

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS COM CARBOXILATOS AROMÁTICOS:
DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES COM A
NATUREZA E A POSIÇÃO DE SUBSTITUINTES ELÉTRON-DOADORES**

ELAINE DA SILVA VASCONCELOS

JOÃO PESSOA – PB

Agosto/2014

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS COM CARBOXILATOS AROMÁTICOS:
DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES COM A
NATUREZA E A POSIÇÃO DE SUBSTITUINTES ELÉTRON-DOADORES**

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

ELAINE DA SILVA VASCONCELOS*

ORIENTADOR: WAGNER DE MENDONÇA FAUSTINO

**JOÃO PESSOA – PB – BRASIL
AGOSTO/2014**

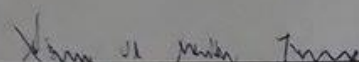
V331c Vasconcelos, Elaine da Silva.
Complexos de íons lantanídeos com carboxilatos
aromáticos: dependência das propriedades
fotoluminescentes com a natureza e a posição de
substituintes elétron-doadores / Elaine da Silva
Vasconcelos.- João Pessoa, 2014.
166f. : il.
Orientador: Wagner de Mendonça Faustino
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Transferência de carga. 3. Íons
lantanídeos. 4. Carboxilatos aromáticos.

UFPB/BC

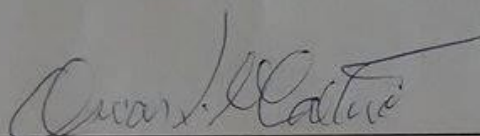
CDU: 54(043)

Complexos de íons lantanídeos com carboxilatos aromáticos: dependência das propriedades fotoluminescentes com a natureza e a posição de substituintes elétron-doadores.

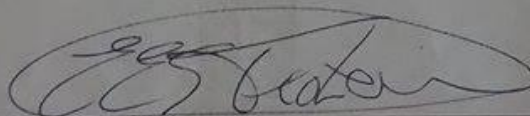
Dissertação de Mestrado de Elaine da Silva Vasconcelos aprovada pela banca examinadora em 22 de agosto de 2014:



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta
Examinador



Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Examinador

À minha mãe Marta (*in memoriam*) e aos
meus irmãos que são meu amor maior.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

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

Ao professor Dr. Ercules Epaminondas de S. Teotonio, por estar sempre à disposição para ajudar, pelas críticas construtivas, momentos de aprendizado, contribuições acadêmicas e pelas sugestões dadas na pré-banca.

Ao professor Dr. Júlio Rebouças, por ter aceitado o convite em fazer parte da pré-banca e pelas valiosas sugestões.

Aos professores Gilberto Sá e Severino Júnior, por possibilitarem o acesso ao Laboratório de Terras Raras-BSTR e realização das análises de luminescência.

Ao professor Dr. Antônio Bezerra, pela disposição em ajudar e esclarecimentos de fundamental importância.

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

À Geórgia Batista e Jacqueline Bueno, pelo companheirismo, paciência, respeito, sugestões e acima de qualquer coisa pela amizade sincera.

À Dariston, pela disponibilidade em ajudar ao longo deste trabalho, por saber ouvir e acalmar. Muito obrigada pela força extraordinária.

Aos amigos, Iran, Israel, Gilvan, Victor Hugo, Handerson, Paulo, Hundemberg e Jandeilson pela grande contribuição acadêmica e por todo apoio.

As minhas lindas amigas, Yolanda, Nathália, Bruna, Katharine, Amanda, Thamires, Isabelle, Clarissa e Marília Gabriela por estarem sempre dispostas a ajudar, compartilharem das minhas alegrias e tristezas, pela amizade e paciência. Grata por tudo!

Aos meus amigos do LASOB, João Batista, Poliane Karenine, Claudionor, Janine e André, pela paciência, contribuição ímpar para o meu crescimento acadêmico e pela enorme amizade.

À Rodrigo e Leonis (DQF)-UFPE, pela atenção e paciência.

À Haryane, pelo apoio e pelas sugestões de grande importância.

Aos amigos do LAQA, Marcelo e Inakã, pela disponibilidade em ajudar sempre que preciso e pela amizade.

Às amigas do LACOM, Mariana, Jaqueline e Raquel, por saberem ouvir nos momentos de aflição e por todo carinho.

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

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

Aos meus irmãos pelo carinho, compreensão, por respeitarem os momentos de angústia e me ajudarem a passar por mais uma etapa da minha vida. Meu amor e admiração por vocês são incalculáveis.

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

À Júlio César, por estar sempre ao meu lado me encorajando, por todo amor dedicado, paciência e por aceitar meus momentos de ausência.

À Deus, por me permitir alcançar essa vitória e colocar em minha vida pessoas especiais.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À CAPES pelo suporte financeiro.

A todos, sou intimamente grata.

RESUMO

No presente trabalho, investigou-se a influência da posição de substituintes elétron-doadores em ligantes carboxilatos aromáticos sobre as propriedades fotoluminescentes de complexos dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} . Foram sintetizados complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{2-R-Bz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Ln}(\text{4-R-Bz})_3\text{fen}]$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+} ; $\text{R} = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{CO})\text{CH}_3$, $-\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)$; $\text{fen} = 1,10$ -fenantrolina, que foram caracterizados por titulação complexométrica, análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e de reflectância difusa. Os espectros de fosforescência dos complexos $[\text{Gd}(\text{2-R-Bz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Gd}(\text{4-R-Bz})_3\text{fen}]$ revelaram que as energias dos estados tripleto dos ligantes coordenados encontram-se acima e em boa condição de ressonância com os estados emissores de ambos os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , o que favorece o processo eficiente de transferência de energia ligante-metal, sendo tais estados localizados sobre os ligantes 1,10-fenantrolina em todos os complexos. Para os complexos do íon Tb^{3+} , observou-se que a acetilação de ambos os substituintes N ou O-doadores causou elevação dos tempos de vida para a maioria dos compostos, sendo bem maiores a temperatura ambiente que a baixa temperatura. Para os complexos do íon Eu^{3+} observou-se uma forte dependência dos parâmetros de intensidade Ω_2 e da eficiência quântica de luminescência com a natureza e a posição dos substituintes elétron-doadores, que puderam ser racionalizados a partir dos efeitos eletrônicos e estéricos, atuando de forma antagônica. Tais efeitos, exerceram forte influência sobre os estados de transferência de carga LMCT, contribuindo diretamente para a dependência da eficiência quântica de luminescência com a posição dos substituintes elétron-doadores dos ligantes carboxilatos. Interações estéricas promoveram a quebra de conjugação devido à retirada do anel aromático do plano de conjugação do grupo carboxilato, reduzindo a capacidade elétron-doadora dos oxigênios e, conseqüentemente, elevando a energia dos estados LMCT. Foi demonstrado, pela primeira vez, que a quebra de conjugação mediante interação estérica pode eliminar ou reduzir o efeito dos estados LMCT como um canal de supressão da luminescência em complexos do íon Eu^{3+} .

Palavras-chave: Transferência de carga. Íons Lantanídeos. Carboxilatos Aromáticos.

ABSTRACT

In the present work, it has been investigated the influence of the position of electron-donor substituents in aromatic carboxylate ligands on the photoluminescent properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} complexes. It was synthesized complexes of general formula $[\text{Ln}(\text{R}-2\text{-Bz})_3\text{fen}]$ and $[\text{Ln}(4\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ with $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} and Tb^{3+} ; $\text{R} = -\text{NH}_2, -\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3, -\text{OH}, -\text{O}(\text{CO})\text{CH}_3, -\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)$; phen = 1,10-phenanthroline, which were characterized by complexometric titration, elemental analysis, absorption IR spectra and diffuse reflectance. The phosphorescence spectra of the complexes $[\text{Gd}(2\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ and $[\text{Gd}(4\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ showed that the energies of the triplet states of the ligands are coordinated above and in a good resonance condition with the emitting states of both ions Eu^{3+} and Tb^{3+} and it is favorable to the efficient process of ligand-metal energy transfer. Such states are localized on the 1,10-phenanthroline ligands in all complexes. For the complexes of the Tb^{3+} ion, it was found that acetylation of both substituents N or O-donors caused an increase in the lifetimes for most compounds, which is much higher at ambient temperature than at low temperature. For the Eu^{3+} complex it was observed a strong dependence of the intensity parameters Ω_2 and quantum efficiency of luminescence with the nature and position of the electron-donors substituents, which could be rationalized on the basis of electronic and steric effects. Such effects exerted strong influence on the LMCT charge transfer states, directly contributing to the dependence of the quantum efficiency of luminescence with the position of the electron-donor substituents the carboxylate ligands. Steric interactions promoted conjugation breakage due to the removal of the aromatic ring from the conjugation plane of the carboxylate group, reducing the ability of the electron-donating oxygen atoms and consequently increasing the LMCT energy states. It was demonstrated, for the first time, that the loss of conjugation by steric interaction may eliminate or reduce the effect of LMCT states as a suppression channel of luminescence in Eu^{3+} complexes.

Keywords: Charge transfer . Lanthanide ions. Aromatic carboxylates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Efeito antena em complexos de lantanídeos.....	23
Figura 2	Representação esquemática dos desdobramentos dos níveis $^{2S+1}L_J$ do íon lantanídeo trivalente, devido à perturbação do campo ligante.....	30
Figura 3	Processos de transferência de energia em complexos de íons lantanídeos.....	31
Figura 4	Diagrama de níveis de energia que corresponde a um complexo de Eu^{3+} que apresenta banda de transferência de carga.....	37
Figura 5	Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga.....	38
Figura 6	Representação do diagrama de Jablonski para um complexo do íon Eu^{3+}	39
Figura 7	Estrutura do complexo monomérico $[Nd(anth)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$ [52]...	40
Figura 8	Estrutura molecular do complexo dimérico $[Eu(o\text{-}ABA)_3bipy]bipy$ [53].....	41
Figura 9	Diagrama de níveis de energia dos ligantes e do íon Ln^{3+} nos complexos $[Ln(Sal)_3fen]$	42
Figura 10	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido benzoico.....	59
Figura 11	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 2-hidroxibenzóico.....	60

Figura 12	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 4-hidroxibenzóico.....	60
Figura 13	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 2-acetoxibenzóico.....	61
Figura 14	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 4-acetoxibenzóico.	61
Figura 15	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 2-aminobenzóico.....	62
Figura 16	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 4-aminobenzóico.....	62
Figura 17	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 2-acetamidobenzóico.....	63
Figura 18	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 4-acetamidobenzóico.....	64
Figura 19	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 2-butiloxibenzóico.....	64
Figura 20	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 4-butiloxibenzóico.....	65
Figura 21	Espectros de absorção na região do infravermelho da 1,10-fenantrolina.....	65
Figura 22	Espectros de RMN- ¹ H do ácido 4-acetamidobenzóico em (CD ₃) ₂ SO.....	66
Figura 23	Espectros de RMN- ¹ H do ácido 2-butoxibenzóico em CDCl ₃	67

Figura 24	Espectros de RMN- ¹ H do ácido 4-butoxibenzóico em CDCl ₃	68
Figura 25	Espectros de RMN- ¹ H (60 MHz) do ácido 2-acetoxibenzóico em CDCl ₃ +CD ₃ OD.....	69
Figura 26	Espectros de RMN- ¹ H do ácido 4-acetoxibenzóico em CDCl ₃ +CD ₃ OD.....	70
Figura 27	Espectros de RMN- ¹ H do ácido 2-acetamidobenzóico em CDCl ₃ +CD ₃ OD.	71
Figura 28	Espectros de absorção na região do infravermelho do complexo [Gd(Bz) ₃ fen].	76
Figura 29	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos dos complexos [Gd (2-OHBz) ₃ fen]; [Gd (2-AcOBz) ₃ fen].....	77
Figura 30	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos dos complexos [Gd (4-OHBz) ₃ fen]; [Gd (4-AcOBz) ₃ fen].....	78
Figura 31	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Gd (2-NH ₂ Bz) ₃ fen]; [Gd (2-AcNHBz) ₃ fen].....	79
Figura 32	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Gd (4-NH ₂ Bz) ₃ fen]; [Gd (4-AcNHBz) ₃ fen].....	80
Figura 33	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Gd (2-nBuOBz) ₃ fen], [Gd (4-nBuOBz) ₃ fen].....	81
Figura 34	Espectros de reflectância dos complexos [Gd (Bz) ₃ fen]; [Gd (2-OHBz) ₃ fen]; [Gd (2-AcOBz) ₃ fen]; [Gd (4-OHBz) ₃ fen]; [Gd (4-	

	AcOBz) ₃ fen].....	83
Figura 35	Espectros de reflectância dos complexos [Gd (Bz) ₃ fen]; [Gd (2-NH ₂ Bz) ₃ fen]; [Gd (2-AcNHBz) ₃ fen]; [Gd (4-NH ₂ Bz) ₃ fen]; [Gd (4-AcNHBz) ₃ fen].....	84
Figura 36	Espectros de reflectância dos complexos [Gd(Bz) ₃ fen]; [Gd(2-OHBz) ₃ fen]; [Gd (2-nBuOBz) ₃ fen]; [Gd(4-OHBz) ₃ fen]; [Gd (4-nBuOBz) ₃ fen].....	85
Figura 37	Espectros de emissão do complexo [Gd(2-OHBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~350 nm.....	86
Figura 38	- Espectros de emissão dos complexos [Gd(2-AcOBz) ₃ fen]; [Gd(4-OHBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~350 nm.....	88
Figura 39	Espectros de emissão dos complexos Gd(4-AcOBz) ₃ fen]; [Gd(2-NH ₂ Bz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~350 nm.....	88
Figura 40	Espectros de emissão dos complexos [Gd(2-AcNHBz) ₃ fen]; [Gd(4-NH ₂ Bz) ₃ fen]; a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~350 nm.	89
Figura 41	Espectros de emissão dos complexos [Gd(4-AcNHBz) ₃ fen]; [Gd(2-nBuOBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~350 nm.....	90

Figura 42	Espectros de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{4-nBuOBz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~ 350 nm.....	91
Figura 43	Espectros de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Tb}(\text{Bz})_3\text{fen}]$	94
Figura 44	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos dos complexos $[\text{Tb}(\text{2-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{2-AcOBz})_3\text{fen}]$	95
Figura 45	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos dos complexos $[\text{Gd}(\text{4-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(\text{4-AcOBz})_3\text{fen}]$	96
Figura 46	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Tb}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{2-AcNHBz})_3\text{fen}]$	97
Figura 47	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Tb}(\text{4-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{4-AcNHBz})_3\text{fen}]$	98
Figura 48	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Tb}(\text{2-nBuOBz})_3\text{fen}]$, $[\text{Tb}(\text{4-nBuOBz})_3\text{fen}]$	99
Figura 49	Espectros de reflectância dos complexos $[\text{Tb}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{2-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{2-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{4-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{4-AcOBz})_3\text{fen}]$	101
Figura 50	Espectros de reflectância dos complexos $[\text{Tb}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{2-AcNHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{4-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{4-AcNHBz})_3\text{fen}]$	102
Figura 51	Espectros de reflectância dos complexos $[\text{Tb}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{2-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{2-nBuOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{4-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{4-AcOBz})_3\text{fen}]$	

	nBuOBz) ₃ fen].....	103
Figura 52	Espectros de emissão dos complexos [Tb(Bz) ₃ fen]; [Tb(2-OHBz) ₃ fen]; a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	105
Figura 53	Espectros de emissão dos complexos [Tb(2-AcOBz) ₃ fen]; [Tb(4-OHBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	106
Figura 54	Espectros de emissão dos complexos [Tb(4-AcOBz) ₃ fen]; [Tb(2-NH ₂ Bz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	107
Figura 55	Espectros de emissão dos complexos; [Tb(2-AcNHBz) ₃ fen]; [Tb(4-NH ₂ Bz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	108
Figura 56	Espectros de emissão dos complexos; [Tb(4-AcNHBz) ₃ fen]; [Tb(2-nBuOBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	109
Figura 57	Espectros de emissão do complexo [Tb(4-nBuOBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	110
Figura 58	Espectros de excitação do complexo [Tb(Bz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.....	

		111
Figura 59	Espectros de excitação dos complexos [Tb(2-OHBz) ₃ fen]; [Tb(2-AcOBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.....	112
Figura 60	Espectros de excitação dos complexos [Tb(4-OHBz) ₃ fen]; [Tb(4-AcOBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.....	113
Figura 61	Espectros de excitação dos complexos [Tb(2-NH ₂ Bz) ₃ fen]; [Tb(2-AcNHBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.....	114
Figura 62	Espectros de excitação dos complexos [Tb(4-NH ₂ Bz) ₃ fen]; [Tb(4-AcNHBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.....	115
Figura 63	Espectros de excitação dos complexos [Tb(2-nBuOBz) ₃ fen]; [Tb(4-AnBuOBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.....	116
Figura 64	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do complexo [Tb(Bz) ₃ fen], registrados a 77 K e 300 K.....	117
Figura 65	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos complexos [Tb(2-OHBz) ₃ fen]; [Tb(2-AcOBz) ₃ fen], registrados a 77 K e 300 K.....	118
Figura 66	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos complexos [Tb(4-OHBz) ₃ fen]; [Tb(4-AcOBz) ₃ fen],	

	registrados a 77 K e 300 K.....	119
Figura 67	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos complexos $[Tb(2-NH_2Bz)_3fen]$; $[Tb(2-AcNHBz)_3fen]$	120
Figura 68	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos complexos $[Tb(4-NH_2Bz)_3fen]$; $[Tb(4-AcNHBz)_3fen]$	121
Figura 69	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos complexos $[Tb(2-nBuOBz)_3fen]$ $[Tb(4-nBuOBz)_3fen]$	112
Figura 70	Espectros de absorção na região do infravermelho do complexo $[Eu(Bz)_3fen]$	124
Figura 71	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos dos complexos $[Eu(2-OHBz)_3fen]$; $[Eu(2-AcOBz)_3fen]$	125
Figura 72	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos dos complexos $[Eu(4-OHBz)_3fen]$; $[Eu(4-AcOBz)_3fen]$	126
Figura 73	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[Eu(2-NH_2Bz)_3fen]$; $[Eu(2-AcNHBz)_3fen]$	127
Figura 74	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[Eu(4-NH_2Bz)_3fen]$; $[Eu(4-AcNHBz)_3fen]$	128
Figura 75	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[Eu(2-nBuOBz)_3fen]$, $[Eu(4-nBuOBz)_3fen]$	

		129
Figura 76	Espectros de reflectância dos complexos [Eu(Bz) ₃ fen]; [Eu(2-OHBz) ₃ fen]; [Eu(2-AcOBz) ₃ fen]; [Eu(4-OHBz) ₃ fen]; [Eu(4-AcOBz) ₃ fen].....	132
Figura 77	Espectros de reflectância dos complexos [Eu(Bz) ₃ fen]; [Eu(2-NH ₂ Bz) ₃ fen]; [Eu(2-AcNHBz) ₃ fen]; [Eu(4-NH ₂ Bz) ₃ fen]; [Eu(4-AcNHBz) ₃ fen].....	133
Figura 78	Espectros de reflectância dos complexos [Eu(Bz) ₃ fen]; [Eu(2-OHBz) ₃ fen]; [Eu(2-nBuOBz) ₃ fen]; [Eu(4-OHBz) ₃ fen]; [Eu(4-nBuOBz) ₃ fen].....	134
Figura 79	Representação da ligação de hidrogênio intramolecular envolvendo o grupo carboxilato e o grupo OH do salicilato.....	135
Figura 80	Espectro de emissão do complexo [Eu(Bz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	136
Figura 81	Espectros de emissão dos complexos [Eu(2-OHBz) ₃ fen]; [Eu(2-AcOBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	137
Figura 82	Espectros de emissão dos complexos [Eu(4-OHBz) ₃ fen]; [Eu(4-AcOBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	138
Figura 83	Espectros de emissão dos complexos [Eu(2-NH ₂ Bz) ₃ fen] [Eu(2-AcNHBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560	

	a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	139
Figura 84	Espectros de emissão dos complexos [Eu(4-NH ₂ Bz) ₃ fen] [Eu(4-AcNHBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	140
Figura 85	Espectros de emissão dos complexos [Eu(2-nBuOBz) ₃ fen]; [Eu(4-nBuOBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.....	141
Figura 86	Espectros de excitação dos complexos [Eu(Bz) ₃ fen]; [Eu(2-OHBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com emissão em 612 nm.....	143
Figura 87	Espectros de excitação dos complexos [Eu(2-AcOBz) ₃ fen]; [Eu(4-OHBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com emissão em 612 nm.....	144
Figura 88	Espectros de excitação dos complexos [Eu(4-AcOBz) ₃ fen]; [Eu(2-NH ₂ Bz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com emissão em 612 nm.....	145
Figura 89	Espectros de excitação dos complexos [Eu(2-AcNHBz) ₃ fen]; [Eu(4-NH ₂ Bz) ₃ fen]; a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com emissão em 612 nm.....	146
Figura 90	Espectros de excitação dos complexos [Eu(4-AcNHBz) ₃ fen]; [Eu(2-nBuOBz) ₃ fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com.....	

		147
Figura 91	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{4-nBuOBz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com emissão em 612 nm.....	148
Figura 92	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos complexos $[\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(\text{2-OHBz})_3\text{fen}]$, registrados a 77 K e 300 K.	149
Figura 93	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos complexos $[\text{Eu}(\text{2-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(\text{4-OHBz})_3\text{fen}]$, registrados a 77 K e 300 K.	150
Figura 94	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos complexos $[\text{Eu}(\text{4-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$	151
Figura 95	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos complexos $[\text{Eu}(\text{2-AcNHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(\text{4-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$	152
Figura 96	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos complexos $[\text{Eu}(\text{4-AcNHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(\text{2-nBuOBz})_3\text{fen}]$	153
Figura 97	Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do complexo $[\text{Eu}(\text{4-nBuOBz})_3\text{fen}]$	154
Figura 98	Efeito da acetilação na redução na densidade eletrônica sobre o sítio de ligação entre o grupo carboxila e o íon metálico.....	155

Figura 99	Efeito da butilação na redução da densidade eletrônica sobre o sítio de ligação entre o grupo carboxila e o íon metálico.....	156
Figura 100	Efeito da butilação na posição 4, sobre a redução da densidade eletrônica sobre o sítio de ligação entre o grupo carboxila e o íon metálico.....	160

LISTAS DE ESQUEMAS

Esquema 1	Esquema de reação para síntese do ligante AcOBz.....	58
Esquema 2	Esquema de reação para obtenção do ligante AcNHBz.....	58
Esquema 3	Esquema de reação para síntese do ligante 2-ButBz.....	58
Esquema 4	Esquema de reação para síntese do ligante 4-ButBz.....	59
Esquema 5	Esquema utilizado na síntese dos complexos de Ln^{3+}	72

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1	Reagentes e Solventes utilizados nos procedimentos experimentais e suas procedências.....	48
Tabela 2	Porcentagens de európio, carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos.....	73

Tabela 3	Porcentagens de térbio, carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos.....	74
Tabela 4	Porcentagens de gadolínio, carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos.....	75
Tabela 5	Atribuições das principais frequências vibracionais dos ligantes e dos complexos do íon Gd^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1}).....	82
Tabela 6	Energia dos estados de energia singletos e tripletos excitados dos ligantes nos complexos do íon Gd^{3+}	92
Tabela 7	Atribuições das principais frequências vibracionais dos ligantes e dos complexos do íon Tb^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1}).....	100
Tabela 8	Atribuições das principais frequências vibracionais dos ligantes e dos complexos do íon Eu^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1}).....	130
Tabela 9	Parâmetros de intensidades experimentais e tempos de vida do estado emissor 5D_0 dos complexos sintetizados.....	157

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

η	Rendimento quântico
Ω_2	Parâmetro de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
Ω_4	Parâmetro de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
A_{nrad}	Taxa de decaimento não-radiativa
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativa
A_{total}	Taxa de decaimento total
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CHN	Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
Ln^{3+}	Íons lantanídeos trivalentes
TR	Terras Raras
Rf	Fator de retenção
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
LMCT	Transferência de carga ligante-metal
DMCLs	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
Bz	Ácido benzoico
2-OHBz	Ácido 2-hidroxibenzóico

4-OHBz	Ácido 4-hidroxibenzóico
2-NH ₂ Bz	Ácido 2-aminobenzóico
4-NH ₂ Bz	Ácido 4-aminobenzóico
2-AcOBz	Ácido 2-acetoxibenzóico
4-AcOBz	Ácido 4-acetoxibenzóico
2-AcNHBz	Ácido 2-acetamidobenzóico
4-AcNHBz	Ácido 4-acetamidobenzóico
2-nBUOBz	Ácido 2-butiloxibenzóico
4-nBUOBz	Ácido 4-butiloxibenzóico
Fen	Fenantrolina
OLEDs	Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz
ANTH	Ácido antranílico
ABA	Ácido 2-aminobenzóico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
1.1	Objetivos.....	24
1.1.1	OBJETIVO GERAL.....	24
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	28
2.1	Propriedades gerais dos íons lantanídeos trivalentes.....	28
2.2	Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes.....	29
2.3	Sensibilização da luminescência: efeito antena.....	30
2.4	Espectroscopia dos íons lantanídeos trivalentes.....	32
2.5	Estados de transferência de carga em complexos de íons lantanídeos trivalentes.....	36
2.6	Complexos de íons lantanídeos com carboxilatos aromáticos.....	39
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
3.1	Solventes e Reagentes.....	48
3.1.1	PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO 2 e 4-aminobenzóico	49
3.2	Medidas instrumentais.....	49
3.2.1	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO.....	49
3.2.2	TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA DOS ÍONS LANTANÍDEOS TRIVALENTES.....	49
3.2.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	49
3.2.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO.....	50
3.2.5	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA.....	50
3.2.6	ANÁLISES ELEMENTAR DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO.....	50
3.2.7	ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA.....	50
3.3	Sínteses dos intermediários e compostos finais.....	51
3.3.1	SÍNTESE DOS SAIS DE Ln^{3+}	51
3.3.2	SÍNTESE DOS LIGANTES.....	51
3.3.2.1	Síntese do ácido 2-acetoxibenzóico.....	51

3.3.2.2	Síntese do ácido 4-acetoxibenzóico.....	52
3.3.2.3	Síntese do ácido 2-acetamidobenzóico.....	52
3.3.2.4	Síntese do ácido 4-acetamidobenzóico.....	53
3.3.2.5	Síntese do 2-Butiloxibenzoato de metila.....	53
3.3.2.6	Síntese do ácido 2-butiloxibenzóico.....	53
3.3.2.7	Síntese do 4-Butiloxibenzoato de metila.....	54
3.3.2.8	Síntese do ácido 4-butiloxibenzóico.....	54
3.3.3	SÍNTESE DOS COMPLEXOS DOS ÍONS Ln^{3+}	55
4	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	58
4.1	Caracterização dos ligantes.....	58
4.1.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	59
4.1.2	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	66
4.2	Caracterização dos Complexos.....	72
4.3	Espectroscopia dos compostos de íons lantanídeos.....	76
4.3.1	ESPECTROSCOPIA DOS COMPLEXOS DO ÍON Gd^{3+}	76
4.3.1.1	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos do íon Gd^{3+}	76
4.3.1.2	Espectros de reflectância dos complexos do íon Gd^{3+}	83
4.3.1.3	Fosforescência dos complexos do íon Gd^{3+}	86
4.3.2	ESPECTROSCOPIA DOS COMPLEXOS DO ÍON Tb^{3+}	94
4.3.2.1	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos do íon Tb^{3+}	94
4.3.2.2	Espectros de reflectância dos complexos do íon Tb^{3+}	101
4.3.2.3	Espectros de emissão dos complexos do íon Tb^{3+}	104
4.3.2.4	Espectros de excitação dos complexos do íon Tb^{3+}	111
4.3.2.5	Curvas de decaimento de luminescência dos complexos do íon Tb^{3+}	117
4.3.3	ESPECTROSCOPIA DOS COMPLEXOS DO ÍON Eu^{3+}	124
4.3.3.1	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos do íon Eu^{3+}	124
4.3.3.2	Espectros de reflectância dos compostos do íon Eu^{3+}	131
4.3.3.3	Espectros de emissão dos complexos do íon Eu^{3+}	136

4.3.3.4	Espectros de excitação dos complexos do íon Eu^{3+}	142
4.3.3.5	Curvas de decaimento de luminescência e parâmetros de intensidade dos complexos do íon Eu^{3+}	148
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	165
5.1	Conclusões	165
5.2	Perspectivas	166

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. Introdução

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

1.1.2 Objetivos Específicos

1 INTRODUÇÃO

Os estudos sobre compostos de coordenação contendo íons lantanídeos trivalentes tem se desenvolvido rapidamente, em função das propriedades luminescentes destes elementos que possibilitam uma grande variedade de aplicações, dentre elas destacam-se: lasers, biossensores luminescentes, conversores moleculares de luz (CMLs), marcadores luminescentes em sistemas biológicos e também em Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) [1, 2]. Para que estes compostos apresentem bandas de absorção intensas e emissão de radiação é necessário que o ligante orgânico absorva energia e a transfira para os níveis de energia excitados do centro metálico. Neste processo, denominado de *efeito antena*, a eficiência da transferência de energia ligante-metal é dependente da energia do estado tripleto excitado do ligante, que deve ser próxima do nível emissor do íon lantanídeo [3].

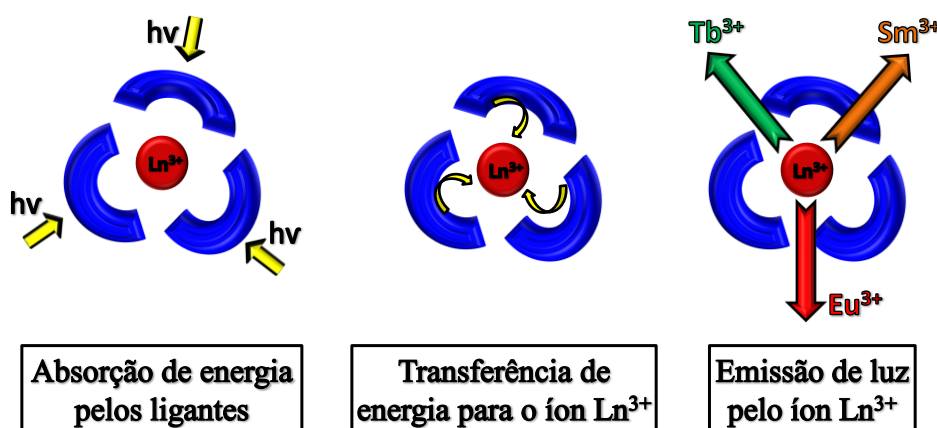


Figura 1- Efeito antena em complexos de lantanídeos.

Nos compostos de íons lantanídeos, além das transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f^N \leftrightarrow 4f^N$, observadas nos espectros de absorção na região do visível, também podem ser observadas transições interconfiguracionais $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d^1$ e transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT), que aparecem nos espectros como bandas largas. Estas são observadas em baixa energia, quando o ligante possui baixo potencial de oxidação e o íon metálico alta afinidade eletrônica [4-8]. Desta forma, alguns compostos de

carboxilatos aromáticos que contém grupos doadores de elétrons, podem gerar estados de transferência de carga de baixa energia em complexos do íon Eu^{3+} [9].

Apesar de na literatura existirem muitos trabalhos reportando a transferência de energia entre carboxilatos aromáticos e os íons lantanídeos [10], poucos estudos visando elucidar o papel que a natureza e a posição dos substituintes em carboxilatos aromáticos de íons Ln^{3+} exercem sobre suas propriedades fotofísicas têm sido realizados nos últimos dez anos [11-14]. Em um estudo recente bastante detalhado, Tsaryuk e colaboradores [15] investigaram o papel da posição do grupo elétron-doador $-\text{NH}_2$ sobre as propriedades estruturais e fotofísicas de complexos do tipo $[\text{Ln}((\text{x}-\text{NH}_2)\text{Bz})_3(\text{H}_2\text{O})_y]$, sendo $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+} ; $\text{x} = 2, 3$ ou 4 (orto, meta ou para). Uma forte dependência dos estados intraligantes e LMCT (no caso dos complexos de Eu^{3+}) com a posição do grupo amino foi observada, tendo importantes consequências sobre as propriedades fotofísicas dos complexos resultantes.

No presente trabalho, investigou-se a influência da posição de substituintes elétron-doadores, a exemplo do grupo NH_2 , dentre vários outros, em carboxilatos aromáticos derivados do ânion benzoato, sobre as propriedades fotoluminescentes de complexos dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} do tipo $[\text{Ln}(\text{x}-\text{R}-\text{Bz})_3\text{fen}]$, ($\text{x} = 2$ ou 4) onde, em relação aos complexos investigados recentemente por Tsaryuk *et al*, as moléculas de água foram substituídas pelo ligante neutro 1,10-fenantrolina (fen) que atua concomitantemente como antena e evitando o processo de desativação não radiativa gerada por decaimento multifônon envolvendo moléculas de H_2O [16]. Devido à natureza dos substituintes elétron-doadores investigados no presente trabalho, não apenas os efeitos eletrônicos, mas os efeitos estéricos também podem exercer efeitos importantes sobre as propriedades fotofísicas dos complexos resultantes. Os objetivos do presente estudo encontram-se detalhados na seção seguinte.

1.1 Objetivos

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a influência da posição de substituintes elétron-doadores em ligantes carboxilatos aromáticos sobre as propriedades fotoluminescentes de complexos dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} .

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Sintetizar os ácidos precursores 2 e 4 acetoxibenzóico, acetamidobenzóico e butoxibenzóico, assim como caracteriza-los por espectroscopia na região do infravermelho e RMN ^1H ;
- ii. Preparar os complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(2\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Ln}(4\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+} ; $\text{R} = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{CO})\text{CH}_3$, $-\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)$; $\text{fen} = 1,10\text{-fenantrolina}$;
- iii. Caracterizar os complexos sintetizados por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, titulação complexométrica, espectroscopia eletrônica na região do infravermelho, e reflectância difusa;
- iv. Obter os espectros de emissão, excitação e curvas de decaimento de luminescência para os compostos;
- v. Investigar a correlação entre a energia dos estados tripletos de mais baixa energia e a posição dos substituintes elétron-doadores nos ligantes carboxilatos aromáticos, através dos espectros de fosforescência dos complexos $[\text{Gd}(2\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Gd}(4\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$;
- vi. Investigar a correlação entre as propriedades fotoluminescentes, em especial os tempos de vida dos estados excitados, dos complexos $[\text{Tb}(2\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Tb}(4\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$, e a posição dos substituintes elétron-doadores nos ligantes carboxilatos aromáticos;
- vii. Determinar experimentalmente as taxas de transição radiativa e não-radiativa, parâmetros de intensidade ($\Omega_{\lambda=2 \text{ e } 4}$) e eficiência quântica de emissão (η) para os complexos $[\text{Eu}(2\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Eu}(4\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ e investigar as propriedades fotofísicas, buscando-se correlações entre a posição dos grupos elétron-doadores nos carboxilatos aromáticos;
- viii. Caracterizar a dependência dos estados de transferência de carga LMCT e a atuação dos mesmos como canais supressores da fotoluminescência com a posição dos substituintes elétron-doadores nos ligantes carboxilatos aromáticos dos complexos investigados do íon Eu^{3+} ;

REFERÊNCIAS

- [1] Cotton, S. Lanthanide and actinide chemistry, Uppingham (UK) - (2006).
- [2] Alexander, V. Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides. Chemical Reviews, vol. 95, p. 273-342, 1995.
- [3] Blasse, G., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland Pub., vol. 4, (1979);
- [4] Jones, C. J., A química dos elementos do bloco d e f. Porto Alegre (RS): Bokman, p. 153, (2002).
- [5] Kodaira, C. A.; Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo Tungstato e íons Terras Raras. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), (2003).
- [6] Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Serra, O. A., J. of Lumin. **101**, 11-21, (2003).
- [7] Reid, M. F.; Pieterse L. Van; Meijerink, A., J. of Alloys and Compounds **344**, 240-245, (2002).
- [8] Zolin, V. F.; Puntus, L.N.; Tsaryuk, V.I.; Kudryashova, V.A.; Legendziewicz, J.; Gawryszewska, P.; Szostak, R., J. of Alloys and Compounds **380**, 279-284, (2004).
- [9] Yan, B.; Wang, W.; Song, Y., Spectrochimica Acta Part A. **66**, 1115-1121, (2007).
- [10] Sivakumar, S.; Reddy, M. L. P., Dalton Trans. **42**, 2663, (2013).
- [11] Yang, Y.; Zhang, D., Spectrochimica Acta Part A. **60**, 2065-2069, (2004).
- [12] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Zolin, V.; Gawryszewska, P.; Legendziewicz, J.; Kudryashova, V.; Pekareva, I., J. Photochem. Photobiol. A. **177**, 314-323, (2006).
- [13] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Zolin, V.; Gawryszewska, P.; Legendziewicz, J.; Kudryashova, V.; Pekareva, I., J. Photochem. Photobiol. A. **197**, 190-196, (2008).
- [14] Zhuravlev, K. P.; Tsaryuk, V. I.; Pekareva, I. S.; Sokolnicki, J.; Klemenkova, Z. S., J. Photochem. Photobiol. A. **219**, 139-147, (2011).
- [15] Tsaryuk, V.; Vologzhanina, A.; Zhuravlev, K.; Kudryashova, V.; Szostak, R.; Zolin, V., J. Photochem. Photobiol. A. **285**, 52-61, (2014).
- [16] Hufner, S., Optical Properties of Transparent Rare Earth Compounds, Academic Press, New York, 1978.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Propriedades gerais dos íons lantanídeos trivalentes

2.2 Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos

2.3 Sensibilização da luminescência: efeito antena

2.4 Espectroscopia dos íons lantanídeos trivalentes

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

2.6 Complexos de íons lantanídeos com carboxilatos aromáticos

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Propriedades gerais dos íons lantanídeos trivalentes

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) considera que os lantanídeos estão inclusos no grupo das Terras Raras (TR). Os elementos que fazem parte deste grupo abrange a série do lantânio ao lutécio, além do escândio e do ítrio, completando 17 elementos. Entretanto, o termo lantanídeos (Ln) refere-se aos elementos do cério ao lutécio, caracterizados pelo preenchimento gradativo da subcamada 4f. A configuração eletrônica dos elementos lantanídeos pode ser resumida em $[\text{Xe}]4f^N$, com um aumento regular no número de elétrons N de 0 a 14. Estes geralmente são encontrados na sua forma mais estável, que é a trivalente [1]. Os lantanídeos também podem ser caracterizados pelos elétrons da subcamada 4f que são blindados pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Com isso, suas propriedades eletrônicas são fracamente afetadas pelo ambiente químico ao seu redor [2]. A ausência de uma interação mais forte entre os elétrons 4f e os elétrons de outros átomos, confere aos lantanídeos um baixo coeficiente de absortividade molar e há diversas classes de moléculas cromóforas (β -dicetonatos, carboxilatos, iminas, entre outros) que podem atuar como sensibilizadores [2].

Os íons lantanídeos podem ser considerados como ácidos duros segundo o conceito de Pearson, devido a sua baixa polarizabilidade, ligando-se preferencialmente às bases duras que apresentam átomos doadores como oxigênio e nitrogênio [4]. Entretanto, ligam-se fracamente a bases moles que contém o enxofre ou o fósforo como átomo doador, especialmente quando estes encontram-se carregados negativamente. O efeito da blindagem dos elétrons 5s e 5p sobre os elétrons 4f do centro metálico, dificulta a sobreposição destes com os orbitais dos ligantes, promovendo a ausência de caráter direcional das ligações. Este fato contribui para que o arranjo dos ligantes seja dependente principalmente de fatores estéreis, das repulsões mútuas entre os ligantes e do raio do íon Ln^{3+} , conferindo assim, um caráter predominantemente eletrostático. Esses compostos normalmente apresentam número de coordenação entre 6 e 12, no entanto, os números 8 e 9 são os mais encontrados [5].

A blindagem da subcamada 4f pelos elétrons mais externos, diminuindo a interação eletrônica com o ambiente químico ao seu redor, conferem aos íons Ln^{3+} propriedades espectroscópicas e magnéticas singulares, se comparado a outros cátions trivalentes [7]. Por exemplo, os espectros envolvendo transições 4f-4f apresentam bandas de absorção e emissão muito finas [6].

2.2 Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes

A estrutura eletrônica dos níveis de energia do íon Ln^{3+} pode ser representada pelos autoestados do Hamiltoniano:

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

onde, H_{CC} corresponde à interação do campo central; H_{ee} à repulsão intereletrônica e H_{So} à interação de acoplamento spin-órbita [8, 9].

Quando o íon livre encontra-se em um ambiente químico, os elétrons 4f podem sofrer interações associadas às perturbações do campo ligante. Assim, o Hamiltoniano total passa a ser definido pela soma do Hamiltoniano do íon livre (H_{IL}) e do Hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}).

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

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

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

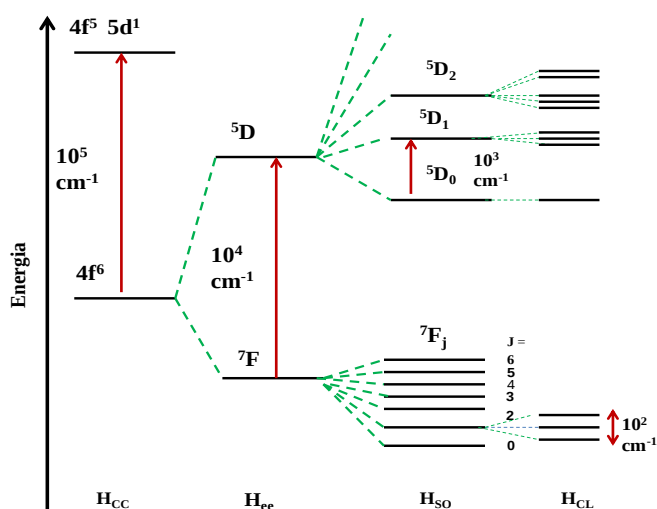


Figura 2- Diagrama que demonstra o desdobramento do termo $^{2S+1}L_J$ dos níveis de energia do íon Ln^{3+} , devido à perturbação do campo ligante [2].

A fraca interação do campo ligante nos compostos dos íons Ln^{3+} causa pequenas misturas dos termos de paridades opostas. Sendo assim, as transições intraconfiguracionais 4f-4f, que são proibidas pela regra de Laporte, pelo mecanismo de dipolo elétrico, são fracamente relaxadas, apresentando baixos valores de absortividades molares ($\epsilon < 1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) [10-13].

2.3 Sensibilização da luminescência: efeito antena

Luminescência intensa em compostos de coordenação dos íons lantanídeos trivalentes pode ser obtida mediante o efeito antena, que foi observado pela primeira vez por Weissman em 1942 [14]. Alguns cromóforos orgânicos atuam como eficientes “antenas”, tais como β -dicetonatos, carboxilatos, iminas, amidas e outros. Este processo envolve a absorção eficiente de energia pelos ligantes, transferência de energia intramolecular e emissão pelo íon metálico. Dessa forma, é através da transferência de energia ligante-metal que a luminescência desses íons pode ser sensibilizada [15,16].

Considerando a absorção de energia por parte dos ligantes, transferência desta para os níveis excitados do íon Ln^{3+} e emissão de energia de forma radiativa, os mecanismos propostos visam esclarecer as etapas intermediárias deste processo de transferência de energia [16]. Logo, são considerados três principais processos, ilustrado na Figura 3.

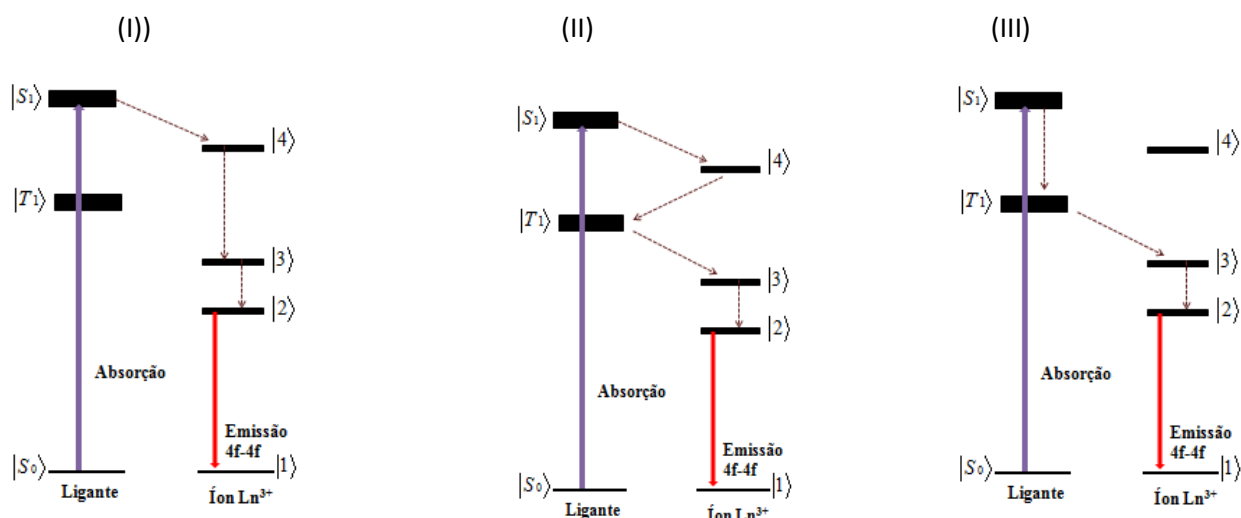


Figura 3- Processos de transferência de energia em complexos de íons lantanídeos [13].

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

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

Por último, no processo (III) o estado excitado S_1 do ligante decai não radiativamente para um estado de menor energia T_1 , que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} , e posteriormente decai para o estado fundamental.

Malta e colaboradores [17,18] tem desenvolvido modelos teóricos para os processos de transferência de energia não-radiativa, com destaque para o multipolo elétrico e mecanismos de troca, que tem sido aplicados no estudo de vários sistemas experimentais [19-23]. Em um trabalho recente, foram apresentadas fortes evidências teóricas e experimentais que o processo (III) da Fig 3 seja o predominante na sensibilização da luminescência complexos do íon Eu^{3+} , onde o estado tripleto do ligante atua como doador e o nível excitado 5D_1 do íon Eu^{3+} como receptor de energia, sendo este último responsável por povoar o nível emissor 5D_0 via decaimento multifônon [24].

2.4 Espectroscopia dos íons lantanídeos trivalentes

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

Judd e Ofelt [25] desenvolveram uma teoria na qual a regra de Laporte pode ser relaxada. Desta forma, transições entre estados de paridades iguais passam a ser permitidas e designadas de transições por dipolo elétrico forçado, ocorrendo através da mistura de termos da configuração $4f^N$ com termos de paridades opostas. Sendo assim, a taxa de transição entre dois níveis, no acoplamento intermediário, é expressa por [26]:

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

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

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

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

sendo o termo Ω_{λ} são os chamados parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt .

Os parâmetros de intensidade teóricos dependem do ambiente químico e do íon lantanídeo e são dados pela Equação 6:

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)} \quad (6)$$

As quantidades $B_{\lambda tp}$, dadas inicialmente por Judd [25], foram modificadas por Malta *et al* [26]. Foi incluída naquelas quantidades, a contribuição devida ao mecanismo de acoplamento dinâmico, sendo determinados, usando-se a Equação 7,

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle 3 \parallel C^{(\lambda)} \parallel 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (7)$$

em que ΔE é a diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^{N-1}5d^1$ e a configuração fundamental $4f^N$, σ_λ são fatores de blindagem, $\theta(t, \lambda)$ são fatores numéricos característicos para cada íon e $C^{(\lambda)}$ é o operador tensorial de Racah de posto λ [26]. A dependência dos termos $B_{\lambda tp}$, com a geometria e as interações químicas ligante-metal está nos parâmetros γ_p^t e Γ_p^t dados por:

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho_j \left(\frac{2}{1 + \rho_j} \right)^{t+1} \frac{g_j Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{t+1}} \quad (8)$$

e

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (9)$$

onde os índices j denotam os ligantes, e g_j e α_j seus respectivos fatores de carga e polarizabilidades. O parâmetro ρ_j é a magnitude do *overlap* entre os orbitais do ligante j e os orbitais $4f$. A presença destes parâmetros reflete a dependência dos parâmetros de intensidade Ω_λ com a covalência e a capacidade doadora de elétrons dos ligantes. No presente trabalho, a correlação desses parâmetros com a posição dos substituintes que, em princípio, podem refletir diretamente na capacidade doadora e na covalência da interação metal-ligante foi investigada e será oportunamente discutida.

Determina-se, experimentalmente, o valor do coeficiente de emissão espontânea $A_{0 \rightarrow J}$ para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ permitida por dipolo magnético, por meio da expressão,

$$A_{0 \rightarrow J} = 0,31.10^{-11} n^3 \sigma^3 \quad (10)$$

sendo n , o índice de refração do meio que para compostos sólidos encontra-se próximo de 1,5 e σ é a energia do baricentro.

Assim, os coeficientes de emissão espontânea para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J= 2,4$ e 6) de dipolo elétrico forçado podem ser determinados, através da relação das áreas entre as bandas num espectro de emissão, de acordo com a equação abaixo. [15, 27, 28]

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \quad (11)$$

em que $S_{0 \rightarrow J}$ é a área sob a curva associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. Com isso, o coeficiente de emissão espontânea de Einstein pode ser determinado com base na teoria padrão das intensidades de Judd-Ofelt.

Os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda= 2, 4$ e 6), determinados a partir das intensidades das transições do nível emissor 5D_0 para os níveis 7F_2 , 7F_4 e 7F_6 do íon Eu^{3+} , contém as contribuições do mecanismo dipolo-elétrico forçado e do acoplamento dinâmico nas respectivas transições [1, 13].

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2 \sigma^3 A_{0J}}{3hc^3 \chi \left\langle ^7F_J \left\| U^{(k)} \right\| ^5D_0 \right\rangle^2} \quad (12)$$

onde χ , o fator de correção de Lorentz para o campo local, que é dado por $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$, está associado ao índice de refração do meio e o quadrado dos elementos de matriz reduzidos é representado pelo termo $\left\langle ^5D_0 \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^7F_J \right\rangle^2$, com $\lambda = 2, 4$ e 6 apresentam diferentes valores para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 = 0,0032$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4 = 0,0023$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6 = 0,0002$.

O tempo de vida de luminescência está relacionado ao tempo médio em que uma espécie emissora permanece no estado excitado, sendo possível obter informações sobre a interação desta com o ambiente. Logo, as curvas de decaimento de luminescência fornecem informações sobre o tempo de vida, τ , do estado emissor, 5D_0 . Desta forma, é possível obter a taxa de decaimento total de acordo com a Equação 13. [15]

$$\frac{1}{\tau} = A_{\text{total}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (13)$$

A_{total} é a taxa total de decaimento; A_{rad} é a taxa de transição radiativa e A_{nrad} a taxa de transição não-radiativa. Os valores de A_{rad} são determinados através do somatório das principais contribuições radiativas para as transições envolvidas, no caso dos complexos de Eu^{3+} em estudo $A_{\text{rad}} = \sum_{J=1,2e4} A_{0 \rightarrow J}$.

A partir das contribuições radiativas e não-radiativas, obtém-se o valor que corresponde à eficiência quântica do nível emissor 5D_0 (η) do íon Eu^{3+} (Equação 14). Assim, a eficiência quântica representa uma das principais propriedades de compostos luminescentes do íon Eu^{3+} pois seu valor fornece informações sobre a presença de caminhos supressores de luminescência.

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (14)$$

Os compostos de coordenação do íon Eu^{3+} apresentam em seus espectros de emissão bandas correspondentes às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J= 0,1, 2, 3, 4, 5$ e 6), e através destas é possível obter dados em relação aos processos de transferência de energia, desdobramento do campo ligante e eficiência quântica do estado emissor. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ exibem intensidade muito baixa e raramente são observadas nos espectros [29, 30]. Logo, cada transição apresenta características peculiares para a interpretação dos espectros de compostos contendo o íon Eu^{3+} como centro emissor:

- ✓ $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (577-581nm): Transição proibida por dipolo-elétrico e dipolo-magnético, se dá pela mistura dos J's em um ambiente de simetria C_n , C_s ou

C_{nv} . Como os níveis envolvidos possuem caráter não-degenerado, esta transição é caracterizada por uma única banda em torno de 580nm.

- ✓ $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (585-600 nm): transição permitida pelo mecanismo de dipolo-magnético, a intensidade é pouco influenciada pelo ambiente químico e normalmente é utilizada como referência na determinação dos parâmetros espectroscópicos.
- ✓ $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610-625 nm): transição hipersensível, responsável pela emissão de cor vermelha. Permitida pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado e acoplamento dinâmico.
- ✓ $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (640-655 nm): transição proibida, normalmente muito fraca, mas a mistura de J 's favorece um caráter de dipolo-magnético.
- ✓ $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (680-710 nm): transição sensível ao ambiente químico do Eu^{3+} e permitida por dipolo-elétrico forçado.
- ✓ $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ (740-770 nm): transição proibida e dificilmente é observada no espectro.
- ✓ $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ (810-840 nm): transição permitida pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado, mas dificilmente percebida nos espectros de emissão.

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ fornecem informações se o grupo pontual em torno do íon Eu^{3+} , apresenta centro de inversão, considerando que em compostos centrossimétricos estas transições são estritamente proibidas por mecanismo de dipolo elétrico. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ mesmo sendo proibida ($J=J'=0$), apresenta-se nas simetrias C_{nv} , C_n e C_s , como um único pico nos espectros de emissão, exceto quando o íon Eu^{3+} encontra-se em mais de um sítio de simetria. [30].

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

Dentre os processos de transferência de energia ligante- Ln^{3+} , existem aqueles que envolvem a transferência de energia para estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT) que normalmente atuam como canais supressores [31-34]. As transições de transferência de carga resultam de processos de redistribuição da densidade de carga no complexo metálico; sendo assim, quanto maior o poder redutor do ligante e o poder oxidante do metal, maior a probabilidade de a transferência ocorrer. Quando estas bandas estão presentes na região do visível, podem encobrir totalmente as transições d-d dos íons de metais

de transição e são responsáveis pelas cores muito intensas de alguns compostos de coordenação [35-38]. Na série dos compostos de lantanídeos, os íons Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , são os que apresentam estados LMCT de menor energia, uma vez que estes são os íons mais facilmente reduzidos.

Após Jørgesen [Jørgesen, C. K.; Mol. Phys. 271, 5, (1962)] ter realizado os primeiros estudos sobre transições LMCT em sistemas contendo íons Ln^{3+} , muitos trabalhos têm sido reportado sobre o presente tema [39-42].

Faustino e colaboradores [31] investigaram mecanismos de supressão de luminescência mediante os efeitos dos estados LMCT em compostos do íon Eu^{3+} , nos quais foram considerados três mecanismos. O mecanismo 1 corresponde à transferência de energia intramolecular entre os estados 4f do íon Ln^{3+} e o estado LMCT, o 2 refere-se a transferência de energia intramolecular entre o estado singlete e tripleto do ligante e o estado LMCT e o 3 considera que os casos citados anteriormente são tratados conjuntamente.

No entanto, neste trabalho será enfatizado o estudo do mecanismo 3, que compreende tanto os processos de transferência de energia ligante $\rightarrow$ LMCT, quanto os processos $\text{Eu}^{3+} \rightarrow$ LMCT. Logo, um diagrama esquemático de níveis de energia correspondentes a estes processos é mostrado na figura 4.

