longo, R. L.; Malta, O. L., *Opt. Mater.* X. 11, 100080. **2021**.
- [36] Carneiro Neto, A. N.; Moura, R. T.; Aguiar, E. C.; Santos, C. V.; Medeiros, M. A. F. L. B., *J. Lumin.* 201 (April), 451–459, **2018**.
- [37] Carneiro Neto, A. N.; Moura, R. T., *Chem. Phys. Lett.* 757, 137884, **2020**.
- [38] Sá G. F.; Malta, O. L.; Donegá, C. de Mello; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva E. F., *Coord. Chem. Rev.* 196 (1), 165–195, **2000**.
- [39] Riseberg, L. A.; Gandrud, W. B.; Moos, H. W. *Physical Review*, v. 159, n. 2, p. 262–266, **1967**.
- [40] Kreidt, E.; Kruck, C.; Seitz, M. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier B.V., v. 53p. 35–79, **2018**.
- [41] Digonnet, M.J.F. New York: Marcel Dekker, **1993**.
- [42] Carnall, W. T. et al. *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, **1989**.
- [43] Henderson, B.; Inbush, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, **1989**.
- [44] Hufner, S. *Optical Properties of Transparent Rare Earth Compounds*, **1978**.
- [45] Carnall, W.T.; Crosswhite, H.; Crosswhite, H. M. Argonne National Laboratory, **1977**.
- [46] Barrow, G. M. *Introduction to Molecular Spectroscopy*. Tokyo: McGraw-Hill, v. 5, **1962**.
- [47] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F., *J. Chem. Phys.* 122 (5), **2005**.
- [48] Grant, W. J. C., *Phys. Rev. B*, 4 (2), 648–663, **1971**.
- [49] Sastri, V. S.; Bünzli, J.C.; Rao, V. R.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J. R., in *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*. Elsevier, 1st Editio, **2003**.
- [50] Reid, M. F.; Pieterse, L. Van; Meijerink, A., *J. of Alloys and Compounds* 344, 240–245, **2002**.
- [51] Petoud, S.; Bünzli, J. C. G.; Glanzman, T.; Piguet, C.; Xiang, Q.; Thummel, R. P., *J. Lumin.* 82, 69, **1999**.
- [52] An, Y.; Schramm, G. E.; Berry, M. T., *J. Lumin.* 97, 7, **2002**.
- [53] Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.M., *Coord. Chem. Rev.* 123, 201, **1993**.
- [54] Jørgesen, C. K.; *Mol. Phys.* 271, vol. 5, n° 3, **1962**.
- [55] Jørgesen, C.K., *Acta Chemica Scand.*, vol. 16, n° 10, **1962**.
- [56] Batista, H. J.; *Novos Desenvolvimentos e Aplicações de Métodos de Química Quântica para Compostos de Coordenação com Íons Lantanídeos*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife (Pe), **2003**.
- [57] Kodaira, C. A., *Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo Tungstato e íons Terras Raras*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), **2003**.

- [58] Jørgensen, C. K., "Oxidation numbers and oxidation states", Springer-Verlag, Berlin, **1969**.
- [59] Krupa, J. C., *J. Alloys Comp.* 225, 1, **1995**.
- [60] Zhuravlev, K. P.; Tsaryuka, V. I.; Vologzhanina, A. V.; Gawryszewska, P.; Kudryashova, V. A.; Klemenkova, Z. S., *Chemistry Select*, 1, 3428-3437, **2016**.
- [61] Gontcharenko, V. E.; Kiskin, M. A.; Dolzhenko, V. D.; Korshunov, V. M.; Taydakov, I. V.; Belousov, Y. A., *Molecules*, 26, 2655, **2021**.
- [62] Wu, W.; Rong, Y.; Zhao, B.; Sun, P.; Huang, X., *J. Lumin.* 130, 92-95, **2010**.
- [63] Sun, H.; Ye, C.; Wang, X.; Li, J.; Gao, S.; Yu, K., *J. Mol. Structure* 702, 7783, **2004**.
- [64] Nobre, S.S.; Lima, P.P.; Mafra, L.; Ferreira, R. A. S.; Freire, R.O.; Fu, L.; Pischel, U.; Bermudez, V.Z.; Malta, O. L.; Carlos, L.D., *J. Phys. Chem.* 111, 3275-3284, **2007**.
- [65] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Pekareva, I.; Klemenkova, Z.; Sokolnicki J., *J. Photochem. Photobiol. A* 219, 139-147, **2011**.
- [66] Zhuravlev, K. P.; Michnik, L.; Gawryszewska, P.; Vera I. Tsaryuka, V. I.; Kudryashova, V. A., *Inorganica Chimica Acta*, 492, 1-7, **2019**.
- [67] Miranda, Y. C.; Pereira, L. L. A. L.; Barbosa, J. H. P.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Malta, O. L.; Faustino, W. M.; Teotonio, E. E. S., *Eur. J. Inorg. Chem.* vol. 18, 3019-3027, **2015**.
- [68] Santos, P. R. S.; Pereira, D. K. S.; Costa, I. F.; Silva, I. F.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; Carneiro Neto, A. N.; Moura Jr, R. T.; Araújo, M. H.; Diniz, R.; Malta, O. L.; Teotonio, E. E. S., *J. Lumin.* 226, 117755, **2020**.
- [69] Hasegawa Y.; Kitagawa, Y.; Nakanishi T., *NPG Asia Materials*, 10, 52-70, **2018**.
- [70] Ferreira, R. A. S.; Nolasco, M.; Roma, A. C.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; Carlos, L. D., *Chem. Eur. J.* 18, 12130-12139, **2012**.
- [71] Yang, C.; Luo J.; Ma, J.; Zhu, D.; Miao, L.; Zhang, Y.; Liang, L.; Lu, M., *Synthetic Metals* 162, 1097-1106, **2012**.
- [72] Fiedler, T.; Hilder, M.; Junk, P.; Kynast, U. H.; Lezhnina, M. M.; Warzal, M. Eur., *J. Inorg. Chem.* 291-301, **2007**.
- [73] Wu, W.; Rong, Y.; Zhao, B.; Sun, P.; Huang, X., *J. Lumin.* 130, 92-95, **2010**.
- [74] Koshelev, D. S.; Chikineva, T. Y.; Kozhevnikova, V. Y.; Medvedko, A. V.; Vashchenko, A. A.; Goloveshkin, A. S.; Tsymbarenko, D. M.; Averin, A. A.; Meschkov, A.; Schepers, U.; Vatsadze, S. Z.; Utochnikova, V. V., *Dyes and Pigments*. 170, 107-604, **2019**.
- [75] Binnemans, K., *Chem. Rev.* 109, 4283-4374, **2009**.
- [76] Tsaryuka, V. I.; Zhuravlev, K. P.; Vologzhanina, A. V.; Kudryashova, V.; Zolin, V., *J. Photochem. Photobiol. A* 211, 7-19, **2010**.
- [77] Yan, B.; Wang, W.; Song, Y., *Spectrochimica Acta Part A*. 66, 1115-1121, **2007**.
- [78] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Zolin, V. F.; Gawryszewska, P.; Legendziewicz, J.; Kudryashova, V.; Pekareva, I., *J. Photochem. Photobiol. A* 177, 314-323, **2006**.
- [79] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Zolin, V.; Gawryszewska, P.; Legendziewicz, J.; Kudryashova, V.; Pekareva, I., *J. Photochem. Photobiol. A* 197, 190-196, **2008**.
- [80] Zhao, N.; Wang S.; Ma, R.; Gao, Z.; Wang, R.; Zhang, J., *J. Alloys and Compounds*, 463, 338-342, **2008**.
- [81] Kaur, G.; Dwivedi, Rai, S.B., *Materials Chemistry and Physics*, 130, 1351– 1356 , **2011**.
- [82] Iravani, E.; Nami, N.; Nabizadeh, F.; Bayani, E.; Neumüller, B., *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 34, No. 11, **2013**.
- [83] Chen, M.; Hu, M.; Xu, W.; Carolina, E.; Fang, S.; Liu, C., *Polyhedron* 113, 132-143, **2016**.
- [84] Utochnikova, V. V.; Kuzmina, N. P., *Russian J. Coord. Chem.* vol. 42, 10, 679-694, **2016**.

- [85] Barja, B. C.; Remorino, A.; Roberti, M. J.; Aramendia, P.F., *J. Argent. Chem. Soc.* 93, 81-96, **2005**.
- [86] Shen, C.; Yan, T.; Wang, Y.; Ye, Z.; Xu, C.; Zhou, W., *J. Lumin.* 184, 48-54, **2017**.
- [87] Utochnikova, V.V.; Kalyakina, A. S.; Lepnev, L. S.; Kuzmina, N. P., *J. Lumin.* 170, 633-640, **2016**.
- [88] Kalinovskaya, I.V.; Zadorozhnaya, A.N.; Nikolenko, Yu.M., *J. Mol. Structur.* 1100, 100-104, **2015**.
- [89] Hu, M.; Yue, L.; Fang, S., *Mendeleev Commun.*, 26, 304-306, **2016**.
- [90] Hu, M.; Yue, L.; Sanudo, E. C.; Fang, S., *J. Coord. Chem.* vol. 69, 14, 2164-2173, **2016**.
- [91] Yin, M.; Ai, C.; Yuan, L.; Wang, C.; Sum, J., *J. of Mol. Struct.* 691, 33-37, **2004**.
- [92] Song, L.; Gao, J., *J. Mol. Struct.* 1032, 207-211, **2013**.
- [93] Yang, Y.; Zhang, S., *Spectrochimica Acta Part A.* 60, 8-9, 2065-2069, **2004**.
- [94] Liu, C.; Wang, M.; Zhang, T.; Sun, H., *Coord. Chem. Rev.* 248, 147, **2004**.
- [95] Lis, S.; Elbanowski, M.; Ma-kowska, B.; Hnatejko, Z. *J. Photochem. Photobiol. A.* 150, 233, **2002**.
- [96] Irfanullah, M.; Iftikhar, K. *Inorg. Chem. Commun.*, 13, 694, **2010**.
- [97] Mooibroek, T. J.; Gamez, P.; Pevec, A.; Kasunic, M.; Kozlevcar, B.; Fu, W. T.; Reedijk, J., *Dalton Trans.*, 39, 6483, **2010**
- [98] Choi, C.; Yen, Y.; Sung, H.; Siu, A.; Jayarathne, S.T.; Wong, K. S.; Williams, I. D., *J. Mater. Chem.*, 21, 8547-8549, **2011**.
- [99] Romanova, K. A.; Freidzon, A.; Bagaturyants, A. A.; Galyametdinov, Y. G., *J. Phys. Chem. A* 118, 11244-11252, **2014**.
- [100] Guo, H. L.; Zhu, Y. Z.; Qiu, S. L.; Lercher, J. A.; Zhang, H. J., *Adv. Mater.*, 22, 4190, **2010**.
- [101] Ramya, A. R.; Sharma, D.; Natarajan, S.; Reddy, M. L. P., *Inorg. Chemistry.* 51, 8818-8826, **2012**.
- [102] Carneiro, Neto A. N.; Moura, R. T.; Shyichuk, A.; Paterlini, V.; Piccinelli, F.; Bettinelli, M.; Malta, O. L., *J. Phys. Chem.* 124 (18), 10105–10116, **2020**.
- [103] Song, T.; Rao, X.; Cui, Y.; Yang, Y.; Qian, G., *J. Alloys and Comp.* 555, 22-27, **2013**.
- [104] Gao, C.; Kirillov, A. M.; Dou, W.; Tang, X.; Liu, L.; Yan, X.; Xie, Y.; Zang, P.; Liu, W.; Tang, Y., *Inorg. Chem.* 53, 935-942, **2014**.
- [105] Yanagisawa, K.; Kitagawa, Y.; Nakanishi, T.; Seki, T.; Fushimi, K.; Ito, H.; Hasegawa, Y., *Chem. Eur. J.*, 24, 1956 - 1961, **2018**.
- [106] Chu, T.; Liu, H.; Yang, Y.; Wang, H.; Hu, Y.; Wang, Y.; Yu, M.; Weng Ng, S., *J. Photochem. Photobiol. A.* 294, 38-43, **2014**.
- [107] Sinha, S. P.; Butter, E., *Molecular Physics*, vol, 16, No, 3, 285-298, **1969**.
- [108] Sinha, S.P.; Irving, H.M.N.H. *Anal. Chim. Acta.* 52, 193–205, **1970**.
- [109] Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 64 (1), 112–122, **2008**.
- [110] Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 (1), 3–8, **2015**.
- [111] Moura, R. T. et al. JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. *Optical Materials: X*, v. 11, p. 100080, **2021**.
- [112] Malta, O. L.; *J. Non. Cryst. Solids*, 354 (42–44), 4770–4776, **2008**.
- [113] Carneiro Neto, A. N.; Teotonio, E. E. S.; Sá, G. F.; Brito, H. F.; Legendziewicz, J.; Carlos, L. D.; Felinto, M. C. F. C.; Gawryszewska, P.; Moura, R. T.; Longo, R. L.; Faustino, W. M.; Malta, O. L., in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 56 (Ed.: J-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky), Elsevier B.V., pp. 55–162, **2019**.
- [114] Carnall, W. T.; Crosswhite, H.; Crosswhite, H. M., *Argonne*, p. 195, **1978**.
- [115] Malta, O. L.; *J. Lumin.* 71 (3), 229–236, **1997**.
- [116] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F., *Chem. Phys. Lett.* 429 (4–6), 595–599, **2006**.

