



JORGE HENRIQUE SANTOS KLIER MONTEIRO

**PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS NO
ESTADO SÓLIDO E EM SOLUÇÃO AQUOSA: IMAGEAMENTO E ATIVIDADE
CITOTÓXICA**

**CAMPINAS
2014**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

JORGE HENRIQUE SANTOS KLIER MONTEIRO

**PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS NO
ESTADO SÓLIDO E EM SOLUÇÃO AQUOSA: IMAGEAMENTO E ATIVIDADE
CITOTÓXICA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO APARECIDO SIGOLI
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ANDRÉ LUIZ BARBOZA FORMIGA**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR JORGE HENRIQUE SANTOS KLIER MONTEIRO, E ORIENTADA PELO PROF.DR.
FERNANDO APARECIDO SIGOLI.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2014**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

M764p Monteiro, Jorge Henrique Santos Klier, 1985-
Propriedades fotofísicas de complexos de íons lantanídeos no estado sólido e em solução aquosa : imageamento e atividade citotóxica / Jorge Henrique Santos Klier Monteiro. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Fernando Aparecido Sigoli.
Coorientador: André Luiz Barboza Formiga.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Lantanídeos. 2. Luminescência. 3. Marcadores luminescentes. I. Sigoli, Fernando Aparecido. II. Formiga, André Luiz Barboza. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Photo-physical properties of lanthanide ions complexes in the solid state or aqueous solution : imaging and cytotoxic activity

Palavras-chave em inglês:

Lanthanides

Luminescence

Luminescent markers

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Fernando Aparecido Sigoli [Orientador]

Ana Maria Bettencourt de Freitas Dias

Ricardo Oliveira Freire

Francisco Benedito Teixeira Pessine

Pedro Paulo Corbi

Data de defesa: 01-08-2014

Programa de Pós-Graduação: Química

Dedico esse trabalho a meus pais, parentes, amigos, a meu avô, que não está mais fisicamente nesse mundo, e a todos os paulistas que contribuem para financiar o ensino superior de qualidade no estado.

“No mundo não há nada mais interessante do que você mesmo.”

“Um poeta só é grande se sofrer.”

“No universo tentamos apenas traduzir a maravilhosa complexidade da natureza e contribuir com pequenas peças do quebra cabeça.”

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Fernando Sigoli pela orientação, confiança, amizade, ensinamentos e por me permitir ter liberdade científica durante esta jornada.
- Ao Prof. Dr. André Formiga a quem tive o prazer de atuar como estagiário docente nas disciplinas: Interações Químicas e Química de Coordenação. Além das discussões sobre química teórica.
- A Profa. Dra. Ana Maria Bettencourt de Freitas Dias (University of Nevada, Reno) por me acolher no seu laboratório, pela amizade, pela confiança e por me mostrar o mundo dos complexos aquo solúveis e os desafios da síntese orgânica.
- Ao Prof. Dr. Marcelo Lancellotti a as Dras. Luciana de Hollanda e Daisy Machado (IB/UNICAMP) pela ajuda com a cultura das células e o estudo da citotoxicidade dos compostos.
- A Profa. Dra. Marian Davolos (IQ/UNESP) pela amizade, conversas, risadas e conselhos.
- Aos Profs. Drs. Alfredo Simas, Oscar Malta (UFPE) e Ricardo Oliveira Freire (UFS) pelo incentivo no estudo dos modelos teóricos de complexos de coordenação.
- Ao Prof. Dr. Paulo Imamura e a Dra. Alana Rangel a quem tive o prazer de atuar como estagiário docente no Laboratório de Síntese Orgânica e Inorgânica.
- Às técnicas: Déborah, Priscila, Raquel e Cláudia pela ajuda com algumas análises.
- Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Funcionais que dividiram laboratório comigo durante o período do doutoramento. Em especial aos colegas da luminescência de terras raras: Lanousse, Andréia, Naiara, Willian, Guilherme e Caroline e em especial aos colegas Rafael que tem sido meu amigo desde os tempos de graduação e que sempre tem uma pergunta que ninguém nunca havia pensado antes, Ernesto que foi companheiro durante parte do doutorado e foi um colega que sempre estava pronto para ajudar de alguma maneira, Gabi com suas opiniões sempre ponderadas e sensatas e Emille sempre meiga e eficiente.
- Aos colegas de laboratório na University of Nevada, Reno: Sebastian, Jeff, Travis, Jasmine, Mark, Gary e Casey.
- Aos colegas do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML) do IQ/UNESP.
- Aos alunos com os quais tive prazer de dividir conhecimento nas disciplinas em que fui estagiário docente.
- Aos amigos que sempre estiveram presentes: Rosi, Alessandra, Patrícia, Daniara,

Adriana, João, Ademar, Thayz, Carol, Marília, Sheila, Jú e Sérgio.

- Aos professores que tive durante a graduação e pós-graduação que contribuíram para minha formação.

- A todos os colegas da 44ª turma do IQ/UNESP.

- Ao CNPq pelo aporte financeiro que possibilitou a execução do trabalho e a divulgação em congressos.

- A CAPES que possibilitou o estágio na University of Nevada, Reno através Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior.

- Aos meus pais, irmãs, primos, primas, tios, tias e avós.

- Ao vô Mauro e ao vô Orlando que não estão mais neste mundo.

- A todas as outras pessoas que passaram pela minha vida e contribuíram sempre de alguma forma para que mantivesse minhas qualidades e mudasse meus defeitos.

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome: Jorge Henrique Santos Klier Monteiro

Data de nascimento: 22/06/1985

Nacionalidade/Naturalidade: Brasileiro/Caçapava

Estado civil: solteiro

Formação acadêmica

2003-2007: Licenciatura em Química pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

2008-2010: Mestre em Química pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

Atividades de extensão e outros

2005-2007: Professor de Física no projeto CUCA.

2006-2008: Professor de Física no Curso e Colégio Objetivo/Araraquara.

2007-2010: Professor de Física no Curso e Colégio Objetivo/Taubaté.

2011-2014: Participação no Programa de Estágio Docente do IQ/Unicamp.

Artigos completos publicados em periódicos

1. MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new β -diketonate complex with trivalente europium and gadolinium. *New Journal of Chemistry*. v. 35, p. 1234-1241, 2011.

2. MONTEIRO, J. H. S. K.; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. Determination of Judd-Ofelt intensity parameters of purê samarium(III) complexes. *Journal of Fluorescence*. v. 21, p. 2237-2243, 2011.

3. MANZONI, G. M.; HÖRNER, M.; MACHADO, A.; BACK, D. F.; MONTEIRO, J. H. S. K.; DAVOLOS, M. R. New chelate complexes of trivalent Y and lanthanides (Eu, Ho, Yb) with a triazine N-oxide: synthesis, structural characterization and luminescence properties. *Inorganica Chimica Acta*. v. 366, p. 203-208, 2011.

4. MANZONI, G. M.; MACHADO, A. GOMES, G. W.; MONTEIRO, J. H. S. K.; DAVOLOS, M. R.; ABRAM, U.; JAGST, A. Integrated X-ray crystallography, optical and computational methods in studies of structure and luminescence of new synthesized complexes of

lanthanides with ligands derived from 2,6-diformylpyridine. *Polyhedron*. v. 30, p. 851-859, 2011.

5. RODRIGUES, E.M.; SOUZA, E. R.; MONTEIRO, J. H. S. K.; GASPAR, R. D. L.; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. Non-stabilized europium-doped lanthanum oxyfluoride and fluoride nanoparticles well dispersed in thin silica films. *Journal of Materials Chemistry*. v. 22, p. 24109-24123, 2012.

6. ADATI, R. D.; PAVINATTO, F. J.; MONTEIRO, J. H. S. K.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, M. OLIVEIRA, O. N. Synthesis of a functionalized europium complex and deposition of luminescent Langmuir-Blodgett (LB) films. *New Journal of Chemistry*. v. 36, p. 1978-1984, 2012

7. MONTEIRO, J. H. S. K.; FORMIGA, A. L. B.; SIGOLI, F. A. The influence of carboxylate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanides complexes. *Journal of Luminescence*. v. 154, p. 22-31, 2014.

Prêmios

2003: 1º colocado no vestibular para ingresso no curso de licenciatura em química da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP).

2007: Menção honrosa e prêmio Lavoisier concedido ao melhor aluno da turma 2007 do curso de Licenciatura em Química.

2010: Honorable mention para o pôster: “Complexes of Eu(III) with triazene N-oxide, synthesis, structure and luminescence” no XV BMIC.

2012: Prêmio de um dos melhores posters apresentados na 1st Advanced School on materials for Photonic Applications – glasses, optical fibers and sol-gel materials (SAMPA).

2012: Hot NJC papers (“Synthesis of a functionalized europium complex and deposition of luminescent Langmuir-Blodgett (LB) films.”).

2012: Artigo selecionado para Inside Cover do *New Journal of Chemistry*, v. 36, n. 10.

2013: Best poster of the 2013 MRS Spring Meeting.

Participação em disciplinas de pós-graduação

2011 e 2013: Aula com carga horária de 4 h na disciplina Luminescência de Sólidos ministrada no programa de pós graduação em química do IQ/UNESP.

2014: Aula teórico-experimental com carga horária de 4 h na disciplina Espectroscopia de Íons Lantanídeos: Fundamentos e Aplicações ministrada no programa de pós graduação em química do IQ/UNICAMP.

RESUMO

PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS NO ESTADO SÓLIDO E EM SOLUÇÃO AQUOSA: IMAGEAMENTO E ATIVIDADE CITOTÓXICA

Neste trabalho sintetizaram-se os ligantes 4-azidodipicolinato (dipicN_3), 4-aminodipicolinato (dipicNH_2) e 4-aminopiridina-bis(oxazolona) (pyboxNH_2), bem como seus complexos com íons lantanídeos(III) solúveis em água. Sintetizaram-se também complexos insolúveis em água, contendo ligantes derivados dos ácidos benzóico, fenilselenínico e fenilfosfínico. A coordenação dos complexos foi verificada utilizando espectroscopia de absorção no infravermelho, enquanto que a estequiometria dos complexos foi confirmada utilizando análise elementar de carbono e hidrogênio, titulação complexométrica, espectrometria de massas e $^1\text{H-RMN}$. Também foram obtidas as estruturas de alguns complexos por difração de raios X de monocristal. Com os complexos análogos de gadolínio(III) foram obtidos os espectros de fosforescência do ligante a ~ 77 K com resolução temporal para determinação da energia do nível tripleto, a qual foi obtida pelo método da tangente ou da transição 0-0 fôn. Os complexos de európio(III) foram classificados, comparativamente, em função da simetria pontual, utilizando os espectros de emissão, parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e razão assimétrica, e também em função do grau de covalência da ligação $\text{Eu} - \text{O}$, obtido pelo baricentro da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Foi também medido o tempo de vida de emissão e o rendimento quântico dos complexos contendo os íons európio(III) ou térbio(III). As geometrias do estado fundamental foram determinadas utilizando o método Sparkle/PM3, sendo assim possível explicar alguns dos resultados experimentais obtidos, tal como a alta eficiência de sensibilização de alguns complexos. Os complexos de európio(III) e térbio(III) com os ligantes dipicN_3 , dipicNH_2 e pyboxNH_2 apresentaram luminescência em solução aquosa, tempo de vida > 1 ms e rendimento quântico na faixa 15 – 40 %, qualificando-os como marcadores luminescentes em sistemas biológicos. Os ligantes e seus complexos tiveram suas citotoxicidades testadas contra células normais (NIH/3T3) e células neoplásicas (NG97, câncer de cérebro e PANC1, câncer de pâncreas). Somente os

complexos apresentaram atividade citotóxica e esta é seletiva para células NG97 e PANC1. O complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ foi capaz de atravessar a barreira hematoencefálica e foi utilizado como marcador luminescente para células NG97 e PANC1.

Palavras-chave: Lantanídeos. Luminescência. Marcadores luminescentes.

ABSTRACT

PHOTO-PHYSICAL PROPERTIES OF LANTHANIDE IONS COMPLEXES IN THE SOLID STATE OR AQUEOUS SOLUTION: IMAGING AND CITOTOXIC ACTIVITY

Water-soluble lanthanide complexes with the ligands 4-azidodipicolinate (dipicN_3), 4-aminodipicolinate (dipicNH_2) and 4-aminopyridine bis-oxazoline (pyboxNH_2) were synthesized, along with water-insoluble lanthanide complexes with ligands derived from benzoic, phenylseleninic or phenylphosphinic acids. The coordination modes of the carboxylic ligands were verified by FT-IR. The stoichiometries of the complexes were confirmed by carbon and hydrogen elemental analysis, complexometric titration and mass spectrometry. The crystal structures of some complexes were determined by single crystal X-ray diffraction. The time-resolved phosphorescence spectra of the ligands were obtained at ~ 77 K using the gadolinium(III) analogs complexes in order to obtain the energies of triplet levels. The triplet energies were determined by the tangent method or the 0-0 phonon transition. The europium(III) complexes were classified, comparatively, as a function of the point symmetry, using the emission spectra, Judd-Ofelt intensity parameters and the asymmetric ratio, and as a function of the Eu – O bond covalence degree, obtained from the centroid of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition. The emission lifetimes and quantum yields for the europium(III) and terbium(III) complexes were also determined. The ground state geometries were calculated using the Sparkle/PM3 method and were used to explain some of the experimental results such as the high sensitization efficiency of some complexes. The europium(III) and terbium(III) complexes with the ligands dipicN_3 , dipicNH_2 and pyboxNH_2 showed luminescence in water, emission lifetimes > 1 ms and quantum yields in the range 15 – 40 %, qualifying them as potential luminescent markers for biological systems. Cytotoxic assays using the ligands and their complexes against normal cells (NIH/3T3) and neoplastic cells (NG97, brain's cancer and PANC1, pancreatic cancer) were performed. Only the complexes showed selective cytotoxicity against NG97 and PANC1 cells. The complex $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$ was able to cross a

simulated blood-brain barrier and was also used as a luminescent marker for NG97 and PANC1 cells.

Keywords: Lanthanides. Luminescence. Luminescent markers.

SUMÁRIO

Lista de abreviaturas e siglas	xix
Lista de tabelas	xxiii
Lista de figuras	xxvii
Capítulo 1 – Complexos de coordenação contendo lantanídeos(III).....	1
1 Introdução	1
2 Estudo das transições eletrônicas do íon európio(III)	15
3 Modelos teóricos para o estudo das transições 4f-4f	20
4 Ligantes do tipo carboxilato	29
5 Aplicação biológica de alguns complexos de lantanídeos.....	32
6 Justificativa	41
7 Objetivos	42
Capítulo 2 – Parte experimental.....	43
1 Síntese dos ligantes utilizados	43
2 Síntese dos complexos.....	48
2.1 Complexos contendo os ligantes do tipo carboxilato	48
2.2 Complexos contendo os ligantes dipicN ₃ (2b) e dipicNH ₂ (3b).....	49
2.3 Complexos contendo o ligante pyboxNH ₂ (7).....	50
3 Caracterização dos ligantes e complexos	51
3.1 Espectroscopia de ¹ H-RMN e ¹³ C-RMN	51
3.2 Espectrometria de massas.....	51
3.3 Análise elementar de carbono e hidrogênio e titulação complexométrica	51
3.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	52
3.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....	52
3.6 Difração de raios X de monocristal	52
3.7 Espectroscopia de fotoluminescência.....	53
3.8 Geometria do estado fundamental	54
3.9 Obtenção das imagens em meio biológico	55
3.10 Testes de citotoxicidade.....	55
3.11 Ensaio de transposição da membrana hemato-encefálica.....	57
Capítulo 3 – Resultados e discussão.....	58
1 ¹ H-RMN	58
2 Análise elementar de carbono e hidrogênio e titulação complexométrica	60
3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....	61
4 Estruturas determinadas por difração de raios X de monocristais	71
Capítulo 4 – Caracterização fotofísica.....	78
1 Complexos de gadolínio(III)	78
2 Complexos de európio(III) e térbio(III)	85
2.1 Espectros de excitação e emissão	85
2.2 Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e razão assimétrica	97
2.3 Energia da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	100
2.4 Tempo de vida de emissão dos complexos de európio(III) e térbio(III)	105

2.5	Estudo teórico	120
Capítulo 5 – Aplicação dos complexos como marcadores luminescentes		141
1	Marcadores luminescentes	141
2	Estudo da citotoxicidade dos complexos frente a células sadias e neoplásicas	144
Conclusões e Perspectivas		155
Referências		159
Anexos		172
1	Símbolos $3(n - 1)j$ de Wigner	172
1.1	Símbolos $3j$ de Wigner	172
1.2	Símbolos $6j$ de Wigner	173
2	Operadores tensoriais irredutíveis	174
3	Teorema de Wigner-Eckart	175
4	Obtenção dos parâmetros de Judd-Ofelt	175
4.1	Utilizando o espectro de absorção	175
4.2	Utilizando o espectro de emissão (caso do íon európio(III))	179
5	Espectros de ^1H -RMN dos ligantes e complexos	180
6	Espectros de ^{13}C -RMN dos ligantes	185
7	Espectros de massas dos ligantes e complexos	189
8	Análise termogravimétrica (TGA)	196
9	Análise elementar	205

Lista de abreviaturas e siglas

bmdm: 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-1,3-propanodiona

tppo: trifenilfosfinóxido

tta: 2-tenoiltrifluoroacetona

dipic: dipicolinato

Ln: lantanídeo

L: ligante

MOFs: *Metal Organic Frameworks*

2-fba: 2-fluorobenzoato

bipy: 2,2'-bipiridina

bza: benzoato

4-fba: 4-fluorobenzoato

phen: fenantrolina

2-cba: 2-clorobenzoato

2-bba: 2-bromobenzoato

4-cba: 4-clorobenzoato

2-iba: 2-iodobenzoato

4-bba: 4-bromobenzoato

abse: fenilseleninato

dpp: difenilfosfinato

UV-Vis: ultra violeta – visível

FRET: *Förster Resonance Energy Transfer*

DOTA: 1, 4, 7, 10-tetraazacyclododecano-ácido-1, 4, 7, 10-tetraacético

TPA: *two photon absorption*

fod: 6,6, 7, 7, 8, 8, 8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodiona

DNA: ácido desoxirribonucleico

HeLa: células de câncer cervical

HCT116: células de câncer de cólon

IC_{50} : dose necessária para causar a morte de 50 % das células

BEL7404: células de câncer no fígado

B16: célula de melanoma
L929: células de fibrosarcoma
DMSO ou dmsO: dimetilsulfóxido
4-iba: 4-iodobenzoato
3-cba: 3-clorobenzoato
2,6-dcba: 2,6-diclorobenzoato
3,5-dcba: 3,5-diclorobenzoato
dipicNH₂: 4-aminodipicolinato
dipicN₃: 4-azidodipicolinato
pyboxNH₂: 4-aminopiridina-bis(oxazolina)
CCD: cromatografia em camada delgada
s: singleto
d: dubleto
t: tripleto
MeOH: metanol
DMF ou dmf: dimetilformamida
THF ou thf: tetrahidrofurano
TRIS: tris(hidroximetil)aminometano
SiMe₄: tetrametilsilano
DSS: 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato
NIH/3T3: células sadias
NG97: glioma ou câncer de cérebro
PANC1: células de câncer de pâncreas
BSA: soro fetal bovino
MTT: 3-brometo de (4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difenil-tetrazólio
VN: vermelho neutro (hidrocloreto de amino-m-dimetilamino-2-metil-fenazina)
PBS: solução salina de tampão fosfato
HUVEC: células do cordão umbilical
T: nível tripleto
S₁: nível singleto excitado
S₀: nível singleto fundamental

Hdfpbpsc: 2,6-diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbazona)

Lista de tabelas

Tabela 1. Complexos contendo lantanídeos e seu diversificado número de coordenação.....	2
Tabela 2. Expressões que descrevem os operadores de dipolo magnético (M), quadrupolo elétrico (Q) e dipolo elétrico (P).	7
Tabela 3. Operadores de dipolo elétrico e quadrupolo elétrico reescritos na forma de operadores de Racah.....	7
Tabela 4. Atribuição de algumas transições eletrônicas para o íon európio(III) (CARNALL et al., 1977).	19
Tabela 5. Alguns ligantes utilizados para síntese de complexos contendo lantanídeos e atividade citotóxica contra determinado tipo de célula cancerígena.....	41
Tabela 6. Nome, fórmula, procedência e pureza dos ligantes obtidos comercialmente.	43
Tabela 7. Atribuição dos modos vibracionais do sal do ligante bza e do complexo [Gd(bza) ₃](H ₂ O).	62
Tabela 8. Atribuição dos modos mais relevantes do sal dos ligantes 4-fba, 4-cba, 4-bba e 4-iba e seus respectivos complexos contendo gadolínio(III) ([Gd(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O), [Gd(4-cba) ₃ (H ₂ O)], [Gd(4-bba) ₃ (H ₂ O) ₂] e [Gd(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂].	64
Tabela 9. Atribuição dos modos mais relevantes do sal dos ligantes 2-cba, 3-cba, 2,6-dcba e 3,5-dcba e seus respectivos complexos contendo gadolínio(III) ([Gd(2-cba) ₃ (H ₂ O)], [Gd(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₄], [Gd(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O)] e [Gd(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O)]).	66
Tabela 10. Atribuição dos modos mais relevantes do sal dos ligantes abse e ppa e os complexos [Gd(abse) ₃ (H ₂ O)] e [Gd(ppa) ₃].	68
Tabela 11. Atribuição dos modos vibracionais mais relevantes para os ligantes dipicN ₃ e dipicNH ₂ bem como os complexos Cs ₃ [Gd(dipicN ₃) ₃] e Cs ₃ [Gd(dipicNH ₂) ₃].	70
Tabela 12. Atribuição dos modos vibracionais mais relevantes para o ligante pyboxNH ₂ e para o complexo [Gd(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃	70
Tabela 13. Valores das distâncias de ligação entre európio(III) e os respectivos átomos ligantes obtidos a partir da estrutura de monocristal.	72
Tabela 14. Parâmetros estruturais e de refinamento do complexo [Eu ₂ (4-iba) ₆ (H ₂ O) ₂ (dmf) ₂].	74
Tabela 15. Valores das distâncias de ligação entre európio(III) e os respectivos átomos ligantes obtidos a partir da estrutura de monocristal.	76
Tabela 16. Parâmetros estruturais e de refinamento do complexo [Eu ₃ (3,5-dcba) ₉ (H ₂ O)(dmf) ₂](dmf) ₂	77
Tabela 17. Valores das energias do nível T obtidos pelos métodos (i) e (ii) para os complexos de gadolínio(III).	84
Tabela 18. Parâmetros de Judd-Ofelt dos complexos de európio(III) calculados a partir do espectro de emissão.	97
Tabela 19. Valores do baricentro da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ dos complexos de európio(III).	102

Tabela 20. Tempo de vida de emissão do nível 5D_0 do íon európio(III) obtido pelo ajuste exponencial das curvas de decaimento dos complexos de európio(III).	107
Tabela 21. Valores dos tempos de vida de emissão do nível 5D_4 do íon térbio(III) obtidos pelo ajuste exponencial das curvas de decaimento dos complexos de térbio(III).	111
Tabela 22. Valores do número de moléculas de água coordenadas (q) e dos tempos de vida de emissão dos níveis 5D_0 , do íon európio(III), e 5D_4 , do íon térbio(III) obtidos a ~ 298 K em água deuterada (pH $\sim 7,4$).	116
Tabela 23. Número de moléculas de água coordenadas ao lantanídeo (q) para os complexos de európio(III) cuja espectroscopia foi realizada no estado sólido.	116
Tabela 24. Valores da taxa de emissão radiativa (A_{rad}), eficiência quântica (η), rendimento quântico (ϕ) e eficiência de sensibilização (η_{sens}) dos complexos de európio(III).	118
Tabela 25. Valores de rendimento quântico (ϕ) dos complexos de térbio(III).	119
Tabela 26. Valores do fator de carga (g) e polarizabilidade (α) do complexo $[Eu(dipicNH_2)_3]^{3-}$ obtido pela estrutura do monocristal e pelo Sparkle/PM3.	131
Tabela 27. Valores dos parâmetros de Judd-Ofelt obtidos experimentalmente e calculados pela estrutura do monocristal e pelo Sparkle/PM3 para o complexo $[Eu(dipicNH_2)_3]^{3-}$.	131
Tabela 28. Valores das taxas de transferência ($T \rightarrow ^5D_1$ e $T \rightarrow ^5D_0$) e retro transferência ($T \leftarrow ^5D_1$ e $T \leftarrow ^5D_0$) calculadas utilizando a estrutura de monocristal e a obtida pelo Sparkle/PM3. ($^5D_1 = 17.293 \text{ cm}^{-1}$ e $^5D_0 = 19.027 \text{ cm}^{-1}$).	132
Tabela 29. Valores da distância centro doador – európio(III) (R_L), eficiência quântica obtida teoricamente (η_T) e experimentalmente (η) e rendimento quântico obtido teoricamente (ϕ_T) e experimentalmente (ϕ) utilizando as estruturas do monocristal e do Sparkle/PM3.	132
Tabela 30. Valores do fator de carga (g) e da polarizabilidade (α) dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido benzóico. Os valores entre parênteses indicam o grupo 2B.	133
Tabela 31. Valores do fator de carga (g) e da polarizabilidade (α) dos complexos de európio(III) contendo os ligantes abse e ppa.	133
Tabela 32. Valores do fator de carga (g) e da polarizabilidade (α) dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido dipicolínico.	134
Tabela 33. Valores do fator de carga (g) e da polarizabilidade (α) do complexo de európio(III) contendo o ligantes derivados do pybox.	134
Tabela 34. Valores dos parâmetros de Judd-Ofelt calculados e obtidos experimentalmente.	134
Tabela 35. Valores das energias do nível tripleto, taxas de transferência ($T \rightarrow ^5D_1$ e $T \rightarrow ^5D_0$) e retro transferência ($T \leftarrow ^5D_1$ e $T \leftarrow ^5D_0$) calculadas ($^5D_1 = 17.293 \text{ cm}^{-1}$ e $^5D_0 = 19.027 \text{ cm}^{-1}$).	136
Tabela 36. Valores da distância centro doador – európio(III) (R_L), eficiência quântica obtida teoricamente (η_T) e experimentalmente (η) e rendimento quântico obtido teoricamente (ϕ_T) e experimentalmente (ϕ).	137
Tabela 37. Valor de IC_{50} em $\mu\text{mol L}^{-1}$ e $\mu\text{g L}^{-1}$ determinado a partir das medidas experimentais para atividade citotóxica contra as células NIH/3T3, NG97 e PANC1.	151

Tabela 38. Perdas de massa referente as moléculas de água coordenada e adsorvida para os complexos sintetizados neste trabalho.....	204
Tabela 39. Valores obtidos para % C, % H e % Ln ³⁺	205

Lista de figuras

Figura 1. Estruturas dos complexos resolvidas por difração de raios X de monocristal. (a) [Gd(bmdm) ₃ (tppo)] (MONTEIRO et al., 2010). (b) [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] (WHITE, 1976). (c) Cs ₃ [Eu(dipic) ₃] (BRAYSHAW et al., 1995). (d) [Eu(Hdfpbpsc) ₂]NO ₃ (OLIVEIRA et al., 2011).	2
Figura 2. Estados eletrônicos fundamental e excitado. (a) Sistemas com elevado e (b) pequeno deslocamento Stokes (Adaptado de HASEGAWA; WADA; YANAGIDA, 2004).	3
Figura 3. Distribuição de probabilidade para os elétrons 4f, 5s e 5p (Adaptado de WYBOURNE; SMENTEK, 2007).	4
Figura 4. Representação do núcleo e dois elétrons orbitando ao seu redor.	5
Figura 5. Desdobramentos dos orbitais 4f ⁶ do íon Eu ³⁺ promovidos pela repulsão inter-eletrônica (~10 ⁴ cm ⁻¹) e acoplamento spin-órbita (~10 ³ cm ⁻¹).	6
Figura 6. Desdobramentos para o íon európio(III). (1) Repulsão inter-eletrônica. (2) Acoplamento spin-órbita. (3) Efeito do campo ligante.	9
Figura 7. Figura esquemática mostrando as posições do íon metálico, ligante e carga efetiva (Adaptado de MALTA, 1982).	10
Figura 8. Exemplo de diagrama de níveis de energia envolvendo níveis do ligante e níveis de energia do lantanídeo. a: transição S ₁ ← S ₀ ; b: transição S ₁ → S ₀ ; c: transferência de energia S → lantanídeo; d: cruzamento inter-sistemas; e: transição T → S ₀ ; f: transferência de energia T → lantanídeo; g: relaxação f* → f* e 6: emissão via lantanídeo.	13
Figura 9. Rendimento quântico <i>versus</i> energia do nível tripleto do ligante. (a) Poliaminocarboxilatos de európio(III). (b) Poliaminocarboxilatos de térbio(III). (c) Bases de Schiff (triângulos) e β-dicetonatos (quadrados) de európio(III) (BÜNZLI; ELISEEVA, 2011).	15
Figura 10. Fluxogramas que correlacionam o número de linhas de cada transição com a simetria pontual ao redor do íon európio(III) (Adaptado de TANNER, 2011). (a) O _h , T _h , T _d , T. (b) D _{3h} , D _n , C _{nv} , C _n (n = 6; 4; 3). (c) D _{2h} , C _{2h} , C _i , D ₂ , C _s , C ₂ , C ₁ , C _{2v} .	17
Figura 11. Mecanismos de transferência de energia de Dexter (à esquerda) e Förster (à direita) (Adaptado de BÜNZLI, ELISEEVA, 2011).	21
Figura 12. Taxas de transferência de energia ligante → metal <i>versus</i> energia do tripleto, conforme indicado na figura.	24
Figura 13. Taxas de transferência de energia <i>versus</i> distância centro doador do ligante – lantanídeo (R _L).	25
Figura 14. Valor do rendimento quântico teórico (φ _T) em função da energia do nível tripleto e de R _L .	29
Figura 15. Diferentes modos de coordenação dos ânions carboxilato.	30
Figura 16. Diferenças entre tempo de vida de emissão do material biológico e de materiais baseados em lantanídeos (Adaptado de RAJENDRAN; YAPICI; MILLER, 2014).	33
Figura 17. Diferentes tipos de FRET. (a) Mudança conformacional na cadeia proporcionando a interação doador-receptor. (b) Interação química entre grupos	

provocando aproximação doador-receptor (RAJENDRAN; YAPICI; MILLER, 2014).....	34
Figura 18. Escala temporal da emissão de cada componente bem como o efeito da transferência de energia sob os compostos (Adaptado de ZWIER et al., 2014). ...	34
Figura 19. Estrutura de alguns ligantes presentes em complexos utilizados como marcadores luminescentes.	36
Figura 20. Moléculas obtidas partindo-se do ácido dipicolínico (R = H) ou do ácido quelidâmico (R = OH).	37
Figura 21. Estrutura cristalina determinada por difração de raios X do monocristal para o complexo Cs ₃ [Eu(dipic) ₃]. (a) Estrutura do complexo. (b) Interações do contra íon com os oxigênios do grupo carboxilato e da água (BRAYSHAW et al., 1995).	37
Figura 22. Fórmula estrutural de ligantes que apresentam banda de emissão próxima do visível. (a) Antena conectada a unidade quelante sem conjugação eletrônica. (b) Antena conectada a unidade quelante com conjugação eletrônica.	39
Figura 23. Fórmula estrutural dos ligantes utilizados neste trabalho.	42
Figura 24. Espectro de ¹ H-RMN da molécula 4-azidopiridina-2,6-dicarboxilato (2b) (*H ₂ O 3,33 ppm; *DMSO 2,50 ppm).	58
Figura 25. Espectro de ¹ H-RMN da molécula 4-aminopiridina-2,6-dicarboxilato (3b) (*DMSO 2,50 ppm; *TMS 0,0 ppm).	59
Figura 26. Espectro de ¹ H-RMN da molécula 2,2'-(4-aminopiridina-2,6diyl)bis((4,5-dihidroxazolina) (7) (*H ₂ O 3,33 ppm; *DMSO 2,50 ppm).	60
Figura 27. Alguns dos modos de coordenação do ânion carboxilato.	61
Figura 28. FT-IR do sal de sódio do ligante bza e dos complexos [Eu(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]*3/2(H ₂ O), [Gd(bza) ₃]*(H ₂ O), [Tb(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]*1/2(H ₂ O).	62
Figura 29. FT-IR do sal de sódio dos ligantes e de seus respectivos complexos. (a) Série contendo o ligante 4-fba e seus respectivos complexos. (b) Série contendo o ligante 4-cba e seus respectivos complexos. (c) Série contendo o ligante 4-bba e seus respectivos complexos. (d) Série contendo o ligante 4-iba e seus respectivos complexos.	63
Figura 30. FT-IR do sal de sódio dos ligantes e de seus respectivos complexos. (a) Série contendo o ligante 2-cba e seus respectivos complexos. (b) Série contendo o ligante 3-cba e seus respectivos complexos. (c) Série contendo o ligante 2,6-dcba e seus respectivos complexos. (d) Série contendo o ligante 3,5-dcba e seus respectivos complexos.	65
Figura 31. FT-IR do sal de sódio dos ligantes e de seus respectivos complexos. (a) Série contendo o ligante abse e seus respectivos complexos. (b) Série contendo o ligante ppa e seus respectivos complexos.	67
Figura 32. FT-IR do sal de sódio dos ligantes e seus respectivos complexos. (a) Série contendo o ligante dipicN ₃ e seus respectivos complexos. (b) Série contendo o ligante dipicNH ₂ e seus respectivos complexos. (c) Série contendo o ligante pyboxNH ₂ e seus respectivos complexos.	69
Figura 33. Esfera de coordenação do complexo [Eu(4-iba)(H ₂ O)(dmf)] com os átomos ligantes numerados.	71

Figura 34. Representação com elipsoides térmicas do complexo [Eu(4-iba)(H ₂ O)(dmf)]. (a) Unidade assimétrica. (b) Dímero. (c) Poliedro de coordenação do íon európio(III), neste complexo.	72
Figura 35. Estrutura da cela unitária do complexo [Eu ₂ (4-iba) ₆ (H ₂ O) ₂ (dmf) ₂] vista ao longo da direção a.	73
Figura 36. Esfera de coordenação do complexo [Eu ₃ (3,5-dcba) ₉ (H ₂ O)(dmf) ₂]•2(dmf) com os átomos ligantes numerados.	74
Figura 37. Representação com elipsoides térmicas do complexo [Eu ₃ (3,5-dcba) ₉ (H ₂ O)(dmf) ₂]•2(dmf). (a) Unidade assimétrica. (b) Poliedro de coordenação do íon európio(III) nos sítios 1, 2 e 3.	75
Figura 38. Estrutura da cela unitária do complexo [Eu ₃ (3,5-dcba) ₉ (H ₂ O)(dmf) ₂]•2(dmf) vista ao longo da direção a.	77
Figura 39. Obtenção do valor do nível tripleto utilizando o método (i) ou (ii).	79
Figura 40. Espectros de fosforescência resolvidos no tempo e suas respectivas deconvoluções. (a) e (b) [Gd(bza) ₃](H ₂ O), (c) e (d) [Gd(abse) ₃ (H ₂ O)], (e) e (f) [Gd(ppa) ₃]. Os asteriscos indicam transições do íon európio(III).	80
Figura 41. Espectros de fosforescência resolvidos no tempo e suas respectivas deconvoluções. (a) e (b) [Gd(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂]•1/2(H ₂ O), (c) e (d) [Gd(4-cba) ₃ (H ₂ O)], (e) e (f) [Gd(4-bba) ₃ (H ₂ O) ₂], (g) e (h) [Gd(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂].	81
Figura 42. Espectros de fosforescência resolvidos no tempo e suas respectivas deconvoluções. (a) e (b) [Gd(2-cba) ₃ (H ₂ O)], (c) e (d) [Gd(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₄], (e) e (f) [Gd(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O)], (g) e (h) [Gd(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O)].	82
Figura 43. Espectros de fosforescência resolvidos no tempo e suas respectivas deconvoluções. (a) e (b) Cs ₃ [Gd(dipicN ₃) ₃], (c) e (d) Cs ₃ [Gd(dipicNH ₂) ₃], (e) e (f) [Gd(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃	83
Figura 44. Diagrama de energia mostrando os valores da energia do nível tripleto dos ligantes, obtidos pelos métodos (i) e (ii), Tabela 17, bem como alguns níveis eletrônicos dos íons európio(III) e térbio(III).	85
Figura 45. Fórmula estrutural dos ligantes bza, abse e ppa.	86
Figura 46. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de európio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) [Eu(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•3/2(H ₂ O); (b) [Eu(abse) ₃ (H ₂ O)]; (c) [Eu(ppa) ₃].	86
Figura 47. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de térbio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) [Tb(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•1/2(H ₂ O); (b) [Tb(abse) ₃ (H ₂ O)]; (c) [Tb(ppa) ₃].	87
Figura 48. Fórmula estrutural dos ligantes 4-fba, 4-cba, 4-bba e 4-iba.	89
Figura 49. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de európio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) [Eu(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O). (b) [Eu(4-cba) ₃]•2(H ₂ O). (c) [Eu(4-bba) ₃]•2,5(H ₂ O). (d) [Eu(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂].	89
Figura 50. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de térbio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) [Tb(4-fba) ₃ (H ₂ O)]•1/2(H ₂ O). (b) [Tb(4-cba) ₃ (H ₂ O) ₂]. (c) [Tb(4-bba) ₃ (H ₂ O)]. (d) [Tb(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂].	90
Figura 51. Fórmula estrutural dos ligantes 2-cba, 3-cba, 2,6-dcba e 3,5-dcba.	91

- Figura 52. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de európio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) $[\text{Eu}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$; (b) $[\text{Eu}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; (c) $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; (d) $[\text{Eu}(\text{3,5-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 92
- Figura 53. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de térbio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) $[\text{Tb}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$; (b) $[\text{Tb}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; (c) $[\text{Tb}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; (d) $[\text{Tb}(\text{3,5-dcba})_3] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$ 92
- Figura 54. Comparação da banda de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{3,5-dcba})_3] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$, emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{3,5-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e deconvolução da banda de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{3,5-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ 93
- Figura 55. Fórmula estrutural dos ligantes dipicN_3 , dipicNH_2 e pyboxNH_2 94
- Figura 56. Espectros de excitação e de emissão dos complexos de európio(III), obtidos em solução aquosa (pH ~7,4). (A) Espectros de excitação (B) Espectros de emissão. Em ambos os casos: (a) $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]$. (b) $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]$. (c) $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$. (d) $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$. (e) $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 95
- Figura 57. Espectros de excitação e de emissão dos complexos de térbio(III), obtidos em solução aquosa (pH ~7,4). (A) Espectros de excitação (B) Espectros de emissão. Em ambos os casos: (a) $\text{K}_3[\text{Tb}(\text{dipicN}_3)_3]$. (b) $\text{Cs}_3[\text{Tb}(\text{dipicN}_3)_3]$. (c) $\text{K}_3[\text{Tb}(\text{dipicNH}_2)_3]$. (d) $\text{Cs}_3[\text{Tb}(\text{dipicNH}_2)_3]$. (e) $[\text{Tb}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 95
- Figura 58. Valores do parâmetro R_{21} versus parâmetro de intensidade Ω_2 98
- Figura 59. Espectros de emissão de alta resolução da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ obtidos a ~77 K. (a) Complexos $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$. (b) Complexos $[\text{Eu}(\text{4-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{4-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{4-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. (c) Complexos $[\text{Eu}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{3,5-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. (d) Complexos $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]$, $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]$, $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$, $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$ e $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 101
- Figura 60. Valor do baricentro da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em função do ligante utilizado. As linhas tracejadas correspondentes ao $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ e ao $\text{YOCl}:\text{Eu}^{3+}$ correspondem aos sistemas com menor e maior grau de covalência, respectivamente. Grupo 1: (a) $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$; (b) $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$. Grupo 2: (c) $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$; (d) $[\text{Eu}(\text{4-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$; (e) $[\text{Eu}(\text{4-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$; (f) $[\text{Eu}(\text{4-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$; (g) $[\text{Eu}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Grupo 3: (h) $[\text{Eu}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$; (i) $[\text{Eu}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; (j) $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; (k) $[\text{Eu}(\text{3,5-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. Grupo 4: (l) $\text{M}_3[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]$; (m) $\text{M}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$; (n) $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 103
- Figura 61. Curvas de decaimento de emissão do nível ${}^5\text{D}_0$ do íon európio(III) para os complexos $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$ no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento. . 105
- Figura 62. Curvas de decaimento de emissão do nível emissor ${}^5\text{D}_0$ do íon európio(III) para os complexos $[\text{Eu}(\text{4-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{4-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{4-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento. 106
- Figura 63. Curvas de decaimento de emissão do nível ${}^5\text{D}_0$ do íon európio(III) para os complexos $[\text{Eu}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{3,5-}$

dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O) no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.....	106
Figura 64. Curvas de decaimento de emissão do nível ⁵ D ₀ do íon európio(III) para os complexos K ₃ [Eu(dipicN ₃) ₃], Cs ₃ [Eu(dipicN ₃) ₃], K ₃ [Eu(dipicNH ₂) ₃], Cs ₃ [Eu(dipicNH ₂) ₃] e [Eu(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃ obtidas em solução aquosa (pH ~7,4). (a) Decaimento exponencial (b) Linearização da curva de decaimento.....	107
Figura 65. Curvas de decaimento de emissão do nível ⁵ D ₄ do íon térbio(III) para os complexos [Tb(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•1/2(H ₂ O), [Tb(abse) ₃ (H ₂ O)] e [Tb(ppa) ₃] no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento..	109
Figura 66. Curvas de decaimento de emissão do nível emissor ⁵ D ₄ do íon térbio(III) para os complexos [Tb(4-fba) ₃ (H ₂ O)]•1/2(H ₂ O), [Tb(4-cba) ₃ (H ₂ O) ₂], [Tb(4-bba) ₃ (H ₂ O)] e [Tb(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂] no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.....	109
Figura 67. Curvas de decaimento de emissão do nível ⁵ D ₄ do íon térbio(III) para os complexos [Tb(2-cba) ₃ (H ₂ O)], [Tb(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₃], [Tb(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₃] e [Tb(3,5-dcba) ₃]•1/2(H ₂ O) no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.....	110
Figura 68. Curvas de decaimento de emissão do nível ⁵ D ₄ do íon térbio(III) para os complexos K ₃ [Tb(dipicN ₃) ₃], Cs ₃ [Tb(dipicN ₃) ₃], K ₃ [Tb(dipicNH ₂) ₃], Cs ₃ [Tb(dipicNH ₂) ₃] e [Tb(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃ em solução aquosa (pH ~7,4). (a) Decaimento exponencial (b) Linearização da curva de decaimento.....	110
Figura 69. Curvas de decaimento de emissão do nível ⁵ D ₄ do íon térbio(III) no complexo [Tb(3,5-dcba) ₃]•1/2(H ₂ O) no estado sólido, com excitação centrada em 295; 408 ou 490 nm. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.	112
Figura 70. Espectros de emissão obtidos a ~298 e ~77 K do complexo [Tb(3,5-dcba) ₃]•1/2(H ₂ O).	112
Figura 71. Diagrama de energia contendo os níveis ⁵ D ₃ , ⁵ D ₄ , ⁷ F ₅ e ⁷ F ₆ do íon térbio(III) e o nível tripleto do ligante 3,5-dcba (ácido 3,5-diclorobenzóico) no complexo [Tb(3,5-dcba)]•1/2(H ₂ O). Processos a e b: absorção de energia; c: decaimento não radiativo ⁵ D ₃ → ⁵ D ₄ ; d: transferência de energia ⁵ D ₃ → T; e: transferência de energia T → ⁵ D ₄ ; f: decaimento T → S ₀ (fosforescência); g: decaimento radiativo ⁵ D ₄ → ⁷ F _J	113
Figura 72. Curvas de decaimento de emissão do nível ⁵ D ₀ do íon európio(III) obtidos em água deuterada (pH ~7,4) (a) Decaimento exponencial dos complexos de európio(III). (b) Linearização da curva de decaimento exponencial dos complexos de európio(III).	115
Figura 73. Curvas de decaimento de emissão do nível ⁵ D ₄ do íon térbio(III) obtidos em água deuterada (pH ~7,4). (a) Decaimento exponencial dos complexos de térbio(III). (b) Linearização da curva de decaimento exponencial dos complexos de térbio(III).....	115
Figura 74. Estratégia utilizada para simular as geometrias do estado fundamental dos complexos poliméricos.....	121
Figura 75. Geometrias dos estados fundamentais dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido benzóico. (a) [Eu(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•3/2(H ₂ O). (b) [Eu(abse) ₃ (H ₂ O)]. (c) [Eu(ppa) ₃].	122

Figura 76. Geometrias dos estados fundamentais dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido benzóico com haletos na posição <i>para</i> do anel aromático. (a) $[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. (b) $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. (c) $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$. (d) $[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	123
Figura 77. Geometrias dos estados fundamentais dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido benzóico com cloro em diversas posições do anel aromático. (a) $[\text{Eu}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (b) $[\text{Eu}(3\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. (c) $[\text{Eu}(2,6\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. (d) $[\text{Eu}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	124
Figura 78. Geometrias dos estados fundamentais dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido dipicolínico e pybox. (a) $[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$. (b) $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$. (c) $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$	125
Figura 79. Fragmentos das estruturas obtidas utilizando o Sparkle/PM3 mostrando a aproximação entre anel aromático e íon európio(III) devido a geometria pirâmide trigonal ou tetraédrica dos átomos de selênio ou fósforo, respectivamente. (a) $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (b) $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$	126
Figura 80. Poliedros de coordenação dos complexos de európio(III) com ligantes derivados do ácido dipicolínico. (a) $[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$ obtido através do Sparkle/PM3. (b) $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3]^{3-}$ obtido utilizando difração de raios X de monocristal (BRAYSHAW et al, 1995). (c) $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$ obtido através do Sparkle/PM3.	127
Figura 81. Poliedros de coordenação dos complexos de európio(III) com ligantes derivados do pybox. (a) $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$ obtido através do Sparkle/PM3. (b) $[\text{Eu}(\text{pyboxOMe})_3](\text{X})_3$ obtido utilizando difração de raios X de monocristal (de BETTENCOURT-DIAS et al., 2010).	127
Figura 82. Sistema de coordenadas esféricas.	128
Figura 83. Divisão dos átomos de oxigênio ligados ao íon európio(III) em função do tipo de coordenação nos complexos contendo ligantes derivados do ácido benzóico.	129
Figura 84. Divisão dos átomos de oxigênio ligados ao íon európio(III) em função do tipo de coordenação nos complexos contendo os ligantes abse ou ppa.	129
Figura 85. Divisão dos átomos de oxigênio e nitrogênio ligados ao íon európio(III) em função do tipo de coordenação nos complexos contendo ligante derivado do ácido dipicolínico.	130
Figura 86. Divisão dos átomos de nitrogênio ligados ao íon európio(III) em função do tipo de coordenação nos complexos contendo o ligante pyboxNH ₂	130
Figura 87. Comparação entre a estrutura dos complexos obtida pelo Sparkle/PM3 (em cor de rosa) e a estrutura obtida pela difração de raios X de monocristal (em azul).	131
Figura 88. Correlação entre eficiência quântica obtida teoricamente (η_T) e experimentalmente (η) e rendimento quântico obtido teoricamente (Φ_T) e experimentalmente (Φ) para os complexos de európio(III).	138
Figura 89. Correlação entre as taxas de transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_{1,0}$ e eficiência de sensibilização (η_{sens}) para os complexos $[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$, $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$ e $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$	140
Figura 90. Imageamento de células de glioblastoma (câncer de cérebro, NG97) utilizando meio celular contendo o complexo $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$ como marcador luminescente em diferentes tempos de incubação da célula com o complexo. (a)	

Ausência do complexo. (b) 3 h. (c) 6 h. (d) 12 h. (e) 24 h. Em todos os casos a primeira coluna refere-se à imagem somente das células, a segunda coluna à emissão do complexo e a terceira coluna à sobreposição das duas imagens.....	142
Figura 91. Imageamento de células normais (NIH/3T3) utilizando meio celular contendo o complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ como marcador luminescente em diferentes tempos de incubação da célula com o complexo. (a) Ausência do complexo. (b) 24 h. Em todos os casos a primeira coluna refere-se à imagem somente das células, a segunda coluna à emissão do complexo e a terceira coluna à sobreposição das duas imagens.	143
Figura 92. Imageamento de células de câncer de pâncreas (PANC1) utilizando meio celular contendo o complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ como marcador luminescente em diferentes tempos de incubação da célula com o complexo. (a) Ausência do complexo. (b) 24 h. Em todos os casos a primeira coluna refere-se à imagem somente das células, a segunda coluna à emissão do complexo e a terceira coluna à sobreposição das duas imagens.	144
Figura 93. Viabilidade celular de células NIH/3T3 (fibroblasto) após incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por MTT. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.	145
Figura 94. Viabilidade celular de células NIH/3T3 (fibroblasto) após incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por VN. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.	146
Figura 95. Viabilidade celular de células NG97 (glioma) após incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por MTT. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.	146
Figura 96. Viabilidade celular de células NG97 (glioma) incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por VN. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.	147
Figura 97. Viabilidade celular de células PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por MTT. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.	147
Figura 98. Viabilidade celular de células PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por VN. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.	148
Figura 99. Viabilidade celular de células NIH/3T3, NG97 e PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os cloretos de európio(III) e térbio(III), determinada por MTT. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.	149
Figura 100. Viabilidade celular de células NIH/3T3, NG97 e PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os cloretos de európio(III) e térbio(III), determinada por VN. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.	149
Figura 101. Viabilidade celular de células NIH/3T3, NG97 e PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os triflatos de európio(III) e térbio(III), determinada por MTT. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.	150
Figura 102. Viabilidade celular de células NIH/3T3, NG97 e PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os triflatos de európio(III) e térbio(III), determinada por VN. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.	150

Figura 103. Montagem esquemática do ensaio para teste de transposição da barreira hemato-encefálica simulada. (a) Ensaio de transposição somente da barreira constituída de células do tipo HUVEC (células do cordão umbilical). (b) Ensaio de transposição somente da barreira constituída de células do tipo HUVEC e NG97.	152
Figura 104. Imagens obtidas das células NG97 na ausência e presença do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$. (a) Ausência do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$. (b) Presença do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ utilizando montagem mostrada na Figura 103(a). (b) Presença do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ utilizando montagem mostrada na Figura 103(b).	153
Figura 105. Espectro de 1H -RMN da molécula dimetil-4-cloropiridina-2,6-dicarboxilato (1) (* $CDCl_3$ 7,26 ppm; *TMS 0,0 ppm).	180
Figura 106. Espectro de 1H -RMN da molécula dimetil-4-azidopiridina-2,6-dicarboxilato (2a) (* H_2O 3,33 ppm; *DMSO 2,50 ppm).	180
Figura 107. Espectro de 1H -RMN da molécula dimetil-4-aminopiridina-2,6-dicarboxilato (3a) (*DMSO 2,50 ppm; *TMS 0,0 ppm).	181
Figura 108. Espectro de 1H -RMN da molécula 4-cloro- N^2, N^6 -bis(2-cloroetil)piridina-2,6-dicarboxamida (4) (* $CDCl_3$ 7,26 ppm; *TMS 0,0 ppm).	181
Figura 109. Espectro de 1H -RMN da molécula 2,2'-(4-cloropiridina-2,6-diyl)bis((4,5-dihidrooxazolina) (5) (* H_2O 3,33 ppm; *DMSO 2,50 ppm).	182
Figura 110. Espectro de 1H -RMN da molécula 2,2'-(4-azidopiridina-2,6-diyl)bis((4,5-dihidrooxazolina) (6) (* $CDCl_3$ 7,26 ppm; *TMS 0,0 ppm).	182
Figura 111. Espectro de 1H -RMN do complexo $K_3[La(dipicN_3)_3]$ (* D_2O 4,79 ppm; * CH_2 (TRIS) 3,69 ppm).	183
Figura 112. Espectro de 1H -RMN do complexo $K_3[La(dipicNH_2)_3]$ (* D_2O 4,79 ppm; * CH_2 (TRIS) 3,69 ppm).	183
Figura 113. Espectro de 1H -RMN do complexo $[La(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$ (* D_2O 4,79 ppm; * CH_2 (TRIS) 3,69 ppm).	184
Figura 114. Espectros de ^{13}C -RMN. (a) molécula (1). (b) molécula (2a). (c) molécula (2b). (d) molécula (3a). (e) molécula (3b).	186
Figura 115. Espectros de ^{13}C -RMN. (a) molécula (4). (b) molécula (5). (c) molécula (6). (d) molécula (7).	188
Figura 116. Espectros de massas e padrões isotópicos de alguns picos de interesse da molécula 4-azidopiridina-2,6-dicarboxilato (2b). (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.	189
Figura 117. Espectros de massas e padrões isotópicos de alguns picos de interesse da molécula 4-aminopiridina-2,6-dicarboxilato (3b). (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.	189
Figura 118. Espectros de massas e padrões isotópicos de alguns picos de interesse da molécula 2,2'-(4-aminopiridina-2,6diyl)bis((4,5-dihidrooxazolina) (7). (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.	190
Figura 119. Espectros de massas do complexo $K_3[La(dipicN_3)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.	190
Figura 120. Espectros de massas do complexo $K_3[Eu(dipicN_3)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.	191

Figura 121. Espectros de massas do complexo $Cs_3[Eu(dipicN_3)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.....	191
Figura 122. Espectros de massas do complexo $Cs_3[Gd(dipicN_3)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.....	192
Figura 123. Espectros de massas do complexo $K_3[Tb(dipicN_3)_3]$	192
Figura 124. Espectros de massas do complexo $Cs_3[Tb(dipicN_3)_3]$	193
Figura 125. Espectros de massas do complexo $K_3[La(dipicNH_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.....	193
Figura 126. Espectros de massas do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.....	194
Figura 127. Espectros de massas do complexo $Cs_3[Eu(dipicNH_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.....	194
Figura 128. Espectros de massas do complexo $Cs_3[Gd(dipicNH_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.....	195
Figura 129. Espectros de massas do complexo $K_3[Tb(dipicNH_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.....	195
Figura 130. Espectros de massas do complexo $Cs_3[Tb(dipicNH_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.....	196
Figura 131. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante bza (ácido benzóico). (a) $[Eu(bza)_3(H_2O)_2] \cdot 3/2(H_2O)$. (b) $[Gd(bza)_3] \cdot (H_2O)$. (c) $[Tb(bza)_3(H_2O)_2] \cdot 1/2(H_2O)$	197
Figura 132. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante abse (ácido fenilselenínico). (a) $[Eu(abse)_3(H_2O)]$. (b) $[Gd(abse)_3(H_2O)]$. (c) $[Tb(abse)_3(H_2O)]$	197
Figura 133. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante ppa (ácido fenilfosfínico). (a) $[Eu(ppa)_3]$. (b) $[Gd(ppa)_3]$. (c) $[Tb(ppa)_3]$	198
Figura 134. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 4-fba. (a) $[Eu(4-fba)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$. (b) $[Gd(4-fba)_3(H_2O)_2] \cdot 1/2(H_2O)$. (c) $[Tb(4-fba)_3(H_2O)] \cdot 1/2(H_2O)$	198
Figura 135. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 4-cba. (a) $[Eu(4-cba)_3] \cdot 2(H_2O)$. (b) $[Gd(4-cba)_3(H_2O)]$. (c) $[Tb(4-cba)_3(H_2O)_2]$	199
Figura 136. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 4-bba. (a) $[Eu(4-bba)_3] \cdot 2,5(H_2O)$. (b) $[Gd(4-bba)_3(H_2O)_2]$. (c) $[Tb(4-bba)_3(H_2O)]$	200
Figura 137. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 4-iba (ácido 4-iodobenzóico). (a) $[Eu(4-iba)_3(H_2O)_2]$. (b) $[Gd(4-iba)_3(H_2O)_2]$. (c) $[Tb(4-iba)_3(H_2O)_2]$	200
Figura 138. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 2-cba. (a) $[Eu(2-cba)_3(H_2O)]$. (b) $[Gd(2-cba)_3(H_2O)]$. (c) $[Tb(2-cba)_3(H_2O)]$	201
Figura 139. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 3-cba. (a) $[Eu(3-cba)_3(H_2O)_2]$. (b) $[Gd(3-cba)_3(H_2O)_4]$. (c) $[Tb(3-cba)_3(H_2O)_3]$	202
Figura 140. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 2,6-dcba. (a) $[Eu(2,6-dcba)_3(H_2O)_2]$. (b) $[Gd(2,6-dcba)_3(H_2O)]$. (c) $[Tb(2,6-dcba)_3(H_2O)_3]$	202
Figura 141. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 3,5-dcba. (a) $[Eu(3,5-dcba)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$. (b) $[Gd(3,5-dcba)_3(H_2O)]$. (c) $[Tb(3,5-dcba)_3] \cdot 1/2(H_2O)$	203

Capítulo 1 – Complexos de coordenação contendo lantanídeos(III)

1 Introdução

O encanto dos lantanídeos e sua fascinação podem ser descritas pela frase dita por *Sir William Crookes* em 1887:

“Os lantanídeos nos deixam perplexos em nossas pesquisas, em nossas especulações e atormenta nossos sonhos. Eles estendem-se como um mar desconhecido diante de nós, zombando, deixando-nos perplexos e murmurando estranhas revelações e possibilidades.” (CROOKES, 1897)

Os elementos químicos pertencentes à esta família possuem estado de oxidação mais estável igual a 3+, sendo possível em alguns casos o estado de oxidação 2+ (Eu^{2+}) ou 4+ (Ce^{4+} ou Tb^{4+}). Devido à alta relação carga/raio dos lantanídeos trivalentes estes são considerados espécies duras, tendo afinidade por bases duras, ou seja, espécies que contém oxigênio, nitrogênio ou flúor disponíveis para coordenação. Dentre a classe de ligantes orgânicos mais utilizados podem ser citados: β -dicetonas, ácidos carboxílicos, piridinas dicarboxilatos, piridinas bis oxazolinas, etc (BINNEMANS, 2005; de BETTENCOURT-DIAS, 2007; REDDY; SIVAKUMAR, 2013; BÜNZLI, 2010). Devido ao grande valor do raio iônico o número de coordenação dos complexos formados por lantanídeos trivalentes pode variar de 6 a 12, sendo 8, 9 e 10 os mais comuns, e depende basicamente de fatores estéricos dos ligantes, Tabela 1.

Tabela 1. Complexos contendo lantanídeos e seu diversificado número de coordenação.

Complexos	Números de coordenação	Referências
$[\text{Gd}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})]$	7	MONTEIRO et al., 2010
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	8	WHITE, 1976
$\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3]$	9	BRAYSHAW et al., 1995
$[\text{Eu}(\text{Hdfpbpsc})_2]\text{NO}_3$	10	OLIVEIRA et al., 2011

Os complexos citados na Tabela 1 são mostrados na Figura 1.

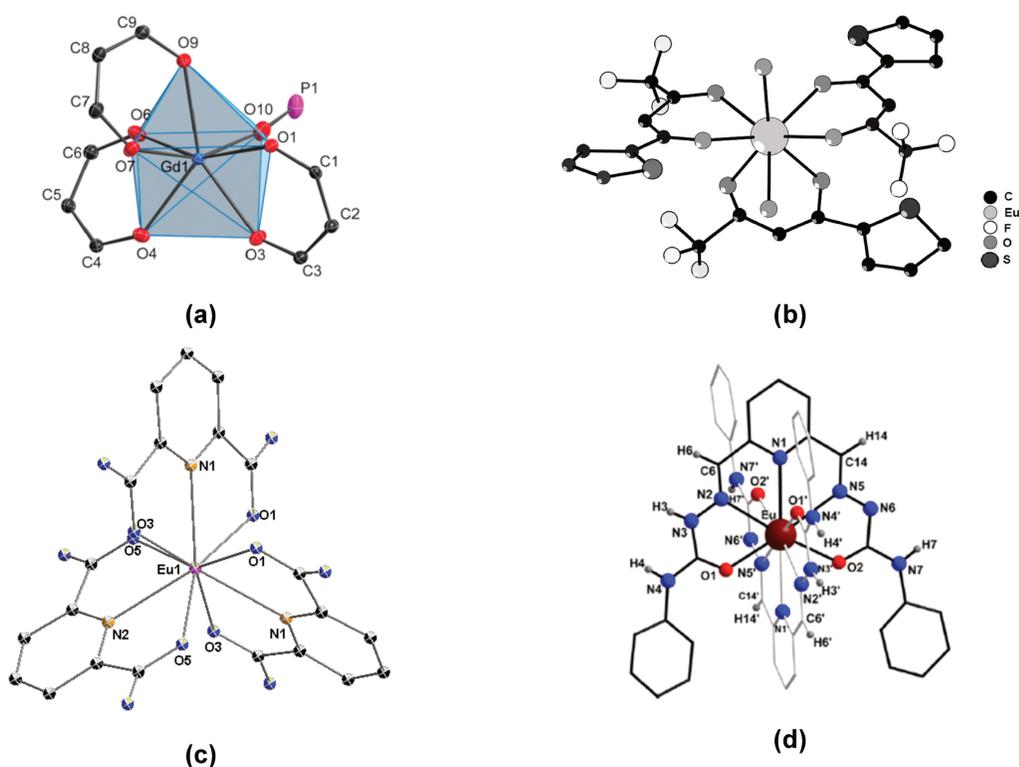


Figura 1. Estruturas dos complexos resolvidas por difração de raios X de monocristal. (a) $[\text{Gd}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})]$ (MONTEIRO et al., 2010). (b) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (WHITE, 1976). (c) $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3]$ (BRAYSHAW et al., 1995). (d) $[\text{Eu}(\text{Hdfpbpsc})_2]\text{NO}_3$ (OLIVEIRA et al., 2011).

A estrutura do ligante é de extrema importância pois determina diversas propriedades dos complexos, dentre elas: (i) posição energética das bandas de excitação dos complexos; (ii) alteração da solubilidade através da inserção de grupos hidrofílicos ou hidrofóbicos e/ou grupos coordenantes específicos (CHAUVIN et al., 2008; PICOT et al., 2008; de BETTENCOURT-DIAS; BARBER; BAUER, 2012; MAURY et al., 2013) e (iii) a eficiência com que a energia é transferida ao íon metálico

devido a modificações estruturais que podem ou não alterar a energia do nível tripleto (de BETTENCOURT-DIAS et al., 2010). Os compostos formados por lantanídeos geralmente exibem transições eletrônicas f-f cuja natureza foi um enigma para a comunidade científica durante muitos anos, como publicado no trabalho: *“The puzzle of rare-earth spectra in solids”* (VAN VLECK, 1937). Neste trabalho foram propostas algumas perguntas para tentar explicar as estreitas e relativamente intensas bandas dos compostos contendo íons lantanídeos.

1. As transições dos compostos poderiam ser de natureza $5d \rightarrow 4f$?
2. Qual o mecanismo responsável por estas transições: dipolo magnético, quadrupolo ou dipolo elétrico?

Considerando que possíveis transições entre níveis d e f possuem grande deslocamento Stokes, o que provoca alargamento das bandas, essa primeira afirmação pode ser refutada devido à não concordância com os dados observados experimentalmente que mostram que as transições em compostos contendo lantanídeos(III) são estreitas o que sugere transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f-4f, Figura 2.

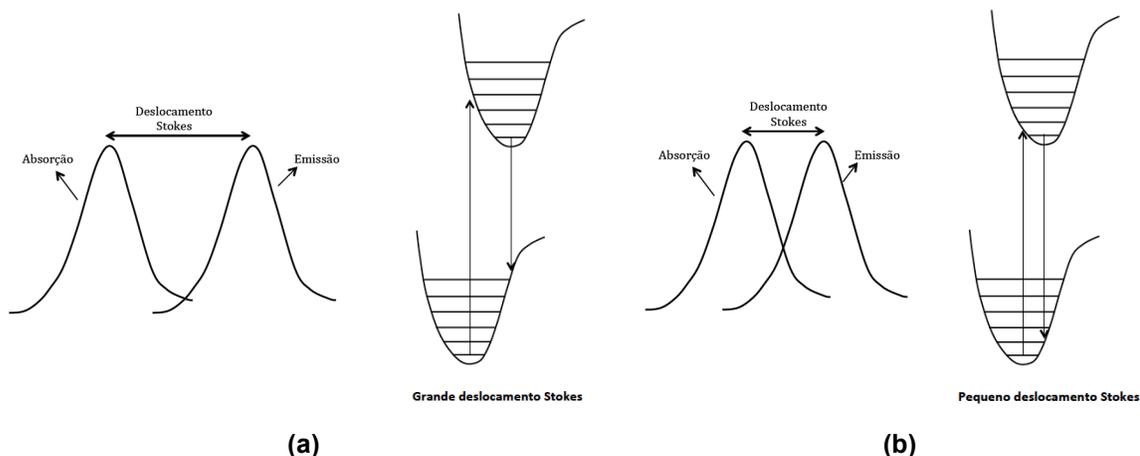


Figura 2. Estados eletrônicos fundamental e excitado. (a) Sistemas com elevado e (b) pequeno deslocamento Stokes (Adaptado de HASEGAWA; WADA; YANAGIDA, 2004).

O pequeno deslocamento Stokes, observado para transições intraconfiguracionais 4f-4f, é devido à blindagem dos orbitais 4f do ambiente químico pelos orbitais 5s e 5p mais externos, Figura 3, o que gera como consequência pouca

influência do campo ligante na energia destes elétrons que faz com que a ligação Ln – L (ligante) seja predominantemente iônica.

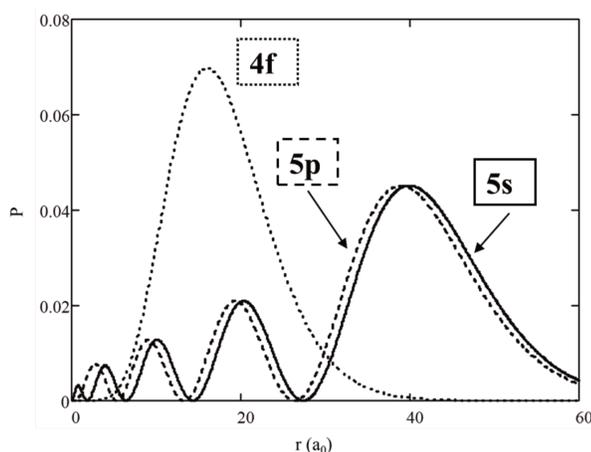


Figura 3. Distribuição de probabilidade para os elétrons 4f, 5s e 5p (Adaptado de WYBOURNE; SMENTEK, 2007).

Desta forma, pode-se concluir que as transições eletrônicas responsáveis pela luminescência de compostos contendo lantanídeos são de natureza 4f-4f.

A descrição da estrutura eletrônica dos lantanídeos constitui um problema de N elétrons cuja resolução pode ser feita através da aproximação do campo central. Nesta aproximação considera-se que cada elétron se move independentemente sob ação do campo elétrico gerado pelo núcleo e pelos $N-1$ elétrons. Neste caso, o problema pode ser aproximado ao átomo de hidrogênio e suas equações podem ser aplicadas e, quando necessário, a quebra da simetria esférica pode ser tratada como perturbação. Considerando que o sistema é formado por um núcleo positivo e cargas negativas (elétrons) em constante movimento, uma parcela do Hamiltoniano total é devido à contribuição Coulombiana cujo Hamiltoniano (\hat{H}_C) pode ser descrito de acordo com a Equação 1.

$$\hat{H}_C = \hat{K} + \hat{U} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \nabla_i^2 + U(r_i) \right]$$

Equação 1

onde: \hat{K} e \hat{U} são os operadores de energia cinética e potencial,

respectivamente, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m é a massa do elétron e ∇_i^2 é o operador laplaciano $\left(\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \left(\sin\theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right)$. O termo $U(r)$ representa a energia do potencial esférico do sistema, que é composta pela atração núcleo-elétron e também pela repulsão elétron-elétron, Figura 4. Este termo é descrito pela Equação 2.

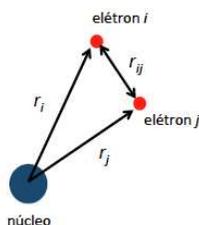


Figura 4. Representação do núcleo e dois elétrons orbitando ao seu redor.

$$U(r_i) = - \sum_{i=1}^N \frac{Z \cdot e^2}{r_i} + \left\langle \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle$$

Equação 2

onde: Z é o número atômico do elemento e r_{ij} a distância elétron-elétron ($r_{ij} = \frac{1}{|r_i - r_j|}$). O primeiro termo representa a atração núcleo-elétron e o segundo a repulsão elétron-elétron. O acoplamento entre o momento magnético orbital e o momento magnético de spin, acoplamento spin-órbita, deve ser considerado neste caso, sendo possível três aproximações:

1. Átomos leves, em que a ordem de magnitude do acoplamento spin-órbita é menor que a ordem de magnitude do campo cristalino. Neste caso, o acoplamento spin-órbita é descrito segundo o modelo de acoplamento de Russel-Saunders;
2. Átomos pesados, em que a ordem de magnitude do acoplamento spin-órbita é maior ou da mesma ordem que a magnitude do campo cristalino. Neste caso o acoplamento spin-órbita é descrito pelo modelo de acoplamento intermediário;

3. Átomos muito pesados, em que a ordem de magnitude do acoplamento spin-órbita é maior que a ordem de magnitude do campo cristalino. Neste caso o acoplamento é descrito pelo modelo de acoplamento j-j.

Para os lantanídeos o acoplamento intermediário descreve bem este sistema pois a magnitude da repulsão inter-eletrônica é aproximadamente igual a do acoplamento spin-órbita (Figura 5).

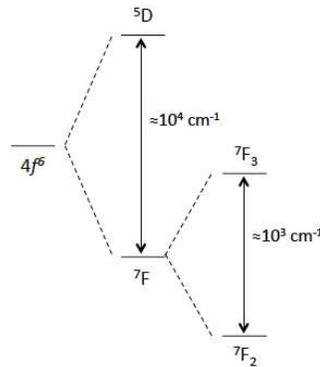


Figura 5. Desdobramentos dos orbitais $4f^6$ do íon Eu^{3+} promovidos pela repulsão inter-eletrônica ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) e acoplamento spin-órbita ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

O Hamiltoniano de acoplamento spin-órbita (\hat{H}_{SO}) é descrito pela Equação 3.

$$\hat{H}_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i \cdot s_i$$

Equação 3

onde: $\xi(r_i)$ representa a constante de acoplamento spin-órbita, l_i é o vetor momento magnético orbital e s_i é o vetor momento magnético de spin.

Com a descrição parcial do Hamiltoniano para o íon lantanídeo podemos tentar responder a próxima questão do quebra cabeças de Van Vleck:

Qual o mecanismo responsável por estas transições: dipolo magnético, quadrupolo elétrico ou dipolo elétrico?

Os operadores tensoriais de Racah, introduzidos na espectroscopia no fim da década de 1940, são muito utilizados, pois quando se realiza uma rotação no sistema o operador se transforma em uma combinação linear de harmônicos esféricos ($Y_q^{(k)}$). Um operador de Racah pode ser definido segundo a Equação 4 (RACAH, 1942).

$$C_q^{(k)} = \left(\frac{4 \cdot \pi}{2 \cdot k + 1} \right)^{1/2} \cdot Y_q^{(k)}$$

Equação 4

onde k é o posto do vetor e q a ordem do mesmo ($2k + 1 = q$).

Para transições eletrônicas em geral a conexão de dois estados eletrônicos pode ser feita através dos operadores de dipolo magnético (\vec{M}), quadrupolo elétrico (\vec{Q}) ou dipolo elétrico (\vec{P}), Tabela 2 (BÜNZLI; ELISEEVA, 2011).

Tabela 2. Expressões que descrevem os operadores de dipolo magnético (\vec{M}), quadrupolo elétrico (\vec{Q}) e dipolo elétrico (\vec{P}).

Operadores	Fórmulas	Operações de simetria
Dipolo magnético	$-\frac{e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m \cdot c} \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i)$	Rotação (R_x, R_y e R_z)
Quadrupolo elétrico	$\frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N (\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \cdot \vec{r}_i$	Multiplicação ($xy, xz, yz, x^2 - y^2$)
Dipolo elétrico	$-e \cdot \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$	Translação (x, y e z)

Os operadores de dipolo (\vec{P}) e quadrupolo elétrico (\vec{Q}) podem ser reescritos utilizando os operadores tensoriais de Racah, Tabela 3.

Tabela 3. Operadores de dipolo elétrico e quadrupolo elétrico reescritos na forma de operadores de Racah.

Operador	Fórmula	Ordem (k)
Dipolo elétrico	$D_q^{(k)} = e \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \pi}{2 \cdot k + 1}} \cdot r^k \cdot Y_q^{(k)}$	1
Quadrupolo elétrico		2

O operador de dipolo magnético é dependente do acoplamento dos momentos magnéticos orbital e de spin e, no caso das transições dos íons lantanídeos este operador explica apenas algumas das transições não sendo possível explicar todas as

transições observadas. Portanto nos resta verificar se o operador de dipolo elétrico ou quadrupolo elétrico pode explicar as transições observadas.

O número quântico principal (n) não influencia na probabilidade de transição portanto, a probabilidade de transição entre dois estados $|nlm_l\rangle$ e $|n'l'm_{l'}\rangle$ mediado por um determinado operador tensorial de Racah $C_q^{(k)}$ pode ser descrita pela Equação 5 (WYBOURNE; SMENTEK, 2007).

$$\langle nlm_l | C_q^{(k)} | n'l'm_{l'} \rangle = \langle lm_l | C_q^{(k)} | l'm_{l'} \rangle$$

Equação 5

O Teorema de Wigner-Eckart relaciona a integral descrita acima com os símbolos $3j$, podendo então ser obtida a relação descrita na Equação 6 (HEHLEN; BRIK; KRÄMER, 2013).

$$\langle lm_l | C_q^{(k)} | l'm_{l'} \rangle = (-1)^{l-m_l} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m_l & q & m_{l'} \end{pmatrix} \langle l || C^{(k)} || l' \rangle$$

Equação 6

O último fator da equação 6 pode ser correlacionado com um símbolo $3j$ através da relação do Teorema de Wigner-Eckart com a integral de Gaunt, Equação 7 (WYBOURNE; SMENTEK, 2007).

$$\langle l || C^{(k)} || l' \rangle = (-1)^l [(2 \cdot l + 1) \cdot (2 \cdot l' + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Equação 7

Para que o símbolo $3j$, ao lado direito da equação, seja não-nulo as relações de triangularidade devem ser obedecidas, ou seja, $|l - l'| \leq k \leq l + l'$. Considerando que as transições eletrônicas em íons lantanídeos são entre orbitais $4f$: $l = l' = 3 \therefore 0 \leq k \leq 6$, sendo que $k = 0$ não é válido. Para que o símbolo $3j$ não seja igual a zero a soma dos termos na linha deve ser um número par, ou seja: $l + k + l' = \text{par} \Leftrightarrow 3 + k + 3 = \text{par}$. Desta forma k deve ser igual a 2; 4 ou 6. Portanto, o único operador que permite transições $f-f$ é o operador de quadrupolo elétrico ($k = 2$). Porém, o cálculo das forças de oscilador levando em conta somente o operador de quadrupolo elétrico fornece

valores da ordem de 10^{-11} , o que está muito longe dos valores observados experimentalmente que são da ordem de 10^{-7} .

O operador de dipolo elétrico pode ser representado através de um operador tensorial de Racah cujo posto é igual a 1 ($k = 1$). Como mencionado anteriormente, para que o símbolo $3j$ não seja igual a zero, $l + k + l' = \text{par} \Leftrightarrow l + 1 + l' = \text{par}$. Se l é par obrigatoriamente l' deve ser ímpar e vice-versa. Assim o operador de dipolo elétrico só pode conectar estados de paridades opostas. Em outras palavras: $\Delta l = \pm 1$ (regra de Laporte). Portanto, o operador puro de dipolo elétrico não pode conectar estados de mesma paridade. Porém, a regra de Laporte pode ser relaxada quando a simetria esférica do potencial é quebrada, ou seja, quando o centro de inversão é removido do sistema. Neste caso as transições $f-f$ passam a ser menos proibidas e se tem o chamado mecanismo de dipolo elétrico forçado e desta forma pode-se explicar os valores da força de oscilador obtidos experimentalmente.

Por último, o efeito do campo ligante sob os elétrons 4f pode ser tratado como uma perturbação, devido à blindagem eletrônica proporcionada pelos elétrons 5s e 5p mais externos, e sua ordem de magnitude é 10^2 cm^{-1} , Figura 6.

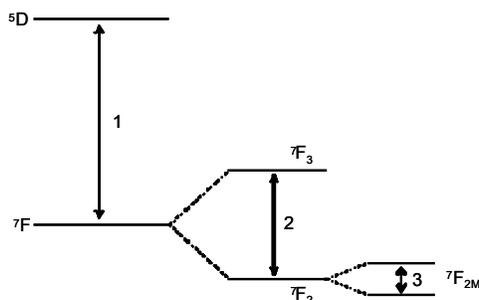


Figura 6. Desdobramentos para o íon európio(III). (1) Repulsão inter-eletrônica. (2) Acoplamento spin-órbita. (3) Efeito do campo ligante.

