

ERNESTO REZENDE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEXOS DE GADOLÍNIO, EURÓPIO E TÉRBIO TRIVALENTES CONTENDO GRUPOS AMINO E TIOL LIVRES

CAMPINAS 2013

ii



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

ERNESTO REZENDE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEXOS DE GADOLÍNIO, EURÓPIO E TÉRBIO TRIVALENTES CONTENDO GRUPOS AMINO E TIOL LIVRES

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

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO APARECIDO SIGOLI

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR ERNESTO REZENDE SOUZA, E ORIENTADA PELO PROF.DR. FERNANDO APARECIDO SIGOLI

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

So89sSouza, Ernesto Rezende (1984-).
Síntese e caracterização espectroscópica de
complexos de gadolínio, európio e térbio trivalentes
contendo grupos amino e tiol livres / Ernesto Rezende
Souza. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.Orientador: Fernando Aparecido Sigoli.Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.1. Íons terras raras. 2. Espectroscopia. 3. Ligante
funcionalizado. 4. Fotoluminescência. I. Sigoli, Fernando
Aparecido. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Synthesis and spectroscopic characterization of trivalent gadolinium, europium and terbium containing free amino and thiol groups

Palavras-chave em inglês:

Rare earth ions Spectroscopy Photoluminescence Functionalyzed ligand

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Fernando Aparecido Sigoli [Orientador] Ana Maria de Bettencourt de Freitas Dias Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez Teresa Dib Zambon Atvars René Alfonso Nome Silva

Data de defesa: 27/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

"Meu filho, agora você vai parar de estudar e começar a trabalhar?"

(João Rodrigues)

Agradecimentos

Ao Instituto de Química da Unicamp e ao Laboratório de Materiais Funcionais, pela oportunidade e pelas condições materiais e intelectuais oferecidas; à Capes pela concessão da bolsa, à Fapesp, CNPq e ao LMEOA pelos equipamentos disponibilizados para as análises mostradas neste trabalho.

Ao prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli, com quem aprendi tanto pessoal quanto profissionalmente nestes quatro anos: agradeço pela orientação, ensinamentos e paciência, e especialmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Hermi F. Brito e a todos os membros do *Laboratório dos Elementos do Bloco f*, especialmente Lucas, Zé, Helliomar, Danilo e Cassio do Instituto de Química da USP, por manter as portas sempre abertas para o uso de equipamentos e pela mesma amizade de sempre.

Aos professores Rene Nome, Pedro Corbi, Teresa Atvars, Andrea Stucchi e Ana de Bettencourt-Dias, pelas ricas discussões nos exames de qualificação e de defesa da tese. Os conselhos e sugestões foram fundamentais para aprimorar este trabalho.

Aos amigos do LMF: Prof. Italo, Fabiana, Renata, Laura, Cristine, Juliana, Mathias, Murilo, Nathalia, Natiara, Modelo, Dids, Dolazza e Elias pelo companheirismo por todo esse tempo.

De modo especial, aos grandes amigos Jorge, Emille, Rafael, Ciça e Gabi, pela constante ajuda, companhia e paciência ao longo de todo este tempo, que foram indispensáveis para que eu conseguisse tudo o que consegui neste trabalho; mas principalmente pela inesquecível amizade, pelos bons momentos e tantas risadas. Tudo isso me faz desejar tê-los conhecido há muito mais tempo.

Ao Laboratório de Química do Estado Sólido e às técnicas Cláudia, Rita, Raquel, Priscila, Márcia e Fabiana pelas análises realizadas, mostradas neste trabalho.

A toda minha a família: meus irmãos, meus primos e padrinhos, mas especialmente aos meus pais, pelo amor, pelo apoio e por tudo o que fizeram por mim, para que eu pudesse ser o primeiro Doutor da família.

A Deus, que me deu todas as coisas pelas quais hoje agradeço: família, amigos, oportunidades, condições.

A todos os amigos que contribuíram profissional ou pessoalmente para que eu conseguisse chegar até aqui: muito obrigado!

Curriculum Vitæ

Dados pessoais

Nome: Ernesto Rezende Souza Nacionalidade/naturalidade: brasileira, Brasília Data de nascimento: 22/10/1984 Estado civil: solteiro

Formação acadêmica

2002-2005: Graduação em Química bacharelado pela Universidade de Brasília (UnB)2006-2008: Mestrado em Química na área de Química Inorgânica pela Universidade de São Paulo (USP)

Produção acadêmica

Patentes:

Hermi F. Brito, C. A. K. Goes, M. C. F. C. Felinto, M. A. Gidlund, L. A. O. Nunes, O.L. Malta, S. A. Junior, F. J. O. Rios, R. Stefani, G. C. Tonini, E. R. Souza;, A. V. S. Lourenço. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI11010223, data de depósito: 29/03/2011, título: *Marcadores luminescentes, processo para sua obtenção, método e kit de detecção de biomoléculas*. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Artigos completos publicados em periódicos:

- V. C. D Soares, M. B. Alves, E. R. Souza, I. O. Pinto, J. C. Rubim, C. K. Z. Andrade, P. A. Z. Suarez. Organo-niobate Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and Application as Acid Catalyst in Pechmann Reactions. *International Journal of Molecular Sciences*. 2007, 8, pág. 392-398.
- E. R. Souza, I. G. N. Silva, E. E. S. Teotonio, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. *Journal of Luminescence*. 2010, 130, pág. 283–291.
- A. V. S. Lourenço, C. A. Kodaira, E. R. Souza, M. C. F. C. Felinto, O. L. Malta, H. F. Brito. Preparation and photoluminescence properties of functionalized silica materials incorporating europium complexes. *Optical Materials*. 2011, 33, pág. 1548-1552.
- J. M. Souza e Silva, M. Strauss, C. M. Maroneze, E. R. Souza, Y. Gushikem, F. A. Sigoli, I. O. Mazali. Synthesis and structural characterization of nanometric ceria highly dispersed in SBA-15 with oxygen exchange capacity. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, 21, pág. 15678-15685.
- E. M. Rodrigues, E. R. Souza, J. H. S. K. Monteiro, R. D. L. Gaspar, I. O. Mazali, F. A. Sigoli. Non-stabilized europium-doped lanthanum oxyfluoride and fluoride nanoparticles well dispersed in thin silica films. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, pág. 24109-24123.
- E. R. Souza F. A. Sigoli. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. *Química Nova*. 2012, 35, pág. 1841-1847.
- B. A. Bregadiolli, E. R. Souza, F. A. Sigoli, J. M. A. Caiut, M. A. S. Alencar, A. V. Benedetti, M. Nalin. Preparação de vidros e vitrocerâmicas de óxidos de metais pesados contendo prata: propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas. *Química Nova*. 2012, 35, pág. 755-761.

Participação em cursos e congressos

2004: Introdução à espectroscopia de absorção atômica: aspectos teóricos e práticos. (Curso).

2006: LatinDisplay. (Congresso).

2006: XXIX Reunião Anual da Sociedade brasileira de Química. (Congresso).

2007: LatinDisplay. Optical behavior of Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} complexes with benzenetricarboxylate ligand. (Congresso).

2008: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. Preparation and optical properties of silica material encapsulating terbium complex. (Congresso).

2008: XXXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Nitrilotriacetato de Térbio (TbNTA): Síntese e Estudo Fotoluminescente. (Congresso).

2009: Vibros - II Curso de Espectroscopia Vibracional. (Outra).

2010: XX Reunião Anual de Usuários do LNLS. Obtenção e crescimento de nanopartículas de prata em N,N-dimetilformamida. (Congresso).

2011: International Conference on Luminescence - ICL. Synthesis and photoluminescent characterization of lanthanides acetoacetanilide complexes. (Congresso).

2011: XXXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Substituição de ligantes aqua por fenantrolina e dimetilformamida em complexos carboxilatos de terras raras. (Congresso).

2011: XXI Reunião Anual de Usuários do LNLS. Propriedades ópticas de nanopartículas esféricas polidispersas de óxido de zinco contendo enxofre. (Congresso).

2012: V Encontro Nacional sobre Terras Raras. Fotoluminescência e estrutura cristalina de complexos mercaptopropionato de Gd³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺. (Congresso).

2012: XXXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Caracterização estrutural e espectroscópica de complexos mercaptopropionato de terras raras. (Congresso).

Experiência profissional

- 2002-2003: Professor e monitor de Física e Química Ensinos fundamental e médio. Colégio La Salle Brasília, DF.
- 2006-2008: Professor particular de Química Ensinos fundamental e médio. Vésper Estudo Orientado – São Paulo, SP.
- 2008: Plantonista de Química em regime integral Ensinos fundamental e médio. Etapa prévestibulares e Colégio Etapa – São Paulo, SP.

Outros

- 2003-2005: Elaboração e aplicação da II, III e IV edições da Olimpíada de Química do DF.
- **2010:** 14° Top Hottest Articles (jan-mar 2010) do Journal of Luminescence, com o artigo *Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds.*
- 2011: Best Paper Award pelo melhor painel do congresso, no XVI International Conference on Luminescence ICL Ann Arbor, MI.
- 2012: Best Poster Award Prêmio de melhor painel apresentado, na Advanced School on Materials for Photonic Applications SAMPA Araraquara, SP.

Resumo

Complexos de íons Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺ contendo ligantes funcionalizados com grupos N-H e S-H foram sintetizados e sistematicamente caracterizados. Foram utilizados ligantes alifáticos e aromáticos de dois grupos: carboxilatos (ácido paminobenzóico, ácido p-mercaptobenzóico, ácido mercaptopropiônico) e βdicetonatos (acetoacetanilida, tenoiltrifluoroacetona). As propriedades químicas determinadas análise dos complexos foram análise elementar. por termogravimétrica, difração de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Tais resultados foram correlacionados com os dados da espectroscopia de fotoluminescência, obtidos tanto a 77 K quanto a 300 K, assim como medidas de tempo de vida de emissão, de eficiência quântica e de rendimento quântico absoluto. As energias dos estados tripletos dos ligantes, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e os coeficientes de emissão dos complexos com o íon Eu³⁺ foram determinados experimentalmente. As propriedades luminescentes dos complexos funcionalizados foram comparadas às dos complexos precursores, e alguns dos complexos inéditos apresentam valores de eficiência e de rendimento quânticos maiores do que os valores dos complexos precursores. Através de modelagem molecular utilizando cálculos semi-empíricos e dados oriundos da difração de raios X de monocristal, foram determinados teoricamente os valores de polarizabilidade e de fator de carga dos átomos circunvizinhos do íon Eu³⁺ nos complexos. A influência da natureza dos ligantes e dos diferentes grupos coordenantes é discutida, bem como a simetria pontual ao redor do íon metálico. Complexos modificados a partir do complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂] apresentam valores de eficiência quântica de até 56%, e de rendimento quântico absoluto de até 36%, sugerindo melhora nos mecanismos de decaimento radiativo.

Abstract

Complexes of trivalent gadolinium, europium and terbium ions containing functionalized N-H and S-H - ligands, such as: p-aminobenzoic acid, pmercaptopropionic mercaptobenzoic acid. acid. acetoacetanilide and thenoyltrifluoroacetone were synthesized and characterized. The chemical properties of the complexes were determined by elemental analysis, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. The results were correlated with the data obtained from photoluminescence spectroscopy, collected at 77 K and at 300 K, as well from the emission lifetime, quantum efficiency and absolute quantum yield measurements. In addition, the triplet state energy of the ligands, the Judd-Ofelt intensity parameters and the spontaneous emission coefficients of the Eu³⁺ ion were experimentally determined. The luminescent properties of the functionalized complexes were compared with the respective properties of the non-functionalized precursor complexes, and some of the new complexes show higher values of quantum efficiency and absolute quantum yield than their precursor complexes. The theoretical polarizability and the charge factor values of the atoms coordinated to the Eu³⁺ ion in the complexes were estimated from molecular data obtained by modeling using semi empirical methods. The influence of the ligands' nature and the coordination modes of different groups are discussed, as well as the symmetries around the metal ions. The water-substituted complexes TMA[Eu(tta)₃(L)] (L= paminobenzoate, p-mercaptobenzoate, mercaptopropionate and acetoacetanilide) obtained from $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ show quantum efficiency up to 56%, and absolute quantum yield up to 36%, suggesting improvements in the radiative decay mechanisms.

Lista de Abreviaturas	xxi
Lista de Tabelas	xxiii
Lista de Figuras	.xxv
Capítulo 1	1
1.1. Terras Raras	3
1.2. Estrutura eletrônica dos íons terras raras	4
1.3. Teoria das intensidades espectrais	10
1.3.1. O "quebra-cabeça" de Van Vleck, a solução de Broer e a contribuição de Racah	12
1.3.2. A teoria de Judd-Ofelt	17
1.3.3. Parâmetros de intensidade, coeficientes de emissão, tempos de vida e eficiência quântica	23
1.3.4. Modelagens teóricas de complexos contendo íons TR ³⁺	29
1.4. Transferência de energia em compostos de coordenação	30
1.4.1. Mecanismos de Förster e de Dexter	32
1.4.2. Efeito Antena	36
1.5. Compostos de coordenação funcionalizados contendo os íons Eu ³⁺ , Gd ³⁺ e Tb ³⁺	39
1.6. Aplicações	46
1.6.1. Estruturas metalorgânicas	47
1.6.2. Aplicações biológicas	48
1.7. Objetivos	50
Capítulo 2	53
2.1. Materiais e procedências	55
2.2. Obtenção dos cloretos de terras raras	56
2.3. Síntese dos complexos com os íons TR ³⁺	56
2.3.1. Síntese dos complexos [TR(aaa) ₃ (H ₂ O)]	56
2.3.2. Síntese dos complexos precursores [TR(aba) ₃ (H ₂ O)] e funcionalizados [TR(aba) ₃ (phen)] e [TR(aba) ₃ (dmf)]	57
2.3.3. Síntese dos complexos [TR(mba) ₃ (H ₂ O)]	59
2.3.4. Síntese dos complexos [TR(mpa) ₃ (H ₂ O)]	59
2.3.5. Síntese dos complexos precursores [TR(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e funcionalizados TMA[TR(tta) ₃ (L)]	60
2.4. Caracterizações e condições de análises	61
2.4.1. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio	61

Índice

2.4.2. Titulação complexométrica de íons TR ³⁺	62
2.4.3. Espectrometria de massas	62
2.4.4. Difração de raios X de pó e monocristal	63
2.4.5. Análise termogravimétrica	63
2.4.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	64
2.4.7. Espectroscopia de fotoluminescência	64
Capítulo 3	67
3.1. Análise elementar e titulação complexométrica de íons TR ³⁺	69
3.2. Espectrometria de massas	70
3.3. Difração de Raios X	72
3.3.1. Difração de raios X dos complexos [TR(aaa) ₃ (H ₂ O)]	72
3.3.2. Difração de raios X dos complexos $[TR(aba)_3(L)]$ (L = H ₂ O, phen, dmf)	73
3.3.3. Difração de raios X dos complexos [TR(mba) ₃ (H ₂ O)]	79
3.3.4. Difração de raios X dos complexos [TR(mpa) ₃ (H ₂ O)]	
3.3.5. Difração de raios X dos complexos $[TR(tta)_3(H_2O)_2]$ e TMA $[TR(tta)_3(L)]$ (L = aaa ⁻ , aba ⁻ , mba ⁻ , mpa ⁻)	
3.4. Análise termogravimétrica	
3.4.1. Análise termogravimétrica dos complexos [TR(aaa) ₃ (H ₂ O)]	
3.4.2. Análise termogravimétrica dos complexos $[TR(aba)_3(L)]$ (L = H ₂ O, phen, dmf)	
3.4.3. Análise termogravimétrica dos complexos [TR(mba) ₃ (H ₂ O)]	
3.4.4. Análise termogravimétrica dos complexos [TR(mpa) ₃ (H ₂ O)]	
3.4.5. Análise termogravimétrica dos complexos [TR(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e TMA[TR(tta) ₃ (L)] (L = aaa ⁻ , aba ⁻ , mba ⁻ , mpa ⁻)	100
3.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	
3.5.1. Espectros FTIR dos complexos [TR(aaa) ₃ (H ₂ O)]	
3.5.2. Espectros FTIR dos complexos [TR(aba) ₃ (L)]	
3.5.3. Espectros FTIR dos complexos [TR(mba) ₃ (H ₂ O)]	
3.5.4. Espectros FTIR dos complexos [TR(mpa) ₃ (H ₂ O)]	
3.5.5. Espectros FTIR dos complexos [TR(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e TMA[TR(tta) ₃ (L)]	
$(L = aaa^{-}, aba^{-}, mba^{-}, mpa^{-})$	117
Capítulo 4	
4.1. Espectroscopia de fotoluminescência dos complexos	

4.1.1. Fotoluminescência dos complexos [TR(aaa) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.1.1. [Gd(aaa) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.1.2. [Tb(aaa) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.1.3. [Eu(aaa) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.2. Fotoluminescência dos complexos $[TR(aba)_3(L)]$ (L = H ₂ O, phen, dmf)	
4.1.2.1. $[Gd(aba)_3(L)]$ (L = H ₂ O, phen, dmf)	
4.1.2.2. [Tb(aba) ₃ (L)] (L = H ₂ O, phen, dmf)	
4.1.2.3. [Eu(aba) ₃ (L)] (L = H ₂ O, phen, dmf)	
4.1.3. Fotoluminescência dos complexos [TR(mba) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.3.1. [Gd(mba) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.3.2. [Tb(mba) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.3.3. [Eu(mba) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.4. Fotoluminescência dos complexos [TR(mpa) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.4.1. [Gd(mpa) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.4.2. [Tb(mpa) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.4.3. [Eu(mpa) ₃ (H ₂ O)]	
4.1.5. Fotoluminescência dos complexos [TR(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e TMA[TR(tta) ₃ (L)]	
$(L = aaa^{-}, aba^{-}, mba^{-}, mpa^{-})$	
4.1.5.1. $[Gd(tta)_3(H_2O)_2] e TMA[Gd(tta)_3(L)] (L = aaa^-, aba^-, mba^-, mpa^-)$	
4.1.5.2. $[Eu(tta)_3(H_2O)_2] e TMA[Eu(tta)_3(L)] (L = aaa^-, aba^-, mba^-, mpa^-) \dots$	
4.1.6. Correlações a partir da energia do estado T ₁	
4.2. Rendimento quântico absoluto dos complexos de íon Tb ³⁺	
4.3. Determinação de parâmetros de intensidade e coeficientes de emissão teóricos e experimen complexos de íon Eu ³⁺	tais dos 194
Capítulo 5	
5.1. Conclusão e perspectivas	203
Bibliografia	207
Anexo 1	
Anexo 2	
Anexo 3	
Anexo 4	
Anexo 5	

Anexo 6	226
Anexo 7	227

Lista de Abreviaturas

- dmf: N,N–dimetilformamida
- Haaa: acetoacetanilida
- Haba: ácido p-aminobenzoico
- Hmba: ácido p-mercaptobenzoico
- Hmpa: ácido mercaptopropiônico
- Htta: tenoiltrifluoroacetona
- phen: 1,10 fenantrolina
- TMA: cátion tetrametilamônio
- Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4, 6$): parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt
- A_{rad}, A_{nrad}, A_{tot}: coeficientes de emissão espontânea de Einstein radiativo,

não radiativo e total

- τ: tempo de vida de emissão
- η: eficiência quântica do nível emissor
- Φ : rendimento quântico de emissão

Tabela 1.1: Regras de seleção para os números quânticos totais S, L e J segundo os principais operadores multipolares e suas paridades. 15
Tabela 2.1: Reagentes utilizados, seus graus de pureza e procedências
Tabela 3.1: Valores calculados e experimentais de análise elementar de carbono, de hidrogênio, denitrogênio e de titulação complexométrica de íons terras raras nos complexos sintetizados
Tabela 3.2: Dados cristalográficos e estruturais do complexo [Eu(aba) ₃ (H ₂ O)]77
Tabela 3.3: Distâncias entre o íon Eu ³⁺ e os átomos de oxigênio a ele coordenados no complexo[Eu(aba) ₃ (H ₂ O)]
Tabela 3.4: Ângulos entre o íon Eu ³⁺ e os átomos da primeira esfera de coordenação no complexo[Eu(aba) ₃ (H ₂ O)]
Tabela 3.5: Dados cristalográficos e estruturais do complexo [Eu(mpa) ₃ (H ₂ O)]82
Tabela 3.6: Distâncias entre o íon Eu ³⁺ e os átomos de oxigênio a ele coordenados no complexo[Eu(mpa) ₃ (H ₂ O)].83
Tabela 3.7: Ângulos entre o íon Eu ³⁺ e os átomos de oxigênio da primeira esfera de coordenação no complexo [Eu(mpa) ₃ (H ₂ O)]. 83
Tabela 3.8: Principais bandas de absorção obervadas nos espectros do ligante Haaa e dos complexos[TR(aaa) ₃ (H ₂ O)] e suas atribuições.106
Tabela 3. 9: Principais bandas obervadas nos espectros do sal Na(aba), dos ligantes phen e dmf e dos complexos [Eu(aba) ₃ (L)] (L = H ₂ O, phen, dmf) e suas atribuições
Tabela 3.10: Principais bandas de absorção obervadas nos espectros do ligante Hmba, de seu sal iônicoNa(mba) e dos complexos [TR(mba) ₃ (H ₂ O)] e suas atribuições
Tabela 3.11: Principais bandas de absorção obervadas nos espectros do ligante Hmba, de seu sal iônicoNa(mba) e dos complexos [TR(mpa) ₃ (H ₂ O)] e suas atribuições
Tabela 3.12: Principais bandas de absorção obervadas nos espectros do ligante Htta, do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e dos complexos $[Eu(tta)_3(L)]$ (L = aaa ⁻ , aba ⁻ , mba ⁻ , mpa ⁻)119
Tabela 4. 1: valores de tempo de vida τ da transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 e a 300 K, rendimentos quânticos absolutos Φ dos complexos com o íon Tb ³⁺ 193
Tabela 4. 2: Valores de polarizabilidade α e fator de carga g dos átomos coordenados ao íon Eu ³⁺ , energia do estado tripleto T ₁ do ligante, parâmetros de intensidade Ω_{λ} , tempos de vida τ do nível ⁵ D ₀ , coeficientes de emissão A, razão R ₀₂ entre as áreas das bandas ⁵ D ₀ \rightarrow ⁷ F _{0,2} , eficiência quântica η e rendimento quântico absoluto Φ e grupo pontual ao redor do Eu ³⁺ dos complexos contendo íon Eu ³⁺

Lista de Tabelas

Lista de Figuras

Figura 1. 1: Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre (adaptado de (7))4
Figura 1. 2: estrutura de preenchimento eletrônico (a) e probabilidade radial dos elétrons 4f, 5s e 5p (b) em um íon TR ³⁺
Figura 1. 3: distribuição espacial das funções angulares <i>Y</i> dos orbitais f7
Figura 1. 4: diagrama esquemático do desdobramento dos valores de H em um íon TR ³⁺ 10
Figura 1. 5: diagrama de energias de alguns dos íons TR ³⁺ (19) 11
Figura 1. 6: mecanismos de transferência de energia em complexos com íons TR ³⁺ (62)38
Figura 1. 7: ácidos p-mercaptobenzóico (a) e 3-mercaptopropiônico (b)
Figura 1. 8: ácido p-aminobenzóico (a) e os ligantes neutros 1,10-fenantrolina (b) e N,N- dimetilformamida (c), usados para substituição da molécula de água nos complexos precursores
Figura 1. 9: acetoacetanilida, Haaa (a) e 2-trifluoroacetona, Htta (b)

Figura 3.1: Espectro de massas do complexo [Eu(aaa) ₃ (H ₂ O)]. No detalhe, análise MS/MS do fragmento em m/Z = 680
Figura 3.2: Difração de raios X de pó dos complexos [TR(aaa) ₃ (H ₂ O)]73
Figura 3.3: Difração de raios X de pó dos complexos [TR(aba) ₃ (H ₂ O)]74
Figura 3. 4: Difração de raios X de pó dos complexos [TR(aba) ₃ (phen)]74
Figura 3. 5: Difração de raios X de pó dos complexos [TR(aba) ₃ (dmf)]75
Figura 3.6: Diagrama ORTEP do complexo [Eu(aba) ₃ (H ₂ O)]76
Figura 3. 7: Vista da cela cristalina ao longo do eixo c (a) e simetria de coordenação do íon Eu ³⁺ (b) no complexo [Eu(aba) ₃ (H ₂ O)]
Figura 3.8: Difração de raios X de pó dos compleos [TR(mba) ₃ (H ₂ O)]
Figura 3.9: Difração de raios X de pó dos complexos [TR(mpa) ₃ (H ₂ O)]80
Figura 3.10: Diagrama ORTEP (a) e simetria de coordenação do íon Eu ³⁺ (b) no complexo [Eu(mpa) ₃ (H ₂ O)]81