- [117] Carneiro, Neto A. N.; Moura, R. T; Malta, O. L., *J. Lumin.* 210 (November 2018), 342–347, **2019**.
- [118] Ofelt, G. S., *J. Chem. Phys.* 38 (9), 2171–2180, **1963**.
- [119] Souza, A. S.; Nunes, L. A. O.; Silva, I. G. N.; Oliveira, F. A. M.; da Luz, L. L.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Ferreira, R. A. S.; Júnior, S. A.; Carlos, L. D.; Malta, O. L., *Nanoscale*, 8 (9), 5327–5333, **2016**.
- [120] Trannoy, V.; Carneiro Neto, A. N.; Brites, C. D. S.; Carlos, L. D.; Serier-Brault, H., *Adv. Opt. Mater.* 9 (6), 1–12, **2021**.
- [121] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, Nova Jersey, **2009**.
- [122] Chen, Y.; Cai, W.M. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 62, 863–868, **2005**.
- [123] Gawryszewska, P.; Malta, O.L.; Longo, R.L.; Goncalves e Silva, F.R; Alves, S.; Mierzwicki, K.; Latajka, Z.; Pietraszkiewicz, M.; Legendziewicz, J., *Chem. Phys. Chem.* 5 1577, **2004**.
- [124] Zhu, W. Q.; Wang, J. P.; Zhang, C.; Xing, X. P., *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* 228, 1, 123–125, **2013**.
- [125] Liang, Y.; Wang, Z.; Jin, L. P.; Yan, C., *J. Mol. Struct.*, 616, 1-3, 231–239, (**2002**).
- [126] Llunell, M.; Casanova, D.; Girera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S., *SHAPE*. University of Barcelona, Barcelona (Spain), **2010**.
- [127] Li, X.; Jin, L. P.; Wan, Y. H.; Lu, S. Z.; Zhang J. H., *Chinese J. Chem.* 20, 4, 352-357, **2002**.
- [128] Yan, B.; Zhang, H.; Wang, S.; Ni, J., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 116, 3, 209–214, **1998**.
- [129] Maouche, R.; Belaid, S.; Benmerad, B.; Bouacida, S.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Calvez, G.; Bernot, K.; Roiland, C.; Le Pollès, L.; Guillou, O., *Inorganica Chim. Acta.* 501, 119309, **2020**.
- [130] Gonçalves, S. F. R.; Malta, O. L., *Spectrochim. Acta Part A.* 54, 1593, **1998**.
- [131] Hui, Y.; Pheng, W.; Wei, T.; Lu, X.; Song, J.; Zhao, S.; Wong, W-K.; Jones, R. A., *Inorg. Chem. Commun.* 14, 200, **2011**.
- [132] Parra, D. F.; Mucciolo, A.; Brito, H. F., *J. Appl. Polym. Science.* 94, 865, **2004**.
- [133] Biju, S.; Reddy, M. L. P.; Freire, R. O., *Inorg. Chem. Commun.* 10, 4, 393-396, **2007**.
- [134] Niyama, E.; Brito, H. F.; Cremona, M.; Teotonio, E. E. S.; Reyes, R.; Brito, G. E. S.; Felinto, M. C. F. C. *Spectrochim. Acta A.* 61, 2643-2649, **2005**.
- [135] Lima, G. B. V.; Bueno, J. C.; Silva A. F.; Carneiro Neto, A. N.; Moura, R. T.; Teotonio, E. E. S.; Malta, O. L.; Faustino, W. M., *J. Lumin.* 219, 38, **2020**.
- [136] Tsaryuk, V. I.; Zhuravlev, K. P.; Gawryszewska, P., *Coord. Chem. Rev.* 489, 215206. **2023**.
- [137] Tsaryuk, V.; Vologzhanina, A.; Zhuravlev, K.; Kudryashova, V.; Szostak, R.; Zolin, V., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 285, 52–61, **2014**.
- [138] Tsaryuk, V.; Legendziewicz, J.; Zolin, V.; Sokolnicki, J.; Szostak, R.; Puntus, L., *J. Alloys Compd.* 323–324, 661–666, **2001**.
- [139] Soares-Santos, P.C.R.; Nogueira, H.I.S.; Paz, F. A.A.; Sá Ferreira, R.A.; Carlos, L.D.; Klinowski, J.; Trindade, T. J. *Alloys Compd.* 374344–348, **2004**.
- [140] Kasprzycka, E.; Carneiro Neto, A.N.; Trush, V.A.; Malta, O.L.; Jerzykiewicz, L.; Amirkhanov, V.M.; Legendziewicz, J.; Gawryszewska, P. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 274, 121072, **2022**.
- [141] Kasprzycka, E.; Carneiro Neto, A.N.; Trush, V.A.; Jerzykiewicz, L.; Amirkhanov, V.M.; Malta, O.L.; Legendziewicz, J.; Gawryszewska, P. *J. Rare Earths.* 38, 552–563, **2020**.

Anexos

Tabela A.1 Ligações de hidrogênio para o composto **1a**·2H₂O (Å e °).

Doador (D): Complexo aniônico de Eu dinuclear					
D-H...A	Tipo	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C(11)-H(11)...O(6) ⁽ⁱⁱ⁾	Intramolecular	0,93	2,66	3,467(4)	145,9
C(18)-H(18)...O(9) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	Intramolecular	0,93	2,58	3,476(4)	162,5
O(3)-H(301)...O(2)	Intramolecular	0,80(4)	1,87(4)	2,577(3)	146(4)
O(12)-H(121)...O(10)	Intramolecular	0,76(4)	1,87(4)	2,553(3)	148(4)
O(9)-H(91)...O(8) ⁽ⁱ⁾	Intramolecular	0,79(3)	1,82(3)	2,538(3)	152(3)
O(6)-H(61)...O(5)	Intramolecular	0,75(4)	1,83(4)	2,529(3)	154(4)
O(14)-H(141)...O(5)	Intramolecular	0,8584(19)	1,7969(19)	2,643(3)	168,37(13)
O(14)-H(142)...O(1) ^(iv)	Intermolecular	0,8765(18)	1,8179(16)	2,693(2)	176,67(14)
Doador (D): cátion Hphen ⁺					
D-H...A	Tipo	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N(1)-H(1)...N(2)	Intramolecular	0,82(3)	2,41(3)	2,722(4)	104(2)
N(1)-H(1)...O(15)	Intermolecular	0,82(3)	1,95(3)	2,738(4)	161(3)
C(29)-H(29)...O(3)	Intermolecular	0,93	2,40	3,213(4)	146,2
Doador (D): ligante H ₂ O					
D-H...A	Tipo	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O(15)-H(152)...O(9) ⁽ⁱ⁾	Intermolecular	0,81(5)	2,25(5)	3,040(5)	166(5)
O(15)-H(151)...O(12)	Intermolecular	0,72(5)	2,31(5)	3,026(4)	170(5)

Transformações simétricas usadas para gerar átomos equivalentes:

⁽ⁱ⁾ -x+1,-y+1,-z ⁽ⁱⁱ⁾ -x+2,-y,-z+1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -x+1,-y,-z

^(iv) -x+2,-y+1,-z

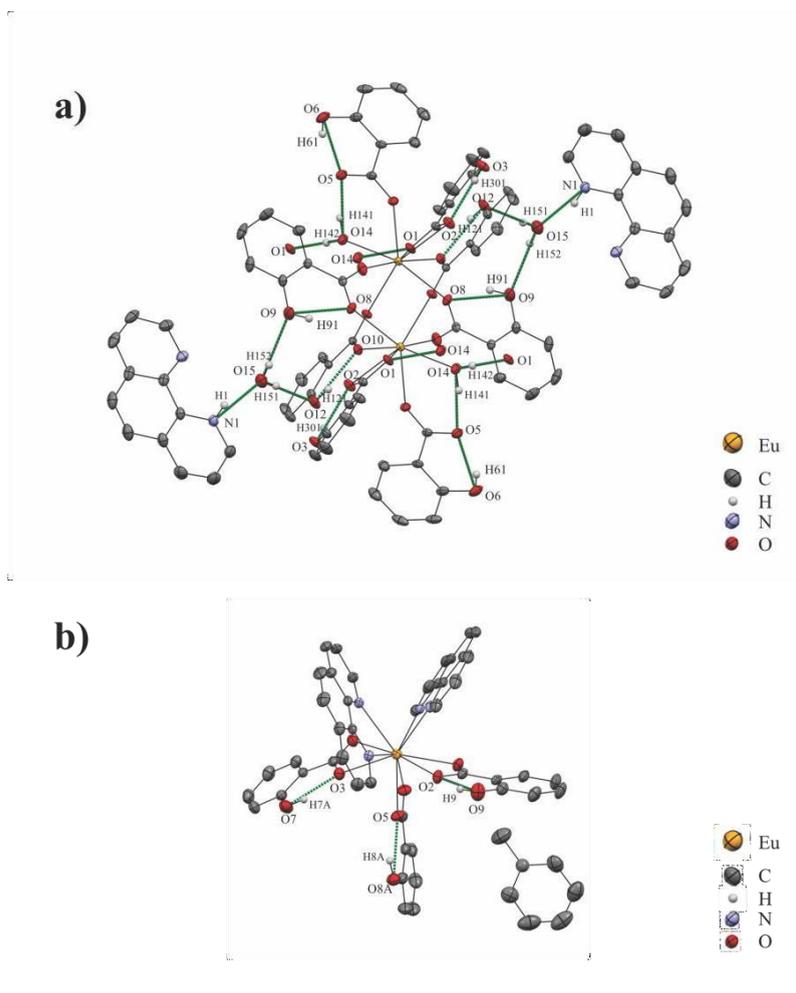


Figura A.1. Principais ligações de hidrogênio para o composto **1a**·2H₂O (a) e **2a**·PhMe (b) (linhas verdes).

Tabela A.2 Análise de interações curtas dos anéis com distâncias entre os centroides e os planos, referente ao composto **1a**.

Cg(I)	Cg(J)	Cg-Cg (Å)	∠Cg-Cg (°)
Cg1 ⁱ	Cg2 ⁱⁱ	3,757	4,53
Cg2 ⁱⁱ	Cg3 ⁱⁱ	5,009	0,00
Cg3 ⁱⁱ	Cg4 ⁱ	3,757	4,53
Cg1 ⁱ	Cg4 ⁱ	11,114	0,00

Códigos simétricos:

ⁱx, y - 1, z

ⁱⁱx, y + 1, z

Tabela A.3 Distâncias e ângulos de ligações no composto **2a·PhMe**.

Distância de ligação (Å)			
O(1)-Eu(1)	2,517(2)	O(5)-Eu(1)	2,507(3)
O(2)-Eu(1)	2,566(3)	O(6)-Eu(1)	2,484(3)
O(3)-Eu(1)	2,456(3)	N(1)-Eu(1)	2,627(3)
O(4)-Eu(1)	2,655(3)	N(2)-Eu(1)	2,558(3)
N(3)-Eu(1)	2,570(3)	N(4)-Eu(1)	2,657(3)
Ângulo de ligação (°)			
O(3)-Eu(1)-O(6)	80,96(9)	N(2)-Eu(1)-O(2)	115,13(9)
O(3)-Eu(1)-O(5)	71,64(9)	O(3)-Eu(1)-N(3)	70,81(9)
O(6)-Eu(1)-O(5)	52,25(9)	O(6)-Eu(1)-N(3)	139,17(9)
O(3)-Eu(1)-O(1)	148,84(9)	O(5)-Eu(1)-N(3)	90,29(9)
O(6)-Eu(1)-O(1)	72,51(9)	O(1)-Eu(1)-N(3)	120,92(8)
O(5)-Eu(1)-O(1)	79,19(9)	N(2)-Eu(1)-N(3)	135,47(9)
O(3)-Eu(1)-N(2)	121,02(9)	O(2)-Eu(1)-N(3)	70,53(8)
O(6)-Eu(1)-N(2)	84,34(9)	O(3)-Eu(1)-N(1)	140,04(9)
O(5)-Eu(1)-N(2)	133,98(9)	O(6)-Eu(1)-N(1)	136,45(10)
O(1)-Eu(1)-N(2)	72,93(8)	O(5)-Eu(1)-N(1)	137,58(10)
O(3)-Eu(1)-O(2)	123,84(8)	O(1)-Eu(1)-N(1)	70,53(9)
O(6)-Eu(1)-O(2)	104,32(9)	N(2)-Eu(1)-N(1)	63,45(10)
O(5)-Eu(1)-O(2)	69,47(9)	O(2)-Eu(1)-N(1)	68,47(10)
O(1)-Eu(1)-O(2)	51,21(8)	N(3)-Eu(1)-N(1)	80,97(9)
O(3)-Eu(1)-O(4)	50,59(8)	O(6)-Eu(1)-O(4)	68,35(9)
O(5)-Eu(1)-O(4)	101,15(9)	O(1)-Eu(1)-O(4)	128,28(8)
N(2)-Eu(1)-O(4)	70,86(9)	O(2)-Eu(1)-O(4)	170,62(9)
N(3)-Eu(1)-O(4)	110,80(9)	N(1)-Eu(1)-O(4)	120,82(9)
O(3)-Eu(1)-N(4)	75,11(9)	O(6)-Eu(1)-N(4)	137,01(9)
O(5)-Eu(1)-N(4)	142,73(9)	O(1)-Eu(1)-N(4)	135,94(9)
N(2)-Eu(1)-N(4)	78,38(8)	O(2)-Eu(1)-N(4)	118,66(8)
N(3)-Eu(1)-N(4)	62,85(9)	N(1)-Eu(1)-N(4)	66,91(9)
O(4)-Eu(1)-N(4)	68,83(9)		

Tabela A.4 Análise de interações curtas dos anéis com distâncias entre os centróides e os planos, referente ao composto **2a**.

Cg(I)	Cg(J)	Cg-Cg (Å)	\angle Cg-Cg (°)
Cg1	Cg2	3,745	3,65

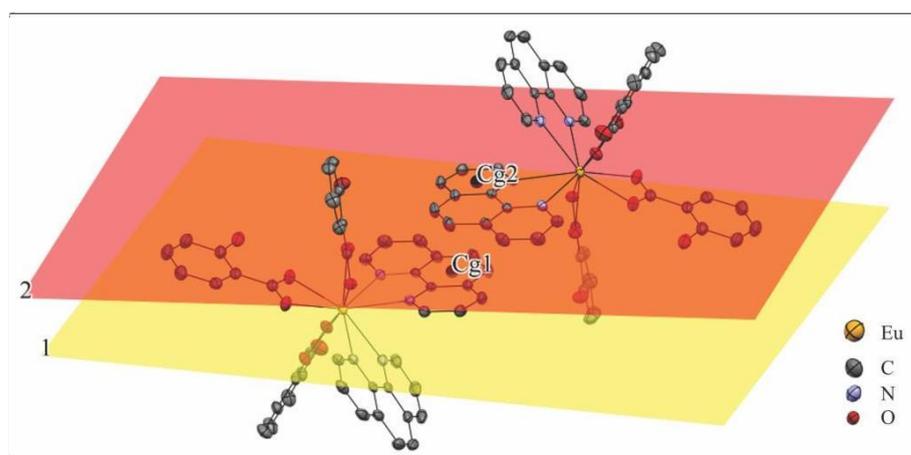


Figure A.2. Visualização dos planos centrado nos centróides dos ligante (Cg1 e Cg2: phen) para diferentes células unitárias do composto **2a**.

Tabela A.5 Medida de forma contínua do composto **1a**.

Rótulo	Nome do poliedro	Grupo pontual	CShM
OP-8	Octágono	D_{8h}	30,650
HPY-8	Pirâmide heptagonal	C_{7v}	22,570
HBPY-8	Bipirâmide hexagonal	D_{6h}	16,434
CU-8	Cubo	O_h	9,919
SAPR-8	Antiprisma de base quadrado	D_{4d}	1,137
TDD-8	Dodecaedro triangular	D_{2d}	2,707
JGBF-8	Girobifastígio de Johnson (J26)	D_{2d}	15,892
JETBPY-8	Bipirâmide triangular alongada de Johnson (J14)	D_{3h}	27,487
JBTPR-8	Prisma trigonal biencápsulado de Johnson (J50)	C_{2v}	2,518
BTPR-8	Prisma trigonal biencápsulado	C_{2v}	1,695

Tabela A.6 Distâncias e ângulos de ligações no composto **1a**·2H₂O.

Distância de ligação (Å)			
O(1)-Eu(1)	2,4665(16)	O(8)-Eu(1)	2,4034(16)
O(2)-Eu(1)	2,5756(17)	O(10)-Eu(1)	2,3790(16)
O(4)-Eu(1)	2,3670(17)	O(11)-Eu(1)	2,3895(15)
O(7)-Eu(1)	2,3300(16)	O(14)-Eu(1)	2,3876(17)
Ângulo de ligação (°)			
O(7)-Eu(1)-O(4)	80,00(7)	O(11)-Eu(1)-O(8)	78,43(6)
O(7)-Eu(1)-O(10)	77,41(6)	O(7)-Eu(1)-O(1)	155,32(6)
O(4)-Eu(1)-O(10)	77,82(6)	O(4)-Eu(1)-O(1)	96,74(6)
O(7)-Eu(1)-O(14)	81,33(7)	O(10)-Eu(1)-O(1)	126,14(5)
O(4)-Eu(1)-O(14)	73,85(6)	O(14)-Eu(1)-O(1)	74,32(6)
O(10)-Eu(1)-O(14)	147,02(6)	O(11)-Eu(1)-O(1)	89,04(5)
O(7)-Eu(1)-O(11)	81,08(6)	O(8)-Eu(1)-O(1)	74,58(6)
O(4)-Eu(1)-O(11)	146,24(6)	O(7)-Eu(1)-O(2)	143,73(6)
O(10)-Eu(1)-O(11)	124,47(6)	O(4)-Eu(1)-O(2)	69,30(6)
O(14)-Eu(1)-O(11)	75,85(6)	O(10)-Eu(1)-O(2)	77,63(5)
O(7)-Eu(1)-O(8)	124,62(7)	O(14)-Eu(1)-O(2)	107,07(6)
O(4)-Eu(1)-O(8)	135,17(6)	O(11)-Eu(1)-O(2)	135,07(6)
O(10)-Eu(1)-O(8)	73,34(6)	O(8)-Eu(1)-O(2)	71,49(6)
O(14)-Eu(1)-O(8)	139,55(6)	O(1)-Eu(1)-O(2)	51,50(5)

Tabela A.7 Medida de forma contínua do composto **2a**.