O potencial gerado pelo campo ligante (V_{CL}) pode ser descrito pela Equação 8 (MALTA, 1982).

$$V_{CL} = \sum_{i,j} \frac{\theta_j \cdot e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} = \sum_{i,j} \theta_j \cdot e \sum_{k,q} \left(\frac{4 \cdot \pi}{2 \cdot k + 1} \right)^{1/2} \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} Y_{k,q}^*(\theta_j, \phi_j) C_q^{(k)}(i)$$

Equação 8

onde r_i e R_j são representados na Figura 7.

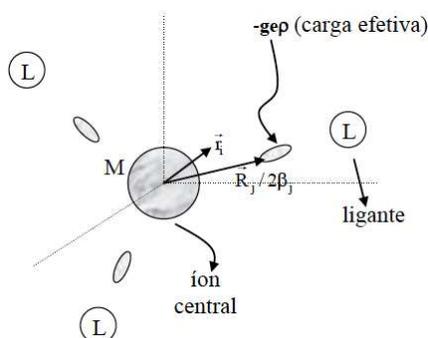


Figura 7. Figura esquemática mostrando as posições do íon metálico, ligante e carga efetiva (Adaptado de MALTA, 1982).

Separando as partes influenciadas pelo ligante (A_q^k) e pelo lantanídeo e, reescrevendo a equação 8 temos a Equação 9 (MALTA et al., 1996).

$$A_q^k = \sum_j \theta_j \cdot e \left(\frac{4 \cdot \pi}{2 \cdot k + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Y_{k,q}^*(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{k+1}}$$

$$\sum_i r_i^k C_q^{(k)}(i)$$

Equação 9

Reescrevendo a Equação 9 e substituindo r_i^k pelo valor da integral radial dos elétrons $4f$ temos a Equação 10.

$$V = \sum_{k,q} A_q^k \langle r^k \rangle \sum_i C_q^k(i)$$

Equação 10

onde: o produto $A_q^k \langle r^k \rangle$ é o parâmetro de campo ligante (B_q^k) e $C_q^k(i)$ são parâmetros de Racah.

A Teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962) descreve as forças de oscilador para as transições eletrônicas em íons lantanídeos. Para esta descrição são feitas as seguintes aproximações (PEACOCK, 1975):

1. As configurações que estão misturadas na configuração $4f^N$ ($4f^{N-1}d$ e $4f^{N-1}ng$) são consideradas degeneradas;
2. As diferenças de energia $\Delta E_1 = E(f^N J) - E(\psi'')$ e $\Delta E_2 = E(f^N J') - E(\psi''')$ entre dois estados $4f$, independentes, e o estado excitado $5d$ são aproximadamente iguais;
3. Todos os níveis M_J do estado fundamental são igualmente populados.

Considerando o espectro de absorção de determinado íon lantanídeo(III) em uma determinada matriz inorgânica ou orgânica poderão ser observadas transições intraconfiguracionais $4f-4f$. As intensidades destas transições são representadas pela força de oscilador (P), Equação 11 (SÁ et al., 2000).

$$P_{calc} = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \nu}{3 \cdot h \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot e^2 \cdot n^2} \cdot [\chi_{de} \cdot S_{de} + \chi_{dm} \cdot S_{dm}]$$

Equação 11

onde: h é a constante de Planck ($6,6 \times 10^{-27}$ erg s), J é o número quântico do estado inicial, n é o índice de refração, χ_{ed} e χ_{dm} são as correções de Lorentz para os campos elétrico e magnético, respectivamente, e ν é a frequência da transição em s^{-1} . Considerando que as transições ocorrem predominantemente pelo acoplamento com o dipolo elétrico forçado, o termo correspondente ao dipolo magnético pode ser eliminado, fazendo com que a equação adquira a forma descrita pela Equação 12 (SÁ et al., 2000).

$$P_{calc} = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \nu}{3 \cdot h \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot e^2 \cdot n^2} \cdot [\chi_{ed} \cdot S_{ed}]$$

Equação 12

onde: $\chi_{ed} = \frac{n \cdot (n^2 + 2)^2}{9}$ é a correção de Lorentz para transições de dipolo elétrico forçado, S_{ed} é a força da transição de dipolo elétrico forçado, Equação 13, e $|\langle aJ || U^{(\lambda)} || bJ' \rangle|^2$ são os elementos da matriz reduzida ao quadrado determinados por CARNALL et al., 1977.

$$S_{ed} = e^2 \cdot \sum_{\lambda}^{2;4;6} \Omega_{\lambda} |\langle aJ || U^{(\lambda)} || bJ' \rangle|^2$$

Equação 13

Os parâmetros Ω_{λ} são os chamados parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. A descrição detalhada para obtenção destes parâmetros encontra-se no material anexo. Uma vez obtidas as forças de oscilador podem ser obtidos os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e a partir destes é possível obter as taxas de emissão radiativas ($A_{JJ'}$ ou A_{rad}), Equação 14 (SÁ et al., 2000).

$$A_{JJ'} = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot \nu_{JJ'}^3}{3 \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot h \cdot c^3} \cdot [\chi_{ed} \cdot S_{ed} + \chi_{md} \cdot S_{md}]$$

Equação 14

Utilizando o espectro de absorção é possível calcular os parâmetros de Judd-Ofelt para todos os íons lantanídeos, com exceção do íon praseodímio(III). Neste caso a aproximação de Judd-Ofelt torna-se inválida devido à proximidade energética entre os níveis 4f e 5d (PEACOCK, 1975).

Um inconveniente que pode surgir de se calcular os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt através do espectro de absorção é a necessidade de haver transições observáveis e que não coincidam com transições da matriz, como por exemplo transições do ligante.

O íon európio(III) é um caso particular onde é possível obter os parâmetros de intensidade através do espectro de emissão devido à presença de uma transição puramente de dipolo magnético (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), a qual não sofre variação no valor da taxa de emissão radiativa em função do ambiente químico (PEACOCK, 1975). A intensidade de uma transição observada em um dado espectro é descrita pela Equação 15.

$$I_{JJ'} = \hbar \cdot \omega_{JJ'} \cdot A_{JJ'} \cdot N$$

Equação 15

onde: $\omega_{JJ'}$ é a frequência angular da transição, $A_{JJ'}$ é a taxa de emissão

radiativa (ou coeficiente de emissão espontânea de Einstein) e N é a população do estado emissor. A descrição detalhada da obtenção dos parâmetros de intensidade utilizando o espectro de emissão do íon európio(III) é mostrada no Anexo.

A presença do ligante orgânico além de gerar um potencial elétrico assimétrico ao redor do lantanídeo, que promove o relaxamento da regra de Laporte, também pode incrementar a intensidade de emissão do lantanídeo através do chamado efeito antena, Figura 8. Neste caso, em especial, a absorção de energia ocorre devido a transições, de elevada absortividade molar, entre o singlete fundamental e singletos excitados do ligante. Uma vez que o singlete excitado é populado este pode seguir duas rotas: decaimento radiativo para o singlete fundamental (fluorescência) ou conversão inter sistemas populando níveis tripletos. O nível tripleto populado pode decair radiativamente para o singlete fundamental (fosforescência) ou transferir energia para o lantanídeo populando níveis excitados do mesmo. A população dos níveis excitados do íon lantanídeo(III) pode decair não radiativamente até o nível emissor e então decair radiativamente para os níveis fundamentais do mesmo, ou seguir uma rota não radiativa até atingir os níveis fundamentais.

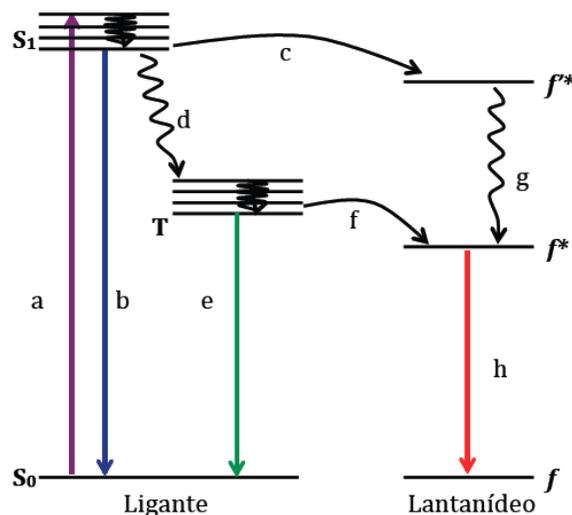


Figura 8. Exemplo de diagrama de níveis de energia envolvendo níveis do ligante e níveis de energia do lantanídeo. a: transição $S_1 \leftarrow S_0$; b: transição $S_1 \rightarrow S_0$; c: transferência de energia $S \rightarrow$ lantanídeo; d: cruzamento inter-sistemas; e: transição $T \rightarrow S_0$; f: transferência de energia $T \rightarrow$ lantanídeo; g: relaxação $f^* \rightarrow f$ e 6: emissão via lantanídeo.

Portanto, além de determinar propriedades físico químicas, tais como solubilidade, o ligante é responsável pela transferência de energia para o lantanídeo(III). Um dos fatores determinantes para transferência de energia é a posição energética do nível tripleto em relação ao nível emissor. LATVA et al., 1997 fizeram um estudo sistemático que constituiu desde a síntese de 41 ligantes e seus respectivos complexos de coordenação contendo Eu^{3+} , Gd^{3+} ou Tb^{3+} até a determinação da energia do nível tripleto e o respectivo rendimento quântico para os complexos contendo Eu^{3+} ou Tb^{3+} . Os autores concluíram que de fato há uma dependência do rendimento quântico com a energia do nível tripleto e que este é maior quando se tem este nível o mais próximo possível do nível emissor $^5\text{D}_0$ (no caso do íon európio(III)) ou $\sim 2.000 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível emissor $^5\text{D}_4$ (no caso íon térbio(III)). SMENTEK; KEDZIORSKI, 2010 reportaram que uma diferença de energia de aproximadamente $1500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ entre energia do nível tripleto do ligante e nível emissor do lantanídeo(III) pode levar de fato a elevados rendimentos quânticos. BÜNZLI; ELISEEVA, 2011 reportaram que a diferença de energia ótima entre nível T do ligante e nível emissor do íon lantanídeo(III) depende de cada ligante, Figura 9.

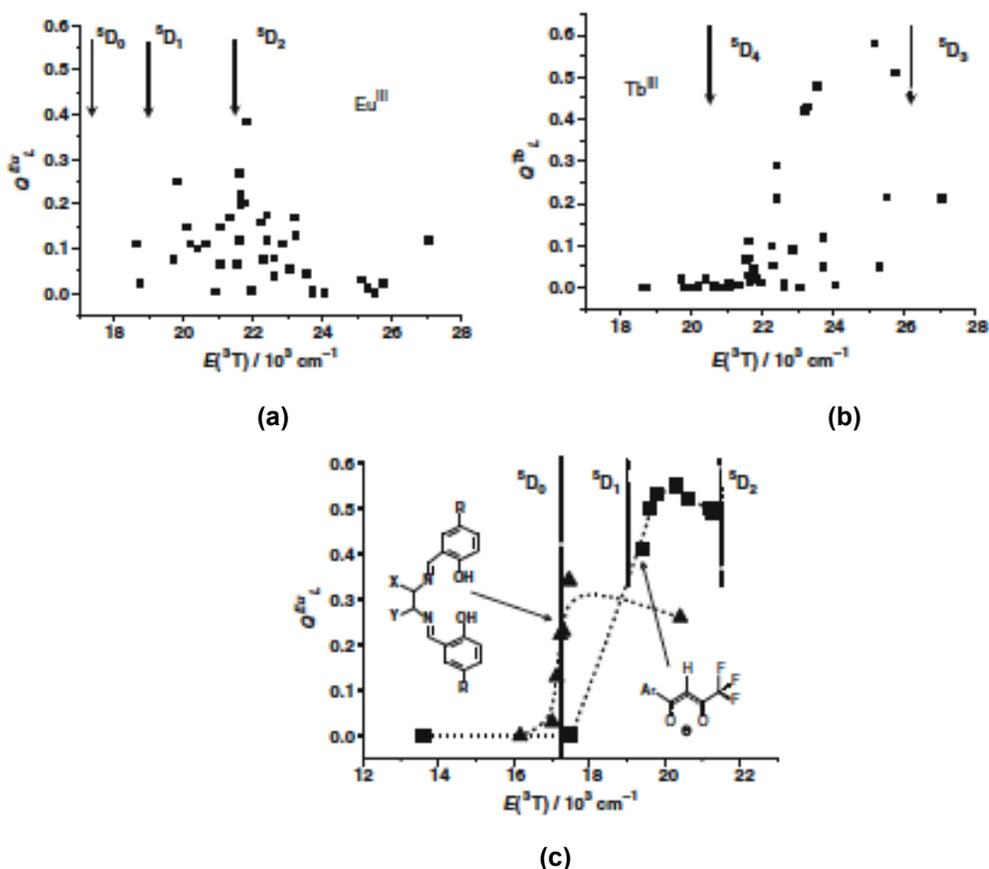
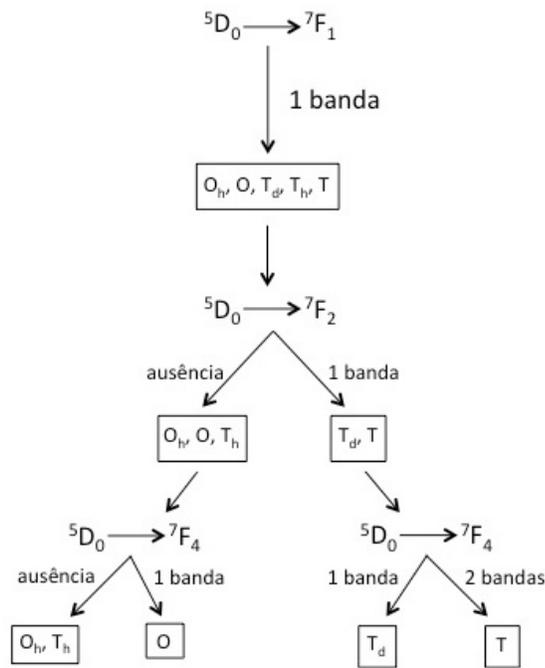


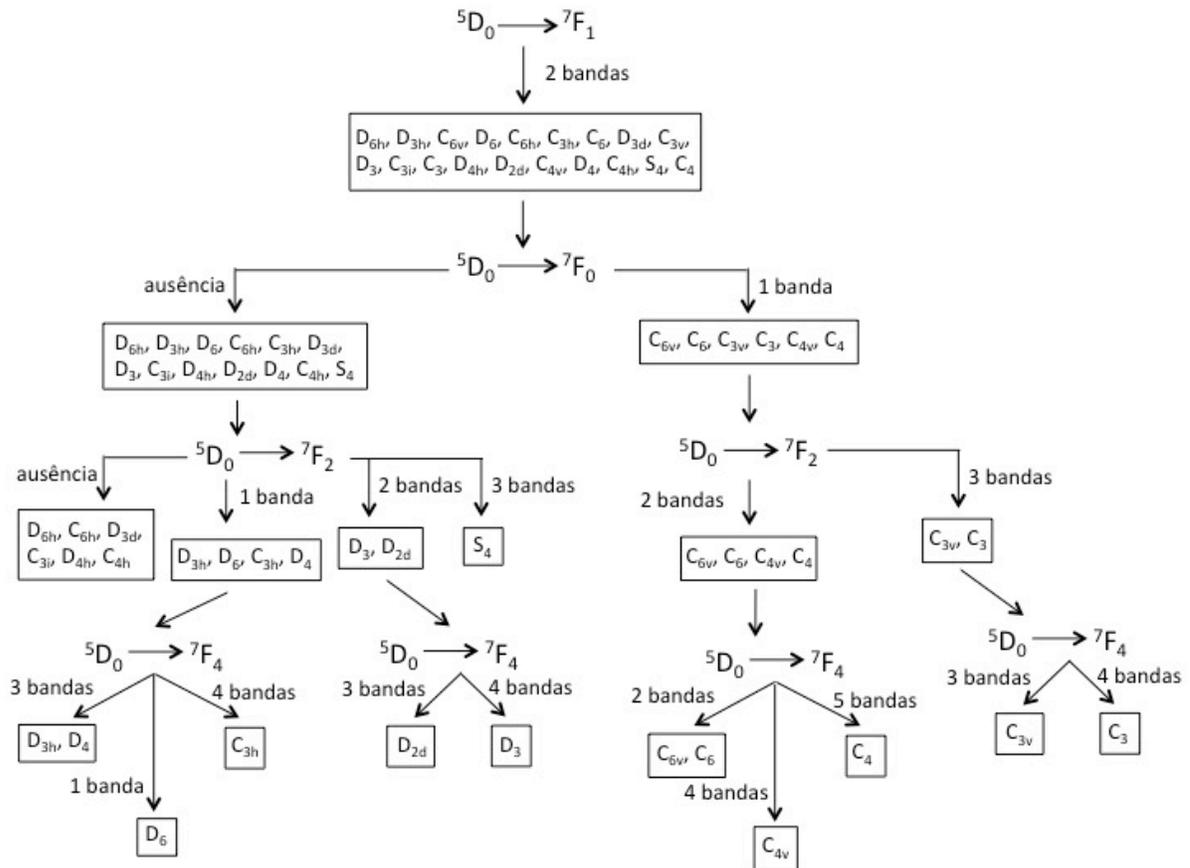
Figura 9. Rendimento quântico *versus* energia do nível tripleto do ligante. (a) Poliaminocarboxilatos de európio(III). (b) Poliaminocarboxilatos de térbio(III). (c) Bases de Schiff (triângulos) e β -dicetonatos (quadrados) de európio(III) (BÜNZLI; ELISEEVA, 2011).

2 Estudo das transições eletrônicas do íon európio(III)

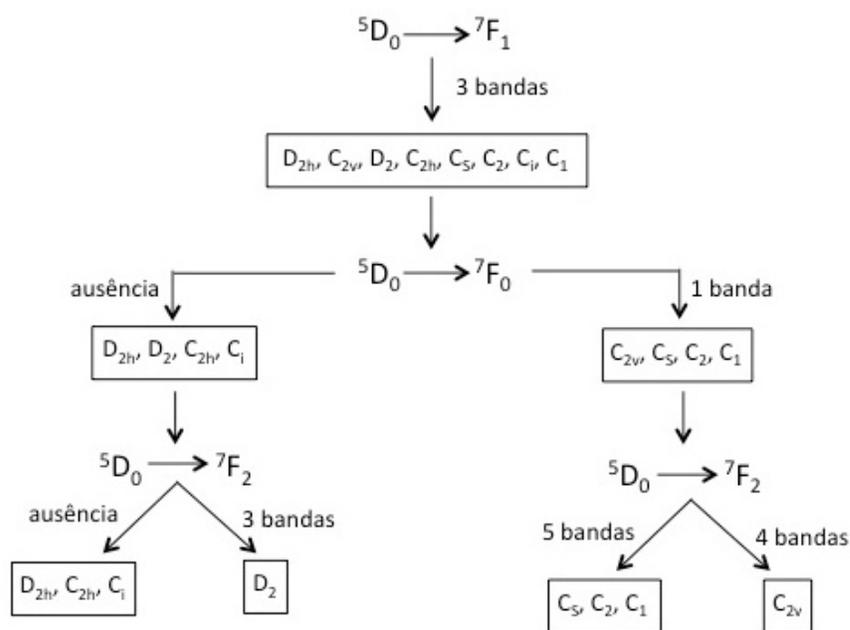
As transições eletrônicas do íon európio(III) podem fornecer informações estruturais importantes do sistema. O número de desdobramentos de cada transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ pode ser correlacionado com a simetria pontual ao redor do íon európio(III) (SERRA, 1976; TANNER, 2011), Figura 10.



(a) *a legenda desta figura se encontra na página seguinte



(b) *a legenda desta figura se encontra na página seguinte



(c)

Figura 10. Fluxogramas que correlacionam o número de linhas de cada transição com a simetria pontual ao redor do íon európio(III) (Adaptado de TANNER, 2011). (a) O_h, T_h, T_d, T . (b) D_{3h}, D_n, C_{nv}, C_n ($n = 6; 4; 3$). (c) $D_{2h}, C_{2h}, C_i, D_2, C_s, C_2, C_1, C_{2v}$.

Cada transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon európio(III) pode fornecer, além de informações sobre a simetria pontual, informações adicionais sobre o sistema estudado.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$: esta transição é proibida, mas pode ser observada quando o íon európio(III) ocupa sítio de simetria sem centro de inversão, que proporciona o efeito de mistura de J 's (J mixing effect) entre os níveis Stark ($2 \cdot J + 1$) do nível 7F_2 e o nível 7F_0 (PEACOCK, 1975). O número máximo de linhas para esta transição é 1. Portanto, o número de linhas desta transição que aparecem no espectro de emissão é proporcional ao número de sítios, sem centro de inversão, ocupados pelo íon európio(III) (BLASSE; GRABMAIER, 1994). A energia desta transição pode ainda ser correlacionada com o grau de covalência da ligação Eu – L (FREY; HORROCKS, 1995; MALTA et al., 2002; CARLOS et al., 2005).

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$: esta transição é permitida por dipolo magnético e tem como característica a não participação do Hamiltoniano de campo ligante no cálculo da força de oscilador. O número máximo de linhas para esta transição é de 3, a intensidade

desta transição é predominante no espectro de emissão quando o sítio ocupado pelo íon európio(III) possui, ou está muito próximo de um centro de inversão.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$: esta transição é permitida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado e tem como característica a hipersensibilidade. Apresenta número máximo de linhas igual a 5 e ganha intensidade em função da assimetria do sítio ocupado pelo íon európio(III).

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$: esta transição apresenta número máximo de linhas igual a 7, é pouco intensa e não existem muitos trabalhos na literatura com relação ao seu estudo.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$: esta transição apresenta número máximo de linhas igual a 9 e ganha intensidade em função da simetria do sítio ocupado pelo íon európio(III) e em função da rigidez do sistema (FERREIRA et al., 2006; PEACOCK, 1975).

A Tabela 4 mostra algumas transições eletrônicas para o íon európio(III) a partir dos níveis eletrônicos de menor energia (${}^7F_{0-4}$).

Tabela 4. Atribuição de algumas transições eletrônicas para o íon európio(III) (CARNALL et al., 1977).

Eu ³⁺ (aq)			
Transição	λ / nm	Transição	λ / nm
⁵ D ₀	575,9	⁵ D ₀	588,4
⁵ D ₁	525,0	⁵ D ₁	535,4
⁵ D ₂	466,0	⁵ D ₂	474,1
⁵ D ₃	411,6	⁵ D ₃	417,9
⁵ L ₆	395,5	⁵ L ₆	401,3
⁵ G ₂	381,2	⁵ G ₂	386,7
⁵ L ₇	379,6	⁵ L ₇	385,0
⁵ G ₃	378,0	⁵ G ₃	383,3
⁵ G ₄	376,2	⁵ G ₄	381,4
⁵ G ₅	375,3	⁵ G ₅	380,6
⁵ G ₆	374,9	⁵ G ₆	380,2
⁵ L ₈	366,5	⁵ L ₈	371,5
⁵ D ₄	363,7	⁵ D ₄	368,6
⁵ L ₉	356,2	⁵ L ₉	360,9
⁵ D ₀	611,7	⁵ D ₀	644,9
⁵ D ₁	554,6	⁵ D ₁	581,7
⁵ D ₂	489,1	⁵ D ₂	510,1
⁵ D ₃	429,5	⁵ D ₃	445,6
⁵ L ₆	412,0	⁵ L ₆	426,8
⁵ G ₂	396,6	⁵ G ₂	410,3
⁵ L ₇	394,8	⁵ L ₇	408,4
⁵ G ₃	393,1	⁵ G ₃	406,5
⁵ G ₄	391,1	⁵ G ₄	404,4
⁵ G ₅	390,2	⁵ G ₅	403,5
⁵ G ₆	389,8	⁵ G ₆	403,0
⁵ L ₈	380,7	⁵ L ₈	393,3
⁵ D ₄	377,6	⁵ D ₄	390,0
⁵ L ₉	369,6	⁵ L ₉	381,4
⁵ D ₀	687,7	⁵ G ₃	423,1
⁵ D ₁	616,3	⁵ G ₄	420,8
⁵ D ₂	536,5	⁵ G ₅	419,8
⁵ D ₃	465,6	⁵ G ₆	419,3
⁵ L ₆	445,1	⁵ L ₈	408,8
⁵ G ₂	427,2	⁵ D ₄	405,2
⁵ L ₇	425,1	⁵ L ₉	396,0

3 Modelos teóricos para o estudo das transições 4f-4f

Desde as publicações que culminaram na teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962, OFELT, 1962) muitos trabalhos na literatura tem buscado modelos físicos que possam descrever com precisão os valores de força de oscilador para os íons lantanídeos(III).

De acordo com a teoria das intensidades espectrais 4f-4f o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt é descrito pela Equação 16 (MALTA et al., 1996).

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

Equação 16

onde: $B_{\lambda tp}$ é uma função variável que contém as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico forçado (de) e acoplamento dinâmico (ad) e possui a forma mostrada pela Equação 17 (MALTA et al., 1996).

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

Equação 17

onde: $\theta(t, \lambda)$ é um fator numérico que depende do lantanídeo, σ_{λ} é o fator de blindagem; $C^{(\lambda)}$ é o operador tensorial de Racah e $\delta_{t, \lambda+1}$ é a função delta de Kronecker. As funções γ_p^t e Γ_p^t são funções dependentes do campo ligante descritas pelas Equações 18 e 19 (MALTA et al., 1996).

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4 \cdot \pi}{2 \cdot t + 1} \right)^{1/2} \cdot e^2 \cdot \sum_j \rho_j \cdot (2 \cdot \beta_j)^{t+1} \cdot g_j \cdot \frac{Y_{t,p}}{R_j^{t+1}}$$

Equação 18

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4 \cdot \pi}{2 \cdot t + 1} \right)^{1/2} \cdot \sum_j \alpha_j \cdot \frac{Y_{t,p}}{R_j^{t+1}}$$

Equação 19

onde: g_j corresponde ao fator de carga do ligante; α_j é a polarizabilidade do átomo ligante; $Y_{t, p}$ são os valores dos harmônicos esféricos que dependem dos ângulos entre o lantanídeo e os átomos ligantes e $\rho_j \cdot (2 \cdot \beta_j)^{t+1}$ é o fator de correção introduzido pelo modelo simples de recobrimento (MALTA, 1982), que leva em conta o valor da integral de recobrimento. O valor de g_j pode ser obtido pelo valor da valência do átomo ligante e α_j pode ser obtido através de valores tabelados na literatura (FAUCHER; GARCIA, 1982). Porém, na prática estes dois parâmetros são tratados como variáveis que dependem do sistema e que são ajustados para um valor fisicamente aceitável (g_j pode variar de zero até o valor da valência do ligante e α_j de 0 a $6,5 \text{ \AA}^3$) (MALTA et al., 1996; MALTA et al., 1997).

Com as equações descritas acima é possível calcular os parâmetros de Judd-Ofelt e prever os valores da força de oscilador possuindo os parâmetros estruturais do complexo (distância de ligação e ângulos de ligação). Com os valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt é possível estimar as taxas de transferência de energia de acordo com equações desenvolvidas por MALTA, 1997; SILVA; MALTA, 1997 e revisada por MALTA, 2008.

A transferência de energia entre receptor e doador pode ocorrer através de dois mecanismos: Dexter e Förster, Figura 11.

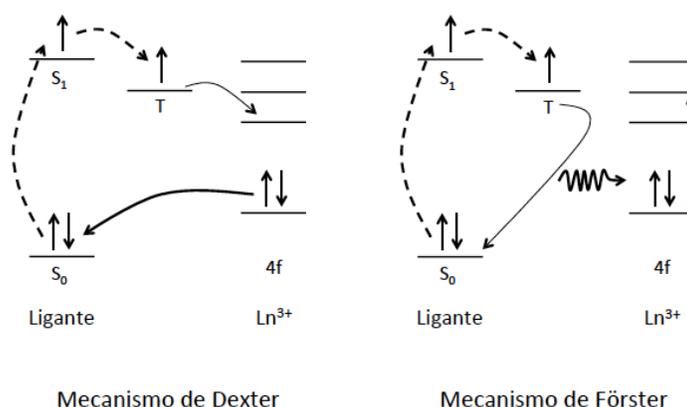


Figura 11. Mecanismos de transferência de energia de Dexter (à esquerda) e Förster (à direita) (Adaptado de BÜNZLI, ELISEEVA, 2011).

Para o caso dos complexos de coordenação contendo lantanídeos a transferência de energia pode ocorrer via $S \rightarrow {}^5D_1, {}^5D_0$ ou $T \rightarrow {}^5D_1, {}^5D_0$. YANG et al., 2004 reportaram um complexo onde poderia haver transferência direta via nível singlete excitado do ligante sem envolvimento do nível tripleto. Porém, esta hipótese foi excluída anos mais tarde pelos próprios autores que admitiram erros nas medidas experimentais e comprovada por CARLOS; FAUSTINO; MALTA, 2008. Considerando que a maior contribuição para a população do nível excitado do íon európio(III) é devido a transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_{1,0}$ a taxa de transferência ligante \rightarrow metal (W_{TE}) é dada pela soma das taxas de transferência através do mecanismo de troca (W_{TE}^{mt}) e do mecanismo de multipolo (W_{TE}^{mm}), Equação 20. Sendo que a regra de seleção para o mecanismo de multipolo (W_{TE}^{mm}) é $|J - J'| \leq \lambda \leq |J + J'|$ e, para o mecanismo de troca (W_{TE}^{mt}) é $\Delta J = 0; \pm 1$. Em ambos os casos $J = J' = 0$ é proibido (SÁ et al., 2000).

$$W_{TE} = W_{TE}^{mt} + W_{TE}^{mm}$$

Equação 20

O mecanismo de troca (W_{TE}^{em}) é descrito pela Equação 21.

$$W_{TE}^{mt} = \frac{8 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot (1 - \sigma_0)^2}{3 \cdot \hbar \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot R_L^4} \cdot F \cdot \langle \phi' J' \| S \| \phi J \rangle^2 \cdot \sum_m \left\langle \phi \left| \sum_k \mu_z(k) s_m(k) \right| \phi' \right\rangle^2$$

Equação 21

onde: S é o operador total de spin do lantanídeo; μ_z é a componente z do operador de dipolo elétrico; s_m ($m = 0; \pm 1$) é a componente esférica do operador de spin; σ_0 é o fator de blindagem; F é descrita pela Equação 22 e R_L é a distância entre o lantanídeo e o centro doador de energia do ligante (MALTA, 2008).

$$F = \frac{1}{\hbar \cdot \gamma_L} \cdot \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\Delta E}{\hbar \cdot \gamma_L} \right) \cdot \ln(2) \right]$$

Equação 22

onde: ΔE é a diferença de energia entre o estado doador e receptor e γ_L é a energia do baricentro do ligante.

Já o mecanismo de multipolo (W_{TE}^{mm}) é composto pela soma dos mecanismo dipolo – multipolo (2-pólo), W_{TE}^{mp} (Equação 23) e dipolo – dipolo, W_{TE}^{dd} (Equação 24 – MALTA, 2008).

$$W_{TE}^{mp} = \frac{2 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot S_L}{\hbar \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot G} \cdot F \cdot \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \cdot \langle \varphi' J' \| U^{(\lambda)} \| \varphi J \rangle^2$$

Equação 23

$$W_{TE}^{dd} = \frac{4 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot S_L}{\hbar \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot G \cdot R_L^6} \cdot F \cdot \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{de} \cdot \langle \varphi' J' \| U^{(\lambda)} \| \varphi J \rangle^2$$

Equação 24

onde: G é a degenerescência do estado inicial do ligante; Ω_{λ}^{de} é a contribuição de dipolo elétrico forçado nos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e γ_{λ} é dada pela Equação 25 (MALTA, 2008).

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda + 1) \cdot \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \cdot \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 \cdot (1 - \sigma_{\lambda})^2$$

Equação 25

Os valores teóricos dos parâmetros de Judd-Ofelt, polarizabilidade, fator de carga e taxas de transferência de energia são obtidos utilizando o pacote computacional *LUMPAC* (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014). Em posse das rotinas de cálculo é possível variar parâmetros do ligante e/ou do complexo e observar a resposta do sistema. Alguns fatores importantes envolvidos na transferência de energia, tais como: energia do nível tripleto do ligante e distância ligante-lantanídeo podem ser variados e assim analisar qual a tendência da transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_1, {}^5D_0$.

Quando se varia a energia do nível tripleto, e a simetria pontual é mantida fixando-se os valores de Ω_2 e Ω_4 , pode-se notar que a transferência de energia entre nível tripleto e nível 5D_1 é predominante sob as taxas de retro-transferência de energia

até $\sim 20.000 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 1.000 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível 5D_1) e no caso da transferência entre nível tripleto e nível 5D_0 a transferência de energia é predominante sob a retro transferência até 18.000 cm^{-1} ($\sim 1.000 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível 5D_0), Figura 12. Sabendo que a transferência de energia para o nível 5D_1 é permitida pelo mecanismo de troca enquanto que, a transferência de energia para o nível 5D_0 é proibida o ligante ideal para maximizar a transferência de energia deve possuir energia do nível tripleto maior ou igual a $\sim 20.000 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, $\sim 3.000 \text{ cm}^{-1}$ acima da energia do nível emissor 5D_0 . É interessante observar que no intervalo entre $24.000 - 20.000 \text{ cm}^{-1}$ não há alteração significativa da taxa de transferência de energia ligante \rightarrow európio(III), como previsto por SMENTEK; KEDZIORSKI, 2010.

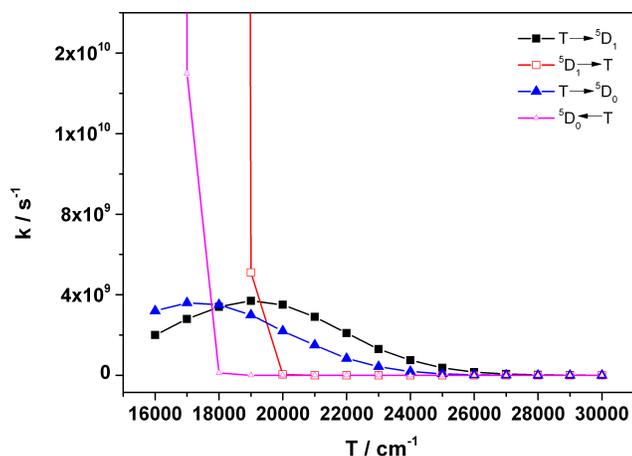


Figura 12. Taxas de transferência de energia ligante \rightarrow metal *versus* energia do tripleto, conforme indicado na figura.

Outra variável que pode ser alterada é a distância entre o centro doador do ligante e o lantanídeo (R_L). A Figura 13 mostra que a diminuição da distância centro doador do ligante – lantanídeo aumenta a taxa de transferência de energia ligante \rightarrow metal, como esperado.

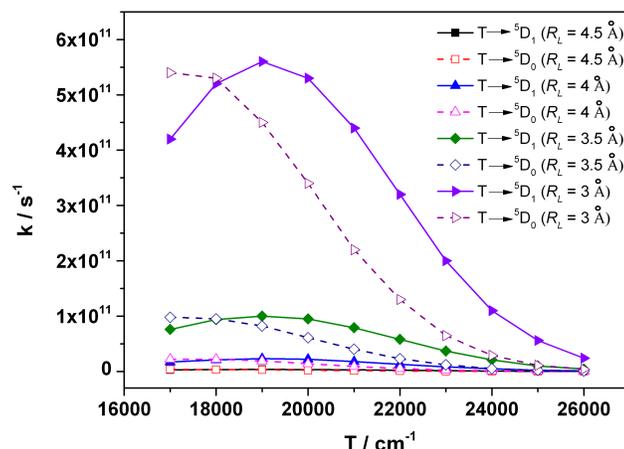


Figura 13. Taxas de transferência de energia *versus* distância centro doador do ligante – lantanídeo (R_L).

A tendência da retro-transferência de energia é a mesma mostrada na Figura 12 por isso não é mostrada na Figura 13. Aparentemente, mudanças na distância lantanídeo – centro doador de energia do ligante parecem ser mais eficientes do que tentar modular a energia do nível tripleto que geralmente depende de vários fatores estruturais bem como da presença de certos grupos funcionais na molécula.

Para que se possa comparar o quão um complexo é melhor emissor que outro inicialmente pode-se pensar que uma comparação de intensidades relativas fornece uma comparação direta da eficiência dos emissores. Porém, a intensidade de emissão depende de vários fatores como tamanho de partícula, reflectância, potência da fonte de excitação, fendas de excitação e emissão e comprimento de onda de excitação. Com intuito de comparar diferentes emissores é recomendável que se comparem os valores de rendimento quântico (ϕ). O rendimento quântico é dado pela relação entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos, Equação 26.

$$\phi = \frac{n_e}{n_a} \quad (26)$$

Equação 26

Existem dois métodos para se obter o valor do rendimento quântico de um composto: (i) utilizando esfera de integração (método absoluto) ou (ii) através do

método utilizando um padrão com valor de rendimento quântico conhecido (método relativo).

O uso da esfera de integração consiste em medir a quantidade de luz que chega na esfera e a reflexão e/ou emissão da mesma com e sem a amostra. Desta forma pode-se obter a quantidade de fótons absorvidos e emitidos pela esfera com e sem a amostra. O método utilizando a comparação com padrões de rendimento quântico fornece valores próximos aos obtidos com esfera de integração (AEBISCHER; GUMY; BÜNZLI, 2009). As medidas são simples e o rendimento quântico pode ser calculado de acordo com a Equação 27. A limitação deste método é que a absorbância no comprimento de onda de excitação deve ser $\leq 0,05$.

$$\phi_x = \frac{n_x^2 \cdot A_{ref} \cdot I_{ref} \cdot E_x}{n_{ref}^2 \cdot A_x \cdot I_x \cdot E_{ref}} \cdot \phi_{ref} \quad (27)$$

Equação 27

onde: x e ref representam respectivamente amostra e referência; n é o valor do índice de refração do solvente; A é o valor da absorbância no comprimento de onda utilizado para excitar o composto; I é a intensidade da banda de excitação no comprimento de onda utilizado para excitar o composto; E é a área integrada no espectro de emissão corrigido e ϕ_{ref} é o valor do rendimento quântico do padrão utilizado.

O valor obtido de rendimento quântico com excitação via ligante geralmente é representado por ϕ_{Ln}^L enquanto que o valor de rendimento quântico com excitação via metal é representado por ϕ_{Ln}^{Ln} . O valor de ϕ_{Ln}^{Ln} pode ser obtido através de dois métodos: (i) utilizando a taxa de emissão radiativa (A_{rad}), obtida através dos parâmetros de Judd-Ofelt, Equação 28, ou (ii) utilizando as áreas integradas das bandas de emissão do espectro, Equação 29. Em ambos os casos utiliza-se o tempo de vida do nível emissor.

$$A_{rad} = A_{01} + A_{02} + A_{04} \quad \Rightarrow \quad \phi_{Ln}^{Ln} = \frac{A_{rad}}{A_{tot}}$$

$$\frac{1}{\tau} = A_{tot} = A_{rad} + A_{nrad}$$

Equação 28

$$A_{rad} = A_{01} \cdot \left(\frac{I_{tot}}{I_{MD}} \right)$$

Equação 29

onde: A_{01} é o coeficiente de emissão espontâneo de Einstein para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e é dado pelas Equações 30 (SÁ et al., 2000) ou 31 (GÖRLLER-WALRAND, 1991); A_{02} e A_{04} são os coeficientes de emissão espontânea para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente, e podem ser calculados como mostrado anteriormente, e I_{tot} e I_{MD} são as áreas integradas de todas as transições e da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, respectivamente.

$$A_{01} = 10^{-42} \cdot \nu^3 \cdot n^3 \cdot \left(\frac{(L + 2 \cdot S)^2}{g_J} \right)$$

Equação 30

$$A_{01} = 14,65 \cdot n^3$$

Equação 31

onde: ν é a frequência da transição; n é o índice de refração, $(L + 2 \cdot S)^2$ são os elementos da matriz reduzida ao quadrado (PETOUD et al., 1997) e g_J é o peso estatístico ($2 \cdot J' + 1$) do estado excitado (DETRIO, 1971).

Em posse dos valores dos rendimentos quânticos via lantanídeo e via ligante é possível determinar a eficiência de sensitização do ligante (η_{sens}), Equação 32.

$$\eta_{sens} = \frac{\phi_{Ln}^L}{\phi_{Ln}^{Ln}}$$

Equação 32

É importante ressaltar que alguns autores utilizam o símbolo η para o valor do rendimento quântico com excitação via lantanídeo, também chamado de eficiência quântica. O valor de sensitização mostra o quão eficiente é o efeito antena.

O valor do rendimento quântico também pode ser obtido teoricamente utilizando equações cinéticas adequadas (MALTA, 1997; SILVA; MALTA, 1997), Equação 33.

$$\phi_T = \frac{A_{rad} \cdot N(^5D_0)}{\phi_0 \cdot N(S_0)}$$

Equação 33

onde: A_{rad} é a taxa de emissão radiativa; $N(^5D_0)$ é a população do nível 5D_0 ; ϕ_0 é a taxa de absorção do singlete fundamental para o singlete excitado e $N(S_0)$ é a população do nível singlete fundamental.

Mais uma vez pode ser feito um estudo variando alguns parâmetros como: energia do nível tripleto e distância do centro doador do ligante ao íon európio(III) e verificar a resposta do rendimento quântico teórico. Para efeitos de comparação foram ignorados todas as taxas não-radiativas do nível emissor.

A tendência do rendimento quântico teórico é mostrada na Figura 14. Para elevadas energias do nível tripleto ($30.000 - 26.000 \text{ cm}^{-1}$) o valor de R_L tem contribuição considerável para o aumento do rendimento quântico, para valores entre $26.000 - 20.000 \text{ cm}^{-1}$ não há grande influência de R_L e valores abaixo de 19.000 cm^{-1} são péssimos para o rendimento quântico pois há grande proximidade energética favorecendo a retro transferência em detrimento a transferência de energia. O planejamento de complexos com alto rendimento quântico é um processo que envolve diversas variáveis mas aparentemente é mais vantajoso trabalhar na diminuição da distância entre doador e receptor em detrimento a modulação da energia do nível tripleto.

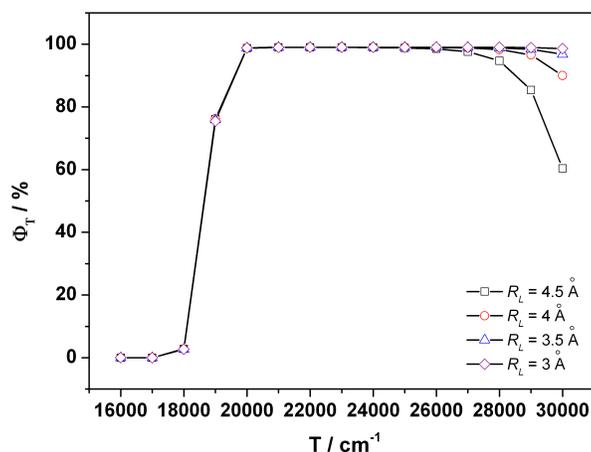


Figura 14. Valor do rendimento quântico teórico (Φ_T) em função da energia do nível tripleto e de R_L .

Outro fator importante e descrito por LIMA et al., 2013 é a simetria ao redor do lantanídeo. Como já mostrado anteriormente, valores de energia do nível tripleto acima de 20.000 cm^{-1} são suficientes para garantir boa transferência de energia e baixa retro-transferência; porém, uma vez a energia transferida, é desejável que esta decaia radiativamente para que o rendimento quântico seja elevado. Sabe-se que quando o lantanídeo está inserido em ambiente de alta simetria a regra de Laporte é menos relaxada e a probabilidade de decaimento radiativo é bem menor que em ambientes de baixa simetria. Pode-se concluir que um bom candidato a emissor é um complexo cuja distância entre o centro doador e o lantanídeo seja a mais próxima possível, energia do nível tripleto maior que 20.000 cm^{-1} e com a mais baixa simetria pontual possível ao redor do íon európio(III).

4 Ligantes do tipo carboxilato

Dentre as várias classes de ligantes que podem formar complexos de coordenação com íons lantanídeos os ligantes do tipo carboxilato são interessantes, pois a síntese dos complexos de coordenação é simples e, geralmente no caso de complexos de lantanídeos, podem formar estruturas poliméricas devido a grande variedade dos modos de coordenação deste grupo (monodentado, bidentado ponte, bidentado quelato e mistos contendo bidentado quelato e ponte, Figura 15) o que

pode ser interessante quando se pretende estudar estruturas do tipo *MOFs (Metal Organic Frameworks)*.

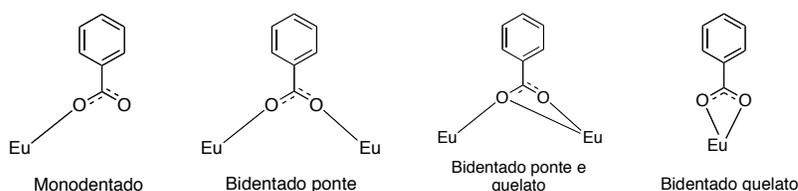


Figura 15. Diferentes modos de coordenação dos ânions carboxilato.

LI; ZHANG; ZOU, 2005 encontraram para o complexo de térbio(III) contendo o ligante 2-fba (2-fluorobenzóico) três modos de coordenação: monodentado, bidentado do tipo ponte e bidentado do tipo quelato. Neste caso não houve formação de uma estrutura polimérica mas sim dimérica. Neste mesmo trabalho quando se realizou a síntese com a presença do ligante bipy o modo de coordenação do ligante 2-fba foi apenas um: bidentado do tipo ponte e, desta vez, houve formação de um polímero de coordenação. NAYAK, et al., 2010 observaram a formação de um polímero de coordenação unidimensional para complexos de európio(III), gadolínio(III) ou térbio(III) com o ligante bza (ácido benzóico). Neste caso, o ligante apresentou dois modos de coordenação: bidentado do tipo ponte e bidentado do tipo quelato. XU et al., 2008 utilizaram os ligantes 4-fba (4-fluorobenzóico), phen (fenantrolina) e água e o íon metálico európio(III) e observaram formação de um dímero com os ligantes 4-fba coordenando somente do modo bidentado do tipo ponte. LI et al., 2007 reportaram a estrutura utilizando difração de raios X de monocristal dos complexos de disprosio(III) com os ligantes 2-cba (2-clorobenzóico) e fenantrolina ou 2-cba e bipyridina ou 2-bba (2-bromobenzóico) e fenantrolina. Neste trabalho é mostrado que os ligantes 2-cba ou 2-bba se coordenam através dos modos bidentado ponte e quelato. Também é mostrada a baixa eficiência de transferência de energia dos ligantes para o íon disprosio(III), evidenciada pelo aparecimento de uma banda larga correspondente à emissão do ligante. ZHANG, 2006 reportaram a estrutura determinada por difração de raios X de monocristal do complexo de disprosio(III) com os ligantes 4-cba (4-clorobenzóico) e fenantrolina. Este trabalho mostra que a coordenação do ligante 4-

cba é feita através dos modos bidentado ponte e quelato. LI et al., 2008 reportaram a estrutura determinada por difração de raios X de monocristal e fotoluminescência de complexos de térbio(III) com os ligantes 2-iba (2-iodobenzóico) e bipyridina e 2-cba e bipyridina. A coordenação dos ligantes 2-iba e 2-cba é feita através dos modos bidentado do tipo ponte e quelato. Neste caso há boa transferência de energia para o íon térbio(III), verificado pela ausência de bandas de emissão referentes ao ligante. ZHANG et al., 2008 reportaram a estrutura determinada por difração de raios X de monocristal do complexo de samário(III) e os ligantes 4-bba (4-bromobenzóico) e bipyridina. Neste caso, o ligante 4-bba coordena-se ao metal através dos modos monodentado e bidentado ponte. VISWANATHAN; de BETTENCOURT-DIAS, 2006 encontraram para complexos contendo centro metálico de lantanídeo(III) e ligantes derivados do ácido benzóico dois modos de coordenação: bidentado do tipo ponte e bidentado do tipo quelato, sendo que alguns ligantes se coordenavam do modo bidentado do tipo ponte e quelato simultaneamente. Estruturas poliméricas formadas por ligantes carboxilato coordenados a lantanídeos(III) podem ser utilizadas como materiais porosos capazes de adsorver gases (LIN et al., 2012), como materiais magnéticos (JI et al., 2012; SU et al., 2012) ou mesmo como líquidos iônicos capazes de aumentar a eficiência de emissão dos íons lantanídeos (DEVI et al., 2011).

Além das mais variadas formas de coordenação, os complexos de lantanídeos(III) com ligantes carboxilato possuem propriedades espectroscópicas interessantes. SOUZA; RODRIGUES et al., 2010 reportaram a síntese de complexos de európio(III), gadolínio(III) ou térbio(III) com ligantes tricarboxilatos derivados do ácido benzóico, cujas emissões se situam na região do vermelho, azul e verde, respectivamente. MAJI et al., 2003 reportaram altos valores do tempo de vida do nível excitado de complexos de térbio(III) contendo ligantes carboxilatos e sua dependência com o pH. HILDER et al., 2009 reportaram um estudo sistemático e correlações estrutura do ligante – propriedades espectroscópicas de complexos contendo európio(III) ou térbio(III) e uma série de ligantes derivados do ácido benzóico. SOUZA; SILVA et al., 2010 reportaram o estudo da influência da presença do átomo de cloro na posição *para* do anel aromático do ligante abse (ácido fenilselenínico) nas propriedades luminescentes de complexos de európio(III). STUCCHI et al., 1998

reportaram a síntese de um complexo de európio(III) com o ligante dpp (difenílfosfinato), onde é destacada a alta simetria do complexo devido à alta intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. SCARPARI; STUCCHI, 2001; FRANCISCO; STUCCHI; ABREU, 2006 reportaram a síntese de compostos com ítrio(III) e európio(III) ou gadolínio(III) e európio(III), em diversas proporções, e o ligante dpp. É destacada, nestes trabalhos, a alta simetria do complexo e o elevado tempo de vida de emissão do íon európio(III) nos compostos.

5 Aplicação biológica de alguns complexos de lantanídeos

Dentre as várias aplicações dos materiais contendo íons lantanídeos destaca-se nesta tese a aplicação como marcadores luminescentes em sistemas biológicos. A possibilidade de utilização de marcadores luminescentes para sistemas biológicos com certo grau de especificidade sempre foi alvo de inúmeros grupos de pesquisa, pois permite o rastreamento ou marcação de determinada proteína ou organela que se deseja estudar ou monitorar. Porém, quando o marcador é excitado, também há excitação do material biológico que, na maioria dos casos, possui elevada auto fluorescência.

Para minimizar a emissão do material biológico iniciou-se no fim da década de 80 a busca por materiais capazes de emitir na faixa de $\mu\text{s} - \text{ms}$. SOINI; HEMMILÄ, 1979 foram um dos primeiros autores a reportar a potencialidade de materiais baseados em lantanídeos como marcadores luminescentes eficientes para utilização com detecção resolvida no tempo. O tempo de vida na faixa de milissegundos torna os lantanídeos atrativos para aplicação como marcadores luminescentes, uma vez que a emissão do material biológico se encontra na região de nanossegundos, Figura 16.

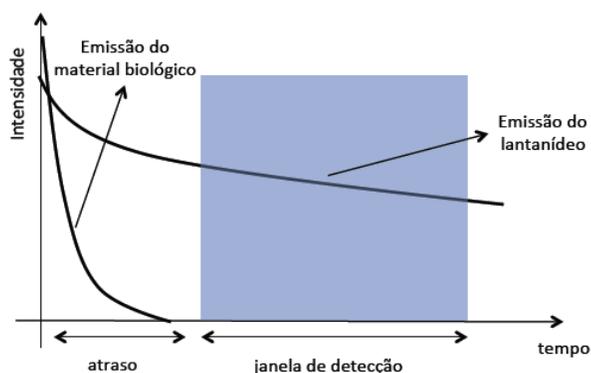


Figura 16. Diferenças entre tempo de vida de emissão do material biológico e de materiais baseados em lantanídeos (Adaptado de RAJENDRAN; YAPICI; MILLER, 2014).

Para esta aplicação geralmente são utilizados complexos contendo térbio(III) ou európio(III), pois apresentam emissão na região do visível. Para que os complexos possam ser aplicados como marcadores luminescentes estes devem atender a alguns quesitos: (i) devem ser cineticamente estáveis, ou seja, o lantanídeo não pode descomplexar em meio biológico, o que geralmente ocorre devido a alta concentração de íons divalentes, como por exemplo Ca^{2+} , que são capazes de deslocar o lantanídeo; (ii) tempo de vida do nível excitado maior que 1 ms, para evitar emissão do material biológico; (iii) maior valor de absorção molar e rendimento quântico possível, para que o complexo apresente um alto brilho de emissão, assim a sensibilidade aumenta sendo necessária menor quantidade do marcador e também há melhor resolução da imagem; (iv) o complexo deve apresentar baixa degradação pela exposição contínua à radiação na região do UV-Vis; (v) comprimento de onda de excitação ≥ 350 nm, pois a maioria dos sistemas óticos dos microscópios não apresenta boa transmissão de luz para radiações com comprimentos de onda ≤ 350 nm; (vi) grupo funcional capaz de se ligar ou interagir com um alvo específico; (vii) emissão por volta de 620 nm para minimizar emissões oriundas do material biológico que geralmente ocorrem na região do azul e/ou verde.

Além da técnica convencional que consiste em medir a emissão oriunda do lantanídeo, é possível utilizar a técnica baseada em *FRET* (*Förster Resonance Energy Transfer*), pois permite-se ter uma idéia da interação do marcador com proteínas de interesse. A técnica *FRET* consiste na transferência de energia entre um doador e

receptor, Figura 17.

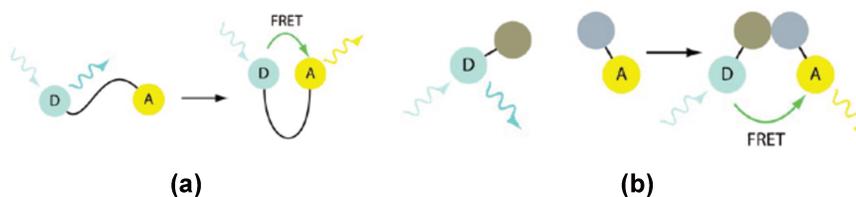


Figura 17. Diferentes tipos de *FRET*. (a) Mudança conformacional na cadeia proporcionando a interação doador-receptor. (b) Interação química entre grupos provocando aproximação doador-receptor (RAJENDRAN; YAPICI; MILLER, 2014).

Para que haja transferência eficiente de energia, deve haver sobreposição entre as bandas de emissão do doador e excitação do receptor. A quantificação da transferência de energia pode ser feita em função da diminuição da intensidade ou do tempo de vida do doador ou do aumento dos mesmos do receptor. Nesta técnica não há necessidade de que ambas as espécies sejam luminescentes. Porém, se ambas forem luminescentes pode-se realizar correção em tempo real o que torna o resultado mais confiável. O uso de complexos contendo lantanídeos, novamente, é vantajoso pois as bandas de emissão são facilmente isoladas, devido ao pequeno valor de largura a meia altura, podem ser realizadas medidas com resolução temporal, Figura 18, e quando o íon térbio(III) é utilizado este pode excitar dois ou mais receptores (RAJENDRAN; YAPICI; MILLER, 2014).

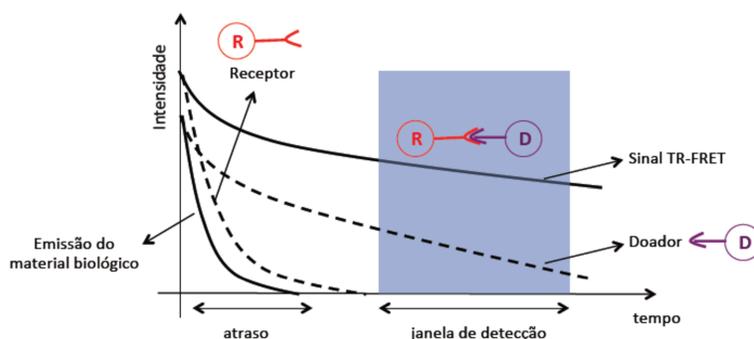


Figura 18. Escala temporal da emissão de cada componente bem como o efeito da transferência de energia sob os compostos (Adaptado de ZWIER et al., 2014).

Para o sucesso de um marcador biológico, além de todos os quesitos já

listados, este deve ser capaz de adentrar no meio celular, ou seja, atravessar a membrana celular sem prejuízos à mesma e, dependendo do que se deseja, não interagir com uma organela em específico. Complexos pequenos, sem carga e com caráter lipofílico tem mais chances de atravessar a membrana celular, geralmente complexos com grupos ionizáveis (por exemplo –COOH) só conseguem adentrar na célula através de difusão facilitada ou endocitose (RAJENDRAN; YAPICI; MILLER, 2014). Uma outra estratégia que pode ser utilizada para garantir que o complexo adentre no meio celular é ancorá-lo em algum tipo de substrato que possua maior facilidade de adentrar no meio celular carregando o complexo. Porém, o que se busca é que o complexo possa adentrar sem necessidade de um tratamento prévio, pois é mais simples e possui baixo custo bastando apenas dispersar o complexo em meio celular.

Uma vez dentro da célula o complexo deve interagir com o alvo de interesse. Complexos com carga global positiva tendem a ser atraídos pela mitocôndria, pois esta possui potencial negativo em suas paredes celulares internas. Complexos com carga global negativa geralmente tem maior mobilidade dentro da célula (RAJENDRAN; YAPICI; MILLER, 2014).

Dentre os ligantes mais utilizados em complexos de lantanídeos para este tipo de aplicação encontram-se derivados do DOTA (**1**, STRAUCH et al., 2011), derivados de terpiridinas (**2**, MIZUKAMI et al., 2011), criptatos (**3**, BOURDOLLE et al., 2011) e helicatos (**4**, CHAUVIN et al., 2008), Figura 19.

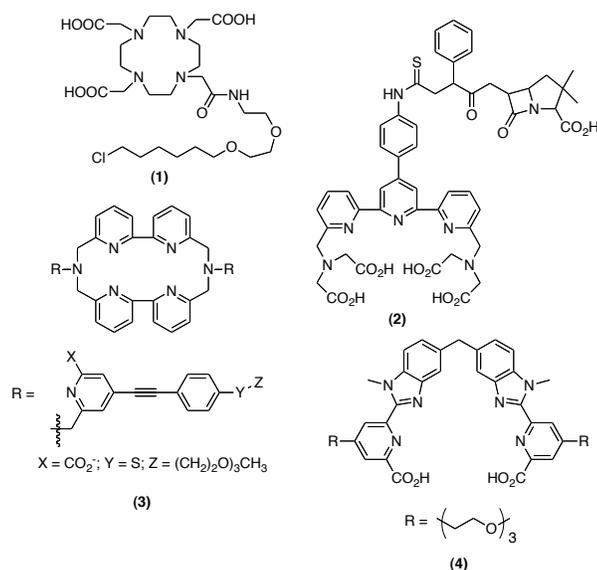


Figura 19. Estrutura de alguns ligantes presentes em complexos utilizados como marcadores luminescentes.

Para a síntese de alguns ligantes utilizam-se os ácidos dipicolínico ou quelidâmico como moléculas de partida. Estes reagentes de partida são muito utilizados devido à sua versatilidade e possibilidade de modificação, utilizando rotas orgânicas, tanto na cadeia lateral do ácido carboxílico quanto na posição *para* do anel piridínico (ANDRES; CHAUVIN, 2011; D'ALÉO et al., 2008; ANDRES; CHAUVIN, 2013; DEITERS et al., 2009; ANDRES; CHAUVIN, 2010; de BETTENCOURT-DIAS et al., 2010; CHAMAS et al., 2010), Figura 20.

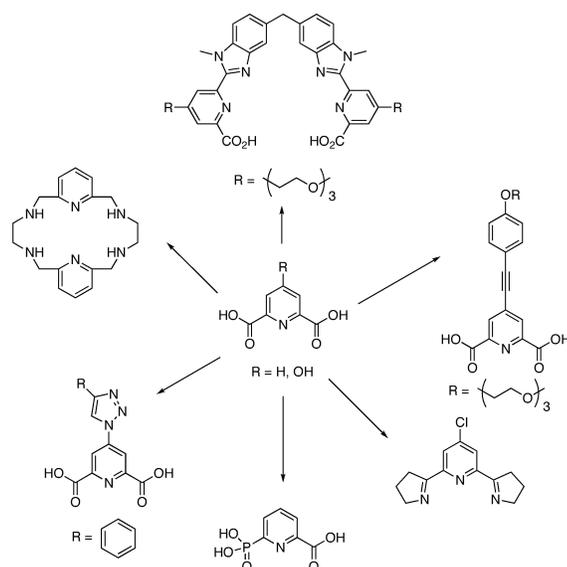


Figura 20. Moléculas obtidas partindo-se do ácido dipicolínico (R = H) ou do ácido quelidâmico (R = OH).

No caso de modificações somente na posição *para* do anel piridínico a coordenação ao lantanídeo(III) pode se dar de modo tridentado envolvendo o nitrogênio do anel piridínico e os dois grupos carboxilatos de modo monodentado. BRAYSHAW et al., 1995, utilizaram a difração de raios X do monocristal para mostrar este tipo de coordenação, onde se destaca a importância do contra íon que interage com os átomos de oxigênio não ligados ao lantanídeo de modo a formar uma estrutura polimérica, como no caso do complexo $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3]$, Figura 21.

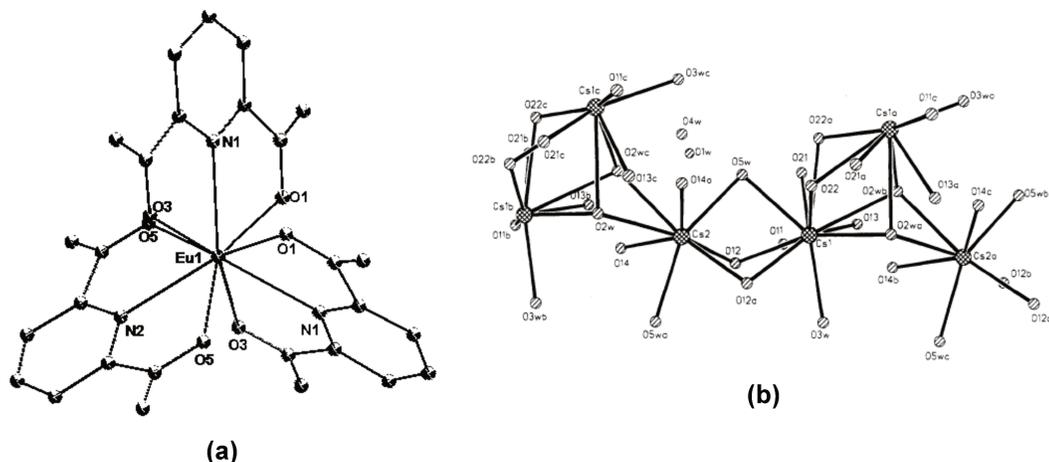


Figura 21. Estrutura cristalina determinada por difração de raios X do monocristal para o complexo $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3]$. (a) Estrutura do complexo. (b) Interações do contra íon com os oxigênios do grupo carboxilato e da água (BRAYSHAW et al., 1995).

Utilizando condições adequadas de síntese pode-se forçar a coordenação dos grupos carboxilato de outras maneiras e formar polímeros de coordenação onde há mais de um tipo de modo de coordenação dos grupos carboxilatos (HOU et al., 2011). Via de regra, a modificação na posição *para* do ácido quelidâmico não influencia de maneira drástica o poliedro de coordenação e normalmente a simetria pontual do íon európio(III) é próxima de um grupo D_{3h} em complexos contendo ligantes derivados dos ácidos dipicolínico ou quelidâmico. A coordenação tridentada deste tipo de ligante também é importante para a síntese de complexos com potenciais aplicações como marcadores luminescentes por apresentar estequiometria 3:1 (L:Ln) o que confere número de coordenação igual a 9 e impede a coordenação de moléculas do solvente, além de conferir boa estabilidade termodinâmica e boa solubilidade em sistemas biológicos. Desde o trabalho pioneiro publicado por LAKOWICZ et al., 2001, onde foi mostrado que os íons lantanídeos poderiam ser excitados através do processo de excitação multifóton e PISZCZEK et al., 2001 onde foi mostrado que cromóforos orgânicos podiam intensificar a absorção por multifótons, muito se tem explorado em busca de novos ligantes capazes de aumentar a secção de absorção por dois ou três fótons nos complexos de európio(III) ou térbio(III). Muitos trabalhos tem sido reportados sobre a possibilidade de estender a conjugação do anel piridínico para deslocar a banda de excitação dos complexos para comprimentos de onda que possam ser eficientemente excitados pelos *lasers* utilizados em microscópios para o bioimageamento, bem como a possibilidade de excitação por dois fótons (TPA). A excitação por dois fótons mostra-se uma opção interessante, pois o material biológico tem baixa absorção próximo de 800 nm. D'ALÉO et al., 2008; PICOT et al., 2008; D'ALÉO et al., 2007; MAURY et al., 2013; ELISEEVA et al., 2010 mostraram que a extensão da conjugação do anel piridínico torna possível a excitação eficiente por dois fótons de complexos de európio(III) ou térbio(III). O planejamento de ligantes capazes de apresentarem bandas de excitação próximo do visível ou excitação por multifótons segue, basicamente, duas linhas: (i) cromóforo conectado à unidade coordenante, porém sem conjugação eletrônica (Figura 22(a)), ou (ii) cromóforo conectado à unidade coordenante com conjugação eletrônica (Figura 22(b)).

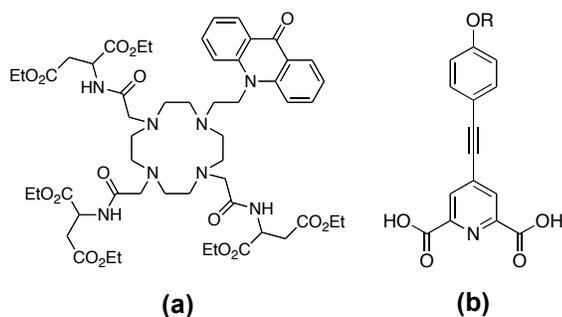


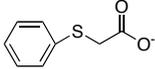
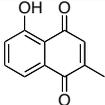
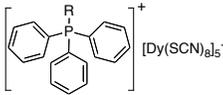
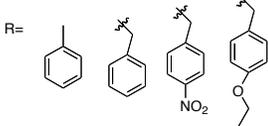
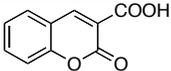
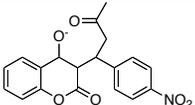
Figura 22. Fórmula estrutural de ligantes que apresentam banda de emissão próxima do visível. (a) Antena conectada a unidade quelante sem conjugação eletrônica. (b) Antena conectada a unidade quelante com conjugação eletrônica.

Moléculas que apresentam absorção de energia em altos comprimentos de onda geralmente possuem estrutura eletrônica altamente conjugada e estados de transferência de carga com baixa energia. A estabilização do estado de transferência de carga é induzida, além da alta conjugação, pelo que se chama de estrutura *push-pull*, ou seja, presença de grupos elétron doadores e elétron receptores na estrutura da molécula. Neste caso, a coordenação do lantanídeo diretamente na antena estabiliza ainda mais os estados de transferência de carga, pois o lantanídeo aumenta o efeito *push-pull*. WERTS et al., 1999 observaram que a coordenação da cetona de Michler ao complexo $[Eu(fod)_3]$ promovia o deslocamento batocrômico da banda de absorção para a região do visível, a qual possuía caráter solvatocrômico, o que é uma característica dos estados de transferência de carga. Entretanto, no trabalho os autores não conseguiram excluir a transferência de energia via tripleto, mas sugeriram que poderia haver outro tipo de mecanismo de transferência de energia. Exemplos mais recentes mostram que o nível tripleto pode não estar envolvido na transferência de energia, mas é difícil excluir este mecanismo totalmente (ANDRES; CHAUVIN, 2013).

Além da aplicação como marcadores luminescentes alguns complexos contendo íons lantanídeos(III) podem ser utilizados para auxiliar a determinação de estrutura cristalina de proteínas (ARNAUD et al, 2012), detecção de esporos bacterianos (PONCE; VENKATESWARAN, 2002) e também podem apresentar atividade citotóxica contra células neoplásicas. REJI; PEARL; ROSY, 2013 reportaram complexos contendo európio(III) ou neodímio(III) com o ligante ácido feniltioacetato

(Tabela 5) capaz de clivar o DNA e exibir atividade citotóxica contra células causadoras de câncer cervical (HeLa) e cólon (HCT116) em humanos. Os complexos se mostraram mais citotóxicos que o ligante isolado, o que mostra que o lantanídeo têm papel essencial na atividade citotóxica. Os valores de IC_{50} obtidos para as células HeLa e HCT116 foram iguais a: $47,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $45,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, no caso do complexo de európio(III), e $43,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $28,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, no caso do complexo de neodímio(III). Os valores de IC_{50} ainda são relativamente altos se comparados a fármacos comerciais utilizados para o tratamento de câncer cervical, cujos valores são $1,5 - 3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (estramustina), $22 \mu\text{mol L}^{-1}$ (noscapina) e $8 \mu\text{mol L}^{-1}$ (cisplatina) ou câncer de cólon com IC_{50} igual a $29,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ (etoposida). CHEN et al., 2011 reportaram atividade citotóxica de complexos contendo íons lantanídeos contra células causadoras de câncer no fígado (BEL7404), cuja taxa de inibição determinada foi $\sim 50\%$ e $IC_{50} \sim 10 \mu\text{mol L}^{-1}$, valor este bem inferior a fármacos convencionais como a cisplatina com valor de $IC_{50} \sim 35 \mu\text{mol L}^{-1}$. LI et al., 2012 reportaram atividade magnética e citotóxica de alguns complexos aniônicos contendo disprósio(III) e cátions derivados de fósforo (Tabela 5) contra alguns tipos de células causadoras de câncer pancreático. Aparentemente estes complexos são citotóxicos também para células sadias não sendo específicos. KOSTOVA; STEFANOVA, 2010a, 2010b reportaram atividade citotóxica de complexos contendo lantanídeos contra células causadoras de melanoma (B16) e fibrosarcoma (L929) em ratos. Os complexos apresentaram $IC_{50} \sim 49,5; 57,5; 15,1; 21,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os complexos com európio(III), praseodímio(III), lantânio(III) ou disprósio(III), respectivamente, contra células do tipo B16 e $IC_{50} \sim 35,3; 61,2; 13,9; 21,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os complexos com európio(III), praseodímio(III), lantânio(III) ou disprósio(III), respectivamente, contra células do tipo L929. Para todos os casos os complexos tiveram que ser dissolvidos em pequena quantidade de DMSO por não apresentarem solubilidade em sistema aquoso e todos os testes foram feitos *in vitro*. As estruturas dos ligantes, células alvo e referências de alguns dos complexos citados acima são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Alguns ligantes utilizados para síntese de complexos contendo lantanídeos e atividade citotóxica contra determinado tipo de célula cancerígena.

Ligante	Citotóxico contra	Referência
	Câncer cervical (HeLa) e câncer de colo (HCT116)	REJI; PEARL; ROSY, 2013
	Câncer de fígado (BEL7404)	CHEN et al., 2011
	Carcinoma pancreático	LI et al., 2012
R= 		
	Melanoma (B16) e fibrosarcoma (L929)	KOSTOVA; STEFANOVA, 2010a, b
		

6 Justificativa

O estudo da modificação das propriedades luminescentes em função de pequenas alterações no ligante pode proporcionar uma base de dados para planejamento de futuros compostos com propriedades luminescentes adequadas para determinado tipo de aplicação. Na literatura há poucos trabalhos que comparam o efeito dos grupos carboxilato (COO^-), fosfinato (POO^-) e seleninato (SeOO^-) nas propriedades luminescentes. Também há poucos trabalhos com um estudo sistemático sobre a influência da mudança de grupos halogênicos ou posição e número de átomos de cloro em um determinado tipo de ligante. Uma vez entendidas as bases dos efeitos da estrutura do ligante sob os parâmetros de luminescência, podem-se planejar ligantes capazes de formar complexos de lantanídeos(III) solúveis em água, com grupo funcional capaz de interagir com moléculas de interesse biológico (por

exemplo $-N_3$ ou $-NH_2$) e rendimento quântico na faixa de 10 – 40 % com interesse voltado para aplicação em sistemas biológicos, especialmente como marcadores luminescentes. Para que estes objetivos fossem alcançados, foram selecionados os ligantes mostrados na Figura 23.

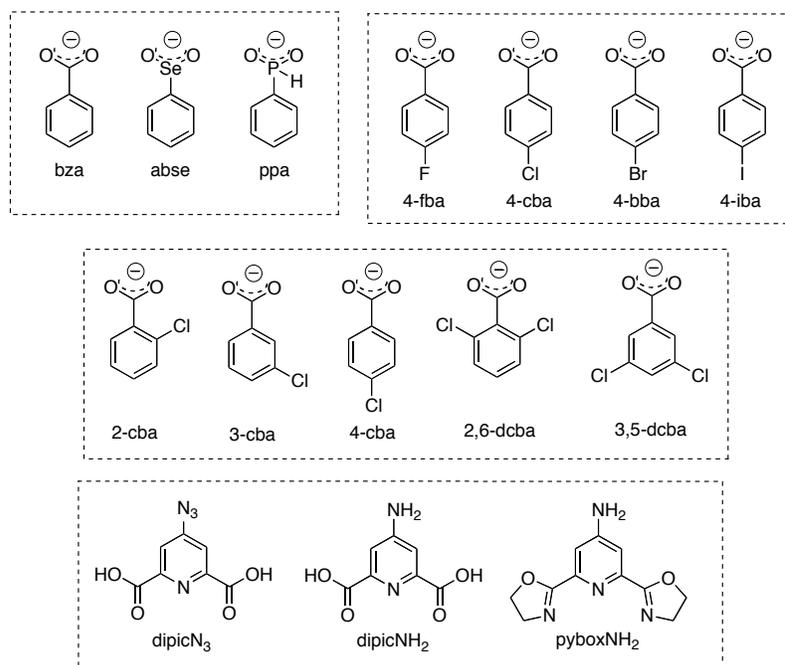


Figura 23. Fórmula estrutural dos ligantes utilizados neste trabalho.

7 Objetivos

Esta tese tem como objetivo: (i) estudo das propriedades luminescentes de complexos de íons lantanídeos trivalentes em função de modificações do ligante; (ii) síntese de novos ligantes capazes de formar complexos funcionalizados e solúveis em água e (iii) possível utilização dos complexos como marcadores luminescentes.

Capítulo 2 – Parte experimental

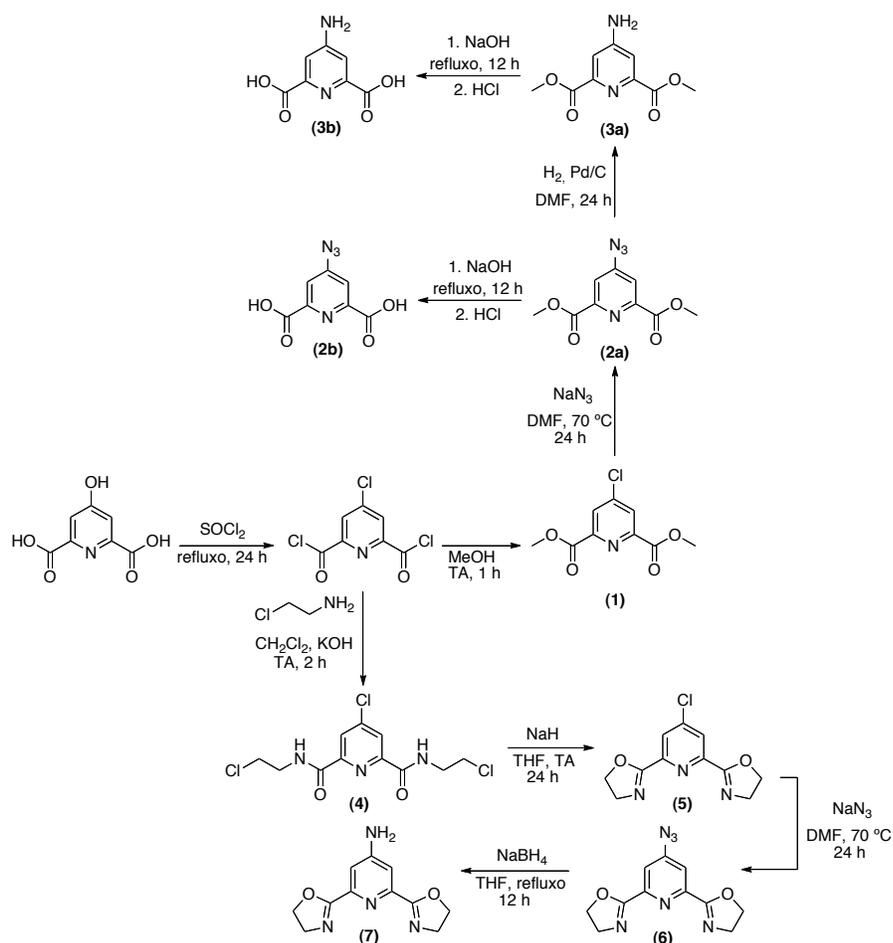
Alguns dos ligantes utilizados neste trabalho foram obtidos comercialmente. O nome, fórmula, procedência e pureza destes ligantes são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Nome, fórmula, procedência e pureza dos ligantes obtidos comercialmente.