Figura 3.11: Visualisações lateral (a) e longitudinal (b) da estrutura unidimensional do polímero de coordenação $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$, e o arranjo paralelo das estruturas (c). Os átomos de hidrogênio foram omitidos nas figuras (b) e (c) para melhor visualização
Figura 3.12: Difração de raios X de pó dos complexos [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e [Gd(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]85
Figura 3. 13: Difração de raios X de pó dos complexos TMA[Eu(tta) ₃ (aaa)] e TMA[Gd(tta) ₃ (aaa)]86
Figura 3. 14: Difração de raios X de pó dos complexos TMA[Eu(tta) ₃ (aba)] e TMA[Gd(tta) ₃ (aba)] 87
Figura 3. 15: Difração de raios X de pó dos complexos TMA[Eu(tta) ₃ (mba)] e TMA[Gd(tta) ₃ (mba)]87
Figura 3. 16: Difração de raios X de pó dos complexos TMA[Eu(tta) ₃ (mpa)] e TMA[Gd(tta) ₃ (mpa)]88
Figura 3.17: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos [TR(aaa) ₃ (H ₂ O)] e suas respectivas curvas DTA (), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético
Figura 3.18: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos [TR(aba) ₃ (H ₂ O)] e suas respectivas curvas DTA (), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético
Figura 3.19: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos [TR(aba) ₃ (phen)] e suas respectivas curvas DTA (), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético
Figura 3.20: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos [TR(aba) ₃ (dmf)] e suas respectivas curvas DTA (), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético
Figura 3.21: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos [TR(mba) ₃ (H ₂ O)] e suas respectivas curvas DTA (), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético
Figura 3.22: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos [TR(mpa) ₃ (H ₂ O)] e suas respectivas curvas DTA (), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera dinâmica de ar sintético
Figura 3. 23: Curvas termogravimétricas e curvas DTA dos complexos [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e [Gd(tta) ₃ (H ₂ O) ₂], obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético
Figura 3. 24: Curvas termogravimétricas e curvas DTA dos complexos TMA[Eu(tta) ₃ (aaa)] e TMA[Gd(tta) ₃ (aaa)], obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético
Figura 3. 25: Curvas termogravimétricas e curvas DTA dos complexos TMA[Eu(tta) ₃ (aba)] e TMA[Gd(tta) ₃ (aba)], obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético
Figura 3. 26: Curvas termogravimétricas e curvas DTA dos complexos TMA[Eu(tta) ₃ (mba)] e TMA[Gd(tta) ₃ (mba)], obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético
Figura 3. 27: Curvas termogravimétricas e curvas DTA dos complexos TMA[Eu(tta) ₃ (mpa)] e TMA[Gd(tta) ₃ (mpa)], obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético
Figura 3.28: Espectro FTIR do ligante Haaa e dos complexos [TR(aaa) ₃ (H ₂ O)] em KBr 105

Figura 3.29: Espectro FTIR do sal Na(aba), dos ligantes phen e dmf e dos complexos $[TR(aba)_3(L)]$ (L = H ₂ O, phen, dmf) em KBr
Figura 3.30: Modos de coordenação do grupo carboxilato presentes no complexo [Eu(aba) ₃ (H ₂ O)] 110
Figura 3. 31: Espectros FTIR do ligante Hmba, do sal Na(mba) e dos complexos [TR(mba) ₃ (H ₂ O)] em KBr
Figura 3.32: Espectro FTIR do ligante Haba, do seu sal Na(mpa) e dos complexos [TR(mpa) ₃ (H ₂ O)] em KBr
Figura 3. 33: Disposição especial dos átomos de enxofre no complexo [Eu(mba) ₃ (H ₂ O)] 116
Figura 3.34: Modos de coordenação do grupo carboxilato presentes no complexo [Eu(mpa) ₃ (H ₂ O)] 117
Figura 3.35: Espectros FTIR do ligante Htta e dos complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e TMA $[Eu(tta)_3(L)]$ (L = aaa ⁻ , aba ⁻ , mpa ⁻) em KBr

Figura 4. 1: Estrutura espacial do complexo [Eu(aaa) ₃ (H ₂ O)] obtida através do método semi-empírico e parametrizações SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009
Figura 4. 2: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(aaa) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 440 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 325 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 475 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$)
Figura 4. 3: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(aaa) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{ex} = 325$ nm) no intervalo de 0,07 a 0,21 ms
Figura 4. 4: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Tb(aaa) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 544 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$)
Figura 4. 5: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb ${}^{3+}$ no complexo [Tb(aaa) ₃ (H ₂ O)] monitorando-se a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 6: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(aaa) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 614 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 463 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 611 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 464 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ⁵ D ₀ \rightarrow ⁷ F ₀ ($\lambda_{ex} = 463 \text{ nm}$) obtido a 77 K
Figura 4. 7: Diagrama esquemático de energia proposto para a intersecção dos estados excitados S ₁ e T ₁ do ligante no complexo [Eu(aaa) ₃ (H ₂ O)]132
Figura 4. 8: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu ${}^{3+}$ no complexo [Eu(aaa) ₃ (H ₂ O)] monitorando-se a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 463$ nm, $\lambda_{em} = 614$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 464$ nm, $\lambda_{em} = 611$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 9: Estruturas espaciais dos complexos [Eu(aba) ₃ (phen)] (a) e [Eu(aba) ₃ (dmf)] (b) obtidas

Figura 4. 10: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(aba) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 425 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 460 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$)
Figura 4. 11: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(aba) ₃ (phen)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$; $\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 400 \text{ nm}$; $\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$)
Figura 4. 12: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(aba) ₃ (dmf)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 440 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 420 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$)
Figura 4. 13: Diagrama esquemático de energia proposto para a intersecção dos estados excitados S_2 , S_1 e T_1 do ligante no complexo [Gd(aba) ₃ (phen)]139
Figura 4. 14: Diagrama esquemático de energia proposto para a intersecção dos estados excitados S_2 , S_1 e T_1 do ligante no complexo [Gd(aba) ₃ (dmf)]140
Figura 4. 15: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(aba) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 330 nm) no intervalo de 0,04 a 3,88 ms
Figura 4. 16: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(aba) ₃ (phen)] obtidos a 77 K ($\lambda_{ex} = 350$ nm) no intervalo de 0,04 a 0,43 ms
Figura 4. 17: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(aba) ₃ (dmf)] obtidos a 77 K ($\lambda_{ex} = 315$ nm) no intervalo de 0,04 a 0,43 ms
Figura 4. 18: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Tb(aba) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 544 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 544 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$)
Figura 4. 19: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Tb(aba) ₃ (phen)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 541 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 544 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$)
Figura 4. 20: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Tb(aba) ₃ (dmf)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 310 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$)
Figura 4. 21: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb ${}^{3+}$ no complexo [Tb(aba) ₃ (H ₂ O)] monitorando a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 330$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 315$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 22: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb ${}^{3+}$ no complexo [Tb(aba) ₃ (phen)] monitorando a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 541$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 23: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb ${}^{3+}$ no complexo [Tb(aba)_3(dmf)] monitorando a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 310$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 315$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 24: Espectros de excitação (…) e de emissão (—) do complexo [Eu(aba) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 392 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 464 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ⁵ D ₀ \rightarrow ⁷ F ₀ ($\lambda_{ex} = 392 \text{ nm}$) obtido a 77 K

Figura 4. 25: Espectros de excitação (…) e de emissão (—) do complexo [Eu(aba) ₃ (phen)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 617 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ($\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) obtido a 77 K
Figura 4. 26: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(aba) ₃ (dmf)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ($\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$) obtido a 77 K
Figura 4. 27: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu ${}^{3+}$ no complexo [Eu(aba) ₃ (H ₂ O)] monitorando-se a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 392$ nm, $\lambda_{em} = 616$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 464$ nm, $\lambda_{em} = 616$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 28: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu ${}^{3+}$ no complexo [Eu(aba) ₃ (phen)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 617$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 615$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 29: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(aba) ₃ (dmf)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 393$ nm, $\lambda_{em} = 616$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 464$ nm, $\lambda_{em} = 616$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 30: Estrutura espacial do complexo [Eu(mba) ₃ (H ₂ O)] obtida através do método semi-empírico e parametrizações SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009
Figura 4. 31: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(mba) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 490$ nm; $\lambda_{ex} = 365$ nm) e a 300 K ($\lambda_{em} = 425$ nm; $\lambda_{ex} = 250$ nm)
Figura 4. 32: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(mba) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$) no intervalo de 0,04 a 0,43 ms
Figura 4. 33: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Tb(mba) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 543 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$)
Figura 4. 34: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb ³⁺ no complexo [Tb(mba) ₃ (H ₂ O)] monitorando a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 543$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 35: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(mba) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 614 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 464 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ($\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$) obtido a 77 K
Figura 4. 36: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(mba) ₃ (H ₂ O)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 393$ nm, $\lambda_{em} = 616$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 464$ nm, $\lambda_{em} = 614$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 37: Espectros de excitação (…) e de emissão (—) do complexo [Gd(mba) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 385 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 385 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$) (a). Ampliação dos espectros mostrando as bandas S ₀ \rightarrow S _n e T ₁ \rightarrow S ₀ (b)
Figura 4. 38: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(mpa) ₃ (H ₂ O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) no intervalo de 0,01 a 0,07 ms. A figura (a) sem o primeiro espectro de emissão é mostrada em (b)

Figura	a 4. 51:	Espect	ros de o	emissão r	esolvidos	no temp	po do co	omplex	to $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$	obtidos a 7	7 K
$(\lambda_{ex} = 3)$	390 nm)	no int	ervalo	de 0,04 a	3,88 ms.						179
г.	4 50	D	1	• ~	1 • 1		1	1			

Figura 4. 53: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo TMA[Gd(tta) ₃ (aba)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 380 nm) no intervalo de 0,90 a 4,74 ms
Figura 4. 54: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo TMA[Gd(tta) ₃ (mba)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 390 nm) no intervalo de 0,04 a 1,00 ms
Figura 4. 55: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo TMA[Gd(tta) ₃ (mpa)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 400 nm) no intervalo de 0,09 a 3,93 ms
Figura 4. 56: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 611 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 611 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ($\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) obtido a 77 K
Figura 4. 57: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo TMA[Eu(tta) ₃ (aaa)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$)
Figura 4. 58: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo TMA[Eu(tta) ₃ (aba)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$)
Figura 4. 59: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo TMA[Eu(tta) ₃ (mba)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 390 \text{ nm}$)
Figura 4. 60: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo TMA[Eu(tta) ₃ (mpa)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$)
Figura 4. 61: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu ${}^{3+}$ no complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 611$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 400$ nm, $\lambda_{em} = 611$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 62: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu ${}^{3+}$ no complexo TMA[Eu(aba)_3(aaa)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 370$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 370$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 63: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu ${}^{3+}$ no complexo TMA[Eu(aba)_3(aba)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 64: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu ${}^{3+}$ no complexo TMA[Eu(aba)_3(mba)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 65: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu $^{3+}$ no complexo TMA[Eu(aba)_3(mpa)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I)
Figura 4. 66: Diagrama em escala dos níveis energéticos dos íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} e dos estados T_1 dos complexos caracterizados anteriormente
Figura 4. 67: Medida dos valores de tempo de vida da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb ${}^{3+}$ em função da energia do estado T ₁ dos ligantes

Capítulo 1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas as principais características químicas e espectroscópicas dos íons terras raras. Sua estrutura eletrônica, origem das propriedades espectroscópicas e a teoria das intensidades de Judd-Ofelt estão descritas, bem como as modelagens teóricas para determinação dos parâmetros de intensidade. Em seguida estão expostos os mecanismos de transferência de energia observáveis nos compostos de coordenação e as suas mais recentes aplicações. Por fim, são apresentados os complexos que foram investigados neste estudo e os objetivos propostos.

1.1. Terras Raras

De acordo com a IUPAC (1), o termo terras raras se refere aos elementos da família 3 da Tabela Periódica: ítrio, escândio e os elementos da série lantanídica (lantânio ao lutécio), perfazendo um total de dezessete elementos. Seu nome é devido à descoberta tardia da maioria deles e à dificuldade em separá-los (2), pelo que se imaginou que seriam raros. Apesar de mantido por conveniência histórica, o termo terras raras (TR) não condiz com a abundância destes elementos (**Figura 1.1**). O menos abundante deles na crosta terrestre, túlio, é mais abundante, por exemplo, que o bismuto ou a prata, e o mais comum, cério, tem concentração similar ao níquel e ao cobre (3). Diversos minerais contêm em sua composição elementos terras raras. Os que contêm as maiores porcentagens destes elementos são monazita, bastnaezita, xenotima e loparita (4) que, por serem economicamente viáveis, são os minerais comercialmente explorados. Entre os países que detêm as maiores reservas estão China, EUA, Índia, Austrália e Brasil. Dentre estes a China é a atual responsável por mais de 90% das TR comercializadas no mundo.

Os metais TR apresentam valores relativamente baixos para suas três primeiras energias de ionização (5), o que lhes confere uma reatividade comparável às dos metais alcalinos. Todos os elementos TR podem ser encontrados no estado de oxidação 3+, apesar de alguns deles também serem estáveis nos estados de oxidação 2+ ou 4+, se assim alcançarem configurações de subcamada 4f vazia, semi-preenchida ou preenchida (6), como é o caso dos íons Ce^{4+} (4f⁰), Eu^{2+} (4f⁷), Tb⁴⁺ (4f⁷) e Yb²⁺ (4f¹⁴).



Figura 1. 1: Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre (adaptado de (7)).

1.2. Estrutura eletrônica dos íons terras raras

A configuração eletrônica dos elementos TR pode ser apresentada pelas formas gerais [Xe]4fⁿ5d¹6s² (La, Gd, Lu, onde n = 0, 7 e 14) ou [Xe]4fⁿ6s² (demais elementos TR). Quando ionizados na forma trivalente (TR³⁺) sua configuração passa a ser [Xe]4fⁿ. Como elétrons de uma mesma subcamada não exercem uma blindagem eletrônica eficiente sobre os outros, o preenchimento da subcamada 4f ao longo da série leva a um aumento da carga nuclear efetiva, uma vez que nenhuma nova subcamada passa a ser ocupada. Em outras palavras, ao longo da série lantanídica a carga nuclear aumenta a uma razão maior que a repulsão intereletrônica. Com o aumento da carga nuclear efetiva observa-se uma

diminuição de cerca de 20% entre os raios iônicos do Lu³⁺ em relação ao La³⁺ (8). Esta propriedade periódica dos elementos, observada na série La a Lu, é chamada contração lantanídica. Apesar de ser a subcamada parcialmente preenchida ao longo da série, a subcamada 4f apresenta densidade eletrônica média mais interna que as subcamadas preenchidas 5s e 5p, sendo esse o motivo pelo qual os elementos do bloco f são chamados de metais de transição interna. Isto lhes confere propriedades eletrônicas particulares.

Por serem os orbitais ocupados mais externos nos íons TR^{3+} (**Figura 1.2**), os elétrons $5s^2 e 5p^6$ promovem a blindagem do ambiente químico sobre os elétrons 4f. Assim, as energias das transições intraconfiguracionais 4f–4f destes elétrons são praticamente constantes independentemente das variações do campo elétrico ao redor do íon TR^{3+} . Isto é evidenciado pelo perfil energeticamente estreito destas transições, ou seja, são transições energeticamente mais estreitas do que as transições d-d, principalmente dos metais da primeira série de transição, onde os orbitais 3d são os orbitais mais externos. Outra consequência desta blindagem se revela no forte caráter iônico das ligações envolvendo íons TR^{3+} , uma vez que a sobreposição dos orbitais 4f com os orbitais dos átomos circunvizinhos é pequena, fazendo com que a geometria de coordenação em torno do íon central seja determinada pelos efeitos estéricos entre os ligantes. Isto pode ser constatado pela variedade de geometrias e números de coordenação observados nos compostos de coordenação contendo íons TR^{3+} , que na maioria das vezes varia de seis a doze átomos, sendo os mais comuns oito, nove ou dez (9).


Figura 1. 2: estrutura de preenchimento eletrônico (a) e probabilidade radial dos elétrons 4f, 5s e 5p (b) em um íon TR^{3+} .

Para descrever com maior propriedade a estrutura eletrônica dos íons TR^{3+} é essencial determinar as autofunções dos orbitais 4f e seus autovalores, bem como as perturbações às quais estão submetidos. A equação de Schrödinger é descrita na forma

$$H\Psi = E\Psi$$
, eq. 1

onde o operador hamiltoniano *H* descreve a energia total do sistema; Ψ corresponde às autofunções do sistema, ou seja, as funções que são soluções da equação; e *E* são os autovalores que satisfazem a equação. As funções de onda Ψ são normalmente descritas na forma de harmônicos esféricos, em função do raio *r* e dos ângulos $\theta e \phi$:

$$\Psi = R\Theta \Phi$$
, eq.2

onde R representa a função dependente unicamente do raio, Θ é a função dependente do ângulo θ e Φ é a função dependente puramente do ângulo ϕ . A *eq*. 2 pode ser reescrita como

$$\Psi = R(r) \cdot Y(\theta, \phi), \qquad eq.3$$

onde R é a função que depende exclusivamente da parte radial e Y é a função exclusivamente angular. A título de visualização, a disposição espacial dos orbitais 4f é mostrada na **Figura 1.3**.



Figura 1. 3: distribuição espacial das funções angulares Y dos orbitais f.

A energia de um íon qualquer em um dado ambiente químico pode ser dada por

$$H = H_0 + H_{re} + H_{so} + H_{CC} , \qquad eq. 4$$

onde H_0 corresponde ao halmiltoniano do caroço, ou seja, a soma das energias potencial e cinética dos elétrons até a subcamada 4d e é o termo da equação responsável pela configuração eletrônica do íon; H_{re} é o termo relativo à repulsão intereletrônica, e desdobra a configuração nos termos espectroscópicos ^{2S+1}L (onde S é o número quântico de spin total, 2S+1 é a multiplicidade de spin e L é o momento angular orbital total); o termo H_{so} se refere ao acoplamento spin-órbita e dá origem aos níveis ^{2S+1}L_J (onde j é o acoplamento entre os números quânticos l e s e J é o acoplamento entre os números quânticos totais L e S); e o termo H_{cc} , é o hamiltoniano que representa o potencial do campo cristalino, e é o responsável pelo desdobramento os níveis ^{2S+1}L_J nos subníveis ^{2S+1}L_{J(Mj)}. Os termos H_0 , H_{re} e H_{so} correspondem juntos à energia do íon livre, e H_{CC} é a perturbação gerada pelo ambiente químico no qual o íon está inserido.

As relações entre as grandezas dos termos H_0 , $H_{re} e H_{so}$ se ilustram através de alguns casos limites (10). Em complexos com metais da primeira série de transição, como o número atômico é menor do que 30, o acoplamento spin-órbita (J) não é tão relevante para estes elementos, ou seja, L e S ainda são bons números quânticos, de modo que o valor de H_{so} é relativamente pequeno, constituindo apenas uma pequena perturbação sobre a estrutura dos níveis de energia. Além disso, como os orbitais de valência dos elementos do bloco d não são eficientemente blindados do ambiente externo, o valor de H_{cc} também se torna mais relevante que H_{so} . Como seus íons de maior valência são ácidos duros (alto valor da razão carga/raio), o valor de H_{re} tem caráter fundamental no cálculo da energia do íon nestes complexos. Desta forma, para complexos com metais da primeira série de transição, tem-se a forma geral $H_{re} > H_{cc} \gg H_{so}$. No caso de complexos ligantes de campo forte (spin baixo) e com maior grau de covalência, ou seja, onde ligante e íon metálico têm caráter mole, a sobreposição entre os orbitais dos ligantes e do metal é maior, de forma que $H_{cc} \gg H_{re}$ (10, 11).

Os complexos com íons TR³⁺ constituem caso diferente dos anteriores. Como consequência do efeito de blindagem dos elétrons 5s² e 5p⁶ sobre os elétrons 4f, o termo H_{CC} é pequeno devido à baixa sobreposição entre os orbitais 4f do íon TR³⁺ com os orbitais dos ligantes. Devido ao grande número atômico destes íons, S e L não são mais bons números quânticos, devido ao grande acoplamento entre eles, o acoplamento spin-órbita, que tem valor maior do que H_{cc} neste caso. Apesar de pequeno, o valor de H_{cc} tem uma enorme importância nestas transições (11). Por fim, por terem uma carga relativamente alta (3+) e um raio proporcionalmente pequeno, o termo de repulsão eletrônica H_{re} é uma ordem de grandeza maior do que o termo H_{so} . Desta forma, os valores dos hamiltonianos para os íons TR^{3+} apresentam a ordem $H_{re} > H_{so} > H_{cc}$. As grandezas relativas entre os fatores da eq. 4 para o caso dos complexos com íons TR^{3+} são esquematizados na Figura 1.4. Como o valor de H_{cc} é aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que o valor de H_{so} , diz-se que o acoplamento j-j no caso dos íons TR^{3+} é um acoplamento intermediário, uma vez que o caso limite $H_{so} \gg H_{cc}$ não é observado. Em outras palavras, nenhum destes hamiltonianos pode ser desprezado.



Figura 1. 4: diagrama esquemático do desdobramento dos valores de H em um íon TR³⁺.

1.3. Teoria das intensidades espectrais

Para determinar com precisão a energia dos níveis eletrônicos dos íons da série lantanídica (**Figura 1.4**) Carnall, Rajnak e coautores (12–17) utilizaram LaF₃ como matriz, que foi dopada com cada um dos íons da série lantanídica. Como esta é uma matriz de baixo fônon de rede (< 400 cm⁻¹) e de baixa simetria (12), muitos níveis eletrônicos nestes íons puderam ser determinados experimentalmente e os valores obtidos foram comparados com valores calculados teoricamente.



Figura 1. 5: diagrama de energias de alguns dos íons TR^{3+} (19).

Em virtude do termo H_{CC} apresentar valores menores do que os termos restantes da *eq*. 4, o diagrama de níveis de energia de um íon TR³⁺ inserido em um dado ambiente químico representa os níveis ^{2S+1}L_J em que os termos ^{2S+1}L da configuração 4fⁿ se desdobra. As linhas do diagrama correspondem aos baricentros dos níveis de energia.

É possível observar que, em alguns íons TR^{3+} , a diferença de energia entre o nível emissor e alguns níveis do termo fundamental corresponde à frequência da radiação visível. Dentre estas, algumas transições são marcadamente exploradas, a

saber: a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ do íon Eu³⁺ e a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ do íon Tb³⁺, que frequentemente são as mais intensas observadas para estes íons, fazendo com que seus compostos apresentem emissões de cores vermelha e verde, respectivamente. O nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ apresenta energia igual a 17293 cm⁻¹, e o nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ apresenta energia igual a 20566 cm⁻¹ (13, 17). Estes valores são de fundamental importância para a elaboração de um dispositivo molecular que apresente elevada transferência de energia ligante-metal, visando intensificar a emissão do íon TR³⁺.

1.3.1. O "quebra-cabeça" de Van Vleck, a solução de Broer e a contribuição de Racah

A história da interpretação das intensidades espectrais dos íons TR³⁺ remete à primeira metade do séc. XX. Em 1937 Van Vleck (20) enunciou o "quebracabeça" da interpretação dos espectros dos íons TR³⁺ em sólidos, e listou os principais mecanismos através dos quais as transições 4f-4f poderiam ocorrer. Partindo do fato de que as bandas finas observadas nos espectros se deviam a transições entre níveis da configuração 4fⁿ, Van Vleck propôs explicar a natureza destas transições. O mecanismo de dipolo magnético permite apenas algumas das transições observadas, mas não pode explicar as intensidades espectrais observadas. O mecanismo de quadrupolo elétrico coopera para a emissão de todas as transições, no entanto apresenta contribuições tão baixas que levam a crer que este não é o operador principal destas transições. O operador de dipolo elétrico, por ser um operador ímpar, não conecta estados de mesma paridade, portanto profbe as transições intraconfiguracionais por não haver mudança de paridade entre os estados inicial e final. No entanto, uma transição intraconfiguracional 4f-4f pode de fato ocorrer se houver mistura dos orbitais f com orbitais de paridades opostas s ou d, por exemplo. Esta mistura só pode ocorrer se o íon estiver localizado em um sítio não centrossimétrico. De qualquer forma, nenhum destes mecanismos explica satisfatoriamente as intensidades espectrais observadas nos íons TR³⁺, então Van Vleck conclui que é possível que haja uma combinação de mecanismos, e sugere que o campo cristalino promova misturas entre estados de paridades opostas.

O momento de dipolo elétrico \vec{P} pode ser descrito na forma do operador

$$\vec{P} = -e \sum_{i} \vec{r_i} \qquad eq.5$$

onde *e* e $\vec{r_i}$ correspondem respectivamente ao valor das cargas e à distância entre elas. O momento de quadrupolo elétrico é dado pelo operador \vec{Q} como

$$\vec{Q} = -\frac{1}{2} \sum_{i} (\vec{K} \cdot \vec{r_i}) \times \vec{r_i}$$
 eq. 6

onde o vetor \vec{K} está relacionado com o gradiente do campo elétrico resultante. O momento de dipolo magnético é descrito pelo operador de dipolo magnético \vec{M} na forma

$$\vec{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{i} \left(\vec{\ell}_{i} + 2\vec{s}_{i}\right) \qquad eq.7$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz e $\vec{\ell_i}$ e $\vec{s_i}$ são, respectivamente, os números quânticos orbital e de spin do elétron *i*. Diferentemente dos operadores pares $\vec{M} \in \vec{Q}$, o operador \vec{P} é um operador ímpar.