Rótulo	Nome do Poliedro	Grupo pontual	CShM
DP-10	Decágono	D_{10h}	34,621
EPY-10	Pirâmide eneagonal	C_{9v}	21,407
OBPY-10	Bipirâmide octogonal	D_{8h}	15,667
PPR-10	Prisma pentagonal	D_{5h}	11,527
PAPR-10	Antiprisma pentagonal	D_{5d}	14,952
JBCCU-10	Cubo biencapsulado (J15)	D_{4h}	12,453
JBCSAPR-10	Antiprisma quadrado biencapsulado (J17)	D_{4d}	3,488
JMBIC-10	Icosaedro metabidiminuído (J62)	C_{2v}	8,527
JATDI-10	Icosaedro tridiminuído aumentado (J64)	C_{3v}	17,883
JSPC-10	Esfenocorona (J87)	C_{2v}	3,229
SDD-10	Dodecaedro escalonado (2:6:2)	D_2	5,838
TD-10	Tetradecaedro (2:6:2)	C_{2v}	5,614

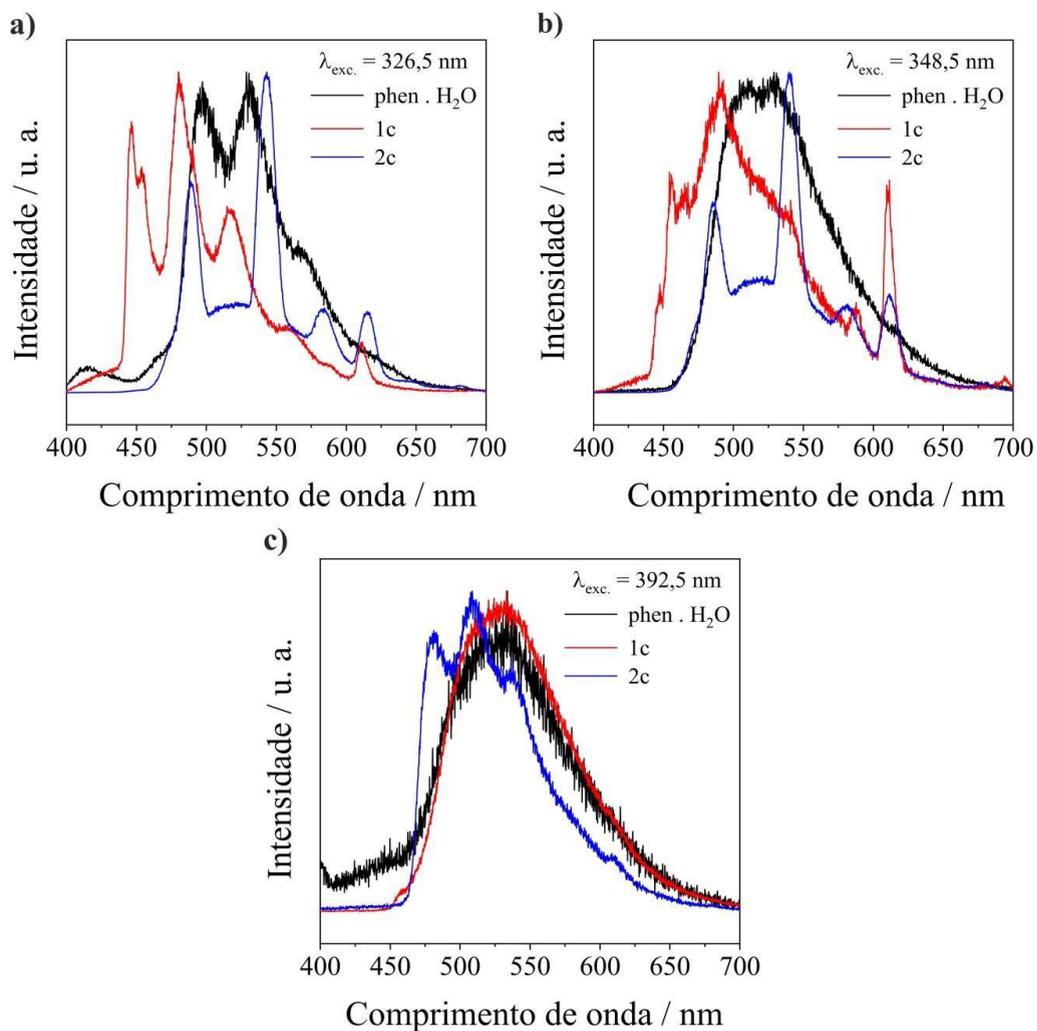


Figura A.3. Espectro de fosforescência do phen·H₂O, 1c e 2c em diferentes comprimentos de onda de excitação: **a)** 326,5 nm, **b)** 348,5 nm, e **c)** 392,5 nm em 77 K.

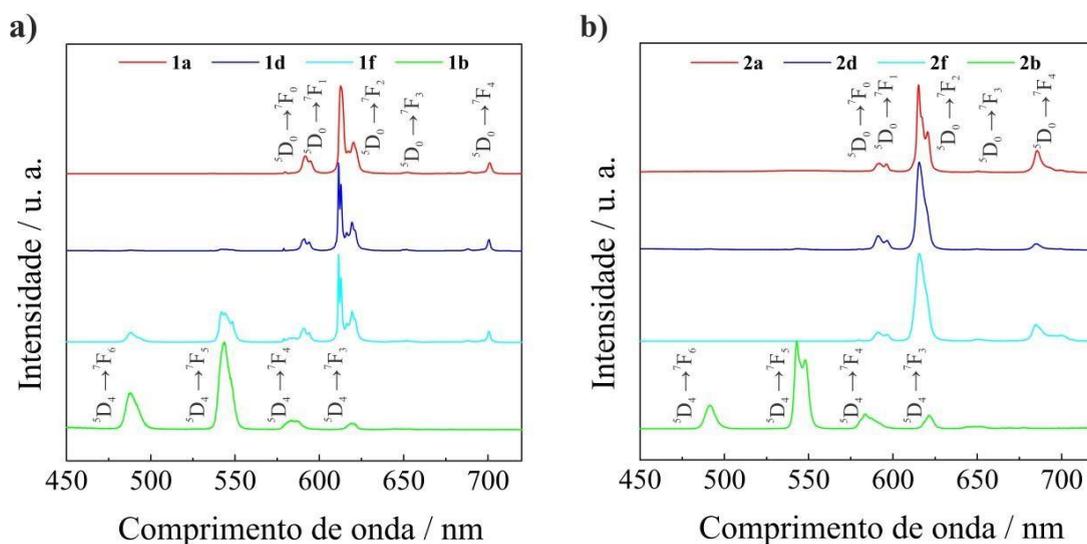


Figura A.4. Espectro de emissão dos complexos a temperatura ambiente excitados em 350 nm, a) **1a** (Hphen)₂[Eu₂(2-OHBz)₈(H₂O)₂] \cdot 2H₂O; **1b** (Hphen)₂[Tb₂(2-OHBz)₈(H₂O)₂] \cdot 2H₂O; **1d** (Hphen)₂[Eu_{75%}Tb_{25%}(2-OHBz)₈(H₂O)₂] \cdot 2H₂O; **1f** (Hphen)₂[Eu_{25%}Tb_{75%}(2-OHBz)₈(H₂O)₂] \cdot 2H₂O; b) **2a** [Eu(o-OHBz)₃(phen)₂] \cdot PhMe; **2b** [Tb(o-OHBz)₃(phen)₂] \cdot PhMe; **2d** [Eu_{75%}Tb_{25%}(o-OHBz)₃(phen)₂] \cdot PhMe; **2f** [Eu_{25%}Tb_{75%}(o-OHBz)₃(phen)₂] \cdot PhMe.

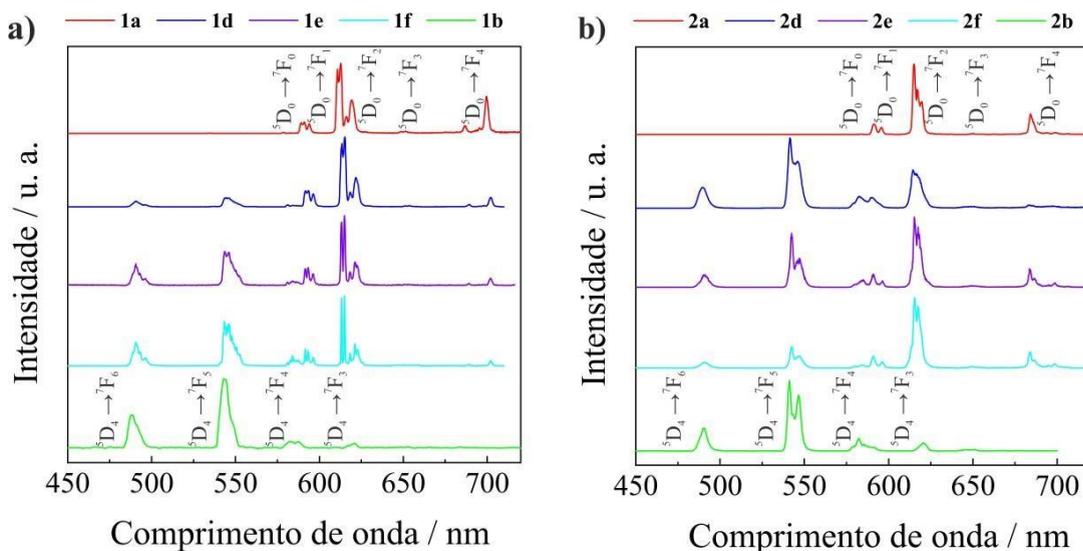


Figura A.5. Espectro de emissão dos complexos a temperatura de nitrogênio líquido excitados em 350 nm, a) **1a** (Hphen)₂[Eu₂(2-OHBz)₈(H₂O)₂] \cdot 2H₂O; **1b** (Hphen)₂[Tb₂(2-OHBz)₈(H₂O)₂] \cdot 2H₂O; **1d** (Hphen)₂[Eu_{75%}Tb_{25%}(2-OHBz)₈(H₂O)₂] \cdot 2H₂O; **1e** (Hphen)₂[Eu_{50%}Tb_{50%}(2-OHBz)₈(H₂O)₂] \cdot 2H₂O; **1f** (Hphen)₂[Eu_{25%}Tb_{75%}(2-OHBz)₈(H₂O)₂] \cdot 2H₂O; b) **2a** [Eu(o-OHBz)₃(phen)₂] \cdot PhMe; **2b** [Tb(o-OHBz)₃(phen)₂] \cdot PhMe; **2d** [Eu_{75%}Tb_{25%}(o-OHBz)₃(phen)₂] \cdot PhMe; **2e** [Eu_{50%}Tb_{50%}(o-OHBz)₃(phen)₂] \cdot PhMe; **2f** [Eu_{25%}Tb_{75%}(o-OHBz)₃(phen)₂] \cdot PhMe.

Tabela A.8 Valores de tempo de vida τ experimental para o sistema diméricos (1).

T = 300 K		Tempo de vida (erro) / ms				
Composto		1a	1b	1d	1e	1f
Exc, 326,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,43365 (0,00601)	0,17293 (0,00273)	0,09005 (0,00117)	0,26269 (0,00646)
	Emiss, 612,0 nm	0,50709 (0,00213)	---	0,53908 (0,01286)	0,70455 (0,00250)	0,60540 (0,01257)
Exc, 348,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,44745 (0,00473)	0,21830 (0,00210)	0,15812 (0,00283)	0,28137 (0,00499)
	Emiss, 612,0 nm	0,50269 (0,00289)	---	0,50875 (0,01092)	0,69260 (0,00283)	0,64676 (0,01453)
Exc, 360,0 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,46443 (0,00409)	0,23419 (0,00234)	0,22761 (0,00318)	0,18482 (0,00333)
	Emiss, 612,0 nm	0,48237 (0,00256)	---	0,56554 (0,00336)	0,69213 (0,00365)	0,65020 (0,00482)
Exc, 392,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,44852 (0,00264)	0,21838 (0,00180)	0,25216 (0,00222)	0,30963 (0,00537)
	Emiss, 612,0 nm	0,48327 (0,00270)	---	0,64905 (0,00809)	0,64970 (0,00454)	0,54364 (0,01089)
Exc, 480,0 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,40614 (0,00364)	0,18672 (0,00672)	0,17464 (0,00465)	0,30617 (0,00402)
	Emiss, 612,0 nm	---	---	0,57350 (0,01143)	0,68717 (0,01282)	0,61467 (0,00826)
Exc, 525,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	---	0,01484 (5×10^{-4})	0,01686 (9×10^{-4})	0,02446 (0,00182)
	Emiss, 612,0 nm	0,50455 (0,00940)	---	0,53489 (0,00118)	0,64216 (0,01038)	0,51964 (0,00834)
T = 77 K		Tempo de vida (erro) / ms				
Composto		1a	1b	1d	1e	1f
Exc, 326,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,96035 (0,00885)	0,70396 (0,01903)	1,00820 (0,00366)	0,91483 (0,00946)
	Emiss, 612,0 nm	0,51645 (0,00470)	---	0,67524 (0,00534)	0,76495 (0,00148)	0,64296 (0,00884)
Exc, 348,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,99808 (0,00738)	0,64143 (0,02141)	0,89534 (0,00275)	0,86642 (0,01388)
	Emiss, 612,0 nm	0,49188 (0,00339)	---	0,68011 (0,00538)	0,79907 (0,00187)	0,56906 (0,00739)
Exc, 360,0 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,93312 (0,00600)	0,78094 (0,01129)	0,84198 (0,00445)	0,87268 (0,00583)
	Emiss, 612,0 nm	0,52481 (0,00471)	---	0,69442 (0,00486)	0,73485 (0,00255)	0,74584 (0,00525)
Exc, 392,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,92480 (0,00535)	0,56318 (0,02398)	0,73322 (0,00953)	0,77353 (0,01003)
	Emiss, 612,0 nm	0,59303 (0,00815)	---	0,69531 (0,00618)	0,75430 (0,00278)	0,76232 (0,00861)
Exc, 480,0 nm	Emiss, 545,0 nm	---	1,02882 (0,02409)	0,60637 (0,02544)	0,83432 (0,02787)	0,81709 (0,01970)
	Emiss, 612,0 nm	---	---	0,64267 (0,01489)	0,80436 (0,01333)	0,63740 (0,01414)
Exc, 525,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	---	0,05316 (0,00781)	0,02645 (0,00353)	0,00100 (4×10^{-5})
	Emiss, 612,0 nm	0,52803 (0,00882)	---	0,64777 (0,01343)	0,67159 (0,01830)	0,52868 (0,02813)

Tabela A.9 Valores de tempo de vida τ experimental para o sistema monomérico (2).