Nome	Fórmula	Procedência	Pureza
Ácido benzóico (bza)	C ₇ H ₆ O ₂	Sigma-Aldrich	≥99,5 %
Ácido fenilselenínico (abse)	C ₆ H ₆ O ₂ Se	Sigma-Aldrich	99 %
Ácido fenilfosfínico (ppa)	C ₆ H ₆ O ₂ P	Sigma-Aldrich	99 %
Ácido 4-fluorobenzóico (4-fba)	C ₇ H ₅ FO ₂	Sigma-Aldrich	98 %
Ácido 4-clorobenzóico (4-cba)	C ₇ H ₅ ClO ₂	Sigma-Aldrich	99 %
Ácido 4-bromobenzóico (4-bba)	C ₇ H ₅ BrO ₂	Sigma-Aldrich	98 %
Ácido 4-iodobenzóico (4-iba)	C ₇ H ₅ IO ₂	Sigma-Aldrich	98 %
Ácido 2-clorobenzóico (2-cba)	C ₇ H ₅ ClO ₂	Sigma-Aldrich	98 %
Ácido 3-clorobenzóico (3-cba)	C ₇ H ₅ ClO ₂	Sigma-Aldrich	≥99 %
Ácido 2,6-diclorobenzóico (2,6-dcba)	C ₇ H ₅ Cl ₂ O ₂	Sigma-Aldrich	98 %
Ácido 3,5-diclorobenzóico (3,5-dcba)	C ₇ H ₅ Cl ₂ O ₂	Sigma-Aldrich	97 %
Óxido de európio(III)	Eu ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,9%
Óxido de gadolínio(III)	Gd ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,9%
Óxido de térbio(III, IV)	Tb ₄ O ₇	Sigma-Aldrich	99,9%

1 Síntese dos ligantes utilizados

Os ligantes 4-azidopiridina-2,6-dicarboxilato (**2b**, dipicN₃), 4-aminopiridina-2,6-dicarboxilato (**3b**, dipicNH₂) e 2,6-bis(4,5-dihidrooxazol-2-yl)piridina-4-amina (**7**, pyboxNH₂) foram sintetizados e planejados de modo a formarem complexos com solubilidade em sistema aquoso e alto rendimento quântico para aplicação como marcador luminescente. A síntese destes ligantes é mostrada no Esquema 1.



Esquema 1. Rota sintética para obtenção dos ligantes dipicN_3 (**2b**), dipicNH_2 (**3b**), pyboxNH_2 (**7**).

Todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte de N_2 , exceto as reações de hidrólise para obtenção dos ligantes **2b** e **3b**. A temperatura ambiente foi considerada igual a 25°C e todos os solventes foram secos utilizando o procedimentos-padrão.

Dimetil-4-cloropiridina-2,6-dicarboxilato (1).

O composto **1** foi preparado de acordo com procedimento adaptado da literatura (IGLESIAS et al., 2000). 3,0 g (16,4 mmol) de ácido quelidâmico monohidratado foram suspensos em 10 mL de cloreto de tionila (SOCl_2) contendo uma gota de dmf . A suspensão foi agitada por 24 h sob refluxo, formando uma solução verde clara. A remoção do excesso de cloreto de tionila foi feita utilizando pressão reduzida e sistema *trap-by-trap* com nitrogênio líquido. O sólido branco

correspondente ao cloreto de ácido formado não foi isolado e, a este foi adicionado 12 mL de metanol sob agitação vigorosa. Imediatamente houve formação de um precipitado branco o qual foi mantido em agitação vigorosa à temperatura ambiente por 1 h. Após 1 h o solvente foi removido sob pressão reduzida e o sólido branco dissolvido em clorofórmio. A fase orgânica foi lavada com água (2x) e solução saturada de cloreto de sódio (2x). As fases orgânicas foram combinadas, secas com Na₂SO₄, filtradas e o solvente removido sob pressão reduzida para obtenção de um sólido branco. (Rendimento: 3,08 g; 82%).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, SiMe₄): 8,30 (s, 2H, py); 4,04 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): 164,07; 149,38; 146,80; 128,28; 53,46 ppm.

Dimetil 4-azidopiridina-2,6-dicarboxilato (2a).

O composto **2a** foi sintetizado de acordo com procedimento adaptado da literatura (HUANG et al., 2003; CHAMAS et al., 2010). 3,0 g (13,1 mmol) de **1** foi dissolvido em dmf e 8,494 g (131 mmol) de NaN₃ foram suspensos formando uma suspensão de cor amarela. A suspensão foi mantida em agitação e aquecimento por 24 h. Após este intervalo de tempo a suspensão foi resfriada até atingir temperatura ambiente e vertida em água e gelo. A agitação vigorosa foi mantida por alguns minutos até precipitação completa de um sólido branco que foi filtrado e lavado com várias porções de água gelada. (Rendimento: 1,81g; 57%).

¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 400 MHz, SiMe₄): 7,87 (s, 2H, py); 3,92 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-RMN (DMSO-*d*₆, 126 MHz): 165,29; 151,71; 149,02; 118,58; 53,03 ppm.

Dimetil 4-aminopiridina-2,6-dicarboxilato (3a).

O composto **3a** foi sintetizado de acordo com procedimento adaptado da literatura (HUANG et al., 2003). 2,0 g (8,5 mmol) de **2a** e 300 mg de Pd/C (10%) foram suspensos em dmf. A suspensão de cor preta foi agitada à temperatura ambiente e sob fluxo de hidrogênio por 24 h. O éster intermediário pode ou não ser isolado. O isolamento do éster é difícil, pois é preciso filtrar a suspensão através de filtro contendo Celite. Como o solvente da reação é dmf a maior parte do produto fica retido no filtro. Desta forma não é recomendável que se isole o intermediário, o que não

causa problemas para a próxima etapa, uma vez que a conversão da azida em amina é total (verificado por CCD e $^1\text{H-RMN}$). Porém, foi isolada uma pequena parte deste intermediário para efeitos de caracterização.

$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, SiMe $_4$): 7,36 (s, 2H, py); 6,72 (br, 2H, NH $_2$); 3,84 (s, 6H, CH $_3$) ppm.

4-azidopiridina-2,6-dicarboxilato (2b) e 4-aminopiridina-2,6-dicarboxilato (3b).

Os ligantes **2b** e **3b** foram preparados da mesma maneira: 1,3 g dos respectivos ésteres (**2a** ou **3a**) foram suspensos em solução aquosa contendo 8 mL de NaOH 2,5 mol L $^{-1}$. A suspensão foi agitada sob refluxo por 12 h. Ao final das 12 h verifica-se completa solubilização do sólido, fato este que indica a hidrólise do éster gerando o sal de sódio do respectivo carboxilato. O ácido foi precipitado pela adição de solução aquosa 10 % de HCl até pH \sim 2. O sólido branco formado foi filtrado e lavado com água gelada. (Rendimento: 0,92 g; 80% (**2b**) e 0,8 g; 71 % (**3b**)).

$^1\text{H-RMN}$ (**2b**) (DMSO- d_6 , 400 MHz, SiMe $_4$): 13,54 (br, 2H, COOH); 7,83 (s, 2H, py) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (**2b**) (D $_2$ O, pH \sim 7, 126 MHz): 171,96; 154,53; 151,28; 115,19 ppm.

$^1\text{H-RMN}$ (**3b**) (DMSO- d_6 , 400 MHz, SiMe $_4$): 7,35 (s, 2H, py); 7,07 (br, 2H, NH $_2$) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (**3b**) (D $_2$ O, pH \sim 7, 126 MHz): 173,52; 156,05; 153,80; 110,73 ppm.

ESI-MS (**2b**): experimental [M + H] $^+$ m/z 236,71, calculado 237,06

ESI-MS (**3b**): experimental [M + Na] $^-$ m/z 202,83, calculado 203,01

4-cloro- N^2, N^6 -bis(2-cloroetil)piridina-2,6-dicarboxamida (4).

O composto **4** foi sintetizado de acordo com procedimento descrito na literatura (de BETTENCOURT-DIAS, VISWANATHAN, ROLLET, 2007; NISHIYAMA, 1989). A primeira etapa que consiste na conversão de ácido carboxílico a cloreto de ácido já foi descrita para a molécula **1**. Após a remoção do excesso de cloreto de tionila o sólido branco foi dissolvido em clorofórmio e transferido a um funil de adição. A solução clorofórmica foi adicionada gota a gota a 0 °C a uma suspensão de 1,496 g (13,2 mmol) de 2-cloroetilamina protonada e 1,37 g (24,4 mmol) de KOH suspensos na menor quantidade de água possível. Após a completa adição o banho de gelo foi

retirado e a suspensão agitada à temperatura ambiente por 2 h. A suspensão foi diluída em clorofórmio lavada com água (2x) e solução aquosa de bicarbonato de sódio (2x). As fases orgânicas foram combinadas, secas com Na₂SO₄, filtradas e o solvente removido sob pressão reduzida. (Rendimento: 1,59g; 76%)

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, SiMe₄): 8,36 (s, 2H, py); 3,88 (q, *J* = 5,7 Hz, 4H, CH₂); 3,77 (t, *J* = 5,8 Hz, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): 162,58; 149,88; 148,03; 125,66; 43,68; 41,38 ppm.

2,2'-(4-cloropiridina-2,6-diyl)bis(4,5-dihidrooxazolina) (5).

O composto **5** foi sintetizado de acordo com procedimento descrito na literatura (de BETTENCOURT-DIAS, VISWANATHAN, ROLLET, 2007; NISHIYAMA, 1989). 1,5 g (4,6 mmol) do composto **4** foi dissolvido em 10 mL de thf e transferido a um funil de adição. A solução foi adicionada gota a gota a uma suspensão de 1,05 g de NaH em thf a 0 °C. Após a completa adição o banho de gelo foi removido e a suspensão agitada à temperatura ambiente por 24 h. Ao fim das 24 h o excesso de NaH foi eliminado pela adição de água. A fase orgânica foi extraída com clorofórmio (3x). As fases orgânicas foram combinadas, lavadas com solução aquosa saturada de cloreto de sódio (2x), secas com Na₂SO₄, filtradas e o solvente removido sob pressão reduzida. (Rendimento: 1,05 g; 90%)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, SiMe₄): 8,14 (s, 2H, py); 4,48 (t, *J* = 9,7 Hz, 4H, CH₂); 4,03 (t, *J* = 9,7 Hz, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, SiMe₄): 162,58; 147,95; 145,37; 125,67; 68,53; 55,07 ppm.

2,2'-(4-azidopiridina-2,6-diyl)bis(4,5-dihidrooxazolina) (6).

O composto **6** foi sintetizado utilizando o método adaptado da literatura (HUANG et al., 2003). 2,0 g (7,9 mmol) do composto **5** foram dissolvidos em 15 mL de dmf e, a esta solução foram adicionados 5,122 g (79 mmol) de NaN₃, formando uma suspensão de cor amarela. A suspensão foi mantida sob agitação e aquecimento a 70 °C por 24 h. Ao final das 24 h o solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto extraído com diclorometano. A fase orgânica foi lavada com água (2x),

combinada, seca com Na₂SO₄, filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida. (Rendimento: 1,81 g; 88%)

¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 400 MHz, SiMe₄): 7,74 (s, 2H, py); 4,47 (t, *J* = 9,7 Hz, 4H, CH₂); 4,05 (t, *J* = 9,7 Hz, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, SiMe₄): 166,59; 163,59; 148,29; 111,61; 68,35; 55,02 ppm.

2,2'-(4-aminopiridina-2,6-diyl)bis(4,5-dihidrooxazolina) (7).

O composto **7** foi sintetizado utilizando o método adaptado da literatura (PRESTON, GALLUCCI, PARQUETTE, 2005). 1,5 g (5,8 mmol) do composto **6** foi dissolvido em thf, nesta solução foi suspenso 227 mg (6 mmol) NaBH₄. A suspensão de cor marrom foi mantida sob agitação e refluxo por 24 h. O precipitado formado foi filtrado, lavado com thf e solução aquosa de thf (50 % v/v). (Rendimento: 0,55 g; 41%).

¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 400 MHz, SiMe₄): 7,23 (s, 2H, py); 6,48 (br, 2H, NH₂); 4,37 (t, *J* = 9,6 Hz, 4H, CH₂); 3,94 (t, *J* = 9,7 Hz, 4H, CH₂) ppm.

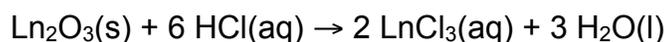
¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 126 MHz): 164,06; 156,00; 147,43; 110,85; 68,16; 55,21 ppm.

ESI-MS: experimental [M + Na]⁺ *m/z* 254,82, calculado: 255,09.

2 Síntese dos complexos

2.1 Complexos contendo os ligantes do tipo carboxilato

Como primeira etapa para obtenção dos complexos, foi realizada a conversão do respectivo óxido de lantanídeo(III) (Ln₂O₃) em cloreto de lantanídeo(III) (LnCl₃), como mostrado na Equação 32, onde Ln = Eu³⁺, Gd³⁺ ou Tb³⁺.



Equação 34. Conversão de óxido a cloreto de lantanídeo(III).

O óxido de lantanídeo(III) foi suspenso em água e acidificado com volume estequiométrico de ácido clorídrico concentrado. A formação de uma solução límpida

evidencia a total conversão do óxido para cloreto. No caso do óxido de térbio(III, IV) foram adicionadas em torno de 6 gotas de peróxido de hidrogênio (100 vol.), para redução total para térbio(III), e em seguida realizado o mesmo procedimento já descrito acima. O pH da solução de cloreto de lantanídeo(III) foi ajustado com hidróxido de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para uma faixa em torno de 4,0 – 4,5.

Para a síntese dos complexos contendo os ligantes obtidos comercialmente (bza, abse, ppa, 4-fba, 4-cba, 4-bba, 4-iba, 2-cba, 3-cba, 2,6-dcba, 3,5-dcba – Figura 23) foi utilizado procedimento descrito na literatura (HILDER et al., 2009). Inicialmente o ligante foi suspenso em água e neutralizado com NaOH (1 mol L^{-1}) na proporção 1:1 (L:OH⁻), em mol. Em alguns casos foi adicionado uma quantidade um pouco menor de NaOH, de modo que o pH da solução não ultrapassasse valor próximo de 6,5. A suspensão foi mantida em agitação e aquecimento a 80 °C por 30 min até completa desprotonação do ácido carboxílico, evidenciada pela completa dissolução da suspensão, consequência da formação do sal de sódio do respectivo ligante. A solução aquosa do sal do ligante foi adicionada à solução aquosa do cloreto de lantanídeo(III) ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+} \text{ ou } \text{Tb}^{3+}$) na proporção 1:3 (Ln:L), em mol, formando imediatamente um precipitado branco. A suspensão foi então mantida sob agitação e aquecimento por 1 h. Em alguns casos não houve precipitação imediata do sólido. Para estes casos a solução foi mantida em aquecimento e agitação a 80 °C por mais 3 h até a completa precipitação do sólido.

Monocristais aptos para difração de raios X dos complexos de európio(III) com os ligantes 4-iba ou 3,5-dcba foram obtidos através da dissolução dos complexos em dmf e difusão lenta de água. O tempo para obtenção do monocristal variou de 2 a 15 dias.

2.2 Complexos contendo os ligantes *dipicN₃* (**2b**) e *dipicNH₂* (**3b**)

Os complexos foram sintetizados de acordo com procedimento adaptado da literatura (BRAYSHAW et al., 1995). 0,5 mmol de Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+} \text{ ou } \text{Tb}^{3+}$) foi adicionado a uma suspensão de água contendo 3 mmol de L (L = *dipicN₃* (**2b**) ou *dipicNH₂* (**3b**)). A suspensão foi mantida em agitação a 100 °C por 1 h, seguido do

ajuste do pH com pequenas porções de M_2CO_3 ($M = K^+$ ou Cs^+). A formação do complexo foi evidenciada pela completa dissolução da suspensão formando uma solução transparente. A solução foi filtrada, o solvente evaporado e o sólido seco sob vácuo. Para a série de complexos contendo o ligante dipicNH₂ monocristais aptos para difração de raios X foram obtidos através da difusão lenta de metanol em solução aquosa dos complexos.

¹H-RMN (TRIS/DCI – D₂O, 500 MHz, DSS): K₃[La(dipicN₃)₃]: 7,79 (s, 2H, py)

K₃[La(dipicNH₂)₃]: 7,30 (s, 2H, py)

ESI-MS (m/z, exp/calc.): K₂[La(dipicN₃)₃]⁻ (818,83/818,89), K₂[Eu(dipicN₃)₃]⁻ (816,87/816,92), [Eu(dipicN₃)₂]⁻ (564,91/564,93) [Gd(dipicN₃)₂]⁻ (569,90/569,94), [La(dipicNH₂)₂]⁻ (498,93/498,94), NaK[Eu(dipicNH₂)₃]⁻ (754,91/754,93), NaCs[Eu(dipicNH₂)₃]⁻ (848,85/848,87), [Gd(dipicNH₂)₂]⁻ (517,94/517,96), [Tb(dipicNH₂)₂]⁻ (518,96/518,94), NaCs[Tb(dipicNH₂)₃]⁻ (854,88/854,87).

2.3 Complexos contendo o ligante pyboxNH₂ (7)

1 mmol de Ln(CF₃SO₃)₃ (Ln = La³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ ou Tb³⁺) foi adicionado a uma solução diclorometano:metanol (1:1), em volume, contendo 3 mmol de L (L = pyboxNH₂ (7)). O sistema foi mantido em agitação e aquecimento de 50 °C por 4 h. A solução de coloração marrom escuro foi filtrada, o solvente evaporado e o sólido recolhido e armazenado em dessecador.

¹H-RMN (TRIS/DCI – D₂O, 500 MHz, DSS): [La(pyboxNH₂)₃]: 8,46 (s, 2H, py), 7,33 (br, NH₂).

3 Caracterização dos ligantes e complexos

3.1 Espectroscopia de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN

A determinação dos deslocamentos químicos (δ em ppm) de hidrogênio e de carbono foi feita utilizando ~12 mg da amostra dissolvida em solvente deuterado adequado, à temperatura ambiente, no equipamento Varian 400 MHz ou 500 MHz. Os deslocamentos químicos, em ppm, foram obtidos utilizando como referência tetrametilsilano (TMS) ou 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato (DSS).

3.2 Espectrometria de massas

Os espectros de massas dos ligantes foram obtidos em solução metanólica utilizando elétron spray, modo positivo ou negativo, temperatura de desolvatação da ordem de 120 °C e cone de voltagem na faixa de 10 – 15 eV no equipamento Waters Micromass ZQ quadrupole no modo de baixa resolução. Já para os complexos os espectros foram obtidos dissolvendo os complexos em solvente adequado, modo positivo ou negativo (dependendo da carga do íon complexo), temperatura de desolvatação da ordem de 120 °C, cone de voltagem na faixa de 20 eV no equipamento Waters modelo XEVO com fonte ESI e analisador QTOF no modo de alta resolução.

3.3 Análise elementar de carbono e hidrogênio e titulação complexométrica

A microanálise de carbono e hidrogênio foi realizada em microanalisador Perkin Elmer 2400. Para a determinação quantitativa de Ln^{3+} ~7 mg de complexo foram suspensos em etanol e levemente acidificados com algumas gotas de HCl 1 mol L^{-1} para abertura do complexo. O pH do meio foi ajustado com tampão ácido

acético/acetato (pH = 5,9) e o lantanídeo titulado com solução padrão de edta 0,01 mol L⁻¹. O ponto de viragem foi indicado utilizando alaranjado de xilenol.

3.4 *Análise termogravimétrica (TGA)*

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento SDT Q600 da *TA Instruments*. Foi pesada massa de ~7 mg em cadinho de platina e a análise realizada sob atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até temperatura final de 800 °C.

3.5 *Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)*

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Bomem FTLA 2000 no intervalo espectral de 3500 – 450 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹ com os compostos na forma de pastilhas dispersos em KBr.

3.6 *Difração de raios X de monocristal*

Os dados foram coletados em difratômetro Bruker modelo Kappa APEX II DUO (detector CCD APEX II) ou Bruker SMART CCD utilizando radiação Mo – K α ($\lambda = 0,71073$ Å). A temperatura da amostra foi mantida em 100 K utilizando soprador de nitrogênio Oxford cryosystems modelo Cryostream 700 series. Os dados foram obtidos utilizando estratégias que combinam *scans* em ω e φ de 0,3° e tempo de aquisição igual a 10 s por quadro. Correções de absorção *multiscan* foram aplicadas, os parâmetros de cela foram obtidos utilizando o *software* SMART (SMART, 2002) e refinados utilizando o *software* SAINTPlus (SAINTPlus, 2001) sobre todas as reflexões observadas. Foram realizadas redução dos dados, correção para Lp e decaimentos utilizando o *software* SAINTPlus (SAINTPlus, 2001). As correções de absorção foram aplicadas utilizando o *software* SADABS (SADABS, 2001). As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e refinado pelo método dos mínimos quadrados em F^2

utilizando o pacote computacional SHELXTL (SHELDRICK, 2001). Todos os átomos foram refinados não anisotropicamente exceto os hidrogênios, os quais foram adicionados geometricamente. Para os complexos com moléculas de água coordenadas ou não coordenadas os átomos de hidrogênio não puderam ser localizados no mapa de densidade eletrônica e nem adicionadas geometricamente. Portanto, estes hidrogênios foram omitidos, entretanto, as fórmulas estão corretas.

3.7 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de emissão e de excitação foram obtidos a 77 K e 298 K, respectivamente, utilizando espectrofluorímetro Fluorolog-3 (Horiba FL3-22 iHR320), com monocromador duplo na excitação (1200 gr/mm, 330 nm blaze) e duplo na emissão (1200 gr/mm, 500 nm blaze). Como fonte de excitação foi utilizada lâmpada contínua de Xenônio (*ozone free*) de 450 W. Os espectros de excitação foram obtidos na faixa 250 – 500 nm e corrigidos em tempo real de acordo com a intensidade da lâmpada e o sistema óptico do monocromador de excitação utilizando diodo de silício como referência. Os espectros de emissão foram obtidos na faixa 450 – 750 nm utilizando modo de detecção frontal (22,5 °) para sólidos ou ângulo de 90 ° para as soluções. Todos os espectros foram corrigidos de acordo com o sistema óptico do monocromador de emissão e a resposta da fotomultiplicadora (Hamamatsu R928P). Os valores de rendimento quântico para os complexos de európio(III) e térbio(III) foram obtidos com as amostras em solução de concentração igual a $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ em relação ao padrão de európio (Cs₃[Eu(dipic)₃], $\phi \sim 24\%$) ou térbio (Cs₃[Tb(dipic)₃], $\phi \sim 22\%$) (CHAUVIN et al., 2004; CHAUVIN et al., 2007)). As excitações foram escolhidas de modo que o valor da absorção no comprimento de onda obedecesse a condição: $A \leq 0,05$. Os espectros de emissão e de excitação foram corrigidos em tempo real de acordo com a intensidade da lâmpada e o sistema óptico do monocromador de emissão e de excitação utilizando diodo de silício como referência, respectivamente. Os valores de rendimento quântico para as amostras no estado sólido foram obtidos em uma esfera de integração Quanta- ϕ (Horiba F-309) acoplada ao

espectrofluorímetro utilizando conjunto de fibras ópticas (NA = 0,22 – Horiba-FL-3000/FM4-3000). Os tempos de vida de emissão do nível 5D_0 do európio(III) e 5D_4 do térbio(III) foram obtidos pelas curvas de decaimento de emissão com excitação na banda do ligante utilizando como fonte de excitação lâmpada de Xenônio pulsada de 150 W. Para as medidas em solução foram preparadas soluções aquosas com tampão TRIS/HCl (pH ~7,4). Quando necessário foi adicionado etileno glicol 1:1 (v/v) para evitar a expansão da água durante o congelamento em nitrogênio líquido. Também foram preparadas as respectivas soluções em água deuterada e cloreto de deutério (DCI). Os espectros de fosforescência dos complexos de gadolínio, utilizados para determinação da energia do nível tripleto, foram obtidos a 77 K utilizando lâmpada de Xenônio pulsada de 150 W e sistema *multichannel* para resolução temporal. Todas as medidas de rendimento quântico e tempo de vida foram realizadas em triplicata.

3.8 Geometria do estado fundamental

Para determinação da geometria do estado fundamental dos complexos foi utilizado o modelo Sparkle/PM3 (FREIRE, ROCHA, SIMAS, 2009). Nele, o íon lantanídeo é substituído por uma carga pontual +3e (ANDRADE et al., 1994), as funções *RHF* (*Restricted Hartree-Fock*) foram otimizadas utilizando o procedimento Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) com um critério de convergência igual a 0,15 kcal mol⁻¹ Å⁻¹ e o semiempírico PM3 com um critério de convergência de 10⁻⁶ kcal mol⁻¹ para o *SCF*. Os cálculos foram realizados no pacote computacional *MOPAC2012* (STEWART, 2012) utilizando as seguintes palavras chave: PM3, SPARKLE, XYZ, BFGS, SCFCRT=1D-10, GEO-OK, GNORM=0,15, CHARGE=X (onde X é a carga global do complexo), PRECISE e T=1D.

3.9 Obtenção das imagens em meio biológico

As amostras contendo o complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ e as células do tipo NIH/3T3 (células saudáveis), NG97 (glioma – câncer de cérebro) ou PANC1 (câncer de pâncreas) foram examinadas no Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fotônica Aplicada à Biologia Celular (INFABIC) no Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) da Unicamp sob responsabilidade do Prof. Dr. Carlos Lenz. Foi utilizado sistema Zeiss LSM 780 espectral reto acoplado ao microscópio Zeiss Axio Observer Z.1 (Carl Zeiss). As imagens foram obtidas utilizando laser de diodo com excitação igual a (405 ± 10) nm, *pinhole* ajustado para 1 *airy unit* para cada canal.

3.10 Testes de citotoxicidade

Os testes de citotoxicidade frente às células NIH/3T3 (células normais), NG97 (glioma – câncer de cérebro) e PANC1 (câncer de pâncreas) utilizando os complexos de lantanídeos trivalentes e seus respectivos ligantes foram realizados em parceria com o Prof. Dr. Marcelo Lancellotti no Instituto de Biologia da Unicamp. Foram utilizadas linhagens estabelecidas não neoplásicas (NIH/3T3) e neoplásicas (NG97 e PANC1). As células foram cultivadas em meio RPMI 1640 suplementado com 10% de soro fetal bovino (BSA) e 1% de antibiótico (penicilina e estreptomicina), plaqueadas em garrafas de 75 cm² ou em placas de 60 cm², com densidade de 2×10^4 células mL⁻¹ e incubadas a 37 °C sob atmosfera úmida com 5% de CO₂. Os ensaios de viabilidade celular foram realizados utilizando MTT (3-brometo de (4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difeniltetrazólio) ou vermelho neutro (hidrocloro de amino-m-dimetilamino-2-metil-fenazina).

No caso do ensaio através da redução do MTT a viabilidade celular é avaliada através da medida da capacidade das células de reduzir o MTT (3-brometo de (4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difenil-tetrazólio) a formazan. A redução do MTT é catalisada principalmente pelas desidrogenases mitocondriais e também do citoplasma. O formazan é um pigmento insolúvel que é extraído das células e quantificado espectrofotometricamente ($\lambda = 570$ nm). Portanto, a alteração da função mitocondrial

poderá ser detectada através da variação da capacidade de redução do MTT. Para este ensaio as células foram plaqueadas de forma que a densidade fosse igual a 10^3 células mL^{-1} em placas de 96 poços e incubadas a 37°C e atmosfera contendo 5% de CO_2 por 24 h. O meio foi então substituído pelos compostos–teste diluídos em meio suplementado e após 24 e 48 h de incubação, o meio de tratamento foi removido. Os poços foram lavados com tampão fosfato (PBS) e adicionado meio sem soro contendo o corante MTT ($0,5\text{ mg mL}^{-1}$). Após incubação por 3 h a 37°C , o meio foi retirado cuidadosamente e adicionados $100\ \mu\text{L}$ de etanol para solubilização do formazan. As placas foram agitadas por 10 min e a absorbância correspondente a cada poço lida em um espectrofotômetro equipado com leitor de placas. O resultado final é expresso em porcentagens de redução de MTT em relação ao controle, onde as células não foram expostas aos agentes testes (MOSMANN, 1983).

No caso do ensaio realizado utilizando vermelho neutro (VN), a viabilidade celular é avaliada através da medida da capacidade das células de captar o vermelho neutro. As células são fixadas e o vermelho neutro intracelular é extraído e quantificado espectrofotometricamente ($\lambda = 540\text{ nm}$). A captação do vermelho neutro é realizada pelos lisossomos, portanto, este teste reflete a integridade da membrana dos lisossomos e, conseqüentemente, um indicativo da viabilidade celular. Após a exposição às diferentes concentrações dos compostos, as células foram lavadas com PBS e então adicionados $100\ \mu\text{L}$ de meio sem soro contendo corante vermelho neutro cuja concentração é igual a $50\ \mu\text{mol mL}^{-1}$. Após 3 h de incubação em estufa úmida a 37°C e atmosfera contendo 5% de CO_2 , as células foram lavadas com solução de fixação de formol/cálcio (formol 4% acrescido de CaCl_2 1%) por 2 min e o corante captado pelos lisossomos foi extraído com solução de ácido acético 1% e etanol 50%. As placas foram agitadas por 10 min e a absorbância correspondente a cada poço lida em espectrofotômetro equipado com leitor de placas. A viabilidade celular é expressa em porcentagem em relação ao controle (BORENFREUND; PUERNER, 1985).

3.11 Ensaio de transposição da membrana hemato-encefálica

As células endoteliais HUVEC (células do cordão umbilical) foram plaqueadas em *transwell* para placas de 24 poços com poro de 3,0 μm . Após as células HUVEC atingirem a confluência, o meio da parte superior da *transwell* foi substituído por meio contendo 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do complexo $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$ e a mesma foi colocada em placa de 24 poços que continha no fundo lamínula com a linhagem NG97 aderida. Após 24 horas as lamínulas foram fixadas com paraformaldeído 4% por 20 min, à temperatura ambiente, seguida de lavagem com PBS e posterior fixação em lâmina por glicerol 70% (LANCELLOTTI; PEREIRA, 2011).

Capítulo 3 – Resultados e discussão

1 ^1H -RMN

Será discutido somente os espectros de ^1H -RMN para os ligantes sintetizados, Figuras 24 – 26 (dipicN₃ (**2b**), dipicNH₂ (**3b**) e pyboxNH₂ (**7**) – Esquema 1). Os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN dos intermediários são apresentados no Anexo.

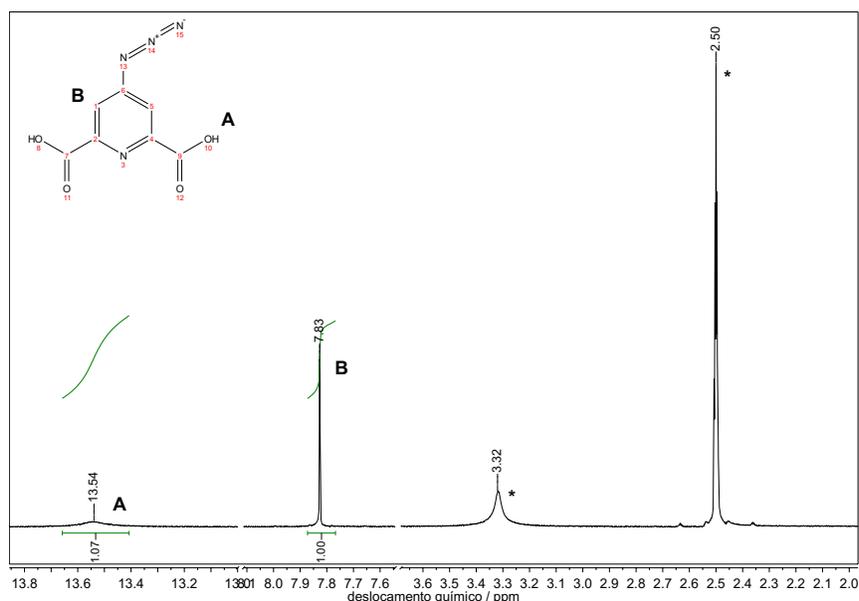


Figura 24. Espectro de ^1H -RMN da molécula 4-azidopiridina-2,6-dicarboxilato (**2b**) (*H₂O 3,33 ppm; *DMSO 2,50 ppm).

O espectro de ^1H -RMN do ligante dipicN₃ (**2b**) (Figura 24) apresenta um pico em 7,83 ppm atribuído ao átomo de hidrogênio do anel piridínico. Este pico é um singlete, pois não há nenhum átomo de hidrogênio nos carbonos adjacentes. É possível observar um pico largo em 13,54 ppm atribuído ao átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio do grupo carboxilato. Este pico é mais largo que picos atribuídos a hidrogênios ligados a carbono, pois a taxa de troca é maior.

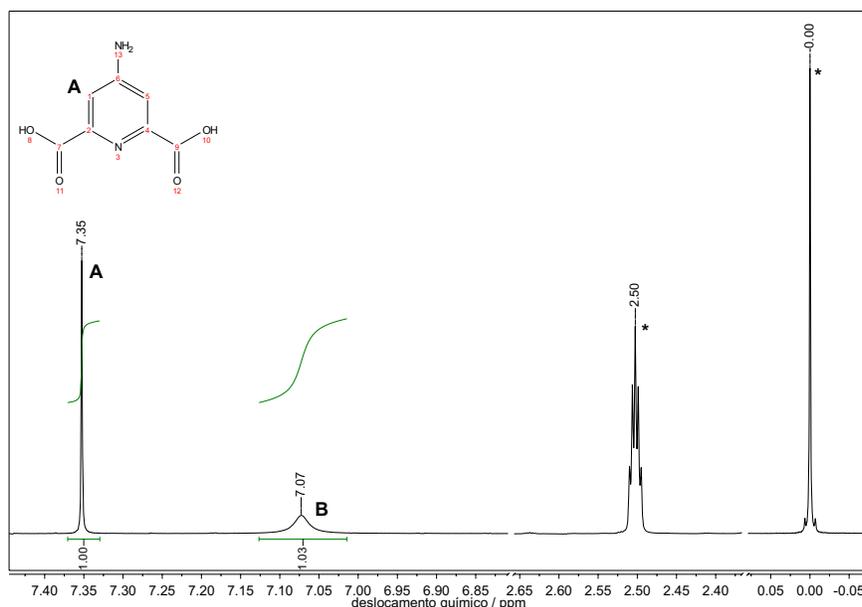


Figura 25. Espectro de ^1H -RMN da molécula 4-aminopiridina-2,6-dicarboxilato (**3b**) (*DMSO 2,50 ppm; *TMS 0,0 ppm).

Para o espectro do ligante dipicNH_2 (**3b**) (Figura 25) o pico em 7,35 ppm é atribuído ao átomo de hidrogênio aromático. Comparado ao caso anterior sofreu deslocamento para campo alto, o que significa que este hidrogênio está mais protegido. O pico em 7,07 ppm é atribuído aos átomos de hidrogênio ligados da amina. Assim, como hidrogênios ligados a oxigênio, hidrogênios ligados a nitrogênio apresentam picos largos devido à taxa de troca.

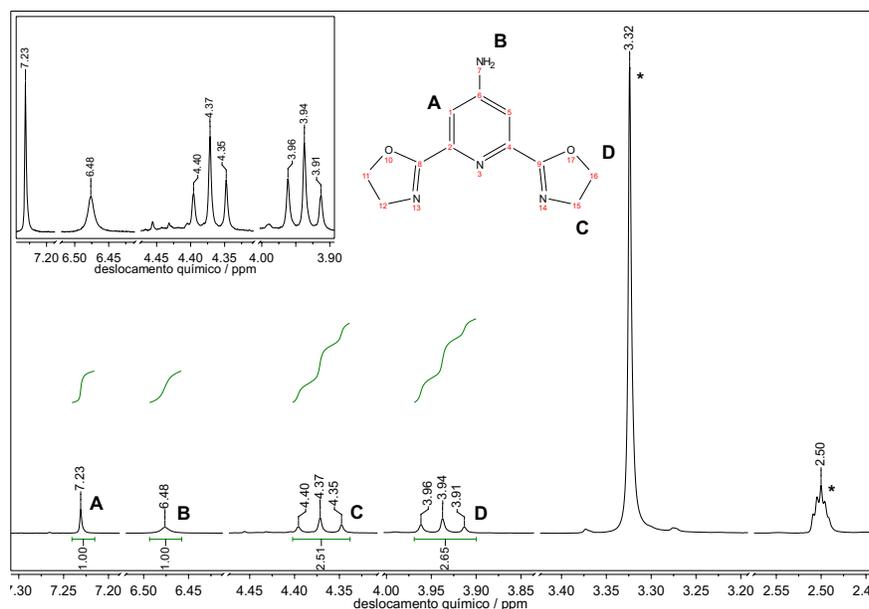


Figura 26. Espectro de ¹H-RMN da molécula 2,2'-(4-aminopiridina-2,6-diyl)bis((4,5-dihidroxazolina) (**7**) (*H₂O 3,33 ppm; *DMSO 2,50 ppm).

O espectro correspondente ao ligante pyboxNH₂ (**7**) (Figura 26) apresenta picos em 7,23 ppm e 6,48 ppm atribuídos aos hidrogênios aromáticos e do grupo amina. Os picos referentes à oxazolina aparecem como tripletos em 4,37 ppm e 3,94 ppm pois há 2 átomos de hidrogênio em carbonos adjacentes o que resulta em (2 + 1) sinais.

2 Análise elementar de carbono e hidrogênio e titulação complexométrica

Os resultados obtidos por microanálise de carbono e hidrogênio junto com os resultados obtidos por titulação complexométrica corroboram para a confirmação da estequiometria proposta para os complexos. Os valores obtidos para os complexos sintetizados estão apresentados na Tabela 39 do Anexo. O número de moléculas de água coordenadas e adsorvidas na estrutura foi determinada utilizando análise termogravimétrica (TGA). As curvas obtidas e a perda percentual de massa experimental e calculada são mostradas nas Figuras 131 – 141 e na Tabela 38, respectivamente, do Anexo.

3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos com intenção de verificar a coordenação do metal pelos ligantes e também o modo de coordenação no caso dos ligantes carboxilatos.

Nas Figuras 28 – 32 são mostrados os espectros vibracionais na região do infravermelho para o sal de sódio dos ligantes (bza, abse, ppa, 4-fba, 4-cba, 4-bba, 4-iba, 2-cba, 3-cba, 2,6-dcba, 3,5-dcba, dipicN₃ e dipicNH₂ – Figura 23), bem como a respectiva série de complexos contendo os mesmos.

O grupo carboxilato pode se coordenar ao íon lantanídeo através dos modos: monodentado, bidentado ponte e bidentado quelato (DEACON; PHILLIPS, 1980; NAKAMOTO, 1997; SOCRATES, 2001), Figura 27. É possível estimar os modos de coordenação, do grupo carboxilato, através da análise da diferença ($\Delta\nu$) entre as frequências de vibração dos estiramentos assimétrico, $\nu_a(\text{COO}^-)$, e simétrico, $\nu_s(\text{COO}^-)$, deste grupo (DEACON; PHILLIPS, 1980; NAKAMOTO, 1997; SOCRATES, 2001), por comparação entre os valores de $\Delta\nu_C$ e $\Delta\nu_L$, onde $\Delta\nu_C$ e $\Delta\nu_L$ são os valores relativos ao complexo e ao sal de sódio do ligante, respectivamente. Quando $\Delta\nu_C > \Delta\nu_L$ o modo de coordenação é monodentado, para $\Delta\nu_C \sim \Delta\nu_L$ o modo de coordenação é bidentado do tipo ponte e quando $\Delta\nu_C < \Delta\nu_L$ o modo de coordenação é bidentado do tipo quelato.

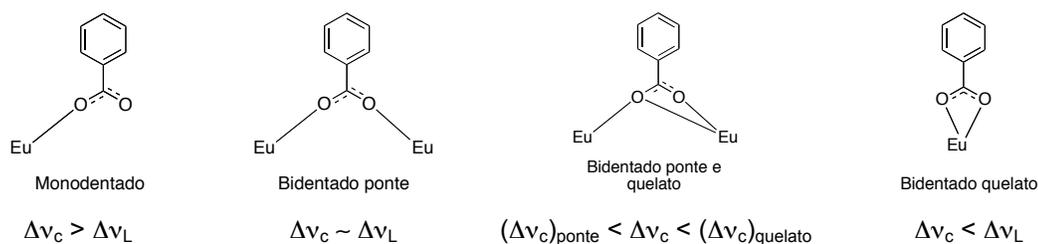


Figura 27. Alguns dos modos de coordenação do ânion carboxilato.

Devido à grande similaridade dos valores das bandas de absorção atribuídas ao estiramento da ligação C=C, estiramento assimétrico ($\nu_a(\text{COO}^-)$) e simétrico ($\nu_s(\text{COO}^-)$) do grupo carboxilato e deformação angular da ligação C–H será apresentado somente o valor obtido para os complexos de gadolínio com cada ligante.

A atribuição dos modos vibracionais mais relevantes, bem como os valores de $\Delta\nu$ e os possíveis modos de coordenação são apresentados nas Tabelas 7 – 10.

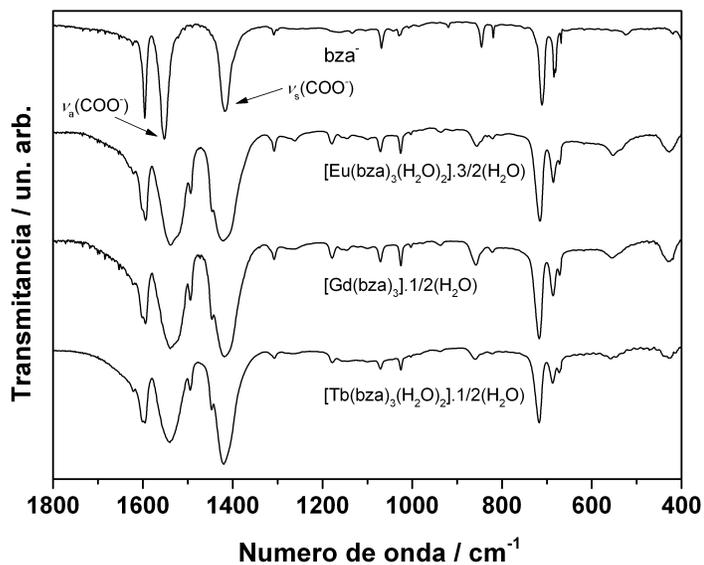


Figura 28. FT-IR do sal de sódio do ligante bza e dos complexos $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Gd}(\text{bza})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Tb}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$.

Tabela 7. Atribuição dos modos vibracionais do sal do ligante bza e do complexo $[\text{Gd}(\text{bza})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

Compostos	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu_a(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\Delta\nu$	Modos de coordenação
$\text{Na}^+ \text{bza}^-$	1596	1547	1417	714 / 683	136	-
$[\text{Gd}(\text{bza})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	1597	1539 / 1520 / 1493	1421	718 / 686	118 / 99 / 72	Bidentado ponte e quelato

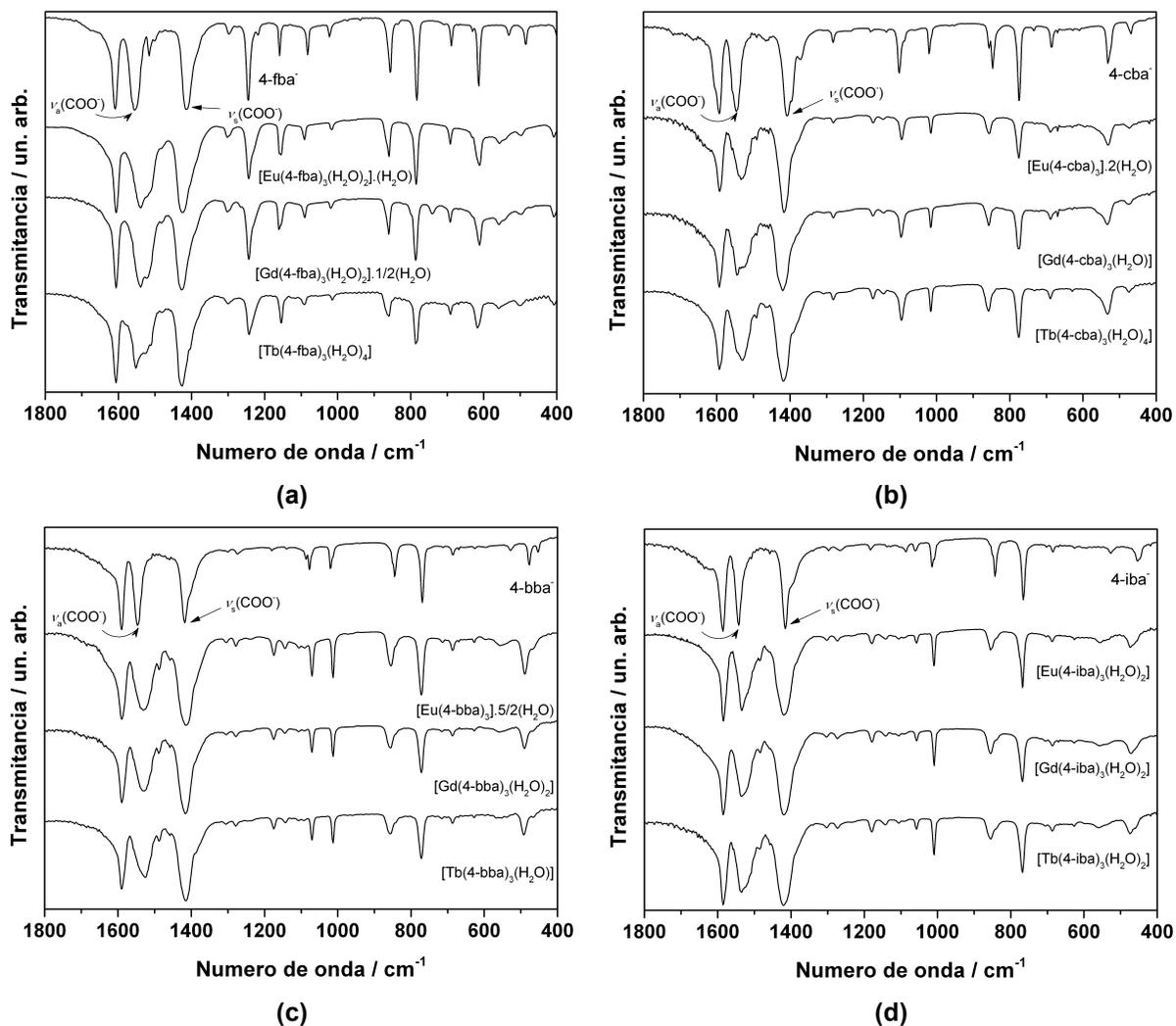


Figura 29. FT-IR do sal de sódio dos ligantes e de seus respectivos complexos. (a) Série contendo o ligante 4-fba e seus respectivos complexos. (b) Série contendo o ligante 4-cba e seus respectivos complexos. (c) Série contendo o ligante 4-bba e seus respectivos complexos. (d) Série contendo o ligante 4-iba e seus respectivos complexos.

Tabela 8. Atribuição dos modos mais relevantes do sal dos ligantes 4-fba, 4-cba, 4-bba e 4-iba e seus respectivos complexos contendo gadolínio(III) ([Gd(4-fba)₃(H₂O)₂][•]1/2(H₂O), [Gd(4-cba)₃(H₂O)], [Gd(4-bba)₃(H₂O)₂] e [Gd(4-iba)₃(H₂O)₂].

Compostos	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu_a(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\Delta\nu$	Modos de coordenação
Na ⁺ 4-fba ⁻	1609	1553	1412	787	141	-
[Gd(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂] [•] 1/2(H ₂ O)	1606	1541 / 1519	1427	787	114 / 92	Bidentado ponte
Na ⁺ 4-cba ⁻	1594	1548	1408	774	140	-
[Gd(4-cba) ₃ (H ₂ O)]	1593	1543 / 1525	1419	774	124 / 106	Bidentado ponte
Na ⁺ 4-bba ⁻	1591	1548	1418	769	130	-
[Gd(4-bba) ₃ (H ₂ O) ₂]	1587	1530 / 1489	1414	771	116 / 75	Bidentado ponte e quelato
Na ⁺ 4-iba ⁻	1584	1546	1413	764	171	-
[Gd(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	1584	1531 / 1520 / 1485	1417	768	114 / 103 / 68	Bidentado ponte e quelato

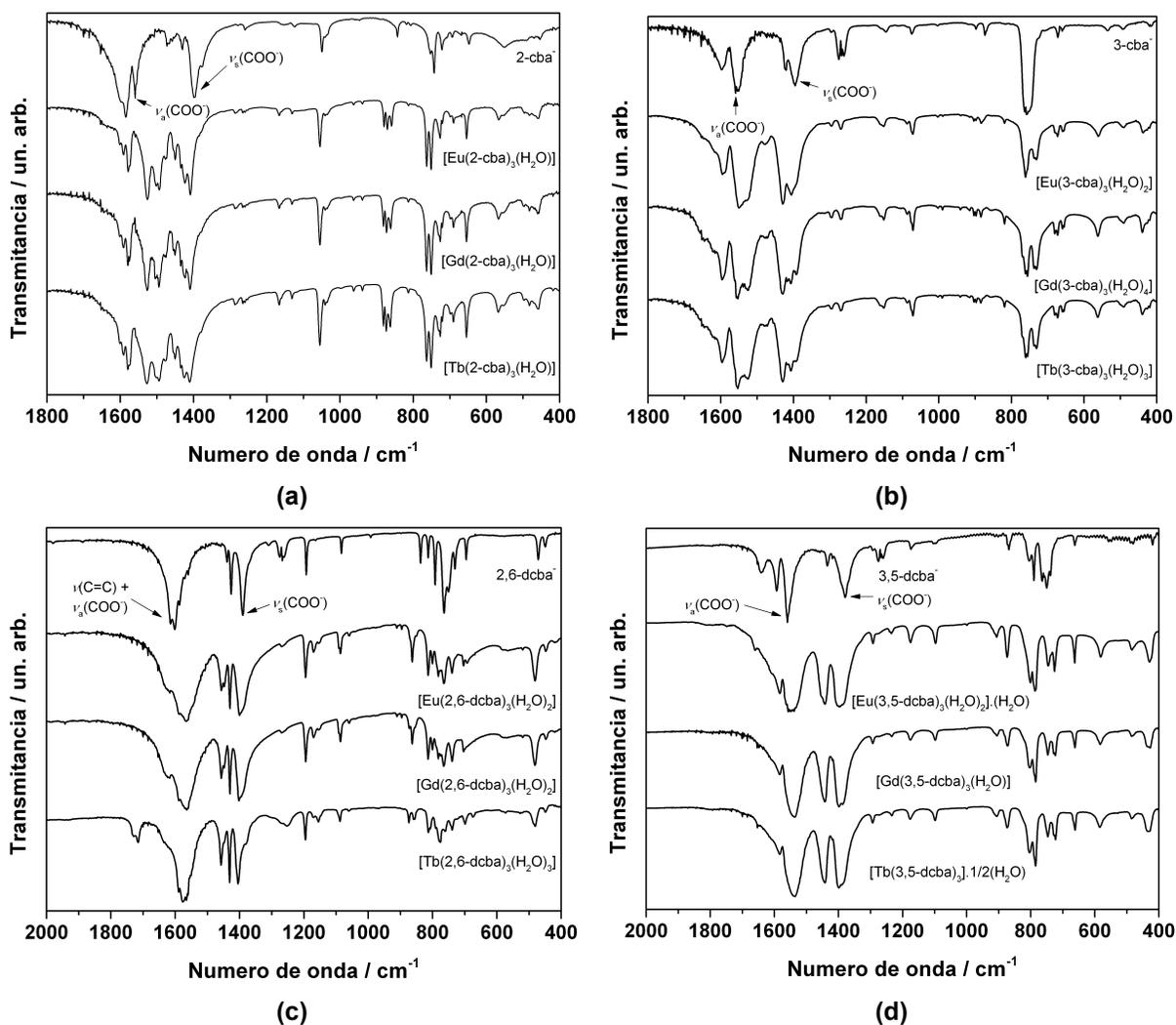


Figura 30. FT-IR do sal de sódio dos ligantes e de seus respectivos complexos. (a) Série contendo o ligante 2-cba e seus respectivos complexos. (b) Série contendo o ligante 3-cba e seus respectivos complexos. (c) Série contendo o ligante 2,6-dcba e seus respectivos complexos. (d) Série contendo o ligante 3,5-dcba e seus respectivos complexos.

Tabela 9. Atribuição dos modos mais relevantes do sal dos ligantes 2-cba, 3-cba, 2,6-dcba e 3,5-dcba e seus respectivos complexos contendo gadolínio(III) ([Gd(2-cba)₃(H₂O)], [Gd(3-cba)₃(H₂O)₄], [Gd(2,6-dcba)₃(H₂O)] e [Gd(3,5-dcba)₃(H₂O)]).

Compostos	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu_a(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\Delta\nu$	Modos de coordenação
Na ⁺ 2-cba ⁻	1598 / 1583	1560	1396	745	164	-
[Gd(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	1600 / 1592 / 1577	1528 / 1501 / 1494	1421 / 1410	764 / 753	107 / 80 / 73	Bidentado ponte e quelato
Na ⁺ 3-cba ⁻	1596	1556	1397	898 / 872	159	-
[Gd(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₄]	1594	1556 / 1526 / 1480	1406	900 / 883	150 / 120 / 74	Bidentado ponte e quelato
Na ⁺ 2,6-dcba ⁻	1613	1587	1390	792 / 731	197	-
[Gd(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O)]	1615	1589 / 1567 / 1458	1397	800 / 782 / 738	192 / 170 / 61	Bidentado ponte e quelato
Na ⁺ 3,5-dcba ⁻	1593	1563	1381	792	182	-
[Gd(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O)]	1584	1541	1393	803 / 785	148	Bidentado ponte

Nos casos dos complexos [Gd(bza)₃•(H₂O)], [Gd(4-iba)₃(H₂O)₂] e [Gd(2-cba)₃(H₂O)] há três valores de $\Delta\nu$, sendo um deles aproximadamente igual ao valor obtido para o sal do ligante ($\Delta\nu_L \approx \Delta\nu_C$), outro menor ($\Delta\nu_L > \Delta\nu_C$) e, um terceiro valor intermediário. Para os valores aproximadamente iguais ($\Delta\nu_L \approx \Delta\nu_C$) e os menores ($\Delta\nu_L > \Delta\nu_C$), pode-se atribuir coordenação bidentada do tipo ponte e bidentado do tipo quelato, respectivamente. Para o valor intermediário pode-se propor coordenação simultânea pelo modo bidentado do tipo ponte e quelato, o que justificaria o valor intermediário de $\Delta\nu$. KUSRINI et al., 2011; SOUZA, MAZALI, SIGOLI, 2014; NAYAK et al., 2010 reportaram estruturas determinadas pela difração de raios X de monocristal em que este modo de coordenação existe em complexos de lantanídeos com ligantes com o grupo carboxilato coordenado ao metal. Os complexos [Gd(4-fba)₃(H₂O)₂]•1/2(H₂O), [Gd(4-cba)₃(H₂O)], [Gd(3-cba)₃(H₂O)₄] e [Gd(2,6-dcba)₃(H₂O)] apresentam dois valores de $\Delta\nu$, sendo um deles aproximadamente igual ao valor obtido para o sal do ligante ($\Delta\nu_L \approx \Delta\nu_C$), e outro ligeiramente menor ($\Delta\nu_L > \Delta\nu_C$), que

aparenta ser uma coordenação envolvendo os modos bidentado ponte e quelato simultaneamente. O complexo $[\text{Gd}(4\text{-bba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ também apresenta dois valores de $\Delta\nu$, sendo um deles aproximadamente igual ao valor obtido para o sal do ligante ($\Delta\nu_L \approx \Delta\nu_C$), e outro menor ($\Delta\nu_L > \Delta\nu_C$). Portanto, há dois modos de coordenação nos complexos contendo este ligante: bidentado ponte e quelato. Para o complexo $[\text{Gd}(3,5\text{-dcb})_3(\text{H}_2\text{O})]$ há somente um valor de $\Delta\nu$ aproximadamente igual ao valor obtido para o sal do ligante ($\Delta\nu_L \approx \Delta\nu_C$) sugerindo que a coordenação do grupo carboxilato nestes complexos é do modo bidentado tipo ponte.

Na Figura 31 são mostrados os espectros de absorção vibracional na região do infravermelho para o sal dos ligantes abse e ppa, bem como seus respectivos complexos. As atribuições dos principais modos vibracionais são mostradas na Tabela 10.

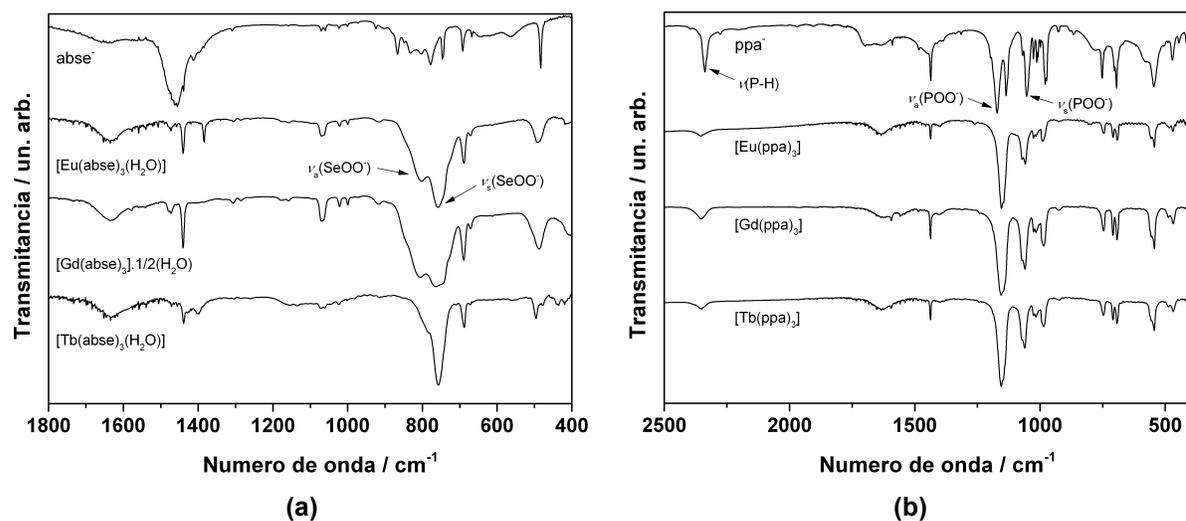


Figura 31. FT-IR do sal de sódio dos ligantes e de seus respectivos complexos. (a) Série contendo o ligante abse e seus respectivos complexos. (b) Série contendo o ligante ppa e seus respectivos complexos.

Tabela 10. Atribuição dos modos mais relevantes do sal dos ligantes abse e ppa e os complexos [Gd(abse)₃(H₂O)] e [Gd(ppa)₃].

Compostos	$\nu_a(\text{SeOO}^-)$	$\nu_s(\text{SeOO}^-)$	Modos de coordenação	
Na ⁺ abse ⁻	867	780	-	
[Gd(abse) ₃ (H ₂ O)]	803	758	Bidentado ponte e quelato	
	$\nu(\text{P-H})$	$\nu_a(\text{POO}^-)$	$\nu_s(\text{POO}^-)$	
Na ⁺ ppa ⁻	2339	1170	1050	-
[Gd(ppa) ₃]	2356	1150	1070 / 1061	Bidentado ponte e quelato

A coordenação dos ligantes abse⁻ (ácido fenilselenínico) e ppa⁻ (ácido fenilfosfínico) é confirmada pela diminuição no valor da frequência de vibração atribuída ao estiramento dos grupos SeOO⁻ ou POO⁻. Entretanto, neste caso é mais difícil correlacionar o valor de $\Delta\nu$ com os modos de coordenação. Uma vez que não há estruturas resolvidas pela difração de raios X de monocristal de complexos de lantanídeos com ligantes que possuam o grupo seleninato (SeOO⁻) ou fosfinato (POO⁻), como unidades coordenantes, fica difícil buscar alguma similaridade. Por outro lado há estruturas reportadas de complexos contendo o ligante abse com Mn³⁺, 4⁺ (CHAKOV et al., 2004), Ag⁺ (MACHADO, 2006), Zn²⁺ e Cd²⁺ (BESSEGA, 2009) e Sn⁴⁺ (CHANDRASEKHAR et al., 1992). Em todos os casos está presente o modo de coordenação do tipo bidentado ponte. Para o ligante ppa foram encontradas estruturas de complexos de coordenação com Ru²⁺ (McCANN et al., 1993), Mn²⁺ (TAYLOR et al., 2011; BERNOT et al., 2008), Al³⁺ (WANG; PARKIN; ATWOOD, 2000) e Sb²⁺ (SVOBODA et al., 2010) onde foram encontrados os modos de coordenação monodentado e bidentado do tipo ponte. Para os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos contendo os ligantes abse e ppa há sempre um desdobramento na banda atribuída ao estiramento assimétrico dos grupos seleninato ou fosfinato, o que pode indicar dois modos de coordenação diferentes. Considerando que complexos contendo íons lantanídeos possuem número de coordenação elevado, entre 6 e 12, propõe-se que nestes complexos os ligantes estejam coordenados pelos modos bidentado tipo ponte e bidentado tipo quelato formando unidades poliméricas.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os ligantes dipicN₃, dipicNH₂ e pyboxNH₂ e seus respectivos complexos são mostrados na Figura 32.

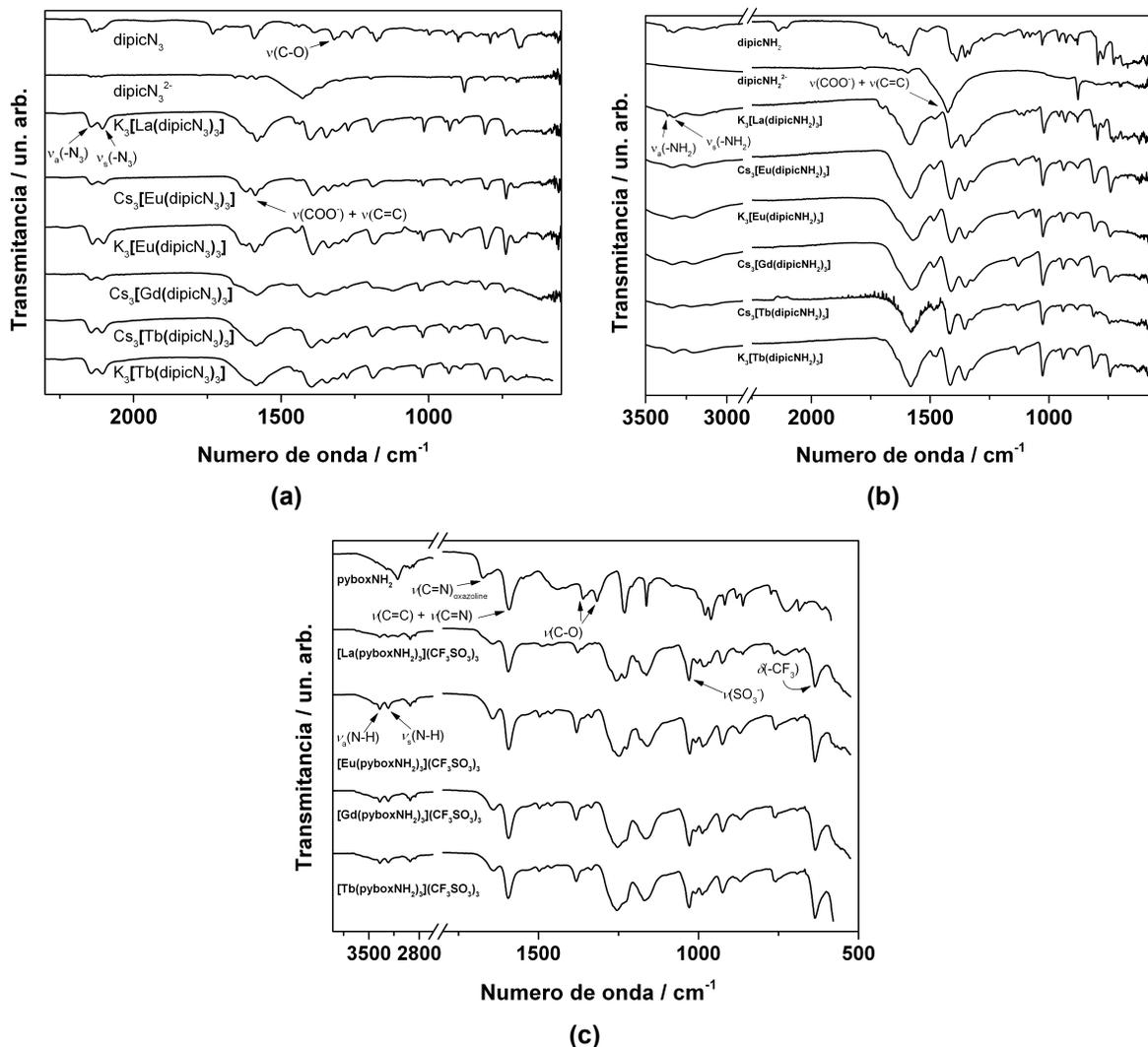


Figura 32. FT-IR do sal de sódio dos ligantes e seus respectivos complexos. (a) Série contendo o ligante dipicN_3 e seus respectivos complexos. (b) Série contendo o ligante dipicNH_2 e seus respectivos complexos. (c) Série contendo o ligante pyboxNH_2 e seus respectivos complexos.

A atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes dipicN_3 e dipicNH_2 , bem como seus respectivos complexos de coordenação é mostrada na Tabela 11.

Tabela 11. Atribuição dos modos vibracionais mais relevantes para os ligantes dipicN₃ e dipicNH₂ bem como os complexos Cs₃[Gd(dipicN₃)₃] e Cs₃[Gd(dipicNH₂)₃].

Composto	$\nu(-NH_2) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(-N_3) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(C=C) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_a(COO^-) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_s(COO^-) / \text{cm}^{-1}$
Na ₂ ⁺ dipicN ₃ ²⁻	-	2145 / 2102	1617 / 1583	1538 – 1349	
Cs ₃ [Gd(dipicN ₃) ₃]	-	2145 / 2102	1656 - 1512		-
Na ₂ ⁺ dipicNH ₂ ²⁻	3366 / 3332	-	1635 / 1594	1510 – 1340	
Cs ₃ [Gd(dipicNH ₂) ₃]	3366 / 3332	-	1682 - 1515		-

No caso dos complexos com os ligantes derivados do ácido dipicolínico é difícil calcular o valor de $\Delta\nu$ como feito anteriormente (Tabelas 7 – 9) devido à sobreposição das bandas atribuídas aos estiramentos do anel piridínico ($\nu(C=C) + \nu(C=N)$) e ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato ($\nu_a(COO^-)$). Felizmente, para este tipo de ligante, o modo de coordenação é amplamente descrito na literatura. Além disso, para a série de complexos com o ligante dipicNH₂ foram obtidas todas as estruturas utilizando difração de raios X de monocristal, constatando que a coordenação ocorre de modo tridentado com os grupos carboxilato se coordenando de forma monodentada. Vale ressaltar que há interação do átomo de oxigênio não coordenado com o contra íon, interação esta característica dos complexos contendo este tipo de ligante (BRAYSHAW et al., 1995), Figura 21. No caso dos complexos com o ligante dipicN₃ os estiramentos referentes ao grupo azida são conservados no complexo, indicando que o mesmo mantém a sua natureza química.

A atribuição dos principais modos vibracionais para o ligante pyboxNH₂, bem como seus respectivos complexos de coordenação, é mostrada na Tabela 12.

Tabela 12. Atribuição dos modos vibracionais mais relevantes para o ligante pyboxNH₂ e para o complexo [Gd(pyboxNH₂)₃](CF₃SO₃)₃.

Composto	$\nu(N-H) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(C-N) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(C=C) + \nu(C=N) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(SO_3^-) / \text{cm}^{-1}$	$\delta(-CF_3) / \text{cm}^{-1}$
pyboxNH ₂	3361 / 3221	1677	1593	-	-
[Ln(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃	3361 / 3221		1593	1027	634

No caso dos complexos com o ligante pyboxNH₂ observa-se que os estiramentos atribuídos ao grupo amino não sofrem deslocamento, o que pode indicar a não participação deste grupo na coordenação ao lantanídeo. Há um deslocamento

da banda atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{N}$ do anel oxazolina para menores valores de número de onda, o que indica que a coordenação envolve o átomo de nitrogênio e não o átomo de oxigênio do anel oxazolina, como reportado na literatura (de BETTENCOURT-DIAS et al., 2010). A presença da deformação (634 cm^{-1}) referente ao grupo CF_3 , bem como o estiramento referente ao grupo SO_3^- , indicam a presença do contra íon triflato (CF_3SO_3^-) na estrutura do composto.

4 Estruturas determinadas por difração de raios X de monocristais

Foram obtidas as estruturas de monocristal dos complexos $[\text{Eu}(4\text{-iba})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})]$, $[\text{Eu}_3(3,5\text{-dcba})_9(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_2]\cdot 2(\text{dmf})$, $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$, $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$, $\text{Cs}_3[\text{Gd}(\text{dipicNH}_2)_3]$, $\text{K}_3[\text{Tb}(\text{dipicNH}_2)_3]$ e $\text{Cs}_3[\text{Tb}(\text{dipicNH}_2)_3]$.

O complexo $[\text{Eu}(4\text{-iba})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})]$ cristaliza com uma molécula de dmf substituindo uma molécula de água em cada íon metálico, formando uma estrutura diferente da estrutura obtida por precipitação em água ($[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$). A Figura 33 mostra a primeira esfera de coordenação do complexo $[\text{Eu}(4\text{-iba})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})]$ com os átomos diretamente ligados ao lantanídeo numerados.

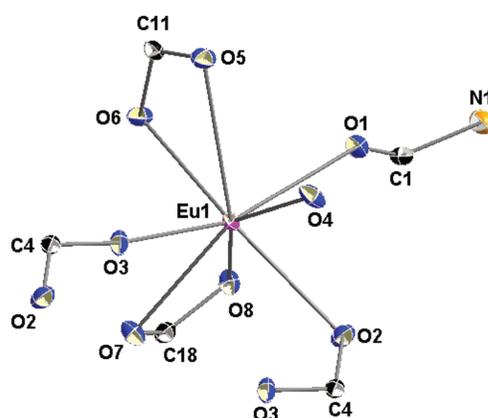


Figura 33. Esfera de coordenação do complexo $[\text{Eu}(4\text{-iba})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})]$ com os átomos ligantes numerados.

As distâncias de ligação entre o íon európio(III) e os átomos ligantes são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13. Valores das distâncias de ligação entre európio(III) e os respectivos átomos ligantes obtidos a partir da estrutura de monocristal.

Ligação	$d / \text{Å}$	Ligação	$d / \text{Å}$
Eu – O1 (dmf)	2,353(2)	Eu – O5 (COO ⁻)	2,545(2)
Eu – O2 (COO ⁻)	2,408(2)	Eu – O6 (COO ⁻)	2,448(2)
Eu – O3 ^l (COO ⁻)	2,333(2)	Eu – O7 (COO ⁻)	2,400(2)
Eu – O4 (H ₂ O)	2,380(2)	Eu – O8 (COO ⁻)	2,525(2)

Os valores de distância de ligação reportados na Tabela 13 mostram valores mais curtos para as distâncias de ligação entre o íon európio(III) e os oxigênios dos solventes (dmf e água) e valores mais longos para a distância de ligação entre o íon európio(III) e os oxigênios O5 e O8 de um dos carboxilatos. A posição do átomo O3 (que não está ligado ao európio(III)) leva a pensar que os ligantes 4-iba estão coordenados através do modo bidentado ponte e quelato ao mesmo tempo. Porém, a distância entre estes dois átomos é de 3,016 Å, valor este muito longo para uma distância o que indica que há uma interação entre estes dois átomos.

A estrutura do complexo, a unidade dimérica e o poliedro de coordenação do íon európio(III) são mostrados na Figura 34.

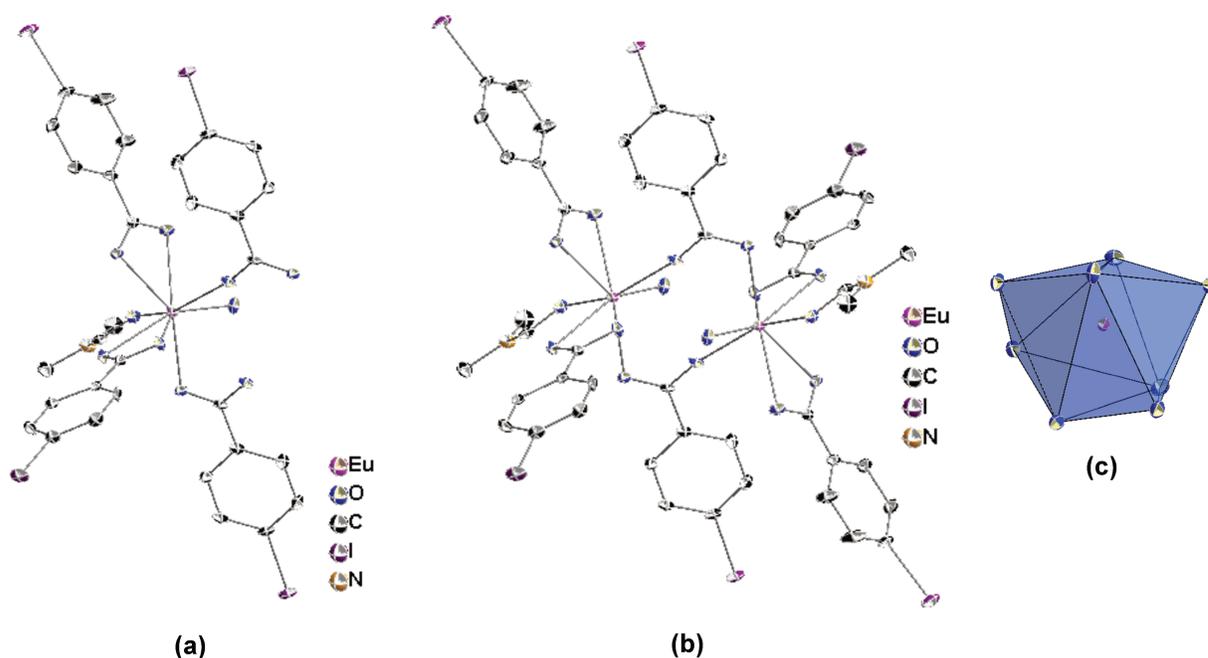


Figura 34. Representação com elipsoides térmicas do complexo [Eu(4-iba)(H₂O)(dmf)]. (a) Unidade assimétrica. (b) Dímero. (c) Poliedro de coordenação do íon európio(III), neste complexo.

O poliedro de coordenação do íon európio é próximo de um antiprisma de base quadrada o que é esperado para complexos de íons lantanídeos com número de coordenação igual a 8. O complexo cristaliza na forma de dímeros sendo que as unidades são equivalentes pois, a segunda unidade do dímero é gerada por operações de simetria devido a presença de um centro de inversão entre os íons európio da estrutura dimérica. Na estrutura do complexo $[\text{Eu}_2(4\text{-iba})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_2]$ dois dos ligantes 4-iba se ligam ao íon európio(III) através do modo bidentado ponte, formando o dímero, e os outros três ligantes se ligam ao íon európio(III) do modo bidentado quelato. A cela unitária deste complexo é mostrada na Figura 35.

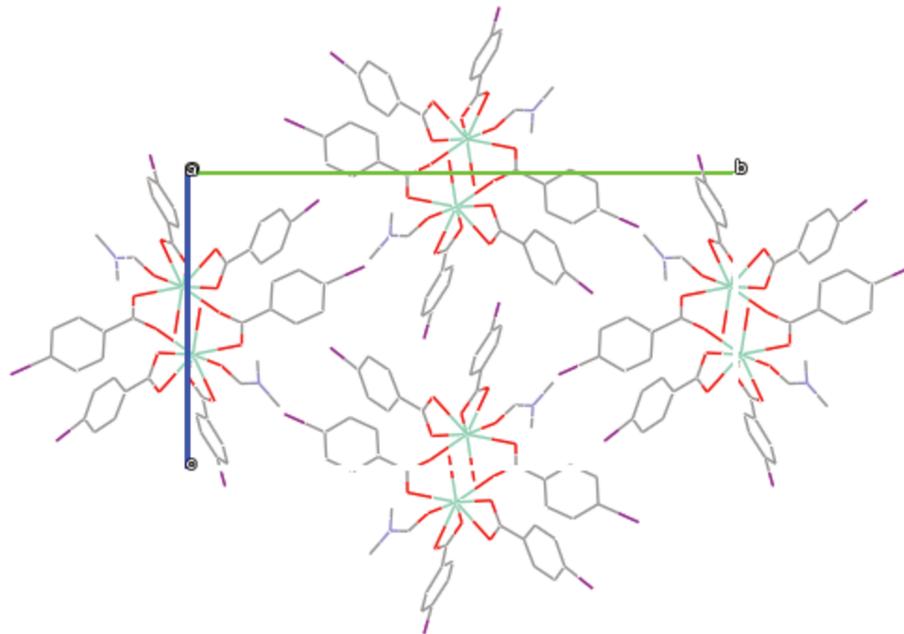


Figura 35. Estrutura da cela unitária do complexo $[\text{Eu}_2(4\text{-iba})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_2]$ vista ao longo da direção a.

