



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Propriedades estruturais e luminescentes de
novos compostos carboxilatos e β -dicetonatos
de íons lantanídeos**

Joaldo Garcia Arruda

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio
Coorientador: Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino

João Pessoa – PB

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

Propriedades estruturais e luminescentes de novos compostos carboxilatos e β -dicetonatos de íons lantanídeos

Joaldo Garcia Arruda

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

Coorientador: Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino

João Pessoa – PB

Abril 2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A779p Arruda, Joaldo Garcia.

Propriedades estruturais e luminescentes de novos
compostos carboxilatos e β -dicetonatos de íons lantanídeos /
Joaldo Garcia Arruda. - João Pessoa, 2024.
226 f. : il.

Orientação: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio.

Coorientação: Wagner de Mendonça Faustino.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Polímeros de coordenação. 2. Lantanídeos. 3.
Carboxilatos. 4. B-dicetonatos. 5. N-Ftaloilglicina. 6. Ácido
Tereftálico. I. Teotonio, Ercules Epaminondas de Sousa. II.
Faustino, Wagner de Mendonça. III. Título.

UFPB/B

CDU 678.7(043)

Propriedades estruturais e luminescentes de novos compostos carboxilatos e β -dicetonatos de íons lantanídeos.

Trabalho de Tese do curso de Doutorado apresentada pelo aluno JOALDO GARCIA ARRUDA e aprovada pela Comissão Examinadora composta abaixo, realizada no dia 29 de abril de 2024.

Documento assinado digitalmente



ERCULES EPAMINONDAS DE SOUSA TEOTONIO

Data: 10/05/2024 13:43:33-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente



WAGNER DE MENDONÇA FAUSTINO

Data: 10/05/2024 10:59:36-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
DQ/UFPB
Coorientador

Documento assinado digitalmente



MARIA CLAUDIA FRANCA DA CUNHA FELINTO

Data: 02/05/2024 17:36:57-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Maria Cláudia França da Cunha Felinto
IPEN/USP/São Paulo-SP
Examinadora

Albano Carneiro

Prof. Dr. Albano Neto Carneiro Neto
Universidade de Aveiro-Portugal
Examinador

Documento assinado digitalmente



ANA PAULA DE MELO ALVES GUEDES

Data: 10/05/2024 13:24:22-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula de Melo Alves Guedes
DQ/UFPB
Examinadora

Documento assinado digitalmente



RENALDO TENORIO DE MOURA JUNIOR

Data: 03/05/2024 08:25:35-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior
CCA/UFPB/Areia-PB
Examinador

Agradecimentos

Expresso minha gratidão à minha família, em especial aos meus pais, João e Albanice, e ao meu irmão Joalisson, por todo o apoio e incentivo ao longo desta jornada acadêmica.

Ao Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio, gostaria de agradecer por me receber ao grupo de pesquisa desde a época de graduação, pela orientação dessa tese e pelas horas de dedicação para me ensinar sobre o mundo dos lantanídeos de uma forma entusiasta.

Ao Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino, pela orientação, discussão diárias e por sua efetiva contribuição na disciplina de seminário geral.

Agradeço às professoras Dra. Juliana Alves Vale e Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes pelas valiosas sugestões fornecidas durante o exame de qualificação.

Aos Professores Maria Claudia Felinto, Albano Neto Carneiro Neto, Renaldo Tenorio e Ana Paula, por terem aceitado compor a banca avaliadora.

Ao Prof. Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira, agradeço imensamente por todo o apoio e orientação que você me proporcionou ao longo da iniciação científica, sem o seu incentivo não teria despertado interesse pela pesquisa acadêmica dentro da Química Inorgânica.

Ao Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon do Instituto de Química da USP-São Carlos, e a todos os alunos do laboratório do GQIEB (Grupo de Química Inorgânica Estrutural e Biológica) pela receptividade, ensinamentos e colaboração na coleta e refinamento das estruturas cristalográficas. Durante o tempo que passei em São Carlos, a maneira como fui recebido na instituição teve um impacto significativo na minha visão como pesquisador.

À atenção do Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, cuja aposentadoria não impediu de dedicar seu tempo para compartilhar seus conhecimentos sobre o estudo cinético das curvas de TGA.

Gostaria de expressar meu agradecimento especial ao Msc. Iran Ferreira da Silva (DQ-UFPB) por suas valiosas contribuições no desenvolvimento dos cálculos teóricos, na interpretação dos dados e na assistência da escrita. Sua participação foi fundamental para conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Israel Ferreira da Costa (DQ-UFPB/IQ-USP), pela amizade e pelo valioso conhecimento compartilhado. Sua contribuição foi essencial desde os estágios iniciais dos experimentos, fornecendo suporte nas caracterizações e demonstrado acreditar no potencial do nosso trabalho. Sem seu apoio, esta tese não teria alcançado o mesmo nível.

Ao Prof. Dr. Claudio Gabriel Lima Junior (DQ-UFPB) por ter gentilmente disponibilizado acesso ao LASOM (Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal) para realização de medidas de infravermelho quase diariamente. Agradeço também pelas inúmeras conversas sobre as possibilidades de mecanismo de reações envolvendo sistemas carboxilatos, as quais foram essenciais para construção da tese.

Ao Prof. Dr. José Ricardo Sabino (IF-UFG), à Professora Huayna Terrachke (Universität zu Kiel) e a Christian Näther (Universität zu Kiel), gostaria de expressar minha gratidão pela coleta e refinamento dos dados cristalográficos, ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito (IQ-USP) pelas medidas de análise elementar, ao Prof. Dr. Severino Alves Junior (DQF-UFPE), Dr. Leonis Lourenço (DQF-UFPE) e Msc. Dominique (DQF-UFPE) por disporem a ajudar nas medidas de luminescência no BSTR, Msc. Iran Ferreira (DQ-UFPB) pelos cálculos teóricos, a toda equipe do Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise (LMCA-UFPB), em especial a Evandro e Marcelo pela aquisição dos RMN's, sendo esses dados essenciais para construção dessa tese.

Aos alunos de Iniciação científica que contribuíram durante o meu doutorado: Iana, Tássio Max, Ashley, William e Adrihellen.

Ao Dr. Jandeilson de Lima Moura, que desde o meu primeiro dia no LCCQS me ajudou nos aspectos experimentais, teóricos e da vida acadêmica. Tornando assim fundamental na construção desse trabalho final.

Aos professores das disciplinas de pós-graduação que contribuíram de forma direta na minha formação: Oscar Malta, Júlio, Ercules, Wagner, Ótávio Santana. Aos demais professores e funcionários do DQ/PPGQ.

Aos professores do laboratório LCCQS: Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio, Dr. Fauston Fred da Silva, Dr. Júlio Santos Rebouças, Dra. Rafaela Pesci Bernado Provazi Pesci e Dr. Wagner de Mendonça Faustino.

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

Aos amigos que a UFPB proporcionou ao longo dos anos acadêmicos: Annaíres, Clarissa, Iran (Irmão Científico/Guete), Jandeilson, Ferreira, Maria Eduarda (Madu), Paulo (Paulinho NFS) e Renato, obrigado por serem suporte nos momentos felizes e, especialmente nos momentos de dificuldades.

Aos amigos do LCCQS: Amauri, Annaíres, Anna Paula, Ashley, Adrihellen, Barbara, Clarissa, Caio, Cristiano, Dariston, Elaine, Gilvan, Georgia, Gessica, Heberton, Iran, Israel, Iana, José Ferreira, Jacqueline, Jandeilson, Maria Eduarda, Nebia, Nathália, Paulo, Renato, Tássio, Thyago, Victor Hugo, William, Welida. A todos, meu muito obrigado por toda a troca de conhecimento científico e de vida, bem como pelos momentos divertidos.

Aos meus amigos de graduação e DQ, Genilson, Adailton, Helivaldo, Abrão, Paloma, Poliana, Renata, por todas as trocas de conhecimento de áreas correlatas aos corredores do departamento. Aos amigos da vida: Kaio, Rayffe, Danilo, Dean, Vinicius e Guilherme.

A todos do Yellohim, que foram suporte em vários momentos dessa trajetória.

Ao meu professor de guitarra, Gabriel Rios, pela amizade e por me apresentar o mundo da música de uma maneira inspiradora e enriquecedora. Sua orientação não só aprimora as habilidades musicais como também uma fonte de descontração e expressão criativa.

A todos da banda os Ramais: Hugo, Ramon, Gabriel, Lucas e Caio, por proporcionarem momentos de descontração em dias menos produtivos desta tese, servindo como combustível

para escrita e inspirando-me com sua energia contagiante. Vocês foram verdadeiros alívios em meio aos desafios acadêmicos, e por isso sou imensamente grato.

Ao programa de Iniciação Científica (PIVIC/PIBIC), que pode proporcionar minha primeira caminhada no mundo da pesquisa.

Agradeço ao CENAPAD-SP por disponibilizar o ambiente computacional poderoso para os cálculos computacionais de TD-DFT.

Agradeço a CAPES, pela bolsa concedida que foi essencial para o desenvolvimento dessa tese e aos auxílios para realização de pesquisa em outras instituições.

A Universidade Federal da Paraíba, que me possibilitou obter uma excelente formação na graduação e na pós-graduação.



Instituto de Química de São Carlos



Epígrafe

“But I need more than myself this time ...”
Snow(Hey Oh)-Red Hot Chili Peppers

Sumário

Resumo.....	
Abstract.....	
A. Lista de Figuras.....	
B. Lista de Tabelas.....	
C. Lista de Siglas e Abreviaturas.....	
D.Organização da Tese.....	24
Capítulo 1. Introdução Geral.....	25
1.1. Propriedades Gerais dos íons lantanídeos Ln^{3+}	26
1.2. Propriedades Eletrônicas dos íons Ln^{3+} livre.....	30
1.3. Influência da perturbação do campo ligante nos íons lantanídeos.....	33
1.4 Transferência de energia em compostos de íons lantanídeos Ln^{3+}	35
1.5. Controle dos parâmetros eletrônicos no mecanismo de transferência de energia.....	37
1.5.1 Transferência de energia envolvendo estados LMCT em compostos de íons lantanídeos.....	37
1.5.2 Transferência de energia não radiativa entre íons Ln^{3+}	39
1.6. Ligantes Carboxilatos.....	40
1.6.1. Modos de coordenação dos carboxilatos.....	41
1.6.1.1. Polímeros de Coordenação.....	42
1.6.1.1.2 Polímeros de Coordenação contendo íons lantanídeos	46
1.6.1.2.2. Propriedades Luminescentes dos complexos Carboxilatos de íons Lantanídeos.....	52
1.7. Ligantes β -dicetonatos.....	53
1.7.1. Tipos de Complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos.....	54
Capítulo 2. Investigação de novos compostos carboxilatos de íons lantanídeos: Síntese, Propriedades Estruturais e Luminescentes.....	66
2.1. Introdução.....	67
2.1.1. Polímeros de coordenação de íons lantanídeos.....	67
2.1.2. Sistema mistos de Carboxilatos.....	67
2.2. Objetivos.....	71
2.3. Parte Experimental.....	72
2.3.1 Reagentes e Solventes.....	72
2.3.2. Síntese dos Compostos.....	73
2.3.2.1. Síntese dos ligantes	73
2.3.2.1.1 Síntese da <i>N</i> -Ftaloilglicina (phtgly).....	73
2.3.2.1.2. Síntese do <i>N</i> -(2-Carboxilbenzoil) glicina (cbgly).....	74
2.3.2.2 Síntese dos sais dos íons lantanídeos.....	75
2.3.2.3 Síntese dos complexos com ligantes carboxilatos	75

2.3.2.3.1 Síntese dos Complexos de Classe 1.....	76
2.3.2.3.2 Síntese dos Complexos de Classe 2.....	77
2.3.3 Medidas Instrumentais.....	80
2.4. Resultados e Discussão.....	83
2.4.1. Espectroscopia de ressonância magnética de ^1H e ^{13}C	83
2.4.2 Dados Analíticos.....	87
2.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	87
2.4.4. Análises Termogravimétricas.....	93
2.4.5. Estrutura de raio X (método de monocristal)	97
2.4.6. Difratomia de raios X pelo método do pó (PXRD).....	107
2.4.7. Estudos Espectroscópicos dos polímeros de coordenação (CP).....	109
2.4.7.1 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis.....	109
2.4.7.2 Espectroscopia de Luminescência dos Complexos de Gd.....	111
2.4.7.3 Espectroscopia de Luminescência dos Complexos de Eu e Tb.....	113
2.4.7.4. Parâmetros de Intensidade Experimentais.....	120
2.4.8. Diagrama de Cromaticidade.....	124
2.5. Conclusão.....	127
Capítulo 3. Novos compostos β-dicetonatos de íons lantanídeos: Síntese, Estudo Teórico e Propriedades Estruturais.....	135
3.1. Introdução.....	136
3.2 Objetivos.....	138
3.3. Parte Experimental.....	139
3.3.1. Reagentes e Solventes.....	139
3.3.2. Síntese dos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos.....	140
3.4 Medidas Instrumentais.....	142
3.5. Resultados e Discussão.....	144
3.5.1 Estrutura de raio X (método de monocristal)	144
3.5.2. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis.....	157
3.5.3 Cálculo das estruturas de equilíbrio.....	159
3.5.3.1. Potencial efetivos de caroço (ECP).....	159
3.5.3.1.1 Propriedades Espectroscópicas e taxas de transferência de energia intramolecular..	161
3.5.3.2. Cálculos TD-DFT escalares relativísticos.....	164
3.5.3.3. Parâmetros de Intensidade Ω_{λ}^{teo}	167
3.5.3.3.1. Taxas de transferência de energia intramolecular.....	170
3.6 Conclusão.....	175
Capítulo 4. Considerações Finais e Perspectivas.....	180
Apêndices A, B e C.....	183

RESUMO

Nesta pesquisa, dois estudos independentes foram desenvolvidos para investigar novos compostos de íons lantanídeos usando ligantes carboxilatos e β -dicetonatos como sensibilizadores de luminescência. Na primeira classe, foram explorados dois tipos diferentes de sistema em sua estrutura: *N*-Ftaloilglicina (phtgly) com *N*-(2-Carboxilbenzoil) glicina (cbgly) ou ácido tereftálico (1,4-bdc), resultando na formação dos polímeros de coordenação (CP) com fórmulas gerais: $\{[\text{Ln}_2(\text{phtgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$, $\{[\text{Ln}(\text{phtgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, e $\{[\text{Ln}_2(\text{phtgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$, assim como sistemas dopados $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phtgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$). Por outro lado, a classe dos β -dicetonatos foi utilizada com ligantes auxiliares, resultando na formação de compostos de coordenação de fórmulas gerais $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$, em que Ln: Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , e a β -dicetona representada por dbm: 2-dibenzoilmetanato, dpm: dipivaloilmetanato. Os ligantes auxiliares L incluem: tchpo (triciclohexilfosfinóxido), topo (trioctilfosfinóxido) e tpAsO (trifenilarsinóxido). Os sistemas sintetizados foram caracterizados por meio das técnicas de microanálise elementar de C, H e N, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), reflectância difusa, análises termogravimétricas e espectroscopia de ressonância magnética (RMN). Além disso, os compostos $\{[\text{Ln}_2(\text{phtgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$, $\{[\text{Ln}_2(\text{phtgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$, $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ foram obtidos na forma de monocristais, permitindo a resolução de suas estruturas pelo método de difração de raios-X de monocristal. As propriedades luminescentes foram investigadas experimentalmente com base nos dados espectrais de excitação, emissão e curvas de decaimento de tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ e rendimento quântico intrínseco ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$). Os espectros do sistema $\{[\text{Eu}_2(\text{phtgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ apresentaram que os processos de transferência de energia intramolecular são pouco operativos, sendo contornados pelo processo de dopagem com íons Tb^{3+} . No sistema de $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ se observou intensidade de luminescência muito baixa devido a um processo eficiente de supressão luminescência *via* estado de transferência de carga ligante-metal (do inglês, *ligand-to-metal charge transfer - LMCT*). Além disso, os estudos teóricos baseados em cálculos da teoria do funcional de densidade dependente do tempo (do inglês, *Time-Dependent density-functional theory - TD-DFT*), com funcional CAM-B3LYP e o hamiltoniano relativístico DKH2, juntamente com os resultados obtidos a partir de cálculos usando a plataforma JOYSpectra, corroboraram os resultados experimentais. Com base no exposto acima, os novos compostos heteronucleares de íons lantanídeos com diferentes ligantes carboxilatos e β -dicetonatos apresentam potencialidades para diferentes aplicações.

Palavras Chaves: Polímeros de coordenação, Lantanídeos, Carboxilatos, β -dicetonatos, *N*-Ftaloilglicina, Ácido Tereftálico.

ABSTRACT

In this research, two independent studies were conducted to investigate new lanthanide ion based compounds using carboxylate and β -diketonate ligands as luminescence sensitizers. In the first class, two different types of systems were explored: *N*-phthaloylglycine (phthgly) with *N*-(2-carboxybenzoyl) glycine (cbgly) or terephthalic acid (1,4-bdc), resulting in the formation of coordination polymers (CPs) with general formulas: $\{[\text{Ln}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$, $\{[\text{Ln}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, and $\{[\text{Ln}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$, as well as doped systems $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$). On the other hand, the class of β -diketonate was used with auxiliary ligands, resulting in the formation of coordination compounds with general formulas $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ and $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$, where Ln: Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Gd^{3+} and β -diketonate is represented by dbm: 2-diphenylmethane, dpm: dipivaloylmethane. The auxiliary ligands L include: tchpo (tricyclohexylphosphine oxide), topo (trioctylphosphine oxide), and tpAsO (triphenylarsine oxide). The synthesized systems were characterized using elemental microanalysis of C, H, and N, infrared absorption spectroscopy (FT-IR), diffuse reflectance, thermogravimetric analysis and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). Furthermore, the complexes $\{[\text{Ln}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$, $\{[\text{Ln}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$, $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ and $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ were obtained as single crystals, allowing their structures resolution by the single-crystal X-ray diffraction method. The luminescent properties were experimentally investigated based on spectral data of excitation, emission, and lifetime decay curves of the $^5\text{D}_0$ emitting state and intrinsic quantum yield (Q_{Ln}^{Ln}). The spectra of the system $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ showed that the intramolecular energy transfer processes are minimally operative, circumvented by the doping process with Tb^{3+} ions. Meanwhile, in the $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ system, very low luminescence intensity was observed due to an efficient luminescent quenching process *via* ligand-to-metal charge transfer (LMCT). Additionally, theoretical studies based on the Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations, using the CAM-B3LYP functional and DKH2 relativistic Hamiltonian, together with results obtained from calculations using the JOYSpectra platform corroborated the experimental results. Based on these findings, new heteronuclear compounds of lanthanide ions with different carboxylate and β -diketonate ligands present potential for various applications.

Keywords: Coordination polymers, Lanthanides, Carboxylates, β -diketonates, *N*-phthaloylglycine, Terephthalic acid.

A. Lista de Figuras

Figura 1.1. Densidade de probabilidade radial (Ψ^2) dos orbitais 4f, 5s e 5p.....	28
Figura 1.1. Curva potencial e fenômenos de emissão dos íons Ln^{3+} e moléculas orgânicas ($^1\text{S}_0$ = estado singlete fundamental e $^1\text{S}^*$ = estado singlete excitado).....	29
Figura 1.3. Diagrama (parcial) de Dieke dos níveis de energia $^{2\text{S}+1}\text{L}_J$ dos íons Ln^{3+}	32
Figura 1.4. Método de simetria descendente aplicado aos níveis J do íon Eu^{3+} para determinar a simetria do grupo pontual.....	34
Figura 1.5. Representação esquemática da absorção de energia, transferência e emissão em complexos de lantanídeos (ISC= cruzamento intersistema; ET= transferência de energia; IC= conversão interna)	36
Figura 1.6. Diagramas representativos dos principais mecanismo de supressão da luminescência via LMCT.....	38
Figura 1.7. Diagrama parcial representando mecanismo de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$	39
Figura 1.8. Fórmulas estruturais de alguns ligantes carboxilatos.....	40
Figura 1.9 Ilustração dos principais modos de coordenação dos ligantes carboxilatos dos modos de coordenação do grupo carboxilato.....	42
Figura 1.10. Terminologia hierarquia dos composto de coordenação recomendada pela IUPAC.....	43
Figura 1.11. Ilustração dos polímeros de coordenação com 1, 2 e 3 dimensões.....	44
Figura 1.12. Conformações usuais dos CPs 1D.....	45
Figura 1.13. (A) Extensão do dímero Ln_2O_{16} para formação da CPs 1D escada ao longo do eixo b. (B) Representação 3D da Estrutura supramolecular do CPs ao longo do eixo b.....	48
Figura 1.14. (A) Modos de Coordenação do ligante L^- e do oxalato, (B) Polímero de coordenação do complexo em 1D na forma fita, (C) Representação 2D do complexo $[\text{Ln}_2(\text{L})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	49
Figura 1.15. Polímeros de coordenação 1-D em zigue-zague do complexo $[\text{Ln}_3(\text{Hpimda})_4(\mu_2\text{-HCOO})_n]5\text{H}_2\text{O}]$ e (B) Estrutura 2D do complexo $[\text{Ln}_2(\text{Hpimda})_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4).8\text{H}_2\text{O}].2\text{H}_2\text{O}$	50

Figura 1.16. Estrutura do Complexo $[\text{Tb}(\text{phthgly})(\text{Cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$	51
Figura 1.17. Estrutura de alguns ligantes β -dicetonatos alifáticos e aromáticos.....	54
Figura 1.18. Fórmulas estruturais dos ligantes fosfinóxidos tppo, tchpo, hmpa, topo e tpaso...	56
Figura 2.1. Esquema geral da síntese da <i>N</i> -Ftaloilglicina (phtgly).....	73
Figura 2.2 Esquema de síntese da <i>N</i> -(2-Carboxilbenzoil)glicina (cbgly).....	74
Figura 2.3. Fotografia dos monocristais do complexo $\text{Tb}_2(\text{phtgly})_6\text{XH}_2\text{O}$	77
Figura 2.4. Fotografia dos monocristais do complexo (a) $\text{Eu}(\text{ftgly})(\text{cbgly})\text{XH}_2\text{O}$ e (b) $\text{Eu}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}(\text{phtgly})(\text{cbgly})\text{XH}_2\text{O}$	78
Figura 2.5. Fotografia dos monocristais do complexo $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (a) Excitação em 330 nm e (b) Sem excitação.....	79
Figura 2.6. Espectro de RMN de ^1H da <i>N</i> -Ftaloilglicina (400 MHz, DMSO- d_6)	84
Figura 2.7. Espectro de RMN de ^{13}C da <i>N</i> -Ftaloilglicina (DMSO- d_6 , 400 MHz)	85
Figura 2.8. Espectro de RMN ^{13}C DEPT-135 (126 MHz, DMSO- d_6) do <i>N</i> -Ftaloilglicina.....	86
Figura 2.9. Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes phthgly, cbgly, e 1,4-dbc.....	90
Figura 2.10. Espectro de infravermelho para os complexos (1) $\{[\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, (2) $\{[\text{Eu}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, (3) $\{[\text{Eu}_{0.50}\text{Tb}_{0.50}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, (4) $\{[\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, and (5) $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$	92
Figura 2.11. Espectro de infravermelho para o complexos $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$	94
Figura 2.12. Curvas de TG/DSC para os ligantes (a) <i>N</i> -(2-Carboxilbenzoil) glicina (cbgly) (b) mecanismo de conversão do ligante cbgly para phtgly e (c) <i>N</i> -Ftaloilglicina (phtgly) adquirida no intervalo de 30 a 400 °C com taxa de 5 °C·min ⁻¹ com fluxo de 50 mL·min ⁻¹ com atmosfera de nitrogênio.....	95
Figura 2.13 Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) para os polímeros de coordenação: a) $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ e b) $\{[\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$	97
Figura 2.14. Análise termogravimétrica (TGA) e análise diferencial termogravimétrica (DrTGA) do complexo $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$	98

Figura 2.15. a) Estrutura do polímero de coordenação CP-1 ao longo do eixo b em ORTEP (50% de probabilidade) b) Poliedro de coordenação dos íons Tb^{3+} nas unidades do CP-1.....	102
Figura 2.16. Interações intermoleculares presentes na rede cristalina do complexo $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_\infty$	103
Figura 2.17. Estrutura do polímero de coordenação CP-8 obtida por difração de raios X: a) Empacotamento ao longo do eixo a , b) Ilustração das ligações de hidrogênio visualizadas ao longo do eixo c	106
Figura 2.18. Vista da estrutura do composto CP-8 ao longo do eixo c. A figura também mostra a conectividade entre os dímeros através do bdc. Apenas dois dos phthgly são mostrados para maior clareza.....	107
Figura 2.19. Difratoograma de raios X pelo método do pó dos complexos $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_\infty$ e $\{Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$ e 1).....	110
Figura 2.20. Espectros de reflectância difusa dos complexos $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_\infty$ (CP1) , $\{Eu(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ (CP6) e $\{Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ (CP3-CP5), no estado sólido, registrados no intervalo de 200 a 600 nm.....	112
Figura 2.21 Espectros de emissão dos complexos $\{[Gd(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)\}_\infty$ e $\{[Gd_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$, no estado sólido com excitação em 370 nm, registrados a 77K.....	114
Figura 2.22. Espectros de excitação dos complexos de $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_\infty$ (CP-1), $\{Tb(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ (CP-2), $\{Eu(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ (CP-6), $\{Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ (para $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$) (CP-3, CP-4, CP-5), no estado sólido, registrados a 298 K, no intervalo de 250 a 590 nm com emissão monitorada nas transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}).....	117
Figura 2.23. Espectros de excitação dos complexos de $\{[Eu_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$ (CP-8), no estado sólido, registrados a 298 K, no intervalo de 250 a 590 nm com emissão monitorada nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}).....	117
Figura 2.24. Espectro de Emissão dos complexos $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2](H_2O)_2\}_\infty$ e $\{[Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_\infty$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$ e 1,0) registrado a temperatura ambiente com excitação a) Transição do ligante $S_0 \rightarrow S_1$ em 330 nm e b) Excitação seletiva na transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ do íon Tb^{3+} em 488 nm.....	120

Figura 2.25. Espectro de Emissão do complexo $\{[Eu_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$ registrado a temperatura ambiente com excitação na transição do ligante $S_0 \rightarrow S_1$ em 330 nm.....	121
Figura 2.26. Diagrama CIE apresentando as coordenadas de cor (x,y) para $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2](H_2O)_2\}_\infty$ (1), $\{Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ para x = 0 (CP2), 0,25 (CP3), 0,50 (CP4), 0,75 (CP5) e 1,0 (CP6).....	127
Figura 2.27. Diagrama CIE apresentando as coordenadas de cor (x,y) para $\{[Eu_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$ (1) e $\{[Gd_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$ (2). Inserida uma foto do composto de európio e gadolínio ao ser excitado com radiação a 330 nm.....	128
Figura 3.1. Estrutura do Complexo de $[Eu(dbm)_2(NO_3)(tpAso)_2]$, ligações de hidrogênio apresentada na cor laranja.....	148
Figura 3.2. Estrutura do Complexo de $[Eu(dbm)_2(NO_3)(topo)_2]$, ligações de hidrogênio apresentada na cor laranja.....	150
Figura 3.3 Planos em torno dos ligantes β -dicetonatos nos complexos (a)Eu-1, (b)Eu-2 e (c)Eu-3.....	151
Figura 3.4. Empacotamento cristalino do complexo $[Tb(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$. (a) Estrutura 1D com 30% de probabilidade; (b) Packing do complexo $[Tb(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$ visto ao longo do eixo b	157
Figura 3.5. Poliedros de Coordenação para (a) $[Eu(dbm)_2(NO_3)(tchpo)_2]$ (Eu-1), (b) $[Eu(dbm)_2(NO_3)(topo)_2]$ (Eu-2), (c) $[Eu(dbm)_2(NO_3)(tpaso)_2]$ e (d) $[Tb(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$ (Tb-4).....	159
Figura 3.6. Espectros de reflectância difusa dos complexos (a) $[Ln(dbm)_2(NO_3)(tchpo)_2]$, (b) $[Ln(dbm)_2(NO_3)(topo)_2]$ e (c) $[Ln(dbm)_2(NO_3)(tpAso)_2]$ Ln: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}	161
Figura 3.7. Espectros de reflectância difusa dos complexos $[Ln(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$ Ln: Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}	161
Figura 3.8. Sobreposição das estruturas teórica e experimental para o complexo $[Tb(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$. Os átomos teóricos estão destacados em azul claro, enquanto os experimentais são representados em bege claro. O desvio quadrático médio (RMSD) entre essas estruturas é de 0,621 Å, com o cálculo do RMSD excluindo as posições dos hidrogênios.....	162
Figura 3.9. Espectros de absorção na região do ultravioleta obtido via cálculos TD-DFT para os compostos de coordenação $[Ln(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$ (Ln: Eu^{3+} e Tb^{3+}) via ECP.....	164
Figure 3.10. Composições dos orbitais de Kohn-Sham do estado eletrônico excitado S_1 (a) e T_1 (b) para complexo $[Eu(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$	166

Figura 3.11. Espectro de absorção na região do ultravioleta obtido via calculos TD-DFT para o compostos de coordenacao $[Ln(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$ ($Ln= Eu, e Tb$). Via relativística Hamiltoniano DKH2.....	167
Figura 3.12. Análises dos estados usando o TheoDORE e composições dos orbitais de Kohn-Sham do estado eletrônico 7LMCT para (a) Estado 11 e (b) Estado 12.....	169
Figura 3.13. Diagrama de Jablonski adaptado apresentando as taxas envolvidas no processo de transferência de energia para o complexo $[Eu(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$. S_0 e S_1 são os estados fundamentais e excitados de mais baixa energia do ligante, respectivamente, enquanto T1 é o estado excitado de baixa energia do ligante, e o LMCT o estado de transferência de carga.....	176
Figura 3.14. Diagrama de Jablonski adaptado apresentando as taxas envolvidas no processo de transferência de energia para o complexo $[Tb(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$. S_0 e S_1 são os estados fundamentais e excitados de mais baixa energia do ligante, respectivamente, enquanto T1 é o estado excitado de baixa energia do ligante, e o LMCT o estado de transferência de carga.....	177
Figura A1. Espectro de infravermelho para o complexo $\{[Gd_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$	188
Figura A2 Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) para os polímeros de coordenação: $\{[Eu_{0.25}Tb_{0.75}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)\}_\infty$	189
Figura A3 Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) para os polímeros de coordenação: $\{[Eu_{0.50}Tb_{0.50}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)\}_\infty$	190
Figura A4 Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) para os polímeros de coordenação: $\{[Eu_{0.75}Tb_{0.25}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)\}_\infty$	191
Figura A5 Análise termogravimétrica (TGA) e análise diferencial termogravimétrica (DrTGA) do complexo $\{[Gd_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$	192
Figura A6 Estrutura do polímero de coordenação CP-9 obtida por difração de raios X: Empacotamento ao longo do eixo a.....	193
Figura A7 Ilustração das ligações de hidrogênio visualizadas ao longo do eixo c para o composto de coordenação CP-9.....	193
Figura A8 Vista da estrutura do composto CP-9 ao longo do eixo c. A figura também mostra a conectividade entre os dímeros através do bdc. Apenas dois dos phthgly são mostrados para maior clareza.....	194
Figura A9. Análise de Difração de Raios-X em Pó (PXRD) do $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_\infty$ comparada com o padrão PXRD simulado determinado a partir dos dados de difração de raios-X de cristal.....	196

Figura A10. Análise de Difração de Raios-X em Pó (PXRD) do $\{\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6\}_\infty$ comparada com o padrão PXRD simulado determinado a partir dos dados de difração de raios-X de cristal.....	197
Figura A11. Transformada Jacobiana de nm para cm^{-1} do espectro de fosforescência do complexo $\{[\text{Gd}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$	198
Figura A12. Transformada Jacobiana de nm para cm^{-1} do espectro de fosforescência do complexo $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$	199
Figura A13. Espectro de Emissão dos complexos $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ e 1.0) registrado a temperatura ambiente com excitação seletiva na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} em 394 nm.....	200
Figura A14. Curvas de decaimento de luminescência para polímeros de coordenação registradas a 298 K sob excitação a 330 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a ~ 612 nm.....	201
Figura A15 Curvas de decaimento de luminescência para polímeros de coordenação registradas a 298 K sob excitação a 394 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a ~ 612 nm.....	202
Figura A16 Curvas de decaimento de luminescência para polímeros de coordenação registradas a 298 K sob excitação a 487 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ a ~ 545 nm.....	203
Figure A17 Curvas de decaimento de luminescência para polímeros de coordenação registradas a 298 K sob excitação a 330 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a ~ 612 nm.....	204
Figura B1. Estrutura do Complexo de $[\text{Tb}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tpAso})_2]$, ligações de hidrogênio apresentada na cor laranja.....	207
Figura B2. Estrutura do Complexo de $[\text{Tb}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$, ligações de hidrogênio apresentada na cor laranja.....	208
Figura B3. Transformada Jacobiana do espectro de refletância da Figura 3.7.....	212
Figura B4. Transformada Jacobiana de nm para cm^{-1} do espectro de fosforescência do complexo $[\text{Gd}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$	213
Figura B5. Espectros de excitação dos complexos $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) registrados a temperature de 298 K, com emissão, monitorada na transição intraconfiguracional $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ para Eu^{3+} (ca. 612 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ para Tb^{3+} (ca.545 nm).....	215

Figura B6. Espectro de Emissão a)[Eu(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂] e b)[Tb(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂]	216
registrado a 298 K sob excitação em 335 nm.....	
Figura B7. Curvas de decaimento de luminescência para composto [Eu(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂]	216
registradas em 298 K sob excitação em 350 nm e emissão monitorada em transição hipersensível	
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ em ~ 612 nm.....	
Figura B8. Curvas de decaimento de luminescência para composto [Eu(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂]	217
registradas em 77 K sob excitação em 350 nm e emissão monitorada em transição hipersensível	
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ em ~ 612 nm.....	

B. Lista de Tabela

Tabela 1.1. Configuração eletrônica dos lantanídeos.....	26
Tabela 1.2. Valores de energia dos primeiros estados excitados singletos(S1) e tripleto(T1)...	54
Tabela 2.1 Solventes e reagentes utilizados nos procedimentos laboratoriais.....	72
Tabela 2.2 – Dados do espectro de RMN ¹ H da <i>N</i> -Ftaloilglicina (em DMSO- <i>d</i> ₆ , 400 MHz)....	83
Tabela 2.3 – Dados do espectro de RMN ¹³ C da <i>N</i> -Ftaloilglicina (em DMSO- <i>d</i> ₆ , 400 MHz)...	85
Tabela 2.4. Dados microanálise de C, H, N (em termos percentuais) calculados e experimen- tais dos ligantes sintetizados e complexos {[Ln ₂ (phthgly) ₆ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂ } _∞ , {[Eu _x Tb _{1-x} (phthgly)(cbgly)(H ₂ O) ₂].(H ₂ O)} _∞ (onde x= 0,25, 0,50 e 0,75, 1), {[Ln ₂ (phthgly) ₄ (bdc)(H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₄ } _∞ , Ln: Eu, Tb e Gd.....	88
Tabela 2.5. Atribuições das principais frequências espectrais em (cm ⁻¹) nos espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos de Térbio e Európio.....	93
Tabela 2.6 Dados termoanalíticos dos polímeros de coordenação registrados sob atmosfera dinâmica de ar sintético.....	97
Tabela 2.7 Dados cristalinos e refinamento da estrutura para os compostos {[Tb ₂ (phthgly) ₆ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂ } _∞ e {[Ln ₂ (phthgly) ₄ (bdc)(H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₄ } _∞ .(Ln= Eu e Gd)...	100
Tabela 2.8. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb ³⁺ no complexo {[Tb ₂ (phthgly) ₆ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂ } _∞	104
Tabela 2.9. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Eu ³⁺ no complexo {[Eu ₂ (phthgly) ₄ (bdc)(H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₄ } _∞	108
Tabela 2.10. Os tempos de vida útil do ⁵ D ₄ (monitoramento a 545 nm) e a eficiência de transferência de energia (η _{ET}) de Tb ³⁺ para Eu ³⁺ nas amostras dopadas individualmente e mistas de Eu _x Tb _{1-x} a 300 K. O comprimento de onda de excitação é 488 nm.....	126
Tabela 2.11. Coordenadas de cores para os complexos com emissão monitorada em 330 nm..	128
Tabela 3.1. Solventes e reagentes utilizados.....	141
Tabela 3.2. Dados cristalográficos para os complexos [Ln(dbm) ₂ (NO ₃)(L) ₂] (L=tchpo, topo e tpAsO) e [Ln(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂].....	147
Tabela 3.3. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Eu ³⁺ no complexo [Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tchpo) ₂].....	153
Tabela 3.4. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Eu ³⁺ no complexo [Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(tpAsO) ₂]. 0,65 EtOH.....	154
Tabela 3.5. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Eu ³⁺ no complexo [Eu(dbm) ₂ (NO ₃)(topo) ₂].....	155

Tabela 3.6. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb ³⁺ no complexo [Tb(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂]	158
Tabela 3.7. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb ³⁺ no complexo [Tb(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂]	163
Tabela 3.8. Valores de α' (Å ³), α_{OP} ($\times 10^{-26}$ Å ³), g (adimensional) e R (comprimento da ligação do átomo Eu–Ligante, em Å). Parâmetros de intensidade experimentais e teóricos, $\Omega\lambda$ ($\times 10^{-20}$ cm ²), para o complexo [Eu(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂].....	172
Tabela 3.9. Taxas de transferência e <i>backtransfer</i> para os complexos.....	175
Tabela A1: As principais frequências espectrais em (cm ⁻¹) para os complexos de {[Ln ₂ (phthgly) ₄ (bdc)(H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₄ } _∞ , Ln: Eu ³⁺ e Gd ³⁺	188
Tabela A2. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Gd ³⁺ no complexo {[Gd ₂ (phthgly) ₄ (bdc)(H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₄ } _∞	195
Tabela A3. Coordenadas de cores para os complexos {[Eu _x Tb _{1-x}](phthgly)(cbgly)(H ₂ O) ₂](H ₂ O)} _∞ com emissão monitorada em 394 nm.....	205
Tabela A4. Coordenadas de cores para os complexos {[Eu _x Tb _{1-x}](phthgly)(cbgly)(H ₂ O) ₂](H ₂ O)} _∞ com emissão monitorada em 488 nm.....	205
Tabela B1. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb ³⁺ no complexo [Tb(dbm) ₂ (NO ₃)(tchpo) ₂].....	209
Tabela B2. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb ³⁺ no complexo [Tb(dbm) ₂ (NO ₃)(tpAsO) ₂]. 0,60 EtOH.....	210
Tabela B3. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb ³⁺ no complexo [Tb(dbm) ₂ (NO ₃)(topo) ₂].....	211
Tabela B4. Análise dos complexos [Ln(dbm) ₂ (NO ₃) ₂ (L) ₂] (L= tchpo, tpAsO and topo) e [Ln(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂] utilizando programa SHAPE 2.1. Os valores na tabela são as medidas de forma contínua (CShM, adimensional) para cada geometria idealizada.....	212
Tabela B5 Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas obtidos a partir do método CAM-B3LYP/ECP/TD-DFT para [Eu(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂]	218
Tabela B6. Estados tripleto associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 10,0% na composição dos estados obtidos a partir do método CAM-B3LYP/ECP/TD-DFT para [Eu(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂]	218
Tabela B7 Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas obtidos a partir do método CAM-B3LYP/ECP/TD-DFT para [Eu(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂]	219
Tabela B8. Valores de α' (Å ³), α_{OP} ($\times 10^{-26}$ Å ³), g (adimensional) e R (comprimento da ligação do átomo Eu–Ligante, em Å) para o complexo [Tb(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂]	220

C. Lista de Siglas e Abreviaturas

A_{nrad}	Taxa de decaimento não-radiativa
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativa
A_{tot}	Taxa de decaimento total
DC	Acoplamento dinâmico
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
ED	<i>Electric dipole</i> (Dipolo elétrico)
FED	<i>Forced electric dipole</i> (Dipolo elétrico forçado)
MD	<i>Magnetic dipole</i> (Dipolo magnético)
ϵ	Coefficiente de absorvidade molar
CP	Polímero de coordenação
phthgly	<i>N</i> -Ftaloilglicina
cbgly	<i>N</i> -(2-Carboxilbenzoil)glicina
bdc	Ácido tereftálico
dbm	Dibenzoilmetanato
dpm	Dipavoloilmetanato
tchpo	Triciclohexilfosfinóxido
topo	Triocetilfosfinóxido
tpAso	Trifenilarsinóxido
Ln^{3+}	Íon lantanídeo trivalente
IV	Infravermelho
UV-Vis	Ultravioleta-vísivel
XPD	Difratometria de raios X pelo método do pó
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TGA	Análise termogravimétrica
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
DFT	Density functional theory (Teoria funcional de densidade)
LMCT	Ligand-metal charge transfer (Estado de transferência de carga)
S_0	Estado singleto fundamental
S_1	Primeiro estado singleto excitado
T_1	Primeiro estado tripleto excitado
$\Omega_{\lambda}^{\text{exp}}$	Parâmetros de intensidade experimentais
$\Omega_{\lambda}^{\text{teo}}$	Parâmetros de intensidade teóricos

D. Organização da Tese

Para aprimorar a organização do conteúdo e tornar a leitura mais acessível, este trabalho foi segmentado em quatro capítulos, como detalhado abaixo.

No Capítulo 1 (Introdução geral) são apresentadas algumas propriedades dos íons lantanídeos. É dada especial atenção aos processos de transferência de energia envolvendo complexos de Ln^{3+} , bem como uma abordagem dos ligantes carboxilatos e β -dicetonatos presente em compostos de íons lantanídeos, assim como os desafios remanescentes.

No Capítulo 2 (Investigação de novos compostos carboxilatos de íons lantanídeos: Síntese, Propriedades Estruturais e Luminescentes) são apresentados os resultados de estudo dos processos de transferência de energia entre $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$, bem como investigação das propriedades estruturais. Este estudo foi publicado na revista *Luminescence*.

No Capítulo 3 (Novos compostos β -dicetonatos de íons lantanídeos: Síntese, Estudo Teórico, Propriedades estruturais e do estado LMCT), é apresentada a investigação dos efeitos estruturais nos estados LMCT dos compostos β -dicetonatos, onde os estados espectroscópicos e cálculos teóricos serão utilizados para determinar a transferência de energia nos complexos de Eu^{3+} apresentando LMCT.

O Capítulo 4 são apresentados as considerações finais e perspectivas dessa tese, enquanto o Capítulo 5 encontra-se os apêndices.

CAPÍTULO 1

Introdução Geral

1.1. Propriedades Gerais dos íons lantanídeos Ln^{3+}

Os lantanídeos (Ln), segundo recomendação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), compreende uma série de quatorze elementos com números atômicos variando de 58 a 71. Esses elementos sucedem o lantânio ($Z = 57$) na ordem crescente de número atômico e apresentam configurações eletrônicas caracterizadas pelo preenchimento progressivo do subnível 4f ([Tabela 1.1](#)) [1]. Este grupo dos lantanídeos (incluindo o lantânio), juntamente com os elementos Sc e Y compreende os metais “terras raras”. O termo ‘raras’ deve-se a dificuldade em separar quimicamente esses elementos a partir de seus minérios, uma vez que suas propriedades químicas são semelhantes. [2].

Tabela 1.1. Configuração eletrônica dos lantanídeos. Adaptado da referência [3]

Número Atômico (Z)	Nome	Símbolo	Configuração		Raio do íon $\text{Ln}^{3+}/\text{\AA}$
			Atômica	Íon Ln^{3+}	
58	Cério	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	1,14
59	Praseodímio	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$	1,13
60	Neodímio	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$	1,11
61	Promécio	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	1,10
62	Samário	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$	1,08
63	Európio	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	1,07
64	Gadolínio	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	1,05
65	Térbio	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$	1,04
66	Disprósio	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$	1,03
67	Hólmio	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	1,02
68	Érbio	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	1,00
69	Túlio	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	0,99
70	Íterbio	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	0,99
71	Lutécio	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	0,98

*Raios para complexos de íons Ln^{3+} com número de coordenação igual a 8.

Na série dos lantanídeos, considerando a energia para remover um quarto elétron da subcamada 4f ser muito alta, os íons lantanídeos encontram-se quase exclusivamente no estado de oxidação 3+, originando os íons trivalentes (Ln^{3+}), como apresentado na [Tabela 1.1](#). Nessa configuração, os orbitais 5s e 5p apresentam extensões radiais maiores do que os orbitais 4f [4]. Estes aspectos contribuem para propriedades eletrônicas e magnéticas únicas [5], [6], [7], originadas das configurações eletrônicas $[\text{Xe}]4f^N$, $N=1-14$, para os íons Ln^{3+} : Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+} .

Os lantanídeos têm uma influência marcante na tecnologia atual, sendo utilizados em uma variedade de aplicações que abrangem desde a área da teranóstica da medicina nuclear [8] à dispositivos emissores de luz [9] e termômetros luminescentes [10], em que se destacam os avanços mais notáveis na química de coordenação desses íons.

Como destacado anteriormente, os elementos lantanídeos exibem propriedades muito similares, incluindo raios iônicos, potencial de redução, e estado de oxidação [3], [11]. Essas semelhanças decorrem, em grande parte, da natureza eletrônica dos orbitais 4f, os quais são eficientemente blindados pelos orbitais mais externos 5s e 5p. Essa blindagem reduz significativamente a influência do ambiente químico sobre os orbitais 4f, resultando em propriedades físicas intrínsecas que permanecem praticamente inalteradas pelo ambiente externo.

Outro aspecto estrutural importante é a chamada “contração lantanídea” [13], caracterizada pela diminuição progressiva dos raios atômicos e iônicos do Ce^{3+} ao Lu^{3+} , decorrente da blindagem incompleta entre os próprios elétrons 4f, o que aumenta a atração nuclear efetiva e comprime a nuvem eletrônica. Ao mesmo tempo, os orbitais 5s e 5p, por se situarem mais externamente, dificultam a sobreposição dos orbitais 4f com os orbitais de ligantes, o que limita o caráter covalente das ligações e reforça seu comportamento predominantemente eletrostático [14] (Figura 1.1). Como consequência, os íons Ln^{3+} , com raios variando de 1,06 a 0,85 Å, exibem uma baixa razão carga/raio, o que implica em fraca habilidade polarizante [15]. Essa limitação afeta diretamente a seletividade por ligantes, a geometria dos complexos formados e a natureza das interações de coordenação.

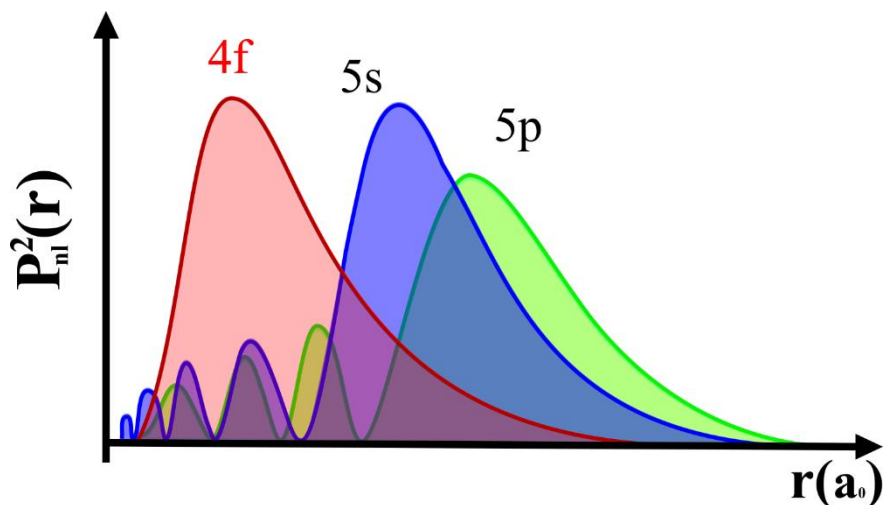


Figura 1.1. Densidade de probabilidade radial (Ψ^2) dos orbitais 4f, 5s e 5p. Adaptado da referência [16]

Devido à pouca contribuição dos orbitais 4f na formação de ligação, dois estados 4f resultam em pequenos deslocamentos Stokes, ao contrário do que é geralmente observado em compostos orgânicos ou metais de transição d [12]. Como ilustrado nas curvas de energia potencial da [Figura 1.2](#), a excitação vertical seguindo o princípio de Franck-Condon entre dois estados 4f apresentam essencialmente nenhuma alteração em suas curvas de potencial, como resultado, a absorção e emissão entre dois estados 4f são bandas finas, o oposto é observado para moléculas orgânica, a curva de energia potencial do estado excitado é deslocada em relação a curva do nível fundamental, e as transições verticais, também seguindo o princípio de Franck-Condon, resultam em bandas largas.

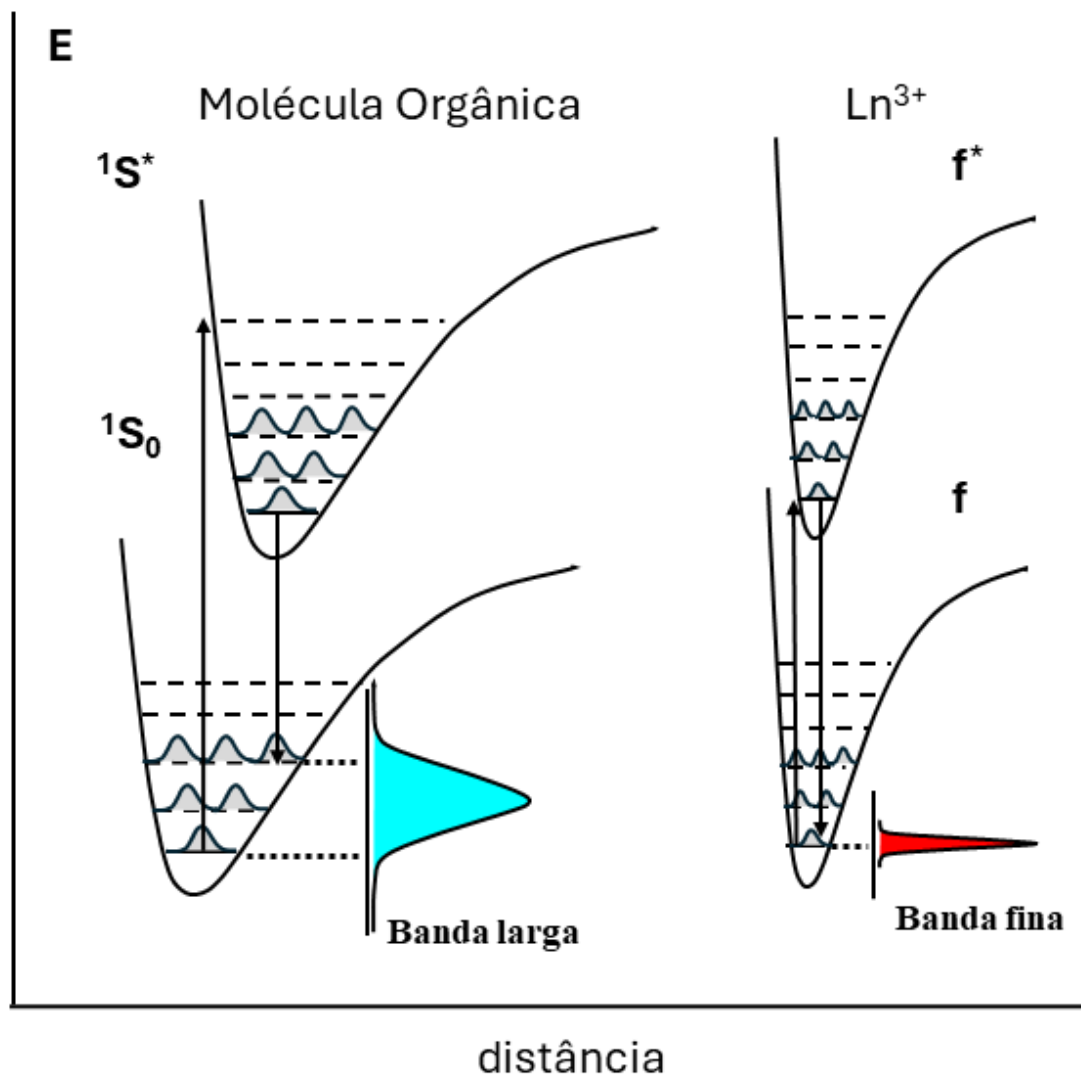


Figura 1.2. Curva potencial e fenômenos de emissão dos íons Ln^{3+} e moléculas orgânicas ($1S_0$ = estado singlete fundamental e $1S^*$ = estado singlete excitado). Adaptado das referências [3], [12]

Embora os íons lantanídeos formem interações Metal-Ligante essencialmente de caráter iônico, estes podem formar complexos de coordenação com ligantes orgânicos. Os íons Ln^{3+} são ácidos duros segundo teoria de Ácidos e Bases Duros e Moles (Teoria *HSAB*: *Hard and soft acid*) proposta por Pearson e favorece a coordenação com bases duras na seguinte ordem: $O > N > S$ [17]. Nos complexos de íons lantanídeos, os ligantes e o centro metálico são mantidos unidos predominantemente pelo alto caráter eletrostático das ligações metal-ligante, sendo ele responsável por que as geometrias de coordenação, que são influenciadas

principalmente por fatores estéricos [18]. Além disso, devido aos grandes valores dos raios iônicos, é possível formar estruturas com números de coordenação (NC) elevados, sendo os mais comuns NC= 7,8 ou 9 [19]. Frequentemente, tem-se investigado a influência da perturbação do campo ligante na simetria esférica do íon livre, a qual desempenha um papel de extrema importância na explicação da diferenciação dos níveis de energia em compostos contendo íons lantanídeos, os quais conferem propriedades luminescentes de grande interesse e aplicação [20]. As principais interações que governam as estruturais de níveis de energia dos íons Ln^{3+} são aquelas intrínseca ao íon livre, representada pelo Hamiltoniano do Campo Central (H_{CC}) e a perturbação do campo ligante (H_{CL}).

1.2. Propriedades Eletrônicas dos íons Ln^{3+} livres

Em átomos ou íons polieletrônicos, a equação de Schrödinger não apresenta solução analítica exata, o que torna necessário o uso de modelos aproximados. Uma aproximação comumente descrita na literatura é a do campo central. Segundo esse modelo, cada elétron estar se movendo independentemente, como se os demais elétrons não estivessem presentes individualmente. No entanto, o movimento de cada partícula é governado pela influência combinada do campo do núcleo e em um campo central esfericamente simétrico, este último originado pela distribuição média das cargas dos outros elétrons, usualmente descrito por uma função ($\frac{U(r_i)}{e}$) [21]. A formalização desse sistema para N elétrons é estruturada através do Hamiltoniano para aproximação de campo central (H_{CC}) e a equação de Schrödinger cujas definições analíticas são apresentadas nas [Equações 1.1 e 1.2](#), respectivamente.

$$H_{CC} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad 1.1$$

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \Psi = E_{CC} \Psi \quad 1.2$$

Sabe-se que $\hbar$ representa a constante reduzida de Planck, ∇_i^2 o operador Laplaciano atuante nas coordenadas do elétron. Uma função de onda que satisfaz a equação de

Schrödinger para o sistema de N elétrons, [Equação 1.2](#), é a função antissimétrica descrita por um determinante de Slater [22], apresentado na [Equação 1.3](#).

$$\Psi(K_1, K_2, \dots, K_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(K_1) & \dots & \Psi_N(K_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(K_N) & \dots & \Psi_N(K_N) \end{vmatrix} \quad (1.3)$$

Da [Equação 1.3](#), tem-se que a função de onda monoelétrica $\Psi_1(K_1)$ que integram o determinante, são formalmente especificadas pelo conjunto de quatro números quânticos (n, l, m_l, m_s). Portanto, na aproximação de campo central ([Equação 1.1](#)), a energia de uma configuração é determinada, com a contribuição do campo central sendo uniforme para todos estados dessa configuração definida pela sequência de números quânticos (n₁, l₁), (n₂, l₂), (n₃, l₃)...(n_N, l_N). [23]

Para os íons lantanídeos, as interações mais significativas são as repulsões entre os elétrons no subnível 4f, conhecida como repulsão Coulômbica, e a interação spin-órbita.

A estrutura de níveis de energia desses íons pode ser representada pelo esquema de acoplamento Russell-Saunders (ou acoplamento LS), onde os momentos angulares individuais se acoplam, resultando nos momentos angulares orbital total (L), e momento angular de spin total (S). A remoção da degenerescência da configuração eletrônica acarretada pela repulsão dos elétrons resulta nos termos espectroscópicos ^{2S+1}L , com um desdobramento de cerca de 10^4 cm^{-1} . Por fim, o acoplamento spin-órbita resulta no momento angular total J, originando os níveis $^{2S+1}L_J$, com um desdobramento da ordem de 10^3 cm^{-1} . Cada combinação de símbolos de termos de Russell-Saunders resulta em um nível, e cada nível contém degenerescência 2J+1. O diagrama de Dieke retrata esses níveis de energia dos íons Ln^{3+} ([Figura 1.3](#)).

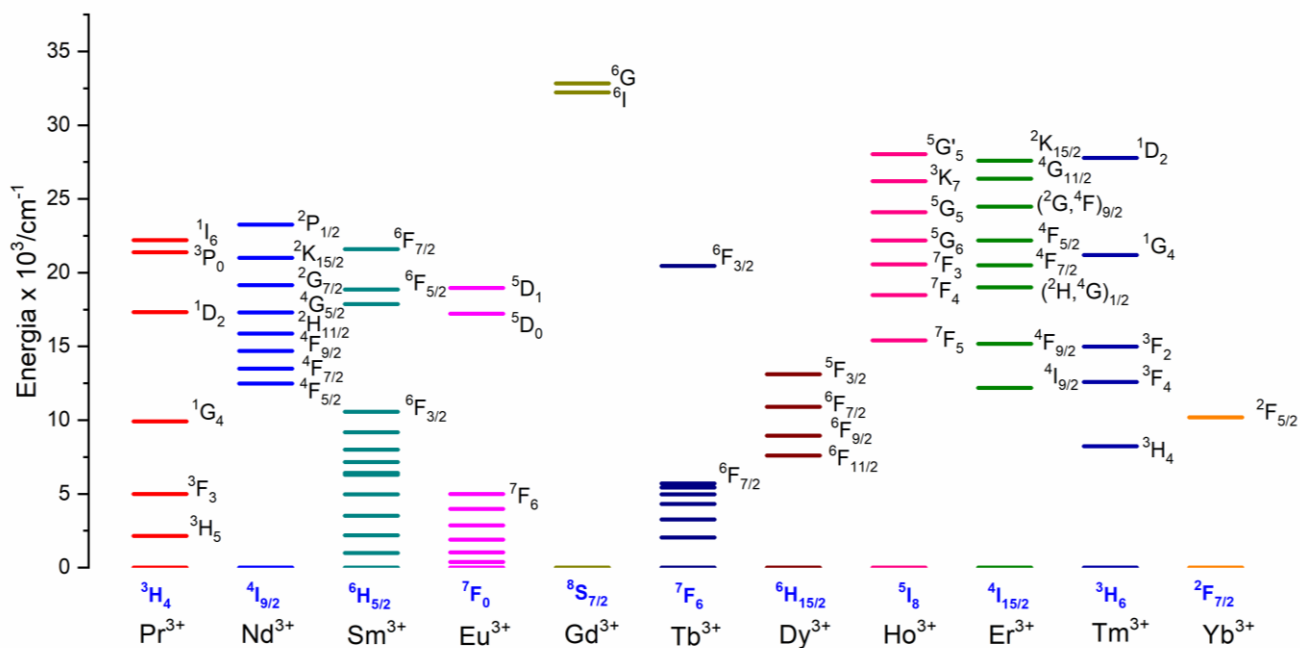


Figura 1.3. Diagrama (parcial) de Dieke dos níveis de energia $^{2S+1}L_J$ dos íons Ln^{3+} . Adaptado das referências [24], [25]

1.3. Influência da perturbação do campo ligante nos íons lantanídeos

Quando os íons lantanídeos estão coordenados em um composto, além das interações de Coulomb e spin-orbital, cada elétron também sente o efeito do campo ligante gerado pelos ligantes que cercam o íon metálicos, portanto o Hamiltoniano total (H_T) é agora representado pela soma das contribuições do íon livre (H_{CC}) e do campo ligante (H_{CL}), como mostrado na [Equação 1.4](#).

$$H_T = H_{CC} + H_{CL} \quad (1.4)$$
$$|(4f^N)\Gamma_i\rangle = \sum_{\psi, L, S, J, M_J} C(\psi, J, M_J) |\psi, J', M'_J\rangle$$

Essa perturbação pode remover, total ou parcialmente, a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$, a depender da simetria local ao redor do íon metálico [22]. Portanto os estados de energia gerados pela perturbação do campo ligante são mais bem caracterizados ao considerar as representações irredutíveis (Γ) relacionadas à simetria em torno do íon metálico, conforme exemplificado para o íon Eu^{3+} na [Figura 1.4](#).

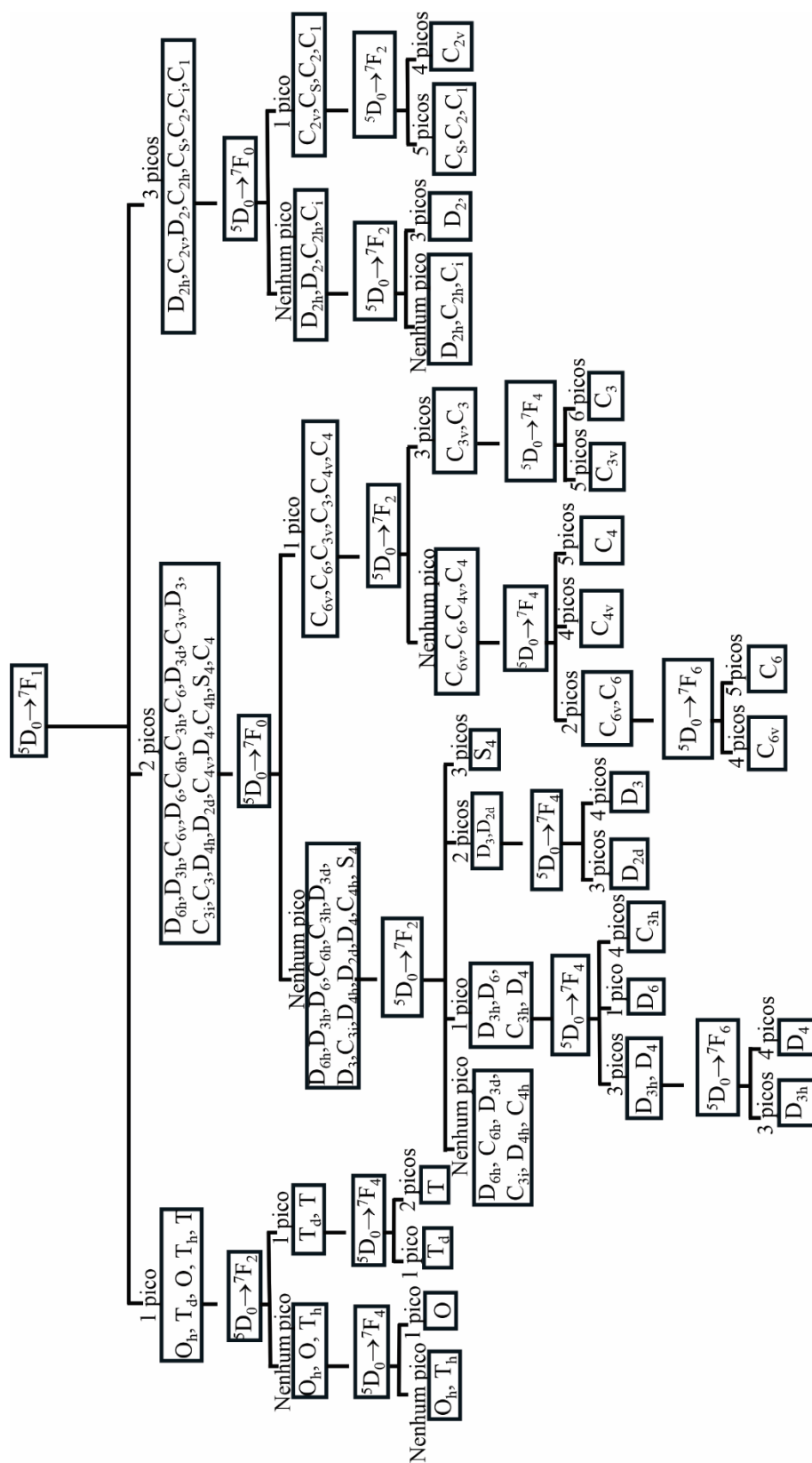


Figura 1.4. Método de simetria descendente aplicado aos níveis J do íon Eu^{3+} para determinar a simetria do grupo pontual. Adaptado referência [21]

1.4 Transferência de energia em compostos de íons lantanídeos Ln^{3+}

As propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos trivalentes são resultado das transições intraconfiguracionais-4f. Como esses íons apresentam baixos coeficientes de absortividade molar ($\epsilon < 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [26-27], exibem uma baixa luminescência quando excitado diretamente por meio dessas transições proibidas [28], limitando severamente as aplicações dos íons lantanídeos. No entanto, a emissão do lantanídeo pode ser aumentada introduzindo ligantes cromóforos orgânicos (geralmente apresentam coeficiente de absorção molar na ordem de 10^4 - $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), por meio de um processo de transferência de energia absorvida para o íon lantanídeo. Desta maneira, o estado de energia excitado do centro metálico pode ser populado de forma mais eficiente do que por excitação direta, como proposto pela primeira vez por Weissman [29].

O campo ligante externo ao redor do íon lantanídeo possui um papel importante na espectroscopia dos compostos. Na presença do campo ligante os estados desses íons deixam de possuir paridade bem definida, caso não haja centro de inversão, relaxando a regra de Laporte. Dessa maneira, as intensidades espectrais são governadas pelos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico.

Nas últimas décadas, tem-se cultivado um grande interesse na síntese de ligantes carboxilatos que atuam como antenas para os diferentes íons lantanídeos. Além de formarem complexos com diversidade estrutural, esses ligantes podem apresentar níveis de energia capazes de sensibilizarem os íons lantanídeos que possuem emissão, tanto no visível quanto no infravermelho próximo (NIR) [30]. No processo de sensibilização da luminescência, apresentado na [Figura 1.5](#), os ligantes que constituem os componentes absorvedores, são excitados com radiação UV-Vis, passando de um nível singlete fundamental (S_0), para um nível singlete excitado (S_1). Uma vez no estado excitado S_1 , diversos processos fotofísicos podem contribuir para sua relaxação, dentre estes destacam-se: O estado excitado S_1 pode ser desativado radiativamente para o estado fundamental (S_0) por meio de fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) ou de forma não-radiativos. De forma competitiva, a energia absorvida pode ser transferida para seu estado tripleto ($S_1 \rightarrow T_1$) por meio do cruzamento intersistema (ISC). Entretanto, o estado tripleto T_1 pode decair radiativamente para o estado fundamental pelo processo fosforescência molecular. No entanto, dependendo da posição do estado excitado tripleto do

ligante, pode haver a transferência de energia deste para níveis excitados dos íons lantanídeos ($T_1 \rightarrow Ln^{3+}$)[28]. Quando a energia do estado tripleto do ligante está somente ligeiramente acima daquela para o estado excitado de um íon lantanídeo ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$), o processo de transferência de energia é geralmente eficiente [1]. Além deste, outros mecanismos podem exercer papel importante na transferência de energia em um complexo de lantanídeos, como por exemplo, a transferência direta de energia (ET) $S_1 \rightarrow Ln^{3+}$ [32], [33].