T = 300 K		Tempo de vida (erro) / ms				
Composto		2a	2b	2d	2e	2f
Exc, 326,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,30493 (0,00310)	0,25213 (0,02226)	0,05746 (0,00560)	0,02504 (6×10 ⁻⁴)
	Emiss, 612,0 nm	0,76465 (0,00554)	---	0,75267 (0,01598)	0,75292 (0,00374)	0,72872 (3×10 ⁻⁵)
Exc, 348,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,30340 (0,00283)	0,34855 (0,02642)	0,35559 (0,02703)	0,02508 (0,00107)
	Emiss, 612,0 nm	0,75810 (0,00518)	---	0,73453 (0,00966)	0,77145 (0,00366)	0,70278 (0,01553)
Exc, 360,0 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,30786 (0,00269)	0,68881 (0,00852)	0,54485 (0,01813)	0,04203 (0,00296)
	Emiss, 612,0 nm	0,74718 (0,00442)	---	0,75716 (0,00343)	0,77761 (0,00315)	0,76243 (0,00529)
Exc, 392,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,24155 (0,00392)	0,41816 (0,03791)	0,53383 (0,01926)	0,04270 (0,00290)
	Emiss, 612,0 nm	0,75465 (0,00496)	---	0,72421 (0,01228)	0,74997 (0,00353)	0,70008 (0,00855)
Exc, 480,0 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,31838 (0,00285)	0,01484 (5×10 ⁻⁴)	0,01599 (4×10 ⁻⁴)	0,02521 (0,00241)
	Emiss, 612,0 nm	---	---	0,73696 (0,01691)	0,74976 (0,00905)	0,73782 (0,01509)
Exc, 525,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	---	0,01448 (5×10 ⁻⁴)	0,01773 (4×10 ⁻⁴)	0,01307 (3×10 ⁻⁴)
	Emiss, 612,0 nm	0,78232 (0,01493)	---	0,75920 (0,01706)	0,75623 (0,00807)	0,71316 (0,00956)
T = 77 K		Tempo de vida (erro) / ms				
Composto		2a	2b	2d	2e	2f
Exc, 326,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,90331 (0,01075)	0,98080 (0,01818)	0,88851 (0,00607)	0,89497 (0,01561)
	Emiss, 612,0 nm	0,78005 (0,00805)	---	0,79594 (0,01114)	0,81280 (0,00775)	0,78376 (0,01126)
Exc, 348,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,87746 (0,00827)	0,93796 (0,01602)	0,95138 (0,00522)	0,93153 (0,01706)
	Emiss, 612,0 nm	0,75850 (0,00977)	---	0,82861 (0,00955)	0,77674 (0,00765)	0,78558 (0,01271)
Exc, 360,0 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,82021 (0,00851)	0,90682 (0,00742)	0,92305 (0,00518)	0,88296 (0,00546)
	Emiss, 612,0 nm	0,80087 (0,00927)	---	0,74412 (0,00663)	0,80120 (0,00423)	0,77754 (0,00527)
Exc, 392,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,55034 (0,00987)	0,86348 (0,02065)	0,88200 (0,01073)	0,87929 (0,01360)
	Emiss, 612,0 nm	0,786260 (0,00600)	---	0,81486 (0,01081)	0,78419 (0,00760)	0,78217 (0,01814)
Exc, 480,0 nm	Emiss, 545,0 nm	---	0,31838 (0,98080)	0,95056 (0,01936)	0,90671 (0,00533)	0,97733 (0,02127)
	Emiss, 612,0 nm	---	---	0,78653 (0,01719)	0,85157 (0,02076)	0,76734 (0,02316)
Exc, 525,5 nm	Emiss, 545,0 nm	---	---	0,01983 (0,00201)	0,02900 (0,00533)	0,02900 (0,00533)
	Emiss, 612,0 nm	0,748530 (0,02337)	---	0,79854 (0,02254)	0,72300 (0,02099)	0,76359 (0,02179)

Tabela A.10 Taxa ET não-radiativa dos ligantes 2-hidroxibenzoato (2-OHBz) e/ou 1,10-fenantroloina (phen) para Ln(III) para o sistema (1) ($E_{S1(2-OHBz)} = 25, 188 \text{ cm}^{-1}$; $E_{T1(2-OHBz)} = 23, 800 \text{ cm}^{-1}$; $E_{S1(Hphen)} = 27, 152 \text{ cm}^{-1}$; $E_{T1(Hphen)} = 22, 301 \text{ cm}^{-1}$; e $E_{TCLM} = 22, 883 \text{ cm}^{-1}$). (FW: Taxa de ida; BW: Taxa de volta / s^{-1})

Níveis	FW	BW	Níveis	FW	BW
$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_4(Eu^{3+})$	$7,7 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-2}$	$TCLM \leftrightarrow 7D_2(Eu^{3+})$	$1,3 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-14}$
$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow G_6(Eu^{3+})$	$2,2 \times 10^4$	$1,2 \times 10^6$	$TCLM \leftrightarrow 7D_1(Eu^{3+})$	$4,2 \times 10^8$	$6,6 \times 10^{-1}$
$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow L_6(Eu^{3+})$	$1,7 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$	$TCLM \leftrightarrow 7D_0(Eu^{3+})$	$1,2 \times 10^7$	$2,7 \times 10^{-5}$
$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_3(Eu^{3+})$	$2,5 \times 10^5$	$1,1 \times 10^3$	$TCLM \leftrightarrow S_1(2-OHBz)$	$9,6 \times 10^5$	$6,1 \times 10^{10}$
$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_2(Eu^{3+})$	$1,3 \times 10^6$	$4,3 \times 10^{-3}$	$TCLM \leftrightarrow T_1(2-OHBz)$	$8,9 \times 10^8$	$7,2 \times 10^{10}$
$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_1(Eu^{3+})$	$2,6 \times 10^6$	$3,6 \times 10^{-7}$	$TCLM \leftrightarrow S_1(phen)$	19,8	$1,5 \times 10^{10}$
$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_0(Eu^{3+})$	$1,6 \times 10^6$	$9,5 \times 10^{-12}$	$TCLM \leftrightarrow T_1(phen)$	$3,1 \times 10^{10}$	$1,9 \times 10^9$
$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_4(Tb^{3+})$	$1,7 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_0(Tb^{3+})$	0,0	0,0
$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow G_6(Tb^{3+})$	6,7	$2,8 \times 10^5$	$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow L_6(Tb^{3+})$	$9,5 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^5$
$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow L_6(Tb^{3+})$	$1,1 \times 10^{-3}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_2(Tb^{3+})$	$8,3 \times 10^3$	$1,3 \times 10^6$
$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_3(Tb^{3+})$	3,7	9,3	$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow G_6(Tb^{3+})$	$1,9 \times 10^7$	$6,8 \times 10^7$
$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_2(Tb^{3+})$	$9,1 \times 10^5$	2,3	$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_3(Tb^{3+})$	$7,9 \times 10^5$	$8,1 \times 10^3$
$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_1(Tb^{3+})$	$2,6 \times 10^6$	$3,0 \times 10^{-4}$	$S_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_4(Tb^{3+})$	$1,6 \times 10^6$	$2,8 \times 10^{-5}$
$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_0(Tb^{3+})$	$2,5 \times 10^6$	$1,2 \times 10^{-8}$	$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_0(Tb^{3+})$	0,0	0,0
$S_1(phen) \leftrightarrow D_4(Eu^{3+})$	19,5	$1,6 \times 10^2$	$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow L_6(Tb^{3+})$	$3,6 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^3$
$S_1(phen) \leftrightarrow G_6(Eu^{3+})$	$7,0 \times 10^4$	$4,1 \times 10^2$	$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_2(Tb^{3+})$	2,4	$2,9 \times 10^5$
$S_1(phen) \leftrightarrow L_6(Eu^{3+})$	$6,3 \times 10^3$	8,0	$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow G_6(Tb^{3+})$	$1,8 \times 10^5$	$1,6 \times 10^7$
$S_1(phen) \leftrightarrow D_3(Eu^{3+})$	$1,7 \times 10^4$	$5,9 \times 10^{-3}$	$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_3(Tb^{3+})$	4,4	28,3
$S_1(phen) \leftrightarrow D_2(Eu^{3+})$	$1,7 \times 10^4$	$4,5 \times 10^{-9}$	$T_1(2-OHBz) \leftrightarrow D_4(Tb^{3+})$	$1,0 \times 10^6$	$7,4 \times 10^{-6}$
$S_1(phen) \leftrightarrow D_1(Eu^{3+})$	$1,9 \times 10^4$	$2,1 \times 10^{-13}$	$S_1(phen) \leftrightarrow D_0(Tb^{3+})$	0,0	0,0
$S_1(phen) \leftrightarrow D_0(Eu^{3+})$	$5,8 \times 10^3$	$2,9 \times 10^{-18}$	$S_1(phen) \leftrightarrow L_6(Tb^{3+})$	$2,0 \times 10^3$	$4,4 \times 10^4$
$T_1(phen) \leftrightarrow D_4(Eu^{3+})$	$6,2 \times 10^{-15}$	$6,3 \times 10^{-4}$	$S_1(phen) \leftrightarrow D_2(Tb^{3+})$	$7,8 \times 10^4$	$5,7 \times 10^3$
$T_1(phen) \leftrightarrow G_6(Eu^{3+})$	$1,5 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^3$	$S_1(phen) \leftrightarrow G_6(Tb^{3+})$	$4,5 \times 10^6$	$1,2 \times 10^5$
$T_1(phen) \leftrightarrow L_6(Eu^{3+})$	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$S_1(phen) \leftrightarrow D_3(Tb^{3+})$	$5,6 \times 10^4$	2,9
$T_1(phen) \leftrightarrow D_3(Eu^{3+})$	$2,9 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-1}$	$S_1(phen) \leftrightarrow D_4(Tb^{3+})$	$1,7 \times 10^4$	$5,3 \times 10^{-11}$
$T_1(phen) \leftrightarrow D_2(Eu^{3+})$	$8,3 \times 10^4$	$2,8 \times 10^2$	$T_1(phen) \leftrightarrow D_0(Tb^{3+})$	0,0	0,0
$T_1(phen) \leftrightarrow D_1(Eu^{3+})$	$3,8 \times 10^5$	$5,8 \times 10^{-2}$	$T_1(phen) \leftrightarrow L_6(Tb^{3+})$	$5,7 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^2$
$T_1(phen) \leftrightarrow D_0(Eu^{3+})$	$6,1 \times 10^5$	$3,8 \times 10^{-6}$	$T_1(phen) \leftrightarrow D_2(Tb^{3+})$	$5,1 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^3$

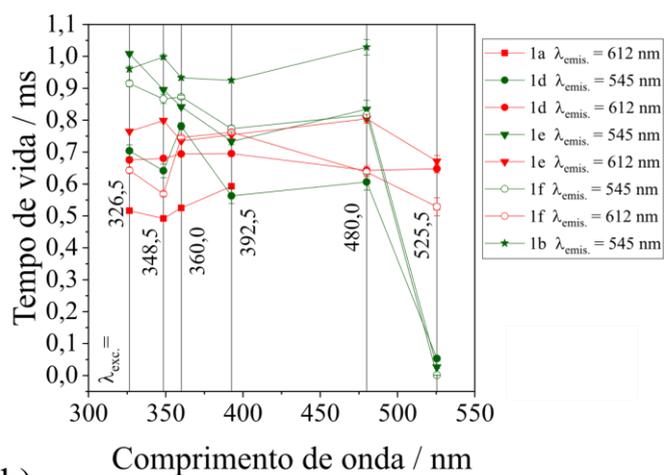
TCLM \leftrightarrow 7D ₄ (Eu ³⁺)	1,6 \times 10 ⁻⁴	1,0 \times 10 ⁶	T ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ G ₆ (Tb ³⁺)	6,0	4,9 \times 10 ⁵
TCLM \leftrightarrow 7G ₆ (Eu ³⁺)	6,5 \times 10 ⁻¹	7,5 \times 10 ⁶	T ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₃ (Tb ³⁺)	3,2 \times 10 ⁻⁴	2,8
TCLM \leftrightarrow 7L ₆ (Eu ³⁺)	1,5 \times 10 ²	1,0 \times 10 ⁷	T ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₄ (Tb ³⁺)	1,7 \times 10 ⁵	1,8 \times 10 ⁻³
TCLM \leftrightarrow 7D ₃ (Eu ³⁺)	6,1 \times 10 ⁵	1,3 \times 10 ⁸	---	---	---

Tabela A.11 Taxa ET não-radiativa dos ligantes 2-hidroxibenzoato (2-OHBz) e/ou 1,10-fenantroloina (phen) para Ln(III) para o sistema (2) ($E_{S1(2-OHBz)} = 26, 232 \text{ cm}^{-1}$; $E_{T1(2-OHBz)} = 23, 800 \text{ cm}^{-1}$; $E_{S1(phen)} = 28, 600 \text{ cm}^{-1}$; e $E_{T1(phen)} = 21, 594 \text{ cm}^{-1}$). (FW: Taxa de ida; BW: Taxa de volta / s^{-1})

Níveis	FW	BW	Níveis	FW	BW
S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₄ (Eu ³⁺)	1,8	1,2 \times 10 ³	T ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₁ (Eu ³⁺)	2,9 \times 10 ⁸	1,3 \times 10 ³
S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ G ₆ (Eu ³⁺)	2,5 \times 10 ⁶	9,2 \times 10 ⁵	T ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₀ (Eu ³⁺)	5,8 \times 10 ⁸	1,1 \times 10 ⁻¹
S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ L ₆ (Eu ³⁺)	1,3 \times 10 ⁴	1,3 \times 10 ³	S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₀ (Tb ³⁺)	0,0	0,0
S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₃ (Eu ³⁺)	3,1 \times 10 ⁵	8,8	S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ L ₆ (Tb ³⁺)	2,8 \times 10 ²	5,1 \times 10 ⁵
S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₂ (Eu ³⁺)	1,3 \times 10 ⁶	2,7 \times 10 ⁻⁵	S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₂ (Tb ³⁺)	2,1 \times 10 ⁶	2,3 \times 10 ⁶
S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₁ (Eu ³⁺)	1,7 \times 10 ⁶	1,6 \times 10 ⁻⁹	S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ G ₆ (Tb ³⁺)	5,9 \times 10 ⁷	1,1 \times 10 ⁸
S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₀ (Eu ³⁺)	7,5 \times 10 ⁵	3,1 \times 10 ⁻¹⁴	S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₃ (Tb ³⁺)	1,0 \times 10 ⁶	1,6 \times 10 ³
T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₄ (Eu ³⁺)	2,0 \times 10 ⁻¹⁰	1,53 \times 10 ⁻²	S ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₄ (Tb ³⁺)	8,6 \times 10 ⁵	1,3 \times 10 ⁻⁷
T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ G ₆ (Eu ³⁺)	13,0	5,5 \times 10 ⁵	T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₀ (Tb ³⁺)	0,0	0,0
T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ L ₆ (Eu ³⁺)	4,1 \times 10 ⁻⁴	3,6 \times 10 ⁻¹	T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ L ₆ (Tb ³⁺)	5,8 \times 10 ⁻⁵	1,6 \times 10 ⁴
T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₃ (Eu ³⁺)	6,0	15,1	T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₂ (Tb ³⁺)	3,8	4,6 \times 10 ⁵
T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₂ (Eu ³⁺)	1,8 \times 10 ⁶	4,5	T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ G ₆ (Tb ³⁺)	2,9 \times 10 ⁵	2,6 \times 10 ⁷
T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₁ (Eu ³⁺)	5,1 \times 10 ⁶	5,8 \times 10 ⁻⁴	T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₃ (Tb ³⁺)	7,2	46,1
T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₀ (Eu ³⁺)	5,0 \times 10 ⁶	2,3 \times 10 ⁻⁸	T ₁ (2-OHBz) \leftrightarrow ⁵ D ₄ (Tb ³⁺)	1,6 \times 10 ⁶	1,2 \times 10 ⁻⁵
S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₄ (Eu ³⁺)	2,4 \times 10 ⁴	1,8 \times 10 ²	S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₀ (Tb ³⁺)	0,0	0,0
S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ G ₆ (Eu ³⁺)	2,5 \times 10 ⁷	1,1 \times 10 ²	S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ L ₆ (Tb ³⁺)	1,3 \times 10 ⁶	1,0 \times 10 ⁷
S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ L ₆ (Eu ³⁺)	3,5 \times 10 ⁴	4,7 \times 10 ⁻²	S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₂ (Tb ³⁺)	2,5 \times 10 ⁷	1,1 \times 10 ⁵
S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₃ (Eu ³⁺)	7,3 \times 10 ⁵	2,5 \times 10 ⁻⁴	S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ G ₆ (Tb ³⁺)	1,3 \times 10 ⁹	3,7 \times 10 ⁴
S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₂ (Eu ³⁺)	2,2 \times 10 ⁶	5,5 \times 10 ⁻¹⁰	S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₃ (Tb ³⁺)	2,5 \times 10 ⁶	2,2 \times 10 ⁻¹
S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₁ (Eu ³⁺)	1,4 \times 10 ⁶	1,6 \times 10 ⁻¹⁴	S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₄ (Tb ³⁺)	4,6 \times 10 ⁶	9,9 \times 10 ⁻¹³
S ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₀ (Eu ³⁺)	2,9 \times 10 ⁵	1,4 \times 10 ⁻¹⁹	T ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₀ (Tb ³⁺)	0,0	0,0
T ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₄ (Eu ³⁺)	1,8 \times 10 ⁻¹⁴	5,6 \times 10 ⁻²	T ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ L ₆ (Tb ³⁺)	4,7 \times 10 ⁻⁹	3,4 \times 10 ⁴
T ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ G ₆ (Eu ³⁺)	1,8 \times 10 ⁻³	3,1 \times 10 ⁶	T ₁ (phen) \leftrightarrow ⁵ D ₂ (Tb ³⁺)	5,0 \times 10 ⁻⁴	2,3 \times 10 ⁶