Na década seguinte Broer e coautores (21) propuseram uma primeira resposta ao trabalho de Van Vleck, contestando algumas de suas afirmações. Considerando todos os possíveis mecanismos envolvidos nas transições 4f-4f dos íons TR³⁺, concluíram que de fato o mecanismo de quadrupolo elétrico tem uma contribuição muito pequena para ser relevante na interpretação das intensidades espectrais e consideram o mecanismo de dipolo magnético, mas apenas em alguns casos. Deste modo, os autores concluíram em seu trabalho que o mecanismo de dipolo elétrico é o dominante para as transições estudadas.

Para que uma transição entre um estado inicial $\langle a |$ e final $|b\rangle$ ocorra através de um operador Ô, é necessário que

$$\langle a|\hat{\mathbf{O}}|b\rangle \neq 0$$
 eq.8

Por razões matemáticas a paridade de um sistema é dada pelo produto da paridade de seus componentes individuais. Por convenção a paridade de um fóton é dada pela paridade dos campos das radiações envolvidas: dipolo elétrico é ímpar (-1) e dipolo magnético é par (+1), de modo que a paridade do fóton é ímpar. Se as funções de onda dos estados $\langle a | e | b \rangle$ têm a mesma paridade (+ ou -), seu produto necessariamente será par. De acordo com a regra de Laporte, a paridade de uma transição deve ser mantida, de modo que estes estados podem se conectar apenas por um operador de paridade par; caso contrário, a transição é proibida. Se $\langle a | e | b \rangle$ são iguais, como é o caso das transições intraconfiguracionais 4f-4f, é necessário que o operador Ô seja par para que $\langle a | \hat{O} | b \rangle$ seja não nulo, ou seja, para que a transição de fato ocorra, conservando a paridade segundo a regra de Laporte. De acordo com a *eq*.8, um fóton pode conectar apenas estados de paridades opostas para que a transição seja permitida pela regra de Laporte.

A proibição de uma transição segundo uma regra de seleção não diz respeito a esta transição não ocorrer na prática, mas sim que pode ocorrer com baixa probabilidade. As regras de seleção segundo os números quânticos totais S, L e J estão listadas na **Tabela 1.1**.

Tabela 1.1: Regras de seleção para os números quânticos totais S, L e J segundo os principais operadores multipolares e suas paridades.

	S	L	J	Paridade
Dipolo elétrico	$\Delta S=0$	$\Delta L=0, \pm 1$	$\Delta J=0, \pm 1$	ímpar
Dipolo magnético	$\Delta S=0$	$\Delta L=0$	$\Delta J=0, \pm 1$	par
Quadrupolo elétrico	$\Delta S=0$	$\Delta L=0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta J=0, \pm 1, \pm 2$	par

Por não apresentarem variação do momento angular orbital total L, transições intraconfiguracionais são proibidas pela regra de seleção de Laporte, que estabelece que transições governadas por mecanismo de dipolo elétrico podem acontecer apenas entre estados de paridades opostas. No entanto, com a blindagem eletrônica, nos íons TR³⁺ esta mistura é muito menos pronunciada, o que explica os baixos valores de absortividade molar (22,23). Apesar de pequenas, estas misturas não são desprezíveis, tanto que estas transições são efetivamente observadas.

Posteriormente à solução de Broer, Racah publicou uma série de trabalhos (24–27) onde define tensores irredutíveis $C_q^{(k)}$ que transformam harmônicos esféricos na forma

$$C_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_{k,q} \qquad eq.9$$

onde $Y_{k,q}$ são os harmônicos esféricos definidos na eq.3; k é o posto do vetor, e qé a ordem, dada por $2k \pm 1$. Assim, o vetor posição r é um tensor de posto 1, definido como $r = rC^{(1)}$. A partir de $C_q^{(k)}$, pode-se definir um operador conhecido como operador de deslocamento atômico $D_q^{(k)}$ descrito em função das coordenadas esféricas r_i, θ_i, ϕ_i do elétron j como

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)} \qquad eq. 10$$

Uma particularidade do tensor $D_q^{(k)}$, o tensor de posto k = 1, descreve o momento de dipolo elétrico \vec{P} , de modo análogo à eq.3, mas agora descrito sob a forma de tensores:

$$D_q^{(1)} = -e \sum_i r_i [C_q^k]_i \qquad eq. 11$$

O tensor $D_q^{(k)}$ é uma generalização de $D_q^{(1)}$, ou seja, corresponde aos termos multipolares de ordens superiores.

Especificamente para o problema das intensidades espectrais dos íons TR³⁺, a contribuição de Racah constitui um elemento chave para uma formulação mais exata e cuidadosa. Ao representar operadores como tensores irredutíveis e aplicando teoria de grupos para a interpretação de espectros, Racah proveu uma série de ferramentas matemáticas que permitiram posteriormente o cálculo de transições por dipolo elétrico forçado.

1.3.2. A teoria de Judd-Ofelt

Em 1962 uma formulação teórica para explicar as intensidades das transições intraconfiguracionais 4f-4f foi publicada por B. R. Judd no periódico Physical Review (28) e por G. S. Ofelt no The Journal of Chemical Physics (29). Curiosamente os trabalhos independentes foram publicados no mesmo dia, 1° de agosto. Ambos trabalhos assumem quatro aproximações: (i) os ligantes (ou matriz hospedeira) ao redor do íon central como cargas elétricas estáticas, cujo campo elétrico atua como uma perturbação sobre o íon, de modo que a teoria se baseia no modelo estático; (ii) Assume-se o modelo da configuração única, ou seja, a interação eletrônica entre elétrons de diferentes configurações é negligenciada; (iii) A população de um nível é dada pela soma de todos os níveis Stark, ou seja, assume-se que todos os níveis Stark M_J em que J se desdobra são indistinguíveis igualmente populados; os íons TR³⁺ estão dispostos anisotropicamente na rede.

Se a diminuição da simetria ao redor do íon em relação ao íon livre provocar a perda do centro de inversão, é observada a relaxação da regra de seleção por mecanismo de dipolo elétrico, uma vez que há mistura entre estados de paridades opostas, resultando em uma probabilidade não nula para a transição 4f-4f. Este mecanismo que resulta na mistura de estados provocada pela presença de cargas elétricas não centrossimetricamente dispostas ao redor do íon é denominado mecanismo de dipolo elétrico forçado (11). Conforme a notação matemática utilizada por Judd (28) e Ofelt (29), se os estados inicial $\langle a|$ e final $|b\rangle$ têm a mesma paridade, eles só podem estar conectados pelo operador de dipolo elétrico (paridade oposta) através da mistura dos estados 4fⁿ com estados de paridades opostas 4fⁿ⁻¹5d. Esta mistura ocorre através da perturbação oriunda do potencial do campo cristalino da rede hospedeira.

17

Pode-se escrever com precisão os estados inicial $\langle a |$ e final $|b\rangle$ misturados pela perturbação do campo cristalino da seguinte forma:

$$\langle A | = \langle a | + \sum_{\beta} \frac{\langle a | V | \beta \rangle}{E_a - E_{\beta}} \langle \beta |$$
 eq. 12

$$|B\rangle = |b\rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle \beta | V | b \rangle}{E_b - E_{\beta}} \langle \beta | \qquad eq. 13$$

onde *a* e *b* têm a mesma paridade, e β apresenta paridade oposta, e aparece devido à mistura provocada pelo potencial *V* do campo cristalino. A teoria de Judd-Ofelt assume que todos os estados de $\langle \beta |$ estão completamente degenerados em *J*, isto é, assume uma energia média para a configuração excitada de menor energia, 4fⁿ⁻¹5d. Os termos E_a , E_b e E_β correspondem às energias dos estados $\langle a |$, $|b\rangle$ e $|\beta\rangle$. O elemento de matriz da transição entre os estados $\langle A |$ e $|B\rangle$ misturados é

$$\langle A|D_q^1|B\rangle = \sum_{\beta} \left(\frac{\langle a|V|\beta\rangle\langle\beta|D_q^1|b\rangle}{E_a - E_{\beta}} + \frac{\langle a|D_q^1|\beta\rangle\langle\beta|V|b\rangle}{E_b - E_{\beta}} \right) \qquad eq. 14$$

De acordo com um dos postulados da teoria de Judd-Ofelt, a energia do estado $|\beta\rangle$ de paridade oposta é muito maior do que a energia dos estados puros $\langle a|$ e $|b\rangle$, de forma que $E_a - E_{\beta} \sim E_b - E_{\beta} \equiv \Delta E$. Esta é uma aproximação moderada da teoria, mas oferece grande simplificação. De outra forma, a expansão da soma dos termos de perturbação não seria possível para aplicações numéricas (11). Desta forma, a *eq*. 14 pode ser reescrita como

$$\langle A | D_q^1 | B \rangle = \sum_{\beta} \left(\frac{\langle a | V | \beta \rangle \langle \beta | D_q^1 | b \rangle + \langle a | D_q^1 | \beta \rangle \langle \beta | V | b \rangle}{\Delta E} \right) \qquad eq. 15$$

Deve-se notar que nas eq. 14 e 15 a transição entre os estados de mesma paridade $\langle a | e | b \rangle$ está intermediada pelo estado de paridade oposta $|\beta\rangle$, através do qual estão conectados pelo operador de dipolo elétrico \vec{P} descrito sob a forma do tensor irredutível D_q^1 , que tem paridade ímpar, podendo então conectar os estados de paridades opostas.

A presença do produto $|\beta\rangle\langle\beta|$ observada nas *eq*. 14 e 15 corresponde a uma relação de fechamento (30), uma vez que a configuração excitada forma um conjunto de funções de bases completamente ortonormal:

$$\sum_{\beta} |\beta\rangle\langle\beta| = 1 \qquad eq. 16$$

Esta relação de fechamento expressa que seu sistema ortonormal de autovalores forma uma base no espaço de estados, conforme descrito na eq. 16 (31).

A aplicação direta dos trabalhos de Racah na teoria de Judd-Ofelt consiste no fato de que, a partir do número quântico de momento angular inicial ℓ e final ℓ' , a parte angular do operador de dipolo elétrico

$$C_q^{(1)} = \langle \ell || C^1 || \ell' \rangle U_q^{(1)} \qquad eq. 17$$

e a parte angular do campo cristalino

$$C_p^{(t)} = \langle \ell || C^t || \ell' \rangle U_p^{(t)} \qquad eq. 18$$

podem ser combinadas através dos tensores $U_q^{(1)} \in U_p^{(1)}$ na forma

$$U_q^{(1)}U_p^{(t)} = \sum_{\lambda Q} (-1)^{1+t+\lambda+Q} (2\lambda+1) \begin{cases} t & 1 & \lambda \\ \ell & \ell & \ell' \end{cases} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & q & Q \end{pmatrix} U_Q^{(\lambda)} \qquad eq. 19$$

O termo entre () corresponde ao símbolo 3j, relacionado à probabilidade de acoplamento de dois momentos angulares, e o termo entre { } corresponde ao símbolo 6j, relacionado à probabilidade de acoplamento de três momentos angulares. Os símbolos 3(n - 1)j de Wigner (onde n é o número de momentos angulares acoplados) estão relacionados aos coeficientes de Clebsh-Gordan (32), e para n = 2 descreve-se segundo a forma

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 + M}}{\sqrt{2J + 1}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \qquad eq. 20$$

Os símbolos 3(n-1)j surgem dos termos que aparecem ao se acoplar n momentos angulares em sistemas de muitos elétrons, termos estes envolvidos no cálculo dos elementos de matriz reduzidos dos operadores tensoriais irredutíveis dos sistemas.

De acordo com as condições de triangularidade do símbolo 3j, para que o termo () na eq. 19 não seja nulo, é necessário que a soma $t + 1 + \lambda$ seja ímpar. O termo t é oriundo do campo cristalino, e é necessariamente ímpar, uma vez que apenas os termos ímpares do campo cristalino podem promover mistura entre configurações eletrônicas de paridades opostas. Assim, λ deve ser necessariamente par.

Através da combinação dos tensores de dipolo elétrico e dos termos do campo cristalino em um tensor operador combinado $U_Q^{(\lambda)}$, a *eq*.19 pode ser reescrita como

$$\left\langle \psi JM \left| U_Q^{(\lambda)} \right| \psi' J'M' \right\rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \left\langle \psi J \left| U_Q^{(\lambda)} \right| \psi' J' \right\rangle \qquad eq.21$$

Os números quânticos J e M surgem do fato de que no acoplamento intermediário, como é o caso dos íons TR³⁺, estes números não são mais bons números quânticos, o que significa que acoplam entre si.

Alguns íons TR^{3+} constituem casos especiais. O íon Pr^{3+} , por exemplo, apresenta desvios consideráveis quando da aplicação da teoria de Judd-Ofelt. Uma explicação para estas inconsistências no caso do íon Pr^{3+} é a relativamente pequena diferença de energia entre as configurações $4f^2$ e 4f5d, que é de aproximadamente $5 \cdot 10^4$ cm⁻¹ (11). Algumas modificações da teoria original foram posteriormente propostas. Quimby e Miniscalco (33) introduziram relações para o caso específico do íon Pr^{3+} e são particularmente úteis em vidros dopados, onde há baixa absorção de radiação visível pela matriz. Outro ajuste à teoria original foi proposto por Goldner e Auzel (34) reduz o número de equações a serem utilizadas através de métodos normalizados, o que tem especial relevância no sentido de diminuir o tempo de cálculo computacional.

Outra situação particular é a do íon Eu³⁺. O fato de se observarem as transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{Jimpar}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ não é previsto na teoria original de Judd-Ofelt, que foi expandida para explica-lo. Alguns aspectos complementares da teoria são a mistura de J's (35), onde J = 0 é misturado com $J \neq 0$, explicando assim a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ e de correlação eletrônica intraconfiguracional, que explica a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (36). Outro mecanismo proposto posteriormente é o mecanismo envolvendo a interação spin-órbita entre estados de configuração excitada, levando a uma mistura de estados de spin na configuração 4fⁿ e, portanto, relaxando a regra de seleção de spin, permitindo $\Delta S = 1$. Este mecanismo é conhecido como mecanismo de Wybourne-Downer (37, 38). A contribuição de aspectos relativísticos sobre as transições 4fⁿ-4fⁿ foi tratada por Wybourne e Smentek (39),

implicando na reformulação dos termos do campo cristalino e dos operadores originalmente descritos pela teoria.

Outro aspecto acrescentado posteriormente à teoria de Judd-Ofelt é o mecanismo de acoplamento dinâmico. Quando da incidência da radiação eletromagnética sobre o ambiente químico, este interage de forma a gerar um outro campo elétrico oscilante, de forma que o íon TR³⁺ se apresenta sob influência tanto da radiação incidente quanto do campo elétrico gerado pela rede hospedeira. Este mecanismo explica a existência de transições cuja intensidade relativa é fortemente dependente do ambiente químico, transições estas chamadas "hipersensíveis", como é o caso da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ do íon Eu³⁺. Este mecanismo, inicialmente chamado de "pseudoquadrupolar", foi devidamente tratado no trabalho de Jörgensen e Judd (40).

O campo elétrico oscilante gerado nas proximidades do íon TR³⁺ tem um elevado gradiente local e pode induzir transições 4f-4f com força de oscilador maior do que 10⁻⁶, de modo que este fenômeno passa a ser o principal mecanismo para a intensidade de algumas transições. Os dipolos induzidos dependem da polarizabilidade dos átomos circunvizinhos ao íon TR³⁺ (41), além de estarem sujeitos às regras de seleção entre os estados inicial e final, especialmente as transições onde $|\Delta J| \leq 2$, que são as transições mais influenciadas por este mecanismo.

No caso de o íon TR³⁺ se encontrar num sítio de simetria centrossimétrico os dipolos induzidos sobre o íon central se cancelam, ou seja, o momento de dipolo resultante sobre o íon é nulo. Deste modo, o efeito da interação dos ligantes com a radiação incidente é nulo sobre o íon central, fazendo com que a regra de seleção de dipolo elétrico (regra de Laporte) não seja relaxada.

1.3.3. Parâmetros de intensidade, coeficientes de emissão, tempos de vida e eficiência quântica

Conforme explicitado anteriormente, a teoria de Judd-Ofelt é a mais adequada para explicar as intensidades das transições observadas nos espectros dos íons TR³⁺ em sólidos, e para isto a teoria trata das transições segundo o mecanismo de dipolo elétrico. A força do dipolo elétrico forçado S_{de} é dada por

$$S_{de} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle J' | U^{(\lambda)} | J \rangle^2 \qquad eq.22$$

Os elementos de matriz reduzida $\langle J' | U^{(\lambda)} | J \rangle$ foram determinados experimentalmente por Carnall e coautores, e encontram-se tabelados na referência (13). O parâmetro Ω_{λ} é chamado parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt. Geralmente o parâmetro Ω_{λ} é tratado como um parâmetro fenomenológico através de ajustes às forças de oscilador mensuradas experimentalmente (42). A força do dipolo magnético pode ser descrita na forma

$$S_{dm} = \frac{\hbar}{4mc^2} \langle J'|L + 2S|J\rangle^2 \qquad eq.23$$

onde *m* é a massa do elétron. Como se pode notar através da *eq*. 23, a força do dipolo magnético é independente dos parâmetros de intensidade Ω_{λ} e do tensor $U^{(\lambda)}$, uma vez que este é oriundo do tensor de dipolo elétrico (*eq*. 19). Assim, as intensidades das transições segundo o mecanismo de dipolo magnético dependem unicamente das regras de seleção (**Tabela 1.1**) sendo, portanto, independentes dos componentes de simetria do ambiente cristalino descritos pelos tensores $D_q^{(k)}$ de Racah. Portanto, a expressão correspondente para a força do oscilador, que está relacionada com a probabilidade da transição entre dois níveis *J* e *J*' é

$$P_{J'J} = \frac{2J+1}{2J'+1} \frac{mc^2}{2\omega^2 e^2 n^2} A_{JJ'} \qquad eq. 24$$

onde ω é a frequência angular da transição e *n* é o índice de refração do meio. O termo $A_{JJ'}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein correspondente à transição entre dois níveis *J* e *J'*, e é dado por (41)

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{de} + n^3 S_{dm} \right] \qquad eq.25$$

Os parâmetros de intensidade Ω_{λ} na *eq*.22 são dependentes tanto do ambiente químico quanto do íon TR³⁺ em questão, e são dados teoricamente por

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)} \qquad eq.26$$

onde $B_{\lambda tp}$ pode ser escrito como (43)

$$B_{\lambda t p} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t$$
$$- \sqrt{\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)}} \langle r^{\lambda} \rangle (1 - \sigma_{\lambda}) \langle 3 || C^{\lambda} || 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda + 1} \qquad eq. 27$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os baricentros das configurações excitada de menor energia 4fⁿ⁻¹5d e fundamental 4fⁿ, $\langle r^{\lambda} \rangle$ é um valor de projeção radial dado pelas integrais radiais do íon, $\theta(t, \lambda)$ corresponde a um fator numérico, σ_{λ} é um fator de blindagem, $C^{(\lambda)}$ é o operador tensorial de Racah de posto λ e $\delta_{t,\lambda+1}$ descreve a função delta de Kronecker. O primeiro termo da *eq*. 27 corresponde ao mecanismo de dipolo elétrico forçado e o segundo corresponde ao mecanismo de acoplamento dinâmico. Os termos $\gamma_p^t \in \Gamma_p^t$, bem como os parâmetros de campo ligante de posto ímpar (1, 3, 5, 7) contêm a dependência da geometria de coordenação e da natureza do ambiente químico do íon TR³⁺. O termo Γ_p^t é descrito como (31)

$$\Gamma_p^t = \sqrt{\frac{4\pi}{2t+1}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \qquad eq. 28$$

onde α_j corresponde à polarizabilidade isotrópica do *j*-ésimo átomo ligante cuja posição é R_j . Os parâmetros de campo ligante γ_p^t (*eq*. 27) são expressos como (45)

$$\gamma_p^t = \sqrt{\frac{4\pi}{2t+1}} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \qquad eq. 29$$

onde ρ_j corresponde ao recobrimento entre as funções de onda dos orbitais 4f e os orbitais dos ligantes, e $\beta_j = 1/1 + \rho_j$. Uma vez que γ_p^t pode ser interpretado como um parâmetro de campo ligante, o fator de carga g_j do *j*-ésimo átomo coordenado ao íon TR³⁺ não corresponde à valência do átomo ligante.

A soma dos coeficientes de emissão espontânea $A_{JJ'}$ (*eq*. 25) entre o nível inicial *J* e os níveis finais *J'* corresponde ao coeficiente de emissão radiativo A_{rad} :

$$A_{rad} = \sum_{J} A_{JJ'} \qquad eq.30$$

Além do coeficiente de emissão radiativo A_{rad} , um nível pode ser espontaneamente despopulado através do decaimento não radiativo, A_{nrad} , de modo que a soma das contribuições dos coeficientes que despopulam o estado inicial pode ser dada pelo coeficiente de emissão espontânea total:

$$A_{tot} = A_{rad} + A_{nrad} \qquad eq.31$$

onde A_{tot} corresponde à taxa total de decaimento do nível emissor J para todos os níveis J' (42). Admitindo-se um estado inicial com população N, sua variação de população dN em função do tempo é dada por

$$\frac{dN}{dt} = -A_{tot}N \qquad \qquad eq.32$$

Rearranjando-se a eq. 28 e integrando-a no intervalo de 0 a t, tem-se

$$N(t) = N_i e^{-t A_{tot}} \qquad eq.33$$

onde N_i é a população inicial do nível inicial *J*, ou seja, no tempo t = 0. A *eq*. 33 mostra que, após um tempo $t = 1/A_{tot}$, a população do nível inicial decai para 1/e do valor inicial, N_i . Assim, o valor de τ é definido como o tempo de vida do nível emissor:

$$\tau = \frac{1}{A_{tot}} \qquad eq.34$$

O valor de τ pode ser medido experimentalmente através da medida da intensidade em função do tempo I(t) de acordo com a equação (46)

$$I(t) = I_i e^{-t/\tau} \qquad eq.35$$

A eficiência η do nível emissor é dada pela razão entre os valores dos coeficientes de emissão radiativo e total:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} = \frac{A_{rad}}{A_{tot}} \qquad eq.36$$

Substituindo-se a *eq*. 34 na *eq*. 36, obtém-se uma relação direta entre a eficiência e o valor de A_{rad} segundo a forma (47)

$$\eta = \tau A_{rad}$$
 eq. 37

Conforme dito anteriormente, o íon Eu^{3+} constitui um caso especial. A sua particularidade provém em parte do fato de que seu nível emissor, o nível ${}^{5}\text{D}_{0}$ não apresenta degenerescência em nenhum sítio de simetria, uma vez que sua multiplicidade de J é igual a 1 (2J + 1 = 2x0 + 1 = 1). Este fato torna mais fácil avaliar as regras de seleção, uma vez que só há um único valor de número quântico J inicial.

A intensidade de uma transição entre dois níveis J e J' pode ser dada por (48)

$$I_{II'} = \hbar \omega_{II'} N A_{II'} \qquad eq. 38$$

onde $\hbar \omega_{JJ'}$ é a energia da transição, *N* é a população do nível emissor e $A_{JJ'}$ é o coeficiente de emissão espontânea. Os elementos de matriz reduzida ao quadrado (13) da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu³⁺ apresentam-se todos nulos, devido ao fato de esta transição ser proibida pelo mecanismo de dipolo elétrico. Deste modo, sua intensidade é dada exclusivamente pela força do oscilador de dipolo magnético (*eq*. 23). O valor do coeficiente de emissão espontânea desta transição calculado pela *eq*. 25 é $A_{01} = 50 \ s^{-1}$ (41). Isto torna a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ praticamente invariável em função da natureza ou da simetria do ambiente químico, de modo que os coeficientes A_{0J} podem ser descritos segundo grandezas espectroscópicas segundo a forma

$$A_{0J}\left(\frac{\sigma_{0J}}{S_{0J}}\right) = A_{01}\left(\frac{\sigma_{01}}{S_{01}}\right) \qquad eq.39$$

onde σ_{0J} e S_{0J} correspondem, respectivamente, ao baricentro e à área da banda relativa à transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$. Assim, reordenando a equação *eq*.39, a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ pode ser usada como uma referência interna de intensidade para a determinação dos valores dos coeficientes de emissão radiativos de cada uma das demais transições pela relação

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{\sigma_{01}}{S_{01}}\right) \left(\frac{S_{0J}}{\sigma_{0J}}\right) \qquad eq. 40$$

As transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2,4,6}$ do íon Eu³⁺ são proibidas por mecanismo de dipolo magnético, de modo que seus coeficientes de emissão A_{0J} (*eq*.25) dependam exclusivamente da força do oscilador de dipolo elétrico forçado. Outra particularidade destas transições é que cada uma delas depende exclusivamente de um único elemento de matriz reduzida ao quadrado (13). Deste modo, usando-se as *eq*. 22 e *eq*. 25, é possível obter o valor de Ω_2 através do valor de A_{02} , Ω_4 através do valor de A_{04} e Ω_6 através do valor de A_{06} .

Um exemplo bastante elucidativo que expõe a dependência dos parâmetros de intensidade Ω_J em função da simetria ao redor do íon é explicitado por Ferreira e coautores (49). Partindo-se de um sistema onde o íon Eu³⁺ se localiza em um sítio centrossimétrico, pequenas distorções no ambiente químico provocam um acréscimo do parâmetro Ω_4 maior que o aumento observado para o parâmetro Ω_2 , apesar de que o elemento de matriz reduzida ao quadrado para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é maior do que o elemento de matriz reduzida ao quadrado para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (13). Isto ocorre porque, partindo-se de um sítio centrossimétrico em direção a um ambiente de mais baixa simetria, a distorção provoca o aparecimento dos termos ímpares de posto maior (*eq.* 22). Uma vez que o único tensor $U^{(\lambda)}$ do qual a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ depende é $U^{(2)}$, o último parâmetro de intensidade a surgir a partir da perda do centro de simetria é aquele de menor posto, ou seja, Ω_2 .