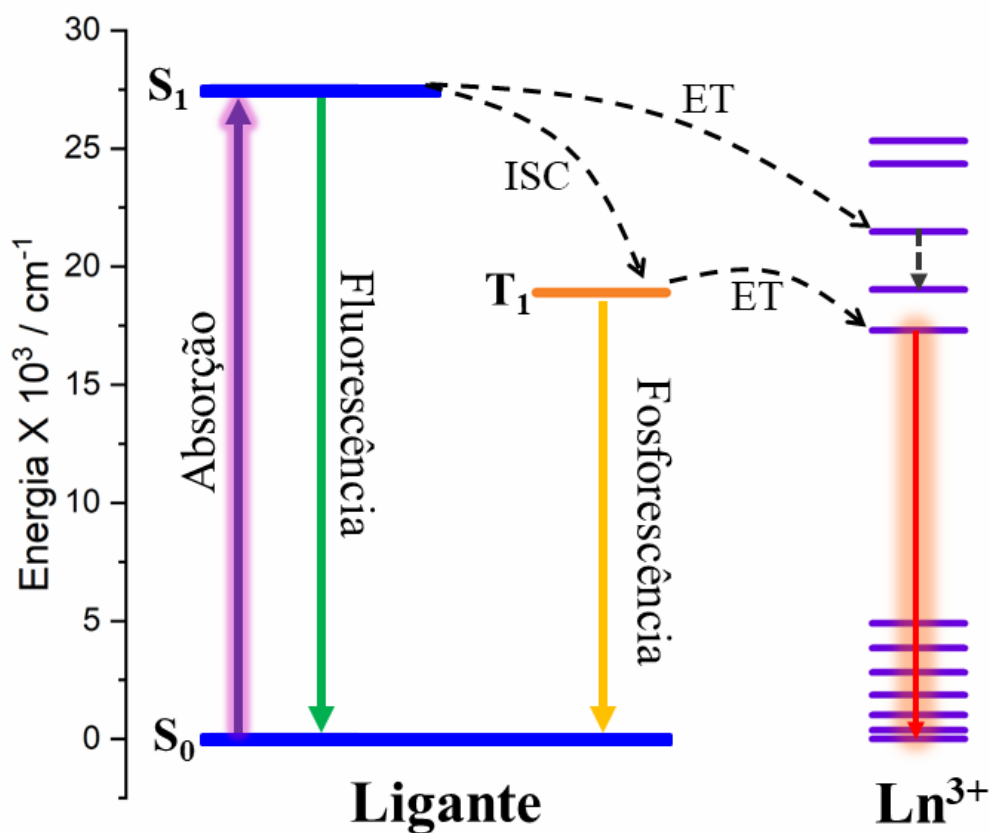


Figura 1.5 Representação esquemática da absorção de energia, transferência e emissão em complexos de lantanídeos (ISC= cruzamento intersistema; ET= transferência de energia; IC= conversão interna) Adapt. ref [12, 16, 44]

1.5. Controle dos parâmetros eletrônicos no mecanismo de transferência de energia

A eficiência do processo de sensibilização, como abordado na [seção 1.4](#), depende do balanço entre as taxas de transições e de transferência de energia intramolecular. Por isso, a seleção cuidadosa de ligantes fotossensibilizadores é fundamental para a formação de complexos luminescentes com alta eficiência quântica. No entanto, nessa metodologia, não são considerados os efeitos dos canais supressores que incluem os estados LMCT (transferência de carga do ligante para o metal), processos de relaxação multifônon e a desativação por *back-transfer*, que acarretam baixos rendimentos quânticos.

1.5.1 Transferência de energia envolvendo estados LMCT em compostos de íons lantanídeos

A presença de estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT) foram inicialmente identificadas nos complexos de íons lantanídeos na década de 1960 por Jørgensen[34]. Desde então, a investigação das bandas de LMCT em compostos de lantanídeos tem sido objeto de intensa pesquisa com um foco significativo na espectroscopia desses compostos, especialmente em relação a uma variedade de ligantes como β -dicetonatos e carboxilatos [35].

Em compostos de íons lantanídeos, o estado LMCT ocorre em energias baixas quando os ligantes têm baixos potenciais de oxidação e os íons lantanídeos têm uma alta afinidade eletrônica. Em particular, esse fenômeno ocorre com maior frequência nos compostos dos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , em que um elétron adicional resultaria em configurações de camada semi-preenchida ou totalmente preenchido, respectivamente. Nessas circunstâncias, o estado LMCT de menor energia pode ser encontrado com energias próximas aos estados S_1 ou T_1 dos principais ligantes orgânicos empregados na Química dos Compostos de Coordenação dos íons lantanídeos. Ou ainda, esse estado LMCT pode apresentar energia próxima a estados excitados do íon metálico localizados na região de UV- próximo ou visível [36]. Nesses compostos, o estado LMCT pode constituir um canal importante para o despovoamento dos estados excitados dos ligantes (Ligante $\rightarrow$ LMCT) e dos lantanídeos ($\text{Ln}^{3+}\rightarrow$ LMCT), resultando na supressão da luminescência [37]. Na [Figura 1.6](#), estão

apresentados alguns dos principais caminhos de supressão presentes em compostos do íon Eu^{3+} , envolvendo estados LMCT. Dentre esses mecanismos, Faustino e colaboradores [36], observaram que os processos de supressão de luminescência devido a transferência de energia intramolecular entre o ligante e um estado LMCT ($S_1 \rightarrow \text{LMCT}$ e $T_1 \rightarrow \text{LMCT}$) ou entre íon lantanídeo e um estado LMCT ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{LMCT}$) são altamente dependentes da posição energética do estado de transferência de carga. Assim, a supressão da luminescência em muitos compostos de coordenação com Eu^{3+} pode ser atribuída aos estados LMCT, provavelmente devido à transferência de energia não radiativa do ligante para o estado LMCT de menor energia, como reportado por Miranda e colaboradores [38], [39]. A supressão da luminescência pelos estados de baixa energia LMCT pode ser usada para impulsionar processos termo sensíveis, como demonstrado por Kitagawa [40]. Nesse trabalho, é apresentado que os estados de supressão LMCT também possibilitaram a obtenção de emissão dependente de temperatura em complexos de $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, apresentando uma mudança de cor de emissão de vermelho para verde com o aumento da temperatura.

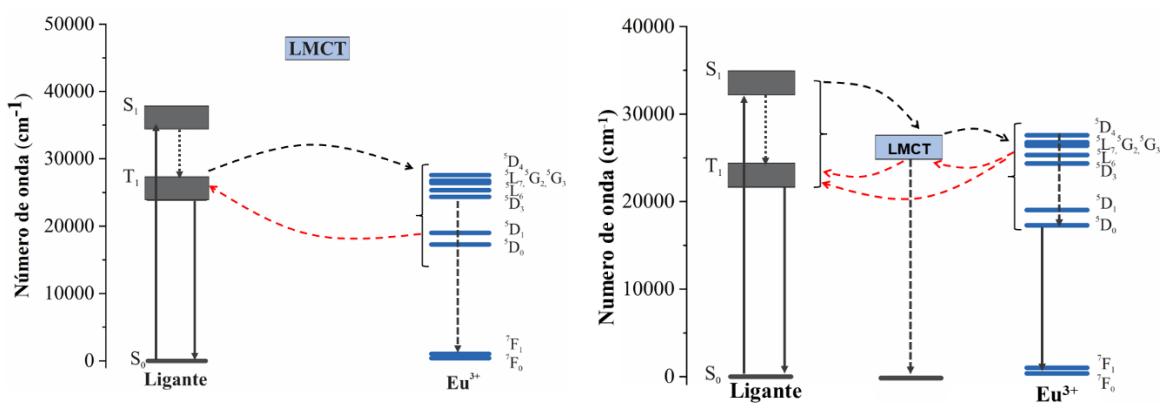


Figura 1.6. Diagramas representativos dos principais mecanismo de supressão da luminescência via LMCT

1.5.2 Transferência de energia não radiativa entre íons Ln^{3+}

Outro fenômeno de grande interesse da comunidade científica são os processos de transferência de energia entre diferentes centros metálicos. Neste contexto, novos materiais dopados com diversas proporções de diferentes íons lantanídeos trivalentes podem ser obtidos, apresentando propriedades luminescentes que podem ser otimizadas, e que dependem, da relação entre as energias dos estados excitados dos ligantes e dos centros metálicos, assim como da distância e das estruturas de energia dos íons lantanídeos no material. A transferência de energia entre sistemas dopados com diferentes centros metálicos, como por exemplo, do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} , é bastante eficiente quando os íons se encontram separados por uma distância de aproximadamente 4,0-5,0 Å, como observado por Carneiro Neto, A. et al [41]. Os principais mecanismos que contribuem para esse processo de transferência de energia das espécies doadoras para aceitadoras são: dipolo-dipolo (W_{d-d}), dipolo-quadrupolo ($W_{d-q,q-d}$), quadrupolo-quadrupolo (W_{q-q}) e dipolo magnético-dipolo magnético (W_{md-md}), calculados conforme as expressões obtidas por Carneiro Neto, A et al [41]. O caso do caminho ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ para $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$), onde os níveis Stark eletrônicos estão em condições de ressonância perfeita, é o que se apresenta mais operativo segundo os resultados da literatura [42] (Figura 1.7).

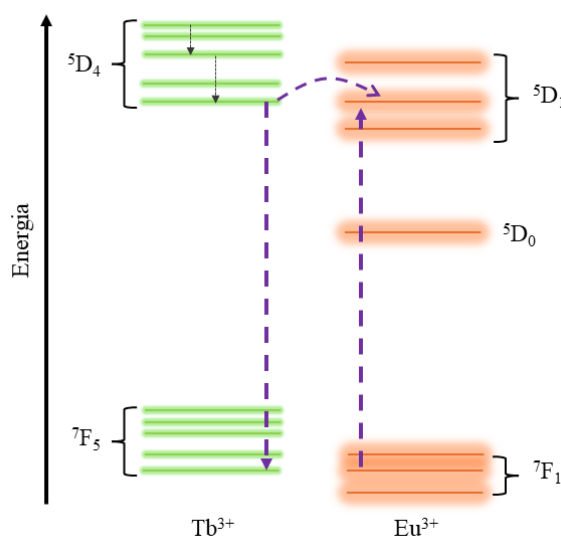
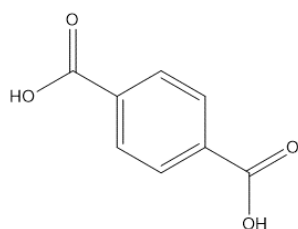


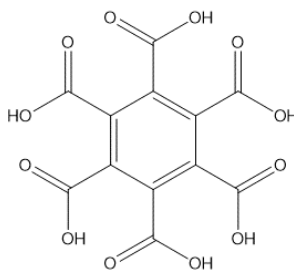
Figura 1.7. Diagrama parcial representando mecanismo de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. [42]

1.6. Ligantes Carboxilatos

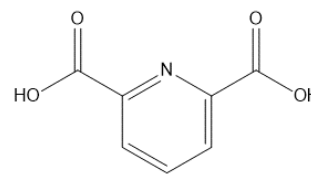
O grupo carboxilato, R-CO_2^- , é resultado do processo químico de desprotonação dos ácidos carboxílicos, $\text{R-CO}_2\text{H}$. Essa classe de ânions representa uma grande família de ligantes doadores de oxigênio que vem atuando na química de coordenação, como exemplos dessa classe estão apresentados na [Figura 1.8](#). A natureza das interações entre os doadores aniônicos de oxigênio e os cátions metálicos nos compostos de coordenação podem variar consideravelmente com a natureza do centro metálico, podendo resultar em estruturas com diversas propriedades.



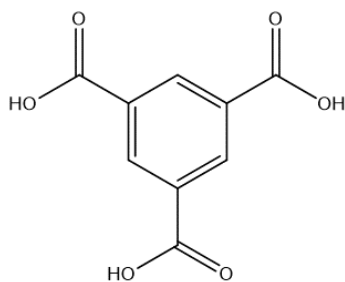
Benzeno dicarboxilato
(bdc)



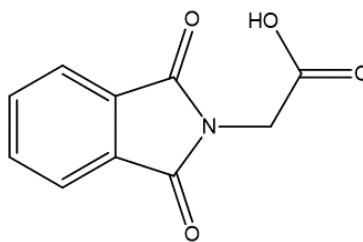
Benzeno Hexacarboxilato
(bhc)



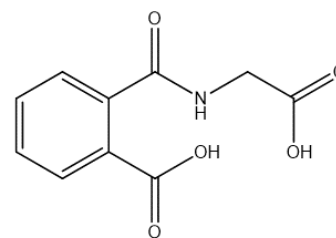
2,6-piridinocarboxílico
(dpa)



Benzeno tricarboxilato
(btc)



N-ftaloil glicina
(ftgly)



N-(2-Carboxibenzoil) glicina
(cbg)

Figura 1.8. Fórmulas estruturais de alguns ligantes carboxilatos.

Nos últimos anos, os complexos de íons lantanídeos com ligantes carboxilatos têm sido objeto de estudos intensivos, devido ao fato de ser realizada em condições pouco exigentes, geralmente em soluções de aquosa. Nas últimas décadas, tem-se observado a aplicação de métodos solvotermais para sua obtenção, com pH, temperatura, solvente bem controlados, a fim de obtenção de estruturas mais sofisticadas e com diversos potenciais de aplicações [43], [44], [45].

Verifica-se na literatura muitos trabalhos utilizando diversas classes de carboxilatos, sendo os mais reportados: (a) os monocarboxilatos que são constituídos de apenas um grupo carboxílico doador; (b) di- e policarboxilatos que podem resultar em estruturas poliméricas; (c) aminocarboxilatos que resultam em complexos monoméricos; e, nas últimas décadas, (d) os carboxilatos *N*-heterocíclicos aromáticos, resultando em uma infinidade de estruturas possíveis.

1.6.1. Modos de coordenação dos carboxilatos

O grupo carboxilato vem se destacando nas sínteses de complexos lantanídeos, principalmente os ligantes dessa classe com muitos átomos doadores e número de anéis quelantes, devido ao fato de apresentarem diversos modos de coordenação e geralmente resultam em uma maior estabilidade termodinâmica na presença dos metais de transição e lantanídeos [43]. Dentre os modos de coordenação mais reportados na literatura, tem-se destacado: monodentado, quelante e ponte, como apresentados na [Figura 1.9](#).

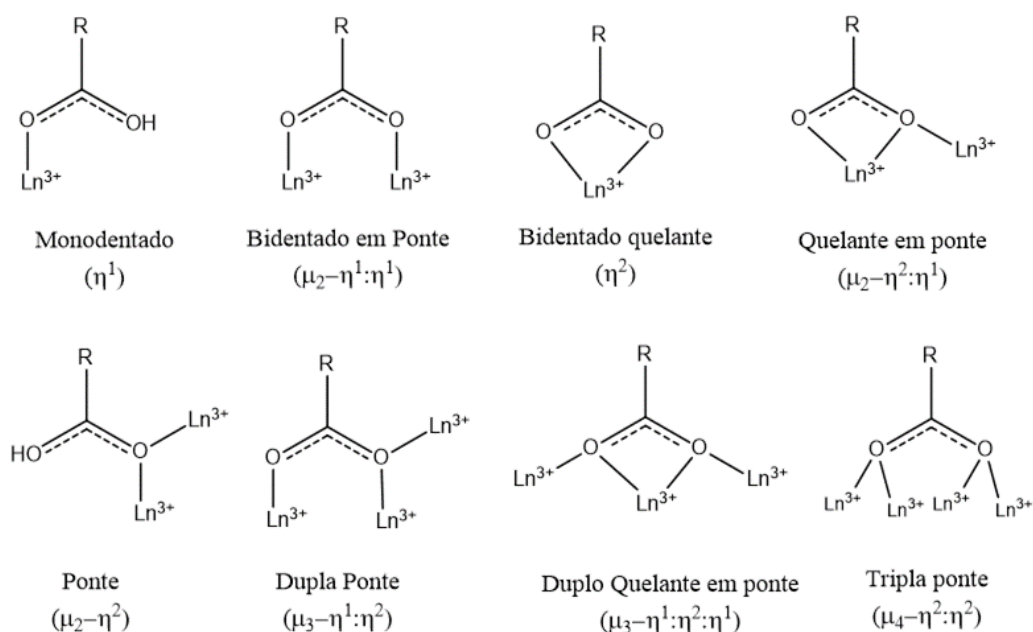


Figura 1.9 Ilustração dos principais modos de coordenação dos ligantes carboxilatos dos modos de coordenação do grupo carboxilato.

Além dos modos de coordenação dos ligantes carboxilatos aos centros metálicos, as interações intermoleculares exercem um papel importante para modelagem de polímeros de coordenação de baixa a alta dimensão [47] com essa classe de ligantes [46]. A alta carga negativa sobre o átomo de oxigênio geralmente contribui para formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água de cristalização. As interações intermoleculares π - π podem também contribuir para formar redes com estruturas 1D, 2D e 3D [47] e formação de poros com estruturas bem definidas em matérias contendo ligantes carboxilatos aromáticos.

1.6.1.1. Polímeros de Coordenação

Os desenvolvimentos do conceito e classificação dessa classe de materiais têm sido amplamente discutidos por um grupo de tarefas da IUPAC [48]. É recomendada uma terminologia hierárquica em que o termo mais geral é polímero de coordenação (CPs), conforme apresentado na [Figura 1.10](#). As redes de coordenação são então um subconjunto de CPs e os MOFs um subconjunto adicional de redes de coordenação (. Essa classe de materiais

são conhecidas por muito tempo, por exemplo Azul da Prússia ou fosfonatos de metal, vindo a se tornar uma grande onda de interesse na virada do século XXI, graças ao surgimento da nanotecnologia, devido às suas diversas potenciais de aplicação, como catálise [49], sistemas de administração de medicamentos por períodos prolongados tempos[50], e a presença dos íons lantanídeos confere propriedades físico-química úteis, como sensores analíticos, conversores de energia e etc [51-52].

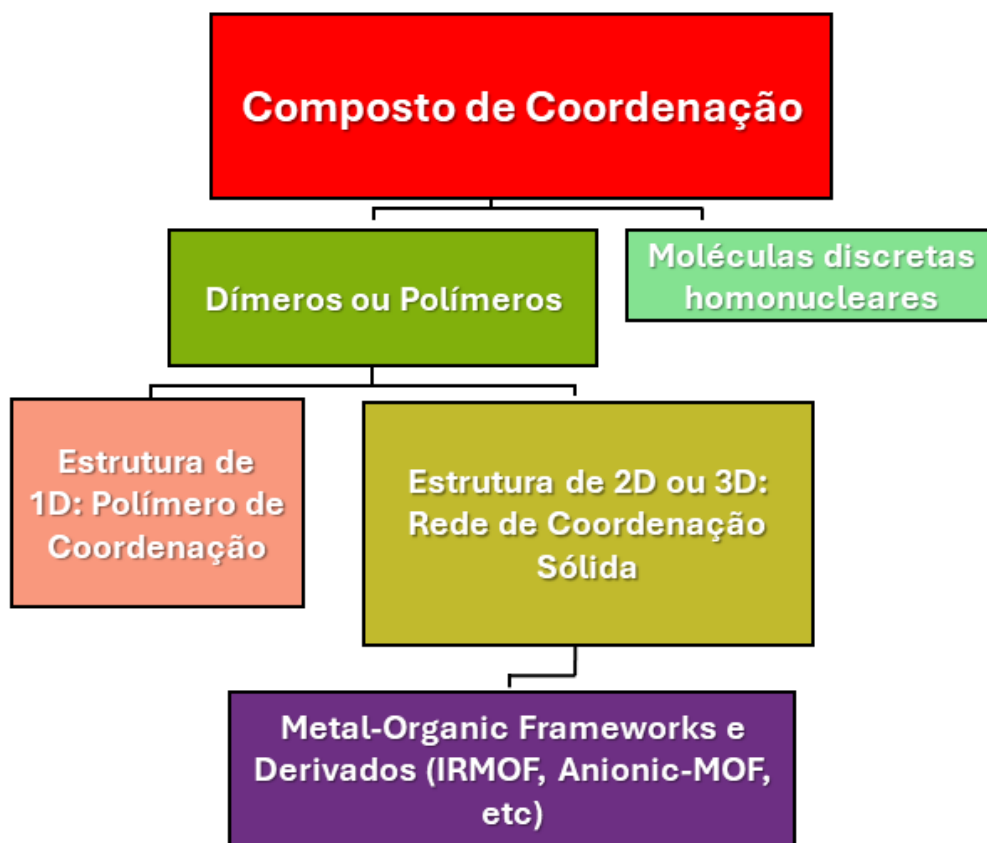


Figura 1.10. Terminologia hierarquia dos composto de coordenação recomendada pela IUPAC

Os CPs são compostos construídos a partir de centros metálicos ligados entre si, por meio de ligantes orgânicos, que se estendem “infinitamente” em uma, duas ou três dimensões (1D, 2D ou 3D, respectivamente) (Figura 1.11). Entretanto, a previsão da conectividade de íons metálicos e ligantes espaçadores para obtenção dos CPs com a forma, dimensão e aplicações desejadas, ainda apresenta pouco entendimento, principalmente do

papel desempenhado pelas várias condições sintéticas empregadas, como: sal metálico, seleção de ligante, solvente, temperatura e pH reacional [52-53].

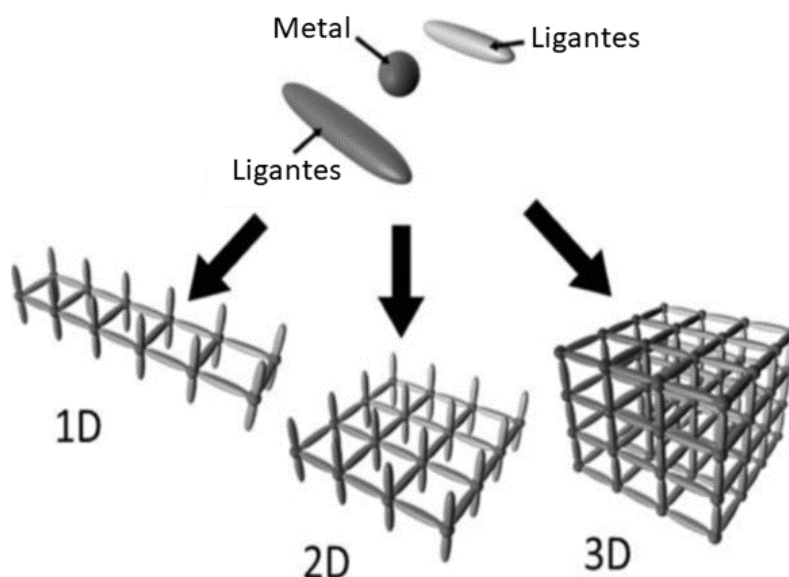


Figura 1.11. Ilustração dos polímeros de coordenação com 1,2 e 3 dimensões. Adaptado da referência[52].

Dessas classes de compostos, os CPs de 1D, apresentam grande interesse, devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, mecânicas e ópticas [54]. Algumas das características estruturais mais comuns dos CPs 1D são apresentados na [Figura 1.12](#), exibindo as seguintes conformações: Linear, Zigue-Zague, Helice, Escada, Rotaxano, Fita e Cluster Metálico. Essas cadeias podem ser transformadas em agregados de dimensões mais altas por meio de interações supramoleculares, como ligações de hidrogênio, e empilhamento π - π e alguns casos contra-íons também ligam as cadeias poliméricas adjacentes em agregados 2D e 3D.

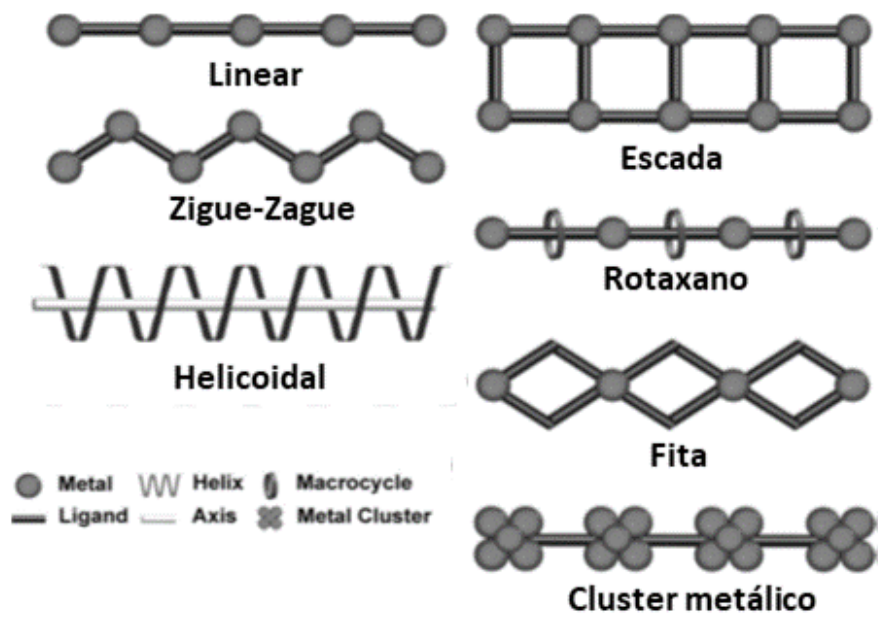


Figura 1.12. Conformações usuais dos CPs 1D. Adaptado da referência [51]

1.6.1.1.2. Polímeros de Coordenação contendo íons lantanídeos

Os íons Ln^{3+} são particularmente interessantes por serem uma série de elementos com propriedades químicas e raios iônicos semelhantes, mas com propriedades magnéticas e ópticas que diferem consideravelmente de um elemento da série para o outro. Como consequência, os materiais com propriedades ajustáveis podem ser projetados mantendo a estrutura orgânica e fazendo uma escolha apropriada do íon lantanídeo [1]. Por outro lado, vem sendo relatado na literatura que os polímeros de coordenação de íons lantanídeos (Ln-CPs) tem seu mecanismo de formação ainda não tão bem compreendido, um fato refletido pelas inúmeras estruturas em comparação com os metais do grupo d, por causa de sua esfera e geometria de coordenação variável e versátil [55].

Entretanto, essa classe de materiais fornece diversas aplicações, como exemplos: dispositivos luminescentes [56], sensores analíticos [57] e etc. Em Ln-CPs, a luminescência é sensibilizada por ligantes orgânicos com grupo cromóforos, que transferem a energia absorvida para o centro metálico, uma vez que os lantanídeos têm baixo coeficiente de absorção devido as transições $4f^N$ proibidas por paridade [52].

É prudente a seleção de ligantes orgânicos para otimizar a luminescência dos compostos de coordenação de íons lantanídeos. Os íons lantanídeos são tipicamente ácidos duros e preferem se coordenar com ligantes contendo oxigênio ou combinação de átomos de oxigênio e nitrogênio. Os policarboxilatos aromáticos e alifáticos são exemplos de ligantes frequentemente utilizados nas sínteses de diversos complexos com lantanídeos, devido aos seus diversos modos de coordenação. Esses ligantes podem atuar de modo quelante, no qual ambos os átomos de oxigênios se encontram coordenados ao mesmo metal, como também se ligar a dois centros metálicos, sendo esta última situação que a torna um grupo funcional atrativo na síntese de Ln-CPs, permitindo que os ligantes se coordenem em mais de uma dimensão [58]. Os grupos carboxilatos protonados ou desprotonados podem se comportar como sítios doadores ou aceitadores de ligações de hidrogênio, assim, resultando uma estrutura supramolecular através de interações intermoleculares, com moléculas de solvente ou algum outro molécula orgânica [55].

Um ponto de destaque na química de compostos carboxilatos de íons lantanídeos é que a maioria dos estudos realizados até o momento envolve sistemas que possuem um único

tipo de ligante carboxilato apresentando moléculas de solvente ou ligantes neutros para saturar a esfera de coordenação do centro metálico. No entanto, Teotonio e colaboradores [59] investigaram a formação de um polímero de coordenação de Tb^{3+} com diferentes ligantes carboxilatos, abrindo perspectivas para a obtenção de novos materiais avançados, com propriedades ainda não exploradas. Recentemente, outros grupos têm investigado as propriedades estruturais, magnéticas e luminescentes de alguns complexos com dois diferentes grupos carboxilatos, porém de forma modesta.

Como exemplo da abordagem dos policarboxilatos aromáticos, M. Kariem et al [55], publicaram a síntese de polímeros de coordenação mistos de fórmula $[Ln(hip)(adip)_{0.5}(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$, em que hip= ácido 5-hidroxi isoftálico e adip= ácido adipico e Ln= Pr, Nd, Tb, Dy e Ho. As estruturas moleculares das espécies estudadas foram determinadas através de medidas de raios-X de monocristal, as quais confirmaram os arranjos de multidimensionais, esperado para essa classe de ligantes. Como apresentado na [Figura 1.13](#), os íons lantanídeos encontram-se em um ambiente com número de coordenação (NC) igual a nove, de forma que os grupos carboxilatos dos ligantes hip^{2-} e $adip^{2-}$ fazem ponte com dois íons lantanídeos com os modos de coordenação $\eta^1:\eta^1-\mu_2$ e $\eta^2:\eta^1-\mu_3$ respectivamente, formando uma unidade dimerica de Ln_2O_{16} , que se estende em uma rede 1D do tipo escada ao longo do eixo b, [Figura 1.13\(A\)](#). A cadeia polimérica 1D na conformação escada apresenta uma distância entre os dois centros lantanídeos adjacentes próxima de 10 Å, além de apresentar diversos sítios de ligações de hidrogênio em sua estrutura. Segundo os autores, o grupo fenólico presente no H_2hip desempenha papel crucial nas interações supramoleculares através das interações não covalentes de sítios doador-aceitador de cadeias 1D, resultando em uma estrutura 3D ([Figura 1.13\(B\)](#)). O grupo fenol, atua formando ligações de hidrogênio com outro ligante H_2pi acceptor, $O11-H11-O9=1.998$ Å ([Figura 1.13\(B\)](#)), bem com as moléculas de água coordenada atua como sítio doadores na formação de ligação de hidrogênio com o oxigênio do grupo fenol e com o oxigênio do ligante adip $O20-H20-O11=2,17$ Å.

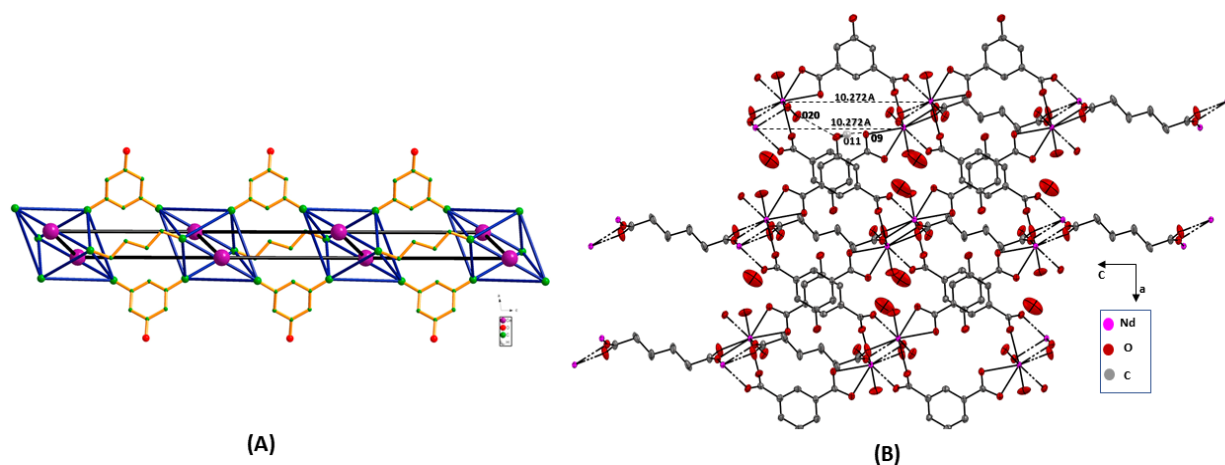


Figura 1.13. (A) Extensão do dímero Ln_2O_{16} para formação da CPs 1D escada ao longo do eixo b. (B) Representação 3D da Estrutura supramolecular do CPs ao longo do eixo b

Em contraste com um grande número de Ln-CPs, contendo apenas ligantes rígidos ou flexíveis, Hu [45] e Feng, [60] apresentaram as raras construções de sistemas mistos carboxilatos envolvendo ligantes dicarboxilato heterocíclicos de nitrogênio e alifáticos como os formiatos e oxalatos.

Hu e colaboradores publicaram a síntese de um série de polímeros de coordenação obtidos sob condições solvotermiais, de fórmula: $[\text{Ln}_2(\text{L})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $\text{L}=4'-(3\text{-carboxifenil})-4,2':6',4''\text{-terpiridina}$, $\text{ox}=\text{oxalato}$, $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$, conforme apresentado na [Figura 1.14](#). Os dados coletados pelos autores, apresentaram os íons lantanídeos em um ambiente com número de coordenação (NC) igual a oito, de forma que os grupos carboxilatos de dois ligantes carboxílico L^- , se coordena a dois íons Ln^{3+} vizinhos na forma $\mu_3\text{-}\eta_1\text{:}\eta_1\text{:}\eta_1$ e o nitrogênio N1C se coordena a um centro metálico, resultando em um dímero $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_{20}$, que se prolonga em uma rede 1D do tipo fita, conforme apresentado na [Figura 1.14 \(A\) e \(B\)](#). Os autores reportam que essa cadeia polimérica em uma dimensão é estendida para duas dimensões, através dos grupos carboxilatos do anión oxalato, na forma quelante, $\mu_2\text{-}\eta_2\text{:}\eta_2\text{:}$, conectando dois centros de Ln^{3+} das cadeias adjacentes, como apresentado na [Figura 1.14 \(C\)](#).

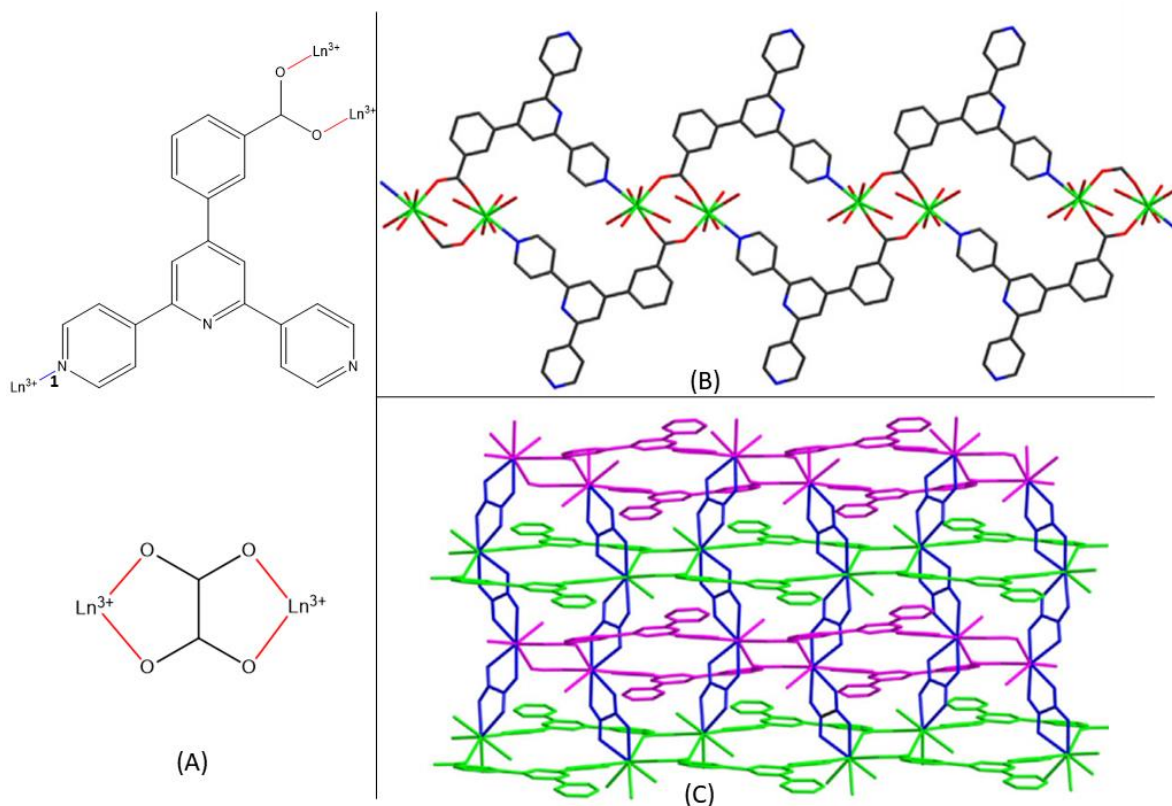


Figura 1.14. (A) Modos de Coordenação do ligante L- e do oxalato, (B) Polímero de coordenação do complexo em 1D na forma fita, (C) Representação 2D do complexo $[\text{Ln}_2(\text{L})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [44]

Como uma segunda abordagem dos carboxilatos heterocíclicos de nitrogênio, Feng e colaboradores [60], apresentaram Ln-CPs de fórmula: $[\text{Ln}_3(\text{Hpimda})_4(\mu_2\text{-HCOO})_n] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ln}_2(\text{Hpimda})_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em que Hpimda= ácido 2-propil-1H-imidazol-4,5-dicarboxilato, HCOO^- =formiato, C_2O_4 =oxalato e Ln= Sm, Eu, Gd, Dy, Ho. Os dados cristalográficos coletados pelo autor, [Figura 1.15](#), apresenta que os íons lantanídeos de cada célula unitária encontram-se em um ambiente octa-coordenado, de forma que os ligantes carboxilatos heterocíclicos fazem ponte com dois íons lantanídeos, por meio do modo de coordenação $\mu_2\text{-}\eta_1:\eta_1$, formando um dímero, $[\text{Ln}_2(\text{Hpimda})_2]_n$, que se estende em uma rede 1D em zigue-zague, ao longo do eixo b, como apresentado na [Figura 1.15 \(A\)](#). Essa classe de polímero na forma de zigue-zague da rede em 1D de ambos os complexos propostos pelo

autor, apresenta distância entre dois íons lantanídeos adjacentes próxima de 6,0 Å. A rede polimérica 1D, é estendida a uma longa cadeia 2D através da interação metal-ligante, de forma que o ligante Hpimda, se conecta com os diferentes sítios dos lantanídios, [Figura 1.15 \(B\)](#). A presença da segunda classe dos carboxilatos na estrutura, como os ligantes formiato e oxalatos, são responsáveis pelo interligamento da estrutura 2D, resultando na rede tridimensional (3D).

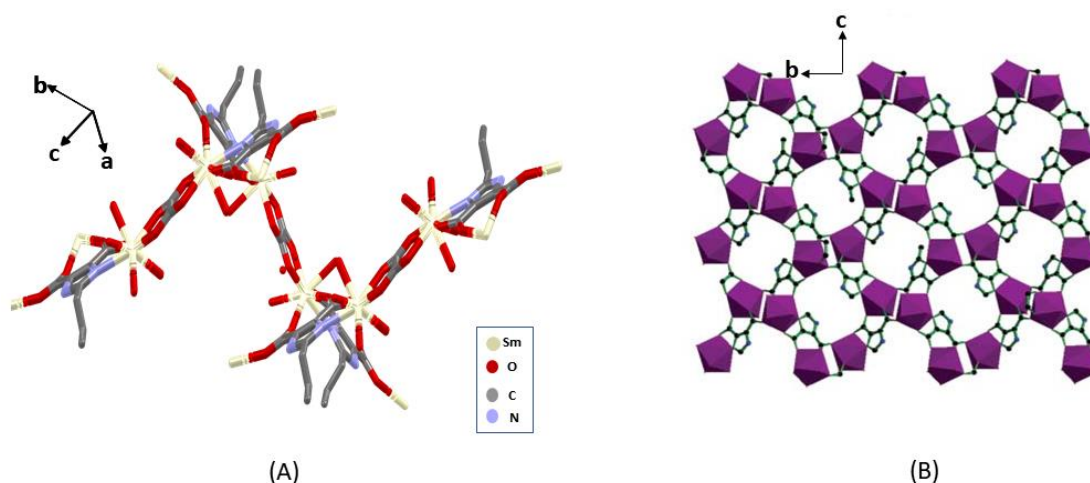


Figura 1.15. Polímeros de coordenação 1-D em zigue-zague do complexo $[Ln_3(Hpimda)_4(\mu_2-HCOO)_n] \cdot 5H_2O$ e (B) Estrutura 2D do complexo $[Ln_2(Hpimda)_2(\mu_4-C_2O_4) \cdot 8H_2O] \cdot 2H_2O$

Outra classe de ligantes carboxilatos que tem se destacado nos últimos anos é a dos derivados do *N*-ftaloilglicinato, devido ao seu uso como precursores nas sínteses de uma variedade de complexos de interesse biológico e atividades médicas [58], [61]. Essa classe de compostos foi abordado em íons lantanídeos pela primeira vez por Teotonio e colaboradores na formação de complexos misto contendo os ligantes *N*-ftaloilglicinato (phthgly) e *N*-(2-carboxilbenzeno)glicinato(cbgly) [59]. Deve-se ressaltar, o ligante *N*-ftaloilglicinato possui um único grupo carboxilato, enquanto que o ligante *N*-(2-carboxilbenzeno)glicinato possui dois grupos carboxilatos, um no substituinte glicinato e outro ligante no anel benzênico, os quais se coordenam aos centros metálicos de modos

diferentes (Figura 1.16), resultando em uma rede 1D. A partir dos dados cristalográficos coletados pelo autor, observa-se que a presença das ligações de hidrogênio que o ligante phthgly forma com o grupo N-H do cbgly e moléculas de água de rede, resultaram na formação de uma rede supramolecular 2D.

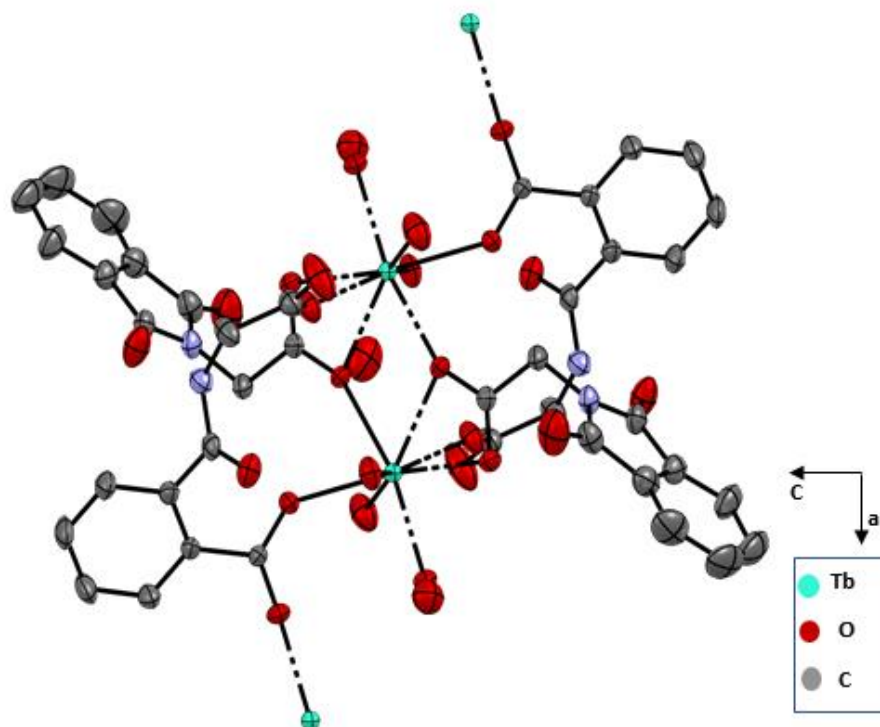


Figura 1.16. Estrutura do Complexo $[Tb(phthgly)(Cbgly)(H_2O)_2](H_2O)_3$ [59]

1.6.1.2.2. Propriedades Luminescentes dos complexos Carboxilatos de íons Lantanídeos

A síntese de ligantes carboxilatos que possam atuar como antenas para os diferentes íons lantanídeos tem despertado interesse dos pesquisadores, pois além de formarem complexos com uma ampla diversidade estrutural, esses ligantes podem apresentar níveis de energia capazes de sensibilizarem íons lantanídeos que possuem emissão tanto na região visível quanto no infravermelho próximo (NIR) [30]. Como forma de melhor compreensão na natureza da luminescência nestes sistemas, na literatura vem sendo reportado diversos trabalhos com a classe dos carboxilatos heteroaromáticos frente aos aromáticos. A introdução de um heteroátomo (por exemplo N, como também S, O) na posição α em relação ao grupo carboxílico do ligante heterocíclico foi recentemente mostrado como uma abordagem eficiente [62], uma vez que ajuda a aumentar a energia do estado tripleto, como observado na literatura para a estrutura do benzoato (2400 cm^{-1}) [63] e Picolinato (25773 cm^{-1}) [64], [65], tendo geralmente uma diferença de $1000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, além de enriquecer os modos de coordenação.

Os compostos dos íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} são conhecidos por exibirem emissões alaranjada, vermelha, verde e amarela, respectivamente. Os espectros de emissão dos compostos destes íons são caracterizados por bandas finas oriundas das transições $4f\text{--}4f$ localizadas nos centros metálicos. As transições desses centros metálicos com intensidades mais altas são as seguintes: $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ (Sm^{3+}); $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}), $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e $^4\text{F}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{13/2}$ (Dy^{3+}) [30]. Dentre os compostos carboxilatos desses íons, aqueles contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são os mais reportados devido às suas maiores intensidades luminescentes. Do ponto de vista teórico, o íon Eu^{3+} , é o mais interessante, uma vez que, o principal nível emissor e o nível fundamental são não degenerados, facilitando a interpretação das propriedades espectroscópicas dos compostos dos pontos de vista qualitativos e quantitativos. A partir dos espectros de emissão dos compostos de Eu^{3+} , é possível extrair algumas informações sobre a simetria pontual do centro metálico nos compostos de coordenação, além de ser possível verificar processos de supressão de luminescência e determinar valores de eficiência quântica do estado emissor [30].

Um dos pontos mais importantes na química de compostos carboxilatos de íons lantanídeos é que as características di- ou polinucleares destes sistemas permitem a obtenção

de sistemas dopados em nível molecular com diferentes íons lantanídeos. Neste caso, além das transferências de energia intramoleculares ligante-metal, a proximidade de diferentes centros metálicos em uma estrutura molecular, pode facilitar a sensibilização da luminescência de um íon lantanídeo por outro. Processos de supressão de luminescência devido à presença de moléculas de água ou ainda estados de transferência de cargas ligante-metal nessas classes de compostos, ainda apresentam dados pouco explorados, possibilitando uma investigação mais detalhada do mecanismo de atuação.

1.7 Ligantes β -dicetonatos

Os ligantes 1,3-dicetona, são frequentemente conhecidas como β -dicetonas, sendo constituídos por dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono α . Uma das principais características químicas dessa classe de ligantes é o comportamento ácido devido aos átomos de hidrogênio no carbono α , em que um desses pode ser prontamente removidos por uma base fraca ou moderada [66]. Neste caso, a carga negativa resultante da desprotonação é deslocalizada no anel quelante, porém, com densidade eletrônica maior sobre os átomos de oxigênio dos grupos carbonila. Quando os ânions β -dicetonatos atuam como ligante em complexos de centros metálicos duros, a coordenação geralmente ocorre por meio dos átomos de oxigênio, formando um anel quelato de seis membros. A dicetona mais simples é acetilacetona (Hacac) sendo considerada como uma estrutura de referência para a obtenção e investigação das propriedades de outras dicetonas, as quais são derivadas deste ligante por meio da substituição do grupo metil por outros grupos [66], [67] (Figura 1.17). Deve-se ressaltar que a natureza dos grupos substituintes é um fator determinante na estabilidade termodinâmica dos compostos de coordenação, assim como na estrutura eletrônica desses ligantes [22]. Considerando que a estrutura eletrônica dos íons lantanídeos é levemente afetada pelo ambiente químico pode-se projetar novos ligantes com estrutura eletrônica compatível com aquelas de um dado íon lantanídeo, no sentido de maximizar o processo de sensibilização da luminescência do centro metálico, resultando na melhoria das propriedades fotofísicas dos complexos [68]. A Figura 1.17 lista diversos ligantes β -dicetonato que formam complexos com íons lantanídeos, enquanto a Tabela 1.2, apresenta

os valores das energias dos primeiros estados excitados singletos (S_1) e tripleto (T_1) de alguns compostos reportados na literatura.

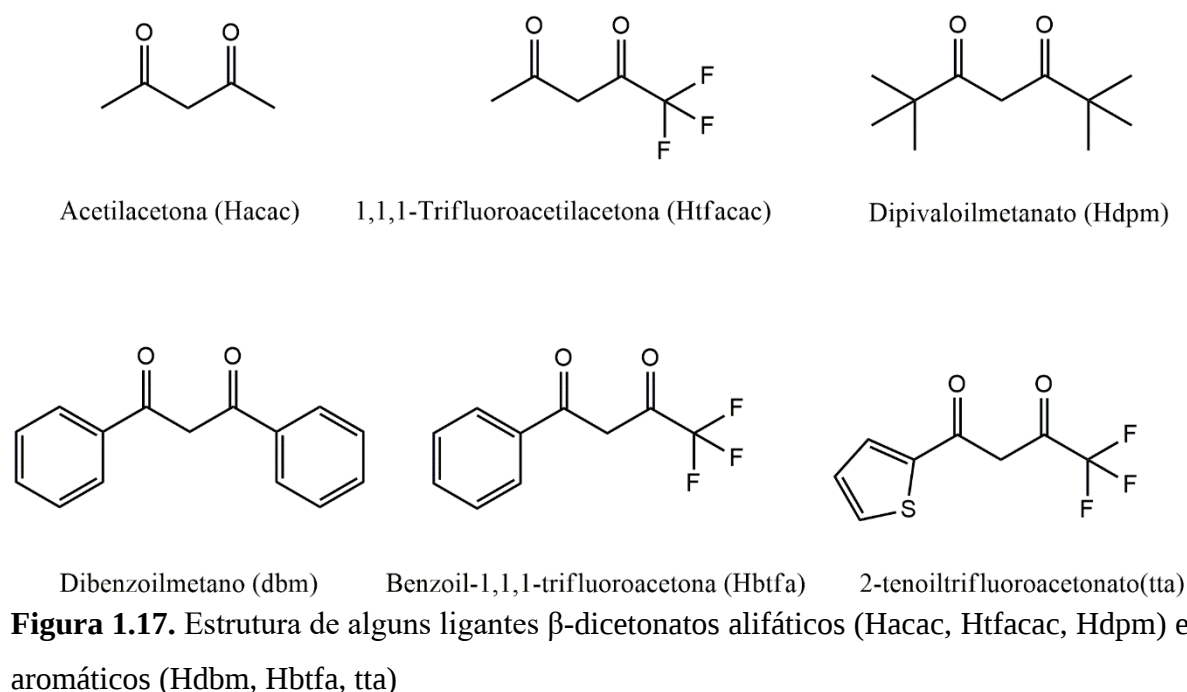


Tabela 1.2. Valores de energia dos primeiros estados excitados singletos (S_1) e tripleto (T_1). As energias foram obtidas pelo baricentro dos espectros de refletância e fosforescência

Composto	Singlete (cm^{-1})	Tripleto (cm^{-1})	Ref.
$[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	25410	19530	[69]
$[\text{Gd}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	29710	20534	[70]
$[\text{Gd}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$	27624	20661	[71]

1.7.1. Tipos de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos

Os complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos têm recebido atenção nos últimos anos devido aos altos coeficientes de absorção molar desses ligantes, longos tempos de vida de emissão das transições centradas no íon metálico e altos valores de eficiência quântica

[72]. Consequentemente, impulsionada não apenas pela sua fácil síntese, mas principalmente com base nas perspectivas promissoras de suas aplicações que vão desde a ciência dos materiais até a análise biomédica [66].

Além disso, os complexos de lantanídeos que contêm ligantes β -dicetonatos com grupos substituintes aromáticos ou uma combinação de aromáticos e alifáticos. Embora a maioria dos ligantes de β -dicetonatos com substituintes aromáticos sejam eficazes na sensibilização do íon de európio, eles podem exercer um papel menos importante na sensibilização da luminescência do íon de térbio, pois o nível de energia do estado tripleto pode ser encontrado abaixo do nível emissor 5D_4 do íon de térbio. Assim, para o íon térbio os dicetonatos alifáticos muitas vezes são melhores antenas do que os aromáticos [39], [73]. Tem-se observado que para essa classe de compostos a diferença de energia entre o estado tripleto do ligante e o estado emissor do íon metálico diminui à medida que a conjugação π aumenta, resultando em propriedades fotofísicas melhoradas [66], [72].

Outra maneira de minimizar os processos não radiativos é a substituição de moléculas de solvente por outro ligante neutro ou ligante auxiliar. Nos complexos de coordenação de íons lantanídeos, além dos ligantes dicetonatos, são incluídos um ou dois ligantes neutros adicionais para saturar de coordenação. Uma das classes bastante reportadas nos compostos de coordenação são os ligantes fosfinóxidos ($R_3P=O$) e arsinóxidos ($R_3As=O$), devido as suas reconhecidas facilidade de coordenar aos íons Ln^{3+} por meio dos átomos de oxigênio. Os fosfinóxidos, especialmente o tppo, têm sido objeto de estudo de Teotonio e Colaboradores [73], devido a sua capacidade de formar diferentes classes de complexos devido ao impedimento estérico pronunciado. Um comportamento similar foi observado para compostos com ligante topo[67]. Na [Figura 1.18](#) apresentam essas principais classes de ligantes utilizados nos compostos de íons lantanídeos.

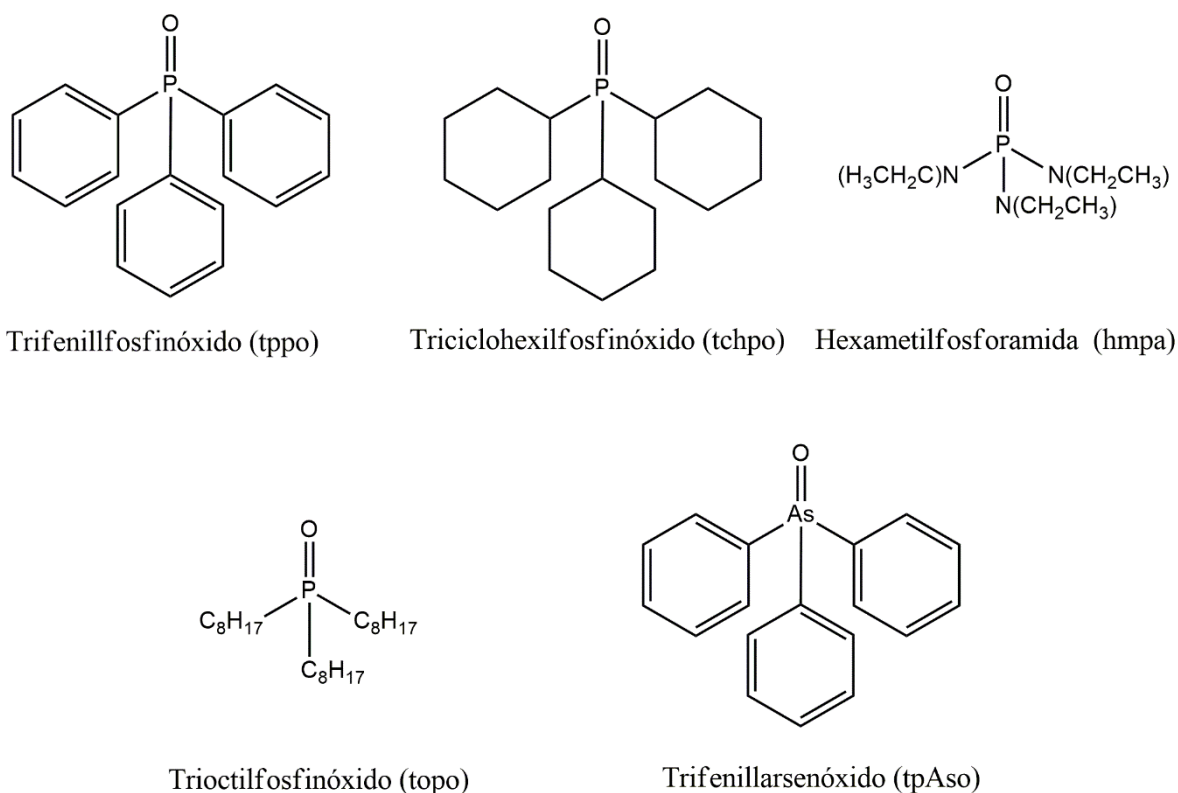


Figura 1.18. Fórmulas estruturais dos ligantes fosfinóxidos tppo, tchpo, hmpa, topo e tpaso.

Dentre esse contexto, os complexos que incluem íons lantanídeos e ligantes β -dicetonatos são bastantes variados. Entre esses, os tris- e tetraquis-dicetonatos são os mais frequentemente mencionados na literatura [74, 75, 76]. Os compostos tris-dicetonatos de Ln^{3+} , geralmente contém moléculas de solvente coordenado ao centro metálicos. No entanto, em etapas subsequentes, essas moléculas podem ser substituídas por ligantes auxiliares, cujo número de ligantes auxiliares no composto depende do tamanho do íon Ln^{3+} , dos grupos substituintes da β -dicetona e do próprio L, formando sistemas termodinamicamente mais estáveis [76], resultando em fórmulas gerais do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_3(\text{L})_n]$. Enquanto, a segunda classe, é constituída por quatro ligantes β -dicetonatos coordenado ao íon Ln^{3+} . Geralmente, esses ligantes apresentam pequenos grupos substituintes para reduzir os impedimentos estéricos. Esses complexos são representados pela fórmula geral $\text{Q}[\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_4]$, onde o Q^+ é o contra íon, pode ser tanto inorgânico (como exemplo, metais alcalinos) ou cátions orgânicos (derivados de alquilamonio, imidazol e piridíno) [78]. Em comparação aos sistemas tris-dicetonatos do mesmo ligante, é esperado que o rendimento

quântico dessa segunda classe seja superior devido à ausência de vias competitivas não - radiativas, como a relaxação multifônnon atribuída às vibrações de alta energia (como os modo de estiramento OH e CH) presente em moléculas de solvente presentes na primeira classe dos compostos. Essas vias competitivas podem diminuir a população do nível emissor do lantanídeo [76].

A investigação de compostos bis e mono- β -dicetonatos contendo íons lantanídeos, ainda é pouco abordada na literatura quando comparada com os compostos tetraquis e tris β -dicetonatos. Em um dos estudos reportados na literatura, Silva Jr. [79] apresenta uma investigação das propriedades espectroscópicas de complexos bis e mono- β -dicetonatos, de formulas gerais: $[\text{Tb}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ (L: tppo ou hmpa) e $[\text{Tb}(\text{dbm})(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2]$, onde observou que as energias dos estados tripletos dos sistemas tris-dicetonatos superior ao mesmo sistema bis-dicetonato. Comportamento similar foi observado por Teotonio e Colaboradores[80] para as classes de compostos $[\text{Eu}(\text{tta})_2(\text{NO}_3)(\text{tppO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$. Esses resultados incentivaram a pesquisa de complexos bis e mono- dicetonatos de formulas gerais $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{L}_2)]$ (L=tchpo, topo e tpAso) e $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})]$ conforme reportados por Moura e Miranda [38], [81]. O objetivo nesta tese é a obtenção de uma descrição mais detalhadas dos processos de transferência de energia intramolecular, bem como das propriedades estruturais e empregar uma abordagem teórica para estabelecer uma correlação entre os dados experimentais e teóricos.

Referências

- [1] **BÜNZLI, J. C. G.** Review: Lanthanide coordination chemistry: From old concepts to coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, p. 3706–3733, 2014, DOI: 10.1080/00958972.2014.957201.
- [2] **ASSUNÇÃO, I. P.** O efeito odd-even dos ligantes dicarboxilatos de cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos complexos de terras raras. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017, DOI: doi.org/10.11606/T.46.2018.tde-16082017-140619
- [3] **FERREIRA DA ROSA, P. P.** Study on control of electronic and structural parameters in luminescent seven-coordinate lanthanide complexes. 2022. Tese (Doutorado) – Universidade de Hokkaido, Japão, 2022, Disponível em: <http://hdl.handle.net/2115/85599>
- [4] **FREZMAN, A. J.; WATSON, R. E.** Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, p. 2058-2066, 1962, DOI: 10.1103/PhysRev.127.2058
- [5] **SY, M. et al.** Lanthanide-based luminescence biolabelling. **Chemical Communications**, v. 52, n. 29, p. 5080–5095, 2016, DOI: 10.1039/c6cc00922k.
- [6] **DAI, J. et al.** Transparent NaGdF₄:Nd³⁺ colloid prepared by femtosecond laser ablation as a liquid laser medium. **Optics & Laser Technology**, v. 92, p. 202–205, 2017, doi: 10.1016/j.optlastec.2017.01.008.
- [7] **ORTEGA-MENDOZA, J. G. et al.** Photodeposition of SWCNTs onto the optical fiber end to assemble a Q-switched Er³⁺-doped fiber laser. **Optics & Laser Technology**, v. 91, p. 32–35, 2017, doi: 10.1016/j.optlastec.2016.12.007.
- [8] **PRICE, E. W. et al.** What a difference a carbon makes: H₄octapa vs H₄C₃octapa, Ligands for In-111 and Lu-177 radiochemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 19, p. 10412–10431, 2014, doi: 10.1021/ic501466z.

- [9] **FANG, M. *et al.*** A Hybrid Materials Approach for Fabricating Efficient WLEDs Based on Di-Ureasils Doped with Carbon Dots and a Europium Complex. **Advanced Materials Technologies**, v. 7, n. 3, 2022, doi: 10.1002/admt.202100727.
- [10] **SALERNO, E. V. *et al.*** Tunable Optical Molecular Thermometers Based on Metallocrowns. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 40, p. 18259–18271, 2022, doi: 10.1021/jacs.2c04821.
- [11] **CHAN, W. L. *et al.*** Lanthanide-tetrapyrrole complexes: Synthesis, redox chemistry, photophysical properties, and photonic applications. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 21, p. 12189–12257, 2021, doi: 10.1039/c9cs00828d.
- [12] **COMBY, S.; BÜNZLI, J. C. G.** Chapter 235: Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices. *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2007. v. 37, p. 217–470, doi: 10.1016/S0168-1273(07)37035-9.
- [13] **SILVA, G. S. *et al.*** Lanthanide Contraction in Lanthanide Organic Frameworks: A Theoretical and Experimental Study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 124, n. 38, p. 7678–7684, 2020, doi: 10.1021/acs.jpca.0c05065.
- [14] **KALTSOYANNIS, Nikolas; SCOTT, Peter.** The F Elements. Oxford: Oxford University Press, 1999. v. 76. Disponível em : <https://books.google.com.br/books?id=1O7vAAAAMAAJ>
- [15] **MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D.** Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chemical Physics**, 2002, doi: 10.1016/S0301-0104(02)00631-6.
- [16] **BÜNZLI, J. C. G.** On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2014.10.013.
- [17] **RICHARDSON, F. S.** Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. **Chemical Reviews**, 1982, doi: 10.1021/cr00051a004
- [18] **COMBY, S.; BÜNZLI, J. C. G.** Chapter 235: Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices. *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, 2007. v. 37, p. 217–470, doi: 10.1016/S0168-1273(07)37035-9.

- [19] **AULSEBROOK, M. L. *et al.*** Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 375, p. 191–220, 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2017.11.018.
- [20] **CARNEIRO NETO, A.N.** Reinterpretando os efeitos do ambiente químico nos parâmetros de intensidades nas transições eletrônicas f-f. Tese (Doutorado)- UFPE, 2018, disponível: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/36233>
- [21] **BETTENCOURT-DIAS, A.** Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials. Wiley, 2014, doi: 10.1002/9781118682760
- [22] **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) – USP, 2004, doi: 10.11606/T.46.2004.tde-04092015-102500
- [23] **MOURA, J. de L.** Compostos heteronucleares de dicetonatos de íons lantanídeos contendo unidades organometálicas: síntese, estudo teórico, propriedades estruturais e luminescentes. Tese (Doutorado) – UFPB, 2023, Disponível: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/29797>
- [24] **CARNALL, W. T. *et al.*** The absorption spectra and excited state relaxation properties of lanthanide and actinide halide vapor complexes. I. $\text{ErCl}_3(\text{AlCl}_3)_x$. **Journal of Chemical Physics**, v. 68, n. 9, p. 4304–4309, 1978, doi: 10.1063/1.436299.
- [25] **CARNALL, W. T. *et al.*** Spectroscopic properties of the f-elements in compounds and solutions. 1983, doi: 10.1007/978-94-009-7175-2_9.
- [26] **AGBO, P. *et al.*** Enhanced Ultraviolet Photon Capture in Ligand-Sensitized Nanocrystals. **ACS Photonics**, v. 3, n. 4, p. 547–552, 2016, doi: 10.1021/acsp Photonics.6b00118.
- [27] **LIANG, T. *et al.*** Removing the Obstacle of Dye-Sensitized Upconversion Luminescence in Aqueous Phase to Achieve High-Contrast Deep Imaging In Vivo. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 16, 2020, doi: 10.1002/adfm.201910765.
- [28] **BÜNZLI, J. C. G.** On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2014.10.013.