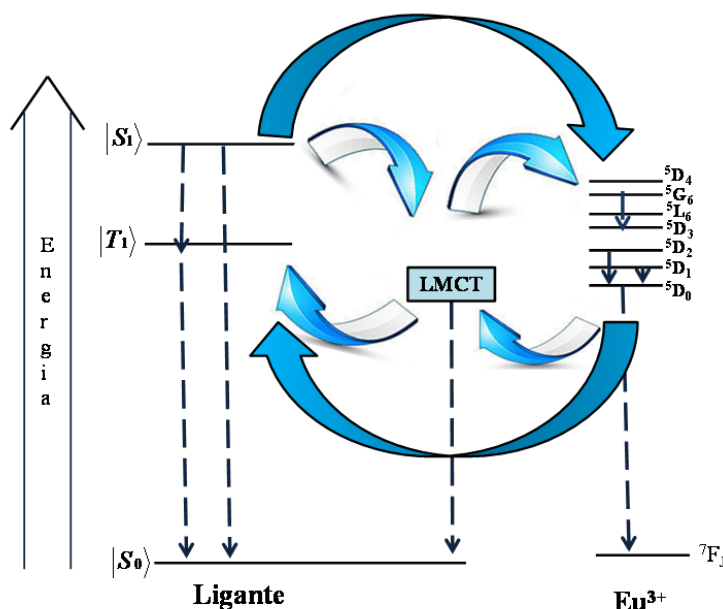


Figura 4 – Diagrama de níveis de energia que corresponde a um complexo de Eu^{3+} que apresenta banda de transferência de carga [31].

O rendimento quântico do principal nível emissor do íon Eu^{3+} em função da posição energética da banda de transferência de carga (Figura 5) pode ser calculado a partir da resolução dos sistemas de equações de taxas, construídos a partir do diagrama da Figura 4 [31]. Como pode ser observado, o processo de supressão da luminescência devido à transferência de energia ligante $\rightarrow$ LMCT é fortemente dependente da posição energética da banda de transferência de carga. À medida que a banda LMCT encontra-se numa região entre o estado tripleto T e o singlete S_1 ocorrerá um aumento no rendimento quântico. Por outro lado, se a banda LMCT encontra-se abaixo do estado tripleto ocorrerá a supressão da luminescência do complexo e consequentemente a diminuição do rendimento quântico [43]. Logo, tanto a taxa de transferência de energia entre os estados excitados do ligante e um estado LMCT como a taxa de transferência de energia entre um estado 4f e um estado LMCT podem ser ferramentas importantes no estudo detalhado do rendimento quântico de emissão em compostos com íons lantanídeos [31, 44].

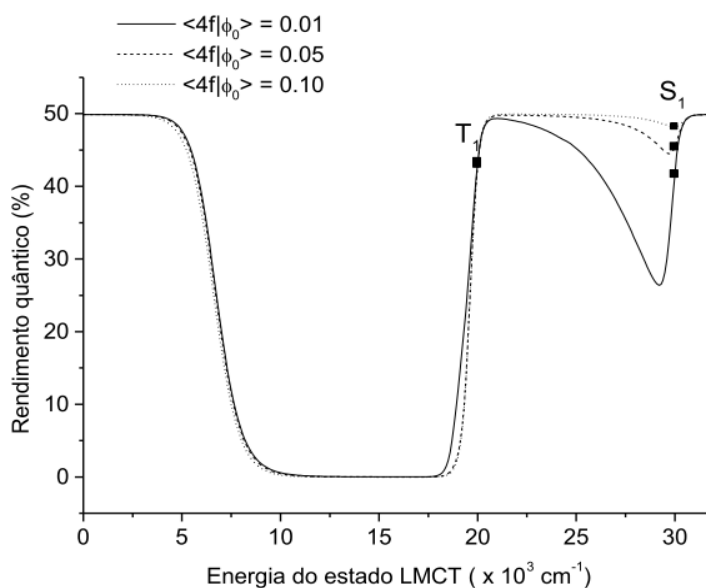


Figura 5 - Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga [31].

Ainda, segundo os resultados apresentados na Referência [31], a análise teórica sugere que o mecanismo predominante no processo de supressão da luminescência em diversos compostos de íons Ln^{3+} é devido à presença de estados LMCT através da transferência de energia não radiativa ligante $\rightarrow$ LMCT, visto que às taxas de transferência de energia entre os estados excitados do ligante e o estado LMCT são superiores às taxas de transferência de energia entre os estados 4f e o estado LMCT.

Recentemente, Tsaryuk *et al* [45], estudaram uma classe de complexos com benzoatos substituídos, para os quais foram observados canais de supressão de luminescência associados a estados LMCT de baixa energia. Estes estados são gerados pela maior densidade eletrônica em torno dos oxigênios que se ligam ao metal.

Rasanen e colaboradores [46] reportaram um estudo investigando o nível de energia do estado LMCT e sua relação com a supressão de luminescência de complexos do íon Eu^{3+} com ligantes β -dicetonatos. A energia transferida ao estado LMCT pode ser proveniente dos estados excitados do ligante, das transições de transferência de carga intraligante (ILCT), estes processos são favoráveis desde que o estado LMCT encontre-se abaixo do estado singlete e tripleto do ligante. Outra hipótese é que a energia transferida ao estado LMCT, seja proveniente dos estados excitados do íon Eu^{3+} , favorecendo a supressão da luminescência (Figura 6).

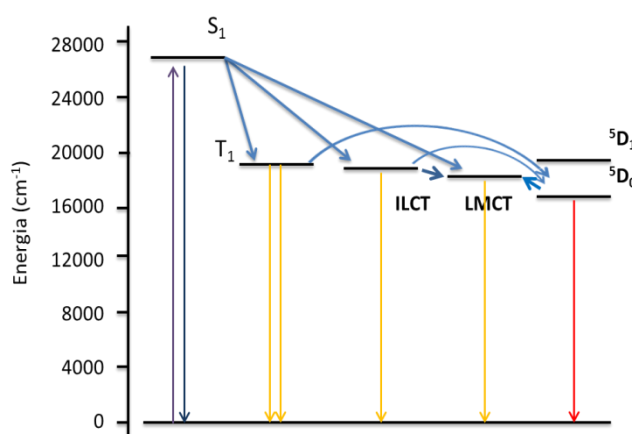


Figura 6- Representação do diagrama de Jablonski para um complexo do íon Eu^{3+} [46].

2.6 Complexos de íons lantanídeos com carboxilatos aromáticos

Dentre as diversas classes de complexos que constituem a química de coordenação com íons lantanídeos trivalentes, estão àqueles formados pelos carboxilatos aromáticos com bases de Lewis heterocíclicas, como a 1,10-fenantrolina e a 2,2'-bipiridina [47]. Os compostos aromáticos são altamente eficientes em se coordenar com os íons lantanídeos através dos grupos carboxilatos. Esta classe de compostos é caracterizada por apresentarem alto rendimento quântico, o que garante sua aplicabilidade como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs) [48-49].

Os complexos de lantanídeos com grupos carboxilatos possuem maior estabilidade térmica do que outros sistemas de Ln^{3+} , formando facilmente estruturas monoméricas (Figura 7), diméricas (Figura 8) ou até mesmo poliméricas [50]. São reportados na literatura [51-54] complexos com derivados do ácido benzóico (RPhCOO^-), sendo R grupos substituintes nas posições 2, 3 ou 4 do anel benzênico. No entanto, existe um interesse crescente nos estudos das propriedades luminescentes de complexos de térbio com ácidos carboxílicos aromáticos, nos quais se verifica que os diferentes substituintes no benzoato exercem grande influência sobre a intensidade de luminescência nos complexos de Ln^{3+} [55].

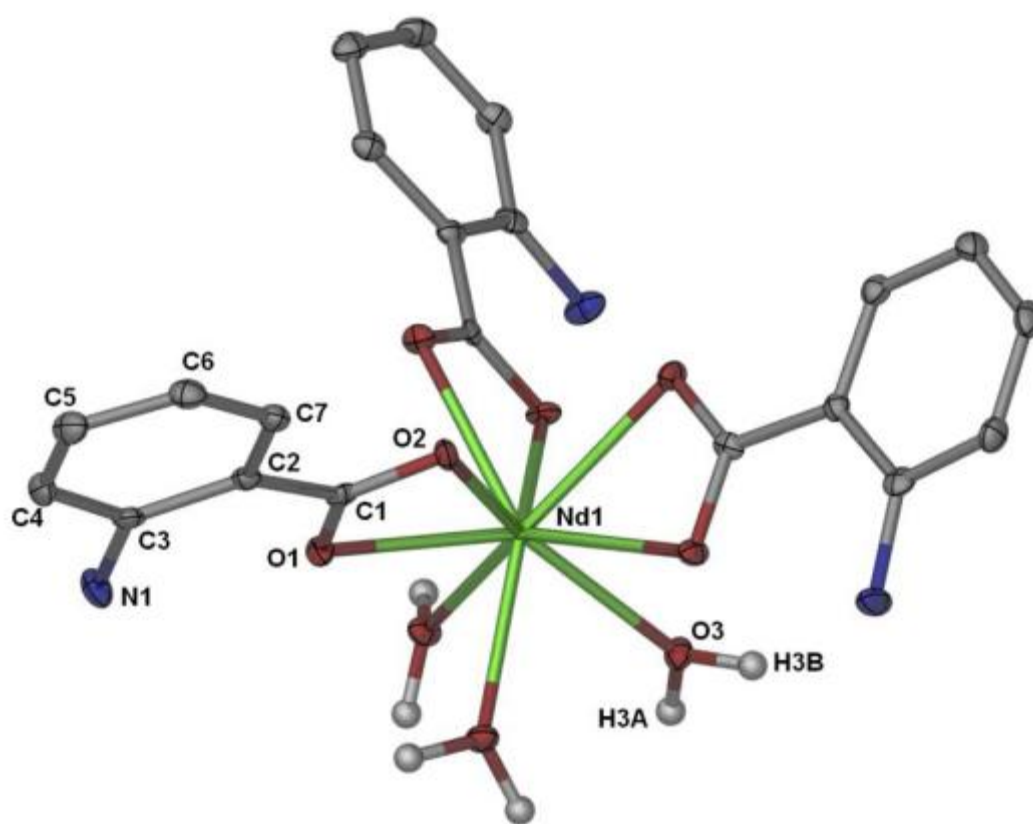


Figura 7- Estrutura do complexo monomérico $[\text{Nd}(\text{anth})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [56].

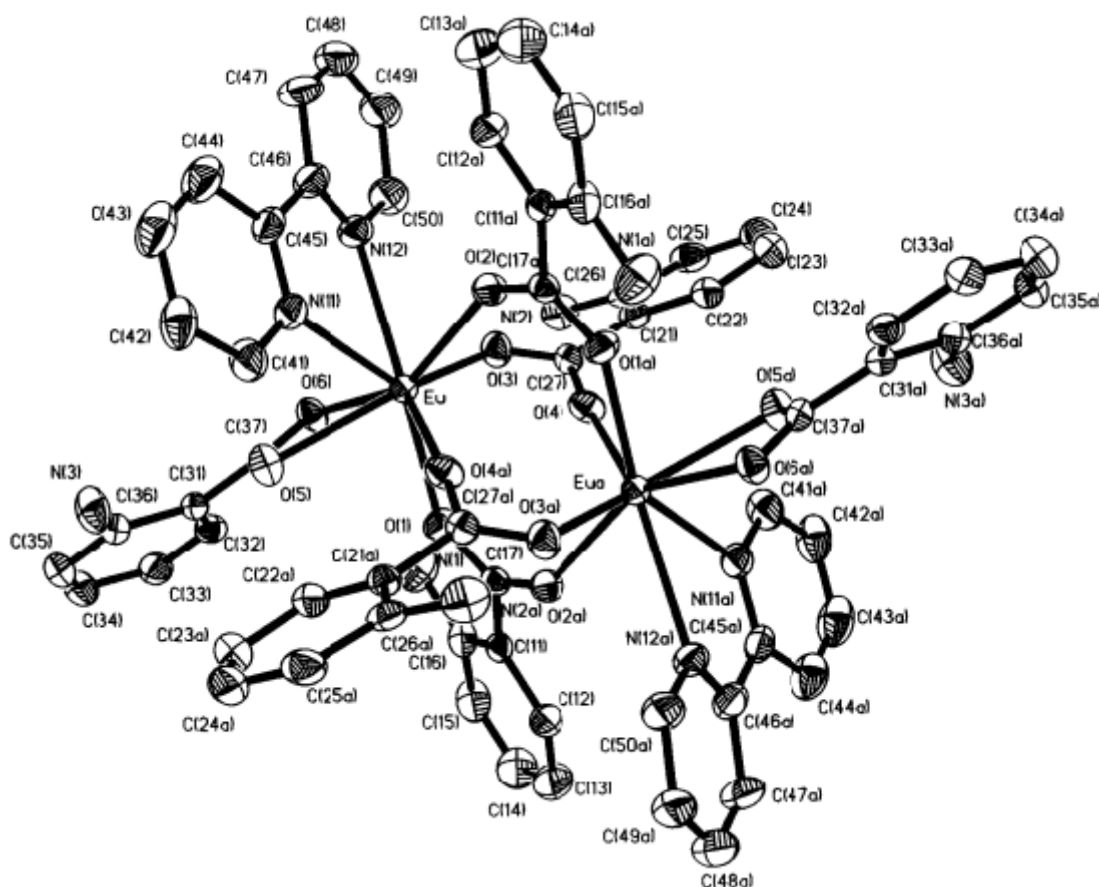


Figura 8- Estrutura molecular do complexo dimérico $[\text{Eu}(\text{o-ABA})_3\text{bipy}]\text{bipy}$ [57].

Ainda, têm-se investigado a respeito dos diferentes fatores que podem influenciar na estrutura cristalina do complexo e consequentemente nas suas propriedades luminescentes [43, 58]. Wei *et al.* verificaram que a intensidade de luminescência dos compostos estudados diminui gradualmente devido à diferença significativa no comprimento da ligação entre o átomo de carbono e o halogênio [59]. Outro estudo que pode ser destacado foi o realizado por Tsaryuk e colaboradores [60] no qual foi demonstrado que a introdução das pontes de metileno entre o grupo carboxílico e o anel aromático do ligante carboxilato enfraqueceu o efeito dos fatores estéricos. Em um trabalho bastante recente, investigou-se a respeito das propriedades fotofísicas de complexos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} com orto-, meta-, e para-aminobenzoatos e moléculas de água. Foi observado que a posição dos grupos elétrondadores nos complexos, exerce influência sobre a eficiência da luminescência e que estados de transferência de carga de baixa energia estão presentes nos compostos do íon Eu^{3+} com o grupo amino nas posições orto e para do anel aromático [61].

Considerando os processos de transferência de energia que podem ocorrer em compostos dessa classe, Zhang *et al.*[49] propuseram um mecanismo que inclui as etapas de absorção de fótons pelo carboxilato, transferência de energia desse último para a molécula de fenantrolina, em seguida, a transferência de energia para o íon Ln^{3+} e emissão de luz deste último. Ainda sobre os mecanismos de transferência de energia, foi investigado a respeito da variação da luminescência quando um segundo ligante, como por exemplo a fenantrolina é adicionado [62], ou seja, se a diferença de energia entre o estado tripleto do primeiro ligante (ácido salicílico) e os níveis emissores do íon forem favoráveis, vai ocorrer uma eficiente transferência de energia direta salicilato $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Por outro lado, se a diferença de energia entre o segundo ligante (fenantrolina) e os níveis emissores do íon for pequeno, pode haver retrotransferência de energia do íon Ln^{3+} para o estado tripleto de menor energia (Figura 9), diminuindo assim a luminescência.

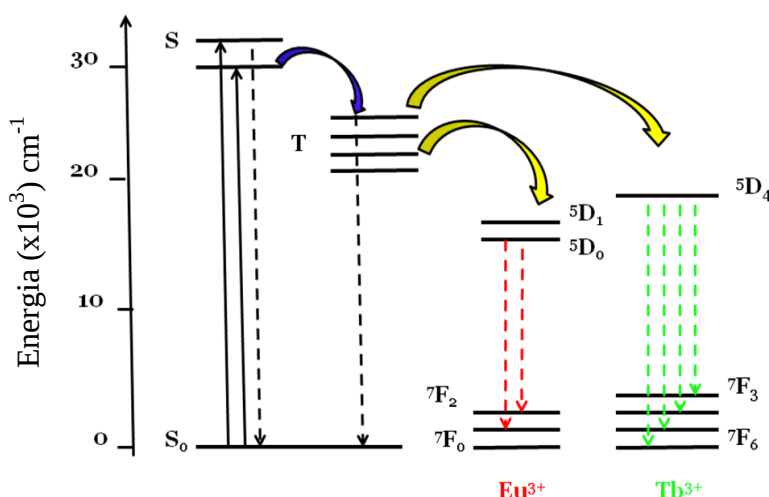


Figura 9- Diagrama de níveis de energia dos ligantes e do íon Ln^{3+} nos complexos $[\text{Ln}(\text{Sal})_3\text{fen}]$ [62].

Apesar de existirem estudos reportando as propriedades luminescentes de complexos de Eu^{3+} com ligantes que sejam geradores de estados de transferência de carga de baixa energia, como os ligantes carboxilatos, pouco tem se investigado sobre as posições dos estados LMCT mediante a natureza e posição dos substituintes elétron-doadores no anel aromático [42, 49,57], principalmente do volume dos substituintes sobre a contribuição para quebra da conjugação, devido à quebra da planaridade. O presente estudo visa ampliar os estudos anteriores nessa direção.

REFERÊNCIAS

- [1] Cotton, S., Lanthanide and Actinide Chemistry, Uppingham (UK) - (2006).
- [2] Wybourne, B. G., Spectroscopic Properties of Rare Earths. New York : John Wiley & Sons, (1965).
- [3] Sastri, V.S.; Bunzli, J-C.G; Rao, V.R; Rayudu, V.R.; Perumareddi, J.R., Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes. Amsterdam: North-Holland, 2003.
- [4] Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. J. American Chem. Society, vol. 85, 3533-3539, (1963).
- [5] Hoshina, T., Luminescence of Rare Earth Ions. Sony Research Center Rep.: (1983).
- [6] Thompson, L. C.; Handbook on the physics and chemistry of rare earth. Ed. Eyring, K. A.; Gschneidner, K. A.; Amsterdam: North Holland, 1979, vol. 3.
- [7] Araujo, A. A. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Matos, J. R.; Teotonio, E. E. S.; Storpirtis, S.; Izumi, C. M. S., J. Inorg. Biochem. **88**, (1), 87-93, (2002).
- [8] Ma, Y.; Wang, Y., Coord. Chem. Rev. **254**, 972-990, (2010).
- [9] Malta, O. L.; Carlos, L. D., Quim. Nova vol.26, (6), 889-895, (2003).
- [10] Sabbatini, N.; Guardigli M.; Manet I.; Ungaro R.; Casnati A.; Ziessel R.; Ulrich G.; Asfari Z.; Lehn, J.M., Pure Appl. Chem. vol. 67, (1), 135-140, (1995).
- [11] Binnemans, K., Chem. Rev. **109**, (9), 4283-4374, (2009).
- [12] Sigoli F. A.; Souza E. R., Quim. Nova **34**, vol. 9, 1841-1847, (2012).
- [13] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S., The Chemistry of Metal Enolates. Parte 1. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, p. 143, (2009).
- [14] Weissman, S. I., Chemical Physics Letters **10**, 214, (1942).
- [15] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S., The Chemistry of Metal Enolates. Parte 1. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, p. 143, (2009).
- [16] Whan, R. E.; Crosby, G. A., J. Mol. Spectrosc. **8**, (1-6), 315-327, (1962).
- [17] Malta, O. L., J. of Non-Crystalline Solids. **354**, 4770-4776, (2008).
- [18] Sá, G. F.; Malta, O.L.; Donegá, C. M.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A. Júnior, E. F. S., Coord. Chem. Rev. **196**, 165-195, (2000).
- [19] Teotonio, E. E. S.; Fett, G. M; Brito, H. F.; Faustino W. M.; Sá G. F; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A., J. Luminescence, **128**, 190-198, (2008).
- [20] Viana, R. S.; Falcão, E. H. L.; Dutra, J.D.L.; Costa, N. B.; Freire, R. O.; Alve, S., J. Photochem. Photobiol. Chem. **281**, 1-7, (2014).
- [21] Monteiro, J. H. S. K.; Formiga, A. L. B.; Sigoli, S. A., J. Lumin. **154**, 22-31, (2014).

- [22] Pascold, J. I.; Tatum, D. S.; Seidler, G. T.; Raymond, K. N.; Zhang, X.; Stickrath, A. B.; Mortensen, D. R., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4186-4191, (2014).
- [23] Marques, I. F.; Correa, C. C.; Garcia, H.C.; Francisco, T. M.; Ribeiro, S.J. L.; Dutra, J. D. L.; Freire, R. O.; Machado, F. C., *J. Lumin.* **148**, 307-316, (2014).
- [24] Faustino W. M.; Nunes, L. A.; Terra, I. A. A.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta. O. L., *J. Luminescence* **137**, 269-273, (2013).
- [25] Judd, B. R., *Phys. Rev.* **127**, 750, (1962).
- [26] Sá, G. F.; Malta, O.L.; Donegá, C. M.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A. Júnior, E. F. S., *Coord. Chem. Rev.* **196**, 165-195, (2000).
- [27] Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Gonçalves e Silva, F. R.; Farias Jr, F. S.; Andrade, A. V. M., *J. Lumin.* **75**, 225, (1997).
- [28] Lima, P. P.; Malta, O. L.; Júnior, S. A., *Quim. Nova*, vol. 28, No. 5, 805-808, (2005).
- [29] Bunzli, J. C. G.; Eliseva, S. V. Basics of lanthanide Photophysics. In: Hanninen, P., Harma, H. (Eds.) *Lanthanide Luminescence Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. vol. 7, (2011).
- [30] Fosberg, J.H., *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 195 (1973).
- [31] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F., *Chem. Phys. Lett.* **122**, (2005).
- [32] Berry, M. T.; May, P. S.; Xu H., J., *Phys. Chem.* **100**, 9216-9222, (1996).
- [33] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F., *Chem. Phys. Lett.* **429**, 595-599, (2006).
- [34] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Teotonio, E. E. S ; Brito, H. F.; Simas, A. M.; Sá, G. F., *J. Phys. Chem. A* **110**, 2510-2516, (2006).
- [35] Reid, M. F.; Pieterse, L. Van; Meijerink, A., *J. of Alloys and Compounds* **344**, 240-245, (2002).
- [36] Petoud, S.; Bunzli, J. C. G.; Glanzman, T.; Piguet, C.; Xiang, Q.; Thummel, R. P., *J. Lumin.* **82**, 69, (1999).
- [37] An, Y.; Schramm, G. E.; Berry, M. T., *J. Lumin.* **97**, 7, (2002).
- [38] Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.M., *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201, (1993).
- [39] Batista, H. J.; *Novos Desenvolvimentos e Aplicações de Métodos de Química Quântica para Compostos de Coordenação com Íons Lantanídeos*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife (Pe), (2003).
- [40] Kodaira, C. A., *Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo Tungstato e íons Terras Raras*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), (2003).
- [41] Jørgensen, C. K., "Oxidation numbers and oxidation states", Springer-Verlag, Berlin, (1969).

- [42] Krupa, J. C., *J. Alloys Comp.* **225**, 1, (1995).
- [43] Sun, H.; Ye, C.; Wang, X.; Li, J.; Gao, S.; Yu, K., *J. Mol. Structure* **702**, 7783, (2004).
- [44] Nobre, S.S.; Lima, P.P.; Mafra, L.; Ferreira, R. A. S.; Freire, R.O.; Fu, L.; Pischel, U.; Bermudez, V.Z.; Malta, O. L.; Carlos, L.D., *J. Phys. Chem.* **111**, 3275-3284, (2007).
- [45] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Pekareva, I.; Klemenkova, Z.; Sokolnicki J., *J. Photochem. Photobiol. A* **219**, 139-147, (2011).
- [46] Rasanen, M.; Takalo, H.; Rosenberg, J.; Makela, J.; Haapakka, K.; Kankare, J., *J. Lumin.* **146**, 211-217, (2014).
- [47] Yang, C.; Luo J.; Ma, J.; Zhu, D.; Miao, L.; Zhang, Y.; Liang, L.; Lu, M., *Synthetic Metals* **162**, 1097-1106, (2012).
- [48] Fiedler, T.; Hilder, M.; Junk, P.; Kynast, U. H.; Lezhnina, M. M.; Warzal, M. Eur., *J. Inorg. Chem.* 291-301, (2007).
- [49] Wu, W.; Rong, Y.; Zhao, B.; Sun, P.; Huang, X., *J. Lumin.* **130**, 92-95, (2010).
- [50] Binnemans, K., *Chem. Rev.* **109**, 4283-4374, (2009).
- [51] Yan, B.; Zhang, H.; Wang, S.; Ni, J., *J. Photochem. Photobiol. A* **116**, 209, (1998).
- [52] Yan, B.; Wang, W.; Song, Y., *Spectrochimica Acta Part A* **66**, 1115-1121, (2007).
- [53] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Zolin, V.; Gawryszewska, P.; Legendziewicz, J.; Kudryashova, V.; Pekareva, I., *J. Photochem. Photobiol. A* **177**, 314-323, (2006).
- [54] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Zolin, V.; Gawryszewska, P.; Legendziewicz, J.; Kudryashova, V.; Pekareva, I., *J. Photochem. Photobiol. A* **197**, 190-196, (2008).
- [55] Yu, X.; Su, Q., *J. Photochem and Photobiol. A* **155**, 73-78, (2003).
- [56] Deacon, G. B.; Forsyth, M.; Junk, P. C.; Leary, S. G.; Moxey, G. J., *Polyhedron* **25**, 379-386, (2006).
- [57] Jin, L.; Lu, S.; Lu, S., *Polyhedron vol. 15*, **22**, 4069-4077, (1996).
- [58] Oyang, L.; Sun, H.; Wang, X.; Li, J.; Nie, D.; Fu, W.; Gao, S.; Yu, K., *J. Mol. Structure* **740**, 175-180, (2005).
- [59] Wei, Y.; Yumin, C.; Ruijuan, S.; Dongliang, T.; Yongzhong, W.; Wenbao, Z.; Jitang, C.; Lin, S.; Shaoxuan, L.; Yizhuang, X., *J. of Rare Earths*, vol. 29, **11**, p. 1013, (2011).
- [60] Tsaryuk, V.; Lyssenko, K.; Zhuravlev, K.; Zolin, V.; Kudryashova, V.; Pekareva, I.; Klemenkova, Z. *J. of Rare Earths*, vol. 27, No. 4, p. 539, (2009).
- [61] Tsaryuk, V.; Vologzhanina, A.; Zhuravlev, K.; Kudryashova, V.; Szostak, R.; Zolin, V., *J. Photochem. Photobiol A* **285**, 52-61, (2014).
- [62] Yang, Y.; Zhang, S., *Spectrochimica Acta Part A* **60**, 2065-2069, (2004).

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Solventes e Reagentes

3.2 Medidas instrumentais

3.3 Sínteses dos intermediários e compostos finais

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

De um modo geral, os ligantes alquilados foram sintetizados a partir dos respectivos ésteres e os ligantes acetilados foram sintetizados a partir da acilação dos respectivos ácidos. Os ácidos 2 e 4 aminobenzóico foram purificados de acordo com o método descrito na literatura [1]. A seguir, estão dispostos os procedimentos experimentais, os reagentes/solventes utilizados e os métodos de síntese e caracterização.

3.1 Solventes e Reagentes

Tabela 1- Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais e suas procedências.

Reagentes e solventes utilizados	
1,10-fenantrolina	Merck - 99%
Ácido H ₂ SO ₄	Synth - 98%
Ácido HCl	Dinâmica - 37%
Carbonato de potássio anidro	Vetec - 99%
Carbonato de sódio	Vetec - 99%
Etanol	Tedia – 99,5%
Carvão ativado	Vetec – 99,8%
Anidrido acético	Vetec - 99%
Hexano	Tedia - 99%
Metanol	Merck – 99,8%
Diclorometano	Merck – 99,8%
Metiletilcetona	Vetec - 99%
Óxido de Eu ³⁺ , Gd ³⁺ e Tb ⁴⁺	Aldrich - 99%
Sulfato de Sódio Anidro	Vetec - 99%
Alaranjado de Xileno	Vetec - 99%
Iodeto de Potássio	Vetec – 99,5%
2-metoxibenzoato de metila	Aldrich – 99,8%
4-metoxibenzoato de metila	Aldrich – 99,8%
Ácido benzóico	Vetec – 99,6%
Ácido 2-hidroxibenzoico	Aldrich – 99%
Ácido 4-hidroxibenzóico	Aldrich – 99%
Ácido 2-aminobenzóico	Vetec – 99%
Ácido 4-aminobenzóico	Merck – 99%

3.1.1 PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO 2 e 4 - AMINO BENZÓICO

Os respectivos ácidos 5,0 g (36,4 mmol) foram solubilizados com uma solução de HCl à 5% e em seguida adicionou-se 4,85 g de carvão ativado. Após 5 min o composto foi filtrado sob pressão reduzida. Acrescentou-se ao filtrado uma solução de Na_2CO_3 a 30% até atingir pH 4. Filtrou-se o precipitado obtido, lavou-se com água deionizada e por último secou-se à pressão reduzida. Ao final do procedimento determinou-se o intervalo de fusão. Ácido 2-aminobenzóico ($\text{Pf}_{\text{Literatura}} = 146-148\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Pf} = 148\text{ }^\circ\text{C}$), Ácido 4-aminobenzóico ($\text{Pf}_{\text{Literatura}} = 186-189\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Pf} = 188\text{ }^\circ\text{C}$).

3.2 Medidas instrumentais

3.2.1 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO

Os intervalos de fusão dos ligantes sintetizados foram determinados no aparelho de ponto de fusão a seco da QUIMIS, modelo Q-340S23, pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica do Departamento de Química da UFPB.

3.2.2 TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA DOS ÍONS LANTANÍDEOS TRIVALENTES

As porcentagens de íons lantanídeos presentes nos complexos sintetizados foram determinadas por titulação complexométrica, usando-se uma solução padrão de EDTA 0,01mol/L como agente titulante e alaranjado de xilenol como indicador.

3.2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

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

3.2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO

Os espectros de RMN ^1H dos compostos sintetizados foram registrados no espectrômetro Anasazi Instruments, Inc. Eft-60 NMR Spectrometer 60 MHz, pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica do Departamento de Química da UFPB.

3.2.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA

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

3.2.6 ANÁLISES ELEMENTAR DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO

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

3.2.7 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Os espectros de excitação e emissão dos complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , foram registrados em um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Os espectros de excitação foram registrados no intervalo espectral de 280 a 525nm e os de emissão de 450 a 720nm. Esses espectros foram registrados nas temperaturas ambiente, (~ 298 K) e de nitrogênio (~ 77 K). Os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 90° . As curvas de decaimento de luminescência foram registradas em um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro com intervalo de 0,04 a 7 ms, em temperatura ambiente e de

nitrogênio no estado sólido. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.3 Sínteses dos intermediários e compostos finais

3.3.1 SÍNTESE DOS SAIS DE Ln^{3+}

Os cloretos de Eu^{3+} e Gd^{3+} foram preparados a partir dos seus respectivos óxidos. Em um becker de 100mL, dissolveu-se 1g de Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}) em excesso de ácido clorídrico, completando-se o volume para 10mL com água deionizada. Em seguida, evaporou-se a água tendo o cuidado de não deixar secar totalmente. Repetiu-se o procedimento de diluição e secagem até $\text{pH} \sim 5$. A partir deste ponto evaporou-se toda a água, dissolveu-se o sal em álcool etílico que foi parcialmente evaporado por duas vezes para retirada de resíduos de umidade. Completou-se o volume da solução para 50 ml. Por último, padronizou-se a solução etanólica dos sais por titulação complexométrica com EDTA ($0,01\text{mol.L}^{-1}$), utilizando o alaranjado de xilenol como indicador.

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

3.3.2 SÍNTESE DOS LIGANTES

De modo geral, os ácidos 2 e 4-acetoxibenzóico e os 2 e 4-acetamidobenzóico foram obtidos via acetilação dos ácidos 2 e 4-hidroxibenzóico e dos ácidos 2 e 4-amidobenzóico que foram preparados por meio da acetilação dos mesmos com anidrido acético, seguindo os procedimentos experimentais descritos na literatura [2, 3]. Os intervalos de fusão e a caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizados.

3.3.2.1 Síntese do ácido 2-acetoxibenzóico

Inicialmente, 6,00 g (43,4 mmol) de ácido 2-hidroxibenzóico, 10 mL (105,7mmol) de anidrido acético e 10 gotas de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados a uma capsula

de porcelana. O sistema foi aquecido em banho maria em aproximadamente 60°C. Após 5 minutos, o produto foi resfriado a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 20 mL de água destilada e filtrou-se sob pressão reduzida [2]. Obteve-se (7,42 g, 95%) do composto. A reação foi acompanhada via Cromatografia de Camada Delgada (CCD), com hexano:acetato de etila como eluentes na proporção 1:1 ($R_f = 0,26$). Ao final determinou-se o ponto de fusão ($Pf_{\text{Literatura}} = 136-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Pf_{\text{experimental}} = 137-141,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) [4]. Os valores de deslocamento químico de ^1H correspondentes a este composto são: (H_a 2,34 ppm); (H_b 7,49 ppm); (H_c 7,45 ppm); (H_d 7,45 ppm); (H_e 8,15 ppm).

3.3.2.2 Síntese do ácido 4-acetoxibenzóico

Para obtenção do ácido 4-acetoxibenzóico, partiu-se de 1,5 g (10,8 mmol) do ácido 4-hidroxibenzóico, 4 mL (42,3 mmol) de anidrido acético e 4 gotas de ácido sulfúrico. O sistema foi mantido em banho maria em aproximadamente 60°C, por 5 minutos e logo após foi resfriado a temperatura ambiente. Obteve-se 1,82 g (93,5%) do produto. Adicionou-se aproximadamente 15 mL de água destilada e filtrou-se sob pressão reduzida [2], CCD (eluente: hexano-acetato de etila 1:1) foi realizada ($R_f = 0,25$). Ao final determinou-se o ponto de fusão ($Pf_{\text{Literatura}} = 192\text{ }^{\circ}\text{C} - 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Pf_{\text{experimental}} = 192\text{ }^{\circ}\text{C} - 194\text{ }^{\circ}\text{C}$) [5]. Os valores de deslocamento químico de ^1H correspondentes a este composto são: (H_a 8,21 ppm); (H_b 8,06 ppm); (H_c 2,37 ppm); (H_d 7,14 ppm); (H_e 7,29 ppm).

3.3.2.3 Síntese do ácido 2-acetamidobenzóico

Para a síntese do ácido 2-acetamidobenzóico, foram adicionados a uma capsula de porcelana 0,5151 g (3,7 mmol) do ácido 2-aminobenzóico e 2,5 mL (26,4 mmol) de anidrido acético. O sistema foi aquecido em banho maria por aproximadamente 10 minutos. Após resfriar, foi adicionado 5 mL de água destilada e o sistema foi aquecido novamente por mais 5 minutos [3]. Obteve-se 0,65 g (96,5%) do composto. Resfriou-se, filtrou-se sob pressão reduzida e CCD (eluente: hexano-acetato de etila 1:1) foi realizada ($R_f = 0,22$). Ao final determinou-se o ponto de fusão ($Pf_{\text{Literatura}} = 183\text{ }^{\circ}\text{C} - 188\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Pf_{\text{experimental}} = 182,3\text{ }^{\circ}\text{C} - 187\text{ }^{\circ}\text{C}$) [6]. As atribuições dos sinais no espectro de RMN ^1H são: (H_a 2,24 ppm); (H_b 8,53 ppm); (H_c 7,66 ppm); (H_d 7,41 ppm); (H_e 8,68 ppm).

3.3.2.4 Síntese do ácido 4-acetamidobenzóico

Na síntese do ácido 4-acetamidobenzóico, uma mistura de 0,5321g (3,8 mmol) do ácido 4-aminobenzóico e 1,4 mL (14,8 mmol) de anidrido acético foram mantidos em banho maria por aproximadamente 10 minutos. Após resfriar foram adicionados 5 mL de água destilada e o sistema foi aquecido novamente por mais 5 minutos [3]. Obteve-se 0,66 g (96,2%) do produto. Resfriou-se, filtrou-se sob pressão reduzida e CCD (eluente: hexano-acetato de etila 1:1) foi realizada ($R_f = 0,21$). Ao final determinou-se o ponto de fusão ($Pf_{\text{Literatura}} = 255\text{ }^{\circ}\text{C} - 262\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Pf_{\text{experimental}} = 256\text{ }^{\circ}\text{C} - 264\text{ }^{\circ}\text{C}$) [6]. As atribuições dos sinais no espectro de RMN ^1H são: (H_a 8,07 ppm); (H_b 7,81 ppm); (H_c 10,30 ppm); (H_d 2,16 ppm); (H_e 7,67 ppm).

3.3.2.5 Síntese do 2-Butoxibenzoato de metila

Em um balão de fundo redondo de 50,0 mL foram adicionados 2,0 g, (13,1 mmol) de metil 2-hidroxibenzoato, 4,0 g, (28,9 mmol) de K_2CO_3 , 1,8 g, (13,1 mmol) de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ e 1 g de KI utilizado como catalisador em 25mL de 2-butanona. A mistura foi aquecida sob refluxo e agitação. A reação durou aproximadamente 60h, a CCD (eluente: hexano- dicloro 3:1) mostrou o término da reação ($R_f = 0,5$). Após resfriar, a solução foi transferida para um funil de separação, no qual o produto foi extraído primeiramente com água destilada (20,0 mL), depois com acetato de etila – AcOEt - (20,0 mL) e então com solução aquosa de Na_2CO_3 (10%). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada em um evaporador rotatório (2,63 g, 96,36%).

3.3.2.6 Síntese do ácido 2-butoxibenzóico

Em um balão de fundo redondo de 50,0 mL adaptado a um condensador, foram adicionados o 2-butoxibenzoato de metila (2,6 g, 12,7 mmol) e MeOH (25,0 mL) [7]. A mistura foi mantida em agitação e aquecida à temperatura de 65°C . Em seguida, adicionou-se 5 mL de NaOH (10%). A reação foi acompanhada por CCD (eluente: hexano- AcOEt 6:1) com duração de 24 h. Após o resfriamento do sistema adicionou-se HCl à 32% até obter pH 2. Posteriormente evaporou-se o metanol e realizou-se uma extração líquido-líquido acetato de etila/água. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada em um evaporador rotatório. Obteve-se o ácido 2-butiloxibenzóico em forma de um óleo (2,28 g,

92%). Os valores de deslocamento químico nos espectros de próton (RMN ^1H) são: (H_a 8,19 ppm); (H_b 7,09 ppm); (H_c 7,15 ppm); (H_d 7,02 ppm); (H_e 4,25 ppm); (H_f 2,15 ppm); (H_g 2,01 ppm); (H_h 1,12 ppm); (H_i 9,58 ppm).

3.3.2.7 Síntese do 4-Butoxibenzoato de metila

Para obtenção do ácido 4-butoxibenzóico, foram adicionados a um balão de fundo redondo de 50,0 mL foram adicionados 1,0 g, (6,7 mmol) de metil 4-hidroxibenzoato de metila, 2,7 g, (19,71 mmol) de K_2CO_3 , 0,887 g, (6,7 mmol) de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ e 1 g de KI utilizado como catalisador em 15 mL de 2-butanona. A mistura foi aquecida sob refluxo e agitação. A reação durou aproximadamente 48h, a CCD (eluente: hexano- dicloro 3:1) mostrou o término da reação ($R_f = 0,5$). Após resfriar, a solução foi transferida para um funil de separação, no qual o produto foi extraído primeiramente com água destilada (15,0 mL), depois com acetato de etila – AcOEt - (15,0 mL) e então com solução aquosa de Na_2CO_3 (10%). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada em um evaporador rotatório (Rend: 1,30 g, 95%).

3.3.2.8 Síntese do ácido 4-butoxibenzóico

Em um balão de fundo redondo de 50,0 mL adaptado a um condensador, foram adicionados o 4-butoxibenzoato de metila (1,307 g, 6,27 mmol) e MeOH (15,0 mL) [7]. A mistura foi mantida em agitação e aquecida até a temperatura de 65°C . Em seguida, adicionou-se 5 mL de NaOH (10%). A reação foi acompanhada por CCD (eluente: hexano- AcOEt 6:1) com duração de 24 h. Após o resfriamento do sistema adicionou-se HCl à 32% até obter pH 2. Posteriormente, evaporou-se o solvente e realizou-se uma extração líquido-líquido acetato de etila/água. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada em um evaporador rotatório. O ácido 4-butiloxibenzóico foi obtido como um sólido branco (0,94 g, 74%). Ao final, determinou-se o ponto de fusão ($Pf_{\text{Literatura}} = 147^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$, $Pf_{\text{experimental}} = 148^\circ\text{C} - 151^\circ\text{C}$) [8]. Os valores de deslocamento químico nos espectros de próton (RMN ^1H) são: (H_a 8,07 ppm); (H_b 7,92 ppm); (H_c 4,07 ppm); (H_d 1,60 ppm); (H_e 1,35 ppm); (H_f 0,91 ppm); (H_g 6,78 ppm); (H_h 7,92 ppm).

3.3.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DOS ÍONS Ln^{3+}

Os complexos de Ln^{3+} foram preparados a partir da reação direta entre a solução etanólica do respectivo ácido (3 mmol), trietilamina (3 mmol), fenantrolina (1 mmol) e o sal de lantanídeo (1 mmol). Deste modo, as soluções dos ligantes, foram adicionadas sobre a solução do LnCl_3 . Em seguida, o sistema foi mantido em repouso para evaporação do solvente. Após esta etapa observou-se a formação do precipitado. O produto foi lavado com álcool etílico, hexano e seco sob pressão reduzida. Durante o procedimento o composto foi exposto à radiação proveniente da lâmpada UV e foram observadas as intensidades da luminescência vermelha e verde, característica dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente. O composto $[\text{Eu}(\text{2-OHBz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Eu}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$ apresentaram intensidades muito baixa.

REFERÊNCIAS

- [1] Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F., Purification of Laboratory Chemical, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 263, (1996).
- [2] Chen, H; Luo, J.; Li, X.; Liu, P.; Jiang, R., J. Radioanal Nucl. Chem. **298**, 443-447 (2013).
- [3] Brenzovich, W. E.; Houk, J. R. J. T.; Malubay, S. M. A., Miranda, J. O.; Ross, K. M.; Abelt, C. J., Dyes and Pigments **52**, 101-114, (2002).
- [4] Wu, X. A.; Ying, P.; Liu, J. Y.; Shen, H. S.; Chen Y.; He, L., Synthetic Commun. **39**, 3459-3470, (2009).
- [5] Obreza, A.; Perdih F., J. of Structural Chemistry. vol. 53, 793-799, (2012).
- [6] Basu, K.; Chakraborty, S.; Sarkar, A. K.; Saha, C. J., Chem. Sci. vol. 125, 607-613, (2013).
- [7] Coates, W. J.; Connolly, B.; Dhanak, D.; Flynn, S. T.; Worby, A. J., Med. Chem. **36**, 1387-1392, (1993).
- [8] Gowrisankar, S.; Sergeev, A. G.; Anbarasan, P.; Spannenberg, A.; Neumann, H.; Beller. M., J. Am. Chem. Soc. **132**, 11592-11598, (2010).

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

4.1 Caracterização dos ligantes

4.2 Caracterização dos complexos

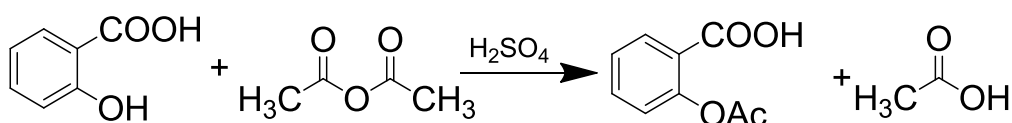
4.3 Espectros de reflectância

4.4 Estudo das propriedades fotoluminescentes

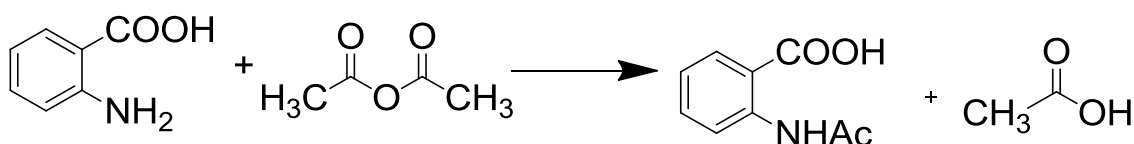
4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

4.1 Síntese e Caracterização dos ligantes

Os ácidos 2 e 4 acetoxibenzóico (Esquema 1), assim como o 2 e 4 acetamidobenzóico (Esquema 2), foram obtidos conforme procedimentos descrito na literatura, via acilação dos ligantes com anidrido acético [1,2]. Os compostos foram obtidos como um sólido branco.

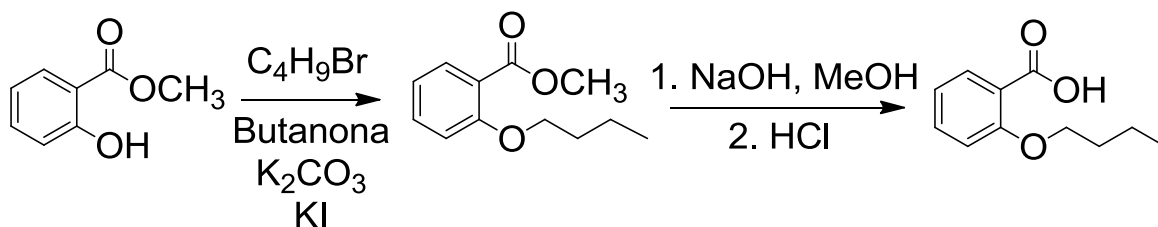


Esquema 1- Esquema de reação para síntese do ligante

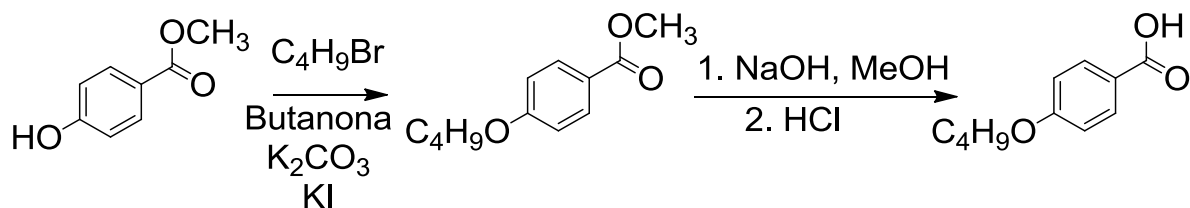


Esquema 2- Esquema de reação para obtenção do ligante AcNHBz.

As sínteses dos ácidos 2-butiloxibenzóico e 4-butiloxibenzóico (Esquema 3 e 4) foram realizadas em duas etapas. Na primeira, obteve-se o éster alquilado butiloxibenzoato de metila através do agente alquilante bromobutano e iodeto de potássio como catalisador [3]. Na segunda etapa, ocorreu a hidrólise básica, formando o sal, seguida da adição do HCl para protonação e, assim, formação dos produtos desejados.



Esquema 3- Esquema de reação para síntese do ligante 2-ButBz.



Esquema 4- Esquema de reação para síntese do ligante 4-ButBz.

4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho de todos os ligantes utilizados estão apresentados nas Figuras 10-21. Dentre as atribuições relevantes que podem ser feitas ao espectro do ácido benzóico (Figura 10) estão aquelas responsáveis pela deformação axial da ligação C=O de ácido carboxílico ($\sim 1.690\text{ cm}^{-1}$) e deformação axial da ligação C=C da fenila (1.573 cm^{-1}) [4].

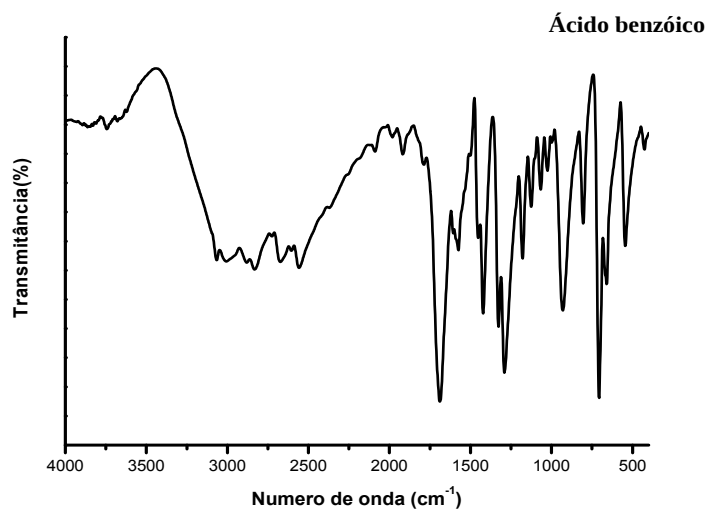


Figura 10- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido benzoico.

O espectro IV do ácido 2-hidroxibenzoico (Figura 11) apresenta as bandas características de deformação axial de ligação O-H, sobrepostas pela ligação O-H correspondente ao ácido ($\sim 3.400\text{cm}^{-1}$) e deformação axial da ligação C=O de ácido carboxílico ($\sim 1.658\text{cm}^{-1}$).

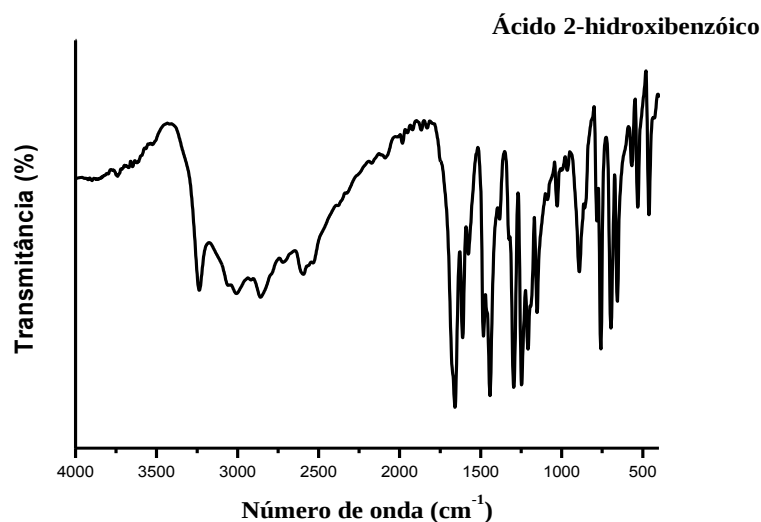


Figura 11- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-hidroxibenzoico.

O espectro de IV do ácido 4-hidroxibenzoico (Figura 12) apresenta as bandas características de deformação axial de ligação O-H, sobreposta pela ligação de hidrogênio intramoleculares (3.400cm^{-1}) e deformação axial da ligação C=O de ácido carboxílico (1.678cm^{-1}).

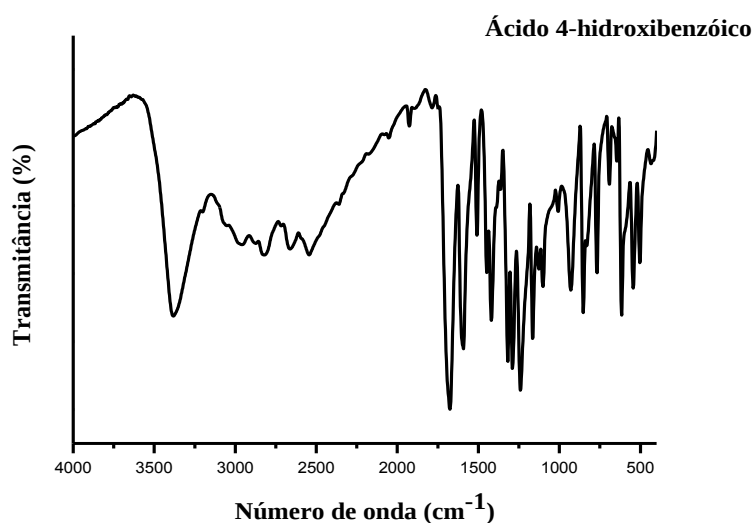


Figura 12- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4-hidroxibenzoico.

As bandas de absorção que podem ser destacadas no espectro do ácido 2-acetoxibenzóico (Figura 13) são as correspondentes às ligações C-O ($\sim 1.186 \text{ cm}^{-1}$) e C=O ($\sim 1.755 \text{ cm}^{-1}$), características de ésteres. Também são observadas bandas características de deformação axial da ligação C=O de ácidos carboxílicos (1.687 cm^{-1}).

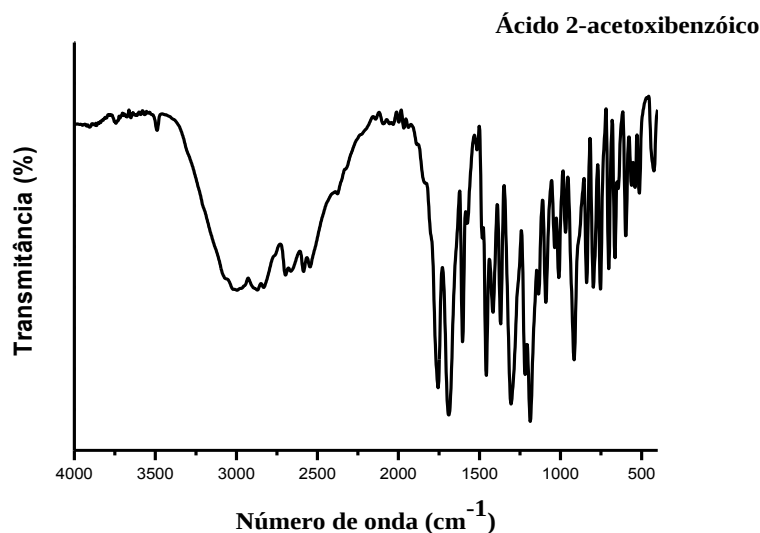


Figura 13- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-acetoxibenzóico.

No espectro do ácido 4-acetoxibenzóico (Figura 14) são analisadas bandas de absorção associadas às ligações C-O ($\sim 1.166 \text{ cm}^{-1}$) e ($\sim 1.755 \text{ cm}^{-1}$) característicos de ésteres, e características da deformação axial da ligação C=O de ácidos carboxílicos (1.678 cm^{-1}).

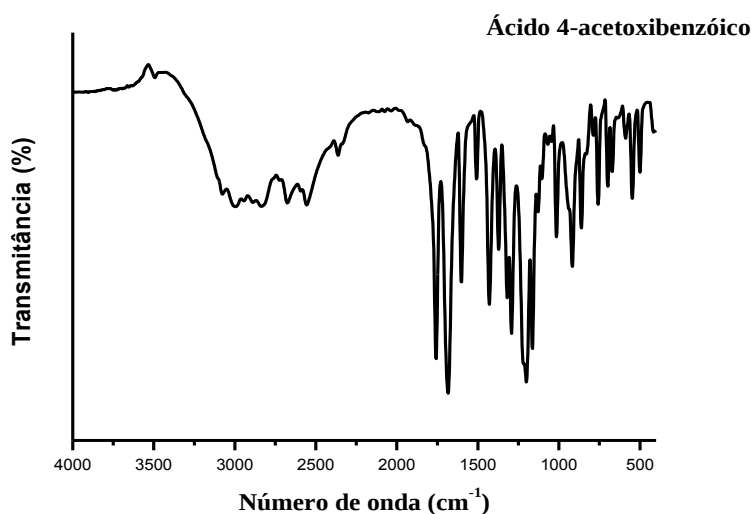


Figura 14- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4-acetoxibenzóico.

O espectro referente ao ácido 2-aminobenzoico (Figura 15) apresenta bandas que correspondem aos modos de deformação axial simétrica e assimétrica do grupo NH_2 , respectivamente em ($\sim 3.373 \text{ cm}^{-1}$) e ($\sim 3.473 \text{ cm}^{-1}$), uma banda característica de estiramento C-O de ácidos carboxílico (1.246 cm^{-1}) e uma banda referente à deformação axial de C=O de ácidos carboxílico (1.670 cm^{-1}).