1.3.4. Modelagens teóricas de complexos contendo íons TR³⁺

Diversos modelos foram desenvolvidos com o intuito de calcular a geometria de complexos envolvendo íons TR^{3+} , e entre eles o modelo Sparkle (50), utilizando o modelo semi-empírico AM1 (38) utilizado em química orgânica teórica. A escolha do modelo AM1 se deve à sua boa previsão de interações inter e intramoleculares. Após seu desenvolvimento, os modelos PM3 e PM6 também apresentaram, segundo relatado na literatura, boa concordância com determinações estruturais experimentais. Seitz e Alzakhem (52) modelaram mais de 650 complexos contendo íons TR³⁺ com os métodos semi-empíricos AM1/Sparkle, PM3/Sparkle e PM6/Sparkle e concluíram que o modelo prevê muito bem as estruturas de acordo com as determinações experimentais por difração de raios X de monocristal; em todos os casos, os autores encontraram erro máximo de 4,9% entre os resultados teóricos e experimentais, e discrepâncias teórico-esperimentais de mais de 10% foram observadas apenas para as simulações com os íons TR³⁺ mais leves ou mais pesados da série. Freire e coautores (53–55) parametrizaram as variáveis para cada um dos métodos semi-empíricos AM1/Sparkle, PM3/Sparkle e PM6/Sparkle.

A partir da modelagem segundo os métodos descritos acima, é possível calcular os parâmetros de intensidade teóricos Ω_{λ} do íon TR³⁺. Neste sentido, o modelo do recobrimento simples, desenvolvido por Malta (45), fornece ferramentas matemáticas para isto. Negligenciando as contribuições eletrostáticas de longo alcance, o modelo se baseia em dois postulados: (i) devido à presença do ambiente químico, a energia potencial dos elétrons 4f é produzida por cargas uniformemente distribuídas sobre pequenas regiões centradas na meia distância entre o íon e o átomo ligante; (ii) a carga total em cada região é igual a – *gep*, onde

 ρ é proporcional à magnitude do recobrimento orbital total do par lantanídeo– ligante. O termo *g* é o fator de carga, e o termo *e* é a carga do elétron. Deste modo o potencial químico gerado pelo ambiente químico ao redor do íon TR³⁺ é dado por

$$V = \sum_{\mu,i} \frac{g_{\mu} e^2}{|R_{\mu} - r_i|}$$
 eq. 41

onde *R* diz respeito à posição do átomo ligante de acordo com as coordenadas centradas no núcleo do íon TR³⁺, e *r* representa a posição de cada um dos elétrons 4f. Através da otimização da geometria molecular do complexo e da determinação experimental dos parâmetros de intensidade Ω_{λ} do íon TR³⁺ é possível estimar os valores do fator de carga *g* e da polarizabilidade isotrópica α de cada um dos átomos coordenados ao íon TR³⁺.

1.4. Transferência de energia em compostos de coordenação

A transferência de energia significa a transferência de excitação eletrônica de uma espécie doadora para outra receptora, sejam elas íons, átomos, moléculas, radicais ou grupos funcionais, de uma mesma molécula ou de outra (56). É um termo bastante amplo, tanto em relação aos processos nele envolvidos como nos fenômenos nos quais ocorre. A literatura apresenta extensas aplicações dos diferentes mecanismos consolidados de transferência de energia. Estas aplicações vão desde áreas como bioquímica (57, 58) até estudos envolvendo fluorescência (59, 60) e *quantum dots* semicondutores utilizáveis como sondas (61).

Em se tratando da transferência de energia intermolecular, há basicamente dois processos através dos quais ela pode ocorrer, denominados radiativo e não-

radiativo. O processo radiativo consiste em duas etapas consecutivas: a emissão de radiação por parte do doador e a posterior absorção desta radiação por parte do receptor, como se segue (62):

$$D^* \longrightarrow D + h\nu$$
$$R + h\nu \longrightarrow R^*$$

onde D é a espécie doadora e R é a espécie receptora. A eficiência deste processo é governada principalmente pela sobreposição entre o espectro de emissão do doador e do espectro de absorção do receptor, de modo que fatores extrínsecos como a viscosidade da solução não interferem no processo. Na verdade, este processo consiste em duas absorções seguidas de emissões, onde a diferença de energia entre elas é o comprimento da onda da radiação absorvida pelo doador e pelo receptor. Neste caso, a transferência de energia é não-direcional, ou seja, a emissão do doador é anisotrópica, de modo que a razão entre as concentrações entre doador excitado D* e receptor influenciam fortemente na excitação do receptor R.

A transferência de energia não-radiativa consiste em uma só etapa envolvendo simultaneamente o decaimento do doador e a excitação do receptor:

$$D^* + R \longrightarrow D + R^*$$

Assim, devido à interação entre as duas espécies, a presença do receptor influencia tanto no rendimento da emissão do doador quanto no tempo de decaimento de ambos. A energia transferida pelo doador não é mais não-direcional, como no caso da emissão radiativa, mas se dá pela interação entre doador e receptor, e por isso este processo é direcional. Como este processo tem especial importância na fotoluminescência de complexos de íons TR³⁺, será tratado agora com mais detalhes.

1.4.1. Mecanismos de Förster e de Dexter

A primeira formulação teórica acerca de um processo formal de transferência de energia foi feito por Perrin (63), cujo modelo é baseado na física clássica. O cerne do seu modelo consiste na concepção de que a energia é transferida de uma molécula para outra em solução através da interação entre os dipolos de oscilação das moléculas envolvidas, e estimou que a transferência de energia poderia ocorrer a distâncias de até $\lambda/2\pi$, onde λ é o comprimento de onda do campo elétrico oscilante. Este modelo leva à previsão de que a transferência de energia ocorre em distâncias de várias centenas de Ångströms, o que não corresponde com os valores observados. Esta diferença ocorre devido à sua consideração de que duas moléculas idênticas apresentam exatamente a mesma frequência fundamental de oscilação, ou seja, dois osciladores em ressonância, e que a energia é transferida de modo similar a dois pêndulos mecanicamente acoplados. Em outras palavras, os espectros de emissão do doador e de absorção do receptor se representariam como espectros de linhas, e não considerou seu alargamento natural, também causado pela interação com o solvente (46).

Baseado na ideia de Perrin acerca da interação entre os dipolos do doador e do receptor, Förster (64, 65) desenvolveu um modelo para a transferência de energia intermolecular valendo-se do modelo quântico, que lhe permitiu contornar os erros da formulação anterior. A teoria de Förster baseia-se em grandezas experimentalmente acessíveis como fluorescência, absorção e tempo de vida, e foi formulada para meios viscosos onde as translações moleculares são minimizadas. Um experimento especialmente interessante para verificação experimental da proposta de Förster foi realizado por Stryer e Haugland (44) e consistiu em manter o doador e o receptor separados por um oligômero de comprimento conhecido, variando-se o tamanho deste de 12 a 46 Å. A conclusão do trabalho foi de que o sistema estudado apresenta uma excelente concordância com os valores previstos da eficiência em função da sexta potência da distância entre doador e receptor, segundo descrito pela teoria de Förster. Diversos outros experimentos foram conduzidos em fase condensada, como em soluções alcoólicas (67) e matrizes poliméricas (68).

Pelo modelo de Förster a taxa de transferência de energia (K_t) do doador para o receptor é descrita por

$$K_t = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r}\right)^6 \qquad eq.\,42$$

onde τ_D é o tempo de vida de emissão do estado emissor do doador na ausência do receptor, r é a distância entre doador e receptor e R_0 é a distância ou raio de Förster, que é definido como a distância entre o doador e o receptor na qual a eficiência da transferência é igual a 50%. De acordo com a eq.42, se a distância entre doador e receptor for igual à distância de Förster ($r = R_0$), então a taxa de transferência é igual à taxa de decaimento do doador na ausência do receptor ($K_t = \tau_D^{-1}$). Outro aspecto importante a ser salientado é a forte dependência da taxa de transferência de energia, que está em função da sexta potência da distância entre o doador e o receptor. Como a interação dipolo-dipolo é uma função da distância rque varia com r^3 , a probabilidade da transferência, ou seja, seu quadrado, varia com r^6 . Assim, a forma completa da taxa K_t é descrita como (46)

$$K_t = \frac{Q_D K^2}{\tau_D r^6} \left(\frac{9000 \ln 10}{128\pi^5 N n^4}\right)^6 \int_0^\infty F_D(\lambda) \epsilon_R(\lambda) \lambda^4 d\lambda \qquad eq. 43$$

onde Q_D é o rendimento quântico do doador na ausência do receptor, N é o número de Avogadro, n é o índice de refração do meio entre o doador e o receptor, $F_D(\lambda)$ é a intensidade normalizada da fluorescência do doador no comprimento de onda λ , $\epsilon_R(\lambda)$ é o coeficiente de extinção do receptor no comprimento de onda λ e o termo K^2 é o fator que descreve a orientação dos dipolos do doador e do receptor no espaço. A integral da *eq*. 43 é chamada integral de sobreposição ou $J(\lambda)$ e expressa o grau de sobreposição espectral (área comum) entre a emissão do doador e a absorção do receptor normalizadas. Como $F_D(\lambda)$ é adimensional, $\epsilon_R(\lambda)$ é dado em L·mol⁻¹·cm⁻¹ e λ^4 pode ser dado em cm⁴, então $J(\lambda)$ é expresso em L·mol⁻¹·cm³.

Substituindo-se a eq. 42 na eq. 43, tem-se que o valor do raio de Förster R_0 é dado, em Å, por

$$R_0 = 978 [K^2 n^{-4} Q_D J(\lambda)]^{1/6} \qquad eq.44$$

Algumas aproximações acerca do modelo de Förster são: as moléculas são consideradas estáticas, uma vez que o tempo de vida da transferência de energia é muito menor do que o tempo das vibrações moleculares, podendo-se ignorar a possibilidade de transferência de energia a partir de níveis vibracionais mais elevados do doador; o número de doadores excitados é muito menor que o número de doadores ou de receptores no estado fundamental; despreza-se a interação doador-doador; e ignora-se a possibilidade da presença do receptor influenciar no espectro de fluorescência do doador e da presença do doador influenciar no espectro de absorção do receptor (56). No entanto, outra aproximação faz surgirem divergências experimentais em casos limite: é a consideração de que as moléculas (dipolos) são pontuais, já que normalmente R_0 é muito maior que as dimensões moleculares. Quando R_0 é muito pequeno, isto é, de ordem molecular, acaba representando um limite muito pequeno para a transferência de energia no sistema

em questão. Assim, nessas condições, outros termos que não o acoplamento entre dipolos podem ser mais relevantes. Neste ponto se faz necessária a introdução de outro modelo teórico: o mecanismo de Dexter.

O modelo proposto por Dexter (69), além de uma extensão do mecanismo de Förster, se volta para as interações de troca e de multipolos, como dipoloquadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, cujas probabilidades de transferência de energia em função da distância são $R^{-8} e R^{-10}$, respectivamente. Devido à elevada ordem de dependência em relação à distância, este mecanismo tende a ser observado apenas nos casos de transferência intramolecular onde há sobreposição de orbitais entre o doador e o receptor, ou seja, em distâncias muito menores do que as válidas para o mecanismo de Förster. As interações multipolares tendem a ocorrer, além do fator distância já mencionado, nos casos onde um ou os dois dipolos de transição são proibidos (62). Um exemplo a ser mencionado é transferência de energia envolvendo estados tripletos de moléculas, que é frequentemente causada por interação de troca determinada pela sobreposição das funções de onda envolvidas (70).

Assumindo a distância entre doador e receptor curta a ponto de haver sobreposição entre seus orbitais, Dexter mostra que a taxa para a transferência de energia por mecanismo de troca é inversamente proporcional à exponencial dos raios médios dos orbitais envolvidos nos estados inicial (D*R) e final (DR*). Seu modelo também leva em consideração a difusão de moléculas durante o tempo em que a molécula se apresenta no estado excitado. No entanto, diferentemente do mecanismo de Förster, o estudo da interação de multipolos de Dexter não permite a obtenção da probabilidade de transferência através de propriedades ópticas das moléculas envolvidas (49). A teoria de Dexter envolve variáveis de difícil medição experimental, tais como a constante de interação orbital e os raios médios nos estados inicial e final dos orbitais envolvidos.

1.4.2. Efeito Antena

Em 1942 Weissman (72) observou que complexos contendo íon Eu³⁺ apresentam intensificação da emissão do íon central quando excitados por radiação ultravioleta em regiões espectrais onde o ligante apresenta absorção. Este efeito é chamado efeito antena (73), onde o ligante, que apresenta uma maior absortividade molar, transfere esta energia ao íon TR³⁺, que então emite. Esta observação lançou uma nova perspectiva sobre a formulação das variáveis envolvidas nas transições 4f-4f, uma vez que o ambiente químico, apesar de apresentar baixa influência sobre as energias dos níveis espectroscópicos, tem forte influência sobre as regras de seleção que regem as transições 4f-4f (74) e sobre a população dos níveis emissores dos íons TR³⁺.

Na literatura se encontram diferentes tipos de mecanismos de transferência de energia apresentados por compostos de coordenação de íons TR³⁺, todos eles embasados em observações experimentais. Em todos os casos é observada excitação do ligante pela radiação incidente e emissão do nível excitado de mais baixa energia do íon TR³⁺. No entanto, estes mecanismos diferem entre si em relação aos níveis energéticos envolvidos. Os mecanismos clássicos propostos são (**Figura 1.6**):

i. Um estado singleto excitado S_n de maior energia transfere energia nãoradiativamente para um nível excitado $|4\rangle$ de maior energia do íon TR^{3+} (transferência de energia ligante-metal), que decai não-radiativamente populando o nível emissor de menor energia $|2\rangle$, que então emite, populando o estado fundamental (75);

ii. Um estado excitado S_n do ligante, populado pela radiação incidente, transfere energia não-radiativamente para um nível excitado $|4\rangle$ de maior energia do íon TR³⁺, que retro-transfere energia (transferência de energia metal-ligante) para o estado tripleto de menor energia do ligante T₁, o qual transfere energia para os níveis excitados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ de mais baixas energias do íon TR³⁺, que então decaem radiativamente (emissão) para o nível fundamental $|1\rangle$ (76);

iii. O estado excitado S_n do ligante, através dos mecanismos não-radiativos de relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistemas, decai para o estado excitado de menor energia T_1 , que então transfere a energia para os níveis $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ de mais baixas energias do íon TR³⁺, que por sua vez emitem a radiação, populando finalmente o nível fundamental $|1\rangle$ (77).

Naturalmente, é difícil que algum destes mecanismos seja observado exclusivamente em um sistema; o que se observa na prática é uma combinação entre eles, onde frequentemente há a predominância de uns em detrimento de outros. Um dos fatores determinantes para que um mecanismo seja mais eficiente é a diferença de energia entre os níveis envolvidos, no sentido de que uma grande diferença de energia entre dois níveis torna menor a taxa de transferência entre eles. Como a sobreposição energética entre os estados excitados S_1 e T_1 comumente é observada em ligantes orgânicos, o mecanismo iii é o mais observado entre os descritos acima (59, 78).

37



Figura 1. 6: mecanismos de transferência de energia em complexos com íons TR^{3+} (62).

Lima e coautores (79) estudaram quantitativamente os mecanismos de transferência de energia em materiais híbridos orgânico-inorgânicos contendo íons Eu^{3+} e concluíram que o mecanismo de troca (Dexter) é dominante, segundo a necessidade de sobreposição orbital entre as espécies doadora (ligante) e receptora (íon Eu^{3+}). Segundo Crosby e coautores (75), a transferência de energia por mecanismo de Förster nestes sistemas é pouco provável devido à necessidade de sobreposição espectral entre a emissão do ligante e a absorção do íon TR³⁺ dos compostos. Sabe-se que normalmente a sobreposição no caso de complexos de íons terras raras está na ordem de 0,05 devido ao fato de as transições

intraconfiguracionais 4f-4f dos íons TR^{3+} se apresentarem energeticamente estreitas.

Conforme descrito anteriormente, as regras de seleção têm um papel fundamental na determinação do mecanismo de transferência de energia liganteíon TR³⁺. No caso do íon Eu³⁺ os níveis excitados ${}^{5}D_{2}$, ${}^{5}L_{6}$, ${}^{5}G_{6}$ e ${}^{5}D_{4}$ são populados via transferência ligante-íon principalmente pelo mecanismo de transferência multipolar e o nível ${}^{5}D_{1}$ deve ser populado principalmente pelo mecanismo de troca (62). No caso de distâncias de transferência de energia menores do que 4 Å o mecanismo de Dexter deve ser considerado, mas com precauções ao calcular as taxas de transferências. Devido às regras de seleção que regem as transições intra configuracionais 4f-4f, pode haver grandes diferenças entre os valores previstos e medidos experimentalmente. A análise de Malta (80) indica que a dependência das taxas de transferência em função da distância doador-receptor vai além do comportamento monoexponencial adotado inicialmente por Dexter.

1.5. Compostos de coordenação funcionalizados contendo os íons Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺

Os compostos de coordenação estudados neste projeto pertencem ao grupo das β -dicetonas e dos carboxilatos, contendo os íons Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺. Os complexos contendo o íon Eu³⁺ são marcados por sua luminescência de cor vermelha, e os complexos com o íon Tb³⁺ por sua emissão de cor verde. Para que possa ocorrer transferência de energia ligante-metal, é necessário que a energia do estado excitado de menor energia do ligante (normalmente um estado tripleto T₁) seja maior do que a energia do nível emissor do respectivo íon TR³⁺. Para

determinar a energia deste estado é necessário determinar a energia da banda de emissão do ligante. Para isso é usual sintetizar o respectivo complexo com o íon Gd³⁺. Como o nível emissor ⁶P_{7/2} do íon Gd³⁺ apresenta energia igual 32100 cm⁻¹ (**Figura 1.4**) dificilmente se observa transferência de energia ligante-metal em complexos com o íon Gd³⁺, uma vez que o nível emissor dos ligantes em complexos quase sempre apresentam energia menor do que 32000 cm⁻¹. Além disso, como o íon Gd³⁺ apresenta raio iônico muito próximo dos raios iônicos dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺, a estrutura espacial e modos de coordenação costumam ser os mesmos para estes três complexos, fazendo com que o íon Gd³⁺ também seja apropriadamente usado como mimetizador dos complexos com os íons Eu³⁺ e Tb³⁺ para determinação das propriedades eletrônicas do ligante. Desta forma, o íon Gd³⁺ atua como um "branco" permitindo assim, através da emissão do ligante, determinar a energia do seu estado emissor.

O íon Eu³⁺ constitui um caso particularmente interessante entre os íons TR³⁺. Seu nível emissor ${}^{5}D_{0}$ é não-degenerado (um nível pode ter degenerescência máxima igual a 2J + 1 subníveis). Desta forma os desdobramentos das bandas espectrais ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ refletem o efeito da simetria ao redor do íon que desdobra o número quântico J do estado fundamental. Isto permite deduzir que há mais de um centro de simetria no qual o íon Eu³⁺ está inserido, no caso de se observarem mais desdobramentos do que 2J+1. A banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, que apresenta intensidade marcadamente baixa, constitui uma boa sonda espectroscópica no sentido de que não apresenta desdobramentos em nenhum sítio de simetria no qual o íon Eu³⁺ possa estar inserido. Deste modo desdobramentos desta banda podem ser usados para identificar os diferentes sítios de simetria e inclusive o grau de covalência das ligações ligante-íon Eu³⁺, em função do baricentro da transição, tomado em cm⁻¹ (81–84). Outra particularidade do íon Eu³⁺ é que a transição

 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ é permitida exclusivamente por mecanismo de dipolo magnético (-1 $\leq \Delta J \leq 1$). Como consequência o coeficiente A_{01} é praticamente invariável em função do ambiente ao redor do íon Eu³⁺, sendo por isso utilizado como referência para o cálculo dos parâmetros de intensidade Ω_{λ} do íon (58).

Já o íon Tb³⁺ apresenta bandas de emissão mais alargadas que o íon Eu³⁺, uma vez que seu nível emissor, o nível ⁵D₄, apresenta degenerescência de até 2J + 1 = 9. As bandas de emissão mais intensas são as bandas ⁵D₄ \rightarrow ⁷F₆₋₃, das quais a banda ⁵D₄ \rightarrow ⁷F₅, centrada em cerca de 545 nm, é a mais intensa, sendo a principal responsável pela emissão de cor verde característica do íon. Como seu nível emissor ⁵D₄ apresenta energia mais alta (20566 cm⁻¹) do que o nível ⁵D₀ do íon Eu³⁺ (17293 cm⁻¹), o íon Tb³⁺ tende a apresentar emissão quando coordenado por ligantes com energia do estado emissor maior do que 22500 cm⁻¹ (59). Isto ocorre porque, como seu nível emissor ⁵D₄ é energeticamente isolado (**Figura 1.4**), tende a permanecer populado por mais tempo, fazendo com que sua retrotransferência de energia metal-ligante seja bem mais acentuada do que no caso do íon Eu³⁺, onde o nível ⁵D₁ está energeticamente próximo do nível emissor ⁵D₀ (60), de modo que a energia do nível ⁵D₁ é rapidamente transferida ao nível ⁵D₀, dificultando o processo de retro-transferência metal-ligante.

De acordo com a Regra de Ouro de Fermi, a taxa de transferência de energia W é descrita como (41)

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi' \phi | H | \psi \phi' \rangle^2 \frac{1}{\hbar \gamma_L} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right) \exp \left[-\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L} \ln 2 \right] \qquad eq. 45$$

onde $\psi e \phi'$ são, respectivamente, os estados iniciais do íon TR³⁺ e do ligante, e seus estados finais são $\psi' e \phi$. γ_L é a largura à meia-altura da banda do ligante e Δ é a diferença de energia entre os estados envolvidos no processo de transferência.
A *eq*. 45 mostra que, como a energia do nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ é maior do que a energia do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺, o nível ${}^{5}D_{4}$ tende a permanecer populado por mais tempo do que o nível ${}^{5}D_{0}$, favorecendo a retrotransferência de energia íon Tb³⁺ – ligante. Por este motivo, é preferível que a diferença de energia entre o estado excitado de mais baixa energia do ligante seja no mínimo 2000 cm⁻¹ maior do que o nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ (59).

A funcionalização de sistemas contendo íons TR³⁺ tem sido estudada visando combinar luminescência com outras propriedades. Uma classe bastante proeminente de sistemas funcionalizados são os materiais nanoestruturados, ou seja, que apresentam dimensões menores que 100 nm. Nesta escala a razão área superficial:volume é consideravelmente maior do que a mesma razão para os sólidos estendidos. Por isso a matéria tende a apresentar propriedades elétricas e/ou magnéticas diferenciadas, especialmente quando interage com a radiação eletromagnética. Quando as dimensões de nanopartículas são da mesma ordem do comprimento de onda da radiação incidente os elétrons da partícula podem interagir com este campo (88, 89). Este efeito é chamado *plasmon* e é caracterizado pela absorção da radiação em uma determinada faixa espectral que depende de fatores como tamanho, morfologia, composição e dispersão das partículas (90, 91). A literatura relata diferentes tipos e aplicações de materiais nanoestruturados. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas podem ser utilizadas para transportar fármacos (92) ou como meio de gravação magnética (93). Nanofios semicondutores são utilizados em fotônica e eletrônica como dispositivos inteligentes em sistemas integrados (94). A elevada razão área superficial:volume é um fator determinante para a utilização de materiais nanoestruturados em catálise (95). O controle de tamanho e morfologia de nanopartículas metálicas muitas vezes depende de agentes estabilizantes que impeçam o crescimento descontrolado das

nanopartículas (96, 97). Diversos estabilizantes e surfactantes vêm sendo utilizados, como dodecilsulfato (98), BF_4^- (66), tióis (100) e até polímeros (68). Algumas vezes esta estabilização da superfície é feita de modo a funcionalizar a nanopartícula (102, 103). Sun e coautores (104) passivaram a superfície de nanopartículas de prata usando complexo de Eu³⁺, no entanto através apenas de interações entre a prata e o enxofre contido no complexo.

Dentre os tióis utilizados para controlar tamanho de nanopartículas está o ácido p-mercaptobenzóico (**Figura 1.7a**), que pode ser empregado por se ligar tanto a íons metálicos (105, 106) como a nanopartículas (107, 108). Rowland e coautores (109, 110) utilizaram um isômero de posição, o ácido o-mercaptobenzóico, para sintetizar polímeros de coordenação com íons UO_2^{2+} , e constataram que o ligante tende a dimerizar formando ligações S–S. Outros trabalhos encontrados na literatura acerca de complexos com ligante mercaptobenzoato descrevem complexos com ouro (111, 112), prata (113) e ródio (71).