Os parâmetros obtidos após o refinamento da estrutura do complexo são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros estruturais e de refinamento do complexo $[\text{Eu}_2(4\text{-iba})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_2]$.

Fórmula	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Eu}_3\text{NO}_8$	T / K	100(2)
$M / \text{g mol}^{-1}$	984,11	Z	4
Sistema cristalino	Monoclínico	$D_c / \text{g cm}^{-3}$	2,257
Grupo Espacial	$\text{P}2_1/\text{c}$	$\mu(\text{Mo} - \text{K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	5,42
$a / \text{Å}$	8,3987(9)	Reflexões independentes, $R_{int} [F_o \geq 4\sigma(F_o)]$	7.440; 0,043
$b / \text{Å}$	25,314(3)	Reflexões coletadas	30.881
$c / \text{Å}$	14,1255(17)	$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,024; 0,043
$\alpha / ^\circ$	90	Dados/restraints/parâmetros	7.068; 0; 344
$\beta / ^\circ$	105,347(2)	GooF	1,00
$\gamma / ^\circ$	90	Maior diferença pico e vale de densidade eletrônica / e Å^{-3}	1,07; -1,03
$V / \text{Å}^3$	2.086,0(6)		

A Figura 36 mostra a primeira esfera de coordenação do complexo $[\text{Eu}_3(3,5\text{-dcba})_9(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_3] \cdot 2(\text{dmf})$ com os átomos ligantes numerados para melhor visualização das distâncias de ligação.

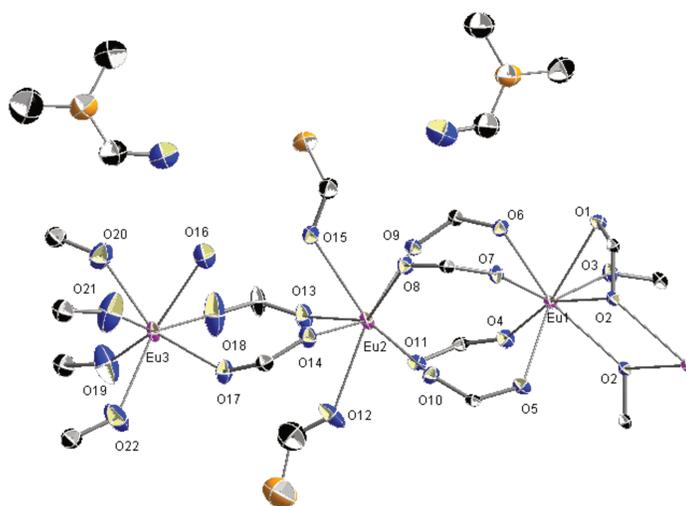


Figura 36. Esfera de coordenação do complexo $[\text{Eu}_3(3,5\text{-dcba})_9(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_3] \cdot 2(\text{dmf})$ com os átomos ligantes numerados.

Este complexo cristaliza com duas moléculas de dmf presentes na estrutura, não coordenadas ao íon európio. Há a formação de três sítios de coordenação distintos do íon európio(III): o sítio 1 ocupado pelo íon Eu1 possui número de coordenação igual a 8 e somente carboxilatos coordenados, sendo que um dos carboxilatos está coordenado do modo bidentado ponte e quelato, simultaneamente. O sítio 2 ocupado pelo íon Eu2 possui número de coordenação também igual a 8 com duas moléculas de dmf coordenadas. Já o sítio ocupado pelo íon Eu3 possui número de coordenação igual a 7 e uma molécula de água coordenada (O16), Figura 37.

A unidade assimétrica do complexo $[\text{Eu}_3(3,5\text{-dcba})_9(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_2] \cdot 2(\text{dmf})$, bem como o poliedro de coordenação do íon európio(III) são mostrados na Figura 37.

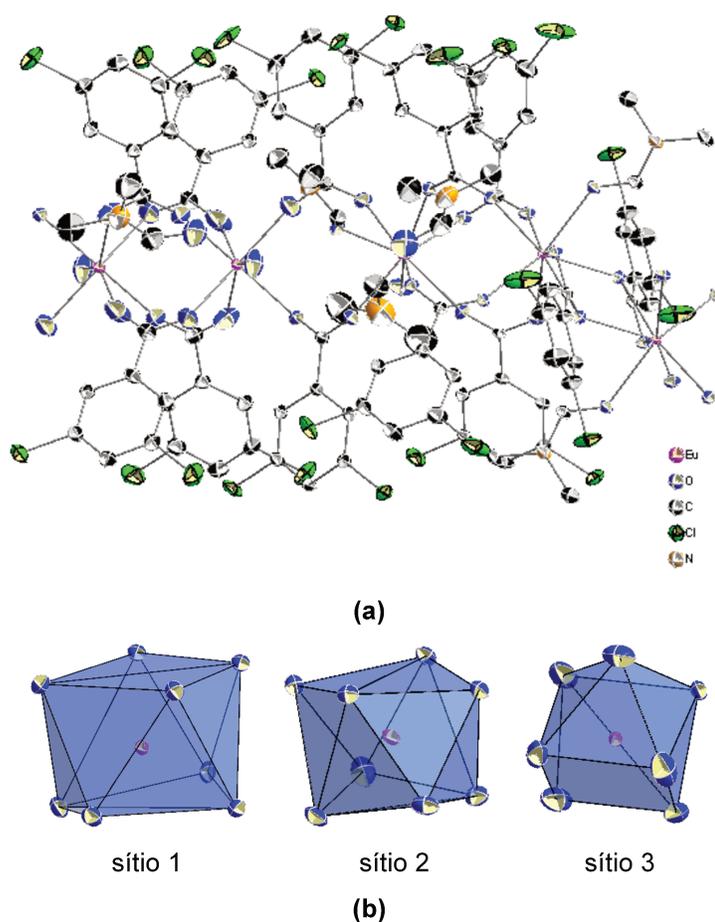


Figura 37. Representação com elipsoides térmicas do complexo $[\text{Eu}_3(3,5\text{-dcba})_9(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_2] \cdot 2(\text{dmf})$. (a) Unidade assimétrica. (b) Poliedro de coordenação do íon európio(III) nos sítios 1, 2 e 3.

Os sítios 1 e 2 ocupados pelo íon európio(III) cujo número de coordenação é igual a 8 possuem poliedro de coordenação que se aproxima de um anti prisma de base quadrada. No sítio 3, cujo número de coordenação é igual a 7, o íon európio(III) possui poliedro de coordenação que se aproxima de um prisma trigonal monoencapsado com simetria pontual C_{2v} . Este tipo de poliedro de coordenação é derivado do poliedro octaédrico (número de coordenação igual a 6) onde a entrada do sétimo ligante força uma distorção na posição axial do octaedro como também observado por MONTEIRO et al., 2010 para o complexo $[Eu(bmdm)_3(tppo)]$. As distâncias entre o íon európio(III) e os átomos ligantes são mostradas na Tabela 15.

Tabela 15. Valores das distâncias de ligação entre európio(III) e os respectivos átomos ligantes obtidos a partir da estrutura de monocristal.

Ligação	$d / \text{Å}$	Ligação	$d / \text{Å}$	Ligação	$d / \text{Å}$
Eu1 – O1 (COO ⁻)	2,446(3)	Eu2 – O8 (COO ⁻)	2,365(3)	Eu3 – O16 (H ₂ O)	2,416(5)
Eu1 – O2 (COO ⁻)	2,598(3)	Eu2 – O9 (COO ⁻)	2,413(3)	Eu3 – O17 (COO ⁻)	2,312(3)
Eu1 – O2' (COO ⁻)	2,426(3)	Eu2 – O10 (COO ⁻)	2,336(3)	Eu3 – O18 (COO ⁻)	2,274(5)
Eu1 – O3 (COO ⁻)	2,424(3)	Eu2 – O11 (COO ⁻)	2,387(3)	Eu3 – O19 (COO ⁻)	2,339(4)
Eu1 – O4 (COO ⁻)	2,319(3)	Eu2 – O12 (dmf)	2,463(4)	Eu3 – O20 (COO ⁻)	2,321(4)
Eu1 – O5 (COO ⁻)	2,386(3)	Eu2 – O13 (COO ⁻)	2,337(3)	Eu3 – O21 ^{II} (COO ⁻)	2,328(4)
Eu1 – O6 (COO ⁻)	2,336(3)	Eu2 – O14 (COO ⁻)	2,367(3)	Eu3 – O22 ^{II} (COO ⁻)	2,352(4)
Eu1 – O7 (COO ⁻)	2,367(3)	Eu2 – O15 (dmf)	2,486 (3)		

A estrutura da cela unitária do complexo $[Eu_3(3,5-dcba)_9(H_2O)(dmf)_3] \cdot 2(dmf)$ é mostrada na Figura 38. Neste complexo há dois modos de coordenação: bidentado do tipo ponte e bidentado ponte e quelato simultaneamente. Sendo que o modo bidentado do tipo ponte é predominante. Há a formação de uma cadeia unidimensional cuja linearidade é quebrada pelo modo de coordenação que envolve ponte e quelato simultaneamente.

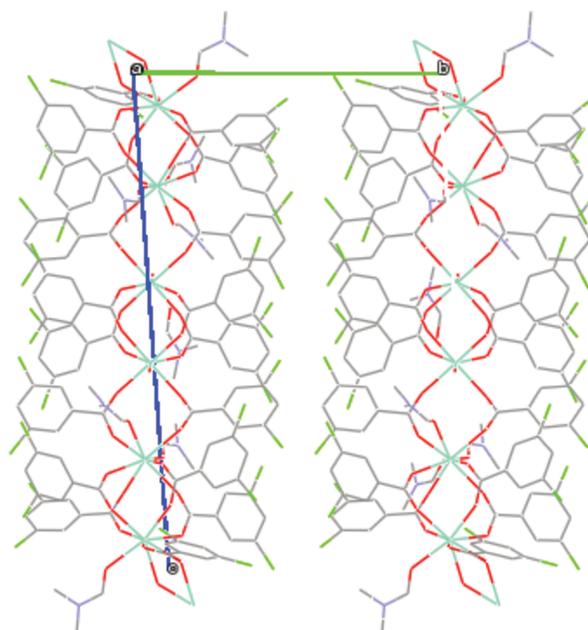


Figura 38. Estrutura da cela unitária do complexo $[\text{Eu}_3(3,5\text{-dcba})_9(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_2] \cdot 2(\text{dmf})$ vista ao longo da direção a.

Os parâmetros obtidos após o refinamento da estrutura do complexo $[\text{Eu}_3(3,5\text{-dcba})_9(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_2] \cdot 2(\text{dmf})$ são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Parâmetros estruturais e de refinamento do complexo $[\text{Eu}_3(3,5\text{-dcba})_9(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_2] \cdot 2(\text{dmf})$

Fórmula	$\text{C}_{75}\text{H}_{57}\text{Cl}_{18}\text{Eu}_3\text{N}_4\text{O}_{23}$	T / K	100(2)
$M / \text{g mol}^{-1}$	2.476,31	Z	2
Sistema cristalino	Triclínico	$D_c / \text{g cm}^{-3}$	1,792
Grupo Espacial	$\text{P}\bar{1}$	$\mu(\text{Mo} - \text{K}) / \text{mm}^{-1}$	2,55
$a / \text{Å}$	12,4899(15)	Reflexões independentes, $R_{int} [F_o \geq 4\sigma(F_o)]$	23.712; 0,045
$b / \text{Å}$	16,326(2)	Reflexões coletadas	102.145
$c / \text{Å}$	25,059(3)	$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,041; 0,093
$\alpha / ^\circ$	84,271(3)	Dados/restrains/parâmetros	23.712; 1.548; 1.163
$\beta / ^\circ$	84,832(3)	Goof	1,07
$\gamma / ^\circ$	68,585(3)	Maior diferença pico e vale de densidade eletrônica / e Å^{-3}	3,12; -2,40
$V / \text{Å}^3$	4.725,2(10)		

Capítulo 4 – Caracterização fotofísica

1 Complexos de gadolínio(III)

Os espectros de fosforescência, resolvidos no tempo, dos complexos análogos de gadolínio(III) foram obtidos a fim de determinar a energia do nível tripleto dos ligantes. O íon gadolínio(III) foi escolhido para este fim, pois possui raio atômico similar aos íons európio(III) e térbio(III), facilita a fosforescência do ligante devido aos altos: números atômico e de elétrons desemparelhados (f^7), que gera maior acoplamento spin-órbita, e possui apenas uma transição na região do ultravioleta (${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, ~ 260 nm). A resolução do espectro no tempo permite eliminar toda e qualquer emissão oriunda de níveis singletos (fluorescência) garantindo somente emissão de níveis tripleto (fosforescência). A determinação do valor da energia do nível tripleto pode ser feita utilizando três métodos: (i) através da tangente à banda de maior energia; (ii) através do máximo da banda de maior energia obtida pela deconvolução da banda de emissão correspondente à fosforescência (CROSBY; WHAN; ALIRE, 1961) ou (iii) através do valor do máximo da banda de maior energia no espectro de fosforescência. Neste trabalho foram utilizados os métodos (i) e (ii) para determinação da energia do nível tripleto. Na Figura 39 é exemplificado a obtenção dos valores, utilizando os dois métodos.

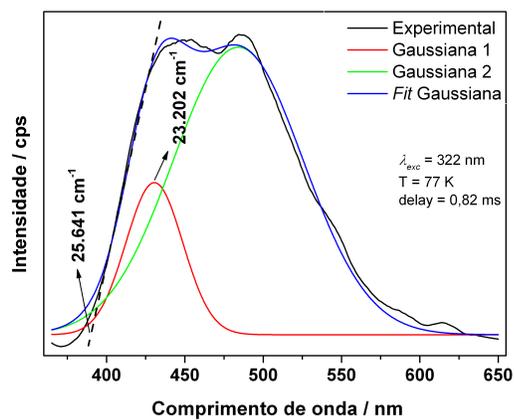


Figura 39. Obtenção do valor do nível tripleto utilizando o método (i) ou (ii).

Os espectros de fosforescência resolvidos no tempo, bem como a deconvolução das bandas de fosforescência para os complexos de gadolínio(III) são mostrados nas Figuras 40 – 43.

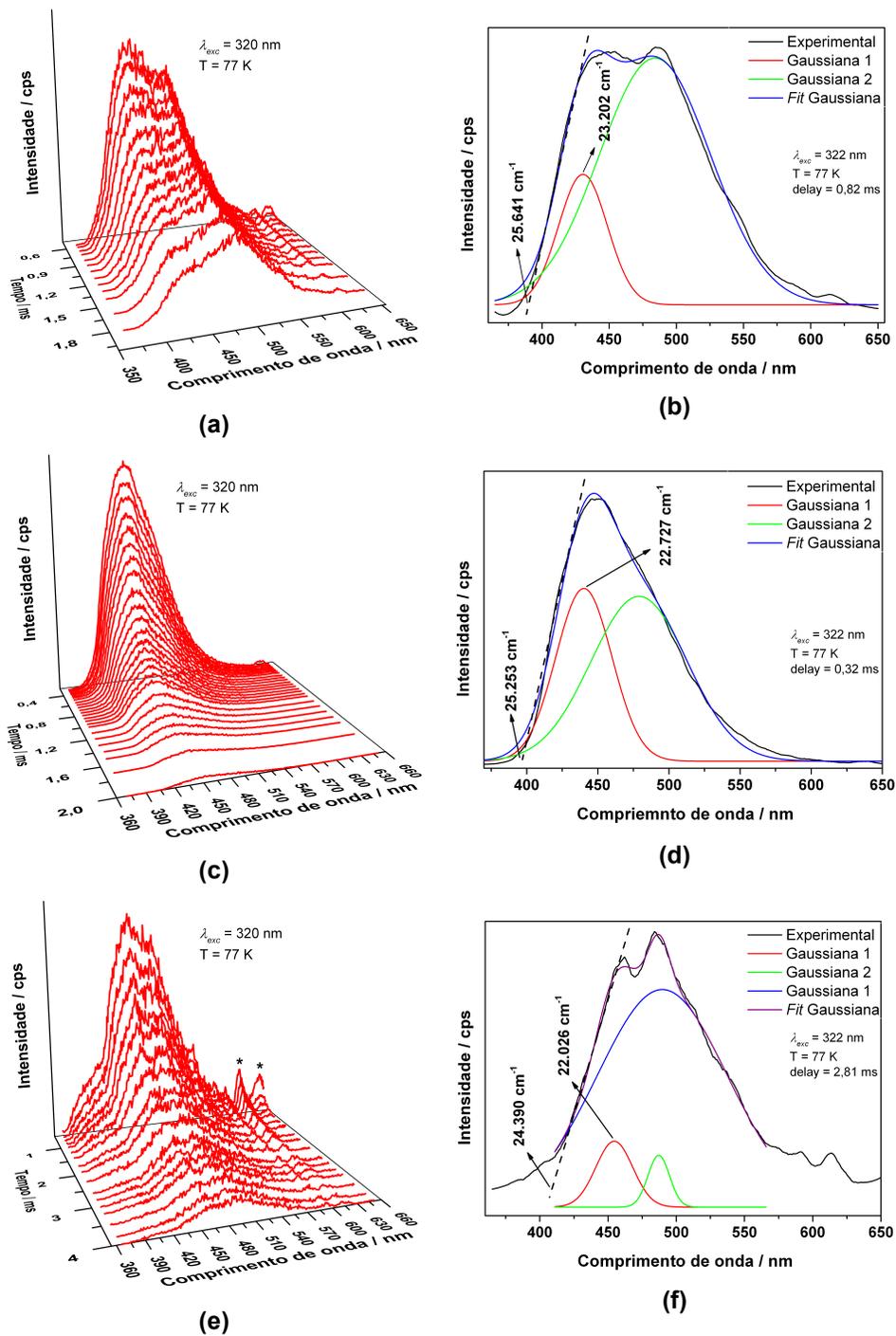
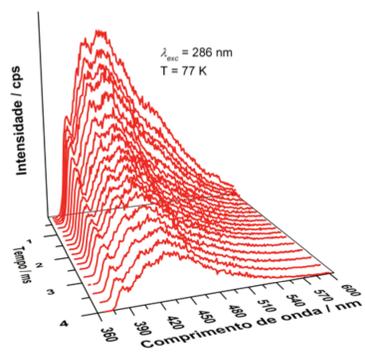
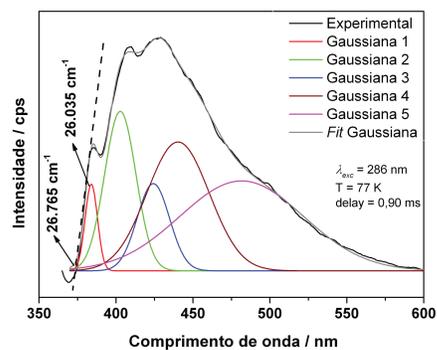


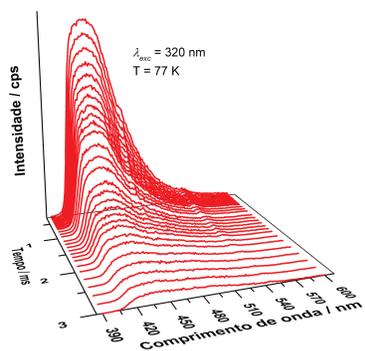
Figura 40. Espectros de fosforescência resolvidos no tempo e suas respectivas deconvoluções. (a) e (b) $[Gd(bza)_3] \cdot (H_2O)$, (c) e (d) $[Gd(abse)_3](H_2O)$, (e) e (f) $[Gd(ppa)_3]$. Os asteriscos indicam transições do íon európio(III).



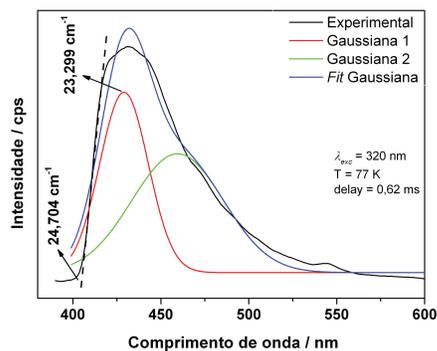
(a)



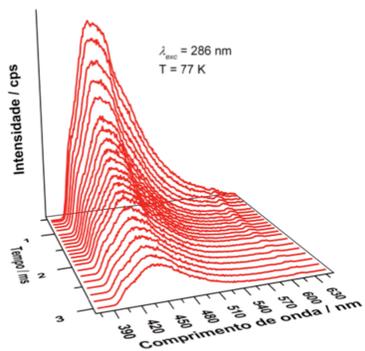
(b)



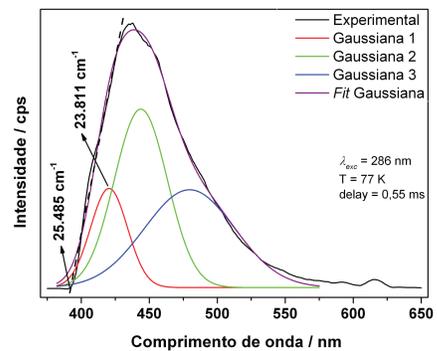
(c)



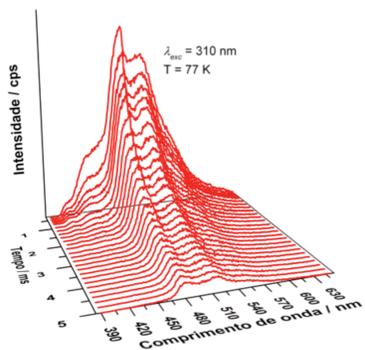
(d)



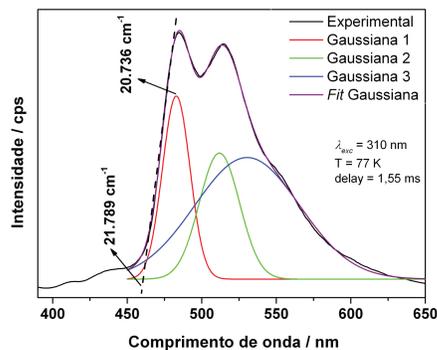
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 41. Espectros de fosforescência resolvidos no tempo e suas respectivas deconvoluções. (a) e (b) $[\text{Gd}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$, (c) e (d) $[\text{Gd}(4\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, (e) e (f) $[\text{Gd}(4\text{-bba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (g) e (h) $[\text{Gd}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

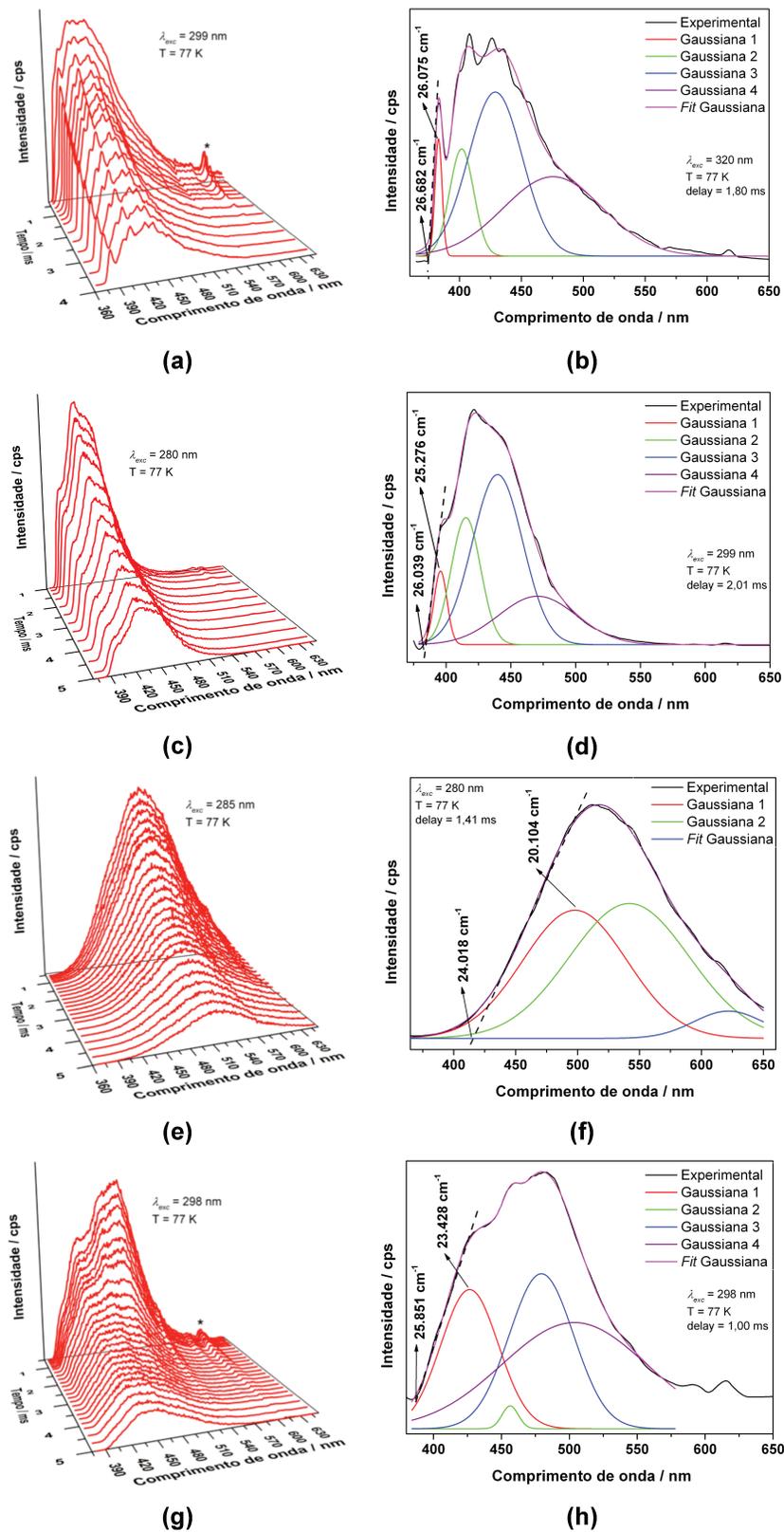


Figura 42. Espectros de fosforescência resolvidos no tempo e suas respectivas deconvoluções. (a) e (b) $[\text{Gd}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, (c) e (d) $[\text{Gd}(3\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$, (e) e (f) $[\text{Gd}(2,6\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, (g) e (h) $[\text{Gd}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

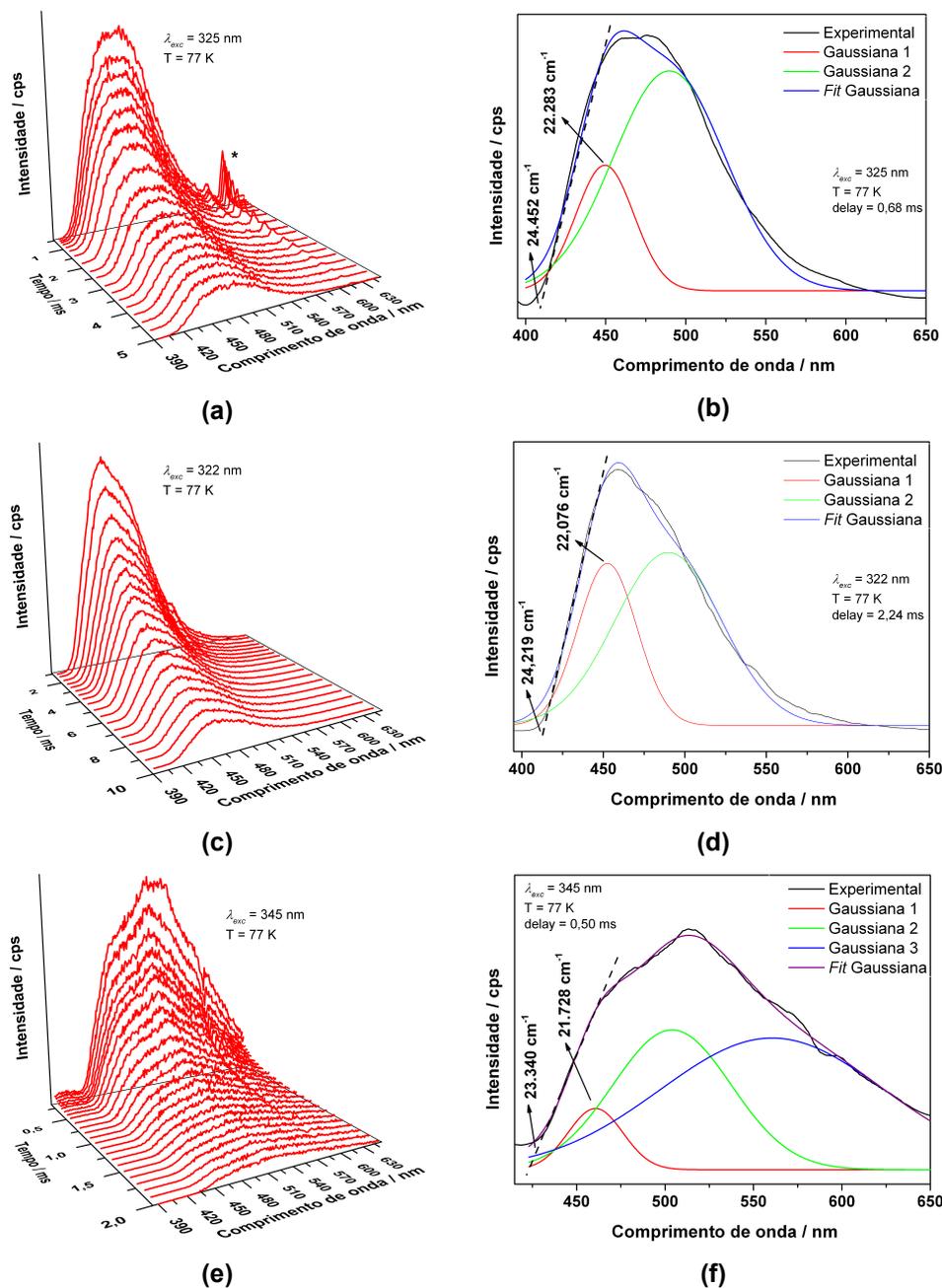


Figura 43. Espectros de fosforescência resolvidos no tempo e suas respectivas deconvoluções. (a) e (b) $\text{Cs}_3[\text{Gd}(\text{dipicN}_3)_3]$, (c) e (d) $\text{Cs}_3[\text{Gd}(\text{dipicNH}_2)_3]$, (e) e (f) $[\text{Gd}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

Os valores obtidos da energia do nível tripleto pelos métodos (i) e (ii) são mostradas na Tabela 17.

Tabela 17. Valores das energias do nível T obtidos pelos métodos (i) e (ii) para os complexos de gadolínio(III).

Complexos	T ⁽ⁱ⁾ / cm ⁻¹	T ⁽ⁱⁱ⁾ / cm ⁻¹
[Gd(bza) ₃ (H ₂ O) _x]	25.641	23.202
[Gd(abse) ₃ (H ₂ O) _x]	25.253	22.727
[Gd(ppa) ₃]	24.390	22.026
[Gd(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂]•1/2(H ₂ O)	26.765	26.035
[Gd(4-cba) ₃ (H ₂ O)]	24.704	23.299
[Gd(4-bba) ₃ (H ₂ O) ₂]	25.485	23.811
[Gd(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	21.789	20.736
[Gd(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	26.682	26.075
[Gd(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₄]	26.039	25.276
[Gd(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O)]	24.018	20.104
[Gd(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O)]	25.851	23.428
Cs ₃ [Gd(dipicN ₃) ₃]	24.452	22.283
Cs ₃ [Gd(dipicNH ₂) ₃]	24.219	22.076
[Gd(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃	23.340	21.728

Como esperado o método (i) fornece maiores valores de energia em relação ao método (ii) em todos os casos. A diferença entre os valores obtidos pelos dois métodos pode variar de 700 a 3.000 cm⁻¹, sendo que em alguns casos o valor de energia obtida por ambos os métodos é suficiente para garantir a transferência de energia para os íons európio(III) e térbio(III) ($E_{triplete} - E_{nível\ receptor} \geq 1.500\text{ cm}^{-1}$). Porém, em alguns casos a diferença entre os valores obtidos leva a interpretações diferentes a respeito da possibilidade de transferência de energia. Neste trabalho foram utilizados os valores de nível tripleto obtidos pelo método (i). Na Figura 44 são mostrados, em um diagrama de energia, os valores da energia do nível tripleto de cada ligante, bem como os níveis de energia ⁵D₁ e ⁵D₀ do íon európio(III) e ⁵D₄ do íon térbio(III).

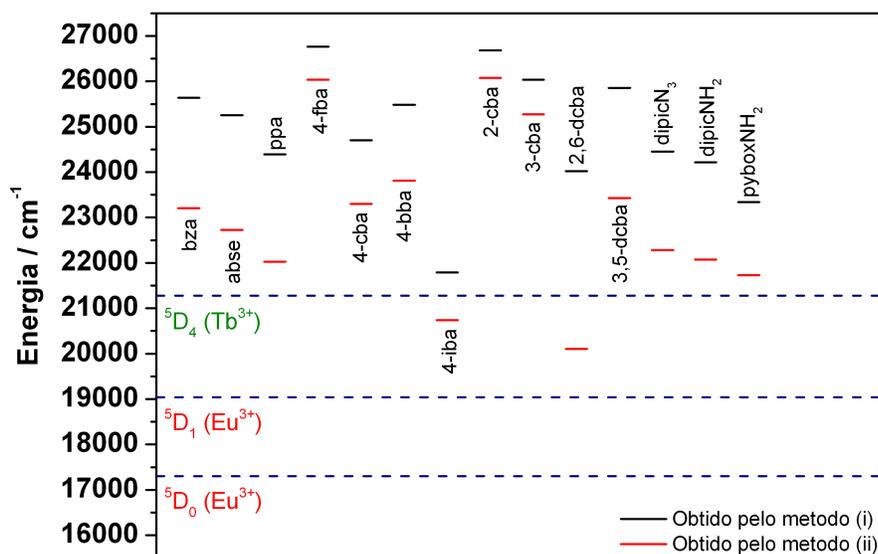


Figura 44. Diagrama de energia mostrando os valores da energia do nível tripleto dos ligantes, obtidos pelos métodos (i) e (ii), Tabela 17, bem como alguns níveis eletrônicos dos íons európio(III) e térbio(III).

De modo geral ligantes derivados do ácido benzóico possuem energia do nível tripleto elevada ($\sim 25.000 \text{ cm}^{-1}$) (SOUZA et al., 2010; HILDER et al., 2009), devido à alta energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ que contribui para a formação deste nível. No presente caso os ligantes de modo geral seguem esta tendência apresentando elevados valores de energia do nível tripleto ($>24.000 \text{ cm}^{-1}$) com exceção dos ligantes ppa, 4-iba e pyboxNH₂.

2 Complexos de európio(III) e térbio(III)

2.1 Espectros de excitação e emissão

Todos os espectros de excitação dos complexos de európio(III) foram obtidos monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ enquanto que, para os complexos de térbio(III) foi monitorada a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, à temperatura de 298 K. Todos os espectros de emissão foram obtidos à temperatura de 77 K. Para facilitar a discussão das

propriedades fotofísicas os complexos de európio(III) e térbio(III) estão divididos em conjuntos, de acordo com os ligantes.

O primeiro conjunto se refere aos complexos de európio(III) ou térbio(III) com os ligantes bza (ácido benzóico), abse (ácido fenilselenínico) e ppa (ácido fenilfosfínico), Figura 45.

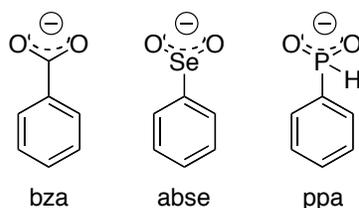


Figura 45. Fórmula estrutural dos ligantes bza, abse e ppa.

Os espectros de excitação e emissão dos complexos de európio(III) e térbio(III) são mostrados nas Figuras 46 e 47.

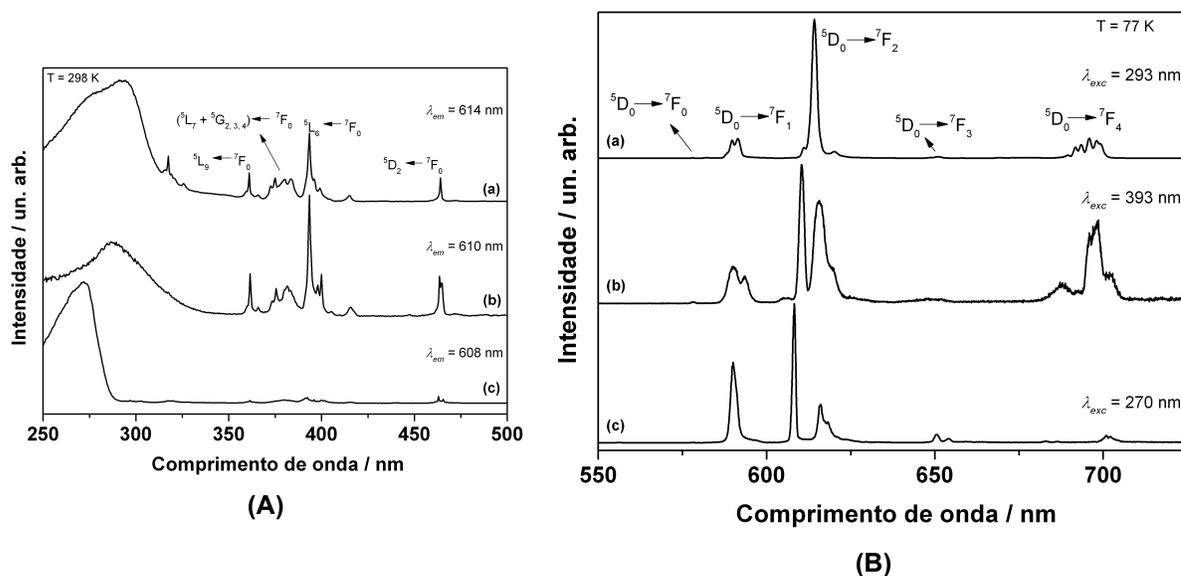


Figura 46. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de európio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$; (b) $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$; (c) $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$.

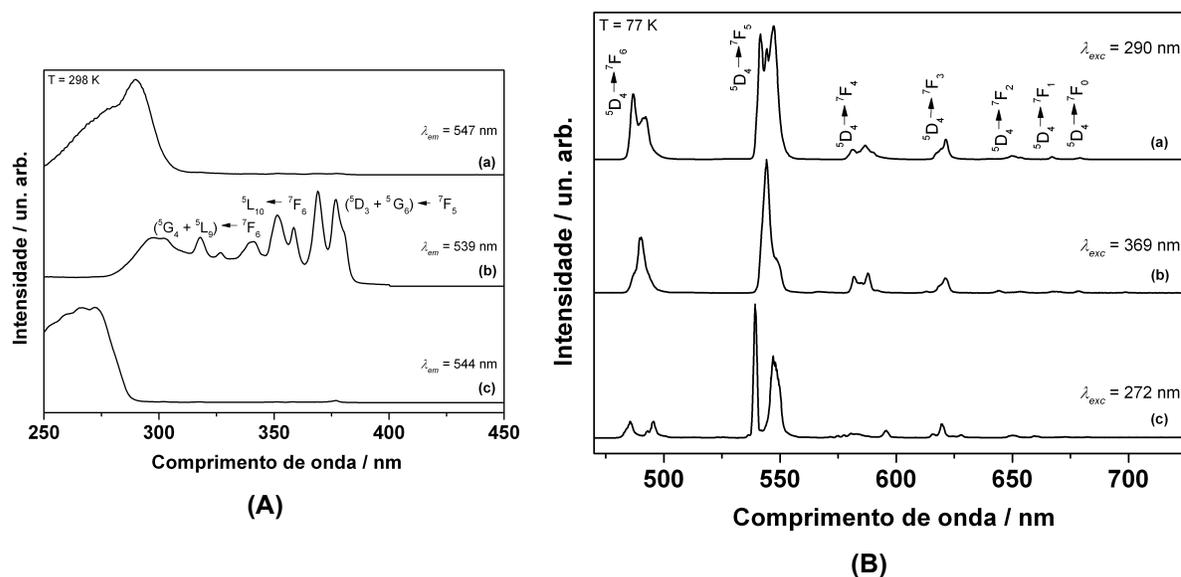


Figura 47. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de térbio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) $[\text{Tb}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$; (b) $[\text{Tb}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$; (c) $[\text{Tb}(\text{ppa})_3]$.

A maior parte dos espectros de excitação dos complexos de európio(III) e térbio(III) neste conjunto ($[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$, $[\text{Tb}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Tb}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Tb}(\text{ppa})_3]$, Figuras 46(A) e 47(A)) são dominados por bandas largas correspondentes à transições via ligante, exceto nos complexos contendo o ligante abse ($[\text{Tb}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$), onde há o domínio de transições intra-configuracionais do metal (4f-4f), Figuras 46 (A, b) e 47 (A, b).

Os espectros de emissão dos complexos de európio(III), Figura 46(B), apresentam todas as transições características do íon európio(III) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$). Analisando de uma forma geral o conjunto de espectros de emissão, pode-se concluir que o íon európio(III) se encontra em sítios de simetria sem centro de inversão e, conseqüentemente, o mecanismo de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico são predominantes sobre o mecanismo de dipolo magnético, devido à maior intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em relação à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. A ausência do centro de inversão aumenta a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, que só é observada devido ao efeito de mistura de J 's (*J mixing effect*) proporcionado pela parte par do

Hamiltoniano do campo ligante. Esta transição (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) ganha intensidade em função da mistura com estados oriundos do nível 7F_2 , Equação 35.

$$|{}^7F_{00}\rangle = |{}^7F_{00}\rangle + \sum_M C_M \cdot |{}^7F_{2M}\rangle$$

Equação 35

onde: C_M é um coeficiente numérico que depende do campo ligante e é mostrado na Equação 36.

$$C_M = \frac{\langle {}^7F_{2M}|V|{}^7F_{00}\rangle}{E({}^7F_{00}) - E({}^7F_{2M})}$$

Equação 36

O número de desdobramentos das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ também pode fornecer informações a respeito da simetria pontual do sítio ocupado pelo íon európio(III) (SERRA, 1976; TANNER, 2011). Os complexos desta primeira série ([Eu(bza)₃(H₂O)₂]•3/2(H₂O), [Eu(abse)₃(H₂O)] e [Eu(ppa)₃]) possuem simetria pontual relativamente alta devido ao baixo número de desdobramentos Stark, alta intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e, conseqüentemente, baixa intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Pode-se afirmar que o íon európio(III) ocupa um sítio de simetria mais elevada no complexo [Eu(ppa)₃]. Esta afirmação é suportada pela elevada intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ quando comparada à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, aliado ao baixo número de desdobramentos de cada transição. Este fato é provavelmente resultante do baixo número de coordenação aliado à presença de um único tipo de ligante na esfera de coordenação.

Os espectros de emissão dos complexos de térbio(III), Figura 47(B), apresentam todas as transições características do íon térbio(III) ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6 - 0$) sendo que as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2 - 0$) em alguns casos têm baixa intensidade. Destaca-se, nesta série, o baixo número de desdobramentos das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6 - 0$) para os complexos [Tb(abse)₃(H₂O)] e [Tb(ppa)₃] (Figuras 47 (B, b e B, c) o que é um indicativo de que o íon térbio(III) ocupa um sítio de maior simetria, quando comparado ao complexo [Tb(bza)₃(H₂O)₂]•1/2(H₂O), Figura 47 (B, a).

O segundo conjunto se refere aos complexos de európio(III) ou térbio(III) com os ligantes 4-fba (ácido 4-fluorobenzóico), 4-cba (ácido 4-clorobenzóico), 4-bba (ácido 4-bromobenzóico) e 4-iba (ácido 4-iodobenzóico), Figura 48.

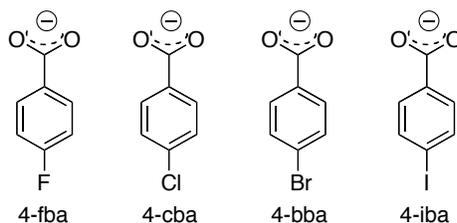


Figura 48. Fórmula estrutural dos ligantes 4-fba, 4-cba, 4-bba e 4-iba.

Os espectros de excitação e emissão dos complexos de európio(III) e térbio(III) são mostrados nas Figuras 49 e 50.

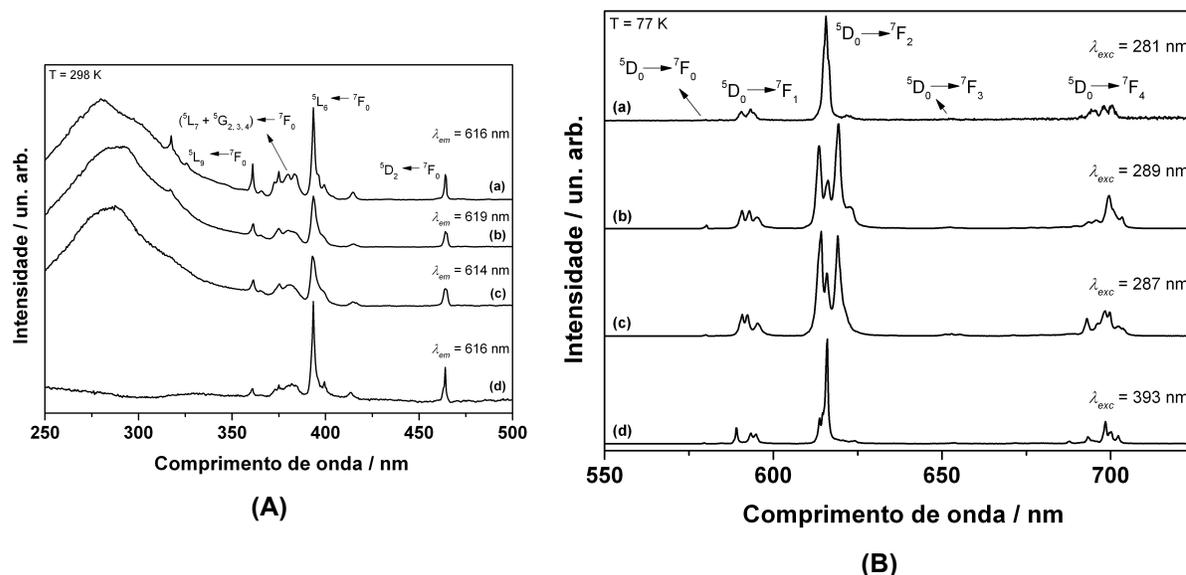


Figura 49. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de európio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) $[\text{Eu}(\text{4-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. (b) $[\text{Eu}(\text{4-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. (c) $[\text{Eu}(\text{4-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$. (d) $[\text{Eu}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

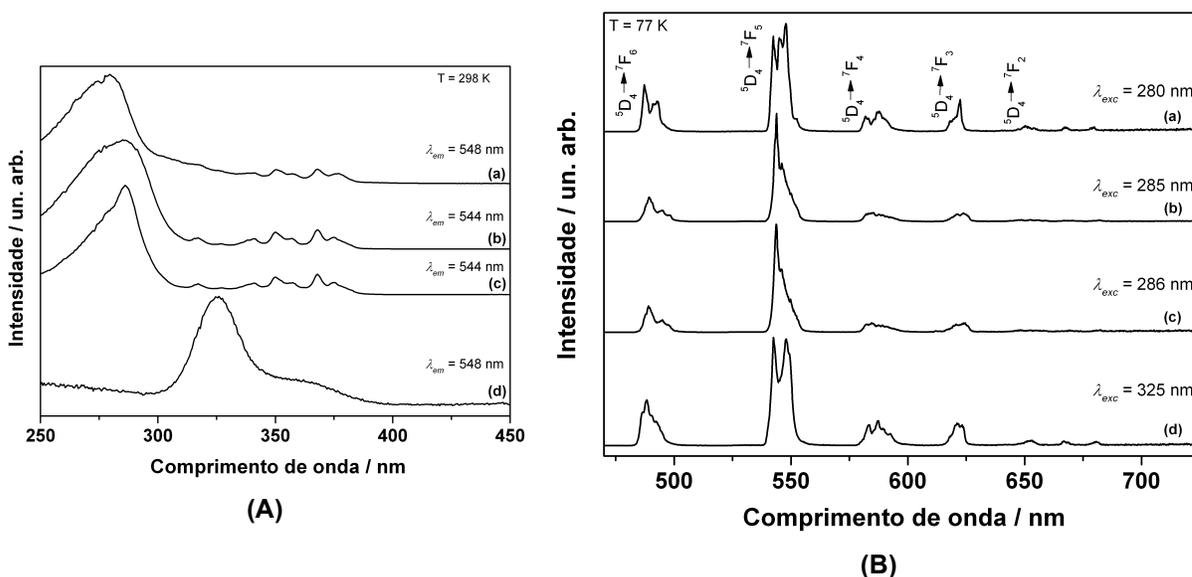


Figura 50. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de térbio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) $[\text{Tb}(\text{4-fba})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$. (b) $[\text{Tb}(\text{4-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. (c) $[\text{Tb}(\text{4-bba})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (d) $[\text{Tb}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

A maior parte dos espectros de excitação dos complexos de európio(III) e térbio(III) neste conjunto ($[\text{Eu}(\text{4-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{4-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{4-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Tb}(\text{4-fba})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Tb}(\text{4-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Tb}(\text{4-bba})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Tb}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ Figuras 49(A) e 50(A)) são dominados por bandas largas correspondentes a transições via ligante, exceto nos complexos contendo o ligante 4-iba ($[\text{Eu}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$), Figuras 49 (A, d) e 50 (A, d), onde há o domínio de transições intra-configuracionais do metal (4f-4f). A baixa eficiência na transferência de energia, no caso dos complexos com o ligante 4-iba, pode ser resultado do efeito do átomo pesado o qual aumenta o acoplamento spin-órbita e tem como consequência maior probabilidade da transição tripleto \rightarrow singleto ocorrer diminuindo a probabilidade de transferência de energia ligante \rightarrow metal.

Os espectros de emissão dos complexos de európio(III), Figura 49(B), apresentam todas as transições características do íon európio(III) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$). Analisando de uma forma geral o conjunto de espectros de emissão pode-se concluir que o íon európio(III) encontra-se em sítios de simetria sem centro de inversão e, conseqüentemente o mecanismo de dipolo elétrico forçado e acoplamento

dinâmico são predominantes sobre o mecanismo de dipolo magnético, devido à maior intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Enquanto nos complexos $[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figuras 49 (B, a) e (B, d)) o íon európio(III) ocupa sítio de maior simetria, evidenciado pelo baixo número de desdobramentos Stark, para os outros dois complexos desta série, $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$, Figuras 49 (B, b) e (B, c), o íon európio(III) ocupa sítio de menor simetria, evidenciado pelo alto número de desdobramentos Stark.

Os espectros de emissão dos complexos de térbio(III), Figura 50(B), apresentam todas as transições características do íon térbio(III) ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6 - 0$) sendo que as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2 - 0$) em alguns casos têm baixa intensidade. Destaca-se, nesta série, a similaridade dos espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}(4\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Tb}(4\text{-bba})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (Figuras 50 (B, b) e (B, c)) o que indica que o íon térbio(III), nestes complexos, possui centro de simetria similar.

O terceiro conjunto se refere aos complexos de európio(III) ou térbio(III) com os ligantes 2-cba (ácido 2-clorobenzóico), 3-cba (ácido 3-clorobenzóico), 2,6-dcba (ácido 2,6-diclorobenzóico) e 3,5-dcba (ácido 3,5-diclorobenzóico), Figura 51.

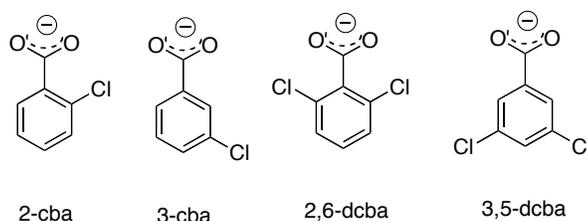


Figura 51. Fórmula estrutural dos ligantes 2-cba, 3-cba, 2,6-dcba e 3,5-dcba.

Os espectros de excitação e emissão dos complexos de európio(III) e térbio(III) são mostrados nas Figuras 52 e 53.

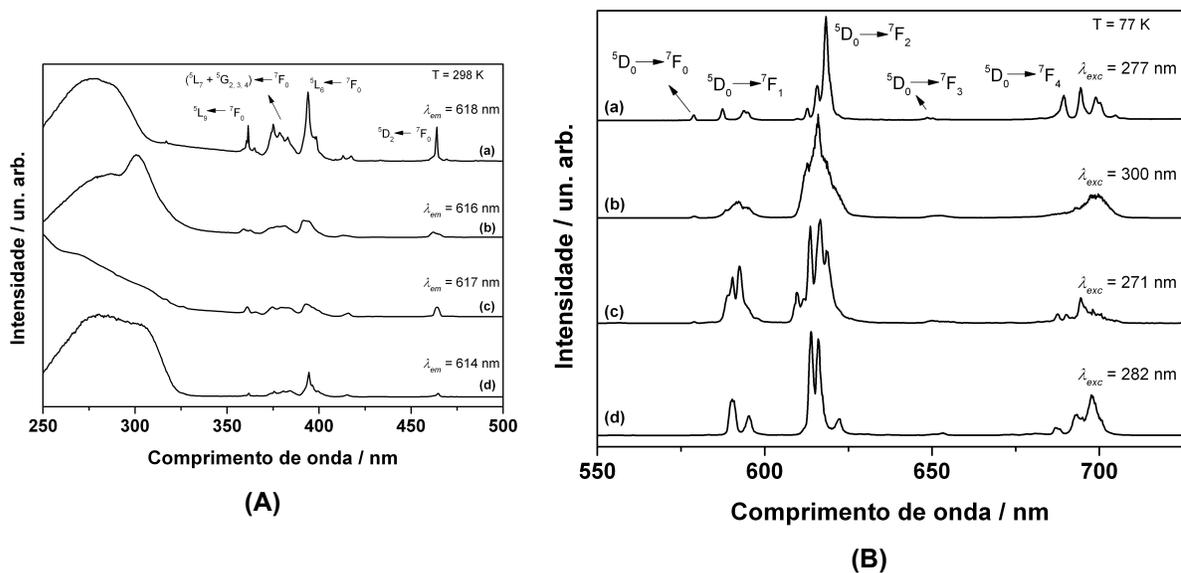


Figura 52. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de európio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) $[\text{Eu}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$; (b) $[\text{Eu}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; (c) $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; (d) $[\text{Eu}(\text{3,5-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

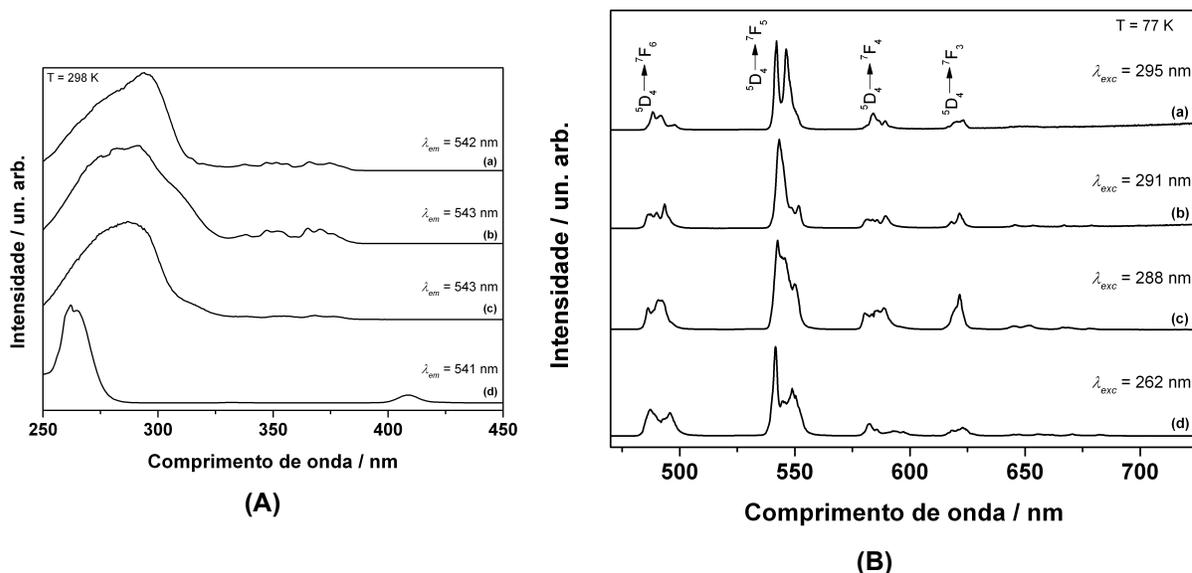


Figura 53. Espectros de excitação e de emissão obtidos dos complexos de térbio(III) no estado sólido. (A) Espectros de excitação. (B) Espectros de emissão. (a) $[\text{Tb}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$; (b) $[\text{Tb}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; (c) $[\text{Tb}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; (d) $[\text{Tb}(\text{3,5-dcba})_3] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$.

Todos os espectros de excitação dos complexos de európio(III) e térbio(III) neste conjunto ($[\text{Eu}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{3,5-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Tb}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Tb}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$,

[Tb(2,6-dcba)₃(H₂O)₃] e [Tb(3,5-dcba)₃]•1/2(H₂O), Figuras 52(A) e 53(A)) são dominados por bandas largas correspondentes a transições via ligante. O que mostra boa transferência de energia ligante → metal.

No caso do espectro de excitação do complexo contendo o ligante 3,5-dcba (Figura 53(A, d)) a banda de excitação centrada em torno de 260 nm é mais estreita que as bandas de excitação aproximadamente nesta mesma região para os complexos desta série ([Tb(2-cba)₃(H₂O)], [Tb(3-cba)₃(H₂O)₃], [Tb(2,6-dcba)₃(H₂O)₃] e [Tb(3,5-dcba)₃]•1/2(H₂O)) o que pode significar que há contribuição de transferência de carga O²⁻ → Tb³⁺. Neste mesmo espectro há uma banda, de baixa intensidade, em torno de 408 nm. É difícil identificar a natureza desta banda pois, para ligantes derivados do ácido benzóico, é esperado somente transições π → π* do anel aromático as quais geralmente aparecem na região entre 250 – 325 nm. Esta transição está localizada na mesma região da emissão do tripleto (Figura 42) o que pode indicar que há excitação direta via tripleto, Figura 54.

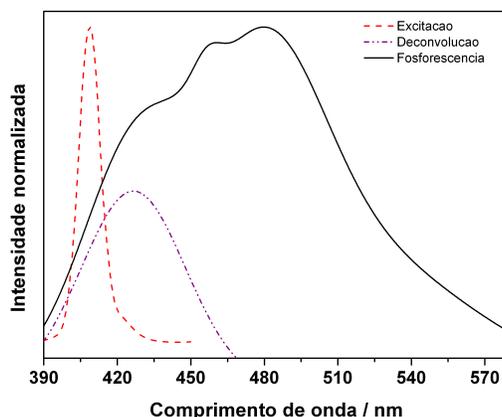


Figura 54. Comparação da banda de excitação do complexo [Tb(3,5-dcba)₃]•1/2(H₂O), emissão do complexo [Gd(3,5-dcba)₃(H₂O)₂] e deconvolução da banda de emissão do complexo [Gd(3,5-dcba)₃(H₂O)₂].

A pequena largura à meia altura, quando comparada à banda de emissão do complexo [Gd(3,5-dcba)₃(H₂O)₂], da banda de excitação em ~408 nm faz suspeitar que esta transição seja de natureza 4f-4f do metal. O íon térbio(III) possui transição ⁵D₃ ← ⁷F₅ que se localiza em 413 nm (CARNALL et al., 1977) o que pode indicar que esta banda de excitação é referente ao íon térbio(III). A discussão a respeito da

natureza desta transição será retomada e discutida com maior profundidade no estudo do tempo de vida de emissão dos complexos.

Os espectros de emissão dos complexos de európio(III), Figura 52(B), apresentam todas as transições características do íon európio(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 4$). Alguns espectros apresentam transições mais desdobradas, como no caso dos complexos $[Eu(3-cba)_3(H_2O)_2]$ e $[Eu(2,6-dcba)_3(H_2O)_2]$ em relação aos outros dois complexos desta série ($[Eu(2-cba)_3(H_2O)]$ e $[Eu(3,5-dcba)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$) que pode ser resultado da leve distorção de dois sítios de simetria bem parecidos ou da menor simetria ocupada pelo íon európio(III). Analisando a razão entre as intensidades da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pode-se concluir que o íon európio(III) ocupa um sítio de menor simetria nos complexos $[Eu(2-cba)_3(H_2O)]$ e $[Eu(3-cba)_3(H_2O)_2]$ em relação aos complexos $[Eu(2,6-dcba)_3(H_2O)_2]$ e $[Eu(3,5-dcba)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$.

O quarto conjunto se refere aos complexos de európio(III) ou térbio(III) com os ligantes dipicN₃ (ácido 4-azidodipicolínico), dipicNH₂ (ácido 4-aminodipicolínico) e pyboxNH₂ (4-aminopiridina bis(oxazolona)), Figura 55.



Figura 55. Fórmula estrutural dos ligantes dipicN₃, dipicNH₂ e pyboxNH₂.

Os espectros de excitação e emissão dos complexos de európio(III) e térbio(III), Figuras 55 e 56, foram obtidos em solução aquosa (pH ~7,4).

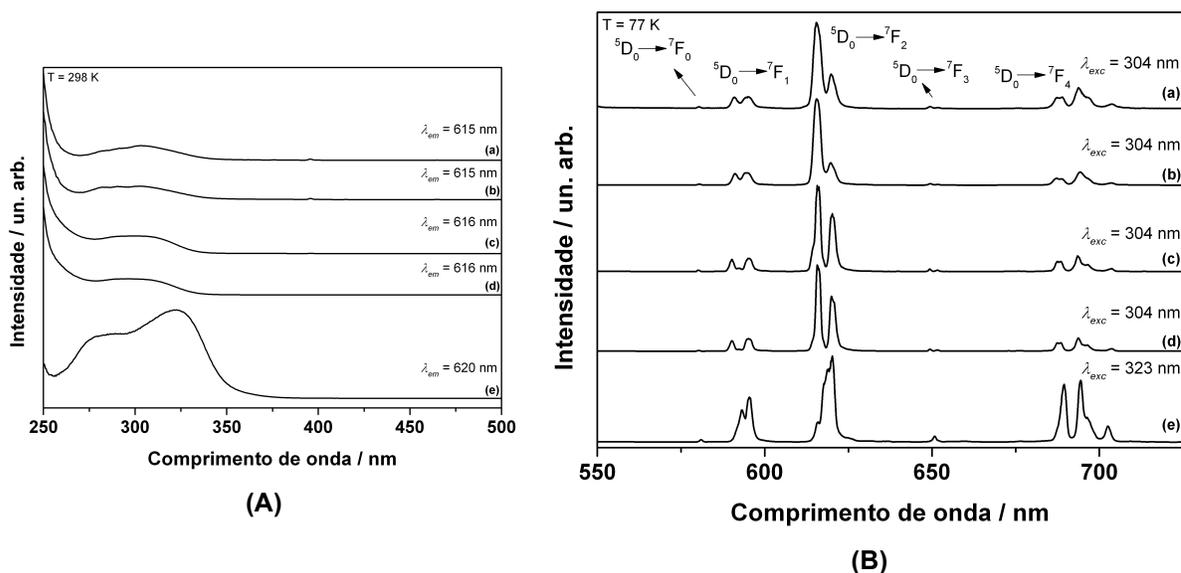


Figura 56. Espectros de excitação e de emissão dos complexos de európio(III), obtidos em solução aquosa (pH ~7,4). (A) Espectros de excitação (B) Espectros de emissão. Em ambos os casos: (a) $K_3[Eu(dipicN_3)_3]$. (b) $Cs_3[Eu(dipicN_3)_3]$. (c) $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$. (d) $Cs_3[Eu(dipicNH_2)_3]$. (e) $[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$.

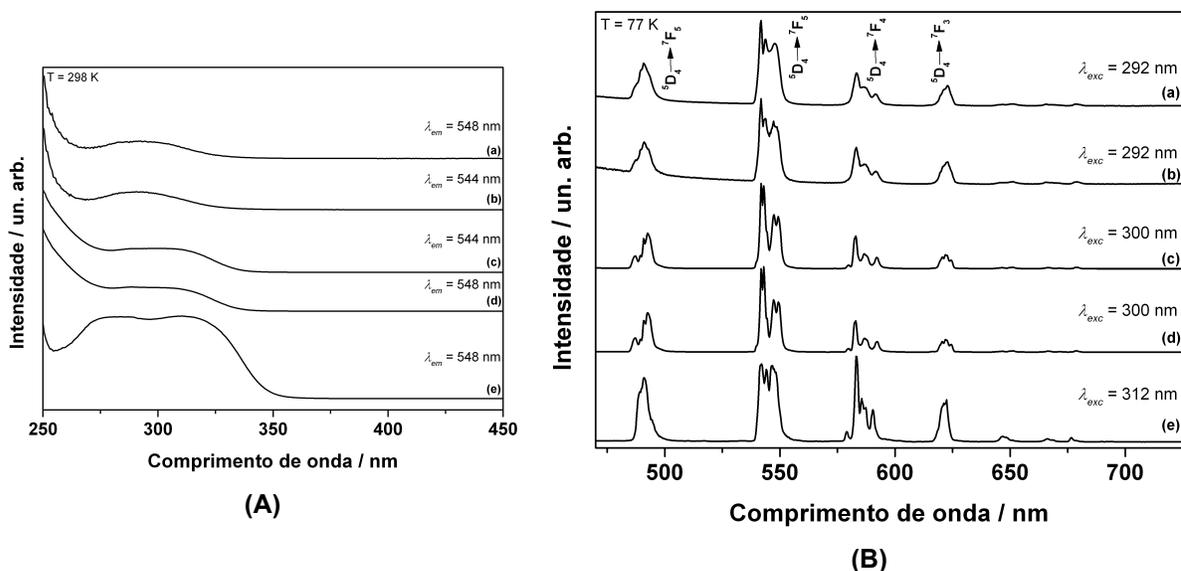


Figura 57. Espectros de excitação e de emissão dos complexos de térbio(III), obtidos em solução aquosa (pH ~7,4). (A) Espectros de excitação (B) Espectros de emissão. Em ambos os casos: (a) $K_3[Tb(dipicN_3)_3]$. (b) $Cs_3[Tb(dipicN_3)_3]$. (c) $K_3[Tb(dipicNH_2)_3]$. (d) $Cs_3[Tb(dipicNH_2)_3]$. (e) $[Tb(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$.

Todos os espectros de excitação dos complexos de európio(III) e térbio(III) neste conjunto ($[K_3[Eu(dipicN_3)_3]$, $Cs_3[Eu(dipicN_3)_3]$, $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$, $Cs_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ e $[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$, $K_3[Tb(dipicN_3)_3]$, $Cs_3[Tb(dipicN_3)_3]$, $K_3[Tb(dipicNH_2)_3]$, $Cs_3[Tb(dipicNH_2)_3]$ e $[Tb(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$, Figuras 56(A) e 57(A)) são dominados por bandas largas correspondentes a transições via ligante. O que mostra boa transferência de energia ligante \rightarrow metal.

Os espectros de emissão dos complexos de európio(III), Figura 56(B), apresentam todas as transições características do íon európio(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 4$). Comparando os espectros obtidos para os complexos $M_3[Eu(dipicN_3)_3]$ e $M_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ pode-se concluir que a mudança de contra íon não resulta em mudança de simetria local do íon európio(III), como observado por BRUNO et al., 2009; ADATI, 2010, provavelmente devido à grande semelhança entre interações químicas ligante – contra íon que possam distorcer a simetria pontual do íon európio(III). A mudança do substituinte na posição *para* do anel piridínico (caso dos complexos $M_3[Eu(dipicN_3)_3]$ e $M_3[Eu(dipicNH_2)_3]$, Figura 55) também não acarreta mudanças significativas na simetria pontual ocupada pelo íon európio(III) e nenhuma diferença entre as interações com o solvente, uma vez que os dois grupos, azida ($-N_3$) ou amino ($-NH_2$), interagem de maneira similar através de ligações de hidrogênio com a água. Já no espectro de emissão obtido para o complexo $[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$ pode-se observar que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ tem suas intensidades bem elevadas, sendo estas comparáveis à intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ o que pode indicar que o íon európio(III) ocupa um sítio de simetria mais elevada, quando comparado aos complexos contendo os ligantes $dipicN_3$ e $dipicNH_2$.

Os espectros de emissão dos complexos desta série, Figura 57(B), apresentam todas as emissões características do íon térbio(III) $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6 - 0$) sendo que as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2 - 0$) em alguns casos têm baixa intensidade. Para a maioria dos casos, a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ é dominante, exceto para o complexo $[Tb(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$ (Figura 57(B, e)), onde as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ tem intensidades comparáveis à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, o que pode ser efeito da elevada simetria pontual ao redor do íon térbio(III) neste complexo.

2.2 Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e razão assimétrica

Para o caso do íon térbio(III) não é possível estabelecer um valor numérico para a razão assimétrica devido à ausência de uma transição de dipolo magnético, pura, para ser utilizada como padrão. Uma possível solução para comparar as simetrias pontuais seria o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt utilizando o espectro de absorção do composto. Isto também não é possível devido à alta intensidade das absorções do ligante que encobrem as fracas absorções intra-configuracionais 4f-4f do íon térbio(III) localizadas na mesma região espectral.

Porém, para o íon európio(III) é possível a complementação a respeito da simetria pontual utilizando os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) e a razão assimétrica (R_{21}), Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros de Judd-Ofelt dos complexos de európio(III) calculados a partir do espectro de emissão.

Complexos	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	R_{21}
[Eu(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•3/2(H ₂ O)	9,9	7,1	4,9
[Eu(abse) ₃ (H ₂ O)]	8,9	12,9	3,9
[Eu(ppa) ₃]	3,4	0,8	1,6
[Eu(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O)	10,4	9,0	5,0
[Eu(4-cba) ₃]•2(H ₂ O)	13,4	15,4	6,5
[Eu(4-bba) ₃]•2,5(H ₂ O)	13,5	8,5	5,9
[Eu(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	8,9	8,4	4,1
[Eu(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	10,7	6,5	6,4
[Eu(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₂]	9,2	5,8	6,0
[Eu(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]	7,6	5,3	2,7
[Eu(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O)	6,6	12,5	3,2
K ₃ [Eu(dipicN ₃) ₃]	8,5	4,1	4,5
Cs ₃ [Eu(dipicN ₃) ₃]	10,9	4,2	5,2
K ₃ [Eu(dipicNH ₂) ₃]	11,2	4,9	5,3
Cs ₃ [Eu(dipicNH ₂) ₃]	10,9	4,8	5,7
[Eu(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃	4,5	6,1	2,1

O parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 está intimamente relacionado com a simetria pontual ao redor do íon európio(III) (MONTEIRO et al., 2011; RODRIGUES et al., 2012; FERREIRA et al., 2006), enquanto que o parâmetro Ω_4 se correlaciona com efeitos de rigidez do sistema e é influenciado pela simetria pontual ao redor do íon európio(III) (FERREIRA et al., 2006). De modo geral, analisando os valores obtidos, é possível afirmar que os complexos com maiores valores do parâmetro Ω_2 também possuem os maiores valores da razão assimétrica R_{21} , e vice versa, o que mostra que, de fato, este parâmetro se correlaciona diretamente com a simetria pontual. Na Figura 58 é mostrada a relação entre estes dois parâmetros na forma gráfica para melhor visualização.

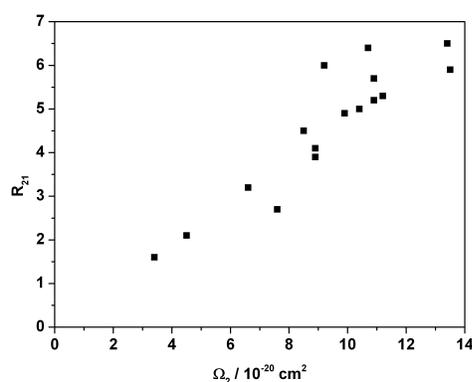


Figura 58. Valores do parâmetro R_{21} versus parâmetro de intensidade Ω_2 .

Iniciando as discussões pelos complexos contidos no grupo 1 ([Eu(bza)₃(H₂O)₂]•3/2(H₂O), [Eu(abse)₃(H₂O)] e [Eu(ppa)₃]) pode-se notar que tanto os complexos [Eu(bza)₃(H₂O)₂]•3/2(H₂O) e [Eu(abse)₃(H₂O)] possuem valores muito próximos do parâmetro Ω_2 e estes são maiores que os valores obtidos para o complexo [Eu(ppa)₃]. O íon európio(III) no complexo [Eu(ppa)₃], como já discutido anteriormente (discussão sobre os espectros de emissão, Figura 46(B)), deve ocupar um sítio de maior simetria quando comparado aos outros complexos deste grupo. Entre os complexos [Eu(bza)₃(H₂O)₂]•3/2(H₂O) e [Eu(abse)₃(H₂O)] pode ser feita uma análise em conjunto com os valores de Ω_2 e Ω_4 sendo assim possível notar que o valor do parâmetro Ω_4 para o complexo [Eu(abse)₃(H₂O)] é maior que o valor obtido para o complexo [Eu(bza)₃(H₂O)₂]•3/2(H₂O). Tal fato indica maior simetria para o

complexo $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$. Esta conclusão é suportada pelos valores de razão assimétrica obtidos (Tabela 18) os quais mostram que, de fato, o íon európio(III) no complexo $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ocupa um sítio de maior simetria.

A análise dos complexos do grupo 2 ($[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$) torna-se um pouco mais complicada uma vez que os halogênios na posição *para* do anel aromático podem estabelecer interações com unidades vizinhas através de interações halogênio – halogênio (DEIFEL; CAHILL, 2011), halogênio – hidrogênio (DESIRAJU, 2010) e/ou halogênio – π (WHEELER; BLOOM, 2014). Porém, pode-se notar que há uma tendência com relação à simetria pontual ocupada pelo íon európio(III) neste grupo. Os complexos $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$ apresentam valores muito próximos para o parâmetro Ω_2 e estes maiores que os valores obtidos para os complexos $[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Isto significa que os complexos contendo os ligantes 4-cba (ácido 4-clorobenzóico) e 4-bba (ácido 4-bromobenzóico), quando coordenados ao íon európio(III), promovem a formação de um sítio mais assimétrico em relação aos complexos contendo os ligantes 4-fba (ácido 4-fluorobenzóico) e 4-iba (ácido 4-iodobenzóico). Esta conclusão é suportada pelos maiores valores obtidos para a razão assimétrica R_{21} e confirmam a análise inicial feita para os desdobramentos do espectro de emissão (Figura 49(B)). No caso do parâmetro Ω_4 os complexos deste grupo apresentam aproximadamente os mesmos valores com exceção do complexo $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, que apresenta valor bem mais elevado para este parâmetro. Provavelmente deve haver neste complexo maior rigidez da cadeia quando comparado aos outros complexos desta série.

A análise dos complexos contidos no grupo 3 ($[\text{Eu}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(3\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(2,6\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$) mostra a importância da posição do átomo de cloro na simetria do sítio ocupado pelo íon európio(III). Observando os valores do parâmetro Ω_2 , juntamente com a razão assimétrica R_{21} , (Tabela 18) é possível concluir que nos complexos $[\text{Eu}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(3\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ o íon európio(III) ocupa sítio de simetria mais baixa, em relação aos outros dois complexos desta série ($[\text{Eu}(2,6\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$), devido aos altos valores destes parâmetros. Provavelmente a

proximidade do átomo de cloro ao grupo carboxilato gera algum tipo de impedimento estérico forçando o complexo a adquirir baixa simetria além de forçar número de coordenação igual a 7, corroborando com a discussão feita na análise do espectro de emissão (Figura 52(B)).

Como já discutido no espectro de emissão, os complexos $M_3[Eu(dipicN_3)_3]$ e $M_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ possuem simetrias pontuais bem próximas, o que fica claro quando analisados o parâmetro de intensidade Ω_2 e a razão assimétrica R_{21} (Tabela 18). Já quando se comparam os valores do parâmetro Ω_2 destes complexos ($M_3[Eu(dipicN_3)_3]$ e $M_3[Eu(dipicNH_2)_3]$) com os valores obtidos para o complexo $[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$ pode-se observar que os valores deste parâmetro são mais baixos para o complexo $[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$. Portanto, o íon európio(III) no complexo $[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$ ocupa um sítio de simetria mais elevado, fato este confirmado pelos baixos valores dos parâmetros Ω_2 e R_{21} . Provavelmente devido à maior rigidez da estrutura e efeitos estéricos o complexo contendo o ligante $pyboxNH_2$ é forçado a uma maior simetria que também é evidenciada pelo alto valor do parâmetro Ω_4 .

2.3 Energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$

Além das informações estruturais que podem ser obtidas a partir do espectro de emissão, também é possível estabelecer uma escala comparativa de covalência quando se analisa o valor do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (FREY; HORROCKS, 1995; MALTA et al., 2002; CARLOS et al., 2005). Para este propósito, o espectro de emissão desta transição foi obtido no intervalo espectral compreendido entre 576 – 583 nm, dependendo de cada complexo, a ~77 K e com incremento igual a 0,01 nm, Figura 59.