$T_1(\text{phen}) \leftrightarrow L_6(\text{Eu}^{3+})$	$2,5 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-1}$	$T_1(\text{phen}) \leftrightarrow G_6(\text{Tb}^{3+})$	70,7	$1,4 \times 10^8$
$T_1(\text{phen}) \leftrightarrow D_3(\text{Eu}^{3+})$	$7,8 \times 10^{-4}$	77,2	$T_1(\text{phen}) \leftrightarrow D_3(\text{Tb}^{3+})$	$8,8 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^2$
$T_1(\text{phen}) \leftrightarrow D_2(\text{Eu}^{3+})$	$5,1 \times 10^7$	$5,0 \times 10^6$	$T_1(\text{phen}) \leftrightarrow D_4(\text{Tb}^{3+})$	$1,2 \times 10^8$	27,2

a)



b)

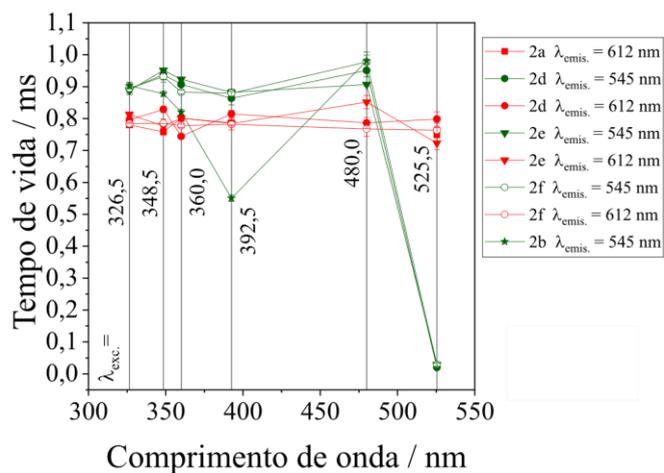


Figura A.6. Tempo de vida de luminescência com a dependência da excitação, registrados a temperatura de nitrogênio líquido para os sistemas a) (1) e b) (2).

Tabela A.12 Taxa de transferência de energia não-radiativa Ln(III)–Ln(III) de ida (FW) e de volta (BW) para os sistemas (1) e (2) variando a distância R_{Ln-Ln} .

Sistema	$R_{Ln-Ln} / \text{Å}$	$W_i(^3D_4(Tb) \leftrightarrow ^5D_1(Eu)) / s^{-1}$		$W_i(^3D_4(Tb) \leftrightarrow ^5D_0(Eu)) / s^{-1}$	
		FW	BW	FW	BW
(1)	4,30	$3,20 \times 10^4$	$5,00 \times 10^4$	$2,11 \times 10^3$	$1,03 \times 10^1$
	6,28	$3,55 \times 10^1$	$3,55 \times 10^1$	1,82	$9,20 \times 10^{-3}$
	9,68	$4,69 \times 10^{-1}$	$4,69 \times 10^{-1}$	$2,41 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-4}$
	13,15	$2,19 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$5,69 \times 10^{-6}$
	13,35	$1,89 \times 10^{-2}$	$1,89 \times 10^{-2}$	$9,70 \times 10^{-4}$	$4,89 \times 10^{-6}$
	13,60	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,57 \times 10^{-3}$	$8,06 \times 10^{-4}$	$4,06 \times 10^{-6}$
	14,25	$9,83 \times 10^{-3}$	$9,84 \times 10^{-3}$	$5,05 \times 10^{-4}$	$2,54 \times 10^{-6}$
	14,37	$9,04 \times 10^{-3}$	$9,05 \times 10^{-3}$	$4,65 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-6}$
	14,81	$6,69 \times 10^{-3}$	$6,69 \times 10^{-3}$	$3,44 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-6}$
(2)	8,16	1,01	1,01	$5,18 \times 10^{-2}$	$2,61 \times 10^{-4}$
	9,60	$2,00 \times 10^{-1}$	$1,99 \times 10^{-1}$	$1,02 \times 10^{-2}$	$5,15 \times 10^{-5}$
	10,52	$7,95 \times 10^{-2}$	$7,95 \times 10^{-2}$	$4,09 \times 10^{-3}$	$2,06 \times 10^{-5}$
	11,07	$4,78 \times 10^{-2}$	$4,78 \times 10^{-2}$	$2,46 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-5}$
	11,32	$3,82 \times 10^{-2}$	$3,82 \times 10^{-2}$	$1,96 \times 10^{-3}$	$9,90 \times 10^{-6}$
	12,15	$1,88 \times 10^{-2}$	$1,88 \times 10^{-2}$	$9,68 \times 10^{-4}$	$4,88 \times 10^{-6}$
	14,04	$4,44 \times 10^{-3}$	$4,44 \times 10^{-3}$	$2,28 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-6}$
	14,98	$2,32 \times 10^{-3}$	$2,32 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$6,02 \times 10^{-7}$

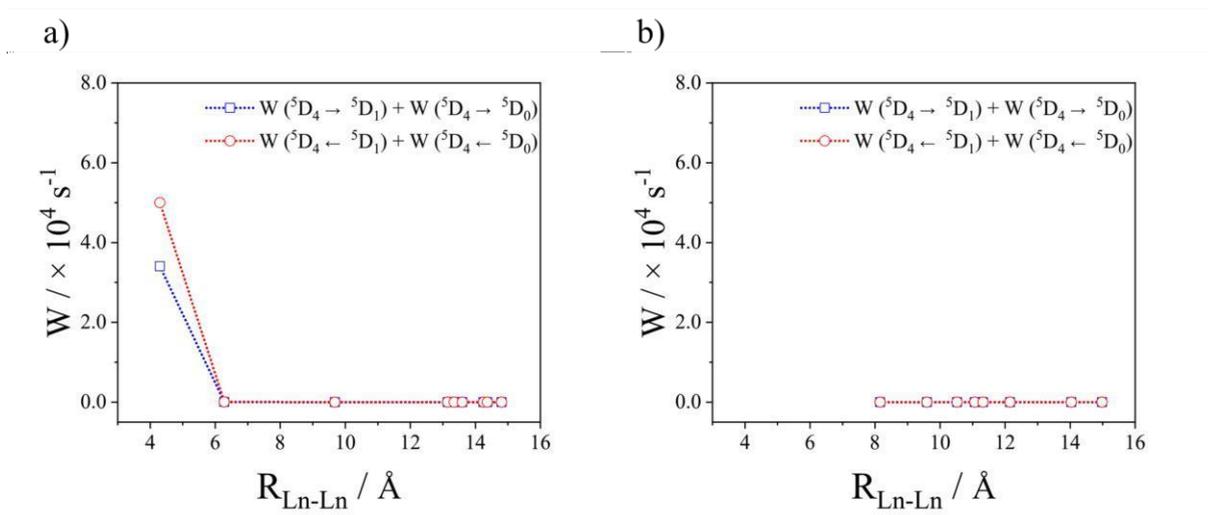


Figure A.7. Taxa de transferência de energia molecular entre sítios Tb e Eu variando com as distâncias Ln-Ln para os sistemas a) (1) e b) (2).

Tabela A.13 Valores de α' (em \AA^3), α_{0P} (em 10^{-3}\AA^3), g (adimensional), ρ (adimensional), e R (em \AA) usados nos cálculos de Ω teórico (em 10^{-20}cm^2) para $[\text{Eu}(\text{2-hidroxibenzoato})_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{Hphen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a de (1a) ($R_{\text{Eu-Hphen}} = 7,095 \text{\AA}$), Ω^{DEF} (contribuições por DEF). [valores experimentais: $\Omega_2 = 10,211 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ e $\Omega_4 = 8,770 \times 10^{-20} \text{cm}^2$]

Átomo de ligação	#Átomo	Tipo de ligante	α'	α_{0P}	g	ρ_j	R
O1	45	2- hidroxibenzoato	2,136	3,284	0,96	0,058	2,466
O2	46	2- hidroxibenzoato	2,136	2,657	0,96	0,050	2,576
O4	48	2- hidroxibenzoato	0,486	3,946	0,85	0,068	2,367
O7	51	2- hidroxibenzoato	0,486	4,213	0,85	0,071	2,330
O10	54	2- hidroxibenzoato	0,486	3,861	0,85	0,066	2,379
O14	57	água	1,751	3,801	1,14	0,066	2,388
O8	88	2- hidroxibenzoato	0,486	3,693	0,85	0,064	2,403
O11	91	2- hidroxibenzoato	0,486	3,789	0,85	0,065	2,389
			$\Omega_2 (\Omega^{DEF})$				
			2		10,211 (0,099)		
			$\Omega_4 (\Omega^{DEF})$				
			4		8,770 (0,333)		
			$\Omega_6 (\Omega^{DEF})$				
			6		1,233 (0,547)		

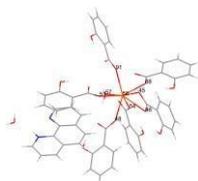


Tabela A.14 Valores de α' (em \AA^3), α_{0P} (em 10^{-3}\AA^3), g (adimensional), ρ (adimensional), e R (em \AA) usados nos cálculos de Ω teórico (em 10^{-20}cm^2) para $[\text{Eu}(\text{2-hidroxibenzoato})_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{Hphen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ b de (1a) ($R_{\text{Eu-Hphen}} = 6,840 \text{\AA}$), Ω^{DEF} (contribuições por DEF). [valores experimentais: $\Omega_2 = 10,211 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ e $\Omega_4 = 8,770 \times 10^{-20} \text{cm}^2$]

Átomo de ligação	#Átomo	Tipo de ligante	α'	α_{0P}	g	ρ_j	R
O1	75	2- hidroxibenzoato	2,114	3,284	1,10	0,058	2,466
O2	76	2- hidroxibenzoato	2,114	2,657	1,10	0,050	2,576
O4	78	2- hidroxibenzoato	0,500	3,946	0,80	0,068	2,367
O7	81	2- hidroxibenzoato	0,500	4,213	0,80	0,071	2,330
O10	84	2- hidroxibenzoato	0,500	3,861	0,80	0,066	2,379
O14	87	água	1,746	3,801	1,24	0,066	2,388
O8	24	2- hidroxibenzoato	0,500	3,693	0,80	0,064	2,403
O11	27	2- hidroxibenzoato	0,500	3,789	0,80	0,065	2,389
			$\Omega_2 (\Omega_2^{DEF})$		10,211 (0,177)		
			$\Omega_4 (\Omega_4^{DEF})$		8,770 (0,324)		
			$\Omega_6 (\Omega_6^{DEF})$		1,273 (0,555)		

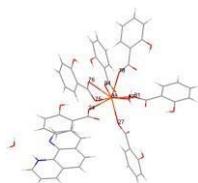


Tabela A.15 Valores de α' (em \AA^3), α_{0P} (em 10^{-3}\AA^3), g (adimensional), ρ (adimensional), e R (em \AA) usados nos cálculos de Ω teórico (em 10^{-20}cm^2) para $[\text{Eu}(\text{2-hidroxibenzoato})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (2a), Ω^{DEF} (contribuições por DEF). [valores experimentais: $\Omega_2 = 10,184 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ e $\Omega_4 = 6,799 \times 10^{-20} \text{cm}^2$]

Átomo de ligação	#Átomo	Tipo de ligante	α'	α_{0P}	g	ρ_j	R
N1	75	phen	1,855	2,059	0,91	0,038	2,627
N2	76	phen	1,855	2,543	0,91	0,043	2,558
N3	77	phen	1,855	2,455	0,91	0,042	2,569
N4	78	phen	1,855	1,877	0,91	0,035	2,656
O1	79	2- hidroxibenzoato	1,857	2,980	0,86	0,054	2,517
O2	80	2- hidroxibenzoato	1,857	2,707	0,86	0,050	2,566
O3	81	2- hidroxibenzoato	1,857	3,351	0,86	0,059	2,455
O4	82	2- hidroxibenzoato	1,857	2,266	0,86	0,044	2,654
O5	83	2- hidroxibenzoato	1,857	3,039	0,86	0,055	2,507
O6	84	2- hidroxibenzoato	1,857	3,180	0,86	0,056	2,483
			$\Omega_2 (\Omega^{DEF})_2$		10,183 (0,09)		
			$\Omega_4 (\Omega^{DEF})_4$		6,798 (0,12)		
			$\Omega_6 (\Omega^{DEF})_6$		0,696 (0,21)		

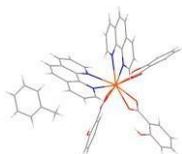


Tabela A.16 Valores de α' (em \AA^3), α_{0P} (em 10^{-3}\AA^3), g (adimensional), ρ (adimensional), e R (em \AA) usados nos cálculos de Ω teórico (em 10^{-20}cm^2) para $[\text{Tb}(\text{2-hidroxibenzoato})_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{Hphen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a de (1b) ($R_{\text{Tb-Hphen}} = 7,095 \text{\AA}$), Ω^{DEF} (contribuições por DEF).

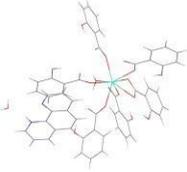
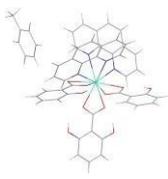
Átomo de ligação	#Átomo	Tipo de ligante	α'	α_{0P}	g	ρ_j	R
O1	45	2- hidroxibenzoato	2,136	3,814	0,96	0,063	2,466
O2	46	2- hidroxibenzoato	2,136	3,151	0,96	0,053	2,576
O4	48	2- hidroxibenzoato	0,486	4,522	0,85	0,073	2,367
O7	51	2- hidroxibenzoato	0,486	4,812	0,85	0,077	2,330
O10	54	2- hidroxibenzoato	0,486	4,431	0,85	0,071	2,379
O14	57	água	1,751	4,366	1,14	0,070	2,388
O8	88	2- hidroxibenzoato	0,486	4,250	0,85	0,069	2,403
O11	91	2- hidroxibenzoato	0,486	4,353	0,85	0,070	2,389
			$\Omega_2 (\Omega_2^{DEF})$		8,178 (0,071)		
			$\Omega_4 (\Omega_4^{DEF})$		6,334 (0,175)		
			$\Omega_6 (\Omega_6^{DEF})$		0,705 (0,280)		

Tabela A.17 Valores de α' (em \AA^3), α_{0P} (em 10^{-3}\AA^3), g (adimensional), ρ (adimensional), e R (em \AA) usados nos cálculos de Ω teórico (em 10^{-20}cm^2) para $[\text{Tb}(\text{2-hidroxibenzoato})_6(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{Hphen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ b de (1b) ($R_{\text{Tb-Hphen}} = 6,840 \text{\AA}$), Ω^{DEF} (contribuições por DEF).