- [29] **WEISSMAN, S. I.** Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. **Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942, doi: 10.1063/1.1723709.
- [30] **SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J.-M.** Luminescent lanthanide complexes supramolecular devices as photochemical. **Coordination Chemistry Reviews**, 1993, doi: 10.1016/0010-8545(93)85056-A
- [31] **BÜNZLI, J. C. G.** Review: Lanthanide coordination chemistry: From old concepts to coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, p. 3706–3733, 2014, Doi: 10.1080/00958972.2014.957201.
- [32] **ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G.** Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189–227, 2010, doi: 10.1039/b905604c.
- [33] **HEFFERN, M. C.; MATOSZIUK, L. M.; MEADE, T. J.** Lanthanide probes for bioresponsive imaging. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 8, p. 4496–4539, 2014, doi: 10.1021/cr400477t.
- [34] **JØRGENSEN, C. K.** Electron transfer spectra of lanthanide complexes. **Molecular Physics**, v. 5, n. 3, p. 271–277, 1962, doi: 10.1080/00268976200100291.
- [35] **TSARYUK, V. I.; ZHURAVLEV, K. P.; GAWRYSZEWSKA, P.** Processes of luminescence quenching in europium aromatic carboxylates with the participation of LMCT states: A brief review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 489, 2023, doi: 10.1016/j.ccr.2023.215206.
- [36] **FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F. de.** Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: A theoretical approach. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 5, 2005, doi: 10.1063/1.1830452.
- [37] **FAUSTINO, W. de M.** Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos. (Doutorado), UFPE, 2005, disponível : <https://www.repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/54705/1/TESE%20Wagner%20de%20Mendon%c3%a7a%20Faustino.pdf>
- [38] **CAVALCANTE, Y. M. de.** Novos compostos bis-dipivaloilmetanato de íons lantanídeos trivalentes: síntese, caracterização e transferência de energia. Dissertação

(Mestrado), UFPB, 2016, disponível:
<https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/9208/2/arquivototal.pdf>

- [39] **MIRANDA, Y. C. *et al.*** The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 18, p. 3019–3027, 2015, doi: 10.1002/ejic.201500263.
- [40] **FERREIRA DA ROSA, P. P.; KITAGAWA, Y.; HASEGAWA, Y.** Luminescent lanthanide complex with seven-coordination geometry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 406, 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2019.213153.
- [41] **CARNEIRO NETO, A. N. *et al.*** Theoretical and Experimental Investigation of the $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ Energy Transfer Mechanisms in Cubic $A_3Tb_{0.90}Eu_{0.10}(PO_4)_3$ ($A = Sr, Ba$) Materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 18, p. 10105–10116, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c00759.
- [42] **TRANNOY, V. *et al.*** Mixed Eu^{3+}/Tb^{3+} Metal-Organic Frameworks Luminescent Thermometers with Tunable Sensitivity. **Advanced Optical Materials**, 2021, doi: 10.1002/adom.202001938i.
- [43] **JANICKI, R.; MONDRY, A.; STARYNOWICZ, P.** Carboxylates of rare earth elements. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 340, p. 98–133, 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2016.12.001.
- [44] **XU, B. *et al.*** Construction of lanthanide coordination polymers based on mixed terpyridyll and dicarboxylate ligands: Syntheses, structures and luminescent properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 288, 2020, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121424.
- [45] **HU, S. *et al.*** The effect of pH on visible and near-infrared luminescent lanthanide coordination compounds based on a conjugated pyridine carboxylate ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v. 514, 2021, doi: 10.1016/j.ica.2020.120024.
- [46] **XUE, Y. S. *et al.*** 3D Ln-MOFs as multi-responsive luminescent probes for efficient sensing of Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, and antibiotics in aqueous solution. **CrystEngComm**, v. 23, n. 21, p. 3838–3848, 2021, doi: 10.1039/d1ce00399b.
- [47] **SOARES, I. C. *et al.*** Coordination polymers containing a pyrazole-based ligand and 4,4'-bipyridine as a spacer: enhancing the family of nonzero-dimensional compounds

- featuring single-ion magnetic behavior. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 121, 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108201.
- [48] **BATTEN, S. R. et al.** Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013, doi: 10.1351/PAC-REC-12-11-20.
- [49] **HUANG, Y. B. et al.** Soluble Metal-Nanoparticle-Decorated Porous Coordination Polymers for the Homogenization of Heterogeneous Catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 32, p. 10104–10107, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b06185.
- [50] **ESMAEILI, E. et al.** Modified single-phase hematite nanoparticles via a facile approach for large-scale synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 278–285, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.03.010.
- [51] **LEONG, W. L.; VITTAL, J. J.** One-dimensional coordination polymers: Complexity and diversity in structures, properties, and applications. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 2, p. 688–764, 2011, doi: 10.1021/cr100160e.
- [52] **XIE, F. et al.** Characterization, luminescent and magnetic analysis of five new lanthanide complexes based on carboxylate ligands. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 74, n. 4–6, p. 598–615, 2021, doi: 10.1080/00958972.2021.1884856.
- [53] **GAYEN, S.; SAHA, D.; KONER, S.** Quinoline derivative containing monomeric and polymeric metal carboxylates: Synthesis, crystal structure and gas adsorption study over a 2D layered framework. **Journal of Molecular Structure**, v. 1162, p. 10–16, 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.02.090.
- [54] **TAY, H. M. et al.** Synthetic strategies towards chiral coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 435, 2021. doi: 10.1016/j.ccr.2020.213763.
- [55] **KARIEM, M. et al.** Self-assembly of coordination polymers of Pr(III), Nd(III), Tb(III), Dy(III) and Ho(III) with 5-hydroxyisophthalic acid and adipic acid: Syntheses, structures, porosity, luminescence and magnetic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 255, p. 61–69, 2017, doi: 10.1016/j.jssc.2017.08.001.
- [56] **SINGH, D.; SHEORAN, S.; SINGH, J.** Optical characterization of Eu³⁺ doped MLSiO₄ (M = Ca, Sr, Ba and L = Mg) phosphor materials for display devices. **Journal**

- of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 1, p. 294–302, 2018, doi: 10.1007/s10854-017-7916-0.
- [57] **XU, Y. *et al.*** White-light-emitting flexible display devices based on double network hydrogels crosslinked by YAG:Ce phosphors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 1, p. 247–252, 2019, doi: 10.1039/c9tc05311e.
- [58] **ANTUNES, R. *et al.*** New phthalimide derivatives with potente analgesic activity: II. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 8, p. 3071–3076, 1998, doi: 10.1016/S0960-894X(98)00558-7
- [59] **TEOTONIO, E. E. S. *et al.*** Novel unexpected Tb³⁺ coordination polymer containing two carboxylate ligands: Syntheses, structure and photoluminescent properties. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, n. 8, p. 867–872, 2007, doi: 10.1016/j.inoche.2007.04.013.
- [60] **FENG, X. *et al.*** A series of lanthanide-organic polymers incorporating nitrogen-heterocyclic and aliphatic carboxylate mixed-ligands: Structures, luminescent and magnetic properties. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 34, p. 8038–8049, 2010, doi: 10.1039/c0dt00333f.
- [61] **SINGH, D.; BARUAH, J. B.** Guest inclusion in cyclic imides containing flexible tethers. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 76, n. 3–4, p. 269–281, 2013, doi: 10.1007/s10847-012-0196-7.
- [62] **UTOCHNIKOVA, V. V. *et al.*** Lanthanide pyrazolecarboxylates for OLEDs and bioimaging. **Journal of Luminescence**, v. 202, p. 38–46, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.05.022.
- [63] **HU, B.; CHEN, D.; SU, Q.** Photoacoustic and luminescence spectra study on the effects of chlorine substituent on the energy transfer of Eu(III)-chlorobenzoic acid. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 66, n. 2, p. 273–277, 2007, doi: 10.1016/j.saa.2006.02.051.
- [64] **HILDER, M. *et al.*** Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 3. N-heteroaromatic benzoates and 2-furanates. **Polyhedron**, v. 52, p. 804–809, 2013, doi: 10.1016/j.poly.2012.07.047.

- [65] **KOSHELEV, D. S. *et al.*** On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application. **Dyes and Pigments**, v. 170, 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.107604.
- [66] **NEHRA, K. *et al.*** Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. **Journal of Molecular Structure**, v. 1249, 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.131531.
- [67] **PIETRASZKIEWICZ, O. *et al.*** Highly photoluminescent Eu(III) complexes of the new 1-triphenylen-2-yl-3- trifluoroacetylacetone. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 250, p. 85–91, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.10.003.
- [68] **SANTOS, P. R. S. *et al.*** Shedding Light on Eu(III) β -Diketonate Compounds with 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane Oxide Ligand: an Optical Study. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 4, 2024, doi: 10.1002/ejic.202300660.
- [69] **TANNER, P. A. *et al.*** Energy Transfer Mechanism and Quantitative Modeling of Rate from an Antenna to a Lanthanide Ion. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 126, n. 41, p. 7418–7431, 2022, doi: 10.1021/acs.jpca.2c03965.
- [70] **TEOTONIO, E. E. S. *et al.*** Structure and luminescent investigation of the Ln(III)- β -diketonate complexes containing tertiary amides. **Polyhedron**, v. 38, n. 1, p. 58–67, 2012, doi: 10.1016/j.poly.2012.02.010.
- [71] **SANTOS, H. P. *et al.*** Synthesis, structures and spectroscopy of three new lanthanide β -diketonate complexes with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 484, p. 60–68, 2019, doi: 10.1016/j.ica.2018.09.030.
- [72] **SHI, J. *et al.*** Crystal structure and highly luminescent properties studies of bis- β -diketonate lanthanide complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 9, p. 5013–5022, 2013, doi: 10.1021/ic302726z.
- [73] **TEOTONIO, E. E. S. *et al.*** Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1391–1395, 2010, doi: 10.1016/j.inoche.2010.07.043.
- [74] **BAUER, B. Herbert *et al.*** **Octacoordinate Chelates of Lanthanides**. [S. l.]: Polytechnical Press, 1963, doi: 10.1021/ja01077a016

- [75] **GALLARDO, H. *et al.*** Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris- β -diketonate Eu(III) complex with thiadiazolophenanthroline derivative ligand. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 10, p. 1292–1296, 2008, doi: 10.1016/j.inoche.2008.08.005.
- [76] **COSTA, I. F. *et al.*** Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 502, 2024, doi: 10.1016/j.ccr.2023.215590.
- [77] **COSTA, I. F. *et al.*** Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 502, 2024.
- [78] **QUIRINO, W. G. *et al.*** Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1096–1100, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2008.06.012.
- [79] **SILVA, F. A. *et al.*** Energy transfer processes in Tb(III)-dibenzoylmethanate complexes with phosphine oxide ligands. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 4, p. 601–608, 2013, doi: 10.5935/0103-5053.20130073.
- [80] **SANTOS, P. R. S. *et al.*** Experimental and theoretical investigations of the $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ luminescent complexes. **Journal of Luminescence**, v. 226, 2020, doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117455.
- [81] **MOURA, J. L.** Estudos espectroscópicos de novos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com emissão no visível e infravermelho próximo. 2017. Dissertação (Mestrado) – UFPB, 2017, disponível: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/9185/2/arquivototal.pdf>

CAPÍTULO 2

*Investigação de novos compostos
carboxilatos de íons lantanídeos: Síntese,
Propriedades Estruturais e Luminescentes*

2.1. Introdução

2.1.1. Polímeros de coordenação de íons lantanídeos

Nos últimos anos, estudos dos polímeros de coordenação de lantanídeos tornaram-se uma das áreas de pesquisa mais atraentes, focando em novos materiais funcionais com propriedades químicas e físicas aprimoradas para aplicações em magnetismo, luminescência, sensores eletroquímicos e separação por adsorção [1], [2]. Portanto, os ligantes carboxilato tornaram-se protagonistas, pois podem adotar diferentes modos de coordenação [3], [4], resultando em sistemas com grande diversidade estrutural, que vão desde polímeros de coordenação (CPs) unidimensionais e bidimensionais até estruturas tridimensionais como nas denominadas redes de metal-orgânicos (MOFs) [5], [6], [7]. No entanto, a maioria dos compostos têm sido obtidos com um único tipo de ligante carboxilato ou outra classe de ligantes auxiliares, completando a primeira esfera de coordenação dos centros metálicos.

2.1.2. Sistema mistos de Carboxilatos

Os polímeros de coordenação mistos de carboxilato têm sido considerados uma nova estratégia para obter sistemas com diferentes composições de ligantes orgânicos e diversidades estruturais [8], [9]. No entanto, deve-se considerar que dois ligantes carboxilatos diferentes podem formar complexos com estabilidades termodinâmicas distintas. Assim, a preparação de materiais mistos de carboxilato é desafiadora devido às reações secundárias que formam compostos contendo apenas um tipo desses ligantes. Nesse contexto, é crucial identificar as condições de síntese apropriadas. Alguns CPs mistos de di ou poli-carboxilato foram preparados com ácido ftálico e derivados de ácido benzênico-tricarboxílico [10]. Na maioria desses sistemas, os ligantes carboxilato são encontrados em formas neutras e iônicas [11].

Entre os ligantes aromáticos de carboxilato, o ligante 1,4-benzenodicarboxilato ou tereftalato (rotulado como bdc) é de especial interesse porque seus dois grupos carboxilato estão em posições opostas e podem coordenar simultaneamente com diferentes íons metálicos. Além disso, a conjugação dos grupos carboxilatos com o anel aromático desempenha um papel essencial na rigidez molecular. Com base nessas características e no número de coordenação dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), várias estruturas de redes de coordenação com bdc vêm sendo sintetizadas e suas propriedades investigadas [12]. Vale ressaltar que os grupos carboxilatos do ligante bdc nos compostos de lantanídeos hidratados $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ adotaram modos de coordenação bidentados em ponte

[12]. No entanto, modos de coordenação bis-monodentados e bidentados quelantes/pontuais também foram encontrados para alguns compostos contendo íons lantanídeos [13], dimetilformamida (DMF) e compostos de ligantes mistos [14], [15]. Além disso, o bdc pode atuar como uma molécula de rede, estabilizando estruturas cristalinas por meio de múltiplas ligações de hidrogênio [16]. Em alguns desses materiais, as moléculas solventes (geralmente água) podem ser removidas sem mudanças significativas de fase para obter microporosidade permanente [14].

Da mesma forma, os aminoácidos *N*-ftaloil também apresentam habilidades extraordinárias para formar polímeros de coordenação de ligantes mistos com íons Ln^{3+} . Desde que Teotonio e colaboradores relataram pela primeira vez as propriedades estruturais e fotoluminescentes do CP do carboxilato misto $\{\text{Tb}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ [17], phthgly: *N*-ftaloglicina e cbgly: *N*-(2-carboxibenzoil)glicina, novos materiais de Ln^{3+} foram preparados usando o método solvotermal. Neste caso, um sistema semelhante foi obtido quando o ligante phthgly ou ácido benzênico-1,2-dicarboxílico e reagentes de glicina foram misturados com sais de lantanídeo, sugerindo que a *N*-ftaloglicina pode ser decomposta sob condições de reação severas [18]. Complexos de Ln^{3+} com ligantes bis(imida) piromelíticos de alanina também foram relatados. Por outro lado, poucos polímeros de coordenação de metal contendo *N*-ftaloglicina e seus derivados foram relatados como sintetizados pelo método de solução convencional [17], [19].

As propriedades espectroscópicas únicas dos íons Ln^{3+} , como bandas de emissão finas, monitoramento de excitação e emissão em diferentes regiões espectrais e alta pureza de cor, tornam seus materiais importantes para diversas aplicações como exemplo de marcadores luminescentes [20], [21], e termômetros luminescentes [22]. No entanto, sob fonte de excitação usual, altas intensidades de luminescência são alcançadas apenas quando os ligantes orgânicos coordenados absorvem eficientemente e transferem energia para o íon Ln^{3+} . Além deste mecanismo de sensibilização luminescente (chamado de efeito antena), a transferência de energia entre dois centros metálicos diferentes tem sido de especial importância. Nesse sentido, o método de dopagem com diferentes íons de lantanídeos tem representado uma excelente estratégia para ajustar ligeiramente as propriedades fotônicas [23].

Os materiais luminescentes mistos $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ via processos de dopagem têm ganhado uma posição destaque, já que as estruturas eletrônicas dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} são compatíveis com um processo eficiente de transferência de energia não radiativa entre os centros metálicos. Nesse caso, o íon Tb^{3+} atua como doador (D) e o íon Eu^{3+} como receptor (R). Este fenômeno pode ser descrito como íons Tb^{3+} excitados sendo relaxados via decaimentos $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 5, 6$ ou 4), resultando na excitação dos íons Eu^{3+} principalmente por meio das transições $^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{D}_{0,1}$ ($J = 5, 6$ ou 4) ou em menor extensão por meio da transição $^7\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{D}_0$ [24]. Embora os processos de transferência de energia entre

íons Ln^{3+} em materiais inorgânicos tenham sido extensivamente investigados, na química de coordenação esse tópico só tem sido intensificado nas últimas décadas. Para polímeros de coordenação, em especial aqueles contendo ligantes carboxilatos, distâncias intermetálicas entre 4 e 8 Å são bastante comuns.

Neste capítulo, relataremos a síntese, as propriedades estruturais e espectroscópicas de novos polímeros de coordenação mistos de carboxilato de lantanídeos, incluindo $\{\text{Ln}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$, Ln: Eu^{3+} e Gd^{3+} , $\{[\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})_3(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_\infty$, assim como com um ligante carboxilato coordenado ao centro metálico: $\{[\text{Tb}(\text{phthgly})_3(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_\infty$. Além disso, serão discutidos os sistemas dopados com lantanídeos mistos $\{[\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{phthgly})(\text{cbgly})_3(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (onde $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$). O ligante phthgly foi selecionado devido ao seu potencial de coordenação ao íon metálico por meio das porções da carbonila ou do grupo carboxilato. Por outro lado, o ligante cbgly foi escolhido por sua facilidade de obtenção, versatilidade e capacidade de formar quelatos metálicos, graças à presença de dois grupos carboxilatos e um grupo -NH. Até onde sabemos, esta é a primeira vez que dados estruturais de difração de raios X de derivados de aminoácidos mistos de ftalato de lantanídeo e polímeros de coordenação de tereftalato foram relatados. Os processos de transferência de energia intramolecular de ligante para metal e as propriedades fotoluminescentes do CP foram intensamente investigados com base em dados experimentais de estado estacionário e resolvidos no tempo. Coeficientes de emissão radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}), assim como os rendimentos quânticos intrínsecos experimentais ($Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$), juntamente com os parâmetros Judd-Ofelt experimentais Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6). Esses resultados permitem uma compreensão mais profunda da natureza do ambiente químico ao redor dos íons de lantanídeo nos complexos e suas propriedades luminescentes.

2.2. Objetivos

Neste capítulo 2, tem-se como objetivo uma investigação experimental das propriedades estruturais e espectroscópicas de uma série de polímeros de coordenação de íons lantanídeos trivalentes com os diferentes ligantes carboxilatos, *N*-ftaloilglicina(phtgly), 1,4-benzenodicarboxilato(bdc) e *N*-(2-carboxibenzoil)glicina(cbgly), assim como sistemas investigar as propriedades dos sistemas mistos dopados de $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$. As metodologias para entender os processos de sensibilização da luminescência, bem como como as propriedades que regem o mecanismo de transferência de energia nesses compostos dopados, $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, serão avaliadas utilizando as técnicas de luminescência no estado estacionária e resolvida no tempo. A partir dos dados obtidos experimentalmente, um conjunto de parâmetros espectroscópicos serão obtidos para os compostos do íon Eu^{3+} , tais como: taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), tempo de vida do estado emissor, rendimento quântico intrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$), parâmetros de intensidade $\Omega_{\lambda=2, 4 \text{ e } 6}$.

2.3. Parte Experimental

2.3.1 Reagentes e Solventes

Os solventes e reagentes utilizados nas sínteses dos ligantes, complexos e sais de íons lantanídeos foram utilizados sem tratamento prévio, seus respectivos fabricantes são listados na [Tabela 2.1](#).

Tabela 2.1 Solventes e reagentes utilizados nos procedimentos laboratoriais.

Solvente/Reagente	Fórmula	Fabricante
Ácido Nítrico	HNO ₃	Dinâmica
Ácido Clorídrico	HCl	Dinâmica
Óxido de Európio	Eu ₂ O ₃	Sigma Aldrich
Óxido de Gadolínio	Gd ₂ O ₃	Sigma Aldrich
Óxido de Térbio	Tb ₄ O ₇	Sigma Aldrich
Ácido acético	CH ₃ COOH	Ensure
Ácido Tereftálico	C ₈ H ₆ O ₄	Sigma Aldrich
Anidrido Ftálico	C ₈ H ₄ O ₃	Sigma Aldrich
Glicina	C ₂ H ₅ NO ₂	Sigma Aldrich

2.3.2. Síntese dos Compostos

2.3.2.1. Síntese dos ligantes

2.3.2.1.1 Síntese da *N*-Ftaloilglicina (phtgly)

A *N*-ftaloilglicina foi sintetizada baseando-se no procedimento descrito por Gabbsov e Colaboradores [25], nas quais as reações ocorrem pela reação de amidação, conforme esquematizado na Figura 2.1, em que o anidrido ftálico sofre ataque nucleofílico pelo grupo amino da glicina. A descrição do procedimento de síntese encontra-se descrito a seguir:

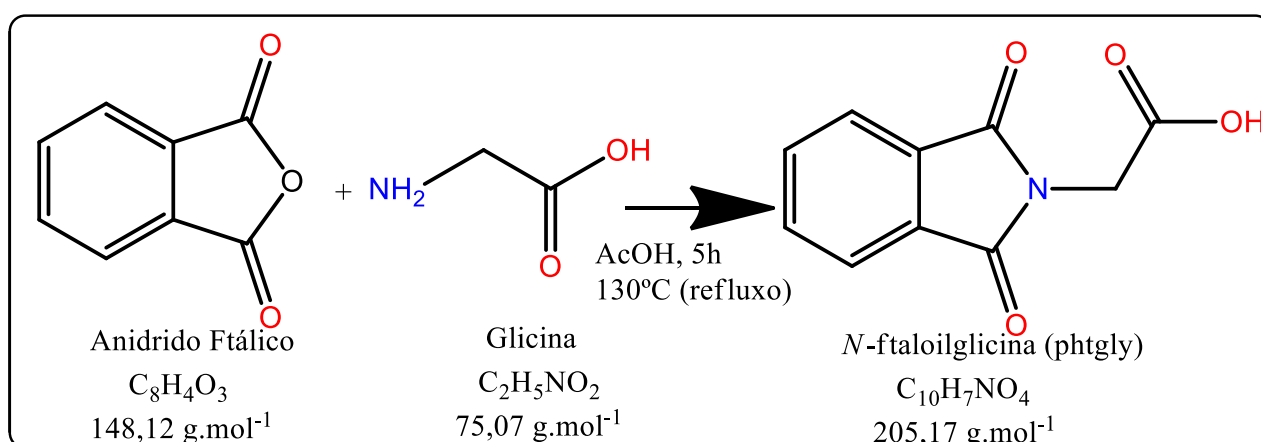


Figura 2.1. Esquema geral da síntese da *N*-Ftaloilglicina (phtgly)

Em um balão de fundo redondo de 500 mL de duas bocas, foram adicionados 100 mL de ácido acético, 11 g de anidrido ftálico (74 mmol), e 5,57 g de glicina (74 mmol). O sistema permaneceu sob agitação magnética e aquecimento em banho de óleo (temperatura de refluxo do ácido acético: 130°C) por um período de 6 horas. Ao término do refluxo, o aquecimento foi desligado e o solvente foi rota evaporado. O sólido cristalino resultante foi lavado com água gelada para remover o excesso de ácido acético e solubilizado em água quente. O produto ao ser resfriado, deu origem a cristais incolores, que foram filtrados e secos sob pressão reduzidas, apresentando rendimento de 85%.

***N*-Ftaloilglicina (phtgly): IV (pastilha KBr) ν [cm⁻¹]:** 3099, 2985, 2933, 1772,1728, 1612, 1467, 1415, 1388, 1319, 1246, 1193, 1118, 1085, 956. **RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]:** 7,93 (m, 2H), 7,88 (m, 2H), 4,32 (s, 2H). **RMN ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]:** 168,91 , 167,27, 131,44, 123,43.

2.3.2.1.2. Síntese do *N*-(2-Carboxilbenzoil) glicina (cbgly)

A *N*-(2-Carboxilbenzoil) glicina foi preparada seguindo a metodologia descrita por Muhammad Imran [26]. Em um balão de reação de capacidade de 50 mL, equipado com condensador, foram adicionados 15 mL de acetato de etila, 1,48 g de anidrido ftálico (10 mmol) e 0,75 g de glicina (10 mmol). O sistema foi deixado sob agitação magnética e temperatura de refluxo (70°C), a qual permaneceu nas condições descritas por um período de 24 horas. Após o término da reação, o solvente foi removido por rota evaporação, originando um pó branco, que foi filtrado e seco sob pressão reduzida, resultando no rendimento de 90%. O esquema geral para síntese do cbgly está ilustrado na [Figura 2.2](#).

***N*-(2-Carboxilbenzoil) glicina (cbgly): IV (pastilha KBr) ν [cm⁻¹]:** 3089, 2885, 2646, 1681, 1585, 1492, 1400, 1280, 1130, 921.

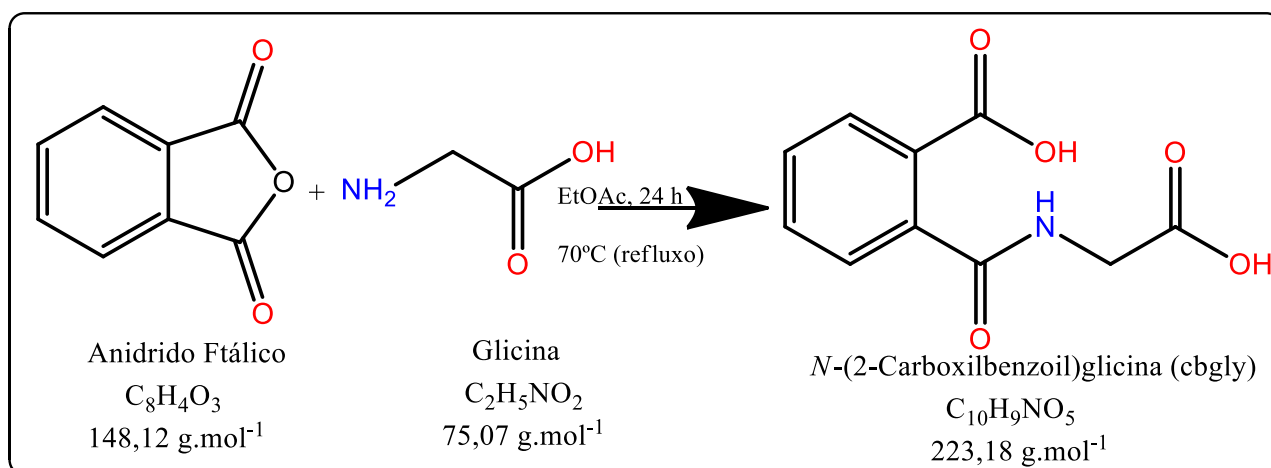


Figura 2.2 Esquema de síntese da *N*-(2-Carboxilbenzoil)glicina (cbgly)

2.3.2.2 Síntese dos sais dos íons lantanídeos

Os nitratos dos íons Ln^{3+} , $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, foram produzidos através da reação entre suspensões dos respectivos óxidos (no caso de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}), e ácido nítrico concentrado (HNO_3), conforme descrito na literatura [27], [28]. Inicialmente, 5,0 g do óxido do lantanídeo foram misturados com aproximadamente 30 mL de água deionizada, formando uma suspensão, que foi então aquecida a 80 °C com agitação magnética constante. Gradualmente, ácido nítrico concentrado foi adicionado até a suspensão se tornar praticamente incolor. O pH da solução resultante foi mantido em torno de 4,0 e o volume da solução foi reduzido por aquecimento, com controle do pH. A solução foi filtrada, transferida para uma cápsula de porcelana e submetida a evaporação do solvente em banho-maria, resultando em um sólido com a coloração característica de cada íon. Os nitratos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ foram então recolhidos e armazenados em um dessecador contendo sílica gel azul como agente secante. De forma semelhante, os $\text{LnCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ foram preparados, porém utilizando-se ácido clorídrico ao invés do ácido nítrico.

2.3.2.3 Síntese dos complexos com ligantes carboxilatos

De posse da série de ligantes, iniciou-se a avaliação das sínteses dos complexos de lantanídeos. No presente trabalho duas classes de complexos de íons lantanídeos serão obtidas, denominadas Classe 1 e Classe 2. A primeira classe possuirá somente um tipo de ligante carboxilato coordenado ao centro metálico, enquanto, na segunda classe, dois tipos diferentes de carboxilatos atuarão como ligantes.

2.3.2.3.1 Síntese dos Complexos de Classe 1

É importante mencionar que há poucos trabalhos na literatura relatam a obtenção de complexos de lantanídeos de carboxilatos derivada apenas da *N*-ftaloilglicina(phtgly). Um dos problemas enfrentados é a possibilidade de clivagem em *N*-alquil ftalimida, devido a presença do meio básico na síntese dos complexos (síntese de amina de Gabriel [29]). Portanto, a preparação dos complexos lantanídeos homodinuclear de formulas $\text{Ln}_2(\text{phtgly})_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), propostos se mostra como um grande desafio sintético.

Como é bem conhecido na literatura [24], uma transferência eficiente de energia de Tb^{3+} para Eu^{3+} pode ocorrer em distâncias curtas entre estes íons. Levando em conta este aspecto, nosso interesse foi preparar novos materiais luminescentes dopados com este íon lantanídeo para investigar este processo de transferência de energia. No entanto, a adição de íons Eu^{3+} para obter materiais dopados resultou em compostos de ligante misto $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ com estrutura semelhante ao material obtido por Teotonio [17]. É importante ressaltar que esta classe de ligantes pode existir em equilíbrio e sofrer reações dependendo das propriedades do meio reacional, como acidez e basicidade. Além disso, inúmeras tentativas de obter o composto $\{[\text{Eu}(\text{phthgly})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ não tiveram sucesso. Esta descoberta indica que o raio do íon lantanídeo provavelmente desempenha um papel essencial no tipo de material formado. Até o momento, a preparação dos complexos de lantanídeos com apenas a classe de ligantes phtgly é inédita.

Os complexos de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{phtgly})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, em que phtgly= *N*-Ftaloilglicina, e Ln = Eu, Tb e Gd, foram sintetizados por meio da reação direta entre o ligante phtgly e o íon Ln^{3+} na proporção 6:2. Inicialmente, uma suspensão contendo 6,28 mmol do ligante phtgly foi dissolvida em 40 mL de água pela adição de uma solução de NaOH (0,1 mol. L^{-1}), até atingir um pH em torno de 6. Em seguida, uma solução aquosa do íon $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (2,10 mmol) foi adicionado à solução dos ligante sob agitação. A mistura reacional teve seu pH ajustado para 5-6 e mantido a temperatura ambiente. À medida que o solvente foi evaporado, foi observada a formação de monocristais translúcidos (Figura 2.3), que é isolado por filtração, e lavado com água, com objetivo de extrair o excesso de ligante. O complexo na forma de cristais foi seco sob pressão reduzida, com rendimento de 30%.

$[\text{Tb}_2(\text{phtgly})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$: IV (pastilha KBr) ν [cm^{-1}]: 3555, 1772, 1708, 1633, 1618, 1573, 1469, 1446, 1419, 1384, 1321, 1307, 1192, 1120, 1072, 958, 748, 713.



Figura 2.3. Fotografia dos monocristais do complexo $[\text{Tb}_2(\text{phtgly})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

2.3.2.3.2 Síntese dos Complexos de Classe 2

Na literatura, tem-se observado a síntese de uma série de compostos com um único tipo de ligante carboxilato ou outra classe de ligante auxiliar, completando a primeira esfera de coordenação dos centros metálicos. Polímeros de coordenação mistos de carboxilato foram considerados uma nova estratégia para obtenção de sistemas com diferentes composições de ligantes orgânicos e diversidades estruturais. Dentre esse contexto, novos sistemas contendo dois ligantes carboxilato diferentes é um desafio na realização desse trabalho, devido às reações secundárias que formam compostos, sendo propostas duas classes de materiais: $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ e $\{[\text{Ln}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$.

A síntese de complexos dopados $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ tem ganhado destaque devido à sua estrutura de níveis de energia eletrônica compatível no processo de transferência de energia não radiativa entre eles. Nesse contexto, o preparo de compostos heterodinucleares com as classes de ligantes cbgly e phtgly apresenta caráter inovador, demonstrando a inovação deste trabalho, ao mesmo tempo em que se destaca o desafio de obter complexos estáveis com as estruturas propostas.

Os compostos de fórmula geral $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ foram sintetizados de forma similar ao $\{[\text{Ln}(\text{phtgly})(\text{cbgly}).(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3\}_\infty$ conforme descrito na literatura [17]. A única diferença está na utilização de uma mistura de Eu^{3+} e Tb^{3+} em diferentes razões molares ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0$). A síntese envolveu uma reação direta entre os ligantes *N*-(2-Carboxilbenzoil)glicina, *N*-ftaloilglicina e os íons Ln^{3+} (na proporção 1:1:1). Inicialmente, 4,9 mmol cbgly, 4,9 mmol do phtgly foram solubilizados em 30 mL de água mediante a adição de uma solução aquosa de NaOH ($0,1 \text{ mol. L}^{-1}$) até pH 6. A essa mistura reacional, adicionou-se lentamente 4,985 mmol do

$\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, deixando o sistema em repouso à temperatura ambiente. À medida que o solvente foi evaporado, resultou na formação dos cristais retangulares (Figura 2.4), sendo então filtrado, lavado com água e seco, resultando um rendimento de 85%.

$\{[\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbg})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$: IV (pastilha KBr) ν [cm^{-1}]: 3441, 3355, 1772, 1718, 1649, 1596, 1565, 1450.

$\{[\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{phthgly})(\text{cbg})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$: IV (pastilha KBr) ν [cm^{-1}]: 3483, 3360, 1771, 1721, 1651, 1594, 1563, 1444

$\{[\text{Eu}_{0.50}\text{Tb}_{0.50}(\text{phthgly})(\text{cbg})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$: IV (pastilha KBr) ν [cm^{-1}]: 3483, 3360, 1771, 1721, 1651, 1594, 1563, 1444.

$\{[\text{Eu}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}(\text{phthgly})(\text{cbg})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$: IV (pastilha KBr) ν [cm^{-1}]: 3473, 3350, 1769, 1721, 1652, 1596, 1565, 1450.



Figura 2.4. Fotografia dos monocristais do complexo (a) $\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})\text{XH}_2\text{O}$ e (b) $\text{Eu}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}(\text{phthgly})(\text{cbgly})\text{XH}_2\text{O}$

Enquanto, os complexos de fórmula geral $\{[\text{Ln}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ em que, bdc= 1,4-benz-dicarboxílico, foram sintetizados por meio da reação direta entre os ligantes phthgly, bdc e o íon Ln^{3+} (na proporção 4:1:2). Inicialmente, uma suspensão contendo aproximadamente 1,22 mmol da ftaloilglcina, 0,2031 mmol do ácido tereftálico, foi solubilizada em 20 mL de água mediante a adição de uma solução de NaOH (0,1 mol. L⁻¹), até que o pH atingisse aproximadamente 5. Posteriormente, uma solução aquosa contendo 0,4062 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada gota-a-gota à solução resultante de ligantes carboxilatos. O sistema reacional foi deixado em repouso por dois dias,

produzindo cristais incolores adequados para difração de raio-X de monocristal (Figura 2.5), sendo então filtrado e lavado com água e seco sob pressão reduzida, resultando em um rendimento de 20%.

$\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ IV (pastilha KBr) ν [cm^{-1}]: 3483, 1775, 1711, 1631, 1576, 1428, 1392.

$\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ IV (pastilha KBr) ν [cm^{-1}]: 3436, 1774, 1710, 1632, 1570, 1427, 1392.

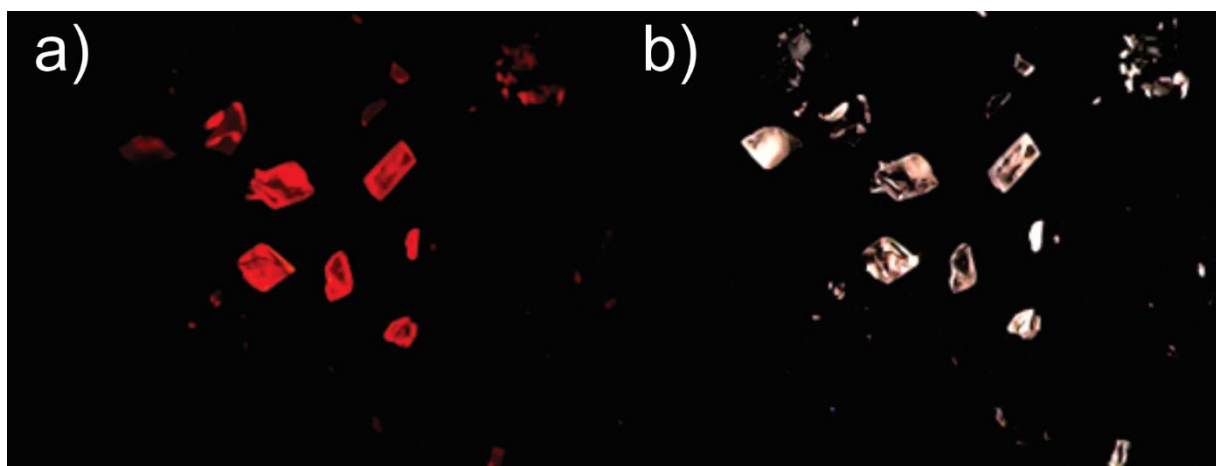


Figura 2.5. Fotografia dos monocristais do complexo $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (a) Excitação em 330 nm e (b) Sem excitação

2.3.3 Medidas Instrumentais

2.3.3.1 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

As análises das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os ligantes e complexos foram realizadas utilizando um microanalisador CHN de modelo 2400 Perkin Elmer, localizado no Laboratório de Análise Elementar Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP).

2.3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando pastilhas de KBr. Para essa análise, empregou-se um espectrofotômetro Shimadzu, modelo FTIR-Prestige-21, localizado no Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal da UFPB (LASOM-PB). Todas as medidas dos espectros foram registradas no modo transmitância, à temperatura ambiente, com janela espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma média de 45 acumulações e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Utilizou-se o *software* Origin 2018 para apresentar os espectros.

2.3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono (RMN de ^{13}C) foram realizados em dois espectrômetros: um da marca Varian operando a 500 MHz (^1H) e 125 MHz (^{13}C), e um Bruker-Ascend-400 operando a 400 MHz (^1H) e 100 MHz (^{13}C). Ambos os instrumentos estão disponíveis no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise (LMCA) da Universidade Federal da Paraíba. As amostras para análise foram preparadas por solubilização em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) e o tetrametilsilano (TMS) foi empregado como padrão interno. A interpretação dos espectros envolveu a análise dos deslocamentos químicos (δ) expressos em partes por milhão (ppm) e das constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). Na Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H), as multiplicidades dos sinais foram identificadas como singlete (s), singlete largo (sl), duplete (d), duplo duplete (dd), quadruplete (q) e multiplete (m). Foi empregado o *software* MestReNova para apresentação dos espectros.

2.3.3.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TGA) dos compostos preparados foram obtidas com o uso de um analisador térmico simultâneo Modelo DTG-60H/Shimadzu. Este equipamento pertencente ao Departamento de Química da UFPB, está localizado no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQs). Para a aquisição das medidas, foram utilizados aproximadamente 5 mg de amostras, que foram aquecidas em um cadinho de alumina a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera controlada de Nitrogênio (N_2) dentro da faixa de temperatura de 30 a 900° . O processo foi conduzido com um fluxo de 50 mL/min. Fez-se uso dos programas TA60-WS e Origin 2018 para coleta de dados e plotagem das curvas, respectivamente.

2.3.3.5. Difração de raios X – método do pó

Os dados de raios X de pó dos complexos sintetizados foram obtidos em um equipamento Bruker D8 Advance pertencente a Central de Análises Químicas Instrumentais - CAQI, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com um scan speed igual a 1,2 s/step, em um intervalo de 2θ entre 5 e 50° . Os difratogramas foram apresentados utilizando o programa *Origin 2018*.

2.3.3.6. Difração de raios X – método do monocristal

Os dados de difração de raios X de monocristal foram coletados em um difratômetro Bruker Apex II Duo, equipado com sistema Oxford de baixa temperatura, e duas micro fontes disponíveis de cobre e molibdênio. Para a coleta de dados, foi utilizada a radiação $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$), localizado no Instituto de Química de São Carlos. O método *multi-scan* foi aplicado para correção de absorção. As estruturas foram determinadas usando o *software* SHELXS 97 por meio de métodos diretos, e todos os átomos, à exceção dos hidrogênios, foram refinados com parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico por meio do *software* SHELXL 2014[30]. Os átomos de hidrogênio foram refinados de acordo com fatores de deslocamento térmico isotrópicos, seguindo o método *riding model*, utilizando o *software* SHELXL 2014. As imagens da estrutura cristalográfica foram tratadas no programa Mercury.

2.3.3.7 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência de excitação e emissão dos complexos foram registrados sob temperatura ambiente (~ 300 K) e de nitrogênio líquido (~ 77 K), em intervalos específicos das amostras. Foi utilizado um espectrofluorímetro HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-2, com monocromadores duplos SPEX 1680, uma fotomultiplicadora e como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W, pertencente ao Laboratório dos Elementos do Bloco f do instituto de Química da USP-São Paulo. Todas as análises foram realizadas utilizando o ângulo de $22,5^\circ$ (*front face*). Além dessas medidas, as curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0.04 a 10 ms, utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro Fluorolog-3 pertencente ao laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB. A coleta de dados é feita utilizando-se o programa Fluorolog e os dados tratados no programa Origin 2018.

2.3.3.8 Diagrama CIE

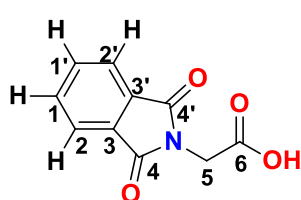
As coordenadas de cor (x,y) dos compostos foram coletadas dos espectros de emissão, utilizando o software Spectra Lux (v2.0). Essas coordenadas de cromaticidade (x,y) foram então plotadas no diagrama CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*), empregando o espaço de cor CIE 1931, conforme publicado pela Free Software Foundation (GNU Free Documentation License).

2.4. Resultados e Discussão

2.4.1. Espectroscopia de ressonância magnética de ^1H e ^{13}C

No espectro de RMN ^1H do ligante phthgly apresenta uma estrutura de picos que confirma a estrutura química do ligante (Figura 2.6). O singlete em 4,32 ppm pode ser atribuído aos prótons metilênico na posição 5 (vizinhos à amida -N-CH₂), com valor da integral igual a dois átomos de hidrogênio. Os prótons aromáticos (H-Ar) se apresentam como multipletos: um na região de 7,88 ppm (H nas posições 2-2' do anel) e outro em 7,93 ppm (H nas posições 1-1' do anel). Esses dados estão resumidos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Dados do espectro de RMN ^1H da *N*-Ftalóilglicina (em DMSO-*d*₆, 400 MHz)



Núcleo ^1H	δ (ppm), multiplicidade, integral
1-1'	7,93, m, 2H
2-2'	7,88, m, 2H
5	4,32, s, 2H

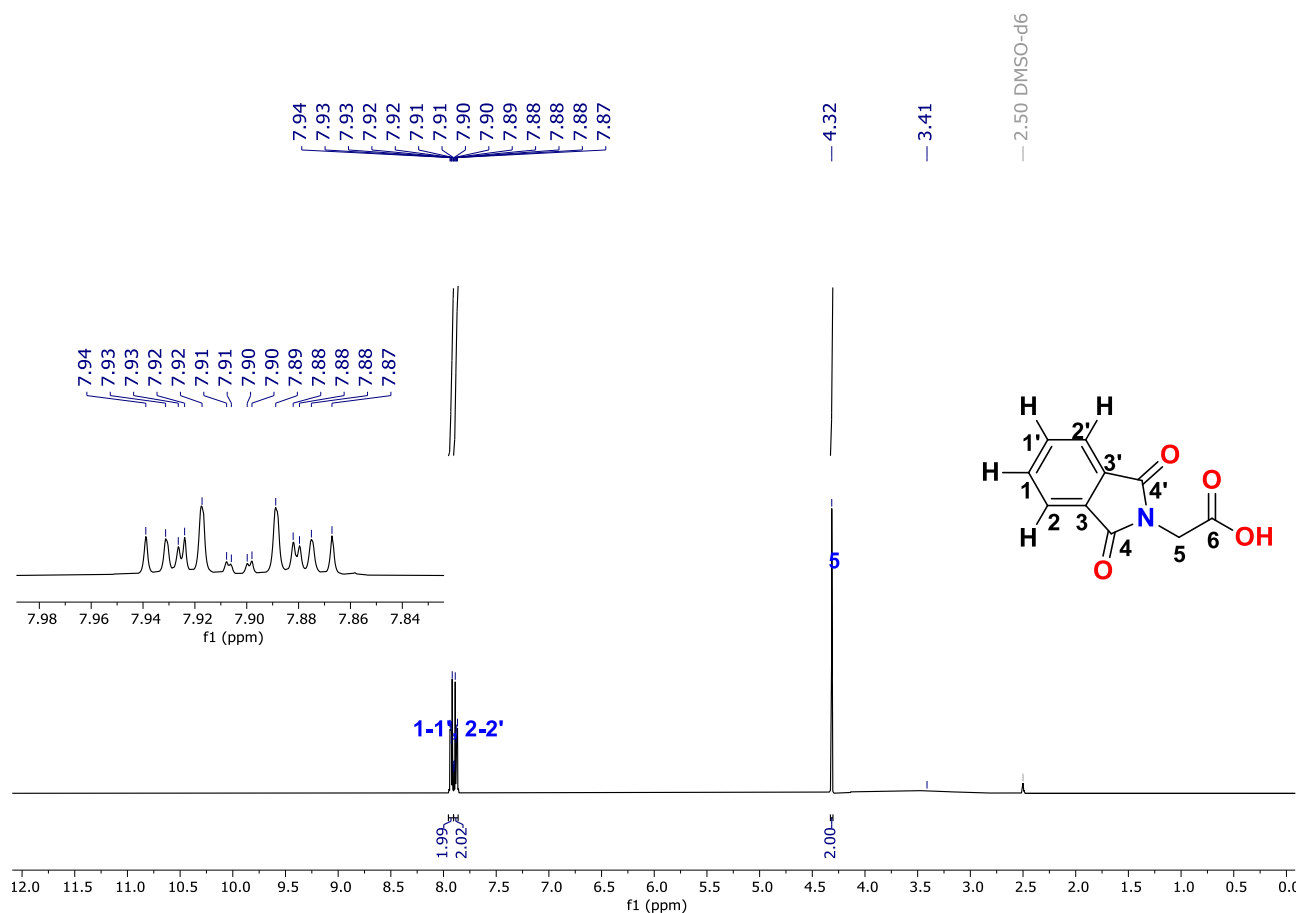
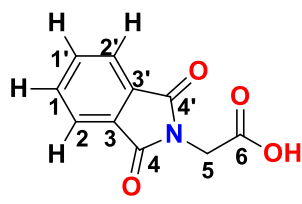


Figura 2.6. Espectro de RMN de ^1H da *N*-Ftalioilglycina (400 MHz, DMSO-d_6).

No espectro de RMN ^{13}C do ligante phthgly (Figura 2.7), foram observados os seguintes sinais característicos: a carbonila do ácido carboxílico (C-6) na região de 168,91 ppm, a carbonila de imida(C4-C4') em 167,26 ppm, Na região aromática, observamos três sinais: um em 131,44 ppm para os átomos de carbono C3 e C3', 123,43 e 134,85 ppm para os carbonos C2-C2' e C1-C1, respectivamente, conforme descrito na literatura [69]. Por meio da análise comparativa dos espectros de RMN dos espectros de RMN de ^{13}C e ^{13}C -DEPT 135°(Figura 2.8), foi possível identificar dois sinais de átomos de carbono monohidrogenados (CH) na região aromática, além de um sinal do carbono metilênico (CH_2) na região alifática. Os sinais em 135,29 e 123,86 ppm, corresponde a C1 e C2 respectivamente, enquanto o sinal em 39,11 ppm é atribuído ao C5. As atribuições feitas de ^{13}C apresentam-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Dados do espectro de RMN ^{13}C da *N*-Ftaloilglicina (em $\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz)

	Núcleo ^{13}C	δ (ppm)
	5	39,37
	2-2'	123,43
	3-3'	131,44
	1-1'	134,85
	4-4'	167,27
	6	168,91

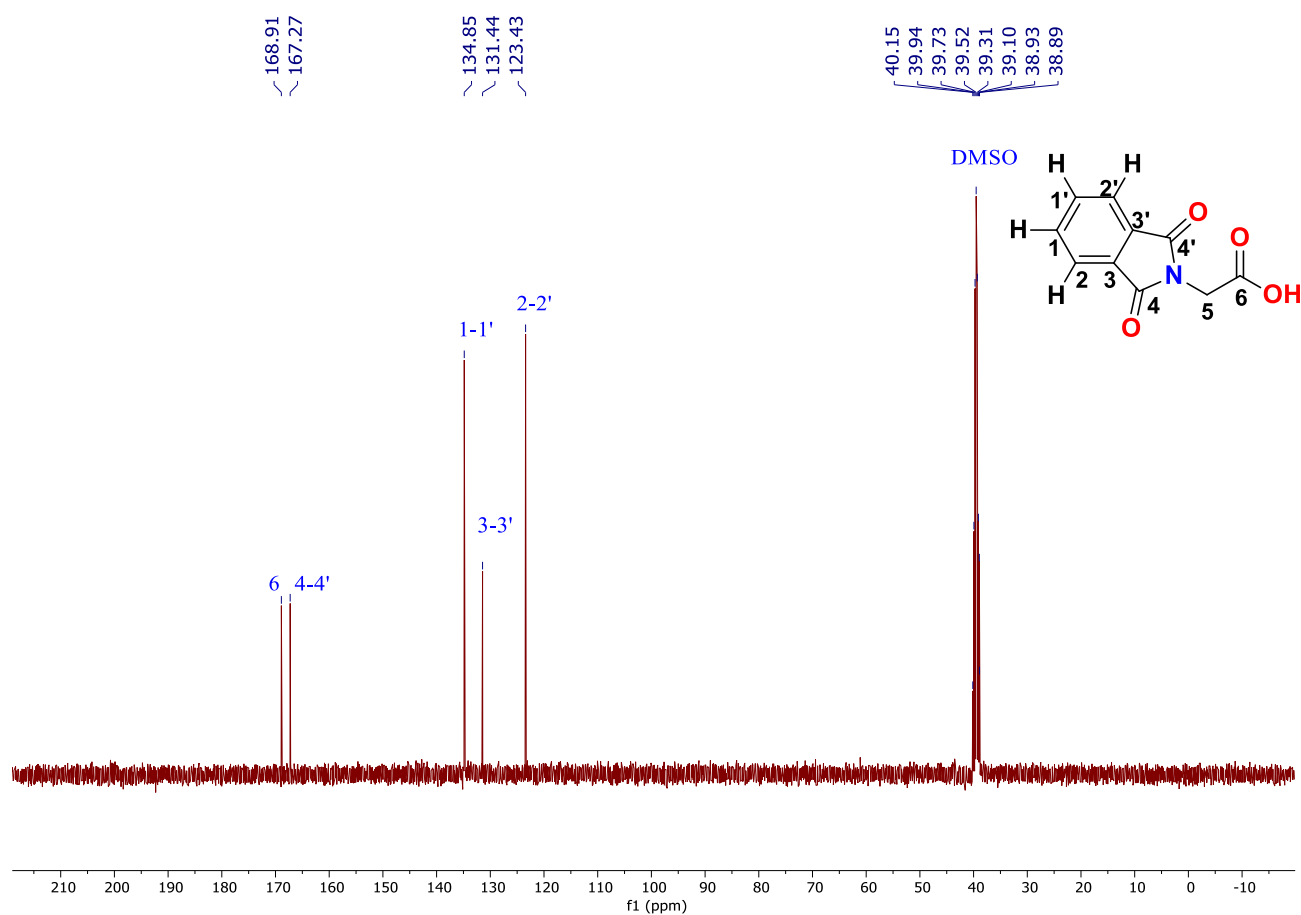


Figura 2.7. Espectro de RMN de ^{13}C da *N*-Ftaloilglicina ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz).

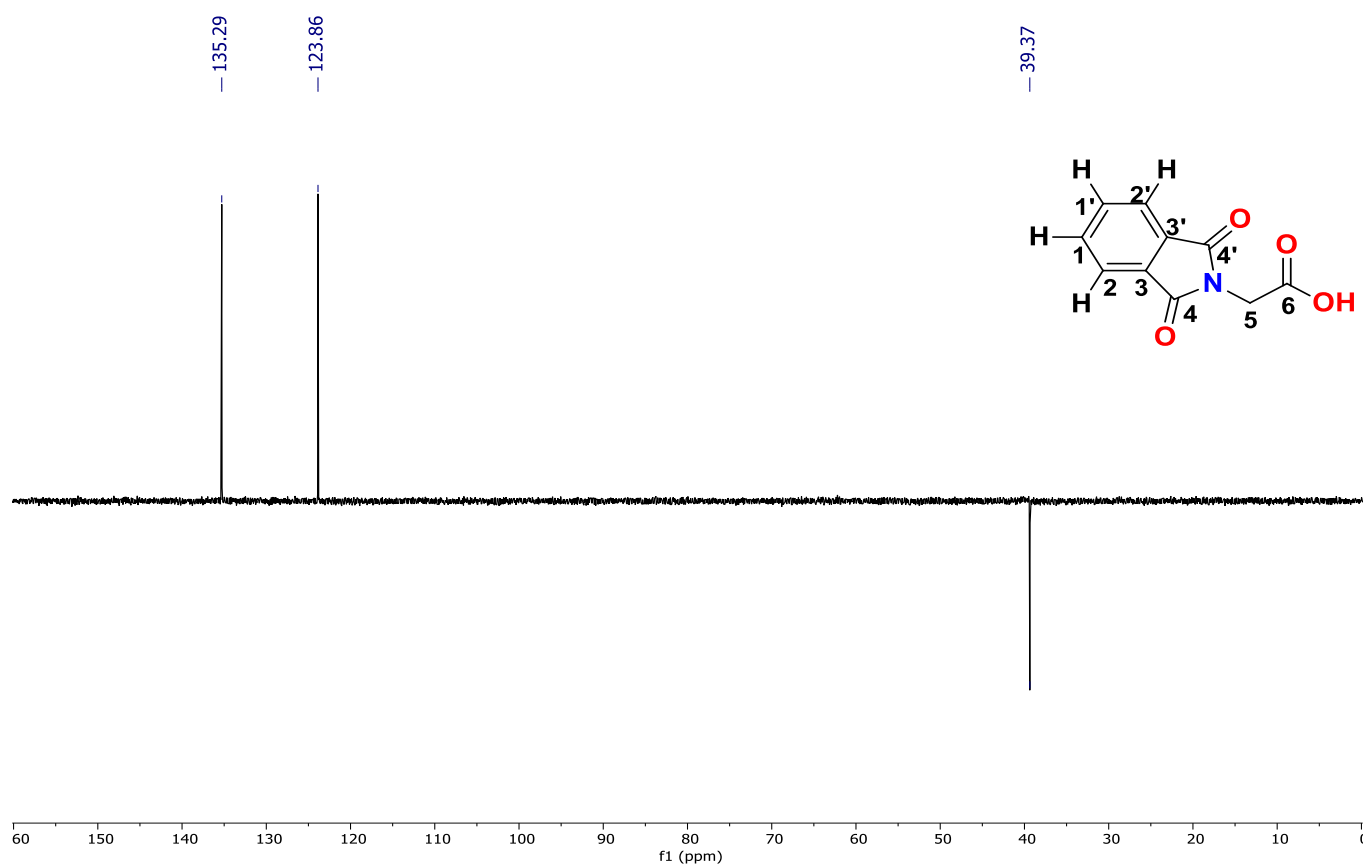


Figura 2.8. Espectro de RMN ^{13}C DEPT-135 (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do *N*-Ftaloilglicina

2.4.2 Dados Analíticos

As porcentagens de carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) para os ligantes *N*-Ftaloil-glicina (phtgly), e *N*-(2-Carboxilbenzoil) glicina (cbgly), assim como aqueles para os respectivos complexos das Classe 1 e Classe 2, investigados neste trabalho estão apresentados na [Tabela 2.4](#). Os dados experimentais da análise elementar (CHN) para os ligantes estão concordantes com as fórmulas esperadas. No caso dos complexos dos íons lantanídeos, os resultados sugerem que estes encontram-se nas formas hidratadas apresentando as fórmulas gerais $[\{Ln_2(phthgly)_6(H_2O)_2\} \cdot (H_2O)_2]_{\infty}$, $\{[Ln_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_{\infty}$, $\{[Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_{\infty}$, onde $X = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$ e Ln: Eu, Tb e Gd, estando em boa concordância com os valores calculados. Deve-se ressaltar que essas fórmulas já expressam os resultados das análises termogravimétricas e estruturais que serão posteriormente apresentadas.

Tabela 2.4. Dados microanálise de C, H, N (em termos percentuais) calculados e experimentais dos ligantes sintetizados e complexos $\{[Ln_2(phthgly)_6(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_\infty$, $\{[Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$ (onde X=0,25, 0,50 e 0,75, 1), $\{[Ln_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$, Ln: Eu, Tb e Gd

Amostras	Fórmula molecular	Análise Elementar					
		%C		%H		%N	
		Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
Phthgly	C ₁₀ H ₇ NO ₄	58,54	58,56	3,44	3,13	6,83	6,85
Cbgly	C ₁₀ H ₉ NO ₅	53,82	53,93	4,06	4,05	6,28	6,34
CP1- $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_\infty$	C ₆₀ H ₄₄ N ₆ O ₂₈ Tb	44,63	43,79	2,75	2,74	5,20	5,04
CP3- $\{[Eu_{0,25}Tb_{0,75}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$	C ₂₀ H ₁₉ Eu _{0,25} Tb _{0,75} N ₂ O ₁₂	37,74	37,54	3,01	3,01	4,40	4,24
CP4- $\{[Eu_{0,50}Tb_{0,50}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$	C ₂₀ H ₁₉ Eu _{0,5} Tb _{0,5} N ₂ O ₁₂	37,84	37,43	3,02	3,12	4,41	3,85
CP5- $\{[Eu_{0,75}Tb_{0,25}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$	C ₂₀ H ₁₉ Eu _{0,75} Tb _{0,25} N ₂ O ₁₂	37,94	37,61	3,03	2,76	4,42	4,05
CP6- $\{[Eu(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$	C ₂₄ H ₂₆ EuN ₂ O ₁₆	37,87	35,78	3,50	3,11	4,42	4,48
CP7- $\{[Eu_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$	C ₂₄ H ₂₆ EuN ₂ O ₁₆	38,13	38,29	3,56	3,36	4,04	4,53
CP8- $\{[Gd_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$	C ₂₄ H ₂₆ GdN ₂ O ₁₆	37,85	37,45	3,54	3,69	4,01	3,58

2.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos compostos sintetizados no presente trabalho, foram registrados no intervalo de 4000-400 cm^{-1} em pastilhas de KBr. Os dados obtidos possibilitam a análise dos grupos funcionais, dos modos de coordenação, e a confirmação da presença de moléculas de H_2O nos compostos, corroborados com dados de outras técnicas.

A [Figura 2.9](#) apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) dos ligantes carboxilatos (phthgly, cbgly, e 1,4-dbc). A notável similaridade dos espectros é observada em todos os precursores dos carboxilatos, com exceção do ligante cbgly, visto ser o único a apresentar em sua estrutura o grupo funcional amida. Todos os espectros das diferentes classes de ligantes revelam bandas específicas aos estiramentos $\nu(\text{C-H})$ aromáticos e alifáticos, nas regiões espectrais de 3100-2400 cm^{-1} . Essa banda larga, também encontra-se sobreposta ao estiramento O-H do ácido carboxílico. As bandas de alta intensidade nos espectros de IV dos ligantes na região 1720-1670 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ proveniente dos ácidos carboxílicos. Nos espectros também são observadas bandas fracas referentes aos estiramentos C=C dos anéis aromáticos na região espectral 1614-1469 cm^{-1} . Ademais, o precursor cbgly possuem os mesmos estiramentos e deformações características das outras classes, com exceção da banda adicional que surge em aproximadamente 3500 cm^{-1} , evidenciando um estiramento $\nu(\text{NH})$ da amida secundária. Este dado sugere a formação do ligante cbgly, corroborando os dados das análises de CHN. Tal faixa foi importante na diferenciação das estruturas, visto que a molécula de *N*-ftaloilglicina é caracterizada pelo grupo imida ([Figura 2.9](#)).

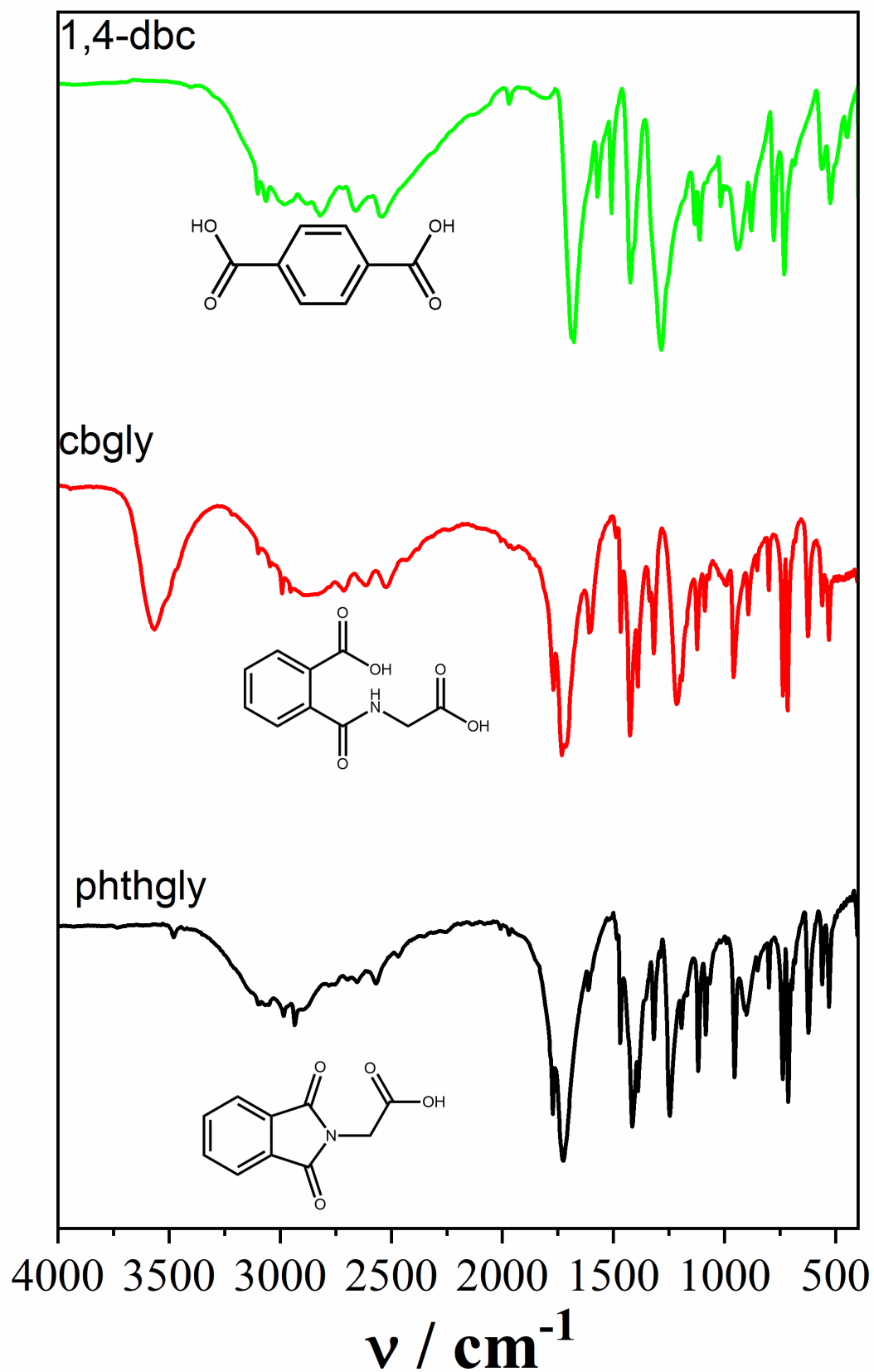


Figura 2.9. Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes phthgly, cbgly, e 1,4-dbc

Como pode ser observado na [Figura 2.10](#), os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) dos complexos $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ e $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, são caracterizados por um conjunto de absorções estruturais, tais como os estiramentos O-H e C=O. Em todos os complexos, observa-se uma banda larga em $3441\text{-}3555\text{ cm}^{-1}$ associada ao estiramento da ligação O-H das moléculas de H_2O presentes na estrutura, corroborando assim com os resultados obtidos por meio da análise de CHN [31], [32]. Vale destacar que, nos espectros IV dos ligantes são caracterizados pela presença de bandas de baixa intensidade na região de $1790\text{-}1735$ e $1750\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ associadas aos modos vibracionais dos estiramentos simétrico e assimétrico de imidas cíclicas (C=O) [33], [34]. Ademais observa-se uma banda fraca relacionada a vibração $(\text{C=O})_{\text{imida}}$, que não participa da coordenação com o centro metálico. Essa banda não se apresenta deslocada para região de menor número de onda em relação ao espectro do ligante livre. No caso do complexo $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ são observados dois picos 1775 e 1711 cm^{-1} , referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato $\nu(\text{C=O})$, respectivamente ([Figura 2.10](#)), proveniente da *N*-ftaloilglicina. Enquanto, os complexos mistos de Eu e Tb, $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, os estiramentos assimétricos e simétricos proveniente do carboxilato do *N*-(2-Carboxilbenzoil) glicina pode ser observado na região de $1596\text{-}1562\text{ cm}^{-1}$ e $1396\text{-}1392\text{ cm}^{-1}$. Todavia, o que não permite distinguir com clareza os grupos carboxilatos que se encontram sobreposto pelo estiramento da carbonila da *N*-Phthaloylglycine [35], e dessa forma, é analisada a presença do grupo amida, que apresentam dois estiramentos: (NH, CONH) e (C=O, CONH) na região de 3341 e 1682 cm^{-1} , respectivamente [36]. Na [Tabela 2.5](#) estão apresentados os principais modos vibracionais encontrados nos espectros dos compostos carboxilatos.

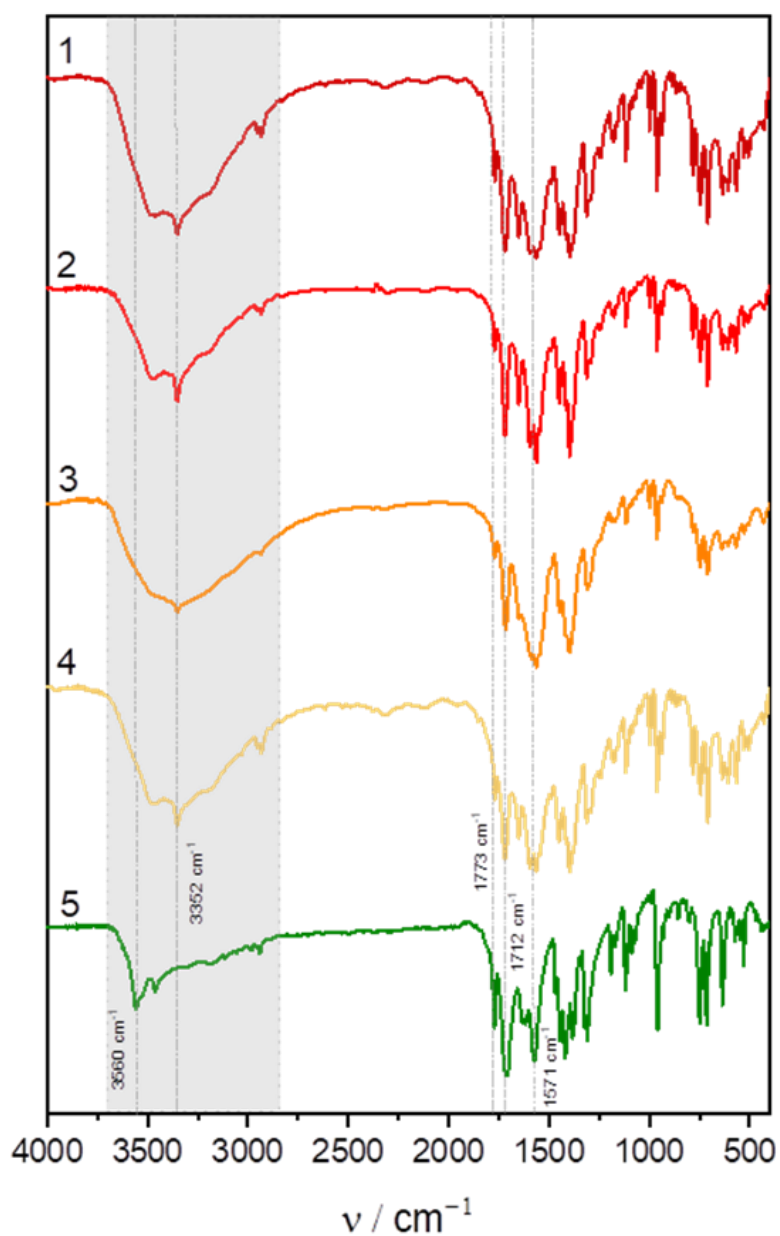


Figura 2.10. Espectro de infravermelho para os complexos (1) $\{[\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, (2) $\{[\text{Eu}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, (3) $\{[\text{Eu}_{0.50}\text{Tb}_{0.50}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, (4) $\{[\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, and (5) $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$.