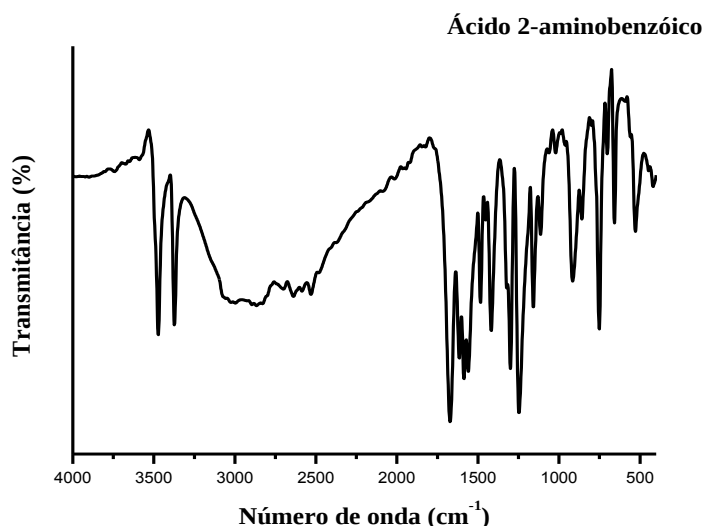


Figura 15- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-aminobenzoico.

No espectro do ácido 4-aminobenzoico (Figura 16) podemos observar bandas atribuídas às deformações axiais simétricas e assimétricas do grupo NH_2 em ($\sim 3.359 \text{ cm}^{-1}$) e (3460 cm^{-1}), respectivamente. São observadas, também, bandas características de estiramento C-O de ácidos carboxílico (1.250 cm^{-1}) e deformação axial de C=O de ácido carboxílico (1.668 cm^{-1}).

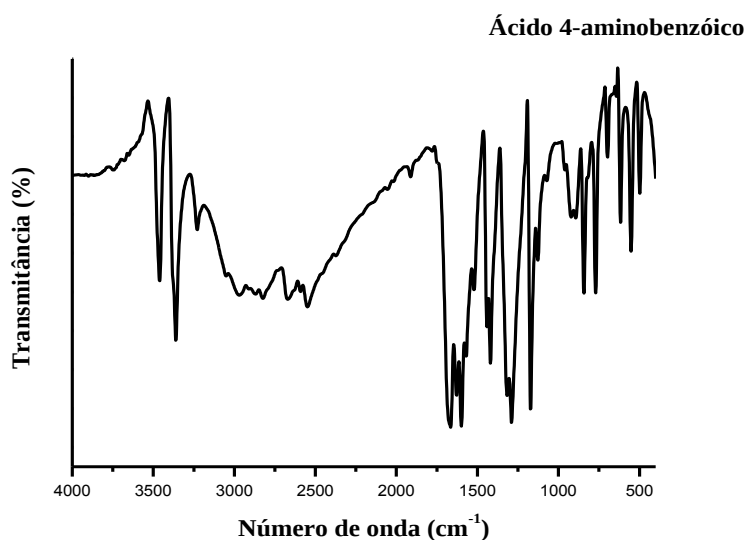


Figura 16- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4-aminobenzoico.

No espectro do ácido 2-acetamidobenzóico (Figura 17), verifica-se o desaparecimento de uma das bandas de estiramento do grupo NH_2 do ácido 2-aminobenzoico, comprovando, assim o processo de acetilalação. Além da deformação axial do grupo NH ($\sim 3375 \text{ cm}^{-1}$), são observados bandas referentes à deformação axial de C=O de ácido carboxílico (1.653 cm^{-1}) e um pico característico de deformação axial de C=O de amida secundária (1.693 cm^{-1}). Também, observa-se a banda referente a deformação angular N-H (1.512 cm^{-1}) características de amidas, além das deformações axiais de C-H de metila ($\sim 2.900 \text{ cm}^{-1}$).

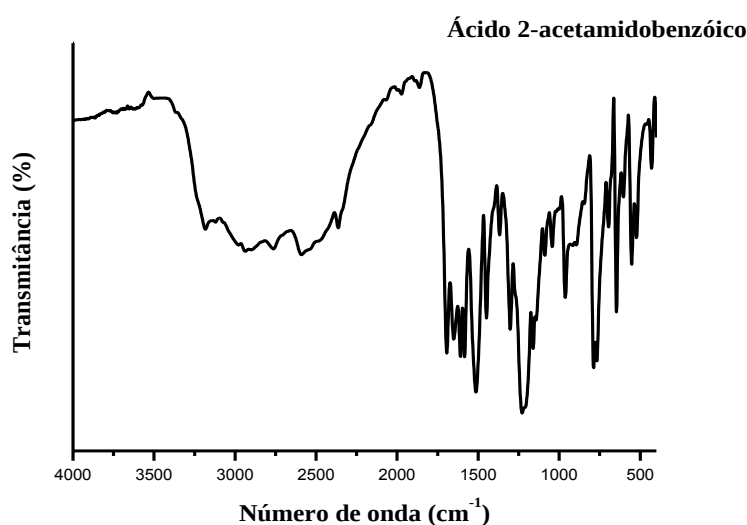


Figura 17- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-acetamidobenzóico.

No espectro do ácido 4-acetamidobenzóico (Figura 18), apresenta-se um pico referente à deformação axial de C=O de ácido carboxílico (1.610 cm^{-1}) e um pico característico de deformação axial de C=O de amida secundária (1.674 cm^{-1}), também se observa claramente o desaparecimento de um dos modos de estiramento do grupo NH_2 , comprovando o processo de acetilação. Também, observa-se uma banda referente a deformação angular N-H (1.517 cm^{-1}) e uma outra referente à deformação axial de C-H de metila (2.900 cm^{-1}).

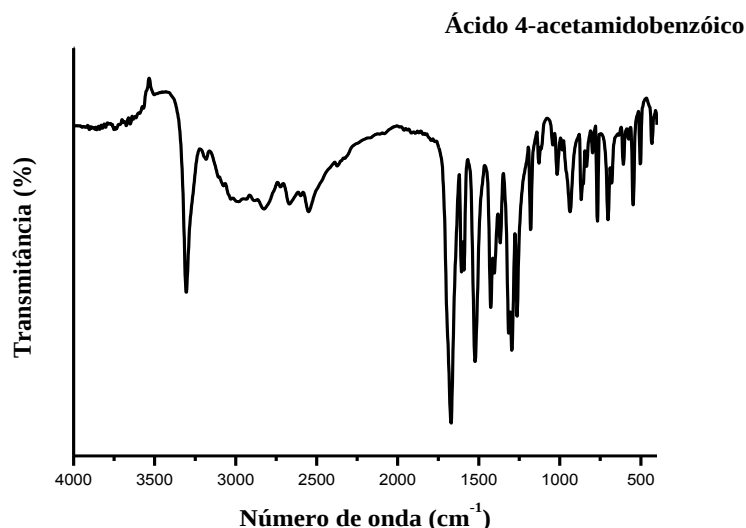


Figura 18- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4-acetamidobenzóico.

As bandas de absorção que podem ser destacadas no espectro do ácido 2-butiloxibenzóico (Figura 19) são as correspondentes às ligações C-O ($\sim 1.163 \text{ cm}^{-1}$) e C=O ($\sim 1.764 \text{ cm}^{-1}$) associadas a ligações de éster, deformação axial da ligação C=O de ácidos carboxílicos (1.681 cm^{-1}). Em torno de 2.873 cm^{-1} é observado um pico característico referente aos modos de estiramento de CH₂ da cadeia alquílica.

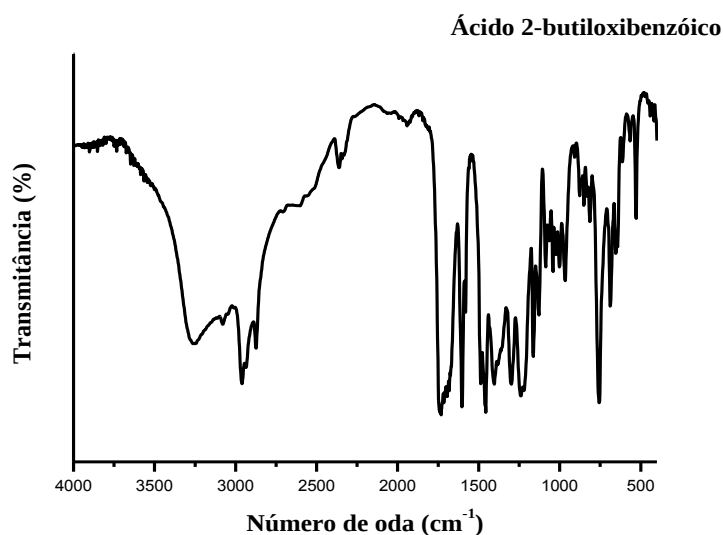


Figura 19- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-butiloxibenzóico.

Já no espectro do ácido 4-butiloxibenzóico (Figura 20) podem ser destacadas as bandas correspondentes às ligações C-O ($\sim 1.168\text{ cm}^{-1}$) e C=O ($\sim 1.770\text{ cm}^{-1}$) característico de ligação de éster, deformação axial da ligação C=O de ácidos carboxílicos (1.678 cm^{-1}), assim como um pico em torno de 2.872 cm^{-1} referente às ligações CH₂ da cadeia alquílica.

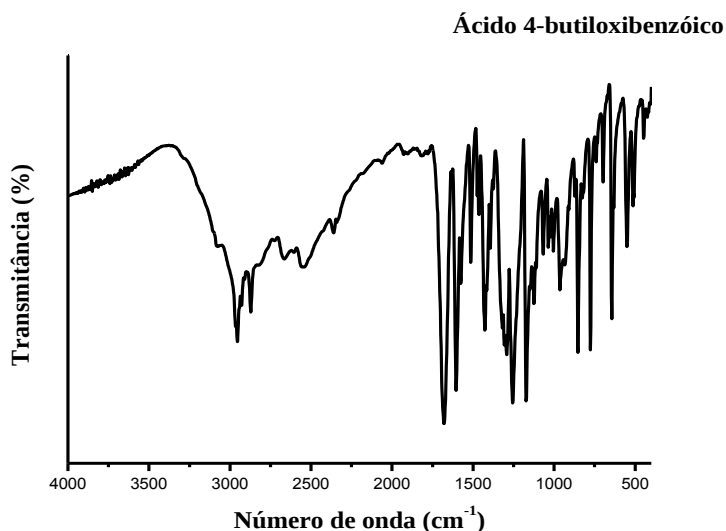


Figura 20- Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4-butiloxibenzóico.

O espectro de absorção na região do infravermelho do ligante auxiliar heteroaromático N coordenante 1,10-fenantrolina (Figura 21) monohidratada utilizado nas sínteses dos complexos, apresenta as bandas características do estiramento do anel $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ na faixa de $1.400\text{-}1.430\text{ cm}^{-1}$, deformação fora do plano $\pi(\text{C}-\text{H})$ aromática (738 e 723 cm^{-1}). É observada ainda, a presença de uma banda larga por volta de 3.300 cm^{-1} , indicando a presença de hidratação no composto [4,5].

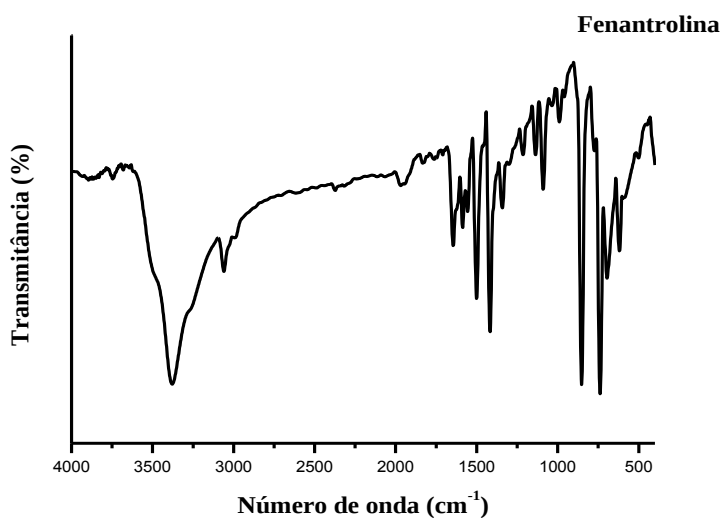


Figura 21- Espectro de absorção na região do infravermelho da 1,10-fenantrolina.

4.1.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os precursores orgânicos sintetizados no presente trabalho também foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , RMN ^1H . Para os ácidos 2 e 4 butoxibenzóico foi utilizado CDCl_3 como solvente. Já para o ácido 4-acetamidobenzóico, foi utilizado $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Devido a problemas de solubilidade das amostras, para os ácidos 2-acetoxibenzóico, 4-acetoxibenzóico e 2-acetamidobenzóico foram utilizados misturas de $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$.

O espectro referente ao ácido 4-acetamidobenzóico (Figura 22) é caracterizado pela presença de quatro sinais, no qual o singlete em campo mais alto está associado aos prótons metílicos (d), enquanto que na região de campo mais baixo encontram-se os prótons do anel aromático (a, f, b, e) e o sinal referente ao próton amídico (c). No espectro também é observado o sinal referente à residual DMSO.

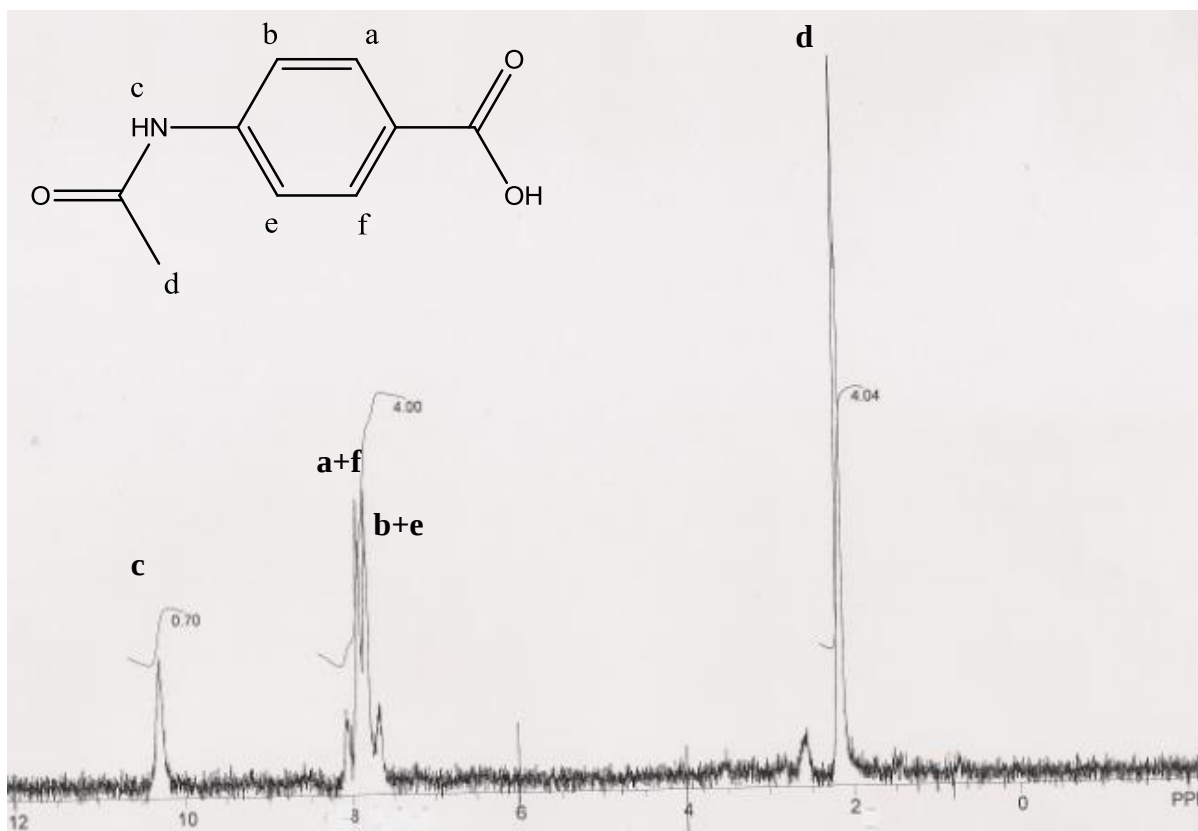


Figura 22- Espectro de RMN- ^1H do ácido 4-acetamidobenzóico em $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

O espectro do ácido 2-butoxibenzóico (Figura 23) é caracterizado pela presença de nove sinais, dos quais o singlete em campo mais alto está associado aos prótons metílicos (h), seguidos pelos multipletos correspondentes aos prótons metilênicos g e f e, finalmente, aos prótons metilênicos do grupo $-OCH_2-$, em campo mais baixo. Ainda em campo mais baixo, são encontrados os prótons aromáticos (a, b, c, d), por fim em (i) é identificado o sinal referente ao próton ácido.

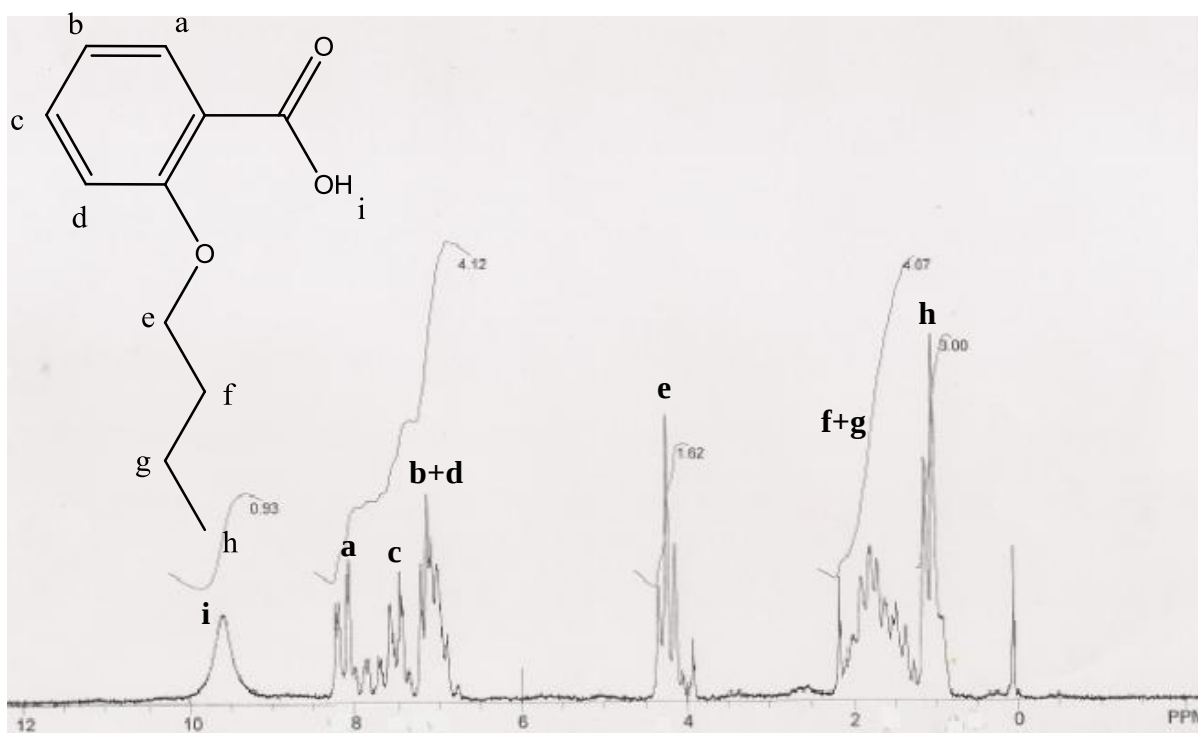


Figura 23- Espectro de RMN- 1H do ácido 2-butoxibenzóico em $CDCl_3$.

O espectro do ácido 4-butoxibenzóico (Figura 24) é caracterizado pela presença de seis sinais, dos quais o singlete em campo mais alto está associado aos prótons metílicos (f), os prótons metilênicos da cadeia alquílica (c, d, e), encontrados campo ligeiramente mais alto e, finalmente, os prótons do anel aromático (a, h, b, g) em campo mais alto.

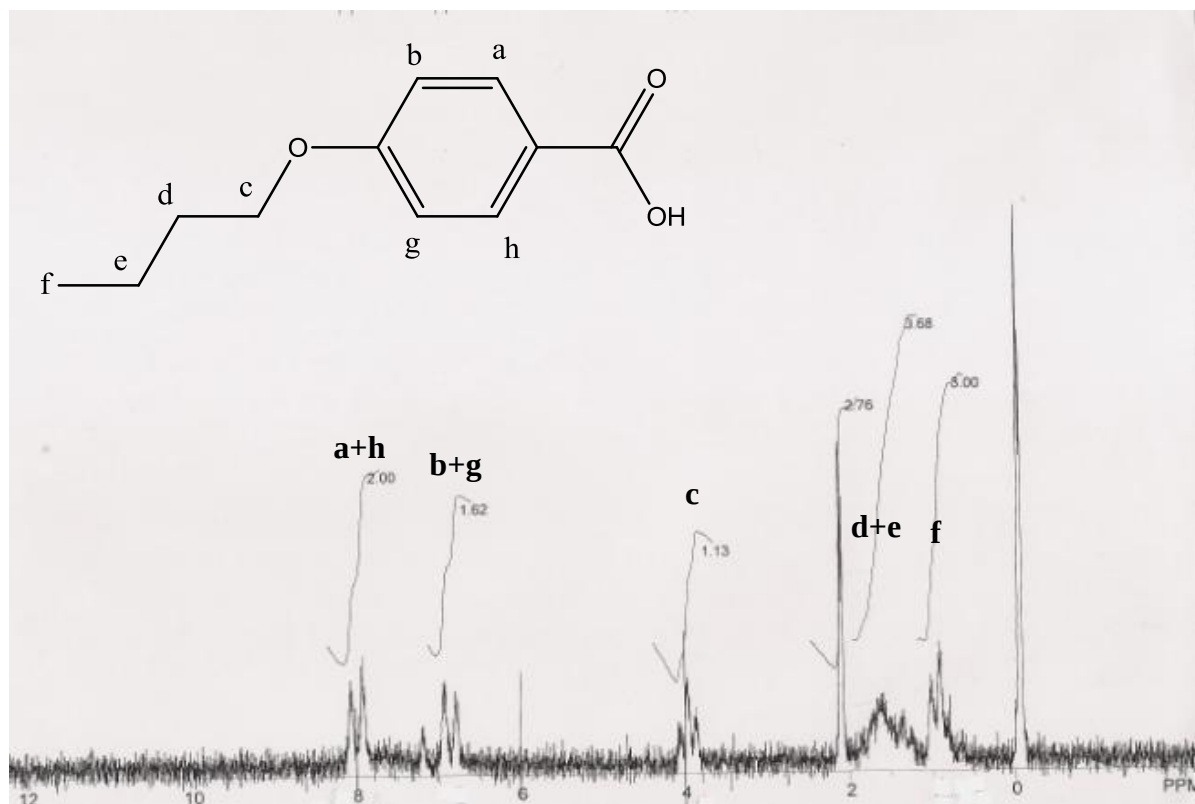


Figura 24- Espectro de RMN- ^1H do ácido 4-butoxibenzóico em CDCl_3 .

O espectro do ácido 2-acetoxibenzóico (Figura 25) é caracterizado pela presença de cinco sinais, dos quais o singleto em campo mais alto está associado aos prótons metílicos (a). Na região de campo mais baixo encontram-se os prótons aromáticos (b, c, d, e). É importante notar que os sinais referentes a estes prótons encontram-se duplicados. Este fato se deve à mistura de solventes deuterados utilizada para solubilização do composto que provoca perturbações tanto no mecanismo de travamento de frequência (*Locking*) quanto no de ajuste fino de homogeneidade do campo magnético (*Shimming*), não descartando, também, a possibilidade de dissociação parcial dos ácidos carboxílicos nas misturas empregadas. No entanto, em todos os casos analisados no presente trabalho, tal perturbação não compromete a caracterização inequívoca dos compostos sintetizados.

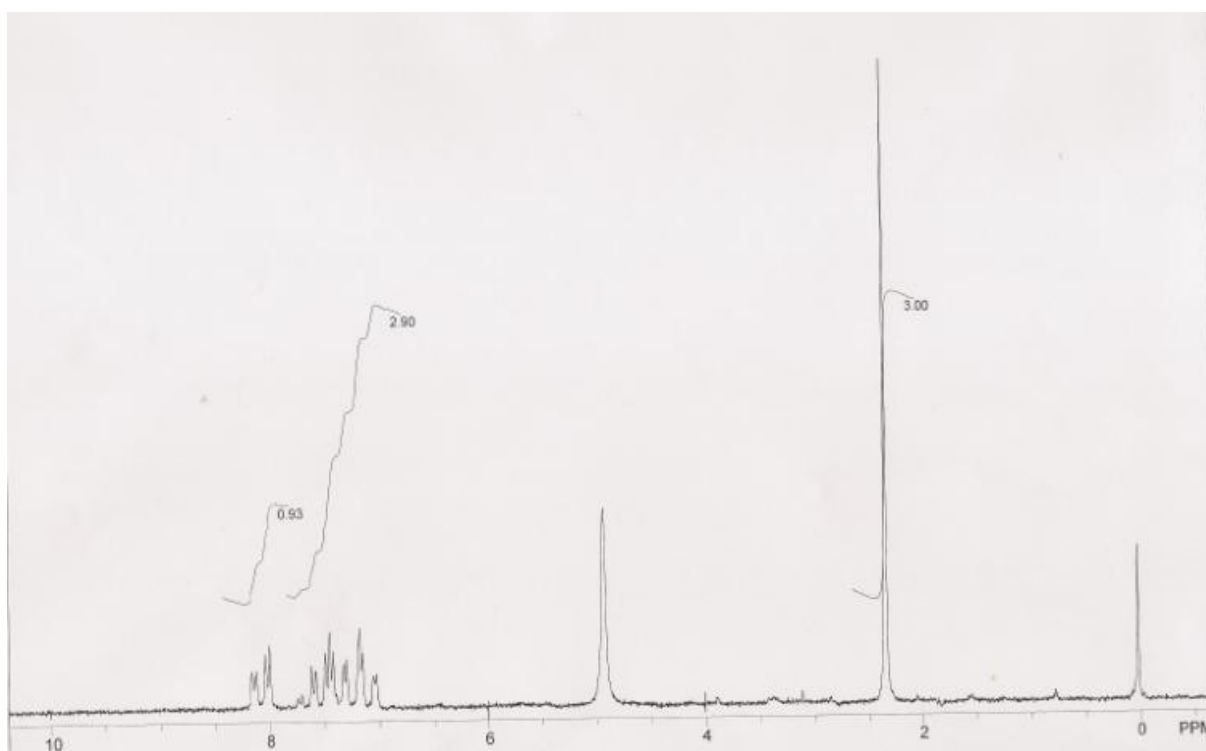


Figura 25- Espectro de RMN-¹H do ácido 2-acetoxibenzóico em CDCl₃+CD₃OD.

O espectro do ácido 4-acetoxibenzóico (Figura 26) é caracterizado pela presença de três sinais, dos quais o singlete em campo mais alto está associado aos prótons metílicos (c), enquanto que na região de campo mais baixo encontram-se os prótons do anel aromático (a, e, b, d). Pelas mesmas razões discutidas acima, os sinais também se encontram duplicados.

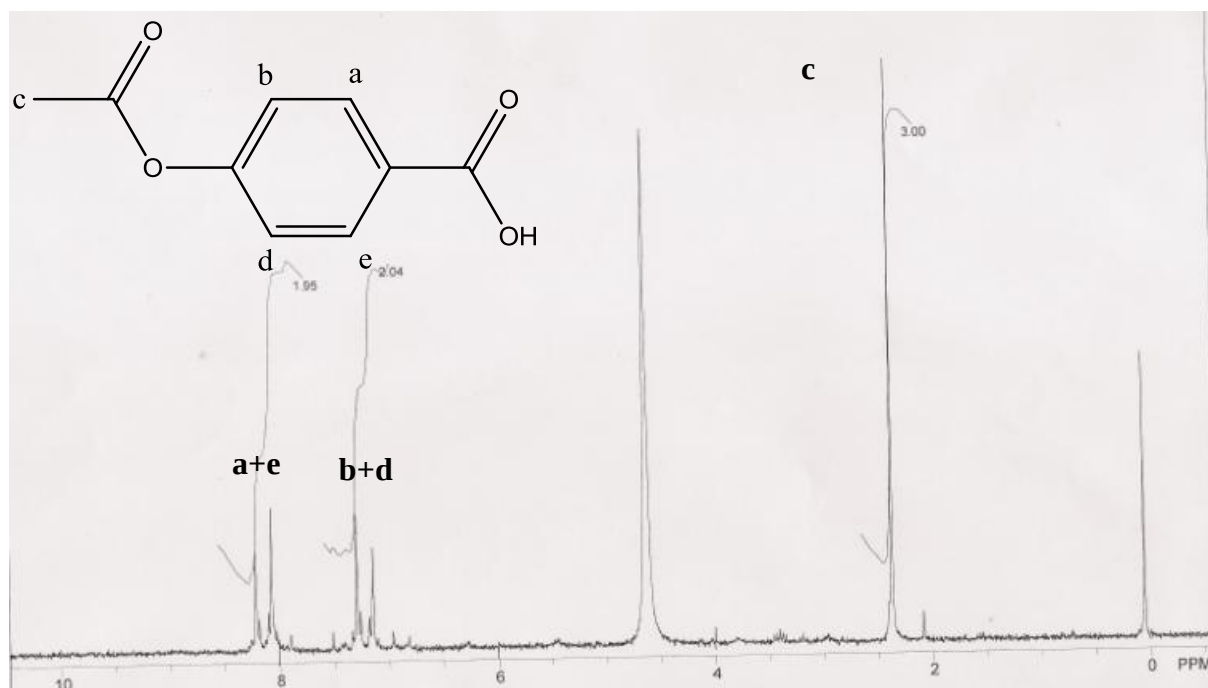


Figura 26- Espectro de RMN- ^1H do ácido 4-acetoxibenzóico em $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$.

O espectro referente ao ácido 2-acetamidobenzóico (Figura 27) é caracterizado pela presença de cinco sinais, dentre os quais, o singlete em campo mais alto está associado aos prótons metílicos (a) e na região de campo mais baixo encontram-se os prótons do anel aromático (b, c, d, e). O sinal referente ao próton amídico encontra-se em campo mais baixo que a região investigada. A duplicação dos sinais também é observada devido à mistura dos solventes.

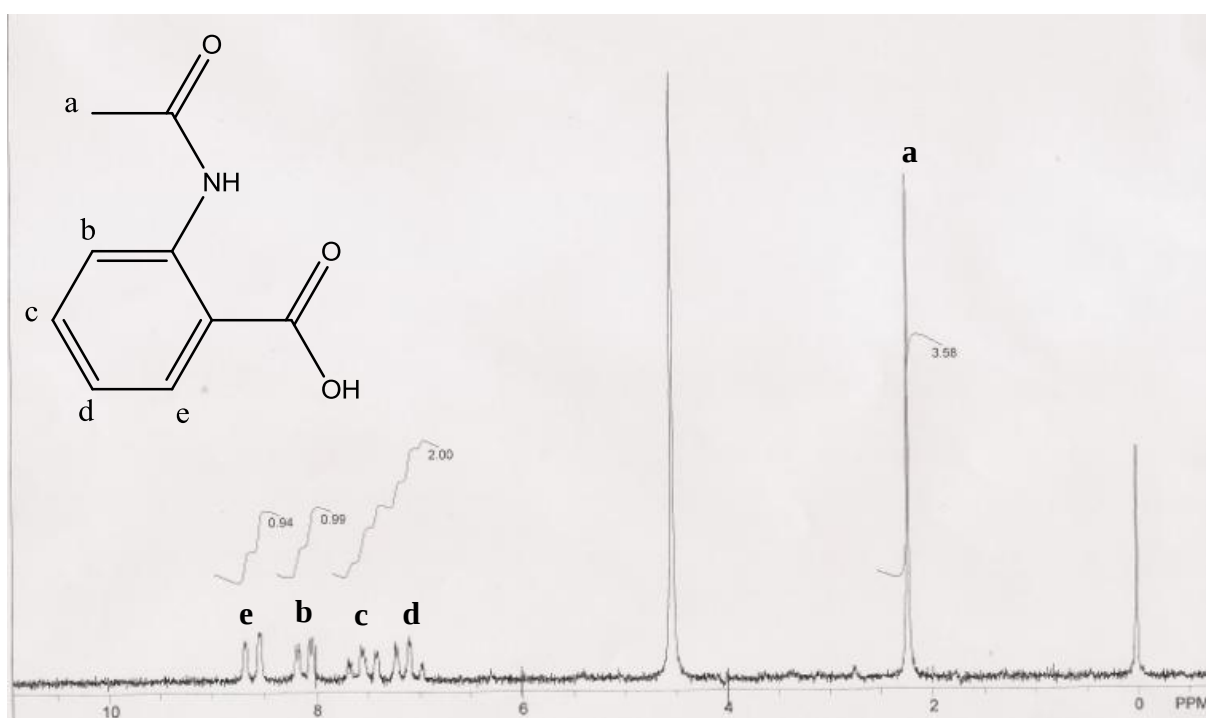
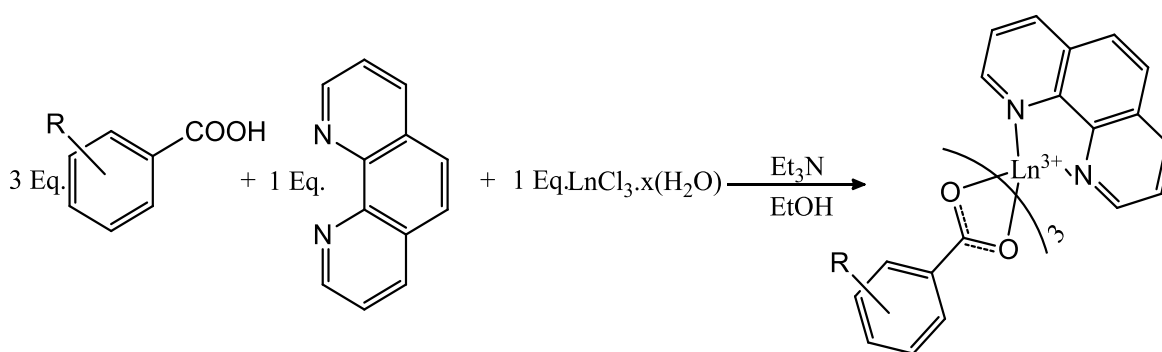


Figura 27- Espectro de RMN- ^1H do ácido 2-acetamidobenzóico em $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$.

4.2 Caracterização dos Complexos

Os complexos foram sintetizados conforme o Esquema 5. A maioria dos complexos foram obtidos na estequiometria proposta e com elevado grau de pureza, embora, a estrutura molecular dos complexos abaixo é apenas esquemática, já que conforme mencionado na seção 2.6, alguns carboxilatos aromáticos de íons Ln^{3+} com 1,10-fenantrolina possuem estruturas monoméricas enquanto outros possuem estruturas diméricas [6,7].



Esquema 5- Esquema utilizado na síntese dos complexos

A maioria dos complexos do íon Eu^{3+} foram obtidos como sólidos branco e quando submetidos à radiação UV exibiram cor vermelho-alaranjado, característica daquele íon. Entretanto, os complexos $[\text{Eu}(\text{2-OHBz})_3\text{fen}]$, $[\text{Eu}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$ e o $[\text{Eu}(\text{4-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$ apresentaram cor amarelada e apresentaram fraca luminescência após irradiação na região do UV. Todos os complexos do íon Tb^{3+} foram obtidos como sólidos branco, apresentando luminescência característica do íon sob radiação UV.

Os dados experimentais dos complexos dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} via titulação complexométrica com EDTA e de microanálises de carbono, hidrogênio e nitrogênio estão mostrados abaixo (Tabelas 2-4). A maioria dos compostos do íon Eu^{3+} foram obtidos com elevado grau de pureza. Aqueles que apresentaram menor grau de pureza mediante os processos de síntese realizados foram os complexos $[\text{Eu}(\text{2-OHBz})_3\text{fen}]$, $[\text{Eu}(\text{4-AcOBz})_3\text{fen}]$, $[\text{Eu}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$, $[\text{Eu}(\text{4-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$, mas que ainda assim podem ser considerados suficientemente puros para as investigações realizadas no presente trabalho. Como podem ser observados, os valores calculados e experimentais dos complexos de Tb^{3+} (Tabela 3) e Gd^{3+} (Tabela 4) encontra-se em boa concordância, o que evidência um alto grau de pureza.

Tabela 2- Porcentagens de európio, carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos.

Complexos	%Eu		%C		%H		%N	
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
[Eu(Bz) ₃ fen]	21,8	21,2	56,9	56,9	3,3	3,5	4,0	4,1
[Eu(2-OHBz) ₃ fen]	20,3	18,9	53,3	54,3	3,1	3,5	3,7	4,8
[Eu(2-AcOBz) ₃ fen]	17,4	17,4	53,8	53,0	3,3	3,6	3,2	3,7
[Eu(4-OHBz) ₃ fen]	20,3	20,7	53,3	52,2	3,1	3,5	3,7	3,6
[Eu(4-AcOBz) ₃ fen]	17,4	16,9	53,8	50,7	3,3	4,0	3,2	3,3
[Eu(2-NH ₂ Bz) ₃ fen]	20,5	19,3	53,5	52,5	3,5	4,1	9,4	8,6
[Eu(2-AcNHBz) ₃ fen]	17,5	18,3	54,0	52,1	3,7	3,5	8,0	9,1
[Eu(4-NH ₂ Bz) ₃ fen]	20,5	19,4	53,5	51,0	3,5	3,8	9,4	8,1
[Eu(4-AcNHBz) ₃ fen]	17,5	16,5	54,0	52,5	3,7	4,0	8,0	8,0
[Eu(2-nBuOBz) ₃ fen]	16,6	16,3	59,2	58,5	5,2	5,2	3,0	3,7
[Eu(4-nBuOBz) ₃ fen]	16,6	16,5	59,2	59,0	5,2	5,1	3,0	3,0

Tabela 3- Porcentagens de térbio, carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos.

Complexos	%Tb		%C		%H		%N	
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
[Tb(Bz) ₃ fen]	22,6	21,6	56,4	56,3	3,3	3,2	3,9	3,9
[Tb(2-OHBz) ₃ fen]	21,1	20,5	52,8	53,0	3,0	3,2	3,7	3,5
[Tb(2-AcOBz) ₃ fen]	18,1	17,8	53,4	53,1	3,3	3,3	3,2	3,1
[Tb(4-OHBz) ₃ fen]	21,1	21,1	52,8	52,9	3,0	3,3	3,7	3,8
[Tb(4-AcOBz) ₃ fen]	18,1	17,7	53,4	52,8	3,3	3,2	3,2	3,4
[Tb(2-NH ₂ Bz) ₃ fen]	21,2	20,2	53,0	53,7	3,5	3,6	9,3	9,1
[Tb(2-AcNHBz) ₃ fen]	18,1	19,2	53,6	53,2	3,6	3,7	8,0	8,5
[Tb(4-NH ₂ Bz) ₃ fen]	21,2	19,0	53,0	51,8	3,5	3,3	9,3	8,9
[Tb(4-AcNHBz) ₃ fen]	18,1	18,0	53,6	52,4	3,6	3,7	8,0	7,6
[Tb(2-nBuOBz) ₃ fen]	17,3	16,8	58,8	59,4	5,1	5,3	3,0	3,1
[Tb(4-nBuOBz) ₃ fen]	17,3	17,2	58,8	58,6	5,1	5,0	3,0	3,2

Tabela 4- Porcentagens de gadolínio, carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos.

Complexos	%Gd		%C		%H		%N	
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
[Gd(Bz) ₃ fen]	22,4	22,2	56,5	56,2	3,3	3,2	4,0	3,8
[Gd (2-OHBz) ₃ fen]	21,0	20,8	52,9	52,5	3,1	3,2	3,7	3,9
[Gd (2-AcOBz) ₃ fen]	17,9	17,5	53,5	52,3	3,3	3,3	3,2	3,4
[Gd (4-OHBz) ₃ fen]	21,0	21,5	52,9	52,4	3,1	3,2	3,7	3,5
[Gd (4-AcOBz) ₃ fen]	17,9	18,6	53,5	52,0	3,3	3,4	3,2	3,0
[Gd (2-NH ₂ Bz) ₃ fen]	21,0	21,7	53,1	52,7	3,5	3,3	9,3	8,4
[Gd (2-AcNHBz) ₃ fen]	18,0	17,6	53,7	52,3	3,7	4,0	8,0	8,5
[Gd (4-NH ₂ Bz) ₃ fen]	21,0	20,9	53,1	52,9	3,5	3,5	9,3	8,7
[Gd (4-AcNHBz) ₃ fen]	18,0	19,3	53,7	53,1	3,7	3,8	8,0	8,6
[Gd (2-nBuOBz) ₃ fen]	17,1	17,9	58,9	57,8	5,1	4,9	3,0	3,2
[Gd (4-nBuOBz) ₃ fen]	17,1	17,5	58,9	58,3	5,1	4,9	3,0	3,3

4.3 Espectroscopia dos compostos de íons lantanídeos

4.3.1 ESPECTROSCOPIA DOS COMPLEXOS DO ÍON Gd^{3+}

4.3.1.1 Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos de Gd^{3+}

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos do íon Gd^{3+} , assim como para os ligantes livres a título de comparação, são mostrados nas Figuras 28 a 33. A banda de estiramento $\nu(C=O)$ no espectro IV do ácido encontra-se entre 1660 a 1768 cm^{-1} , enquanto que nos complexos a banda referente a este estiramento encontra-se no intervalo de 1606 a 1745 cm^{-1} , apresentando a banda de estiramento $\nu(C=O)$ significativamente deslocada ($19-87\text{ }cm^{-1}$) para região de menor frequência, indicando que a coordenação dos ligantes ao centro metálico está ocorrendo através dos átomos de oxigênio das carbonilas. E para a fenantrolina livre atribuiu-se a banda com número de onda próximo de 736 cm^{-1} , observando-se considerável deslocamento ($\sim 35\text{ }cm^{-1}$) quando se compara ao espectro do complexo.

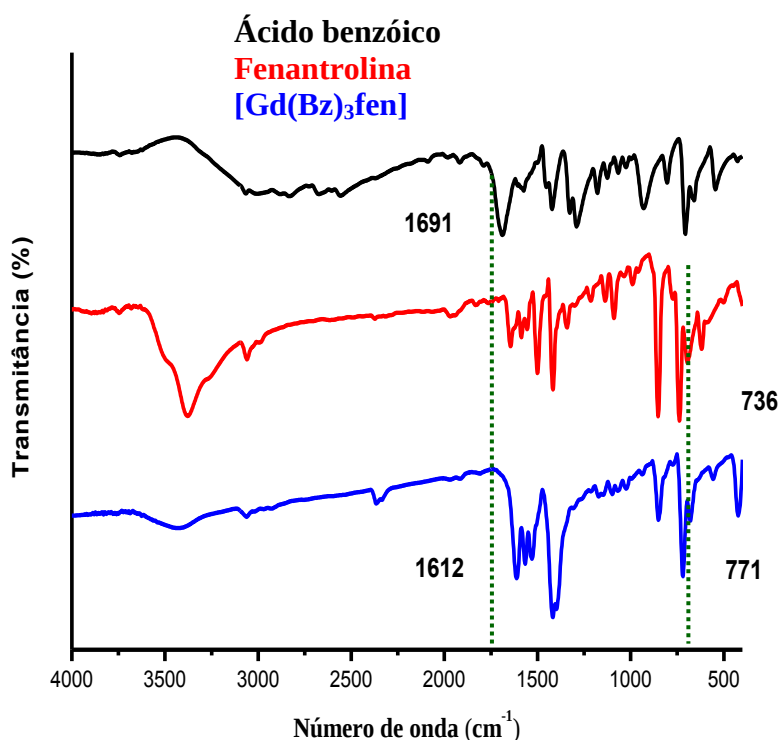


Figura 28- Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [Gd(Bz)₃fen].

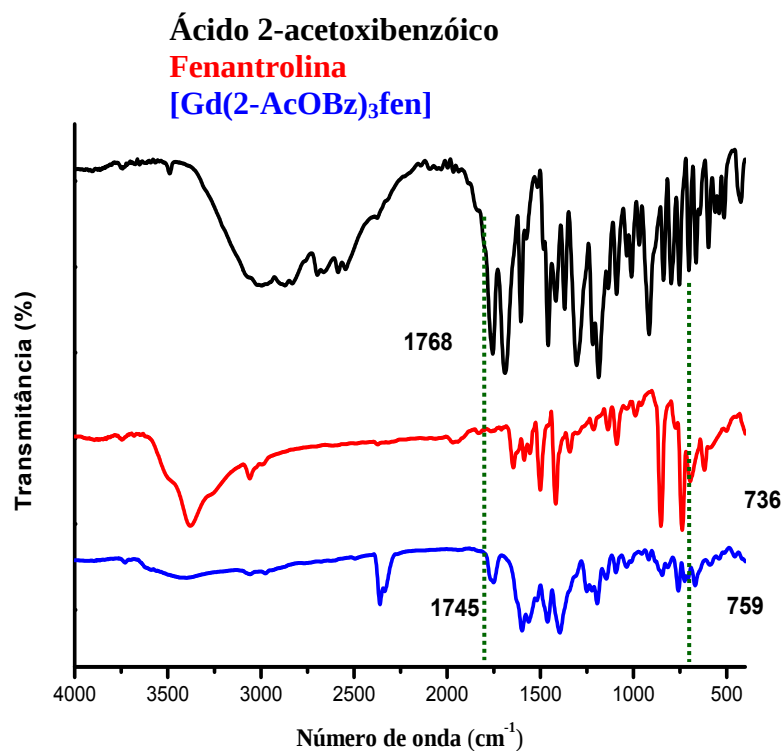
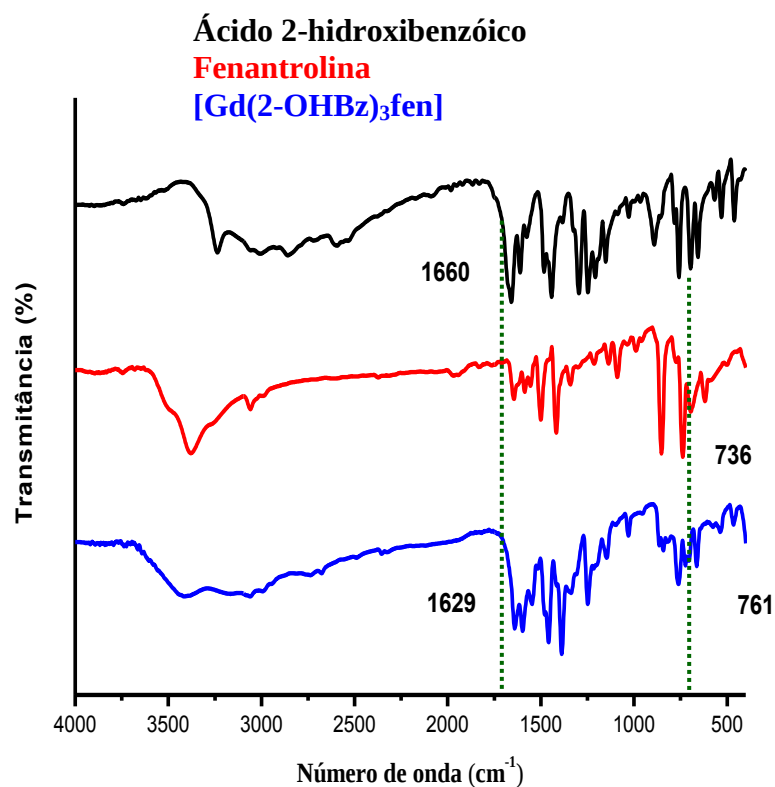


Figura 29- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Gd (2-OHBz)₃fen]; [Gd (2-AcOBz)₃fen].

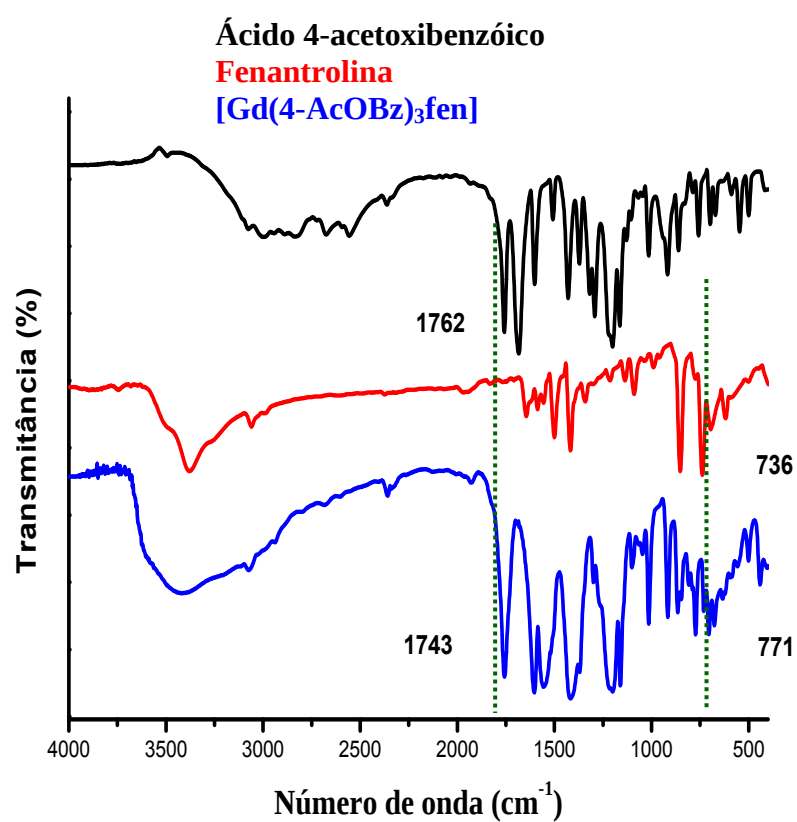
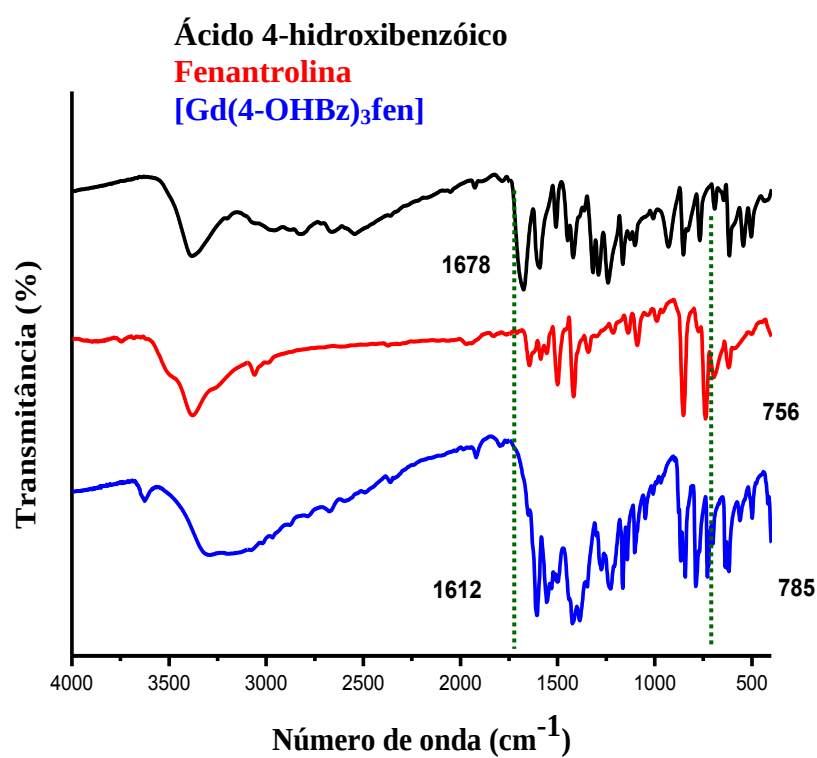


Figura 30- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos dos complexos [Gd (4-OHBz)₃fen]; [Gd (4-AcOBz)₃fen].

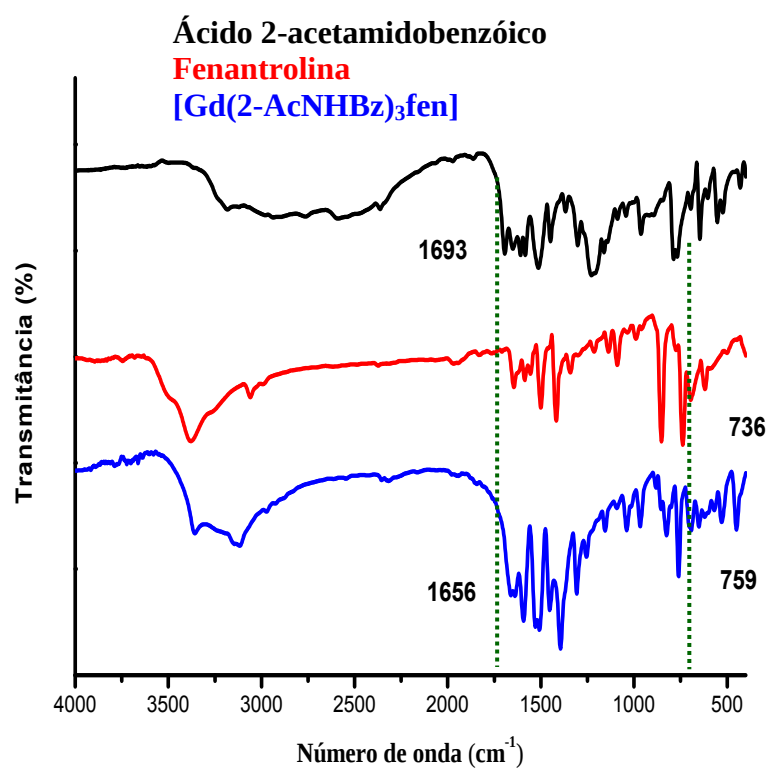
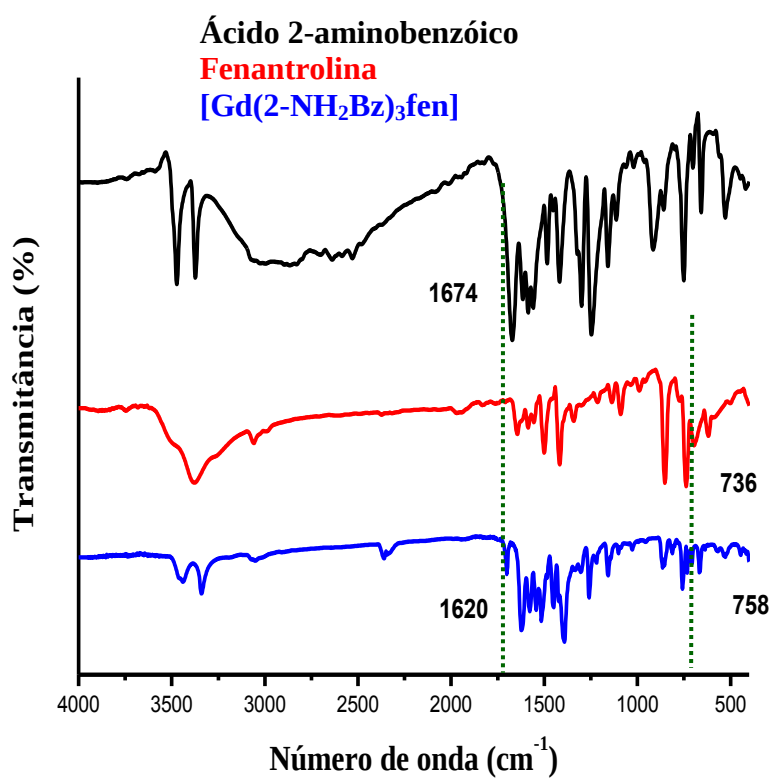


Figura 31: Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Gd (2-NH₂Bz)₃fen]; [Gd (2-AcNHBz)₃fen].