Átomo de ligação	# Átomo	Tipo de ligante	α'	α_{0P}	g	ρ_j	R
O1	75	2- hidroxibenzoato	2,114	3,814	1,10	0,063	2,466
O2	76	2- hidroxibenzoato	2,114	3,151	1,10	0,053	2,576
O4	78	2- hidroxibenzoato	0,500	4,522	0,80	0,073	2,367
O7	81	2- hidroxibenzoato	0,500	4,812	0,80	0,077	2,330
O10	84	2- hidroxibenzoato	0,500	4,431	0,80	0,071	2,379
O14	87	água	1,746	4,366	1,24	0,070	2,388
O8	24	2- hidroxibenzoato	0,500	4,250	0,80	0,069	2,403
O11	27	2-hidroxibenzoato	0,500	4,353	0,80	0,070	2,389
			$\Omega_2 (\Omega_2^{DEF})$		8,145 (0,130)		
			$\Omega_4 (\Omega_4^{DEF})$		6,337 (0,170)		
			$\Omega_6 (\Omega_6^{DEF})$		0,726 (0,283)		

Tabela A.18 Valores de α' (em \AA^3), α_{0P} (em 10^{-3}\AA^3), g (adimensional), ρ (adimensional), e R (em \AA) usados nos cálculos de Ω teórico (em 10^{-20}cm^2) para $[\text{Tb}(\text{2-hidroxibenzoato})_3(\text{phen})_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (2b), Ω^{DEF} (contribuições por DEF).

Átomo de ligação	#Átomo	Tipo de ligante	α'	α_{0P}	g	ρ_j	R
N1	75	phen	1,855	4,407	0,91	0,058	2,627
N2	76	phen	1,855	4,769	0,91	0,062	2,558
N3	77	phen	1,855	4,704	0,91	0,061	2,569
N4	78	phen	1,855	4,269	0,91	0,056	2,656
O1	79	2-hidroxibenzoato	1,857	3,491	0,86	0,058	2,517
O2	80	2-hidroxibenzoato	1,857	3,204	0,86	0,054	2,566
O3	81	2-hidroxibenzoato	1,857	3,884	0,86	0,064	2,455
O4	82	2-hidroxibenzoato	1,857	2,741	0,86	0,047	2,654
O5	83	2-hidroxibenzoato	1,857	3,553	0,86	0,059	2,507
O6	84	2-hidroxibenzoato	1,857	3,703	0,86	0,061	2,483
			$\Omega_2 (\Omega_2^{DEF})$		9,544 (0,018)		
			$\Omega_4 (\Omega_4^{DEF})$		5,909 (0,081)		
			$\Omega_6 (\Omega_6^{DEF})$		0,436 (0,128)		

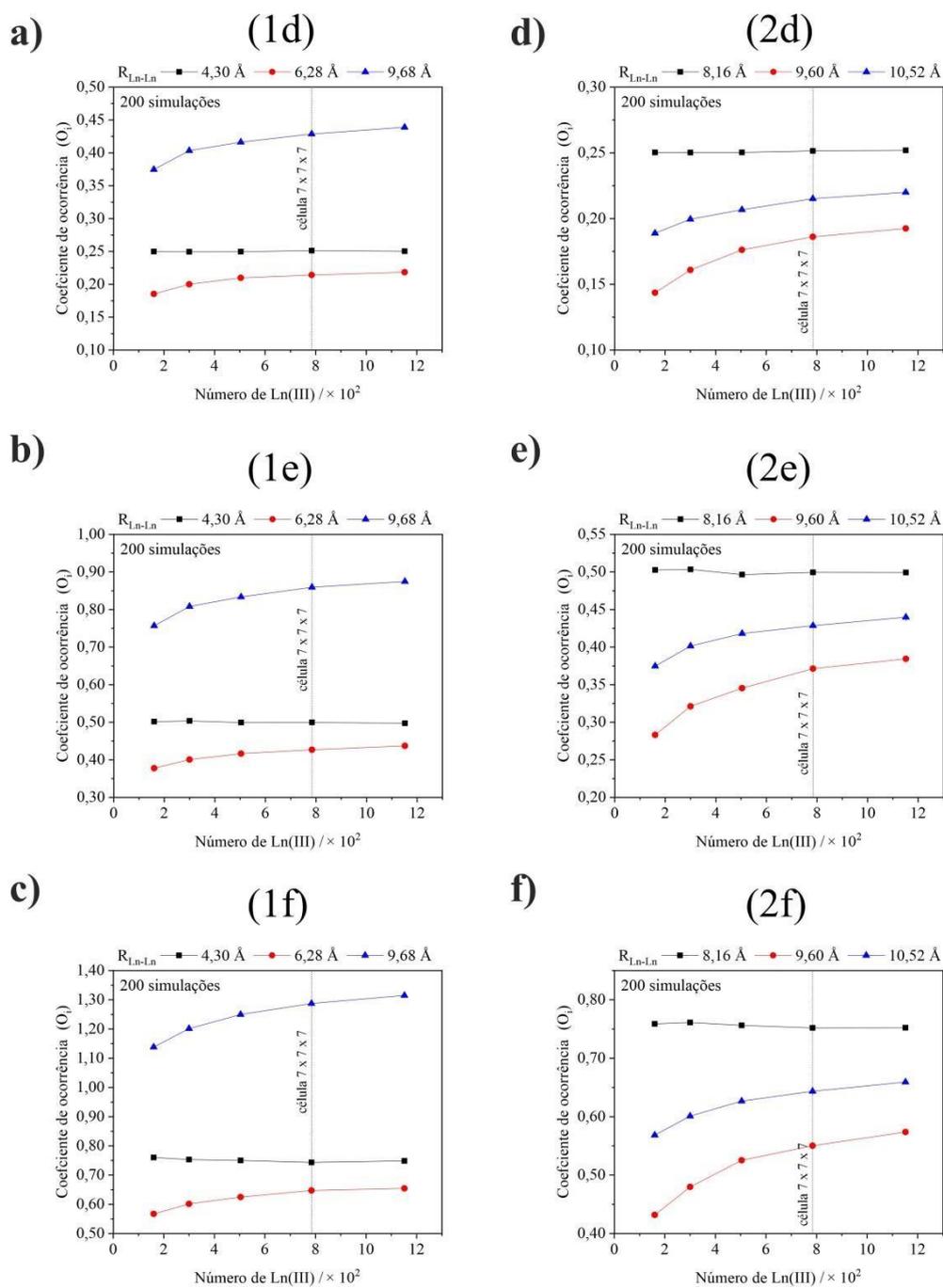


Figure A.8. Coeficientes de ocorrência para as três primeiras menores distâncias entre os lantanídeos diméricos a) (1d), b) (1e), c) (1f) e monoméricos d) (2d), e) (2e) e f) (2f) ao longo do tamanho da supercélula.

Tabela A.19 Valores $O_i(x)$ de coeficientes de ocorrência calculados e ocorrência Tb-Eu da supercélula simulada $7 \times 7 \times 7$ com 784 sítios de lantanídeos para compostos mistos do sistema (1) com 200 simulações.

Distância (i) / Å	x (Eu ³⁺)	$O_i(x)$	Tb-Eu ocorrência
4,30		0,2483	29,200
6,28		0,2143	25,204
9,68		0,4279	50,325
13,15		0,2197	25,831
13,35	0,75 (1d)	0,2143	25,204
13,60		0,2142	25,193
14,25		0,1881	22,117
14,37		0,4297	50,538
14,81		0,4382	51,538
4,30		0,5009	39,268
6,28		0,4286	33,601
9,68		0,8642	67,755
13,15		0,4344	34,056
13,35	0,50 (1e)	0,4263	33,419
13,60		0,4303	33,738
14,25		0,3748	29,382
14,37		0,8604	67,452
14,81		0,8734	68,474
4,30		0,7464	29,258
6,28		0,6419	25,161
9,68		1,2915	50,628
13,15		0,6605	25,892
13,35	0,25 (1f)	0,6500	25,479
13,60		0,6458	25,317
14,25		0,5621	22,036
14,37		1,2855	50,393
14,81		1,3168	51,617

Tabela A.20 Valores $O_i(x)$ de coeficientes de ocorrência calculados e ocorrência Tb-Eu da supercélula simulada $7 \times 7 \times 7$ com 686 sítios de lantanídeos para compostos mistos do sistema (2) com 200 simulações.

Distância (i) / Å	x	$O_i(x)$	Tb-Eu ocorrência
8,16		0,2518	25,880
9,60		0,1844	18,956
10,52		0,2162	22,226
11,07	0,75 (2d)	0,2167	22,275
11,32		0,4328	44,489
12,15		0,2141	22,010
14,04		0,4314	44,347
14,98		0,1845	18,962
8,16		0,5016	34,412
9,60		0,3688	25,301
10,52		0,4284	29,391
11,07	0,50 (2e)	0,4285	29,398
11,32		0,8575	58,823
12,15		0,4308	29,554
14,04		0,8562	58,737
14,98		0,3709	25,444
8,16		0,7521	25,722
9,60		0,5505	18,827
10,52		0,6453	22,070
11,07	0,25 (2f)	0,6455	22,076
11,32		1,2861	43,984
12,15		0,6447	22,048
14,04		1,2866	44,001
14,98		0,5508	18,839

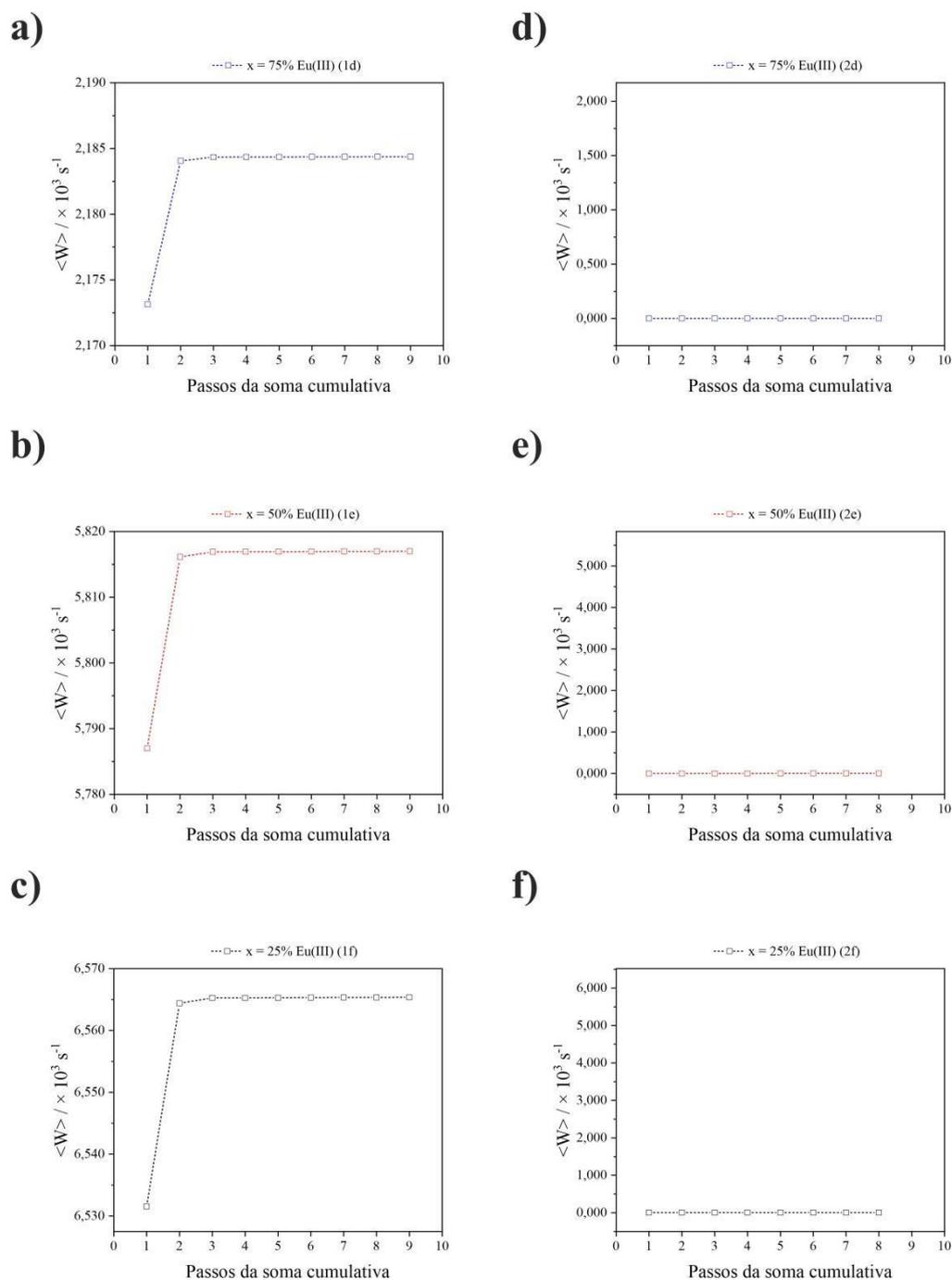


Figura A.9. Taxa $\langle W \rangle$ média de transferência de energia Tb-Eu calculada pela ponderação dos coeficientes de ocorrência nas rotas nos caminhos 5D_4 (Tb) \rightarrow 5D_1 (Eu) e 5D_4 (Tb) \rightarrow 5D_0 (Eu), mostrada em uma soma cumulativa das taxas $\langle W \rangle$, em função de cada distância Tb-Eu que ocorreu até 15 \AA na supercélula para o dímero a) (1d), c) (1e) e e) (1f) e para o monômero b) (2d), d) (2e) e f) (2f).