Tabela 2.5. Atribuições das principais frequências espectrais em (cm⁻¹) nos espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos de Térbio e Európio.

Complexos	ν (OH)	ν (NH) ^c	ν (CO) ^a	ν (CO) ^c	ν_{as} (OCO) ^b	ν_{as} (OCO) ^d	ν_s (OCO) ^b	ν_s (OCO) ^d
Tb (1)	3555	-	1775 1711	-	1631 1614	-	1427	-
Eu (2)	3441	3355	1772 1718	1649	1596 1565	1596 1565	1450	1396
Eu ₇₅ Tb ₂₅ (3)	3473	3350	1769 1721	1652	1596 1565	1596 1565	1450	1396
Eu ₅₀ Tb ₅₀ (4)	3473	3355	1769 1713	1649	1591 1562	1591 1562	1447	1394
Eu ₂₅ Tb ₇₅ (5)	3483	3360	1772 1718	1649	1596 1560	1596 1560	1450	1394

^aImida da *N*-Phthaloylglycine; ^bGrupo carboxilato da *N*-Phthaloylglycine; ^cAmida do 2-[[[(carboxymethyl)amino]carbonyl]benzoic acid (cbgly); ; ^dGrupo carboxilato 2-[[[(carboxymethyl)amino]carbonyl]benzoic acid. ν : estiramento; ν_{as} : estiramento assimétrico; ν_s : estiramento simétrico.

A [Figura 2.11](#) e [A1](#), apresentam os espectros FTIR dos complexos $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ e $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$, respectivamente, com um perfil espectral semelhante a classe anterior. A [Figura 2.11](#) também exibe uma banda de absorção de alta intensidade e larga na região de 3444 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação O-H nas moléculas de H₂O que compõem o material[37]. As bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato da porção do ácido tereftálico nos complexos de Eu e Gd, podem ser observado na região de 1427 cm⁻¹ e 1573 cm⁻¹, respectivamente[37]. Enquanto as bandas dos estiramentos ν_{ass} em 1631 cm⁻¹ e 1392 cm⁻¹ (ν_s), são atribuídas ao grupo COO⁻ da porção da *N*-ftaloil-glicina. O complexo $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ apresentam os valores médio de $\Delta[\nu_{as}(\text{C=O})-\nu_s(\text{C=O})]$ igual a 204 e 181 cm⁻¹, evidenciando um modo misto de coordenação quelato em ponte, como proposto por Philips[3] . Na [Tabela A1](#) estão apresentados os principais modos vibracionais encontrados nos espectros dos compostos carboxilatos.

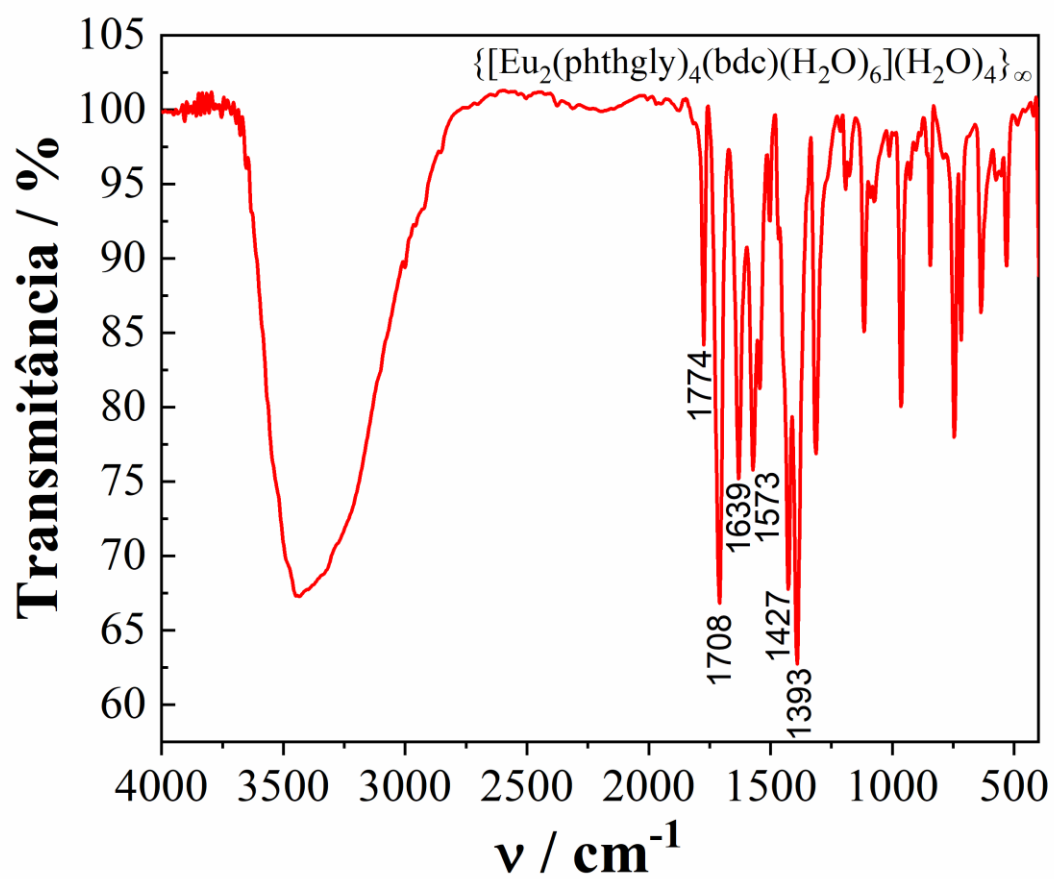


Figura 2.11. Espectro de infravermelho para o complexo $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$

2.4.4. Análises Termogravimétricas

As propriedades térmicas dos ligantes foram realizadas por meio de medidas de termogravimétricas e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas TG e DSC foram registradas no intervalo de 30 a 400°C, em atmosfera de nitrogênio (N₂), com fluxo de 50 cm³.min⁻¹, utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹. Como pode ser observado na [Figura 2.12a](#), a curva de TG do ligante cblgly exibe eventos de decomposição em duas etapas. A primeira etapa ocorre entre 60-134°C e resulta em uma perda de massa de 8%, correspondendo a saída de uma molécula de água intramolecular, como ilustrado na [Figura 2.12c](#). Esse comportamento, reflete a formação do ligante phtgly, após o processo de desidratação, o que é consistente com a similaridade da curva de TG, apresentados na [Figura 2.12b](#). O segundo evento de perda de massa ocorre em temperaturas superiores a 200°C, e está associadas aos processos de sublimação do ligante phtgly formado. As curvas de DSC dos ligantes cblgly e phtgly apresentadas nas [Figura 2.12a e c.](#), mostram picos endotérmicos a 199 °C associado ao ponto de fusão do ligante phtgly.

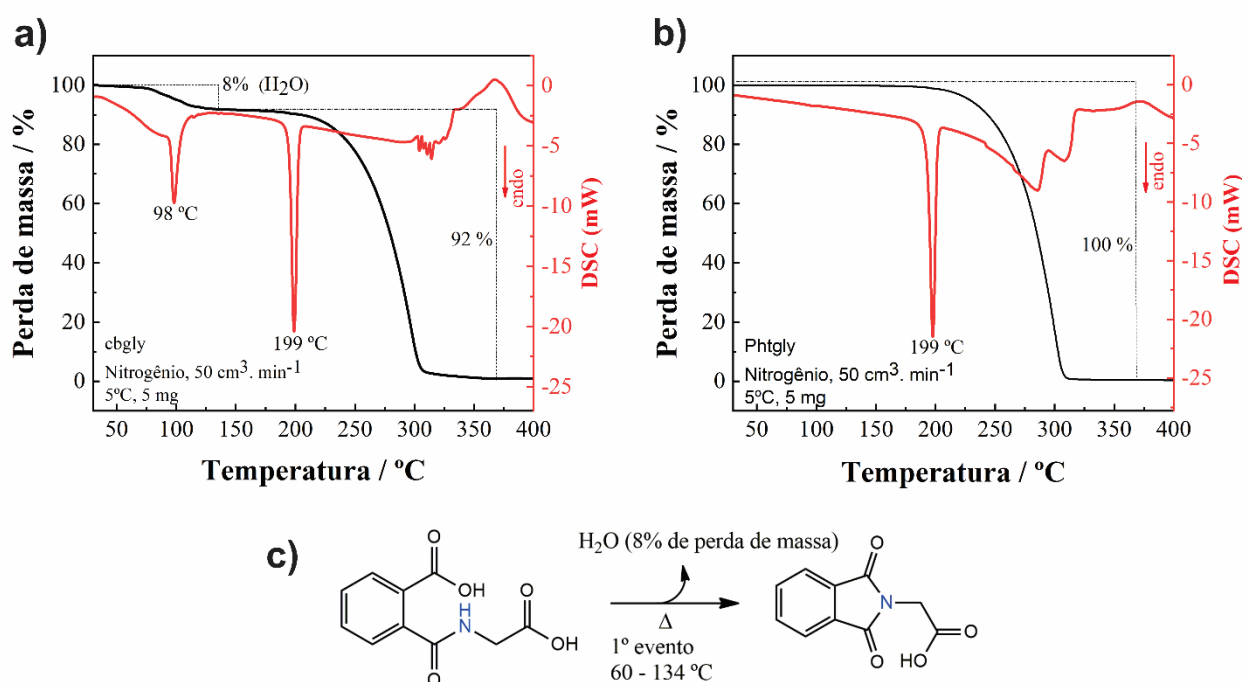


Figura 2.12. Curvas de TG/DSC para os ligantes (a) *N*-(2-Carboxilbenzoil) glicina (cbgly) , (b) *N*-Ftaloylglicina (phtgly) adquirida no interval de 30 a 400 °C com taxa de 5 °C·min⁻¹ com fluxo de 50 mL·min⁻¹ com atmosfera de nitrogênio e (c) mecanismo de conversão do ligante cblgly para phtgly

As propriedades térmicas dos compostos de Ln^{3+} contendo os ligantes carboxilatos *N*-ftaloil-glicina(phthgly), *N*-(2-Carboxilbenzoil) glicina (cbgly) e ácido 1,4-benzoldicarboxílico(bdc), denominados neste trabalho como **CP-1**, **CP-6** e **CP-7**, respectivamente, foram estudadas de forma simultânea por Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). As medidas foram registradas no intervalo de 30 a 800°C sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 cm³.min⁻¹ ou sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 cm³.min⁻¹. Como pode ser observado, na curva TG para o composto **CP-1** (Figura 2.13a), exibe dois eventos de perda de massa, os quais podem ser atribuídos ao processo de desidratação devido à liberação de moléculas de água de cristalização e de coordenação nos intervalos de 80 a 110°C e de 150 a 180°C, respectivamente. Por outro lado, na curva TG do composto **CP-6** (Figura 2.13b), é observado apenas um evento de perda de massa na faixa de 80 a 120°C, resultante da saída desses dois tipos de moléculas de água. Este comportamento está intimamente relacionado às interações de ligações de hidrogênio formadas por moléculas de água de cristalização. Conforme será discutido nos dados de difração de raios X de monocristal (seção 2.4.5), as distâncias entre os átomos de oxigênio envolvidos nas ligações de hidrogênio são mais curtas no sistema carboxilato misto do que no composto **CP-1**. É importante ressaltar que existem três ligações de hidrogênio para cada molécula de água na rede em ambas as classes de estruturas investigadas. Porém, para complexos contendo tanto phthgly quanto cbgly, além de ligações de hidrogênio envolvendo moléculas de água em rede, também há interações com um átomo de oxigênio dos grupos amida e carboxilato, que são doadores mais efetivos do que os átomos de oxigênio do grupo imida envolvidas nas ligações de hidrogênio no composto **CP-1**. Propriedades térmicas semelhantes são observadas nos materiais dopados $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ (Apêndice A, Figuras A.2 – A.4). Todos os processos de desidratação correspondem a picos endotérmicos nas curvas de DTA. Vale a pena notar que não foram observadas alterações significativas nas propriedades térmicas para diferentes sistemas de dopagem com lantanídeos (Figuras A.2 – A.4).

A Tabela 2.6 apresenta os intervalos de temperatura, perdas de massa e os valores experimentais e calculados para os resíduos ao final da termodecomposição. O processo de termodecomposição dos complexos de Ln^{3+} comumente resulta na formação do óxido de lantanídeo (Ln_2O_3) como produto. Ao analisar os compostos listados na Tabela 2.6, observa-se que o valor do resíduo de 23,38% está concordante com a porcentagem esperada considerando apenas formação de Ln_2O_3 .

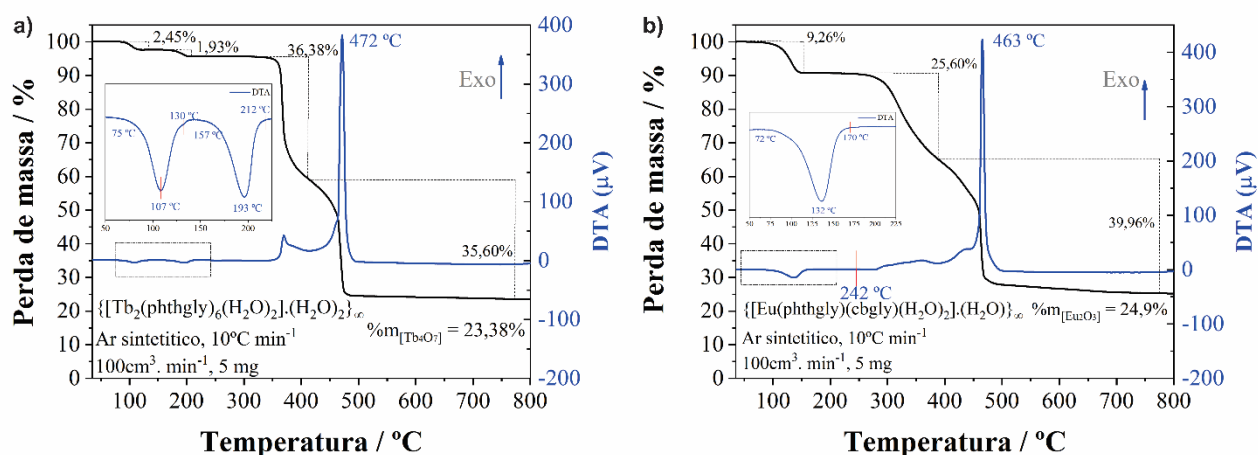


Figura 2.13 Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) para os polímeros de coordenação: a) $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_\infty$ e b) $\{[Eu(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$.

Tabela 2.6 Dados termoanalíticos dos polímeros de coordenação registrados sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

Composto	T ₁ -T ₂ °C	Teo.(Exp.) m%	T ₃ -T ₄ °C	Δm m%	R _{Teo} (R _{exp}) m%
$\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_\infty$	35-236	4,46(4,38)	340-700	72,00	23,15(23,38)
$\{[Eu_{0,25}Tb_{0,75}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$	69-166	8,49(8,76)	251-520	60,74	(29,59)
$\{[Eu_{0,50}Tb_{0,50}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$	65-164	8,51(7,38)	254-593	59,10	(30,88)
$\{[Eu_{0,75}Tb_{0,25}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$	83-161	8,53(8,54)	259-696	62,56	(27,72)
$\{[Eu(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$	65-200	8,56(9,26)	250-598	63,75	27,87(24,5)

- Análise Térmica realizada em atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 cm³.min⁻¹

A [Figura 2.14](#) mostra as curvas termogravimétricas (TG) e a termogravimétrica derivada (DTG) para o sistema de coordenação **CP-7**. Em geral, o perfil dessas curvas é semelhante ao obtido para **CP-8** ([Figura A.5](#)). Como pode ser observado nas curvas TG, os dois eventos consecutivos de perda de massa na região de 55 a 123 °C podem ser atribuídos à liberação de moléculas de água de cristalização e de coordenação, respectivamente. Esses eventos térmicos correspondem a dois picos endotérmicos na curva DTG. Além disso, o produto anidro apresenta estabilidade térmica até aproximadamente 350 °C. Acima dessa temperatura, ocorrem vários eventos térmicos consecutivos, embora a decomposição térmica completa não seja alcançada mesmo a uma temperatura de 900 °C.

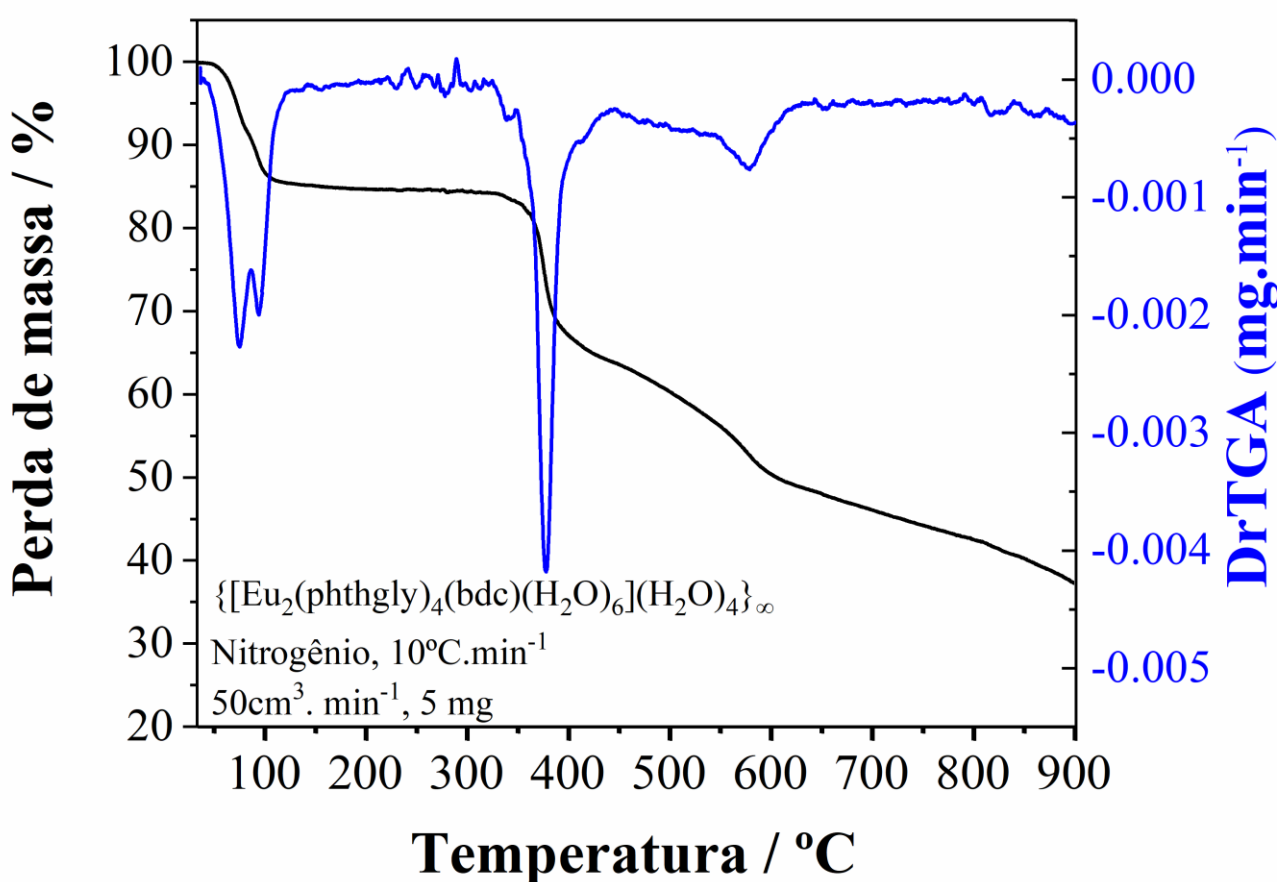


Figura 2.14. Análise termogravimétrica (TGA) e análise diferencial termogravimétrica (DrTGA) do complexo $\{[Eu_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$

2.4.5. Estrutura de raio X (método de monocristal)

Os monocristais dos complexos $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (**CP-1**) e $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (**CP-8**) foram investigados por difração de raios-X pelo método do monocristal. De acordo com os dados de difração de raios X, os compostos CP-1 e CP-8 cristalizam-se no grupo espacial $P\bar{1}$, na forma de uma cadeia polimérica unidimensional de unidades dinucleares. Os detalhes dos parâmetros para coleta de dados, determinação e refinamento da estrutura encontra-se resumido na [Tabela 2.7](#). É importante mencionar que até agora os compostos Ln-phthgly só foram obtidos na forma de materiais carboxilatos mistos. Assim, com base em nosso conhecimento, esta é a primeira vez que a estrutura de difração de raios X de um composto Ln-phthgly sem a presença de ligante carboxilato adicional foi apresentada.

Tabela 2.7 Dados cristalinos e refinamento da estrutura para os compostos $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ e $\{[\text{Ln}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (Ln= Eu e Gd).

	CP-1	CP-8	CP-9
Fórmula empírica	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{13}\text{Tb}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Eu}_2\text{N}_4\text{O}_{34}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Gd}_2\text{N}_4\text{O}_{34}$
Massa molecular (g mol^{-1})	807,44	1536,88	1547,46
Temperatura (K)	299(2)	296(2)	296(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$
a/Å	7,590(4)	9,4790(3)	9,4741(5)
b/Å	14,594(8)	13,0906(5)	13,0703(6)
c /Å	15,582(8)	13,1430(4)	13,1463(7)
α /°	115,793(18)	111,7930(10)	111,889(2)
β /°	92,634(19)	104,4250(10)	104,406(2)
γ /°	104,752(19)	96,3000(10)	96,303(2)
Volume (Å ³)	1478,3(13)	1429,00(8)	1425,41(13)
Z	2	1	1
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	2,472	2,279	2,411
Dimensões do cristal (mm)	0,550 x 0,150 x 0,120	0,370 x 0,170 x 0,090	0,200 x 0,140 x 0,030
θ (Min., Max) (°)	1,476 to 27,540 -9 ≤ h ≤ 9	1,719 to 26,547 -11 ≤ h ≤ 11	1,723 to 26,594 -11 ≤ h ≤ 11
Index	-18 ≤ k ≤ 18 -20 ≤ l ≤ 20	-16 ≤ k ≤ 16 -16 ≤ l ≤ 16	-16 ≤ k ≤ 16 -16 ≤ l ≤ 16
Reflecções coletadas	92372	28120	39441
Dados/Restrições/Parâmetros	6493/0/451	5910/0/453	5913/0/453
Absorption correction	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Goodness-of-Fit on F ²	1,069	1,126	1,121
Índices R final ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0417$ $wR_2 = 0,1122$	$R_1 = 0,0161$ $wR_2 = 0,0364$	$R_1 = 0,0155$ $wR_2 = 0,0343$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,0755$ $wR_2 = 0,1323$	$R_1 = 0,0193$ $wR_2 = 0,0389$	$R_1 = 0,0188$ $wR_2 = 0,0367$

O ambiente químico da primeira esfera de coordenação do **CP-1** é formado por oito átomos de oxigênio provenientes dos ligantes phthgly e da molécula de H₂O. Nesse caso, as moléculas de phthgly estão ligadas ao íon Tb³⁺ por três modos de coordenação diferentes, a saber, quelante bidentado (η_2) (O1C, O2C, O1B, O2B) com comprimento de ligação Tb³⁺-O (2,336 e 2,444 Å), bidentado quelante em ponte ($\mu_2-\eta^2: \eta^1$) (O2B) (2,476 e 2,525 Å) e bidentado em ponte ($\mu_2-\eta_1: \eta_1$) (O1A, O2A) (2,281 e 2,362 Å), resultando em cadeias em zigue-zague que se propagam em uma direção ([Figura 2.15a](#)). Além disso, uma molécula de água completa a primeira esfera de coordenação (O1W) com comprimento de ligação de 2,381 Å, enquanto duas moléculas de H₂O agem como molécula de cristalização. Conforme observado a partir dos dados estruturais de **CP-1**, os poliedros das unidades dinucleares estão ligados por meio de uma aresta comum ([Figura 2.15b](#)). O poliedro de coordenação {TbO₈} pode ser classificado como dodecaedro triangular (TDD-8, CShM = 3,621), de acordo a análise estrutural realizada no software SHAPE. Apesar da assimetria em torno de cada íon Tb³⁺, o centro de inversão localizado entre esses poliedros torna as duas unidades de íons metálicos equivalentes do ponto de vista espectroscópico. Além disso, a distância Tb³⁺-Tb³⁺ mais curta é igual a 4,128 Å, enquanto de 4,680 Å entre íons Tb³⁺ de unidades dimericas adjacentes.

A análise do empacotamento cristalino revela que a estrutura é estabilizada principalmente por ligações de hidrogênio envolvendo molécula de água de cristalização na rede (O2W) e moléculas de água coordenadas (O1W), e átomos de oxigênio não coordenados das porções imida do ligante phthgly ([Figura 2.16](#)). Nenhuma interação $\pi \cdots \pi$ envolvendo moléculas de cadeias diferentes foi observada. No entanto, podem ser encontradas ligações de hidrogênio não usuais entre o átomo de oxigênio não coordenado (O3) e o hidrogênio do grupo aromático do ligante phthgly pertencente a cadeias diferentes (2,654 Å), interação C-H(fenil) $\cdots$ O. Na [Tabela 2.8](#), encontram-se os comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo CP-1 ($\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$).

Como é bem conhecido na literatura[38], uma transferência eficiente de energia do Tb³⁺ para o Eu³⁺ pode ocorrer para curtas distâncias entre esses íons. Levando este aspecto em consideração, nosso interesse foi preparar novos materiais luminescentes dopados com este íon lantanídeo para investigar esse processo de transferência de energia. No entanto, a adição de íons Eu³⁺ para obtenção de materiais dopados resultou em compostos de ligantes mistos $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ com uma estrutura similar ao reportado em trabalho do nosso grupo [17]. É importante enfatizar que esta classe de ligantes pode existir em equilíbrio e sofrer reações dependendo das propriedades do meio reacional, como acidez e basicidade.

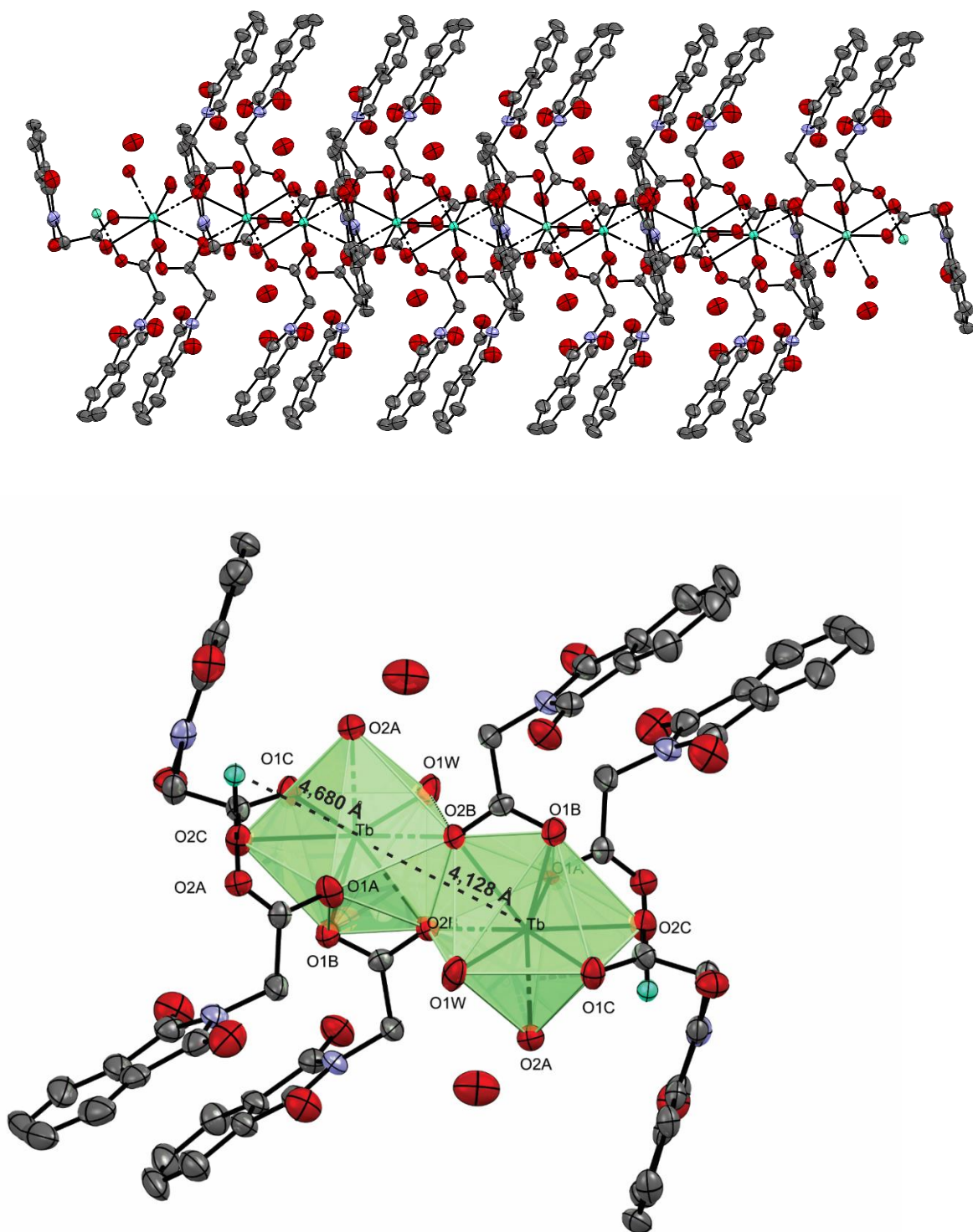


Figura 2.15: a) Estrutura do polímero de coordenação CP-1 ao longo do eixo b em ORTEP (50% de probabilidade) b) Poliedro de coordenação dos íons Tb^{3+} nas unidades do CP-1 (Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza).

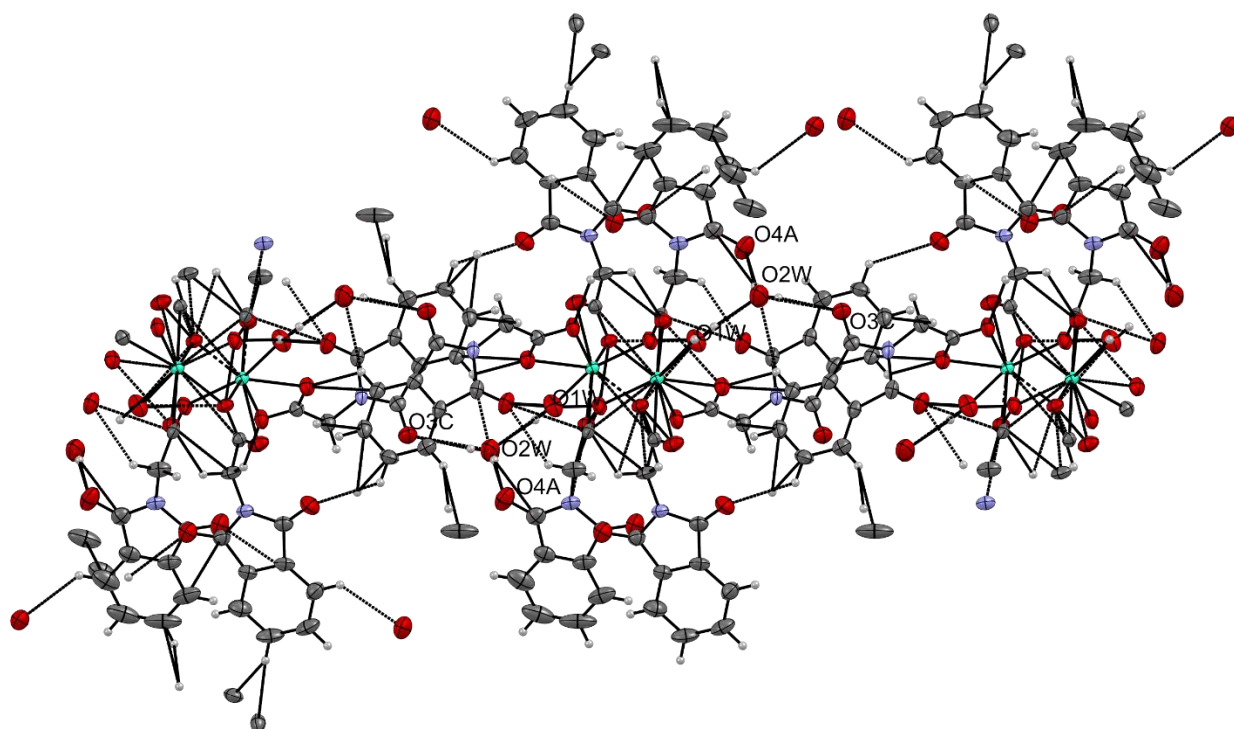


Figura 2.16. Interações intermoleculares presentes na rede cristalina do complexo $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$

Tabela 2.8. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb³⁺ no complexo {[Tb₂(phthgly)₆(H₂O)₂](H₂O)₂}_∞

Comprimento de ligação (Å)			
Tb-O(1W)	2,380 (4)	Tb-O(2B)	2,526 (4)
Tb-O(1C)	2,366 (4)	Tb-O(2A)	2,362 (4)
Tb-O(2C)	2,444 (4)	Tb-O(1A)	2,282 (4)
Tb-O(1B)	2,476 (4)		
Ângulos de ligação (°)			
O(1A)-Tb-O(2A)	104,02(15)	O(1C)-Tb-O(1W)	75,41(16)
O(1A)-Tb-O(1C)	130,46(14)	O(1C)-Tb-O(2B)#2	150,13(13)
O(1A)-Tb-O(2B)#2	77,87(15)	O(1C)-Tb-O(2C)	54,36(12)
O(1A)-Tb-O(1W)	153,94(17)	O(1C)-Tb-O(1B)	79,24(15)
O(1A)-Tb-O(2B)	86,38(14)	O(1C)-Tb-O(2B)	118,29(13)
O(2A)#1-Tb-O(1C)	79,99(14)	O(1B)-Tb-O(2B)	51,80(12)
O(2A)#1-Tb-O(2B)#2	83,96(14)	O(2C)-Tb-O(1B)	74,22(14)
O(2A)#1-Tb-O(1W)	81,37(17)	O(2C)-Tb-O(2B)	124,09(13)
O(2A)#1-Tb-O(1B)	158,88(15)	O(2B)#2-Tb-O(2C)	151,21(13)
O(2A)#1-Tb-O(2B)	145,39(13)	O(2B)#2-Tb-O(1B)	116,41(13)
O(2A)#1-Tb-O(2C)	90,52(14)	O(2B)#2-Tb-O(2B)	65,79(14)

Enquanto na [Figura 2.17a](#) e [Figura A6](#), são apresentadas as estruturas dos polímeros de coordenação dos compostos **CP-8** e **CP-9**, respectivamente. Como pode ser observado, esses compostos são formados por cadeias poliméricas de complexos binucleares simétricos, ligados por moléculas de ligante 1,4-dbc ao longo do eixo a. Cada íon Ln^{3+} (Eu ou Gd) na unidade binuclear é coordenado por nove átomos, incluindo átomos de oxigênio de carboxilato, tanto dos ligantes quelantes phthgly (η_2) (O10 e O11) quanto dos ligantes 1,4-dbc (η_2) (O6 e O7), dois átomos de oxigênio do ligante phthgly em ponte ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$) (O1 e O2), e três átomos de oxigênio das moléculas de água (O3, O4 e O5). Neste caso, todos os ligantes coordenados e as moléculas de água da cadeia polimérica participam de interações de ligação de hidrogênio, proporcionando rigidez estrutural. Como mostrado nas [Figura 2.17 b](#) e [Figura A7](#), ambos os átomos de oxigênio não coordenados (O8 e O9) do grupo ftaloílico dos ligantes phthgly em ponte formam ligações de hidrogênio com uma molécula de água coordenada (O8·····H4B-O2S) e uma molécula de água da rede (O9·····H4B-O4). Além disso, um átomo de oxigênio do grupo carboxilato desses ligantes também interage com uma molécula de água coordenada (O2·····H4A-O4). Os outros ligantes phthgly no dímero mostram que seus átomos de oxigênio formam ligações de hidrogênio com três moléculas de água da rede (O13·····H2S-O1S e O12·····H7S-O4S) ([Figura 2.17 c](#)). Adicionalmente, os oxigênios O5 e O6 das moléculas de água coordenadas formam duas e uma ligação de hidrogênio com moléculas de água da rede, respectivamente. Um átomo de oxigênio de cada grupo carboxilato no ligante 1,4-dbc forma uma ligação de hidrogênio com uma molécula de água da rede (O6·····H3S-O2S) ([Figura A7](#)). Dessa forma, essas interações moleculares de água contribuem para uma estrutura molecular relativamente rígida do polímero de coordenação, evitando torções nos grupos ftaloílicos dos ligantes phthgly. Embora os grupos aromáticos dos ligantes phthgly e 1,4-dbc estejam orientados ao longo do eixo b, não foi observada nenhuma interação significativa de empilhamento π intramolecular nas estruturas dos polímeros de coordenação CP-8 e CP-9. Esse comportamento estrutural é provavelmente devido a dois fatores: os grupos ftaloílicos não são exatamente paralelos e a diferença na planaridade relativa do ligante 1,4-dbc em comparação com os planos dos primeiros. Vale ressaltar que tanto a planaridade quanto à conformação do grupo ftaloílico minimizam o impedimento estérico na primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo. Esse comportamento pode ser a chave estrutural para os polímeros de coordenação mistos de ligantes phthgly.

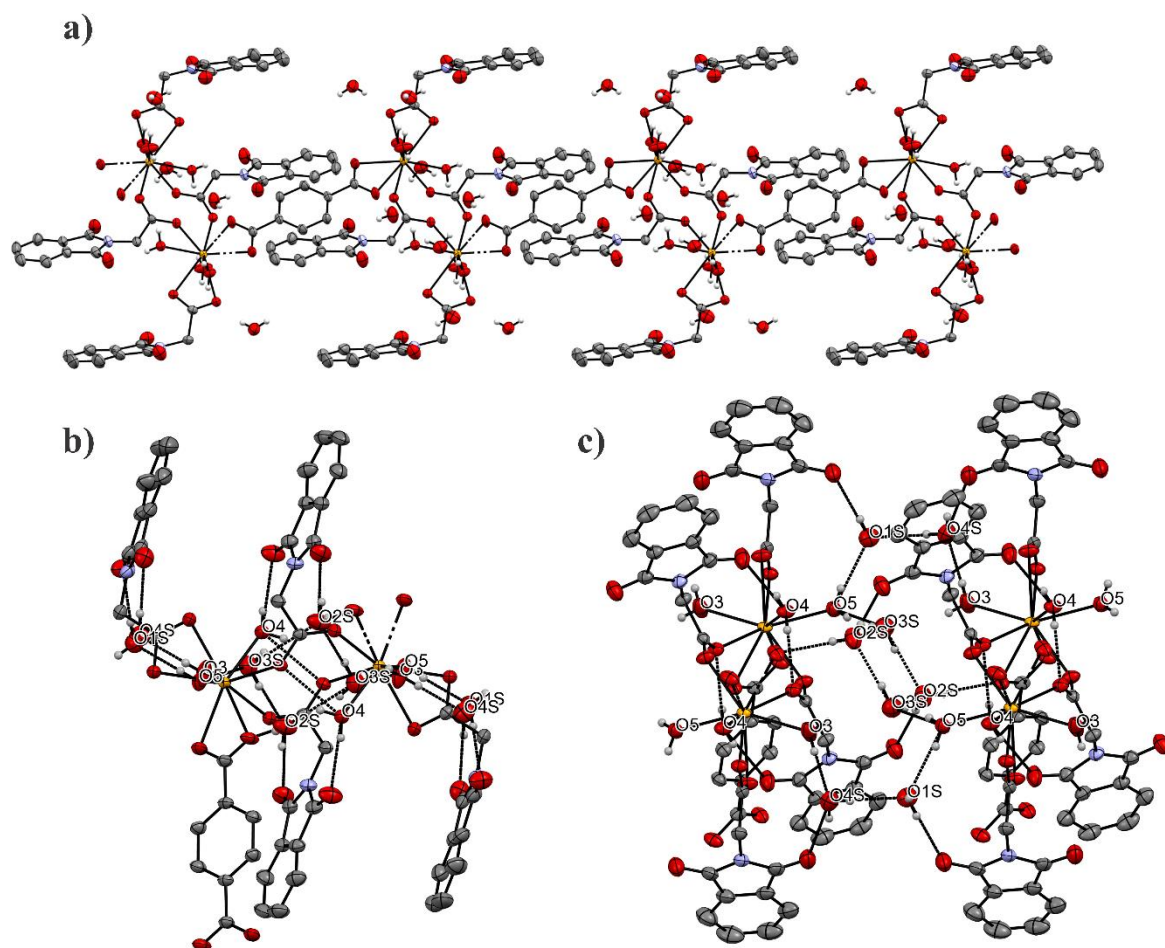


Figura 2.17. Estrutura do polímero de coordenação CP-8 obtida por difração de raios X: a) Empacotamento ao longo do eixo **a**, b) Ilustração das ligações de hidrogênio visualizadas ao longo do eixo **c**. Os elipsoides estão com 50 % de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Carbono (cinza), oxigênio (vermelho), európio (laranja), nitrogênio (azul), hidrogênio (branco).

Vale ressaltar que as unidades binucleares nos polímeros de coordenação **CP-8** e **CP-9** têm um centro de inversão, então os ambientes químicos ao redor dos íons Ln^{3+} são equivalentes. O poliedro de coordenação $\{\text{EuO}_9\}$ nesses sistemas pode ser descrito como um antiprisma quadrado encauzado distorcido (CSAPR-9, CShM = 2,086) [39] ([Figura 2.18](#) e [Figura A8](#)). Algumas distâncias e ângulos de ligação selecionados para os compostos **CP-8** e **CP-9** são apresentados nas [Tabelas 2.9](#) e [A2](#), respectivamente. Como esperado, os comprimentos de ligação Gd-O são ligeiramente menores do que aqueles envolvendo o íon Eu^{3+} , refletindo a diminuição no raio iônico devido à contração dos lantanídeos.

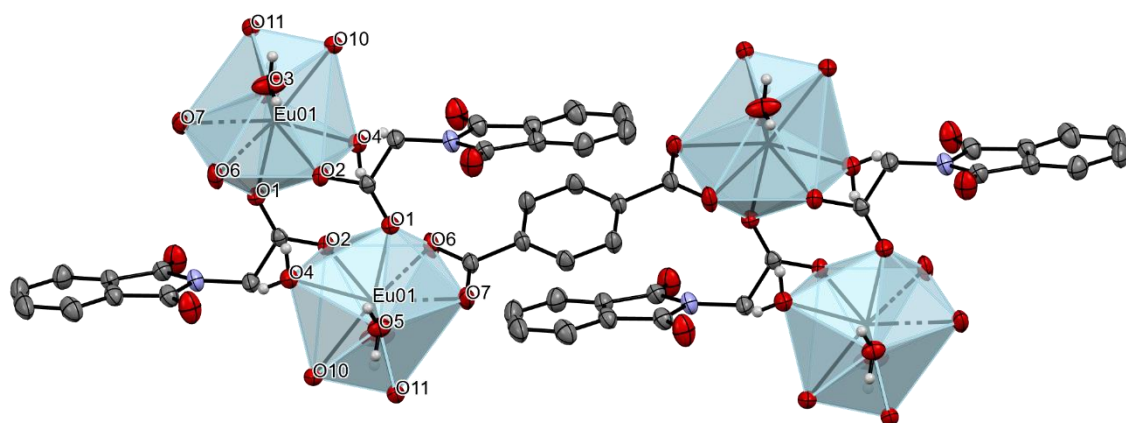


Figura 2.18. Vista da estrutura do composto CP-8 ao longo do eixo c. A figura também mostra a conectividade entre os dímeros através do bdc Apenas dois dos phthgly são mostrados para maior clareza.

Tabela 2.9. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Eu^{3+} no complexo $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$

Comprimento de ligação (Å)			
Eu01-O1	2,441(1)	Eu01-O6	2,478(2)
Eu01-O2	2,418(2)	Eu01-O7	2,444(2)
Eu01-O3	2,487(2)	Eu01-O10	2,503(1)
Eu01-O4	2,502(2)	Eu01-O11	2,480(1)
Eu01-O5	2,459(2)		
Ângulos de ligação (°)			
O1-Eu01-O3	143,40(6)	O4-Eu01-O10	68,66(6)
O1-Eu01-O4	74,61(6)	O4-Eu01-O11	116,13(6)
O1-Eu01-O5	71,61(6)	O4-Eu01-O2	71,44(6)
O1-Eu01-O6	72,10(5)	O5-Eu01-O6	128,37(6)
O1-Eu01-O7	75,66(5)	O5-Eu01-O7	83,09(6)
O1-Eu01-O10	137,92(5)	O5-Eu01-O10	78,79(6)
O1-Eu01-O11	137,88(5)	O5-Eu01-O11	73,20(5)
O1-Eu01-O2	86,90(5)	O5-Eu01-O2	142,66(6)
O3-Eu01-O4	121,78(7)	O6-Eu01-O7	53,03(5)
O3-Eu01-O5	141,57(7)	O6-Eu01-O10	148,83(5)
O3-Eu01-O6	72,77(6)	O6-Eu01-O11	115,10(5)
O3-Eu01-O7	91,25(6)	O6-Eu01-O2	68,48(5)
O3-Eu01-O10	76,09(6)	O7-Eu01-O10	130,00(5)
O3-Eu01-O11	68,46(6)	O7-Eu01-O11	77,84(5)
O3-Eu01-O2	70,89(6)	O7-Eu01-O2	121,51(5)
O4-Eu01-O5	73,54(6)	O10-Eu01-O11	52,38(5)
O4-Eu01-O6	128,38(6)	O10-Eu01-O2	99,91(5)
O4-Eu01-O7	146,67(6)	O11-Eu01-O2	135,11(5)

2.4.6. Difractometria de raios X pelo método do pó (PXRD)

Os padrões de difração de raios X em pó (PXRD) para os materiais de lantanídeos de ligantes mistos $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) estão apresentados na [Figura 2.19](#). Esses difratogramas foram registrados no intervalo de 5 a 50° ao passo de $0,02^\circ$ e foram comparado com os difratogramas dos compostos $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (**CP1**) e aquele calculado a partir dos dados experimentais do complexo $\{\text{Tb}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (**CP2**) [17]. De um modo geral, os difratogramas dos complexos apresentam picos de difração muitos intensos, finos e predominantemente a baixos ângulos. Esses fatos indicam que os materiais são altamente cristalino. Pode-se supor que todos os complexos são isomorfos, uma vez que um único pico nítido e fino em $6,08^\circ \pm 0,12^\circ$ está presente em todos os difratogramas, exceto no sistema **CP-1**.

Uma análise mais detalhada revela um deslocamento de $\pm 0,12^\circ$ entre os picos dos difratogramas dos sistemas dopados $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ ($x = 0,25$ (CP-3), $0,50$ (CP-4), $0,75$ (CP-5)) em comparação com o sistema não dopado $\{\text{Tb}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (**CP2**). Esse fenômeno ocorre como uma consequência de que o ligante cbgly está coordenado a três íons Ln^{3+} diferentes nos compostos de ligantes mistos. Além disso, espera-se que as distâncias $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$ se tornem mais longas ao aumentar a concentração de Eu^{3+} nos materiais dopados, refletindo o maior raio de Eu^{3+} quando comparado ao íon Tb^{3+} . É interessante observar que o padrão experimental de PXRD para o **CP1** e **CP-8** ([Figuras A9-A10](#)) está em boa concordância com os dados simulados, sugerindo sua pureza de fase.

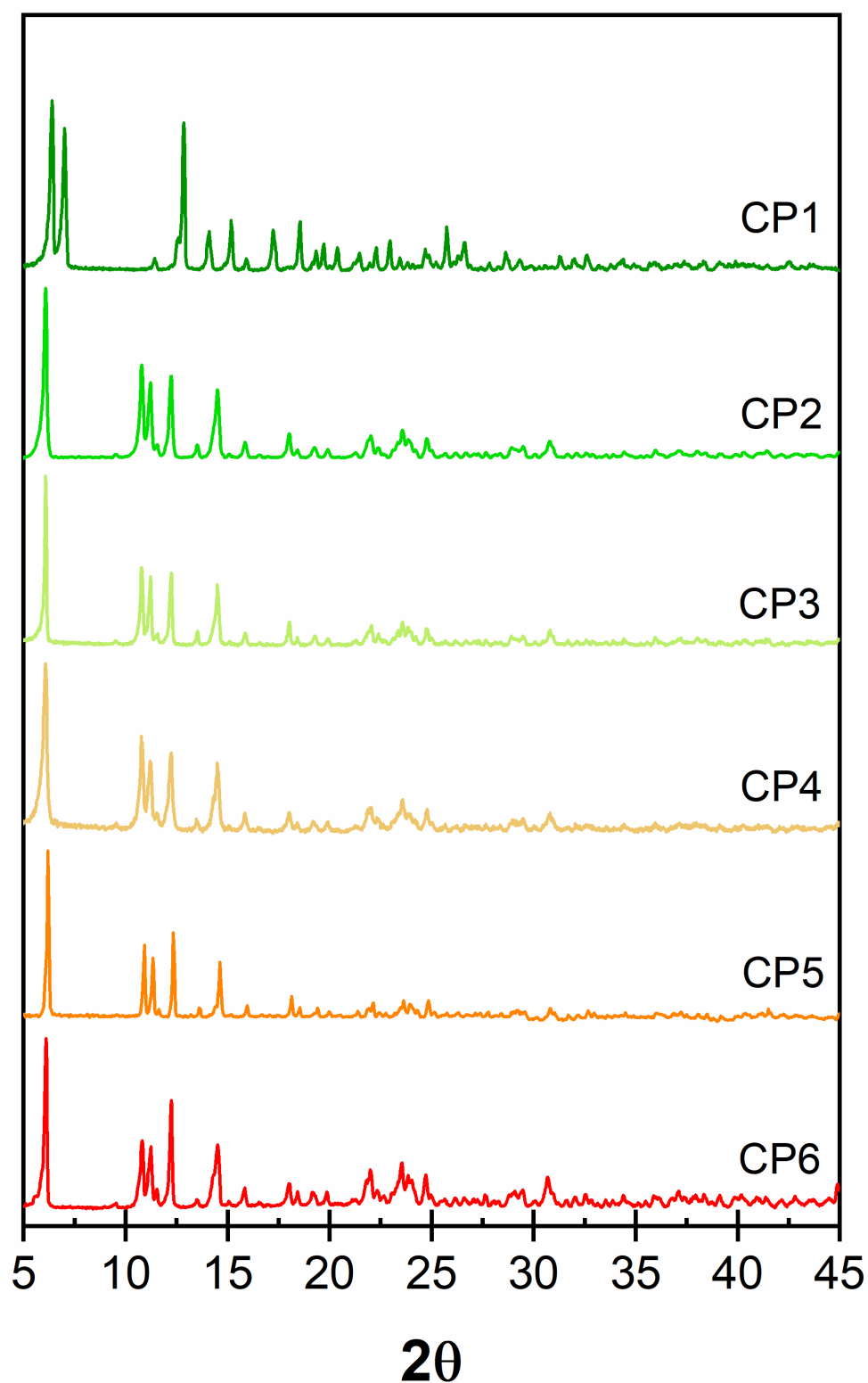


Figura 2.19. Difratoograma de raios X pelo método do pó dos complexos $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP1), $\{\text{Tb}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP2) e $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ ($x = 0,25$ (CP3), $0,50$ (CP4), $0,75$ (CP5) e 1 (CP6))

2.4.7. Estudos Espectroscópicos dos polímeros de coordenação (CP)

Os polímeros de coordenação (CP) sintetizados neste estudo tiveram suas propriedades espectroscópicas investigadas por meio de espectros de excitação, emissão e reflectância difusa. Ao final serão apresentados os processos de transferência de energia intramolecular entre ligantes e íons Ln^{3+} , levando em consideração as transições intraconfiguracionais $4f^N$ e intraligantes (S_n e T_1).

2.4.7.1 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis

Os espectros de reflectância difusa do ligante phthgly, e dos compostos $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ ($x = 0,25$ (CP-3), $0,50$ (CP-4), $0,75$ (CP-5), $1,0$ (CP-6)), no estado sólido foram registrados no intervalo de 200 a 600 nm à temperatura ambiente (Figura 2.20).

Em geral, os espectros dos sistemas são caracterizados pela presença de dois conjuntos de bandas largas, na região de 200-250 nm e de 270 a 350 nm, que podem ser atribuídas às transições eletrônicas intraligantes do tipo singleto $S_0 \rightarrow S_2$ e $S_0 \rightarrow S_1$, respectivamente. Essas bandas exibem alta intensidade devido ao forte caráter $\pi-\pi^*$ [40]. Nos espectros dos compostos CP-3, CP-4, CP-5 e CP-6 é nítido o surgimento de uma banda fina centrada na transição intraconfiguracional $^5D_0 \rightarrow ^7L_6$ (394 nm), do íon Eu^{3+} . É importante mencionar que os compostos $\{\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ e $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (para $x = 0,25$, $0,50$ e $0,75$), exibem perfis espectrais bastante semelhante, sugerindo que não há mudanças significativas nas estruturas eletrônicas dos ligantes com a dopagem do sistema. Neste trabalho a energia do estado singleto excitado de menor energia, S_1 , foi considerada como a energia correspondente a absorbância máxima da banda de maior comprimento de onda ($\lambda_{\text{max}} \sim 34.000 \text{ cm}^{-1}$).

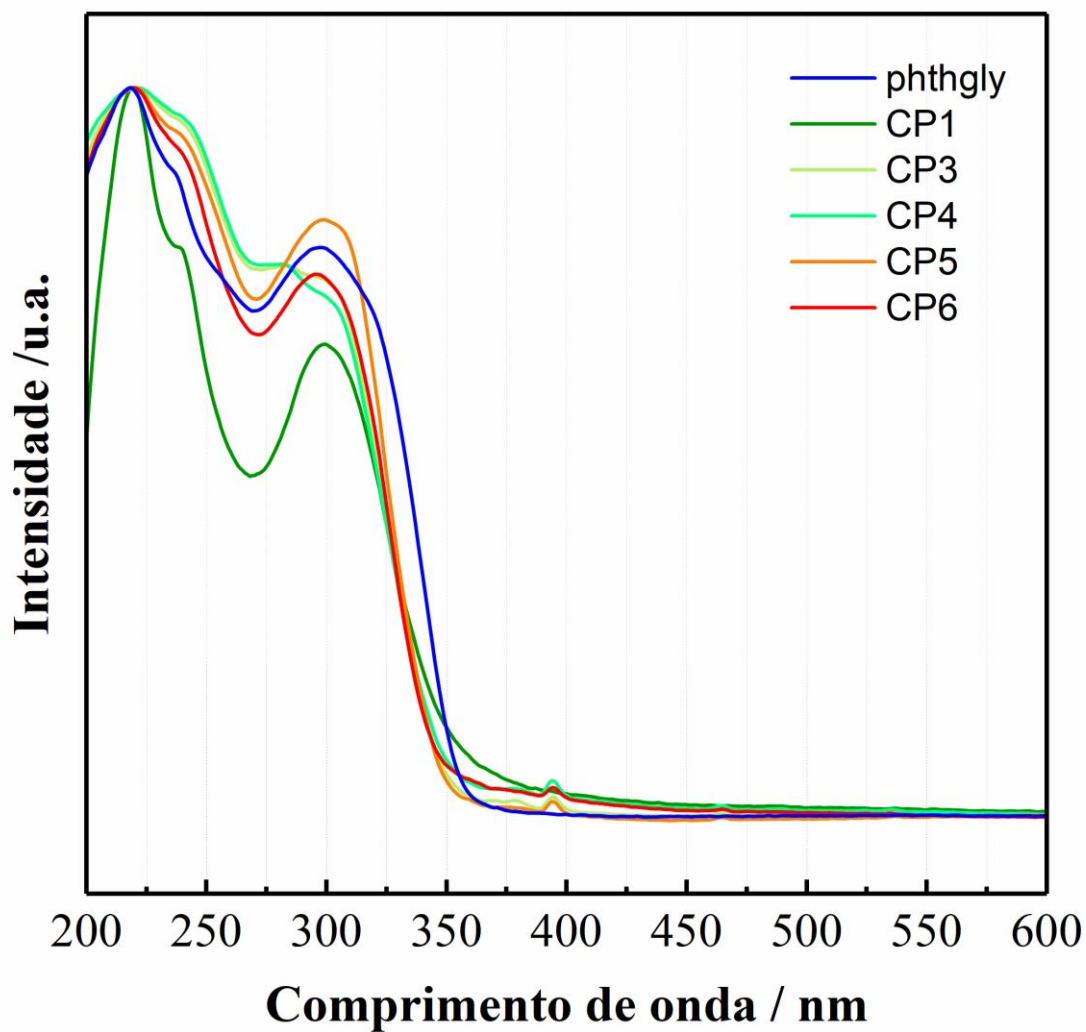


Figura 2.20 Espectros de reflectância difusa dos complexos $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP1), $\{\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP6) e $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ ($x = 0,25$ (CP3), $0,50$ (CP4), $0,75$ (CP5)), no estado sólido, registrados no intervalo de 200 a 600 nm.

2.4.7.2 Espectroscopia de Luminescência dos Complexos de Gd

O grande gap de energia ($\sim 32000\text{ cm}^{-1}$) entre o nível fundamental do íon Gd^{3+} ($^8\text{S}_{7/2}$) e seu primeiro nível excitado ($^6\text{P}_{7/2}$) torna a transferência de energia intramolecular da maioria dos ligantes orgânicos inviável para esse íon [14]. Portanto, a síntese de complexos com íons Gd^{3+} fornece informações cruciais sobre a posição dos níveis tripletos (T_1) dos ligantes. A determinação desses níveis é essencial no desenvolvimento de novos compostos de coordenação luminescentes.

Outro aspecto importante está relacionado à similaridade entre os raios iônicos do íon Gd^{3+} (1,053 Å) dos centros metálicos de Eu^{3+} (1,066 Å) e Tb^{3+} (1,04 Å), quando comparados compostos que possuem o mesmo conjunto de ligantes e número de coordenação. Portanto, sistemas de íon gadolínio torna-se um excelente simulador do ambiente químico desses íons em compostos [15]. Nesse contexto, pode-se antecipar que não haja mudanças significativas na estrutura eletrônica dos ligantes desses dois centros metálicos. Uma consequência direta disso é a utilização dos espectros dos compostos de coordenação do Gd^{3+} para análise e interpretação dos processos de transferência de energia dos Ligantes- Eu^{3+} [16], com base na posição dos níveis de energia dos estados tripletos dos ligantes em relação aos estados excitados do centro metálico.

Os espectros de emissão dos compostos de Gd^{3+} foram registrados entre 380-650 nm a temperatura de 77 K, com excitação na transição intraligante em 370 nm. Esses espectros foram registrados resolvidos no tempo com um retardo de 1,0 ms (Figura 2.21). Este procedimento eliminou as contribuições da banda de fluorescência ($\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$), que pode se sobrepor à banda de fosforescência. Em geral os espectros dos compostos $\{[\text{Gd}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ e $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ apresentam banda largas, atribuída à transição entre estado triplete e singleto ($\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$) dos ligantes orgânicos phthgly, cbgly e bdc. Ainda no espectro do complexo de $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$, observa-se um sinal na região de aproximadamente 542 nm devido à presença de impurezas destes sistemas com o íon Tb^{3+} [17], [19], [38].

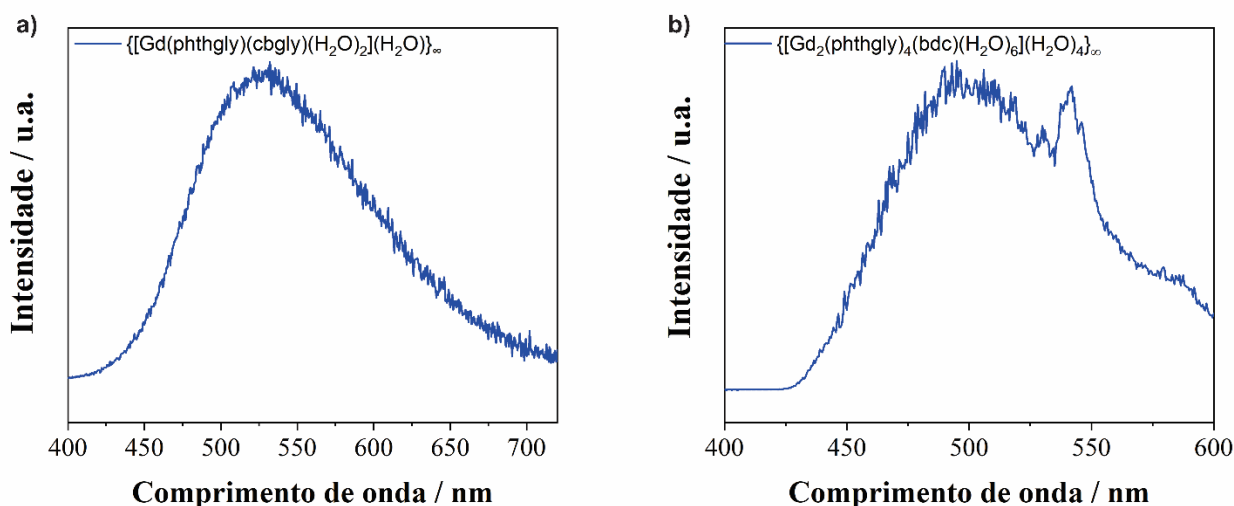


Figura 2.21 Espectros de emissão dos complexos $\{[\text{Gd}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ e $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$, no estado sólido com excitação em 370 nm, registrados a 77 K

Aplicamos a transformada de Jacobiana aos espectros de fosforescência (Figura 2.21) para converter os dados para uma escala mais conveniente (cm^{-1}), fazendo uso do código de Python descrito na literatura [41], observando-se que os compostos $\{[\text{Gd}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ e $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ exibem baixas energias do estado T_1 em aproximadamente 18371 e 19717 cm^{-1} , respectivamente (Figuras A11-A12). Embora estes estados T_1 estejam localizados em energias mais altas que o nível 5D_0 (17300 cm^{-1}) do íon Eu^{3+} , o sistema $\{[\text{Gd}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ apresenta o estado tripleto com energia ligeiramente inferiores ao nível 5D_1 (19000 cm^{-1}) dos íons Eu^{3+} . Esta posição energética do estado tripleto (entre os níveis 5D_0 e 5D_1) não favorece a transferência de energia do ligante para o Eu^{3+} , mas favorece a retrotransferência de energia do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{ligante}$, levando a baixos rendimentos quânticos absolutos, Q_{Eu}^L [42]. Uma alternativa estudada foi a utilização dos íons Tb^{3+} como precursor, uma vez a posição energética da transição doadora $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (17129 cm^{-1}) e íons Eu^{3+} como elemento dopante, com a transição aceitadora ($^7F_1 \rightarrow ^5D_1$), apresentam em perfeitas condições de ressonância para transferência de energia de $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [38], [43]. Por outro lado, o composto $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$, é mais eficiente no processo de sensibilização da luminescência dos compostos de Eu^{3+} .

2.4.7.3 Espectroscopia de Luminescência dos Complexos de Eu e Tb

A investigação das propriedades fotofísicas dos compostos carboxilatos dos íons Ln^{3+} foram conduzidas por meio da análise dos espectros de excitação e emissão, e das curvas de decaimento de luminescência do estado emissor, os quais foram registrados à temperatura ambiente (~ 298 K).

O espectro de excitação dos compostos $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP-1), $\{\text{Tb}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP-2), $\{\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP-6), $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (para $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$) (CP-3, CP-4, CP-5) apresentados nas Figuras 2.22, enquanto o espectro de excitação do complexo de $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (CP-8), está apresentado na Figura 2.23. Esses espectros foram registrados no estado sólido, no intervalo espectral de 250 à 600 nm, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~ 545 nm) para Tb^{3+} e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (617 nm) para Eu^{3+} . É importante frisar que os dados espectroscópicos do composto $\{\text{Tb}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP-2) foram publicados por Teotonio e colaboradores [17]. Assim os dados desse composto são apresentados para fins de comparação com os resultados dos compostos estudados nesse trabalho. Todos os espectros de excitação exibem bandas larga e intensas na região espectral de 250 a 350 nm, decorrentes das transições entre os estados eletrônicos do tipo singlete $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_n$ centradas nos ligantes. Como evidenciado pela presença dessas bandas intensas em uma ampla gama espectral, destaca-se o potencial dos ligantes orgânicos como sensibilizadores.

Além dessas transições intraligantes é possível observar a presença de bandas finas referentes às transições intraconfiguracionais- $4f^N$, envolvendo o nível $^7\text{F}_6$ e os seguintes multipletos excitados $^{2S+1}\text{L}_J$ do íon Tb^{3+} : $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ ($\sim 367,85$ nm), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ ($\sim 376,91$ nm) e $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ($\sim 486,89$ nm) referente aos compostos **CP-1** e **CP-2**. É importante observar que as bandas largas das transições intraligantes apresentam uma intensidade relativa maior em comparação com as bandas finas centradas na configuração eletrônica $4f^8$ do íon Tb^{3+} , o que evidencia uma excitação indireta do íon Tb^{3+} via ligante phthgly bastante eficiente [44]. Devido à sua maior intensidade, a banda larga sobrepõe uma série de bandas estreitas e de baixa intensidade centradas no íon Tb^{3+} [45], [46].