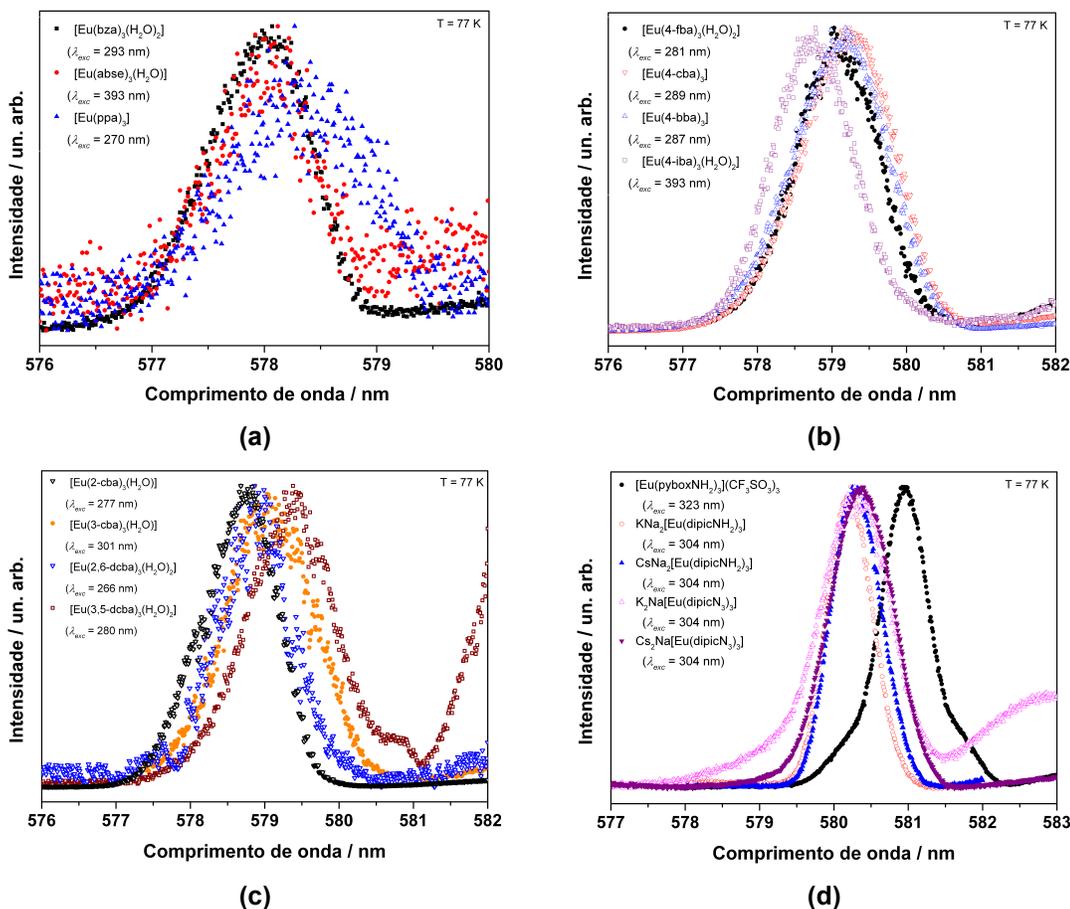


Figura 59. Espectros de emissão de alta resolução da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ obtidos a ~ 77 K. (a) Complexos $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$. (b) Complexos $[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. (c) Complexos $[\text{Eu}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(3\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(2,6\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. (d) Complexos $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]$, $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]$, $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$, $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$ e $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

Os valores obtidos para o baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19. Valores do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dos complexos de európio(III).

Complexos	$E (^5D_0 \rightarrow ^7F_0) / \text{cm}^{-1}$
$[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,5(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}$	17.270
$[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]^{\text{a}}$	17.248
$[\text{Eu}(\text{ppa})_3]^{\text{a}}$	17.267
$[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}$	17.270
$[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}$	17.266
$[\text{Eu}(4\text{-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}$	17.269
$[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{\text{a}}$	17.278
$[\text{Eu}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]^{\text{a}}$	17.282
$[\text{Eu}(3\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{\text{a}}$	17.276
$[\text{Eu}(2,6\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{\text{a}}$	17.270
$[\text{Eu}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}$	17.261
$\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{\text{b}}$	17.235
$\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{\text{b}}$	17.231
$\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{\text{b}}$	17.235
$\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{\text{b}}$	17.232
$[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3^{\text{b}}$	17.213

a – obtidos no estado sólido. b – obtidos em solução aquosa (pH ~7,4).

Os valores dos baricentros desta transição (Tabela 19) em função do ligante são mostrados na Figura 60.

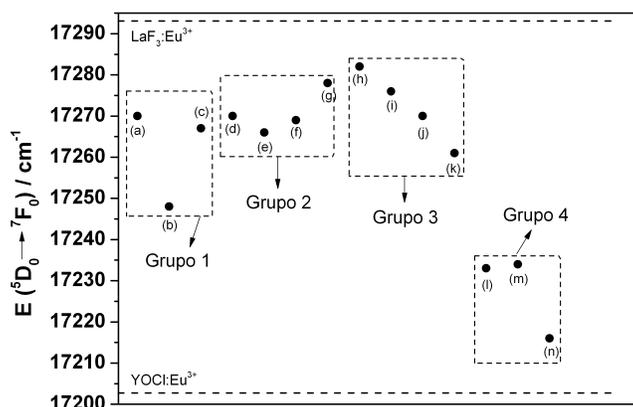


Figura 60. Valor do baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em função do ligante utilizado. As linhas tracejadas correspondentes ao $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ e ao $\text{YOCl}:\text{Eu}^{3+}$ correspondem aos sistemas com menor e maior grau de covalência, respectivamente. Grupo 1: (a) $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$; (b) $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$. Grupo 2: (c) $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$; (d) $[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$; (e) $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$; (f) $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$; (g) $[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Grupo 3: (h) $[\text{Eu}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$; (i) $[\text{Eu}(3\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; (j) $[\text{Eu}(2,6\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$; (k) $[\text{Eu}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. Grupo 4: (l) $\text{M}_3[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]$; (m) $\text{M}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$; (n) $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

O diagrama de energia mostrado na Figura 60 deixa mais claro os limites de maior ($\text{YOCl}:\text{Eu}^{3+}$; 17.203 cm^{-1}) e menor ($\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$; 17.293 cm^{-1}) grau de covalência e a influência do ligante na covalência da ligação Eu – L. Complexos contendo ligantes que se ligam exclusivamente por grupos carboxilato formam ligações com maior caráter iônico devido à elevada dureza dos átomos de oxigênio. Porém, a introdução de grupos elétron doadores no anel aromático ou no grupo ligante promovem aumento da disponibilidade eletrônica para a ligação Eu – L, o que resulta no aumento do pequeno grau de covalência desta ligação. Pode-se notar que a substituição do átomo de carbono no grupo carboxilato pelo átomo de selênio, no ligante abse, o qual possui um par eletrônico disponível, provoca aumento no grau de covalência da ligação Eu – O quando comparado ao ligante contendo o grupo carboxilato (Tabela 19 e Figura 60). Provavelmente, o par eletrônico livre do átomo de selênio deve contribuir de alguma maneira para a covalência da ligação química Eu – O. Este mesmo aumento não é observado quando se substitui o átomo de carbono por fósforo no ligante ppa, pois não há par eletrônico livre no átomo de fósforo. A adição de haletos ao anel aromático também influencia a covalência, especialmente quando se introduzem átomos de cloro no anel (como por exemplo no caso do ligante 4-cba), os quais são π doadores. Porém, a posição e a quantidade em que este átomo é adicionado é de suma

importância. Quanto mais átomos de cloro adicionados maior é o efeito sob a covalência. Porém, se estes átomos estão localizados nas posições 2,6 (*orto*) do anel (ligante 2,6-dcba – [Eu(2,6-dcba)₃(H₂O)₂]) o efeito é menor quando comparado a substituição nas posições 3,5 (*meta*) (ligante 3,5-dcba - [Eu(3,5-dcba)₃(H₂O)₂](H₂O)) ou mesmo um único átomo adicionado na posição 4 (*para*) (ligante 4-cba - [Eu(4-cba)₃](H₂O)). A adição na posição 2,6 gera incremento menor da covalência, pois o efeito estérico dos átomos de cloro faz com que o anel esteja fora do plano do grupo carboxilato o que não ocorre quando se tem a adição na posição 3,5. De maneira geral, grupos carboxilato formam ligações predominantemente mais iônicas com lantanídeos(III) que podem vir a ter pequena porcentagem de covalência quando se alteram átomos do ligante ou se adicionam à sua estrutura grupos doadores de densidade eletrônica.

Já a série de complexos contendo os ligantes dipicN₃, dipicNH₂ e pyboxNH₂ possui energia do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ bem inferior quando comparada aos valores obtidos para os complexos contendo ligantes do tipo carboxilato (Tabela 19 e Figura 60) o que indica aumento do grau de covalência. O aumento, que tem como consequência o deslocamento da energia desta transição para o vermelho, provavelmente deve-se ao fato da presença do átomo de nitrogênio na coordenação o qual é uma base de Pearson mais mole quando comparado ao oxigênio. Outro fator que também pode ser importante no aumento da covalência é a estrutura que estes ligantes possuem (Figura 55), ou seja, a coordenação do metal é feita diretamente pela porção mais rica em elétrons do ligante (anel piridínico), o que deve facilitar a disponibilidade de elétrons para a ligação Eu – L. Pode-se notar que a modificação do substituinte na posição *para* do anel piridínico, caso dos ligantes dipicN₃ e dipicNH₂ (Figura 55), assim como o contra íon não altera significativamente a covalência da ligação química Eu – L. O complexo [Eu(pyboxNH₂)₃](CF₃SO₃)₃ é o que apresenta ligação com mais alto grau de covalência entre todos os complexos. Provavelmente, a coordenação exclusivamente por átomos de nitrogênio é a responsável por este aumento, uma vez que o nitrogênio é uma base de Pearson mais mole.

2.4 Tempo de vida de emissão dos complexos de európio(III) e térbio(III)

As curvas de decaimento de emissão dos complexos de európio(III) (Figuras 61(a), 62(a), 63(a) e 64(a)), bem como a linearização das mesmas (Figuras 61(b), 62(b), 63(b) e 64(b)) foram obtidas para determinação do tempo de vida de emissão do nível excitado 5D_0 do íon európio(III) com intenção de calcular a eficiência quântica dos complexos e verificar a presença de um ou mais sítios emissores nos complexos.

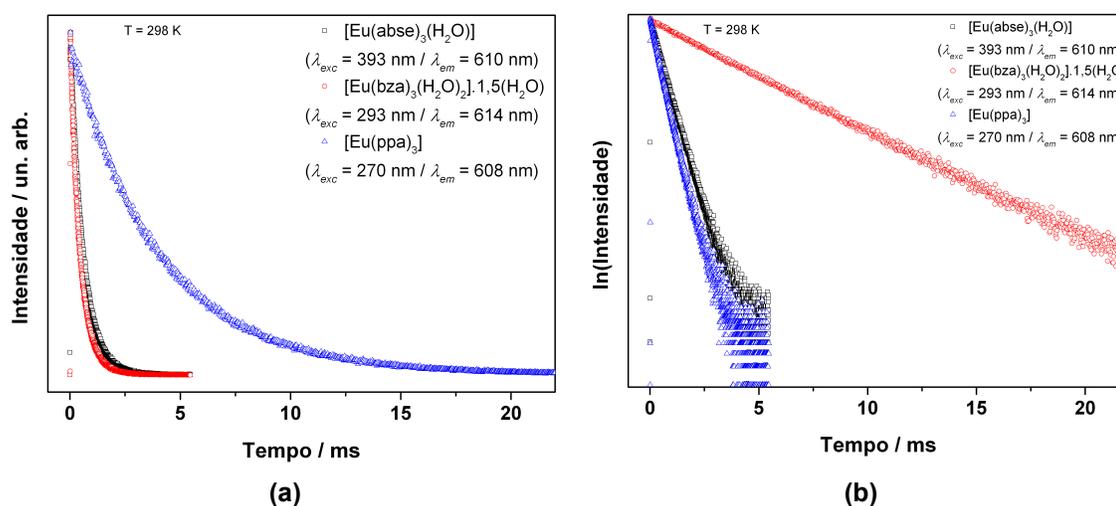


Figura 61. Curvas de decaimento de emissão do nível 5D_0 do íon európio(III) para os complexos [Eu(bza)₃(H₂O)₂·3/2(H₂O)], [Eu(abse)₃(H₂O)] e [Eu(ppa)₃] no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.

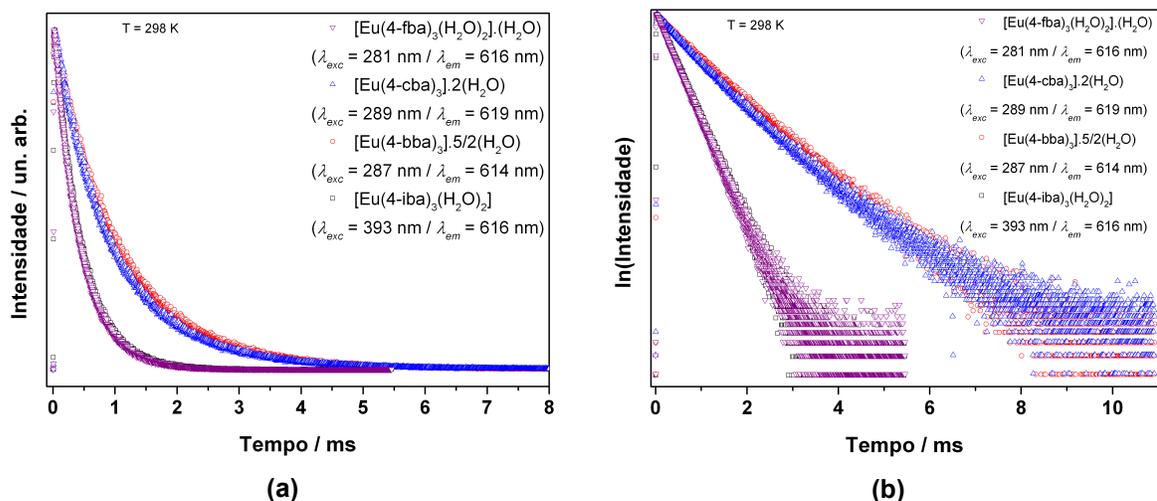


Figura 62. Curvas de decaimento de emissão do nível emissor 5D_0 do íon európio(III) para os complexos $[\text{Eu}(\text{4-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{4-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{4-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.

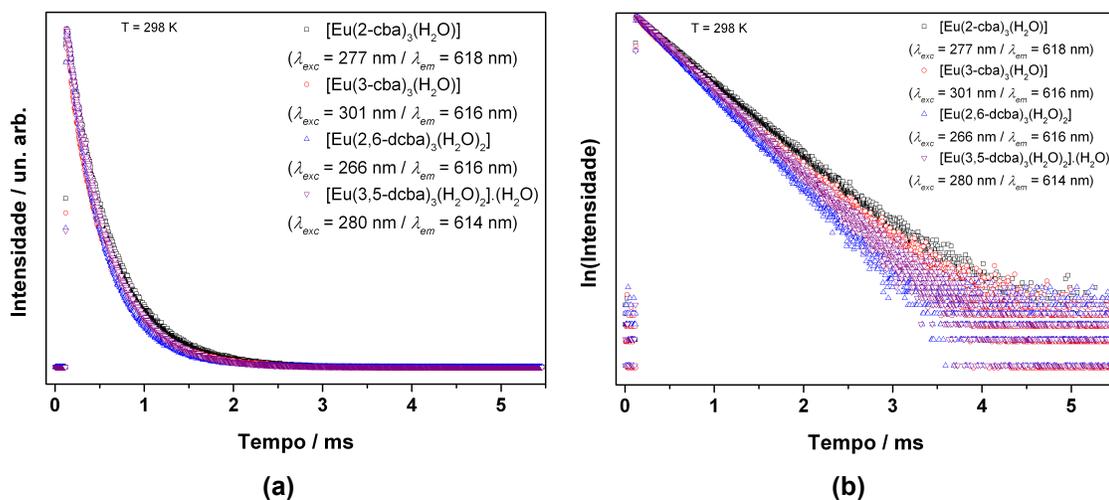


Figura 63. Curvas de decaimento de emissão do nível 5D_0 do íon európio(III) para os complexos $[\text{Eu}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{3,5-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.

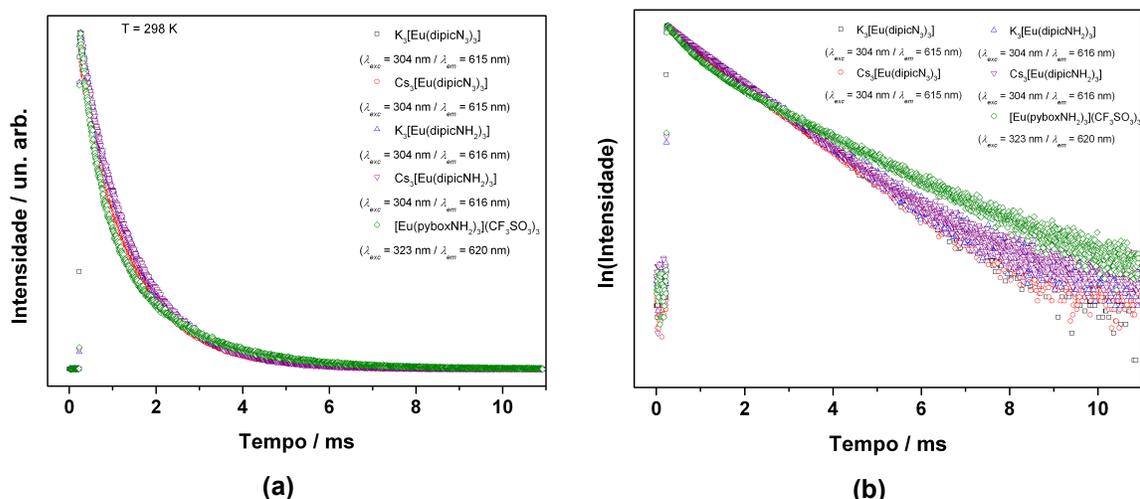


Figura 64. Curvas de decaimento de emissão do nível 5D_0 do íon európio(III) para os complexos $K_3[Eu(dipicN_3)_3]$, $Cs_3[Eu(dipicN_3)_3]$, $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$, $Cs_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ e $[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$ obtidas em solução aquosa (pH $\sim 7,4$). (a) Decaimento exponencial (b) Linearização da curva de decaimento.

Os valores dos tempos de vida de emissão obtidos pelo ajuste exponencial da curva de decaimento são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20. Tempo de vida de emissão do nível 5D_0 do íon európio(III) obtido pelo ajuste exponencial das curvas de decaimento dos complexos de európio(III).

Complexo	τ / ms	Complexo	τ / ms
$[Eu(bza)_3(H_2O)_2] \cdot 3/2(H_2O)$	$0,447 \pm 0,003$	$[Eu(3-cba)_3(H_2O)_2]$	$0,451 \pm 0,005$
$[Eu(abse)_3(H_2O)]$	$0,582 \pm 0,008$	$[Eu(2,6-dcba)_3(H_2O)_2]$	$0,411 \pm 0,001$
$[Eu(ppa)_3]$	$4,064 \pm 0,008$	$[Eu(3,5-dcba)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$	$0,452 \pm 0,001$
$[Eu(4-fba)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$	$0,421 \pm 0,002$	$K_3[Eu(dipicN_3)_3]$	$1,19 \pm 0,013$
$[Eu(4-cba)_3] \cdot 2(H_2O)$	$1,006 \pm 0,007$	$Cs_3[Eu(dipicN_3)_3]$	$1,21 \pm 0,06$
$[Eu(4-bba)_3] \cdot 2,5(H_2O)$	$1,02 \pm 0,02$	$K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$	$1,214 \pm 0,001$
$[Eu(4-iba)_3(H_2O)_2]$	$0,433 \pm 0,003$	$Cs_3[Eu(dipicNH_2)_3]$	$1,197 \pm 0,004$
$[Eu(2-cba)_3(H_2O)]$	$0,503 \pm 0,001$	$[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$	$0,443 \pm 0,004 /$ $1,752 \pm 0,004$

Para complexos de európio(III) sabe-se que o tempo de vida é dependente de rotas não radiativas oriundas de osciladores N – H, O – H e C – H próximas ao centro metálico (BÜNZLI; ELISEEVA, 2011; ZHENG et al., 2002). Este fato justifica o maior tempo de vida para os complexos anidros, em seguida, para os complexos contendo

uma molécula de água na esfera de coordenação e, por último, para os que contém duas (Tabela 20). Em alguns casos os valores obtidos para complexos contendo somente uma molécula de água na esfera de coordenação é muito próximo de alguns complexos contendo duas. Dentre os complexos anidros o valor do tempo de vida apresenta certa dependência do tipo de ligante sendo que o complexo [Eu(ppa)₃] apresenta valor de tempo de vida do nível excitado ⁵D₀ mais elevado que os complexos anidros. O alto tempo de vida do nível excitado quando ligantes do tipo fosfinatos estão presentes também observado para os complexos [Eu(dpp)₃] e [Gd(dpp)₃] (dpp = difenilfosfinato) dopado com európio (STUCCHI et al., 1998; SCARPARI; STUCCHI, 2001). Provavelmente devido à alta simetria ao redor do íon lantanídeo o que torna a transição mais proibida, além da ausência de água na primeira esfera de coordenação. Os complexos K₃[Eu(dipicN₃)₃], Cs₃[Eu(dipicN₃)₃], K₃[Eu(dipicNH₂)₃], Cs₃[Eu(dipicNH₂)₃] e [Eu(pyboxNH₂)₃](CF₃SO₃)₃ possuem tempo de vida de emissão do nível ⁵D₀ relativamente elevado, apesar de terem sido obtidos em solução aquosa. Este fato mostra que estes ligantes são capazes de saturar a esfera de coordenação do íon lantanídeo e de protegê-lo da coordenação de moléculas do solvente. Para o complexo [Eu(pyboxNH₂)₃](CF₃SO₃)₃ foram obtidos dois valores de tempo de vida sendo um menor (0,443 ± 0,004) e outro maior (1,746 ± 0,004). Este fato pode indicar que, em solução aquosa, há a formação de duas espécies sendo que uma delas não possui água na esfera de coordenação (tempo de vida mais longo) e a outra possui pelo menos uma molécula de água na esfera de coordenação (tempo de vida menor).

As curvas de decaimento de emissão dos complexos de térbio(III) (Figuras 65(a), 66(a), 67(a) e 68(a)), bem como a linearização das mesmas (Figuras 65(b), 66(b), 67(b) e 68(b)) foram obtidas para determinação do tempo de vida de emissão do nível excitado ⁵D₄ do íon térbio(III) com para verificar a presença de um ou mais sítios emissores nos complexos.

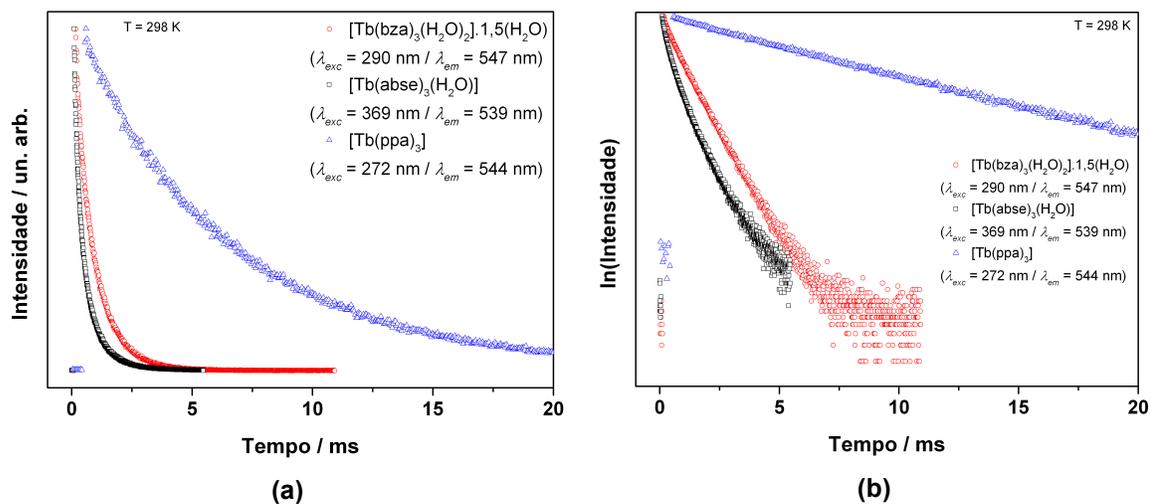


Figura 65. Curvas de decaimento de emissão do nível 5D_4 do íon térbio(III) para os complexos [Tb(bza)₃(H₂O)₂].1/2(H₂O), [Tb(abse)₃(H₂O)] e [Tb(ppa)₃] no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.

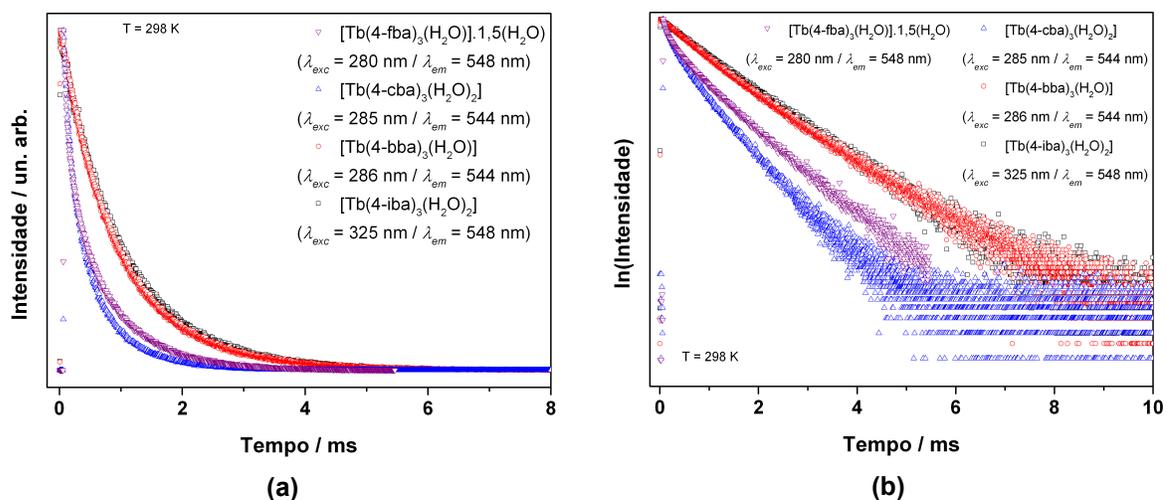


Figura 66. Curvas de decaimento de emissão do nível emissor 5D_4 do íon térbio(III) para os complexos [Tb(4-fba)₃(H₂O)].1/2(H₂O), [Tb(4-cba)₃(H₂O)₂], [Tb(4-bba)₃(H₂O)] e [Tb(4-iba)₃(H₂O)₂] no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.

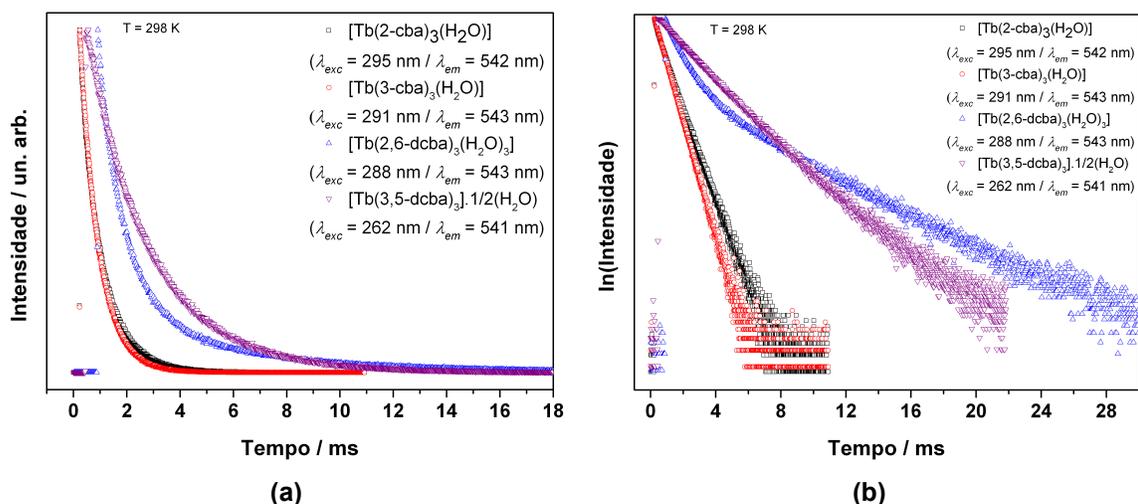


Figura 67. Curvas de decaimento de emissão do nível 5D_4 do íon térbio(III) para os complexos $[Tb(2-cba)_3(H_2O)]$, $[Tb(3-cba)_3(H_2O)_3]$, $[Tb(2,6-dcba)_3(H_2O)_3]$ e $[Tb(3,5-dcba)_3] \cdot 1/2(H_2O)$ no estado sólido. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.

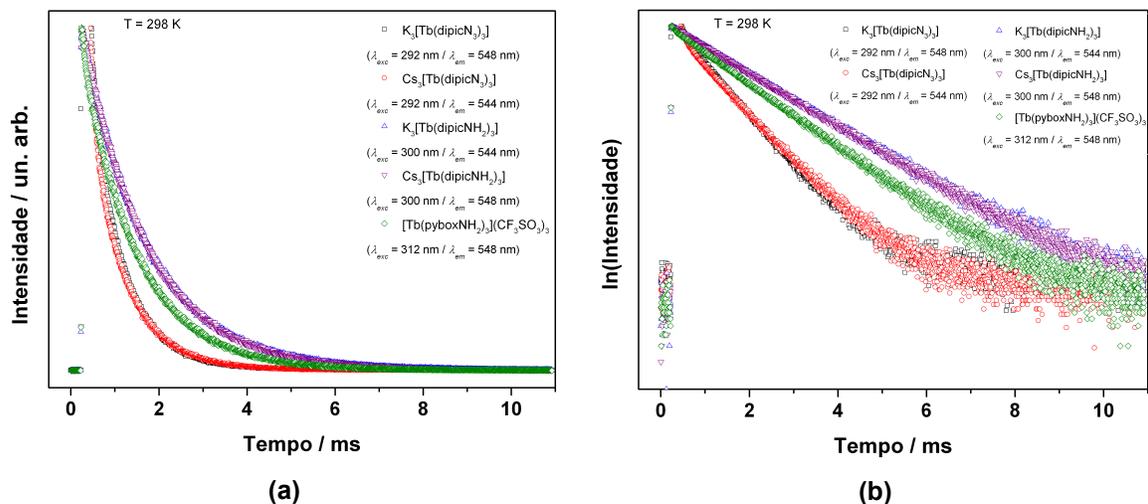


Figura 68. Curvas de decaimento de emissão do nível 5D_4 do íon térbio(III) para os complexos $K_3[Tb(dipicN_3)_3]$, $Cs_3[Tb(dipicN_3)_3]$, $K_3[Tb(dipicNH_2)_3]$, $Cs_3[Tb(dipicNH_2)_3]$ e $[Tb(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$ em solução aquosa (pH $\sim 7,4$). (a) Decaimento exponencial (b) Linearização da curva de decaimento.

Os valores dos tempos de vida obtidos através do ajuste exponencial da curva de decaimento são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21. Valores dos tempos de vida de emissão do nível 5D_4 do íon térbio(III) obtidos pelo ajuste exponencial das curvas de decaimento dos complexos de térbio(III).

Complexos	τ / ms	Complexos	τ / ms
[Tb(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•1/2(H ₂ O)	0,828 ± 0,007	[Tb(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₃]	0,707 ± 0,001
[Tb(abse) ₃ (H ₂ O)]	0,76 ± 0,03	[Tb(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,941 ± 0,026
[Tb(ppa) ₃]	6,431 ± 0,03	[Tb(3,5-dcba) ₃]•1/2(H ₂ O)	2,359 ± 0,012
[Tb(4-fba) ₃ (H ₂ O)]•1/2(H ₂ O)	0,966 ± 0,003	K ₃ [Tb(dipicN ₃) ₃]	0,79 ± 0,012
[Tb(4-cba) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,888 ± 0,004	Cs ₃ [Tb(dipicN ₃) ₃]	0,833 ± 0,006
[Tb(4-bba) ₃ (H ₂ O)]	0,623 ± 0,006	K ₃ [Tb(dipicNH ₂) ₃]	1,477 ± 0,001
[Tb(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,80 ± 0,01	Cs ₃ [Tb(dipicNH ₂) ₃]	1,465 ± 0,003
[Tb(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	0,884 ± 0,004	[Tb(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃	1,250 ± 0,003

Para o caso do íon térbio(III) o tempo de vida de emissão do nível 5D_4 sofre menor influência, quando comparado ao íon európio(III), de osciladores N – H, O – H e/ou C – H devido ao maior valor da diferença de energia entre os níveis 7F_J e o nível 5D_4 . Destaca-se novamente o elevado valor de tempo de vida de emissão do nível 5D_4 para o complexo [Tb(ppa)₃]. O alto tempo de vida de emissão deste complexo pode ser atribuído à elevada simetria ao redor do íon térbio(III). O complexo [Tb(3,5-dcba)₃]•1/2(H₂O), que também é um complexo sem moléculas de água na primeira esfera de coordenação, possui o segundo maior tempo de vida de emissão do nível 5D_4 obtido neste trabalho. Para este complexo foram obtidas as curvas de decaimento do nível 5D_4 com excitação centrada em 408 nm e 490 nm (transição $^5D_4 \leftarrow ^7F_6$), para tentar elucidar a natureza da transição em 408 nm (Figura 53(A, d)). Foram obtidos dois valores de tempos de vida: 2,547 ± 0,063 ms e 1,251 ± 0,101 ms para excitação em 408 nm. Para excitação em 490 nm também foram obtidos dois valores: 2,668 ± 0,044 ms e 1,184 ± 0,089 ms, Figura 69. Estes dados mostram que o valor de tempo de vida mais alto é próximo ao valor obtido com excitação centrada em 265 nm (2,359 ± 0,012 ms, Tabela 21) enquanto que o segundo tempo de vida é praticamente metade do valor obtido para o maior tempo de vida, indicando que quando excitado em 408 nm ou em 490 nm há dois tipos de decaimento sendo que um deles possui um canal de desativação que não existe quando excitado em 265 nm.

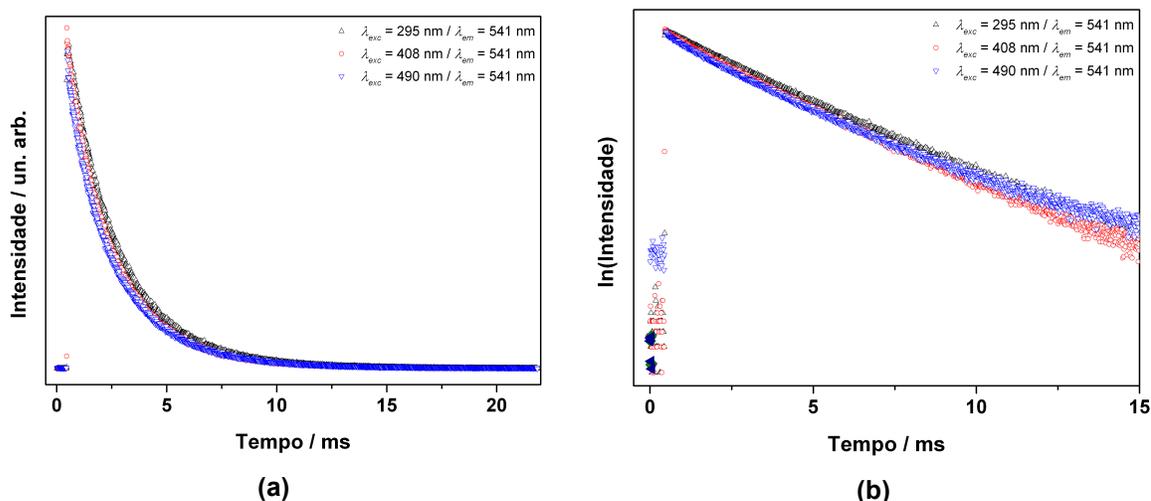


Figura 69. Curvas de decaimento de emissão do nível 5D_4 do íon térbio(III) no complexo $[Tb(3,5-dcba)_3] \cdot 1/2(H_2O)$ no estado sólido, com excitação centrada em 295; 408 ou 490 nm. (a) Decaimento exponencial. (b) Linearização da curva de decaimento.

Na tentativa de elucidar um possível mecanismo para justificar a obtenção de dois tempos de vida para o nível emissor 5D_4 do íon térbio no caso do complexo $[Tb(3,5-dcba)_3] \cdot 1/2(H_2O)$ quando excitado somente em 408 e 490 nm foi obtido o espectro a ~ 298 K (Figura 70) e comparado ao espectro obtido a ~ 77 K (Figura 53 (B, d)).

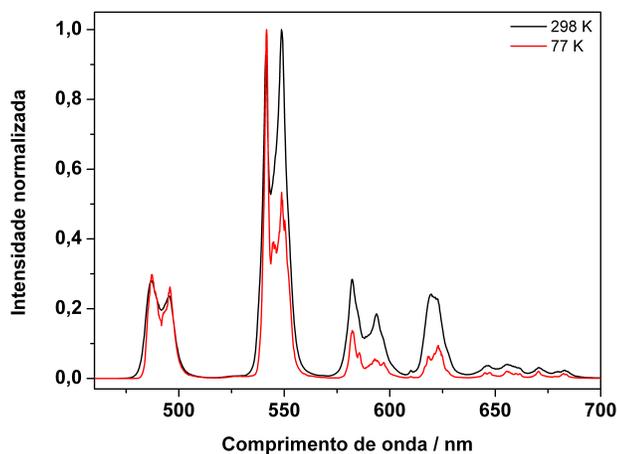


Figura 70. Espectros de emissão obtidos a ~ 298 e ~ 77 K do complexo $[Tb(3,5-dcba)_3] \cdot 1/2(H_2O)$.

Nota-se que o abaixamento da temperatura faz com que a transição oriunda do nível 5D_4 para um dos estados Stark do nível 7F_5 tem sua intensidade elevada

enquanto que o outro, de menor energia, tem sua intensidade diminuída o que pode significar que o nível 7F_5 é populado termicamente neste complexo. A população térmica explica a banda de excitação em ~ 408 nm (Figuras 53 (A, d) e 54) que é referente à transição ${}^5D_3 \leftarrow {}^7F_5$ e não uma excitação via tripleto do ligante. Supondo que o nível 7F_5 é populado termicamente neste complexo ($[\text{Tb}(3,5\text{-dcba})_3] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$) é possível propor um diagrama de energia com as possíveis rotas de excitação, desativação e transferência de energia, Figura 71.

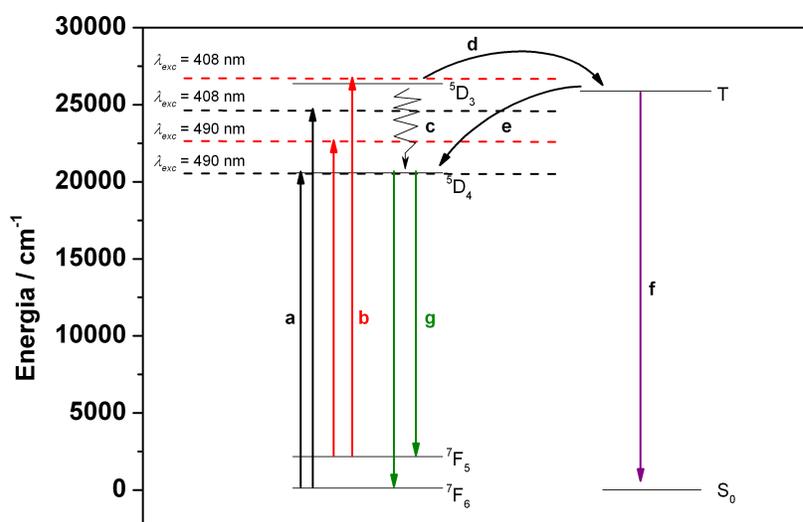


Figura 71. Diagrama de energia contendo os níveis 5D_3 , 5D_4 , 7F_5 e 7F_6 do íon térbio(III) e o nível tripleto do ligante 3,5-dcba (ácido 3,5-diclorobenzóico) no complexo $[\text{Tb}(3,5\text{-dcba})] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$. Processos a e b: absorção de energia; c: decaimento não radiativo ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$; d: transferência de energia ${}^5D_3 \rightarrow T$; e: transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_4$; f: decaimento $T \rightarrow S_0$ (fosforescência); g: decaimento radiativo ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$.

No diagrama mostrado na Figura 71 fica mais claro que a banda de excitação em ~ 408 nm só pode existir se o nível 7F_5 estiver populado termicamente. Uma vez excitado em ~ 408 nm o nível 5D_3 pode decair não radiativamente para o nível emissor 5D_4 ou transferir a energia para o nível tripleto do ligante. A energia transferida para o nível tripleto do ligante pode popular o nível 5D_4 ou decair para o nível singleto fundamental (S_0). Portanto, o nível 5D_4 está sendo populado através de dois caminhos: pelo decaimento não radiativo ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ e pela rota $T \rightarrow {}^5D_4$. Uma vez que o nível 5D_4 é populado pode haver retro transferência de energia para o nível tripleto do ligante ou decaimento radiativo através das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$. Portanto, os dois

valores de tempo de vida para este complexo só são observados quando se excita em 408 ou 490 nm, pois quando a excitação é feita nestes comprimentos de onda há maior acesso as rotas de desativação do nível emissor.

O número de moléculas de água presentes na esfera de coordenação dos complexos pode ser correlacionado com o tempo de vida de emissão segundo a Equação 37 (SUPKOWSKI; HORROCKS, 2002).

$$q = A \cdot \left(\frac{1}{\tau_{H2O}} - \frac{1}{\tau_{D2O}} - \alpha \right)$$

Equação 37

onde: $A = 1,11$ e $\alpha = 0,35$ para o íon európio(III) e $A = 4,2$ e $\alpha = 0$ para o íon térbio(III) (SUPKOWSKI; HORROCKS, 2002); τ_{H2O} é o valor do tempo de vida do nível excitado do complexo em água (ou no estado sólido) e τ_{D2O} é o valor do tempo de vida do nível excitado do complexo em água deuterada que pode ser substituído pelo valor de τ_{rad} , no caso dos complexos de európio(III), Equação 38.

$$q = A \cdot \left(\frac{1}{\tau_{H2O}} - \frac{1}{\tau_{rad}} - \alpha \right)$$

Equação 38

Para os complexos cuja espectroscopia foi feita em solução aquosa ($K_3[Eu(dipicN_3)_3]$, $Cs_3[Eu(dipicN_3)_3]$, $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$, $Cs_3[Eu(dipicNH_2)_3]$, $[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$, $K_3[Tb(dipicN_3)_3]$, $Cs_3[Tb(dipicN_3)_3]$, $K_3[Tb(dipicNH_2)_3]$, $Cs_3[Tb(dipicNH_2)_3]$ e $[Tb(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$) o tempo de vida de emissão foi obtido em água deuterada (Figuras 72 e 73). Enquanto que para os outros complexos de európio(III) foi utilizado o valor de τ_{rad} .

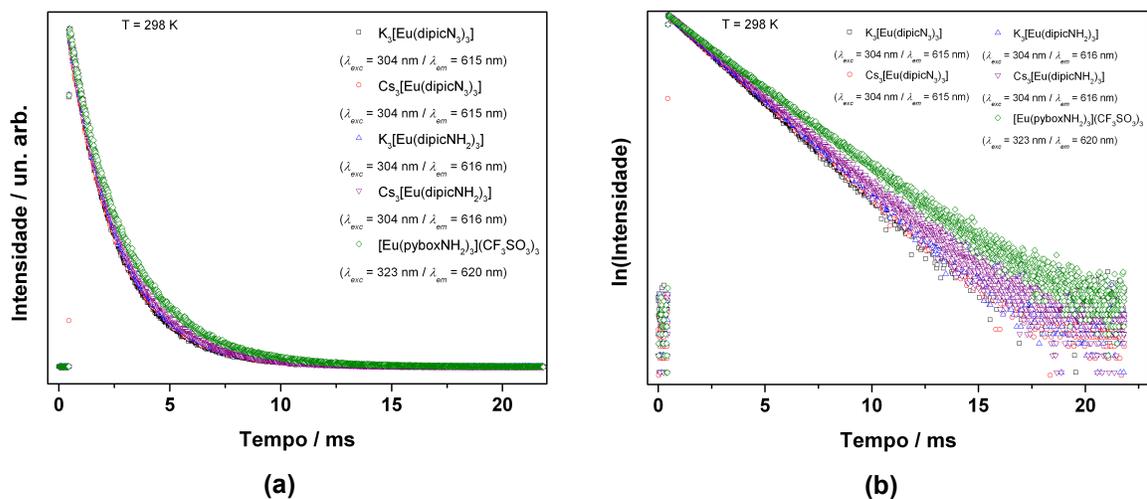


Figura 72. Curvas de decaimento de emissão do nível 5D_0 do íon európio(III) obtidos em água deuterada (pH \sim 7,4) (a) Decaimento exponencial dos complexos de európio(III). (b) Linearização da curva de decaimento exponencial dos complexos de európio(III).

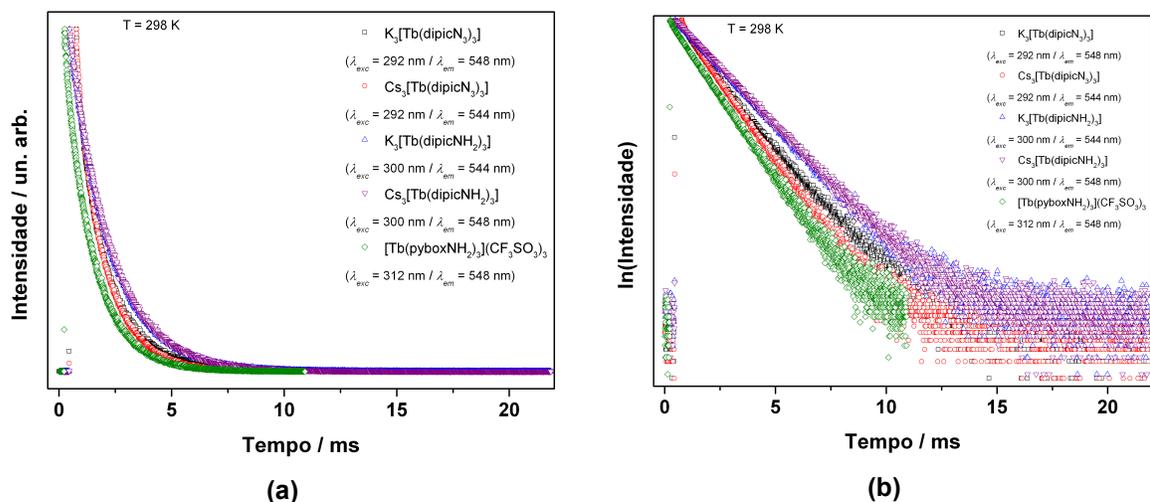


Figura 73. Curvas de decaimento de emissão do nível 5D_4 do íon térbio(III) obtidos em água deuterada (pH \sim 7,4). (a) Decaimento exponencial dos complexos de térbio(III). (b) Linearização da curva de decaimento exponencial dos complexos de térbio(III).

Os valores dos tempos de vida de emissão dos níveis 5D_0 , do íon európio(III), e 5D_4 , do íon térbio(III), obtidos em água deuterada e o número de moléculas de águas coordenadas (q) são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22. Valores do número de moléculas de água coordenadas (q) e dos tempos de vida de emissão dos níveis 5D_0 , do íon európio(III), e 5D_4 , do íon térbio(III) obtidos a ~ 298 K em água deuterada (pH $\sim 7,4$).

Complexos	τ_{D2O} / ms	q	Complexos	τ_{D2O} / ms	q
$K_3[Eu(dipicN_3)_3]$	$2,183 \pm 0,001$	0,1	$K_3[Tb(dipicN_3)_3]$	$1,580 \pm 0,091$	2,7
$Cs_3[Eu(dipicN_3)_3]$	$2,270 \pm 0,005$	0,1	$Cs_3[Tb(dipicN_3)_3]$	$1,306 \pm 0,034$	1,8
$K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$	$2,282 \pm 0,002$	0,1	$K_3[Tb(dipicNH_2)_3]$	$1,771 \pm 0,005$	0,5
$Cs_3[Eu(dipicNH_2)_3]$	$2,333 \pm 0,006$	0,1	$Cs_3[Tb(dipicNH_2)_3]$	$1,796 \pm 0,003$	0,5
$[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$	$2,612 \pm 0,002$	$1,7 / 0$	$[Tb(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$	$1,263 \pm 0,008$	0,0

Para os complexos de európio(III), cuja espectroscopia foi realizada no estado sólido, o número de moléculas de água coordenadas (q) foi calculado utilizando o valor de τ_{rad} e a Equação 38, Tabela 23.

Tabela 23. Número de moléculas de água coordenadas ao lantanídeo (q) para os complexos de európio(III) cuja espectroscopia foi realizada no estado sólido.

Complexos	q	Complexos	q
$[Eu(bza)_3(H_2O)_2] \cdot 3/2(H_2O)$	1,9	$[Eu(4-iba)_3(H_2O)_2]$	1,8
$[Eu(abse)_3(H_2O)]$	1,3	$[Eu(2-cba)_3(H_2O)]$	1,5
$[Eu(ppa)_3]$	0	$[Eu(3-cba)_3(H_2O)_2]$	1,3
$[Eu(4-fba)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$	2,4	$[Eu(2,6-dcba)_3(H_2O)_2]$	2,0
$[Eu(4-cba)_3] \cdot 2(H_2O)$	0	$[Eu(3,5-dcba)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$	1,8
$[Eu(4-bba)_3] \cdot 2,5(H_2O)$	0,1		

Considerando que o erro do cálculo utilizando a equação é de 0,5 (SUPKOWSKI; HORROCKS, 2002), há boa concordância entre os valores obtidos e o valor determinado experimentalmente utilizando microanálise de carbono e hidrogênio, titulação complexométrica (Tabela 39) e análise termogravimétrica (Tabela 38), o que mostra a forte dependência do tempo de vida do nível excitado do íon európio(III) com a presença de moléculas de água coordenadas.

Os valores obtidos na Tabela 22 mostram que de fato o menor valor do tempo de vida do nível excitado obtido para o complexo $[Eu(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$ deve-se a formação de duas espécies em solução aquosa: uma delas com duas moléculas de

água na esfera de coordenação (tempo de vida menor, Tabela 20) enquanto a outra anidra (tempo de vida maior, Tabela 20).

Os valores da taxa de emissão radiativa (A_{rad}) foram obtidos a partir dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt de acordo com a Equação 28. Este mesmo parâmetro (A_{rad}) também pode ser obtido pelas áreas das transições de acordo com a Equação 29. Ambos os métodos, parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e áreas integradas, fornecem valores bem próximos para a taxa de emissão radiativa sendo que a diferença entre os dois métodos é por volta de 10 % (WERTS; JUKES; VERHOEVEN, 2002; MONTEIRO; FORMIGA; SIGOLI, 2014). A taxa de emissão radiativa aumenta conforme a diminuição da simetria ao redor do íon európio(III) e ausência de rotas não radiativas. Estes fatores também promovem aumento da eficiência quântica (η) que indica o máximo valor possível que o rendimento quântico de um composto pode atingir. Como esperado, os complexos com ausência de moléculas de água coordenadas ([Eu(ppa)₃], [Eu(4-cba)₃]•2(H₂O), K₃[Eu(dipicN₃)₃], Cs₃[Eu(dipicN₃)₃], K₃[Eu(dipicNH₂)₃], Cs₃[Eu(dipicNH₂)₃] e [Eu(pyboxNH₂)₃](CF₃SO₃)₃) apresentam maiores valores de eficiência quântica o que pode ou não ser traduzido em um alto valor de rendimento quântico (Tabela 24), pois o valor do rendimento quântico irá depender de todos os processos de transferência de energia desde a excitação, transferência de energia e emissão. O rendimento quântico (Φ) determina o quão eficiente é a emissão de um composto. No caso dos compostos no estado sólido o rendimento quântico foi medido utilizando esfera de integração e excitação centrada na transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ (Φ_{Eu}^{Eu}). Já para os complexos em solução os valores de rendimento quântico foram obtidos utilizando o método comparativo e excitação na banda do ligante (Φ_L^{Eu}), Tabela 24.

Tabela 24. Valores da taxa de emissão radiativa (A_{rad}), eficiência quântica (η), rendimento quântico (Φ) e eficiência de sensibilização (η_{sens}) dos complexos de európio(III).

Complexos	A_{rad} / s^{-1}	$\eta / \%$	$\Phi / \%$	$\eta_{sens} / \%$
[Eu(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•3/2(H ₂ O) ^a	452	18	12 ± 1	-
[Eu(abse) ₃ (H ₂ O)] ^a	510	26	10 ± 1	-
[Eu(ppa) ₃] ^a	164	56	44 ± 3	-
[Eu(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O) ^a	496	23	4 ± 1	-
[Eu(4-cba) ₃]•2(H ₂ O) ^a	695	70	19 ± 1	-
[Eu(4-bba) ₃]•2,5(H ₂ O) ^a	579	44	18 ± 1	-
[Eu(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂] ^a	441	19	4 ± 1	-
[Eu(2-cba) ₃ (H ₂ O)] ^a	468	24	18 ± 3	-
[Eu(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₂] ^a	412	19	12,4 ± 0,2	-
[Eu(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂] ^a	418	17	12,1 ± 0,2	-
[Eu(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O) ^a	419	19	8,9 ± 0,1	-
K ₃ [Eu(dipicN ₃) ₃] ^b	367	43	25 ± 1	58
Cs ₃ [Eu(dipicN ₃) ₃] ^b	441	53	22 ± 2	42
K ₃ [Eu(dipicNH ₂) ₃] ^b	457	55	33 ± 2	60
Cs ₃ [Eu(dipicNH ₂) ₃] ^b	448	54	30 ± 1	56
[Eu(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃ ^b	274	26	19 ± 1	73

a – valores obtidos com os complexos no estado sólido e excitação nas bandas do metal (Φ_{Eu}^{Eu}).

b – valores obtidos com os complexos em solução aquosa e excitação nas bandas do ligante (Φ_L^{Eu}).

Como esperado, os complexos que não possuem água coordenada apresentam maiores valores de rendimento quântico. Os complexos com uma única molécula de água coordenada deveriam apresentar rendimento quântico mais elevado. Porém em alguns casos este é menor ou aproximadamente igual ao de alguns complexos com duas moléculas de água coordenadas. Destaca-se aqui o alto valor de rendimento quântico ($\geq 15 \%$) obtido para os complexos cujas medidas foram feitas em água, resultado da boa proteção da esfera de coordenação pelos ligantes tridentados (dipicN₃, dipicNH₂ e pyboxNH₂) minimizando a coordenação de moléculas do solvente. Para os complexos cujo rendimento quântico foi obtido em solução aquosa (K₃[Eu(dipicN₃)₃], Cs₃[Eu(dipicN₃)₃], K₃[Eu(dipicNH₂)₃], Cs₃[Eu(dipicNH₂)₃] e

[Eu(pyboxNH₂)₃](CF₃SO₃)₃) foi possível calcular a eficiência de sensibilização do ligante (η_{sens}), Tabela 24, utilizando a Equação 32.

De acordo com os valores mostrados na Tabela 24 todos os complexos possuem valores de sensibilização em torno de 50 %, com destaque para o valor obtido de 73 % para o complexo [Eu(pyboxNH₂)₃](CF₃SO₃)₃). Tal fato indica que a transferência de energia na presença deste ligante é eficiente.

Também foram obtidos os valores de rendimento quântico (Φ) para os complexos de térbio(III). No caso dos compostos no estado sólido o rendimento quântico foi medido utilizando esfera de integração e excitação centrada na transição $^5L_{10} \leftarrow ^7F_6$ (~368 nm) (Φ_{Tb}^{Tb}). Já para os complexos em solução os valores de rendimento quântico foram obtidos utilizando o método comparativo e excitação na banda do ligante (Φ_L^{Tb}), Tabela 25.

Tabela 25. Valores de rendimento quântico (Φ) dos complexos de térbio(III).

Complexos	Φ / %
[Tb(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•3/2(H ₂ O) ^a	12 ± 1
[Tb(abse) ₃ (H ₂ O)] ^a	10 ± 1
[Tb(ppa) ₃] ^a	1,7 ± 0,5
[Tb(4-fba) ₃ (H ₂ O)]•1/2(H ₂ O) ^a	4,5 ± 0,2
[Tb(4-cba) ₃ (H ₂ O) ₂] ^a	14 ± 1
[Tb(4-bba) ₃ (H ₂ O)] ^a	2,4 ± 0,3
[Tb(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂] ^a	< 1
[Tb(2-cba) ₃ (H ₂ O)] ^a	4 ± 0,1
[Tb(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₃] ^a	9 ± 0,1
[Tb(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂] ^a	14 ± 1
[Tb(3,5-dcba) ₃]•1/2(H ₂ O) ^a	32 ± 1
K ₃ [Tb(dipicN ₃) ₃] ^b	< 1
Cs ₃ [Tb(dipicN ₃) ₃] ^b	< 1
K ₃ [Tb(dipicNH ₂) ₃] ^b	24 ± 1
Cs ₃ [Tb(dipicNH ₂) ₃] ^b	24 ± 2
[Tb(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃ ^b	13 ± 1

a – valores obtidos com os complexos no estado sólido e excitação nas bandas do metal (Φ_{Tb}^{Tb}).

b – valores obtidos com os complexos em solução aquosa e excitação nas bandas do ligante (Φ_L^{Tb}).

Para os complexos de térbio(III) é mais difícil correlacionar os valores de rendimento quântico com o número de moléculas de água coordenadas, como no caso dos compostos de európio(III). É interessante destacar o elevado valor do rendimento quântico obtido para o complexo $[\text{Tb}(3,5\text{-dcba})_3] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$ (32 %, Tabela 25). O alto valor obtido pode ser atribuído a eficiente população do nível emissor via relação cruzada ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ e transferência de energia ligante \rightarrow térbio(III), como mostrado na Figura 71. Os baixos valores de rendimento quântico obtidos para os complexos $\text{M}_3[\text{Tb}(\text{dipicN}_3)_3]$ (< 1 %, Tabela 25) devem-se a formação de espécies hidratadas em solução aquosa (Tabela 22). Como mencionado anteriormente, os complexos de térbio(III) $\text{M}_3[\text{Tb}(\text{dipicNH}_2)_3]$ e $[\text{Tb}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ apresentaram elevado valor de rendimento quântico (≥ 15 %), uma vez que a espectroscopia foi feita em solução aquosa.

2.5 *Estudo teórico*

Para os complexos de európio(III) foram determinadas as geometrias do estado fundamental utilizando o modelo Sparkle/PM3 (FREIRE; ROCHA; SIMAS, 2009) implementado no pacote computacional MOPAC (STEWART, 2012). Para os complexos cujos ligantes se coordenam através de grupos carboxilato os modos de coordenação foram propostos baseando-se nas informações obtidas pelos espectros de absorção na região do infravermelho (Tabelas 7 – 10). Para obtenção da estrutura do poliedro central foi utilizada a estratégia descrita por RODRIGUES et al., 2008 e MONTEIRO; FORMIGA; SIGOLI, 2014. O íon central teve sua esfera de coordenação preenchida pelos ligantes e seu respectivo modo de coordenação, e a cada uma das extremidades foram adicionadas íons metálicos para manter a estrutura rígida e suas esferas de coordenação foram completadas com água, como mostrado na Figura 74.

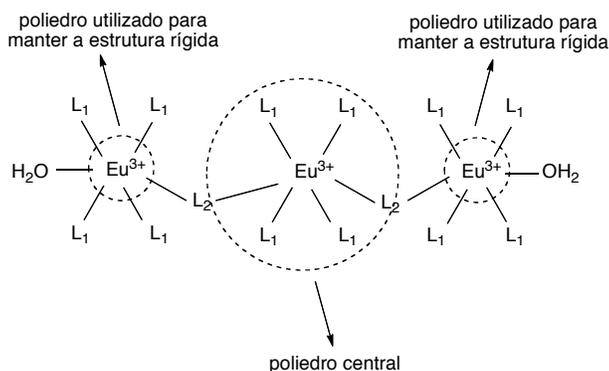


Figura 74. Estratégia utilizada para simular as geometrias do estado fundamental dos complexos poliméricos.

As geometrias do estado fundamental para a primeira série de complexos ($[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$) são mostradas na Figura 75, para a segunda série de complexos ($[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$) na Figura 76, para a terceira série de complexos ($[\text{Eu}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(3\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(2,6\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$) na Figura 77 e para a última série de complexos ($[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$, $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$, $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$) na Figura 78. No caso dos complexos carregados ($[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$, $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$, $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$) foi somente expressa a carga global, uma vez que não há nenhum efeito do contra íon sob a simetria pontual do íon európio(III), como verificado pelo cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) e pela razão assimétrica (R_{21}), Tabela 18.

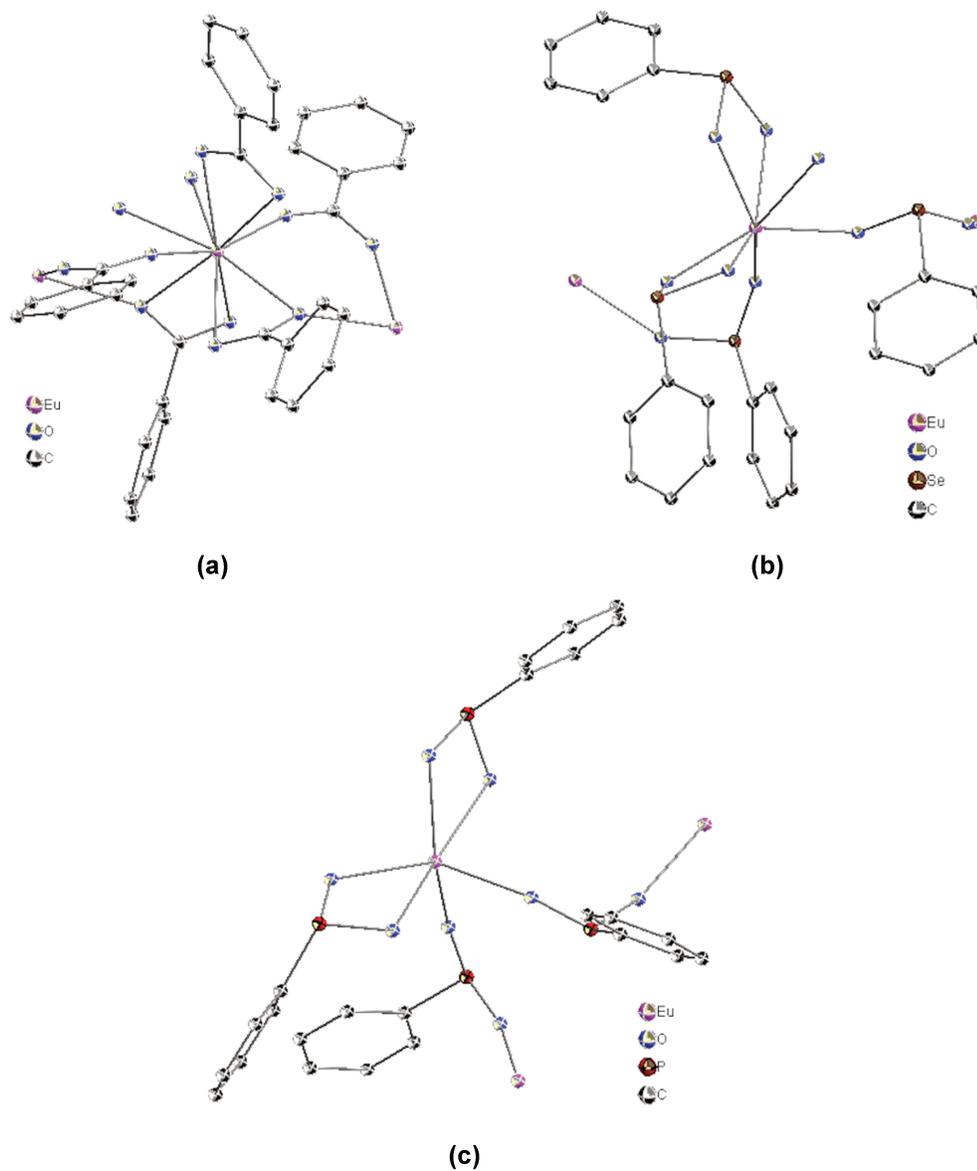


Figura 75. Geometrias dos estados fundamentais dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido benzóico. (a) $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$. (b) $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (c) $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$.

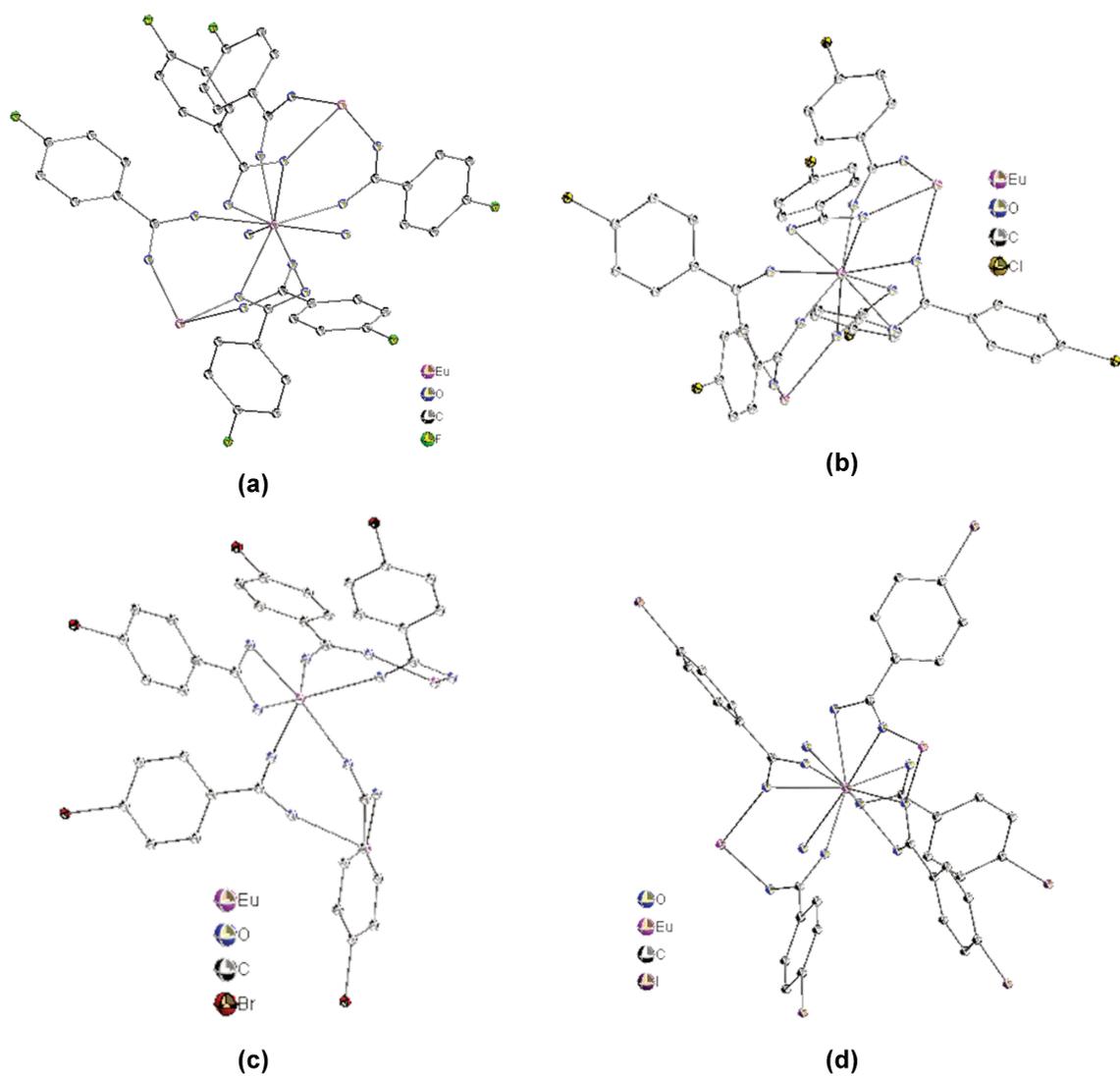


Figura 76. Geometrias dos estados fundamentais dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido benzóico com haletos na posição *para* do anel aromático. (a) $[\text{Eu}(\text{4-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. (b) $[\text{Eu}(\text{4-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. (c) $[\text{Eu}(\text{4-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$. (d) $[\text{Eu}(\text{4-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

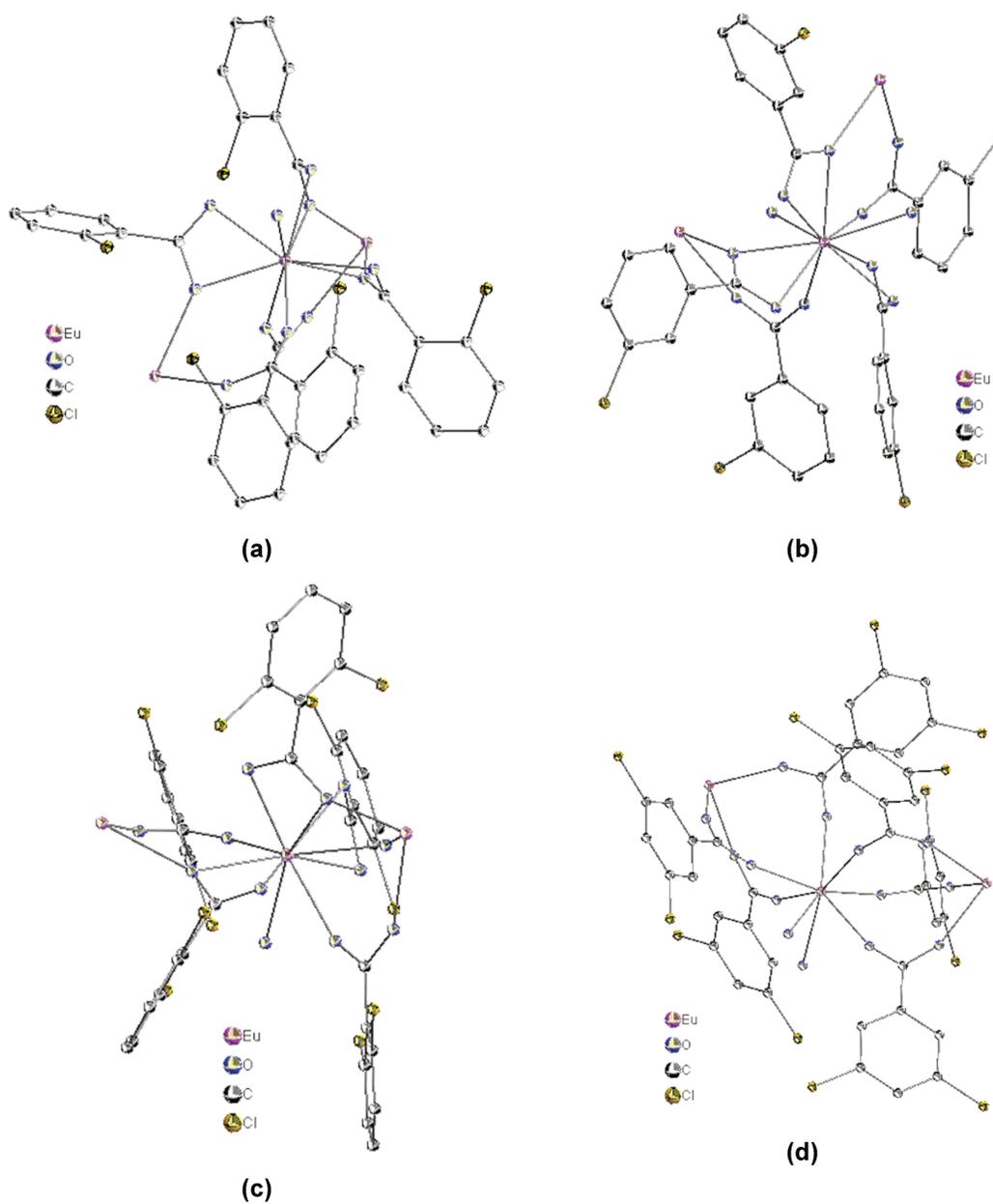


Figura 77. Geometrias dos estados fundamentais dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido benzóico com cloro em diversas posições do anel aromático. (a) $[\text{Eu}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (b) $[\text{Eu}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. (c) $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. (d) $[\text{Eu}(\text{3,5-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

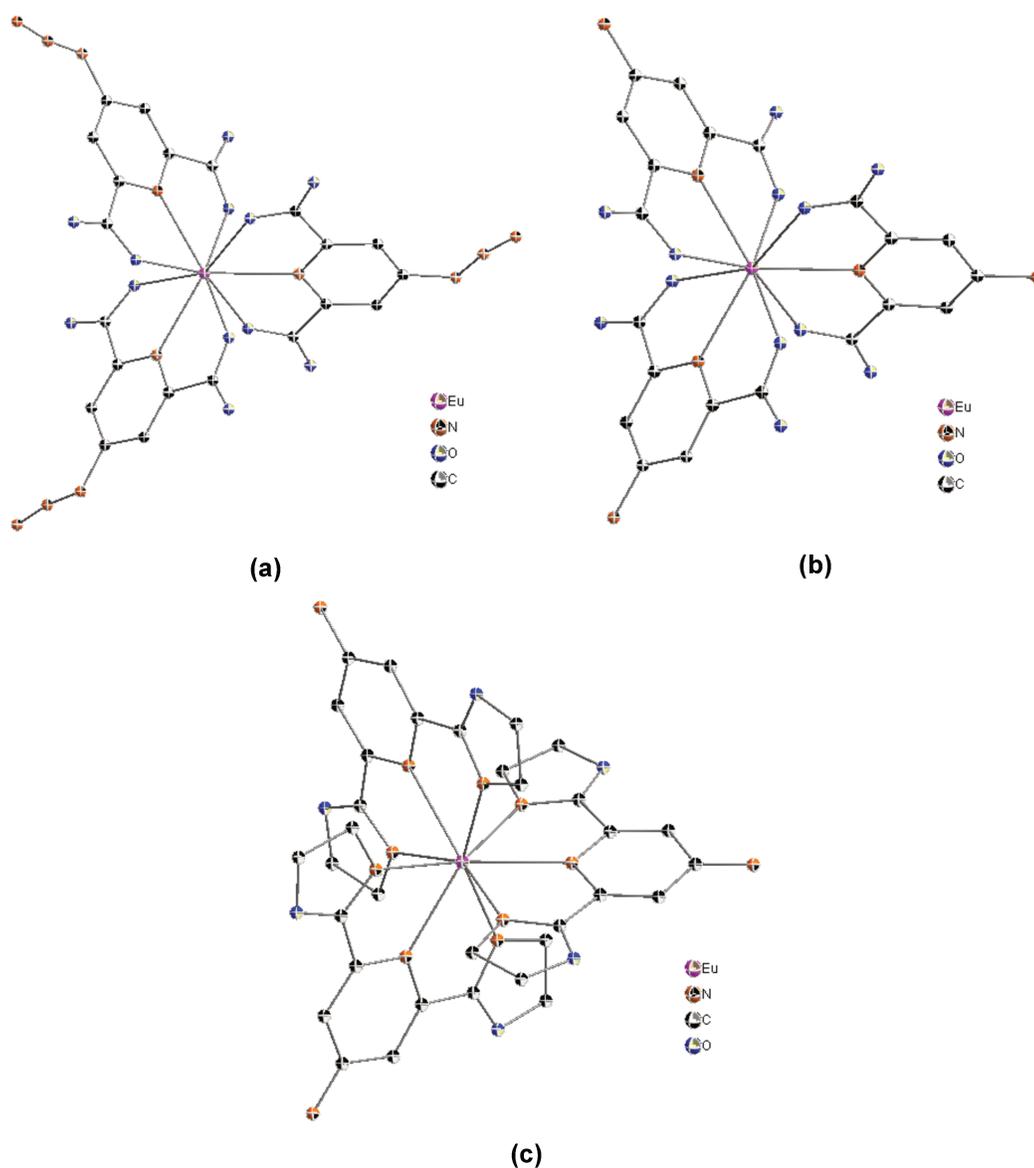


Figura 78. Geometrias dos estados fundamentais dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido dipicolínico e pybox. (a) $[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$. (b) $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$. (c) $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$.

Para os complexos $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$ (Figura 75) é possível observar que, devido à presença do átomo de selênio (ligante abse) ou fósforo (ligante ppa) entre os oxigênios e o anel aromático há a formação de uma geometria pirâmide trigonal (caso do selênio) ou tetraédrica (caso do fósforo), o que faz com que o anel fique fora do plano e ligeiramente mais próximo do lantanídeo (Figura 79), fato este importante na transferência de energia ligante \rightarrow metal, uma vez que esta depende da

distância do centro doador do ligante ao lantanídeo (R_L , Equações 21, 24 e 25) e será discutido com maior detalhe mais adiante.