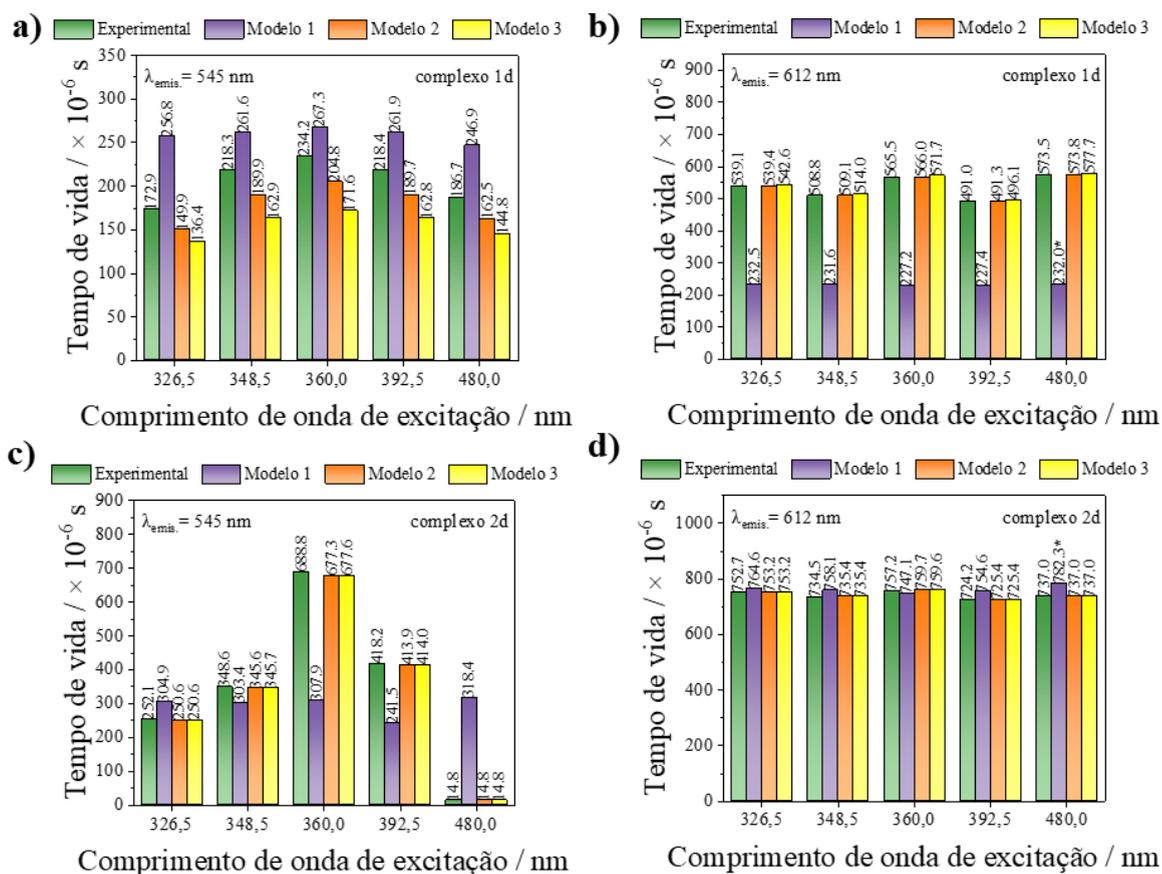


Figura A.10. Comparação entre tempos de vida experimentais e teóricos (modelos 1, 2 e 3) com excitações em 326,5, 348,5, 360,0, 392,5 e 480,0 nm para **1d** em a) $\lambda_{\text{emis.}} = 545 \text{ nm}$ e b) $\lambda_{\text{emis.}} = 612 \text{ nm}$ e para **2d** c) $\lambda_{\text{emis.}} = 545 \text{ nm}$ e d) $\lambda_{\text{emis.}} = 612 \text{ nm}$. (* τ_0 correspondente a excitação em 525,5 nm).

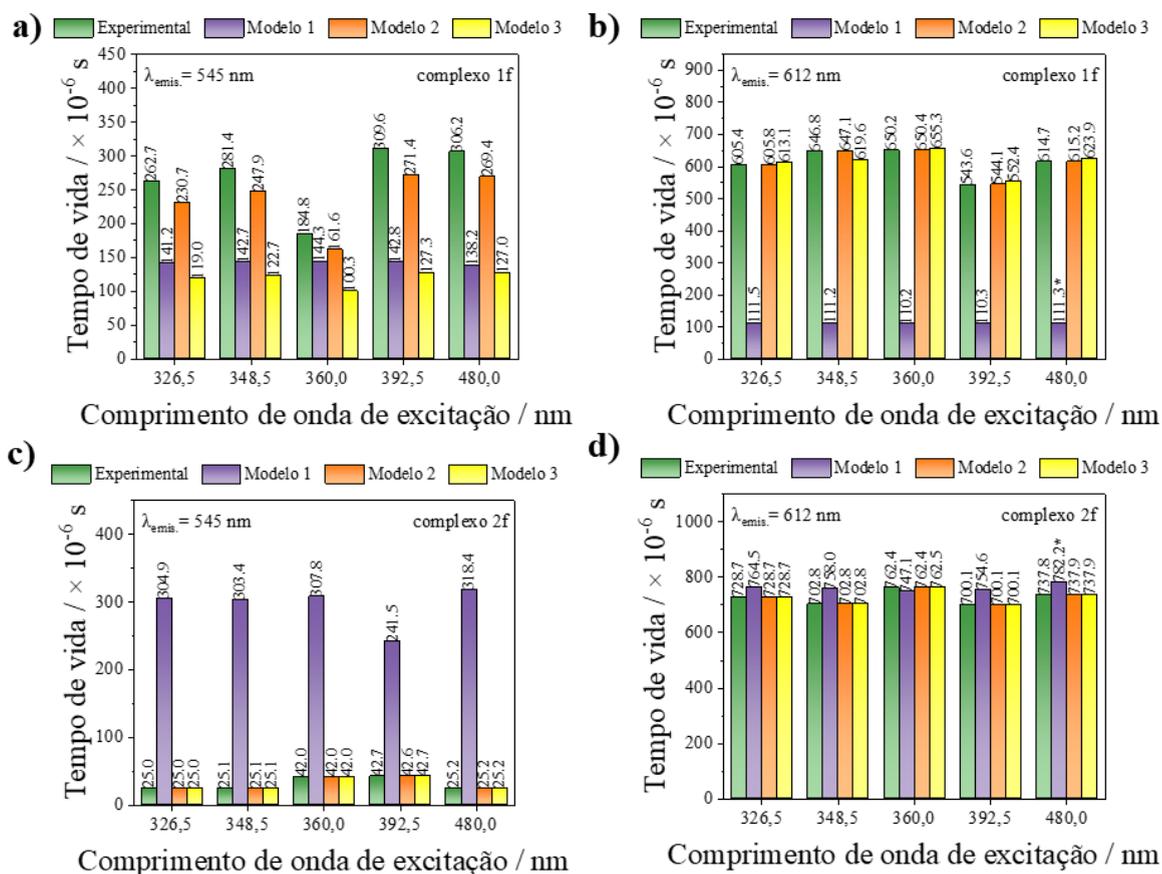


Figura A.11. Comparação entre tempos de vida experimentais e teóricos (modelos 1, 2 e 3) com excitações em 326,5, 348,5, 360,0, 392,5 e 480,0 nm para **1f** em a) $\lambda_{\text{emis.}} = 545 \text{ nm}$ e b) $\lambda_{\text{emis.}} = 612 \text{ nm}$ e para **2f** c) $\lambda_{\text{emis.}} = 545 \text{ nm}$ e d) $\lambda_{\text{emis.}} = 612 \text{ nm}$. (* τ_0 correspondente a excitação em 525,5 nm).

Tabela A.21. Taxas ponderadas $\langle W \rangle$ de transferência de energia não radiativa Ln(III)–Ln(III) de ida (FW) e de volta (BW) para os sistemas (1) e (2) variando a dopagem (x) Eu³⁺.

Sistemas		Taxas ponderadas $\langle W \rangle$ de transferência de energia não radiativa Ln(III)–Ln(III)					
		$\langle W \rangle(^5D_4(Tb) \leftrightarrow ^5D_1(Eu)) / s^{-1}$					
		x = 0,75 (1d)		0,50 (1e)		0,25 (1f)	
		FW	BW	FW	BW	FW	BW
(1)		$1,49 \times 10^3$	$2,33 \times 10^3$	$4,01 \times 10^3$	$6,26 \times 10^3$	$4,48 \times 10^3$	$7,00 \times 10^3$
		$\langle W \rangle(^5D_4(Tb) \leftrightarrow ^5D_0(Eu)) / s^{-1}$					
		x = 0,75 (1d)		0,50 (1e)		0,25 (1f)	
		FW	BW	FW	BW	FW	BW
		$9,81 \times 10^1$	$4,82 \times 10^{-1}$	$2,64 \times 10^2$	1,29	$2,95 \times 10^2$	1,45
		$\langle W \rangle(^5D_4(Tb) \leftrightarrow ^5D_1(Eu)) / s^{-1}$					
		x = 0,75 (2d)		0,50 (2e)		0,25 (2f)	
		FW	BW	FW	BW	FW	BW
(2)		$6,39 \times 10^{-2}$	$6,39 \times 10^{-2}$	$1,70 \times 10^{-1}$	$1,70 \times 10^{-1}$	$1,91 \times 10^{-1}$	$1,91 \times 10^{-1}$
		$\langle W \rangle(^5D_4(Tb) \leftrightarrow ^5D_0(Eu)) / s^{-1}$					
		x = 0,75 (2d)		0,50 (2e)		0,25 (2f)	
		FW	BW	FW	BW	FW	BW
		$3,29 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-5}$	$8,73 \times 10^{-3}$	$4,40 \times 10^{-5}$	$9,81 \times 10^{-3}$	$4,95 \times 10^{-5}$

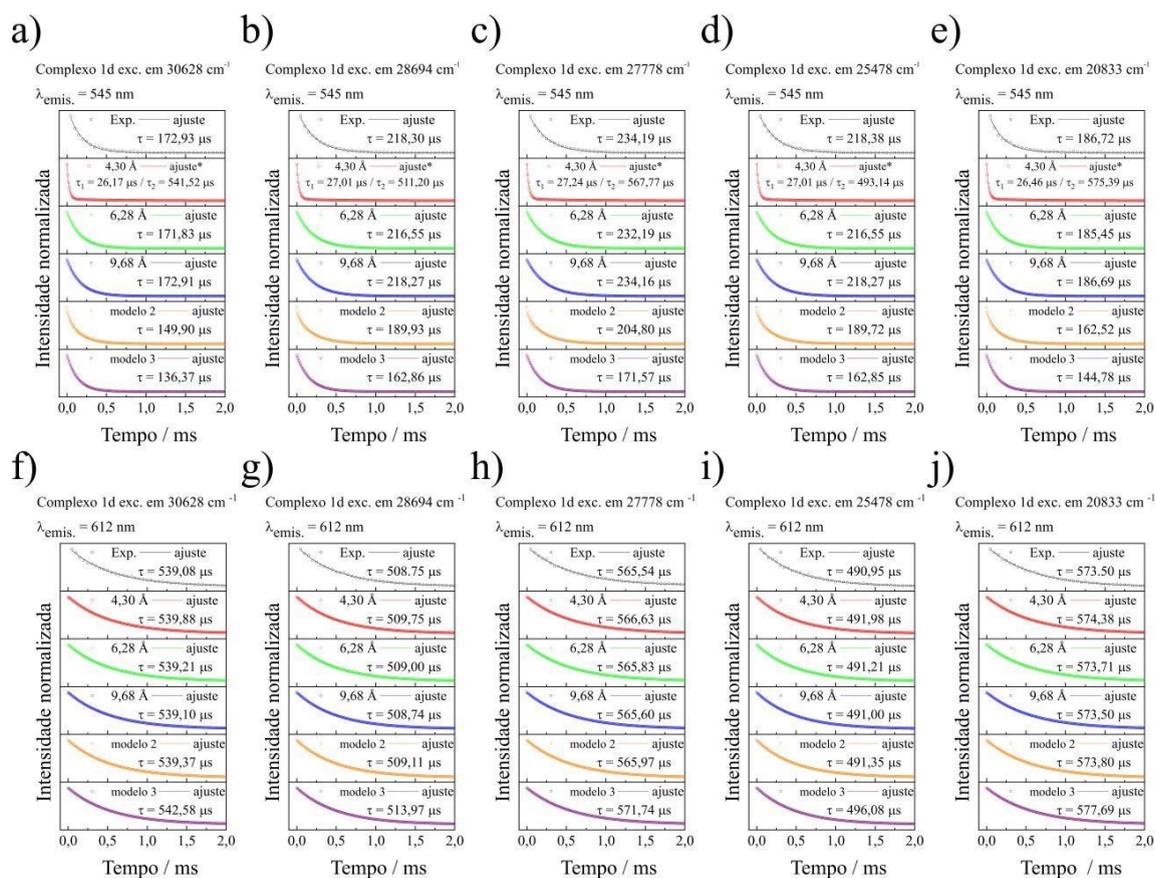


Figura A.12. Curvas de decaimento de emissão experimentais e modeladas ($R_{L_n-L_n} = 4.30 \text{ \AA}$, 6.28 \AA , 9.68 \AA , modelo 2 e modelo 3) para o composto misto **1d** com emissão em 545 nm e energia de excitação de **a)** 30, 628 cm^{-1} ; **b)** 28, 694 cm^{-1} ; **c)** 27, 778 cm^{-1} ; **d)** 25, 478 cm^{-1} ; e **e)** 20, 833 cm^{-1} e com emissão em 612 nm e energia de excitação de **f)** 30, 628 cm^{-1} ; **g)** 28, 694 cm^{-1} ; **h)** 27, 778 cm^{-1} ; **i)** 25, 478 cm^{-1} ; e **j)** 20, 833 cm^{-1} . (*obtido por um ajuste biexponencial)

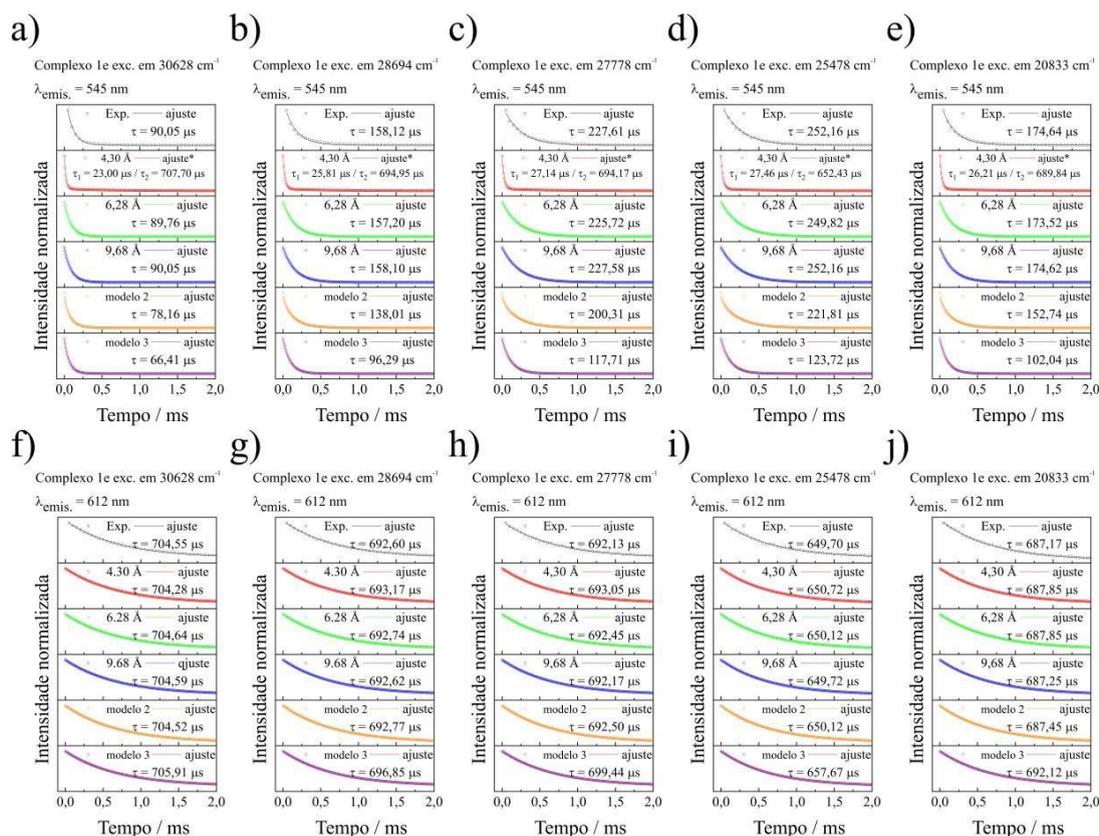


Figura A.13. Curvas de decaimento de emissão experimentais e modeladas ($R_{L_n-L_n} = 4.30 \text{ \AA}$, 6.28 \AA , 9.68 \AA , modelo 2 e modelo 3) para o composto misto **1e** com emissão em 545 nm e energia de excitação de **a)** $30, 628 \text{ cm}^{-1}$; **b)** $28, 694 \text{ cm}^{-1}$; **c)** $27, 778 \text{ cm}^{-1}$; **d)** $25, 478 \text{ cm}^{-1}$; and **e)** $20, 833 \text{ cm}^{-1}$ e com emissão em 612 nm e energia de excitação de **f)** $30, 628 \text{ cm}^{-1}$; **g)** $28, 694 \text{ cm}^{-1}$; **h)** $27, 778 \text{ cm}^{-1}$; **i)** $25, 478 \text{ cm}^{-1}$; e **j)** $20, 833 \text{ cm}^{-1}$. (*obtido por um ajuste biexponencial)