Outro ligante sulfurado escolhido para este trabalho, o ligante ácido 3mercaptopropiônico (114, 115) (**Figura 1.7b**) é empregado tanto por sua afinidade com nanopartículas metálicas como ouro e prata através do grupo S-H bem como por sua capacidade de se ligar a íons TR^{3+} pelo grupo carboxilato, que foram indicativos para sua escolha neste trabalho. Choppin e Martinez-Perez (116) determinaram grandezas termodinâmicas envolvidas na formação de complexos mercaptopropionato com os íons trivalentes de toda a série lantanídica; no entanto não se encontra até o momento na literatura caracterização espectroscópica, estrutural ou fotoluminescente sobre esta classe de complexos.

43



Figura 1. 7: ácidos p-mercaptobenzóico (a) e 3-mercaptopropiônico (b).

Um outro ligante carboxilato utilizado neste projeto foi o ácido paminobenzóico (**Figura 1.8a**). Chen, Zhang e Liang obtiveram um monocristal do complexo de Gd³⁺ com o ligante p-aminobenzoato (117). Oyang e coautores (118) obtiveram o complexo análogo com o íon Tb³⁺, e Yan e coautores (119) e Ye e coautores (120) obtiveram complexos semelhantes através da substituição da molécula de água presente no complexo precursor por outros ligantes. Outras modificações químicas nos complexos precursores foram realizadas por Xuehui (121). Visando intensificar a emissão do íon TR³⁺ e tornar o grupo NH₂ do ligante disponível para se ligar a nanopartículas, a esfera de coordenação dos íons TR³⁺ nos complexos estudados neste estudo foram saturadas com 1,10-fenantrolina e N,N-dimetilformamida (**Figura 1.8b** e **1.8c**). Yun, Kang e Yun (122) determinaram grandezas termodinâmicas envolvidas na formação dos complexos precursores do ligante p-aminobenzoato com os íons trivalentes de toda a série lantanídica, e calcularam constante de equilíbrio e energia livre, entropia e entalpia envolvidas na formação de cada complexo.



Figura 1. 8: ácido p-aminobenzóico (a) e os ligantes neutros 1,10-fenantrolina (b) e N,Ndimetilformamida (c), usados para substituição da molécula de água nos complexos precursores.

Uma outra classe de ligantes utilizados foi a das β -dicetonas. O ligante acetoacetanilida (Figura 1.9a) tem sido utilizado em química de coordenação para a síntese de complexos com metais de transição (123–125). Singh e coautores utilizaram acetoacetanilida na composição de uma membrana sensível à presença de íons Cr³⁺ que apresenta boa seletividade (126), e em outro estudo utilizaram acetoacetanilida em um sensor eletroquímico de íons Cu^{2+} (127). Em contrapartida não há descrições na literatura sobre a obtenção e caracterização espectroscópica de íons TR^{3+} com o ligante acetoacetanilida. Já um dos complexos β -dicetonato mais estudados é o complexo do ligante tenoiltrifluoroacetonato (tta) com o íon Eu^{3+} , [Eu(tta)₃(H₂O)₂], que apresenta uma emissão destacadamente intensa (128, 129). A presença de duas moléculas de água na sua primeira esfera de coordenação constitui uma rota de decaimento não radiativo por acoplamento com os modos vibracionais do oscilador O-H (5). No entanto, estas moléculas de água podem ser substituídas por moléculas que, além de não suprimirem a luminescência, ainda podem contribuir para o efeito antena do complexo, como amidas (130), ou por ancoramento do complexo em matrizes de sílica porosa (82). Neste estudo são utilizados ligantes contendo grupos amino e tiol para substituir as moléculas de água do complexo precursor.



Figura 1. 9: acetoacetanilida, Haaa (a) e 2-trifluoroacetona, Htta (b).

1.6. Aplicações

Apesar de apresentarem propriedades químicas semelhantes, os elementos TR às vezes são insubstituíveis em suas aplicações. Alguns destes íons são largamente utilizados em catálise industrial (131) ou em catalisadores de automóveis (132). O fato de os elementos lantanídeos apresentarem até sete elétrons desemparelhados faz com que apresentem propriedades magnéticas particulares, como por exemplo elevado paramagnetismo. Samário e neodímio são utilizados na preparação de ímãs permanentes (133) empregados, por exemplo, em turbinas para geração de eletricidade e em outros motores elétricos (134). Ítrio é empregado na preparação de supercondutores cerâmicos (6, 135, 136) e na fabricação de ligas de alta resistência à oxidação e ao calor (137, 138).

Quanto às suas propriedades luminescentes, compostos contendo íons terras raras são amplamente utilizados em diversas áreas devido à enorme variedade de combinações possíveis para gerar variadas cores de emissão (139). Óxidos dopados com európio e térbio são comumente empregados como fósforos em tubos de TV e lâmpadas fluorescentes por apresentarem eletroluminescência. Graças à sua fotoluminescência, complexos contendo íons TR³⁺ são usados como camadas

emissoras em *displays* (140–142), no desenvolvimento de marcadores ópticos (143), como sondas espectroscópicas (144), guias de onda (11, 145, 146), fabricação de lasers (147), na modificação de propriedades físicas de vidros (148) etc. Diversos trabalhos visam a síntese e o desenvolvimento de complexos (92) aplicáveis em materiais híbridos inorgânicos-orgânicos (150), bem como em líquidos iônicos (151, 152) e em cristais líquidos (153).

1.6.1. Estruturas metalorgânicas

A grande variedade de números de coordenação comportados pelos íons TR^{3+} torna-os bastante versáteis para a síntese de estruturas metal-orgânicas (*metal-organic frameworks* - MOFs). MOFs são polímeros de coordenação tridimensionais, constituídos por íons metálicos e ligantes orgânicos ligados alternativamente ao longo do espaço. Estas estruturas se encontram na interface entre compostos de coordenação e a química do estado sólido. Os polímeros de coordenação apresentam possibilidades quase infinitas de arranjos espaciais, e dentre elas pode-se citar as estruturas de tipo favo de mel (154, 155), parafuso (156, 157), estruturas intercaladas (158), porosas (159) etc.

Esta classe de compostos também apresenta uma ampla variedade de aplicações. Alguns íons metálicos podem ser utilizados na preparação de MOFs conferindo-lhes propriedades magnéticas (160, 161). Alguns MOFs são organizados espacialmente formando estruturas porosas, podendo ser utilizados, por exemplo, para armazenamento e liberação controlada de fármacos (154) e catálise (162). Estes poros são capazes de armazenar gases como dióxido de carbono, metano, hidrogênio etc., abrindo potenciais possibilidades para separação e armazenamento de gás (163, 164).

47

O desenvolvimento de MOFs luminescentes apresenta potenciais para aplicações, por exemplo, como sensores (165), com detecção através de sua luminescência (154). Neste contexto se ressaltam propriedades fotoluminescentes de polímeros de coordenação bidimensionais (166) e tridimensionais (167) baseados em íons TR^{3+} , bem como estruturas tridimensionais contendo misturas de íons Tb^{3+}/Yb^{3+} sensitizadas por moléculas hospedeiras inseridas na estrutura (168–170). Um caso particularmente interessante envolve a medida do pH através da variação da intensidade relativa de dois sítios de íon Eu³⁺ em um MOF sintetizado e estudado por Harbuzaru e coautores (171).

1.6.2. Aplicações biológicas

Aplicações biológicas de sistemas contendo íons TR^{3+} têm sido cada vez mais estudadas visando empregar suas propriedades luminescentes (172). Kobaiashi e coautores (173) destacam três características principais para uma sonda molecular para geração de imagem: a escolha dos comprimentos de onda de excitação e de emissão, a intensidade da radiação emitida e a estabilidade do agente emissor. Neste sentido, diversos sistemas contendo íons TR^{3+} são utilizados em análise e geração de imagens através de sua luminescência (174), e apresentam como vantagens sua maior fotoestabilidade em comparação com corantes fluorescentes e seu longo tempo de vida de emissão (175). As variações no tempo de vida de emissão do íon Eu^{3+} e a capacidade do íon Er^{3+} de absorver dois fótons e emitir um de maior energia tornam estes íons aplicáveis na geração de imagem por espectroscopia resolvida no tempo (176). Bornhop e coautores (177) observaram a intensificação da emissão de um complexo macrocíclico de Tb^{3+} em células cancerígenas, com o objetivo de mapear tecidos por contraste de intensidade. Outra aplicação interessante é relatada por Pal e Parker, (178), que estudaram a utilização de um complexo de Eu³⁺ para monitorar a variação do pH intracelular em função da variação da intensidade de emissão causada pela protonação ou desprotonação do ligante coordenado ao íon emissor (179). Nanopartículas de sílica funcionalizadas com complexos luminescentes também vêm sendo utilizadas em fluoroimunoensaios para identificação de antígeno (61, 180–183). Secundo e coautores (184) utilizam a resposta luminescente de um complexo de Tb³⁺ para quantificar a presença de um hormônio estrógeno presente no leite bovino. Além da luminescência, o magnetismo dos íons TR³⁺ também é utilizado em diagnóstico médico (185), como complexos macrocíclicos de Gd³⁺ para diagnosticar doenças circulatórias (186) e como agentes de contraste em exames de ressonância magnética nuclear (187–189), inclusive quando suportado em partículas (190).

Complexos de íons TR³⁺ solúveis em solução aquosa são especialmente interessantes para aplicações biológicas, uma vez que podem ser transportados mais facilmente em organismos vivos. Para tanto podem ser utilizados ligantes macrocíclicos (191) ou multidentados (192, 193). Uma classe promissora destes complexos são os baseados no ligante piridina-bis(oxazolina) (Pybox) ou suas modificações (194, 195). São complexos que combinam solubilidade em meio aquoso com uma elevada intensidade luminescente dos complexos (196). A elevada sensitização do íon TR³⁺ é reflexo do eficiente efeito antena nesta classe de complexos (197–199). A funcionalização deste tipo de complexo (200) torna possível sua utilização em sistemas específicos, onde é possível monitorar diferentes respostas luminescentes através da ligação ou não do complexo ao substrato alvo. Como alguns destes complexos podem apresentar isomeria óptica (201), são passíveis de reconhecer substratos biológicos quirais, aos quais eventualmente se coordenem. Exemplos de marcação biológica utilizando derivados funcionalizados do ácido dipicolínico são encontrados na literatura (202–204), onde os autores funcionalizaram o ligante com um grupo tiol para ligálo a uma proteína, monitorando sua conformação através da resposta magnética do íon Gd^{3+} coordenado ao ligante. Este tipo de aplicação abre precedentes para o uso dos complexos funcionalizados desenvolvidos neste trabalho, substituindo a resposta magnética por resposta luminescente por parte dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Em resumo, os desafios para as aplicações de complexos contendo íons TR³⁺ como estruturas metalorgânicas luminescentes ou como compostos biocompatíveis são diversos, dependendo da utilização desejada: elevada estabilidade térmica, baixa toxicidade, longo tempo de vida de emissão, fotoestabilidade e elevada intensidade de emissão.

1.7. Objetivos

Com base nos aspectos acima descritos, este estudo propõe os seguintes objetivos:

- Sintetizar e caracterizar química e espectroscopicamente complexos de íons Gd³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺ funcionalizados com ligantes carboxilatos e β-dicetonatos que contenham grupos S-H ou N-H com potenciais aplicações como biosensores ou sistemas nanoestruturados com resposta luminescente;
- Avaliar o efeito da presença dos grupos funcionais dos ligantes sobre as propriedades fotoluminescentes dos íons emissores através de modificações na esfera de coordenação dos íons metálicos;

 Determinar, através de cálculos semi-empíricos e de ajustes com base nos parâmetros de intensidade experimentais, os valores teóricos de polarizabilidade e de fator de carga dos átomos circunvizinhos ao íon Eu³⁺ nos complexos sintetizados e correlacionar os valores com as propriedades luminescentes obtidas experimentalmente.

- •
- •
- •

Capítulo 2 Parte experimental

Os reagentes e solventes utilizados são apresentados neste capítulo juntamente com as suas purezas e procedências. As rotas sintéticas para a obtenção dos complexos estão descritas em detalhes. Também são listadas as técnicas de caracterização e as condições em que as análises (que serão discutidas nos próximos capítulos) foram obtidas.

2.1. Materiais e procedências

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho, seus graus de pureza e procedências estão listados na **Tabela 2.1**. Todos eles foram utilizados sem purificação adicional.

Reagente	Procedência			
Eu ₂ O ₃ 99,5% 25 g	Sigma Aldrich			
Gd ₂ O ₃ 99,9% 100 g	9% 100 g Sigma Aldrich			
Tb ₄ O ₇ 99,5% 10 g	Sigma Aldrich			
HCl 37% 1 L	Sigma Aldrich			
Acetato de sódio P. A. 1 kg	Vetec			
NaOH 1 kg	Allkimia			
NH4OH P. A. 27% 1 L	Synth			
H ₂ O ₂ 100 volumes	IMPEX			
Etanol HPLC 4 L	Baker			
Haaa 99,5% 500 g	Aldrich			
Haba 99% 25 g	Merck			
Hmba 90% 25 g	Aldrich			
Hmpa > 99% 500g	Aldrich			
Htta 99% 100 g	Aldrich			
Phen 99% 5g	Aldrich			
dmf 1L	Sigma Aldrich			
N(CH ₃) ₄ Cl 97% 500 g	Sigma Aldrich			
Alaranjado de xilenol 1 g	Sigma Aldrich			

Tabela 2.1: Reagentes utilizados, seus graus de pureza e procedências.

2.2. Obtenção dos cloretos de terras raras

Todos os complexos foram sintetizados a partir dos cloretos de terras raras, TRCl₃·nH₂O. Para a preparação dos cloretos de európio(III), de gadolínio(III) e de térbio(III), seus respectivos óxidos (Eu₂O₃, Gd₂O₃ e Tb₄O₇) foram suspensos em água e tratados com uma solução concentrada de HCl. No caso do térbio, adicionou-se H₂O₂ 100 volumes com o intuito de reduzir o íon Tb⁴⁺ a Tb³⁺, segundo a reação

$$Tb_4O_{7(s)} + H_2O_{2(l)} + 12H^+_{(aq)} \to O_{2(g)} + 4Tb^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}.$$

Após a completa solubilização dos óxidos de terras raras, o pH das soluções foram ajustados a 6 através de sucessivas evaporações e adições de água. As soluções estoque foram então tituladas com uma solução padrão de EDTA 0,010 mol L^{-1} (205) e usadas para a síntese dos complexos, conforme descrito a seguir.

2.3. Síntese dos complexos com os íons TR³⁺

2.3.1. Síntese dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)]

Para a síntese dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)], $3,1\cdot10^{-3}$ mol do ligante foram dissolvidos em 10 mL de etanol com uma quantidade equimolar de NaOH. Após trinta minutos de agitação e aquecimento a 40 °C $1,0\cdot10^{-3}$ mol de TRCl₃ foi adicionado, seguida da adição de água até o volume de 150 mL, mantendo-se a agitação e o aquecimento por 1 h, e com pH abaixo de 6,5. Depois deste tempo a

solução foi mantida em repouso por duas horas, e em seguida o precipitado foi filtrado, lavado com etanol e mantido sob vácuo em dessecador. Os produtos mostraram-se insolúveis em água e parcialmente solúveis em solventes orgânicos como etanol, metanol e clorofórmio. Rendimentos das reações (com base na massa de TR³⁺): [Eu(aaa)₃(H₂O)], 55%;[Gd(aaa)₃(H₂O)], 73%;[Tb(aaa)₃(H₂O)], 91%.

A fase insolúvel em solventes orgânicos foi formada mesmo em diversas sínteses com diferentes condições, onde foram mudadas a base (NaOH, KOH, NaOH), temperaturas de reação (40 °C, 60 °C e 78 °C) e na síntese sob atmosfera inerte (N₂). A tentativa de cristalização da fase solúvel através da evaporação lenta do solvente resultou na formação de um gel transparente. O aquecimento acentuado da solução contendo o ligante Haaa provoca sua turbidez, motivo pelo qual foi utilizado aquecimento brando. Além disso, o uso de NH₄OH para desprotonar o ligante mostrou-se ineficiente, uma vez que o hidrogênio do carbono α do ligante não é tão ácido como o de outras β -dicetonas.

2.3.2. Síntese dos complexos precursores [TR(aba)₃(H₂O)] e funcionalizados [TR(aba)₃(phen)] e [TR(aba)₃(dmf)]

Os complexos com o ácido p-aminobenzóico (Haba) foram obtidos pela dissolução de $3,1\cdot10^{-3}$ mol de Haba em 50 mL de uma mistura 1:1 (v:v) de água e etanol, com o intuito de evitar a precipitação tanto do ligante neutro como de sua forma aniônica. A seguir foi adicionado $1,0\cdot10^{-3}$ mol de TRCl₃ (TR = Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺). Adicionou-se então NH₄OH 1,0 mol L⁻¹ gota a gota até pH = 6,0. A solução foi mantida em repouso e após 3 horas surgiram os germes dos cristais amarelos dos complexos [TR(aba)₃(H₂O)], que foram deixados por uma semana crescendo

em repouso, quando foram filtrados a vácuo e lavados com água e etanol e então guardados sob vácuo em dessecador. Os complexos formados se mostraram insolúveis em água, etano, metanol, clorofórmio e acetonitrila e solúveis em N,N-dimetilformamida. Rendimentos das reações (com base na massa de TR^{3+}): [Eu(aba)₃(H₂O)], 83%;[Gd(aba)₃(H₂O)], 88%;[Tb(aba)₃(H₂O)], 81%.

Para a síntese dos complexos [TR(aba)₃(phen)], $0,50\cdot10^{-3}$ mol do respectivo complexo precursor [TR(aba)₃(H₂O)] foram suspensos em 30 mL de etanol. A seguir adicionaram-se $0,70\cdot10^{-3}$ mol de 1,10-fenantrolina (phen). A mistura foi então mantida sob agitação e aquecimento até a ebulição por duas horas, com adição periódica de etanol para manter o volume da reação. Observou-se a formação de um sólido branco na forma de um pó fino, diferente do aspecto dos complexos precursores (cristais amarelos). Em seguida cada sólido foi filtrado a vácuo, lavado com etanol e mantido sob vácuo em dessecador. Rendimentos das reações (com base na massa de TR³⁺): [Eu(aba)₃(phen)], 97%;[Gd(aba)₃(phen)], 92%;[Tb(aba)₃(phen)], 95%.

Para a síntese dos complexos [TR(aba)₃(dmf)], dissolveram-se $0,50 \cdot 10^{-3}$ mol do respectivo complexo de partida [TR(aba)₃(H₂O)] em 20 mL de N,Ndimetilformamida (dmf). Após três horas de agitação e aquecimento a 50 °C surgiu um precipitado branco. A solução foi então mantida em freezer por doze horas e em seguida filtrada a vácuo e a frio, e o sólido foi lavado com dmf gelado. O produto restante foi então seco e guardado sob vácuo em dessecador. Rendimentos das reações (com base na massa de TR³⁺): [Eu(aba)₃(dmf)], 64%;[Gd(aba)₃(dmf)], 71%;[Tb(aba)₃(dmf)], 89%.

2.3.3. Síntese dos complexos [TR(mba)₃(H₂O)]

Os complexos com o ácido p-mercaptobenzóico (Hmba), [TR(mba)₃(H₂O)], foram preparados a partir da adição de 3,1·10⁻³ mol do ligante ácido em 40 mL de água; nestas condições o ligante se apresenta suspenso na solução. Sob agitação foi adicionada uma solução aquosa de NaOH 0,50 mol L⁻¹ até pH = 5,0. Para completa dissolução do soluto foram acrescidos 10 mL de etanol. A solução assume então uma coloração marrom, permanecendo límpida. Em seguida foi adicionado 1,0·10⁻³ mol do respectivo cloreto de terra rara TRCl₃ em água, fazendo com que a solução perca a coloração escura e passe a assumir o aspecto branco e turvo característico dos complexos formados. O produto foi imediatamente formado na forma de um sólido floculado. Depois de trinta minutos cada solução foi filtrada a vácuo e lavada com água e etanol. Os produtos foram então recolhidos e mantidos sob vácuo em dessecador. Rendimentos das reações (com base na massa de TR³⁺): [Eu(mba)₃(H₂O)], 62%;[Gd(mba)₃(H₂O)], 46%;[Tb(mba)₃(H₂O)], 17%.

A síntese dos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ deve ser cuidadosa no sentido do controle do pH da reação para que, ao mesmo tempo que se possa garantir a desprtonação do grupo ácido carboxílico pela adição de base, se impeça a desprotonação do grupo tiol, que poderia levar à dimerização do ligante através da formação de pontes de sulfeto.

2.3.4. Síntese dos complexos [TR(mpa)₃(H₂O)]

Um outro ligante carboxilato utilizado foi o ácido mercaptopropiônico (Hmpa). Para a preparação dos complexos $[TR(mpa)_3(H_2O)]$, $3,1\cdot10^{-3}$ mol de

Hmpa foram misturados a 10 mL de água com uma quantidade equimolar de NaOH. Em seguida adicionou-se $1,0\cdot10^{-3}$ mol de TRCl₃ da solução estoque, e a mistura foi mantida sob agitação por uma hora, e em seguida deixada em repouso, com pH = 6,0. Os cristais dos complexos, que se formaram durante um mês, foram filtrados e lavados com água, e a seguir secos sob vácuo em dessecador. Rendimentos das reações (com base na massa de TR³⁺): [Eu(mpa)₃(H₂O)], 46%;[Gd(mpa)₃(H₂O)], 58%;[Tb(mpa)₃(H₂O)], 65%.

2.3.5. Síntese dos complexos precursores $[TR(tta)_3(H_2O)_2]$ e funcionalizados $TMA[TR(tta)_3(L)]$

Os complexos $[TR(tta)_3(H_2O)_2]$ (TR = Eu³⁺ e Gd³⁺) foram obtidos pela dissolução de 6,0·10⁻³ mol do ligante 2-tenoiltrifluoroacetona (Htta) e de 6,0·10⁻³ mol de hidróxido de sódio em 15 mL de etanol, mantidos sob agitação e aquecimento a 40 °C por trinta minutos. A seguir foram adicionados 2,0·10⁻³ mol de TRCl₃ da solução estoque. Logo após a adição dos reagentes acrescentou-se água até o volume final de 250 mL, sendo possível observar a instantânea formação do complexo sob a forma de um óleo amarelo, que em seguida se solidifica formando cristais (128). Após quarenta minutos de agitação e aquecimento a 40 °C a mistura foi deixada em repouso por duas horas e então filtrada, lavada com água e seca. O eventual excesso de ligante foi removido pela lavagem do produto com 15 mL de hexano. O complexo foi então seco e guardado sob vácuo em dessecador. Rendimentos das reações (com base na massa de TR³⁺): [Eu(tta)₃(H₂O)₂], 80%;[Gd(tta)₃(H₂O)₂], 79%.

O complexo TMA[Eu(tta)₃(aaa)] (TMA = \hat{a} nion tetrametilamônio) foi obtido a partir da dissolução de $2,0.10^{-3}$ mol do ligante Haaa em 10 mL de etanol juntamente com $2,0.10^{-3}$ mol de cloreto de tetrametilamônio (TMA) e $2,0.10^{-3}$ mol de NaOH. A esta solução foi adicionado 1,0·10⁻³ mol do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] dissolvido em 15 mL de etanol. A mistura resultante foi mantida sob aquecimento a 40 °C e agitação. Após trinta minutos a solução turvou-se pelo início da precipitação do complexo na forma de um pó branco fino. A solução foi então resfriada e, após 24 h, filtrada a frio. O filtrado foi lavado com etanol gelado, seco e guardado sob vácuo em dessecador. Os demais complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)₃(aba)], TMA[Eu(tta)₃(mba)] e TMA[Eu(tta)₃(mpa)], bem como os Gd^{3+} (TMA[Gd(tta)₃(aaa)], íon complexos funcionalizados contendo 0 $TMA[Gd(tta)_3(aba)],$ $TMA[Gd(tta)_3(mba)]$ $TMA[Gd(tta)_3(mpa)])$ foram e sintetizados de modo análogo ao descrito para o complexo TMA[Eu(tta)₃(aaa)], substituindo-se apenas o respectivo ligante funcionalizado ou complexo precursor em cada reação. Rendimentos das reações (com base na massa de TR³⁺): $TMA[Eu(tta)_3(aaa)], 64\%; [Gd(tta)_3(aaa)], 33\%; TMA[Eu(tta)_3(aba)],$ 84%; 72%; $TMA[Eu(tta)_3(mba)],$ 75%; $[Gd(tta)_3(mba)],$ 55%; $[Gd(tta)_3(aba)],$ TMA[Eu(tta)₃(mpa)], 25%; [Gd(tta)₃(mpa)], 36%.

2.4. Caracterizações e condições de análises

2.4.1. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

As porcentagens relativas de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio dos complexos foram obtidas através de um analisador elementar Perkin Elmer 2400, pertencente ao Instituto de Química da Unicamp.

2.4.2. Titulação complexométrica de íons TR³⁺

A titulação complexométrica de íons TR^{3+} foi realizada através da dissolução de uma massa conhecida (cerca de 10 mg) de amostra em 10 mL de etanol com uma gota de HCl 37%, seguida de aquecimento até a ebulição para eliminação do excesso de ácido. Em seguida adicionou-se 15 mL de uma solução tampão de ácido acético-acetato (pH=6,1) e 2 mg de uma mistura de alaranjado de xilenol 0,5% em KCl. Esta solução foi então titulada com uma solução padrão de EDTA 0,010 mol L⁻¹ em água para determinação da porcentagem de íons TR³⁺ (205).