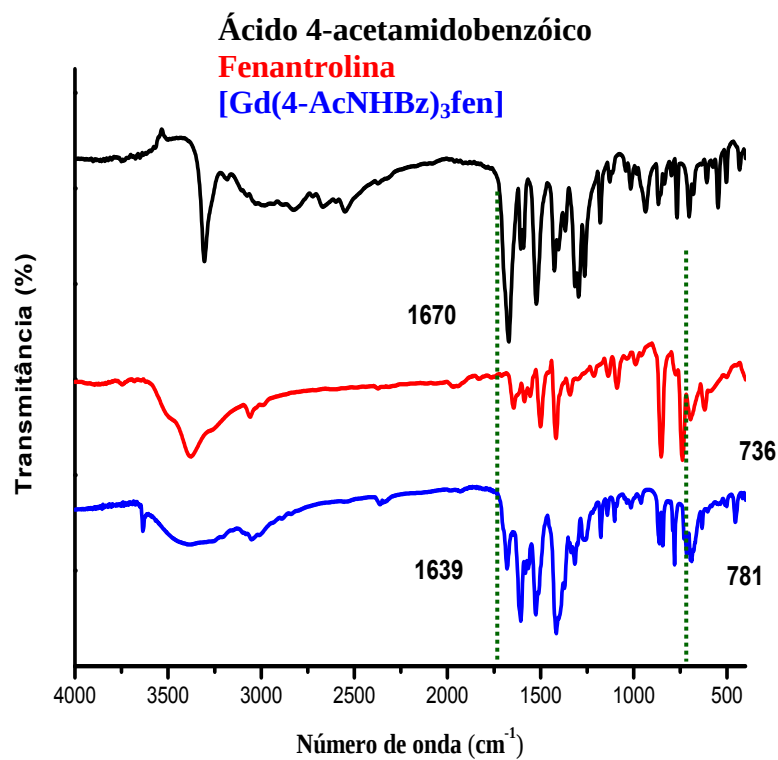
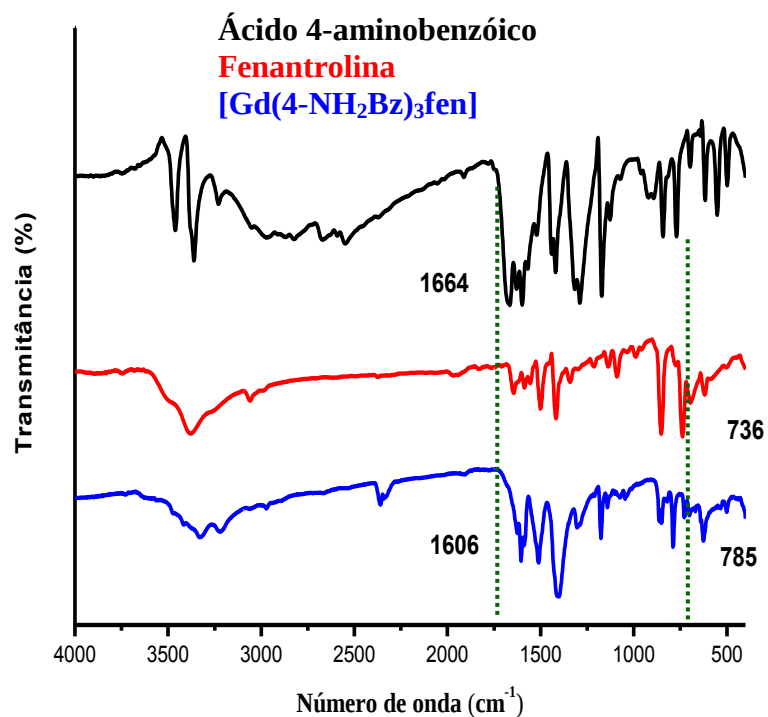


Figura 32: Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Gd (4-NH₂Bz)₃fen]; [Gd (4-AcNHBz)₃fen].

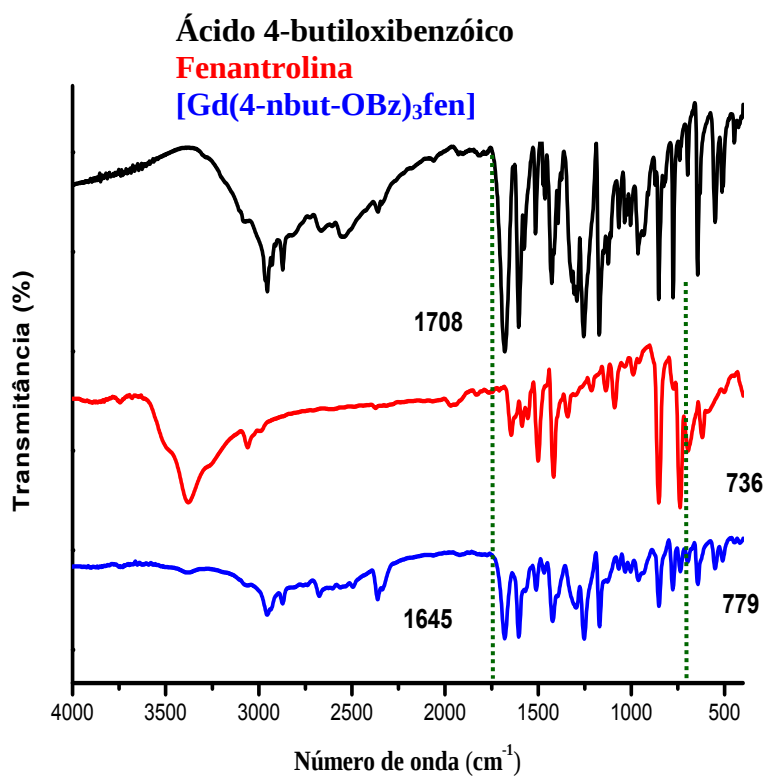
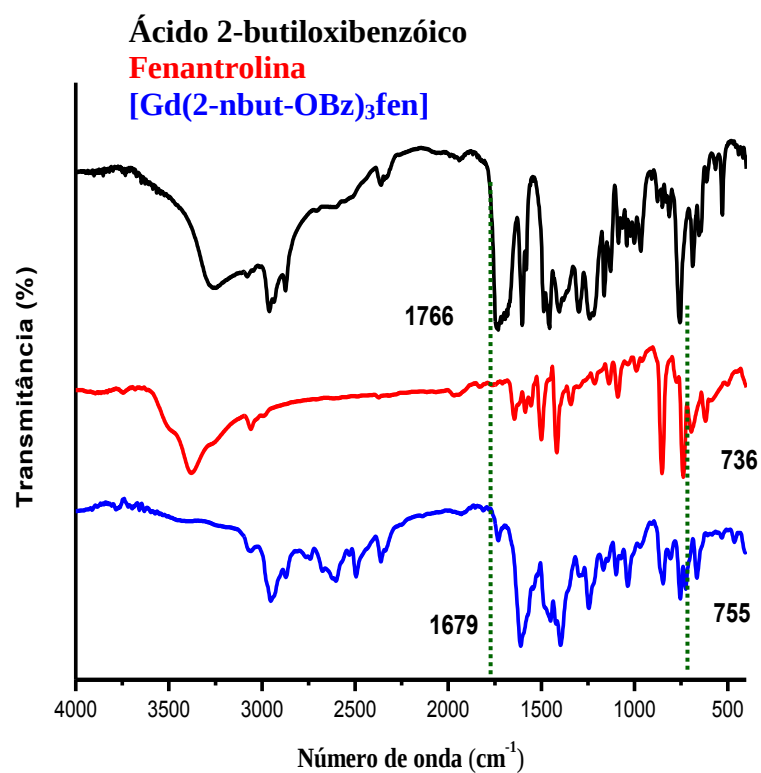


Figura 33: Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Gd (2-nBuOBz)₃fen], [Gd (4-nBuOBz)₃fen].

As principais bandas observadas nos espectros vibracionais utilizadas na caracterização dos complexos e suas atribuições encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5- Atribuições das principais frequências vibracionais dos ligantes e dos complexos do íon Gd^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1}).

Composto	$\nu C=O$ (cm^{-1})	$\nu C=N$ (cm^{-1})	$\Delta\nu C=O$ (cm^{-1})	$\Delta\nu C=N$ (cm^{-1})
[Gd(Bz) ₃ fen]	1612	771		
Ácido benzóico	1691	-	79	35
Fenantrolina	-	736		
[Gd(2-OHBz) ₃ fen]	1629	761		
Ácido 2-hidroxibenzóico	1660	-	31	25
Fenantrolina	-	736		
[Gd(2-AcOBz) ₃ fen]	1745	759		
Ácido 2-acetoxibenzóico	1768	-	23	23
Fenantrolina	-	736		
[Gd(4-OHBz) ₃ fen]	1612	785		
Ácido 4-hidroxibenzóico	1678	-	66	49
Fenantrolina	-	736		
[Gd(4-AcOBz) ₃ fen]	1743	771		
Ácido 4-acetoxibenzóico	1762	-	19	35
Fenantrolina	-	736		
[Gd(2-NH ₂ Bz) ₃ fen]	1620	758		
Ácido 2-aminobenzóico	1674	-	54	22
Fenantrolina	-	736		
[Gd(2-AcNHBz) ₃ fen]	1656	759		
Ácido 2-acetamidoibenzóico	1693	-	37	23
Fenantrolina	-	736		
[Gd(4-NH ₂ Bz) ₃ fen]	1606	785		
Ácido 4-aminobenzóico	1664	-	58	49
Fenantrolina	-	736		
[Gd(4-AcNHBz) ₃ fen]	1639	781		
4-acetamidobenzóico	1670	-	31	45
Fenantrolina	-	736		
[Gd(2-nBuOBz) ₃ fen]	1679	755		
2-butiloxibenzóico	1766	-	87	19
Fenantrolina	-	736		
[Gd(4-nBuOBz) ₃ fen]	1645	779		
4-butiloxibenzóico	1708	-	63	43
Fenantrolina	-	736		

Com base nos deslocamentos observados para os grupos carboxilatos em comparação com os correspondentes ácidos, são compatíveis com o modo de coordenação bidentado [8].

4.3.1.2 Espectros de reflectância dos complexos do íon Gd^{3+}

Os espectros de reflectância dos complexos do íon Gd^{3+} (Figuras 36-34) foram registrados na região espectral de 190 a 700 nm. Os espectros encontram-se sobrepostos para que se observe melhor que os perfis são bem semelhantes em toda faixa analisada. Também não se observa as bandas referentes às transições do íon Gd^{3+} .

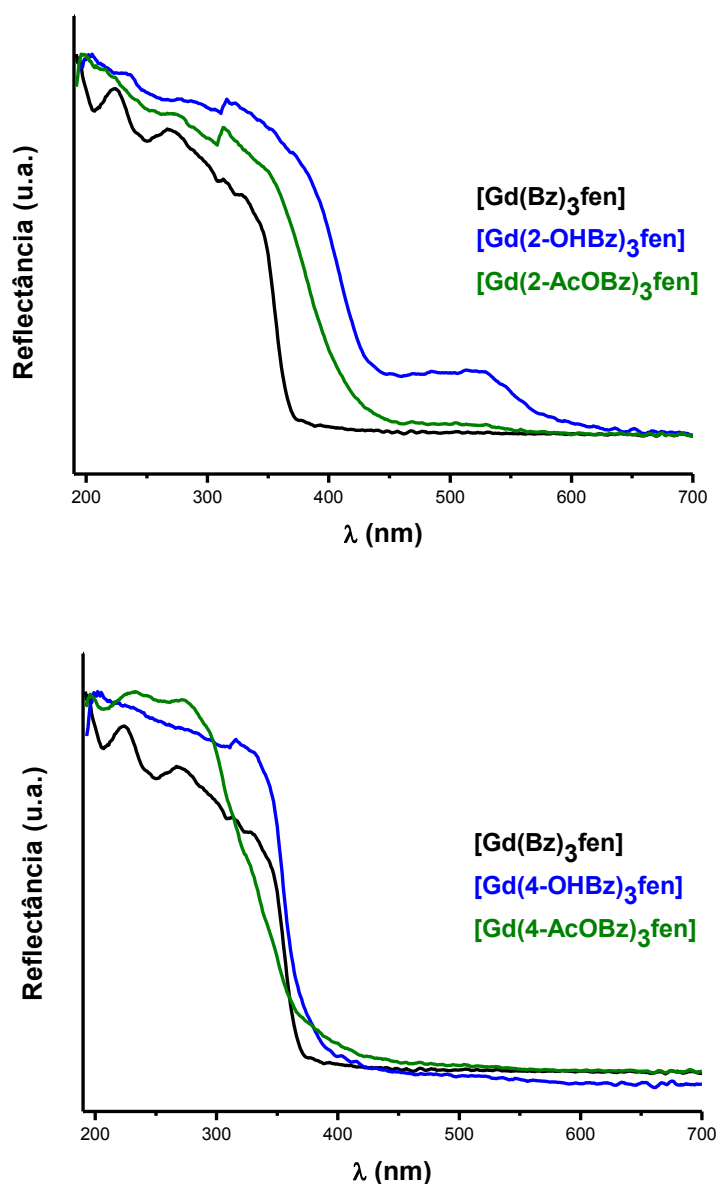


Figura 34- Espectros de reflectância dos complexos [Gd (Bz)₃fen]; [Gd (2-OHBz)₃fen]; [Gd (2-AcOBz)₃fen]; [Gd (4-OHBz)₃fen]; [Gd (4-AcOBz)₃fen].

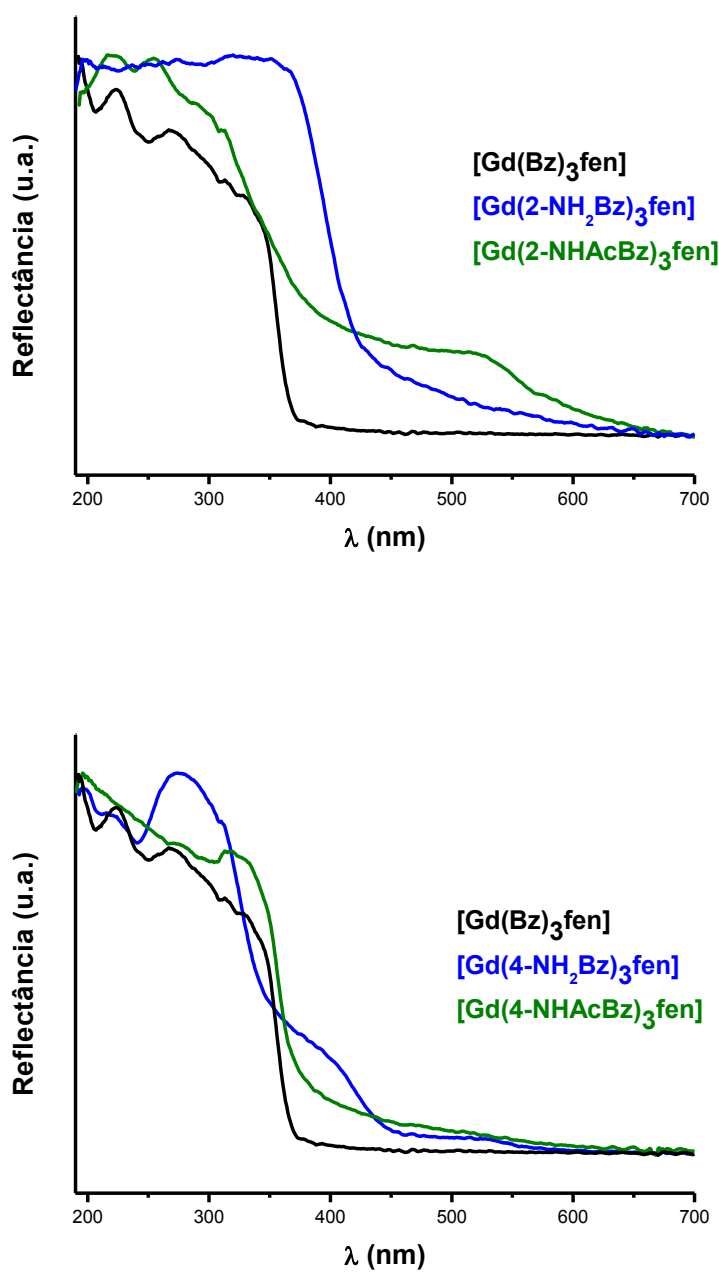


Figura 35- Espectros de reflectância dos complexos $[\text{Gd}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(2\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(2\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(4\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(4\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$.

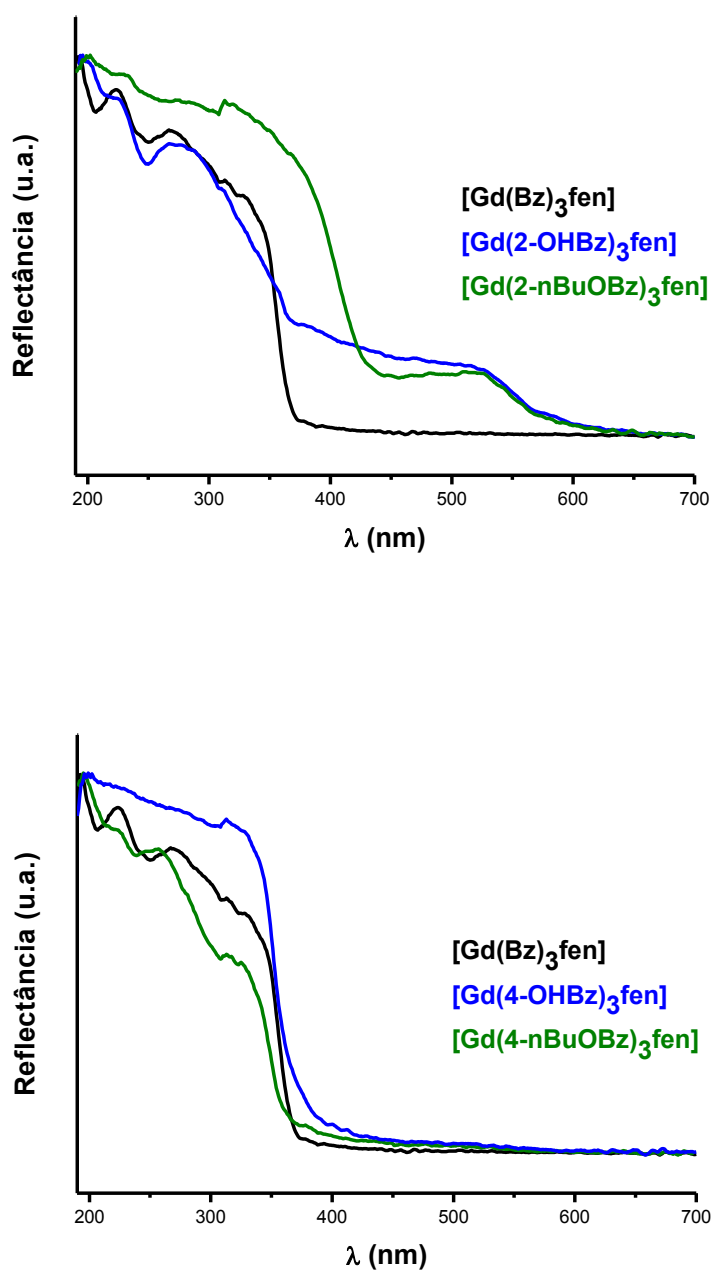


Figura 36- Espectros de reflectância dos complexos $[\text{Gd}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(2\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(2\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(4\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(4\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$.

Observa-se que, em todos os casos, a redução do caráter doador dos grupos $-\text{OH}$ e NH_2 mediante acetilação, torna os espectros de reflectância dos complexos acetilados mais semelhantes ao do complexo não substituído $[\text{Gd}(\text{Bz})_3\text{fen}]$. Este fato sugere uma forte influência dos efeitos eletrônicos dos grupos doadores sobre a posição dos estados singletos

excitados dos ligantes. Já a butilação do grupo OH na posição 2, gera um efeito oposto, provavelmente de caráter não eletrônico do substituinte, mas sim, de caráter estéreo.

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

Os espectros de emissão obtidos para os complexos de Gd^{3+} a temperatura de nitrogênio líquido foram registrados na região espectral de 420 a 730 nm, sendo as amostras excitadas em torno de 350 nm, região onde os ligantes 1,10-fenantrolina apresentam absorção intensa. Os espectros obtidos são mostrados nas Figuras 37 e 42.

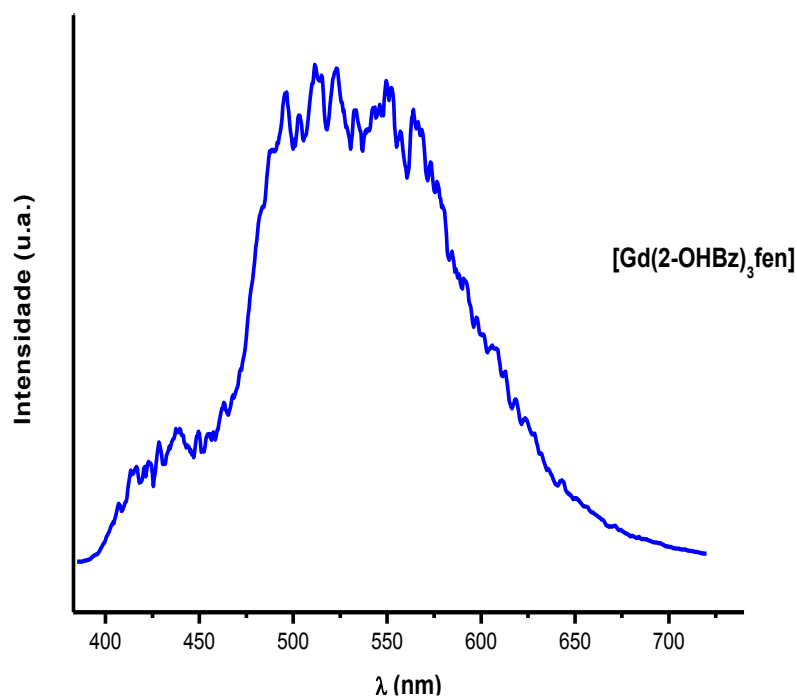


Figura 37- Espectro de emissão do complexo $[Gd(2-OHBz)_3fen]$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~ 350 nm.

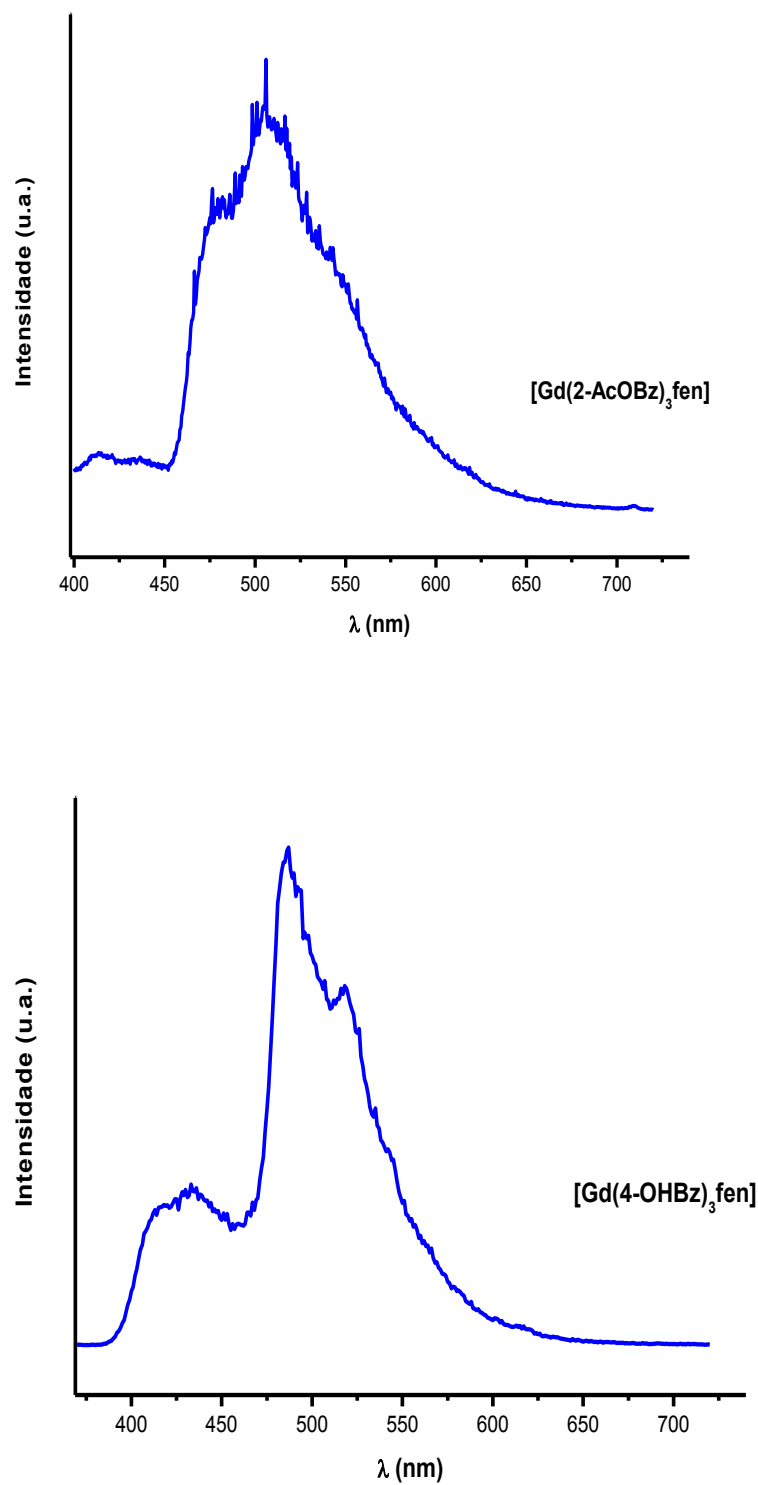


Figura 38- Espectros de emissão dos complexos $[\text{Gd}(\text{2-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(\text{4-OHBz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~ 350 nm.

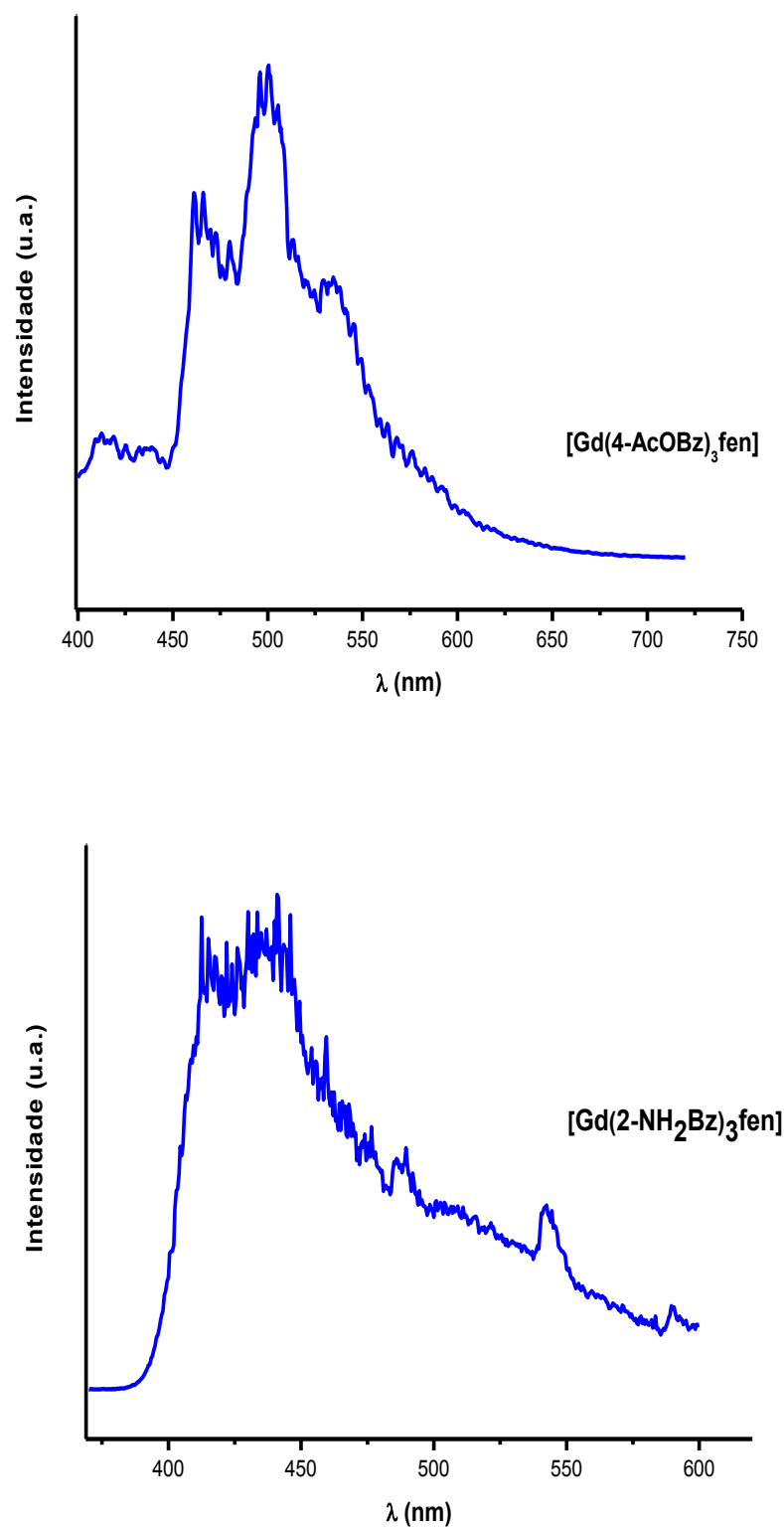


Figura 39- Espectros de emissão dos complexos $\text{Gd}(\text{4-AcOBz})_3\text{fen}$; $[\text{Gd}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3]\text{fen}$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~ 350 nm.

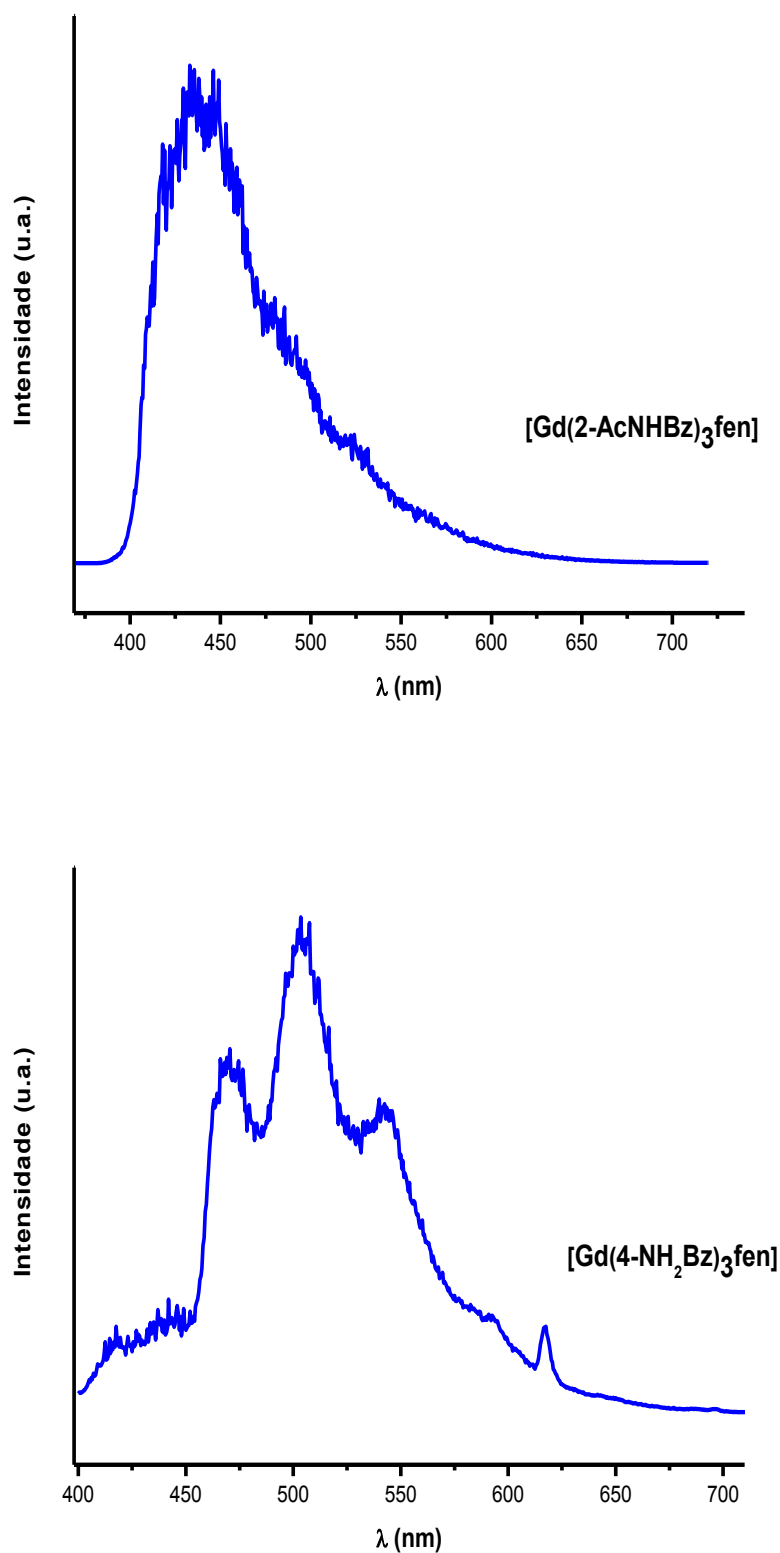


Figura 40- Espectros de emissão dos complexos $[Gd(2\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$; $[Gd(4\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~ 350 nm.

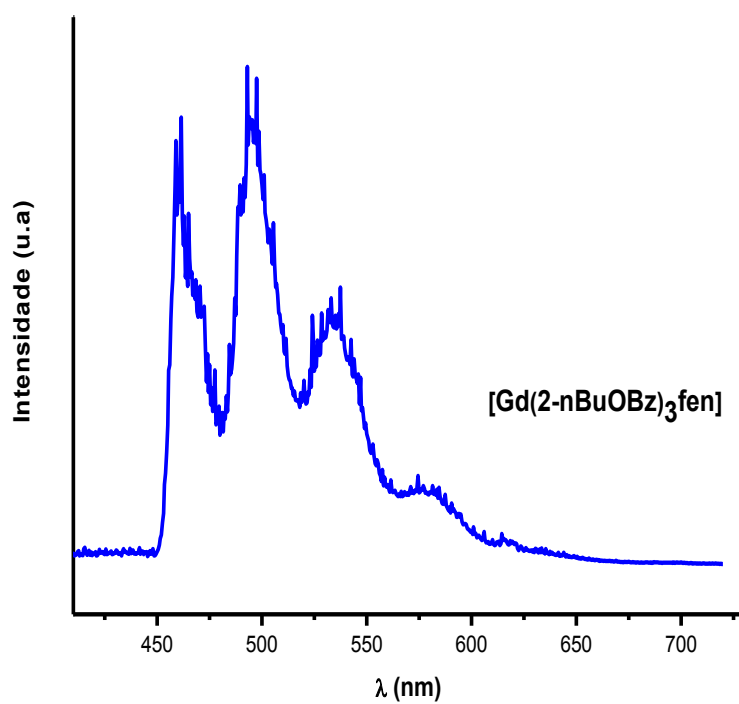
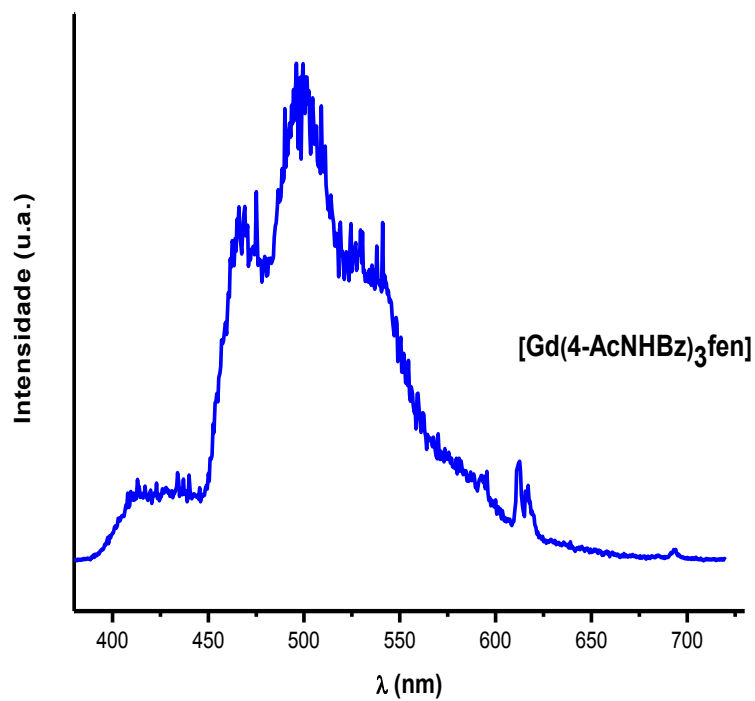


Figura 41- Espectros de emissão dos complexos $[\text{Gd}(\text{4-AcNHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Gd}(\text{2-nBuOBz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~ 350 nm.

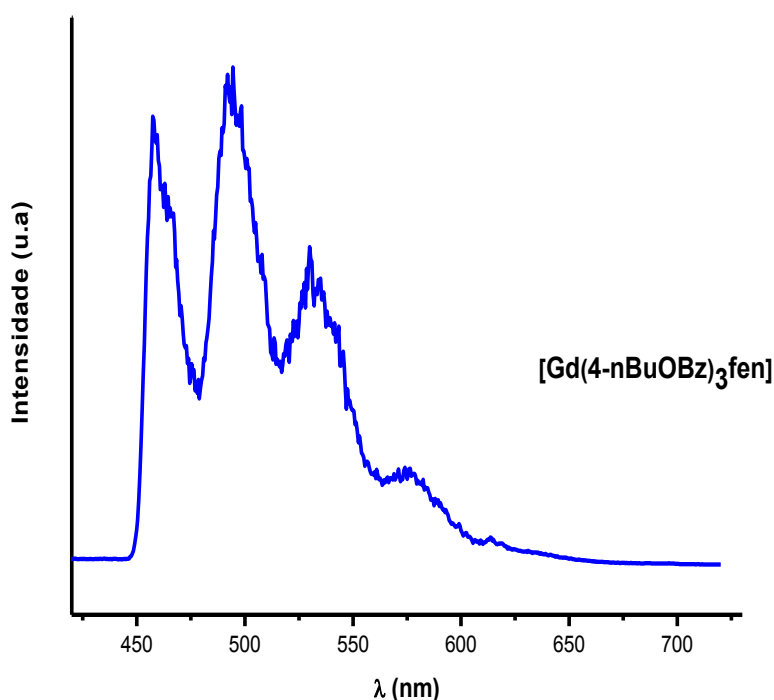


Figura 42- Espectros de emissão do complexo $[Gd(4-nBuOBz)_3fen]$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em ~ 350 nm.

Transferência de energia dos estados dos ligantes para os estados excitados do íon Gd^{3+} é praticamente inviável, visto que o primeiro estado excitado de menor energia $^6P_{7/2}$ do íon Gd^{3+} encontra-se em aproximadamente 32000 cm^{-1} , geralmente muito acima dos primeiros estados excitados dos ligantes comumente atuantes como antenas para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Portanto, os espectros de fosforescência dos complexos de Gd^{3+} podem ser utilizados para estimar a posição dos níveis de energia emissores nos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} já que o íon Gd^{3+} mimetiza o efeito gerado por aqueles íons emissores nos estados intraligantes.

Como podem ser observados, os espectros apresentam bandas largas em toda região espectral. As bandas de menores intensidades no intervalo de 400 a 460 nm podem estar associadas as transições partindo dos estados tripletos localizados sobre os ligantes benzoatos, enquanto aquelas localizadas no intervalo espectral de ~ 460 a ~ 600 nm, devem estar associadas a transições partindo dos estados tripletos localizados nos ligantes 1,10-fenantrolina [11]. A presença dessas bandas indica altas taxas de povoamento dos estados tripletos a partir dos primeiros estados singletos excitados, via cruzamento intersistema.

Esses espectros foram utilizados para estimar as energias dos estados tripletos de menor energia (localizados sobre os ligantes 1,10-fenantrolina). Estas energias foram determinadas como sendo aquelas atribuídas às transições 0-0 fônon, correspondentes às regiões de maior energia, conforme indicado nas figuras acima.

Os dados da Tabela 6, referentes aos valores das energias dos estados excitados dos ligantes utilizados, indicam que, em todos os compostos, as energias dos estados tripleto dos ligantes encontram-se acima e em boa condição de ressonância com os estados emissores de ambos os íons Eu^{3+} $^5\text{D}_0$ (17271 cm^{-1}) e $^5\text{D}_1$ (18797 cm^{-1}) e Tb^{3+} $^5\text{D}_4$ ($\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$). Sendo assim, em princípio, as posições desses estados de energia dos ligantes seriam favoráveis para o processo eficiente de transferência de energia intramolecular ligante- Eu^{3+} e ligante- Tb^{3+} nos complexos a que se referem [12,13].

Não se observam grandes variações nas posições dos primeiros estados tripletos com os grupos substituintes, o que sugere que os mesmos encontram-se localizados sobre os ligantes 1,10-fenantrolina. Em média, observa-se que os complexos contendo substituintes O-doadores apresentam energias para os estados tripletos inferiores àqueles contendo N-doadores, sendo exceções os complexos O-butilados.

Tabela 6- Energia do estado tripleto excitado dos ligantes nos complexos do íon Gd^{3+} .

Complexos	Estado tripleto T_1 (cm^{-1})
[Gd(2-OHBz) ₃ fen]	21786
[Gd(2-AcOBz) ₃ fen]	22123
[Gd(4-OHBz) ₃ fen]	21645
[Gd(4-AcOBz) ₃ fen]	22421
[Gd(2-NH ₂ Bz) ₃ fen]	25706
[Gd(2-AcNHBz) ₃ fen]	25575
[Gd(4-NH ₂ Bz) ₃ fen]	22075
[Gd(4-AcNHBz) ₃ fen]	22321
[Gd(2-nBuOBz) ₃ fen]	22271
[Gd(4-nBuOBz) ₃ fen]	22371

Os resultados acima sugerem que as taxas de transferência de energia ligante $\rightarrow$ metal (vide seção 2.5) mais relevantes para as propriedades fotofísicas dos complexos dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} com ligantes benzoatos e 1,10-fenantrolina não devam ser altamente influenciadas pelos grupos substituintes doadores de elétrons.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DOS COMPLEXOS DO ÍON Tb^{3+}

4.3.2.1 Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos do íon Tb^{3+}

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos do íon Tb^{3+} estão sobrepostos aos ligantes livres a título de comparação, são mostrados nas Figuras 43 a 48. Observa-se que ocorre um deslocamento para regiões de menor frequência, o que se atribui a banda de estiramento $\nu(C=O)$ do ácido, indicando que a coordenação deste ao centro metálico está ocorrendo através dos átomos de oxigênio da carbonila. E para a fenantrolina livre atribuiu-se a banda com número de onda próximo de 736 cm^{-1} , observando-se considerável deslocamento quando se compara ao espectro do complexo. A banda associada ao modo vibracional de estiramento do anel $\nu(C=C, C=N)$ da fenantrolina sofreu um deslocamento para regiões de maior frequência, indicando a coordenação aos íons lantanídeos através dos átomos de nitrogênio.

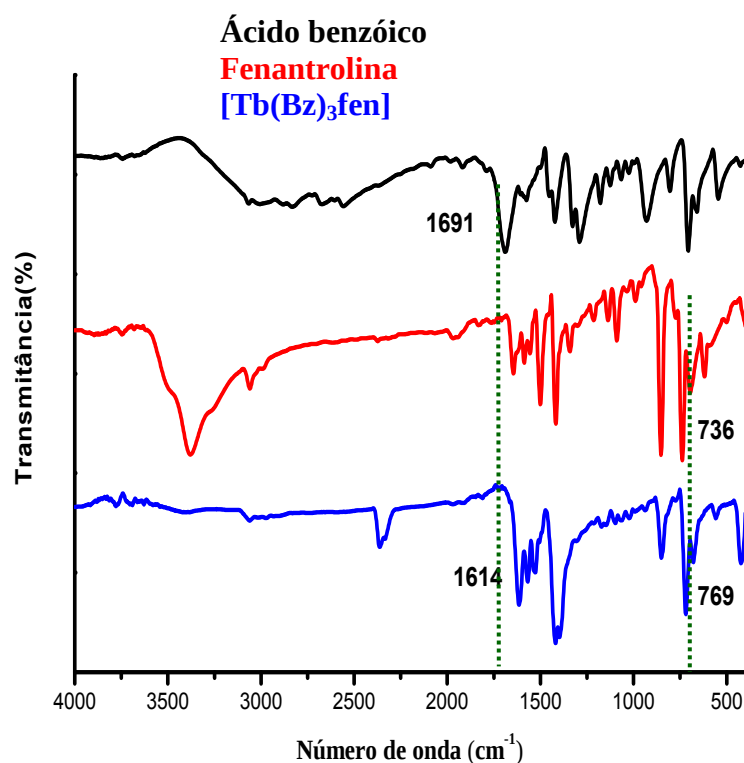


Figura 43- Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [Tb(Bz)₃fen].

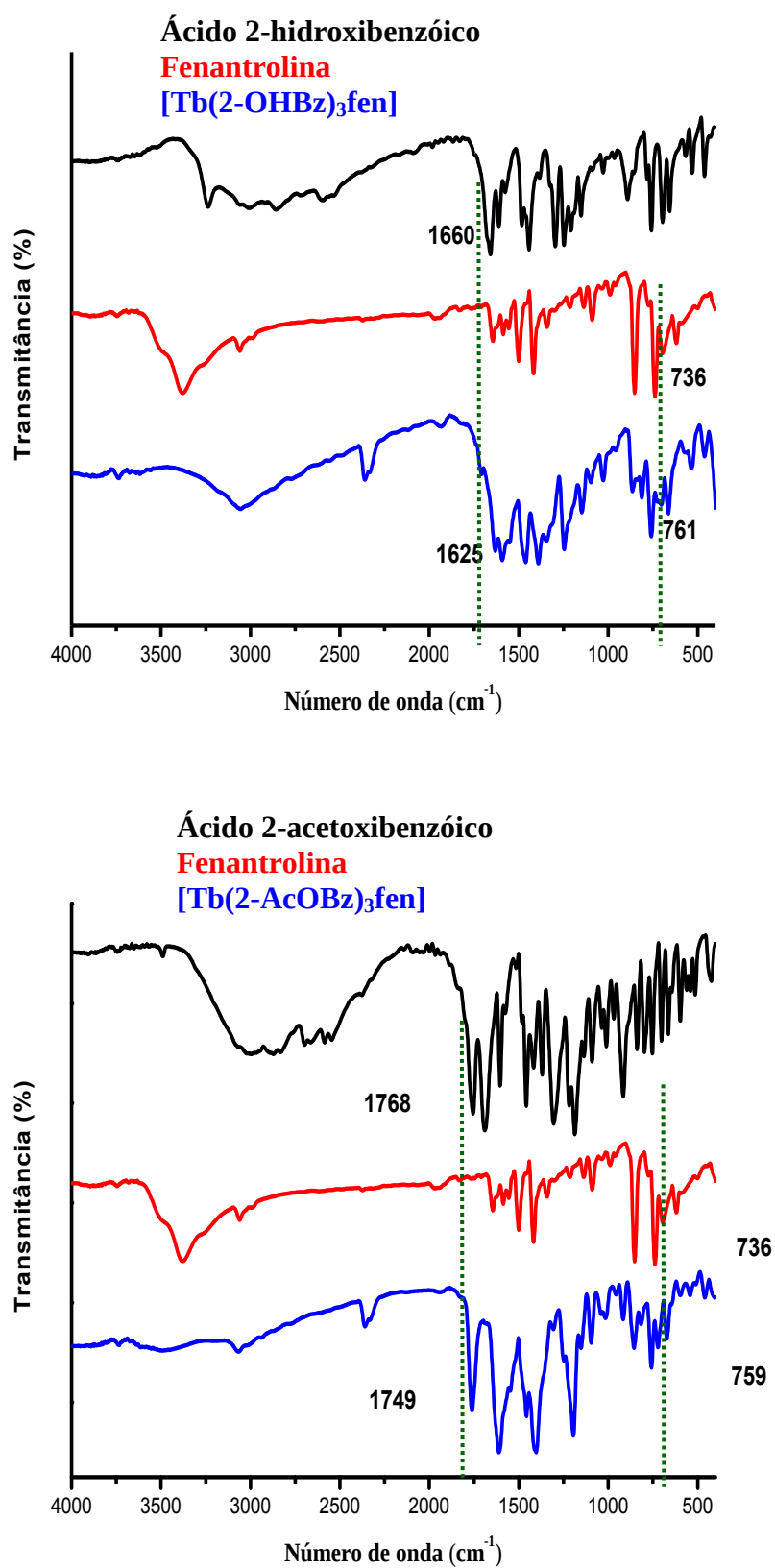


Figura 44- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Tb(2-OHBz)₃fen]; [Tb(2-AcOBz)₃fen].

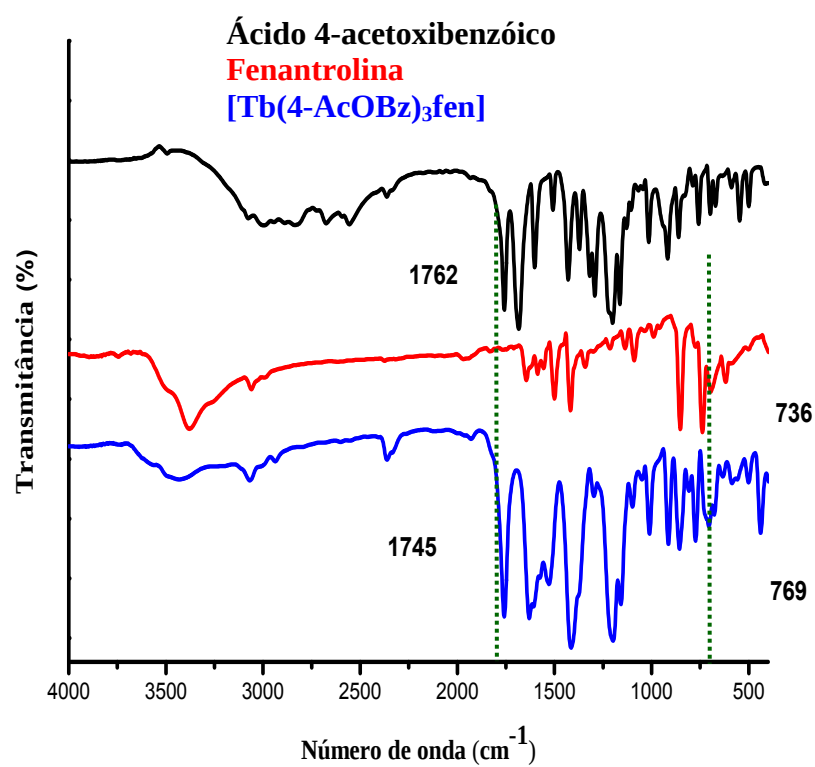
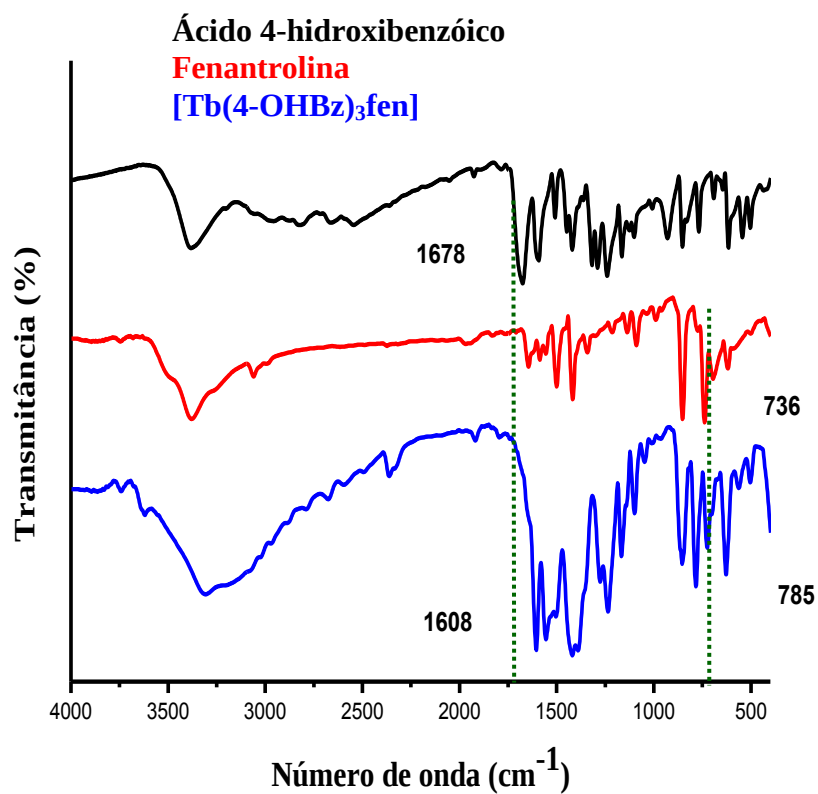


Figura 45- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Gd (4-OHBz)₃fen]; [Gd (4-AcOBz)₃fen].