Os espectros de excitação dos compostos de Eu^{3+} (**CP-6** e **CP-8**), é constituído por bandas estreitas características das transições intraconfiguracionais- $4f^6$ do Eu^{3+} : $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (362 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$ (375,5 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (394,5 nm), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (416 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (465 nm) e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (535,5 nm). É notável que as intensidades relativas da banda da transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ são bastante similares àquelas atribuídas à transição do ligante orgânico. Com base nesse resultado, demonstra-se que transferência de energia dos ligante o phthgly e o cbgly para o íon Eu^{3+} ($\text{L} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) é menos eficiente do que o processo para o íon Tb^{3+} (**CP-2**), conforme já relatado para outros carboxilatos alifáticos e saturados

[47], [48]. Esse comportamento está de acordo com os dados de fosforescência do complexo análogo de Gd^{3+} (CP-9), que indicaram a posição do baricentro de energia do nível T1 do ligante em torno de 18371 cm^{-1} . Neste caso, há umas melhores condições de ressonância com os níveis excitados do íon Tb^{3+} aceitador, aproximadamente 1242 cm^{-1} acima do nível 5D_4 e ligeiramente abaixo do nível 5D_1 do íon Eu^{3+} .

Como alternativa à sensibilização pouco operativa do íon Eu^{3+} nessa classe de compostos, foi investigado a influência do Tb^{3+} na emissão do Eu^{3+} e obter informações sobre o mecanismo de transferência de energia ($T_1 \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$) nos materiais dopados com íons Eu^{3+} $\{Eu_xTb_{(1-x)}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ (para $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$).

Os perfis dos espectros de excitação desta classe dependem de qual íon Ln^{3+} a emissão está sendo monitorada (Figura 2.22). Ao monitorar a intensidade da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ($\sim 544\text{ nm}$) do íon Tb^{3+} , os espectros de excitação apresentam perfis semelhantes ao do polímero de coordenação $\{Tb(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ (CP-2) [17]. Esse dado indica que o íon Eu^{3+} dopado no material Tb^{3+} não está alterando significativamente as propriedades estruturais e eletrônicas dos ligantes coordenados, corroborando com os dados de difração de raios X. Por outro lado, quando a intensidade da transição intraconfiguracional-4f do tipo $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (617 nm) do íon Eu^{3+} é monitorada, algumas mudanças espectrais podem ser observadas, em comparação com o espectro de excitação dos materiais não dopados (CP1, CP2 e CP6). Surpreendentemente, mesmo para 25% em mols de material dopado com íons Eu^{3+} , a intensidade das bandas de emissão centradas no íon Eu^{3+} são comparáveis àquelas dos íons Tb^{3+} . Esse resultado indica que as propriedades de luminescência do íon Eu^{3+} nos materiais dopados $\{Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ (para $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$) é significativamente dependem da transferência de energia $Tb^{3+}-Eu^{3+}$. Vale destacar que as intensidades dessas bandas atribuídas às transições do íon Tb^{3+} diminuem significativamente com a quantidade de Eu^{3+} no polímero de coordenação, refletindo a diminuição da ocorrência $Tb^{3+}-Eu^{3+}$ em distâncias mais curtas. Os dados espectrais também mostram que é possível realizar excitação seletiva nos íons lantanídeos para obter informações mais detalhadas sobre os processos de transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} .

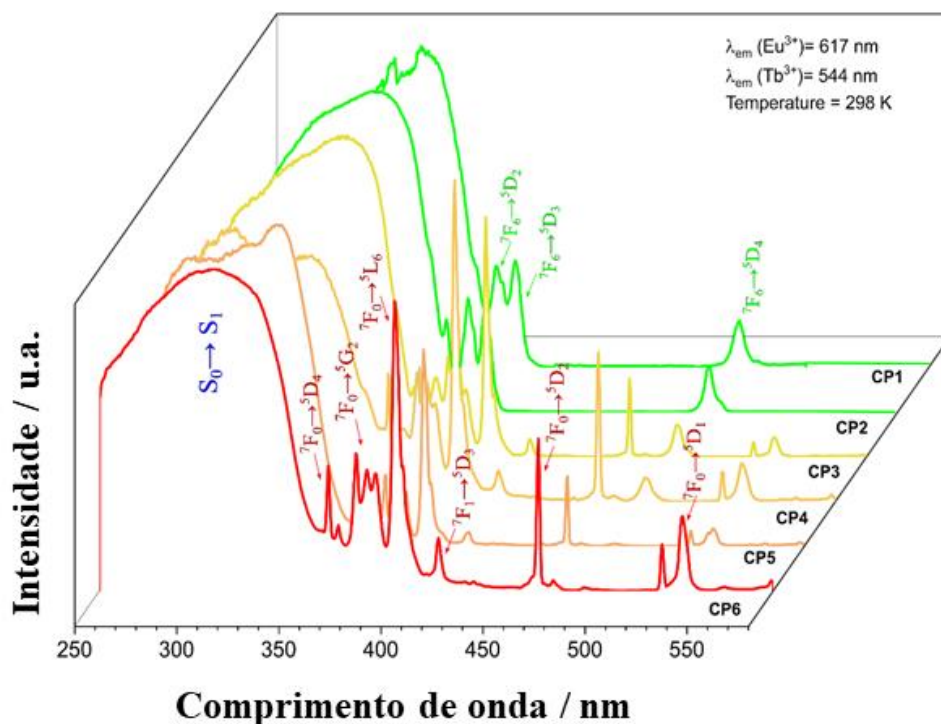


Figura 2.22. Espectros de excitação dos complexos de $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP1), $\{\text{Tb}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP2), $\{\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP6), $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$, para $x = 0,25$ (CP3), $0,50$ (CP4) e $0,75$ (CP5)) no estado sólido, registrados a 298 K, no intervalo de 250 a 590 nm com emissão monitorada nas transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (Tb^{3+}) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}).

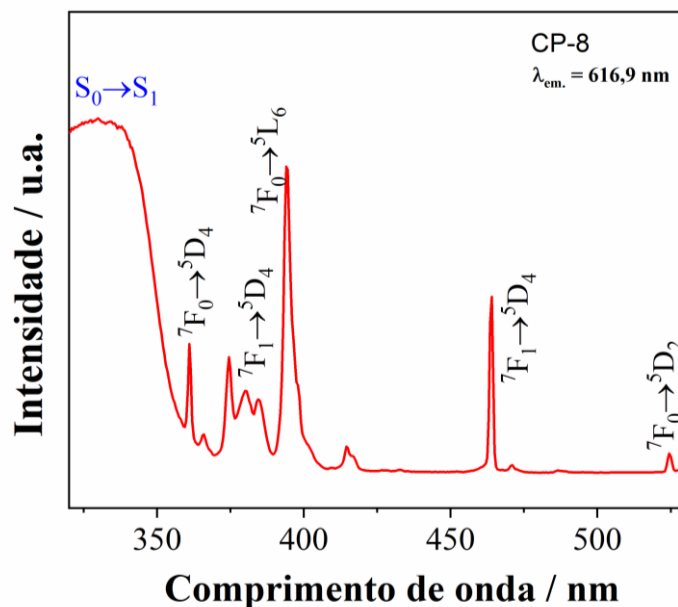


Figura 2.23. Espectros de excitação dos complexos de $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (CP-8), no estado sólido, registrados a 298 K, no intervalo de 250 a 590 nm com emissão monitorada nas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+})

As Figuras 2.24a,b e Figura A12, exibem os espectros de emissão de $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP-1), $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$, $x = 0,25$ (CP3), $0,50$ (CP4), $0,75$ (CP5) e $1,0$ (CP6)), sob excitação na transição do ligante $S_0 \rightarrow S_1$ em torno de 330 nm e excitação seletiva nos íons Tb^{3+} ou Eu^{3+} , respectivamente. A Figura 2.25 apresenta o espectro do complexo de $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (CP-8), sob excitação no ligante em torno de 330 nm. Todos os espectros foram registrados à temperatura ambiente. Como pode ser observado, os espectros não exibem a banda larga devido à fosforescência dos ligantes phthgly, cbgly ou bdc, sugerindo que os processos de transferência de energia intramoleculares do estado tripleto desses ligantes para os níveis excitados do Ln^{3+} são operativas via canal: $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$.

O espectro de emissão dos compostos de Eu^{3+} CP-6 (Figura 2.24a) e CP-8 (Figura 2.25) sob excitação a 330 nm exibem perfis semelhantes, sugerindo um ambiente químico de baixa simetria em torno do íon Eu^{3+} . Em geral, são formados por bandas estreitas das transições intraconfiguracionais centradas no íon Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (~578 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (~560 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (~630 nm) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (~700 nm), sendo dominado pela intensidade da transição sensível (hipersensível) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (612 nm) ao ambiente químico do íon Eu^{3+} . É importante ressaltar que o número máximo de componentes $(2J+1)$ é encontrado para todas essas bandas, sugerindo um ambiente químico de baixa simetria em torno do íon Eu^{3+} . Além disso, o surgimento da banda referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ indica que os grupos de simetria pontual do centro metálico nesses compostos são C_n , C_{nv} ou C_s [49]. O surgimento dessa transição ocorre devido à perturbação do campo cristalino que promove a “mistura dos J’s”. Nesse caso, a mistura ocorre entre os estados ${}^7\text{F}_2$ e ${}^7\text{F}_0$ [50], [51], [52]. Esses resultados concordam com a análise do poliedro de coordenação do CP-8 sugerida usando o software SHAPE 2.1 a partir de dados de difração de raios-X [39]

Perfis espectrais semelhantes podem ser observados para os polímeros de coordenação $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$), sob excitação seletiva na transição intraconfiguracional ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (em 394 nm) do íon Eu^{3+} (Figura A13). Esse resultado indica que nos materiais dopados, os íons Eu^{3+} são encontrados em um ambiente químico semelhante ao do sistema não dopado $\{\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$. Além disso, a ausência de transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} , indica que não está ocorrendo transferência de energia do íon Eu^{3+} para o íon Tb^{3+} . Por outro lado, os espectros de emissão para o polímero de coordenação dopado $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$, registrados sob excitação a 330 nm ($S_0 \rightarrow S_1$) e no Tb^{3+} (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$) a 488 nm (Figura 2.24), exibem bandas estreitas atribuídas aos íons Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$) e Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$). Embora os ligantes phthgly e cbgly sejam bons sensibilizadores para a luminescência do Tb^{3+} , sua emissão verde é significativamente suprimida em materiais dopados com Eu, mesmo sob excitação a 330 nm, como será apresentado na seção 2.4.8. do diagrama de cromaticidade. Conforme observado

no espectro de emissão do polímero de coordenação $\{\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ dopado (Figura 2.24), as intensidades das bandas provenientes das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (Eu^{3+}) são significativamente maiores do que aquelas das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (Tb^{3+}), mesmo em baixa concentração do íon dopante. Esse comportamento pode ser explicado pela alta eficiência na transferência de energia do Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} , levando em consideração a compatibilidade da estrutura energética entre esses íons para atuarem como doador e receptor de energia, respectivamente, assim como uma alta ocorrência das distâncias relativamente curtas entre Tb^{3+} e Eu^{3+} nos materiais estudados. Observa-se que, sob excitação seletiva no Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$) a 488 nm (Figura 2.24b), a banda de emissão devido à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é proeminente em todos os espectros de emissão.

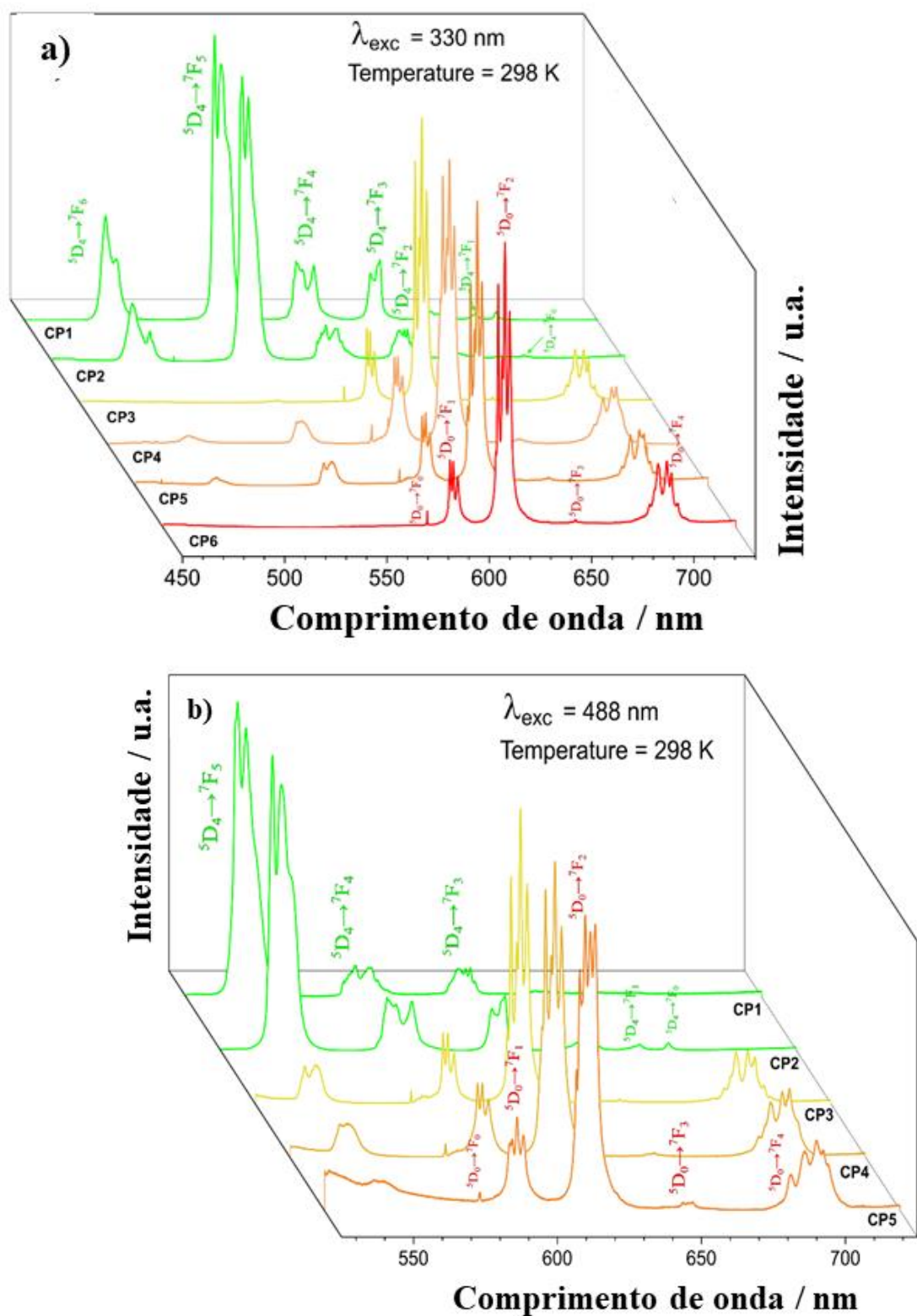


Figura 2.24. Espectro de Emissão dos complexos $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP1) e $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ ($x = 0,25$ (CP-3), $0,50$ (CP4), $0,75$ (CP5) e $1,0$ (CP6)) registrado a temperatura ambiente com excitação a) Transição do ligante $S_0 \rightarrow S_1$ em 330 nm e b) Excitação seletiva na transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ do íon Tb^{3+} em 488 nm.

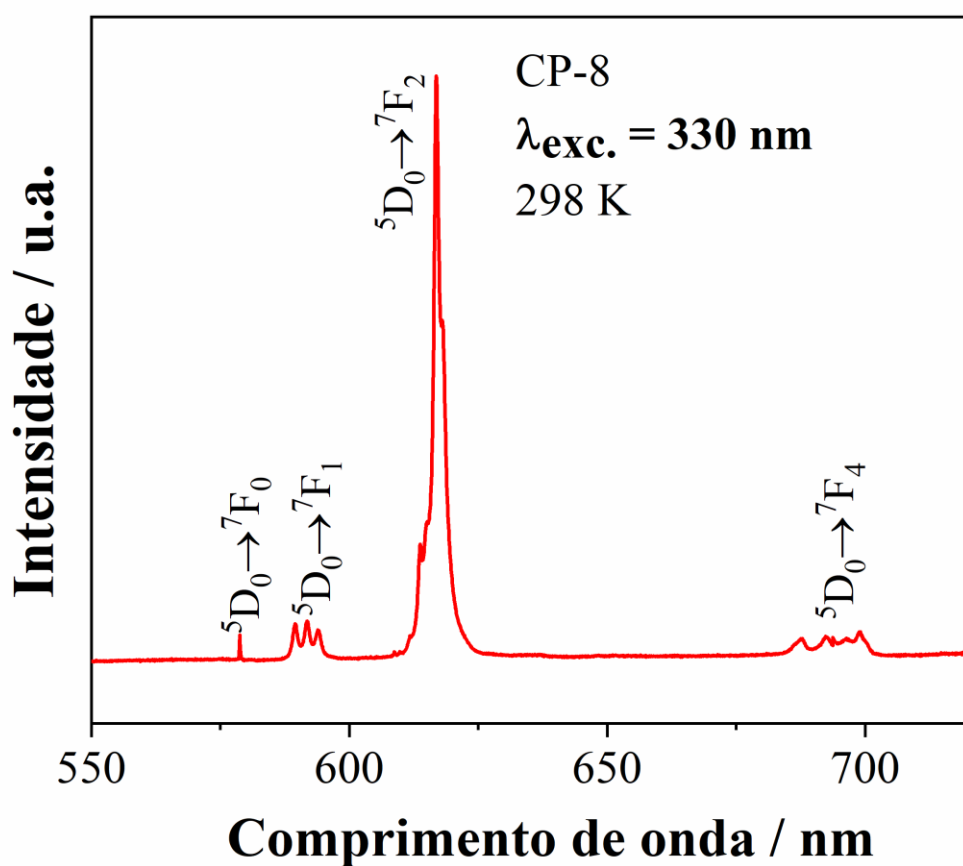


Figura 2.25. Espectro de Emissão do complexo $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ registrado a temperatura ambiente com excitação na transição do ligante $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ em 330 nm.

2.4.7.4. Parâmetros de Intensidade Experimentais

A fundamentação da teoria (Judd-Ofelt) para descrever as intensidades 4f-4f foi firmemente estabelecida por diversos estudos [41], [53], [54], [55]. Neste trabalho, faremos apenas uma revisão concisa dessa fundamentação. Para o Eu^{3+} , é possível obter os parâmetros experimentais de intensidade Ω_λ ($\lambda=2, 4$ e 6), em função da intensidade de uma transição radiativa ($I_{0 \rightarrow J}$), conforme a [equação 2.1](#). Esses parâmetros podem ser quantitativamente medidos para os compostos de europio por meio do coeficiente de emissão espontânea ($A_{0 \rightarrow J}$), que representa a probabilidade de uma transição por unidade de tempo. Outro termo presente na [equação 2.1](#) incluem o N_0 , correspondente à população do nível emissor [42], [56].

$$I_{0 \rightarrow J} = A_{0J} N_0 \quad (2.1)$$

O coeficiente de Einstein de emissão espontânea ($A_{JJ'}$) associado à uma transição a partir do nível emissor $^{2S+1}L_J$ é dado pela [equação 2.2](#) [57], [58]

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 \sigma^3}{3J(2J+1)} \left[\chi \cdot e^2 \cdot \sum_\lambda \Omega_\lambda \langle ^{2S+1}L_J \| U^{(\lambda)} \| ^{2S'+1}L'_{J'} \rangle^2 + \eta^3 \frac{e^2}{4m^2 c^2} \langle ^{2S+1}L_J \| L + 2S \| ^{2S'+1}L'_{J'} \rangle^2 \right] \quad (2.2)$$

O primeiro e segundo termo dentro dos colchetes representam as contribuições de dipolo elétrico (DE) e magnético (DM), respectivamente, onde σ é a energia da transição em cm^{-1} , Ω_λ é o parâmetro de intensidade experimental, $\chi = n(n+2)^2/9$ é o termo de correlação de Lorentz local, e η é o índice de refração do meio [59]. Os mecanismos de dipolo-elétrico (DE) e/ou dipolo-magnético (DM) são os principais contribuintes para as intensidades das transições intraconfiguracionais-4f^N. No caso específico do íon Eu^{3+} , apenas a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida pelo mecanismo de DM, tornando sua taxa radiativa praticamente independente do ambiente químico ($A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$). Portanto, os coeficientes de emissão espontânea (A_{0J}) das transições predominantes de mecanismo DE, $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4,6}$ podem ser determinados a partir desta transição de referência ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) conforme [equação 2.3](#). [41]

$$A_{0 \rightarrow J} = \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad (2.3)$$

As quantidades $S_{0 \rightarrow J}$ e $S_{0 \rightarrow 1}$, representam as áreas sob as curvas de emissão dos estados $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, respectivamente. A taxa radiativa total, A_{rad} , é determinada pela soma dos valores individuais de $A_{0 \rightarrow J}$, conforme representado por: $A_{rad} = \sum A_{0 \rightarrow J}$. Além disso, as taxas não radiativas, A_{nrad} , são calculadas como a diferença entre a taxa total de transição, A_{total} , e a taxa radiativa, ou seja, $A_{nrad} = A_{total} - A_{rad}$. Por sua vez, os valores do tempo de vida, τ , do nível

emissor 5D_0 estão relacionados com a taxa total, A_{total} , que inclui contribuições de taxas radiativas A_{rad} e não radiativas A_{nrad} , conforme [Equação 2.4](#). Alguns grupos atômicos, como O-H, N-H ou C-H[60], [61], possuem energia vibracional elevada, que pode coincidir com o gap de energia entre o estado fundamental e um nível emissor de um íon Ln^{3+} , proporcionando um canal não radiativo para o decaimento, o que pode reduzir ou suprimir completamente a luminescência [55].

$$\tau = \frac{1}{A_{rad} + A_{nrad}} = \frac{1}{A_{total}} \quad (2.4)$$

Com os valores de A_{rad} e do tempo de vida, τ , torna-se possível calcular o rendimento quântico intrínseco experimental (Q_{Ln}^{Ln}) do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} ([Equação 2.5](#)). Este rendimento é definido como a razão entre as contribuições radiativas, A_{rad} , e as contribuições totais (A_{total}), sendo esta última o inverso do tempo de vida (τ) como mostrado anteriormente[50], [51].

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} = A_{rad} \cdot \tau \quad (2.5)$$

Com base na [Equação 2.2](#) e levando em conta as transições de dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ ou 6, há uma relação direta entre a taxa radiativa de cada transição e o elemento de matriz $\langle ^7F_J \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \rangle$ [57].

. Embora o primeiro termo na equação 2.2 envolva um somatório com valores de $\lambda = 2, 4$ e 6, o único elemento de matriz diferente de zero é aquele em que $\lambda = J$. Assim, a partir dos dados de $A_{0 \rightarrow J}$, determinados utilizando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência, é possível obter os valores experimentais dos parâmetros de intensidade $\Omega_{\lambda=2,4 \text{ e } 6}$, conforme a [Equação 2.6](#). [59]

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow \lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle ^7F_{\lambda} \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \rangle^2} \quad (2.6)$$

Em que ω^3 é a frequência angular do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_{\lambda}$ e $U^{(\lambda)}$ são operadores tensoriais unitários. Para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{\lambda}$, em compostos com Eu^{3+} , o quadrado dos elementos de matriz reduzidos $\langle ^7F_{\lambda} \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \rangle^2$ são numericamente iguais a 0,0032 e 0,0023 para $\lambda = 2$ e 4, respectivamente [62], [63]. É relevante ressaltar que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ geralmente não é detectável.

Como resultado, os valores experimentais de Ω_6 para compostos contendo Eu^{3+} não serão abordados neste trabalho.

Com base nos dados espectrais e nas Equações 2.1-2.6, as propriedades espectroscópicas dos carboxilatos de Eu^{3+} foram investigadas quantitativamente com base nos valores dos parâmetros de intensidade experimentais A_{rad} , A_{nrad} , Ω_2 , Ω_4 e Q_{Ln}^{Ln} . Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 para os compostos de Eu^{3+} estão associados ao ambiente químico em termos de simetria e ligação química (polarizabilidade e distância de ligação). Em relação às distorções angulares na geometria de coordenação, Ω_2 é mais sensível do que Ω_4 , este último sendo mais sensível às variações nas distâncias atômicas[59], [64].

Os valores obtidos para Ω_2 e Ω_4 , em unidades de 10^{-20} cm^2 , foram respectivamente 6,83 e 2,91 para CP6 e 8,25 e 3,16 para CP8. Esses baixos valores em comparação com os complexos de Ln^{3+} -dicetonatos [65], indicam uma menor distorção angular e polarizabilidade do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} para essa classe de compostos. Além disso, é relevante destacar que o parâmetro Ω_4 é conhecido por ser altamente sensível ao caráter covalente da ligação química entre o íon lantanídeo e o átomo de ligação [41], [67]. Assim, os valores de Ω_4 sugerem que as distâncias $\text{Eu}^{3+}\text{--O}$ são levemente maiores no sistema CP-8, conforme observado nos dados de difração de raios-x, quando comparado com os dados do sistema isoestrutural de CP-6 reportado por Teotonio e colaboradores [17]

Os valores Q_{Ln}^{Ln} (Equação 2.5), variam conforme as proporções entre as taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) nos processos de desativação do nível emissor, $^5\text{D}_0$. Em média, os valores experimentais de Q_{Eu}^{Eu} para os complexos $\{[\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ são ligeiramente maiores (11,80%) que o complexo $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (10,4%), corroborando com o número de moléculas de H_2O de coordenação. Estes dados refletem a diminuição dos valores das taxas não radiativa ($A_{nrad}=3331 \text{ s}^{-1}$ (CP8)) ($A_{nrad}=2538 \text{ s}^{-1}$ (CP6)) devido à forte contribuição dos processos de supressão de luminescência devido a relaxação multifônon entre os osciladores $^5\text{D}_0$ e O-H [66]. Além disso, esse baixo rendimento reforça a observação feita no espectro de excitação, indicando que o ligante tem pouca influência no canal de sensibilização para os íons Eu^{3+} . Portanto, os valores do rendimento quântico intrínseco nesses compostos podem ser aumentados com a substituição das moléculas de água de coordenação por ligantes neutros auxiliares

De modo geral, os valores de tempo de vida do nível emissor $^5\text{D}_0$ para os compostos $\{[\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ (CP6) e $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (CP8) exibem uma clara tendencia a aumento quando o número de moléculas de H_2O coordenadas diminuem. Os tempos de vida são 0,394 ms para CP6(2 moléculas de água por íon Eu^{3+}) e 0,314 ms para CP8(3 moléculas de água por íon Eu^{3+}). Esse resultado, como discutido anteriormente, está provavelmente

associado ao decaimento não radiativos, devido ao agrupamento OH da água. Além disso, as curvas de decaimento ajustam-se bem a curvas exponenciais de primeira ordem, sugerindo que os íons Eu^{3+} estão em um único sítio de simetria[48]. O caráter isomorfo entre os complexos $\{[\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ e $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$, confirmado por difração de raios X pelo método do pó, sugere também um único sítio de simetria nos sistemas dopados.

Para investigar quantitativamente o processo de transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} , as curvas de decaimento de luminescência foram registradas com excitação seletiva no ligante (330 nm), na ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm) do Eu^{3+} e no Tb^{3+} (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$) a 488 nm. Todas as curvas de decaimento foram bem ajustadas a uma função de decaimento monoexponencial, conforme apresentado nas Figuras A14-A17. Nos compostos mistos, a taxa de transferência de energia de Tb^{3+} para Eu^{3+} (W_{exp}) e a eficiência de transferência (η_{ET}) foram determinadas a partir das Equações 2.7 e 2.8, respectivamente: [[38], [68], [69], [70].

$$W_{\text{exp}} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \quad (2.7)$$

$$\eta_{\text{ET}} = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.8)$$

onde τ e τ_0 correspondem aos tempos de vida do doador (Tb^{3+}) na presença e ausência do receptor (Eu^{3+}), respectivamente. Os valores obtidos são relatados na Tabela 2.10 e Figuras A13-A16.

Além disso, observa-se que não há mudança significativa no tempo de vida ($\tau = 0,400$ ms) do nível de emissão ${}^5\text{D}_0$ nos polímeros de coordenação $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$. Esse comportamento indica que nenhum canal adicional de desativação de energia é induzido ao íon Eu^{3+} pela presença do íon Tb^{3+} . Por outro lado, mudanças significativas são encontradas quando tanto a excitação quanto a emissão são monitoradas nas transições ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (a 488 nm) e ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (a 545 nm) do íon Tb^{3+} , respectivamente. Entre os materiais investigados, o maior valor de tempo de vida do nível de emissão ${}^5\text{D}_4$ ($\tau = 1,177$ ms) foi encontrado para o material não dopado $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$. Nos materiais dopados $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$, o valor do tempo de vida diminui drasticamente para 0,134 ms quando $x = 0,25$, indicando uma supressão de luminescência muito eficiente do íon Tb^{3+} pelos íons Eu^{3+} próximos ao metal. Além disso, quando a quantidade de Eu^{3+} é aumentada para 50 e 75% mol, os valores de τ aumentam para 0,350 e 0,376 ms, respectivamente. Esse resultado sugere que a energia de excitação para o Tb^{3+} é quase completamente extinta pelo íon Eu^{3+} , o que está em acordo com os dados espectrais de excitação e emissão.

Tabela 2.10. Os tempos de vida útil do 5D_4 (monitoramento a 545 nm) e a eficiência de transferência de energia (η_{ET}) de Tb^{3+} para Eu^{3+} nas amostras dopadas individualmente e mistas de Eu_xTb_{1-x} a 300 K. O comprimento de onda de excitação é 488 nm.

Compostos	X	τ / ms	W_{exp}	η_{ET} (%)
$\{[Tb(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)_3\}_\infty$	-	1,177	-	-
$\{[Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)\}_\infty$	0,25	0,134	6,613	88,62
	0,50	0,352	1,991	70,09
	0,75	0,376	1,809	68,05
$\{[Eu(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)\}_\infty$	-	0.394	-	-

2.4.8. Diagrama de Cromaticidade

As Figuras 2.26 e 2.27 exibem as coordenadas CIE (*Commission Internationale l'Eclairage*), para os compostos não dopados: $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2](H_2O)_2\}_\infty$, $\{[Tb(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)_3\}_\infty$, $\{[Eu(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)\}_\infty$, $\{[Eu_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$ e $\{[Gd_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$. Essas coordenadas foram obtidas a partir dos espectros de emissão registrados sob excitação na transição intraligante (330 nm), utilizando-se os softwares Spectra Lux [71] e o Origin 2018.

As coordenadas de cores (x,y) dos complexos de $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2](H_2O)_2\}_\infty$, e $\{[Tb(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)_3\}_\infty$, Tabela 2.11, apresentaram valores muito semelhantes, localizado na região verde, refletindo a intensidade dominante da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em aproximadamente 488 nm. Apenas para fins de ilustração, a Figura 2.26 mostra a fotografia dos complexos quando excitados a 330 nm. Os complexos $\{[Eu(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)\}_\infty$ e $\{[Eu_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$, apresentaram os pontos CIE próximos do vértice (Figura 2.27)., o que está em conformidade com o esperado a partir do espectro de emissão. A banda dominante da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) contribui para uma emissão vermelha monocromática. As coordenadas de cores do composto $\{[Gd_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6](H_2O)_4\}_\infty$ encontram-se distante das regiões dos vértices do diagrama, posicionando-se na região do verde. Isso se deve ao espectro de fosforescência do composto Gd^{3+} apresentar ampla emissão decorrente da transição $T_1 \rightarrow S_0$ dos ligantes orgânicos.

Na Figura 2.26, também está apresentado o diagrama de coordenadas de cores para os polímeros de coordenação dopados $\{[Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)\}_\infty$. Os valores das coordenadas de cor (x, y), são semelhantes aos do complexo não dopado $\{[Eu(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2](H_2O)\}_\infty$ quando esses materiais são excitados seletivamente na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (em 394 nm) do íon Eu^{3+} (Tabela A3). Vale ressaltar que, para os materiais dopados excitados na transição ligante $S_0 \rightarrow S_1$ em 330 nm, as coordenadas de cor foram significativamente deslocadas para a região alaranjada, mesmo em materiais com baixas concentrações de íon Tb^{3+} (25% mol). Esse comportamento reforça a maior eficiência na capacidade de doação de energia do íon Tb^{3+} para sensibilizar a intensidade de luminescência do íon Eu^{3+} . Comportamento semelhante é observado para os materiais dopados excitados na transição $^7F_6 \rightarrow ^5L_6$ (em 488 nm), que também apresentam valores de coordenadas de cor (x, y) na região avermelhada (Tabela A4).

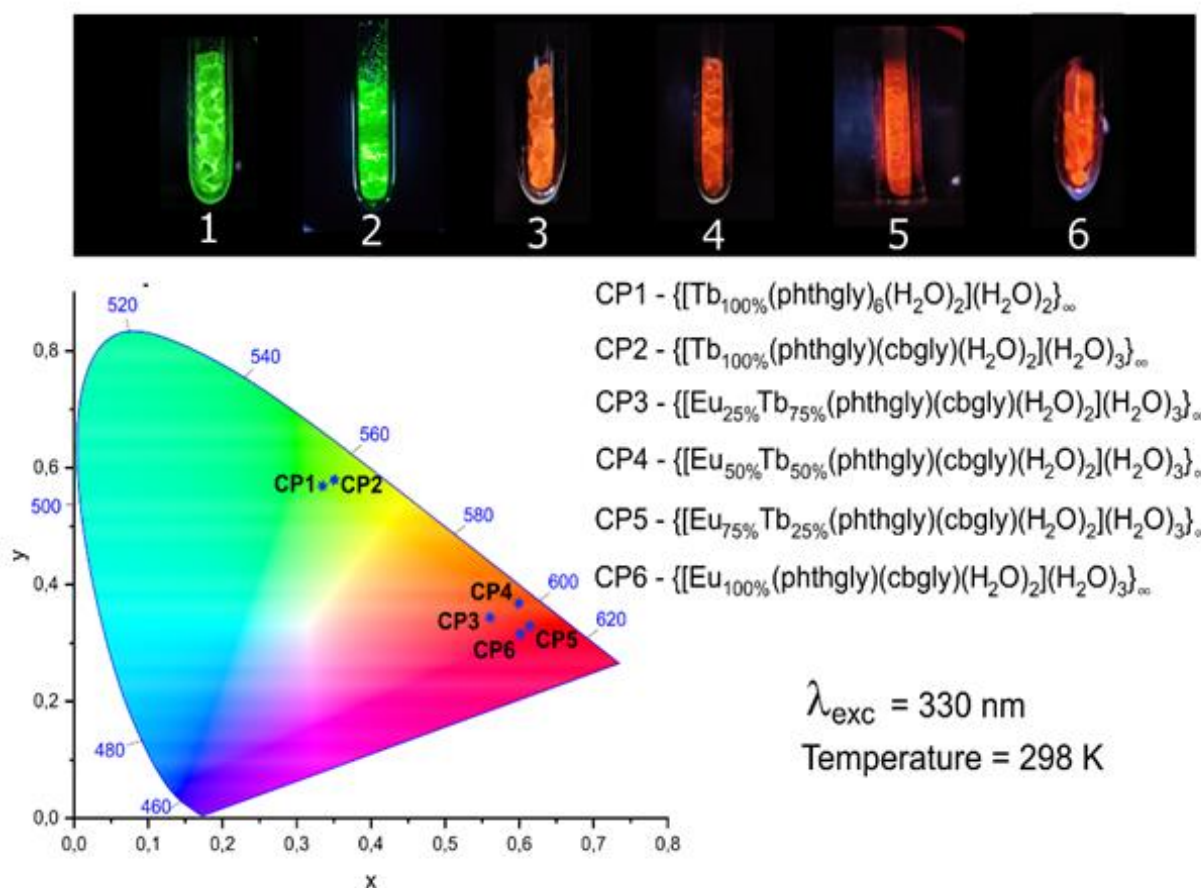


Figura 2.26. Diagrama CIE apresentando as coordenadas de cor (x,y) para $\{[Tb_2(phthgly)_6(H_2O)_2](H_2O)_2\}_\infty$ (1), $\{Eu_xTb_{1-x}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2\}_\infty$ para x = 0 (CP2), 0,25 (CP3), 0,50 (CP4), 0,75 (CP5) e 1,0 (CP6).

CIE 1931

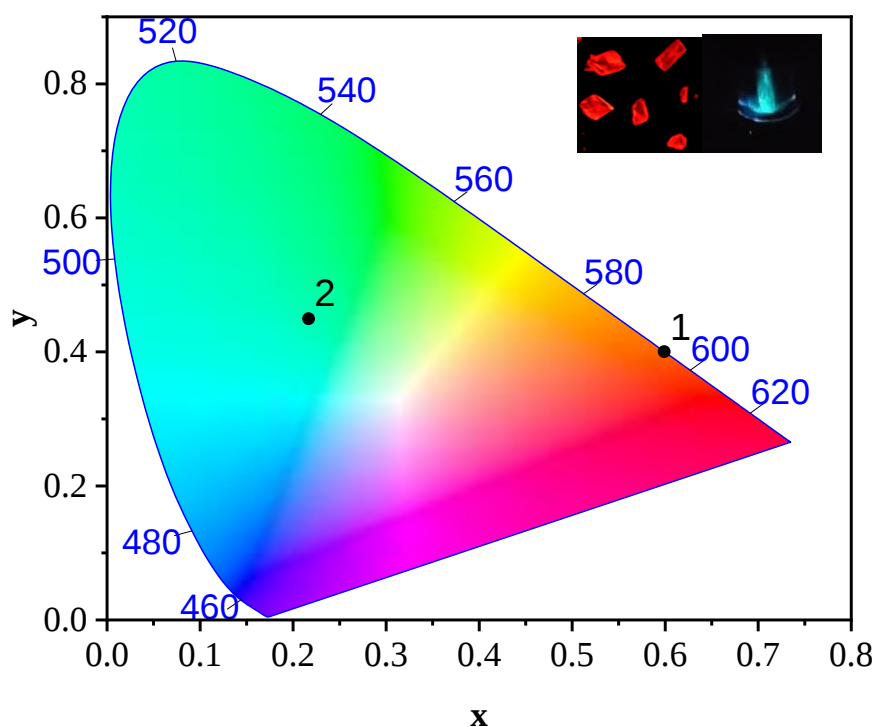


Figura 2.27. Diagrama CIE apresentando as coordenadas de cor (x,y) para $\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (1) e $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (2). Inserida uma foto do composto de európio e gadolínio ao ser excitado com radiação a 330 nm.

Tabela 2.11. Coordenadas de cores para os complexos com emissão monitorada em 330 nm

Complexos	Identificação	Coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE	
		x	y
$\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$	CP1	0,315	0,560
$\{[\text{Tb}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3\}_\infty$	CP2	0,339	0,561
$\{[\text{Eu}_{0,25}\text{Tb}_{0,75}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3\}_\infty$	CP3	0,438	0,357
$\{[\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3\}_\infty$	CP4	0,459	0,350
$\{[\text{Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3\}_\infty$	CP5	0,513	0,339
$\{[\text{Eu}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3\}_\infty$	CP6	0,628	0,336
$\{[\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$	CP8	0,598	0,400
$\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$	CP9	0,216	0,449

2.5. Conclusão

Novos polímeros de coordenação (CPs) de íons lantanídeos baseados em ligantes carboxilatos mistos (phthgly, cbgly e bdc) apresentado as fórmulas gerais: $\{[\text{Ln}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$, $\{[\text{Ln}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ (CP8) e sistemas dopados $\{\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$, bem como, sistemas com uma única classe de carboxilato de fórmula geral: $\{[\text{Ln}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ (CP1), onde Ln: Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , foram sintetizados e caracterizados. Os dados estruturais dos compostos CP1 e CP8 revelam que esses compostos cristalizam em um sistema triclinico com grupo espacial $\bar{P}1$, com uma unidade dimerica contendo dois ambientes químicos simetricamente equivalentes. Estes resultados sugerem que a geometria assumida pelo ligante phthgly desempenha um papel essencial na formação de compostos complexas em combinação com diferentes ligantes. Enquanto os dados de luminescência indicam que os compostos de Eu^{3+} não apresentam uma transferência de energia intramolecular eficiente, devido a posição energética do estado tripleto, como alternativa foi observado que a utilização do íon Tb^{3+} como componente e o íon Eu^{3+} como dopante, tem melhorado o processo de sensibilização da luminescência, uma vez que esses íons estão em condições de ressonância de ressonância para transferência de energia de $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Além disso, embora haja uma supressão operativa da luminescência por moléculas de água coordenadas nesses compostos, sua substituição por ligantes neutros auxiliares pode resultar em novos polímeros de coordenação, melhorando a eficiência de luminescência e levando a um grande potencial para aplicações ópticas.

Referências

- [1] **BAO, G. *et al.*** Learning from lanthanide complexes: The development of dye-lanthanide nanoparticles and their biomedical applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 429, 15 fev. 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213642.
- [2] **DALAL, A. *et al.*** Red emissive ternary europium complexes: synthesis, optical, and luminescence characteristics. **Luminescence**, v. 37, n. 8, p. 1309–1320, ago. 2022, doi: 10.1002/bio.4297.
- [3] **DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J.** Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, **Coordination Chemistry Review**, v.33, n.3, p.227-250, 1980, doi: 10.1016/S0010-8545(00)80455-5
- [4] **GONÇALVES, I. K. V. *et al.*** The versatile coordination chemistry of 1,3-benzenedicarboxylate in the last 20 years: An investigation from the coordination modes to spectroscopic insights. **Polyhedron**, v. 198, abr. 2021, doi: 10.1016/j.poly.2021.115068.
- [5] **LEONG, W. L.; VITTAL, J. J.** One-dimensional coordination polymers: Complexity and diversity in structures, properties, and applications. **Chem Rev**, v. 111, n. 2, p. 688–764, fev. 2011, doi: 10.1021/cr100160e.
- [6] **YOUNIS, S. A. *et al.*** Rare earth metal–organic frameworks (RE-MOFs): Synthesis, properties, and biomedical applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 429, 15 fev. 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213620.
- [7] **ANNAMALAI, J. *et al.*** Synthesis of various dimensional metal organic frameworks (MOFs) and their hybrid composites for emerging applications – A review. **Chemosphere**, v. 298, jul. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134184.
- [8] **ZHENG, X. J.; ZHENG, T. T.; JIN, L. P.** Self-assembly of lanthanide mixed-carboxylates coordination polymers. **J Mol Struct**, v. 740, n. 1–3, p. 31–35, abr. 2005, doi: 10.1016/j.molstruc.2005.01.012.
- [9] **GU, Z. G. *et al.*** Temperature-induced two copper (II) supramolecular isomers constructed from 2-ethyl-1H-imidazole-4, 5-dicarboxylate. **Inorg Chem Commun**, v. 14, n. 9, p. 1479–1484, set. 2011 doi: 10.1016/j.inoche.2011.05.051.,

- [10] **DU, M. *et al.*** Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 7–8, p. 1282–1305, abr. 2013, doi: 10.1016/j.ccr.2012.10.002.
- [11] **LUO, F. *et al.*** Synthesis, structure, and characterization of three series of 3d-4f metal-organic frameworks based on rod-shaped and (6,3)-sheet metal carboxylate substructures. **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 17, p. 4948–4955, 2007, doi: 10.1002/chem.200601246.
- [12] **MATA, J. P. V. *et al.*** Synthesis and characterization of metal-organic frameworks for potential uses in cancer therapy. Dissertação (Mestrado), The University of Texas at Dallas, 2021, disponível: <https://hdl.handle.net/10735.1/9614>
- [13] **ABDELBAKY, M. S. M. *et al.*** Synthesis, structures and luminescence properties of metal-organic frameworks based on lithium-lanthanide and terephthalate. **Polymers (Basel)**, v. 8, n. 3, mar. 2016, doi: 10.3390/polym8030086.
- [14] **HAN, Y. *et al.*** Structures and properties of porous coordination polymers based on lanthanide carboxylate building units. **Inorg Chem**, v. 49, n. 23, p. 10781–10787, dez. 2010, doi: 10.1021/ic902194g.
- [15] **ZHANG, Z. H. *et al.*** Synthesis and crystal structure of two lanthanide complexes with benzenecarboxylic derivatives. **Z Anorg Allg Chem**, v. 632, n. 4, p. 679–683, 2006, doi: 10.1002/zaac.200500446.
- [16] **CHEN, M. L. *et al.*** Mixed-ligand lanthanide complexes constructed by flexible 1,3-propanediaminetetraacetate and rigid terephthalate. **J. Coord. Chem**, v. 72, n. 9, p. 1547–1559, maio 2019, doi: 10.1080/00958972.2019.1615059.
- [17] **TEOTONIO, E. E. S. *et al.*** Novel unexpected Tb³⁺ coordination polymer containing two carboxylate ligands: Syntheses, structure and photoluminescent properties. **Inorg Chem Commun**, v. 10, n. 8, p. 867–872, ago. 2007, doi: 10.1016/j.inoche.2007.04.013.
- [18] **QIAN, W. *et al.*** A Nd-containing coordination polymer: Syntheses, crystal structure and application as a nucleating agent for isotactic polypropylene. **RSC Adv**, v. 5, n. 125, p. 103123–103130, dez. 2015, doi: 10.1039/c5ra20348a.
- [19] **ARRUDA, J. G. *et al.*** Luminescent lanthanide mixed N-phthaloylglycinate and terephthalate coordination polymers: Structural and optical properties. **Luminescence**, v. 39, n. 1, jan. 2024, doi: 10.1002/bio.4601.
- [20] **FILHO, E. V. *et al.*** New luminescent lanthanide-based coordination compounds: Synthesis, studies of optical properties and application as marker for gunshot residues. **J Lumin**, v. 202, p. 89–96, out. 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.05.012.

- [21] **HARSHEY, A.; DAS, T.; SRIVASTAVA, A.** Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis. **Microchemical Journal**, v. 154, maio 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.104597.
- [22] FERREIRA DA ROSA, P. P.; KITAGAWA, Y.; HASEGAWA, Y. Luminescent lanthanide complex with seven-coordination geometry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 406, mar. 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2019.213153.
- [23] ZHAO, Y. *et al.* Tunable luminescence of lanthanide (Ln = Sm, Eu, Tb) hydrophilic ionic polymers based on poly(N-methyl-4-vinylpyridinium- co -styrene) cations. **Polym Chem**, v. 7, n. 46, p. 7068–7077, dez. 2016, doi: 10.1039/c6py01472k.
- [24] **TRANNOY, V. et al.** Engineering of Mixed $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Metal-Organic Frameworks Luminescent Thermometers with Tunable Sensitivity. **Adv Opt Mater**, v. 9, n. 6, mar. 2021, doi: 10.1002/adom.202001938.
- [25] **HOMSI, A.; KASIDEH, A.** Synthesis of some N-phthalimide amino acids derivatives and Evaluation their Biological Activity. *Int. J. ChemTech Res*, v.8(4), pp 1817-1825, 2015.
- [26] **IMRAN, M. et al.** Synthesis, spectroscopic characterization and Petra Osiris Molinspiration (POM) analyses of dicarboxylic acid amides. **Int J Pharm Sci Res**, v. 7, n. 5, p. 1915–1927, 2016, doi: 10.13040/IJPSR.0975-8232.7(5).1915-27.
- [27] **MOURA, J. de L.** Compostos heteronucleares de dicetonatos de íons lantanídeos contendo unidades organometálicas: síntese, estudo teórico, propriedades estruturais e luminescentes. Tese(Doutorado), UFPB, 2023, disponível: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/29797>
- [28] **MOURA, J. de L.** Estudos espectroscópicos de novos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com emissão no visível e infravermelho próximo. Dissertação(Mestrado), UFPB, 2017, disponível: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/9185>
- [29] **KHAN, M. N.** Suggested Improvement in the Ing-Manske Procedure and Gabriel Synthesis of Primary Amines: Kinetic Study on Alkaline Hydrolysis of N-Phthaloylglycine and Acid Hydrolysis of N-(o-Carboxybenzoyl)glycine in Aqueous Organic Solvents. **Synthetic Communications**, 1996, doi: 10.1081/scc-200043164
- [30] **SHELDRICK, G. M.** Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallogr C Struct Chem**, v. 71, p. 3–8, jan. 2015, doi: 10.1107/S2053229614024218.
- [31] **ASSUNÇÃO, I. P.** O efeito odd-even dos ligantes dicarboxilatos de cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos complexos de terras raras. Tese (Doutorado),USP, 2017, disponível: 10.11606/T.46.2018.tde-16082017-140619

- [32] **NAKAMOTO, K.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. doi: 10.1002/9780470405840
- [33] **McKITTRICK, P. T.; KATON, J. E.** Infrared and Raman Group Frequencies of Cyclic Imides. **Society for Applied Spectroscopy**, v. 44, 1990, doi: 10.1366/0003702904087000
- [34] **SMITH, B.** Infrared spectral interpretation: a systematic approach, 1st ed, CRC Press, 1999, doi: 10.1201/9780203750841
- [35] **KHAN, M. et al.** In vitro anti-leishmanial and anti-fungal effects of new SbIII carboxylates. **Org Med Chem Lett**, v. 1, n. 1, p. 2, 2011, doi: 10.1186/2191-2858-1-2.
- [36] **SEMELKOVÁ, L. et al.** Design, synthesis, antimycobacterial evaluation, and in silico studies of 3-(phenylcarbamoyl)-pyrazine-2-carboxylic acids. **Molecules**, v. 22, n. 9, set. 2017,
- [37] **SHERIF, F. G.** Heavy Metal Terephthalates. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.**, v. 9, 1970, doi: 10.1021/i360035a026
- [38] **CARNEIRO NETO, A. N. et al.** Theoretical and Experimental Investigation of the $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ Energy Transfer Mechanisms in Cubic $A_3Tb_{0.90}Eu_{0.10}(PO_4)_3$ (A = Sr, Ba) Materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 18, p. 10105–10116, maio 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c00759.
- [39] **LLUNELL, M. et al.** Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools User's Manual Version 2.1, mar. 2013.
- [40] **SANTOS, P. R. S. et al.** Experimental and theoretical investigations of the $[Ln(\beta\text{-dik})(NO_3)_2(phen)_2] \cdot H_2O$ luminescent complexes. **J Lumin**, v. 226, out. 2020, doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117455.
- [41] **SANTOS, P. R. S. et al.** Shedding Light on Eu(III) β -Diketonate Compounds with 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane Oxide Ligand: an Optical Study. **Eur J Inorg Chem**, v. 27, n. 4, fev. 2024, doi: 10.1002/ejic.202300660.
- [42] **CARNEIRO NETO, A. N. et al.** Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. v. 56. Elsevier B.V., 2019. p. 55–162. doi: 10.1016/bs.hpcr.2019.08.001.
- [43] **SILVA, I. G. N. et al.** Highly luminescent Eu^{3+} -doped benzenetricarboxylate based materials. **J Lumin**, v. 170, p. 364–368, fev. 2016, doi:10.1016/j.jlumin.2015.04.047.
- [44] **COSTA, I. F. et al.** Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 502, mar. 2024, doi: 10.1016/j.ccr.2023.215590.
- [45] **VIET, D. D. et al.** Synthesis and characterization of europium (III), terbium (III) complexes and their mixture for making white light emission powder. **Emergent Scientist**, v. 7, p. 3, 2023, doi: 10.1051/emsci/2023003.

- [46] **ZHOU, L. Q. et al.** Synthesis and spectroscopic study of a terbium(III) 2,6-pyridinedicarboxylate complex. **Spectroscopy Letters**, v. 43, n. 2, p. 108–113, mar. 2010, doi: 10.1080/00387010903278317.
- [47] **SILVA, I. G. N. et al.** Red (Eu^{3+}), green (Tb^{3+}) and ultraviolet (Gd^{3+}) emitting nitrilotriacetate complexes prepared by one-step synthesis. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences**, v. 69, n. 2, p. 231–238, 2014, doi: 10.5560/ZNB.2014-3263.
- [48] **ASSUNÇÃO, I. P.** O efeito odd-even dos ligantes dicarboxilatos de cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos complexos de terras raras. Tese (Doutorado), USP, 2017, disponível: 10.11606/T.46.2018.tde-16082017-140619
- [49] **BINNEMANS, K.** Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 1 jan. 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [50] **MOURA, J. L. et al.** Enhancing the Luminescence of Eu(III) Complexes with the Ruthenocene Organometallic Unit as Ancillary Ligand. **Inorg Chem**, v. 61, n. 34, p. 13510–13524, ago. 2022, doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c02115.
- [51] **BÜNZLI, J. C. G.** On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 5 jun. 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2014.10.013.
- [52] **SÁ, G. de et al.** Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v.196, pp. 165-195, 2000, doi: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5
- [53] **JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R.** Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Mol Phys**, v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964. 10.1080/00268976400100321.
- [54] **JUDD, B. R.** Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, p. 750–761, 1962, doi: 10.1103/PhysRev.127.750
- [55] **COSTA, I. F. et al.** Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 502, mar. 2024, doi: 10.1016/j.ccr.2023.215590.
- [56] **BLOIS, L. et al.** On the Experimental Determination of 4f–4f Intensity Parameters from the Emission Spectra of Europium (III) Compounds. **Opt Spectrosc**, v. 130, n. 1, p. 10–17, jan. 2022, doi: 10.1134/S0030400X2201009X.
- [57] **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) – USP, 2004, doi: 10.11606/T.46.2004.tde-04092015-102500
- [58] **FAUSTINO, W. de M.** Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos. (Doutorado), UFPE, 2005, disponível :

<https://www.repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/54705/1/TESE%20Wagner%20de%20Mendon%C3%A7a%20Faustino.pdf>

- [59] **SÁ, G. de et al.** Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v.196, pp. 165-195, 2000, doi: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5
- [60] **COMBY, S.; BÜNZLI, J. C. G.** Chapter 235 Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices. *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. v. 37. 2007. p. 217–470, doi: 10.1016/S0168-1273(07)37035-9.
- [61] **SILVA, A. I. S. et al.** Europium complexes: Luminescence boost by a single efficient antenna ligand. **ACS Omega**, v. 2, n. 10, p. 6786–6794, out. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00647
- [62] **CARNALL, W. T. et al.** The absorption spectra and excited state relaxation properties of lanthanide and actinide halide vapor complexes. I. $\text{ErCl}_3(\text{AlCl}_3)_x$. **J Chem Phys**, v. 68, n. 9, p. 4304–4309, 1978, doi: 10.1063/1.436299
- [63] **CARNALL, W. T. et al.** Spectroscopic properties of the f-elements in compounds and solutions, 1983, doi: 10.1007/978-94-009-7175-2_9
- [64] **SÁ FERREIRA, R. A. et al.** A theoretical interpretation of the abnormal $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. **J Lumin**, v. 121, n. 2, p. 561–567, 2006, doi: 10.1016/j.jlumin.2005.12.044.
- [65] **TEOTONIO, E. E. S. et al.** Structure and luminescent investigation of the $\text{Ln}(\text{III})$ - β -diketonate complexes containing tertiary amides. **Polyhedron**, v. 38, n. 1, p. 58–67, maio 2012, doi: 10.1016/j.poly.2012.02.010.
- [66] **GUIMARÃES, L. B. et al.** Highly sensitive and precise optical temperature sensors based on new luminescent $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -tetrakis complexes with imidazolic counterions. **Mater Adv**, v. 1, n. 6, p. 1988–1995, 2020, doi: 10.1039/d0ma00201a.
- [67] **KARIAKA, N. S. et al.** New Luminescent Lanthanide Tetrakis-Complexes $\text{NEt}_4[\text{LnL}_4]$ Based on Dimethyl-N-Benzoylamidophosphate. **ChemPhysChem**, v. 23, n. 14, jul. 2022, doi: 10.1002/cphc.202200129.
- [68] **TRANNOY, V. et al.** Engineering of Mixed $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Metal-Organic Frameworks Luminescent Thermometers with Tunable Sensitivity. **Adv Opt Mater**, 2021, doi: 10.1002/adom.202001938i.
- [69] **DEJNEKA, M.; SNITZER, E.; RIMAN, R. E.** Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu^{3+} in fluoride glasses. **J. Luminescence**, v.65, pp.227-245, 1995, doi: 10.1016/0022-2313(95)00073-9

- [70] **GU, J. Q. *et al.*** Resonance energy transfer in steady-state and time-decay fluoro-immunoassays for lanthanide nanoparticles based on biotin and avidin affinity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 17, p. 6589–6593, maio 2008, doi: 10.1021/jp801203w.
- [71] **SANTA-CRUZ, P. A.; T. F. S.** Spectra Lux Software v.2.0; Ponto Quântico Nanodispositivos, 2003

CAPÍTULO 3

*Novos compostos β -dicetonatos de
íons lantanídeos: Síntese, Estudo
Teórico e Propriedades Estruturais*

3.1 Introdução

No capítulo 1, discutiu-se que os processos de fotoluminescência passam por diversas etapas, sendo as principais: a absorção de energia pelos ligantes orgânicos (sensibilizador), transferência de energia do sensibilizador para o íon Ln^{3+} e emissão radiativa por este último. Esse processo sequencial é bastante reportado na literatura em compostos de coordenação de íons lantanídeos como “efeito antena” [1], [2], [3]. Contudo, diversas vias não-radiativas são responsáveis pela desativação de um estado excitado em compostos de íons lantanídeos, contribuindo para a supressão da luminescência de alguns desses complexos. Em compostos de coordenação, os principais processos de desativação não radiativa ocorrem devido à relaxação multifônon associada a vibrações de alta energia (por exemplo, os modos de estiramento C–H e O–H) e à presença de estados LMCT (do inglês *Ligand to Metal Charge Transfer*) [4], [5], [6].

Em 1962, Jørgensen realizou a atribuição de algumas bandas largas e inesperadas nos espectros de absorção de dialquilditiocarbamatos de lantanídeos e soluções de brometo. Essas bandas foram associadas às transições de transferências de carga ligante-metal LMCT [7], [8]. Napier e colaboradores (1975) sugeriram que o baixo rendimento quântico de emissão do complexo de Eu-acetilacetona é devido a uma supressão de luminescência por meio dos estados excitados com alto caráter LMCT [9]. Esses estudos motivaram uma investigação sobre os estados LMCT para outros compostos de coordenação, principalmente, β -dicetonatos [10] e carboxilatos [11]. Geralmente, os estados LMCT ocorrem em energias mais altas (região do UV-Visível) para compostos de coordenação nos quais os íons Ln^{3+} têm um potencial de redução mais baixo [$\text{Eu}^{3+}(4f^6)/\text{Eu}^{2+}(4f^7) = -0,35 \text{ V}$ e $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})/\text{Yb}^{2+}(4f^{14}) = -1,05 \text{ V}$] [12]. Nesse caso, a maior atenção voltada aos compostos de Eu^{3+} deve-se ao fato de suas propriedades luminescentes serem significativamente afetadas pela presença de estados LMCT. Segundo Faustino e colaboradores [3], a supressão de luminescência via de estados LMCT em complexos de Eu^{3+} é mais eficiente quando esses estados estão próximos ao estado de ligante T_1 ou aos níveis excitados 5D_0 e 5D_1 centrados no íon de európio.

É importante destacar que a alteração no número e na natureza dos ligantes na primeira esfera de coordenação pode resultar na formação de compostos com propriedades atípicas. Nosso grupo de pesquisa [13] vem realizando estudos que demonstram que as estruturas de níveis de energia dos ligantes dicetonato e os estados (LMCT) são fortemente afetados quando um ligante dicetonato é substituído por um íon nitrato na primeira esfera de coordenação do centro metálico. Por exemplo, o aumento nas energias dos estados tripleto dos ligantes dicetonatos tem contribuído para a sensibilização da luminescência do íon Tb^{3+} pelos ligantes tenoiltrifluoroacetato (tta) e dibenzoilmetanato

(dbm) [13]. Por outro lado, a diminuição da energia do estado de transferência de carga tem contribuído para a supressão da luminescência nos compostos do íon Eu^{3+} [12].

Neste estudo, realizamos a síntese, caracterização e investigação das propriedades fotoluminescentes de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes auxiliares como fosfinóxido (tchpo e topo) e arsinóxido(tpAsO), $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$, em que Ln^{3+} : Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , dbm: 2-dibenzoilmetanato, dpm: dipivaloiletanato, tchpo: triciclohexilfosfinóxido, topo: trioctilfosfinóxido e tpAsO: trifenilarisinóxido. Embora esses compostos já tenham sido reportados em nosso grupo de pesquisas [14], [15], as propriedades estruturais determinadas pelo método de difração de raios -X são apresentadas pela primeira vez na literatura para essas classes de compostos. A investigação dos processos de sensibilização da luminescência dos complexos foi investigada por meio de análises de espectros de reflectância difusa, emissão, excitação e tempos de vida, considerando a influência da presença de estados de transferência de carga ligante-metal nos complexos de Eu^{3+} . Para correlacionar as propriedades estruturais e espectroscópicas, otimizou-se as geometrias dos complexos empregando-se métodos da teoria do funcional da densidade (DFT). Além disso as propriedades eletrônicas e as energias do estado excitado do ligante coordenado foram teoricamente determinadas por meio de cálculos da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT). O uso do Hamiltoniano escalar relativístico DKH2 permitiu investigar os efeitos da inclusão dos elétrons 4f nos estados excitados, bem como classificar esses estados de acordo com seu caráter e especificar onde as excitações estão localizadas ou se ocorre transferência de carga.

3.2 Objetivos

No Capítulo 3 tem-se como objetivo realizar uma investigação experimental e teórica das propriedades espectroscópicas e estruturais dos complexos de íons lantanídeos contendo bis e mono- β -dicetonatos, utilizando ligantes auxiliares volumosos. As metodologias teóricas para entender o processo de sensibilização da luminescência em complexos de íons lantanídeos são eficazes, mas geralmente não consideram os processos não-radiativos de forma detalhada, como relaxação multifônon e transferência de carga ligante-metal (LMCT), que contribuem para a desativação de estados excitados em compostos de íons lantanídeos. Portanto, a análise dos dados estruturais será essencial para compreender seus efeitos nos estados LMCT, fazendo uso de métodos relativísticos, bem como determinar a dinâmica de transferência de energia dos complexos Eu^{3+} que apresentam estados LMCT.

3.3. Parte Experimental

3.3.1. Reagentes e Solventes

Nesta seção, serão descritos os reagentes e solventes empregados neste estudo, os quais não receberam tratamento prévio antes de serem utilizados. A [Tabela 3.1](#) apresenta as substâncias utilizadas, juntamente com suas fontes.

Tabela 3.1. Solventes e reagentes utilizados

Solvente/Reagente	Fórmula	Fabricante
Etanol	C ₂ H ₆ O	Tedia
Dipivaloilmetano(dpm)	C ₁₁ H ₁₉ O ₂	Sigma Aldrich
Dibenzoilmetano(dbm)	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	Sigma Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	Sigma Aldrich
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Vetec
Óxido de Európio	Eu ₂ O ₃	Sigma Aldrich
Óxido de Gadolínio	Gd ₂ O ₃	Sigma Aldrich
Óxido de Térbio	Tb ₄ O ₇	Sigma Aldrich
Triciclohexilfosfinóxido(tchpo)	C ₁₈ H ₃₃ OP	Alfa Aesar
Trifenilarsinóxido(tpAso)	C ₁₈ H ₁₅ OAs	Sigma Aldrich
Trioctilfosfinóxido(topo)	C ₂₄ H ₅₁ OP	Sigma Aldrich

3.3.2. Síntese dos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos

Os complexos com fórmulas $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, $\text{L} = \text{tchpo}$, tpAso e topo , $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} , foram sintetizados seguindo um procedimento semelhante ao descrito nas referências [14], [15]. É válido destacar que a investigação das propriedades estruturais e uma abordagem teórica dos estados LMCT dessas classes de compostos são inéditas.

Os compostos com as fórmulas estruturais $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ foram sintetizados por meio da reação direta entre uma solução do ligante β -dicetonato (dbm) e fosfinóxido (tchpo ou topo) ou arsinóxido (tpaso), com uma solução contendo o nitrato do íon Ln^{3+} (preparada conforme descrito no capítulo 2), em meio etanólico numa proporção molar de β -dicetonato:fosfinóxido:metal de 2:2:1. Os complexos $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ também foram sintetizados pela rota direta do ligante β -dicetonato (dpm) e triciclohexilfosfinóxido (tchpo) com solução de $\text{LnNO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}), em uma proporção β -dicetonato: fosfinóxido: metal de 1:2:1. Na solução dos ligantes, adicionaram-se três gotas de ácido nítrico (HNO_3) para assegurar um excesso de íons NO_3^- no meio. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado para cerca de 7 com hidróxido de amônio (NH_4OH). Em seguida, uma solução etanólica contendo $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ foi adicionada gradualmente à solução dos ligantes. O sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente para permitir a evaporação parcial do solvente, o que resultou na formação de cristais. Esses cristais foram filtrados, lavados com algumas porções de etanol frio e seco a temperatura ambiente.

$[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$ (**Eu-1**): **IV (pastilha KBr)** ν [cm^{-1}]: 3059 (w), 2972 (m), 1614 (s, C=O e C=C), 1577 (m), 1537 (m), 1473 (m), 1438 (m), 1288 (s), 1163 (s), 1124 (s) 962 (w), 763 (m), 729 (m), 694 (w); 630 (w), 532 (m).

$[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$ (**Eu-2**): **IV (pastilha KBr)** ν [cm^{-1}]: 3058 (w), 2926 (s), 2849 (m), 1600 (m), 1560 (m), 1515 (s), 1450 (s), 1404 (s), 1312 (m), 1214 (w), 1132 (s), 1070 (w), 731 (m), 604 (w), 512 (w).

$[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tpAso})_2] \cdot \text{EtOH}$ (**Eu-3**): **IV (pastilha KBr)** ν [cm^{-1}]: 3051 (w), 1596 (m), 1552 (s), 1514 (s), 1454 (m), 1406 (s), 1311 (m), 1216 (m), 1184 (w), 1083 (m), 1024 (w), 919 (m).

$[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ (**Eu-5**): **IV (pastilha KBr)** ν [cm^{-1}]: 2928 (s), 2855 (s), 1595 (m), 1537 (m), 1397 (s), 1112 (s).

[Tb(dbm)₂(NO₃)(tchpo)₂] (**Tb-1**): **IV (pastilha KBr)** ν [cm⁻¹]: 3059 (w), 2927 (s), 2854 (m), 1600 (m), 1558 (m), 1516 (s), 1481 (s), 1396 (s), 1280 (s), 1219 (m), 1107 (s), 1026 (m), 891 (w), 852 (w), 740 (m), 686 (m), 605 (m), 532 (m).

[Tb(dbm)₂(NO₃)(topo)₂] (**Tb-2**): **IV (pastilha KBr)** ν [cm⁻¹]: 3062 (w), 2925 (s), 2854 (m), 1600 (m), 1558 (m), 1516 (m), 1458 (m), 1404 (s), 1307 (m), 1219 (w), 1122 (s), 1064 (w), 736 (m), 605 (w), 505 (w). calcd: C, 64.94; H, 8.80; N, 0.97; Tb, 11.02 %, found: C, 64.64; H, 8.54; N, 1.47; Tb, XX.

[Tb(dbm)₂(NO₃)(tpAso)₂] (**Tb-3**): **IV (pastilha KBr)** ν [cm⁻¹]: 3056 (w), 1600 (m), 1557 (s), 1521 (s), 1473 (m), 1403 (s), 1319 (m), 1221 (m), 1185 (w), 1090 (m), 1028 (w), 922 (m).

[Tb(dpm)(NO₃)₂(tchpo)₂] (**Tb-4**): **IV (pastilha KBr)** ν [cm⁻¹]: 2932 (s), 2852(s), 1585(m), 1539(m), 1390(s), 1128 (s).