2.4.3. Espectrometria de massas

Os espectros de massas foram obtidos em um espectrômetro XEVO QTOF Waters pertencente ao Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas do Instituto de Química da Unicamp. As análises foram realizadas nos modos ESI e MS/MS em modo de aquisição positivo. Para obtenção dos espectros do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)], 1 mg do complexo foi dissolvido em 1 mL de etanol. Em seguida 1 μ L desta solução etanólica foi diluída em 1 mL de uma solução aquosa de ácido fórmico a 1%. Os espectros dos complexos TMA[Eu(tta)₃(L)] foram obtidos pela dissolução de 1 mg do complexo em 1 mL de etanol. Em seguida um volume entre 10 e 25 μ L desta solução etanólica foi diluída em 1 mL de etanol.

2.4.4. Difração de raios X de pó e monocristal

Os difratogramas de raios X pelo método do pó foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, pertencente ao Instituto de Química da Unicamp. As análises foram realizadas em modo de varredura com radiação Cu_{ka} (=1,5418 Å), voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura no intervalo 20 de 4 a 70° com velocidade de 2,0° por minuto e fendas de 1,0 mm. A calibração do ângulo de varredura foi feita usando-se silício policristalino.

Os dados de raios X de monocristal foram coletados em um difratômetro Bruker Apex, pertencente ao Instituto de Química da Unicamp, com detector CCD e utilizando radiação Mo K_{α} como fonte de excitação. A estrutura cristalina foi resolvida e refinada utilizando-se o software *SHELX97*.

2.4.5. Análise termogravimétrica

As curvas TG e DTA dos compostos foram obtidas em dois equipamentos, um aparelho TA SDT Q600, pertencente ao Laboratório de Química do Estado Sólido do Instituto de Química da Unicamp, e um aparelho TG/DTA6200 modelo EXSTAR6000 da Seiko, pertencente ao Instituto de Química da Unicamp. As análises foram feitas com aquecimento até 900°C em cadinho de platina, sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL·min⁻¹ e a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. Em todas as análises utilizou-se uma massa de complexo entre 6 e 12 mg.

2.4.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção vibracional na região do infravermelho dos complexos foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Bomen FTLA 2000 pertencente ao Instituto de Química da Unicamp, no intervalo espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4,0 cm⁻¹, utilizando-se pastilha de KBr.

2.4.7. Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de luminescência (excitação e emissão) dos complexos no estado sólido foram obtidos às temperaturas ambiente (300 K, com tubo de quartzo) e de nitrogênio líquido (77 K, com tubo de quartzo inserido em Dewar de quartzo contendo nitrogênio líquido) em um espectrofluorímetro Fluorolog - 3 (Horiba FL3-22-iHR320) com monocromadores duplos de excitação (1200 gr/mm, blazed em 330 nm) e de emissão (1200 gr/mm, blazed em 500 nm), com uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação. O equipamento pertence ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada - LMEOA, do Instituto de Química da Unicamp. Os espectros de excitação foram obtidos de 200 a 600 nm e corrigidos em tempo real de acordo com a intensidade instantânea da fonte e do sistema óptico do monocromador de excitação usando um fotodiodo de silício como referência. Os espectros de emissão foram obtidos na faixa espectral de 300 a 720 nm a 22,5° em relação à radiação incidente (front face), e foram corrigidos de acordo com o sistema óptico do monocromador de emissão e com a resposta da fotomultiplicadora (Hamamatsu R928P). As curvas de decaimento das emissões e os espectros de emissão resolvidos no tempo foram obtidos usando

sistema multichannel (FluoroHub-B) com 512, 1024 ou 2048 canais, com delay (defasagem na detecção após a excitação) de até 22 ms. Como fonte de excitação foi utilizada uma lâmpada pulsada de xenônio de 150 W. Todos os espectros foram obtidos com passo entre 0,01 nm (espectros de alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ dos complexos com o íon Eu³⁺ a 77 K) e5 nm (espectros de emissão resolvidos no tempo dos complexos com o íon Gd³⁺). Os valores de rendimento quântico absoluto foram medidos em uma esfera de integração Quanta- ϕ (Horiba F-309), equipada com cabos de fibra óptica (NA= 0.22 – Horiba- FL-3000 / FM4-3000). Os resultados teóricos de coeficiente de emissão e de parâmetros de intensidade foram obtidos através de modelagem molecular utilizando os métodos semi-empíricos e as parametrizações SPARKLE/AM1 (121), SPARKLE/PM3 (54) SPARKLE/PM6 (55) do pacote MOPAC2009. Os valores teóricos de e polarizabilidade e fator de carga dos átomos coordenados aos íons Eu³⁺, bem como os valores teóricos de coeficiente de emissão espontânea de Einstein foram calculados utilizando os arquivos Mathcad escritos pelo Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire da Universidade Federal de Sergipe.

Capítulo 3 Resultados e discussão

Neste capítulo são mostrados os resultados das análises realizadas dos complexos. As técnicas estão correlacionadas, assim como as propriedades apresentadas pelos complexos. Análise elementar, espectrometria de massas e análise termogravimétrica permitiram determinar, entre outras propriedades, as estequiometrias dos complexos. As análises de difração de raios X de pó e de monocristal e espectroscopia vibracional no infravermelho revelaram os modos de coordenação dos ligantes aos íons metálicos.

3.1. Análise elementar e titulação complexométrica de íons TR³⁺

Os resultados de análise de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio, bem como da titulação complexométrica de íons TR^{3+} dos complexos sintetizados são mostrados na **Tabela 3.1**. Os valores experimentais apresentaram boa concordância com os esperados para as estequiometrias propostas. Os complexos com diferentes íons TR^{3+} e mesmos ligantes apresentam estequiometrias análogas, motivo pelo qual estão apresentados agrupados para posterior discussão.

No caso dos complexos $[TR(aaa)_3(H_2O)]$ a análise elementar mostrou uma porcentagem consideravelmente menor de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio do que o esperado, do mesmo modo que a porcentagem de íons TR^{3+} se mostrou maior do que o esperado para as estequiometrias propostas para este grupo de complexos. Isto se deveu à formação de espécies carbonatadas contendo os íons TR^{3+} , como carbonato e hidroxicarbonato, como mostrado pela espectroscopia de infravermelho da fase insolúvel em etanol separada a partir do complexo [Eu(aaa)_3(H_2O)] sintetizado (**Anexo 1**). Ajustando as porcentagens experimentais às calculadas variando as proporções entre complexos [TR(aaa)_3(H_2O)] e seus e seus hidroxicarbonatos nas amostras, as porcentagens de complexos nas mesmas são: [Eu(aaa)_3(H_2O)], 65%; [Gd(aaa)_3(H_2O)], 60%; [Tb(aaa)_3(H_2O)], 80%.

Complexo	% C		%H		% N		%TR	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
[Eu(aaa) ₃ (H ₂ O)]	51,58	36,97	4,62	3,26	6,02	4,11	21,75	29,60
$[Gd(aaa)_3(H_2O)]$	51,19	34,81	4,58	3,41	5,97	3,99	22,34	35,29
$[Tb(aaa)_3(H_2O)]$	51,07	42,09	4,57	2,72	5,96	5,12	22,53	35,54
$[Eu(aba)_3(H_2O)]$	43,61	43,59	3,49	3,42	7,27	7,04	26,27	26,38
$[Gd(aba)_3(H_2O)]$	43,22	42,91	3,45	2,96	7,20	7,05	26,94	26,96
$[Tb(aba)_3(H_2O)]$	43,09	42,20	3,44	3,39	7,18	7,02	27,15	27,26
[Eu(aba) ₃ (phen)]	53,52	52,90	3,54	2,93	9,46	9,30	20,52	20,35
[Gd(aba) ₃ (phen)]	53,14	49,75	3,51	2,96	9,39	8,78	21,08	20,97
[Tb(aba) ₃ (phen)]	53,02	51,89	3,51	2,95	9,37	9,13	21,26	20,41
[Eu(aba) ₃ (dmf)]	45,51	43,98	3,98	4,34	8,84	9,57	23,99	21,48
[Gd(aba) ₃ (dmf)]	45,13	43,12	3,94	4,37	8,77	8,80	24,62	22,05
[Tb(aba) ₃ (dmf)]	45,01	43,36	3,93	4,39	8,75	9,52	24,82	20,40
[Eu(mba) ₃ (H ₂ O)]	40,07	39,84	2,72	0,84	-	-	24,14	23,93
$[Gd(mba)_3(H_2O)]$	39,73	39,99	2,70	1,73	-	-	24,77	24,90
$[Tb(mba)_3(H_2O)]$	39,63	40,37	2,69	1,47	-	-	24,97	25,12
[Eu(mpa) ₃ (H ₂ O)]	22,27	21,91	3,53	2,15	-	-	31,31	32,33
$[Gd(mpa)_3(H_2O)]$	22,03	22,33	3,49	2,07	-	-	32,05	31,71
$[Tb(mpa)_3(H_2O)]$	21,96	22,00	3,48	1,86	-	-	32,28	31,61
$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	33,85	33,87	1,89	1,65	-	-	17,85	17,42
$[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$	33,64	33,74	1,88	1,90	-	-	18,35	17,95
TMA[Eu(tta) ₃ (aaa)]	42,82	37,90	3,22	2,22	2,63	1,31	14,26	13,72
TMA[Gd(tta) ₃ (aaa)]	42,61	38,04	3,20	2,30	2,61	1,26	14,68	15,02
TMA[Eu(tta) ₃ (aba)]	40,98	38,49	2,95	2,72	2,73	1,90	14,81	14,11
TMA[Gd(tta) ₃ (aba)]	40,77	38,60	2,93	2,70	2,72	2,27	15,25	14,36
TMA[Eu(tta) ₃ (mba)]	40,31	38,72	2,80	2,06	1,34	1,22	14,57	14,36
TMA[Gd(tta) ₃ (mba)]	40,11	37,78	2,79	2,05	1,34	1,19	15,00	15,82
TMA[Eu(tta) ₃ (mpa)]	37,43	36,91	2,94	2,07	1,41	1,07	15,28	15,95
TMA[Gd(tta) ₃ (mpa)]	37,23	37,32	2,92	2,37	1,40	1,14	15,72	16,27

Tabela 3.1: Valores calculados e experimentais de análise elementar de carbono, de hidrogênio, de nitrogênio e de titulação complexométrica de íons terras raras nos complexos sintetizados.

3.2. Espectrometria de massas

Para a determinação da estequiometria do complexo $[Eu(aaa)_3(H_2O)]$ foi realizada a espectrometria de massas do complexo contendo o íon Eu^{3+} (**Figura 3.1**). A análise indica a formação do fragmento $[Eu(aaa)_3]$. Os picos atribuídos ao complexo são os sinais com razões m/Z iguais a 680 e 682, correspondendo

respectivamente aos íons $[^{151}\text{Eu}(aaa)_2(\text{Haaa})]^+$ e $[^{153}\text{Eu}(aaa)_2(\text{Haaa})]^+$. Os fragmentos em m/Z = 341 e 342 são atribuídos às espécies duplamente carregadas $[^{151}\text{Eu}(aaa)(\text{Haaa})_2]^{2+}$ e $[^{153}\text{Eu}(aaa)(\text{Haaa})_2]^{2+}$. Os sinais em m/Z 429 e 430 são atribuídos ao complexo tetraquis duplamente carregado, $[^{151}\text{Eu}(aaa)(\text{Haaa})_3]^{2+}$ e $[^{153}\text{Eu}(aaa)(\text{Haaa})_3]^{2+}$. A análise MS/MS do sinal em m/Z = 680, mostrada no detalhe da **Figura 3.1**, mostra picos em m/Z = 503 e 505, correspondentes ao íon $[\text{Eu}(aaa)_2]^+$ e picos em m/Z 587 e 589 que são atribuídos ao complexo sem o fragmento Ph-NH de um dos ligantes.



Figura 3.1: Espectro de massas do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)]. No detalhe, análise MS/MS do fragmento em m/Z = 680.

3.3. Difração de Raios X

A difração de raios X constitui uma ferramenta fundamental para a elucidação da estrutura cristalina dos complexos e, consequentemente, para complementação da discussão frente a outras técnicas de análise. Neste estudo a difração de raios X de pó foi utilizada na comparação das propriedades estruturais entre os complexos precursores e seus complexos funcionalizados. Naturalmente, com a obtenção de um monocristal, uma discussão mais rica pode ser feita, como no caso dos complexos [Eu(aba)₃(H₂O)] e [Eu(mpa)₃(H₂O)].

3.3.1. Difração de raios X dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)]

Os difratogramas de raios X de pó dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)] (**Figura 3.2**) são semelhantes entre si, e apresentam um halo não cristalino centrado em 25° e picos de difração de baixas intensidades em $2\theta = 5,5^{\circ}$ e $2\theta = 28,5^{\circ}$, indicando pouca cristalinidade dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)], mesmo após consecutivas precipitações da faze solúvel (sessão 2.5.1 do Capítulo 2). Estas características cristalográficas sugerem que estes complexos apresentam pouca organização espacial a longa distância. Para informações sobre a estrutura espacial das unidades dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)] recorreu-se a outras análises, conforme descrito mais adiante.



Figura 3.2: Difração de raios X de pó dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)].

3.3.2. Difração de raios X dos complexos [TR(aba)₃(L)] (L = H₂O, phen, dmf)

Os difratogramas de raios X de pó dos complexos $[TR(aba)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.3**) mostram que os complexos são cristalinos e formam uma série isomórfica. O mesmo é observado no caso das séries de complexos substituídos $[TR(aba)_3(phen)]$ (**Figura 3.4**) e $[TR(aba)_3(dmf)]$ (**Figura 3.5**), onde cada grupo de complexos forma uma série isomórfica. A pequena diferença entre os raios dos íons Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺ permite que os três complexos de cada grupo cristalizem na mesma fase, apresentando apenas pequenos deslocamentos em alguns de seus picos de difração, devidos às variações nos parâmetros de rede. Os índices de Muller na **Figura 3.3** indicam os picos de difração mais intensos do difratograma do complexo $[TR(aba)_3(H_2O)]$, todos eles relativos a famílias de planos paralelos ao eixo cristalográfico c.



Figura 3.3: Difração de raios X de pó dos complexos [TR(aba)₃(H₂O)].



Figura 3. 4: Difração de raios X de pó dos complexos [TR(aba)₃(phen)].



Figura 3. 5: Difração de raios X de pó dos complexos [TR(aba)₃(dmf)].

O surgimento da diferente fase cristalográfica dos complexos substituídos $[TR(aba)_3(phen)]$ em relação à apresentada pelos complexos precursores $[TR(aba)_3(H_2O)]$ é indicativo, juntamente com as demais técnicas aplicadas, da funcionalização dos complexos. Esta diferença de fases cristalinas se deve ao fato de que a substituição da molécula de água coordenada ao íon TR^{3+} por um ligante mais volumoso, o ligante 1,10-fenantrolina, favorece a cristalização do complexo em outra fase cristalográfica. Uma tendência análoga é observada para os complexos [TR(aba)_3(dmf)], no qual a substituição da molécula de água pelo ligante N,N-dimetilformamida induz uma fase cristalográfica no complexo diferente dos complexos [TR(aba)_3(H_2O)] e [TR(aba)_3(dmf)].

A precipitação lenta e gradual do complexo $[Eu(aba)_3(H_2O)]$ possibilitou a obtenção de um monocristal de qualidade e tamanho suficientes para a difratometria de raios X de monocristal (**Figura 3.6**). O complexo pertence ao

sistema cristalino monoclínico (**Tabela 3.2**) e forma um polímero de coordenação bidimensional, onde cada plano do complexo se estende perpendicularmente ao eixo cristalográfico b.



Figura 3.6: Diagrama ORTEP do complexo [Eu(aba)₃(H₂O)].



Figura 3. 7: Vista da cela cristalina ao longo do eixo c (a) e simetria de coordenação do íon Eu^{3+} (b) no complexo [Eu(aba)₃(H₂O)].

$C_{21}H_{20}EuN_3O_7$	Z = 4
$M_r = 559,21$	F(000) = 1068
Monoclínico, <i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	$D_{\rm x} = 1,730 {\rm ~Mg} {\rm ~m}^{-3}$
Símbolo Hall: P 1 21/n 1 (14)	Radiação Mo $K\alpha$, $\lambda = 0,71073$ Å
a = 9,7625 (2) Å	$\mu = 2,97 \text{ mm}^{-1}$
b = 22,7186 (6) Å	T = 296 K
c = 9,8312 (2) Å	Cor: amarelo
$\beta = 100,067 \ (1)^{\circ}$	$0.8 \times 0.35 \times 0.2$ mm
V = 2146,89 (8) Å ³	
Fonte de radiação: tubo selado de foco fino	$R_{int} = 0,038$
grafite	$\theta_{\text{max}} = 38,6^{\circ}, \theta_{\text{min}} = 2,3^{\circ}$
97060 reflexões coletadas	$h = -17 \rightarrow 17$
12134 reflexões independentes	$k = -39 \rightarrow 39$
10236 reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$l = -15 \rightarrow 17$
Refinamento em F^2	Localização de átomo primário: métodos diretos de
	estrutura invariante
Matriz de mínimos quadrados: completa	Localização de átomo secundário: mapa de diferença de
2	Fourier
$R[F^{2} > 2\sigma(F^{2})] = 0,041$	Localização de hidrogênio: inferido a partir dos átomos
$\mathbf{P}(\mathbf{F}^2) = 0.000$	vizinhos
WK(F) = 0,098	Atomos de H tratados por mistura de refinamentos
S = 1.23	$w = 1/[\sigma^2(F^2) + (0.018P)^2 + 6.8808P]$
5 - 1,25	onde P = $(F_0^2 + 2F_0^2)/3$
12134 reflexões	(Δ/σ) max = 0.014
301 parâmetros	Δ _{max} = 2.81 e Å ⁻³
6 restrições	Δ $_{\rm max}$ n = -0.93 e Å ⁻³
-	, ,

Tabela 3.2: Dados cristalográficos e estruturais do complexo [Eu(aba)₃(H₂O)].

A cada íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(aba)_3(H_2O)]$ estão coordenados uma molécula de água, um grupo amino do ligante aba^- e cinco grupos carboxilato, onde um está coordenado de modo quelato bidentado e os outros quatro estão coordenados de modo ponte bidentada com os dois íons Eu^{3+} vizinhos, que formam um ângulo de 171,59° entre si (**Figura 3.7**). Devido à elevada razão carga/raio dos íons TR³⁺, estes tendem a formar ligações mais estáveis com grupos carregados negativamente, como carboxilato ou β -dicetonato, e sua esfera de coordenação é completada pelo solvente. No caso do complexo [Eu(aba)_3(H_2O)], o grupo amino do ligante aba⁻ se coordena ao íon Eu³⁺ mas forma uma ligação mais fraca do que a
ligação Eu–O de ácidos carboxílicos. A título de comparação, a ligação Eu–N (2,675 Å) é 11% maior do que a média das ligações Eu–O (2,408 Å) (**Tabela 3.3**). Por este motivo a ligação Eu–N tende a ser rompida, juntamente com a ligação Eu–O da molécula de água (2,531 Å), quando se substitui a molécula de água do complexo precursor [Eu(aba)₃(H₂O)] pelos ligantes phen e dmf. Os ângulos entre o íon Eu³⁺ e os átomos coordenados a ele são mostrados na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.3: Distâncias entre o íon Eu^{3+} e os átomos de oxigênio a ele coordenados no complexo $[Eu(aba)_3(H_2O)]$.

Ligação	Distância (Å)
Eu1—O8 (COO ⁻)	2,318 (2)
Eu1—O1 (COO ⁻)	2,353 (2)
Eu1—O6 (COO ⁻)	2,354 (2)
Eu1—O5 (COO ⁻)	2,365 (2)
Eu1—O4 (COO ⁻)	2,467 (2)
Eu1—O3 (COO ⁻)	2,471 (2)
Eu1—O7 (H ₂ O)	2,531 (2)
Eu1—N3	2,675 (3)

Tabela 3.4: Ângulos entre o íon Eu^{3+} e os átomos da primeira esfera de coordenação no complexo [Eu(aba)₃(H₂O)].

Átomos	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo (°)
O8—Eu1—O1	104,58 (9)	O4—Eu1—O3	52,97 (7)
O8—Eu1—O6	92,98 (8)	O8—Eu1—O7	138,41 (8)
01—Eu1—O6	143,05 (9)	01—Eu1—07	70,18 (8)
O8—Eu1—O5	148,07 (8)	O6—Eu1—O7	75,09 (7)
O1—Eu1—O5	88,60 (9)	O5—Eu1—O7	73,31 (8)
O6—Eu1—O5	93,31 (8)	O4—Eu1—O7	141,15 (8)
O8—Eu1—O4	77,40 (9)	O3—Eu1—O7	131,65 (7)
O1—Eu1—O4	88,84 (8)	O8—Eu1—N3	69,54 (8)
O6—Eu1—O4	127,08 (7)	O1—Eu1—N3	75,21 (9)
O5—Eu1—O4	73,87 (8)	O6—Eu1—N3	81,18 (8)
O8—Eu1—O3	79,49 (8)	O5—Eu1—N3	142,39 (8)
O1—Eu1—O3	140,36 (9)	O4—Eu1—N3	137,72 (7)
O6—Eu1—O3	74,14 (7)	O3—Eu1—N3	139,01 (8)
O5—Eu1—O3	72,24 (8)	O7—Eu1—N3	69,31 (7)

3.3.3. Difração de raios X dos complexos [TR(mba)₃(H₂O)]

De modo análogo ao que se observa nos difratogramas dos complexos $[TR(aaa)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.2**), os difratogramas dos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.8**) apresentaram dois halos não cristalinos, centrados em $2\theta = 25^\circ$ e $2\theta = 50^\circ$, e apenas um pico de difração de baixa intensidade em $2\theta = 5^\circ$. Este resultado indica que as unidades dos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ não se propagam periodicamente a longas distâncias.



Figura 3.8: Difração de raios X de pó dos compleos [TR(mba)₃(H₂O)].

3.3.4. Difração de raios X dos complexos [TR(mpa)₃(H₂O)]

Os difratogramas de raios X de pó dos complexos $[TR(mpa)_3(H_2O)]$ (TR= Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺) apresentam o mesmo padrão de difração (**Figura 3.9**), o que mostra que todos os três complexos pertencem ao mesmo sistema cristalino, formando assim uma série isomórfica. A elevada cristalinidade desta série de complexos se deve em parte à sua lenta cristalização, o que permite o bom ordenamento das unidades de complexo.



Figura 3.9: Difração de raios X de pó dos complexos [TR(mpa)₃(H₂O)].

Os seis picos cristalográficos mais intensos apresentados pelo difratograma do complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)], que estão indicados na **Figura 3.9**, correspondem a famílias de planos de difração paralelos ao eixo b. O pico mais intenso,

correspondente à família de planos (102), em $2\theta = 8,82^{\circ}$ (d = 10,02 Å), apresenta um múltiplo na metade desta distância, em $2\theta = 17,70^{\circ}$ (d = 5,01 Å), que corresponde à família de planos (204). Do mesmo modo, o pico em $2\theta = 10,24^{\circ}$ (d = 8,65 Å), que corresponde aos planos (004), apresentam um múltiplo em $2\theta =$ 20,52° (d = 4,32 Å), correspondente aos planos (008).

A síntese do complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$ possibilitou a obtenção de um monocristal de tamanho e qualidade suficientes para análise de difratometria de monocristal (**Figura 3.10a**), que revelou que o complexo pertence ao sistema ortorrômbico (**Tabela 3.5**), onde o íon Eu³⁺ apresenta número de coordenação igual a nove, e os átomos de oxigênio a ele coordenados estão arranjados na forma de um prisma trigonal triencapuzado ligeiramente torcido (**Figura 3.10b**), estando assim o íon Eu³⁺ localizado num ambiente de simetria aproximada a D_{3h}. Os dados crsitalográficos desta estrutura se encontram na base de dados do *The Cambridge Crystallographic Data Centre*, depositada com o número CCDC 883271.



Figura 3.10: Diagrama ORTEP (a) e simetria de coordenação do íon Eu^{3+} (b) no complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$.

$C_9H_{17}EuO_7S_3$	Z = 8
$M_r = 482,34$	F(000) = 1880
Ortorrômbico, Pbca	$D_{\rm x} = 1,950 {\rm ~Mg~m^{-3}}$
Símbolo Hall: -P 2ac 2ab	Radiação Mo $K\alpha$, $\lambda = 0,71073$ Å
a = 12,2866 (5) Å	$\mu = 4,22 \text{ mm}^{-1}$
b = 7,7334 (3) Å	T = 296 K
c = 34,5819 (15) Å	Cor: incolor
V = 3285,9 (2) Å ³	$0.95 \times 0.16 \times 0.14$ mm
Fonte de radiação: tubo selado de foco fino	$R_{\rm int} = 0.034$
grafite	$\theta_{\text{max}} = 27,9^{\circ}, \theta_{\text{min}} = 1,2^{\circ}$
47527 reflexões coletadas	$h = -15 \rightarrow 16$
3912 reflexões independentes	$k = -9 \rightarrow 10$
3463 reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$l = -16 \rightarrow 45$
Refinamento em F^2	Localização de átomo primário: métodos diretos de estrutura invariante
Matriz de mínimos quadrados: completa	Localização de átomo secundário: mapa de diferença de Fourier
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,038$	Localização de hidrogênio: inferido a partir dos átomos vizinhos
$wR(F^2) = 0,081$	Átomos de H tratados por mistura de refinamentos
	independentes e forçados
S = 1,24	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,P)^2 + 25,5935P]$
	onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
3912 reflexões	$(\Delta/\sigma)_{\rm max} = 0,008$
189 parâmetros	Δ _{max} = 1,14 e Å ⁻³
0 restrições	Δ _{min} = -2,31 e Å ⁻³

Tabela 3.5: Dados cristalográficos e estruturais do complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)].