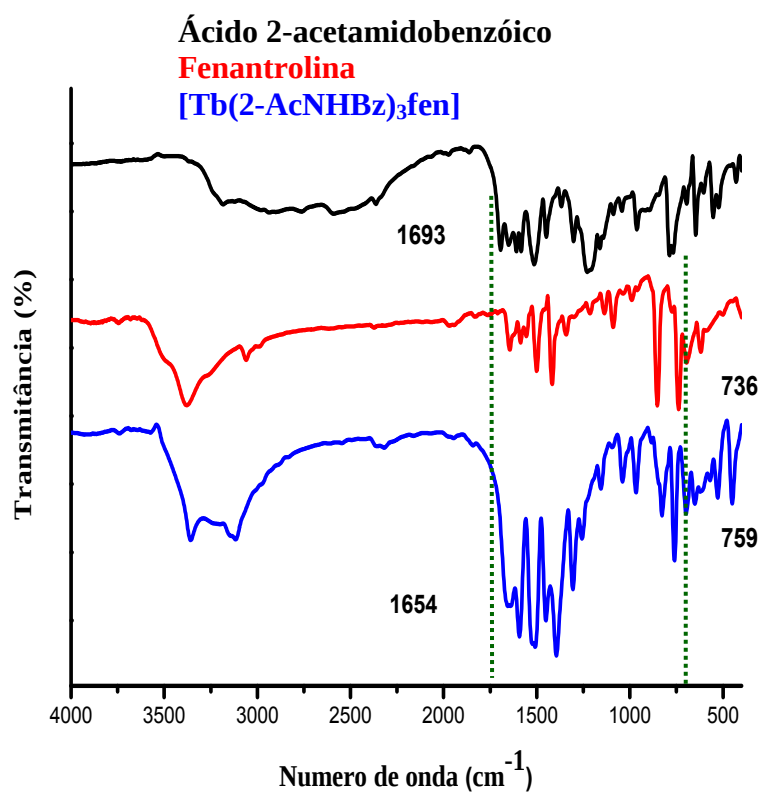
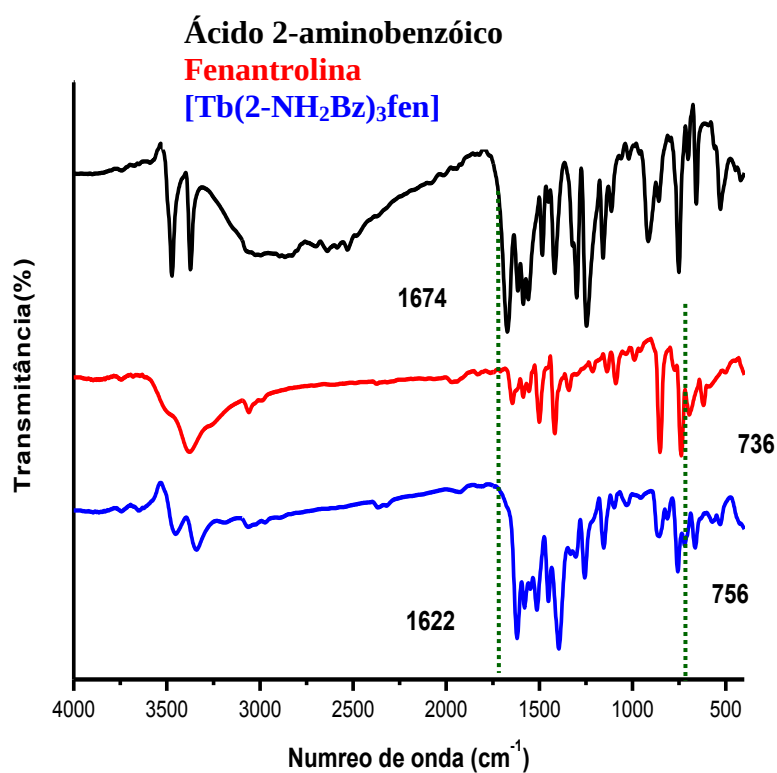


Figura 46- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Tb(2-NH₂Bz)₃fen]; [Tb(2-AcNHBz)₃fen].

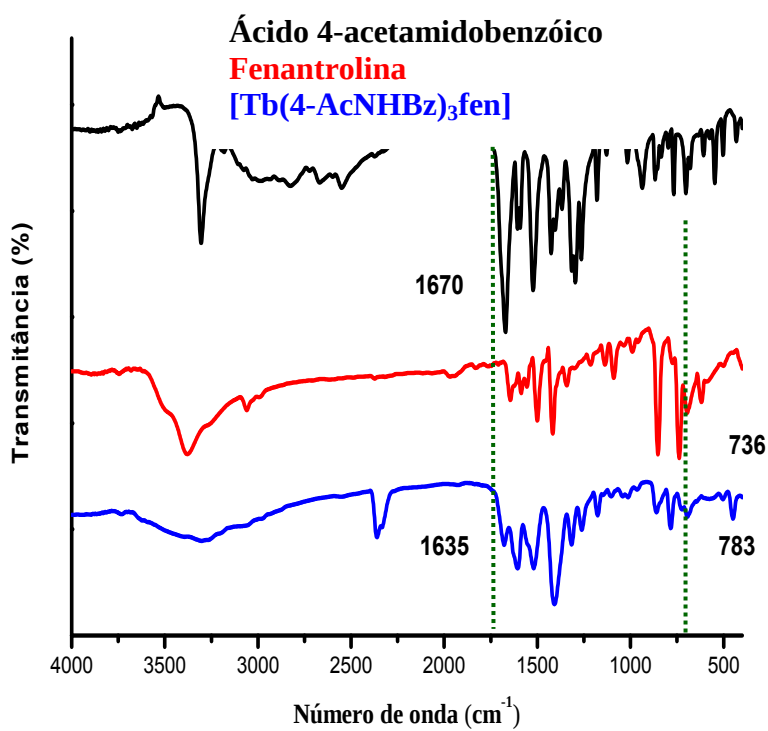
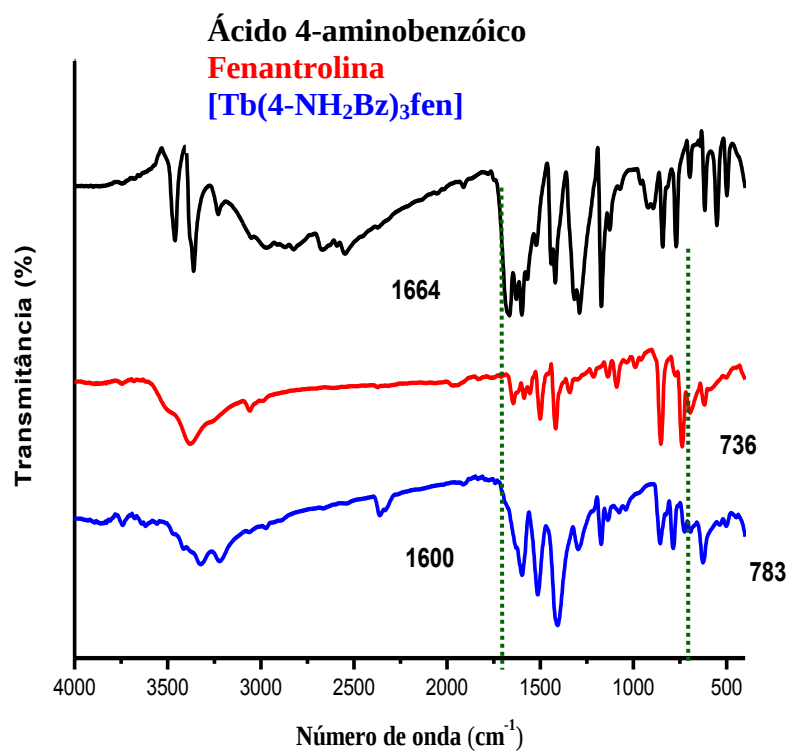


Figura 47- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Tb(4-NH₂Bz)₃fen]; [Tb(4-AcNHBz)₃fen].

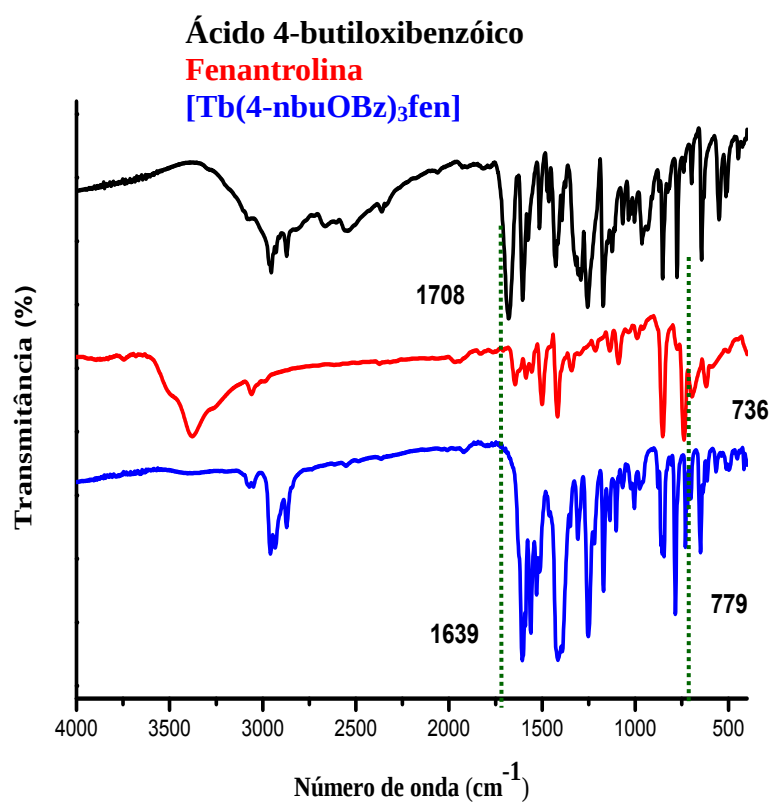
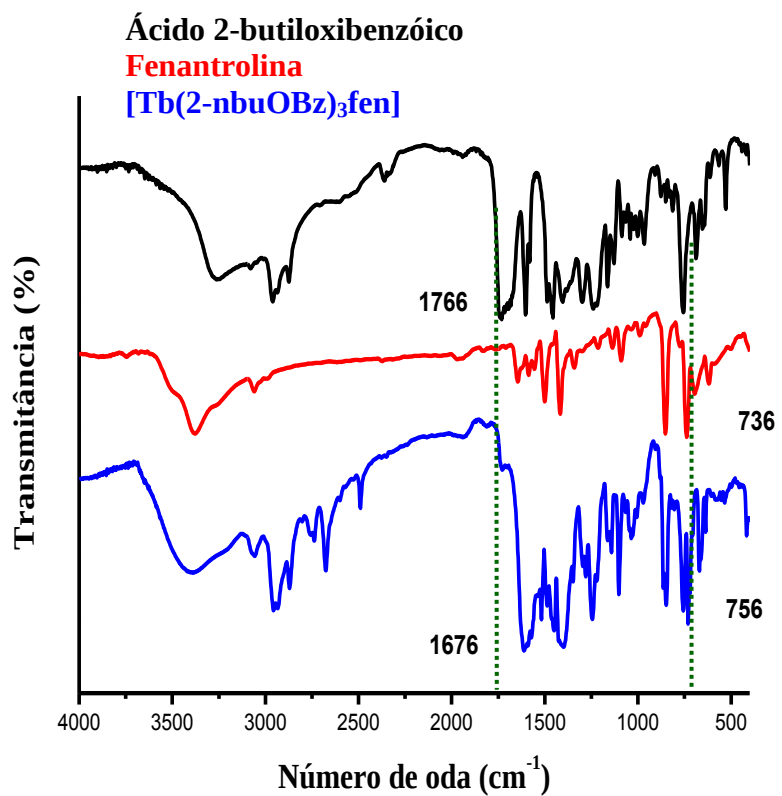


Figura 48- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Tb(2-nBuOBz)₃fen], [Tb(4-nBuOBz)₃fen].

As principais bandas observadas nos espectros vibracionais utilizadas na caracterização dos complexos e suas atribuições encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7- Atribuições das principais frequências vibracionais dos ligantes e dos complexos do íon Tb^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1}).

Composto	$\nu C=O$ (cm^{-1})	$\nu C=N$ (cm^{-1})	$\Delta\nu C=O$ (cm^{-1})	$\Delta\nu C=N$ (cm^{-1})
[Tb(Bz) ₃ fen]	1614	769		
Ácido benzóico	1691	-	77	33
Fenantrolina	-	736		
[Tb (2-OHBz) ₃ fen]	1625	761		
Ácido 2-hidroxibenzóico	1660	-	35	25
Fenantrolina	-	736		
[Tb (2-AcOBz) ₃ fen]	1749	759		
Ácido 2-acetoxibenzóico	1768	-	19	23
Fenantrolina	-	736		
[Tb(4-OHBz) ₃ fen]	1608	785		
Ácido 4-hidroxibenzóico	1678	-	70	49
Fenantrolina	-	736		
[Tb (4-AcOBz) ₃ fen]	1745	771		
Ácido 4-acetoxibenzóico	1762	-	19	35
Fenantrolina	-	736		
[Tb (2-NH ₂ Bz) ₃ fen]	1620	756		
Ácido 2-aminobenzóico	1674	-	54	20
Fenantrolina	-	736		
[Tb (2-AcNHBz) ₃ fen]	1653	759		
Ácido 2-acetamidoibenzóico	1693	-	40	23
Fenantrolina	-	736		
[Tb (4-NH ₂ Bz) ₃ fen]	1600	783		
Ácido 4-aminobenzóico	1664	-	64	47
Fenantrolina	-	736		
[Tb (4-AcNHBz) ₃ fen]	1635	783		
4-acetamidobenzóico	1670	-	35	47
Fenantrolina	-	736		
[Tb (2-nBuOBz) ₃ fen]	1676	756		
2-butiloxibenzóico	1766	-	90	20
Fenantrolina	-	736		
[Tb (4-nBuOBz) ₃ fen]	1639	779		
4-butiloxibenzóico	1708	-	69	43
Fenantrolina	-	736		

Os deslocamentos observados para os complexos de Tb^{3+} são bastante similares aos dos correspondentes complexos de Gd^{3+} , sugerindo que são isoestruturais.

4.3.2.2 Espectros de reflectância dos complexos do íon Tb^{3+}

Os espectros de reflectância dos complexos do íon Tb^{3+} (Figuras 49-51), registrados na região espectral de 190 a 700 nm, são mostrados abaixo.

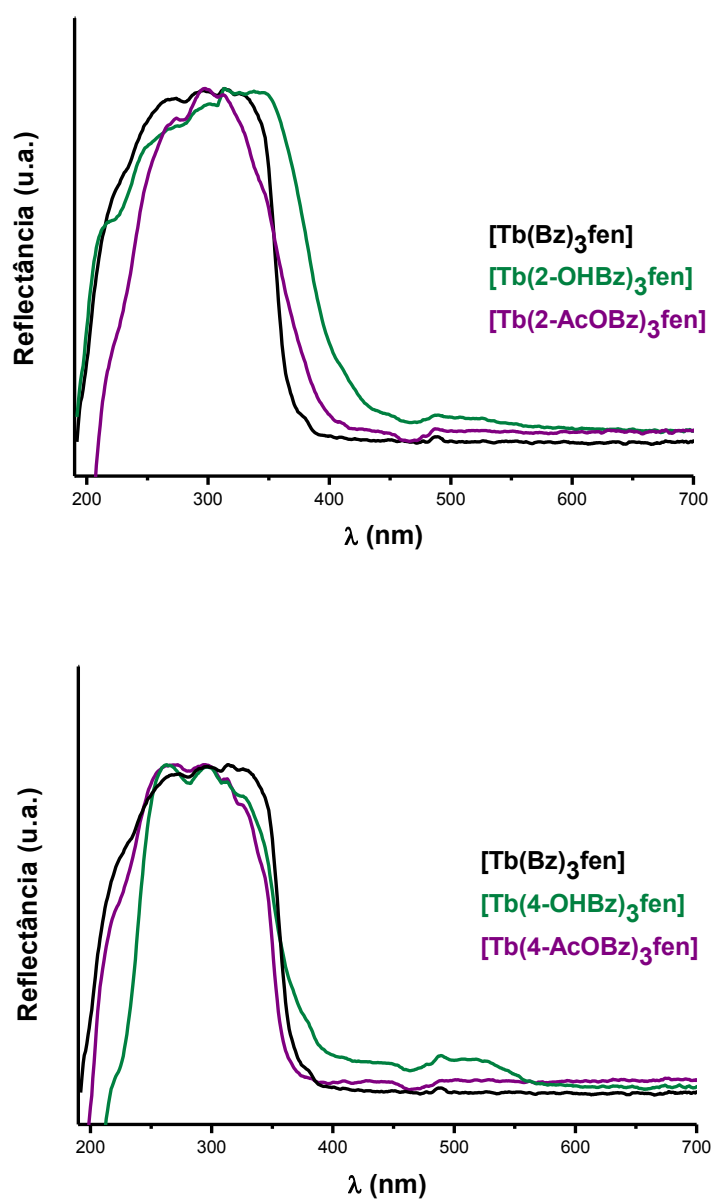


Figura 49- Espectros de reflectância dos complexos $[\text{Tb}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(2\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(2\text{-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(4\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(4\text{-AcOBz})_3\text{fen}]$.

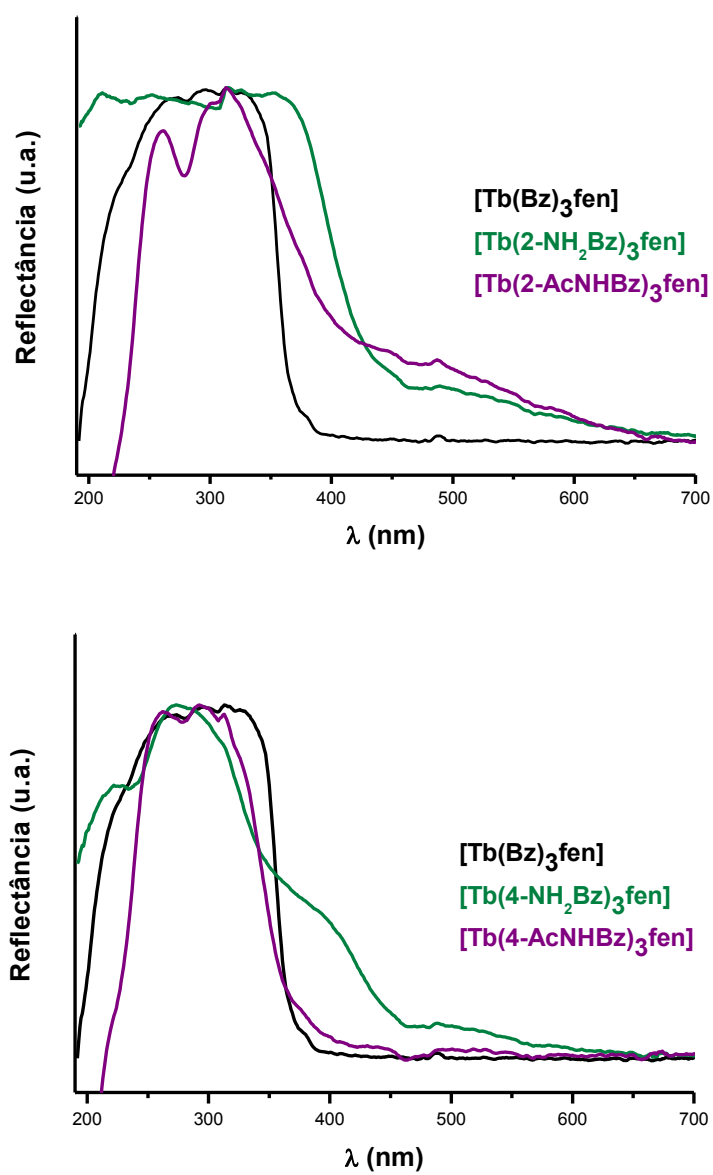


Figura 50- Espectros de reflectância dos complexos $[\text{Tb}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(2\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(2\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(4\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(4\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$.

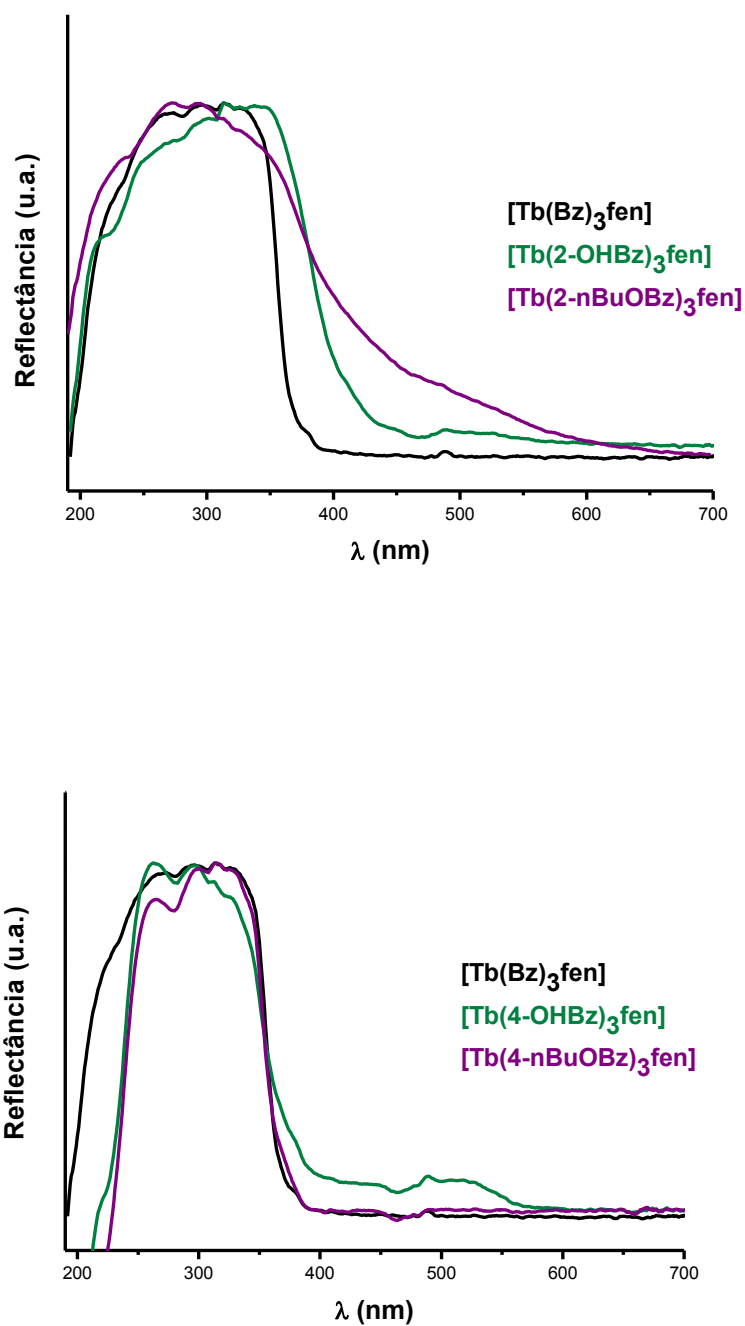


Figura 51- Espectros de reflectância dos complexos $[\text{Tb}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb} (2\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(2\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb} (4\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(4\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$.

Conforme se observa nas Figuras 49 a 51, os perfis espectrais dos complexos de Tb^{3+} são bastante similares aos correspondentes complexos de Gd^{3+} , indicando que possuem estruturas moleculares similares.

4.3.2.3 Espectros de emissão dos complexos do íon Tb^{3+}

Para os espectros de emissão do íon Tb^{3+} , as principais transições eletrônicas são aquelas oriundas dos níveis emissores $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_3$ e principalmente do nível $^5\text{D}_4$ para os níveis $^7\text{F}_J$. A diferença de energia entre o nível emissor $^5\text{D}_4$ e o nível $^7\text{F}_0$ ($\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$) diminui os processos de decaimento não radiativos. Assim, os espectros de emissão dos complexos do íon Tb^{3+} exibem principalmente as bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-6$) [14].

Os espectros de emissão dos compostos do íon Tb^{3+} no estado sólido foram registrados no intervalo de 450 a 720 nm, com excitação realizada via transição intraligante ($\sim 330 \text{ nm}$), relacionada às transições $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ em temperatura de nitrogênio líquido e estão apresentados nas Figuras 52 e 57. Nestes espectros, são observadas as bandas de emissão finas referentes às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3, 2, 1$, e 0), apresentando a banda atribuída à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em $\sim 545 \text{ nm}$ como a mais intensa, podendo ser verificado também a ausência das emissões atribuídas aos ligantes, indicando uma transferência de energia intramolecular eficiente do ligante para o íon Tb^{3+} , pois nestes compostos as energias dos estados tripleto T_1 dos ligantes encontram-se acima do nível emissor $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} . Assim, esse estado excitado do ligante alcança uma posição favorável ao processo de transferência de energia intramolecular ligante $\rightarrow$ íon Tb^{3+} aumentando as taxas de transferência e minimizando os processos de retro-transferência de energia [17].

Em geral, os processos de sensibilização para os complexos de Tb^{3+} pela irradiação ultravioleta são semelhantes àqueles dos complexos de Eu^{3+} . Entretanto, é necessário que o estado tripleto do ligante se localize em região de maior energia ou em ressonância com o primeiro nível emissor $^5\text{D}_4$ ($\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$) do íon térbio [15]. A transferência de energia intramolecular de um ligante para o íon Tb^{3+} é mais favorecida quando a diferença de energia entre o estado T do ligante e o primeiro estado emissor $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} for maior que 2000 cm^{-1} [16].

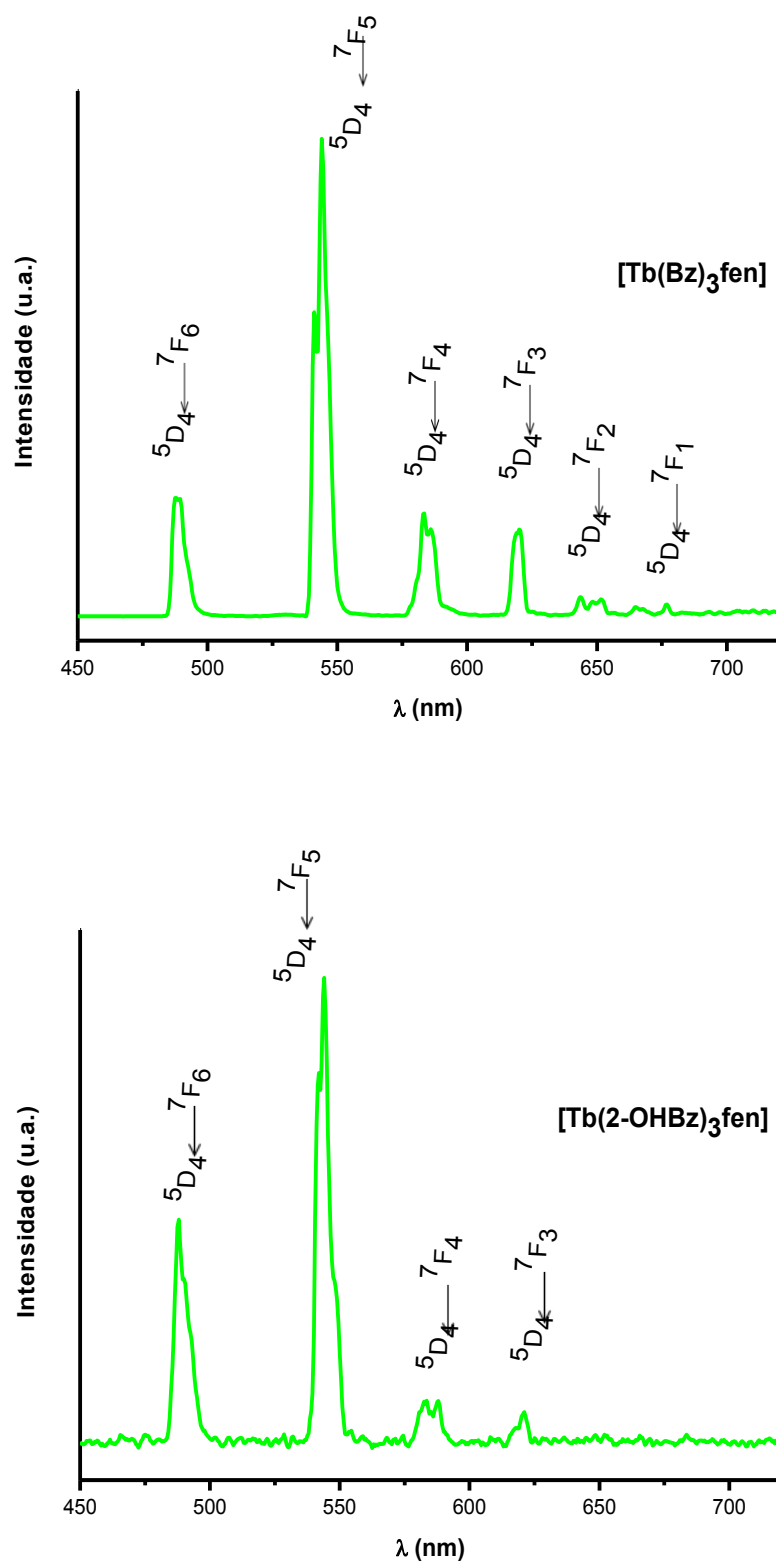


Figura 52- Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(2\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

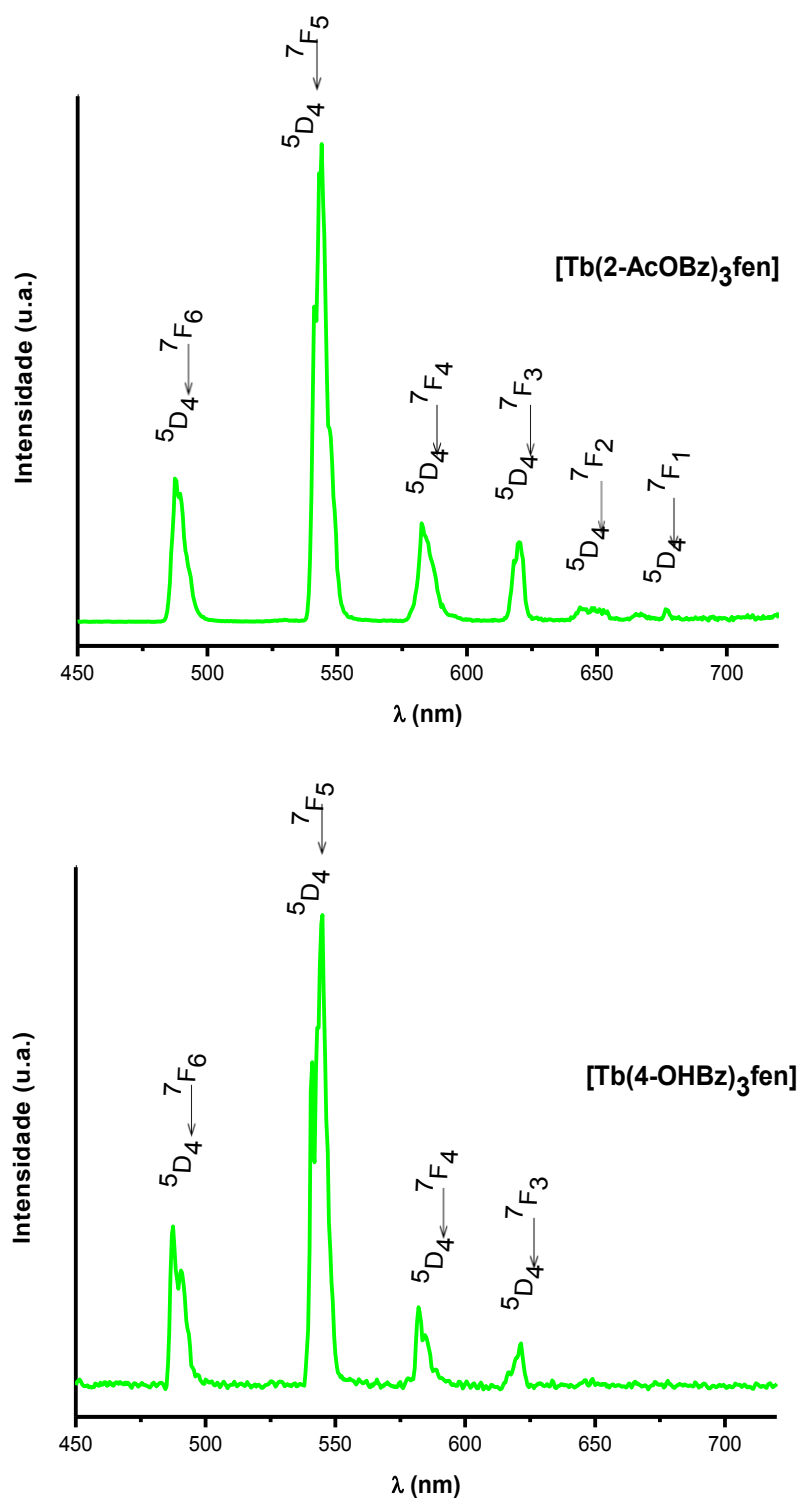


Figura 53- Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}(\text{2-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{4-OHBz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

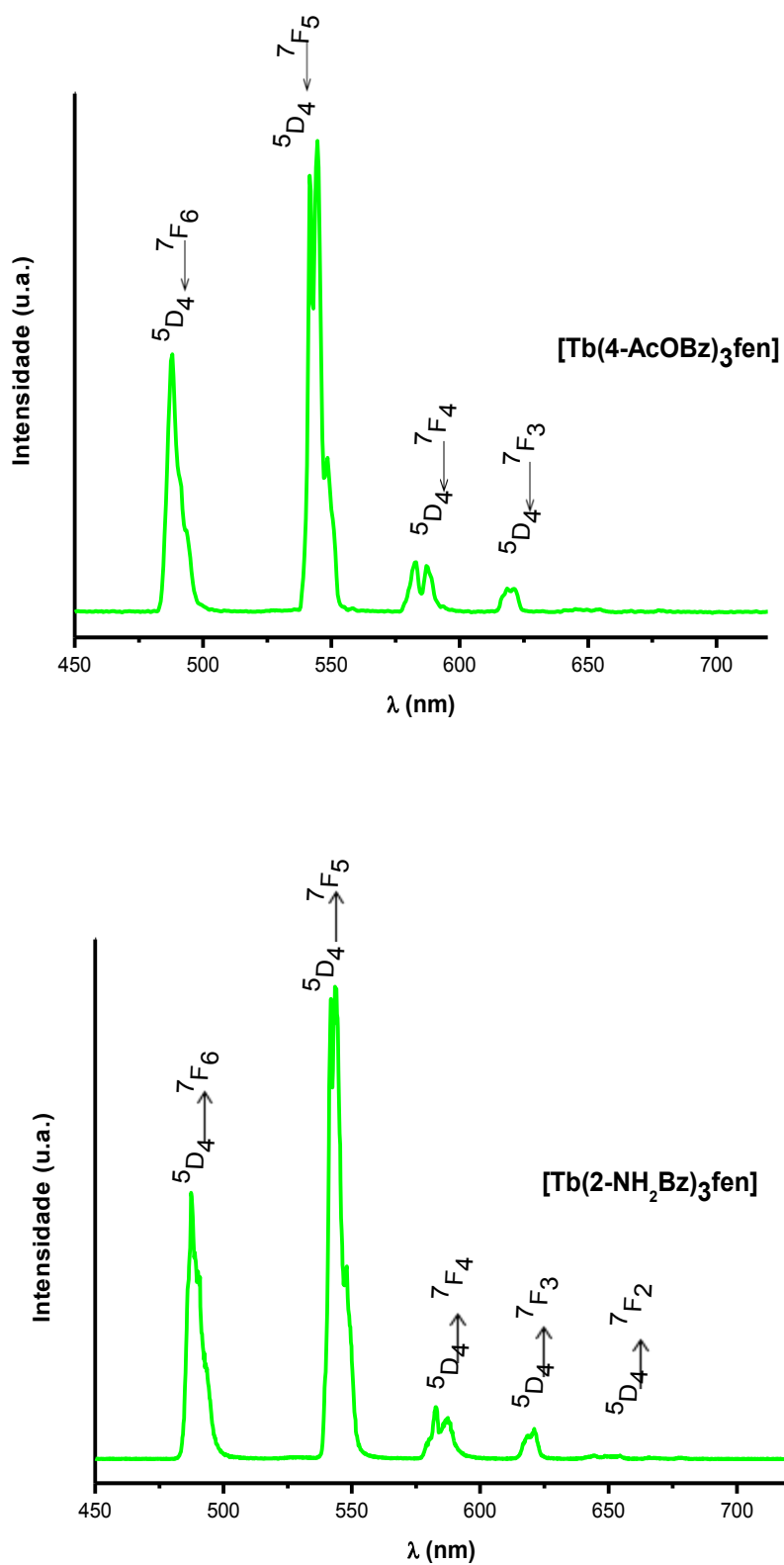


Figura 54- Espectros de emissão dos complexos [Tb(4-AcOBz)₃]fen]; [Tb(2-NH₂Bz)₃]fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

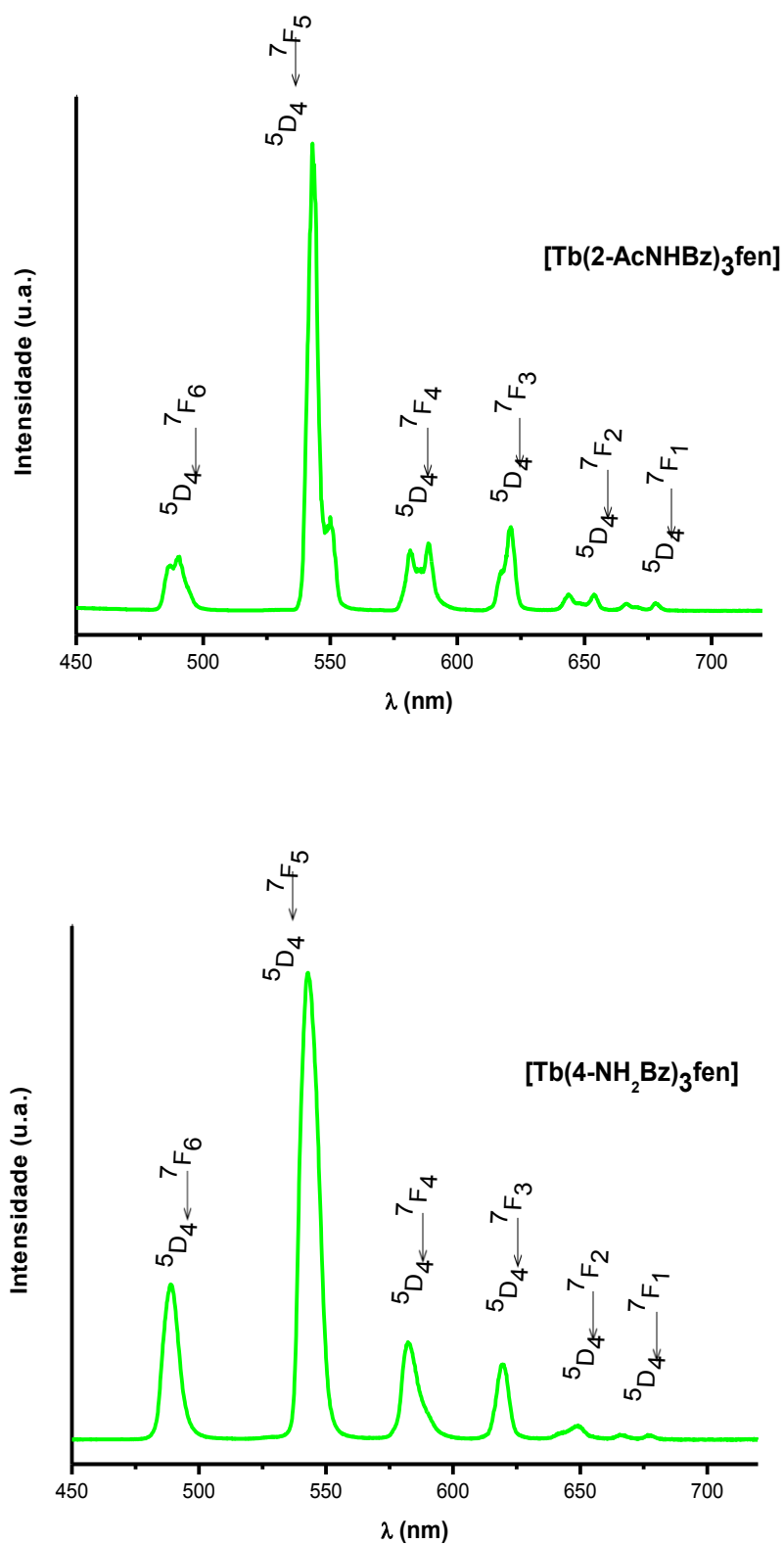


Figura 55- Espectros de emissão dos complexos; [Tb(2-AcNHBz)₃fen]; [Tb(4-NH₂Bz)₃fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

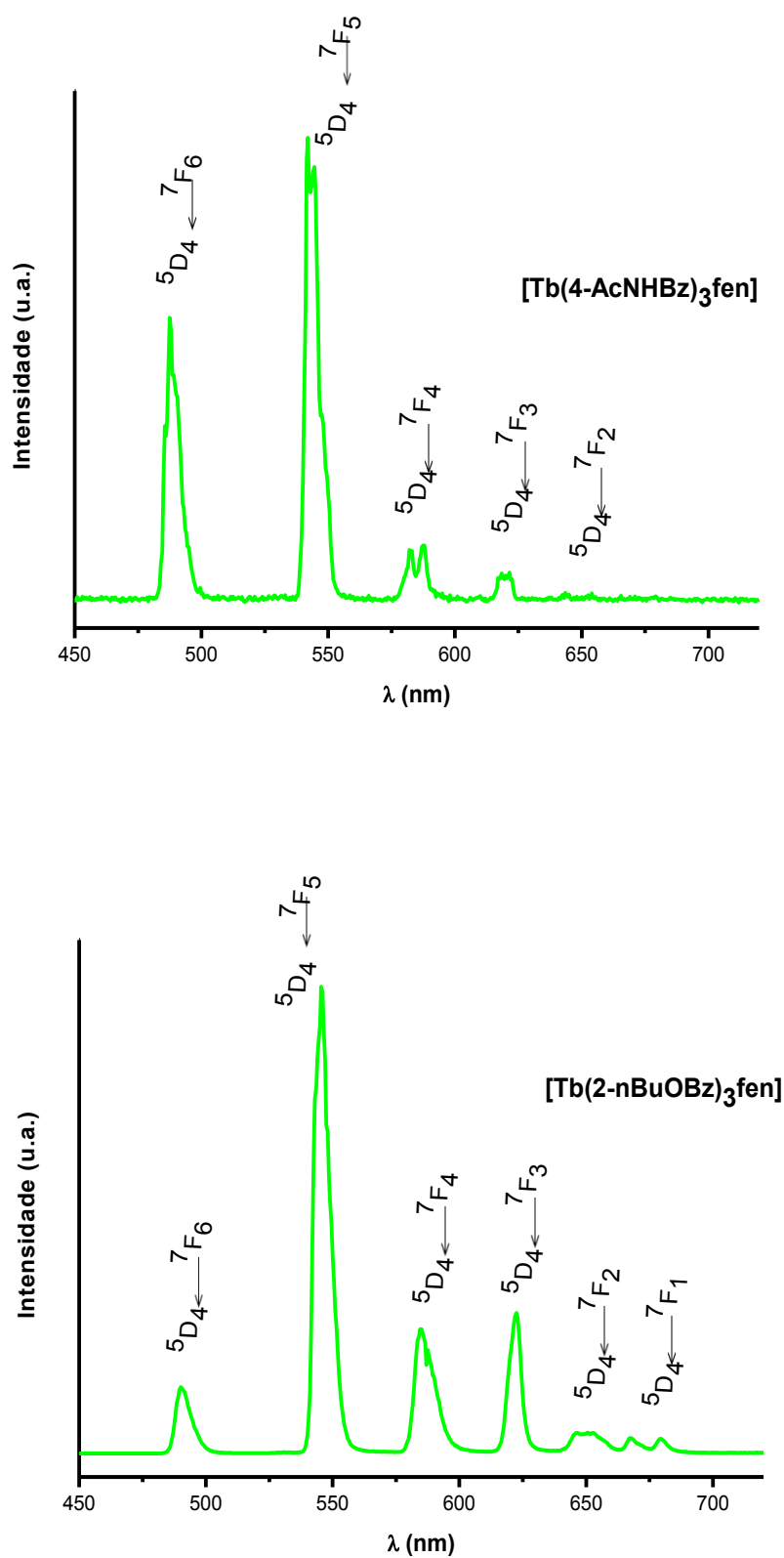


Figura 56- Espectros de emissão dos complexos; [Tb(4-AcNHBz)₃fen]; [Tb(2-nBuOBz)₃fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

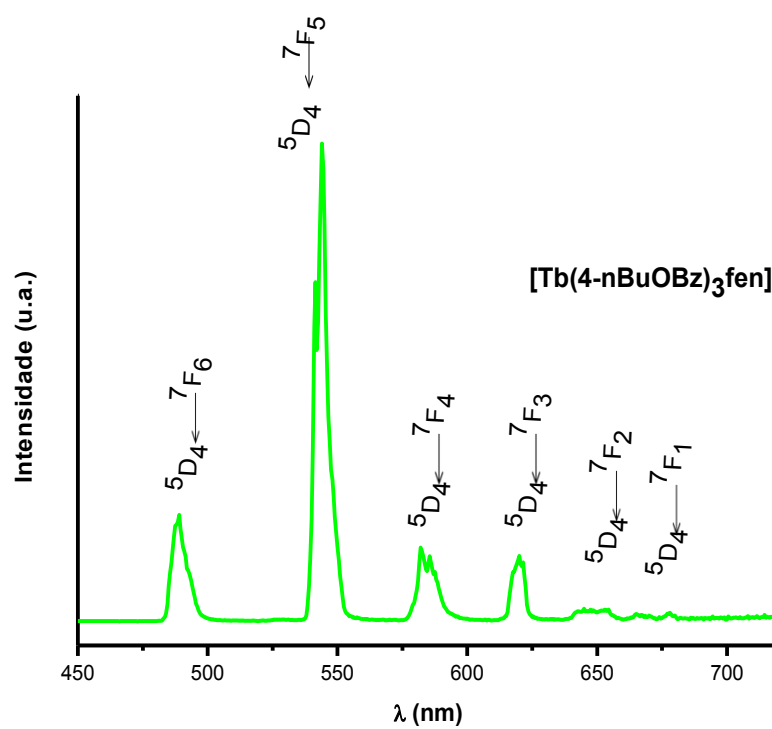


Figura 57- Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(4\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 450 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

4.3.2.4 Espectros de excitação dos complexos do íon Tb^{3+}

Os espectros de excitação dos complexos do íon Tb^{3+} foram registrados no intervalo de 250 a 550 nm, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~ 545 nm), a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido (Figuras 58-63). Estes espectros exibem bandas largas na faixa de 280 a 400 nm com máximos em 320 e 380 nm, atribuídas às transições centradas nos ligantes. Algumas bandas finas na faixa espectral de 350 a 490 nm são oriundas das transições intraconfiguracionais - $4f^8$.

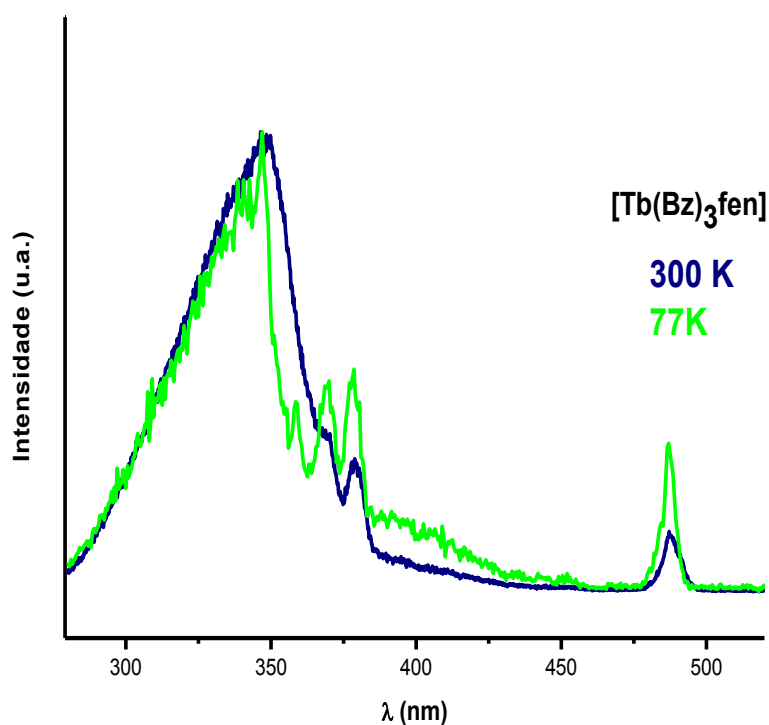


Figura 58- Espectros de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{Bz})_3\text{fen}]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.

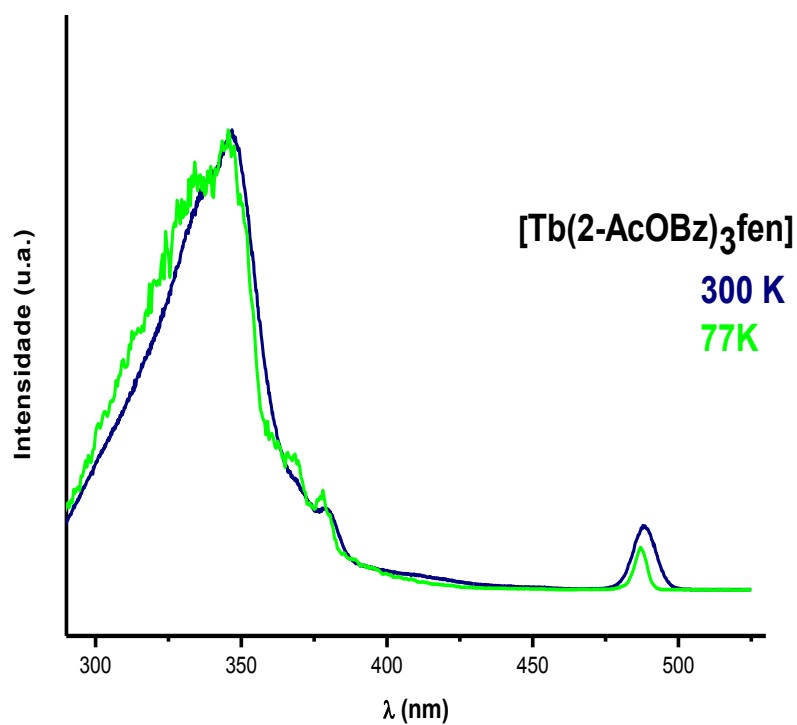
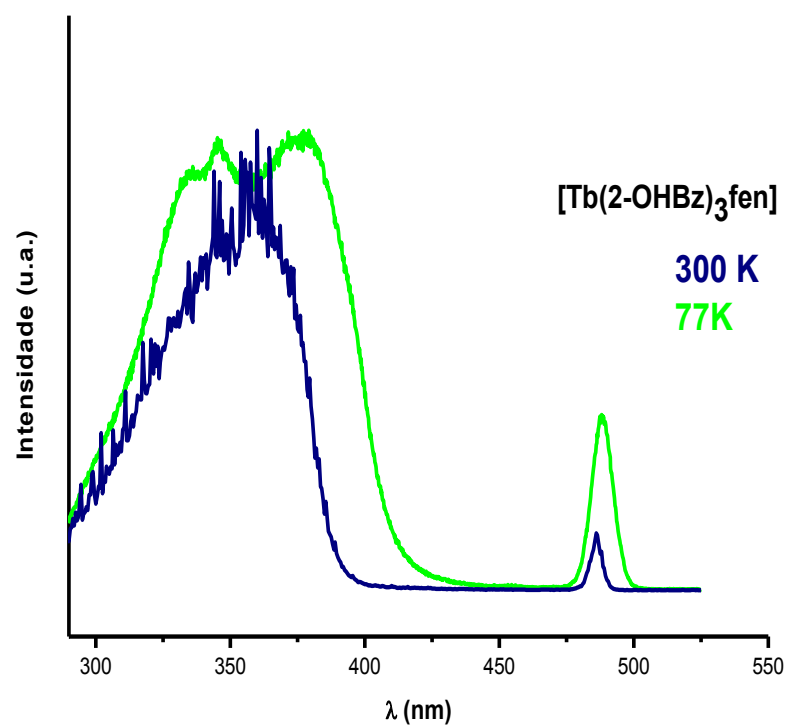


Figura 59- Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}(\text{2-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{2-AcOBz})_3\text{fen}]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão

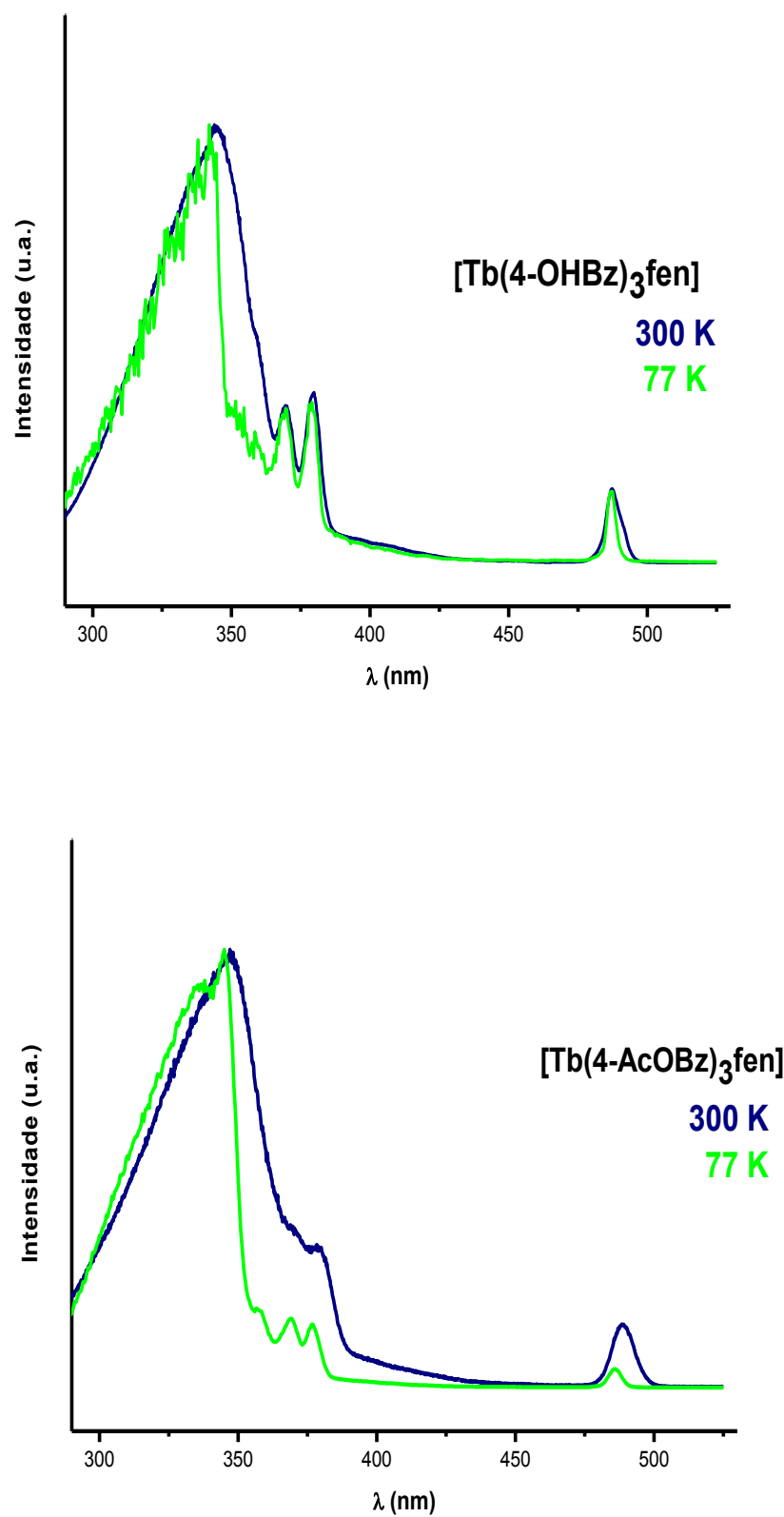


Figura 60- Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}(4\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(4\text{-AcOBz})_3\text{fen}]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.