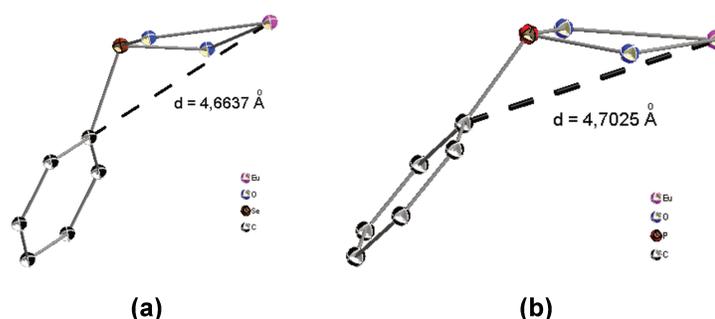


Figura 79. Fragmentos das estruturas obtidas utilizando o Sparkle/PM3 mostrando a aproximação entre anel aromático e íon európio(III) devido a geometria pirâmide trigonal ou tetraédrica dos átomos de selênio ou fósforo, respectivamente. (a) $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (b) $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$.

Como discutido anteriormente nos espectros de emissão dos complexos contendo ligantes clorados ($[\text{Eu}(\text{2-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{3,5-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ – Figura 52(B)), a proximidade do átomo de cloro em relação ao grupo carboxilato (Figura 77) faz com que o anel aromático fique em um plano diferente do grupo carboxilato, o que gera impedimento estérico, especialmente no caso do ligante mais volumoso (2,6-dcba) no complexo $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Este fato também faz com que a conjugação entre o grupo carboxilato e o anel aromático diminua, gerando como consequência menor disponibilidade de elétrons para a ligação química. Esta menor disponibilidade reflete no menor grau de covalência da ligação $\text{Eu} - \text{L}$, como observado na Tabela 19.

O poliedro de coordenação dos complexos $[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$, $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$ (Figura 78) foi comparado ao poliedro do complexo $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3]$ obtido utilizando difração de raios X de monocristal (BRAYSHAW et al., 1995), Figura 80.

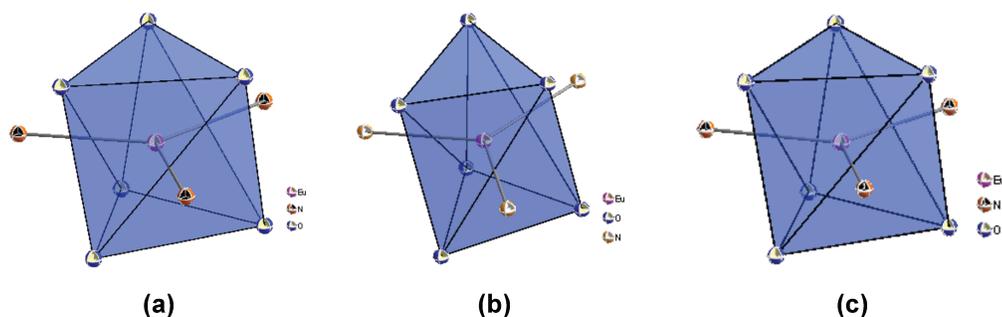


Figura 80. Poliedros de coordenação dos complexos de európio(III) com ligantes derivados do ácido dipicolínico. (a) $[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$ obtido através do Sparkle/PM3. (b) $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3]^{3-}$ obtido utilizando difração de raios X de monocristal (BRAYSHAW et al, 1995). (c) $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$ obtido através do Sparkle/PM3.

O poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$ também foi comparado ao poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{pyboxOMe})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, obtido utilizando difração de raios X de monocristal (de BETTENCOURT-DIAS et al., 2010), Figura 81.

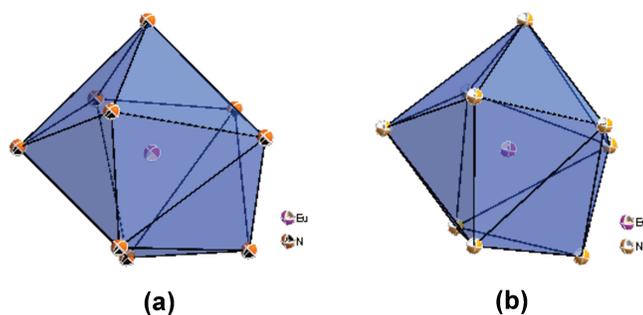


Figura 81. Poliedros de coordenação dos complexos de európio(III) com ligantes derivados do pybox. (a) $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$ obtido através do Sparkle/PM3. (b) $[\text{Eu}(\text{pyboxOMe})_3](\text{X})_3$ obtido utilizando difração de raios X de monocristal (de BETTENCOURT-DIAS et al., 2010).

Em ambos os casos (Figuras 80 e 81) os poliedros de coordenação se aproximam de bipirâmides trigonais triencapsadas nas três faces laterais, sendo a simetria pontual próxima de um grupo D_{3h} comumente encontrada para número de coordenação igual a 9. Em ambos os casos há boa concordância entre os poliedros obtidos pelo Sparkle/PM3 quando comparado ao obtido pela difração de raios X de monocristal. A boa descrição do poliedro de coordenação é essencial para descrição adequada dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, os quais são dependentes da

simetria pontual. Como já reportado na literatura o poliedro de coordenação do lantanídeo é bem descrito pelo modelo Sparkle (SOUZA et al., 2007; SANTOS et al., 2010; MONTEIRO et al., 2011), porém em alguns casos pode haver diferenças na determinação da geometria da parte orgânica (OLIVEIRA et al., 2011).

Com a geometria otimizada, utilizando o Sparkle/PM3, é possível obter as coordenadas esféricas (r , θ e ϕ – Figura 82), cujos valores são utilizados para calcular os harmônicos esféricos e assim os valores teóricos dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (MALTA et al., 1996 – Equações 16 – 19).

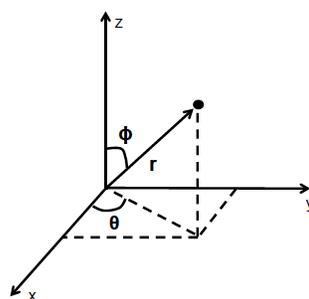


Figura 82. Sistema de coordenadas esféricas.

A obtenção dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_i) teóricos é feita pelo ajuste dos valores do fator de carga (g) e polarizabilidade (α) dos átomos ligantes. Os valores de fator de carga (g) e de polarizabilidade (α) são ajustados de modo que os valores teóricos sejam os mais próximos possíveis dos valores obtidos experimentalmente. O ajuste foi feito utilizando o pacote computacional LUMPAC (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014). Para os complexos contendo ácido carboxílico como ligante ($[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(3\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(2,6\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$) os átomos de oxigênio foram divididos em quatro grupos: oxigênios que fazem ligação somente pelo modo bidentado ponte (grupo 1), somente pelo modo bidentado ponte e quelato simultâneos (grupo 2), bidentado quelato (grupo 3) e oxigênios provenientes de moléculas de água (grupo 4), Figura 83.

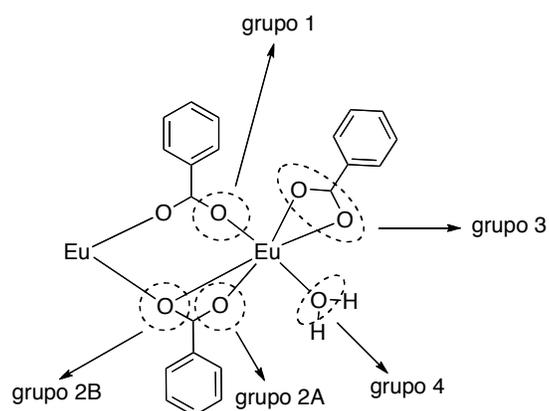


Figura 83. Divisão dos átomos de oxigênio ligados ao íon európio(III) em função do tipo de coordenação nos complexos contendo ligantes derivados do ácido benzóico.

Para os complexos $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$ os átomos de oxigênio foram divididos em três grupos: oxigênios que fazem ligação somente pelo modo bidentado ponte (grupo 1), bidentado quelato (grupo 2) e oxigênios provenientes de moléculas de água (grupo 3), Figura 84.

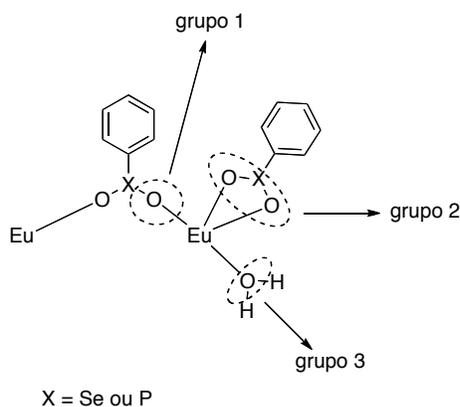


Figura 84. Divisão dos átomos de oxigênio ligados ao íon európio(III) em função do tipo de coordenação nos complexos contendo os ligantes abse ou ppa.

Para os complexos $[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$ e $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$ os átomos de oxigênio se coordenam somente do modo monodentado (grupo 1) e há a coordenação do nitrogênio da piridina (grupo 2), Figura 85.

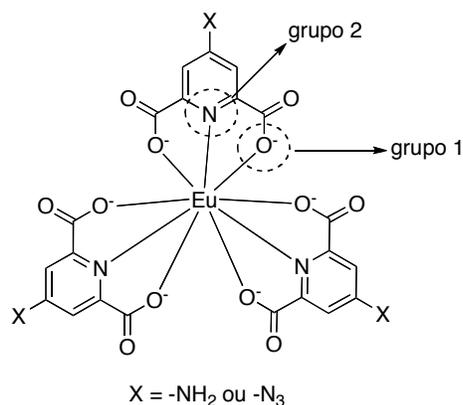


Figura 85. Divisão dos átomos de oxigênio e nitrogênio ligados ao íon európio(III) em função do tipo de coordenação nos complexos contendo ligante derivado do ácido dipicolínico.

E, por fim, no caso do complexo $\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3^{3+}$, em que há coordenação somente através dos átomos de nitrogênio este foi dividido em dois grupos: nitrogênios do grupo oxazolínic (grupo 1) e nitrogênios da piridina (grupo 2), Figura 86.

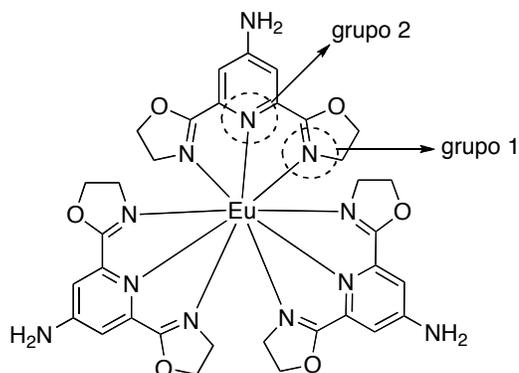


Figura 86. Divisão dos átomos de nitrogênio ligados ao íon európio(III) em função do tipo de coordenação nos complexos contendo o ligante pyboxNH_2 .

Para verificar a precisão dos parâmetros de luminescência obtidos pelo modelo Sparkle foi feita comparação entre a estrutura obtida pelo Sparkle/PM3 para o complexo $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$ e a estrutura obtida pela difração de raios X de monocristal do complexo $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$. Na Figura 87 é mostrada a sobreposição das estruturas obtidas pelo Sparkle/PM3 (em cor de rosa) e a estrutura obtida pela difração de raios X de monocristal (em azul).

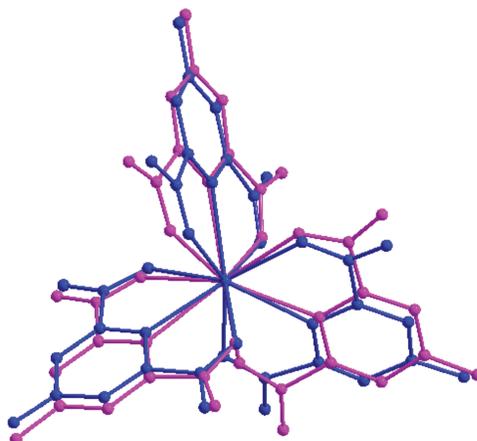


Figura 87. Comparação entre a estrutura dos complexos obtida pelo Sparkle/PM3 (em cor de rosa) e a estrutura obtida pela difração de raios X de monocristal (em azul).

Pode-se notar que há pequenas diferenças com relação aos ângulos dos átomos ligantes no poliedro de coordenação calculado utilizando o Sparkle/PM3 em relação a estrutura do monocristal. Porém, estas pequenas diferenças não devem alterar significativamente os parâmetros de luminescência. Para verificar esta afirmação foram calculados os valores do fator de carga e da polarizabilidade (Tabela 26), bem como os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Tabela 27).

Tabela 26. Valores do fator de carga (g) e polarizabilidade (α) do complexo $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$ obtido pela estrutura do monocristal e pelo Sparkle/PM3.

Estruturas	Grupo 1 (oxigênio)		Grupo 2 (nitrogênio)	
	$g_1 / \text{Å}^3$	$\alpha_1 / \text{Å}^3$	$g_2 / \text{Å}^3$	$\alpha_2 / \text{Å}^3$
	Monocristal	1,4427	4,1960	1,1982
Sparkle/PM3	0,0125	2,9956	0,0128	6,4953

Tabela 27. Valores dos parâmetros de Judd-Ofelt obtidos experimentalmente e calculados pela estrutura do monocristal e pelo Sparkle/PM3 para o complexo $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$.

Estruturas	$(\Omega_2)_{\text{exp}} / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$(\Omega_2)_{\text{calc}} / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$(\Omega_4)_{\text{exp}} / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$(\Omega_4)_{\text{calc}} / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$(\Omega_6)_{\text{calc}} / 10^{-20} \text{ cm}^2$
Monocristal		11,2		4,8	0,38
Sparkle/PM3	10,9	11,0	4,2	3,5	0,05

É possível observar que os valores de fator de carga e da polarizabilidade para o átomo de oxigênio mudam bastante quando utilizada estrutura do monocristal comparada a estrutura obtida pelo Sparkle/PM3. Para o átomo de nitrogênio a mudança é mais significativa para o valor de fator de carga (g). Como estes parâmetros são ajustados para que se encontre uma melhor convergência entre os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, não se pode chegar a uma conclusão a respeito da densidade de carga no átomo de oxigênio em relação ao nitrogênio. Em posse dos valores dos parâmetros de Judd-Ofelt calculados foram determinados os valores das taxas de transferência $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ e retro transferência $T \leftarrow {}^5D_1$ e $T \leftarrow {}^5D_0$ de energia, Tabela 28.

Tabela 28. Valores das taxas de transferência ($T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$) e retro transferência ($T \leftarrow {}^5D_1$ e $T \leftarrow {}^5D_0$) calculadas utilizando a estrutura de monocristal e a obtida pelo Sparkle/PM3. (${}^5D_1 = 17.293 \text{ cm}^{-1}$ e ${}^5D_0 = 19.027 \text{ cm}^{-1}$).

Estruturas	T / cm^{-1}	$T \rightarrow {}^5D_1 / \text{s}^{-1}$	$T \leftarrow {}^5D_1 / \text{s}^{-1}$	$T \rightarrow {}^5D_0 / \text{s}^{-1}$	$T \leftarrow {}^5D_0 / \text{s}^{-1}$
Monocristal	24.219	$1,1 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Sparkle/PM3		$6,9 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^8$	$5,3 \cdot 10^{-7}$

Foram também obtidos os valores de R_L , eficiência quântica calculada (η_T) e rendimento quântico calculado (Φ_T) e comparados aos valores obtidos de eficiência quântica obtida experimentalmente (η) e rendimento quântico obtido experimentalmente (Φ), Tabela 29.

Tabela 29. Valores da distância centro doador – európio(III) (R_L), eficiência quântica obtida teoricamente (η_T) e experimentalmente (η) e rendimento quântico obtido teoricamente (Φ_T) e experimentalmente (Φ) utilizando as estruturas do monocristal e do Sparkle/PM3.

Complexos	$R_L / \text{Å}$	$\eta_T / \%$	$\eta / \%$	$\Phi_T / \%$	$\Phi / \%$
Monocristal	3,9847	56	55	55	32
Sparkle/PM3	4,1257	53		52	

Pode-se notar que as taxas de transferência obtidas utilizando tanto a estrutura do monocristal quanto a estrutura do Sparkle/PM3 fornecem valores com a mesma

ordem de grandeza (Tabela 28) isso reflete em valores próximos da eficiência e do rendimento quânticos calculado (Tabela 29).

Os valores do fator de carga (g) e da polarizabilidade (α) são mostrados nas Tabelas 30 – 33.

Tabela 30. Valores do fator de carga (g) e da polarizabilidade (α) dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido benzóico. Os valores entre parênteses indicam o grupo 2B.

Complexos	Grupo 1 (ponte)		Grupo 2 (ponte + quelato)		Grupo 3 (quelato)		Grupo 4 (água)	
	$g_1 / \text{Å}^3$	$\alpha_1 / \text{Å}^3$	$g_2 / \text{Å}^3$	$\alpha_2 / \text{Å}^3$	$g_3 / \text{Å}^3$	$\alpha_3 / \text{Å}^3$	$g_4 / \text{Å}^3$	$\alpha_4 / \text{Å}^3$
[Eu(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•3/2(H ₂ O)	0,0303	6,4903	0,7880 (1,1598)	5,6977 (3,1374)	0,0645	1,1753	0,7324	6,4270
[Eu(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O)	0,3645	5,7891	0,1025 (1,6208)	6,3433 (5,1190)	-	-	0,6949	4,7263
[Eu(4-cba) ₃]•2(H ₂ O)	0,0293	6,4903	0,0184 (0,0177)	6,4997 (6,4987)	-	-	-	-
[Eu(4-bba) ₃]•2,5(H ₂ O)	1,9923	0,4556	-	-	0,0113	6,1691	-	-
[Eu(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,8650	6,0541	0,1368 (1,1580)	6,3412 (5,9180)	0,8162	6,3013	0,9945	5,9062
[Eu(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	0,1029	5,1605	0,2396 (0,1898)	5,4526 (4,4586)	0,2342	4,2920	0,0489	6,1478
[Eu(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,0148	6,4131	0,0422 (0,0381)	3,3372 (5,7507)	0,0299	2,4991	0,0391	5,3781
[Eu(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,9880	4,6659	0,9983 (1,8117)	2,7354 (6,3468)	1,0364	1,5451	0,8900	5,7334
[Eu(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O)	0,0200	6,4993	-	-	-	-	0,1706	5,4083

Tabela 31. Valores do fator de carga (g) e da polarizabilidade (α) dos complexos de európio(III) contendo os ligantes abse e ppa.

Complexos	Grupo 1 (ponte)		Grupo 2 (quelato)		Grupo 3 (água)	
	$g_1 / \text{Å}^3$	$\alpha_1 / \text{Å}^3$	$g_2 / \text{Å}^3$	$\alpha_2 / \text{Å}^3$	$g_3 / \text{Å}^3$	$\alpha_3 / \text{Å}^3$
[Eu(abse) ₃ (H ₂ O)]	0,0361	0,5399	0,0108	3,7296	0,0117	5,3207
[Eu(ppa) ₃]	1,9688	3,2145	1,9841	0,0101	-	-

Tabela 32. Valores do fator de carga (g) e da polarizabilidade (α) dos complexos de európio(III) contendo ligantes derivados do ácido dipicolínico.

Complexos	Grupo 1 (oxigênio)		Grupo 2 (nitrogênio)	
	$g_1 / \text{Å}^3$	$\alpha_1 / \text{Å}^3$	$g_2 / \text{Å}^3$	$\alpha_2 / \text{Å}^3$
$[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$	0,0121	3,0148	0,0190	6,4995
$[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$	0,0125	2,9956	0,0128	6,4953

Tabela 33. Valores do fator de carga (g) e da polarizabilidade (α) do complexo de európio(III) contendo o ligantes derivados do pybox.

Complexos	Grupo 1		Grupo 2	
	$g_1 / \text{Å}^3$	$\alpha_1 / \text{Å}^3$	$g_2 / \text{Å}^3$	$\alpha_2 / \text{Å}^3$
$[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$	0,0412	6,4131	0,5198	2,9511

Os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt calculados e obtidos experimentalmente são mostrados na Tabela 34.

Tabela 34. Valores dos parâmetros de Judd-Ofelt calculados e obtidos experimentalmente.

Complexos	$(\Omega_2)_{\text{exp}} / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$(\Omega_2)_{\text{calc}} / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$(\Omega_4)_{\text{exp}} / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$(\Omega_4)_{\text{calc}} / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$(\Omega_6)_{\text{calc}} / 10^{-20} \text{ cm}^2$
$[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$	9,9	9,9	7,1	7,1	0,39
$[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$	8,9	11,2	12,9	2,5	0,14
$[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$	3,4	3,4	0,8	0,4	0,63
$[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	10,4	10,4	9,0	9,0	0,26
$[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	13,4	11,7	15,4	4,0	0,42
$[\text{Eu}(4\text{-bba})_3] \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$	13,5	8,5	14,2	1,5	0,39
$[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	8,9	8,9	8,4	8,4	0,26
$[\text{Eu}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$	10,7	10,7	6,5	6,5	0,22
$[\text{Eu}(3\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	9,2	9,6	5,8	5,6	0,17
$[\text{Eu}(2,6\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,6	7,6	5,3	5,3	0,21
$[\text{Eu}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	6,6	5,7	12,5	9,3	0,21
$[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$	10,9	10,5	4,2	3,5	0,05
$[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$	11,2	11,0	4,9	3,5	0,05
$[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$	4,5	4,5	6,1	6,1	0,08

Os valores do parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 obtidos teoricamente (Tabela 34) estão em concordância com os valores obtidos experimentalmente (Tabela 34). Como já discutido anteriormente, este parâmetro (Ω_2) é dependente da simetria pontual ao redor do íon lantanídeo(III), o que indica que o Sparkle/PM3 é capaz de descrever o poliedro de coordenação com precisão, como já mostrado anteriormente (Figuras 80 e 81). Porém, no caso dos complexos $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, o valor deste parâmetro (Ω_2) obtido teoricamente não concorda com o valor obtido experimentalmente, o que pode ser resultado de algum tipo de erro no momento de se propor o modo de coordenação dos ligantes. É interessante notar que no caso dos complexos $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3]\cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$ o valor teórico do parâmetro Ω_4 obtido é menor que a metade do valor obtido experimentalmente. Considerando que no caso do complexo $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3]\cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$ o valor do parâmetro Ω_2 calculado está em concordância com o valor experimental pode-se propor que algum tipo de interação de longo alcance ou entre unidades do complexo está influenciando o valor deste parâmetro ou o complexo existe na forma de dímeros ao invés de um polímero. No caso dos complexos $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ tanto os parâmetros Ω_2 quanto Ω_4 obtidos teoricamente não estão corretos, o que pode indicar que tanto o poliedro de coordenação como a cadeia do complexo foi proposta de maneira errada.

Os níveis excitados singleto (S_1) e tripleto (T) e a distância do centro doador do ligante ao lantanídeo(III) (R_L) dos complexos foram obtidos utilizando o método INDO/S-CIS (RIDLEY; ZERNER, 1976) implementado no pacote computacional ORCA (NEESE, 2012) substituindo o lantanídeo(III) por uma carga pontual $+3e$ (ANDRADE et al, 1997). Os valores das taxas de transferência $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ e retro-transferência $T \leftarrow {}^5D_1$ e $T \leftarrow {}^5D_0$ de energia foram calculados utilizando as Equações 20 – 25 (MALTA; SILVA, 1998; MALTA; SILVA; LONGO, 1999; MALTA, 2008) implementadas no pacote computacional LUMPAC (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014) e são mostrados na Tabela 35.

Tabela 35. Valores das energias do nível tripleto, taxas de transferência ($T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$) e retro transferência ($T \leftarrow {}^5D_1$ e $T \leftarrow {}^5D_0$) calculadas (${}^5D_1 = 17.293 \text{ cm}^{-1}$ e ${}^5D_0 = 19.027 \text{ cm}^{-1}$).

Complexos	T / cm^{-1}	$T \rightarrow {}^5D_1 / \text{s}^{-1}$	$T \leftarrow {}^5D_1 / \text{s}^{-1}$	$T \rightarrow {}^5D_0 / \text{s}^{-1}$	$T \leftarrow {}^5D_0 / \text{s}^{-1}$
[Eu(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•3/2(H ₂ O)	25.641	$3,3 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
[Eu(abse) ₃ (H ₂ O)]	25.253	-	-	-	-
[Eu(ppa) ₃]	24.390	$5,0 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^7$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
[Eu(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O)	26.765	$1,5 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-14}$
[Eu(4-cba) ₃]•2(H ₂ O)	24.704	$1,4 \cdot 10^6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
[Eu(4-bba) ₃]•2,5(H ₂ O)	25.485	$1,5 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
[Eu(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	21.789	-	-	-	-
[Eu(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	26.682	$6,4 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
[Eu(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₂]	26.039	$9,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^{-12}$
[Eu(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]	24.018	$4,2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
[Eu(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O)	25.851	$4,5 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^{-12}$
[Eu(dipicN ₃) ₃] ³⁻	24.452	$3,4 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
[Eu(dipicNH ₂) ₃] ³⁻	24.219	$6,9 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^8$	$5,3 \cdot 10^{-7}$
[Eu(pyboxNH ₂) ₃] ³⁺	23.340	$3,7 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^{10}$	2,2

Os valores não foram calculados para os complexos [Eu(abse)₃(H₂O)] e [Eu(4-iba)₃(H₂O)₂] pois não há parâmetros semi-empíricos no método INDO/S implementado no pacote computacional ORCA para o cálculo do estado excitado de compostos contendo selênio ou iodo. Os complexos [Eu(bza)₃(H₂O)₂]•3/2(H₂O), [Eu(4-fba)₃(H₂O)₂]•(H₂O), [Eu(4-cba)₃]•2(H₂O), [Eu(4-bba)₃]•2,5(H₂O), [Eu(4-iba)₃(H₂O)₂], [Eu(2-cba)₃(H₂O)], [Eu(3-cba)₃(H₂O)₂], [Eu(2,6-dcba)₃(H₂O)₂] e [Eu(3,5-dcba)₃(H₂O)₂]•(H₂O) possuem taxas de transferência $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ da ordem de $10^4 - 10^6 \text{ s}^{-1}$ enquanto que o complexo [Eu(ppa)₃] apresenta taxas na ordem de $10^7 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ e os complexos [Eu(dipicN₃)₃]³⁻, [Eu(dipicNH₂)₃]³⁻ e [Eu(pyboxNH₂)₃]³⁺ na ordem de $10^8 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Em todos os casos, a taxa de transferência é maior que a taxa de retro-transferência de energia, o que é resultado da diferença de energia do nível tripleto dos ligantes e os níveis 5D_1 e 5D_0 do íon európio(III) maior que 1.500 cm^{-1} , o que favorece a taxa de transferência de energia. Além de depender da energia do tripleto, a taxa de transferência depende do valor de R_L (Figura 13, Introdução), como mostrado nas Equações 21 e 24. Para esta série de complexos os valores da energia

do nível tripleto (Tabela 17) são próximos. Porém, o valor de R_L pode variar bastante na série de complexos. Os complexos com ligantes derivados do ácido benzóico possuem maior valor de R_L . Já o complexo [Eu(ppa)₃] possui um valor um pouco menor, quando comparado aos ligantes derivados do ácido benzóico devido à não planaridade do ligante ppa, como mostrado na Figura 79. E, no caso dos complexos com os ligantes dipicN₃, dipicNH₂ e pyboxNH₂, pode-se esperar um valor menor de R_L dentre todos os complexos, pois a coordenação é feita diretamente pela antena. Os valores de R_L , eficiência quântica calculada (η_T), eficiência quântica obtida experimentalmente (η), rendimento quântico calculado (Φ_T) e rendimento quântico obtido experimentalmente (Φ) são mostrados na Tabela 36.

Tabela 36. Valores da distância centro doador – európio(III) (R_L), eficiência quântica obtida teoricamente (η_T) e experimentalmente (η) e rendimento quântico obtido teoricamente (Φ_T) e experimentalmente (Φ).

Complexos	$R_L / \text{Å}$	$\eta_T / \%$	$\eta / \%$	$\Phi_T / \%$	$\Phi / \%$
[Eu(bza) ₃ (H ₂ O) ₂]•3/2(H ₂ O) ^a	5,5235	19	18	6	12
[Eu(abse) ₃ (H ₂ O)] ^a	-	-	26	-	10
[Eu(ppa) ₃] ^a	4,8272	65	56	63	44
[Eu(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O) ^a	6,2057	21	23	1	4
[Eu(4-cba) ₃]•2(H ₂ O) ^a	5,6366	35	72	24	19
[Eu(4-bba) ₃]•2,5(H ₂ O) ^a	5,3819	53	44	35	18
[Eu(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂] ^a	-	-	19	-	4
[Eu(2-cba) ₃ (H ₂ O)] ^a	5,3735	24	24	11	18
[Eu(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₂] ^a	5,3458	19	19	10	12
[Eu(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂] ^a	6,1413	15	17	1	12
[Eu(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]•(H ₂ O) ^a	6,1299	15	19	1	9
[Eu(dipicN ₃) ₃] ^{3- b}	4,2583	51	53	50	23
[Eu(dipicNH ₂) ₃] ^{3- b}	4,1257	53	55	52	32
[Eu(pyboxNH ₂) ₃] ^{3+ b}	3,5606	32	26	32	19

a – rendimento quântico obtido com excitação na transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$. b – obtido com excitação na banda do ligante.

Como esperado, o valor de R_L é menor para os complexos [Eu(ppa)₃], [Eu(dipicN₃)₃]³⁻, [Eu(dipicNH₂)₃]³⁻ e [Eu(pyboxNH₂)₃]³⁺ o que concorda com o aumento

nas taxas de transferência de energia mostradas na Tabela 36 e justifica a maior eficiência destes compostos. A Figura 88 mostra graficamente a correlação entre os valores de eficiência quântica obtidos teoricamente (η_T , eixo y), experimentalmente (η , eixo x), Figura 88(a), bem como o rendimento quântico obtido teoricamente (Φ_T , eixo y) e experimentalmente (Φ , eixo x), Figura 88(b).

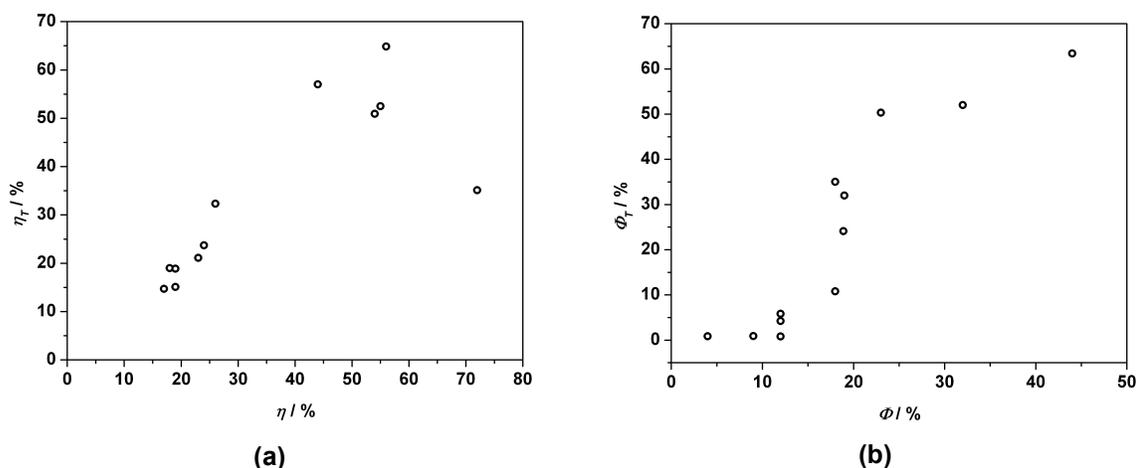


Figura 88. Correlação entre eficiência quântica obtida teoricamente (η_T) e experimentalmente (η) e rendimento quântico obtido teoricamente (Φ_T) e experimentalmente (Φ) para os complexos de európio(III).

A Figura 88 mostra que a mesma tendência dos valores obtidos experimentalmente é observada para os valores obtidos teoricamente. Entretanto, no caso do complexo $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, o valor obtido experimentalmente é maior do que o teórico, o que pode ser resultado de um pior ajuste para o parâmetro Ω_4 (Tabela 34). A eficiência quântica de emissão, assim como o tempo de vida de emissão, está intimamente relacionado com os processos de decaimento não radiativos (presença de osciladores de alta energia N – H, O – H ou C – H próximos ao íon európio(III) ou retro transferência metal \rightarrow ligante). Neste caso, a taxa de retro transferência é baixa (Tabela 35) portanto, o decaimento não radiativo devido a presença de osciladores de alta energia deve desempenhar papel importante na eficiência quântica de emissão dos complexos.

Já o rendimento quântico é um processo mais complexo, que depende da quantidade de fótons absorvidos e da quantidade de fótons emitidos, neste caso deve-

se considerar o processo de absorção, transferência de energia até o nível emissor e emissão radiativa. Neste cenário, o valor de R_L tem uma contribuição grande para os valores do rendimento quântico quando a medida é feita utilizando excitação nas bandas do ligante. Como já discutido anteriormente o valor de rendimento quântico obtido teoricamente segue a mesma tendência dos valores obtidos experimentalmente. É interessante observar a grande diferença entre os valores de rendimento quântico obtidos teoricamente e os valores experimentais para os complexos $\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3^{3-}$, $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$ e $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3+}$. Provavelmente, esta diferença reside no fato de que as medidas foram feitas em água, o que causa uma diminuição na taxa de emissão radiativa mesmo para complexos possuindo número de coordenação igual a 9, o qual é reportado na literatura como o melhor para proteger o lantanídeo da aproximação de moléculas de água (HEMMILÄ; LAITALA, 2011). Na maior parte dos casos é difícil fazer uma correlação entre o rendimento quântico obtido experimentalmente e as taxas de transferência de energia pois, para os compostos no estado sólido, o rendimento quântico foi obtido com excitação centrada na transição ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ do metal o que levaria a uma correlação errada, pois na medida não estão envolvidas as transferências ligante \rightarrow európio(III). Porém, no caso dos complexos solúveis em água, o rendimento foi obtido com excitação próxima a banda do ligante e também foi possível calcular a sensitização dos mesmos, que envolve as transferências de energia ligante \rightarrow európio(III). A correlação entre as taxas de transferência de energia $\text{T} \rightarrow {}^5\text{D}_{1,0}$ e eficiência de sensitização (η_{sens}) é mostrada na Figura 89.

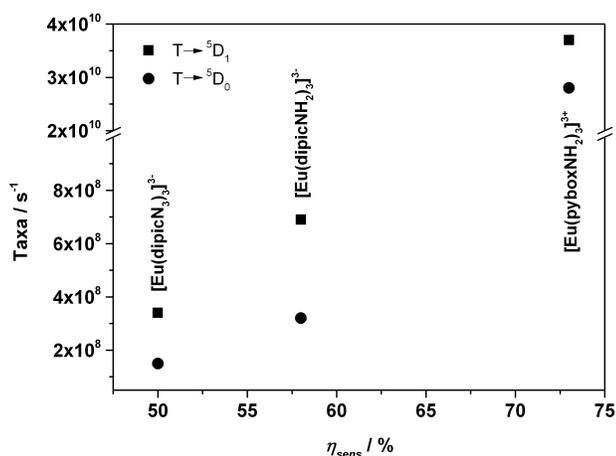


Figura 89. Correlação entre as taxas de transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_{1,0}$ e eficiência de sensibilização (η_{sens}) para os complexos $[\text{Eu}(\text{dipicN}_3)_3]^{3-}$, $[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]^{3-}$ e $[\text{Eu}(\text{pyboxNH}_2)_3]^{3-}$.

Uma vez que a energia dos níveis tripleto dos ligantes dipicN₃ ($T = 24.452 \text{ cm}^{-1}$), dipicNH₂ ($T = 24.219 \text{ cm}^{-1}$) e pyboxNH₂ ($T = 23.340 \text{ cm}^{-1}$) são similares (Tabela 17), pode-se dizer que a melhor eficiência de sensibilização do complexo contendo o ligante pyboxNH₂ se deve à melhor taxa de transferência ligante \rightarrow európio(III), que é consequência do menor valor de R_L .

Pode-se concluir que o cálculo das taxas de transferência de energia depende de dois fatores: energia do nível tripleto e valor de R_L . Os valores de eficiência quântica e de rendimento quântico obtidos teoricamente se aproximam, na maioria dos casos, dos respectivos valores obtidos experimentalmente. É importante frisar que, dentro da série de complexos sintetizados neste trabalho, a tendência dos valores obtidos teoricamente acompanha a tendência dos parâmetros obtidos experimentalmente. Portanto, os cálculos podem ajudar a explicar comportamentos observados experimentalmente e auxiliar no *design* de complexos com características de emissão desejadas.

Capítulo 5 – Aplicação dos complexos como marcadores luminescentes

1 Marcadores luminescentes

O complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ foi escolhido para ser utilizado como marcador luminescente de células NG97, pois apresentou maior valor de rendimento quântico (Tabela 24) e também luminescência quando excitado em 405 nm. Outro motivo que levou à escolha do complexo de európio(III) é que sua emissão se localiza na região do vermelho, onde há baixa intensidade de emissão do material biológico. As imagens de microscopia foram obtidas na ausência do complexo ou utilizando concentração do complexo igual a $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ (para garantir a visualização da emissão, uma vez que foi utilizada excitação próxima à da transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$) e tempos de incubação das células com complexo iguais a 3, 6, 12 e 24 h respectivamente (Figura 90).

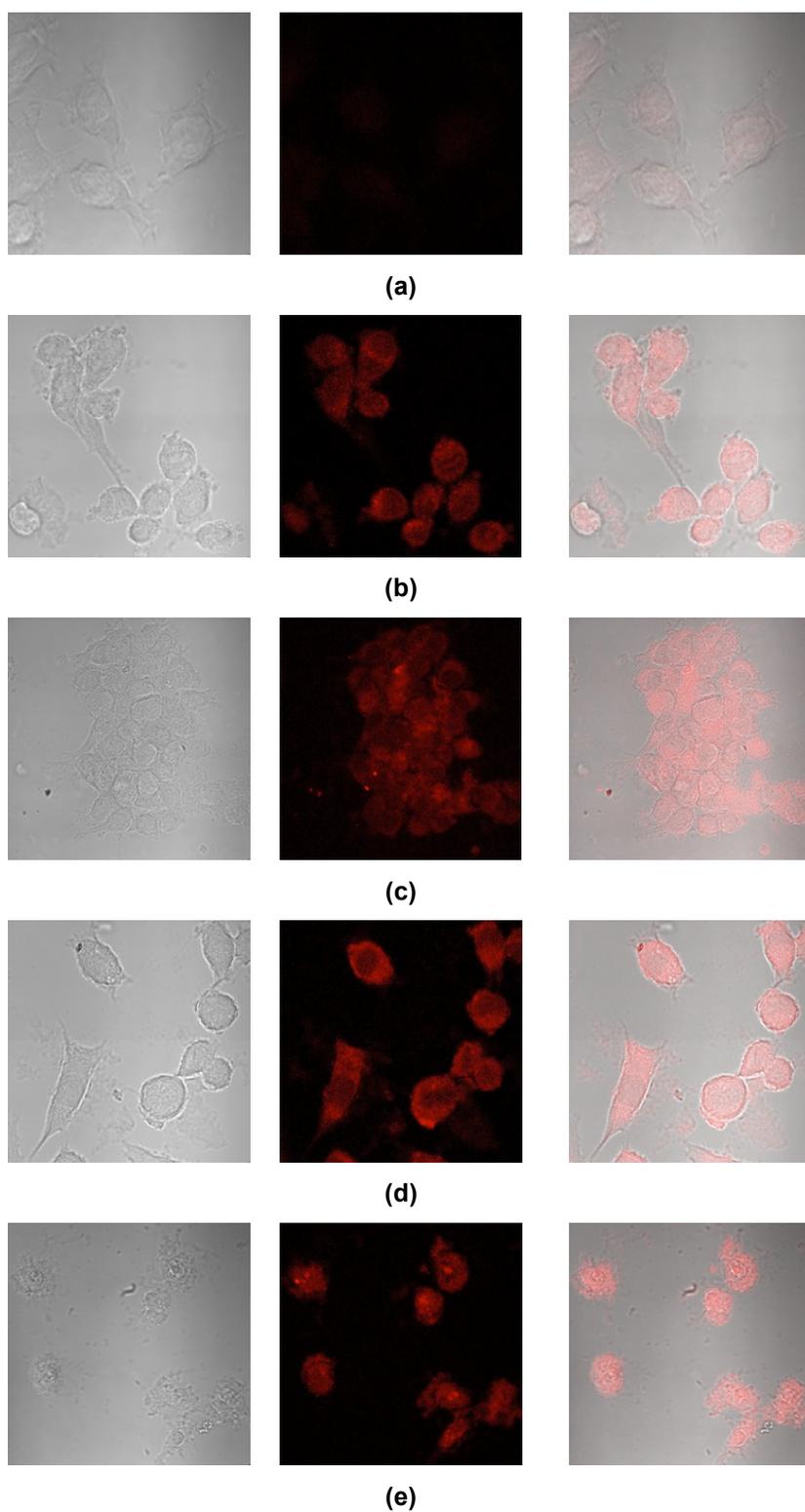


Figura 90. Imageamento de células de glioblastoma (câncer de cérebro, NG97) utilizando meio celular contendo o complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ como marcador luminescente em diferentes tempos de incubação da célula com o complexo. (a) Ausência do complexo. (b) 3 h. (c) 6 h. (d) 12 h. (e) 24 h. Em todos os casos a primeira coluna refere-se à imagem somente das células, a segunda coluna à emissão do complexo e a terceira coluna à sobreposição das duas imagens.

É possível notar pelas imagens mostradas na Figura 90, que o complexo tem capacidade de atravessar a membrana celular sem necessidade de ser transportado por um agente externo. Nota-se também que com aumento do tempo de contato entre a célula e o complexo esta vai perdendo seu contorno relativo (Figuras 90(d) e 90(e)), quando comparado às imagens com tempos entre 0 e 6 h (Figuras 90(a), 90(b) e 90(c)).

Foram também obtidas imagens de células NIH/3T3 (células normais) e PANC1 (câncer de pâncreas) na ausência e após 24 h de incubação com o complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$, Figuras 91 e 92.

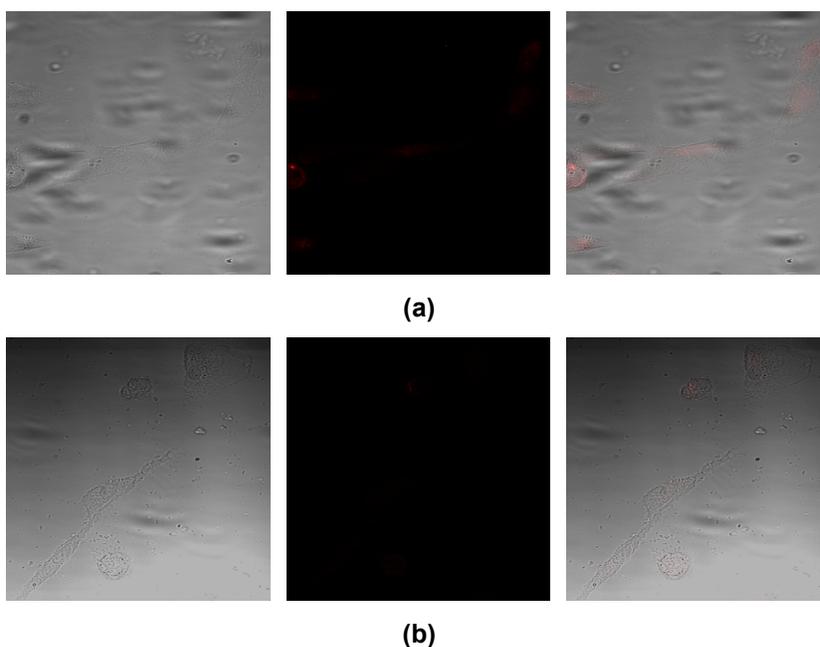


Figura 91. Imageamento de células normais (NIH/3T3) utilizando meio celular contendo o complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ como marcador luminescente em diferentes tempos de incubação da célula com o complexo. (a) Ausência do complexo. (b) 24 h. Em todos os casos a primeira coluna refere-se à imagem somente das células, a segunda coluna à emissão do complexo e a terceira coluna à sobreposição das duas imagens.

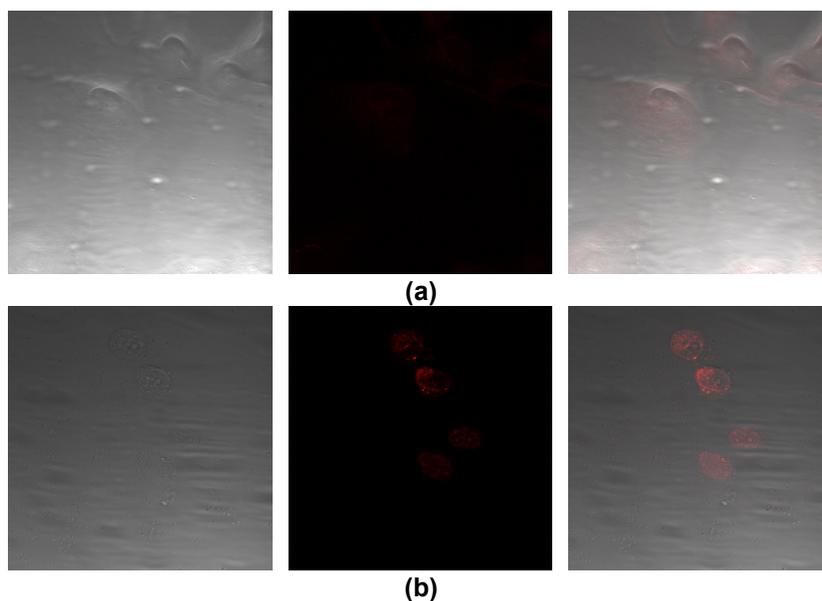


Figura 92. Imageamento de células de câncer de pâncreas (PANC1) utilizando meio celular contendo o complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ como marcador luminescente em diferentes tempos de incubação da célula com o complexo. (a) Ausência do complexo. (b) 24 h. Em todos os casos a primeira coluna refere-se à imagem somente das células, a segunda coluna à emissão do complexo e a terceira coluna à sobreposição das duas imagens.

É possível notar que o complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ consegue atravessar a parede celular de células de câncer do pâncreas (PANC1), Figura 92 e atuar como marcador luminescente. Porém, o complexo não é capaz de atravessar a parede celular de células normais, Figura 91. Em função desta observação optou-se pela realização do estudo de viabilidade celular das células do tipo NIH/3T3, NG97 e PANC1 na presença dos complexos.

2 Estudo da citotoxicidade dos complexos frente a células sadias e neoplásicas

A grande vantagem dos complexos sintetizados neste trabalho é sua boa solubilidade em sistemas aquosos e capacidade de funcionar como marcador luminescente. Porém, para que um marcador seja utilizado, este não deve possuir atividade citotóxica. Os complexos $K_3[Ln(dipicN_3)_3]$, $K_3[Ln(dipicNH_2)_3]$ e $[Ln(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$ bem como os ligantes $dipicN_3$, $dipicNH_2$ e $pyboxNH_2$

tiveram sua citotoxicidade testada contra células saudias (NIH/3T3 – Figuras 93 e 94) e células neoplásicas (NG97 – Figuras 95 e 96 e PANC1 – Figuras 97 e 98).

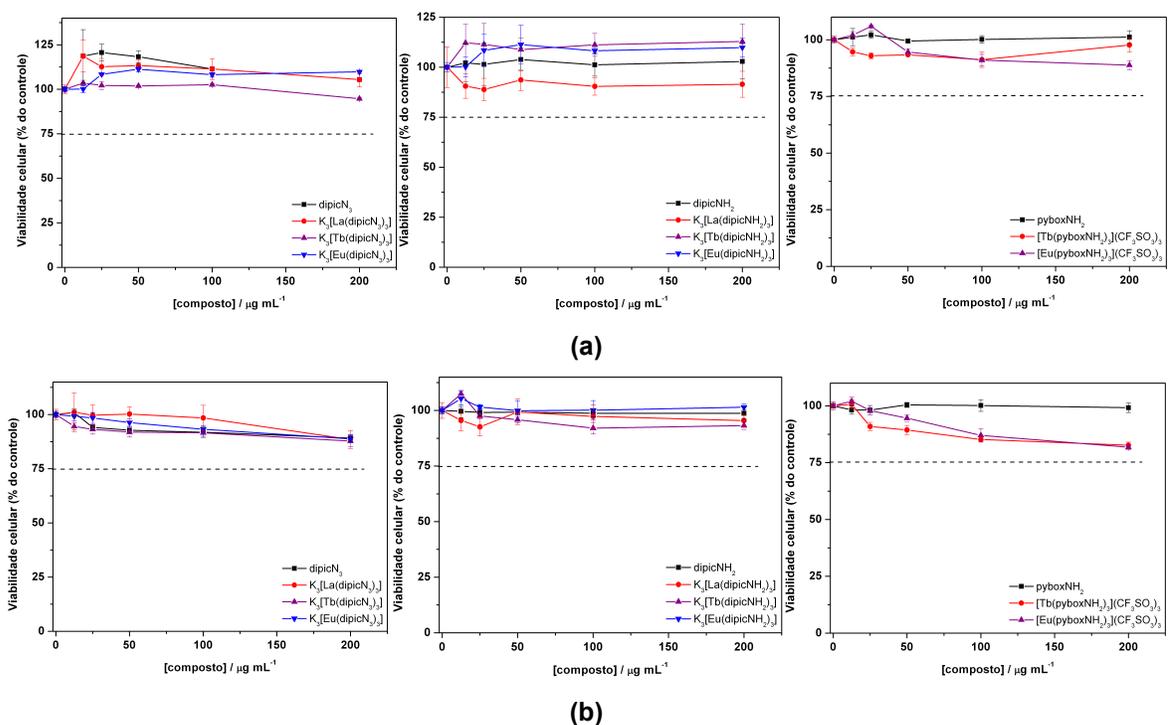


Figura 93. Viabilidade celular de células NIH/3T3 (fibroblasto) após incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por MTT. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.

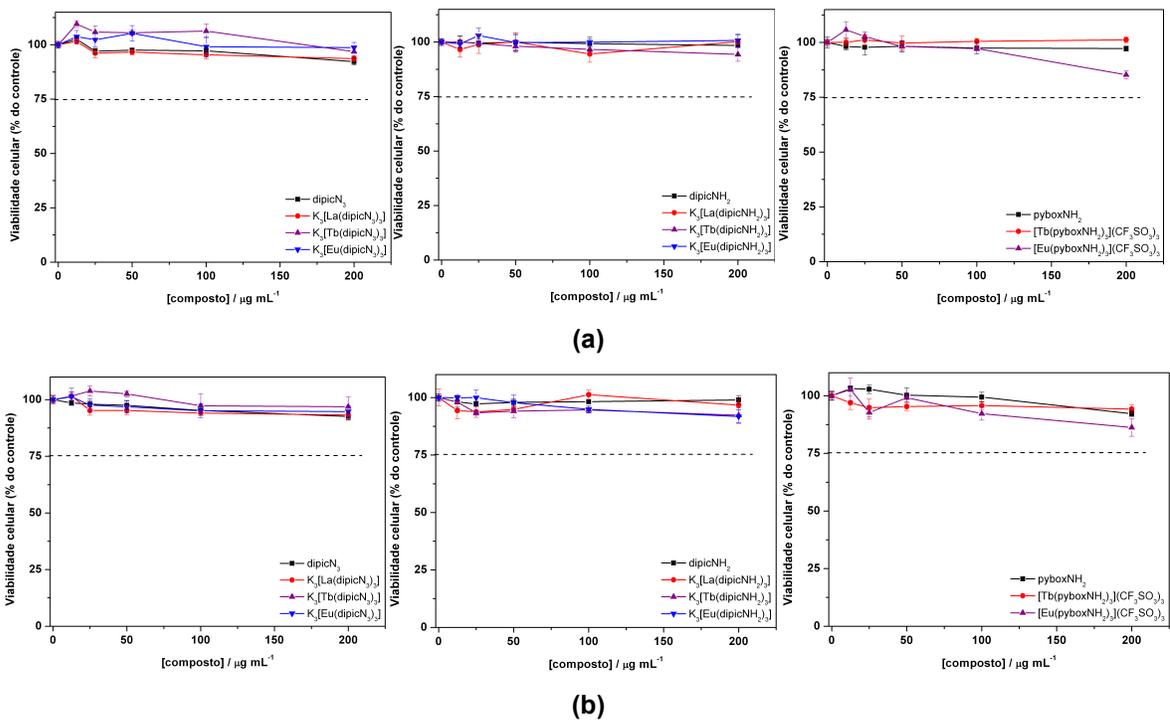


Figura 94. Viabilidade celular de células NIH/3T3 (fibroblasto) após incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por VN. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.

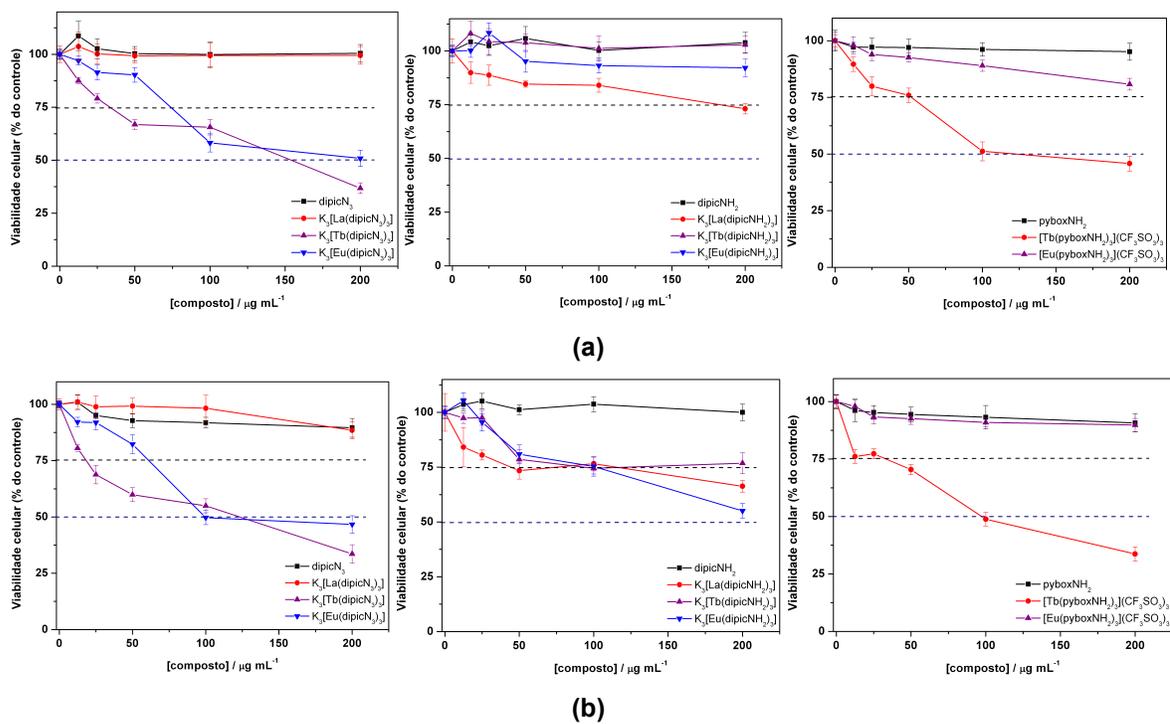


Figura 95. Viabilidade celular de células NG97 (glioma) após incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por MTT. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.

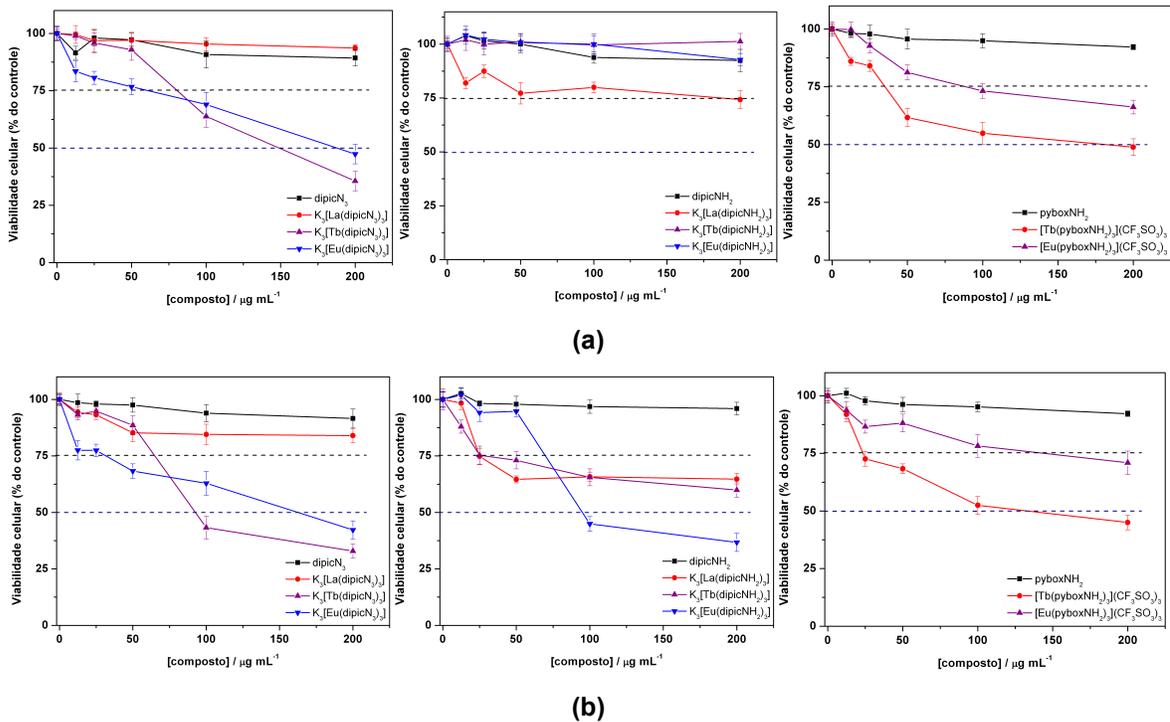


Figura 96. Viabilidade celular de células NG97 (glioma) incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por VN. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.

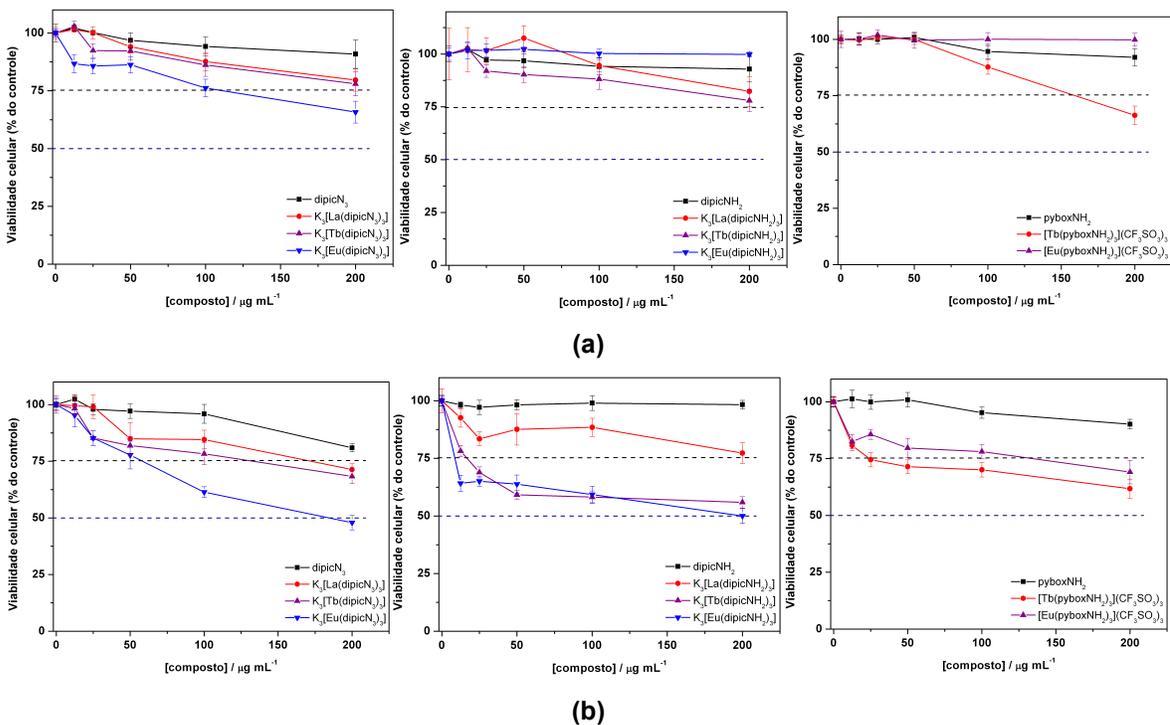


Figura 97. Viabilidade celular de células PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por MTT. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.

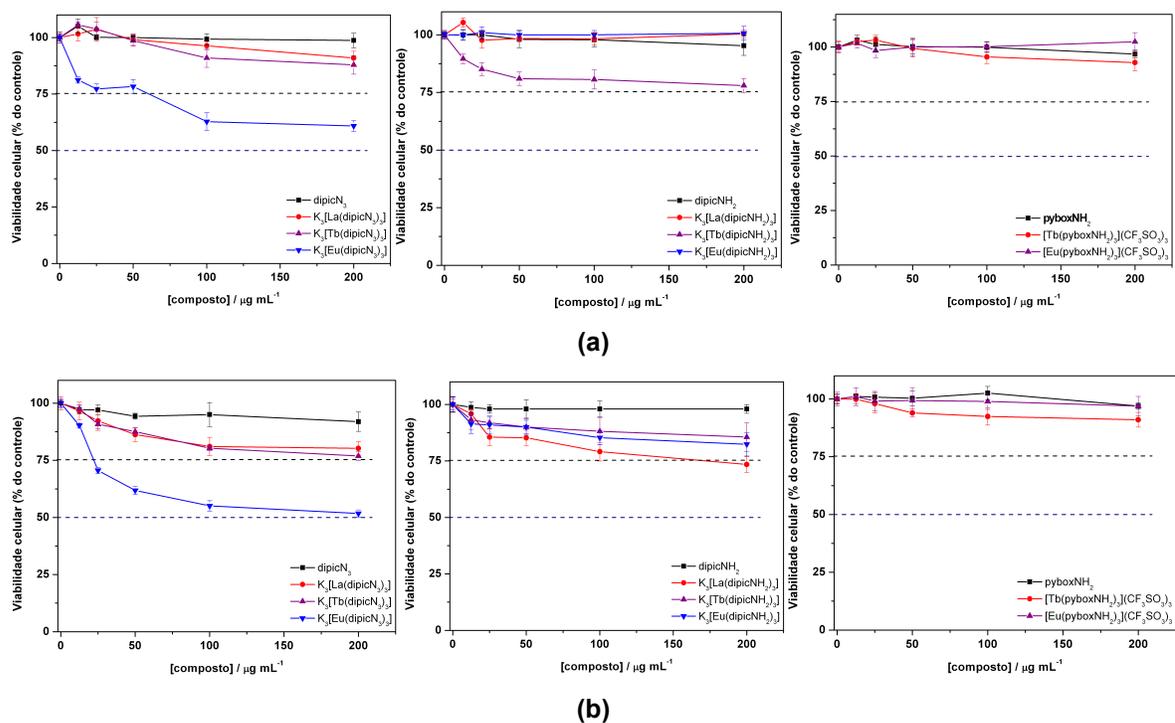


Figura 98. Viabilidade celular de células PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os ligantes e seus respectivos complexos, determinada por VN. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.

Em face dos resultados obtidos fica claro que o ligante por si só não apresenta nenhum tipo de atividade citotóxica em relação às células normais (NIH/3T3) ou neoplásicas (NG97 e PANC1). É de suma importância a presença do lantanídeo para que o composto apresente algum tipo de atividade citotóxica, que é altamente específica contra células NG97 e PANC1, sendo que células normais são minimamente afetadas (Figuras 93 e 94). Este resultado pode levar à conclusão de que o lantanídeo por si só é capaz de exibir atividade citotóxica, não sendo necessário a presença do complexo de coordenação. Para que fosse comprovado que a atividade é devido ao complexo foram feitos os testes de citotoxicidade utilizando as células do tipo NIH/3T3, NG97 e PANC1 os cloretos (Figuras 99 e 100) e os triflatos de európio(III) e térbio(III) (Figuras 101 e 102).

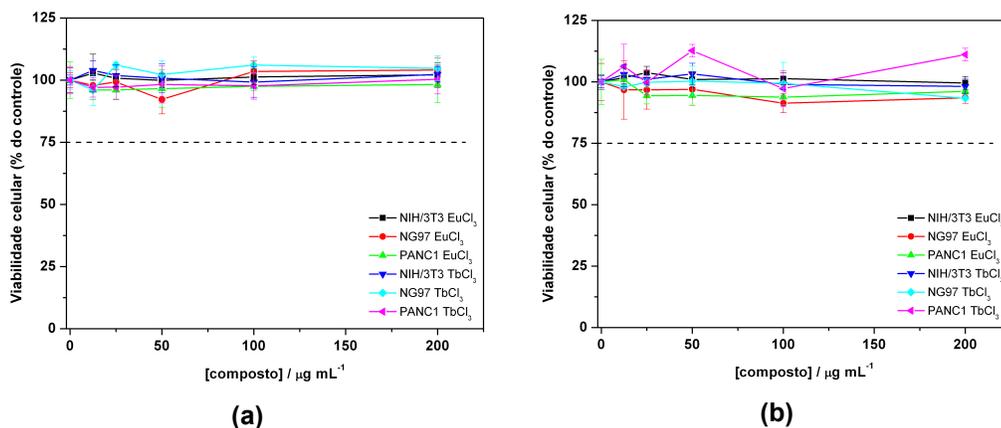


Figura 99. Viabilidade celular de células NIH/3T3, NG97 e PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os cloretos de európio(III) e térbio(III), determinada por MTT. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.

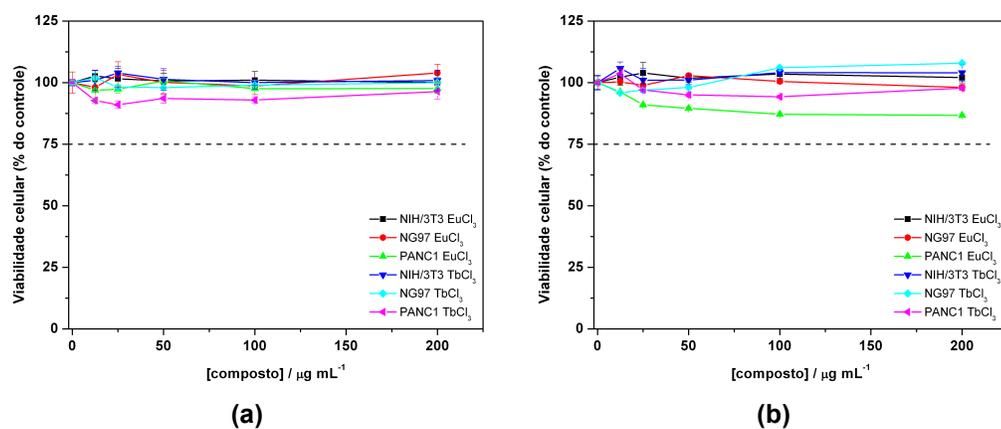


Figura 100. Viabilidade celular de células NIH/3T3, NG97 e PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os cloretos de európio(III) e térbio(III), determinada por VN. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.

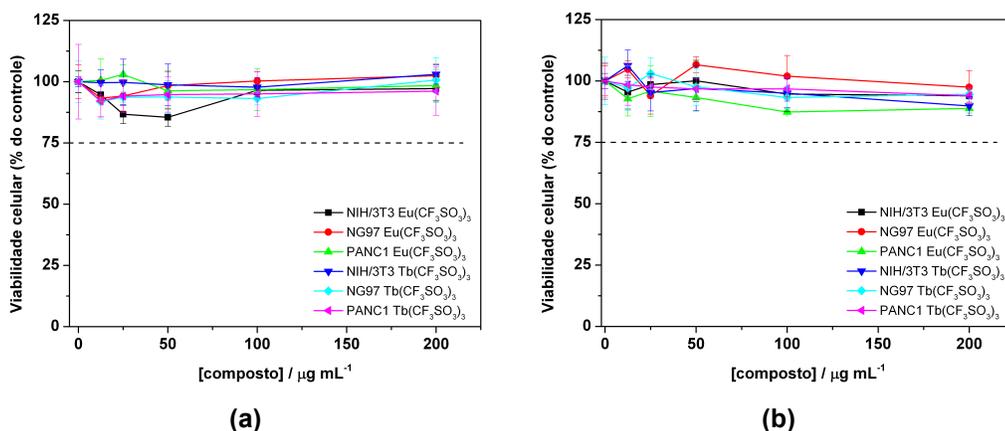


Figura 101. Viabilidade celular de células NIH/3T3, NG97 e PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os triflatos de európio(III) e térbio(III), determinada por MTT. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.

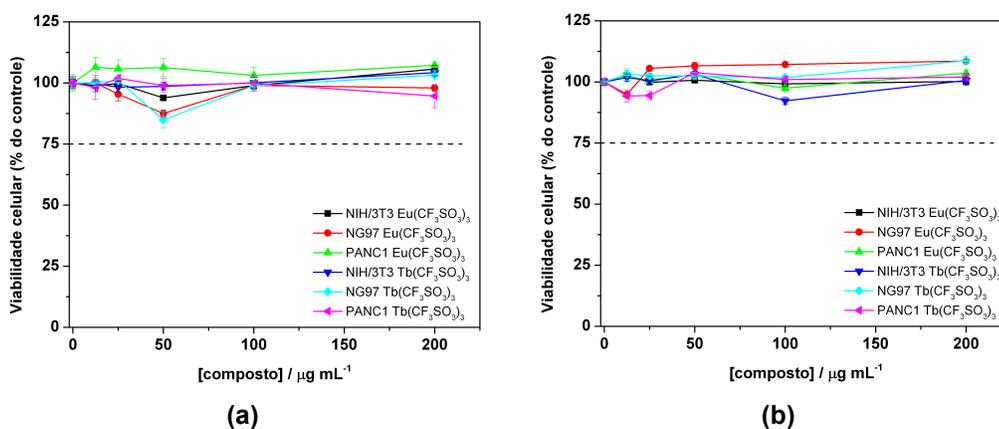


Figura 102. Viabilidade celular de células NIH/3T3, NG97 e PANC1 (câncer de pâncreas) após incubação com os triflatos de európio(III) e térbio(III), determinada por VN. (a) 24 h de incubação. (b) 48 h de incubação.

Este resultado confirma que a atividade citotóxica se deve de fato ao complexo e também confirma a suspeita inicial de possível atividade citotóxica levantada nas imagens da marcação luminescente pelo complexo $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$ de células do tipo NG97 (Figura 90). É interessante observar que os complexos $\text{K}_3[\text{Ln}(\text{dipicN}_3)_3]$ e $[\text{Ln}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ apresentaram atividade relativamente maior que os complexos $\text{K}_3[\text{Ln}(\text{dipicNH}_2)_3]$. Seria esperado que ambos os ligantes dipicNH_2 e pyboxNH_2 apresentassem atividade semelhante, uma vez que ambos contém grupo amina na posição *para* do anel piridínico. Há, porém, uma única diferença entre estes dois complexos no que se refere à carga do íon complexo. O complexo que apresenta

maior atividade, com o ligante pyboxNH₂, apresenta carga do íon complexo positiva. Sabe-se que a carga é um fator importante no meio celular, o que pode indicar que a carga global positiva interaja com alguma porção ou organela específica da célula que cause maior morte celular quando comparado ao íon complexo com carga negativa.

Um parâmetro importante quando se deseja comparar a atividade citotóxica de potenciais agentes anti neoplásicos é o valor do IC_{50} . O IC_{50} é o valor de concentração suficiente para causar a morte de 50 % das células. É desejado que um composto possua elevado valor de IC_{50} para células saudas e baixo para células neoplásicas. Os valores de IC_{50} obtidos para os ligantes e respectivos complexos são mostrados na Tabela 37.

Tabela 37. Valor de IC_{50} em $\mu\text{mol L}^{-1}$ e $\mu\text{g L}^{-1}$ determinado a partir das medidas experimentais para atividade citotóxica contra as células NIH/3T3, NG97 e PANC1.

Compostos	$IC_{50} / \mu\text{mol L}^{-1}$			$IC_{50} / \mu\text{g mL}^{-1}$		
	NIH/3T3	NG97	PANC1	NIH/3T3	NG97	PANC1
dipicN ₃		> 961			> 200	
K ₃ [La(dipicN ₃) ₃]		> 229			> 200	
K ₃ [Eu(dipicN ₃) ₃]	> 225	172	217	> 200	153	193
K ₃ [Tb(dipicN ₃) ₃]	> 224	116	> 224	> 200	104	> 200
dipicNH ₂		> 1100			> 200	
K ₃ [La(dipicNH ₂) ₃]		> 251			> 200	
K ₃ [Eu(dipicNH ₂) ₃]	> 247	111	235	> 200	90	190
K ₃ [Tb(dipicNH ₂) ₃]		> 245			> 200	
pyboxNH ₂		> 861			> 200	
[La(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃						
[Eu(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃		> 154			> 200	
[Gd(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃						
[Tb(pyboxNH ₂) ₃](CF ₃ SO ₃) ₃	> 154	79	> 154	> 200	103	> 200

Em alguns casos não foi possível determinar o valor de IC_{50} , pois este não foi atingido com a máxima concentração de composto testada (200 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Observa-se que os valores de IC_{50} são extremamente elevados para células saudas o que é um bom sinal, porém, são relativamente altos para as células neoplásicas, uma vez que

se buscam valores na faixa de $8 - 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ para que os compostos sejam usados comercialmente. Porém, considerando que células neoplásicas NG97 e PANC1 dificilmente são afetadas pela maioria dos fármacos, o resultado obtido neste trabalho possui relevância, pois os complexos apresentados neste trabalho possuem alta solubilidade em água, possibilidade de atravessar a parede celular sem auxílio de um transportador, possibilidade de serem utilizados como marcadores luminescentes, especificidade contra células neoplásicas do tipo NG97 e PANC1 e baixa citotoxicidade contra células saudias.

Quando se busca um composto capaz de marcar ou apresentar atividade anti neoplásica contra tumores localizados no cérebro é importante que este composto seja capaz de atravessar a barreira hemato-encefálica. Para isto foi feito ensaio utilizando procedimento descrito por LANCELLOTTI; PEREIRA, 2011 o qual consiste em reproduzir a barreira hemato-encefálica e verificar a capacidade ou não do composto de atravessar a mesma. A montagem esquemática do teste é mostrada na Figura 103.

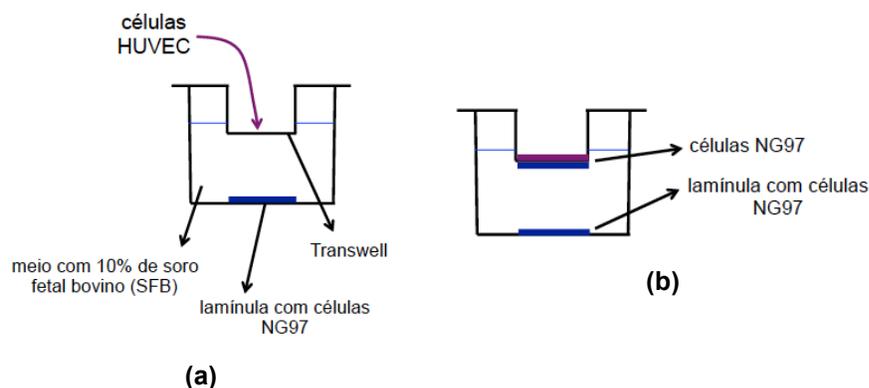


Figura 103. Montagem esquemática do ensaio para teste de transposição da barreira hemato-encefálica simulada. (a) Ensaio de transposição somente da barreira constituída de células do tipo HUVEC (células do cordão umbilical). (b) Ensaio de transposição somente da barreira constituída de células do tipo HUVEC e NG97.

Para este ensaio foi utilizada solução contendo o complexo $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{dipicNH}_2)_3]$ com concentração igual a $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ e tempo de incubação igual a 24 h. Foram feitas imagens da lamínula contendo as células NG97 no fundo do sistema, utilizando microscópio confocal e excitação em 405 nm, Figura 104.