Cada íon Eu³⁺ está coordenado por uma molécula de água e por seis grupos carboxilato, onde dois se ligam de modo quelato e quatro em ponte. Três destes grupos também se ligam a um íon Eu³⁺ vizinho e os outros três se ligam a outro íon Eu³⁺ na direção oposta e assim por diante, formando deste modo uma cadeia linear de unidades do complexo (**Figura 3.11a**). Traçando-se uma linha reta entre os íons Eu³⁺ consecutivos obtém-se um ângulo de 145.21°, de modo que os íons Eu³⁺ assumem posições alternadas, circundados pelos ligantes mpa⁻. As distâncias entre o íon Eu³⁺ e os átomos de oxigênio coordenados a ele são mostrados na **Tabela 3.6**, e os ângulos formados entre eles estão listados na **Tabela 3.7**.

Ligação	Distância (Å)
Eu1—O6 (COO ⁻)	2,365 (4)
Eu1—O1 ⁱ (COO ⁻)	2,393 (4)
Eu1—O7 (COO ⁻)	2,444 (4)
Eu1—O2 ⁱⁱ (COO ⁻)	2,463 (4)
Eu1—O3 (COO ⁻)	2,468 (4)
Eu1—O4 (H ₂ O)	2,470 (4)
Eu1—O1 (COO ⁻)	2,488 (3)
Eu1—O5 (COO ⁻)	2,509 (4)
Eu1—O2 (COO ⁻)	2,513 (4)

Tabela 3.6: Distâncias entre o íon Eu^{3+} e os átomos de oxigênio a ele coordenados no complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$.

ⁱ, ⁱⁱ: índices que diferenciam dois átomos equivalentes coordenados a um mesmo íon Eu³⁺ (ver numeração dos átomos na **Figura 3.10**).

Tabela 3.7: Ângulos entre o íon Eu^{3+} e os átomos de oxigênio da primeira esfera de coordenação no complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)].

Átomos	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo (°)
O6—Eu1—O1 ⁱ	73,81 (13)	O2 ⁱⁱ —Eu1—O1	68,42 (11)
O6—Eu1—O7	142,20 (13)	O3—Eu1—O1	52,05 (12)
O1 ⁱ —Eu1—O7	71,83 (13)	O4—Eu1—O1	72,46 (14)
O6—Eu1—O2 ⁱⁱ	139,32 (14)	O6—Eu1—O5	73,47 (14)
O1 ⁱ —Eu1—O2 ⁱⁱ	144,18 (14)	O1 ⁱ —Eu1—O5	117,38 (12)
O7—Eu1—O2 ⁱⁱ	72,40 (14)	O7—Eu1—O5	109,43 (14)
O6—Eu1—O3	76,82 (14)	O2 ⁱⁱ —Eu1—O5	73,70 (13)
O1 ⁱ —Eu1—O3	76,29 (13)	O3—Eu1—O5	141,25 (15)
O7—Eu1—O3	109,30 (15)	O4—Eu1—O5	74,75 (14)
O2 ⁱⁱ —Eu1—O3	117,73 (12)	O1—Eu1—O5	135,96 (12)
O6—Eu1—O4	77,54 (14)	O6—Eu1—O2	75,10 (14)
O1 ⁱ —Eu1—O4	143,17 (14)	O1 ⁱ —Eu1—O2	69,08 (11)
O7—Eu1—O4	140,23 (14)	O7—Eu1—O2	78,34 (13)
O2 ⁱⁱ —Eu1—O4	71,17 (15)	O2 ⁱⁱ —Eu1—O2	101,99 (11)
O3—Eu1—O4	75,01 (15)	O3—Eu1—O2	140,13 (12)
06—Eu1—O1	125,42 (13)	04—Eu1—O2	124,57 (14)
O1 ⁱ —Eu1—O1	106,49 (12)	01—Eu1—O2	157,98 (13)
O7—Eu1—O1	79,82 (12)	O5—Eu1—O2	51,62 (12)

ⁱ, ⁱⁱ: índices que diferenciam dois átomos equivalentes coordenados a um mesmo íon Eu³⁺ (ver numeração dos átomos na **Figura 3.10**).



Figura 3.11: Visualisações lateral (a) e longitudinal (b) da estrutura unidimensional do polímero de coordenação [Eu(mpa)₃(H₂O)], e o arranjo paralelo das estruturas (c). Os átomos de hidrogênio foram omitidos nas figuras (b) e (c) para melhor visualização.

A **Figura 3.11** mostra o modo como as unidades do complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$ se unem em uma única direção, formando um polímero de coordenação unidimensional ao longo do eixo cristalográfico b. Cada uma destas estruturas está circunvizinhada por outras seis (**Figura 3.11c**), todas alinhadas na mesma direção. Esta propagação das cadeias na direção b explica o crescimento preferencial do complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$ nesta mesma direção, conforme indicado pelo seu difratograma de raios X de pó (**Figura 3.9**).

3.3.5. Difração de raios X dos complexos [TR(tta)₃(H₂O)₂] e TMA[TR(tta)₃(L)] (L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻)

Os difratogramas de raios X de pó dos complexos precursores $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ (**Figura 3.12**) apresentam o mesmo padrão de difração, o que revela que são complexos isomórficos. Os complexos de íons TR³⁺com o ligante tta⁻ tendem a apresentar picos de difração menos intensos do que os de outros complexos β -dicetonatos, como o acetilacetonato (acac⁻) e dibenzoilmetanato (dbm⁻) (206).



Figura 3.12: Difração de raios X de pó dos complexos [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e [Gd(tta)₃(H₂O)₂].

Os complexos substituídos TMA[$Eu(tta)_3(L)$] constituem uma única série isomórfica, conforme pode ser observado pelos seus difratogramas de raios X (**Figuras 3.13** a **3.16**). A fase cristalina destes complexos é diferente da

apresentada pelo complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$. Os ângulos de difração apresentados pelos difratogramas dos complexos TMA[Eu(tta)_3(L)] são diferentes entre si, o que reflete diferenças entre os tamanhos das celas unitárias dos complexos. Uma vez que o contra-íon tetrametilamônio (TMA⁺) é o mesmo para todos os complexos, esta diferença de tamanho se deve ao volume do ligante funcionalizado coordenado ao íon Eu³⁺ em cada complexo. Este mesmo padrão é observado para os difratogramas dos complexos TMA[Gd(tta)_3(L)].



Figura 3. 13: Difração de raios X de pó dos complexos TMA[Eu(tta)₃(aaa)] e TMA[Gd(tta)₃(aaa)].



Figura 3. 14: Difração de raios X de pó dos complexos TMA[Eu(tta)₃(aba)] e TMA[Gd(tta)₃(aba)].



Figura 3. 15: Difração de raios X de pó dos complexos $TMA[Eu(tta)_3(mba)]$ e $TMA[Gd(tta)_3(mba)]$.



Figura 3. 16: Difração de raios X de pó dos complexos $TMA[Eu(tta)_3(mpa)]$ e $TMA[Gd(tta)_3(mpa)]$.

Compostos de íons TR^{3+} contendo o ligante tta⁻ são mais difíceis de terem suas estruturas cristalinas resolvidas por difração de raios X de monocristal em consequência do menor número de difrações e sua menor resolução em comparação com os complexos contendo outros ligantes β -dicetonatos (207), conforme comprovado pelo elevado erro acerca da determinação do grupo CF₃, devido à sua elevada anisotropia (208).

3.4. Análise termogravimétrica

Com o intuito de se determinar número de moléculas de água coordenadas nos complexos bem como suas estabilidades térmicas, todas as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (TG), acompanhada de sua respectiva análise térmica diferencial (DTA), que possibilitou a determinação das temperaturas de taxa máxima de desidratação e de decomposição de cada complexo, bem como as massas dos resíduos.

3.4.1. Análise termogravimétrica dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)]

As curvas termogravimétricas dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)] (**Figura 3.17**) apresentam perda de massa entre 2,77% e 4,77% até 180 °C, correspondentes à desidratação do complexo. No entanto, as respectivas curvas DTA não exibem nenhum evento térmico nesta faixa de temperatura, o que indica que a molécula de água presente nos complexos provavelmente estão ligadas aos grupos N-H dos ligantes aaa⁻ através de ligações de hidrogênio, uma vez que a temperatura final deste evento (180 °C) é bastante elevada para considerar a água simplesmente retida entre as unidades dos complexos. Entre 190 e 270 °C os complexos com os íons Eu³⁺ e Tb³⁺ (**Figura 3.17**) apresentam uma súbita e exotérmica perda de massa, relativa à decomposição do ligante. Após este evento há outros três eventos consecutivos de perda de massa também relativos à decomposição do ligante, cujas taxas máximas de liberação de calor, segundo a curva DTA, ocorrem por volta de 300, 450 e 570 °C.



Figura 3.17: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos $[TR(aaa)_3(H_2O)]$ e suas respectivas curvas DTA (---), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético.

No caso do complexo [Gd(aaa)₃(H₂O)] (**Figura 3.17**), o evento exotérmico mais intenso mostrado pela sua curva DTA é observado em 494 °C, que corresponde ao fim da decomposição do ligante. Após 750 °C as massas dos resíduos de decomposição dos complexos [Eu(aaa)₃(H₂O)] e [Tb(aaa)₃(H₂O)] estabilizaram com uma massa maior do que o esperado para os respectivos resíduos de óxidos de terras raras. A análise de difração de raios X de pó do resíduo do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] (**Anexo 2**) revelou que este era constituído de Eu₂O₃. No entanto, a massa final esperada para o resíduo de óxido de európio seria de 25,19 % da massa inicial. A maior massa observada do resíduo (35,40 %) se deveu, novamente, à mistura de carbonato e hidroxicarbonato presentes na amostra. A curva termogravimétrica da fração insolúvel do complexo [Tb(aaa)₃(H₂O)] em clorofórmio confirmou esta hipótese, pelo padrão de decomposição gradual até após 900 °C (**Anexo 3**).

3.4.2. Análise termogravimétrica dos complexos $[TR(aba)_3(L)]$ (L = H₂O, phen, dmf)

Diferentemente dos complexos $[TR(aaa)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.17**), as curvas termogravimétricas dos complexos precursores $[TR(aba)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.18**) apresentam pelo menos um evento endotérmico entre 130 e 200 °C, com taxa máxima entre 170 e 180 °C, relativo a uma perda de massa entre 3,54 e 4,80%. Este evento é atribuído à perda da molécula de água coordenada ao íon metálico. Este evento não é observado nas curvas de decomposição térmica dos complexos substituídos com o ligante 1,10-fenantrolina, $[TR(aba)_3(phen)]$ (**Figura 3.19**), para os quais o primeiro evento térmico só é observado a partir de 220 °C, correspondendo à decomposição dos ligantes.



Figura 3.18: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos [TR(aba)₃(H₂O)] e suas respectivas curvas DTA (---), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético.



Figura 3.19: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos [TR(aba)₃(phen)] e suas respectivas curvas DTA (---), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético.



Figura 3.20: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos [TR(aba)₃(dmf)] e suas respectivas curvas DTA (---), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético.

No caso dos complexos substituídos com o ligante N,N-dimetilformamida $[TR(aba)_3(dmf)]$ (**Figura 3.20**), a perda endotérmica do ligante dmf pode ser observada de 90 a 180 °C. A faixa de temperatura em que o complexo perde o ligante dmf é relativamente baixa, indicando que a ligação do oxigênio do ligante dmf com íon TR³⁺ é fraca quando comparada com outros complexos de íons TR³⁺ contendo ligantes amidas (209, 210).

A decomposição dos ligantes para os três complexos precursores $[TR(aba)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.18**), bem como para os complexos substituídos $[TR(aba)_3(phen)]$ (**Figura 3.19**) e $[TR(aba)_3(dmf)]$ (**Figura 3.20**), ocorre em um único evento exotérmico principal entre 300 e 575 °C. No caso dos complexos $[TR(aba)_3(phen)]$ (**Figura 3.19**) observa-se um ombro na primeira parte da decomposição do ligante, relativa à perda de cerca de 22% da massa inicial. Esta perda de massa corresponde à perda do ligante phen pelo complexo. Todos os complexos $[TR(aba)_3(L)]$ apresentam massa final do resíduo correspondente à formação dos seus respectivos óxidos. As diferentes escalas da curva DTA na **Figura 3.20** decorrem do uso de diferentes equipamentos para as análises.

3.4.3. Análise termogravimétrica dos complexos [TR(mba)₃(H₂O)]

Os complexos [TR(mba)₃(H₂O)] (**Figura 3.21**) apresentam, até 150 °C, um evento endotérmico relativo à perda de 3 a 4% de suas massas, que corresponde à molécula de água coordenada ao íon TR³⁺. A decomposição exotérmica do ligante mba⁻ ocorre, para os três complexos, entre 400 e 600 °C. A massa dos resíduos da decomposição dos complexos [TR(mba)₃(H₂O)] corresponde à formação dos seus respectivos oxisulfatos TR₂O₂(SO₄), confirmada pela difração de raios X de pó do resíduo da decomposição do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] (**Anexo 4**).



Figura 3.21: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ e suas respectivas curvas DTA (---), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético.

As curvas DTA dos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.21**) mostram que a temperatura da taxa máxima de decomposição de cada complexo aumenta em função da massa atômica do íon TR^{3+} de cada complexo, de acordo com a ordem $Eu^{3+} - Gd^{3+} - Tb^{3+}$. Isto ocorre porque o caráter duro dos íons TR^{3+} aumenta neste mesmo sentido, fazendo com que o caráter iônico das ligações $O-TR^{3+}$ também aumente, o que proporciona maior estabilidade térmica em função do aumento do número atômico do íon TR^{3+} . Embora não ocorra em todos os casos, esta mesma tendência é observada nas séries de complexos $[TR(aba)_3(phen)]$ (**Figura 3.19**) e $[TR(aba)_3(dmf)]$ (**Figura 3.20**).

3.4.4. Análise termogravimétrica dos complexos [TR(mpa)₃(H₂O)]

A curva DTA dos complexos [TR(mpa)₃(H₂O)] (**Figura 3.22**) apresentam um evento endotérmico bem definido entre 60 e 100 °C, com taxa máxima de decomposição em torno de 80 °C, acompanhado de uma diminuição de 3,5% da massa inicial da amostra, relativo à perda da molécula de água coordenada ao íon TR³⁺ no complexo. A decomposição do ligante mpa⁻ ocorre gradualmente, entre 170 e 700 °C para os três complexos deste grupo. Assim como observado para os complexos [TR(mba)₃(H₂O)] (**Figura 3.21**), o resíduo da decomposição dos complexos [TR(mpa)₃(H₂O)] gera seus respectivos oxisulfatos TR₂O₂(SO₄), conforme confirmado pela difração de raios X de pó do resíduo da decomposição do complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)] (**Anexo 5**).



Figura 3.22: Curvas termogravimétricas (—) dos complexos $[TR(mpa)_3(H_2O)]$ e suas respectivas curvas DTA (---), obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

A decomposição térmica de complexos de íons TR^{+3} com ligantes contendo enxofre tende a deixar resíduos na forma de óxidos contendo enxofre, por exemplo oxisulfatos $TR_2O_2(SO_4)$ e oxisulfetos TR_2O_2S . Dentre estes, os oxisulfatos tendem a ser mais estáveis termicamente sob atmosfera oxidante do que os oxisulfetos, por constituírem um estágio mais oxidado. Apesar de serem formados por um ligante relativamente simples, os complexos $[TR(mpa)_3(H_2O)]$ apresentam uma decomposição mais gradual do que os complexos descritos anteriormente.

Segundo a difração de raios X do complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$ (Figura 3.10) o íon Eu³⁺ apresenta uma molécula de água coordenada, onde o comprimento desta ligação é igual a 2,470 Å (Tabela 3.6), que é removida termicamente num evento de taxa máxima em 80 °C. A difração de raios X do complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] (Figura 3.6), que também apresenta uma molécula de água coordenada ao íon Eu^{3+} , revela que o comprimento da ligação $Eu^{3+} - O(H_2O)$ neste complexo é igual a 2,531 Å, apresentando taxa máxima de desidratação térmica a 170 °C. A diferença entre os comprimentos da ligação Eu³⁺ - O (H₂O) dos complexos $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$ e $[Eu(aba)_3(H_2O)]$ é de 2% e não justifica a grande diferença entre as temperaturas de desidratação mostradas por suas análises térmicas. Esta diferença pode ser justificada pela presença do grupo NH_2 coordenado ao íon Eu^{3+} no complexo [Eu(aba)₃(H₂O)], que estabiliza a molécula de água através da formação de ligação de hidrogênio, uma vez que a distância entre o átomo de oxigênio da molécula de água e o átomo de nitrogênio do grupo NH₂ coordenados ao mesmo íon Eu³⁺ é igual a 2,963 Å. Apesar de o complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)] apresentar comprimento da ligação Eu^{3+} – O (H₂O) menor, a ausência de ligação de hidrogênio que estabilize a molécula de água e o ordenamento unidimensional das unidades do complexo fazem com que a molécula de água seja termicamente eliminada a uma temperatura menor do que no caso do complexo [Eu(aba)₃(H₂O)].

3.4.5. Análise termogravimétrica dos complexos [TR(tta)₃(H₂O)₂] e TMA[TR(tta)₃(L)] (L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻)

A análise térmica do complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (**Figura 3.23**) apresenta um evento de perda de massa entre 70 e 120 °C relativo à perda das duas moléculas de água coordenadas ao íon Eu³⁺. A sua respectiva curva DTA distingue dois eventos endotérmicos nesta faixa de temperatura, com taxas máximas em 88 e 106 °C. A decomposição do ligante tta⁻ ocorre entre 180 e 550 °C em duas etapas exotérmicas principais, com taxas máximas de decomposição em 270 e 520 °C. A análise térmica do complexo análogo [Gd(tta)₃(H₂O)₂] (**Figura 3.23**) exibe os mesmos eventos térmicos em temperaturas semelhantes às observadas na curva do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].



Figura 3. 23: Curvas termogravimétricas e curvas DTA dos complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$, obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético.

Os complexos substituídos TMA[TR(tta)₃(L)] apresentaram perfis de decomposição térmica similares (**Figura 3.24** a **3.27**), independentemente do ligante funcionalizado utilizado. As curvas termogravimétricas mostram que os complexos não apresentam molécula de água coordenada ao íon TR³⁺, e os ligantes se decompõem em dois eventos exotérmicos principais, com taxas máximas em torno de 300 e 450 °C. Os resíduos de decomposição térmica dos complexos apresentaram massas entre 16% e 22% da massa inicial, que são condizentes com as estequiometrias propostas. As curvas DTA dos complexos funcionalizados TMA[TR(tta)₃(L)] (**Figura 3.24** a **3.27**) apresentaram um evento endotérmico acentuado entre 180 e 200 °C e não acompanhado de perda de massa. Este evento corresponde à temperatura de fusão dos complexos. Como os TMA[TR(tta)₃(L)] são isomórficos e apresentam parâmetros de rede e massa molecular próximos, suas temperaturas de fusão e decomposição tendem a ser similares.



Figura 3. 24: Curvas termogravimétricas e curvas DTA dos complexos TMA[Eu(tta)₃(aaa)] e TMA[Gd(tta)₃(aaa)], obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético.



Figura 3. 25: Curvas termogravimétricas e curvas DTA dos complexos TMA[Eu(tta)₃(aba)] e TMA[Gd(tta)₃(aba)], obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético.



Figura 3. 26: Curvas termogravimétricas e curvas DTA dos complexos TMA[Eu(tta)₃(mba)] e TMA[Gd(tta)₃(mba)], obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético.



Figura 3. 27: Curvas termogravimétricas e curvas DTA dos complexos TMA[Eu(tta)₃(mpa)] e TMA[Gd(tta)₃(mpa)], obtidas de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar sintético.

3.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada neste trabalho principalmente com o intuito de se avaliar com maior clareza os modos de coordenação dos ligantes aos íons TR^{3+} , bem como as diferenças entre os complexos de um mesmo grupo, como é o caso dos complexos [TR(aba)(L)] (L = phen, dmf) funcionalizados a partir dos respectivos complexos precursores [TR(aba)(H₂O)].

3.5.1. Espectros FTIR dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)]

Os espectros FTIR dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)] (**Figura 3.19**) são muito semelhantes entre si. É possível observar que as bandas de estiramento assimétrico (1725 cm⁻¹) e simétrico (1661 cm⁻¹) das carbonilas no espectro do ligante Haaa (211) sofrem um deslocamento para menores energias quando o ligante está coordenado ao metal no complexo (1626 e 1526 cm⁻¹ no caso do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)]). Isto evidencia a coordenação do ligante ao íon metálico através do grupo β -dicetonato, onde o carbono α se encontra desprotonado (212). Outra observação a ser feita é em relação à banda intensa atribuída ao estiramento da ligação O-H em cerca de 3350 cm⁻¹ nos espectros dos complexos, que encobre parcialmente as bandas de estiramento atribuídas às ligações C-H, observadas entre 3100 e 2900 cm⁻¹, e N-H, em 3425 cm⁻¹ no espectro do ligante Haaa (213). Isto é consequência da possível presença das moléculas de água tanto no KBr utilizado na preparação da pastilha quanto na estrutura do complexo (214).

O surgimento de uma banda na região de 400 cm⁻¹ nos espectros dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)] pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-TR (123). As bandas em 1079 e 999 cm⁻¹ são atribuídas às deformações das ligações C-H aromáticas no plano do anel, e as bandas em 755 e 1871 cm⁻¹ são atribuídas às deformações das ligações C-H aromáticas fora do plano do anel (215). Estas bandas não mudam sua posição espectral de modo significativo com a coordenação do ligante aos íons TR³⁺. Uma relação das bandas presentes nos espectros do ligante Haaa e nos espectros dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)] é mostrada na **Tabela 3.8**.



Figura 3.28: Espectro FTIR do ligante Haaa e dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)] em KBr.

Vibrações	Haaa	$[Eu(aaa)_3(H_2O)]$	[Gd(aaa) ₃ (H ₂ O)]	$[Tb(aaa)_3(H_2O)]$	Ref.
v _{N-H}	3425	3401	3401	3408	(213)
arom. v _{C-H}	3070	3058	3058	3058	(215)
alif. v _{C-H}	2983, 2953, 2924	2985, 2957, 2916	2984, 2952, 1916	2986, 2961, 2916	(215)
v _{C=O}	1725, 1661	1626, 1526	1641, 1525	1643, 1526	(212)
arom. v _{C-C}	1446	1434	1435	1435	(215)
v _{N-CO}	1314	1312	1313	1312	(213)
arom. σ_{C-H}	1079, 1003	1079, 999	1079, 999	1078, 999	(215)
arom. π_{C-H}	755 691	754, 692	754, 692	756, 692	(215)

Tabela 3.8: Principais bandas de absorção obervadas nos espectros do ligante Haaa e dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)] e suas atribuições.

A presença da banda atribuída ao estiramento assimétrico das carbonilas em 1725 cm⁻¹ no espectro do ligante Haaa é observada nos espectros dos complexos $[TR(aaa)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.28**) com pequena intensidade, indicando a presença de uma fração do ligante Haaa misturada aos complexos $[TR(aaa)_3(H_2O)]$. A formação de ligações de hidrogênio entre os grupos N–H do ligante Haaa pode ser apontada como responsável pela presença do ligante nas amostras, mesmo tendo sido submetidas à lavagem com água e solubilização fracionada em clorofórmio, conforme descrito na Seção 4.1 deste capítulo.

3.5.2. Espectros FTIR dos complexos [TR(aba)₃(L)]

Os espectros FTIR dos complexos [Eu(aba)₃(L)] (L = H₂O, phen, dmf) são apresentados na **Figura 3.29**, juntamente com os espectros do sal Na(aba) e dos ligantes phen, dmf. Os espectros dos complexos com os íons Gd^{3+} e Tb^{3+} são semelhantes aos respectivos espectros dos complexos [Eu(aba)₃(L)], sendo por isso mostrados no **Anexo 6**. A coordenação do ligante funcionalizado (phen ou dmf) ocorre através da substituição da molécula de água e do grupo NH₂ coordenados ao íon TR³⁺, devido à ligação mais fraca da água e do grupo NH₂ ao íon TR³⁺ em em comparação com os grupos carboxilato. Um outro efeito da coordenação de um dos grupos NH₂ ao íon Eu³⁺ no complexo precursor [Eu(aba)₃(H₂O)] é o surgimento de três bandas entre 3450 e 3330 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações N–H (212), quando se esperaria no máximo duas bandas de estiramento. Isto se deve à presença de dois grupos –NH₂ diferentes no complexo, onde um deles está coordenado ao íon Eu³⁺ e o outro não. Com a quebra da ligação entre o íon Eu³⁺ e o nitrogênio do grupo amino nos complexos substituídos com os ligantes phen e dmf observa-se, para estes complexos, apenas duas bandas nesta região, atribuídas também aos estiramentos da ligação N–H, uma vez que não há grupos –NH₂ coordenados ao íon Eu³⁺ nos complexos [Eu(aba)₃(phen)] e [Eu(aba)₃(dmf)]. Uma relação mais detalhada das bandas identificadas nos espectros da **Figura 3.29** é mostrada na **Tabela 3.9**.