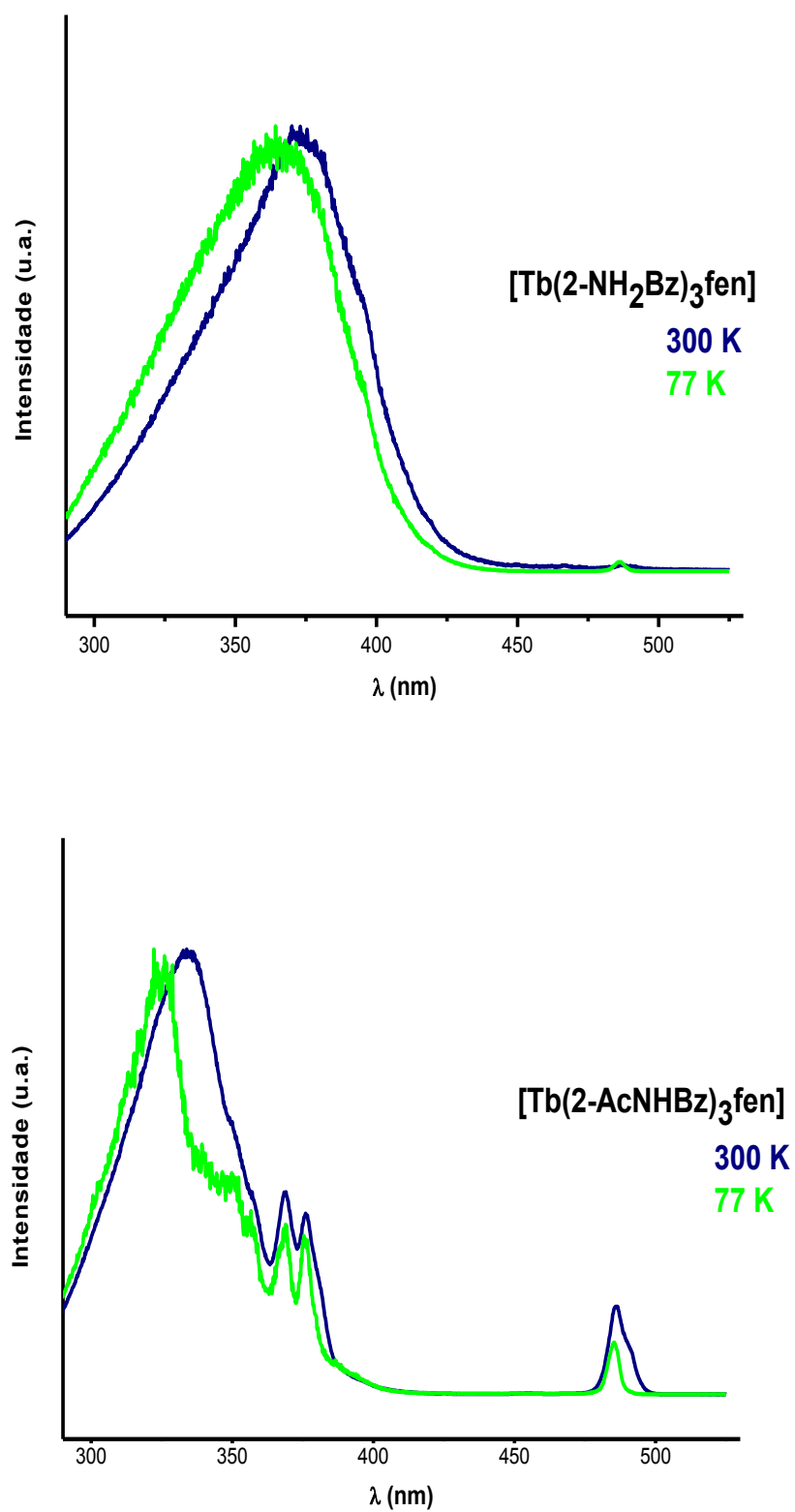


Figura 61- Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(\text{2-AcNHBz})_3\text{fen}]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.

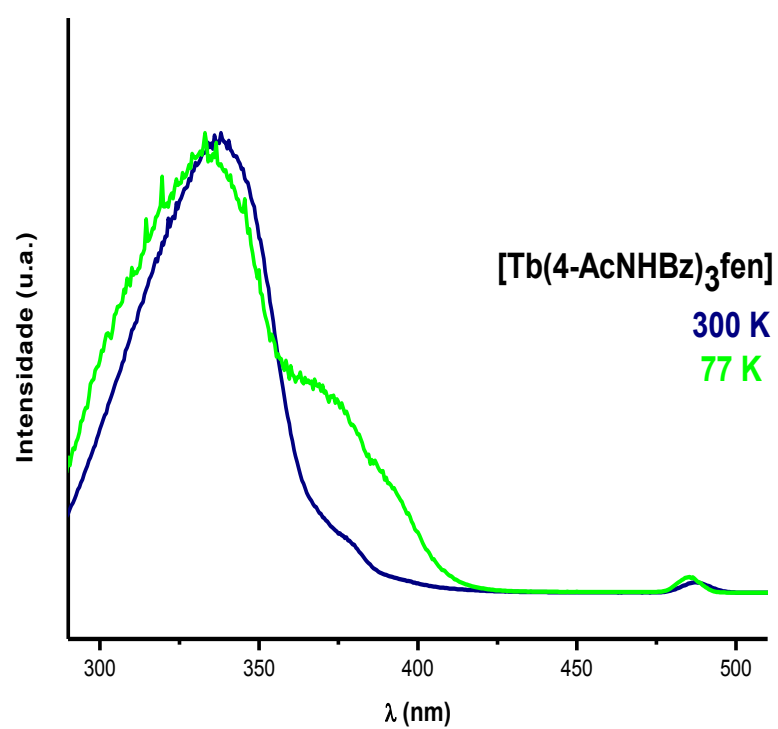
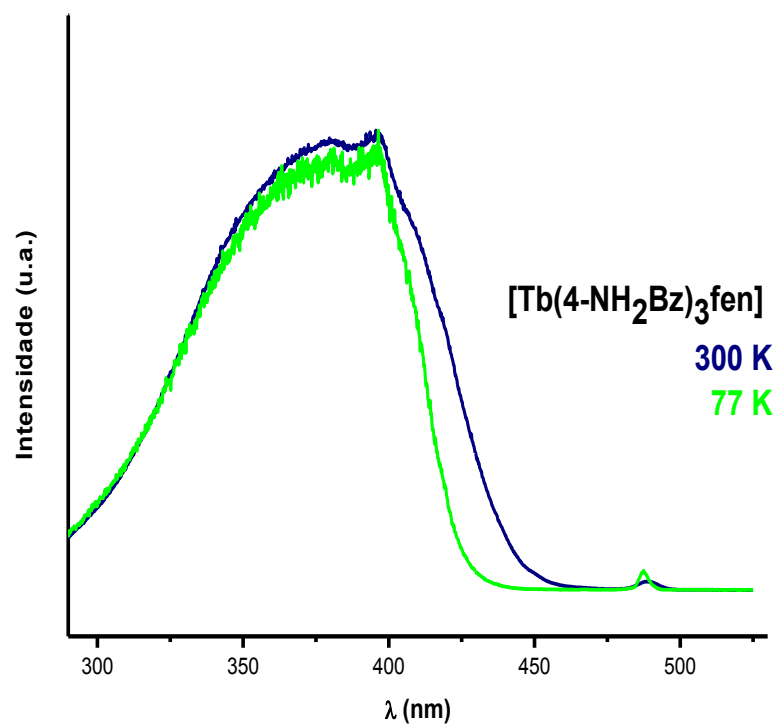


Figura 62- Espectros de excitação dos complexos [Tb(4-NH₂Bz)₃fen]; [Tb(4-AcNHBz)₃fen] a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.

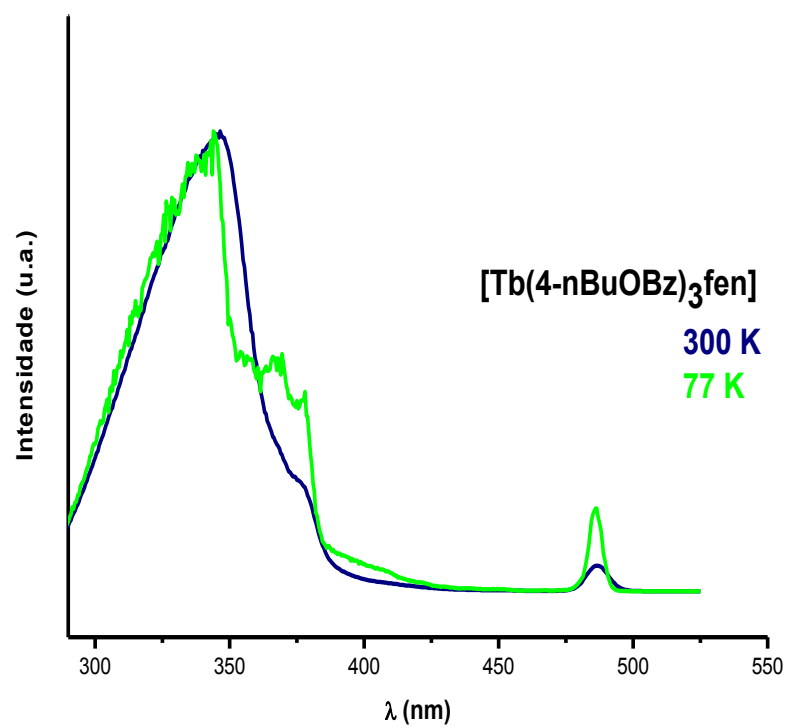
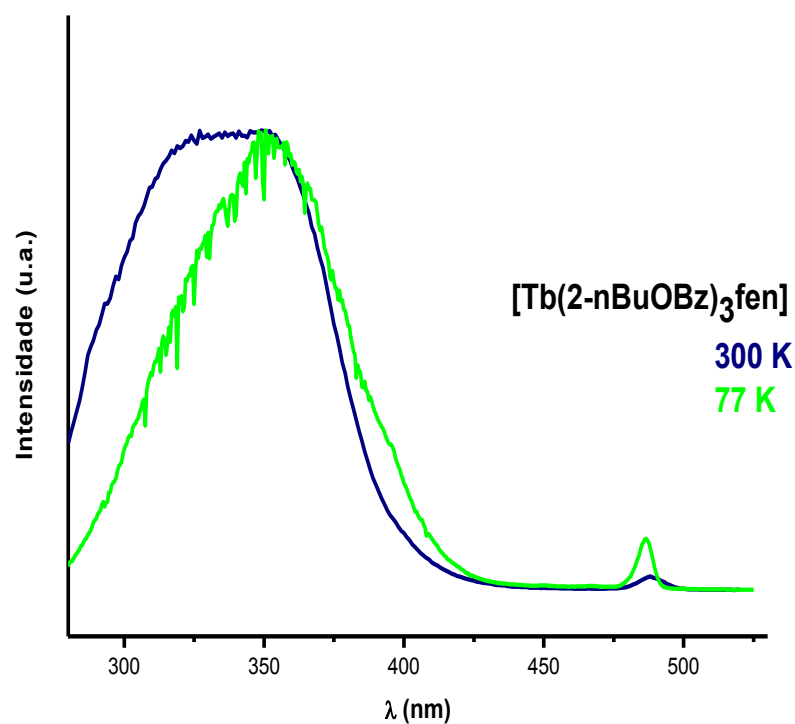


Figura 63- Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}(2\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Tb}(4\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 545 nm.

4.3.2.5 Curvas de decaimento de luminescência dos complexos do íon Tb^{3+}

As curvas de decaimento foram registradas a temperatura ambiente e de nitrogênio, monitorando a intensidade de emissão da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~ 545 nm) do íon Tb^{3+} e a excitação na transição centrada no ligante $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ (~ 350 nm). Os dados experimentais das curvas de decaimento de luminescência do estado excitado $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} exibiram um bom ajuste exponencial de primeira ordem, em que os valores de coeficientes de correlação linear variaram de 0,9945 a 0,9999 e são mostradas nas Figuras 64-69. Como pode ser observado, alguns compostos apresentam decaimento lento e certa dependência com a temperatura.

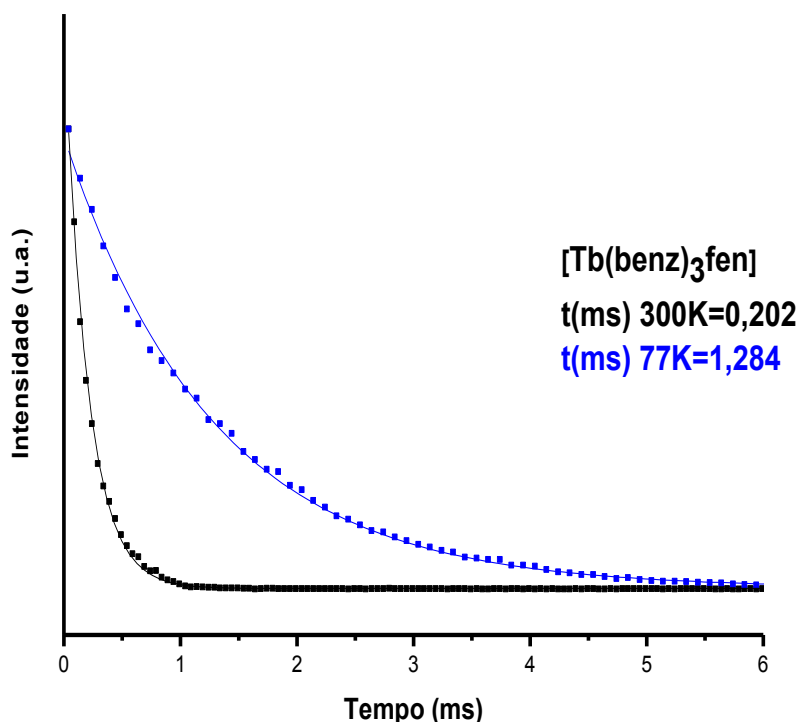


Figura 64- Curva de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do complexo $[\text{Tb}(\text{Bz})_3\text{fen}]$, registrado a 77 K e 300 K. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono-exponenciais.

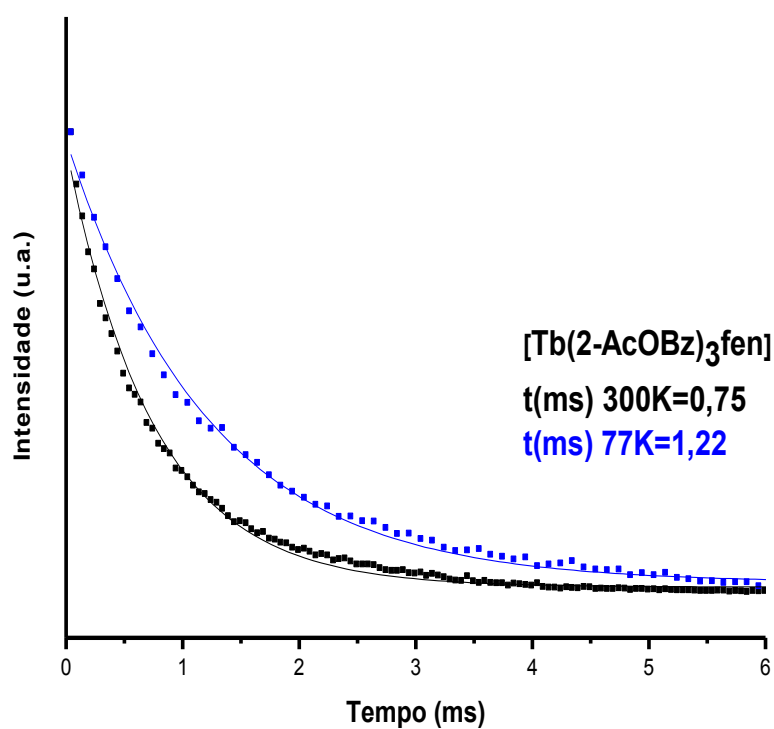
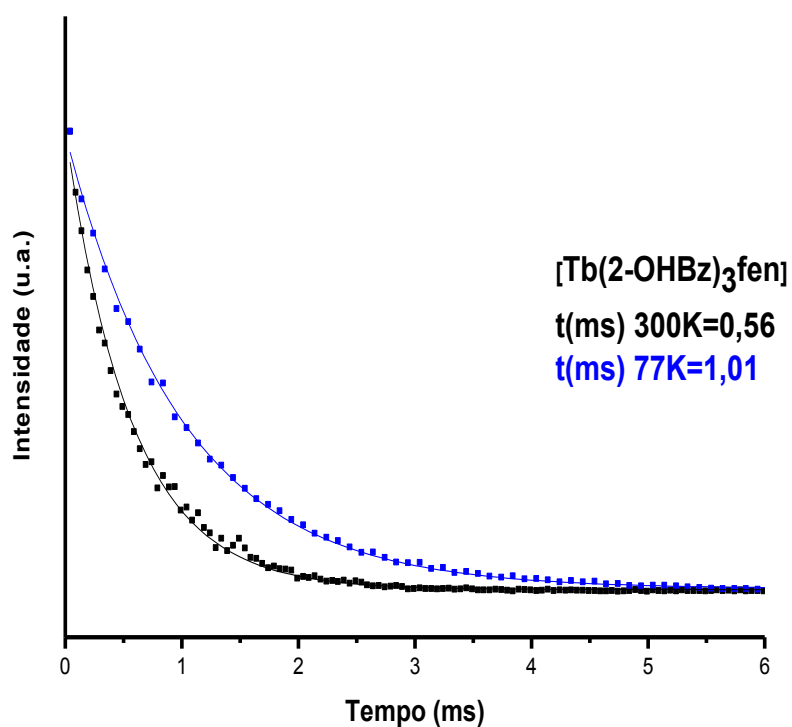


Figura 65- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ dos complexos $[\text{Tb}(\text{2-OHBz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Tb}(\text{2-AcOBz})_3\text{fen}]$, registrados a 77 K e 300 K. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono-exponenciais.

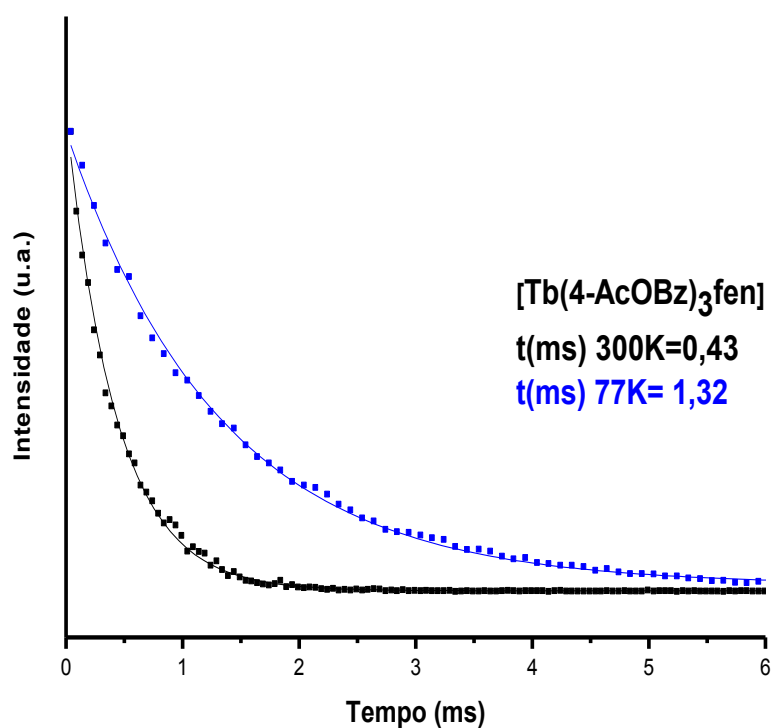
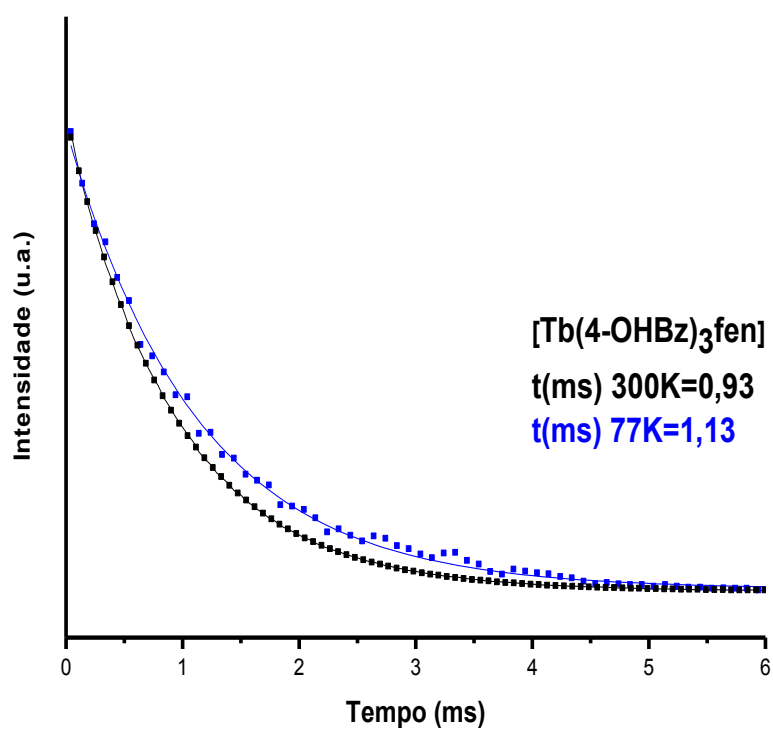


Figura 66- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ dos complexos $[\text{Tb}(\text{4-OHBz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Tb}(\text{4-AcOBz})_3\text{fen}]$, registrados a 77 K e 300 K. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono-exponenciais.

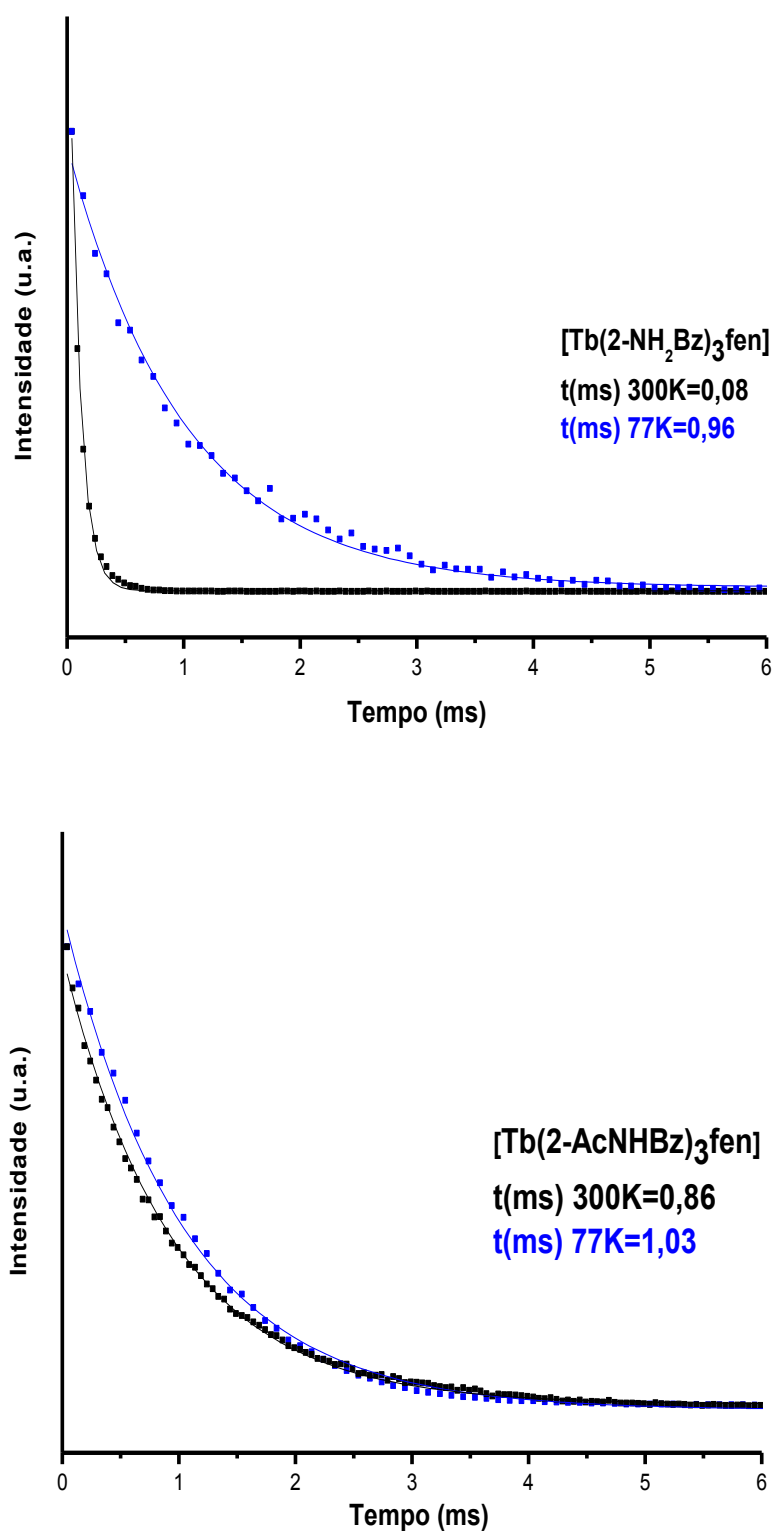


Figura 67- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos complexos [Tb(2-NH₂Bz)₃fen] e [Tb(2-AcNHBz)₃fen]. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono-exponenciais.

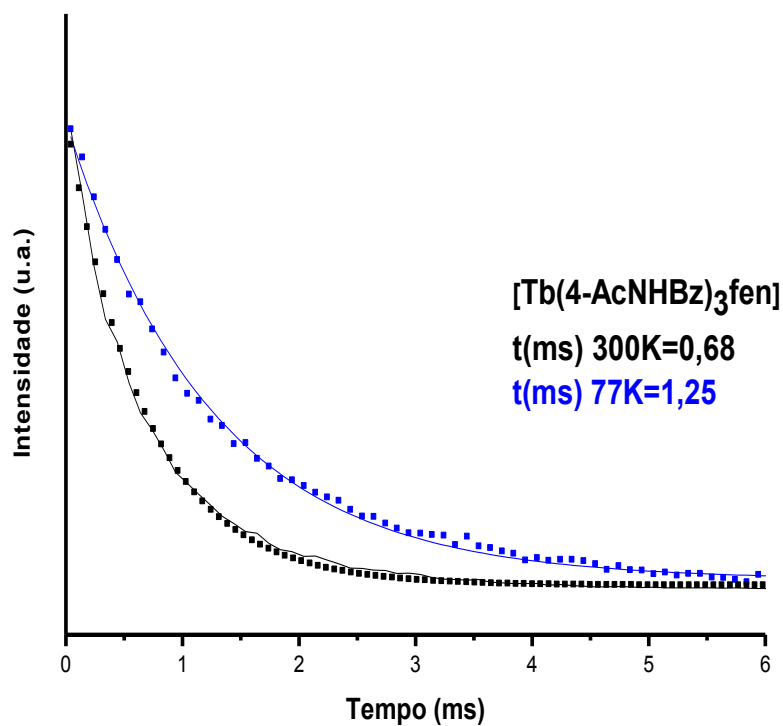
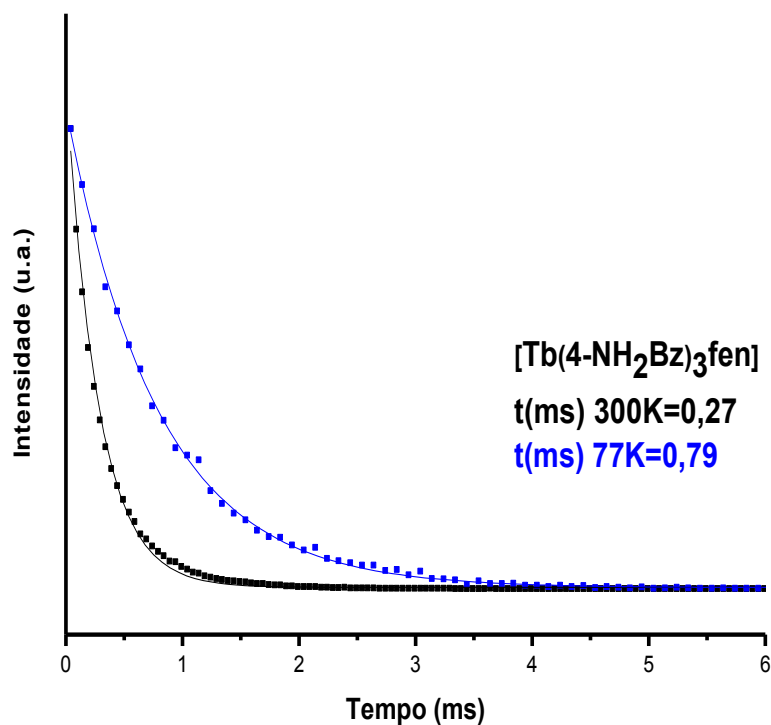


Figura 68- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ dos complexos $[\text{Tb}(4\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Tb}(4\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono-exponenciais.

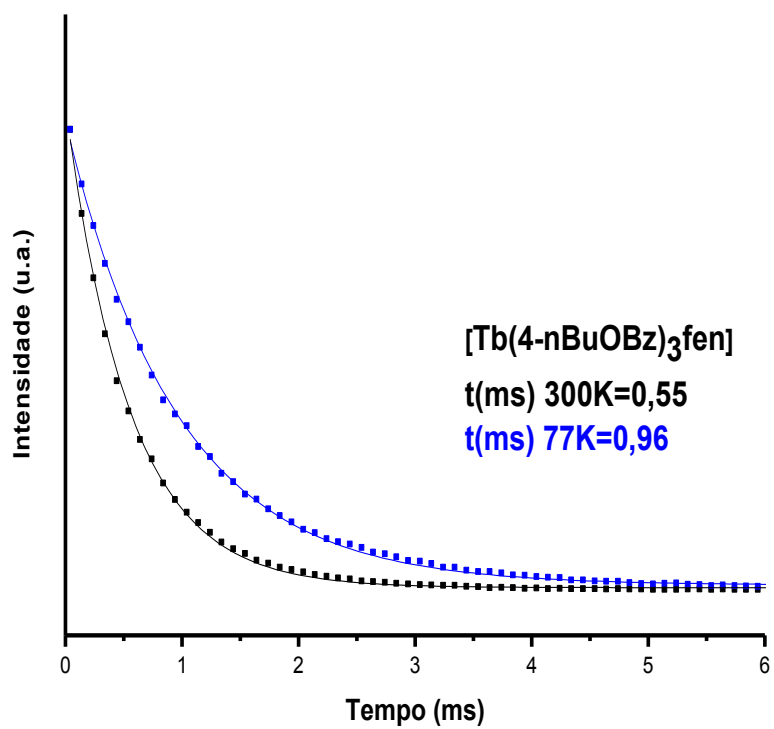
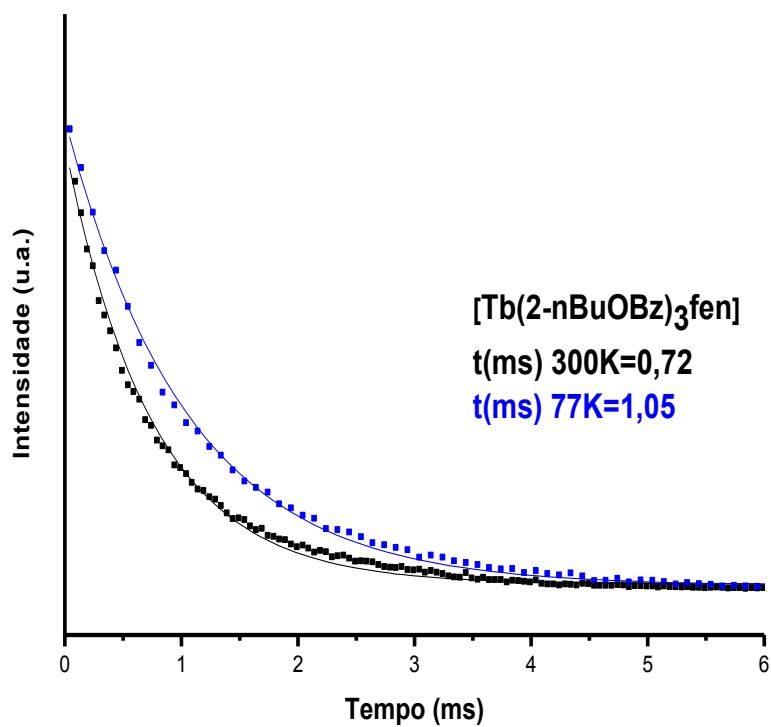


Figura 69- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ dos complexos $[\text{Tb}(\text{2-nBuOBz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Tb}(\text{4-nBuOBz})_3\text{fen}]$. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono-exponenciais.

Com base nos valores dos tempos de vida, obtidos através das curvas de decaimento, é possível fazer algumas considerações. À baixa temperatura, os complexos contendo os substituintes doadores de elétrons nos carboxilatos aromáticos apresentaram tempos de vidas menores ou iguais ao do complexo não substituído. Em temperatura ambiente, entretanto, à exceção do complexo $[Tb(2-NH_2Bz)_3fen]$, todos os complexos apresentaram tempos de vida superiores ao não substituído. Alguma correlação entre os grupos doadores e os tempos de vida à temperatura ambiente é observada. Os complexos contendo os grupos N-doadores apresentam, em média, tempos de vida à temperatura ambiente superiores aos dos O-doadores. A acetilação de ambos os substituintes N ou O-doadores causou elevação dos tempos de vida, à exceção do substituinte OH na posição 4 em temperatura ambiente, que apresentou uma diminuição de 54% , e do substituinte NH_2 na posição 2 em temperatura de N_2 líquido, que apresentou uma ligeira diminuição de 2%. As elevações nos valores dos tempos de vida foram bem maiores a temperatura ambiente que a baixa temperatura, principalmente para o grupo NH_2 que causou uma elevação de 895 e 148% nas posições 2 e 4, respectivamente. A butilação do grupo OH causou diminuição nos tempos de vida na posição 4, mas aumento na posição 2. Provavelmente as diferenças se devem a efeitos estéricos atuando conjuntamente aos efeitos eletrônicos, na posição 2.

4.3.3 ESPECTROSCOPIA DOS COMPLEXOS DO ÍON Eu^{3+}

4.3.3.1 Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos do íon Eu^{3+}

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos sintetizados estão apresentados nas Figuras 70-75. Estes fornecem informações importantes a respeito da natureza dos grupos carbonílicos dos carboxilatos aromáticos e do grupo $\text{C}=\text{N}$ do ligante neutro fenantrolina, coordenados aos íons metálicos nos compostos de coordenação.

De modo geral, nos espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos quando comparados com aqueles dos ligantes apresentam a banda de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ significativamente deslocada para região de menor frequência, indicando que estes ligantes se coordenam ao centro metálico através dos átomos de oxigênio do grupo carbonila. Esse comportamento sugere a coordenação dos ligantes ao centro metálico de forma bidentada [8, 9].

Já a banda associada ao modo vibracional de estiramento do anel $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ do ligante auxiliar fenantrolina sofreu um deslocamento para regiões de maior frequência, indicando a coordenação aos íons lantanídeos através dos átomos de nitrogênio.

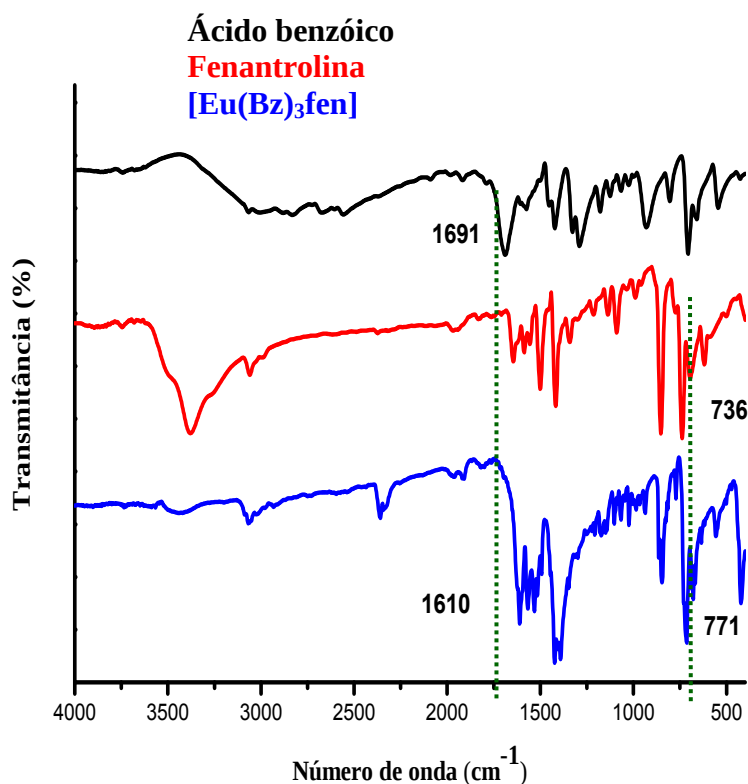


Figura 70- Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{fen}]$.

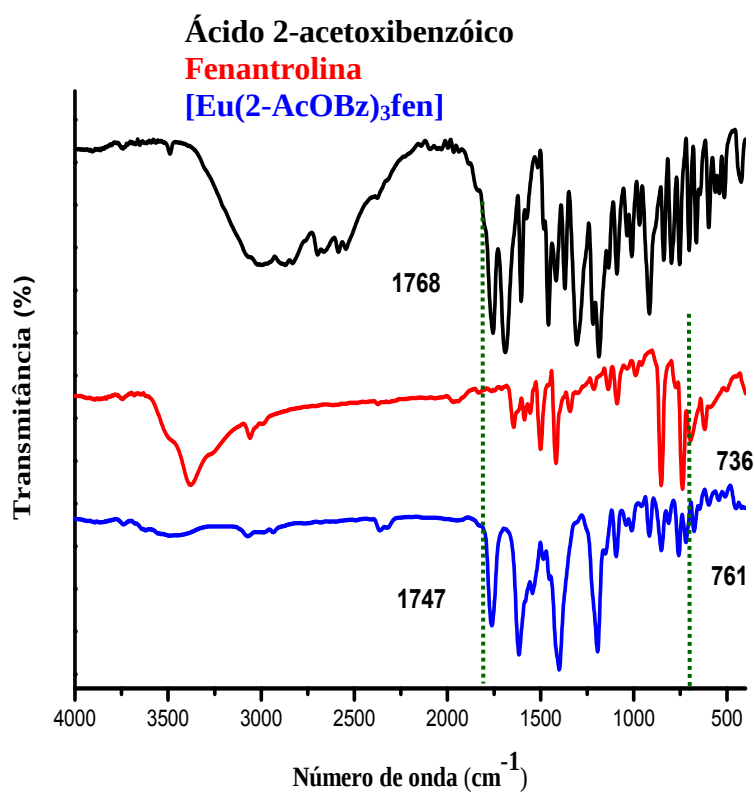
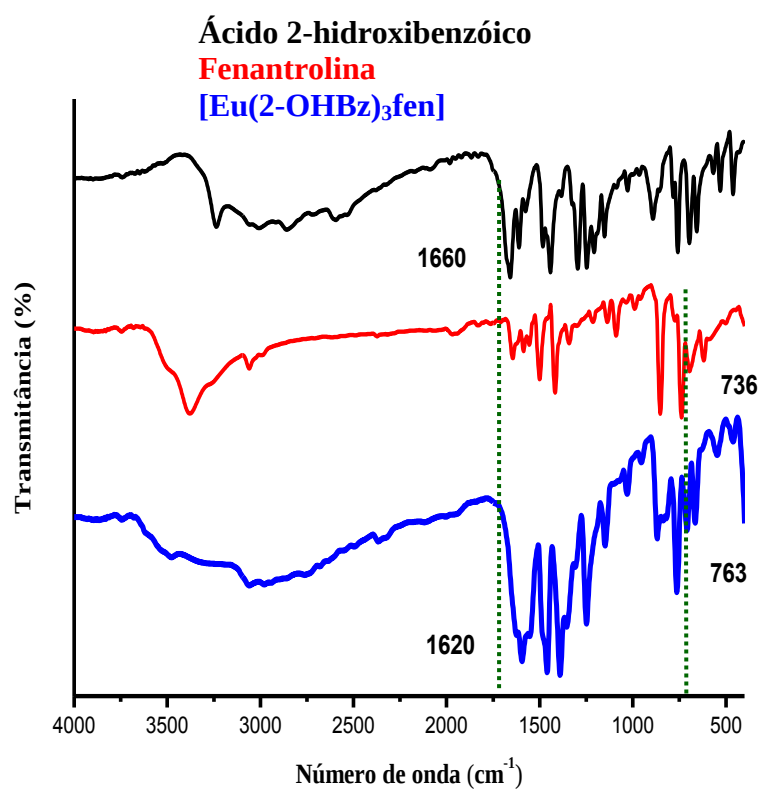


Figura 71- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos dos complexos [Eu(2-OHBz)₃fen]; [Eu(2-AcOBz)₃fen].

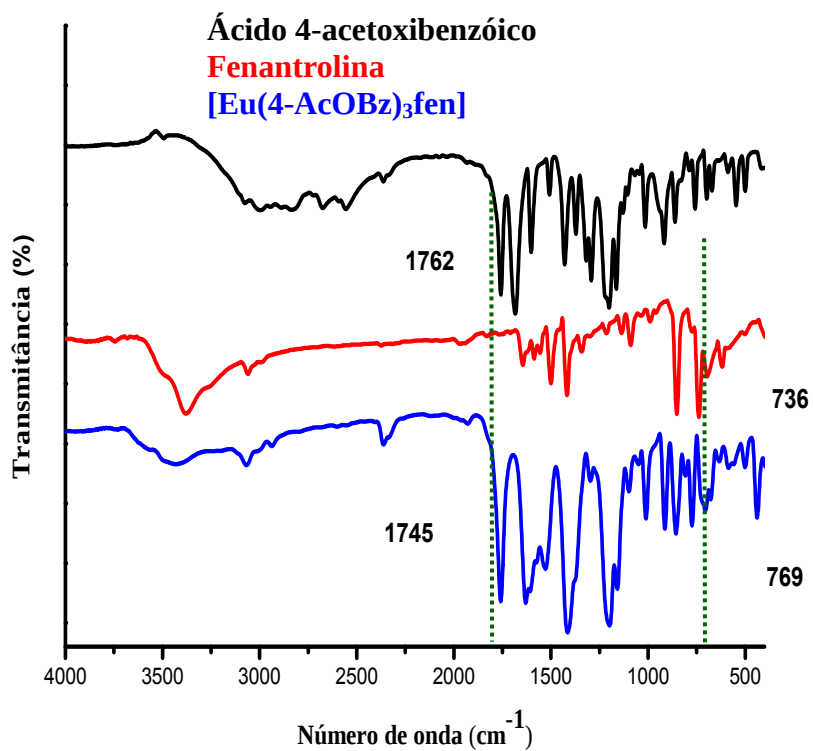
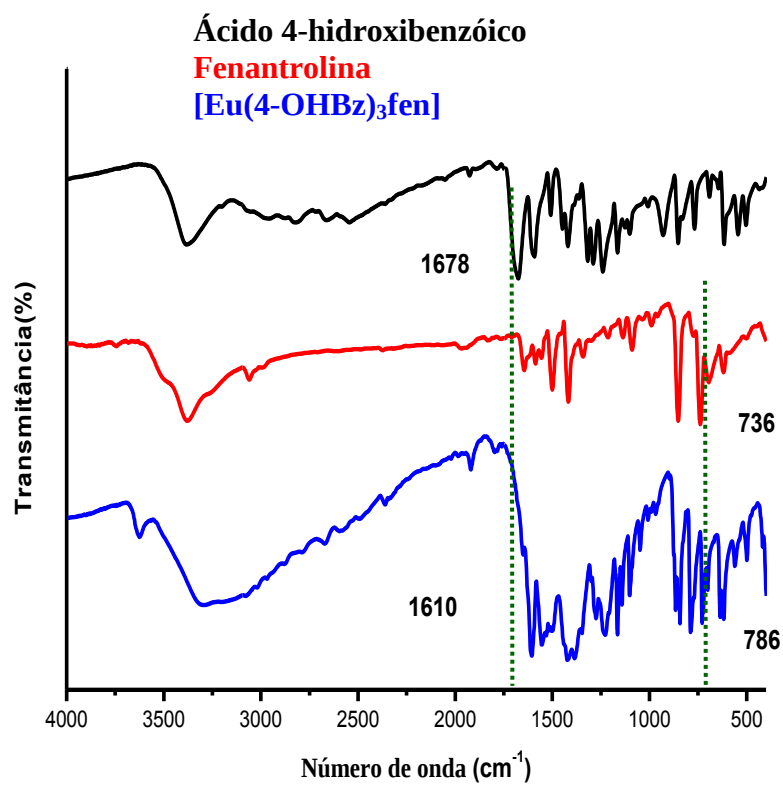


Figura 72- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos dos complexos [Eu(4-OHBz)₃fen]; [Eu(4-AcOBz)₃fen].

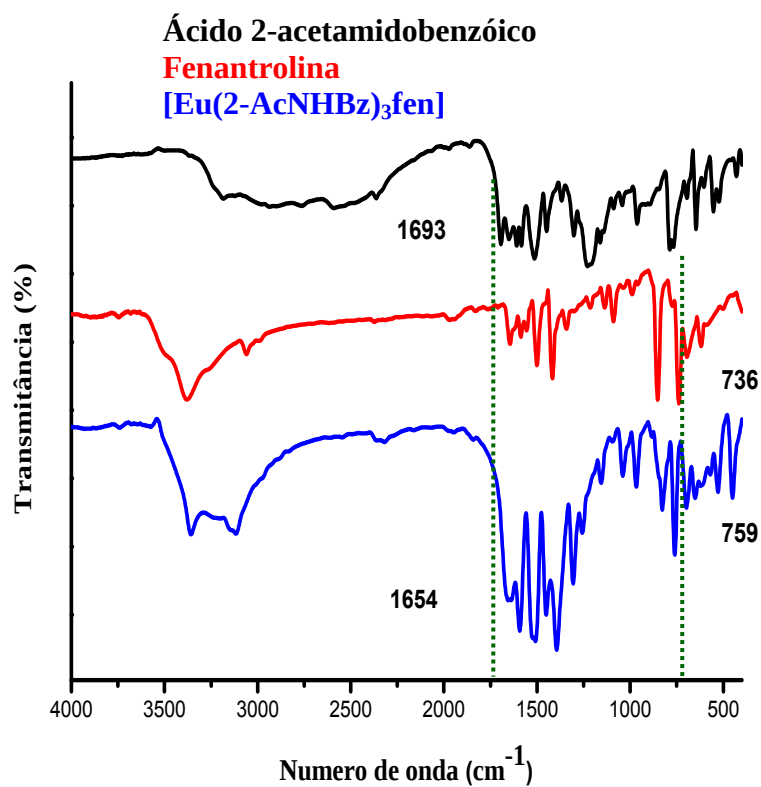
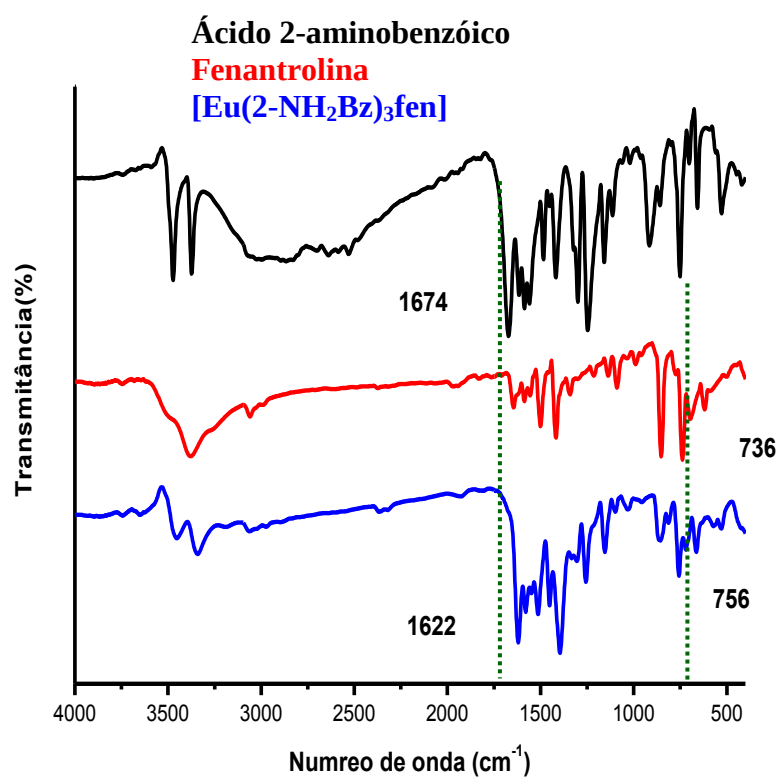


Figura 73- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Eu(2-NH₂Bz)₃fen]; [Eu(2-AcNHBz)₃fen].

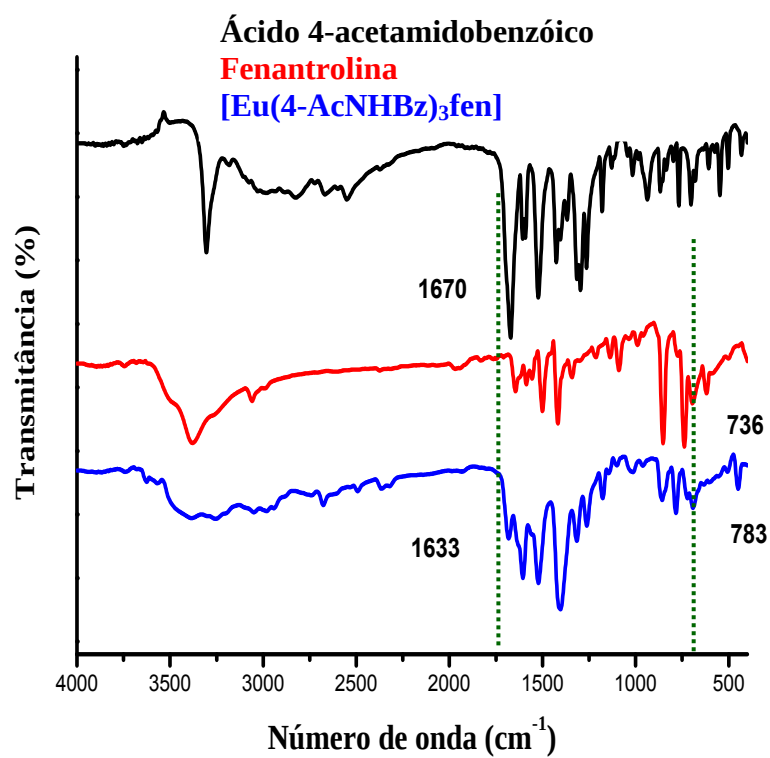
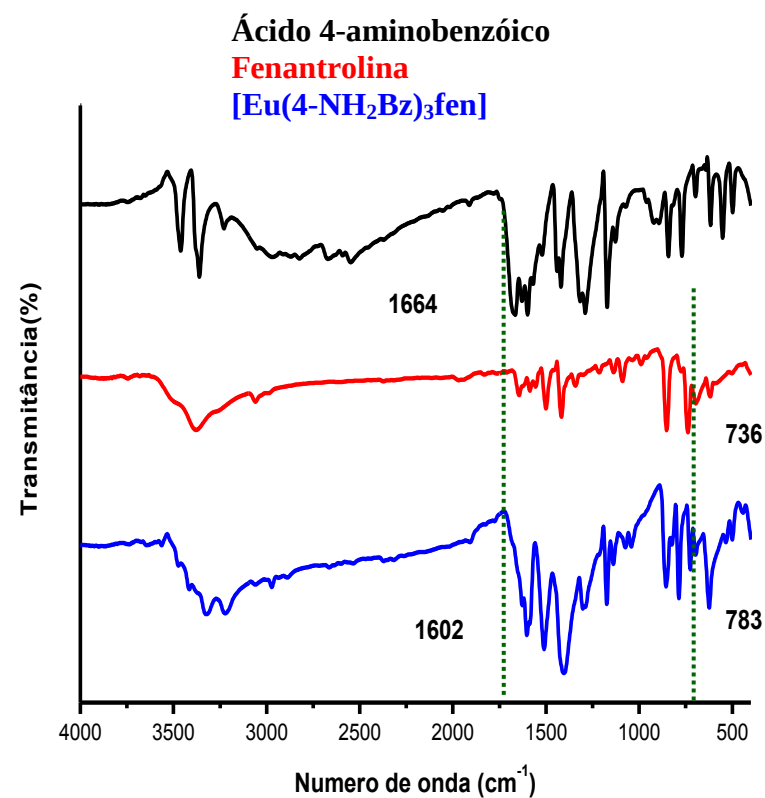


Figura 74- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Eu(4-NH₂Bz)₃fen]; [Eu(4-AcNHBz)₃fen].

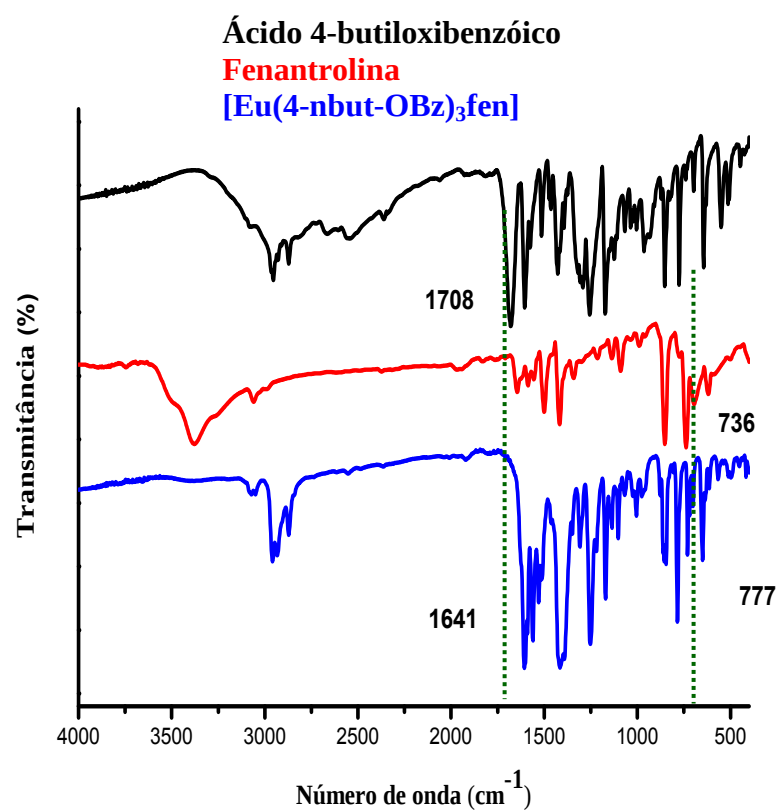
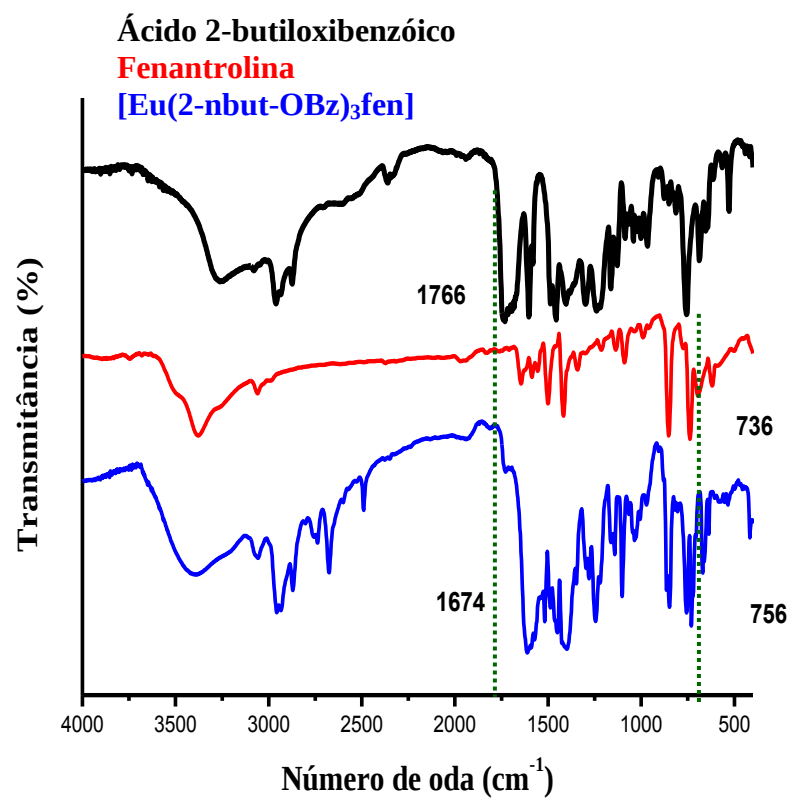


Figura 75- Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos [Eu(2-nBuOBz)₃fen], [Eu(4-nBuOBz)₃fen].