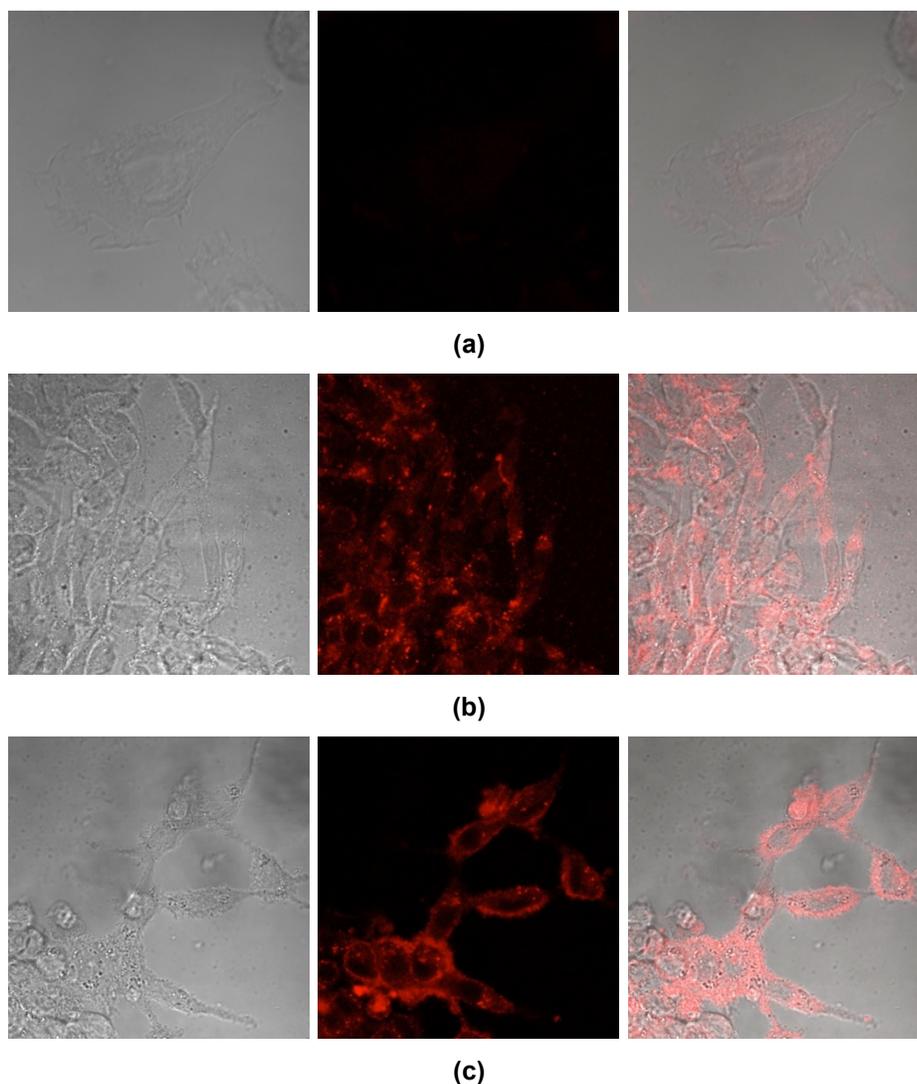


Figura 104. Imagens obtidas das células NG97 na ausência e presença do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$. (a) Ausência do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$. (b) Presença do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ utilizando montagem mostrada na Figura 103(a). (c) Presença do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ utilizando montagem mostrada na Figura 103(b).

A luminescência detectada nas Figuras 104(b) e 104(c) só pode ser oriunda da emissão do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$, pois as células do tipo NG97 não apresentam emissão intensa nessa região do espectro (Figura 104(a)). Estes resultados indicam que o complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ pode atravessar a barreira hemato-encefálica quando constituída somente por células HUVEC (Figura 103(a)) ou por uma dupla camada contendo células HUVEC e NG97 (Figura 103(b)). A análise das imagens feitas após 24 h da adição do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ mostra que as células ainda possuem seu contorno bem definido quando comparadas ao padrão (Figura 104(a)), o

que mostra que o complexo de fato deve transpor algum tipo de barreira, pois do contrário as células teriam perdido seu contorno relativo, quando comparado ao padrão como mostrado na Figura 90. É possível ainda observar que o complexo, neste estágio, tende a se acumular fora do núcleo, com alguns pontos de maior acúmulo, Figuras 104(b) e 104(c).

Conclusões e Perspectivas

Complexos de lantanídeos(III) contendo ligantes do tipo carboxilato são de fácil síntese e purificação, o que tornou possível a síntese de vários complexos com diversos ligantes, para que fossem estudadas suas propriedades luminescentes em função de mudanças no ligante. A caracterização utilizando a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi de extrema valia para propor os modos de coordenação dos ligantes carboxilato, porém é extremamente difícil afirmar a estrutura molecular exata baseando-se somente nestes dados. A dificuldade reside no fato de que estes ligantes (carboxilato) podem formar estruturas diméricas, triméricas ou poliméricas mesclando seus diferentes modos de coordenação. Para os complexos cujas medidas foram feitas em solução, a técnica de caracterização utilizando espectrometria de massas se mostrou bem útil e bem precisa, porém deve-se advertir para o cuidado na preparação da amostra uma vez que se utiliza meio levemente ácido para facilitar a formação do íon molecular.

Os complexos foram organizados em função da simetria, inicialmente, pela análise dos espectros de emissão e confirmadas pela análise dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e da razão assimétrica. Além das informações estruturais, o espectro de emissão do íon európio(III) pode fornecer também informações sobre a covalência da ligação Eu – L em função da energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Com os ligantes bza, ppa e abse foi possível estudar a influência do grupo carboxilato (COO^-), fosfinato (POO^-) e seleninato (SeOO^-) nas propriedades luminescentes. A presença do grupo seleninato (ligante abse) aumenta consideravelmente o grau de covalência da ligação Eu – O (17.248 cm^{-1} , Tabela 19). Já a presença do átomo de fósforo na estrutura do ligante (ppa) faz com que haja formação de complexos anidros com elevados valores de tempo de vida de emissão ($4,06 \pm 0,008 \text{ ms}$, Tabela 20) e rendimento quântico de emissão ($44 \pm 3,1 \%$, Tabela 24). Com os ligantes 4-fba, 4-cba, 4-bba e 4-iba foi possível estudar a influência do halogênio na posição *para* do ácido benzóico. A presença dos átomos de flúor (4-fba) ou iodo (4-iba) tende a formar complexos cuja simetria pontual do íon európio(III) é mais elevada quando comparada

aos complexos com os ligantes contendo cloro (4-cba) ou bromo (4-bba). A presença do átomo de cloro na estrutura do ligante (4-cba) faz com que haja um aumento do grau de covalência da ligação Eu – O quando comparado aos complexos com os outros ligantes (4-fba, 4-bba e 4-iba), Tabela 19. Com os ligantes 2-cba, 3-cba, 4-cba, 2,6-dcba e 3,5-dcba foi possível estudar a influência da posição e quantidade dos átomos de cloro substituídos no anel aromático na estrutura do ácido benzóico. Quanto mais átomos de cloro e mais afastados do grupo carboxilato, maior é o incremento no grau de covalência da ligação Eu – O, Tabela 19. A proximidade do átomo de cloro em relação ao grupo carboxilato faz com que haja impedimento estérico entre estes dois grupos, fazendo com que o anel aromático fique em um plano diferente do grupo carboxilato, como comprovado pelos cálculos da geometria do estado fundamental, o que diminui a disponibilidade eletrônica para a ligação Eu – O (Figura 77). Com a síntese dos ligantes dipicN₃, dipicNH₂ e pyboxNH₂ foi possível obter complexos funcionalizados com solubilidade em sistema aquoso, altos valores de tempo de vida de emissão e rendimento quântico. Destacam-se os valores de tempo de vida de emissão ($1,21 \pm 0,001$ ms, Tabela 20) e também de rendimento quântico ($33 \pm 1,7$ %, Tabela 24) para o complexo K₃[Eu(dipicNH₂)₃]. A mudança do grupo funcional na posição *para* do ácido dipicolínico (dipicN₃ e dipicNH₂) não afeta a simetria pontual do íon európio(III) nos complexos M₃[Eu(dipicN₃)₃] ou M₃[Eu(dipicNH₂)₃], onde M = K⁺ ou Cs⁺, enquanto que o complexo [Eu(pyboxNH₂)₃](CF₃SO₃)₃ apresentou uma simetria pontual mais elevada. O complexo de európio(III) com o ligante pyboxNH₂ também apresentou maior valor de sensitização da luminescência (73 %, Tabela 24) quando comparado aos outros complexos com os ligantes dipicN₃ e dipicNH₂. A maior sensitização do complexo [Eu(pyboxNH₂)₃](CF₃SO₃)₃ é justificado pelos maiores valores das taxas de transferência de energia calculadas, o que é resultado da menor distância entre o centro doador do ligante e o íon európio(III) ($R_L = 3,5606$ Å, Tabela 36). Estes valores, R_L e taxas de transferência e retro-transferência, obtidos utilizando cálculos semi-empíricos, justificam os valores mais elevados de rendimento quântico dos complexos de európio(III) com os ligantes dipicN₃, dipicNH₂ e pyboxNH₂ quando comparados aos

complexos contendo os outros ligantes (bza, ppa, abse, 4-fba, 4-cba, 4-bba, 4-iba, 2-cba, 3-cba, 2,6-dcba, 3,5-dcba).

Com toda a série de ligantes e complexos foi possível estabelecer importantes relações estrutura – propriedades luminescentes, o que forneceu uma base sólida para a aplicação dos complexos em sistemas biológicos. Infelizmente não foi possível a aplicação de todos os complexos aqui sintetizados. Foi possível aplicar somente os complexos solúveis em água e, estes atingiram os pré requisitos de possuírem elevados tempos de vida do estado excitado, alto rendimento quântico e presença de grupos funcionais capazes de interagir com biomoléculas.

O complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ foi escolhido como marcador luminescente para células NG97, pois apresentou altos valores de tempo de vida de emissão e rendimento quântico, bem como solubilidade em água. Além de emissão na região do vermelho onde a emissão do material biológico é geralmente menos intensa. O complexo foi capaz de marcar as células e após 12 h de incubação causou a apoptose das mesmas (Figura 90). Os ligantes $dipicN_3$, $dipicNH_2$ e $pyboxNH_2$ bem como os complexos $K_3[Ln(dipicN_3)_3]$, $K_3[Ln(dipicNH_2)_3]$ e $[Ln(pyboxNH_2)_3](CF_3SO_3)_3$ ($Ln = La^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} ou Tb^{3+}) solúveis em água tiveram sua atividade citotóxica testada. Foi observado que os ligantes não são citotóxicos a nenhum tipo de célula testada (NIH/3T3, NG97 e PANC1). Porém, os complexos são citotóxicos contra células NG97 e PANC1, não apresentando citotoxicidade contra células normais (NIH/3T3) (Figuras 93 – 97). Além da possibilidade de marcação e atividade citotóxica específica, o complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$ também foi capaz de atravessar a barreira hematoencefálica (Figura 104).

A parte inicial deste trabalho baseou-se no estudo acadêmico de propriedades fotofísicas em função de mudanças no ligante. Uma vez tendo a base bem desenvolvida, foi possível partir para o planejamento de complexos que possuíssem algum tipo de aplicação. A aplicação escolhida foi a de marcadores luminescentes e, felizmente, os complexos escolhidos apresentaram citotoxicidade específica e seletiva frente a células neoplásicas.

Como perspectiva de continuidade deste trabalho encontra-se a utilização de excitação por dois fótons na obtenção das imagens, síntese de novos compostos

capazes de absorver a radiação mais próxima da região do visível ou com boa secção de absorção por dois fótons, bem como o estudo dos mecanismos responsáveis pela entrada dos complexos na célula e de apoptose e a razão da seletividade dos mesmos.

Referências

ADATI, R. D. **Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e beta-dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes**. 2010. 139 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

AEBISCHER, A.; GUMY, F.; BÜNZLI, J. –C.; G. Intrinsic quantum yields and radiative lifetimes of lanthanide tris(dipicolinates). **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, n. 9, p. 1346-1353, 2009.

ANDRADE, A. V. M.; COSTA, N. B.; SIMAS, A. M.; de SA, G. F. Sparkle model for the quantum-chemical AM1 calculation of europium complexes. **Chem. Phys. Lett.**, v. 227, n. 3, p. 349-353, 1994.

ANDRADE, A. V. M.; COSTA, N. B.; MALTA, O. L.; LONGO, R. L.; SIMAS, A. M.; SA, G. F. Excited state calculations of europium(III) complexes. **J. Alloys Compd.**, v. 250, n. 1-2, p. 412-416, 1997.

ANDRES, J.; CHAUVIN, A. –S. Europium complexes of tris(dipicolinato) derivatives coupled to methylumbelliferone: a double sensitization. **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. 18, p. 2700-2713, 2010.

ANDRES, J.; CHAUVIN, A. –S. 6-phosphoryl picolinic acids as europium and terbium sensitizers. **Inorg. Chem.**, v. 50, n. 20, p. 10082-10090, 2011.

ANDRES, J.; CHAUVIN, A. –S. Energy transfer in coumarin-sensitised lanthanide luminescence: investigation of the nature of the sensitiser and its distance to the lanthanide ion. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, n. 38, p. 15981-15994, 2013.

Université Blaise Pascal – Clermont II (França), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont Ferrand (França), Centre Nationale de la Recherche Scientifique (França), Comisariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (França), Université Joseph Fourier (França). ARNAUD, G.; JEAN-LOUIS, C.; LIONEL, N.; ERIC, G.; ROMAIN, T. **Complexes de lanthanides(III) comprenant des fonctions 1,2,3-triazole: applications à la résolution structurales d'entités protéiques par diffraction des rayons X**. FR 2991322, 06 Dez. 2013.

BERNOT, K.; LUZON, J.; SESSOLI, R.; VINDIGNI, A.; THION, J.; RICHTER, S.; LECLERCQ, D.; LARINOVA, J.; VAN DER LEE, A. The canted antiferromagnetic approach to single-chain magnets. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 5, p. 1619-1627, 2008.

BESSEGA, T. **Síntese e caracterização de polímeros de coordenação de seleninatos de zinco e cádmio**. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

de BETTENCOURT-DIAS, A.; VISWANATHAN, S.; ROLLETT, A. Thiophene-derivatized pybox and its highly luminescent lanthanide ion complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, n. 50, p. 15436-15437, 2007.

de BETTENCOURT-DIAS, A.; BARBER, P. S.; VISWANATHAN, S.; de LILL, D. T.; ROLLETT, A.; LING, G.; ALTUN, S. Para-derivatized pybox ligands as sensitizers in highly luminescent Ln(III) complexes. **Inorg. Chem.**, v. 49, n. 10, p. 8848-8861, 2010.

de BETTENCOURT-DIAS, A.; BARBER, P. S.; BAUER, S. A water-soluble pybox derivative and its highly luminescent lanthanide ion complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, n. 16, p. 6987-6994, 2012.

BINEMANNS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chem. Rev.**, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **LUMINESCENT MATERIALS**. BERLIN: SPRINGER, 1994. 230 p.

BORENFREUND, E. SHOPSIS, C. Toxicity monitored with a correlated set of cell-culture assays. **Xenobiotica**, v. 15, n. 8-9, p. 705-711, 1985.

BOURDOLLE, A.; ALLALI, M.; MULATIER, J. –C.; LE GUENNIC, B.; ZWIER, J. M.; BALDECK, P. L.; BÜNZLI, J. –C. G.; ANDRAUD, C.; LAMARQUE, L.; MAURY, O. Modulating the photophysical properties of azamacrocyclic europium complexes with charge-transfer antenna chromophores. **Inorg. Chem.**, v. 50, n. 11, p. 4987-4999, 2011.

BRAYSHAW, P. A.; BÜNZLI, J. –C. G.; FROIDEVAUX, P.; HARROWFIELD, J. M.; KIM, Y.; SOBOLEV, A. N. Synthetic, structural and spectroscopic studies on solids containing tris(dipicolinato) rare earth anions and transition or main group metal cations. **Inorg. Chem.**, v. 34, n. 8, p. 2068-2076, 1995.

BRUNO, S. M.; FERREIRA, R. A. S.; PAZ, F. A. A.; CARLOS, L. D.; PILLINGER, M.; RIBEIRO-CLARO, P.; GONÇALVES, I. S. Structural and photoluminescence studies of a europium(III) tetrakis (β -diketonate) complex with tetrabutylammonium, imidazolium, pyridinium and silica-supported imidazolium counterions. **Inorg. Chem.**, v. 48, n. 11, p. 4882-4895, 2009.

BÜNZLI, J. –C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. **Chem. Rev.**, v. 110, n. 5, p. 2729-2755, 2010.

BÜNZLI, J. -C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of lanthanide photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence**: photophysical, analytical and biological aspects. Berlin: Springer-Verlag, 2011. cap. 1, p. 1-46.

CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. **Chem. Phys. Lett.**, v. 415, n. 4-6, p. 238-242, 2005.

CARLOS, L. D.; FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L. Comment on trivalent europium lifetimes in the presence of intramolecular energy transfer processes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, n. 2, p. 299-301, 2008.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. *Energy structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃*; Argonne National Laboratory Report; Argonne National Laboratory: Argonne, IL, 1977.

CHAKOV, N. E.; WERNSDORFER, W.; ABBOUD, K. A.; CHRISTOU, G. Mixed-valence Mn^{III} Mn^{IV} clusters [Mn₇O₈(O₂SePh)₈(O₂CMe)(H₂O)] and [Mn₇O₈(O₂SePh)₉(H₂O)]: single-chain magnets exhibiting quantum tunneling of magnetization. **Inorg. Chem.**, v. 43, n. 19, p. 5919-5930, 2004.

CHAMAS, Z. E. A.; GUO, X.; CANET, J. -L.; GAUTIER, A.; BOYER, D.; MAHIOU, R. Clicked dipicolinic antennae for lanthanide luminescent probes. **Dalton Trans.**, v. 39, n. 30, p. 7091-7097, 2010.

CHANDRASEKHAR, V.; MURALIDHARA, M. G.; THOMAS, K. R. J.; TIEKINK, E. R. T. Isolation and X-ray crystal structure of (phenylselenito)triphenyltin: the first example of an organotin ester of phenylseleninic acid. **Inorg. Chem.** v. 31, n. 22, p. 4707-4708, 1992.

CHAUVIN, A. -S.; GUMY, F.; IMBERT, D.; BÜNZLI, J. -C.; G. Europium and Terbium tris(dipicolinates) as secondary standards for quantum yield determination. **Sepctrosc. Lett.**, v. 37, n. 5, p. 517-532, 2004.

CHAUVIN, A. -S.; GUMY, F.; IMBERT, D.; BÜNZLI, J. -C.; G. *Erratum*. **Sepctrosc. Lett.**, v. 40, n. 1, p. 193, 2007.

CHAUVIN, A. -S.; COMBY, S.; SONG, B.; VANDEVYVER, C. D. B.; BUNZLI, J. -C. G. A versatile ditopic ligand system for sensitizing the luminescence of bimetallic lanthanide bio-imaging probes. **Chem. Eur. J.**, v. 14, n. 6, p. 1726-1739, 2008.

CHEN, Z. -F.; TAN, M. -X.; LIU, Y. -C.; PENG, Y.; WANG, H. -H.; LIU, H. -G.; LIANG, H. Synthesis, characterization and preliminary cytotoxicity evaluation of five lanthanide(III)-plumbagin complexes. **J. Inorg. Biochem.**, v. 105, n. 3, p. 426-434, 2011.

CHEN, S.; FAN, R. -Q.; SUN, C. -F.; WANG, P.; YANG, Y. -L.; SU, Q.; MU, Y. Synthesis, structure, and luminescent properties of lanthanide-based two dimensional and three-dimensional metal-organic frameworks with 2,4'-biphenyldicarboxylic acid. **Cryst. Growth Des.**, v. 12, n. 3, p. 1337-1346, 2012.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. **J. Phys. Chem.**, v. 34, n. 3, p. 743-748, 1961.

CROOKES, W. Genesis of the elements. **The Chemical News**, v. 55, n. 1422, p. 83-84, 1887.

D'ALÉO, A.; POMPIDOR, G.; ELENA, B.; VICAT, J.; BALDECK, P. L.; TOUPET, L.; KAHN, R.; ANDRAUD, C.; MAURY, O. Two-photon microscopy and spectroscopy of lanthanide bioprobes. **ChemPhysChem**, v. 8, n. 14, p. 2152-2132, 2007.

D'ALÉO, A.; PICOT, A.; BALDECK, P. L.; ANDRAUD, C.; MAURY, O. Design of dipicolinic acid ligands for the two-photon sensitized luminescence of europium complexes with optimized cross-sections. **Inorg. Chem.**, v. 47, n. 22, p. 10269-10279, 2008.

D'ALÉO, A.; POINTILLART, F.; OUAHAB, L.; ANDRAUD, C.; MAURY, O. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from visible to near-infra-red. **Coord. Chem. Rev.**, v. 256, special issue, p. 1604-1620, 2012.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Chem. Rev.**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.

DEITERS, E.; SONG, B.; CHAUVIN, A. -S.; VANDEVYVER, C. D. B.; GUMY, F.; BÜNZLI, J. -C. G. Luminescent bimetallic lanthanide bioprobes for cellular imaging with excitation in the visible-light range. **Chem. Eur. J.**, v. 15, n. 4, p. 885-900, 2009.

DETRIO, J. A. Line strengths for Gd^{3+} at a C_{4v} site in SrF_2 . **Phys. Rev. B: Condens. Matter** v. 4, n. 5, p. 1422-8, 1971.

DEVI, V. S.; MAJI, S.; VISWANATHAN, K. S. Novel room temperature ionic liquid for fluorescence enhancement of Eu^{3+} and Tb^{3+} . **J. Lumin.**, v. 131, n. 4, p. 739-748, 2011.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly. **J. Comput. Chem.** v. 35, n. 10, p. 772-775, 2014.

ELISEEVA, S. V.; AUBÖCK, G.; VAN MOURICK, F.; CANNIZZO, A.; SONG, B.; DEITERS, E.; CHAUVIN, A. -S.; CHERGUI, M.; BÜNZLI, J. -C. G. Multiphoton-excited luminescent lanthanide bioprobes: two- and three-photon cross sections of dipicolinate derivatives and binuclear helicates. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, n. 8, p. 2932-2937, 2010.

FAUCHER, M.; GARCIA, D. Electrostatic crystal-field contributions in rare-earth compounds with consistente multipolar effects. I. Contribution to *k*-even parameters. **Phys. Rev. B**, v. 26, n. 10, p. 5451-5468, 1982.

FERREIRA, R. A. S.; NOBRE, S. S.; GRANADEIRO, C. M.; NOGUEIRA, H. I. S.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L. A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. **J. Lumin.**, v. 121, n. 2, p. 561-567, 2006.

FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B.; ABREU, E. M. de. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. **J. Alloys Compd.**, v. 418, n. 1-2, p. 234-237, 2006.

FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 for the modeling of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 9, p. 1638-1645, 2009.

FREY, S. T.; HORROCKS, W. D. J. On correlating the frequency of the $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ transition in Eu^{3+} complexes with the sum of nephelauxetic parameters for all of the coordinating atoms. **Inorg. Chim. Acta**, v. 229, n. 1-2, p. 383-390, 1995.

GÖRLLER-WALRAND, C.; FLUYT, L.; CEULEMANS, A.; CARNALL, W. T. Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra. **J. Chem. Phys.**, v. 95, n. 5, p. 3099-3106, 1991.

HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications. **Photochem. Photobiol., C**, v. 5, n. 3, p. 183-202, 2004.

HEHLEN, M. P.; BRIK, M. G.; KRÄMER, K. W. 50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application. **J. Lumin.**, v. 136, p. 221-239, 2013.

HEMMILÄ, I.; LAITALA, V. Sensitized bioassays. In: HÄNINNEN, P.; HÄRMÄ, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**. Berlin: Springer-Verlag, 2011. cap. 14, p. 361-380.

HILDER, M.; JUNK, P. C.; KYNAST, U. H.; LEZHNINA, M. M. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 1. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 202, n. 1, p. 10-20, 2009.

HOU, K. -L.; BAI, F. -Y.; XING, Y. -H.; CAO, Y. -Z.; WEI, D. -M.; NIU, S. -Y. A new series of lanthanide-2,6-pyridinedicarboxylic acid complexes containing low dimensionality: synthesis, structure and photoluminescent properties. **J. Inorg. Organomet. Polym.** v. 21, n. 2, p. 213-222, 2011.

HUANG, B.; PRANTIL, M. A.; GUSTAFSON, T. L.; PARQUETTE, J. R. The effect of global compaction on the local secondary structure of folded dendrimers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, n. 47, p. 14518-14530, 2003.

IGLESIAS, C. P.; ELHABIRI, M. HOLLENSTEIN, M.; BÜNZLI, J. –C. G. PIGUET, C. Effect of a halogenide substituent on the stability and photophysical properties of lanthanide triple-stranded helicates with ditopic ligands derived from bis(benzimidazolyl)pyridine. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 13, p. 2031-2043, 2000.

JI, B.; DENG, D.; HE, X.; LIU, B.; MIAO, S.; MA, N.; WANG, W.; JI, L.; LIU, P.; LI, X. Synthesis, structures, luminescence, and magnetic properties of one-dimensional lanthanide coordination polymers with a rigid 2,2'-bipyridine-3,3',6,6'-tetracarboxylic acid ligand. **Inorg. Chem.**, v. 51, n. 4, p. 2170-2177, 2012.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Phys. Rev.**, v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.

KLINK, S. I.; HEBBINK, G. A.; GRAVE, L.; ALINK, P. G. B. O.; VAN VEGGEL, F. C. J. M.; WERTS, M. H. V. Synergistic complexation of Eu^{3+} by a polydentate ligand and a bidentate antenna to obtain ternary complexes with high luminescence quantum yields. **J. Phys. Chem. A**, v. 106, n. 15, p. 3681-3689, 2002.

KOSTOVA, I.; STEFANOVA, T. Cytotoxicity of new Ho(III) and Pr(III) complexes. **J. Rare Earths**, v. 28, special issue, p. 40-46, 2010.

KOSTOVA, I.; STEFANOVA, T. Synthesis, characterization and cytotoxic/cytostatic activity of La(III) and Dy(III) complexes. **J. Trace Elem. Med. Biol.** v. 24, n. 1, p. 7-13, 2010.

KUSRINI, E.; SALEH, M. I.; USMAN, A. Monomeric and dimeric erbium(III) complexes: crystal structure and photoluminescence studies. **J. Chem. Crystallogr.**, v. 41, n. 2, p. 87-97, 2011.

LAKOWICZ, J. R.; PISZCZEK, G.; MALIWAL, B. P., GRZYCZYNSKI, I. Multiphoton excitation of lanthanides. **ChemPhysChem**, v. 2, n. 4, p. 247-252, 2001.

Universidade Estadual de Campinas (Brasil). LANCELLOTTI, M.; PEREIRA, R. F. C. **Kit de mimetismo de barreira hemato-encefálica humana, processo de construção e uso do referido kit.** PI 018110022861, 17 Jun. 2011.

LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKKALA, V. M.; MATACHESCU, C.; RODRÍGUEZ-UBIS, J. C.; KANKARE, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **J. Lumin.**, v. 75, n. 2, p. 149-169, 1997.

LI, X.; ZHANG, Z. –Y.; ZOU, Y. –Q. Synthesis, structure and luminescence properties of four novel terbium 2-fluorobenzoate complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. 14, p. 2909-2918, 2005.

LI, X.; ZHANG, T. –T.; JU, Y. –L.; WANG, C. –Y.; LI, Y. –Q.; ZHANG, L.; ZHANG, Q. Synthesis, crystal structure and properties of three ternary dysprosium 2-halogenated benzoic acid complexes. **J. Coord. Chem.**, v. 60, n. 19, p. 2121-2132, 2007.

LI, X.; JU, Y. –L.; LI, Y. –Q. Synthesis, crystal structure and properties of two terbium complexes with 2,2'-bipyridine. **J. Coord. Chem.**, v. 61, n. 5, p. 692-704, 2008.

LI, M.; GANEA, G. M.; LU, C.; DE ROOY, S. L.; EL-ZAHAB, B.; FERNAND, V. E.; JIN, R.; AGGARWAL, S.; WARNER, I. M. Lipophilic phosphonium-lanthanide compounds with magnetic, luminescent, and tumor targeting properties. **J. Inorg. Biochem.**, v. 107, n. 1, p. 40-46, 2012.

LIMA, N. B. D.; GONÇALVES, S. M. C.; JÚNIOR, S. A.; SIMAS, A. M. A comprehensive strategy to boost the quantum yield of luminescence of europium complexes. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1-8, 2013.

LIN, Z. –J.; YANG, Z.; LIU, T. –F.; HUANG, Y. –B.; CAO, R. Microwave-assisted synthesis of a series of lanthanide metal-organic frameworks and gas sorption properties. **Inorg. Chem.**, v. 51, n. 3, p. 1813-1820, 2012.

MACHADO, A. **Síntese e análise estrutural de polímeros bidimensionais de seleninatos e selenonatos metálicos**. 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

MCCANN, M.; MURPHY, E. Synthesis and properties of tetra- μ -acetatodiruthenium(II, III) phenylphosphinate and phenylphosphonate complexes: X-ray Crystal structures of $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{HPhPO}_2)_2]\text{H}$ and $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{HPhPO}_3\text{H})_2]\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$. **Polyhedron**, v. 12, n. 14, p. 1725-1731, 1993.

MAJI, S.; SUNDARARAJAN, K.; VISWANATHAN, K. S. Effect of ligand structure on synergism in Tb^{3+} -aromatic acid complexes: fluorescence lifetime studies. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 59, n. 3, p. 455-461, 2003.

MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide Crystal-Field Theory. **Chem. Phys. Lett.**, v. 87, n. 1, p. 27-29, 1982.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanides ions revisited. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 354, n. 42-44, p. 4770-4776, 2008.

MALTA, O. L.; SANTOS, M. A. C.; THOMPSON, L. C.; ITO, N. K. Intensity parameters of 4f-4f transitions in the Eu(dipivaloylmethanate)(3) 1,10-phenanthroline complex. **J. Lumin.**, v. 69, n. 2, p. 77-84, 1996.

MALTA, O. L. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. **J. Lumin.**, v. 71, n. 3, p. 229-236, 1997.

MALTA, O. L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F. S.; SILVA, F. R. G. E.; ALVES, S.; FARIAS, F. S.; ANDRADE, A. V. M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)(3) 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **J. Lumin.**, v. 75, n. 3, p. 255-268, 1997.

MALTA, O. L.; SILVA, F. R. G.; LONGO, R. On the dependence of the luminescence intensity of rare-earth compounds with pressure: a theoretical study of Eu(TFF)₃H₂O in polymeric solution and crystalline phases. **Chem. Phys. Lett.**, v. 307, n. 5-6, p. 518-526, 1999.

MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chem. Phys.**, v. 282, n. 1, p. 21-30, 2002.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 354, n. 42-44, p. 4770-4776, 2008.

MAURY, O.; D'ALÉO, A.; PICOT, A.; BRASSELET, S.; BALDECK, P. L.; CHAPUT, F.; PAROLA, S.; ANDRAUD, C. Two-photon excited luminescence of lanthanide complex in monolithic sol-gel hybrid material. **J. Lumin.**, v. 133, p. 175-179, 2013.

MIZUKAMI, S.; YAMAMOTO, T.; YOSHIMURA, A.; WATANABE, S.; KIKUCHI, K. Covalent protein labeling with a lanthanide complex and its application to photoluminescence lifetime-based multicolor bioimaging. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 50, n. 37, p. 8750-8752, 2011.

MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new β -diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. **New J. Chem.**, v. 35, n. 6, p. 1234-1241, 2011.

MONTEIRO, J. H. S. K.; FORMIGA, A. L. B.; SIGOLI, F. A. The influence of carboxylate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanide complexes. **J. Lumin.**, v. 154, n. , p. 22-31, 2014.

MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **J. Immunol. Meth.**, v. 65, n. 1-2, p. 55-63, 1983.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds** – Part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. 5th ed., John Wiley, New York, 1997.

NAYAK, S.; KOSTAKIS, G. E.; ANSON, C. E.; POWELL, A. K. [Ln₂(PhCOO₂)₆(MeOH)₄] (Ln = Pr, Nd, Gd): the effect of the lanthanide radius on network dimensionality. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 12, n. 10, p. 3008-3011, 2010.

NEESE, F. The ORCA program system. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, v. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.

NISHIYAMA, H.; SAKAGUCHI, H.; NAKAMURA, T.; HORIHATA, M.; KONDO, M.; ITOH, K. Chiral and C₂-symmetrical bis(oxazolinyipyridine)rhodium(III) complexes: effective catalysts for asymmetric hydrosilylation of ketones. **Organometallics**, v. 8, n. 3, p. 846-848, 1989.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earths ions. **J. Chem. Phys.**, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.

OLIVEIRA, G. M.; MACHADO, A.; GOMES, G. W.; MONTEIRO, J. H. S. K.; DAVOLOS, M. R.; ABRAM, U.; JAGST, A. Integrated X-ray crystallography, optical and computational methods in studies of structure and luminescence of new synthesized complexes of lanthanides with ligands derived from 2,6-diformylpyridine. **Polyhedron**, v. 30, n. 5, p. 851-859, 2011.

PEACOCK, R. D. The intensities of lanthanide f ↔ f transitions. In: NIEBOER, E.; JORGENSEN, C. K.; PEACOCK, R. D.; REISFELD, R. (Ed.). **Rare Earths: Structure and Bonding**. Berlin: Springer-Verlag, 1975. v. 22, p. 83-122.

PETOUD, S.; BÜNZLI, J. –C. G.; SCHENK, K. J.; PIGUET, C. Luminescent properties of lanthanide nitrate complexes with substituted bis(benzimidazolyl)pyridines. **Inorg. Chem.**, v. 36, n. 7, p. 1345-1353, 1997.

PICOT, A.; D'ALÉO, A.; BALDECK, P. L.; GRICHINE, A.; DUPERRAY, A.; ANDRAUD, C.; MAURY, O. Long-lived two-photon excited luminescence of water-soluble europium complex: applications in biological imaging using two-photon scanning microscopy. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 5, p. 1532-1533, 2008.

PISZCZEK, G.; MALIWAL, B. P.; GRZYCZYNSKI, I.; DATTELBAUM, J.; LAKOWICZ, J. R. Multiphoton ligand-enhanced excitation of lanthanides. **J. Fluoresc.**, v. 11, n. 2, p. 101-107, 2001.

PONCE, A.; VENKATESWARAN, K. J. **Method for bacterial endospore quantification using lanthanide dipicolinate luminescence**. US 20030138876, 27 Nov. 2002.

PRESTON, A. J.; GALLUCCI, J. C.; PARQUETTE, J. R. The influence of sterics on the formation of polar 1-D hydrogen-bonded networks. **Chem Commun.**, n. 26, p. 3280-3282, 2005.

RAJENDRAN, M.; YAPICI, E.; MILLER, L. W. Lanthanide-based imaging of protein-protein interactions in live cells. **Inorg. Chem.**, v. 53, n. 4, p. 1839-1853, 2014.

REDDY, M. L. P.; SIVAKUMAR, S. Lanthanide benzoates: a versatile building block for the construction of efficient light emitting materials. **Dalton Trans.**, v. 42, n. 8, p. 2663-2678, 2013.

REJI, T. F. A. F.; PEARL, A. J.; ROSY, B. A. Synthesis, characterization, cytotoxicity, DNA cleavage and antimicrobial activity of homodinuclear lanthanide complexes of phenylthioacetic acid. **J. Rare Earths**, v. 31, n. 10, p. 1009-1016, 2013.

RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. Triplet states via intermediate neglect of differential overlap – benzene, pyridine and diazines. **Theor. Chim. Acta.**, v. 42, n. 3, p. 223-236, 1976.

RODRIGUES, M. O.; COSTA, N. B.; SIMONE, C. A.; ARAÚJO, A. A. S. BRITO-SILVA, A. M.; PAZ, F. A. A.; MESQUITA, M. E.; JUNIOR, S. A.; FREIRE, R. O. Theoretical and experimental studies of the photoluminescent properties of the coordination polymer [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂] \cdot 4H₂O. **J. Phys. Chem. B**, v. 112, n. 14, p. 4204-4212, 2008.

RODRIGUES, E. M.; SOUZA, E. R.; MONTEIRO, J. H. S. K.; GASPAR, R. D. L.; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. Non-stabilized europium-doped lanthanum oxyfluoride and fluoride nanoparticles well dispersed in thin silica films. **J. Mater. Chem.**, v. 22, n. 45, p. 24109-24123, 2012.

SADABS: v. 2.01, an Empirical Absorption Correction Program; 2001.

SAINTPlus: v. 6.36a, Data Reduction and Correction Program: 2001.

SHELDRICK, G. M. SHELXTL: v. 6.10, Structure Determination Software Suite, 2001.

SMART: v. 5.626, Bruker Molecular Analysis Research Tool, Bruker, 2002.

SANTOS, E. R.; FREIRE, R. O.; COSTA, N. B.; PAZ, F. A. A.; SIMONE, C. A.; JUNIOR, S. A.; ARAÚJO, A. A. S.; NUNES, L. A. O.; MESQUITA, M. E.; RODRIGUES, M. O. Theoretical and experimental spectroscopic approach of fluorinated Ln³⁺ - fluorinated β -diketonate complexes. **J. Phys. Chem. A**, v. 114, n. 30, p. 7928-7936, 2010.

de SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JÚNIOR, E. F. Spectroscopic properties and design of highly

luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v. 196, p. 165-195, 2000.

SCARPARI, S. L.; STUCCHI, E. B. Effects of dispersion by Gd³⁺ upon europium diphenylphosphinate luminescence. **J. Alloys Compd.**, v. 323, p. 740-742, 2001.

SERRA, O. A. **Algumas informações estruturais de compostos de Eu³⁺ através do estudo de espectros de fluorescência**. 1976. 96 f. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976.

SILVA, F. R. G. E.; MALTA, O. L. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions. **J. Alloys Compd.**, v. 250, n. 1-2, p. 427-430, 1997.

SMENTEK, L.; KEDZIORSKI, A. Efficiency of the energy transfer in lanthanide-organic chelates; spectral overlap integral. **J. Lumin.**, v. 130, n. 7, p. 1154-1159, 2010.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. 3rd ed. New York: Wiley, 2001. 347 p.

SOUZA, A. P.; PAZ, F. A. A.; FREIRE, R. O.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALVES JUNIOR, S.; SÁ, G. F. de. Synthesis, crystal structure, and modelling of a new tetramer complex of europium. **J. Phys. Chem. B**, v. 111, n. 31, p. 9228-9238, 2007.

SOUZA, A. P.; RODRIGUES, L. C. V.; BRITO, H. F.; JÚNIOR, S. A.; MALTA, O. L. Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids. **J. Lumin.**, v. 130, n. 1, p. 181-189, 2010.

SOUZA, E. R.; SILVA, I. G. N.; TEOTONIO, E. E. S.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO H. F. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. **J. Lumin.**, v. 130, n. 2, p. 283-291, 2010.

SOUZA, E. R.; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. Structural investigation and photoluminescent properties of gadolinium(III), europium(III) and terbium(III) 3-mercaptopropionate complexes. **J. Fluoresc.**, v. 24, n. 1, p. 203-211, 2014.

SOINI, E.; HEMMILÄ, I. Fluoroimmunoassay: present status and key problems. **Clin. Chem.**, v. 25, n. 3, p. 353-361, 1979.

STEWART, J. J. P. **MOPAC 2012**: manual. Colorado Springs: Stewart Computational Chemistry, 2012.

STRAUCH, R. C.; MASTARONE, D. J.; SUKERKAR, P. A.; SONG, Y.; IPSARO, J. J.; MEADE, T. J. Reporter protein-targeted probes for magnetic resonance imaging. **J. A. Chem. Soc.**, v. 133, n. 41, p. 16346-16349, 2011.

STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L.; SANTOS, M. A. C.; LEITE, S. R. A. Preparation, characterization and spectroscopy of the europium diphenylphosphinate complex. **J. Alloys. Compd.**, v. 275, p. 89-92, 1998.

SU, S.; WANG, S.; SONG, X.; SONG, S.; QIN, C.; ZHU, M.; HAO, Z.; ZHAO, S.; ZHANG, H. Synthesis, structures, photoluminescence, and magnetic properties of (3,6)-and 4-connected lanthanide metal-organic frameworks with a semirigid tricarboxylate ligand. **Dalton Trans.**, v. 41, n. 16, p. 4772-4779, 2012.

SUPKOWSKI, R. M.; HORROCKS, W. D. W. On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. **Inorg. Chim. Acta**, v. 340, p. 44-48, 2002.

SVOBODA, T.; JAMBOR, R.; RUZICKA, A.; PADELKOVA, Z.; ERBEN, M.; DOSTAL, L. NCN chelated organoantimony(III) and organobismuth(III) phosphinates and phosphites: synthesis, structure and reactivity. **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. 33, p. 5222-5230, 2010.

TANNER, P. A. Lanthanide luminescence in solids. In: HÄNINNEN, P.; HÄRMÄ, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence**: photophysical, analytical and biological aspects. Berlin: Springer-Verlag, 2011. cap. 7, p. 183-234.

TAYLOR, S. M.; MCINTOSH, R. D.; BEAVERS, C. M.; TEAT, S. J.; PILIGKOS, S.; DALGARNO, S. J.; BRECHIN, E. K. Calix[4]arene supported clusters: a dimer of $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}]$ dimers. **Chem. Comm.**, v. 47, n. 5, p. 1440-1442, 2011.

VAN VLECK, J. H. The puzzle of rare-earth spectra in solids. **J. Phys. Chem.**, v. 41, n. 1, p. 67-80, 1937.

WANG, Y.; PARKIN, S.; ATWOOD, D. Six-coordinate aluminium phosphinate. **Chem. Comm.**, n. 18, p. 1799-1800, 2000.

WERTS, M. H. V.; DUIN, M. A.; HOFSTRAAT, J. W. H.; VERHOEVEN, J. W. Bathochromicity of Michler's ketone upon coordination with lanthanide(III) β -diketonates enables efficient sensitization of Eu^{3+} for luminescence under visible light excitation. **Chem. Comm.**, n. 9, p. 799-800, 1999.

WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, n. 9, p. 1542-1548, 2002.

WHITE, J. G. Crystal-structure of europium tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butenodione] dehydrate. **Inorg. Chim. Acta**, v. 16, p. 159-162, 1976.

WYBOURNE, B. G.; SMENTEK, L. **Optical spectroscopy of lanthanides**: magnetic and hyperfine interactions. Boca Raton: CRC Press, 2007.

334 p.

XU, L. -J.; WANG, S. -P.; WANG, R. -F.; ZHANG, J. -J. Synthesis, structures and properties of ternary rare earth complexes with fluorobenzoic acid and 1,10-phenanthroline. **J. Coord. Chem.**, v. 61, n. 2, p. 237-250, 2008.

YANG, C.; FU, L. -M.; WANG, Y.; ZHANG, J. -P.; WONG, W. -T.; AI, X. -C.; QIAO, Y. -F.; ZOU, B. -S.; GUI, L. -L. A highly luminescent europium complex showing visible-light-sensitized red emission: direct observation of the singlet pathway. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 43, n. 38, p. 5010-5013, 2004.

ZHANG, B. -S. Tetrakis(μ -4-chlorobenzoato)bis[(4-chloro-benzoato)(1,10-phenanthroline)dysprosium(III)]. **Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online**, v. 62, n. 10, p. M2645-M2647, 2006.

ZHANG, H. -Y.; ZHANG, J. -J.; REN, N.; XU, S. -L.; TIAN, L.; BAI, J. -H. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition mechanism of the complex [Sm(*p*-BrBA)₃bipy•H₂O]₂•H₂O. **J. Alloys Compd.**, v. 464, n. 1-2, p. 277-281, 2008.

ZHENG, Y.; LIN, J.; LIANG, Y.; YU, Y.; ZHOU, Y.; GUO, C.; WANG, S.; ZHANG, H. A novel way to enhance electroluminescence performance based on soluble binary and ternary europium 1,1,1-trifluoroacetylacetonate complexes. **J. Alloys Compd.**, v. 336, n. 1-2, p. 114-118, 2002.

ZWIER, J. M.; BAZIN, H.; LAMARQUE, L.; MATHIS, G. Luminescent lanthanide cryptates: from the bench to the bedside. **Inorg. Chem.**, v. 53, n. 4, p. 1854-1866, 2014.

Anexos

1 Símbolos $3(n - 1)j$ de Wigner

Os símbolos $3(n - 1)j$ de Wigner são utilizados quando se deseja acoplar n momentos angulares. Assim, os símbolos $3j$ e $6j$ de Wigner são utilizados quando se acoplam 2 ou 3 momentos angulares, respectivamente.

1.1 Símbolos $3j$ de Wigner

Consideremos 2 sistemas que possuem momentos angulares j_1 e j_2 . O produto tensorial dos $(2 \cdot j_1 + 1)$ vetores pelos $(2 \cdot j_2 + 1)$ vetores fornece autovetores representados pela Equação 39 (WYBOURNE; SMENTEK, 2007).

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$$

Equação 39

Realizando uma transformação unitária, é possível obter os autovetores simultâneos de j_1^2 ; j_2^2 ; J^2 e J_z^2 , sendo que $J = j_1 + j_2$. O momento angular resultante J pode variar de $|j_1 - j_2|$;; $|j_1 + j_2|$ e M pode variar de $-J$;; $+J$. Os coeficientes de Clebsch-Gordan $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$ são os coeficientes desta transformação unitária, Equação 40 (WYBOURNE; SMENTEK, 2007).

$$|JM\rangle = \sum_{m_1 m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle |j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$$

Equação 40

Os símbolos $3j$ de Wigner (indicados entre parênteses) estão relacionados com os coeficientes de Clebsch-Gordan segundo a Equação 41 (WYBOURNE; SMENTEK,

2007).

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \equiv \frac{(-1)^{j_1 - j_2 + M}}{\sqrt{2 \cdot j + 1}} \cdot \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$$

Equação 41

Para que o símbolo $3j$ de Wigner não seja zero ele deve obedecer as seguintes relações: (i) $m_1 + m_2 = M$ e (ii) $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$.

1.2 Símbolos $6j$ de Wigner

O acoplamento de 3 momentos angulares j_1 ; j_2 e j_3 resultando em um momento angular total J pode ser realizado de três diferentes maneiras(WYBOURNE; SMENTEK, 2007):

(i) Primeiro acopla-se j_1 e j_2 para formar J_{12} e em seguida acopla-se j_3 para formar J (Equação 42)

$$\left| (j_1 j_2) J_{12} \right\rangle \left| j_3; JM \right\rangle = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ M_{12}, m_3}} |j_1 j_2 j_3 m_1 m_2 m_3\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J_{12} M_{12} \rangle \langle J_{12} j_3 M_{12} m_3 | JM \rangle$$

Equação 42

(ii) Primeiro acopla-se j_2 e j_3 para formar J_{23} e em seguida acopla-se j_1 para formar J (Equação 43).

$$\left| j_1, (j_2 j_3) J_{23} \right\rangle \left| JM \right\rangle = \sum_{\substack{m_2, m_3 \\ m_1, M_{23}}} |j_1 j_2 j_3 m_1 m_2 m_3\rangle \langle j_2 j_3 m_2 m_3 | J_{23} M_{23} \rangle \langle j_1 J_{23} m_1 M_{23} | JM \rangle$$

Equação 43

(iii) A terceira possibilidade é acoplar j_1 e j_3 para formar J_{13} e em seguida acoplar j_2 para formar J .

Em algumas situações é interessante que o problema seja iniciado em uma

base e depois seja transformado em outra. Para que esta transformação seja feita é necessário que se faça uma transformação unitária, Equação 44.

$$\left| j_1, (j_2 j_3) J_{23} \right\rangle_{J_{23}; JM} = \sum_{J_{12}} \left| (j_1 j_2) J_{12}, j_3 \right\rangle_{JM} \langle (j_1 j_2) J_{12}, j_3 | j_1, (j_2 j_3) J_{23} \rangle$$

Equação 44

O símbolo $6j$ está relacionado com os coeficientes desta expansão de acordo com a Equação 45.

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{matrix} \right\} = [(2 \cdot j_{12} + 1)(2 \cdot j_{23} + 1)]^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + J} \langle (j_1 j_2) J_{12}, j_3 | j_1, (j_2 j_3) J_{23} \rangle$$

Equação 45

2 Operadores tensoriais irreduzíveis

Consideremos um operador $Y_q^{(k)}$ que sofrerá uma rotação no sistema de coordenadas de acordo com a Equação 46.

$$\widehat{D} Y_q^{(k)} \widehat{D}^{-1} = \sum_{q'} D_{qq'}^{(k)} Y_{q'}^{(k)}$$

Equação 46

onde: $D^{(k)}$ representa a matriz de rotação de Wigner.

A grande vantagem de utilizar os harmônicos esféricos é que a rotação do sistema de coordenadas irá produzir um operador que é representado por uma combinação linear dos próprios harmônicos. Quando se usam tensores, suas partes irreduzíveis se transformam como os harmônicos esféricos em uma rotação do sistema de coordenadas. Assim, um tensor $T^{(k)}$, onde k representa a ordem, pode ser decomposto em $2 \cdot k + 1$ componentes $T_q^{(k)}$ ($-k \leq q \leq k$) as quais se transformam segundo uma rotação do sistema de coordenadas do mesmo modo que os harmônicos esféricos. Neste trabalho foram utilizados os operadores de Racah que são definidos de acordo com a Equação 47.

$$C_q^{(k)} = \left(\frac{4 \cdot \pi}{2 \cdot k + 1} \right)^{1/2} \cdot Y_q^{(k)}$$

Equação 47

3 Teorema de Wigner-Eckart

O elemento de matriz $\langle \alpha JM | T_q^{(k)} | \alpha' J' M' \rangle$ do q-ésimo componente de um dado operador tensorial irreduzível de ordem k, $T^{(k)}$, é igual ao produto do coeficiente de Clebsch-Gordan $\langle J' k M' q | \alpha JM \rangle$ por uma quantidade independente de M, M' e q (Equação 48).

$$\langle \alpha JM | T_q^{(k)} | \alpha' J' M' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot J + 1}} \langle \alpha J || T^{(k)} || \alpha' J' \rangle \langle J' k M' q | JM \rangle$$

Equação 48

O Hamiltoniano de repulsão inter eletrônica, \hat{H}_C pode ser reescrito na forma de harmônicos esféricos de acordo com a Equação 49.

$$\hat{H}_C = e^2 \cdot \sum_{k,q} \left(\frac{4 \cdot \pi}{2 \cdot k + 1} \right) \cdot \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \cdot Y_{k,q}^*(\theta_i; \varphi_i) \cdot Y_{k,q}(\theta_i; \varphi_i) \Rightarrow \sum_{k,q} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \cdot C_q^{(k)*}(i) \cdot C_q^{(k)}(j)$$

Equação 49

4 Obtenção dos parâmetros de Judd-Ofelt

4.1 Utilizando o espectro de absorção

Quando se obtém o espectro de absorção de um composto este é dado como absorvância (A) versus comprimento de onda (λ). Para se obter as forças de oscilador o espectro deve ser convertido para coeficiente de absorção (α) versus frequência (ν), Equação 50.

$$\alpha = \frac{A}{(x \cdot 0,434)}$$

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Equação 50

onde: x é o caminho óptico e c é a velocidade da luz no vácuo ($2,9979 \times 10^{10}$ cm s⁻¹).

A força do oscilador obtido através dos dados experimentais (P_{exp}) é então determinada de acordo com a Equação 51.

$$P_{exp} = \frac{m \cdot c}{\pi \cdot e^2 \cdot N} \int \alpha(\nu) \cdot d\nu$$

Equação 51

onde: m é a massa do elétron ($9,11 \times 10^{-28}$ g), c é a velocidade da luz no vácuo ($2,9979 \times 10^{10}$ cm s⁻¹), e é a carga elementar do elétron ($4,8063 \times 10^{-10}$ esu; esu² = g cm³ s⁻²), $\int \alpha(\nu) \cdot d\nu$ é a área integrada da transição, no espectro coeficiente de absorção (α / cm⁻¹) versus frequência (ν / s⁻¹), e N é a densidade de íons lantanídeos (íon cm⁻³).

Para exemplificar o cálculo da densidade de íons em determinada amostra tomemos como exemplo o complexo [Sm(tta)₃(H₂O)₂]. Considerando 5 mg do complexo, temos:

$$[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2] = 849,94 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\begin{array}{l} 849,94 \text{ g de complexo} \text{ ----- } 6,02 \cdot 10^{23} \text{ íon Sm}^{3+} \\ 5 \cdot 10^{-3} \text{ g de complexo} \text{ ----- } x \text{ íon Sm}^{3+} \end{array}$$

$$x = 3,54 \cdot 10^{18} \text{ íon Sm}^{3+}$$

$$N = x/\text{volume}$$

Para cada transição observada no espectro de absorção pode-se calcular seu

valor experimental e este possuirá um correspondente valor teórico, desta forma temos a igualdade, Equação 52.

$$P_{exp} = P_{calc} \Rightarrow$$

$$P_{exp} = C \cdot \left[\left(\Omega_2 |\langle aJ \| U^{(2)} \| bJ' \rangle|^2 \right) + \left(\Omega_4 |\langle aJ \| U^{(4)} \| bJ' \rangle|^2 \right) + \left(\Omega_6 |\langle aJ \| U^{(6)} \| bJ' \rangle|^2 \right) \right]$$

Equação 52

$$\text{onde: } C = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \nu \cdot \chi_{ed}}{3 \cdot h \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot n^2}$$

Para cada transição observada no espectro de absorção pode ser obtido seu correspondente teórico, o que resultará em uma equação. Com todas as equações (de todas as transições possíveis) é possível montar um sistema de equações onde as incógnitas são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6). É necessário que se tenha ao menos o número de equações igual ao de incógnitas. Normalmente têm-se o número de equações maior que o necessário, portanto esse é o chamado sistema super resolvido e a resolução deste sistema é feita através dos mínimos quadrados. Neste método busca-se a solução que fornece o menor valor de desvio.

$$P_{calc} = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \nu}{3 \cdot h \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot e^2 \cdot n^2} \cdot \chi_{ed} \cdot [(\Omega_2 \cdot \langle aJ \| U^{(2)} \| bJ' \rangle^2) + (\Omega_4 \cdot \langle aJ \| U^{(4)} \| bJ' \rangle^2) + (\Omega_6 \cdot \langle aJ \| U^{(6)} \| bJ' \rangle^2)]$$

$$P_{calc} = C \cdot (\Omega_2 \cdot \langle aJ \| U^{(2)} \| bJ' \rangle^2) + C \cdot (\Omega_4 \cdot \langle aJ \| U^{(4)} \| bJ' \rangle^2) + C \cdot (\Omega_6 \cdot \langle aJ \| U^{(6)} \| bJ' \rangle^2)$$

$$C \cdot (\langle aJ \| U^{(2)} \| bJ' \rangle^2) = C1; C \cdot (\langle aJ \| U^{(4)} \| bJ' \rangle^2) = C2; C \cdot (\langle aJ \| U^{(6)} \| bJ' \rangle^2) = C3$$

$$P_{calc} = C1 \cdot (\Omega_2) + C2 \cdot (\Omega_4) + C3 \cdot (\Omega_6)$$

$$\underbrace{\begin{pmatrix} C1 & C2 & C3 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ Cn & Cm & Cj \end{pmatrix}}_M \cdot \begin{pmatrix} \Omega_2 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} (P_{exp})_1 \\ \vdots \\ (P_{exp})_n \end{pmatrix}}_E$$

$$(M^T \cdot M)^{-1} \cdot M^T \cdot E$$

onde: os sobrescritos T e -1 representam as matrizes transposta e inversa, respectivamente.

A qualidade dos valores obtidos pode ser medida pelo cálculo do desvio (δ_{RMS}), Equação 53.

$$\delta_{rms} = \sum_i \frac{(P_{calc} - P_{exp})^2}{N - 1}$$

Equação 53

Mais detalhes podem ser consultados na referência: MONTEIRO, J. H. S. K.; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. Determination of Judd-Ofelt intensity parameters of pure samarium(III) complexes. *J. Fluoresc.* v. 21, n. 6, p. 2237-2243, 2011.

4.2 Utilizando o espectro de emissão (caso do íon európio(III))

Considerando que as transições observadas em um espectro de emissão típico do íon európio(III) são transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0; 1; 2; 3$ e 4) é possível afirmar que o valor de N na Equação 15 é igual para todas as transições observadas no espectro de emissão. Esta observação permite estabelecer a relação mostrada na Equação 54.

$$\text{Para a transição } {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1: I_{01} = \hbar \cdot \omega_{01} \cdot A_{01} \cdot N \Leftrightarrow N = \frac{I_{01}}{\hbar \cdot \omega_{01} \cdot A_{01}}$$

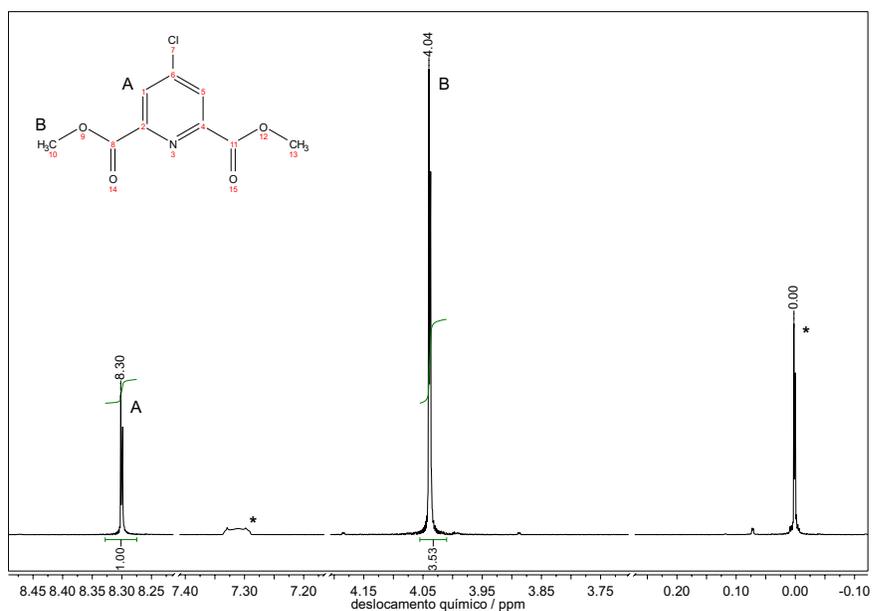
$$\text{Para a transição } {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J: I_{0J} = \hbar \cdot \omega_{0J} \cdot A_{0J} \cdot N \Leftrightarrow N = \frac{I_{0J}}{\hbar \cdot \omega_{0J} \cdot A_{0J}}$$

$$N = N \Leftrightarrow \frac{I_{01}}{\hbar \cdot \omega_{01} \cdot A_{01}} = \frac{I_{0J}}{\hbar \cdot \omega_{0J} \cdot A_{0J}} \Rightarrow A_{0J} = A_{01} \cdot \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}}\right) \cdot \left(\frac{\hbar \cdot \omega_{01}}{\hbar \cdot \omega_{0J}}\right)$$

Equação 54

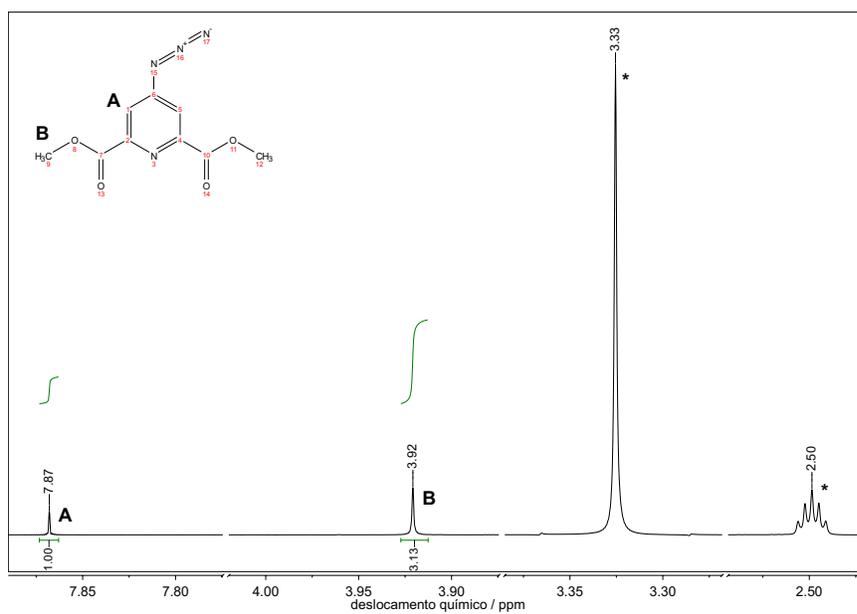
onde: $\hbar \cdot \omega_{0J}$ representa o valor do baricentro da transição e pode ser representado por ν (cm^{-1}) e $A_{01} = 50 \text{ s}^{-1}$ (de SÁ et al., 2000).

5 Espectros de ^1H -RMN dos ligantes e complexos



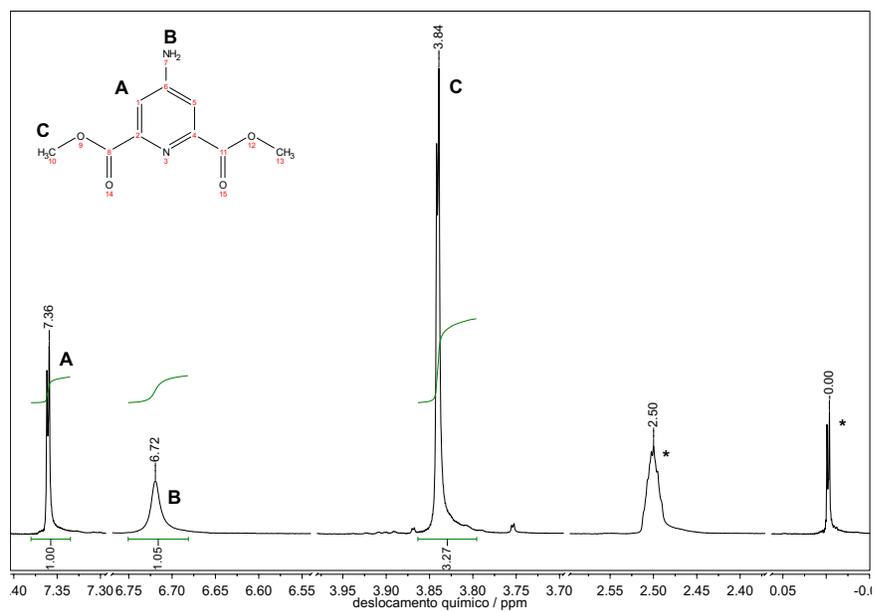
(a)

Figura 105. Espectro de ^1H -RMN da molécula dimetil-4-cloropiridina-2,6-dicarboxilato (**1**) (* CDCl_3 7,26 ppm; *TMS 0,0 ppm).



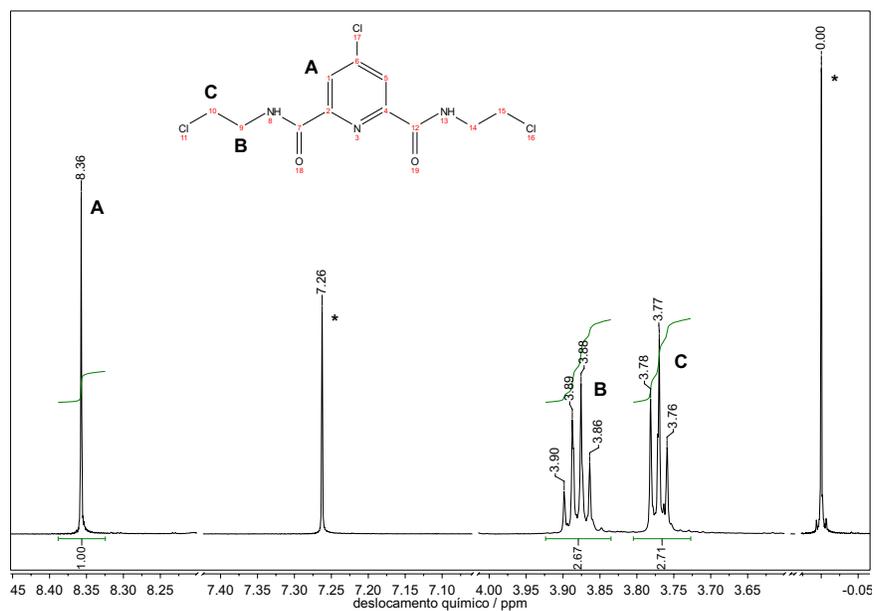
(b)

Figura 106. Espectro de ^1H -RMN da molécula dimetil-4-azidopiridina-2,6-dicarboxilato (**2a**) (* H_2O 3,33 ppm; *DMSO 2,50 ppm).



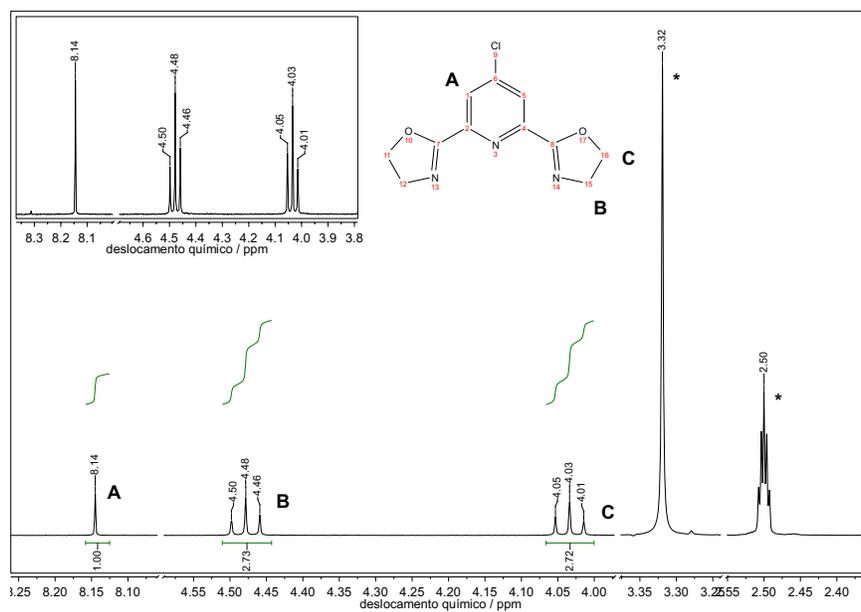
(d)

Figura 107. Espectro de ¹H-RMN da molécula dimetil-4-aminopiridina-2,6-dicarboxilato (**3a**) (*DMSO 2,50 ppm; *TMS 0,0 ppm).



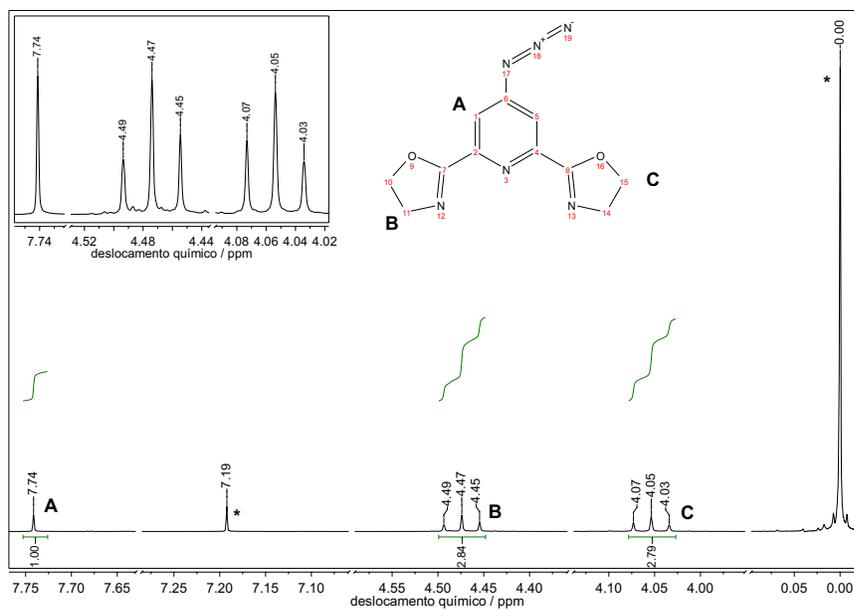
(a)

Figura 108. Espectro de ¹H-RMN da molécula 4-cloro-*N*², *N*⁶-bis(2-cloroetil)piridina-2,6-dicarboxamida (**4**) (*CDCl₃ 7,26 ppm; *TMS 0,0 ppm).



(b)

Figura 109. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ da molécula 2,2'-(4-cloropiridina-2,6-diyl)bis((4,5-dihidrooxazolina) (5) (* H_2O 3,33 ppm; *DMSO 2,50 ppm).



(c)

Figura 110. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ da molécula 2,2'-(4-azidopiridina-2,6-diyl)bis((4,5-dihidrooxazolina) (6) (* CDCl_3 7,26 ppm; *TMS 0,0 ppm).

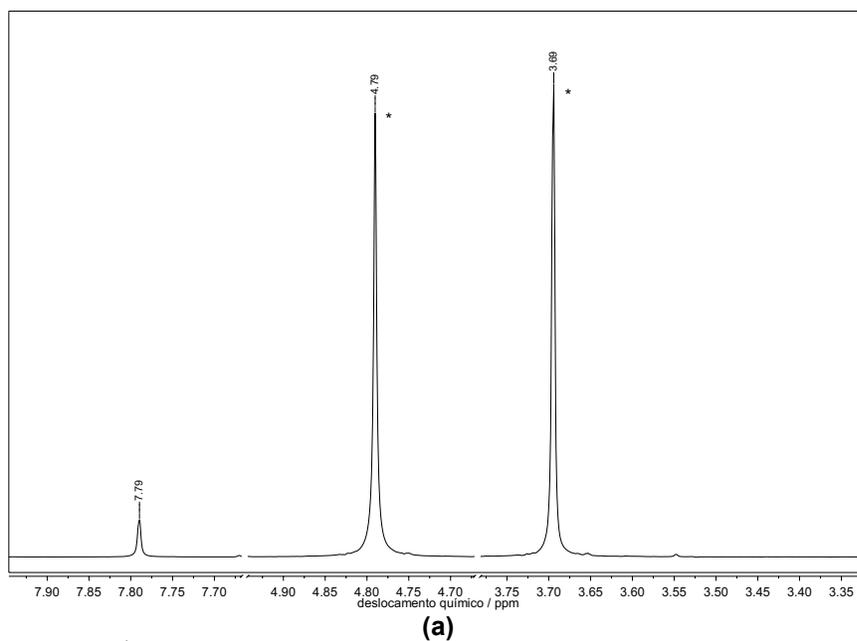


Figura 111. Espectro de ^1H -RMN do complexo $\text{K}_3[\text{La}(\text{dipicN}_3)_3]$ ($^*\text{D}_2\text{O}$ 4,79 ppm; $^*\text{CH}_2(\text{TRIS})$ 3,69 ppm).

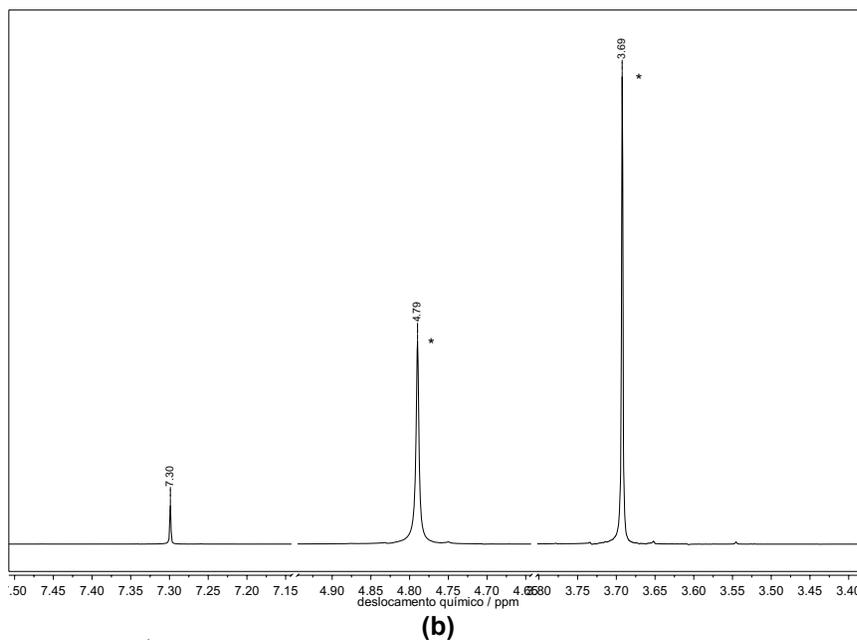
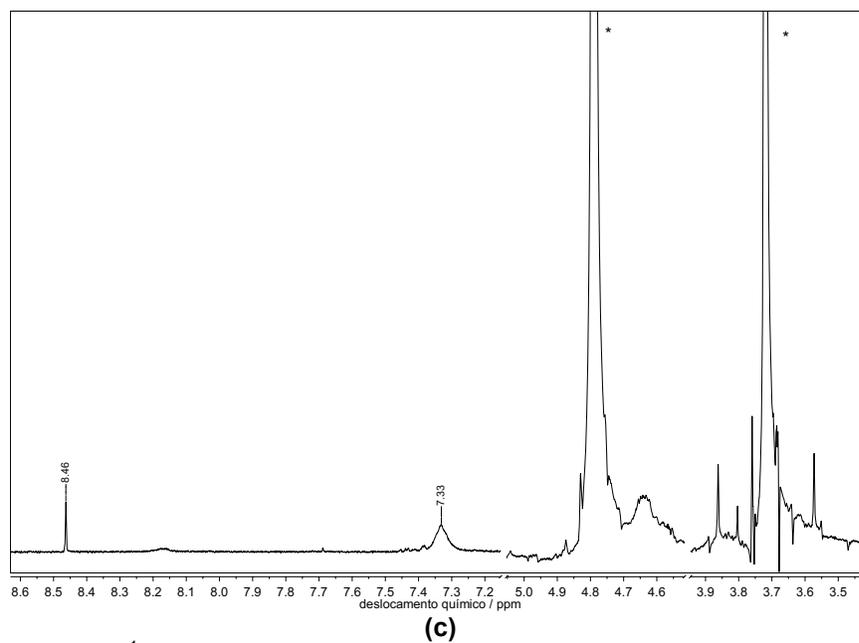
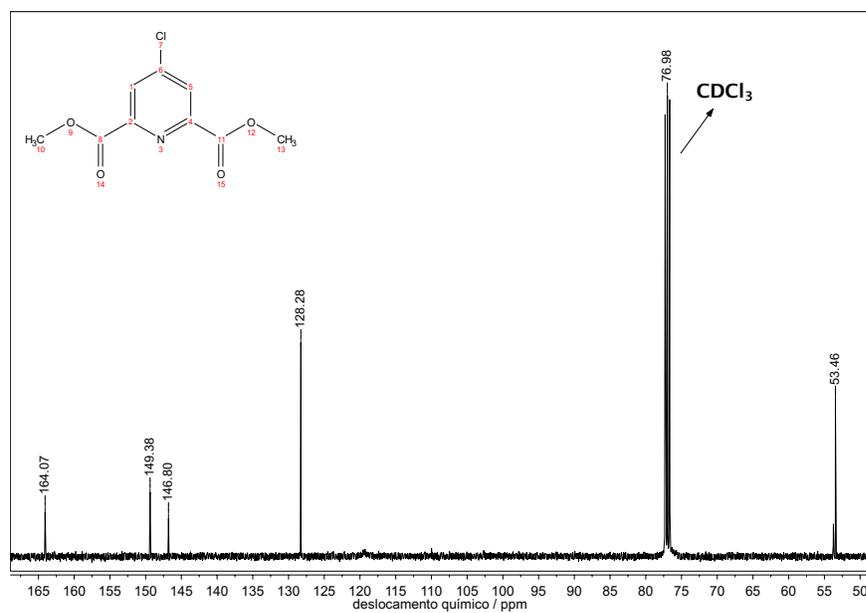


Figura 112. Espectro de ^1H -RMN do complexo $\text{K}_3[\text{La}(\text{dipicNH}_2)_3]$ ($^*\text{D}_2\text{O}$ 4,79 ppm; $^*\text{CH}_2(\text{TRIS})$ 3,69 ppm).

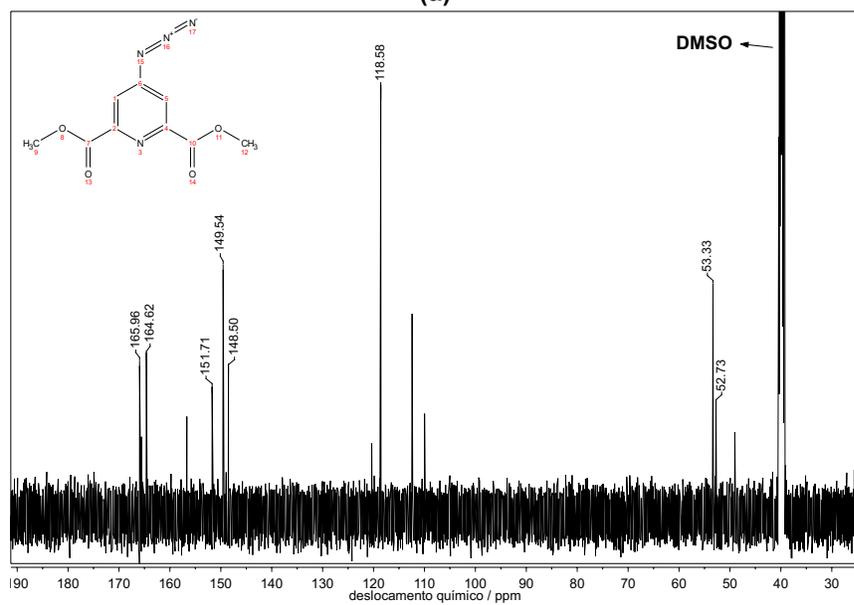


(c)
Figura 113. Espectro de ^1H -RMN do complexo $[\text{La}(\text{pyboxNH}_2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ($^*\text{D}_2\text{O}$ 4,79 ppm; $^*\text{CH}_2(\text{TRIS})$ 3,69 ppm).