3.4 Medidas Instrumentais

3.4.1. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

Os espectros de reflectância difusa dos complexos foram obtidos no intervalo espectral de 190 a 800 nm usando um espectrofotômetro UV-3600 da Shimadzu, localizado no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB. Uma esfera integradora modelo ISR-3100 foi utilizada para esta análise. As amostras sólidas foram uniformemente distribuídas sobre sulfato de bário (BaSO_4) e prensadas para formar pastilhas. Além disso, o BaSO_4 foi utilizado como padrão de reflectância.

3.4.2. Difração de raios X em Monocristal

A coleta de dados foi realizada com um difratômetro XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, em parceria com instituto de química inorgânica da universidade de Kiel. A estrutura foi resolvida com o programa SHELXT [16] e refinada com o pacote de refinamento SHELXL [17] usando minimização de Mínimos Quadrados. Todos os átomos não hidrogenados foram refinados anisotropicamente. Os átomos de H do tipo C-H foram posicionados com geometria idealizada (átomos de H de metila permitidos a girar, mas não a inclinar) e foram refinados isotropicamente com $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1,5 para átomos de H de metila) usando um modelo de ajuste.

3.4.3. Cálculos Teóricos

Cálculos DFT e TD-DFT. Os cálculos computacionais de otimização do estado fundamental foram realizados via teoria funcional de densidade (DFT) e são calculados as energias de excitação via Teoria funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT). Esses dados foram obtidos em colaboração com o doutorando Iran Ferreira da Silva (UFPB). As geometrias e frequências numéricas dos complexos $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ no estado fundamental singlete (S_0) e na fase gas foram otimizadas no nível B3LYP/Def2-SVP [18], [19] para todos os átomos de H, C, N, O e P. No caso dos átomos de lantanídeos, os potenciais efetivos “*large core*” (que incluem os elétrons 4f no caroço) MWB52, MWB53 e MWB54 de Stuttgart-Dresden junto com seu conjunto de bases de valência [7s6p5d]/[5s4p3d]- GTO foram utilizados para os átomos de Eu, Gd e Tb, respectivamente [20], [21].

As propriedades espectroscópicas dos complexos $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ foram investigadas com base nos cálculos TD-DFT realizados com o funcional CAM-B3LYP de duas maneiras distintas:

- 1) Na primeira abordagem as geometrias dos complexos foram otimizadas e os estados excitados de multiplicidades singleto e tripleto foram calculados, para isto os átomos de Ln^{3+} foram tratados através de ECP's e suas bases de valências;
- 2) Na segunda abordagem, a fim de se estudar os efeitos da inclusão dos elétrons $4f$ nos estados excitados, o Hamiltoniano escalar relativístico DKH2 foi utilizado. Os átomos de C, H, N, O e P foram descritos com o conjunto de bases DKH-Def2-TZVP, enquanto os átomos de lantanídeos foram tratados com o conjunto de bases SARC2-DKH-QZVP;

Em ambas as abordagens um total de 200 raízes foram usadas para descrever os dados de absorção (200 raízes singletos e 200 raízes tripleto, para a abordagem 1), este conjunto de estados excitados TD-DFT foi analisado usando TheoDORE no âmbito da chamada análise baseada em fragmentos [22]. Todos os cálculos DFT e TD-DFT foram realizados no software Orca 5.0.4 [23], [24] executando no ambiente computacional “lovelace” do **Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo** (CENAPAD-SP) e se beneficiaram da redução no tempo de cálculo alcançado com a eficiente *chain of spheres Exchange* (RIJCOSX) e *trust radius augmented hessian* (TRAH) neste software [25], [26] em conjunto com os conjuntos de bases auxiliares SARC/J, Def2-TZVP/C e Def2/JK[27], [28].

Parâmetros de intensidade teóricos. Os parâmetros de intensidade teóricos, Ω_{λ}^{teo} ($\lambda = 2, 4$ e 6), foram determinados utilizando estruturas moleculares otimizadas por DFT na plataforma online JOYSpectra [29]. Neste caso, os valores das polarizabilidades efetivas (α) e dos fatores de carga (g) do ligante foram determinados ajustando os valores teóricos dos parâmetros de intensidade Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4$ e 6) aos seus valores experimentais.

Transferência de energia intramolecular. Foram calculadas também, por meio da plataforma web JOYSpectra [29], as taxas de transferência de energia intramolecular (IET) dos estados excitados S_1 e T_1 do ligante para o íon Eu^{3+} , com base nos cálculos TD-DFT. Enquanto o cálculo das taxas de transferência de carga do tipo LMCT, foi realizada em colaboração com o estudante de Doutorado Iran Ferreira da Silva, o qual fez uso de um script na linguagem Python.

3.5. Resultados e Discussão

3.5.1 Estrutura de raio X (método de monocristal)

Na [Tabela 3.2](#), encontram-se resumidos os conjuntos de dados de difração de raios X de monocristal referentes aos complexos $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, onde Ln: Eu^{3+} e Tb^{3+} e, L: tchpo, topo e tpAso, além dos dados para o complexo $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$. Como pode ser observado, os compostos de dbm com o mesmo ligante neutro são isomorfos. Vale ressaltar que os sistemas com ligantes de óxido de fosfina (tchpo e topo) são anidros e cristalizam no sistema cristalino monoclinico com grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$, enquanto aqueles compostos com tpAso contêm aproximadamente 0,6 moléculas de etanol por fórmula do complexo e cristalizam no sistema cristalino triclinico no grupo espacial $\text{P}-1$ ([Tabela 3.2](#)). Além disso, o complexo $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$, de forma análoga ao sistema com o mesmo ligante neutro, $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$, cristaliza no mesmo sistema monoclinico com grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$. Os valores de Z indicam que os complexos Eu-1, Eu-2, Tb-1, Tb-2 e Tb-4, contêm quatro moléculas em cada célula unitária, enquanto Eu-3 e Tb-3 possuem apenas duas moléculas por célula unitária. Os índices R1, que são baixos, sugerem uma boa concordância entre os modelos cristalográficos e os dados experimentais de difração de raios X. Além disso, os valores de ajuste em F^2 (*goodness-of-fit on F^2*) variam entre 0,9 e 1,2, indicando uma excelente qualidade no modelo utilizado para refinar a estrutura.

Tabela 3.2. Dados cristalográficos para os complexos $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ ($\text{L}=\text{tchpo}$, topo e tpAsO) e $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$.

Parâmetros cristalográficos	Eu-1	Eu-2	Eu-3	Tb-1	Tb-2	Tb-3	Tb-4
Fórmula molecular	$\text{C}_{66}\text{H}_{88}\text{EuNO}_9\text{P}_2$	$\text{C}_{78}\text{H}_{124}\text{EuNO}_9\text{P}_2$	$\text{C}_{67.3}\text{H}_{55.9}\text{As}_2\text{EuNO}_{0.65}$	$\text{C}_{66}\text{H}_{88}\text{NO}_9\text{P}_2\text{Tb}$	$\text{C}_{78}\text{H}_{124}\text{NO}_9\text{P}_2\text{Tb}$	$\text{C}_{67.2}\text{H}_{55.6}\text{As}_2\text{NO}_{9.6}\text{Tb}$	$\text{C}_{47}\text{H}_{85}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Tb}$
Massa molar/ g.mol^{-1}	1253.27	1433.67	1334.83	1260.23	1440.63	1339.48	1059.03
Temperatura/K	100.00(10)	100.00(10)	100.00(10)	100.00(10)	100.00(10)	100.00(10)	100.00(10)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	P-1	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	P-1	$\text{P2}_1/\text{n}$
Parâmetros de cela							
a/Å	14,57257(9)	36,16300(17)	12,95077(10)	14,5236(1)	36,0908(2)	12,94135(14)	16,95130(10)
b/Å	21,63921(11)	13,65252(6)	14,87980(10)	21,6424(1)	13,6635(1)	14,92324(15)	17,91830(10)
c/Å	19,55765(11)	15,54703(7)	17,70115(13)	19,5587(1)	15,5434(1)	17,6099(2)	18,03930(10)
$\alpha/^\circ$	90	90	78,4624(6)	90	90	78,3314(10)	90
$\beta/^\circ$	97.9644(6)	92.5231(4)	70.1871(7)	97.884(1)	92.585(1)	70.1533(11)	108.4660(10)
$\gamma/^\circ$	90	90	66.6357(7)	90	90	66.6853(10)	90
Volume/Å ³	6107,80(6)	7668,38(6)	2937,52(4)	6089,69(3)	7657,1(1)	2928,65(7)	5197,11(6)
Z	4	4	2	4	4	2	4
Coefficiente de absorção /mm ⁻¹	8,295	6,664	9,380	6,658	5,353	7,679	7,706
Tamanho do cristal/ mm ³	$0,2 \times 0,1 \times 0,08$	$0,24 \times 0,22 \times 0,16$	$0,18 \times 0,16 \times 0,14$	$0,24 \times 0,2 \times 0,15$	$0,20 \times 0,18 \times 0,16$	$0,22 \times 0,2 \times 0,1$	$0,18 \times 0,16 \times 0,14$
$\theta(\text{Min.}-\text{Max.})^\circ$	6,124-156,656	4,892 – 156,756	5,322 -156,74	6,122- 160,792	4,902 – 161,254	5,352 -160,958	6,238 – 161,068
Fatores R finais [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0250$, $wR_2 = 0,0693$	$R_1 = 0,0393$, $wR_2 = 0,0962$	$R_1 = 0,0293$, $wR_2 = 0,0734$	$R_1 = 0,0211$, $wR_2 = 0,0566$	$R_1 = 0,0397$, $wR_2 = 0,1140$	$R_1 = 0,0296$, $wR_2 = 0,0765$	$R_1 = 0,0387$, $wR_2 = 0,1002$
“Goodness-of-fit” sobre o F^2	1,106	1,108	1,024	1,071	1,114	1,025	1,071

O arranjo cristalino das moléculas dos complexos Eu-3 e Tb-3 estão representados na [Figura 3.1](#) e [B.1](#). É notável que, nestes compostos, ocorrem a formação de ligação de hidrogênio intermolecular do átomo H78 com um átomo de oxigênio pertencente ao ligante dbm ($O81-H81\cdots O21$, $d(D-A) = 3,049 \text{ \AA}$). Além disso, outras interações incomuns de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares $C-H\cdots O$ também são observadas nesses complexos ([Figura 3.1](#) e [B.1](#)). Por outro lado, nenhuma interação significativa é observada nos empacotamentos estruturais dos compostos anidros. Este resultado provavelmente reflete os menores impedimentos estéricos na primeira esfera de coordenação devido ao ligante tpAso, quando comparado aos ligantes tchpo e topo que apresentam grupos volumosos de substituintes ciclohexil e octil, respectivamente.

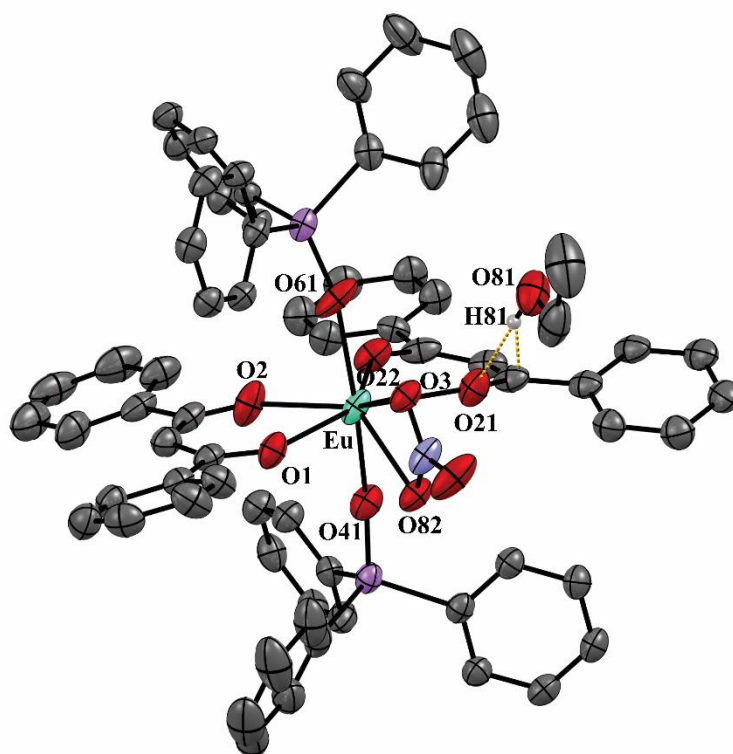


Figura 3.1. Estrutura do Complexo de $[Eu(dbm)_2(NO_3)(tpAso)_2]$, ligações de hidrogênio apresentada na cor laranja. Os átomos de hidrogênio não envolvidos na ligação foram omitidos para melhor visualização. Elipsóides com 50% de probabilidade.

O empacotamento dos complexos Eu-2 e Tb-2 são apresentados nas [Figura 3.2](#) e [B.2](#). Como pode ser observado, as porções octil nos ligantes topo são aproximadamente lineares, sendo duas cadeias apresentando um arranjo colinear, ao invés de adotarem uma distribuição trigonal. Este comportamento estrutural minimiza o impedimento estérico e também leva a um empacotamento mais eficiente de entidades moleculares no cristal. Além disso, os dois dos átomos de oxigênio coordenado do grupo nitrato apresenta ligações de hidrogênio com dois átomos de hidrogênio pertencente as cadeia octil colineares do ligante topo ($O_{\text{Nitrato}}(83)\text{-}H_{\text{C}_{\text{topo}}}(49B)$, $d(D-A) = 2,394 \text{ \AA}$ e $O_{\text{Nitrato}}(83)\text{-}H_{\text{C}_{\text{topo}}}(57A)$, $d(D-A) = 2,479 \text{ \AA}$, $O_{\text{Nitrato}}(82)\text{-}H_{\text{C}_{\text{topo}}}(79B)$, $d(D-A) = 2,507 \text{ \AA}$). Adicionalmente, o átomo de oxigênio não coordenado do nitrato interage simultaneamente com hidrogênio de outra cadeia octil do ligante topo não colinear ($O_{\text{Nitrato}}(81)\text{-}H_{\text{C}_{\text{topo}}}(41B)$, $d(D-A) = 2,507 \text{ \AA}$).

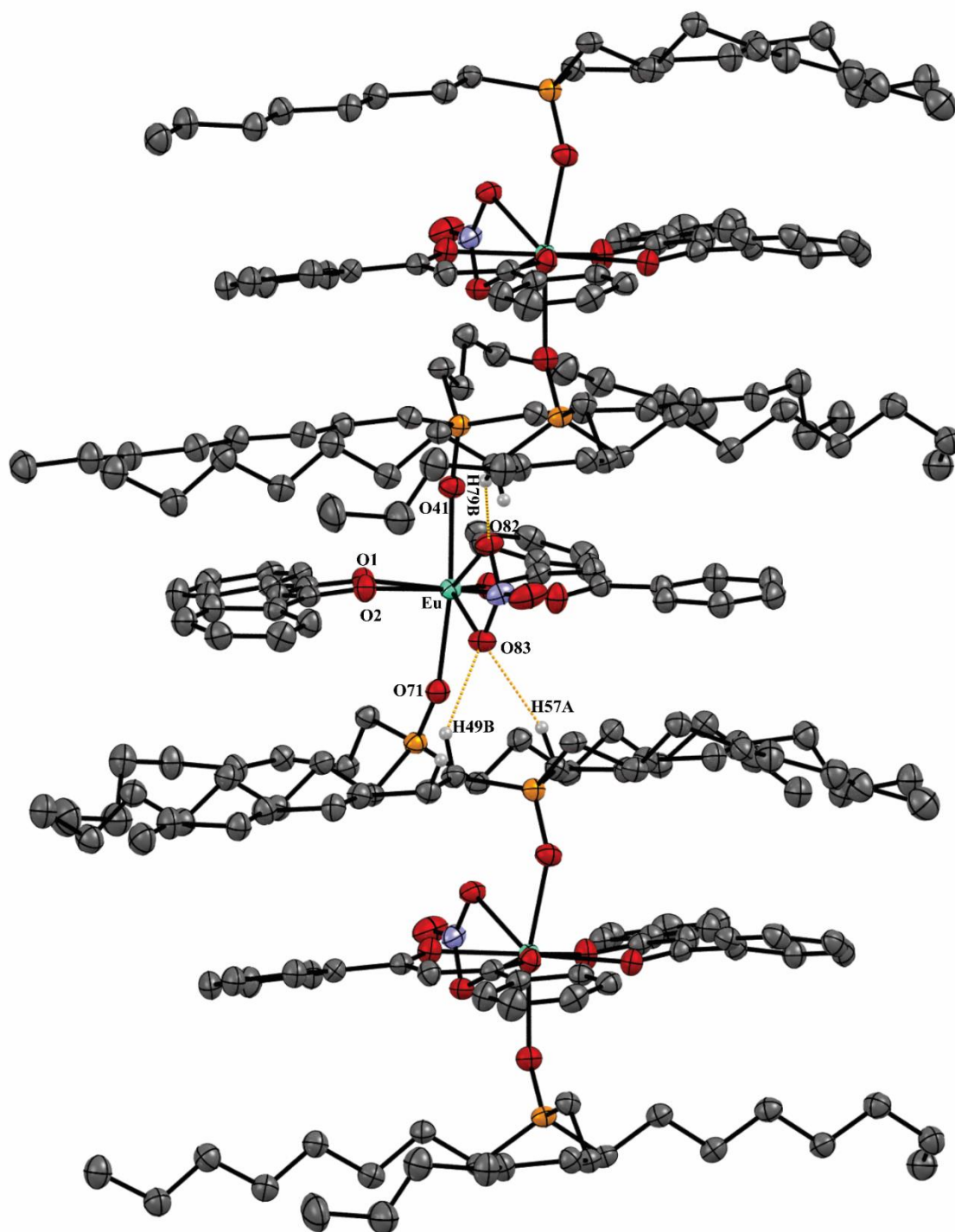


Figura 3.2. Estrutura do Complexo de $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$, ligações de hidrogênio apresentada na cor laranja. Os átomos de hidrogênio não envolvidos na ligação foram omitidos para melhor visualização. Elipsóides com 50% de probabilidade.

Todos os complexos $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ são octacoordenados, onde as moléculas são coordenadas pelos átomos de oxigênio de dois ligantes quelantes de dibenzoilmetanato(dbm) e um nitrato, além de dois ligantes neutros monodentados. Em geral, os anéis quelantes dos ligantes dicetonatos são encontrados aproximadamente no mesmo plano, enquanto o íon nitrato é cortado por esse plano. Por outro lado, os ligantes neutros estão quase em posições opostas com ângulos (P=O-Ln-O=P) em torno de 160° . Esse comportamento estrutural é semelhante ao observado para complexos com ligantes tenoiltrifluoroacetona (tta) e óxido de difenilfosfina (tppo) relatados na literatura [30]. Notavelmente, os grupos substituintes dos ligantes neutros desempenham um papel essencial nas distorções do grupo fenila nas moléculas de dbm (Figura 3.3 a-c). Por exemplo, nos complexos com o ligante tpAso, esses grupos são apenas ligeiramente distorcidos (13 e 28°) em relação ao plano do anel quelante. Embora os grupos octil sejam mais volumosos, o arranjo das três cadeias longas acima e abaixo do plano minimiza os graus de liberdade rotacionais dos grupos fenila. Nesse caso, os impedimentos estéricos impõem que os grupos substituintes do ligante dbm permaneçam aproximadamente planares com o anel quelante. Entre os complexos investigados, a maior impedimento estérico na primeira esfera de coordenação dos complexos Eu1 e Tb1 até causa uma distorção significativa na orientação relativa dos anéis quelantes de dbm, provavelmente devido à conformação em cadeia de seus grupos ciclo-hexil.

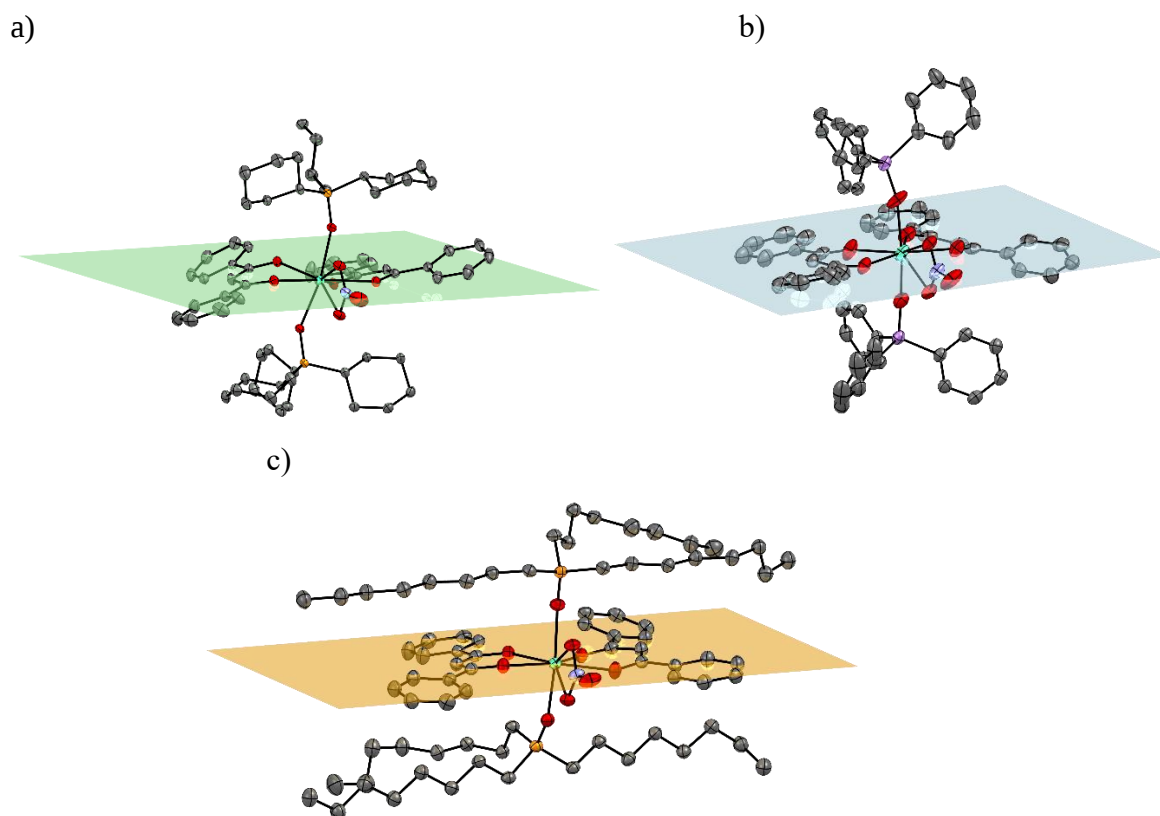


Figura 3.3 Planos em torno dos ligantes β -dicetonatos nos complexos (a)Eu-1, (b)Eu-2 e (c)Eu-3

As Tabelas 3.3-3.5 apresentam os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação selecionados envolvendo o íon metálico central dos compostos Eu-1, Eu-2 e Eu-3, enquanto os dados de Tb-1, Tb-2, Tb-3 e Tb-4, encontram-se no Apêndice B. Vale ressaltar que os comprimentos de ligação $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ envolvendo a mesma classe de ligante são ligeiramente diferentes. Esse dado reflete o impedimento estérico mencionado anteriormente. Além disso, os comprimentos de ligação $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ mais curtos (em torno de 2,29 Å) são encontrados quando os átomos de oxigênio pertencem a ligantes auxiliares, sugerindo as interações mais fortes destes com o íon lantanídeo. Comprimentos de ligação ligeiramente mais longos são encontrados quando os átomos de oxigênio que provêm dos ligantes dbm, $d(\text{Eu}^{3+}\text{-O}) \sim 2,38$ Å. Por outro lado, os comprimentos de ligação $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ mais longos (em torno de 2,45 Å) envolvem o ânion nitrato.

Tabela 3.3. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$.

Comprimento de ligação (Å)			
Eu1-O1	2,3641(12)	Eu1-O61	2,3149(11)
Eu1-O2	2,3901(12)	Eu1-O81	2,4974(13)
Eu1-O21	2,3598(11)	Eu1-O82	2,5157(13)
Eu1-O22	2,3910(12)		
Eu1-O41	2,2932(12)		
Ângulos de ligação (°)			
O1-Eu1-O2	70,19(4)	O41-Eu1-O1	87,03(4)
O1-Eu1-O22	138,05(4)	O41-Eu1-O2	79,18(4)
O1-Eu1-O81	125,69(4)	O41-Eu1-O21	78,77(4)
O1-Eu1-O82	145,42(4)	O41-Eu1-O22	103,48(4)
O2-Eu1-O22	151,28(4)	O41-Eu1-O61	160,14(4)
O2-Eu1-O81	74,22(4)	O41-Eu1-O81	124,69(4)
O2-Eu1-O82	77,02(4)	O41-Eu1-O82	76,17(4)
O21-Eu1-O1	72,10(4)	O61-Eu1-O1	79,22(4)
O21-Eu1-O2	136,89(4)	O61-Eu1-O2	108,95(4)
O21-Eu1-O22	70,47(4)	O61-Eu1-O21	83,37(4)
O21-Eu1-O81	147,48(4)	O61-Eu1-O22	78,32(4)
O21-Eu1-O82	131,51(4)	O61-Eu1-O81	75,17(4)
O22-Eu1-O81	81,32(4)	O61-Eu1-O82	122,87(4)
O22-Eu1-O82	127,06(7)	O81-Eu1-O82	51,17(4)

Tabela 3.4. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tpAsO})_2]$. 0,65 EtOH

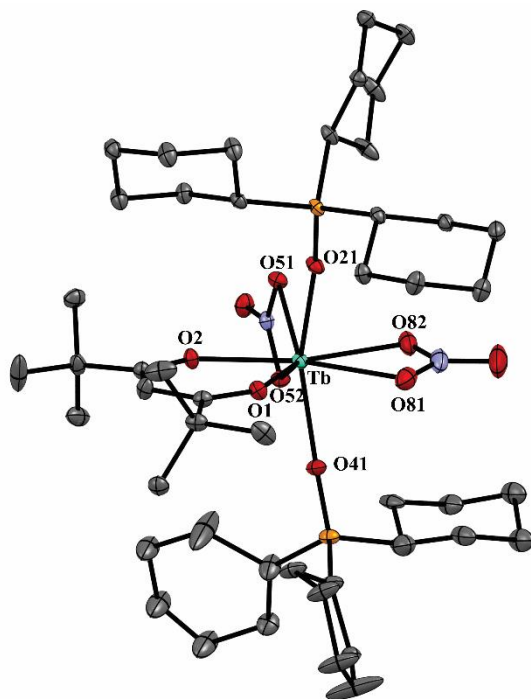
Comprimento de ligação (Å)			
Eu1-O1	2,3834(19)	Eu1-O61	2,288(2)
Eu1-O2	2,381(2)	Eu1-O3	2,5395(18)
Eu1-O21	2,391(2)	Eu1-O82	2,5540(19)
Eu1-O22	2,3521(18)		
Eu1-O41	2,2670(19)		
Ângulos de ligação (°)			
O1-Eu1-O21	144,75(6)	O41-Eu1-O2	81,84(8)
O1-Eu1-O3	74,20(6)	O41-Eu1-O21	88,78(7)
O1-Eu1-O82	73,73(6)	O41-Eu1-O22	82,26(7)
O2-Eu1-O1	70,92(7)	O41-Eu1-O61	162,74(7)
O2-Eu1-O21	144,15(7)	O41-Eu1-O3	122,31(6)
O2-Eu1-O3	139,27(6)	O41-Eu1-O82	72,48(6)
O2-Eu1-O82	133,47(8)	O61-Eu1-O1	92,87(8)
O21-Eu1-O3	73,97(6)	O61-Eu1-O2	86,80(8)
O22-Eu1-O1	143,75(7)	O61-Eu1-O21	92,92(8)
O22-Eu1-O2	72,97(7)	O61-Eu1-O22	82,00(7)
O22-Eu1-O21	71,50(7)	O61-Eu1-O3	74,51(7)
O22-Eu1-O3	136,74(7)	O61-Eu1-O82	124,47(7)
O22-Eu1-O82	137,57(6)	O3-Eu1-O82	49,97(6)
O41-Eu1-O1	95,63(7)		

Tabela 3.5. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$.

Comprimento de ligação (Å)			
Eu1-O1	2,379(2)	Eu1-O71	2,318(2)
Eu1-O2	2,333(2)	Eu1-O82	2,568(2)
Eu1-O21	2,3604(19)	Eu1-O83	2,565(2)
Eu1-O22	2,352(2)		
Eu1-O41	2,286(2)		
Ângulos de ligação (°)			
O1-Eu1-O82	136,89(7)	O41-Eu1-O1	81,28(7)
O1-Eu1-O83	138,46(7)	O41-Eu1-O2	94,61(7)
O2-Eu1-O1	70,72(7)	O41-Eu1-O21	80,66(7)
O2-Eu1-O21	146,11(7)	O41-Eu1-O22	94,25(8)
O2-Eu1-O22	142,60(7)	O41-Eu1-O71	160,77(7)
O2-Eu1-O82	76,57(7)	O41-Eu1-O82	74,07(7)
O2-Eu1-O83	74,34(7)	O41-Eu1-O83	123,72(7)
O21-Eu1-O1	75,40(7)	O71-Eu1-O1	83,15(7)
O21-Eu1-O82	132,36(7)	O71-Eu1-O2	90,80(7)
O21-Eu1-O83	135,64(7)	O71-Eu1-O21	84,57(7)
O22-Eu1-O1	146,63(7)	O71-Eu1-O22	92,57(7)
O22-Eu1-O21	71,25(7)	O71-Eu1-O82	125,16(7)
O22-Eu1-O82	71,15(7)	O71-Eu1-O83	75,50(7)
O22-Eu1-O83	70,55(7)	O83-Eu1-O82	49,65(6)

A célula assimétrica do composto Tb-4 representada na [Figura 3.4.a](#) é composta por um íon de Tb³⁺, dois ligantes tchpo, um dpm e dois grupos nitrato. Desordens estruturais nos grupos substituintes ciclohexil de um ligante tchpo também são observadas, mas foram omitidas na imagem de empacotamento para maior clareza. No complexo, o íon central Tb³⁺ está coordenado a oito átomos, sendo quatro átomos de oxigênio do grupo nitrato quelato bidentado (O51, O52, O81, O82), dois átomos de oxigênio de dois ligantes tchpo (O21 e O41) e os outros dois são do grupo β-dicetonato quelato bidentado (O1 e O2). Os comprimentos de ligação Tb-O selecionados estão listados na [Tabela 3.6](#). Os comprimentos de ligação médios mais longos (2,494 Å) e mais curtos (2,258 Å) são encontrados para as ligações Tb-O pertencentes aos ligantes nitrato e tchpo, respectivamente. Os dois ligantes tchpo no complexo Tb-4 ocupam quase posições axiais na primeira esfera de coordenação do íon Tb³⁺, com um ângulo O–Tb–O de 153,9°, provavelmente para minimizar os impedimentos estéricos dos volumosos grupos ciclohexil. Um arranjo similar também foi encontrado para os complexos [Ln(tchpo)₃(NO₃)₃], que apresentam conformação *mer*[31]. Vale ressaltar que o anel quelato do ligante dpm está em um plano quase perpendicular as ligações do ligante tchpo. Neste caso, seus grupos substituintes terc-butil estão projetados em uma posição equatorial, o que também minimiza os impedimentos estéricos com os grupos hexila dos ligantes tchpo.

(a)



(b)

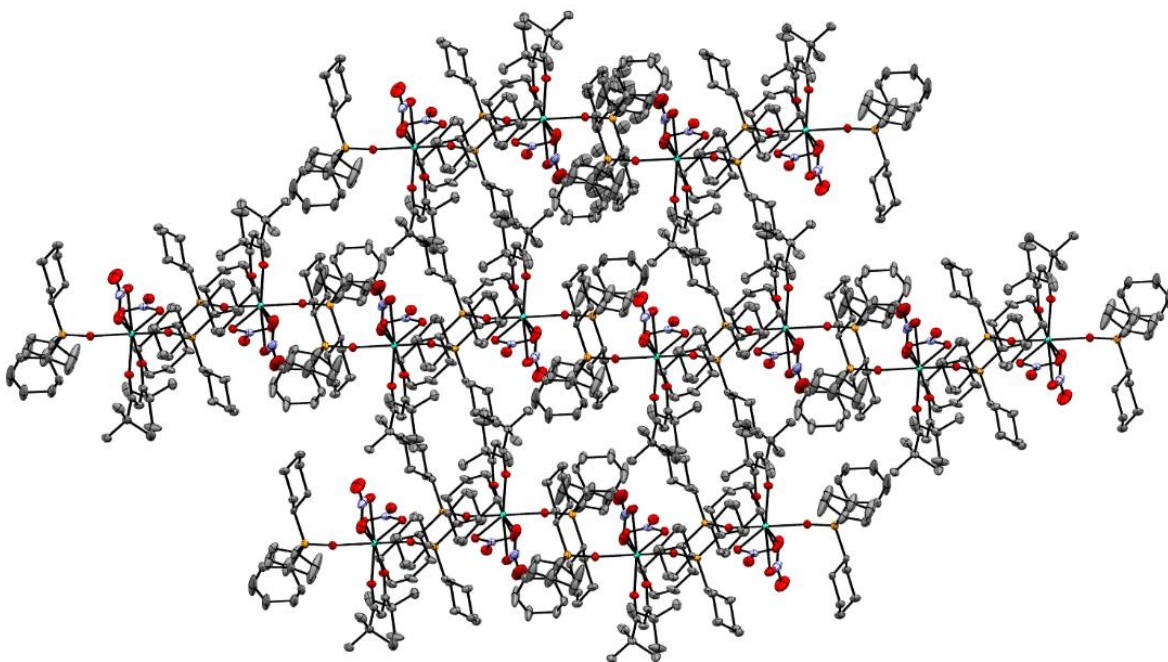


Figura 3.4. Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$. (a) Estrutura 1D com 30% de probabilidade; (b) Packing do complexo $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ visto ao longo do eixo b.

Tabela 3.6. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb³⁺ no complexo [Tb(dpm)(NO₃)₂(tchpo)₂]

Comprimento de ligação (Å)			
Tb1-O1	2,335(2)	Tb1-O52	2,480(2)
Tb1-O2	2,264(2)	Tb1-O81	2,494(3)
Tb1-O21	2,258(2)	Tb1-O82	2,446(2)
Tb1-O41	2,260(3)		
Tb1-O51	2,487(2)		
Ângulos de ligação (°)			
O1-Tb1-O51	138,11(7)	O21-Tb1-O81	78,63(8)
O1-Tb1-O52	140,08(7)	O21-Tb1-O82	85,01(8)
O1-Tb1-O81	83,76(9)	O41-Tb1-O1	84,96(7)
O1-Tb1-O82	135,49(9)	O41-Tb1-O2	99,09(8)
O2-Tb1-O1	73,11(7)	O41-Tb1-O51	126,62(7)
O2-Tb1-O51	74,97 (7)	O41-Tb1-O52	75,53(7)
O2-Tb1-O52	76,01(7)	O41-Tb1-O81	77,26 (8)
O2-Tb1-O81	156,84(9)	O41-Tb1-O82	87,77(9)
O2-Tb1-O82	151,31(9)	O51-Tb1-O81	125,75(9)
O21-Tb1-O1	82,83(7)	O52-Tb1-O81	123,86(9)
O21-Tb1-O2	99,20(8)	O82-Tb1-O51	78,60(9)
O21-Tb1-O41	153,98(8)	O82-Tb1-O52	78,87(8)
O21-Tb1-O51	76,23(7)	O82-Tb1-O81	51,85(11)
O21-Tb1-O52	127,06(7)		

Com base nos dados cristalográficos, as geometrias de coordenação em torno dos complexos Eu^{3+} e Tb^{3+} foram investigadas usando o programa SHAPE[32]. Os resultados desta análise são apresentados na [Figura 3.5](#) e [Tabela B.4](#) (Apêndice B). Como pode ser observado, os menores valores de CShM (do inglês *Continuous Symmetry and Shape Measures*) [33] para os complexos Eu-1 (CShM=2,163) e Tb-1 (CShM=2,019) foram obtidos para o poliedro de coordenação da antiprisma quadrado (SAPR-8), que tem uma simetria pertencente ao grupo pontual D_{4d} . No entanto, valores próximos a estes foram encontrados para o poliedro do prisma trigonal bienchapuzado (BTPD-8), que pertence ao grupo pontual C_{2v} . Assim, a primeira esfera de coordenação pode ser descrita como uma estrutura altamente distorcida com simetria entre estes dois grupos pontuais. Esses dados refletem a maior distorção devido ao empedimento estérico. No caso dos complexos com ligantes tpAso e topo, o poliedro de dodecaedro triangular de coordenação (TDD-8) pertencente ao grupo pontual D_{2d} (Tabela S3) representa uma melhor descrição da simetria do ambiente químico dos íons lantanídeos. Para o complexo Tb-4, a disposição espacial dos ligantes na primeira esfera de coordenação pode ser mais bem descrita como um dodecaedro triangular com simetria pontual D_{2d} (**Figura 3.5**).

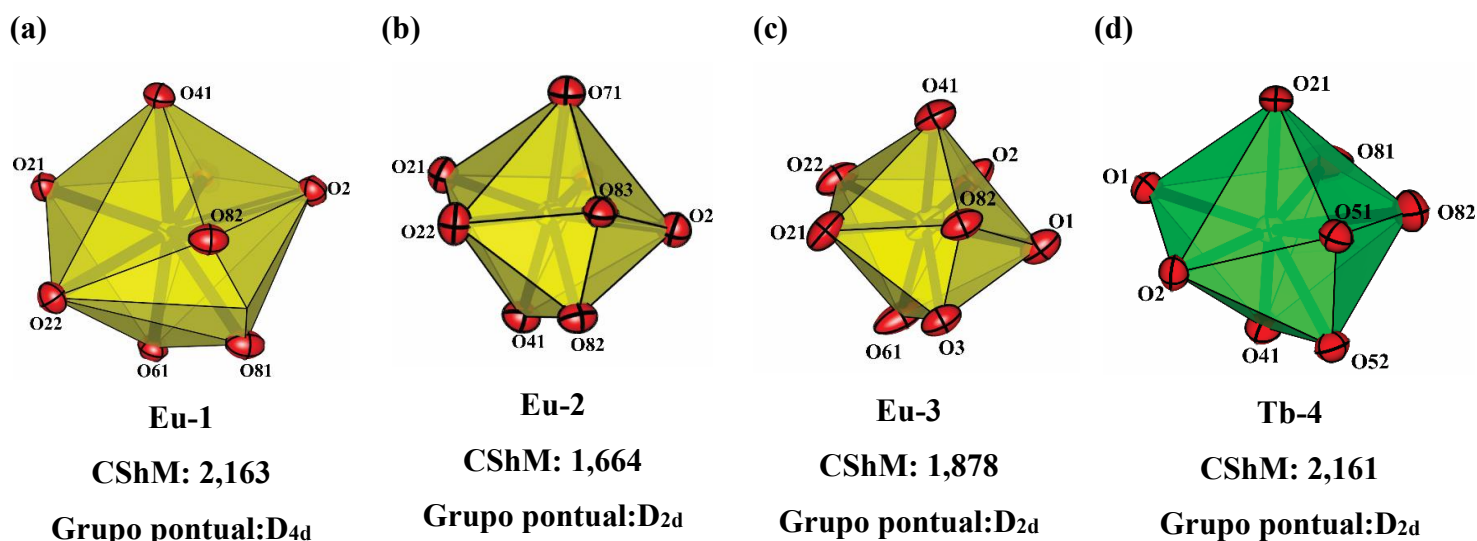


Figura 3.5. Poliedros de Coordenação para (a) $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$ (Eu-1), (b) $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$ (Eu-2), (c) $[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tpaso})_2]$ e (d) $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ (Tb-4).

3.5.2. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis

A [Figura 3.6](#) mostra os espectros de reflectância difusa (DRS) para os complexos $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$, $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tpAsO})_2]$. Enquanto isso, na [Figura 3.7](#) está o espectro de $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$. Todos os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 190 a 600 nm à temperatura ambiente, para Ln: Eu e Gd).

Em geral, os espectros dos complexos apresentam perfis bastante similares, mostrando duas bandas de absorção largas com máximos em torno de 370 e 250 nm, para os compostos bis-dicetonatos, representado pela fórmula $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$, e aproximadamente 210 e 300 nm para os compostos mono-dicetonatos, $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$. Essas características podem ser atribuídos às transições eletrônicas $S_0 \rightarrow S_n$ ($n = 1$ ou 2), respectivamente, centradas nos ligantes. A maior intensidade destas bandas pode ser atribuída ao seu caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ dominante. Além das bandas dos ligantes nos espectros DRS dos complexos contendo Eu^{3+} , observam-se bandas estreitas e de intensidade muito baixa associadas às transições intraconfiguracionais 4f do íon Eu^{3+} : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (~ 533 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (~ 464 nm).

Curiosamente, os perfis DRS para os complexos com Gd^{3+} na região UV são distintos daqueles complexos análogos com Eu^{3+} . Esse dado provavelmente se deve à presença de transições interconfiguracionais 4f nesta região espectral para o íon Gd^{3+} . Na região espectral de energia mais baixa, todos os complexos apresentam perfis semelhantes, exceto por pequenas diferenças devido à quantidade de complexo utilizado. No entanto, o DRS para os complexos de Eu^{3+} com bis(dibenzoilmetano) não apresentam ombros ou bandas adicionais que possam ser caracterizadas como uma transição de transferência de carga metal-ligante de baixa energia (LMCT). Este resultado difere daqueles encontrados para o mono(dipivaloilmetano) com Eu^{3+} apresentado na [Figura 3.7](#). Este último apresenta um ombro na região de comprimento de onda mais longo (340 - 445 nm). Levando em conta que este comportamento não é observado no espectro para o complexo de $[\text{Gd}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$, que pode ser atribuído a uma transição de transferência de carga do ligando dpm para Eu^{3+} . Comparando estes dados espectrais com aqueles para os complexos bis-dpm de Ln^{3+} de fórmula geral $[\text{Eu}(\text{dpm})_2(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$ relatados na literatura [14], não foi observado um deslocamento significativo da banda LMCT. Embora seja esperada alguma mudança na posição do estado LMCT quando a estequiometria do complexo é alterada, é provável que o ligando dpm no complexo tenha atingido um limite de doação de densidade eletrônica, o que os impede de doar carga adicional para o centro metálico. A deconvolução espectral foi aplicada para extrair a contribuição da transição $S_0 \rightarrow \text{LMCT}$ na região espectral investigada. Como observado na [Figura 3.7](#), o espectro ajustado mostra um bom acordo com os dados experimentais e revela uma banda larga de baixa intensidade centrada em torno

de 372 nm devido à transição LMCT. Além disso, um código Python foi aplicado aos dados espectrais para converter os dados para uma escala mais conveniente (cm^{-1}), conforme relatado por Santos e colaboradores [10]. Assim, as energias experimentais para ambos os estados S_1 (34733 cm^{-1}) e LMCT (27348 cm^{-1}) foram determinadas (Figuras B.3-B.4) e utilizadas para interpretar os mecanismos de transferência de energia intramolecular ligante-íons Ln^{3+} .

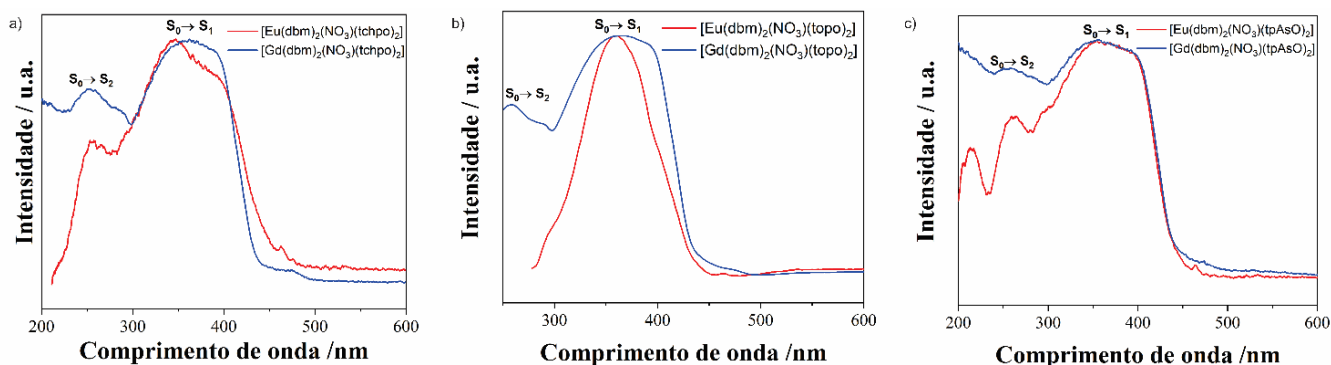


Figura 3.6. Espectros de refletância difusa dos complexos (a) $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$, (b) $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{topo})_2]$ e (c) $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tpAsO})_2]$ Ln: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} .

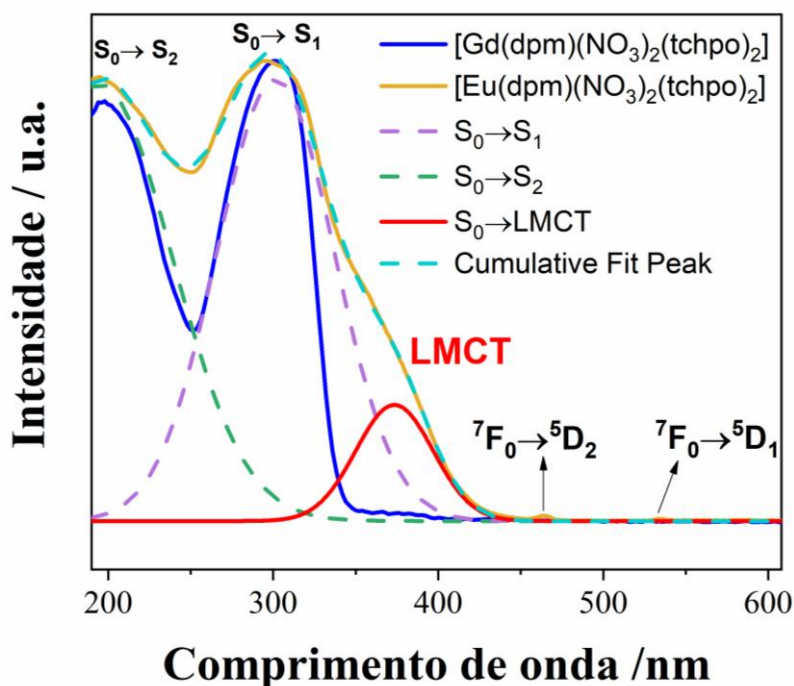


Figura 3.7. Espectros de refletância difusa dos complexos $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ Ln: Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}

3.5.3 Cálculo das estruturas de equilíbrio

3.5.3.1. Potencial efetivos de caroço (ECP)

As estruturas de equilíbrios em fase gás para o sistema $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+}) foram obtidas utilizando-se a teoria do funcional de densidade (DFT), tomando-se como ponto de partida a estrutura experimental para o complexo Tb-4, obtida neste trabalho. Para tanto utilizou-se o método descrito na seção 3.4.3. (B3LYP/def2-SVP). As geometrias otimizadas em nível DFT dos compostos estudados representam mínimos locais de energia, pois não exibem frequências vibracionais imaginárias[34].

Uma análise quantitativa das geometrias de equilíbrio em fase gás e sólida, do complexo $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ (Figura 3.8) revela pequenos desvios quadráticos médios quando se considera todos os átomos (RMSD = 0,621 Å), exceto os átomos de hidrogênio, e o poliedro de coordenação (RMSD = 0,189Å). Esses valores sugerem que os cálculos teóricos refletem efetivamente a simetria em torno do íon Ln^{3+} nesta classe de compostos [35]

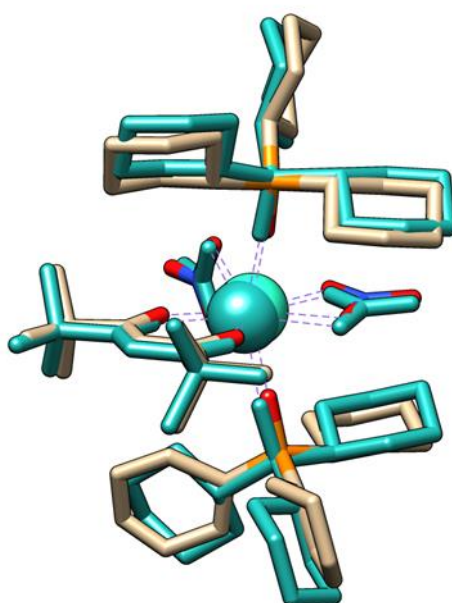


Figure 3.8. Sobreposição das estruturas teórica e experimental para o complexo $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$. Os átomos teóricos estão destacados em azul claro, enquanto os experimentais são representados em bege claro. O desvio quadrático médio (RMSD) entre essas estruturas é de 0,621 Å, com o cálculo do RMSD excluindo as posições dos hidrogênios.

Vale a pena notar que as porções ciclohexila dos ligantes tchpo exibem o maior desvio devido ao seu alto grau de liberdade conformacional. Em concordância com o RMSD calculado, considerando-se apenas os átomos do poliedro de coordenação da estrutura obtida a partir de cálculos de otimização em nível DFT, a tendência nas distâncias de ligação corrobora a boa descrição da geometria de equilíbrio fornecida pelo método, como observado na [Tabela 3.7](#) em comparação com os valores experimentais ([Tabela 3.6](#)).

Tabela 3.7. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb³⁺ no complexo [Tb(dpm)(NO₃)₂(tchpo)₂].

Comprimento de ligação (Å)			
Tb1-O1	2,3745	Tb1-O52	2,4923
Tb1-O2	2,3278	Tb1-O81	2,5366
Tb1-O21	2,3234	Tb1-O82	2,5272
Tb1-O41	2,3367		
Tb1-O51	2.4944		

3.5.3.1.1 Propriedades Espectroscópicas e taxas de transferência de energia intramolecular

Cálculos computacionais TD-DFT para os compostos $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ foram realizados utilizando o funcional CAM-B3LYP com os centros metálicos de Ln^{3+} sendo modelados por meio de ECP's, o que permitiu estudar as propriedades dos estados excitados S_n e T_n centrados nos ligantes, e consequente obtenção dos seus espectros simulados na região do ultravioleta visível (Figura 3.9).

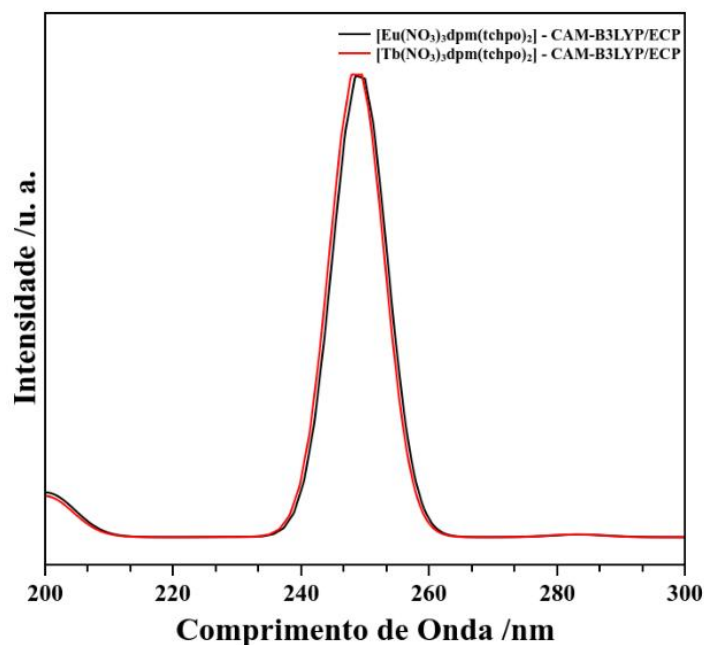


Figura 3.9. Espectros de absorção na região do ultravioleta obtido via cálculos TD-DFT para o compostos de coordenação $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ (Ln : Eu^{3+} e Tb^{3+}) via ECP

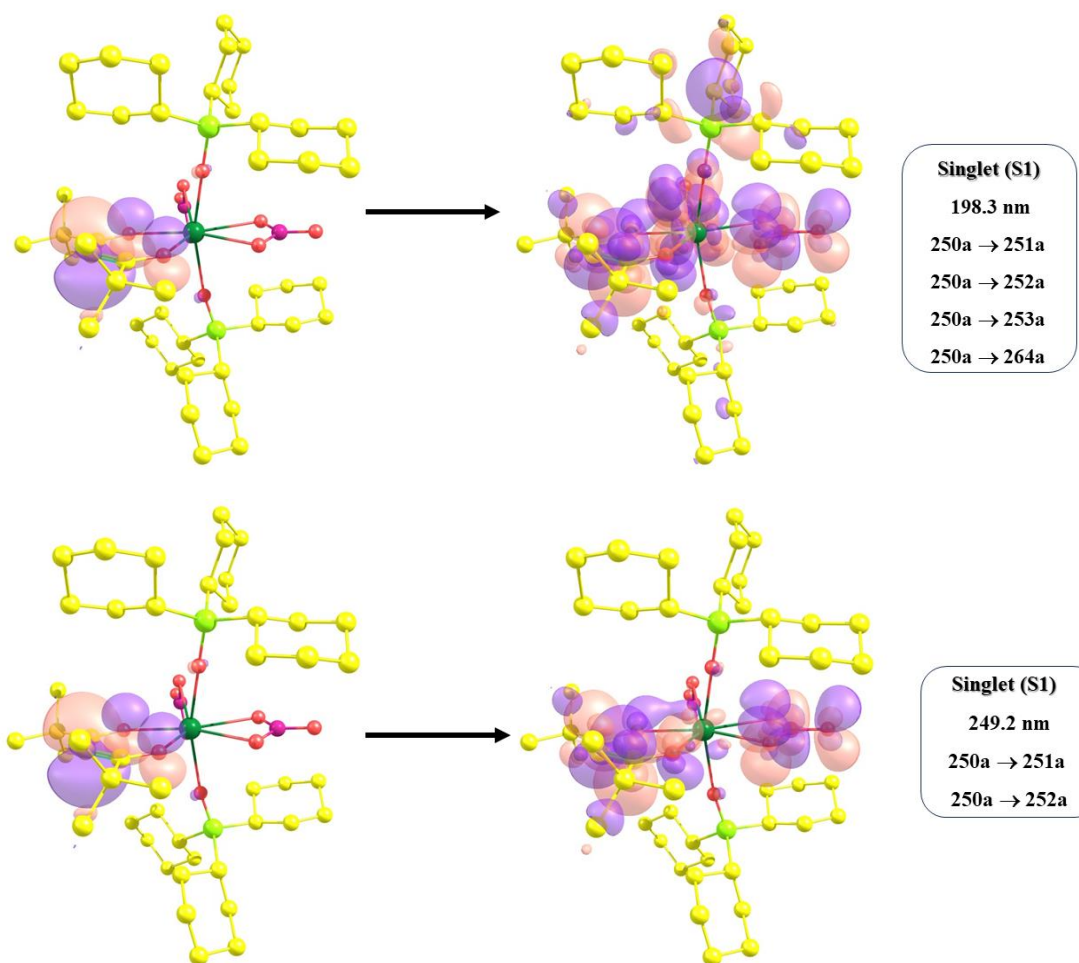
O espectro de absorção UV-Vis simulado para os compostos de Ln^{3+} apresentam transições mais intensas em aproximadamente 200 e 250 nm, tomando-se os resultados para o composto do íon Eu^{3+} , observou-se que as forças de oscilador (f_{osc}) desses estados apresentaram os valores de 0,01845 e 0,31374, e que estas poderiam ser atribuídas às transições $S_0 \rightarrow S_2$ e $S_0 \rightarrow S_1$ centradas na porção dpm (Figura 3.10 a). Levando em consideração a análise dos orbitais moleculares (MO) de Kohn-Sham (KS), a maior contribuição para a banda no comprimento de onda de 250 nm veio de uma excitação monoelétrica que envolve o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) $\rightarrow$ orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO), enquanto a banda em aproximadamente 200 nm é também dominada por uma excitação monoelétrica a partir do HOMO $\rightarrow$ LUMO+1.

. A excitação monoelétrica que mais contribui para formação dos estados S_1 e T_1 tem orbital final de Kohn-Sham espalhado sobre o ligante dpm e o nitrato que apresenta na mesma posição do plano do β -dicetonato.

As energias dos estados tripletos foram determinadas assumindo a mesma geometria molecular do estado fundamental singleto. Os resultados obtidos mostram que o estado tripleto excitado localizado em ($\sim 24092 \text{ cm}^{-1}$) apresenta uma maior contribuição das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas no ligante dpm (Figura 3.10 b). Vale ressaltar que este valor está próximo do experimental determinado a partir do espectro de fosforescência resolvido no tempo do complexo análogo de Gd registrado em baixa temperatura (Figura B.4). A excitação monoelétrica que mais contribui para formação dos estados S1 e T1 tem orbital final de Kohn-Sham espalhado sobre o ligante dpm e o nitrato que apresenta na mesma posição do plano do β -dicetonato. Dados adicionais das excitações eletrônicas monoelétricas para complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ podem ser encontrados no Apêndice B (Tabela B5 e B6).

A partir da descrição dos estados como uma combinação de excitação monoelétricas, foi possível obter as distâncias doador-receptor (R_L), as quais foram determinadas calculando-se a distância entre o ponto médio dessa sobreposição e o centro metálico, cujo valores obtidos foram: $R_L(\text{S1}) = 4,020$ e $R_L(\text{T1}) = 3,860$.

a)



b)

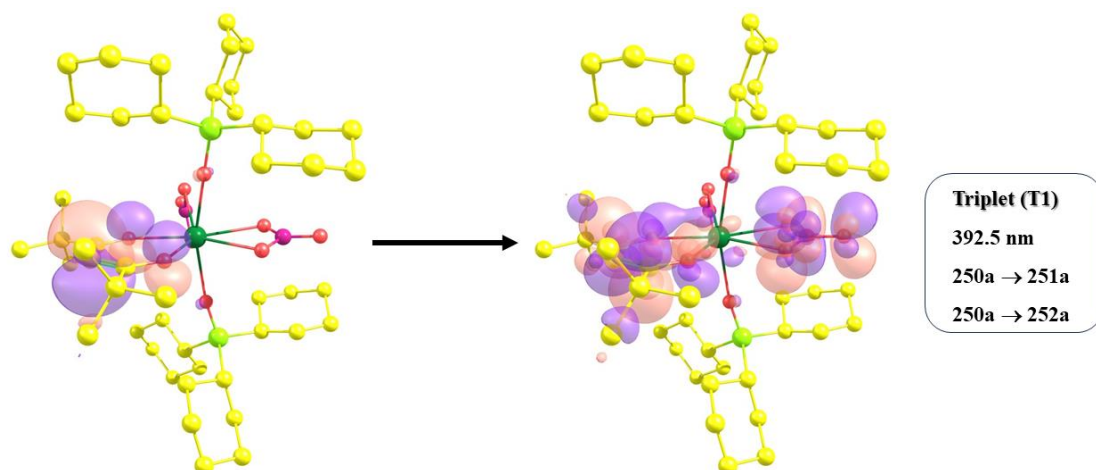


Figure 3.10. Composições dos orbitais de Kohn-Sham do estado eletrônico excitado S_1 (a) e T_1 (b) para complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$.

3.5.3.2. Cálculos TD-DFT escalares relativísticos

Para obter mais informações quanto à existência e às características eletrônicas de um estado LMCT capaz de suprimir a luminescência centrada em Eu^{3+} em $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$, conduzimos uma investigação computacional em nível TD-DFT usando o funcional CAM-B3LYP e tratando todos os elétrons do sistema com o Hamiltoniano relativístico DKH2. As propriedades espectroscópicas na região espectral de maior energia obtidas por esta abordagem computacional concordam com as mencionadas acima, quando foram estudadas as propriedades eletrônicas dos estados que envolviam apenas os ligantes (uma vez que os elétrons $4f$ estavam sendo tratados por meio de ECP's). Entretanto, os cálculos computacionais com o hamiltoniano DKH2 revelam a existência de transições eletrônicas com baixos valores de força do oscilador na região espectral de 290 a 375 nm apenas para o complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ (Figura 3.11). Dados adicionais encontram-se no Apêndice B (Tabela B.7).

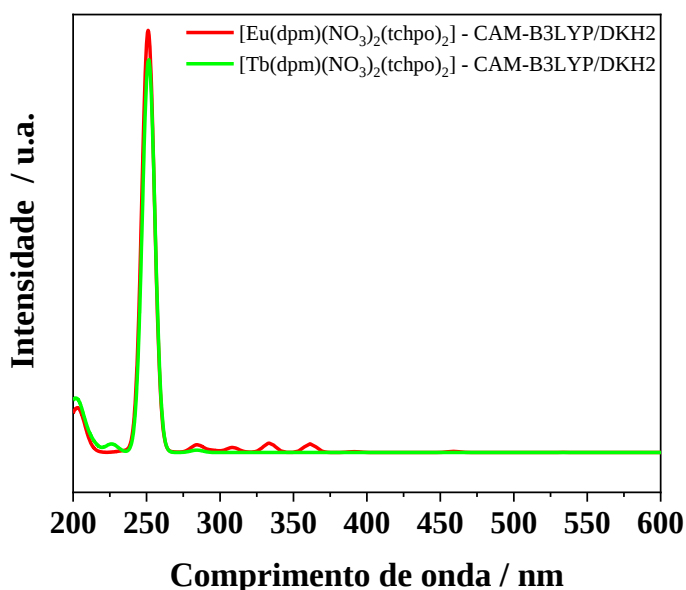


Figura 3.11. Espectro de absorção na região do ultravioleta obtido via cálculos TD-DFT para os compostos de coordenação $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$, e Tb). Via Hamiltoniano relativístico DKH2

Uma tarefa comum encontrada ao realizar cálculos de estados excitados é classificar os estados excitados de acordo com seu caráter e especificar onde as excitações estão localizadas ou se ocorre transferência de carga. Essa análise foi avaliada com a ferramenta TheoDORÉ[22] (Figura 3.12). Vale ressaltar que as energias do estado excitado associadas a estas transições foram determinadas assumindo transições verticais. Considerando a multiplicidade de spin $2S+1 = 7$ do estado fundamental, uma análise das contribuições para essas transições (estados) calculadas entre 30030 e 27700 cm^{-1} mostram que as principais excitações monoelétrônicas são consistentes com as transições permitidas por spin para os estados $^7\text{LMCT}$ do composto com o íon Eu^{3+} envolvendo orbitais iniciais que estão localizados nos ligantes dpm e nitrato, enquanto os orbitais de chegada estão centrados no íon Eu^{3+} (Figura 3.12), corroborando os dados experimentais de refletância difusa (Figura 3.7).

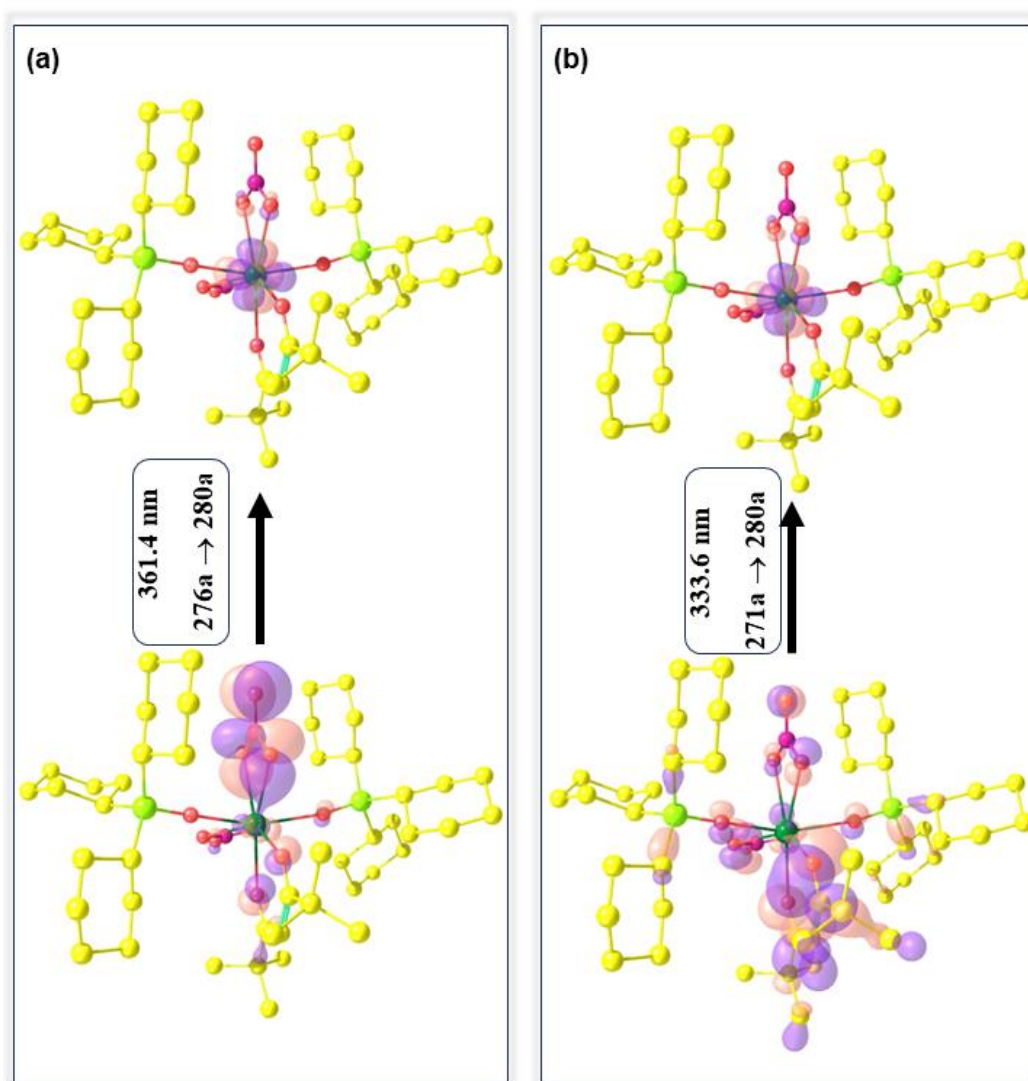
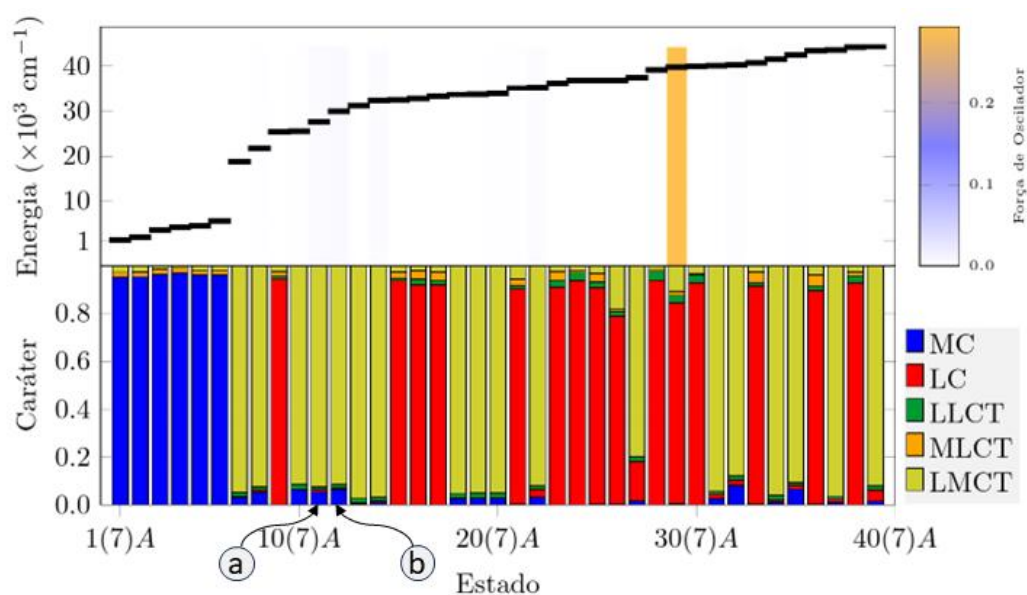


Figura 3.12. Análises dos estados usando o TheoDORÉ e composições dos orbitais de Kohn-Sham do estado eletrônico ${}^7\text{LMCT}$ para (a) Estado 11 e (b) Estado 12.