As principais bandas observadas nos espectros vibracionais utilizadas na caracterização dos complexos e suas atribuições encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8- Atribuições das principais frequências vibracionais dos ligantes e dos complexos do íon Eu^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1}).

Composto	$\nu \text{ C=O}$ (cm^{-1})	$\nu \text{ C=N}$ (cm^{-1})	$\Delta \nu \text{ C=O}$ (cm^{-1})	$\Delta \nu \text{ C=N}$ (cm^{-1})
[Eu(Bz) ₃ fen]	1610	771		
Ácido benzóico	1691	-	81	35
Fenantrolina	-	736		
[Eu (2-OHBz) ₃ fen]	1620	763		
Ácido 2-hidroxibenzóico	1660	-	40	27
Fenantrolina	-	736		
[Eu (2-AcOBz) ₃ fen]	1747	761		
Ácido 2-acetoxibenzóico	1768	-	21	25
Fenantrolina	-	736		
[Eu (4-OHBz) ₃ fen]	1610	786		
Ácido 4-hidroxibenzóico	1678	-	68	50
Fenantrolina	-	736		
[Eu (4-AcOBz) ₃ fen]	1745	769		
Ácido 4-acetoxibenzóico	1762	-	17	33
Fenantrolina	-	736		
[Eu (2-NH ₂ Bz) ₃ fen]	1622	756		
Ácido 2-aminobenzóico	1674	-	52	20
Fenantrolina	-	736		
[Eu (2-AcNHBz) ₃ fen]	1654	759		
Ácido 2-acetamidoibenzóico	1693	-	39	23
Fenantrolina	-	736		
[Eu (4-NH ₂ Bz) ₃ fen]	1602	783		
Ácido 4-aminobenzóico	1664	-	62	47
Fenantrolina	-	736		
[Eu (4-AcNHBz) ₃ fen]	1633	783		
4-acetamidobenzóico	1670	-	37	47
Fenantrolina	-	736		
[Eu (2-nBuOBz) ₃ fen]	1674	756		
2-butiloxibenzóico	1766	-	92	20
Fenantrolina	-	736		
[Eu (4-nBuOBz) ₃ fen]	1641	777		
4-butiloxibenzóico	1708	-	67	41
Fenantrolina	-	736		

Com base nos espectros dos complexos dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} observou-se que os perfis espectrais são muito semelhantes, apresentando deslocamentos de frequência de 1 a 5 cm^{-1} .

4.3.3.2 Espectros de reflectância dos compostos do íon Eu^{3+}

Neste estudo, a espectroscopia de reflectância nos permitiu coletar informações qualitativas a respeito da posição da banda de transferência de carga ligante $\rightarrow$ metal (LMCT) para os complexos do íon Eu^{3+} , podendo ser observado que, à medida que os grupos substituintes do benzoato são quimicamente modificados, ocorrem mudanças significativas nas energias dos estados LMCT. Os grupos OH e NH_2 , que são doadores por efeito de ressonância [10], promovem um aumento da densidade eletrônica em torno do íon, devido à conjugação de seus pares de elétrons não ligantes com o sistema π aromático e, consequentemente, tendem a diminuir a energia do estado de transferência de carga. Caso a disponibilidade destes pares de elétrons seja diminuída, ou ligando-se a um grupo retirador de elétrons ou um que promova, mediante efeito estérico, a saída dos pares de elétrons do plano de conjugação, espera-se que a energia dos estados LMCT seja aumentada.

Os complexos $[\text{Eu}(\text{2-OHBz})_3(\text{fen})]$, $[\text{Eu}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3(\text{fen})]$ e $[\text{Eu}(\text{4-NH}_2\text{Bz})_3(\text{fen})]$ foram obtidos como sólidos amarelos enquanto que os demais como sólidos brancos. A coloração amarela observada pode ser devido à banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ que nestes complexos deve aparecer na região do visível e podem atuar como canal supressor da fotoluminescência [18-21].

De acordo com a Figura 76, pode ser verificado que o complexo $[\text{Eu}(\text{2-OHBz})_3(\text{fen})]$ apresenta estados de transferência de carga de baixa energia, e quando comparado com o complexo $[\text{Eu}(\text{2-AcOBz})_3(\text{fen})]$ e $[\text{Eu}(\text{4-OHBz})_3(\text{fen})]$, é possível observar que ocorre um aumento na energia do estado de transferência de carga, apresentando um perfil muito parecido com o do complexo $[\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{fen}]$.

Ao analisar os espectros da Figura 77, observa-se que os complexos $[\text{Eu}(\text{2-AcNHBz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Eu}(\text{4-AcNHBz})_3\text{fen}]$ se comportam da mesma maneira que os citados anteriormente. Nesse caso, sugere-se que a diminuição do caráter doador do grupo amino e consequentemente a diminuição da densidade eletrônica em torno dos oxigênios que se ligam ao Eu^{3+} , podem estar contribuindo para que a energia do estado LMCT aumente.

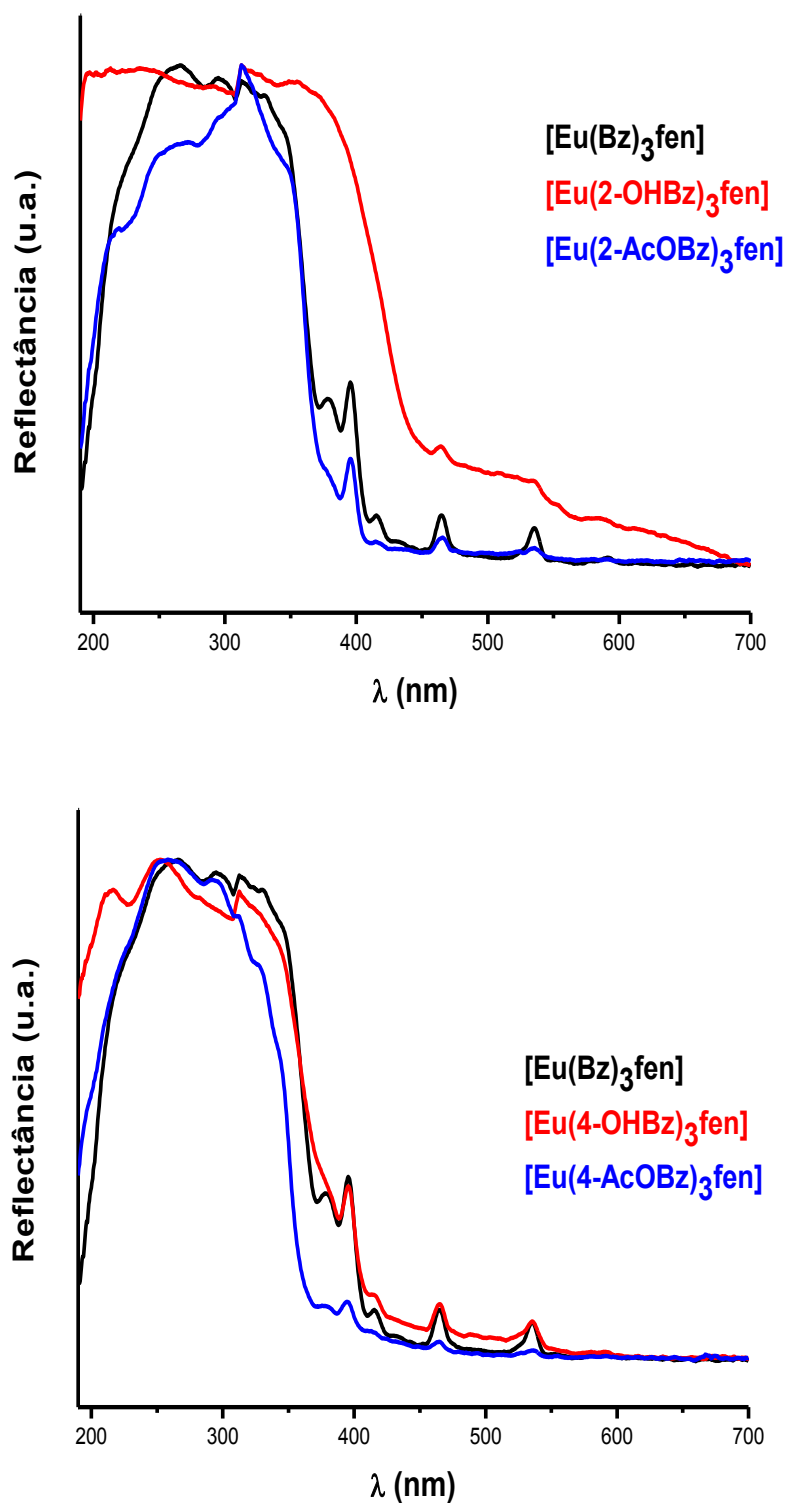


Figura 76- Espectros de reflectância dos complexos $[\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(2\text{-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(4\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(4\text{-AcOBz})_3\text{fen}]$.

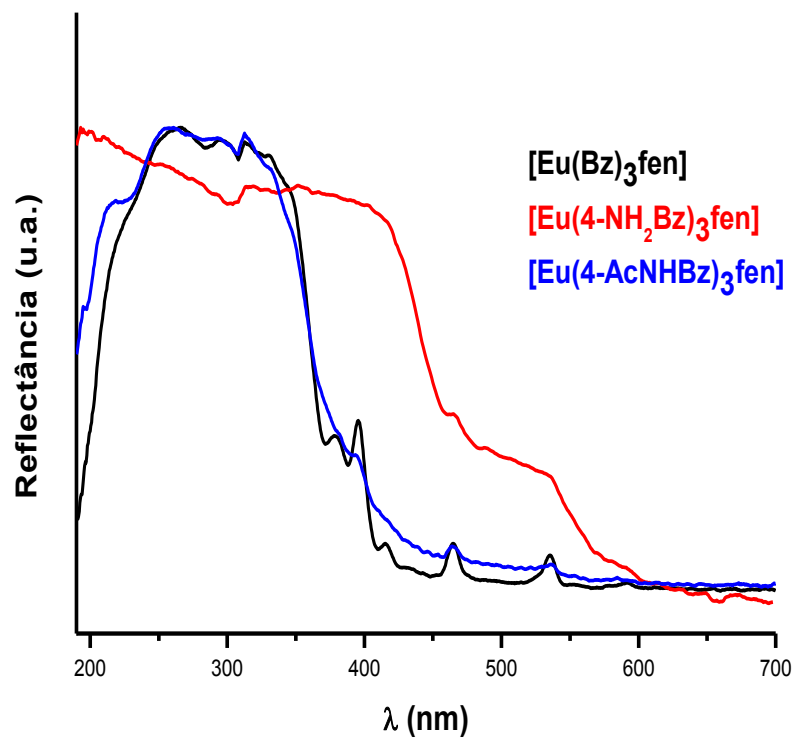
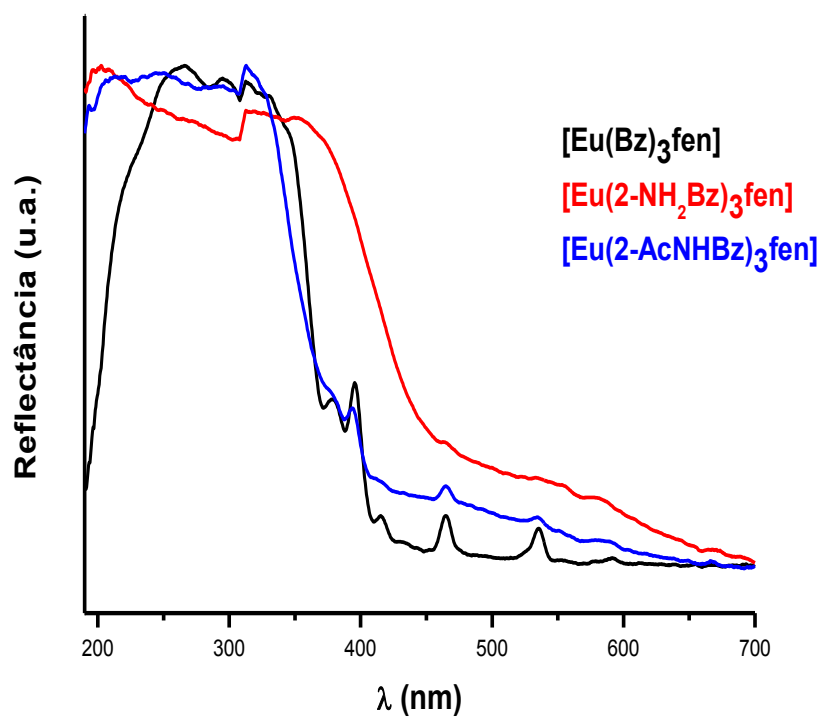


Figura 77- Espectros de reflectância dos complexos $[\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(2\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(2\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(4\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(4\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$.

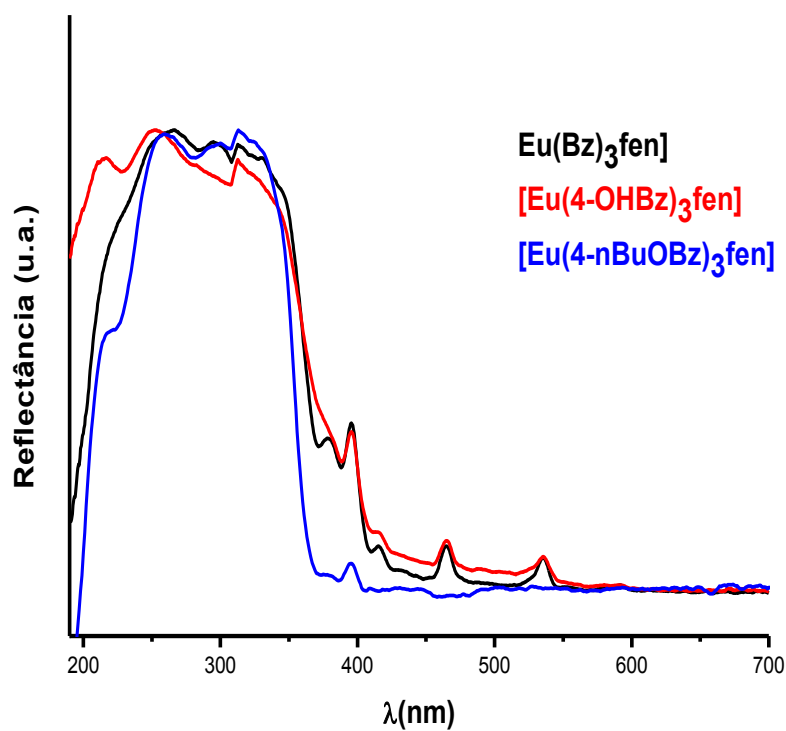
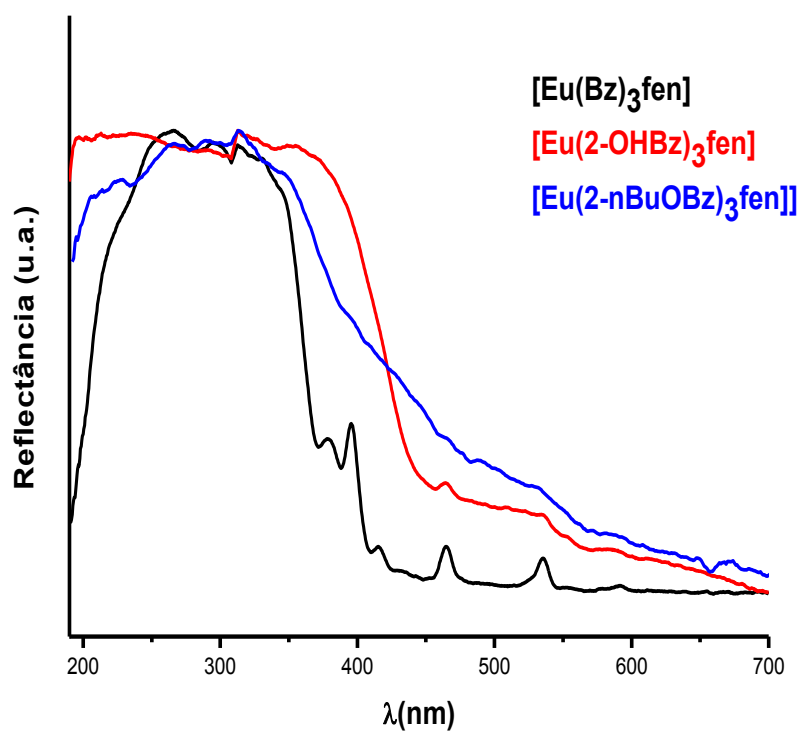


Figura 78- Espectros de refletância dos complexos $[\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(2\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(4\text{-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(4\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$.

A substituição do hidrogênio pelo grupo n-butil, no grupo OH, faz com que o espectro de reflectância do complexo $[\text{Eu}(\text{2-nBuOBz})_3(\text{fen})]$ seja mais próximo do $[\text{Eu}(\text{Bz})_3(\text{fen})]$ que o do $[\text{Eu}(\text{2-OHBz})_3(\text{fen})]$. Este resultado sugere que o grupo volumoso n-butil promove, por interação estérica, a saída do anel aromático do plano de conjugação do grupo carboxilato, conforme será discutido mais detalhadamente adiante (Seção 4.3.13). Quanto aos complexos substituídos na posição 4 do ligante benzoato, ambos os complexos $[\text{Eu}(\text{4-OHBz})_3(\text{fen})]$ e $[\text{Eu}(\text{4-nBuOBz})_3(\text{fen})]$ apresentam espectros de reflectância muito semelhantes do $[\text{Eu}(\text{Bz})_3(\text{fen})]$. Este resultado sugere que uma menor participação dos pares de elétrons de ambos os grupos OH e nBu na posição 4 que o grupo OH na posição 2. Uma possível explicação é que, na posição 2 a formação de ligação de hidrogênio envolvendo o grupo carboxilato confere uma maior planaridade e, conseqüentemente, um maior acoplamento entre o par de elétrons não ligante do oxigênio com o sistema π , conforme ilustrado na Figura 79.

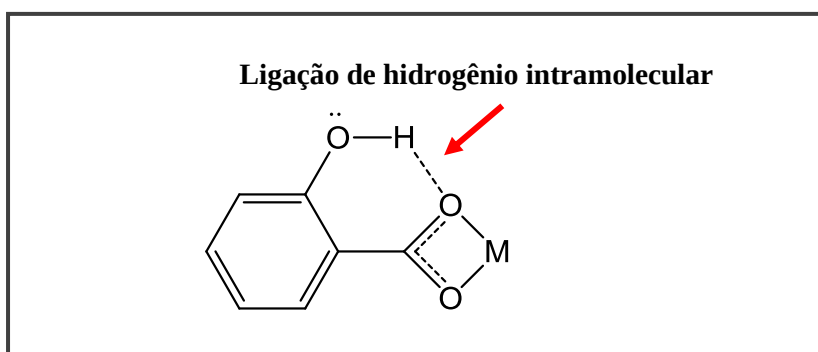


Figura 79- Representação da ligação de hidrogênio intramolecular envolvendo o grupo carboxilato e o grupo OH do salicilato.

4.3.3.3 Espectros de emissão dos complexos do íon Eu^{3+}

Os espectros de emissão dos complexos do íon Eu^{3+} (Figuras 80 e 85) foram registrados no intervalo de 560 a 720 nm, com excitação (~ 350 nm) nos estados singletos $S_0 \rightarrow S_1$ dos ligantes. A presença de bandas finas é característica das transições intraconfiguracionais, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (577-581 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (585-600 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (610-625 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (640-655 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (680-710), sendo a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a de maior intensidade.

É importante destacar que estes espectros não apresentam bandas largas atribuídas à fosforescência dos ligantes, no intervalo espectral de 560-720 nm. Esse resultado mostra que os níveis excitados dos ligantes transferem energia eficientemente para os níveis excitados do íon Eu^{3+} . Pode-se observar que os complexos investigados são constituídos de um único isômero, pois em seus espectros aparecem uma banda de emissão correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, observada em ~ 580 nm, indicando que o íon Eu^{3+} localiza-se em um único ambiente químico, classificado como de baixa simetria, C_{nv} , C_n ou C_s [22]. Também se verifica que os espectros exibem perfis muito semelhantes, sugerindo que o ambiente químico do íon Eu^{3+} apresenta simetria semelhante independente do grupo substituinte do benzoato.

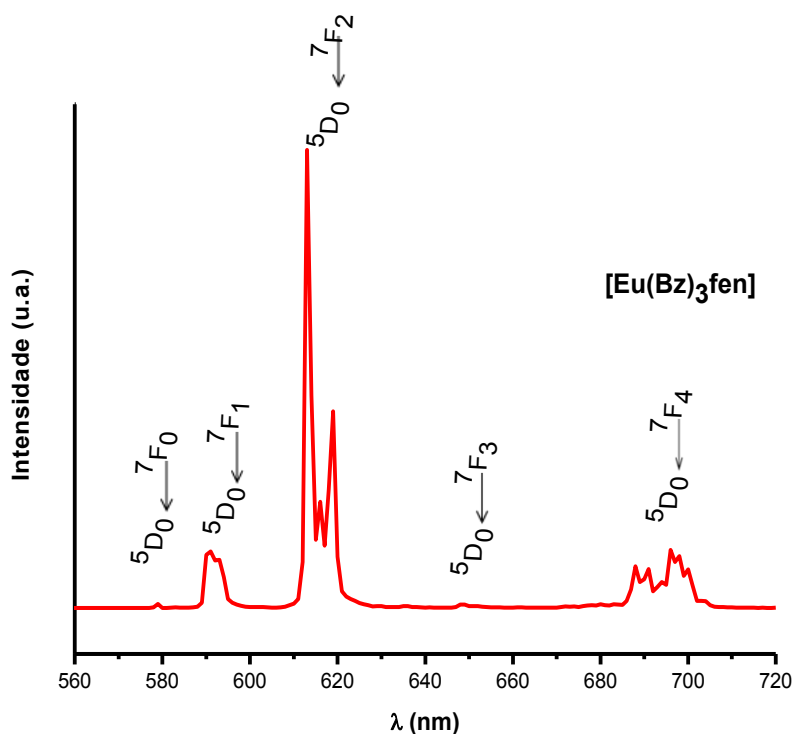


Figura 80- Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

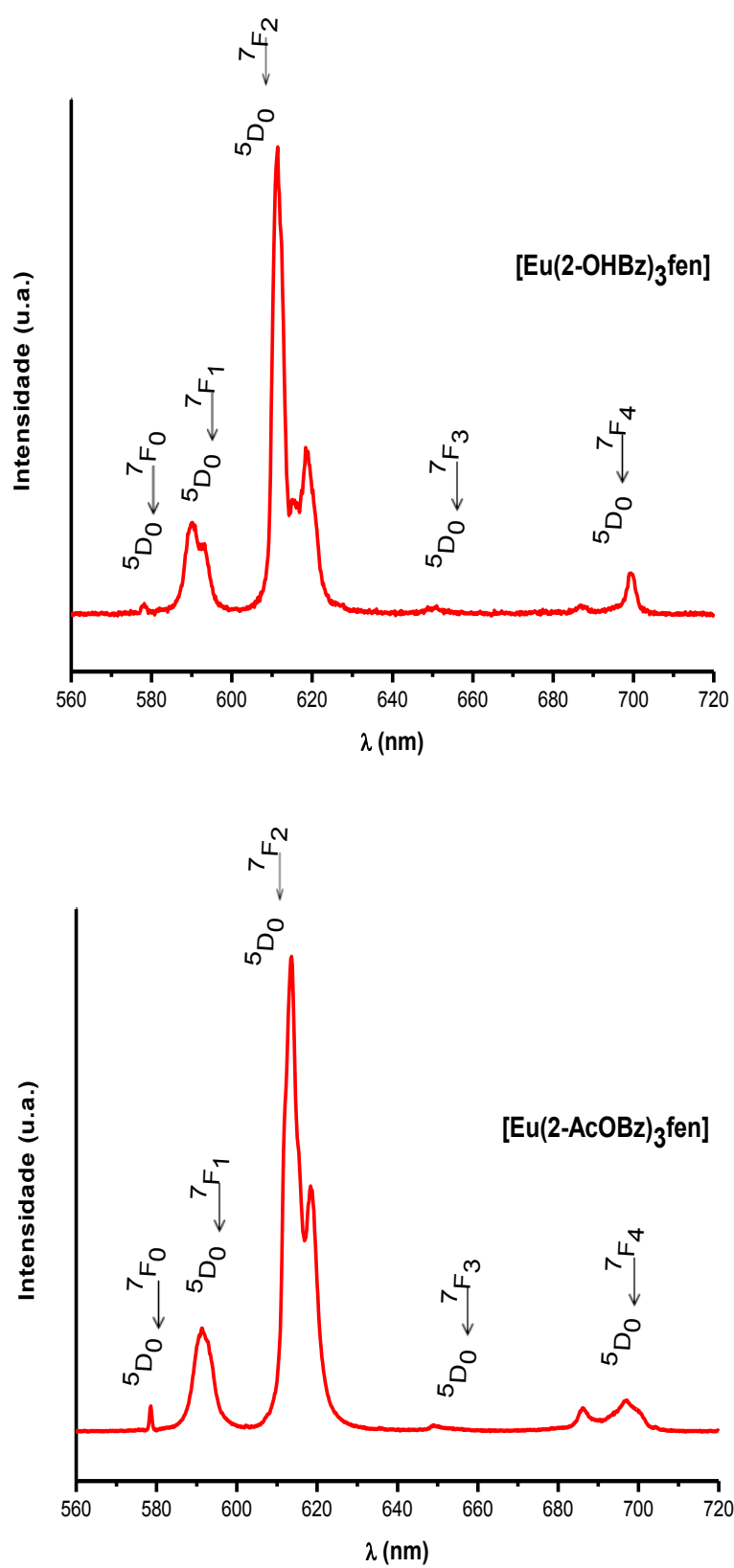


Figura 81- Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{2-OHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(\text{2-AcOBz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

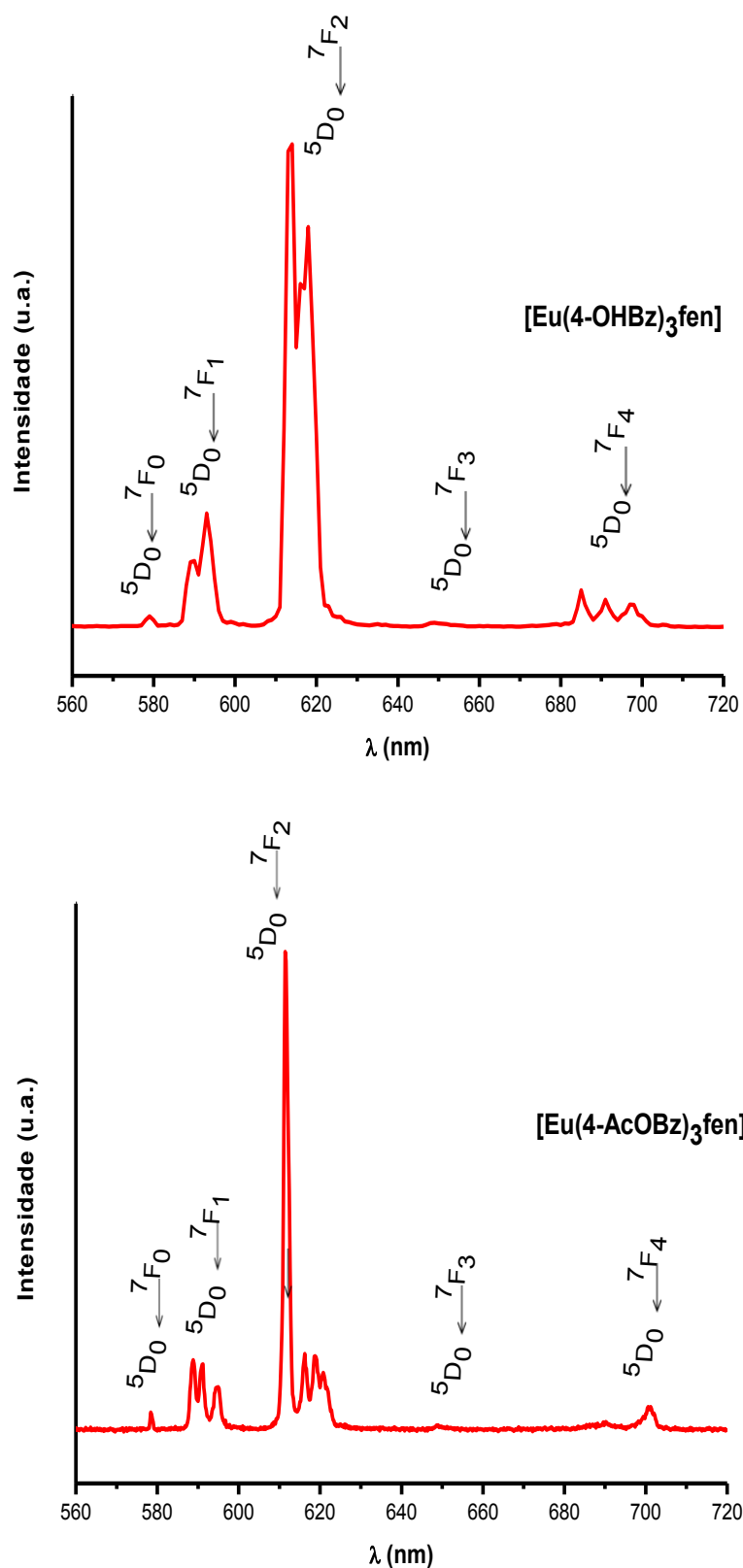


Figura 82- Espectros de emissão dos complexos [Eu(4-OHBz)₃fen]; [Eu(4-AcOBz)₃fen] a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

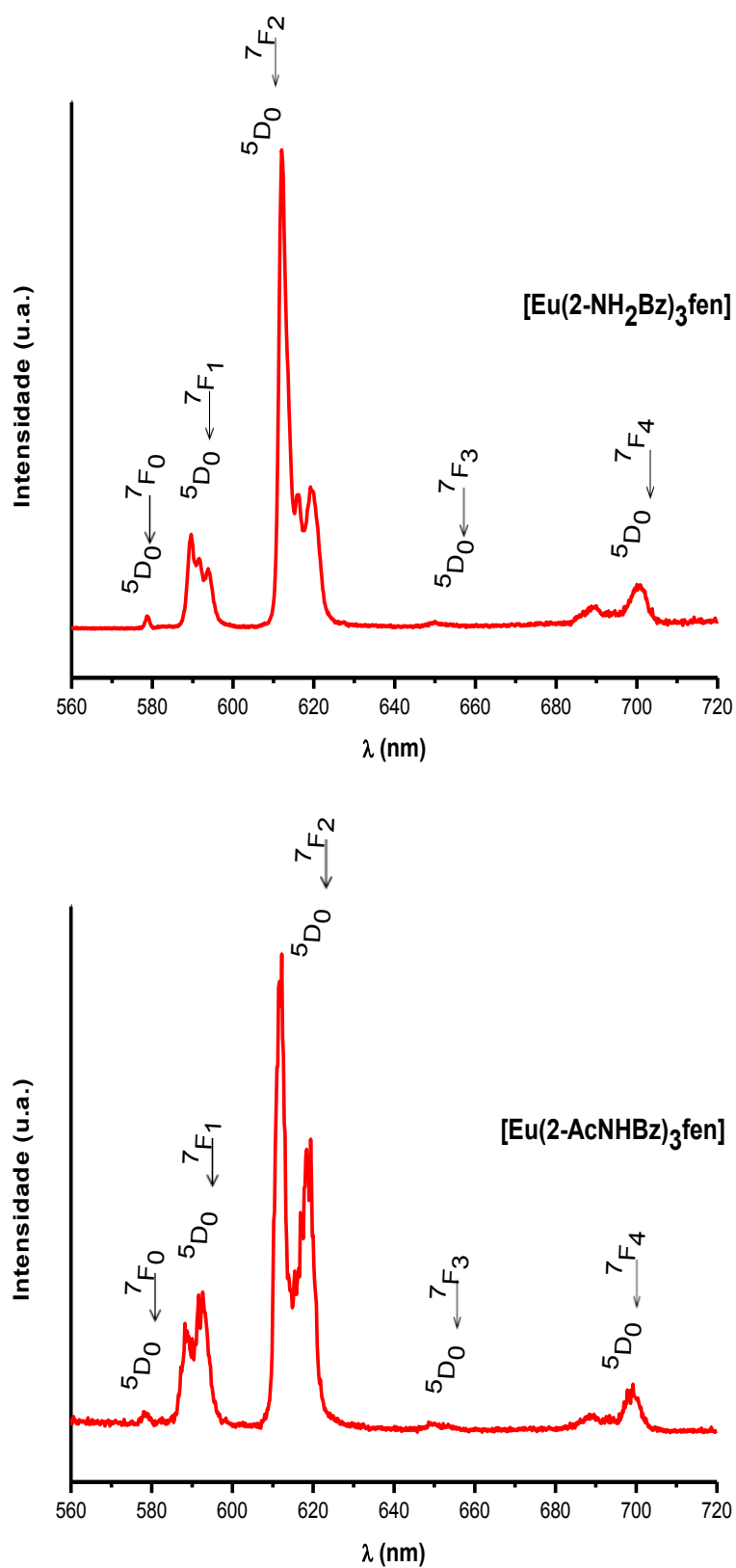


Figura 83- Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$ $[\text{Eu}(\text{2-AcNHBz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

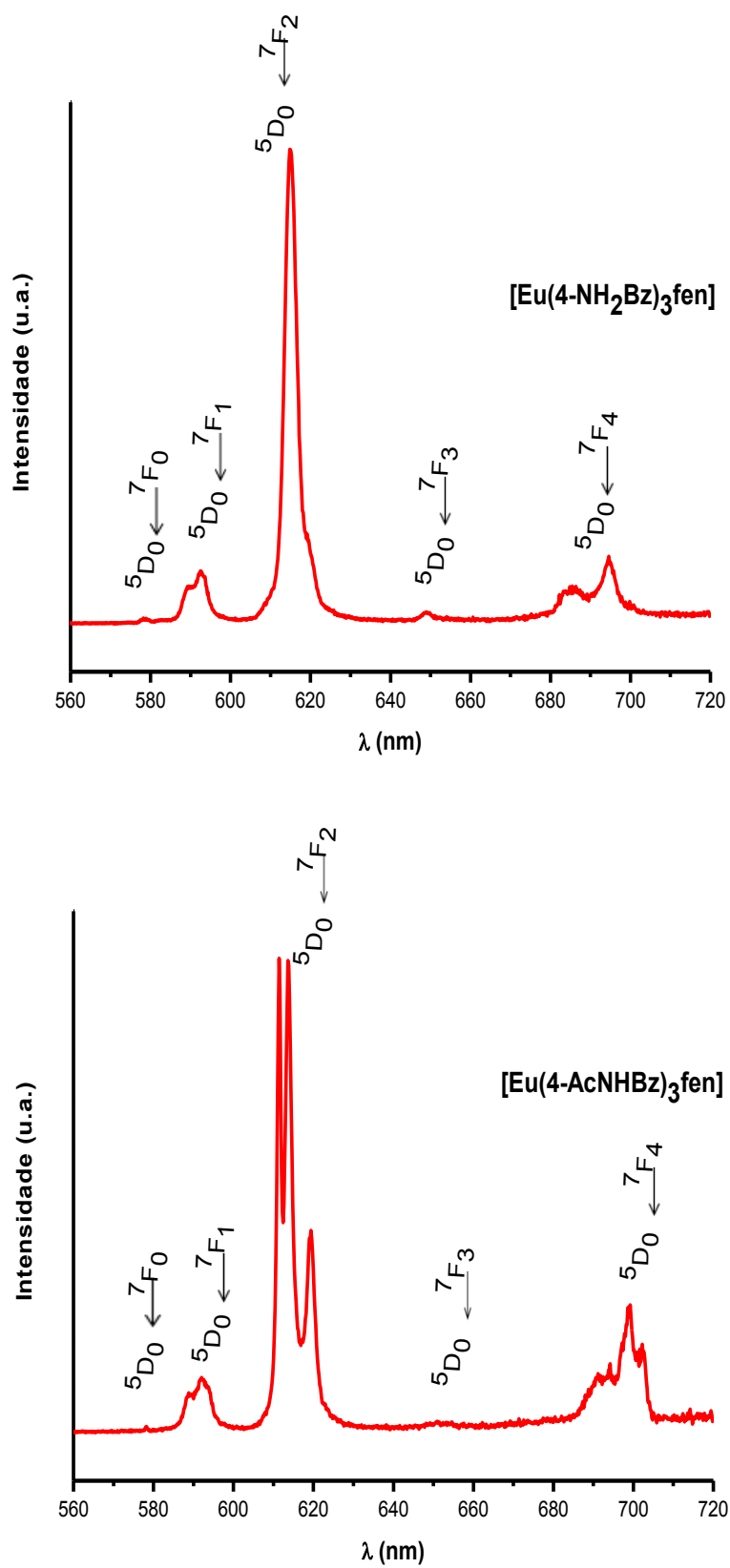


Figura 84- Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(4\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$ $[\text{Eu}(4\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

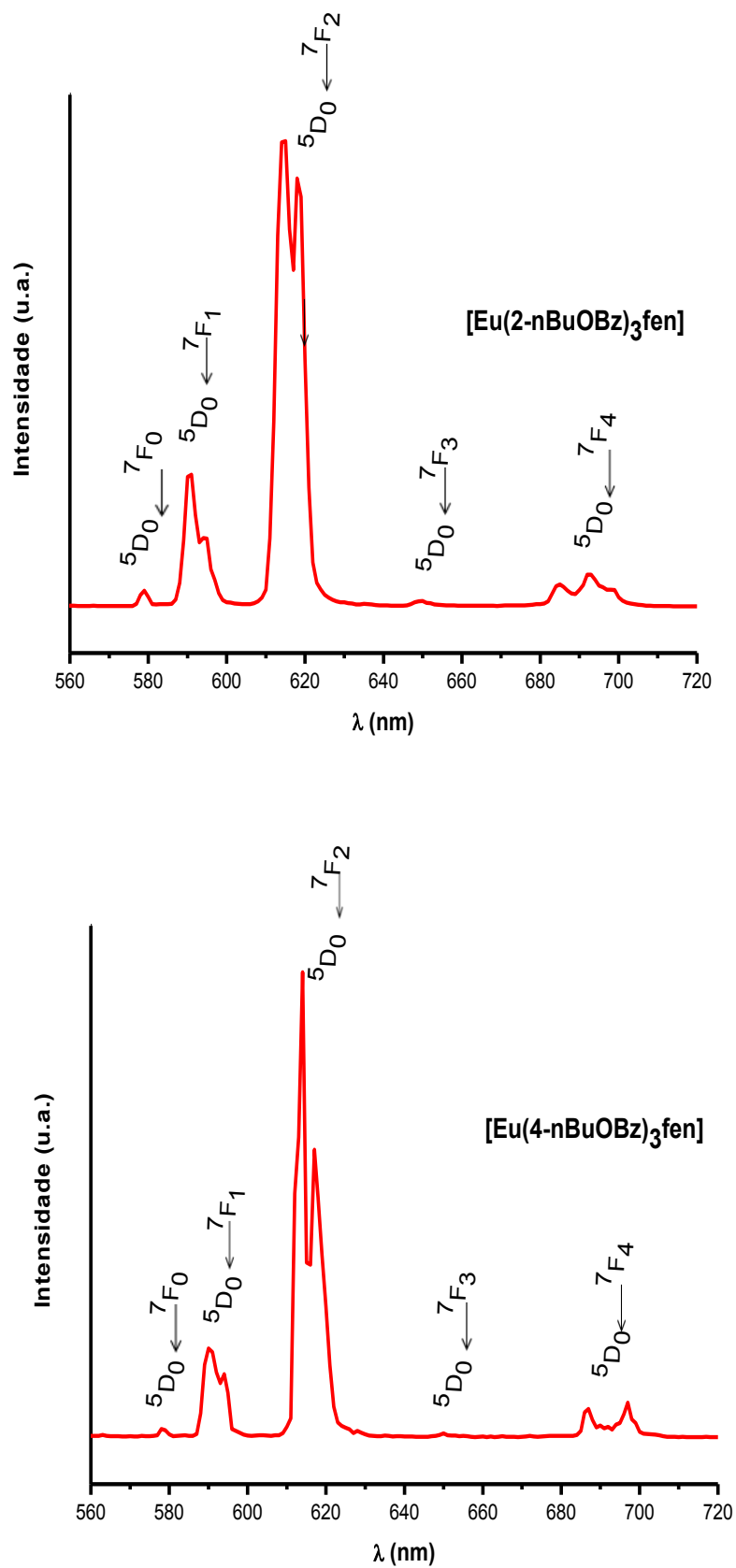


Figura 85- Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{2-nBuOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(\text{4-nBuOBz})_3\text{fen}]$ a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 560 a 720 nm, com excitação em 350 nm.

4.3.3.4 Espectros de excitação dos complexos do íon Eu^{3+}

Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 260 a 600 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~612 nm). Conforme se observa nas Figuras 86-91, as propriedades espectroscópicas dos complexos de Eu^{3+} são bastante dependentes dos grupos substituintes do ânion benzoato. Em todos os casos, observam-se bandas largas na região do UV, em torno de 260 a 400 nm, correspondentes a transições intraligantes $\text{S} \leftarrow \text{S}_0$. Isto evidencia o comportamento sensibilizador da luminescência do íon Eu^{3+} pelos ligantes. Também foi possível verificar bandas finas entre 410 e 590 nm que são associadas aos processos de excitações diretas do íon Eu^{3+} . Podem contribuir para o aparecimento destas bandas as transições intraconfiguracionais- $4f^6$ $^7\text{F}_0, ^7\text{F}_1 \rightarrow ^{2\text{S}+1}\text{L}_J$ do íon Eu^{3+} : $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (~579 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (~525 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (~465 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (~394 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ (~379 nm), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (~590 nm) e $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (~535 nm).

Os espectros do $[\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{fen}]$, $[\text{Eu}(4\text{-AcOBz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Eu}(4\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$ podem ser destacados por apresentarem uma banda de maior intensidade correspondente a uma transição intraligante (banda larga na região de baixo comprimento de onda), o que favorece a transferência de energia de forma eficiente.

Conforme é mostrado nos espectros dos complexos $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3\text{fen}]$ (Figura 86) e $[\text{Eu}(2\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$ (Figuras 88), surgem bandas de excitação à baixa temperatura, em torno de 500 nm, as quais não aparecem à temperatura ambiente, que podem ser atribuídas a estados de transferência de carga LMCT. Nos complexos com ligantes acetilados, é possível que ocorra um povoamento do nível emissor $^5\text{D}_0$ a partir do nível $^5\text{L}_6$ mais eficiente do que a partir do nível $^5\text{D}_2$, sugerindo que o estado LMCT pode encontrar-se em energia maior, se comparado com os complexos com ligantes não acetilados, corroborando com os resultados discutidos na seção 4.3.3.2. Assim, nos complexos $[\text{Eu}(2\text{-AcOBz})_3(\text{fen})]$, $[\text{Eu}(4\text{-AcOBz})_3(\text{fen})]$, $[\text{Eu}(2\text{-AcNHBz})_3(\text{fen})]$ e $[\text{Eu}(4\text{-AcNHBz})_3(\text{fen})]$, não se espera que os estados LMCT possuam energia mais baixa do que nos complexos com substituintes OH e NH_2 na posição 2. Desta forma esses estados não atuam como fortes supressores, nos complexos com ligantes acetilados.

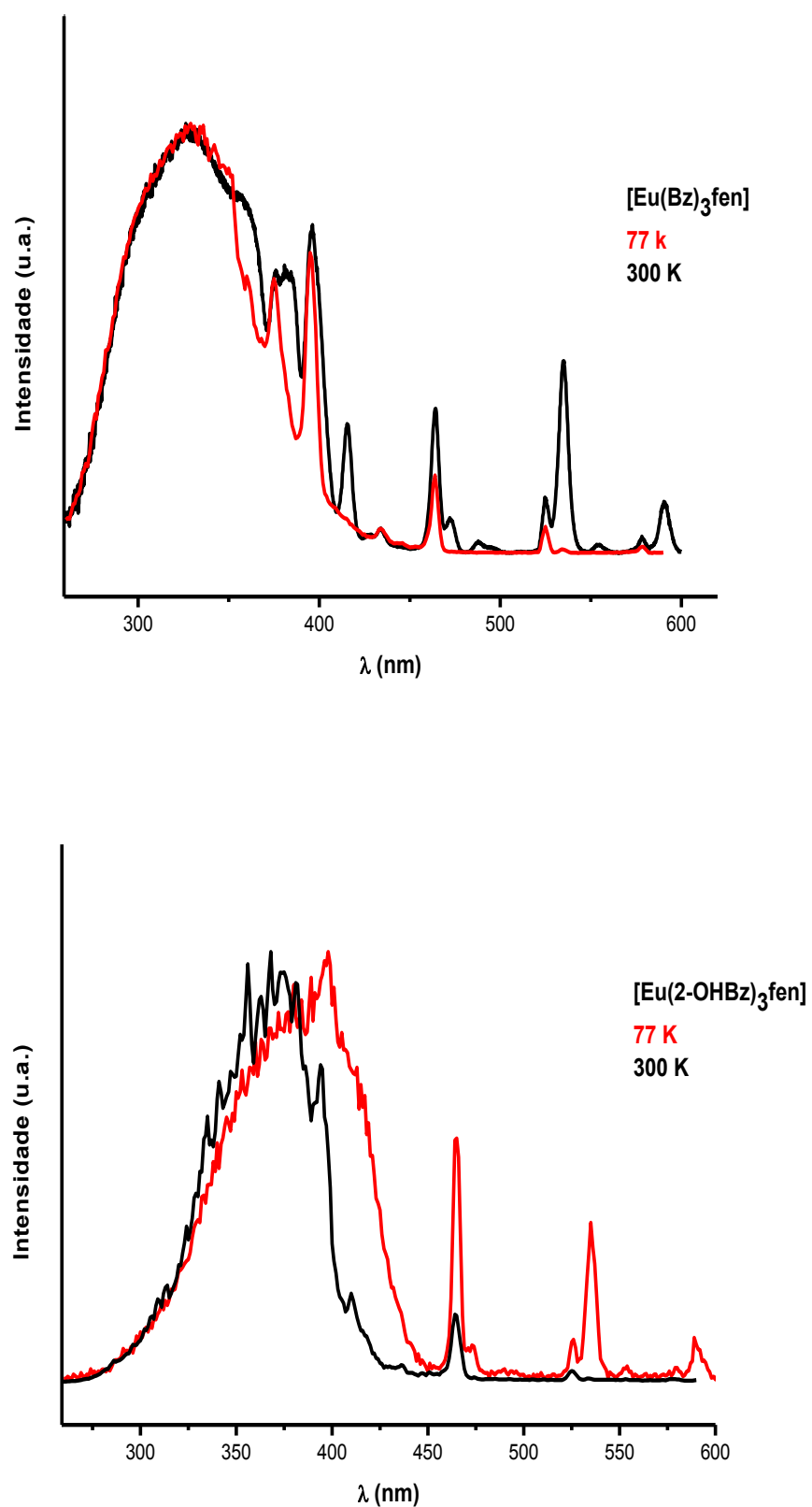


Figura 86- Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3\text{fen}]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com emissão em 612 nm.

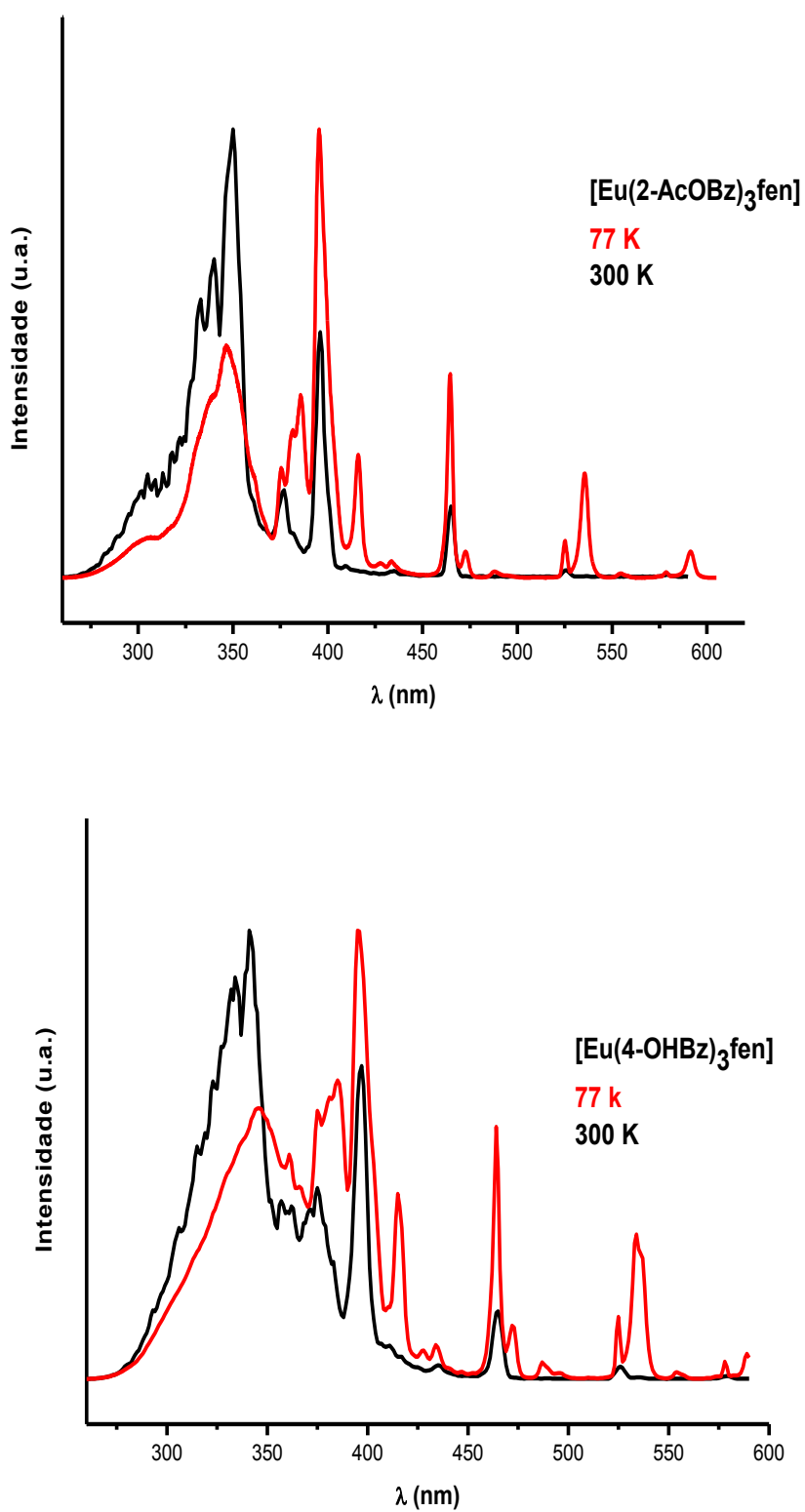


Figura 87- Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{2-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(\text{4-OHBz})_3\text{fen}]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com emissão em 612 nm.

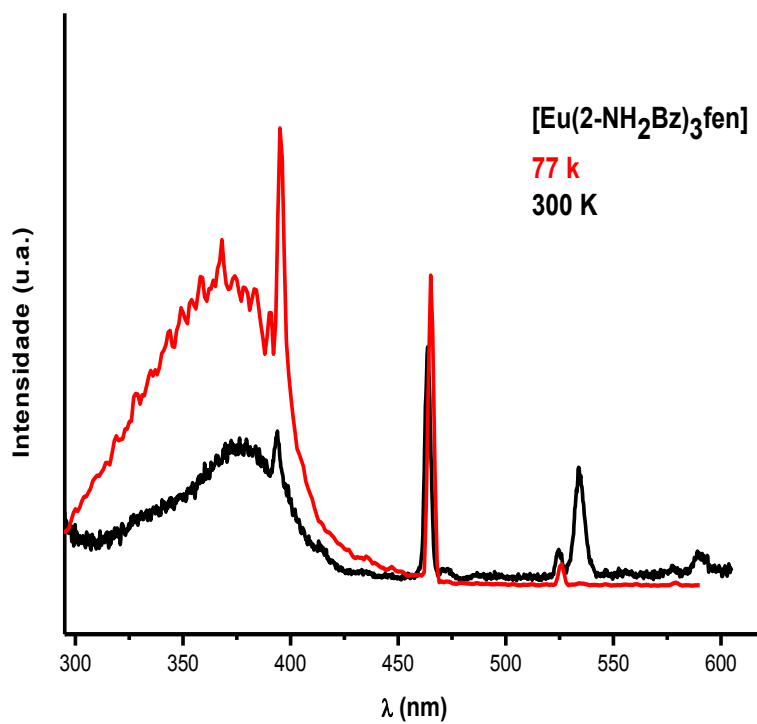
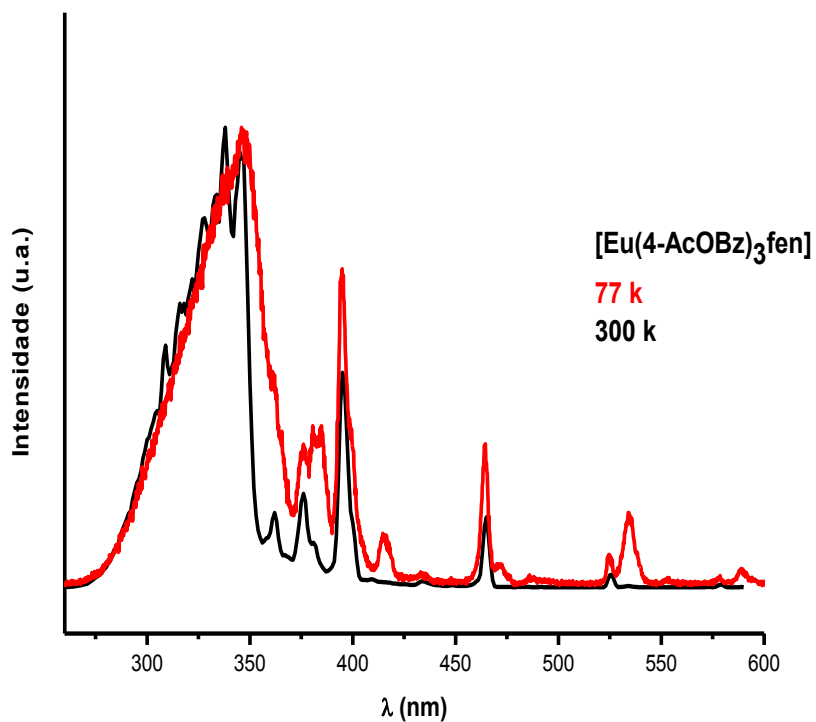


Figura 88- Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(4\text{-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(2\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com emissão em 612 nm.