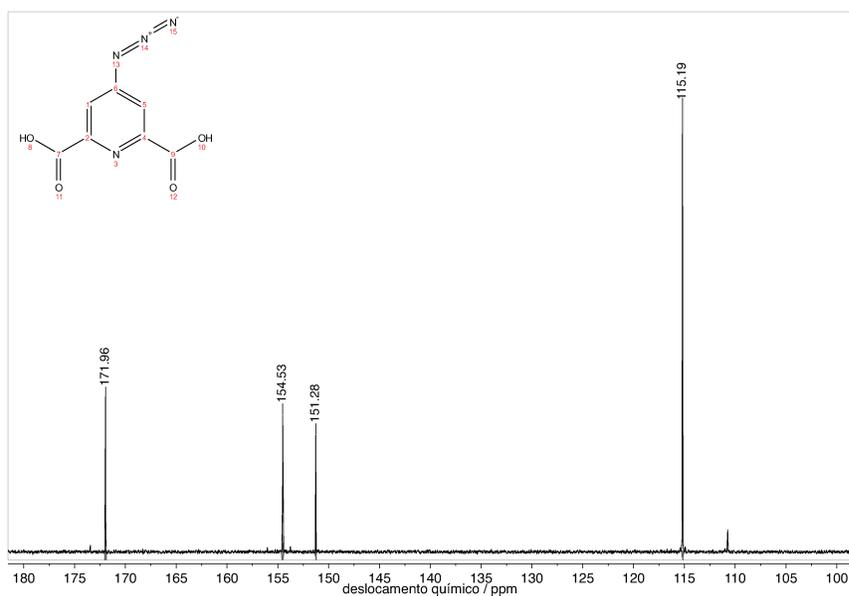
6 Espectros de ^{13}C -RMN dos ligantes



(a)

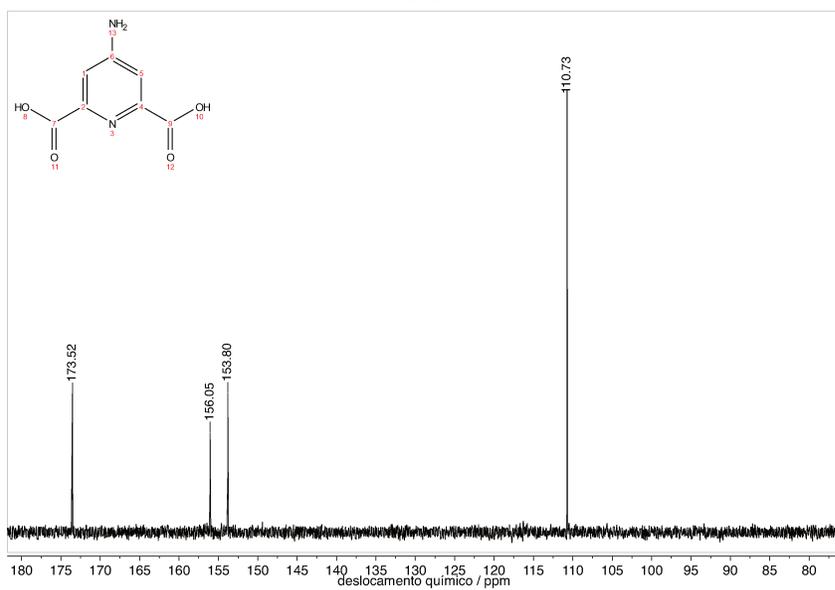


(b)



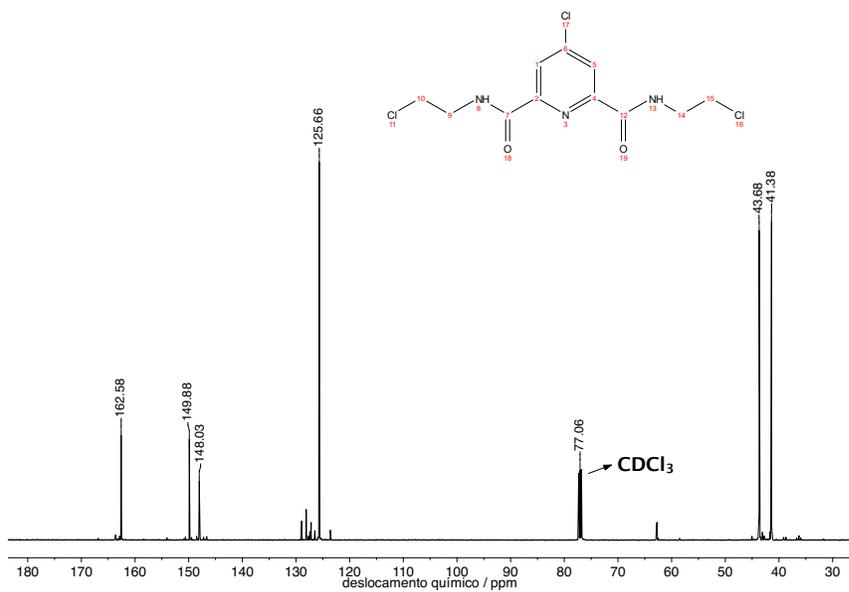
(c)

(d)

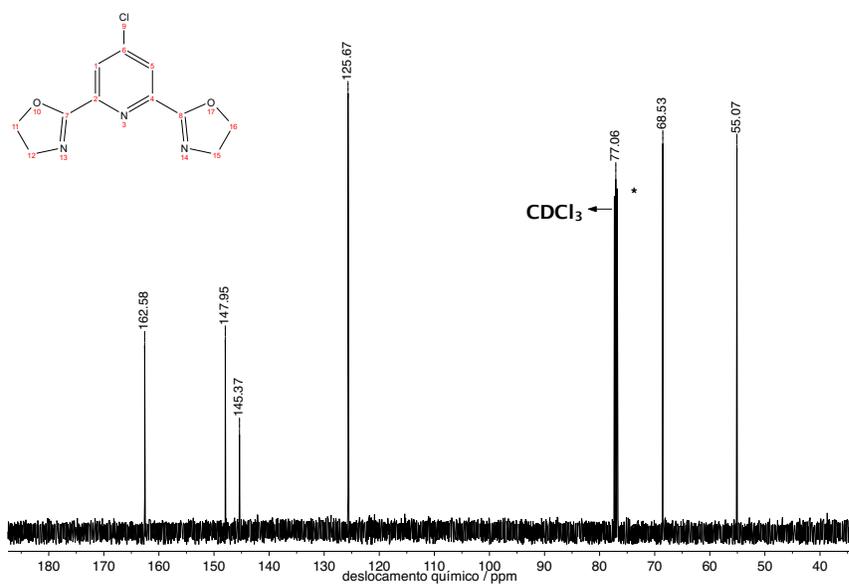


(e)

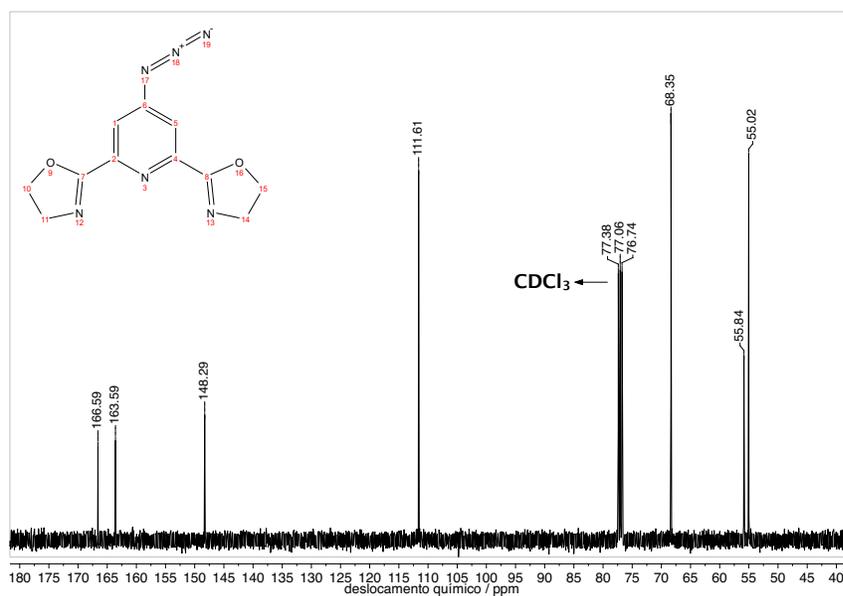
Figura 114. Espectros de ^{13}C -RMN. (a) molécula (1). (b) molécula (2a). (c) molécula (2b). (d) molécula (3a). (e) molécula (3b).



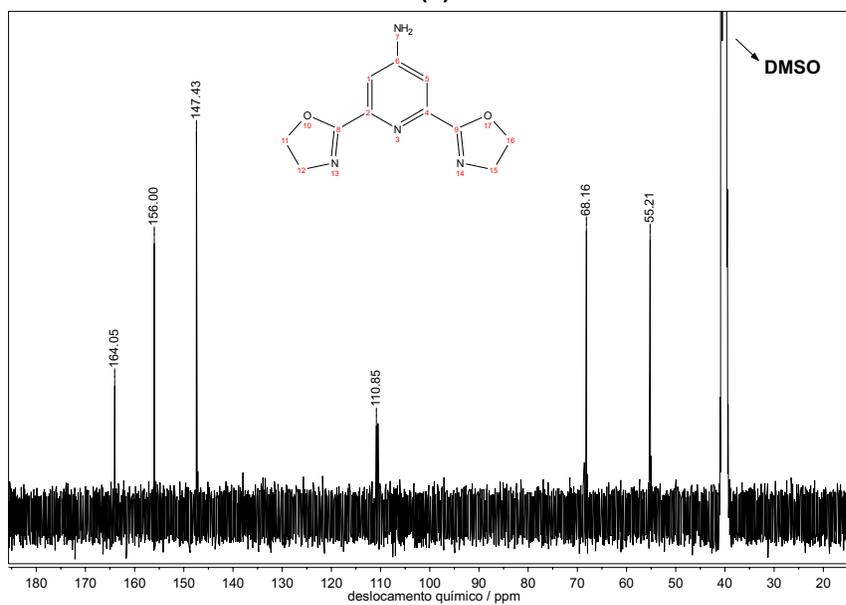
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 115. Espectros de ¹³C-RMN. (a) molécula (4). (b) molécula (5). (c) molécula (6). (d) molécula (7).

7 Espectros de massas dos ligantes e complexos

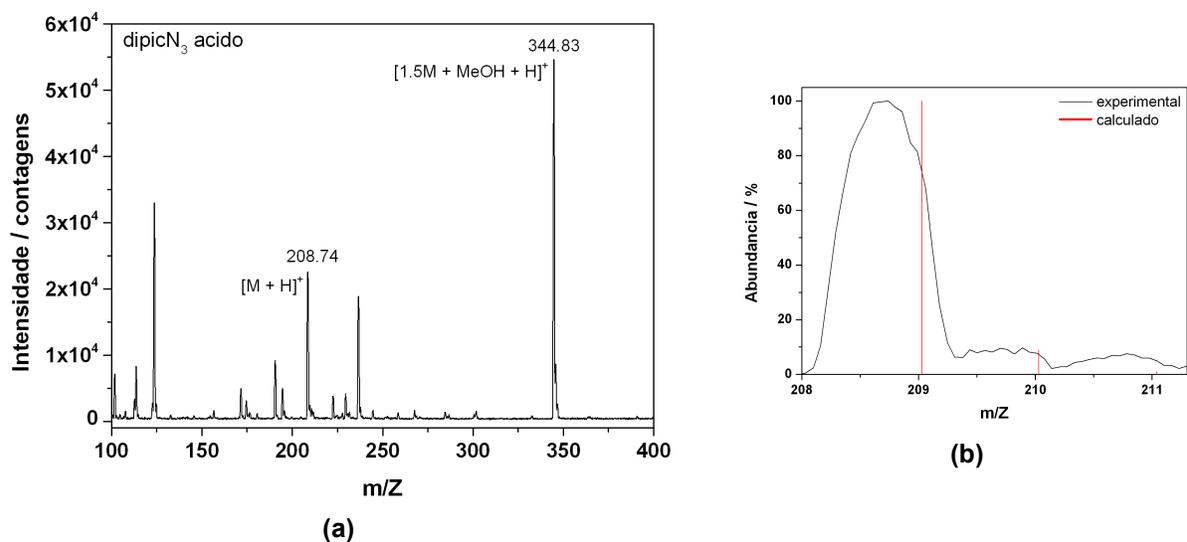


Figura 116. Espectros de massas e padrões isotópicos de alguns picos de interesse da molécula 4-azidopiridina-2,6-dicarboxilato (**2b**). (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

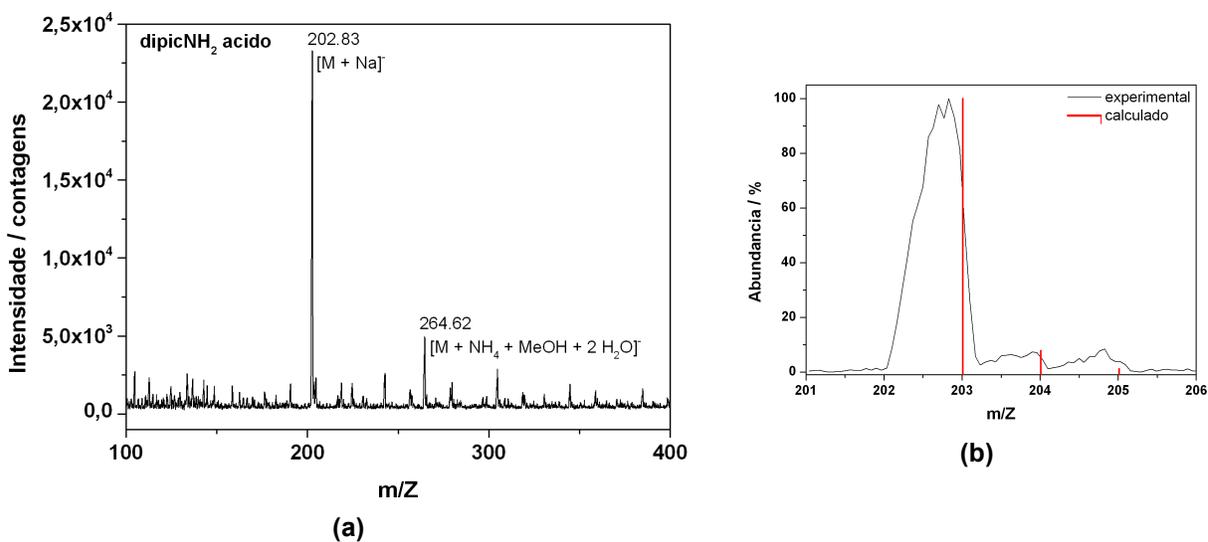


Figura 117. Espectros de massas e padrões isotópicos de alguns picos de interesse da molécula 4-aminopiridina-2,6-dicarboxilato (**3b**). (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

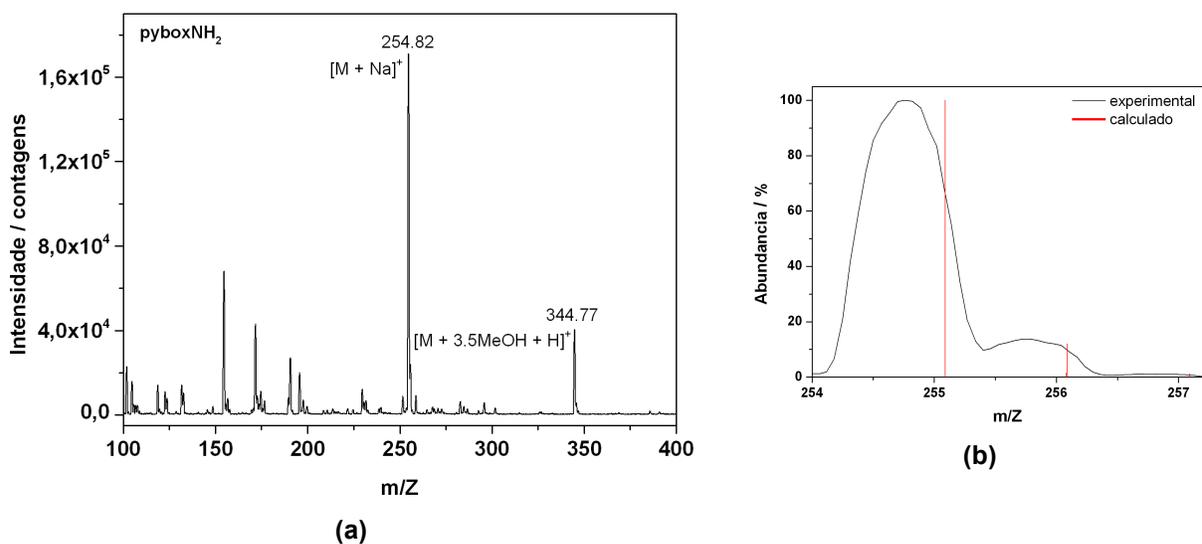


Figura 118. Espectros de massas e padrões isotópicos de alguns picos de interesse da molécula 2,2'-(4-aminopiridina-2,6diyl)bis((4,5-dihidroxazolina) (7). (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

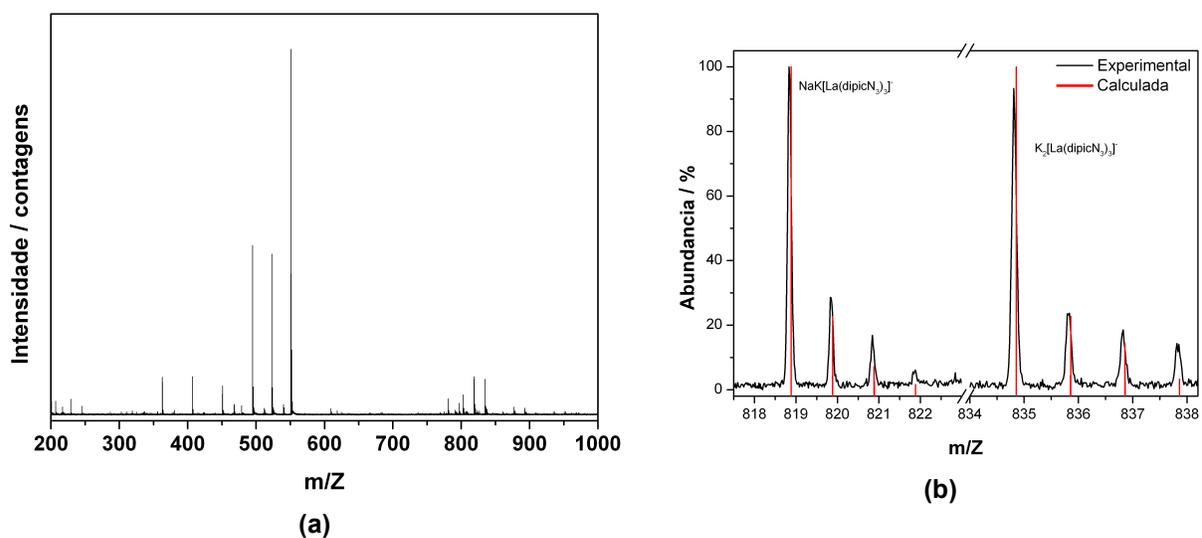


Figura 119. Espectros de massas do complexo K₃[La(dipicN₃)₃]. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

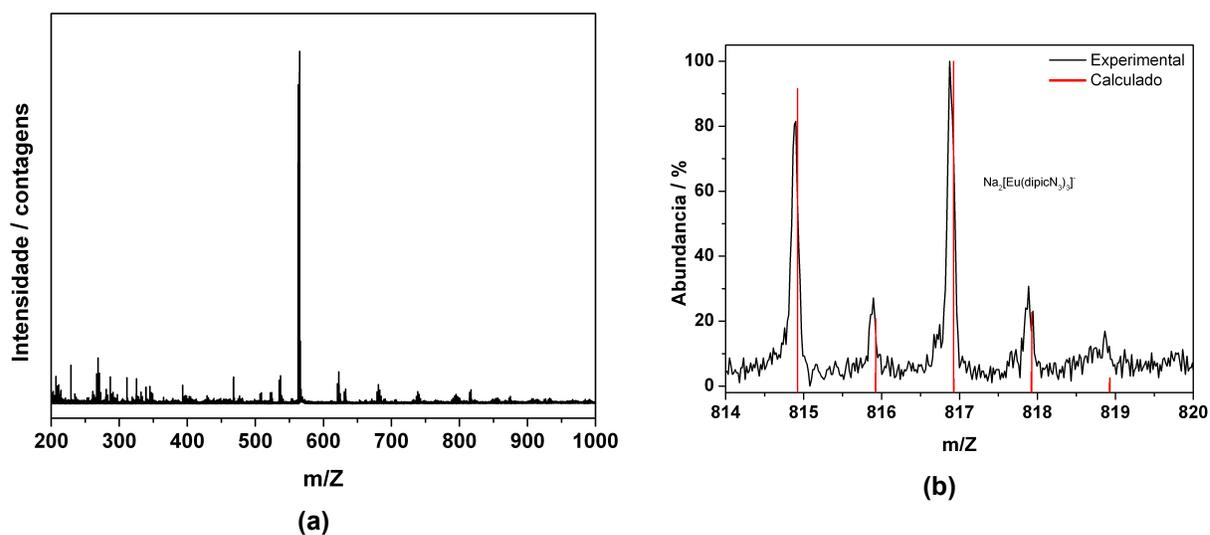


Figura 120. Espectros de massas do complexo $K_3[Eu(dipicN_3)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

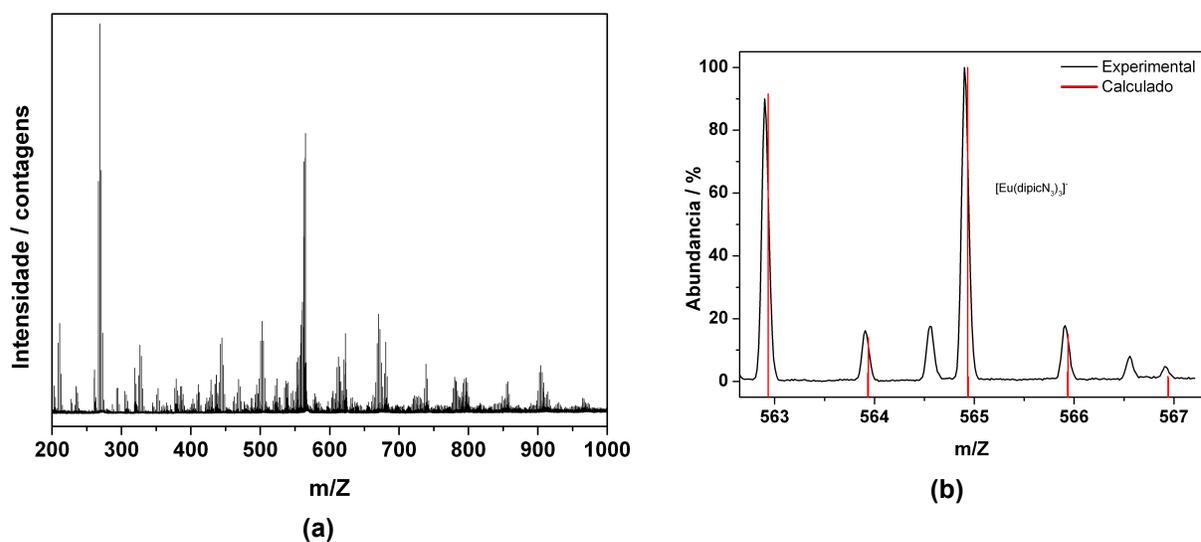


Figura 121. Espectros de massas do complexo $Cs_3[Eu(dipicN_3)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

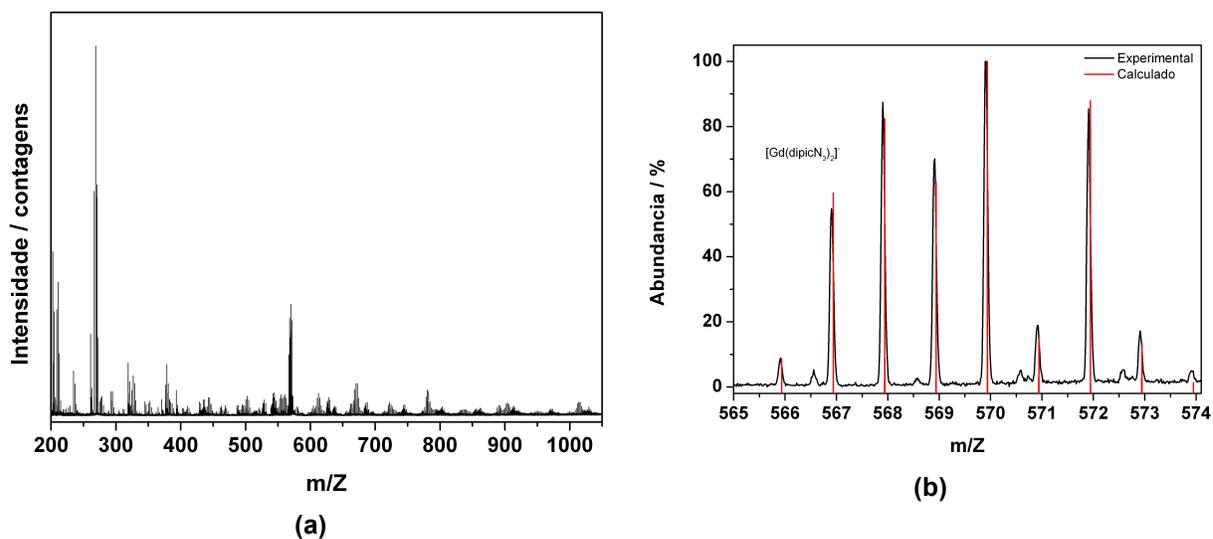


Figura 122. Espectros de massas do complexo $\text{Cs}_3[\text{Gd}(\text{dipicN}_3)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

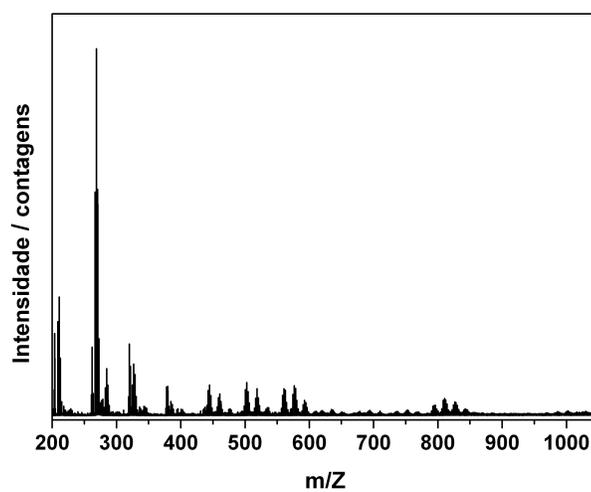


Figura 123. Espectros de massas do complexo $\text{K}_3[\text{Tb}(\text{dipicN}_3)_3]$.

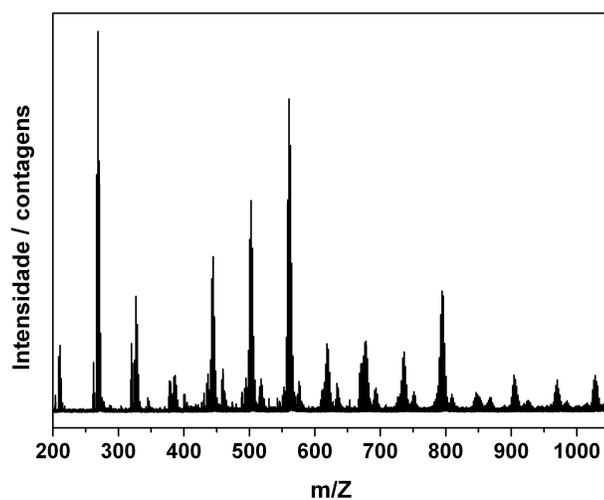


Figura 124. Espectros de massas do complexo $\text{Cs}_3[\text{Tb}(\text{dipicN}_3)_3]$.

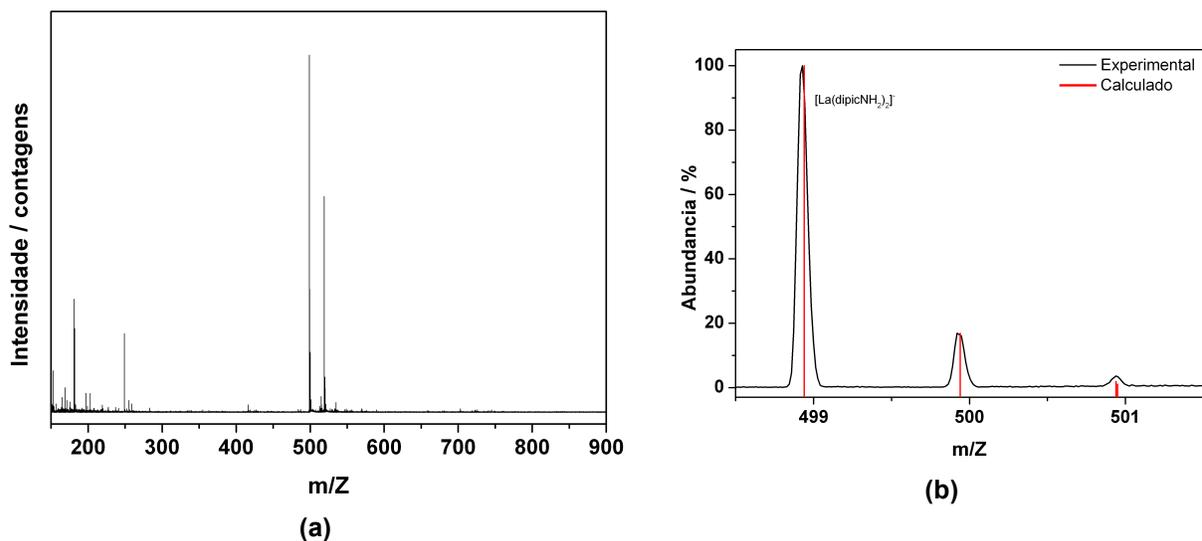


Figura 125. Espectros de massas do complexo $\text{K}_3[\text{La}(\text{dipicNH}_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

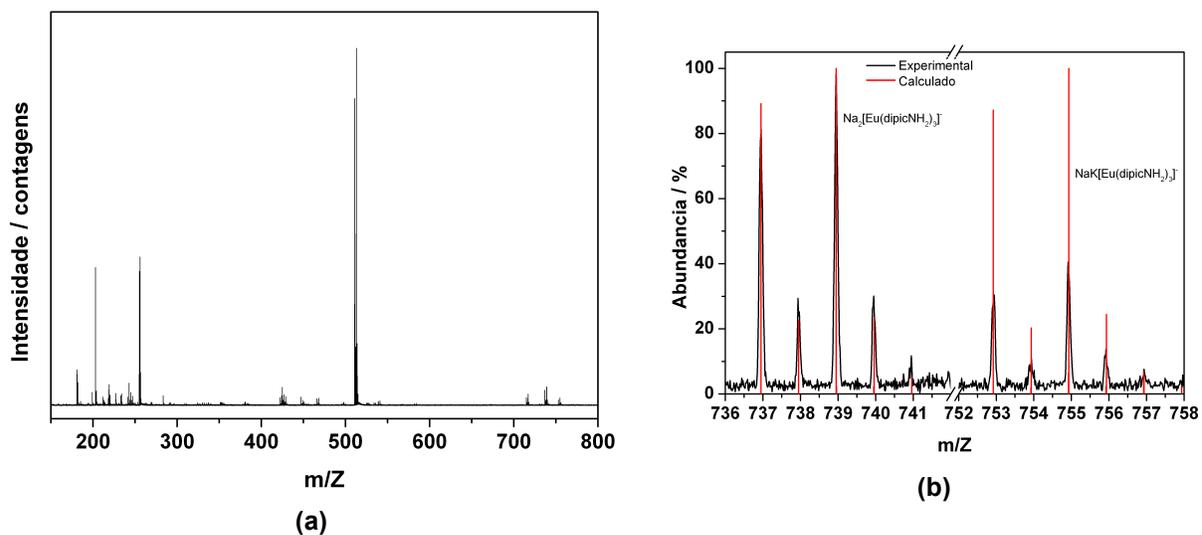


Figura 126. Espectros de massas do complexo $K_3[Eu(dipicNH_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

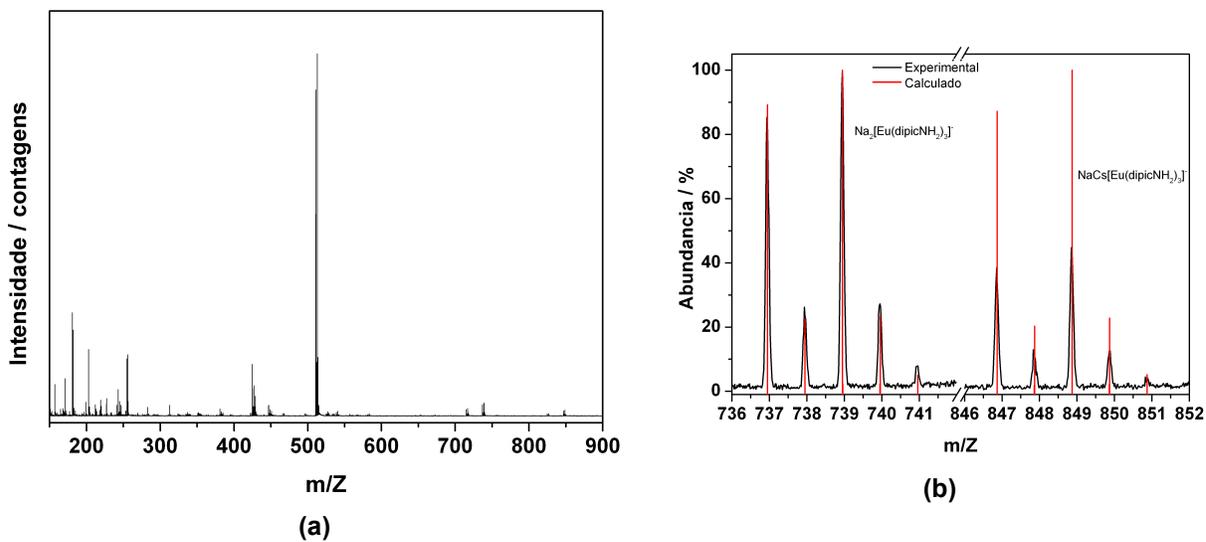


Figura 127. Espectros de massas do complexo $Cs_3[Eu(dipicNH_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

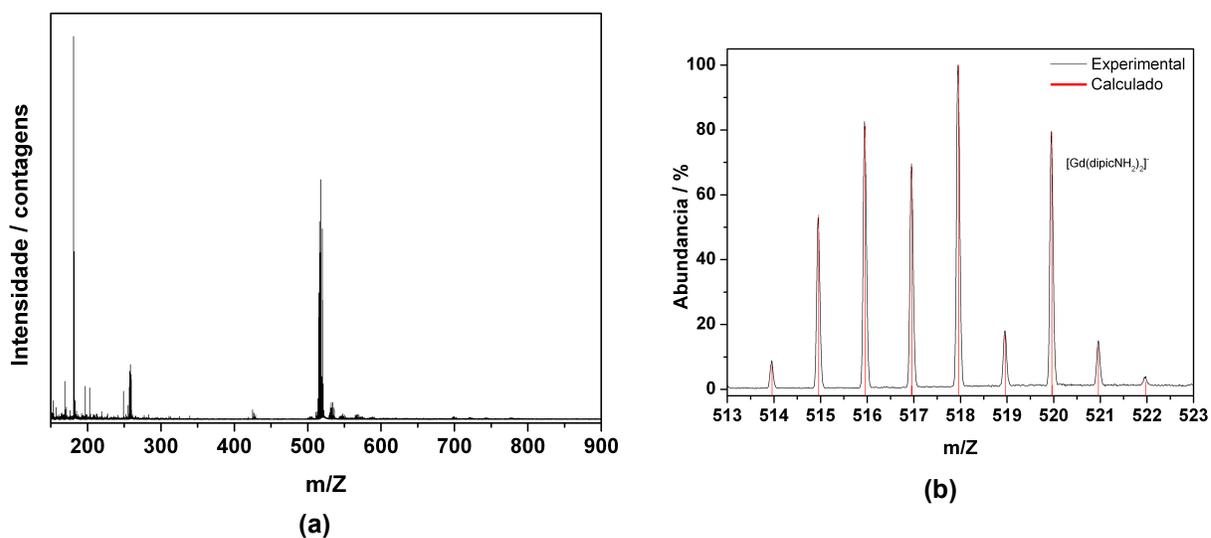


Figura 128. Espectros de massas do complexo $\text{Cs}_3[\text{Gd}(\text{dipicNH}_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

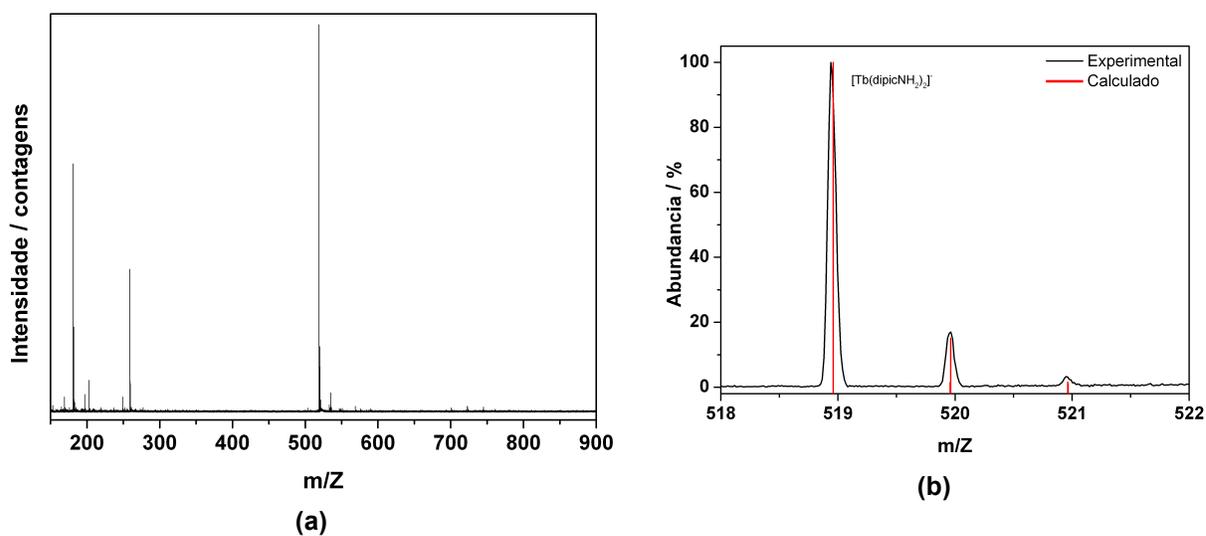


Figura 129. Espectros de massas do complexo $\text{K}_3[\text{Tb}(\text{dipicNH}_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

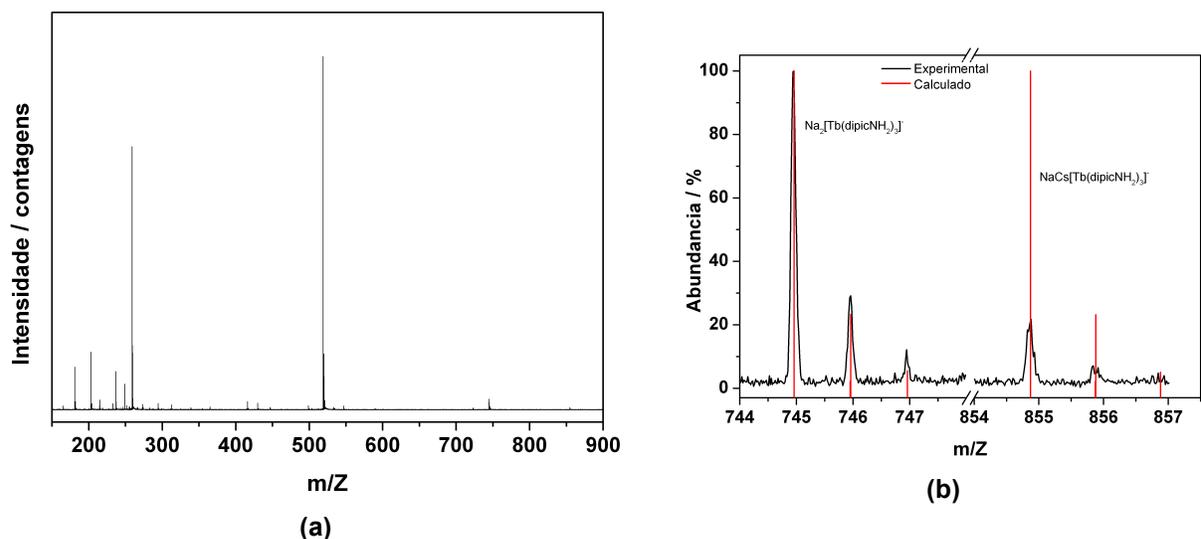


Figura 130. Espectros de massas do complexo $\text{Cs}_3[\text{Tb}(\text{dipicNH}_2)_3]$. (a) Espectro completo. (b) Padrão isotópico.

8 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos complexos foram realizadas com o intuito de determinar o número de moléculas de água coordenadas ao lantanídeo (perdas de massa na faixa de 75 – 150 °C) e/ou adsorvidas na estrutura do sólido (perdas de massa entre 25 – 70 °C). As curvas obtidas são apresentadas nas Figuras 131 – 141 e os valores para as perdas percentuais de massa entre 25 – 150 °C, referentes as moléculas de água são mostradas na Tabela 38.

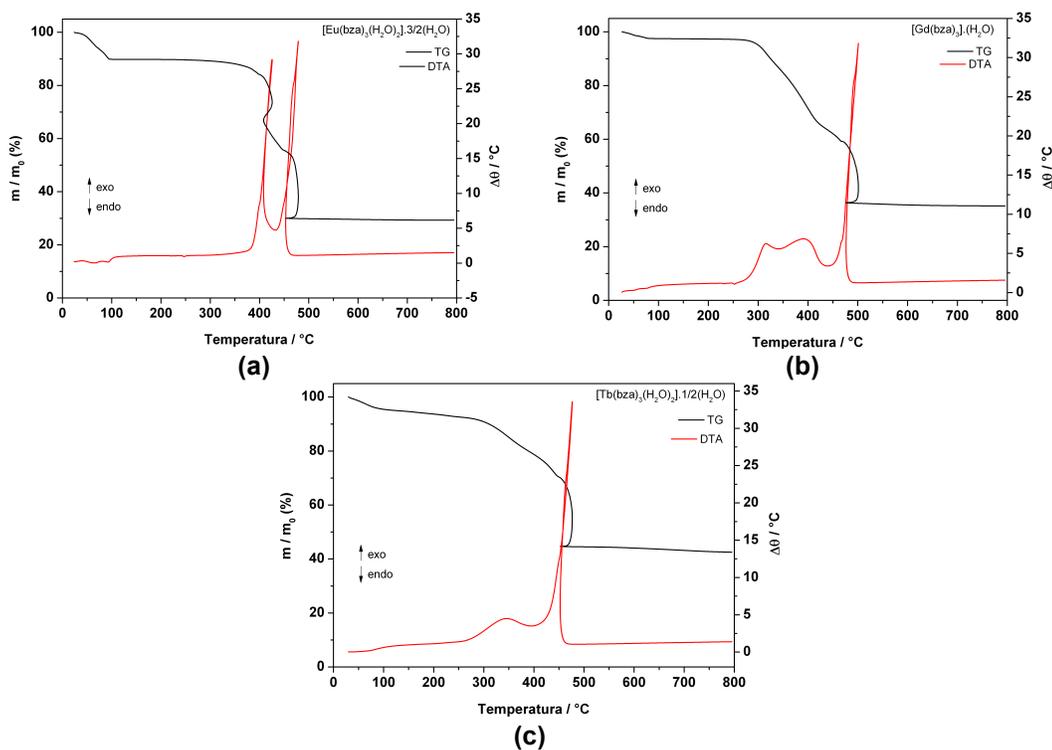


Figura 131. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante bza (ácido benzóico). (a) $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3/2(\text{H}_2\text{O})$. (b) $[\text{Gd}(\text{bza})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. (c) $[\text{Tb}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$.

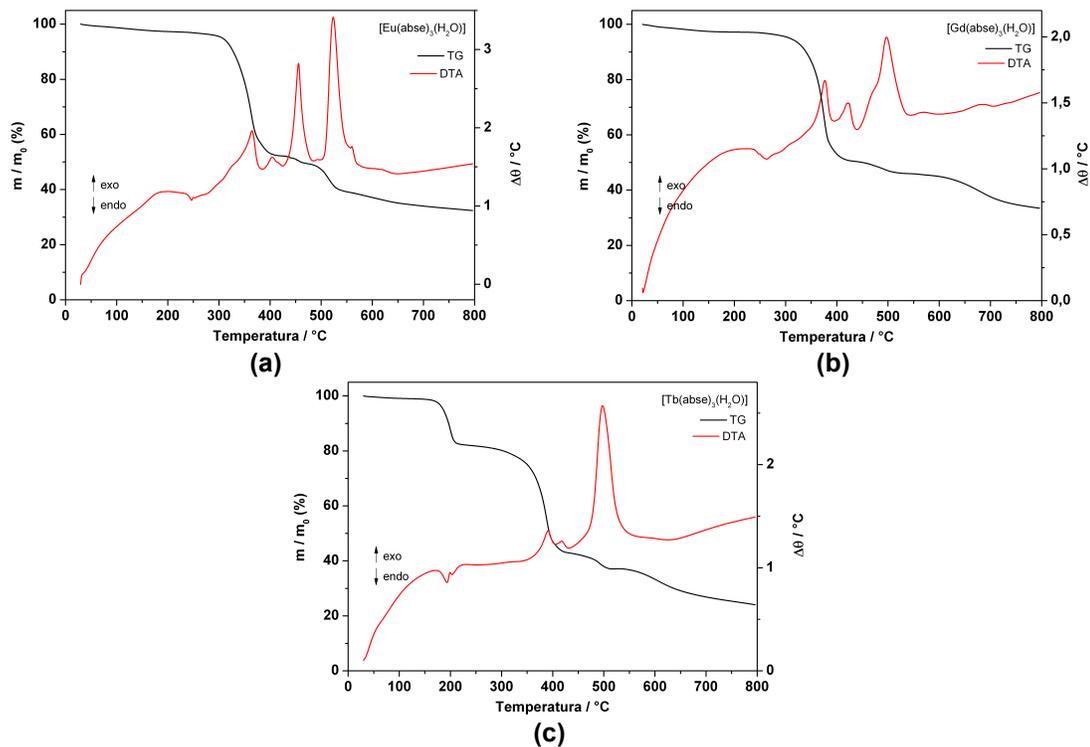


Figura 132. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante abse (ácido fenilselenínico). (a) $[\text{Eu}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (b) $[\text{Gd}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (c) $[\text{Tb}(\text{abse})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

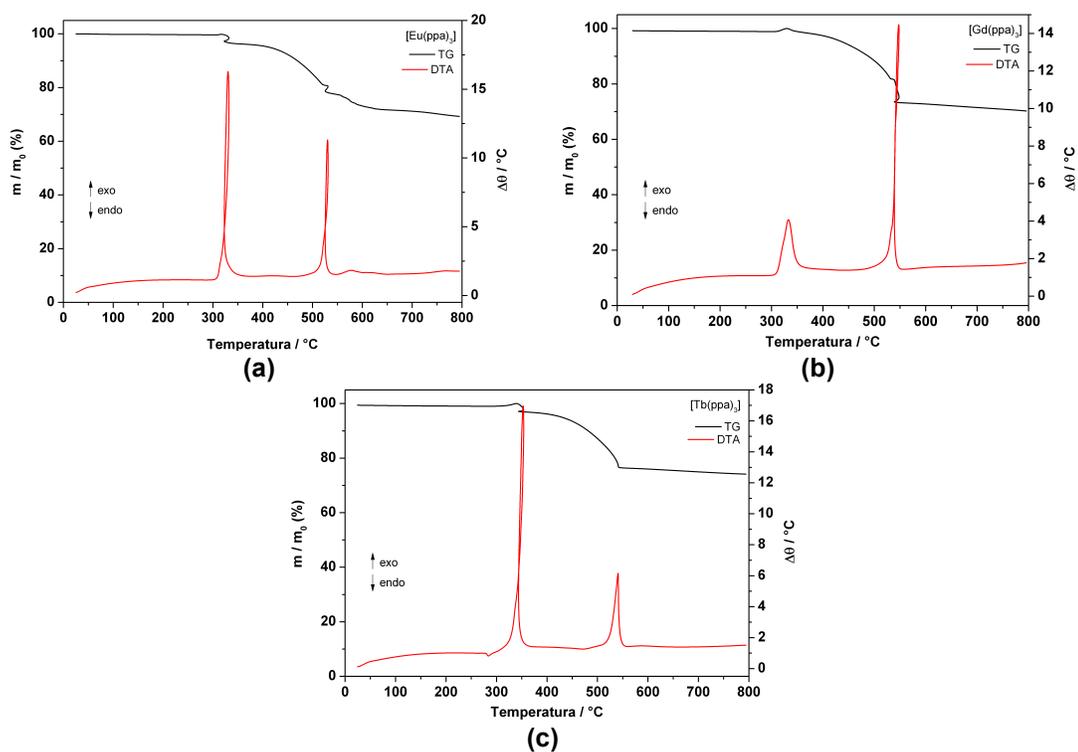


Figura 133. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante ppa (ácido fenilfosfínico). (a) $[\text{Eu}(\text{ppa})_3]$. (b) $[\text{Gd}(\text{ppa})_3]$. (c) $[\text{Tb}(\text{ppa})_3]$.

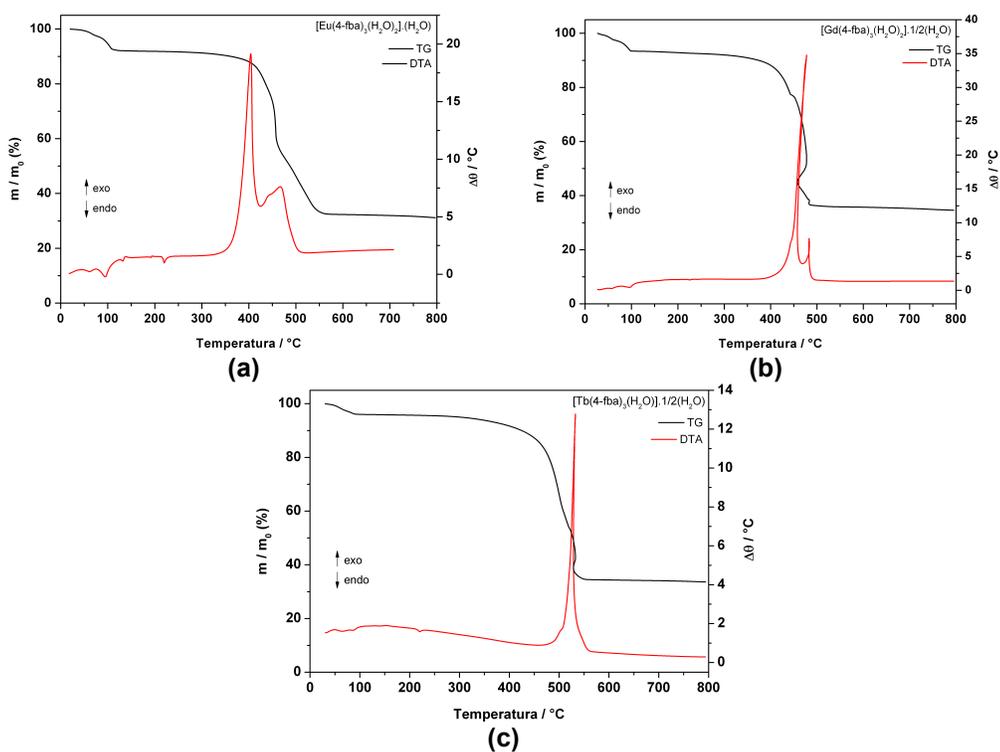


Figura 134. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 4-fba. (a) $[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. (b) $[\text{Gd}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$. (c) $[\text{Tb}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$.

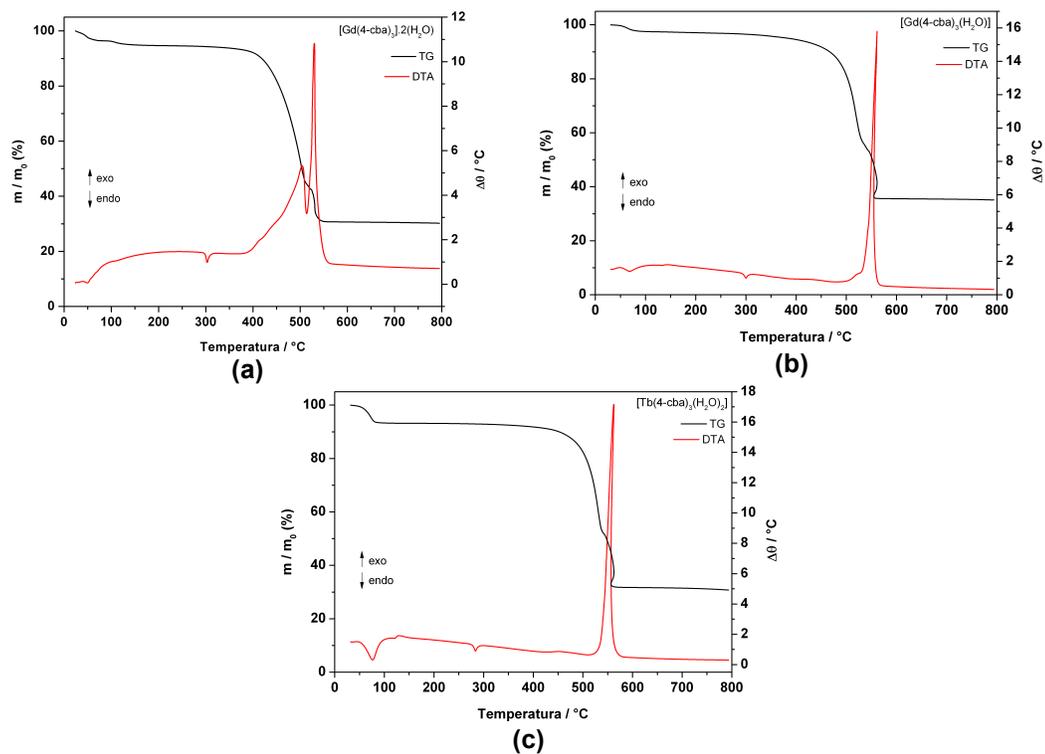


Figura 135. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 4-cba. (a) $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. (b) $[\text{Gd}(4\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (c) $[\text{Tb}(4\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

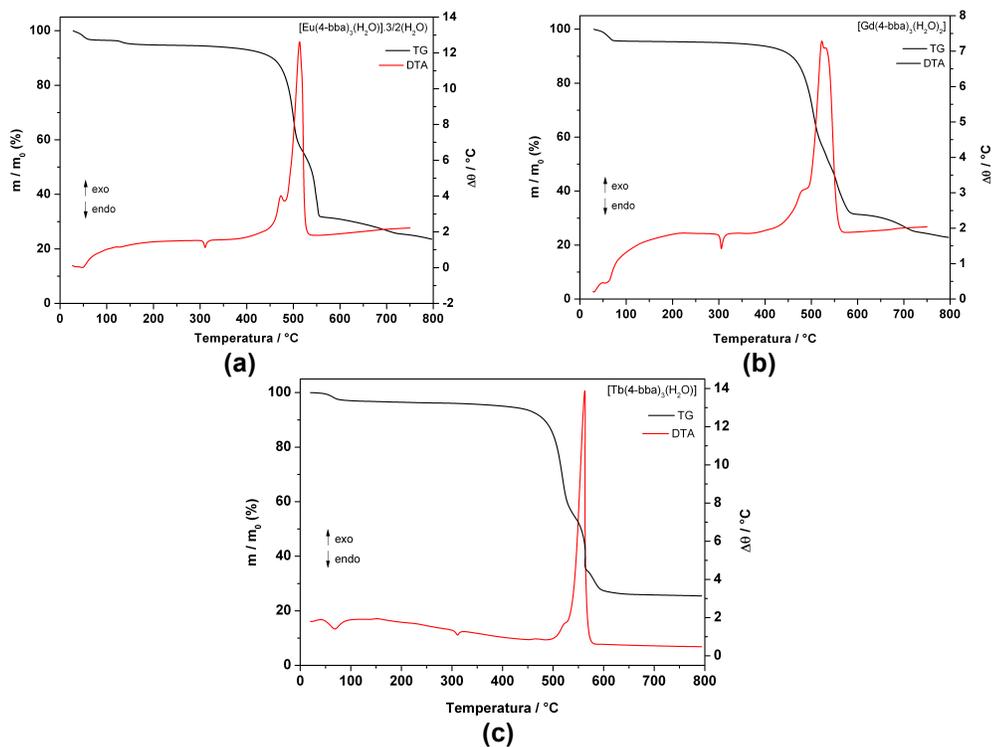


Figura 136. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 4-bba. (a) [Eu(4-bba)₃] \cdot 2,5(H₂O). (b) [Gd(4-bba)₃(H₂O)₂]. (c) [Tb(4-bba)₃(H₂O)].

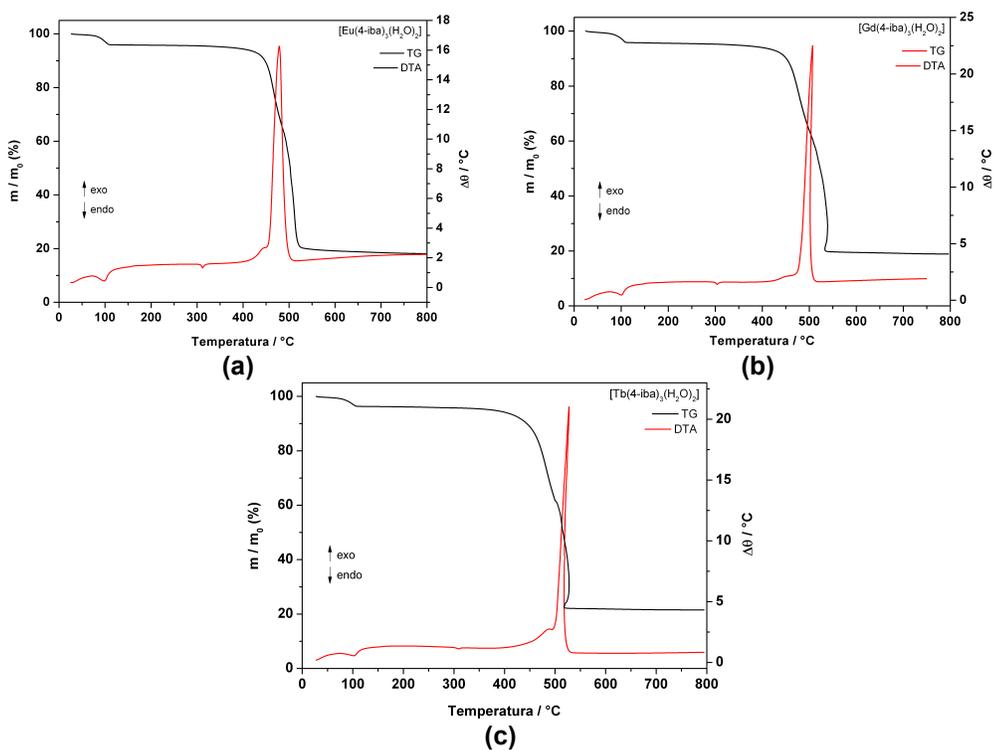


Figura 137. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 4-iba (ácido 4-iodobenzóico). (a) [Eu(4-iba)₃(H₂O)₂]. (b) [Gd(4-iba)₃(H₂O)₂]. (c) [Tb(4-iba)₃(H₂O)₂].

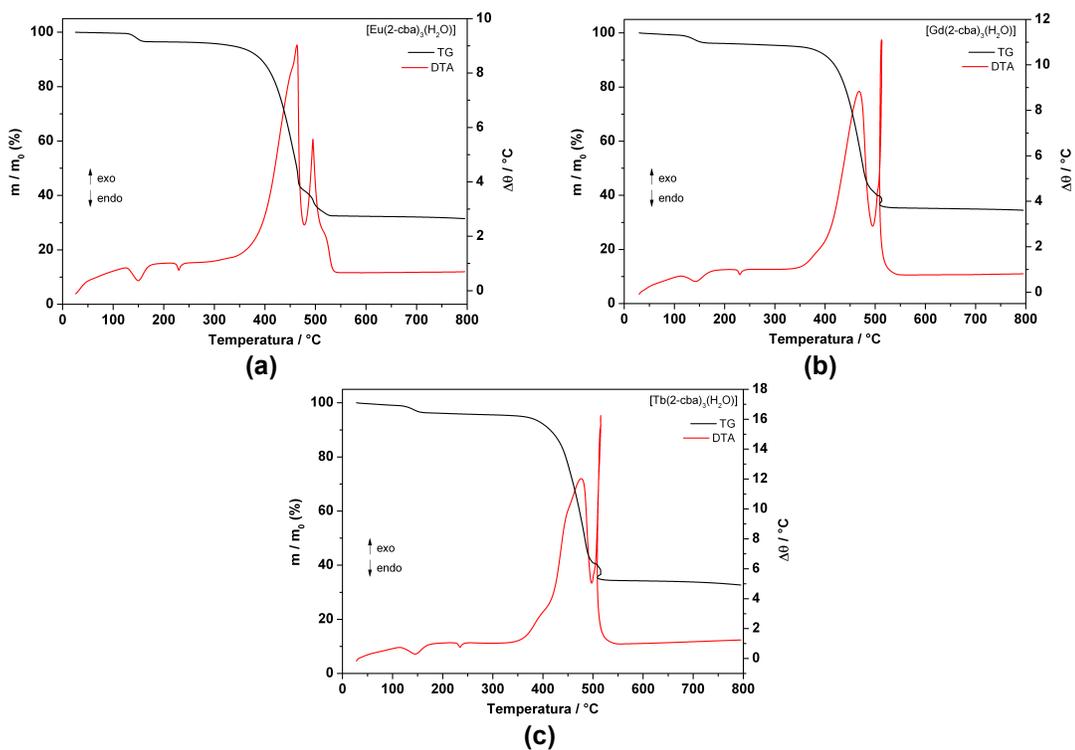


Figura 138. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 2-cba. (a) $[\text{Eu}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (b) $[\text{Gd}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (c) $[\text{Tb}(2\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

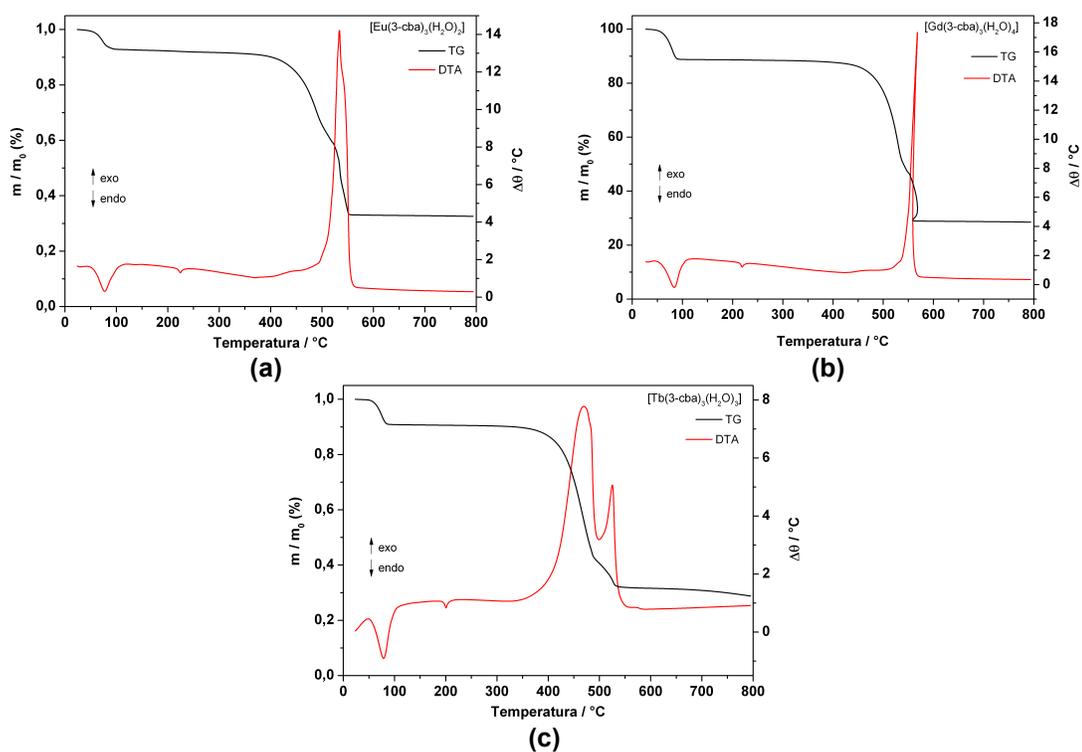


Figura 139. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 3-cba. (a) $[\text{Eu}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. (b) $[\text{Gd}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$. (c) $[\text{Tb}(\text{3-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

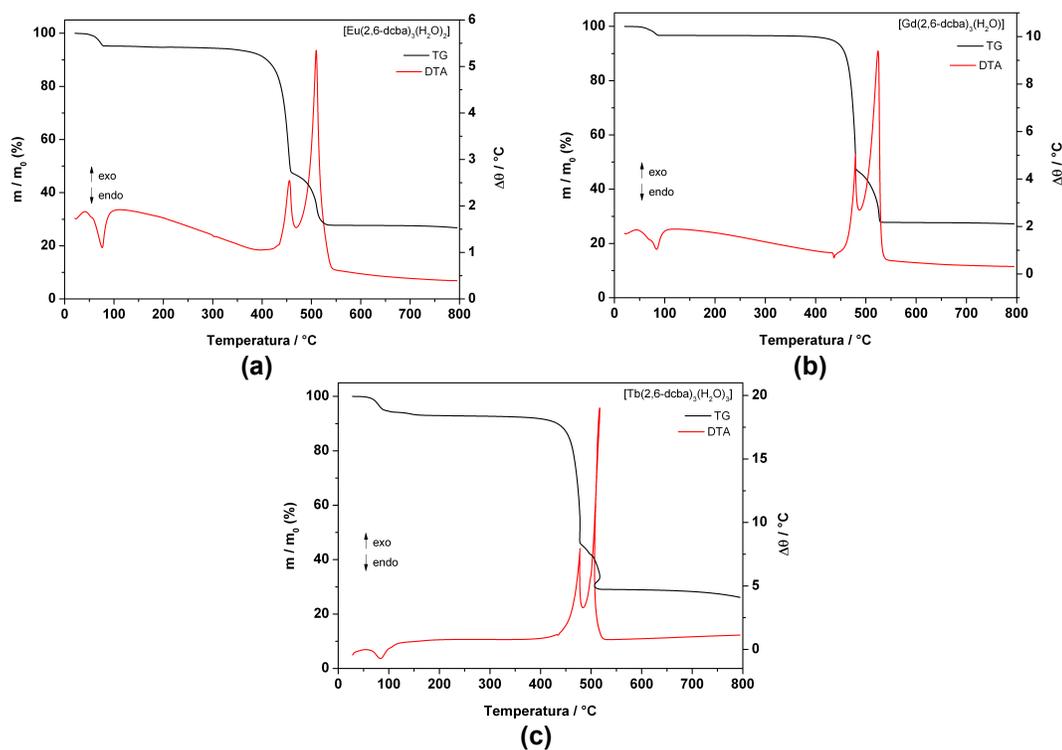


Figura 140. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 2,6-dcba. (a) $[\text{Eu}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. (b) $[\text{Gd}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (c) $[\text{Tb}(\text{2,6-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

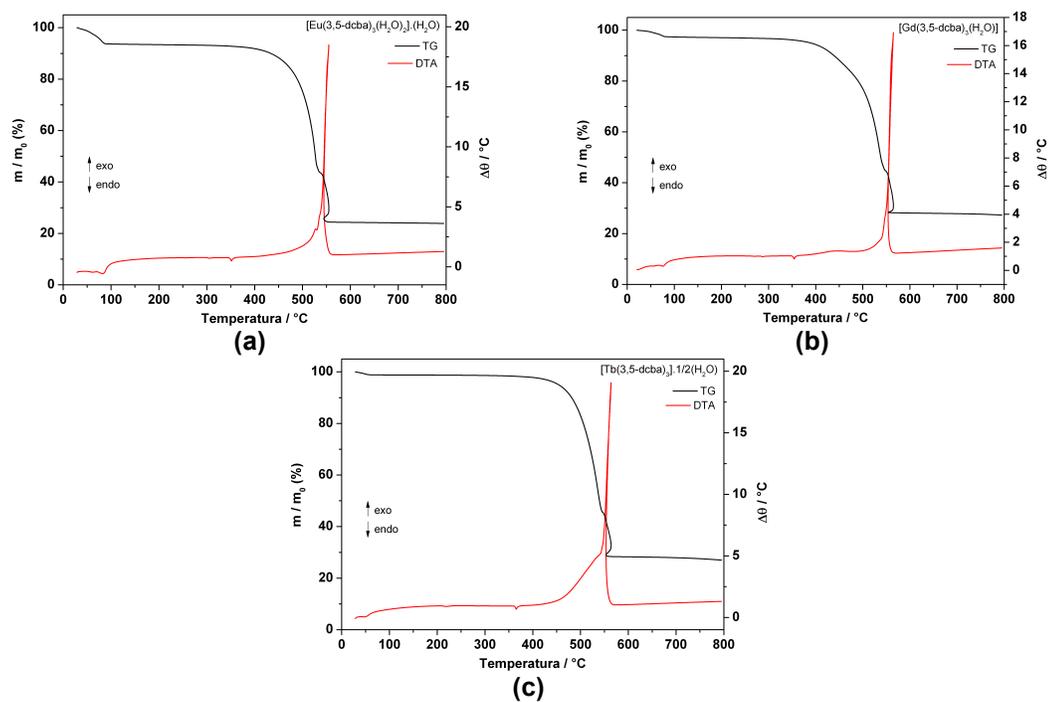


Figura 141. Curvas TG e DTA dos complexos contendo o ligante 3,5-dcba. (a) $[\text{Eu}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. (b) $[\text{Gd}(3,5\text{-dcba})_3(\text{H}_2\text{O})]$. (c) $[\text{Tb}(3,5\text{-dcba})_3] \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$.

Tabela 38. Perdas de massa referente as moléculas de água coordenada e adsorvida para os complexos sintetizados neste trabalho.

Complexo	% Δm calc.	% Δm exp.	Complexo	% Δm calc.	% Δm exp.
[Eu(bza) ₃ (H ₂ O) ₂].3/2(H ₂ O)	10,89	10,48	[Gd(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O)]	2,42	3,29
[Eu(abse) ₃ (H ₂ O)]	2,78	2,45	[Gd(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O)]	2,42	2,76
[Eu(ppa) ₃]	0	0	[Gd(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂].1/2(H ₂ O)	7,26	7,10
[Eu(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	3,25	2,82	[Gd(4-bba) ₃ (H ₂ O) ₂]	4,54	4,46
[Eu(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₂]	5,50	5,75	[Gd(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	3,85	4,17
[Eu(4-cba) ₃].2(H ₂ O)	5,50	5,29	[Tb(bza) ₃ (H ₂ O) ₂].1/2(H ₂ O)	7,93	7,50
[Eu(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]	4,75	4,86	[Tb(abse) ₃ (H ₂ O)]	2,43	2,65
[Eu(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O)	6,96	6,63	[Tb(ppa) ₃]	0	0
[Eu(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O)	8,66	8,45	[Tb(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	3,39	4,32
[Eu(4-bba) ₃].5/2(H ₂ O)	5,65	5,38	[Tb(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₃]	7,95	8,03
[Eu(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	3,88	4,07	[Tb(4-cba) ₃ (H ₂ O) ₂]	5,44	5,63
[Gd(bza) ₃].(H ₂ O)	3,20	3,34	[Tb(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₃]	6,9	7,1
[Gd(abse) ₃ (H ₂ O)]	2,43	3,02	[Tb(3,5-dcba) ₃].1/2(H ₂ O)	1,22	1,43
[Gd(ppa) ₃]	0	0	[Tb(4-fba) ₃ (H ₂ O)].1/2(H ₂ O)	4,48	4,14
[Gd(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	2,81	2,57	[Tb(4-bba) ₃ (H ₂ O)]	2,32	2,51
[Gd(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₄]	10,35	9,85	[Tb(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	3,85	3,63
[Gd(4-cba) ₃ (H ₂ O)]	2,81	2,48			

9 Análise elementar

Tabela 39. Valores obtidos para % C, % H e % Ln³⁺.

Complexos	% C calc	% C exp	% H calc	% H exp	% Ln ³⁺ calc	% Ln ³⁺ exp
[Eu(bza) ₃ (H ₂ O) ₂] \cdot 3/2(H ₂ O)	44,61	45,43	3,83	3,45	26,3	25,4
[Gd(bza) ₃] \cdot (H ₂ O)	46,83	47,17	3,18	3,07	29,2	27,8
[Tb(bza) ₃ (H ₂ O) ₂] \cdot 1/2(H ₂ O)	44,46	43,28	3,55	3,77	28,0	26,9
[Eu(abse) ₃ (H ₂ O)]	29,45	28,51	2,33	2,32	20,7	20,3
[Gd(abse) ₃ (H ₂ O)]	29,24	28,42	2,32	2,31	21,3	22,5
[Tb(abse) ₃ (H ₂ O)]	29,17	30,41	2,31	2,71	21,8	21,4
[Eu(ppa) ₃]	37,59	37,64	3,15	3,17	26,4	25,8
[Gd(ppa) ₃]	37,24	37,15	3,13	3,11	27,1	26,3
[Tb(ppa) ₃]	37,14	36,84	3,11	3,07	27,3	25,5
[Eu(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	39,62	38,35	2,22	1,47	23,9	23,8
[Gd(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	39,29	36,90	2,20	1,76	24,5	25,3
[Tb(2-cba) ₃ (H ₂ O)]	39,62	38,35	2,22	1,47	23,9	23,8
[Eu(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₂]	38,53	36,95	2,46	2,99	23,2	24,3
[Gd(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₄]	36,24	35,23	2,90	2,46	22,6	22,4
[Tb(3-cba) ₃ (H ₂ O) ₃]	37,11	38,35	2,67	2,29	23,4	24,3
[Eu(4-cba) ₃] \cdot 2(H ₂ O)	38,53	39,14	2,46	2,20	23,2	22,9
[Gd(4-cba) ₃ (H ₂ O)]	39,29	38,90	2,20	2,56	24,5	23,3
[Tb(4-cba) ₃ (H ₂ O) ₂]	38,12	37,52	2,44	3,00	24,0	25,9
[Eu(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂]	33,28	32,43	1,73	1,73	20,0	20,7
[Gd(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O)]	33,84	33,44	1,4	1,72	21,1	20,7
[Tb(2,6-dcba) ₃ (H ₂ O) ₃]	32,21	33,21	1,93	1,41	20,3	20,5
[Eu(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O) ₂] \cdot (H ₂ O)	32,89	32,57	1,84	0,83	19,8	20,1
[Gd(3,5-dcba) ₃ (H ₂ O)]	33,84	33,20	1,49	1,32	21,1	22,6
[Tb(3,5-dcba) ₃] \cdot 1/2(H ₂ O)]	34,18	33,97	1,37	0,83	21,5	20,9
[Eu(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂] \cdot (H ₂ O)	40,47	40,52	2,91	2,32	24,4	24,5
[Gd(4-fba) ₃ (H ₂ O) ₂] \cdot 1/2(H ₂ O)	40,71	39,68	2,77	2,44	25,4	25,4
[Tb(4-fba) ₃ (H ₂ O)] \cdot 1/2(H ₂ O)	41,81	40,87	2,51	2,83	26,3	25,7
[Eu(4-bba) ₃] \cdot 5/2(H ₂ O)	31,65	31,33	2,15	1,69	19,1	18,8
[Gd(4-bba) ₃ (H ₂ O) ₂]	31,80	32,40	2,03	1,58	19,8	19,7
[Tb(4-bba) ₃ (H ₂ O)]	32,46		1,82		20,5	20,5
[Eu(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	27,15	27,50	1,74	1,16	16,4	16,6
[Gd(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	27,00	26,93	1,73	1,44	16,8	16,7
[Tb(4-iba) ₃ (H ₂ O) ₂]	26,95	26,24	1,72	1,42	17,0	18,0