Embora os estados LMCT possam atuar como uma via de despovoamento para os principais níveis emissores 5D_1 e 5D_0 do íon Eu^{3+} , as energias dos estados $^7\text{LMCT}$ calculados são muito altas para serem povoadas termicamente a partir desses estados emissores do íon lantanídeo. Consequentemente, a extinção direta da luminescência através dos estados LMCT é pouco operativa. Este resultado é consistente com a baixa diferença entre os valores do tempo de vida da luminescência do complexo Eu obtidos em 300 e 77 K. Por outro lado, o estado $^7\text{LMCT}$ de baixa energia é encontrado entre os estados excitados S_1 e T_1 centrados no ligante. Portanto, pode desempenhar o papel mais crucial na desativação não radiativa destes últimos, evitando que a energia de excitação atinja a emissão centrada no Eu^{3+} . Em outras palavras, isso torna o processo de transferência de energia intramolecular ligante-ion metálico ineficiente. Isto explica a baixa intensidade de luminescência observada para os complexos Eu-dpm.

3.5.3.3. Parâmetros de Intensidade Ω_λ^{teo}

O estudo do ambiente químico em torno dos íons lantanídeos nos complexos $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ foi investigado com base os parâmetros de intensidade experimental (Ω_λ^{exp}) e teórico (Ω_λ^{teo}). Os valores de Ω_λ^{exp} para os complexos de Eu^{3+} foram determinados a partir das taxas radiativas (A_{0j}), conforme visto no capítulo 2. Os valores de Ω_λ^{teo} , foram obtidos através do tratamento do Modelo de Recobrimento de Ligação (BOM) e no Modelo de Recobrimento Simples (SOM) [46], [47], [48], [49], conforme apresentados nas [Equações 3.1-3.3](#). Esses modelos representam a contribuição de dipolo-elétrico forçado (FED), $B_{\lambda tp}^{FED}$, e acoplamento dinâmico (DC), $B_{\lambda tp}^{DC}$, respectivamente.

$$\Omega_\lambda^{teo} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{2t + 1}, \quad B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{FED} + B_{\lambda tp}^{DC} \quad (3.1)$$

Onde

$$B_{\lambda tp}^{FED} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \Theta(t, \lambda) \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} X \left(\sum_j e^2 \rho_j g_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{Y_{p,j}^{t*}}{R_j^{t+1}} \right) \quad (3.2)$$

$$B_{\lambda tp}^{DC} = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \times \sum_j \frac{[(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OP,j} + \alpha'_j]}{R_j^{t+1}} (Y_p^{t*})_j \delta_{t,\lambda+1} \quad (3.3)$$

onde $\langle r^\lambda \rangle$ e $\langle r^{t+1} \rangle$ representam os valores esperados dos operadores radiais de $4f$ [36], enquanto $\langle f || C^{(\lambda)} || f \rangle$ representa os elementos de matriz reduzidos do operador tensorial de Racah, assumindo os valores de -1,366, 1,128 e -1,270 para $\lambda = 2, 4$ e 6 , respectivamente [37]. O termo Y_p^{t*} indica o complexo conjugado do harmônico esférico de classificação t e componente p . A variável ΔE (na Eq. 3.2) representa a diferença de energia entre os estados $4f^n$ e $4f^{n-1}5d^1$ do íon Ln^{3+} . Enquanto o símbolo e representa a carga do elétron, ρ corresponde às integrais de sobreposição entre os orbitais de valência de dois átomos ligados ($Ln-X$). O BOM explica o ambiente químico no mecanismo DC considerando a sobreposição de ligações e as polarizabilidades efetivas do ligante ($\alpha = \alpha' + \alpha_{OP}$).

Vale ressaltar que α_{OP} representa a polarizabilidade de sobreposição da ligação química [38], [39], [40], ou seja, uma superfície de contato entre o íon e o ligante, enquanto α' é a polarizabilidade efetiva do átomo diretamente conectada ao íon central, levando em consideração a contribuição do ligante para o mecanismo DC. Os valores de g , α' e α_{OP} foram obtidos através da plataforma web JOYSpectra [29]. Para os cálculos teóricos, foram levados em consideração que os átomos de oxigênio dos ligantes dpm e tchpo pertencem a dois grupos diferentes. Além do mais, os melhores ajustes foram obtidos quando os átomos de nitrogênio dos grupos nitrato também foram considerados, como uma consequência do observado nos dados estruturais, seção 3.5.1, as distâncias $Eu^{3+}-N$ são de aproximadamente 3,0 Å. Portanto, estes sítios podem perturbar significativamente o ambiente químico definido pelos átomos de oxigênio da primeira esfera de coordenação. Por outro lado, os valores de α e g para os átomos pertencentes aos ligantes nitratos foram ajustados livremente. Na Tabela 3.X estão apresentados os valores de g , α' , α_{OP} e R (comprimento da ligação $Eu-O$) utilizados para determinar as quantidades Ω_λ^{teo} e Ω_λ^{FED} .

A Tabela 3.8 também apresenta os parâmetros experimentais e teóricos de Judd-Ofelt, Ω_λ^{exp} e Ω_λ^{teo} , juntamente com a contribuição de Ω_λ^{FED} (considerando exclusivamente o mecanismo FED, conforme descrito pelas Equações 3.1 e 3.2), para os compostos de coordenação $[Eu(dpm)(NO_3)_2(tchpo)_2]$. A contribuição de Ω_λ^{FED} desempenha um papel crucial no cálculo das taxas de transferência de energia por mecanismo de Dipolo-Dipolo (W_{d-d} , conforme definido na Equação B.1), e esta quantidade pode ser avaliada apenas por modelos teóricos, uma vez que não é possível discernir experimentalmente as contribuições DC (acoplamento dinâmico) e FED (dipolo elétrico forçado) [10], [39].

Tabela 3.8. Valores de α' ($\text{\AA}^3$), α_{OP} ($\times 10^{-2} \text{\AA}^3$), g (adimensional) e R (comprimento da ligação do átomo Eu–Ligante, em $\text{\AA}$). Parâmetros de intensidade experimentais e teóricos, $\Omega_\lambda (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$, para o complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$.

Complexo	Ligante		R	α_{OP}	α'	g
[Eu(dpm)(NO ₃) ₂ (tchpo) ₂]	dpm	O2	2.400	3.716	0.129	0.193
		O3	2.355	4.028	0.129	0.193
	tchpo	O34	2.351	4.058	0.190	0.188
		O87	2.364	3.967	0.190	0.188
	NO ₃	N140	2.962	0.644	2.818	1.220
		O141	2.519	2.973	0.135	0.137
		O142	2.518	2.973	0.135	0.137
		N144	2.992	0.573	2.818	1.220
		O145	2.561	2.732	0.135	0.137
		O146	2.559	2.748	0.135	0.137
			$\Omega_2^{\text{exp}} (\Omega_2^{\text{teo}})$	18.985(18.989)	Ω_2^{FED}	0.016
			$\Omega_4^{\text{exp}} (\Omega_4^{\text{teo}})$	1.322(1.738)	Ω_4^{FED}	0.010

Na [Tabela 3.8](#), pode ser observado, que os maiores valores de g foram obtidos para o nitrogênio dos grupos nitrato. Este resultado reflete as maiores distâncias $\text{Eu}^{3+}\text{-N}$ e, conseqüentemente, a interação ligante-metal mais fraca. Por outro lado, para a primeira esfera de coordenação, os valores de g apresentam a seguinte tendência: $\text{O}_{\text{dpm}}(g = 0,1930 \text{\AA}^3) \sim \text{O}_{\text{tchpo}}(g = 0,1880 \text{\AA}^3) > \text{O}_{\text{nitrato}}(g = 0,1370 \text{\AA}^3)$. Como esperado, a maior densidade eletrônica nos átomos doadores de oxigênio pertence aos ligantes dpm e tchpo, consistente com interações mais fortes $\text{Eu}^{3+}\text{-Ligante}$. Esse fato, pode-se ser verificado na seção de cristalografia, onde os comprimentos de ligações $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ envolvendo estes ligantes são semelhantes (entre 2,40 e 2,36 $\text{\AA}$).

Uma análise dos valores de α' revela que, mesmo em uma segunda esfera de coordenação, os átomos de N dos ligantes nitratos apresentam os valores mais altos. Portanto, esses átomos fornecem uma contribuição significativa para a polarizabilidade do ambiente químico do centro metálico. O segundo valor mais alto de α' é encontrado nos ligantes óxido de fosfina (tchpo) ($\alpha' = 0,1900 \text{\AA}^3$), enquanto os valores para os átomos ligantes dos ligantes β -dicetonatos são significativamente menores ($\alpha' = 0,129 \text{\AA}^3$). O complexo de $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ estão próximos daqueles geralmente obtidos para outros compostos de európio(III) tris(dicetonato)bis(óxido de fosfina)[40]. Em contraste com o comportamento dos valores de g e α' , os valores de α_{OP} são mais altos para os átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação ($2.732 \times 10^{-2} - 4.058 \times 10^{-2} \text{\AA}^3$) do que para os átomos de nitrogênio pertencentes aos grupos NO_3^- , refletindo as distâncias Eu-O mais curtas. Além disso, os valores para os ligantes dpm e tchpo são bastante similares. Essas descobertas revelam que as propriedades da ligação química no complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ envolvendo esses ligantes são

bastante semelhantes. O comportamento observado também foi observado para os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{RcBPO})]$ [41]. Com base na similaridade no ambiente químico para complexos análogos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , os parâmetros de intensidade para o complexo $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ foram determinados levando em consideração os mesmos valores de g , α' e αOP obtidos para o sistema Eu^{3+} (Tabela B.8).

3.5.3.3.1. Taxas de transferência de energia intramolecular

A plataforma web JOYSpectra [29], acessível via <http://joyspectra.website>, também foi utilizada para calcular as taxas de transferência de energia interna (IET) envolvendo os estados excitados S_1 e T_1 do ligante como doadores de energia, para os complexos $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}). Os dados referentes a essas taxas de transferência de energia, tanto diretas quanto de retro transferência (*backtransfer*), abrangendo os estados $S_1(W_S$ e $W_B^S)$ e $T_1(W_T$ e $W_B^T)$ estão apresentados na Tabela 3.9 e Figuras 3.13-3.14. Essas contribuições foram calculadas levando em consideração os mecanismos dipolo-dipolo (W_{dd}) (Equação B.1), dipolo-multipolo (W_{dm}) (Equação B.2) e de troca (W_{ex}) (Equação B.3) [45], [51]. Além disso, o código Python desenvolvida pelo Doutorando Iran Ferreira da Silva foi utilizado para obter as contribuições LMCT, levando em consideração as taxas multipolo e troca.

É importante destacar que os valores de R_L têm um papel crucial na transferência de energia intramolecular entre o ligante (doador) e o íon Ln^{3+} (receptor). Em geral, as distâncias doador-receptor nos estados excitados S_1 e T_1 para o íon Eu^{3+} variam de $R_L(S_1)=4,020$ e $R_L(T_1)=3,860$ Å (conforme visto na seção 3.5.3.1.1), favorecendo o mecanismo de troca (W_{ex} , Equação B.3)

É importante destacar, conforme apresentado na Tabela 3.9, que dentre esses mecanismos, os maiores valores de W_{ex} , sugerem que o mecanismo de troca domina o processo de sensibilização de luminescência do íon Eu^{3+} no composto $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$. Apesar do alto valor da taxa de transferência de energia de $S_1 \rightarrow [^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{G}_2]$ ($3,68 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$), o processo de transferência de energia de volta do nível $^5\text{G}_2$ para o estado do ligante T_1 , $T_1 \leftarrow [^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{G}_2]$, é muito eficiente, $1,58 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Por outro lado, os caminhos do estado T_1 para os níveis excitados $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_2$ do íon Eu^{3+} são os mais operativos, apresentando taxas de transferência de energia iguais a $5,44 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $5,07 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ e $1,25 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, respectivamente (Figura 3.13). Além disso, os valores dos processos de retrotransferência de energia correspondentes a esses estados são muito baixos.

Embora esses dados teóricos demonstrem um processo eficiente de transferência de energia entre ligante e metal quando apenas os estados do ligante são considerados, o processo de sensibilização através dos estados do ligante pode competir com processos de despovoamento envolvendo o estado LMCT no complexo de Eu^{3+} . Os valores das taxas de transferência de energia envolvendo o

estado LMCT são também apresentados na [Tabela 3.9](#). Esses dados demonstram um efeito de despo-voamento muito eficiente do estado excitado S1 do ligante pelo estado LMCT, o que corrobora os dados espectrais de excitação (apresentado na [Figura B5](#)). Vale ressaltar que o valor da taxa de transferência de energia de volta do estado LMCT para o estado T₁ também é muito alto. No entanto, processos não-radiativos do estado LMCT para o estado fundamental S₀ no complexo de Eu³⁺ resultam em um efeito líquido de supressão da luminescência. Também -é importante observar que a taxa de transferência de energia *backtransfer* LMCT-⁵D₀ é significativamente baixa, o que concorda com o leve aumento no valor do tempo de vida quando a temperatura diminuiu de 298 K ($\tau = 0.687$ ms) para 77 K ($\tau = 0.876$) ([Figura B.6 a B.7](#)). Essas taxas também são apresentadas em diagramas de Jablonski adaptados conforme [Figuras 3.13](#).

Tabela 3.9. Taxas de transferência e *backtransfer* para os complexos

[Eu(dpm)(NO₃)₂(tchpo)₂]						
	Estado	W (%)	W _{d-d} (s ⁻¹)	W _{d-m} (s ⁻¹)	W _{exc} (s ⁻¹)	W _{total} (s ⁻¹)
Transferência S₁ para	⁷ F ₁ → ⁵ G ₂	92,51	-	-	3,68x10 ⁶	3,68x10 ⁶
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₃	2,59	1,45x10 ¹	1,03x10 ⁵	-	1,03x10 ⁵
	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	1,82	-	-	7,25 x10 ⁴	7,25 x10 ⁴
Backtransfer para S₁	⁷ F ₀ → ⁵ D ₄	55,93	5,47x10 ⁻¹⁴	9,80x10 ⁻¹²	-	9,86x10 ⁻¹²
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₂	41,49	-	-	7,31x10 ⁻¹²	7,31x10 ⁻¹²
	⁷ F ₁ → ⁵ G ₃	2,52	6,23x10 ⁻¹⁷	4,43x10 ⁻¹³	-	4,43x10 ⁻¹³
Transferência T₁ para	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	89,58	-	-	5,44x10 ⁸	5,44x10 ⁸
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₀	8,35	-	-	5,07x10 ⁷	5,07x10 ⁷
	⁷ F ₁ → ⁵ D ₂	2,06	-	-	1,25x10 ⁷	1,25x10 ⁷
Backtransfer para T₁	⁷ F ₁ → ⁵ G ₂	100	-	-	1,58x10 ⁸	1,58x10 ⁸
Transferência LMCT para	⁷ F _{0,1} → ⁵ D ₃					6,05x10 ⁷
	⁷ F _{0,1} → ⁵ G ₃					6,61x10 ⁷
	⁷ F _{0,1} → ⁵ L ₆					1,62x10 ⁷
	T ₁					6,29x10 ¹⁰
Backtransfer para LMCT	⁷ F _{0,1} → ⁵ D ₄					2,20x10 ⁷
	S ₁					1,86x10 ¹⁰

[Tb(dpm)(NO₃)₂(tchpo)₂]						
	Estado	W (%)	W _{d-d} (s ⁻¹)	W _{d-m} (s ⁻¹)	W _{exc} (s ⁻¹)	W _{total} (s ⁻¹)
Transferência S₁ para	⁷ F ₅ → ⁵ F ₄	43,18	-	-	7,02 x10 ⁹	7,02 x10 ⁹
	⁷ F ₅ → ⁵ H ₄	20,75	-	-	3,37 x10 ⁹	3,37 x10 ⁹
	⁷ F ₅ → ⁵ F ₅	13,42	-	-	2,18 x10 ⁹	2,18 x10 ⁹
Backtransfer para S₁	⁷ F ₆ → ⁵ F ₅	65,15	-	-	2,42 x10 ⁹	2,42 x10 ⁹
	⁷ F ₆ → ⁵ I ₆	24,86	-	-	9,24 x10 ⁸	9,24 x10 ⁸
	⁷ F ₅ → ⁵ I ₆	5,170	-	-	1,92 x10 ⁸	1,92 x10 ⁸
Transferência T₁ para	⁷ F ₅ → ⁵ G ₆	59,49	1,97x10 ⁻¹	9,44x10 ²	1,42x10 ⁸	1,42 x10 ⁸
	⁷ F ₅ → ⁵ D ₄	40,21	4,76x10 ⁻¹	3,23x10 ³	9,60x10 ⁷	9,60 x10 ⁷
Backtransfer para T₁	⁷ F ₆ → ⁵ G ₆	48,74	1,75	9,99x10 ²	2,84 x10 ⁹	2,84 x10 ⁹
	⁷ F ₅ → ⁵ G ₅	28,46	1,66x10 ⁹	1,31x10 ⁻¹	8,31x10 ¹	1,66 x10 ⁹
	⁷ F ₅ → ⁵ G ₆	8,07	6,53x10 ⁻¹	3,13x10 ³	4,71 x10 ⁸	4,71 x10 ⁸

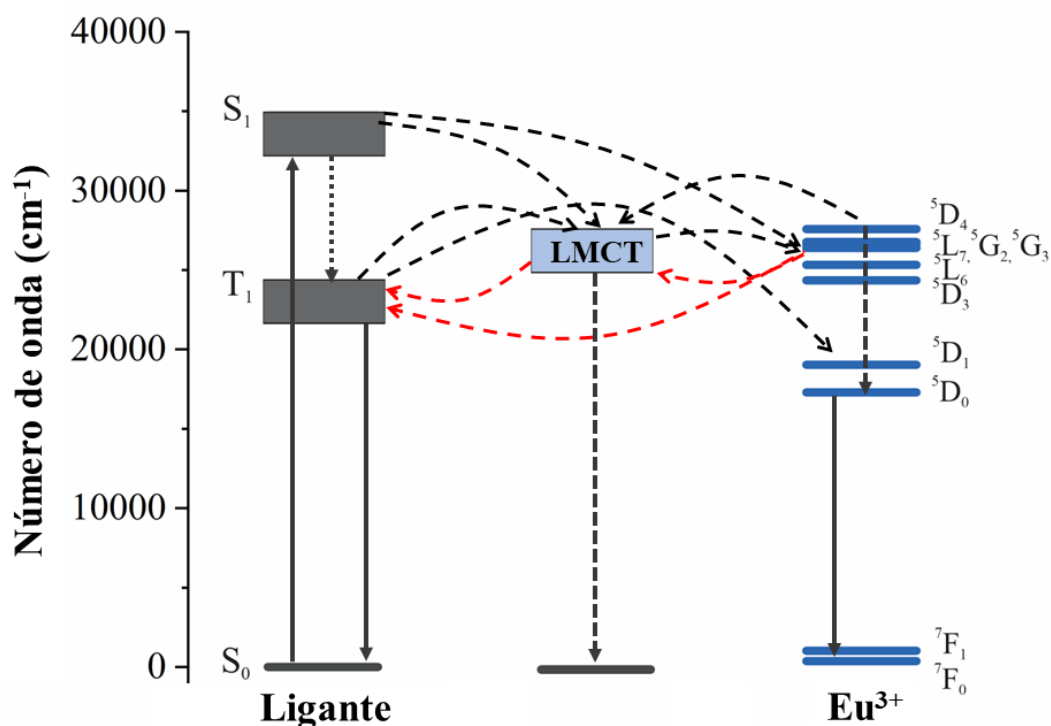


Figura 3.13. Diagrama de Jablonski adaptado apresentando as taxas envolvidas no processo de transferência de energia para o complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$. S_0 e S_1 são os estados fundamentais e excitados de mais baixa energia do ligante, respectivamente, enquanto T_1 é o estado excitado de baixa energia do ligante, e o LMCT o estado de transferência de carga.

Assim como observado no complexo de Eu^{3+} , o processo de transferência de energia entre ligante e metal no sistema análogo de Tb^{3+} é essencialmente dominado pelo mecanismo de troca (Tabela 3.9). No entanto, o processo de sensibilização da luminescência através do estado S_1 do ligante é mais eficiente neste último, principalmente para os estados $^5\text{F}_4$ e $^5\text{H}_4$ do íon lantanídeo. Além disso, taxas de transferência de energia mais altas do estado tripleto ocorrem para os níveis emissores $^5\text{D}_4$ e $^5\text{G}_6$, com a taxa de transferência de energia de *backtransfer* $^5\text{G}_6\text{-}T_1$ sendo muito alta. Com base nesses dados, o processo de sensibilização da luminescência no complexo $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ envolve principalmente as seguintes vias: $S_1\text{-(}^5\text{F}_4, ^5\text{H}_4)$ e $T_1\text{-}^5\text{D}_4$ (Figura 3.14). As contribuições detalhadas dos mecanismos para as taxas de IET são apresentadas no Apêndice B (Seção B.2.3).

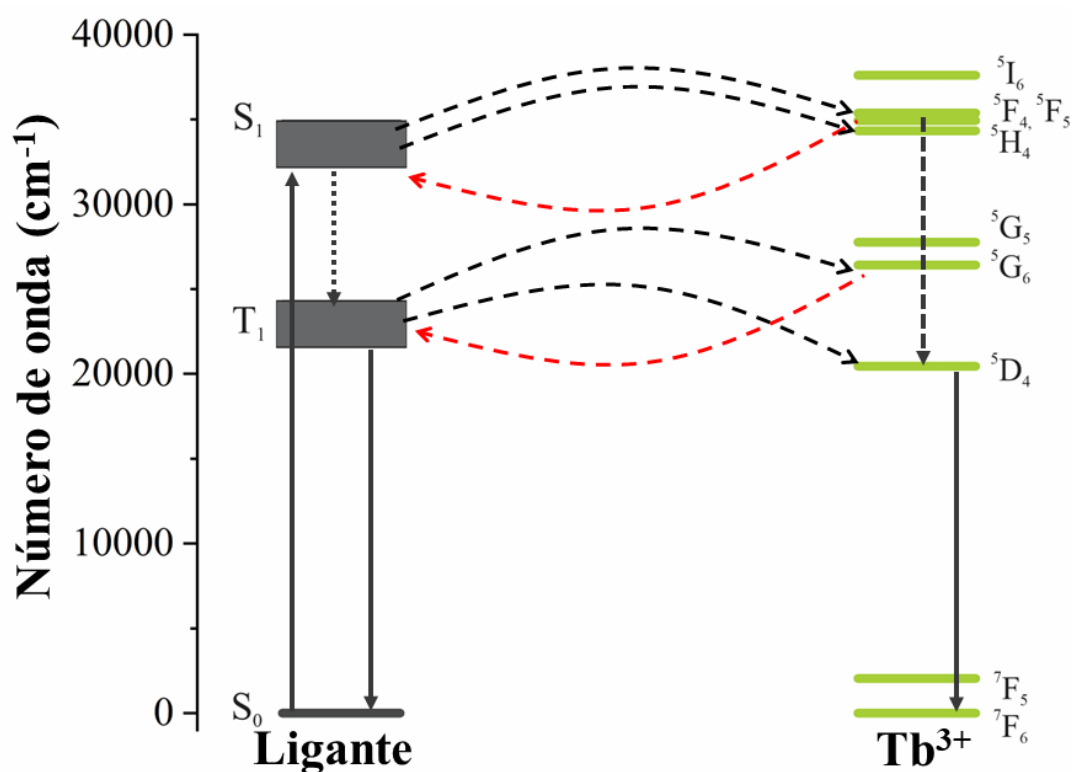


Figure 3.14. Diagrama de Jablonski adaptado apresentando as taxas envolvidas no processo de transferência de energia para o complexo [Tb(dpm)(NO₃)₂(tchpo)₂]. S₀ e S₁ são os estados fundamentais e excitados de mais baixa energia do ligante, respectivamente, enquanto T₁ é o estado excitado de baixa energia do ligante, e o LMCT o estado de transferência de carga.

3.6 Conclusão

Uma classe de complexos apresentando as fórmulas gerais $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, $\text{L} = \text{tchpo}$, tpAso e topo , e $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$, $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$, onde Ln : Eu , Gd e Tb , foram sintetizados e caracterizados, afim de obter as propriedades estruturais e realizar cálculos teóricos sobre esses sistemas, com um caráter até então não abordado. Os dados estruturais demonstram que os complexos contendo ligantes fosfinóxidos cristalizam no sistema monoclinico com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$, enquanto aqueles com ligantes arsinóxidos cristalizam no sistema triclinico com grupo espacial $\text{P}-1$. Com base em dados de espectroscopia de reflectância difusa (DRS), foi possível observar a presença de uma banda larga atribuída a uma transição de transferência de carga (LMCT) apenas no sistema $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)(\text{tchpo})_2]$. Complementarmente, os dados teóricos obtidos a partir dos cálculos TD-DFT, com a funcional CAM-B3LYP e o hamiltoniano relativístico DKH2, mostram que entre os complexos investigados $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$, apenas o íon Eu^{3+} apresenta estados $^7\text{LMCT}$ de baixa energia. Além disso, as principais contribuições envolvendo orbitais localizados no ligante diketonato dpm para orbitais 4f do íon lantanídeo. Com base nos dados espectroscópicos obtidos por nosso grupo de pesquisa e utilizando a plataforma JOYSpectra, a sensibilização da luminescência dos íons Ln^{3+} nos complexos $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ foi investigada teoricamente. Os resultados indicam que os processos de transferência de energia intramolecular são dominados pelo mecanismo de troca. Além disso, eles também corroboraram os dados experimentais, indicando que o estado LMCT no complexo de Eu^{3+} desempenha o papel mais importante no processo de extinção da luminescência. Por outro lado, no complexo de Tb^{3+} , as vias envolvendo $\text{S}_1-(^5\text{F}_4, ^5\text{H}_4)$ e T_1-^5D_4 são as mais operativas. Neste caso, esses estudos experimentais-teóricos sugerem que os complexos $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ são uma excelente plataforma para investigar o papel do estado LMCT nas propriedades luminescentes dos compostos de coordenação de lantanídeos.

Referências

- [1] **FAUSTINO, W. de M.** Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos. (Doutorado), UFPE, 2005, disponível :
<https://www.repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/54705/1/TESE%20Wagner%20de%20Mendonça%20Faustino.pdf>
- [2] **FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; DE SÁ, G. F.** Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: A theoretical approach. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 5, 2005. DOI: 10.1063/1.1830452.
- [3] **FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; DE SÁ, G. F.** Theoretical modeling of thermally activated luminescence quenching through charge transfer states in lanthanide complexes. **Chem Phys Lett**, v. 429, n. 4–6, p. 595–599, out. 2006. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.08.059.
- [4] **Bartolo, B.** Advances in Nonradiative Processes in Solids. DOI: 10.1007/978-1-4757-4446-0
- [5] **CHRISTIAN J, E. K. et al.** Inorganic Chemistry Concepts Volume 13.
- [6] **BLASSE, G.** The quenching of rare-earth ion luminescence in molecular and non-molecular solids. **Materials Chem. and Phys**, v.16, pp. 237-252, 1987. DOI: 10.1016/0254-0584(87)90101-5
- [7] **JØRGENSEN, C. K.** Electron transfer spectra of lanthanide complexes. **Mol Phys**, v. 5, n. 3, p. 271–277, 1962. DOI: 10.1080/00268976200100291.
- [8] **JØRGENSEN, CHR. K.** New Theory for the Electron Transfer Spectra of Acetylacetonate Complexes. **Acta Chem Scand**, p. 2406–2410, 1962.
- [9] **NAPIER, G. D. R.; NEILSON, J. D.; SHEPHERD, T. M.** Charge-Transfer Excited State in Tris(Acetylacetonato) Europium (III). **Chemical Physics Letters**, v. 31, 1975. DOI: 10.1016/0009-2614(75)85032-9
- [10] **SANTOS, P. R. S. et al.** Shedding Light on Eu(III) β -Diketonate Compounds with 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane Oxide Ligand: an Optical Study. **Eur J Inorg Chem**, v. 27, n. 4, fev. 2024. DOI: 10.1002/ejic.202300660.
- [11] **TSARYUK, V. I.; ZHURAVLEV, K. P.; GAWRYSZEWSKA, P.** Processes of luminescence quenching in europium aromatic carboxylates with the participation of LMCT states: A brief review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 489, 15 ago. 2023. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215206.
- [12] **MIRANDA, Y. C. et al.** The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process. **Eur J Inorg Chem**, v. 2015, n. 18, p. 3019–3027, jun. 2015. DOI: 10.1002/ejic.201500263.

- [13] **SANTOS, P. R. S. et al.** Experimental and theoretical investigations of the $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ luminescent complexes. **J Lumin**, v. 226, out. 2020. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117455.
- [14] **CAVALCANTE, Y. M. de.** Novos compostos bis-dipivaloilmetanato de íons lantanídeos trivalentes: síntese, caracterização e transferência de energia. Dissertação (Mestrado) – UFPB, 2016. Disponível: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/9208>
- [15] **MOURA, J. de L.** Estudos espectroscópicos de novos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com emissão no visível e infravermelho próximo. Dissertação(Mestrado), UFPB, 2017, disponível: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/9185>
- [16] **SHELDRICK, G. M.** SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallogr A**, v. 71, n. 1, p. 3–8, jan. 2015. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
- [17] **SHELDRICK, G. M.** Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallogr C Struct Chem**, v. 71, p. 3–8, jan. 2015. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
- [18] **LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G.** Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys Rev B**, v. 37, p. 785–789, 1988. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
- [19] **BECKE, A. D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J Chem Phys**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. DOI: 10.1063/1.464913.
- [20] **DOLG, M.; STOLL, H.; SAVIN, A.; PREUSS, H.** Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. Springer-Verlag, 1989.
- [21] **DOLG, M.; STOLL, H.; PREUSS, H.** Combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. **Theor Chim Acta**, v. 85, p. 441–450, 1993. DOI: 10.1007/BF01112983
- [22] **PLASSER, F.** TheoDORE: A toolbox for a detailed and automated analysis of electronic excited state computations. **Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 8, fev. 2020. DOI: 10.1063/1.5143076.
- [23] **NEESE, F.** Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci**, v. 8, n. 1, jan. 2018. DOI: 10.1002/wcms.1327.
- [24] **NEESE, F.** The ORCA program system. **Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci**, v. 2, n. 1, p. 73–78, jan. 2012. DOI: 10.1002/wcms.81.
- [25] **HELMICH-PARIS, B. et al.** An improved chain of spheres for exchange algorithm. **Journal of Chemical Physics**, v. 155, n. 10, set. 2021. DOI: 10.1063/5.0058766.
- [26] **HELMICH-PARIS, B.** A trust-region augmented Hessian implementation for restricted and unrestricted Hartree-Fock and Kohn-Sham methods. **Journal of Chemical Physics**, v. 154, n. 16, abr. 2021. DOI: 10.1063/5.0040798.

- [27] **HELLWEG, A. et al.** Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn. **Theor Chem Acc**, v. 117, n. 4, p. 587–597, abr. 2007. DOI: 10.1007/s00214-007-0250-5.
- [28] **WEIGEND, F.; AHLRICHS, R.** Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, set. 2005. DOI: 10.1039/b508541a.
- [29] **MOURA, R. T. et al.** JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. **Optical Materials: X**, v. 11, ago. 2021. DOI: 10.1016/j.omx.2021.100080.
- [30] **TEOTONIO, E. E. S. et al.** Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer. **Inorg Chem Commun**, v. 13, n. 12, p. 1391–1395, dez. 2010. DOI: 10.1016/j.inoche.2010.07.043.
- [31] **HUNTER, A. P.; LEES, A. M. J.; PLATT, A. W. G.** Synthesis, structures and mass spectrometry of lanthanide nitrate complexes with tricyclohexylphosphine oxide. **Polyhedron**, v. 26, n. 17, p. 4865–4876, out. 2007. DOI: 10.1016/j.poly.2007.06.023.
- [32] **LLUNELL, M. et al.** Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools User's Manual Version 2.1, mar. 2013.
- [33] **CASANOVA, D. et al.** The rich stereochemistry of eight-vertex polyhedra: A continuous shape measures study. **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 5, p. 1479–1494, fev. 2005. DOI: 10.1002/chem.200400799.
- [34] **JENSEN, J. H.** Molecular Modeling Basics. 2010.
- [35] **AQUINO, L. E. D. N. et al.** Seven-Coordinate Tb³⁺Complexes with 90% Quantum Yields: High-Performance Examples of Combined Singlet- And Triplet-to-Tb³⁺Energy-Transfer Pathways. **Inorg Chem**, v. 60, n. 2, p. 892–907, jan. 2021. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03020.
- [36] **BUCAK, U.; MOLLAOĞLU, M.; DINÇER, M. F.** Port personnel recruitment process based on dynamic capabilities: port managers' priorities vs customer evaluations. **Maritime Business Review**, v. 8, n. 3, p. 238–254, ago. 2023. DOI: 10.1108/MABR-01-2022-0003.
- [37] **COSTA, I. F. et al.** Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 502, mar. 2024. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215590.
- [38] **CARNEIRO NETO, A.N.** Reinterpretando os efeitos do ambiente químico nos parâmetros de intensidades nas transições eletrônicas f-f. Tese (Doutorado)- UFPE, 2018, disponível: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/36233>
- [39] **CARNEIRO NETO, A. N. et al.** Theoretical study of geometric and spectroscopic properties of Eu(III) complexes with Ruhemann's Purple ligands. **J Lumin**, v. 201, p. 451–459, set. 2018. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.05.014.

- [40] **MOURA, R. T. et al.** On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **J Lumin**, v. 170, p. 420–430, fev. 2016. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.08.016.
- [41] **MOURA, J. L. et al.** Enhancing the Luminescence of Eu(III) Complexes with the Ruthenocene Organometallic Unit as Ancillary Ligand. **Inorg Chem**, v. 61, n. 34, p. 13510–13524, ago. 2022. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02115

Capítulo 4

Considerações Finais e Perspectivas

Considerações Finais e Perspectivas

O presente trabalho reportou no primeiro momento o desenvolvimento de novos compostos de íons lantanídeos contendo duas classes dos ligantes carboxilatos, bem como sistemas β -dicetonatos, realizando uma investigação de suas propriedades estruturais e luminescentes. Os resultados estruturais demonstraram de forma inequívoca a formação dos materiais. Outro aspecto interessante é que as taxas de transferência de energia e a eficiência no processo de sensibilização da luminescência podem ser ‘ajustados’ de maneira sistemática por meio de modificações na estrutura do complexo cromóforo, como a introdução de heteroátomo na posição alfa em relação ao grupo carboxílico, colaborando no aumento da energia do estado tripleto. Adicionalmente, as unidades di ou polinucleares destes sistemas permitem a obtenção de sistemas dopados em um nível molecular com diferentes íons lantanídeos, com propriedades químicas e espectroscópicas particulares, abrindo a possibilidade para o desenvolvimento de novos compostos heteronucleares, favorecendo além da transferência de energia ligante-metal, a proximidade dos diferentes centros metálicos facilita a sensibilização da luminescência de um íon lantanídeo para o outro. Enquanto os compostos bis e mono β -dicetonatos de fórmulas gerais: $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ ($\text{L}=\text{tchpo}$, topo e tpAsO) e $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}) foram sintetizados e obtidos monocristais adequados para análise de difração de raios-x pelo método do monocristal. Os dados estruturais foram coletados com excelente qualidade, permitindo refinamento da estrutura. É importante destacar que essas estruturas são inéditas, o que pode contribuir significativamente para o avanço no estudo das propriedades espectroscópicas. Especial atenção foi dada ao sistema $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$, que apresenta transferência de carga. Utilizando uma metodologia computacional via DFT e TD-DFT, observou-se uma boa correlação entre os dados experimentais, proporcionando uma melhor compreensão do papel do LMCT na luminescência dos íons lantanídeos.

Dessa forma, tem como perspectiva a busca por novos parâmetros de síntese de novos sistemas mistos carboxilatos com diferentes íons lantanídeos na mesma estrutura e, a elucidação dos principais mecanismos de formação dos polímeros de coordenação de íons lantanídeos, realizar simulações de dopagem em supercélula contendo misturas do tipo $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{phthgly})(\text{cbgly}).\text{XH}_2\text{O}]_\infty$ com $x=0,25$, $0,50$ e $0,75$ para cálculo de transferência de energia Ln-Ln ponderada pela ocorrência dos pares EuTb em determinadas distâncias e realizar cálculos de tempo de vida para essas simulações, bem como os mecanismos de transferência de energia intramolecular que são ferramentas indispensáveis para explorar as potencialidades de aplicação destes materiais, em diversos campos de aplicação. Enquanto a segunda classe estudada, tem-se como perspectiva, a realização de novas sínteses de

novos sistemas β -dicetonatos realizando a mudança no centro metálico do íon lantanídeo, e dos ligantes auxiliares, com intuito de analisar surgimento de novas propriedades estruturais e espectroscópicas utilizando cálculos mecânico quânticos via TD-DFT.

Informações
Suplementares – Apêndice
A, B, C e D

Apêndice A

Informações

*Suplementares – resultados
experimentais: Capítulo 2*

A.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

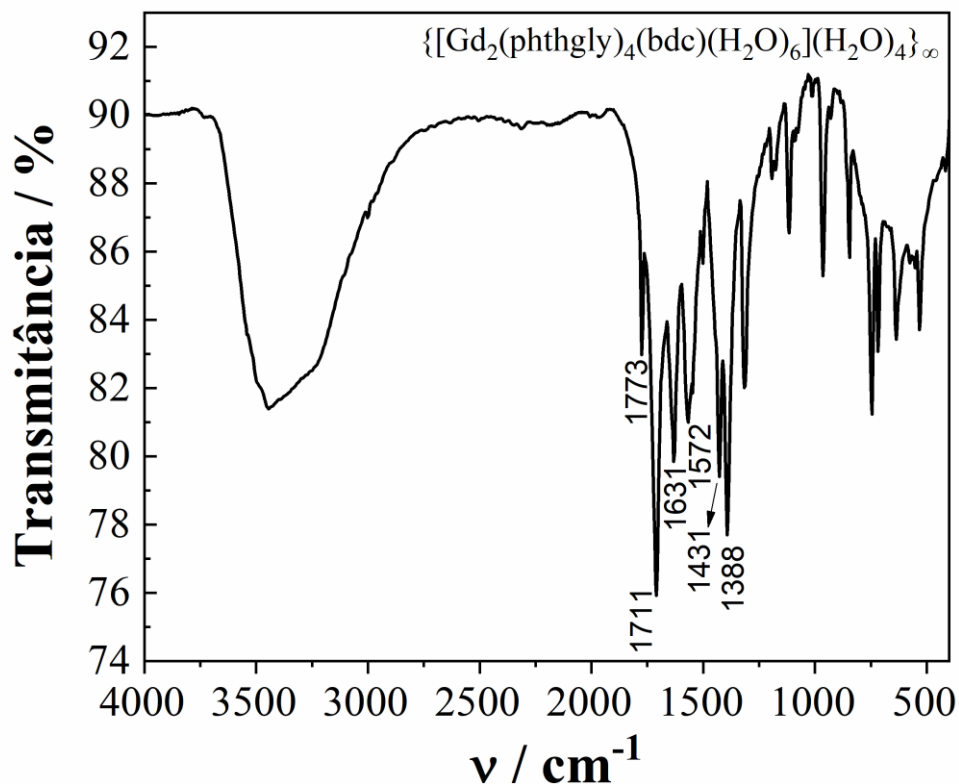


Figura A1. Espectro de infravermelho para o complexo $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$

Tabela A1: As principais frequências espectrais em (cm^{-1}) para os complexos de $\{[\text{Ln}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$, Ln: Eu^{3+} e Gd^{3+} .

Complexos	ν (OH)	ν (CO) ^a	ν_{as} (OCO) ^b	ν_{as} (OCO) ^c	ν_s (OCO) ^b	ν_s (OCO) ^c
Eu	3444	1774 1708	1631	1573	1427	1392
Gd	3441	1774 1708	1631	1573	1427	1392

^aImida da *N*-Phthaloylglycine; ^bGrupo carboxilato da *N*-Phthaloylglycine; ^cGrupo carboxilato do ácido Tereftálico; M: Európio ou Gadolínio; ν : estiramento; ν_{as} : estiramento assimétrico; ν_s : estiramento simétrico.

A.2. Análises Termogravimétricas

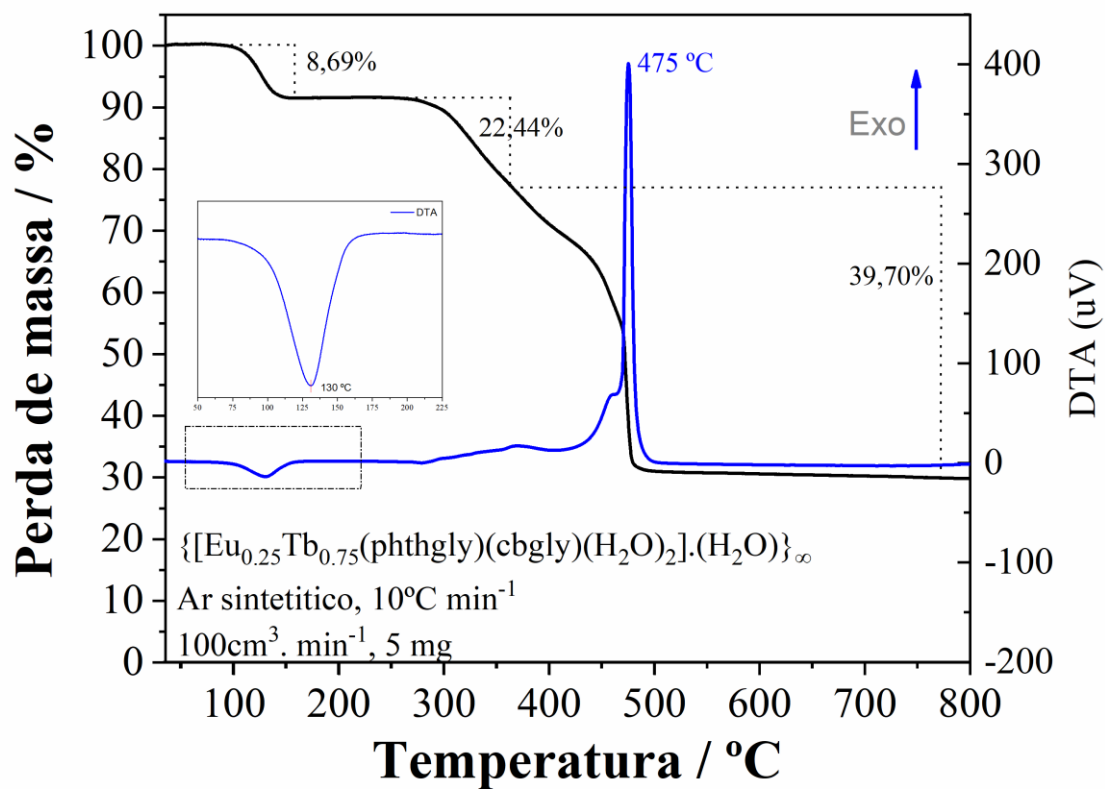


Figura A2 Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) para os polímeros de coordenação: $\{[Eu_{0.25}Tb_{0.75}(phthgly)(cbgly)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_\infty$

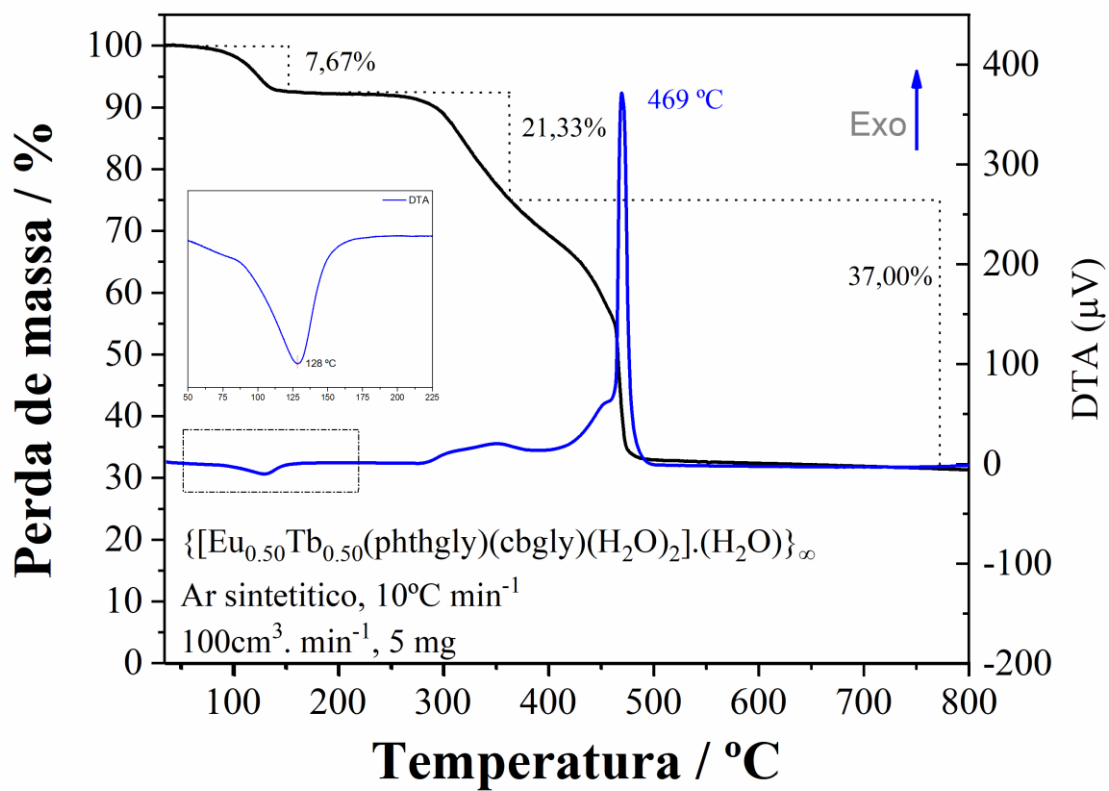


Figura A3 Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) para os polímeros de coordenação: $\{[\text{Eu}_{0.50}\text{Tb}_{0.50}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_\infty$

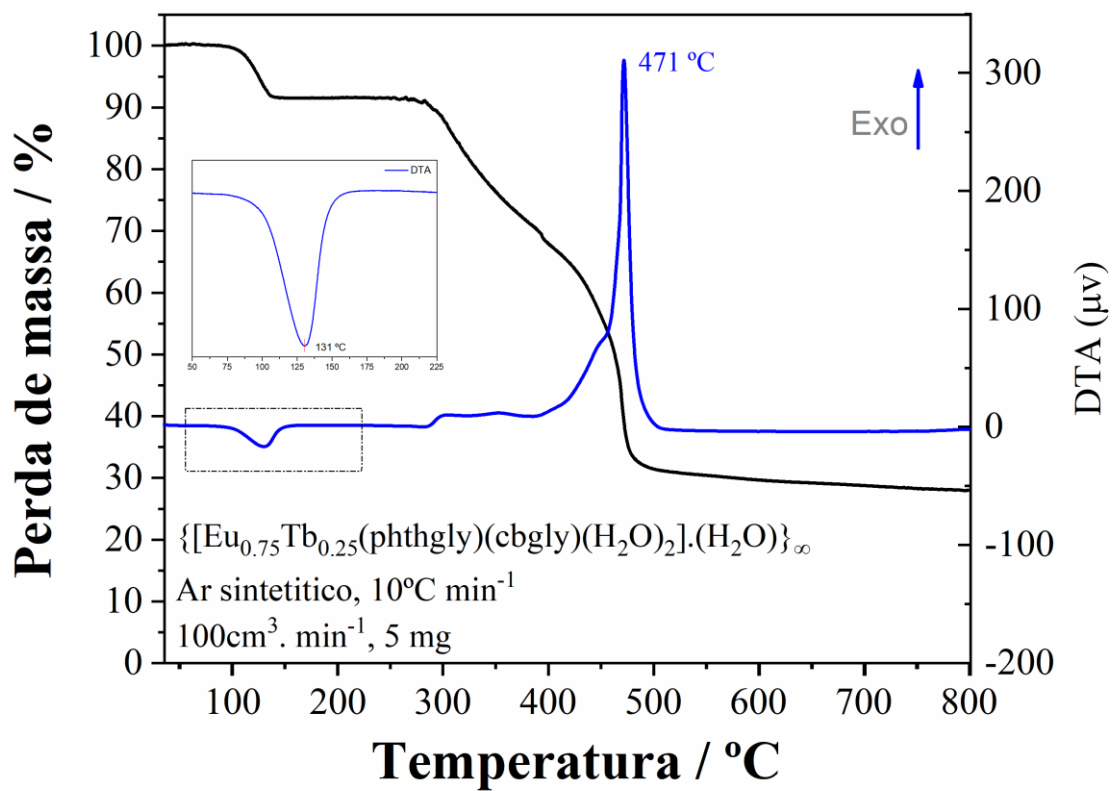


Figura A.4 Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) para os polímeros de coordenação: $\{[\text{Eu}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_\infty$

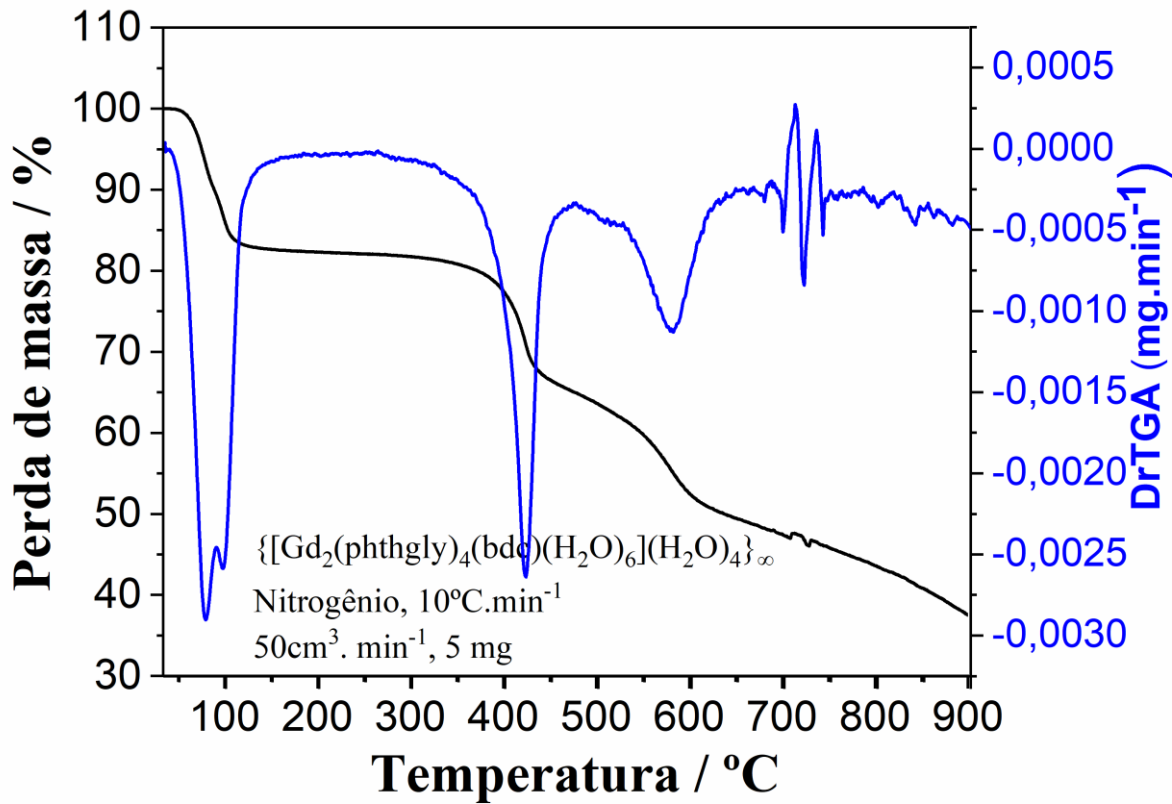


Figura A5 Análise termogravimétrica (TGA) e análise diferencial termogravimétrica (DrTGA) do complexo $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$

A.3. .Estrutura de raio X (método de monocristal)

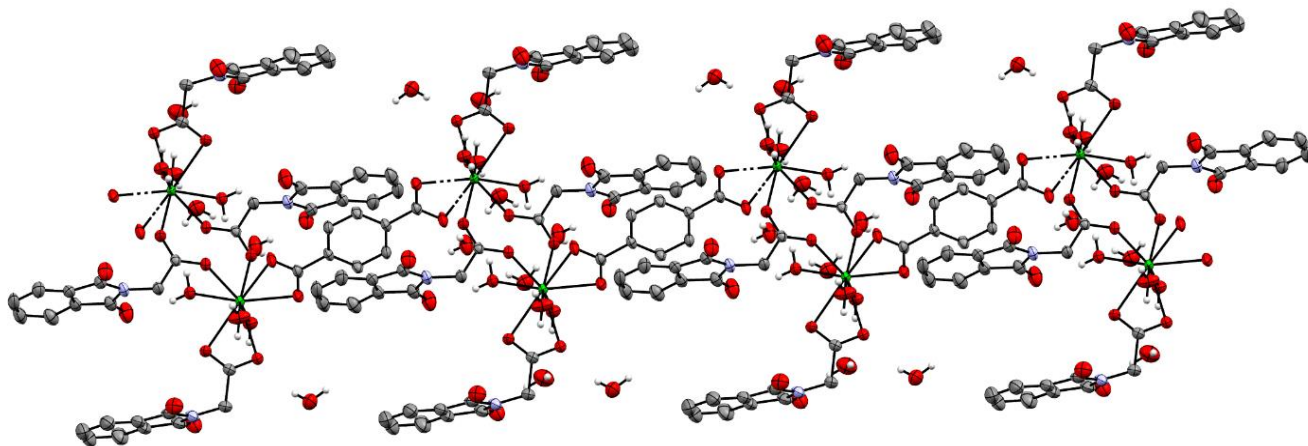


Figure A6: Estrutura do polímero de coordenação **CP-9** obtida por difração de raios X: Empacotamento ao longo do eixo **a**. Carbono (cinza), oxygen (vermelho), gadolinium (verde), nitrogen (azul), hydrogen (branco).

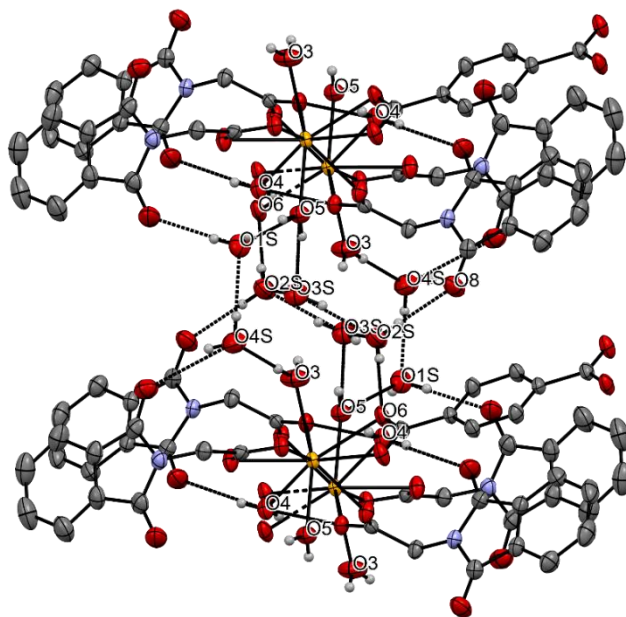


Figura A7 Ilustração das ligações de hidrogênio visualizadas ao longo do eixo **c** para o composto de coordenação CP-9 Os elipsoide estão com 50 % de probabilidade

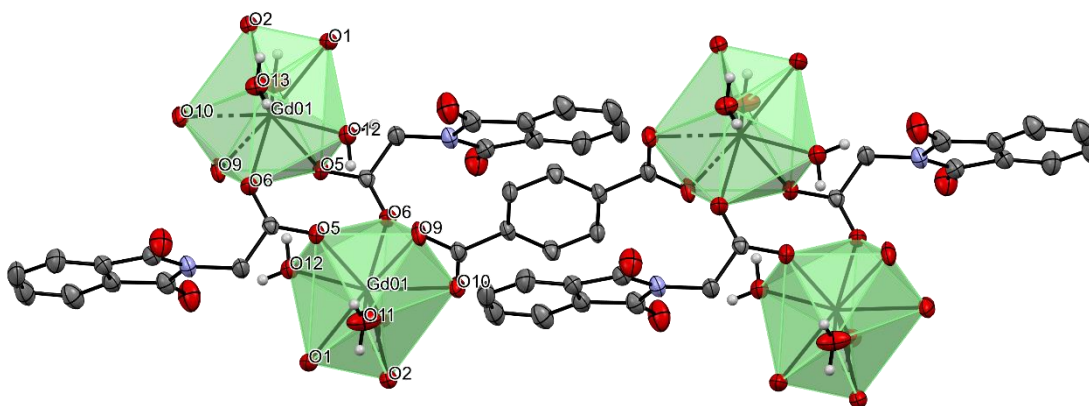


Figura A8 Vista da estrutura do composto CP-9 ao longo do eixo c. A figura também mostra a conectividade entre os dímeros através do bdc Apenas dois dos phthgly são mostrados para maior clareza.

Tabela A2. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Gd³⁺ no complexo {[Gd₂(phthgly)₄(bdc)(H₂O)₆](H₂O)₄]_∞}

Comprimento de ligação (Å)			
Gd01-O1	2.494(1)	Gd01-O10	2.433(2)
Gd01-O2	2.472(1)	Gd01-O11	2.476(2)
Gd01-O5	2.404(2)	Gd01-O12	2.494(2)
Gd01-O6	2.424(1)	Gd01-O13	2.442(2)
Gd01-O9	2.474(1)		
Ângulos de ligação (°)			
O10-Gd01-O6	75.87(5)	O2-Gd01-O1	52.60(5)
O10-Gd01-O2	77.79(5)	O2-Gd01-O11	68.35(6)
O10-Gd01-O13	82.96(6)	O2-Gd01-O5	134.98(5)
O10-Gd01-O12	146.61(6)	O13-Gd01-O12	73.48(6)
O10-Gd01-O9	53.23(5)	O13-Gd01-O9	128.41(6)
O10-Gd01-O1	130.19(5)	O13-Gd01-O1	79.15(6)
O10-Gd01-O11	90.90(6)	O13-Gd01-O11	141.47(7)
O10-Gd01-O5	121.86(5)	O13-Gd01-O5	142.59(6)
O6-Gd01-O2	138.08(5)	O12-Gd01-O9	128.39(6)
O6-Gd01-O13	71.73(6)	O12-Gd01-O1	68.54(6)
O6-Gd01-O12	74.47(5)	O12-Gd01-O11	122.23(7)
O6-Gd01-O9	72.11(5)	O12-Gd01-O5	71.36(5)
O6-Gd01-O1	137.98(5)	O9-Gd01-O1	148.58(5)
O6-Gd01-O11	143.22(6)	O9-Gd01-O11	72.52(6)
O6-Gd01-O5	86.85(5)	O9-Gd01-O5	68.63(5)
O2-Gd01-O13	73.18(6)	O1-Gd01-O11	76.12(6)
O2-Gd01-O12	116.03(5)	O1-Gd01-O5	99.28(5)
O2-Gd01-O9	115.20(5)	O11-Gd01-O5	71.11(6)

A.4. Difractometria de raios X pelo método do pó (PXRD)

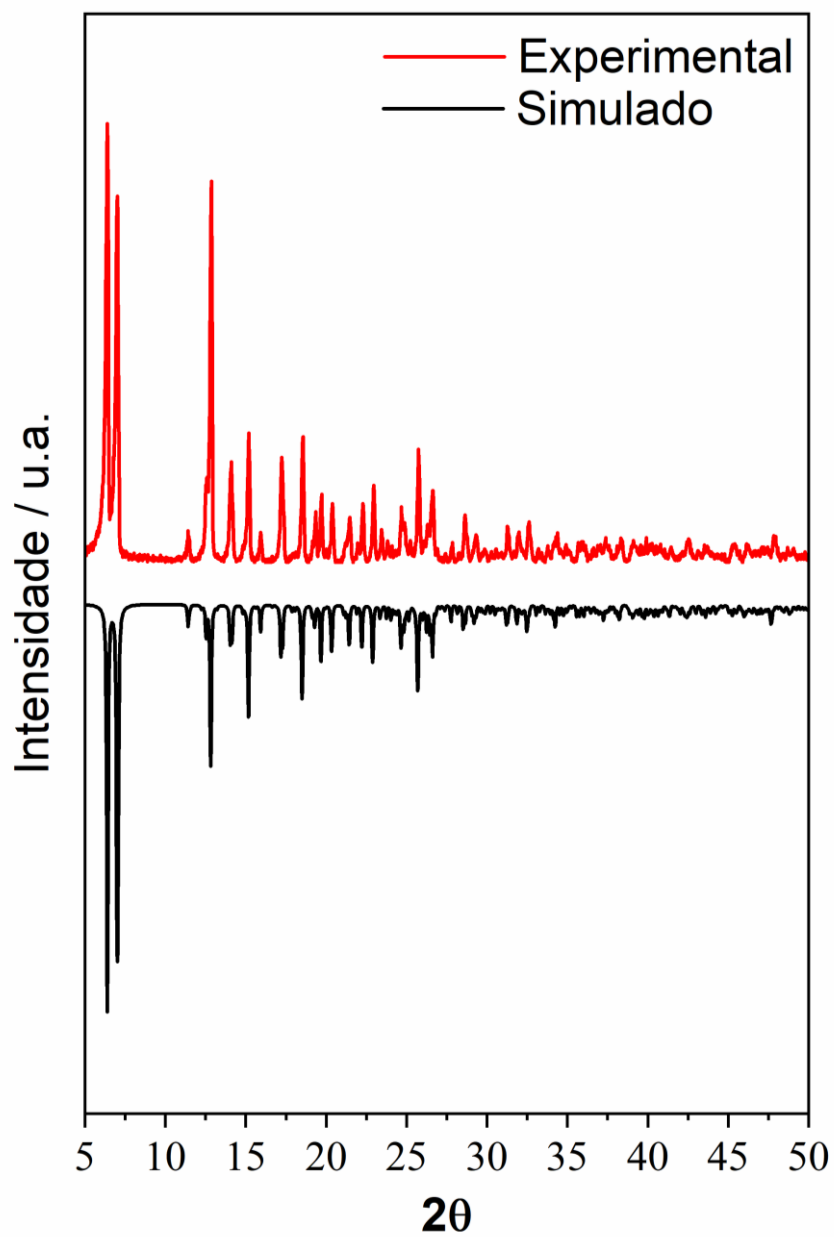


Figura A9. Análise de Difração de Raios-X em Pó (PXRD) do $\{[\text{Tb}_2(\text{phthgly})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_\infty$ comparada com o padrão PXRD simulado determinado a partir dos dados de difração de raios-X de cristal

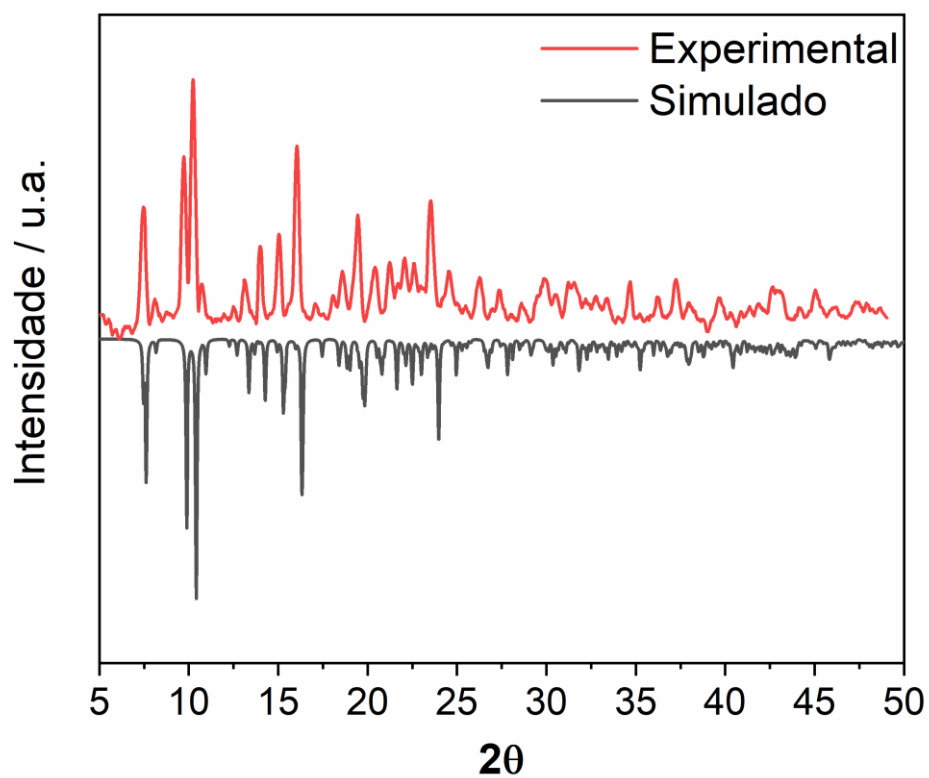


Figura A10. Análise de Difração de Raios-X em Pó (PXRD) do $\{\text{Eu}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6\}_\infty$ comparada com o padrão PXRD simulado determinado a partir dos dados de difração de raios-X de cristal

A.5 Estudos Espectroscópicos dos polímeros de coordenação (CP)

A.5.1 Espectroscopia de Luminescência dos Complexos de Gd

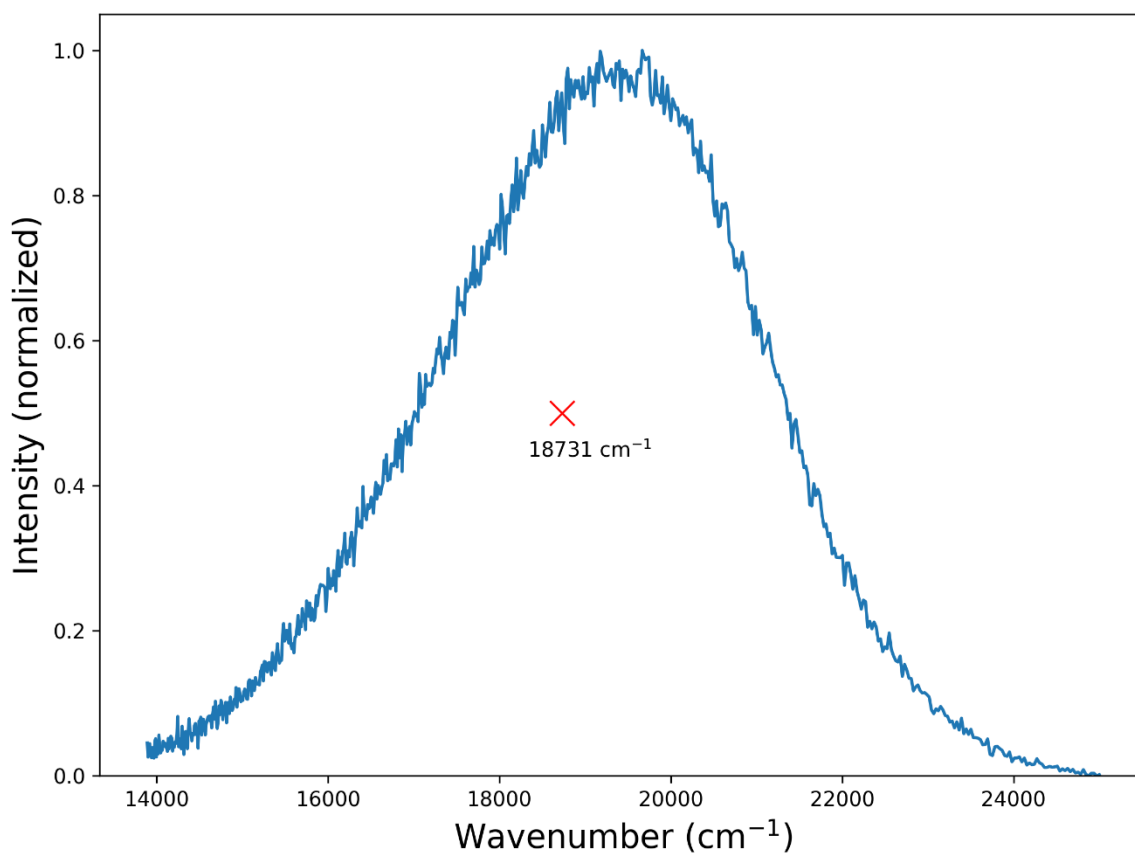


Figura A11. Transformada Jacobiana de nm para cm⁻¹ do espectro de fosforescência do complexo {[Gd(phthgly)(cbgly)(H₂O)₂](H₂O)}_∞

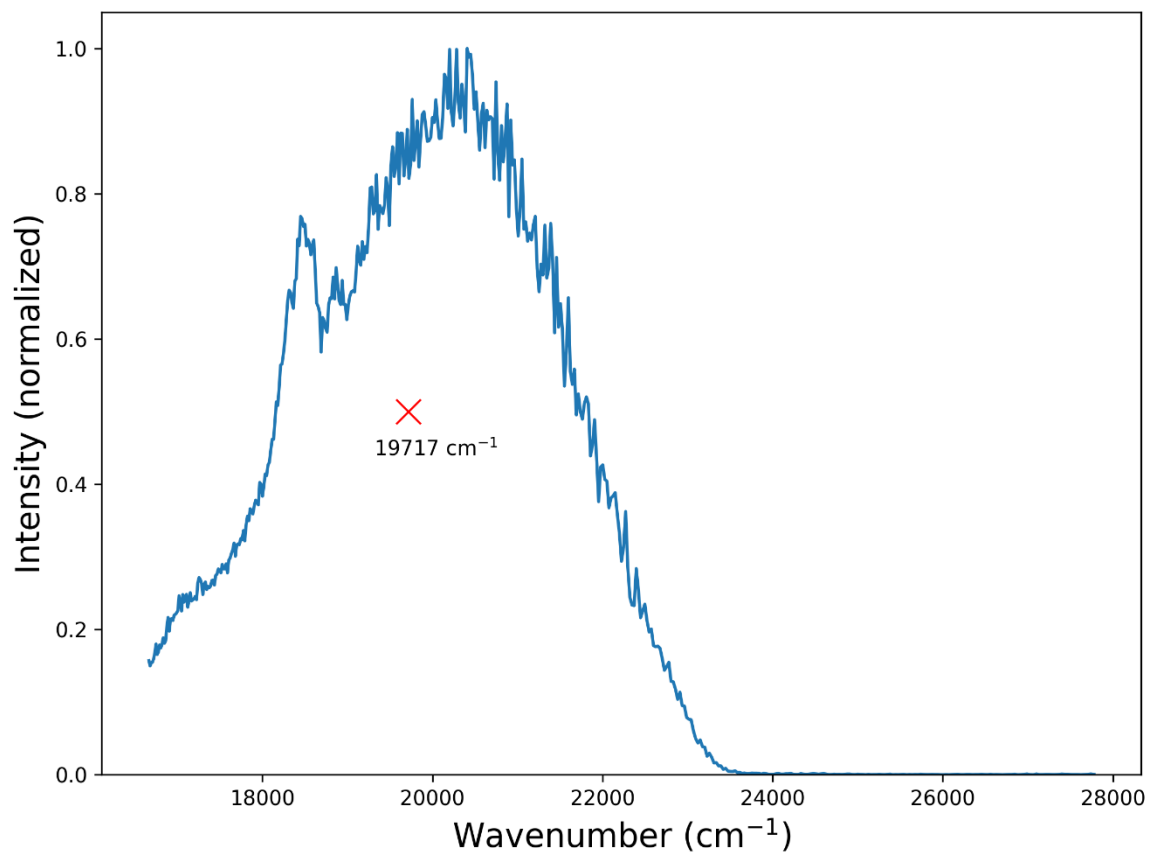


Figura A12. Transformada Jacobiana de nm para cm^{-1} do espectro de fosforescência do complexo $\{[\text{Gd}_2(\text{phthgly})_4(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$

A.5.2. Espectroscopia de Luminescência dos Complexos de Eu e Tb

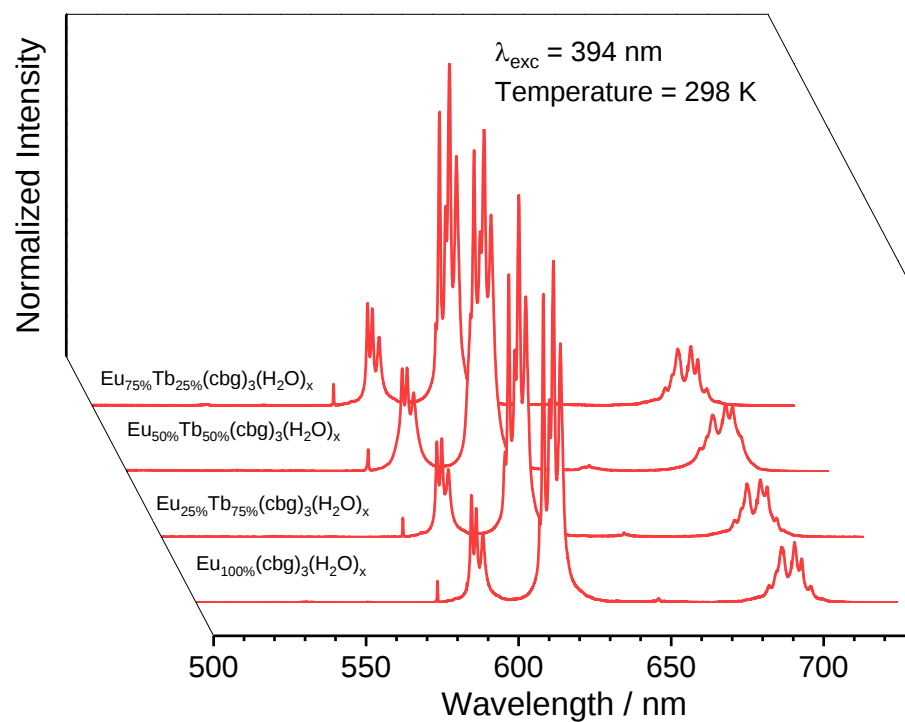


Figura A13. Espectro de Emissão dos complexos $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ e 1.0) registrado a temperatura ambiente com excitação seletiva na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} em 394 nm.