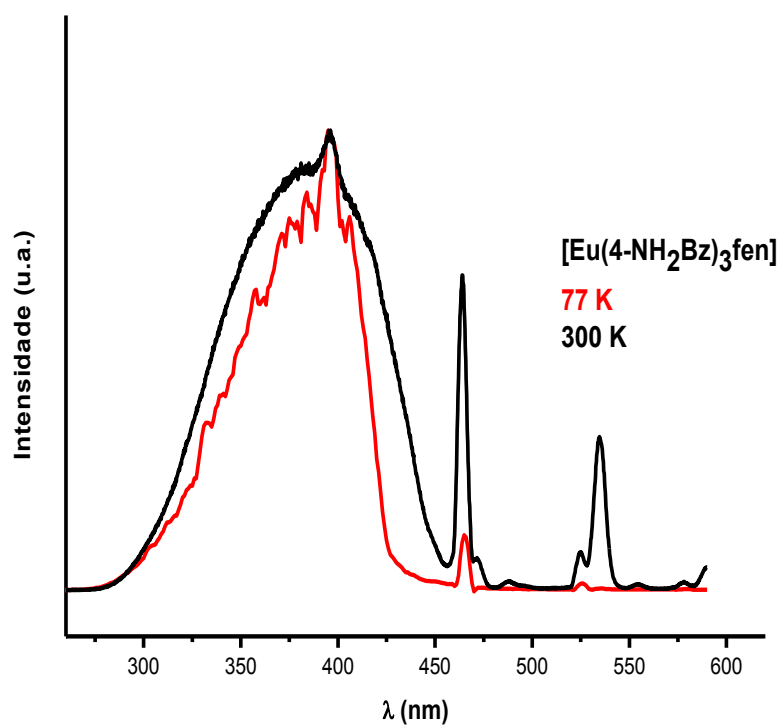
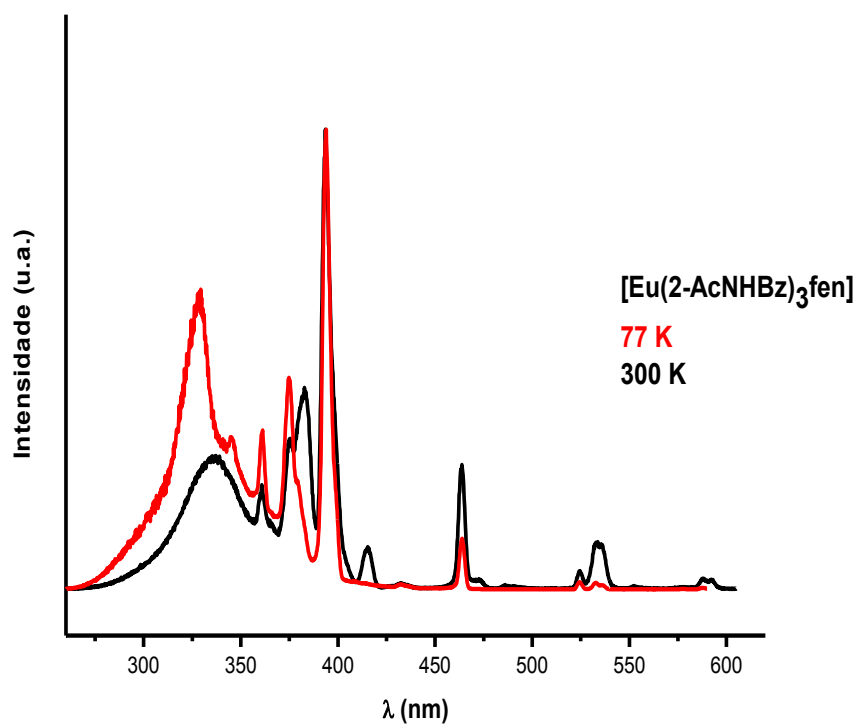


Figura 89- Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{2-AcNHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(\text{4-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$; a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com emissão em 612 nm.

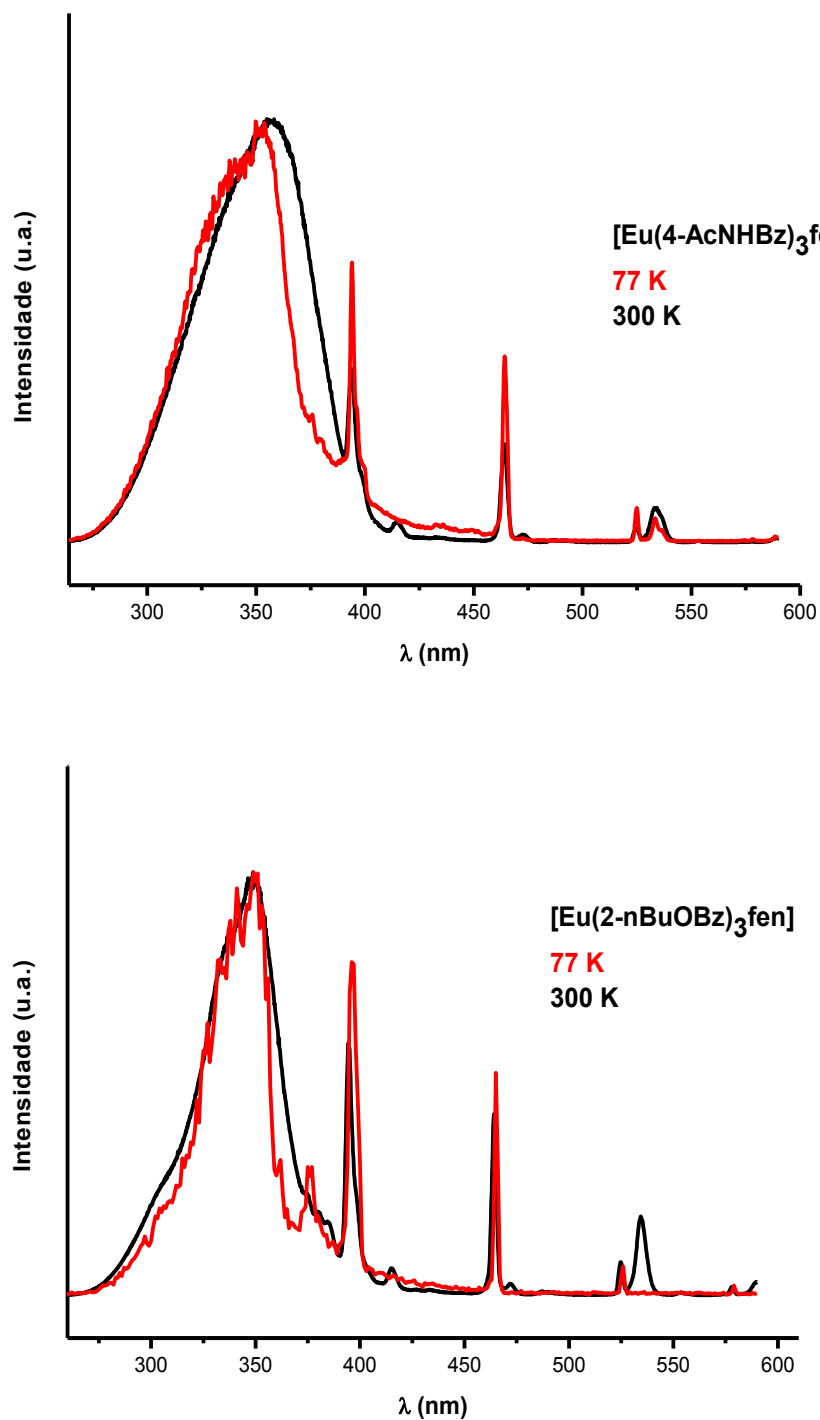


Figura 90- Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{4-AcNHBz})_3]\text{fen}$; $[\text{Eu}(\text{2-nBuOBz})_3]\text{fen}$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600

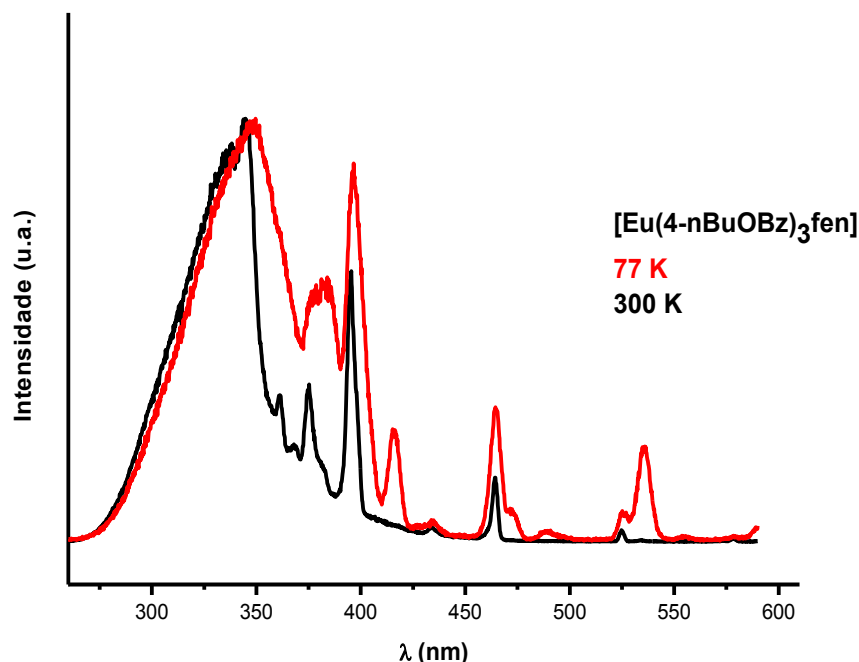


Figura 91- Espectro de excitação dos complexos $[\text{Eu}(4\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, na região de 260 a 600 nm, com emissão em 612 nm.

4.3.3.5 Curvas de decaimento de luminescência e parâmetros de intensidade dos complexos do íon Eu^{3+}

As curvas de decaimento de luminescência do estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} exibem um bom ajuste exponencial de primeira ordem e são mostradas nas Figuras 92-97. As curvas de decaimento foram registradas a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, monitorando a intensidade de emissão da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 612 nm) do íon Eu^{3+} e a excitação na transição centrada no ligante $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ (~ 350 nm). Os dados experimentais das curvas de decaimento de luminescência do íon Eu^{3+} mostraram bons ajustes às curvas monoexponenciais, em que os valores de coeficientes de correlação linear variaram de 0,9953 a 0,9999.

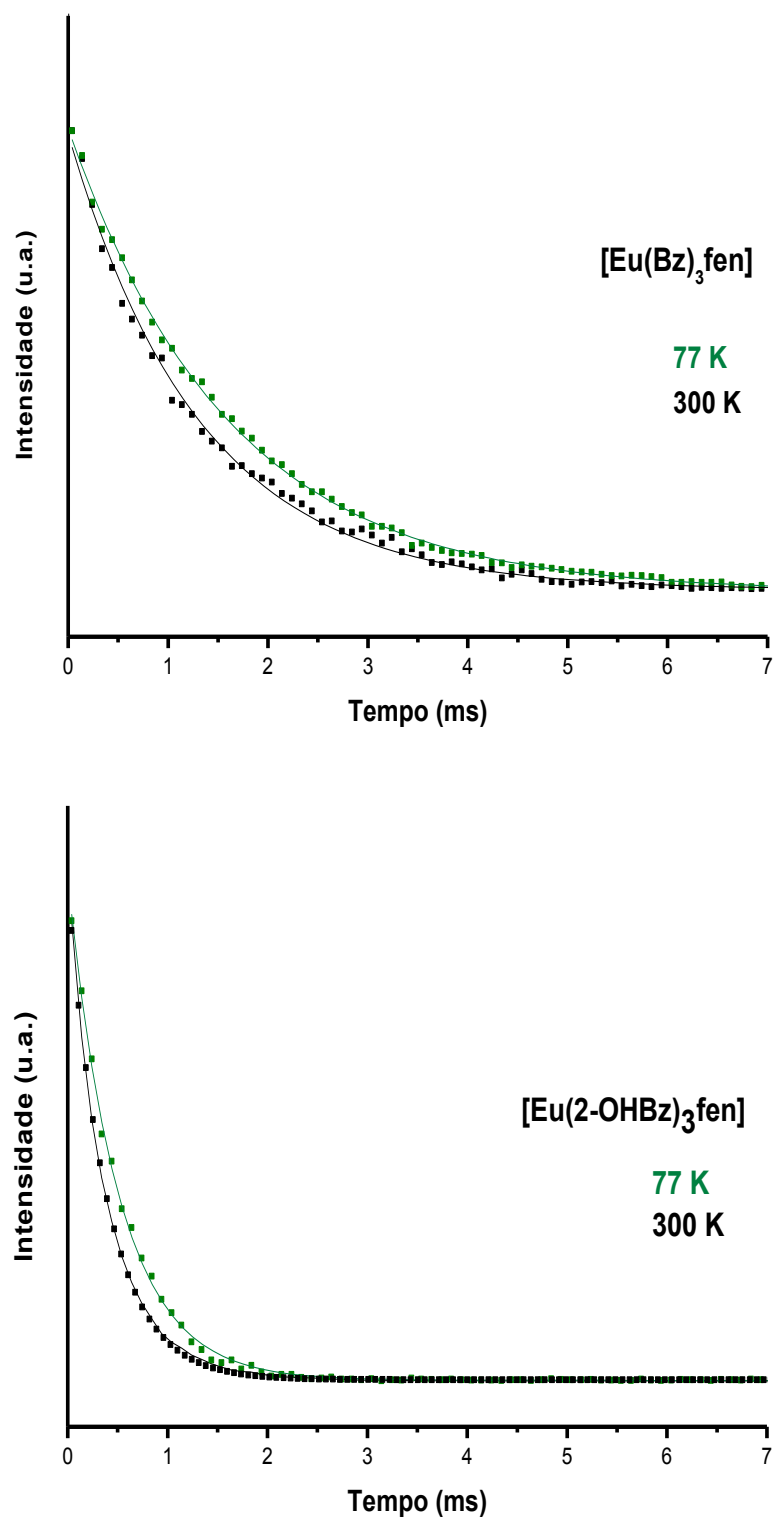


Figura 92- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos complexos $[\text{Eu}(\text{Bz})_3]\text{fen}$; $[\text{Eu}(2\text{-OHBz})_3]\text{fen}$, registrados a 77 K e 300 K. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes monoexponenciais.

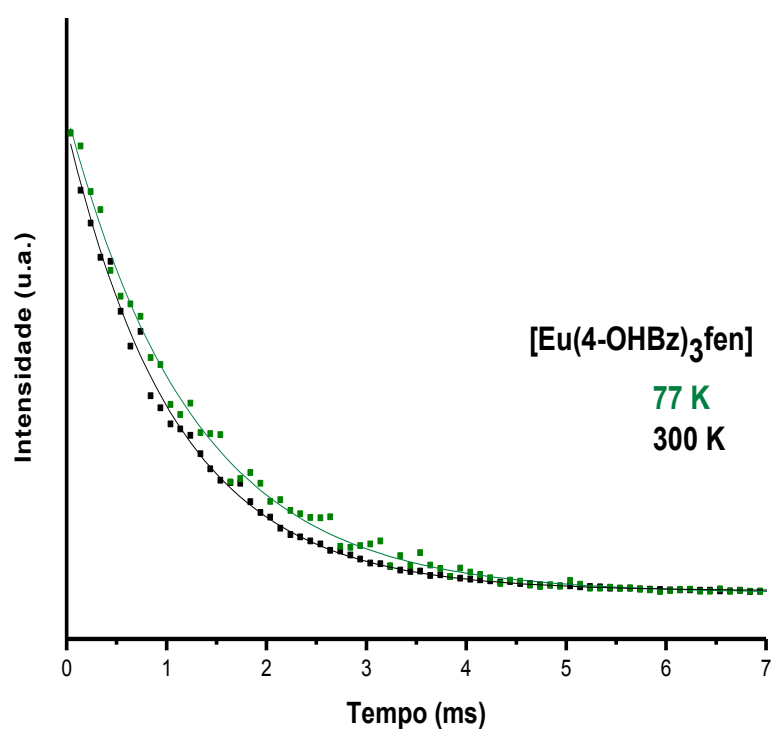
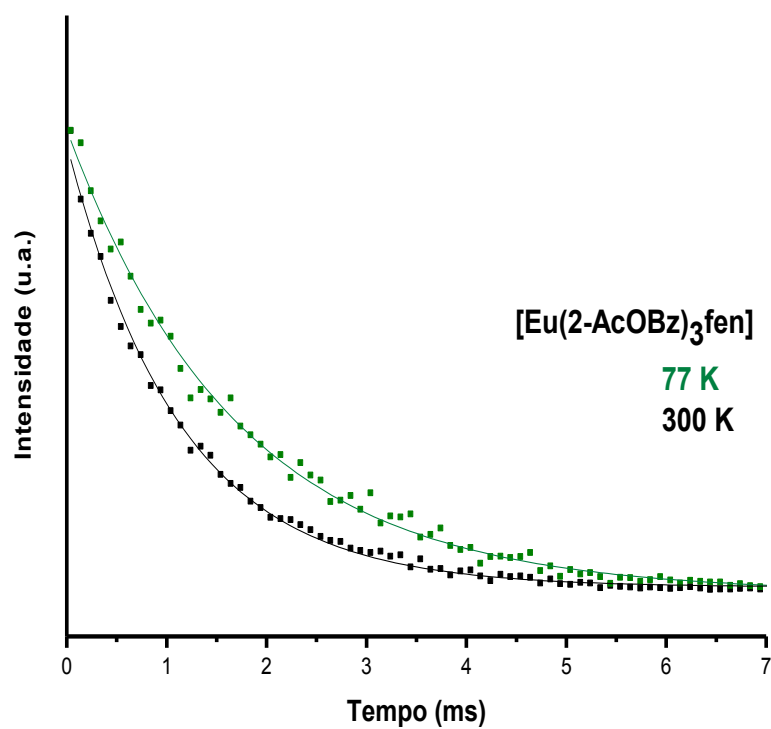


Figura 93- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos complexos $[\text{Eu}(\text{2-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(\text{4-OHBz})_3\text{fen}]$, registrados a 77 K e 300 K. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes monoexponenciais.

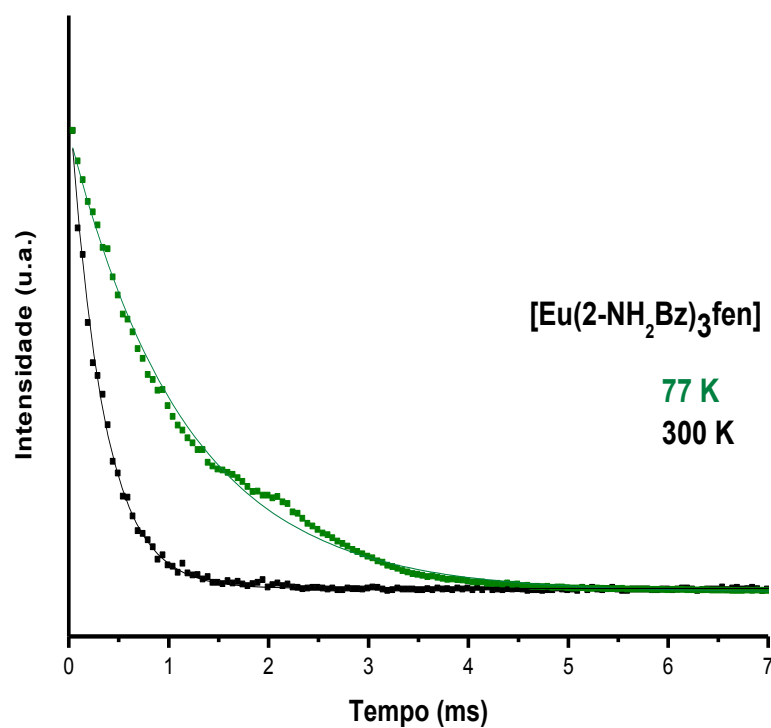
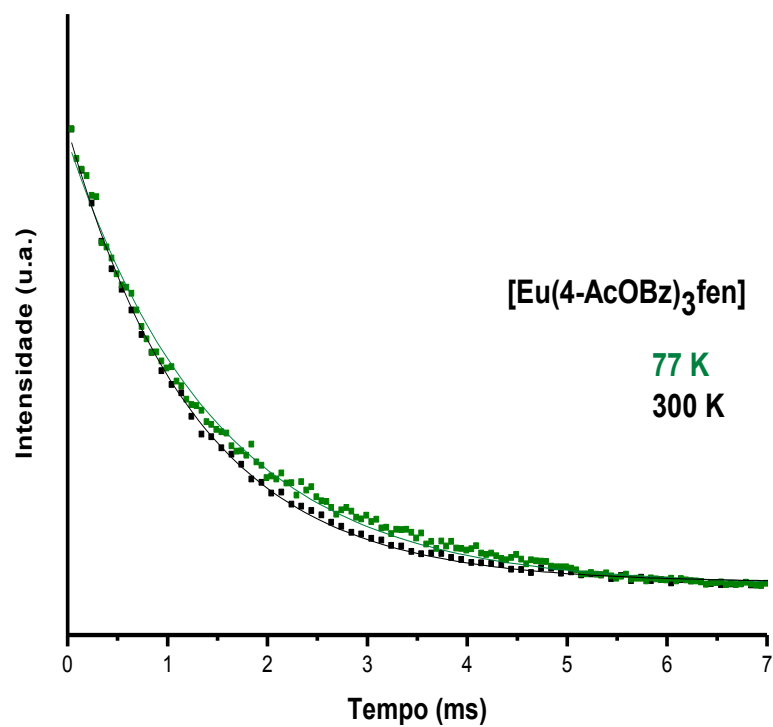


Figura 94- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos complexos $[\text{Eu}(4\text{-AcOBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(2\text{-NH}_2\text{Bz})_3\text{fen}]$. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono-exponenciais.

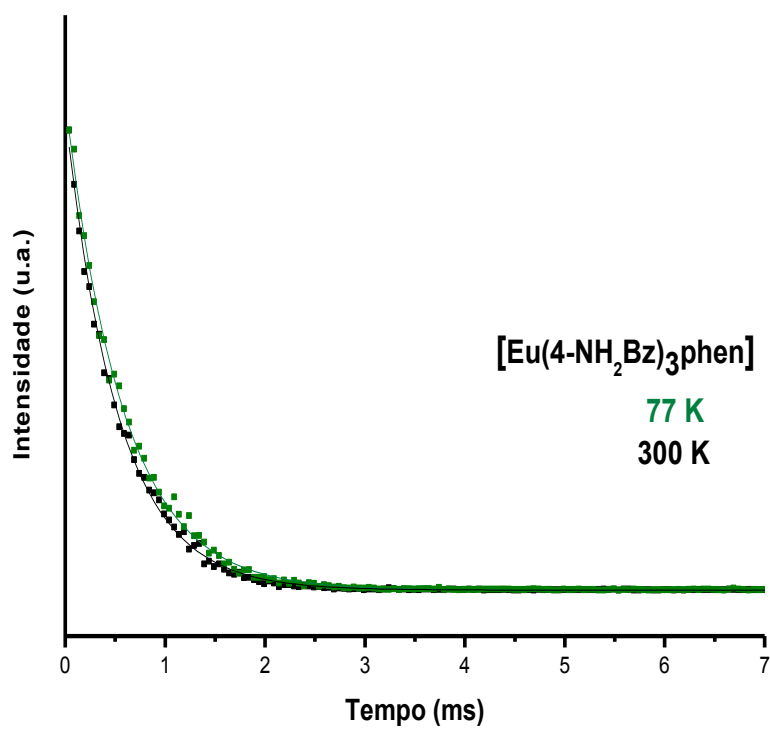
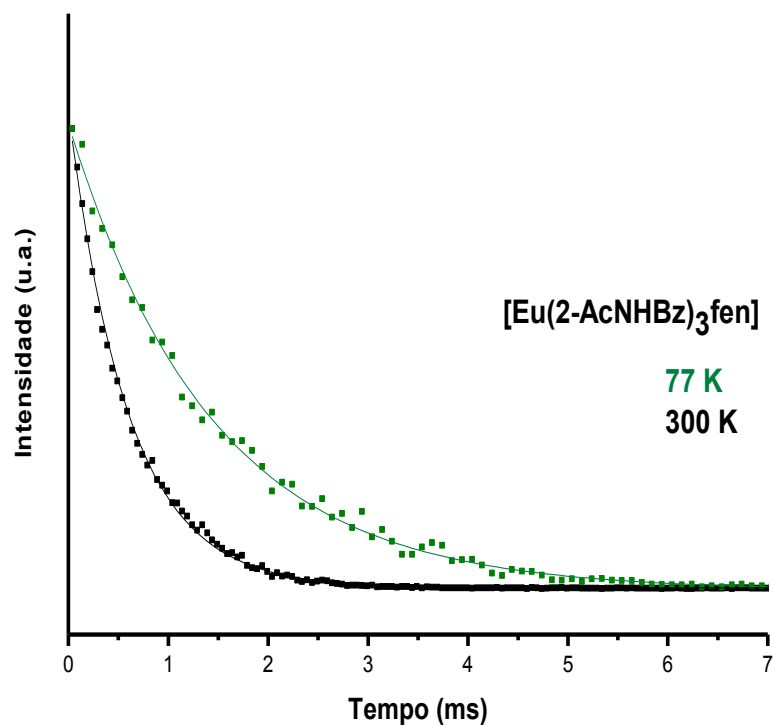


Figura 95- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos complexos $[\text{Eu}(\text{2-AcNHBz})_3\text{phen}]$; $[\text{Eu}(\text{4-NH}_2\text{Bz})_3\text{phen}]$. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono-exponenciais.

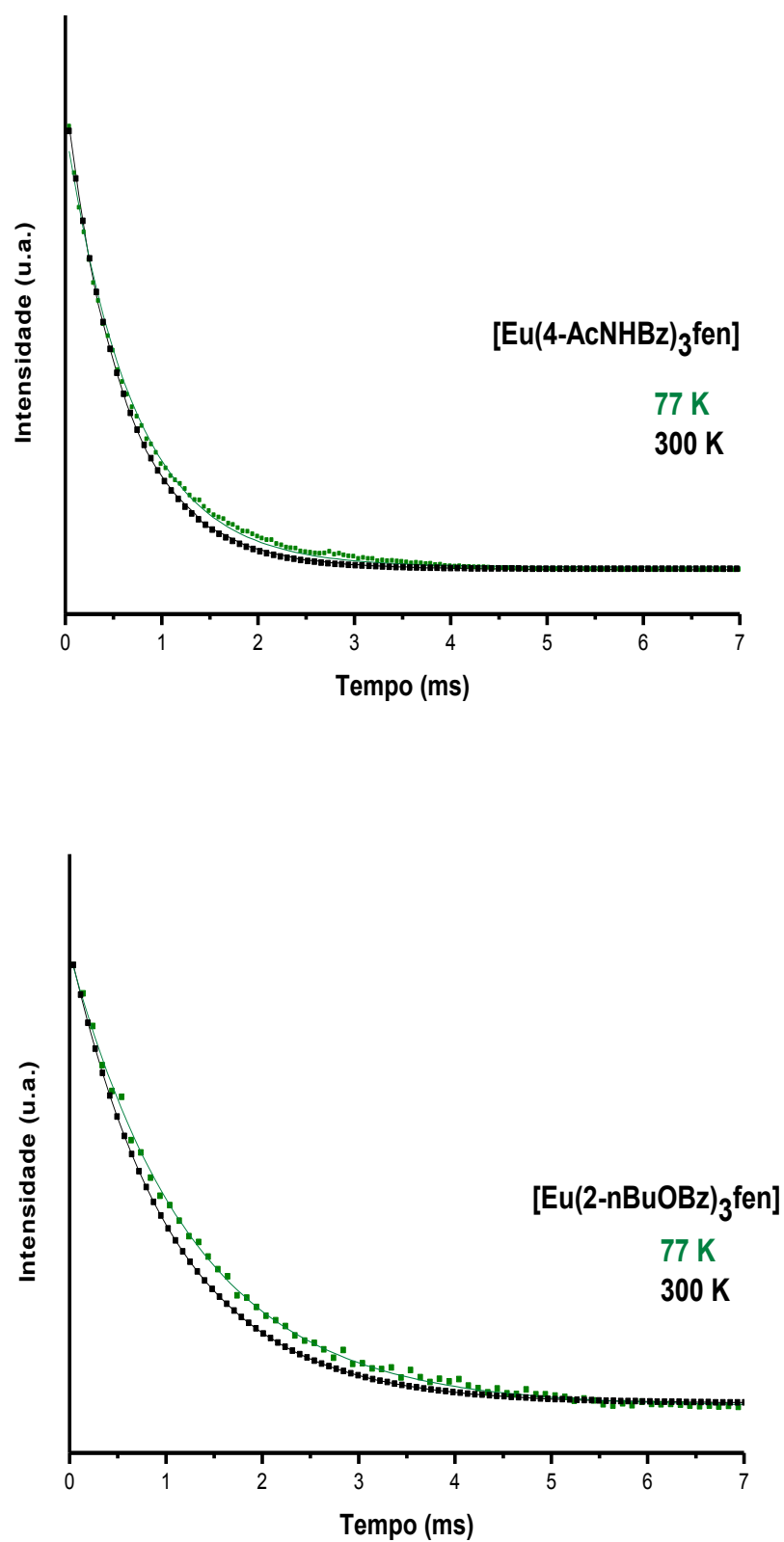


Figura 96- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos complexos $[\text{Eu}(4\text{-AcNHBz})_3\text{fen}]$; $[\text{Eu}(2\text{-nBuOBz})_3\text{fen}]$. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono-exponenciais.

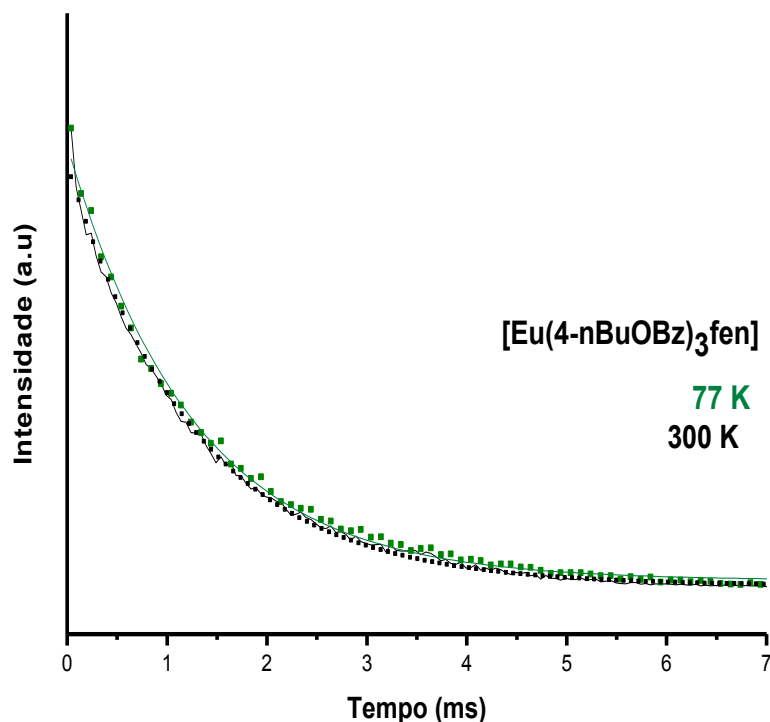


Figura 97- Curvas de decaimento de luminescência correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do complexo $[Eu(4\text{-}nBuOBz)_3fen]$. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono-exponenciais.

Através das curvas de decaimento é possível observar que os substituintes do ligante benzoato desempenham um papel significativo na definição dos tempos de vida dos estados excitados do íon Eu^{3+} e ainda exercem uma boa influência sobre sua dependência com a temperatura, conforme é observado na Tabela 9. Essa influência pode estar associada às variações nos estados de transferência de carga entre o oxigênio da carboxila e o íon Eu^{3+} , pois analisando o complexo $[Eu(Bz)_3fen]$ que não apresenta estado LMCT de baixa energia, o decaimento do nível 5D_0 é consideravelmente lento e não apresenta grande dependência com a temperatura.

Para o complexo $[Eu(2\text{-}OHBz)_3(fen)]$ que apresenta estados LMCT de baixa energia, foi observado que o decaimento do nível 5D_0 não apresenta fortes dependência com a temperatura. Entretanto, para o complexo $[Eu(2\text{-}NH_2Bz)_3(fen)]$, que também apresenta estados LMCT de baixa energia, observa-se uma forte dependência do decaimento do nível 5D_0 com a temperatura, pois a 300K o decaimento é consideravelmente rápido, podendo-se atribuir à presença de um canal de supressão, praticamente inativo a 77K, onde este

decaimento é notavelmente lento. Essa diferença pode estar associada a uma melhor condição de ressonância entre o estado LMCT e o estado tripleto localizado sobre o ligante carboxilato no complexo $[\text{Eu}(\text{2-OHBz})_3(\text{fen})]$ que no $[\text{Eu}(\text{2-NH}_2\text{Bz})_3(\text{fen})]$, favorecendo a supressão da luminescência, mesmo a baixa temperatura [27].

Com base na Tabela 9, é possível analisar as propriedades luminescentes dos complexos que foram quantitativamente investigadas, a partir dos parâmetros de intensidade experimental Ω_2 e Ω_4 , as taxas de decaimento radiativas, as não radiativas e as totais, A_{rad} , A_{nrad} , A_{total} , respectivamente, assim como a eficiência quântica de luminescência, η . Os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 depende da polarizabilidade do ligante que é um fator importante para a descrição da hipersensibilidade das transições intraconfiguracionais-4f dos íons lantanídeos [23-25].

De acordo com os dados da Tabela 9, os valores do parâmetro Ω_2 dos complexos sintetizados, que dependem da covalência na interação metal-ligante (vide seção 2.4), variaram de $7 \cdot 10^{-20}$ a $15 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ apresentando boa correlação com o grupo doador substituinte, sendo, em média, maiores para os substituintes N-doadores e menores para os O-doadores. Isto se deve, provavelmente, a uma menor disponibilidade do fluxo do par de elétrons não ligantes, para o sistema π conjugado (anel aromático e carboxila), devido à competição com o grupo acetil, conforme ilustrado na figura abaixo. Ademais, a acetilação reduz o caráter doador do substituinte, promovendo para ambos os grupos doadores uma redução no valor de Ω_2 de até 20%, sendo este efeito maior para os substituintes na posição 4.

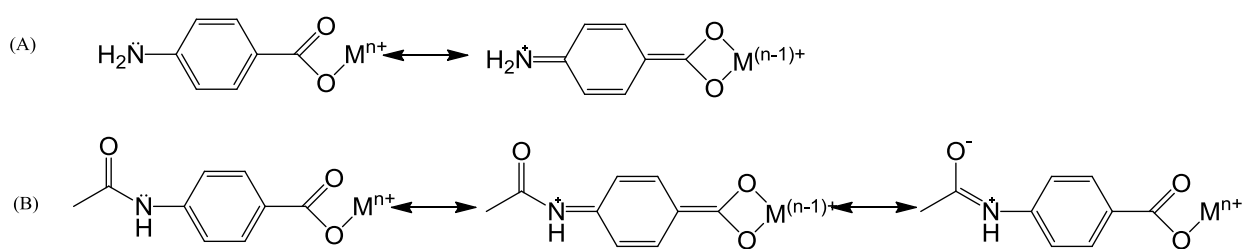


Figura 98- Efeito da acetilação na redução na densidade eletrônica sobre o sítio de ligação entre o grupo carboxila e o íon metálico. (A) O sistema não acetilado atua como um bom grupo doador por efeito de ressonância. (B) a acetilação reduz o caráter doador do sistema (A), devido à competição entre o fluxo de elétrons para o sistema π conjugado carbonila e o grupo acetil.

Para os sistemas alquilados, a butilação do grupo OH que deveria aumentar o caráter doador do oxigênio e, conseqüentemente a covalência da interação metal-ligante, não produz efeito considerável na posição 4, mas uma aumento de Ω_2 de 18% na posição 2. Este resultado sugere a retirada do anel do plano, devido às interações estéricas, resultando numa redução do fluxo de elétrons para a carboxila devido à quebra de conjugação, conforme ilustrado na figura baixo (Figura 99).

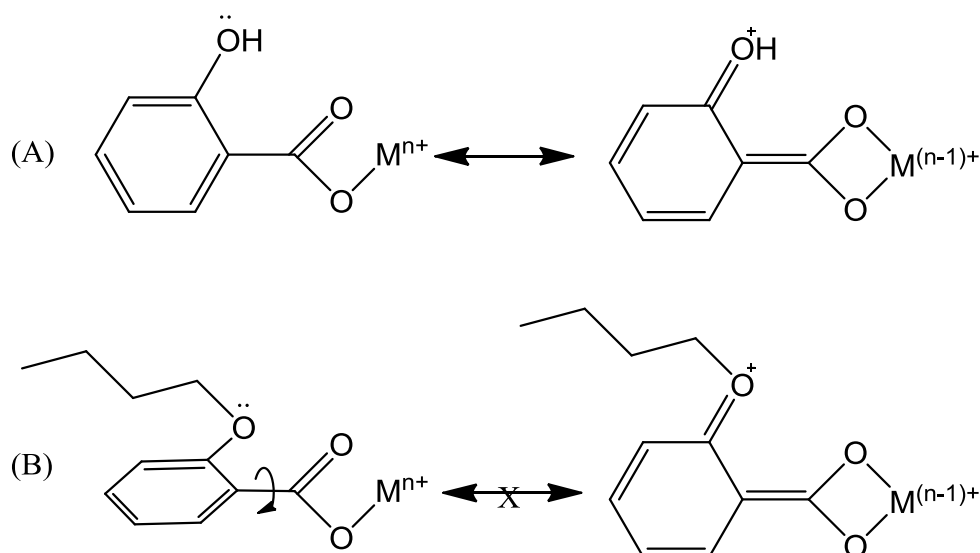


Figura 99: Efeito da butilação na redução da densidade eletrônica sobre o sítio de ligação entre o grupo carboxila e o íon metálico. (A) O sistema não butilado atua como um bom grupo doador por efeito de ressonância. (B) a butilação promove devido à interação estérica, a retirada do anel aromático do plano de conjugação da carboxila, reduzindo, assim, o fluxo de elétrons para o sítio de ligação como ocorre em (A).

Tabela 9- Parâmetros de intensidades experimentais e tempos de vida do estado emissor 5D_0 dos complexos sintetizados.

Complexos	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$		$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$		$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$		$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$		$A_{\text{total}} (\text{s}^{-1})$		$\tau(\text{ms})$		$\eta_{\text{calc}}(\%)$	
	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K
[Eu(Bz) ₃ fen]	14,0	13,5	9,3	8,0	438	408	317	212	756	621	1,32	1,60	58	65
[Eu(2-OHBz) ₃ fen]	11,0	8,9	1,4	0,8	293	252	2283	1707	2577	1960	0,38	0,51	11	13
[Eu(2-AcOBz) ₃ fen]	10,9	9,0	2,6	2,1	305	261	576	326	881	587	1,13	1,70	34	44
[Eu(4-OHBz) ₃ fen]	11,0	9,8	1,9	1,2	286	273	633	521	919	794	1,08	1,25	31	34
[Eu(4-AcOBz) ₃ fen]	9,6	7,9	2,2	2,0	276	252	509	421	786	674	1,27	1,48	35	37
[Eu(2-NH ₂ Bz) ₃ fen]	13,0	8,5	2,1	0,8	344	237	2649	622	2994	860	0,33	1,16	11	27
[Eu(2-AcNHBz) ₃ fen]	13,5	8,6	1,7	0,7	350	239	1324	459	1675	699	0,59	1,43	21	34
[Eu(4-NH ₂ Bz) ₃ fen]	15,0	14,1	1,9	0,6	418	398	1479	1326	1897	1724	0,52	0,58	22	23
[Eu(4-AcNHBz) ₃ fen]	12,0	11,0	2,6	2,0	334	317	1289	1105	1623	1422	0,61	0,70	20	22
[Eu(2-nbut-OBz) ₃ fen]	13,0	10,0	2,6	2,0	361	310	572	471	933	781	1,07	1,27	38	39
[Eu(4-nbut-OBz) ₃ fen]	11,0	10,0	2,4	2,2	316	305	489	447	794	738	1,25	1,35	40	41

Os valores obtidos para a eficiência quântica (η) (Tabela 9) indicam que a maior correlação para este parâmetro, tanto à baixa temperatura quanto à temperatura ambiente, vem da taxa de decaimento não radiativa. Por outro lado, conforme os resultados discutidos na seção 4.3.1.3, as energias dos estados tripletos e, conseqüentemente, as taxas de transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ (vide seção 2.5), são pouco correlacionadas com o padrão de substituição dos grupos doadores de elétrons no anel aromático do grupo benzoato. Estes fatos sugerem que o principal papel daqueles substituintes está nas suas influências sobre os estados LMCT, exercendo um papel determinante nas eficiências quânticas de luminescência dos respectivos complexos.

Da correlação entre as estruturas moleculares e a eficiência quântica de luminescência, o tipo do doador eletrônico, N ou O é o que exerce maior influência, sendo em média os complexos com grupos N-doadores menos eficientes que aqueles contendo os grupos O-doadores. Este fato se deve, provavelmente, à maior eletronegatividade do oxigênio em relação ao nitrogênio, exercendo um maior caráter retirador via efeito indutivo, ainda que o caráter doador via efeito de ressonância seja predominante em ambos. Embora esta seja a tendência média no conjunto de amostras investigado, os complexos menos eficientes [Eu(2-OHBz)₃fen] e [Eu(2-NH₂Bz)₃fen] apresentem eficiências quânticas similares a temperatura ambiente, e o primeiro apresente eficiência mais baixa que o segundo à baixa temperatura.

Todos os complexos contendo os grupos N ou O-doadores investigados são menos eficientes que o complexo [Eu(Bz)₃fen], que não contém aqueles substituintes. Este fato sugere que o fluxo de elétrons proveniente dos grupos doadores (Vide Figuras 98 (A) e 99 (A)) esteja contribuindo para o abaixamento da energia dos estados LMCT e, conseqüentemente, para a supressão da fotoluminescência mediada por estes estados.

Os complexos menos eficientes à temperatura ambiente são aqueles contendo os grupos doadores de elétrons mais fortes, NH₂ e OH, na posição 2 do anel aromático, cujas eficiências quânticas correspondem apenas a 19% da do complexo não substituído. É importante notar que as eficiências quânticas dos complexos contendo os grupos O-doadores são bem menos dependentes da temperatura que aquelas dos complexos contendo os grupos N-doadores. A baixa temperatura, o complexo contendo o grupo OH na posição 2 apresenta praticamente a mesma eficiência que a temperatura ambiente, mas o contendo o grupo doador NH₂ aumenta em 42% da do complexo não substituído.

O efeito da acetilação dos grupos doadores sobre a eficiência quântica dos complexos resultantes é consideravelmente maior na posição 2 que na posição 4. A acetilação do grupo OH na posição 2 elevou a eficiência em mais de 200% tanto à temperatura ambiente quanto à

baixa temperatura. No entanto, para o OH na posição 4, o aumento foi de apenas 13% à temperatura ambiente e 9% na temperatura de N₂ líquido. A acetilação do grupo NH₂ na posição 2 elevou a eficiência em 91% a temperatura ambiente e 23% à baixa temperatura. Já para o grupo NH₂ na posição 4, houve uma ligeira diminuição nas eficiências quânticas de apenas 9 e 4%. Estes resultados sugerem que a acetilação não está reduzindo consideravelmente a capacidade doadora de elétrons dos grupos N e O-doadores, mas, quando na posição 2, provavelmente, exercendo um efeito estérico que promove a quebra de conjugação entre o anel aromático e o grupo carboxila do ânion benzoato, devido à retirada do anel do plano, resultando numa redução do fluxo de elétrons para a carboxila (Figura 99 (B)) e, conseqüentemente, uma elevação na energia dos estados LMCT. Tal elevação promove uma redução na taxa de supressão da luminescência mediada por aqueles estados [19, 27] e, como consequência, uma elevação na eficiência quântica.

Sendo uma cadeia alquílica um grupo fracamente doador de elétrons, seria esperado que a butilação do grupo OH aumentasse sua capacidade doadora e, conseqüentemente, promovesse a redução da eficiência quântica dos complexos resultantes. No entanto, se observa, para a substituição na posição 4, aumentos de 29 e 23% na eficiência quântica a temperatura ambiente e a baixas temperaturas, respectivamente. Uma possibilidade para tal elevação é que interações intermoleculares envolvendo as cadeias butílicas estejam promovendo a redução do acoplamento do par de elétrons (não-ligantes) do grupo O-doador com o anel aromático, devido a retirada do mesmo da posição perpendicular ao anel, conforme ilustrado na figura abaixo.

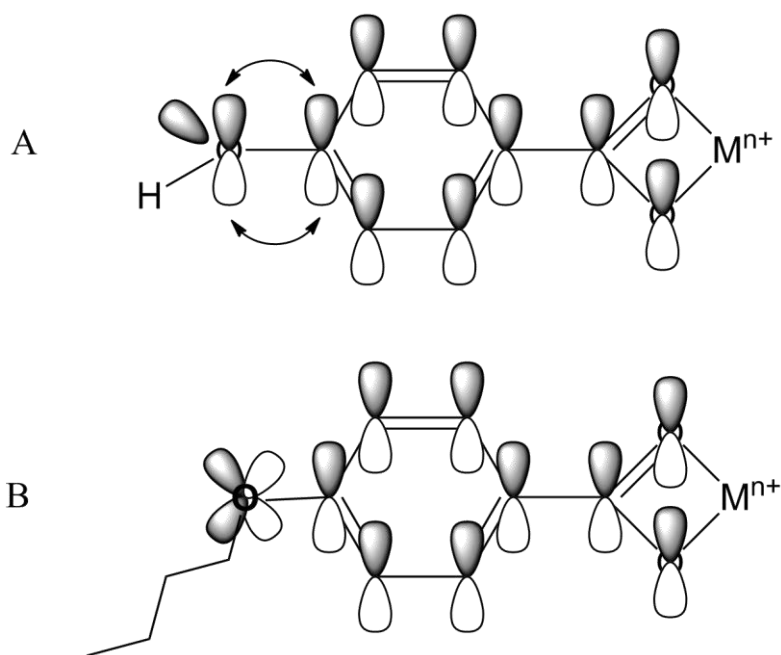


Figura 100- Efeito da butilação na posição 4, sobre a redução da densidade eletrônica sobre o sítio de ligação entre o grupo carboxila e o íon metálico. (A) No sistema não butilado, o oxigênio possui forte caráter sp^2 , tendo um dos seus pares de elétrons não ligantes com forte caráter p, participando diretamente do sistema π conjugado ao anel aromático e, consequentemente, ao sítio de ligação com o íon metálico. (B) A butilação, devido à interação estérica, faz com que ambos os pares de elétrons não ligantes do átomo de oxigênio não estejam no plano de conjugação, conferindo ao oxigênio um maior caráter sp^3 e, consequentemente, reduzindo o fluxo de elétrons para o sítio de ligação entre a carboxila e o íon metálico.

Na posição 2, o aumento na eficiência quântica é drasticamente superior ao da posição 4, sendo superior a 200%. Tal aumento não poderia ser justificado pelo mesmo mecanismo, sendo muito mais razoável que a causa do mesmo seja a retirada do anel aromático do plano de conjugação do grupo carboxila (vide Figura 99 (B)), conforme discutido acima para a acetilação e a butilação dos grupos na posição 2.

Com base nos resultados obtidos, observa-se que efeitos eletrônicos e estéricos atuando de forma antagônica, exercem efeitos sobre os estados LMCT que são significativamente dependentes das posições onde os grupos elétron-doadores encontram-se nos anéis aromáticos. Os efeitos estéricos podem promover a quebra de conjugação devido à retirada do anel aromático do plano de conjugação do grupo carboxilato, reduzindo a capacidade elétron-doadora dos oxigênios e, consequentemente elevando a energia dos

estados LMCT. Segundo nosso conhecimento, este é o primeiro trabalho que demonstra experimentalmente que a tal quebra de conjugação pode eliminar ou reduzir o efeito dos estados LMCT como um canal de supressão da luminescência em complexos do íon Eu^{3+} . Embora tal demonstração experimental tenha sido realizada para complexo com ligantes carboxilatos aromáticos, a prova de conceito é geral e pode ser testada para outras classes de ligantes, a exemplos de β -dicetonatos e criptatos, dentre outros.

REFERÊNCIAS

- [1] Chen, H; Luo, J.; Li, X.; Liu, P.; Jiang, R., J. Radioanal Nucl. Chem. 298, 443-447 (2013).
- [2] Brenzovich, W. E.; Houk, J. R. J. T.; Malubay, S. M. A., Miranda, J. O.; Ross, K. M.; Abelt, C. J., Dyes and Pigments **52**, 101-114, (2002).
- [3] Coates, W. J.; Connolly, B.; Dhanak, D.; Flynn, S. T.; Worby, A., J. Med. Chem. **36**, 1387-1392, (1993).
- [4] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., Spectrom. Identif. of Organic Comp. 7th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [5] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R., Introdução à espectroscopia. 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning, (2010).
- [6] B. Yan, Y.Y. Bai, Z.X. Chen, J. Mol. Struct. **741**, 141, (2005).
- [7] Song, Y.S.; Yan, B., Inorg. Chim. Acta, **358**, 191, (2005).
- [8] Deacon G.B.; Phillips R.J., Coord. Chem. Rev. **33**, 227-250, (1980).
- [9] Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6 ed., John Wiley & Sons: (2009).
- [10] MucMurry, S., Organic Chemistry. 7th ed. USA (2008).
- [11] Yang Y.; Zhang, S., Spectrochimica Acta Part A. **60**, 2065-2069, (2004).
- [12] Gonçalves, S. F. R.; Malta, O. L., Spectrochim. Acta Part A. **54**, 1593, (1998).
- [13] Hui, Y.; Feng, W.; Wei, T.; Lu, X.; Song, J.; Zhao, S.; Wong, W-K.; Jones, R. A., Inorg. Chem. Commun. **14**, 200, (2011).
- [14] Parra, D. F.; Mucciolo, A.; Brito, H. F., J. Appl. Polym. Science. **94**, 865, (2004).
- [15] Richardson, F. S., Chem. Rev. **82**, (5), 541-552, (1982).
- [16] Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V. M.; Matachescu, C.; RodriguezUbis, J. C.; Kankare, J., J. Lumin. **75**, (2), 149-169, (1997).
- [17] Biju, S.; Reddy, M. L. P.; Freire, R. O., Inorg. Chem. Commun. **10**, (4), 393-396, (2007).
- [18] Jin, L.; Lu, S., Polyhedron. **15**, 4069, (1996).
- [19] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F., Chem. Phys. Lett. **122**, (2005).
- [20] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Zolin, V.; Gawryszewska, P.; Legendziewicz, J.; Kudryashova, V.; Pekareva, I., Photochem. Photobio. A. **177**, 314-323, (2006).

- [21] Gawryszewska, P.; Malta, O.L.; Longo, R.L.; Goncalves e Silva, F.R; Alves, S.; Mierzwicki, K.; Latajka, Z.; Pietraszkiewicz, M.; Legendziewicz, J., *Chem. Phys. Chem.* **5** (2004) 1577.
- [22] Teotonio, E. E. S.; Espínola, J. G. P.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Oliveira, S. F.; Faria, D. L. A.; Izumi, C. M. S., *Polyhedron* **21**, 1837-1844, (2002).
- [23] Reisfeld, R.; Jorgensen, J. K., "Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths", Gschneidner, K.A., Eyring, L., Eds., North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, (1987) .
- [24] Martins, R. F.; Neri, C. R.; Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A.; Oliveira, K. T., *Quim. Nova* **33**, 2118, (2010).
- [25] Rodrigues, M. O.; Costa Jr, N. B.; Simone, C. A.; Araújo, A. A. S.; Brito-Silva, A. M.; Almeida Paz, F. A.; Mesquita, M. E.; Junior, S. A. Freire, R. O., *J. Phys. Chem. B.* **112**, 4204, (2008).
- [26] Rodrigues, M. O.; Costa Jr, N. B.; Simone, C. A.; Araújo, A. A. S.; Brito-Silva, A. M.; Almeida Paz, F. A.; Mesquita, M. E.; Junior, S. A. Freire, R. O., *J. Phys. Chem. B.* **112**, 4204, (2008).
- [27] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F., *Chem. Phys. Lett.* **429**, 595-599, (2006).
- [28] Berry, M. T.; May, P. S.; Xu, H., *J. Phys. Chem.* **100**, 9216-9222, (1996).
- [29] Malta, O. L.; Carlos, L. D., *Quim. Nova* vol.26, (6), 889-895, (2003).

CAPÍTULO 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

5.2 Perspectivas

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

No presente trabalho, a influência da posição de substituintes elétron-doadores em ligantes carboxilatos aromáticos sobre as propriedades fotoluminescentes de complexos dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} foi investigada.

Foram sintetizados os complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(2\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Ln}(4\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+} ; $\text{R} = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{CO})\text{CH}_3$, $-\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)$; $\text{fen} = 1,10\text{-fenantrolina}$. Os dados de titulação complexométrica, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e de reflectância difusa mostraram que os complexos foram obtidos com as estequiometrias previstas e com grau de pureza satisfatório para os estudos espectroscópicos realizados.

Os espectros de fosforescência dos complexos $[\text{Gd}(2\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ e $[\text{Gd}(4\text{-R-Bz})_3\text{fen}]$ revelaram que as energias dos estados tripleto dos ligantes coordenados encontram-se acima e em boa condição de ressonância com os estados emissores de ambos os íons Eu^{3+} , $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$, e do Tb^{3+} , $^5\text{D}_4$, sendo favoráveis para o processo eficiente de transferência de energia intramolecular ligante-metal em todos os complexos investigados. Não se observam grandes variações nas posições dos primeiros estados tripletos com os grupos substituintes elétron-doadores, sugerindo que estes estados encontram-se localizados sobre os ligantes 1,10-fenantrolina em todos os complexos. Portanto, as taxas de transferência de energia ligante $\rightarrow$ metal mais relevantes para as propriedades fotofísicas dos complexos dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} não dependem significativamente da posição dos substituintes elétron-doadores.

Para os complexos do íon Tb^{3+} , observou-se que a acetilação de ambos os substituintes N ou O-doadores causou elevação dos tempos de vida, a exceção do substituinte OH na posição 4 em temperatura ambiente, que apresentou uma diminuição de 54% , e do substituinte NH_2 na posição 2 em temperatura de N_2 líquido, que apresentou uma ligeira diminuição de 2%. As elevações nos valores dos tempos de vida foram bem maiores a temperatura ambiente que a baixa temperatura. A butilação do grupo OH causou diminuição nos tempos de vida na posição 4, mas aumento na posição 2. Provavelmente as diferenças se devem a efeitos estéricos atuando conjuntamente aos efeitos eletrônicos, na posição 2.

Para os complexos do íon Eu^{3+} observou-se uma forte dependência dos parâmetros de intensidade Ω_2 e da eficiência quântica de luminescência com a natureza e a posição dos substituintes elétron-doadores, que puderam ser racionalizados a partir dos efeitos eletrônicos

e estéricos, em alguns casos atuando de forma antagônica. Tais efeitos exerceram forte influência sobre os estados de transferência de carga LMCT, contribuindo diretamente para a dependência da eficiência quântica de luminescência com a posição dos substituintes elétron-doadores dos ligantes carboxilatos. Interações estéricas promoveram a quebra de conjugação devido à retirada do anel aromático do plano de conjugação do grupo carboxilato, reduzindo a capacidade elétron-doadora dos oxigênios e, conseqüentemente elevando a energia dos estados LMCT. Segundo nosso conhecimento, este é o primeiro trabalho que demonstra experimentalmente que tal quebra de conjugação pode eliminar ou reduzir o efeito dos estados LMCT como um canal de supressão da luminescência em complexos do íon Eu^{3+} .

5.2 Perspectivas

Os resultados obtidos no presente trabalho abrem perspectivas para futuras investigações, dentre as quais podemos citar:

- Modelar os processos fotofísicos investigados no presente trabalho a partir das ferramentas teóricas e computacionais disponíveis;
- Estender a investigação do efeito da quebra de conjugação mediante interações estéricas em outros ligantes contendo substituintes aromáticos, tais como os β -dicetonatos;
- Investigar a dependência com a posição dos grupos elétron-doadores das propriedades fotofísicas de outros íons que apresentam estados de transferência de carga de baixa energia, a exemplo do Yb^{3+} e Sm^{3+} .