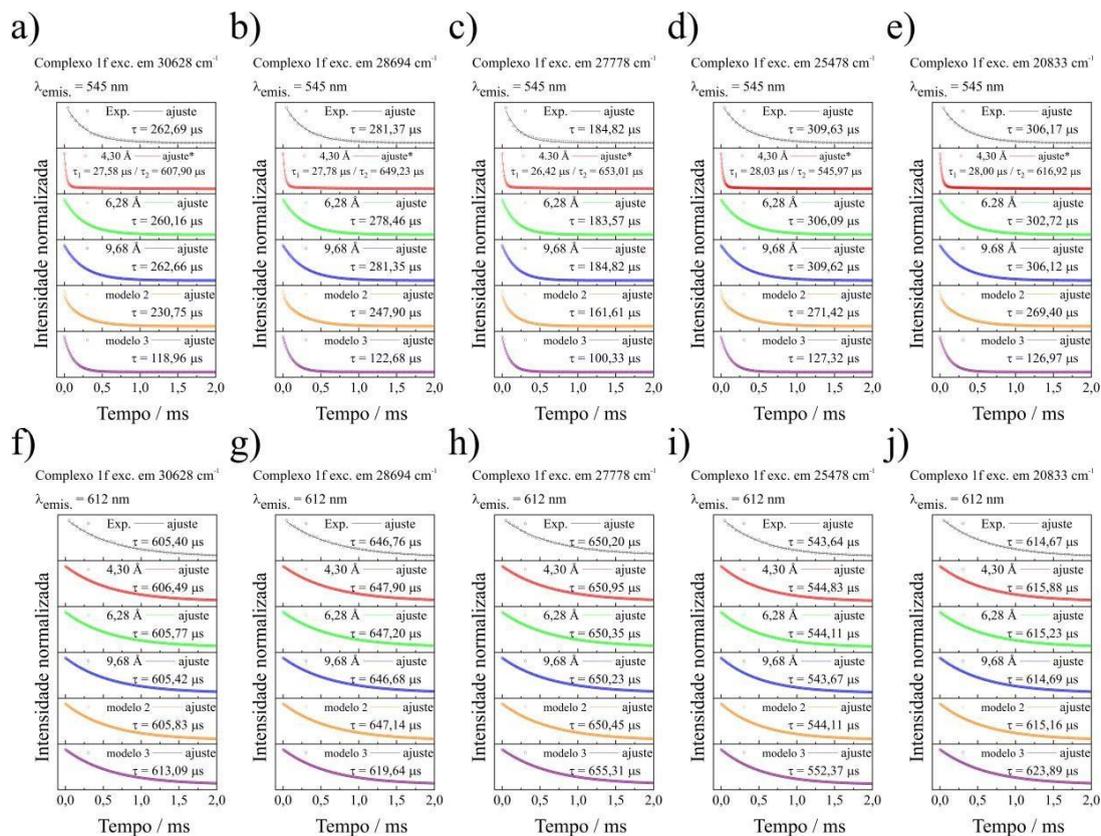


Figura A.14. Curvas de decaimento de emissão experimentais e modeladas ($R_{L_n-L_n} = 4.30 \text{ \AA}$, 6.28 \AA , 9.68 \AA , modelo 2 e modelo 3) para o composto misto **1f** com emissão em 545 nm e energia de excitação de **a)** $30, 628 \text{ cm}^{-1}$; **b)** $28, 694 \text{ cm}^{-1}$; **c)** $27, 778 \text{ cm}^{-1}$; **d)** $25, 478 \text{ cm}^{-1}$; and **e)** $20, 833 \text{ cm}^{-1}$ e com emissão em 612 nm e energia de excitação de **f)** $30, 628 \text{ cm}^{-1}$; **g)** $28, 694 \text{ cm}^{-1}$; **h)** $27, 778 \text{ cm}^{-1}$; **i)** $25, 478 \text{ cm}^{-1}$; e **j)** $20, 833 \text{ cm}^{-1}$. (*obtido por um ajuste biexponencial)

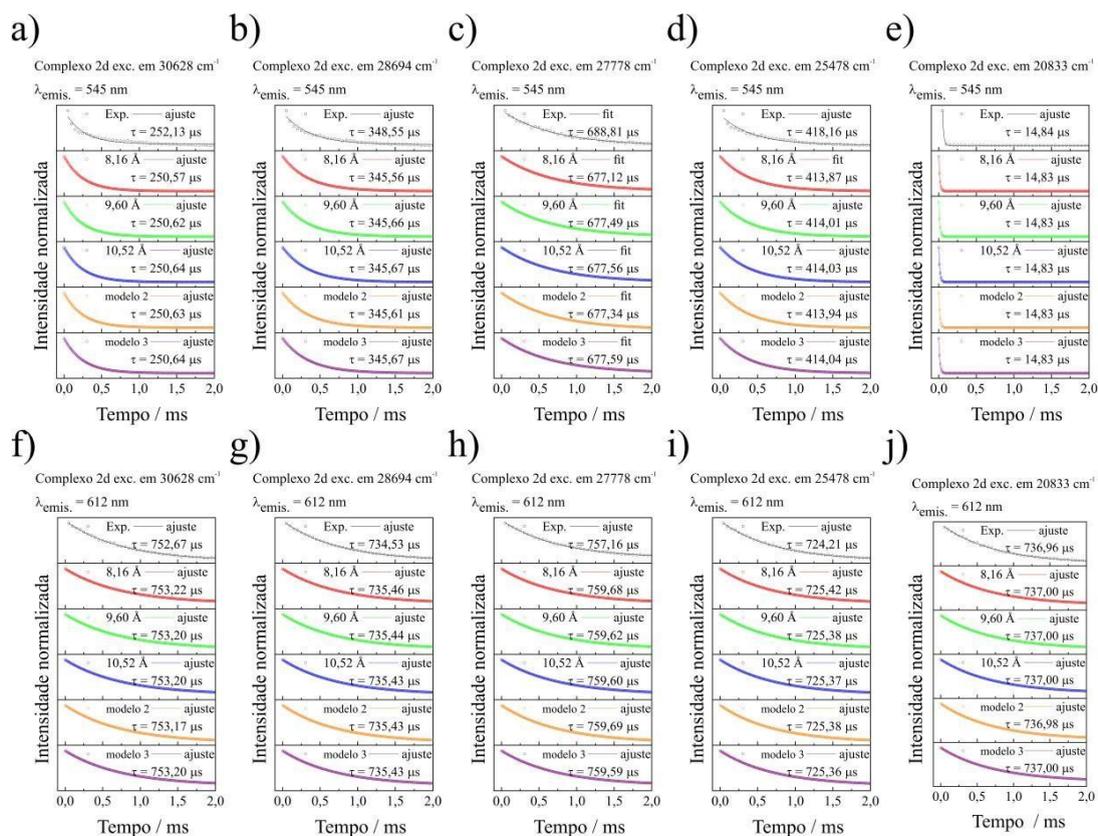


Figura A.15. Curvas de decaimento de emissão experimentais e modeladas ($R_{L_n-L_n} = 8.16 \text{ \AA}$, 9.60 \AA , 10.52 \AA , modelo 2 e modelo 3) para o composto misto **2d** com emissão em 545 nm e energia de excitação de **a)** $30,628 \text{ cm}^{-1}$; **b)** $28,694 \text{ cm}^{-1}$; **c)** $27,778 \text{ cm}^{-1}$; **d)** $25,478 \text{ cm}^{-1}$; e **e)** $20,833 \text{ cm}^{-1}$ e com emissão em 612 nm e energia de excitação de **f)** $30,628 \text{ cm}^{-1}$; **g)** $28,694 \text{ cm}^{-1}$; **h)** $27,778 \text{ cm}^{-1}$; **i)** $25,478 \text{ cm}^{-1}$; e **j)** $20,833 \text{ cm}^{-1}$.

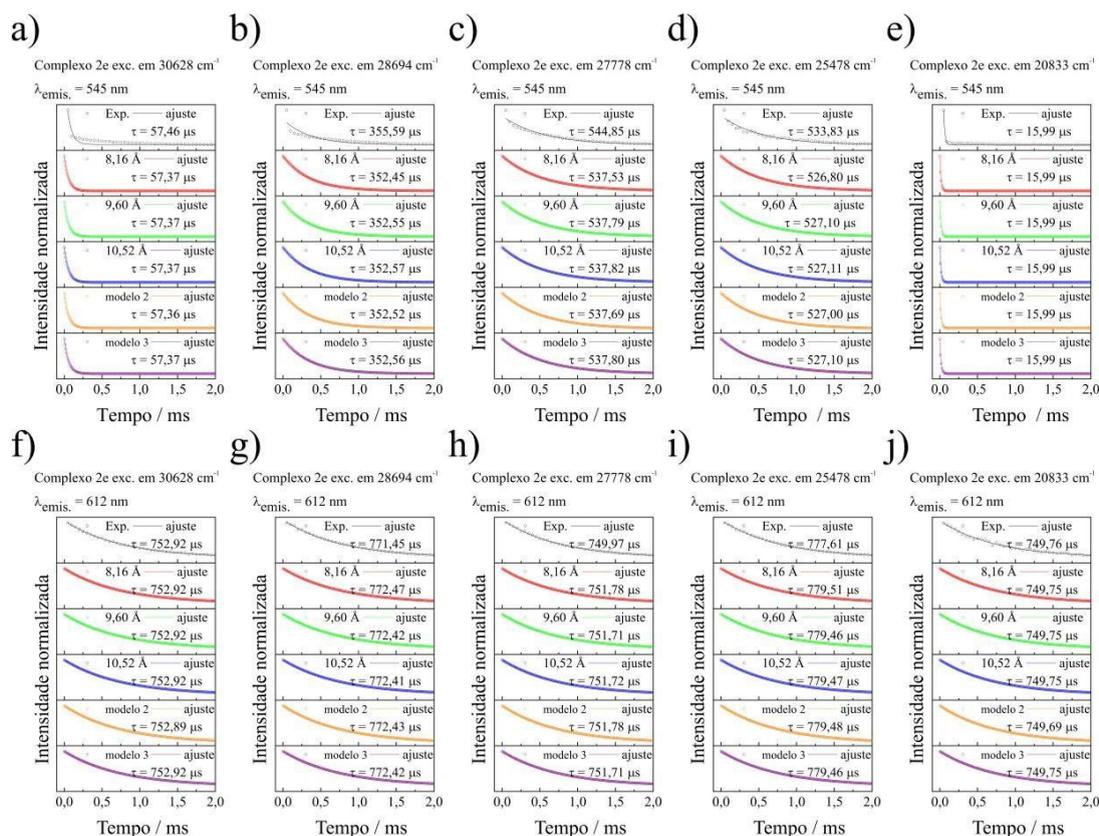


Figura A.16 Curvas de decaimento de emissão experimentais e modeladas ($R_{L_n-L_n} = 8.16 \text{ \AA}$, 9.60 \AA , 10.52 \AA , modelo 2 e modelo 3) para o composto misto **2e** com emissão em 545 nm e energia de excitação de **a)** $30,628 \text{ cm}^{-1}$; **b)** $28,694 \text{ cm}^{-1}$; **c)** $27,778 \text{ cm}^{-1}$; **d)** $25,478 \text{ cm}^{-1}$; e **e)** $20,833 \text{ cm}^{-1}$ e com emissão em 612 nm e energia de excitação de **f)** $30,28 \text{ cm}^{-1}$; **g)** $28,694 \text{ cm}^{-1}$; **h)** $27,778 \text{ cm}^{-1}$; **i)** $25,478 \text{ cm}^{-1}$; e **j)** $20,833 \text{ cm}^{-1}$.

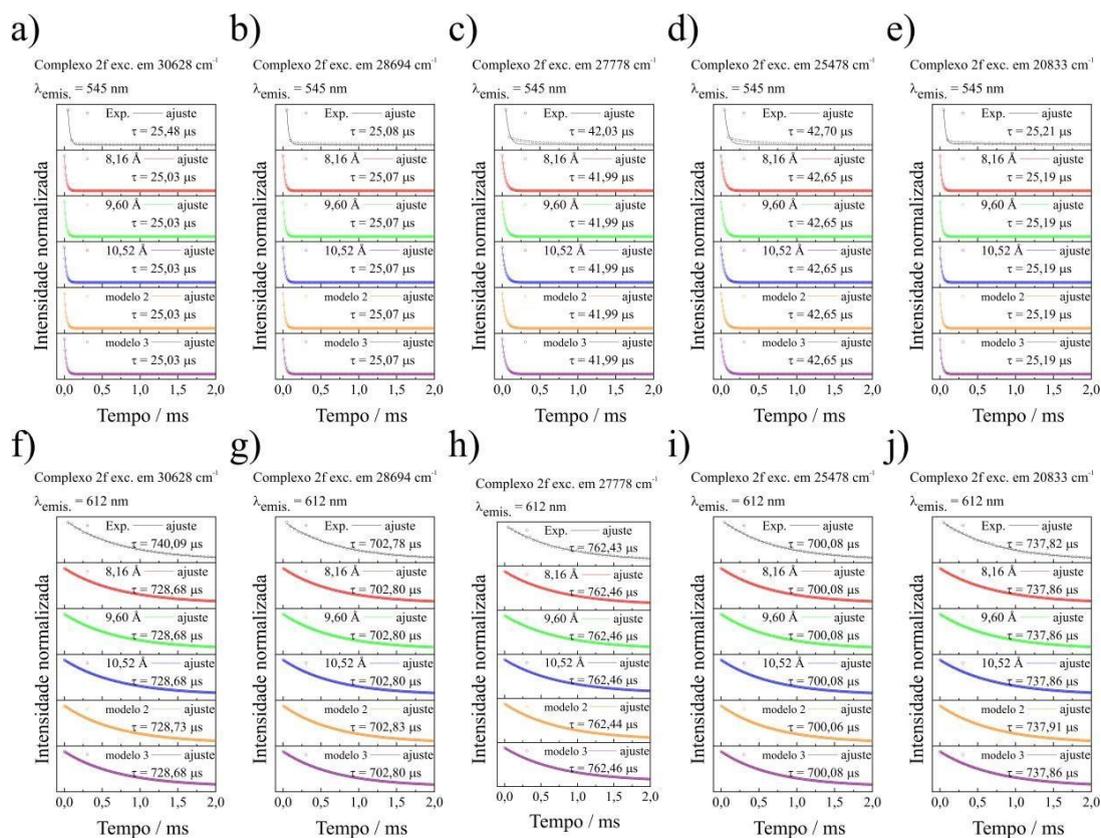


Figura A.17. Curvas de decaimento de emissão experimentais e modeladas ($R_{L_n-L_n} = 8.16 \text{ \AA}$, 9.60 \AA , 10.52 \AA , modelo 2 e modelo 3) para o composto misto **2f** com emissão em 545 nm e energia de excitação de **a)** $30,628 \text{ cm}^{-1}$; **b)** $28,694 \text{ cm}^{-1}$; **c)** $27,778 \text{ cm}^{-1}$; **d)** $25,478 \text{ cm}^{-1}$; e **e)** $20,833 \text{ cm}^{-1}$ e com emissão em 612 nm e energia de excitação de **f)** $30,628 \text{ cm}^{-1}$; **g)** $28,694 \text{ cm}^{-1}$; **h)** $27,778 \text{ cm}^{-1}$; **i)** $25,478 \text{ cm}^{-1}$; e **j)** $20,833 \text{ cm}^{-1}$.