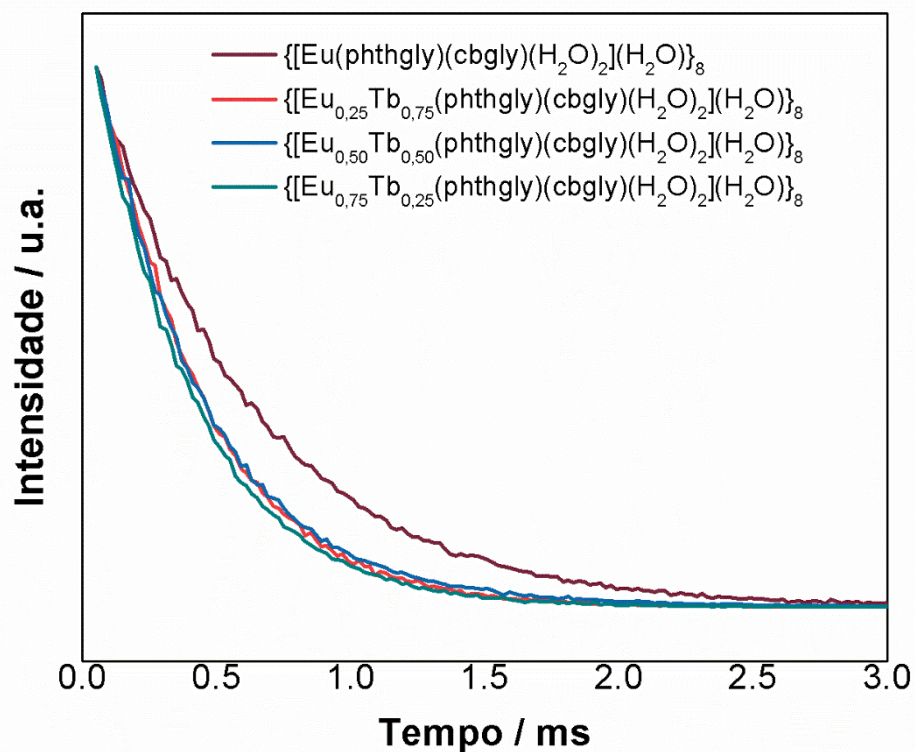


Figure A14 Curvas de decaimento de luminescência para polímeros de coordenação registradas a 298 K sob excitação a 330 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a ~ 612 nm.

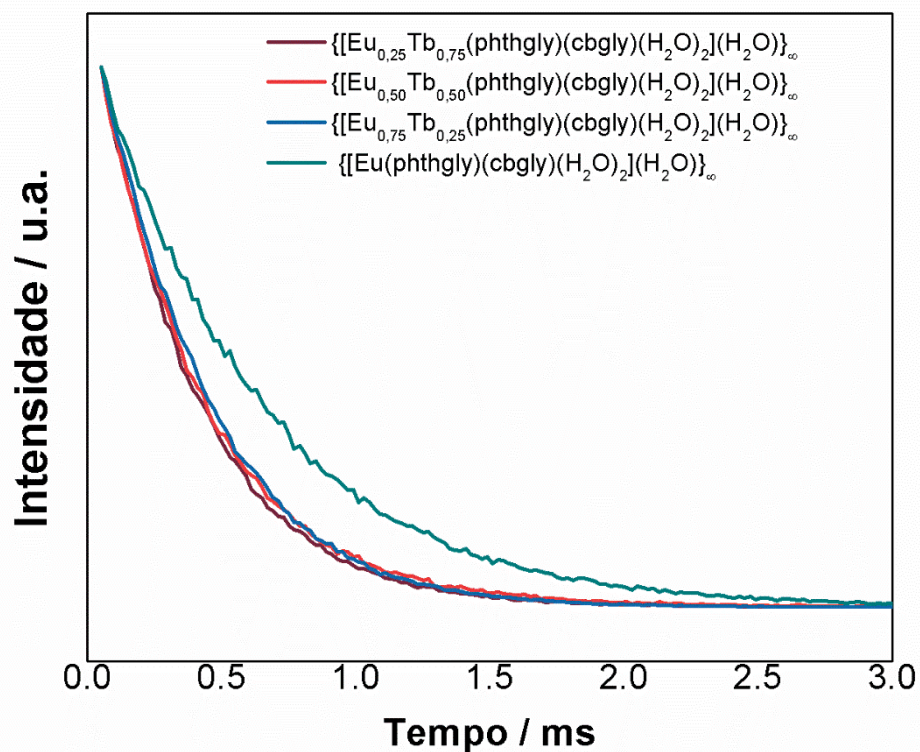


Figure A15 Curvas de decaimento de luminescência para polímeros de coordenação registradas a 298 K sob excitação a 394 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a ~ 612 nm.

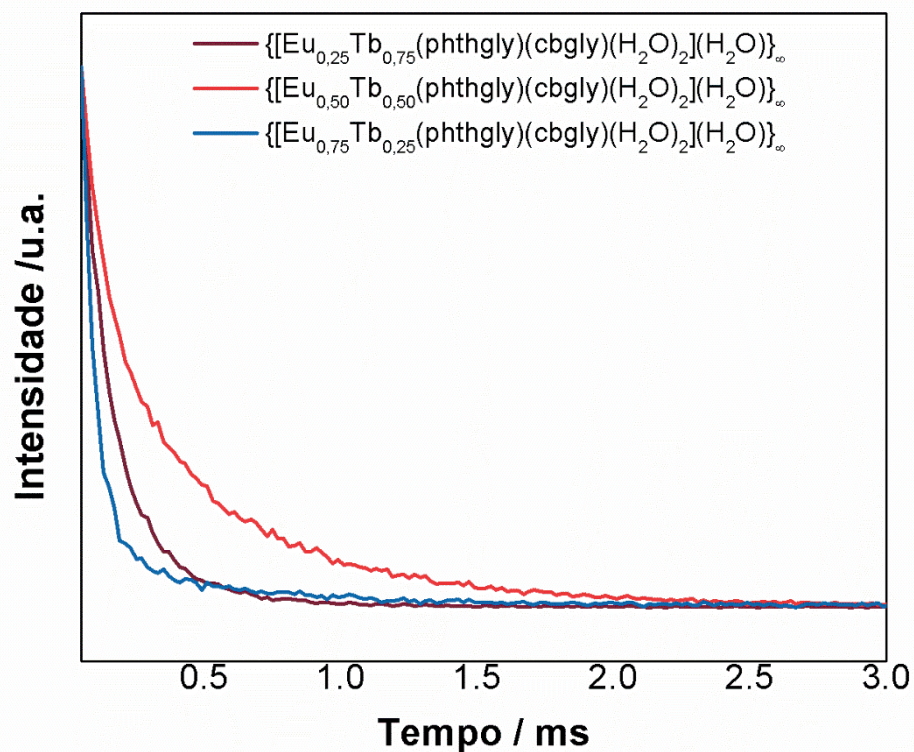


Figure A16 Curvas de decaimento de luminescência para polímeros de coordenação registradas a 298 K sob excitação a 487 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a ~ 545 nm

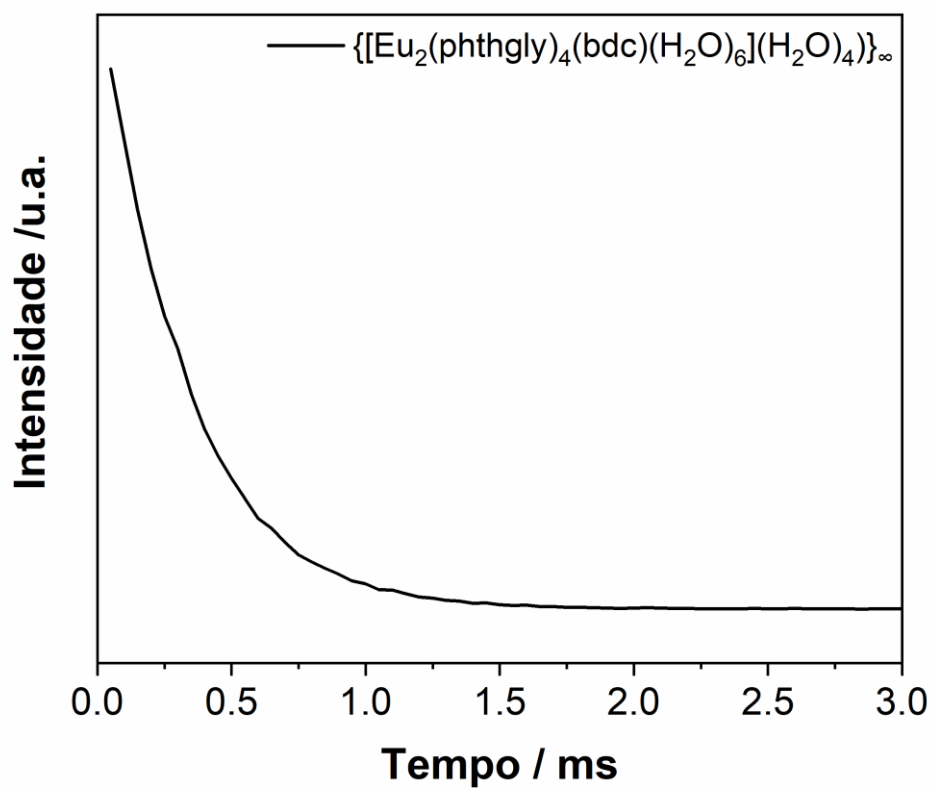


Figure A17 Curvas de decaimento de luminescência para polímeros de coordenação registradas a 298 K sob excitação a 330 nm e emissão monitorada na transição hipersensível $5D_0 \rightarrow 7F_2$ a ~ 612 nm.

A.5.3. Diagrama de Cromaticidade

Tabela A3. Coordenadas de cores para os complexos $\{[Eu_xTb_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(H_2O)_2](H_2O)}_\infty$ com emissão monitorada em 394 nm

Complexos	Identificação	Coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE	
		x	y
$\{[Eu_{0,25}Tb_{0,75}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(H_2O)_2](H_2O)}_\infty$	CP3	0,486	0,332
$\{[Eu_{0,50}Tb_{0,50}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(H_2O)_2](H_2O)}_\infty$	CP4	0,474	0,335
$\{[Eu_{0,75}Tb_{0,25}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(H_2O)_2](H_2O)}_\infty$	CP5	0,447	0,327
$\{[Eu(\text{phthgly})(\text{cbgly})(H_2O)_2](H_2O)}_\infty$	CP6	0,502	0,309

Tabela A4. Coordenadas de cores para os complexos $\{[Eu_xTb_{1-x}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(H_2O)_2](H_2O)}_\infty$ com emissão monitorada em 488 nm

Complexos	Identificação	Coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE	
		x	y
$\{[Eu_{0,25}Tb_{0,75}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(H_2O)_2](H_2O)}_\infty$	CP3	0,451	0,333
$\{[Eu_{0,50}Tb_{0,50}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(H_2O)_2](H_2O)}_\infty$	CP4	0,372	0,329
$\{[Eu_{0,75}Tb_{0,25}(\text{phthgly})(\text{cbgly})(H_2O)_2](H_2O)}_\infty$	CP5	0,331	0,341
$\{[Eu(\text{phthgly})(\text{cbgly})(H_2O)_2](H_2O)}_\infty$	CP6	0,605	0,345

Apêndice B

Informações

*Suplementares – resultados
experimentais: Capítulo 3*

B.1. Estrutura de raio X (método de monocristal)

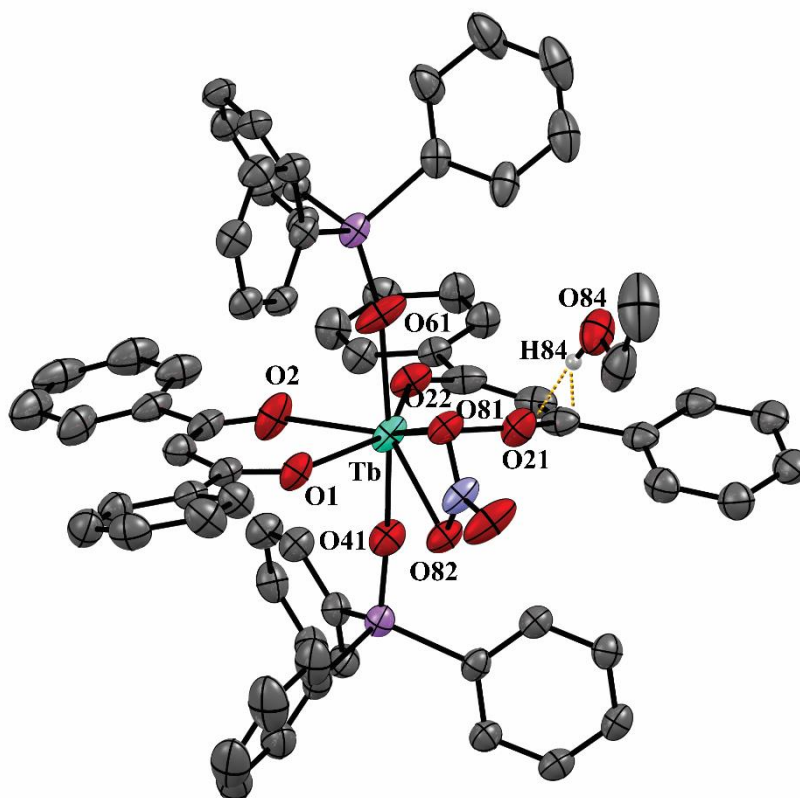


Figura B.1. Estrutura do Complexo de $[\text{Tb}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)(\text{tpAso})_2]$, ligações de hidrogênio apresentada na cor laranja. Os átomos de hidrogênio não envolvidos na ligação foram omitidos para melhor visualização. Elipsoides com 50% de probabilidade.

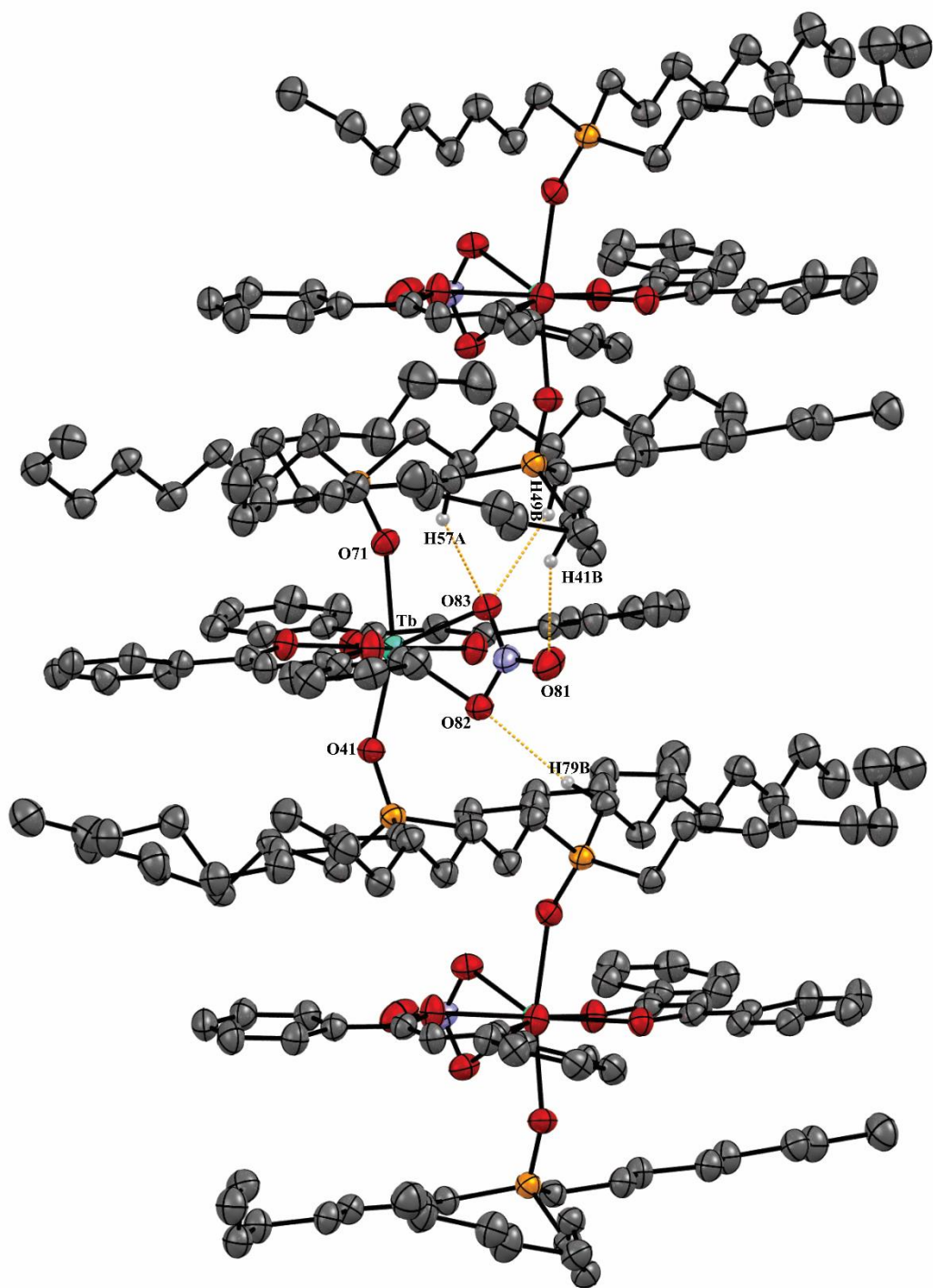


Figura B2. Estrutura do Complexo de $[Tb(dbm)_2(NO_3)(topo)_2]$, ligações de hidrogênio apresentada na cor laranja. Os átomos de hidrogênio não envolvidos na ligação foram omitidos para melhor visualização. Elipsóides com 50% de probabilidade.

Tabela B1. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb³⁺ no complexo [Tb(dbm)₂(NO₃)(tchpo)₂]

Comprimento de ligação (Å)			
Tb1-O1	2,3395(10)	Tb1-O61	2,2872(9)
Tb1-O2	2,3631(10)	Tb1-O81	2,4781(10)
Tb1-O21	2,3359(10)	Tb1-O82	2,4959(10)
Tb1-O22	2,3629(10)		
Tb1-O41	2,2646(10)		
Ângulos de ligação (°)			
O1-Tb1-O22	138,61(3)	O41-Tb1-O2	79,08(4)
O1-Tb1-O81	126,42(4)	O41-Tb1-O21	79,12(3)
O1-Tb1-O82	145,46(3)	O41-Tb1-O22	104,18(4)
O2-Tb1-O81	74,10(3)	O41-Tb1-O61	159,93(4)
O2-Tb1-O82	76,69(3)	O41-Tb1-O81	124,82(3)
O21-Tb1-O1	71,87(4)	O41-Tb1-O82	75,93(4)
O21-Tb1-O2	137,62(3)	O61-Tb1-O1	79,39(3)
O21-Tb1-O22	71,18(3)	O61-Tb1-O2	109,01(3)
O21-Tb1-O81	146,89(3)	O61-Tb1-O21	83,00(3)
O21-Tb1-O82	131,21(4)	O61-Tb1-O22	78,26(3)
O22-Tb1-O2	149,94(4)	O61-Tb1-O81	75,24(3)
O22-Tb1-O81	80,07(3)	O61-Tb1-O82	123,37(3)
O22-Tb1-O82	75,27(3)	O81-Tb1-O82	51,53(3)
O41-Tb1-O1	86,41(4)		

Tabela B2. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb³⁺ no complexo [Tb(dbm)₂(NO₃)(tpAsO)₂]. 0,60 EtOH

Comprimento de ligação (Å)			
Tb1-O1	2,3519(18)	Tb1-O61	2,259(2)
Tb1-O2	2,358(2)	Tb1-O81	2,5175(17)
Tb1-O21	2,3613(19)	Tb1-O82	2,5341(17)
Tb1-O22	2,3282(17)		
Tb1-O41	2,2407(18)		
Ângulos de ligação (°)			
O1-Tb1-O21	143,87(6)	O41-Tb1-O1	95,35(7)
O1-Tb1-O2	71,52(6)	O41-Tb1-O2	81,82(7)
O1-Tb1-O81	73,79(6)	O41-Tb1-O21	89,17(7)
O1-Tb1-O82	73,50(6)	O41-Tb1-O22	82,25(7)
O2-Tb1-O21	144,44(6)	O41-Tb1-O61	162,44(7)
O2-Tb1-O81	139,00(6)	O41-Tb1-O81	122,86(6)
O2-Tb1-O82	133,87(7)	O41-Tb1-O82	72,48(6)
O21-Tb1-O81	73,73(6)	O61-Tb1-O1	93,01(7)
O21-Tb1-O82	73,82(6)	O61-Tb1-O2	86,25(8)
O22-Tb1-O1	144,05(6)	O61-Tb1-O21	93,15(8)
O22-Tb1-O2	72,64(7)	O61-Tb1-O22	81,92(7)
O22-Tb1-O21	72,08(7)	O61-Tb1-O81	74,36(6)
O22-Tb1-O81	136,79(7)	O61-Tb1-O82	124,84(6)
O22-Tb1-O82	137,42(6)	O81-Tb1-O82	50,48(5)

Tabela B3. Comprimento (Å) e ângulos (°) selecionados em torno dos íons Tb³⁺ no complexo [Tb(dbm)₂(NO₃)(topo)₂]

Comprimento de ligação (Å)			
Tb1-O1	2,3587(17)	Tb1-O71	2,2853(18)
Tb1-O2	2,3056(18)	Tb1-O82	2,5513(18)
Tb1-O21	2,3390(17)	Tb1-O83	2,5408(19)
Tb1-O22	2,3284(18)		
Tb1-O41	2,2624(17)		
Ângulos de ligação (°)			
O1-Tb1-O82	136,64(6)	O41-Tb1-O1	81,43(6)
O1-Tb1-O83	138,35(6)	O41-Tb1-O2	94,72(7)
O2-Tb1-O1	71,27(6)	O41-Tb1-O21	80,56(6)
O2-Tb1-O21	145,97(6)	O41-Tb1-O22	93,69(7)
O2-Tb1-O22	142,16(6)	O41-Tb1-O71	160,92(7)
O2-Tb1-O82	75,82(6)	O41-Tb1-O82	73,89(6)
O2-Tb1-O83	73,98(6)	O41-Tb1-O83	123,98(6)
O21-Tb1-O1	74,70(6)	O71-Tb1-O1	83,37(6)
O21-Tb1-O82	133,07(6)	O71-Tb1-O2	91,24(7)
O21-Tb1-O83	136,02(6)	O71-Tb1-O21	84,37(7)
O22-Tb1-O1	146,55(6)	O71-Tb1-O22	92,65(7)
O22-Tb1-O21	71,86(6)	O71-Tb1-O82	125,18(6)
O22-Tb1-O82	71,29(6)	O71-Tb1-O83	75,09(6)
O22-Tb1-O83	70,77(6)	O83-Tb1-O82	50,10(6)

Tabela B.4. Análise dos complexos $[\text{Ln}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{tchpo}$, tpAsO and topo) e $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ utilizando programa SHAPE 2.1. Os valores na tabela são as medidas de forma contínua (CShM, adimensional) para cada geometria idealizada.

Compostos	SAPR-8	TDD-8	JBTPR-8	BTPR-8
$[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$	2,163	2,848	2,727	2,275
$[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)_2(\text{tpAsO})_2]$	3,871	1,878	3,272	2,840
$[\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)_2(\text{topo})_2]$	4,320	1,664	3,297	2,990
$[\text{Tb}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$	2,019	2,911	2,631	2,201
$[\text{Tb}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)_2(\text{tpAsO})_2]$	3,835	1,773	3,234	2,294
$[\text{Tb}(\text{dbm})_2(\text{NO}_3)_2(\text{topo})_2]$	4,154	1,618	3,301	3,025
$[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$	4,416	2,161	3,781	3,360

B.2. Propriedades Espectroscópicas e taxas de transferência de energia intramolecular

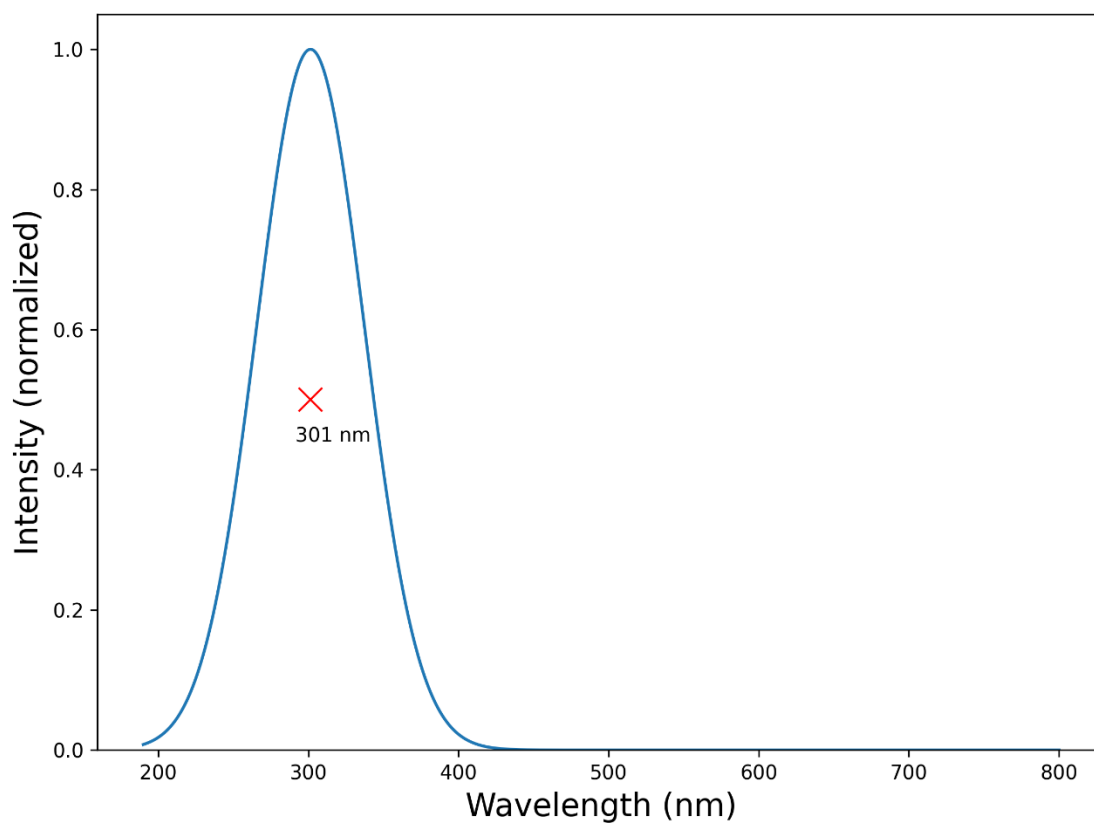


Figure B3. Transformada Jacobiana do espectro de refletância da Figura 3.7

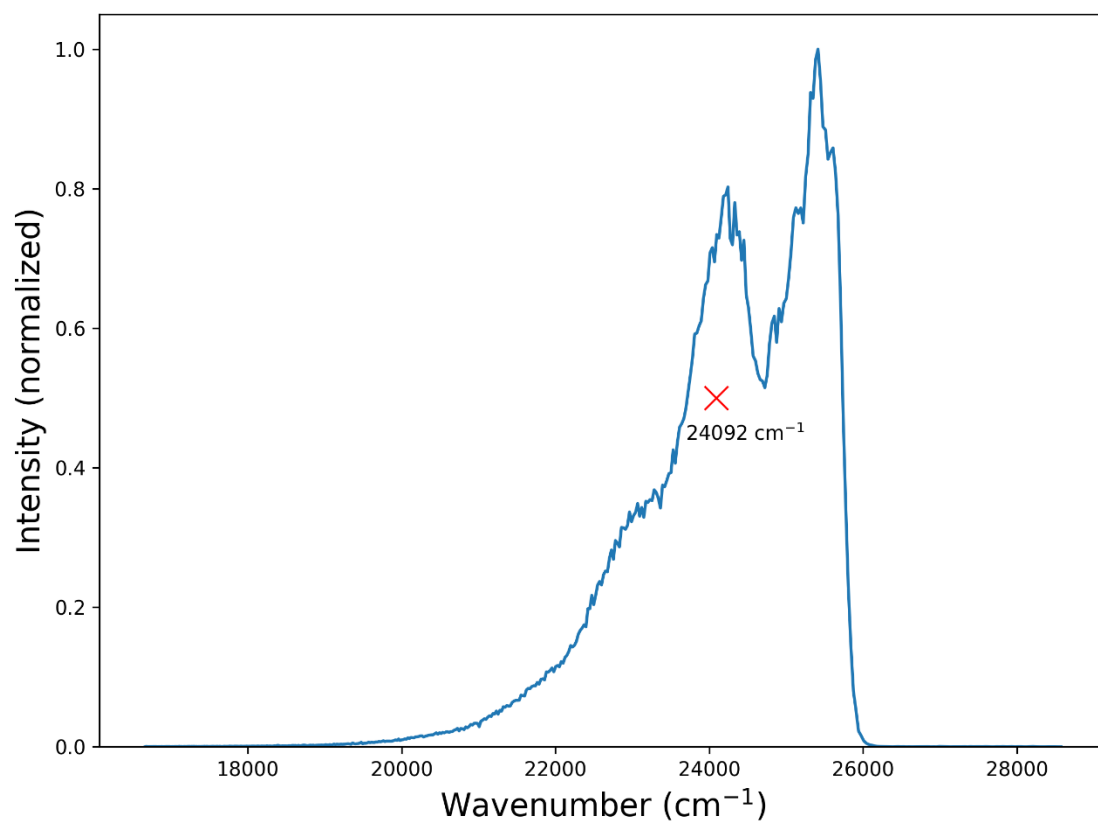
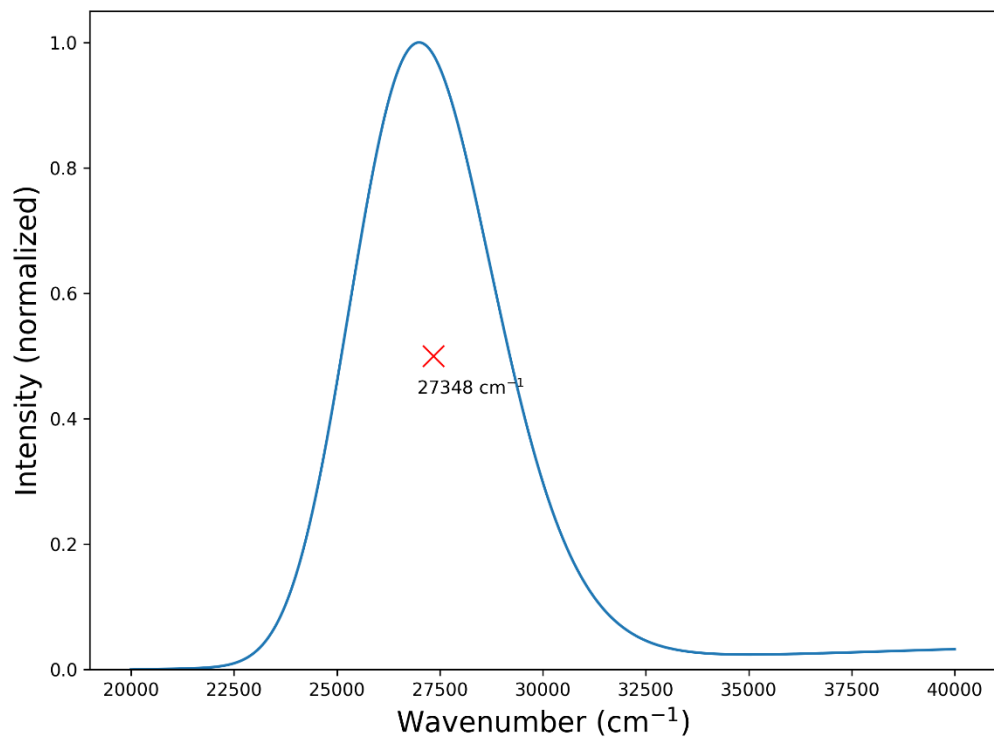


Figure B4. Transformada Jacobiana de nm para cm^{-1} do espectro de fosforescência do complexo $[\text{Gd}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$



Transformada Jacobiana de nm para cm^{-1} do estado LMCT do complexo
 $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$

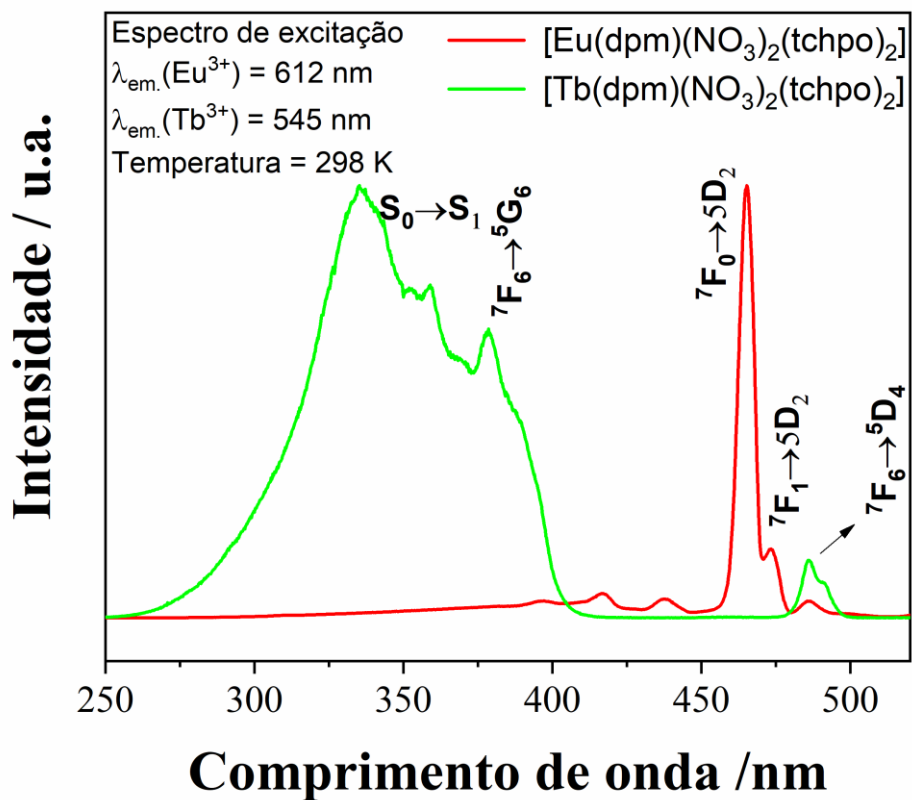


Figura B5. Espectros de excitação dos complexos [Ln(dpm)(NO₃)₂(tchpo)₂] (Ln=Eu³⁺ e Tb³⁺) registrados a temperature de 298 K, com emissão, monitorada na transição intraconfiguracional $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para Eu³⁺ (ca. 612 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ para Tb³⁺ (ca.545 nm)

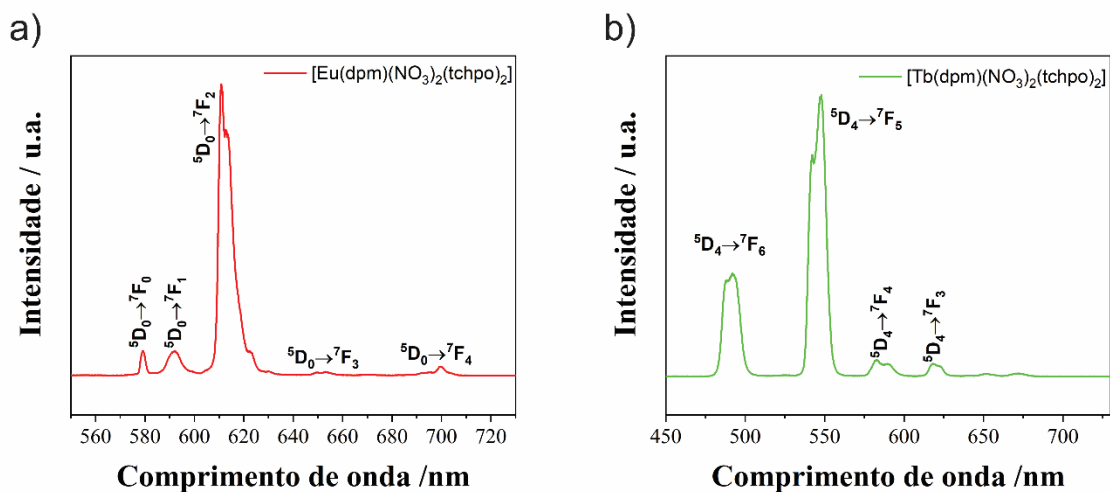


Figura B6. Espectro de Emissão a) $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ e b) $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ registrado a 298 K sob excitação em 335 nm.

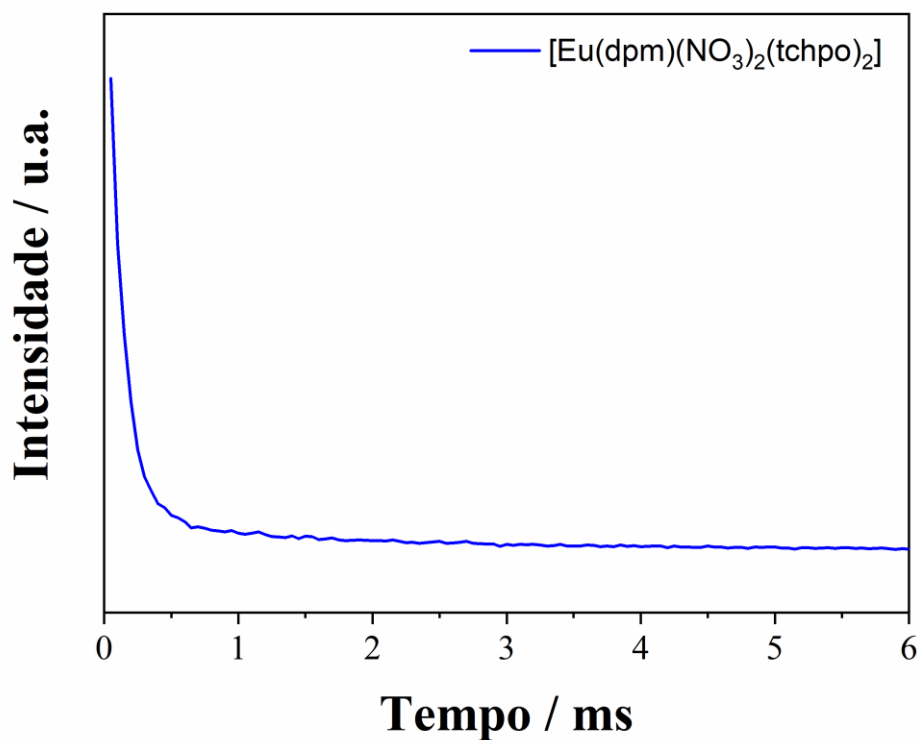


Figura B.7. Curvas de decaimento de luminescência para composto $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ registradas em 298 K sob excitação em 350 nm e emissão monitorada em transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em ~ 612 nm.

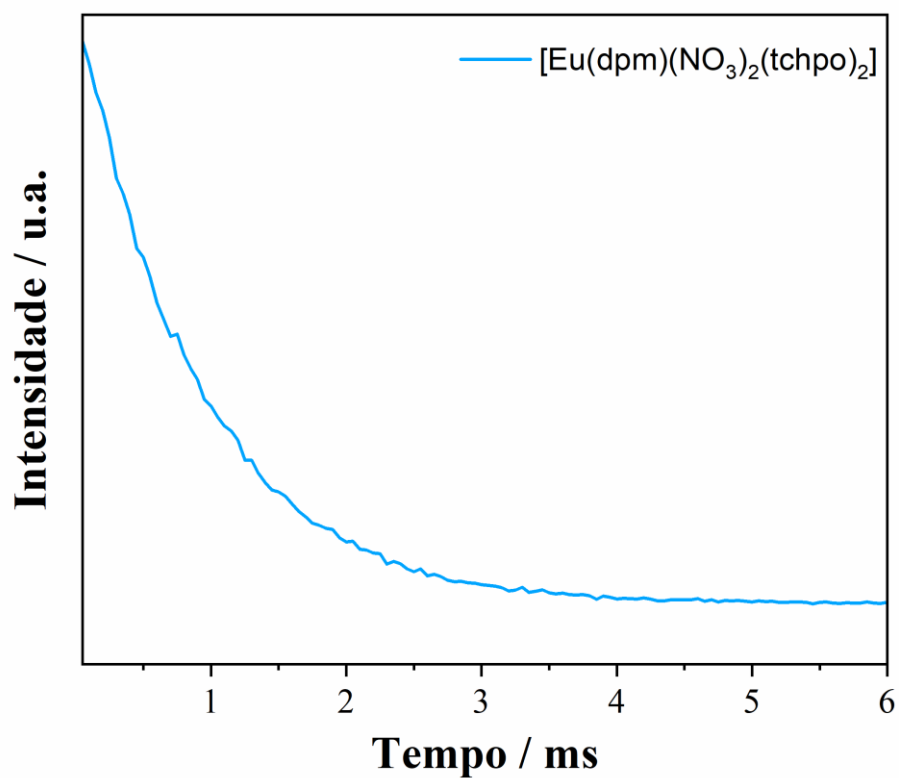


Figura B8. Curvas de decaimento de luminescência para composto $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$ registradas em 77 K sob excitação em 350 nm e emissão monitorada em transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em ~ 612 nm.

B.2.1. Cálculos Computacionais TD-DFT modelados por meio ECP

Tabela B.5 Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas obtidos a partir do método CAM-B3LYP/ECP/TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$

Estado	Energia / cm^{-1}	λ / nm	$f_{\text{osc.}}$	Transição
4	40130.0	249,2	0,313741	250a $\rightarrow$ 251a (89,69%)
				250a $\rightarrow$ 252a (3,41%)
8	49641.9	201,4	0,018454	250a $\rightarrow$ 254a (49,79%)
				250a $\rightarrow$ 253a (16,43%)
				250a $\rightarrow$ 256a (7,31%)
9	50417.4	198,3	0,012213	250a $\rightarrow$ 252a (85,38%)
				250a $\rightarrow$ 253a (5,66%)
				250a $\rightarrow$ 251a (3,31%)
				250a $\rightarrow$ 264a (1,34%)

Tabela B.6. Estados tripletos associados às excitações monoelétrônicas que contribuem com mais de 10,0% na composição dos estados obtidos a partir do método CAM-B3LYP/ECP/TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$

Estado	Energia / cm^{-1}	λ / nm	Transição
1	25480,2	392,5	250a $\rightarrow$ 251a (90,98%)
			250a $\rightarrow$ 252a (6,55%)
2	32577,4	307,0	249a $\rightarrow$ 251a (86,71%)
			249a $\rightarrow$ 252a (5,60%)
			247a $\rightarrow$ 252a (1,23%)
3	32723,8	305.6	247a $\rightarrow$ 252a (76,02%)
			247a $\rightarrow$ 251a (7,21%)
			242a $\rightarrow$ 252a (5,16%)

B.2.2. Cálculos Computacionais TD-DFT modelados por meio relativístico

Tabela B.7 Estados singletos associados às excitações monoelétrônicas obtidos a partir do método CAM-B3LYP/DKH2/TD-DFT para $[\text{Eu}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$

Estado	Energia / cm^{-1}	λ / nm	$f_{\text{osc.}}$	Transição
11	27672,2	361,4	0.00608	276a $\rightarrow$ 280a (89,92%)
				262a $\rightarrow$ 280a (1,77%)
12	29979,5	333,6	0.00658	271a $\rightarrow$ 280a (69,03%)
				275a $\rightarrow$ 280a (9,33%)
				272a $\rightarrow$ 280a (7,82%)

Tabela B.8. Valores de α' ($\text{\AA}^3$), α_{OP} ($\times 10^{-2} \text{\AA}^3$), g (adimensional) e R (comprimento da ligação do átomo Eu–Ligante, em $\text{\AA}$) para o complexo $[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$.

Complexo	Ligante		R	α_{OP}	α'	g
$[\text{Tb}(\text{dpm})(\text{NO}_3)_2(\text{tchpo})_2]$	dpm	O2	2,374	4,465	0,129	0,193
		O3	2,328	4,831	0,129	0,193
	tchpo	O34	2,323	4,867	0,190	0,188
		O87	2,338	4,759	0,190	0,188
	NO ₃	N140	2,936	3,279	2,818	1,220
		O141	2,494	3,633	0,135	0,137
		O142	2,492	3,646	0,135	0,137
		N144	2,962	3,211	2,818	1,220
		O145	2,536	3,376	0,135	0,137
		O146	2,527	3,431	0,135	0,137

B.2.3. Taxas de transferências de energia intramolecular (ESI)



State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 34733.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.02000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98942
sigma_1 (dipole) : 0.68089

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 3.980e+06 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	1.820	15706	7.246e+04	0.000e+00	0.000e+00	7.246e+04
18	7F0	5D4	1.767	7147	7.031e+04	3.900e+02	6.992e+04	0.000e+00
29	7F1	5D3	0.775	10750	3.086e+04	2.650e+00	3.086e+04	0.000e+00
32	7F1	5G2	92.507	8713	3.682e+06	0.000e+00	0.000e+00	3.682e+06
33	7F1	5G3	2.589	8483	1.031e+05	1.448e+01	1.030e+05	0.000e+00

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 34733.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.02000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98942
sigma_1 (dipole) : 0.68089

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 1.762e-11 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
18	7F0	5D4	55.927	-7147	9.856e-12	5.467e-14	9.802e-12	0.000e+00
32	7F1	5G2	41.488	-8713	7.312e-12	0.000e+00	0.000e+00	7.312e-12
33	7F1	5G3	2.516	-8483	4.435e-13	6.230e-17	4.434e-13	0.000e+00

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 24092.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 3.86000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98781
sigma_1 (dipole) : 0.68089

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 6.070e+08 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
7	7F0	5D1	89.583	5065	5.438e+08	0.000e+00	0.000e+00	5.438e+08
26	7F1	5D0	8.348	7171	5.067e+07	0.000e+00	0.000e+00	5.067e+07
28	7F1	5D2	2.063	2981	1.252e+07	0.000e+00	0.000e+00	1.252e+07

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 24092.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 3.86000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98781
sigma_1 (dipole) : 0.68089

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 1.582e+08 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
32	7F1	5G2	100.000	1928	1.582e+08	0.000e+00	0.000e+00	1.582e+08

[Tb(dpm)(NO₃)₂(tchpo)₂]

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 34733.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.02000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98860
sigma_1 (dipole) : 0.63473

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 1.625e+10 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
8	7F6	5G6	2.142	8310	3.481e+08	2.610e+03	1.375e+06	3.467e+08
22	7F6	5H6	5.320	1842	8.648e+08	0.000e+00	0.000e+00	8.648e+08
25	7F6	5F5	4.781	-201	7.770e+08	0.000e+00	0.000e+00	7.770e+08
49	7F5	5G5	0.651	9014	1.058e+08	1.021e+02	5.976e+04	1.058e+08
62	7F5	5H5	7.935	3014	1.290e+09	0.000e+00	0.000e+00	1.290e+09
63	7F5	5H4	20.754	2442	3.373e+09	0.000e+00	0.000e+00	3.373e+09
64	7F5	5F5	13.424	1847	2.182e+09	0.000e+00	0.000e+00	2.182e+09
67	7F5	5F4	43.181	1407	7.019e+09	0.000e+00	0.000e+00	7.019e+09

State S1 (1 of 2) - Singlet - E = 34733.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 4.02000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98860
sigma_1 (dipole) : 0.63473

Backward IET Rates, in s⁻¹ - W = 3.718e+09 s⁻¹

Pathway	to	from	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
25	7F6	5F5	65.151	201	2.422e+09	0.000e+00	0.000e+00	2.422e+09
30	7F6	5I7	1.824	1856	6.781e+07	0.000e+00	0.000e+00	6.781e+07
33	7F6	5I6	24.861	2865	9.243e+08	0.000e+00	0.000e+00	9.243e+08
35	7F6	5I5	2.233	3253	8.304e+07	0.000e+00	0.000e+00	8.304e+07
72	7F5	5I6	5.170	817	1.922e+08	0.000e+00	0.000e+00	1.922e+08

State T1 (2 of 2) - Triplet - E = 24092.000 cm⁻¹

Parameters:

Donor-Acceptor distance : 3.86000 Ang
sigma_0 (monopole) : 0.98686
sigma_1 (dipole) : 0.63473

Forward IET Rates, in s⁻¹ - W = 2.388e+08 s⁻¹

Pathway	from	to	W (%)	Delta	W_total	W_d-d	W_d-m	W_ex
45	7F5	5D4	40.213	5696	9.603e+07	4.760e-01	3.226e+03	9.603e+07
47	7F5	5G6	59.497	-283	1.421e+08	1.970e-01	9.439e+02	1.421e+08

B.2.4 Fundamentos da plataforma JOYSpectra

Taxas de transferência de energia intramolecular

Os valores das taxas de transferência de energia (Transferência de Energia Intramolecular, IET) dos ligantes β -dicetonatos para o íon Ln^{3+} foram determinados considerando os processos dipolo-multipolo (Wd-m), dipolo-dipolo (Wd-d) e troca (Wex)

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

$$W_{d-m} = \frac{S_L}{(2J+1)g} \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{\lambda} (\lambda + 1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle^2 (1 - \sigma_1)^2 \times \langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 F \quad \text{B.2}$$

$$W_{ex} = \frac{(1-\sigma_0)^2}{(2J+1)G} \frac{8\pi}{\hbar} \frac{e^2}{R_L^4} \langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle^2 \sum_m |\langle \phi | \sum_j \mu_z(j) S_m(j) | \phi^* \rangle|^2 F \quad \text{B.3}$$

Na equação B.1, o termo Ω_{λ}^{FED} representa os parâmetros de intensidade, ou parâmetros de Judd-Ofelt. As informações sobre os elementos de matriz reduzida ao quadrado $\langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$ faz-se uso dos dados do Carnall *et al*, enquanto os elementos de matriz $\langle \psi J \| S \| \psi J \rangle$ foram obtidos utilizando funções de onda referentes ao íon livre no modelo de acoplamento intermediário. Os valores do elemento de matriz $\langle \psi J \| S \| \psi J \rangle$ para ($|\Delta J|=0$ ou 1) correspondente às transições intraconfiguracionais ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$ estes são catalogados na referência. $\langle r^{\lambda} \rangle$ são as integrais radiais que envolvem os orbitais da subcamada $4f$, G é referente a degenerescência do estado eletrônico do ligante ($G = 1$ ou 3 para S_1 ou T_1 , respectivamente), $\langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle$ é o elemento de matriz reduzido dos operadores tensoriais de Racah, e $(1 - \sigma_k)$ são referentes aos fatores de blindagem relacionados com as integrais de sobreposição entre os orbitais de valência.

Apêndice C

Artigo Publicado

SHORT COMMUNICATION

Luminescent lanthanide mixed *N*-phthaloylglycinate and terephthalate coordination polymers: Structural and optical properties

Joaldo G. Arruda¹  | Wagner M. Faustino¹ | Rafaela B. P. Pesci¹ |
Victor M. Miranda² | Victor M. Deflon² | Hermi F. Brito³ | Israel F. Costa³ |
Huayna Terraschke⁴ | Ercules E. S. Teotonio^{1,4} 

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brazil

²Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brazil

³Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

⁴Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Str. 2, Kiel, Germany

Correspondence

Ercules ES Teotonio, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58051-970, João Pessoa, PB, Brazil.
Email: teotonioees@quimica.ufpb.br

Funding information

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Grant/Award Numbers: 88887.371434/2019-00, 88887.647236/2021-00; Universidade Federal da Paraíba, Grant/Award Number: PVA13345-2020; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Grant/Award Numbers: 308872/2022-3, 313195/2018-8; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Grant/Award Numbers: 2021/08111-2, 2022/12709-3

Abstract

A new class of lanthanide mixed-carboxylate ligands compounds with formula $\{[Ln_2(phthgly)_4(bdc)(H_2O)_6] \cdot (H_2O)_4\}_\infty$, labelled as Ln^{3+} : Eu (1) and Gd (2) coordination polymers (CP) were synthesized under mild reaction conditions between lanthanide nitrate salts and a solution of *N*-phthaloylglycine (phthgly) and terephthalic (bdc) ligands. The (1) and (2) coordination polymers were formed by symmetric binuclear units, in which phthgly and bdc carboxylate ligands are coordinated to the lanthanide ions by different coordination modes. Surprisingly, all organic ligands participate in hydrogen bonding interactions, forming an extremely rigid crystalline structure. The red narrow emission bands from the $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ transitions of the Eu^{3+} ion show a high colour purity. The intramolecular energy transfer process from $L \rightarrow Eu^{3+}$ ion has been discussed. The experimental intensity parameters ($\Omega_{2,4}$) reflect lower angular distortion and polarizability of the chemical environment around the metal ion compared with other Eu^{3+} compounds reported in the literature. This novel class of coordination polymer offers a more attractive platform for developing luminescent functional materials for different applications.

KEYWORDS

coordination polymers, lanthanide, luminescent material, mixed carboxylate, *N*-phthaloylglycine, Terephthalic acid

1 | INTRODUCTION

In recent years, lanthanide coordination polymers have become one of the most attractive research areas focusing on new functional materials with improved chemical and physical properties for applications in magnetism, luminescence, electrochemical sensors, and adsorption separation [1–3]. Therefore, carboxylate ligands have become protagonists as they can adopt different coordination modes [4, 5], resulting in systems with great structural diversity, ranging from 1D and 2D coordination polymers (CPs) to metal–organic frameworks (MOFs) [6–8]. However, most compounds have been obtained with a

single type of carboxylate ligand or another ancillary ligand class, completing the first coordination sphere of the metallic centres. The role of different secondary ligands (e.g., bipyridine derivatives and amides) in tuning the architecture of CPs has been intensively investigated mainly due to their structure-expanding abilities [9].

Mixed-carboxylate coordination polymers have been considered a new strategy to obtain systems with different organic ligand compositions and structural diversities [10–15]. However, it should be considered that two different carboxylate ligands may form complexes with distinct thermodynamic stabilities. Thus, preparing mixed-carboxylate materials is challenging due to the secondary reactions

Apêndice D

Produções em temas correlatos

Shedding Light on Eu(III) β -Diketonate Compounds with 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane Oxide Ligand: an Optical Study

Paulo R. S. Santos,^[a] Ashley A. S. S. Jesus,^[a] William B. Lima,^[a] Joaldo G. Arruda,^[a] Wagner M. Faustino,^[a] Maria C. F. C. Felinto,^[b] José R. Sabino,^[c] Hermi F. Brito,^[d] Israel F. Costa,^[d] Renaldo T. Moura, Jr.,^[e] Albano N. Carneiro Neto,^[f] Oscar L. Malta,^[g] Huayna Terraschke,^[h] and Ercules E. S. Teotonio^{*,[a]}

A series of novel lanthanide β -diketonate coordination compounds containing the ancillary ligand bis(diphenylphosphino) oxide (dppeO₂) have been synthesized, characterized, and studied spectroscopically. The compounds of formulas Ln(β -dik)₃(dppeO₂), where Ln: Eu and Gd and β -dik ligands as tta (Ln-1), btf (Ln-2), bzac (Ln-5) and tfac (Ln-4), and Ln₂(β -dik)₆(dppeO₂) with ligand dbm (Ln-3) and fod (Ln-6). Their photophysical properties were investigated from the Judd-Ofelt intensity parameters (Ω_2), radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nr}) rates, intrinsic (Q_{Eu}^{Eu}) and overall (Q_{Eu}^L) quantum yields, and CIE (x,y) color coordinates. The Eu-5 and Eu-6 compounds have the first excited triplet states T₁ (around 18802 and 18976 cm⁻¹,

respectively) almost resonant with the Eu³⁺ ⁵D₀ emission level, whereas the complexes Eu-1, Eu-2, Eu-3, and Eu-4 exhibited higher T₁ energies. The A_{rad} values were predominantly driven by the intensity parameter Ω_2 , suggesting more pronounced angular changes in the first coordination sphere of the Eu³⁺ ion. The A_{nr} values also exhibited significant changes with the β -diketonate ligands. Eu-1 showed the highest value of Q_{Eu}^L (60%), indicating a more efficient intramolecular energy transfer process. On the other hand, Eu-5 and Eu-6 compounds showed Q_{Eu}^L values equal to 18.7% and 16.5%, respectively, which indicates the presence of luminescence quencher channels.

Introduction

In the coordination chemistry of trivalent lanthanide ions (Ln³⁺), the ligand characteristics are essential to determine the chemical, structural, and spectroscopic properties of these compounds. Notably, organic ligands generally act as luminescence sensitizers for Ln³⁺ ions, overcoming the low molar absorptivity of the parity-forbidden intraconfigurational-4f transitions.^[1] As a result, several highly luminescent complexes with β -diketonate and carboxylate ligands, particularly of the

Eu³⁺ and Tb³⁺ ions, have been synthesized.^[2a,b] Many of them have potential applications for optical sensing,^[3a] light-emitting devices^[3b,c] luminescent thermometers,^[3d] optoelectronics,^[3e] and theragnostic & bio-imaging.^[3f,g]

Theoretical and experimental studies have revealed that the main intramolecular energy transfer channel in the sensitizing process involves the singlet (S_n, principally n=1 and 2) and the low-lying triplet (T₁) excited states of the organic ligand as absorbers and energy donor, respectively.^[4] Therefore, the relative T₁ state position and acceptor energy levels of the Ln³⁺

[a] P. R. S. Santos, A. A. S. S. Jesus, W. B. Lima, J. G. Arruda, W. M. Faustino, E. E. S. Teotonio
Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba
58051-970, João Pessoa, PB (Brasil)
E-mail: teotonioees@quimica.ufpb.br

[b] M. C. F. C. Felinto
Instituto de Pesquisas Energéticas
e Nucleares-IPEN/CNEN
São Paulo, SP, 05508-000 (Brasil)

[c] J. R. Sabino
Instituto de Física –
Universidade Federal de Goiás
74690-900, Goiânia, GO (Brasil)

[d] H. F. Brito, I. F. Costa
Instituto de Química
Universidade de São Paulo
05508-900, São Paulo, SP (Brasil)

[e] R. T. Moura, Jr.
Departamento de Química e Física
Universidade Federal da Paraíba
Areia, PB, 58397-000 (Brasil)

[f] A. N. Carneiro Neto
Physics Department and CICECO –
Aveiro Institute of Materials
University of Aveiro
Aveiro, 3810-193 (Portugal)

[g] O. L. Malta
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco
Recife, PE-50740-560 (Brasil)

[h] H. Terraschke
Institute of Inorganic Chemistry
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Max-Eyth-Str. 2
24118 Kiel (Germany)

Supporting information for this article is available on the WWW under
https://doi.org/10.1002/ejic.202300660