As bandas atribuídas às vibrações do anel aromático do ligante aba⁻ aparecem praticamente inalteradas em todos os complexos, uma vez que a energia dos modos de vibração do anel pouco mudam com a coordenação dos grupos carboxilato ou amina. Entre elas podem-se destacar as mais facilmente identificáveis, que são a deformação das ligações C–H no plano (1180 a 1170 cm⁻¹) e fora do plano (800 a 780 cm⁻¹) do anel aromático (212).



Figura 3.29: Espectro FTIR do sal Na(aba), dos ligantes phen e dmf e dos complexos $[TR(aba)_3(L)]$ (L = H₂O, phen, dmf) em KBr.

Vibrações	Na(aba)	[Eu(aba) ₃ (H ₂ O)]	phen	[Eu(aba) ₃ (phen)]	dmf	[Eu(aba) ₃ (dmf)]	Ref.
v _{O-H}	3420	3288	-	-	-	-	(215)
v _{N-H}	-	3458, 3392, 3371	-	3420, 3340	-	3463, 3332	(212)
arom. v _{C-H}	2980	3063, 2997	3043, 2989	3060, 3001		3080, 3053	(215)
alif. v _{C-H}					2933, 2877	2959, 2933	(215)
v _{C=O}	-	-	-	-	1667	1657	(212)
V _{as(COO} -)	1617	1519, 1506	-	1514	-	1537	(216)
V _{sim(COO} -)	1456	1413	-	1410	-	1415	(216)
$\Delta v_{\rm COO}$ -	161	106, 93	-	104	-	122	(216)
V _{CAr-CAr}	1525, 1394	1504, 1394	1510, 1422	1514, 1427	-	1503, 1399	(215)
V _{CAr} -CAr	1608, 1591	1609, 1591	1622, 1589	1605, 1590	-	1607, 1592	(215)
arom. $\sigma_{C\text{-}H}$	1175	1178	-	1175	-	1178	(215)
arom. π_{C-H}	797	787	-	789	-	787	(215)
$\delta_{CAr\text{-}CAr}$	623, 498	623, 498	627, 449	629, 501	-	631, 507	(212)
v _{C-N}	1285	1292, 1269	-	1285	1256, 866	1308, 1252, 862	(212)
δ_{O-C-N}	-	-	-	-	663	631	(212)
$\delta_{H\text{-}N\text{-}H}$	1634	1627	-	1628	-	1627	(212)

Tabela 3. 9: Principais bandas obervadas nos espectros do sal Na(aba), dos ligantes phen e dmf e dos complexos [Eu(aba)₃(L)] (L = H₂O, phen, dmf) e suas atribuições.

Comparando-se o espectro FTIR do sal do ligante aminobenzoato, Na(mba), com os espectros dos complexos [Eu $(aba)_3(H_2O)$] nota-se que as bandas atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato apresentam-se energeticamente deslocadas. A banda de estiramento assimétrico se desdobra, devido aos dois modos de coordenação apresentados por este grupo no complexo $[Eu(aba)_3(H_2O)]$, que são ponte bidentada e quelato bidentado (216) (Figura 3.30), de acordo com a difração de raios X de monocristal deste complexo (Figura 3.6). Já nos espectros dos complexos funcionalizados [Eu(aba)₃(phen)] e [Eu(aba)₃(dmf)] estas bandas não apresentam desdobramentos distinguíveis, indicando que a coordenação dos carboxilatos nestes complexos ocorre apenas no modo quelato.



Figura 3.30: Modos de coordenação do grupo carboxilato presentes no complexo [Eu(aba)₃(H₂O)].

A coordenação do ligante dmf ao íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(aba)_3(dmf)]$ pode, em tese, se dar tanto através dos átomo de oxigênio da carbonila quanto através do nitrogênio do grupo amida, uma vez que ambos átomos apresentam pares de elétrons não-ligantes. Comparando-se a posição espectral da banda de estiramento da carbonila do ligante dmf no espectro do ligante puro com o espectro do complexo $[Eu(aba)_3(dmf)]$ (**Figura 3.29**) observa-se que a energia de estiramento da ligação C=O diminui com a coordenação. Este é um indicativo de que a coordenação deste ligante no complexo $[Eu(aba)_3(dmf)]$ se dá através do oxigênio, o que corrobora com dados sobre a determinação das posições teóricas dos orbitais de fronteira da molécula de dmf (217). Este modo de coordenação de ligantes amida a íons TR³⁺ em complexos é o mais comumente observado (210), uma vez que o átomo de oxigênio apresenta maior densidade eletrônica, favorecendo assim sua coordenação ao íon TR³⁺.

3.5.3. Espectros FTIR dos complexos [TR(mba)₃(H₂O)]

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ apresentam bandas de mesma energia e intensidades semelhantes entre si (**Figura 3.31**). As bandas relativas ao grupo COOH do ácido pmercaptobenzóico (estiramentos C=O em 1678 cm⁻¹ e C-OH em 1325 cm⁻¹; deformações do grupo C-O-H no plano em 1425 cm⁻¹ e fora do plano em 928 cm⁻¹) não são observadas nos espectros dos complexos, e surgem as bandas atribuídas ao grupo carboxilato, COO⁻ (estiramentos assimétrico e simétrico em 1549 cm⁻¹ e 1411 cm⁻¹, respectivamente). A banda larga centrada em 3450 cm⁻¹ nos espectros dos complexos [TR(mba)₃(H₂O)] indica que há moléculas de água em suas estruturas, conforme indicado pelas suas curvas termogravimétricas (**Figura 3.21**).

O estiramento da ligação S-H do ligante p-mercaptobenzoato apresenta baixa intensidade e é observada em 2539 cm⁻¹ (215) no espectro do sal de sódio do ligante, Na(mba), e em 2565 cm⁻¹ no espectro do complexo com o íon Eu³⁺. As principais bandas atribuídas aos modos vibracionais do anel aromático (estiramentos C-C em 1594 e 1493 cm⁻¹, e deformações C-H em 1182, 1097 e 1016 cm⁻¹), bem como a banda atribuída ao estiramento da ligação C-S (entre 548 e 513 cm⁻¹) permanecem praticamente inalteradas em todos os espectros mostrados na **Figura 3.31** (212).



Figura 3. 31: Espectros FTIR do ligante Hmba, do sal Na(mba) e dos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ em KBr.

As bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato no espectro do sal Na(mba) apresentam diferença de energia igual a 145 cm⁻¹ (**Tabela 3.10**). A diferença de energia entre as mesmas bandas nos espectros dos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ varia entre 113 e 105 cm⁻¹. A diminuição desta diferença de energia é um indicativo de que os átomos de oxigênio do grupo COO⁻ nos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ estão coordenados ao mesmo íon TR^{3+} , portanto, apresentam coordenação do tipo quelato nestes complexos (216).

Vibrações	Hmba	Namba	$[Eu(mba)_3(H_2O)]$	$[Gd(mba)_3(H_2O)]$	$[Tb(mba)_3(H_2O)]$	Ref.
v _{O-H}	3450	3400	3435	3430	3425	(215)
v _{S-H}	-	2559	2565	2563	2563	(215)
Dímero - ác.	2676, 2562	-	-	-	-	(215)
v _{C=O}	1678	-	-	-	-	(212)
v _{C-OH}	1325	-	-	-	-	(215)
V _{as(COO} -)	-	1549	1527	1528	1520	(216)
V _{sim} (COO ⁻)	-	1404	1414	1414	1415	(216)
Δv_{COO} -	-	145	113	114	105	(216)
σ _{С-О-Н}	1425	-	-	-	-	(215)
π С-О -Н	928	-	-	-	-	(215)
arom. σ_{C-H}	1182	1182	1182	1182	1182	(215)
arom. π_{C-H}	758	775	773	773	773	(215)
V _{CAr-CAr}	1594, 1493	1593, 1464	1590, 1493	1590, 1493	1593, 1490	(212)
δ _{CAr-Car}	1097, 1016	1109, 1014	1101, 1012	1101, 1014	1101, 1014	(212)
δ_{S-H}	-	700-500	800-500	800-500	800-500	(212)
v _{C-S}	548	513	530	530	530	(212)

Tabela 3.10: Principais bandas de absorção obervadas nos espectros do ligante Hmba, de seu sal iônico Na(mba) e dos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ e suas atribuições.
3.5.4. Espectros FTIR dos complexos [TR(mpa)₃(H₂O)]

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos $[TR(mpa)_3(H_2O)]$ são similares entre si, tanto em relação à intensidade quanto à posição de todas as suas bandas (**Figura 3.32**). Tanto os espectros dos complexos quanto o espectro do sal Na(mpa) não apresentam as bandas características de ácido carboxílico presentes no espectro do ligante, entre elas as bandas em 2664 e 2570 cm⁻¹ atribuídas respectivamente aos estiramentos assimétrico e simétrico do dímero ácido, o estiramento da carbonila (1713 cm⁻¹) e deformação fora do plano da hidroxila (930 cm⁻¹).

Outra importante informação espectral é a presença da banda de estiramento S-H (215), que só aparece com intensidade distinguível nos espectros $[TR(mpa)_3(H_2O)]$, e se apresenta desdobrada (2565 e 2552 cm⁻¹), o que indica que há pelo menos duas interações diferentes envolvendo os grupos S-H no complexo sólido. De acordo com a difratometria de raios X de monocristal do complexo $[TR(mpa)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.10**), as posições das unidades consecutivas do complexo se apresentam alternadas, fazendo com que os ligantes mpa⁻ apresentem duas orientações diferentes. Cada átomo de enxofre está ladeado por outros dois, a distâncias de 3,7350 e 4,0993 Å (**Figura 3.33**), levando ao desdobramento da banda de estiramento S-H observada no espectro FTIR do complexo (**Figura 3.32**). As principais bandas de absorção vibracional do ligante Hmpa e dos complexos $[TR(mpa)_3(H_2O)]$ estão reunidas na **Tabela 3.11**.



Figura 3.32: Espectro FTIR do ligante Haba, do seu sal Na(mpa) e dos complexos $[TR(mpa)_3(H_2O)]$ em KBr.



Figura 3. 33: Disposição especial dos átomos de enxofre no complexo [Eu(mba)₃(H₂O)].

Tabela 3.11: Principais bandas de absorção	o obervadas nos espectros do ligante	Hmba, de seu sal
iônico Na(mba) e dos complexos [TR(mpa)) ₃ (H ₂ O)] e suas atribuições.	

Vibrações	Hmpa	Nampa	[Eu(mpa) ₃ (H ₂ O)]	$[Gd(mpa)_3(H_2O)]$	$[Tb(mpa)_3(H_2O)]$	Ref.
v _{O-H}	3080	3360	3470, 3160	3470, 3160	3470, 3190	(215)
v _{C-H}	2947	2921, 2912	2942 ,2929	2942,2929	2942,2929	(215)
v _{S-H}	-	-	2565, 2552	2565, 2552	2565, 2552	(215)
Dímero - ác.	2664, 2570	-	-	-	-	(215)
v _{C=O}	1713	-	-	-	-	(212)
v _{C-OH}	1250	-	-	-	-	(216)
V _{as(COO} -)	-	1548	1574, 1554	1576, 1552	1577, 1553	(216)
V _{sim(COO} -)	-	1431	1428	1432	1431	(216)
$\Delta v_{\rm COO}$ -	-	117	146, 126	144, 120	146, 122	(215)
σ _{C-O-H}	1415	-	-	-	-	(215)
$\pi_{ ext{C-O-H}}$	930	-	-	-	-	(215)
v _(C-S)	646	675	690	690	690	(212)

O espectro do complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.32**) exibe a banda de estiramento simétrico (1428 cm⁻¹) do grupo carboxilato na mesma energia que a mesma banda do espectro do sal iônico Na(mpa), e a banda de estiramento assimétrico (1574 e 1554 cm⁻¹) aparece desdobrada, com intensidades máximas

igual e maior do que a mesma banda do sal Na(mpa). Este dado corrobora com o resultado apresentado pelo difratograma de monocristal (**Figura 3.10**), que mostra que os grupos carboxilato se coordenam ao íon Eu^{3+} de dois modos: ponte bidentada e quelato em ponte (216) (**Figura 3.34**).



Figura 3.34: Modos de coordenação do grupo carboxilato presentes no complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$.

3.5.5. Espectros FTIR dos complexos [TR(tta)₃(H₂O)₂] e TMA[TR(tta)₃(L)] (L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻)

No espectro FTIR do ligante Htta (**Figura 3.35**) é possível identificar as principais bandas vibracionais do ligante, entre elas as bandas de estiramento assimétrico (1655 cm⁻¹) e simétrico (1585 cm⁻¹) dos grupos C=O. Estas bandas aparecem deslocadas para regiões de menores energias (1605 e 1543 cm⁻¹, respectivamente) no espectro do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂]. Esta diminuição de energia se deve à diminuição da ordem de ligação devido à coordenação do ligante ao íon metálico através do grupo β -dicetonato. O desdobramento da banda de estiramento assimétrico das carbonilas no espectro do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] se deve a uma assimetria entre as coordenação do ligante sta⁻ ao íon Eu³⁺, onde um dos anéis formados pela coordenação do ligante ao íon Eu³⁺ se apresenta ligeiramente torcido (207), apresentando por isso uma diferente energia de estiramento da banda C=O.



Figura 3.35: Espectros FTIR do ligante Htta e dos complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e TMA $[Eu(tta)_3(L)]$ (L = aaa⁻, aba⁻, mpa⁻) em KBr.

Algumas bandas dos ligantes funcionalizados aparecem sobrepostas a bandas apresentadas pelo ligante tta⁻. A banda de estiramento C-N do grupo amida (215) do ligante aaa⁻ no espectro do complexo TMA[Eu(tta)₃(aaa)] coincide com a banda de estiramento C=C do ligante tta⁻ (**Tabela 3.12**) em 1304 cm⁻¹ (212). Em 750 cm⁻¹ coincidem as bandas de deformação das ligações C-H dos ligantes, aaa⁻, aba⁻, e mba⁻ (218) com a banda atribuída à torção do anel tiofeno do ligante tta⁻.

L Vibrações Htta $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ Ref. aaa aba mba mpa (215) 3113 3115 3042 3040 3042 3042 arom. v_{C-H} (215)alif. v_{C-H} 2922 2932 2930 2928 2920 2928 (212)1655 1605 1609 1607 1609 1607 Vas(C=O) (212)1539 1541 1541 1585 1543 1541 V_{sim(C=O)} (212)1639 1641 1637 ---Vas(COO⁻) (212)1487 1483 1485 V_{sim(COO}-) (215)1408, 1313 1412, 1302 1414, 1304 1414, 1304 1414, 1304 1414.1304 V_{C=C} (212)1196 1196 1198 1192 1196 1196 VC-F (212)1149, 1128 1149, 1129 1149, 1128 1148, 1130 1147 1138 VC-C (218)949, 933, 860 arom. σ_{C-H} 905,860 933,860 949, 933, 858 949, 933, 860 949, 933, 860 (218)748, 708 748, 709 748, 708 748, 714 746, 733 735, 714 arom. π_{C-H}

Tabela 3.12: Principais bandas de absorção obervadas nos espectros do ligante Htta, do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e dos complexos $[Eu(tta)_3(L)]$ (L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻).

Os espectros FTIR dos complexos substituídos TMA[Eu(tta)₃(L)] (Figura 3.35) apresentam muitas semelhanças entre si devido ao fato de todos eles apresentarem três ligantes tta⁻ coordenados ao íon Eu³⁺, além do mesmo contra-íon diferenças FTIR TMA⁻. As principais dos espectros dos complexos funcionalizados $TMA[Eu(tta)_3(L)]$ relação complexo em ao precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂] são o desaparecimento do desdobramento da banda de estiramento assimétrico das carbonilas do ligante tta, indicando que nos complexos

substituídos os ligantes apresentam coordenação de mesma energia. Outra diferença a ser ressaltada é o aparecimento das bandas entre 1637 e 1641 cm⁻¹ e entre 1569 e 1574 cm⁻¹, atribuídas respectivamente aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos carboxilato dos ligantes funcionalizados presentes nos complexos TMA[Eu(tta)₃(aba)], TMA[Eu(tta)₃(mba)] e TMA[Eu(tta)₃(mpa)].

Os espectros FTIR dos complexos análogos com o íon Gd^{3+} apresentam as mesmas bandas de absorção descritas paras os complexos com o íon Eu^{3+} . Por este motivo, os espectros dos complexos $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ e TMA $[Gd(tta)_3(L)]$ são mostrados no **Anexo 7**.

Capítulo 4 Espectroscopia eletrônica dos complexos

Neste capítulo são discutidas em detalhes as propriedades fotoluminescentes dos complexos precursores e dos complexos funcionalizados. Os efeitos da substituição dos ligantes sobre a fotoluminescência e sobre o tempo de vida dos níveis emissores também são investigados, assim como sua relação com a energia do estado tripleto. Por fim são discutidos os parâmetros de Judd-Ofelt e os valores de eficiência e rendimento quânticos em função dos coeficientes de emissão espontânea, simetria ao redor do íon emissor e valores de polarizabilidade e de fator de carga dos átomos coordenantes.

4.1. Espectroscopia de fotoluminescência dos complexos

Conforme descrito na sessão 1.5 do Capítulo 1, a determinação das propriedades fotoluminescentes dos complexos com o íon Gd³⁺ tem por fim obter informações sobre as propriedades eletrônicas do ligante, uma vez que não se observa transferência de energia ligante-metal nestes complexos. Alguns dados como a energia do estado excitado de mais baixa energia e as regiões espectrais de excitação e de emissão dos ligantes nos complexos com o íon Gd³⁺ tornam mais precisa a discussão e a determinação de mecanismos envolvidos na fotoluminescência dos complexos com os íons Eu³⁺ e Tb³⁺. As propriedades fotoluminescentes de cada complexo (espectros de excitação, de emissão e as curvas de decaimento do nível emissor) são comparadas com as dos seus complexos análogos com outros íons TR³⁺ e com os outros complexos contendo o mesmo íon.

4.1.1. Fotoluminescência dos complexos [TR(aaa)₃(H₂O)]

A coordenação do ligante acetoacetanilida (Haaa) aos íons TR^{3+} , conforme discutido no Capítulo 3, se dá através dos átomos de oxigênio do grupo β dicetonato, acompanhada da desprotonação do carbono α . A primeira esfera de coordenação do íon TR^{3+} é completada por uma molécula de água, conforme mostrado na otimização da geometria do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] através do método semi-empírico e parametrizações SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009 (**Figua 4.1**). Esta molécula de água também apresenta ligação de hidrogênio com o grupo N–H do ligante aaa⁻ coordenado ao mesmo íon Eu³⁺. A presença desta ligação de hidrogênio foi deduzida a partir da curva termogravimétrica do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] (**Figura 3.17**) e da distância OH…N igual a 3,258Å, obtida a partir da otimização computacional (**Figua 4.1**).



Figura 4. 1: Estrutura espacial do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] obtida através do método semiempírico e parametrizações SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009.

4.1.1.1. [Gd(aaa)₃(H₂O)]

O espectro de excitação do complexo $[Gd(aaa)_3(H_2O)]$ a 77 K (**Figura 4.2**), obtido monitorando-se o comprimento de onda de máxima intensidade de emissão $(\lambda_{em} = 440 \text{ nm})$, exibe duas bandas de excitação, oriundas do estado fundamental S₀ do ligante, populando os estados excitados de mesma multiplicidade S_n. A banda de excitação mais intensa do complexo, com máximo em 325 nm, pode ser atribuída à transição mais energética S₀ \rightarrow S₂, e a banda entre 350 e 400 nm pode ser atribuída à transição S₀ \rightarrow S₁. O espectro de excitação do complexo $[Gd(aaa)_3(H_2O)]$ (**Figura 4.2**) obtido a 300 K ($\lambda_{em} = 470$ nm) apresenta inversão de intensidade entre estas bandas de excitação em comparação com o espectro obtido a 300 K, mostrando que a intensidade relativa entre elas depende diretamente da temperatura, uma vez que os níveis vibracionais de maior energia de cada estado são populados diferentemente, o que interfere diretamente no processo de conversão interna entre os estados S₂ e S₁.



Figura 4. 2: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(aaa)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 440$ nm; $\lambda_{ex} = 325$ nm) e a 300 K ($\lambda_{em} = 475$ nm; $\lambda_{ex} = 380$ nm).

No espectro de emissão do complexo [Gd(aaa)₃(H₂O)] a 77 K (**Figura 4.2**), obtido monitorando-se o comprimento de onda de máxima intensidade de excitação ($\lambda_{ex} = 325$ nm), se observa uma única banda de emissão entre 400 e 600 nm. Para determinar apropriadamente a natureza desta banda de emissão (fluorescência ou fosforescência) foi realizada uma análise de espectroscopia de

emissão resolvida no tempo do complexo $[Gd(aaa)_3(H_2O)]$ a 77 K (**Figura 4.3**), utilizando *delay* entre 0,07 e 0,21 ms, onde se observa a evolução das intensidades das bandas de emissão em função do tempo.



Figura 4. 3: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(aaa)₃(H₂O)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 325 nm) no intervalo de 0,07 a 0,21 ms.

Na **Figura 4.3** o espectro de emissão do complexo $[Gd(aaa)_3(H_2O)]$ obtido com o menor atraso entre a excitação e a detecção da emissão, 0,06933 ms, apresenta duas bandas distintas, uma no intervalo de 340 a 400 nm e outra entre 400 e 500 nm. A banda na região de maior energia desaparece após 0,10 ms. A diferença em função do tempo das duas transições envolvidas permite concluir que a banda na região de maior energia corresponde à transição $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescência) e a banda na região de menor energia corresponde à transição $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescência). A diferença entre os tempos de vida destas transições reside no fato de que a fluorescência é uma transição permitida por spin ($\Delta S = 0$), enquanto a fosforescência é proibida por esta mesma regra de seleção (219). A banda de fosforescência apresenta desdobramento, que provavelmente se deve às transições entre os diferentes níveis vibracionsis dos estados eletrônicos do ligante.

A medida da energia do estado emissor do ligante (normalmente o estado tripleto T_1) nos complexos com o íon Gd^{3+} corresponde à transição radiativa entre o nível de menor energia do estado excitado de menor energia e o nível de mais baixa energia do estado fundamental. Esta transição é chamada de 0-0 fônon, e corresponde à intersecção entre a abcissa e a reta tangente à "subida" da banda de fosforescência no espectro de emissão do complexo. Para determinar esta energia, obtém-se o espectro de emissão do complexo em baixa temperatura (77 K), a fim de diminuir alargamentos devidos a contribuições vibrônicas e manter mais populados os níveis vibracionais de menor energia do estado emissor. Portanto, extrapolando-se uma reta tangente ao ponto de inflexão da extremidade de maior energia da banda $T_1 \rightarrow S_0$ até a abcissa obtém-se o valor da energia do estado emissor T₁ que, no caso do complexo [Gd(aaa)₃(H₂O)], é igual a 25200 cm⁻¹. As medidas da energia do estado T₁ tomadas em dez espectros de emissão obtidos em tempos de detecção diferentes apresentaram variação máxima de \pm 30 cm⁻¹. Esta mesma variação máxima entre as medidas de espectros de um mesmo complexo também foi observada para os demais complexos, de modo que os valores de energias dos estados T₁ mostrados correspondem ao valor médio determinado.

4.1.1.2. [Tb(aaa)₃(H₂O)]

Os espectros de excitação do complexo [Tb(aaa)₃(H₂O)], tanto a 77 K quanto a 300 K (**Figura 4.4**), apresentam perfis espectrais similares, evidenciando que a temperatura tem pouca influência na excitação eletrônica $S_0 \rightarrow S_n$ do ligante no complexo. A banda de excitação, com máximo em 340 nm, é semelhante à banda do espectro de excitação obtido a 77 K do complexo [Gd(aaa)₃(H₂O)] (**Figura 4.2**), evidenciando que a emissão do íon Tb³⁺ nestas condições ocorre principalmente através da excitação do ligante.



Figura 4. 4: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Tb(aaa)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 544 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$).

Os espectros de emissão do complexo [Tb(aaa)₃(H₂O)] (**Figura 4.4**), obtidos a 77 e 300 K, exibem apenas as bandas de emissão ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (0 < J < 6) características do íon Tb³⁺. A banda larga típica da emissão do ligante, observada no espectro de emissão do complexo [Gd(aaa)₃(H₂O)] (**Figura 4.2**) e que é atribuída à transição $T_1 \rightarrow S_0$, não é observada nos espectros de emissão do complexo análogo com o íon Tb³⁺ (**Figura 4.4**) devido à transferência de energia ligante-metal neste complexo. As bandas de emissão ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Tb³⁺ apresentam poucos desdobramentos, mesmo no espectro obtido a 77 K. Isto se deve principalmente a dois motivos: (i) o nível emissor 5D_4 apresenta degenerescência (2*J* + 1) máxima igual a nove, de modo que os subníveis M_j são energeticamente muito próximos; (ii) há a possibilidade de haver pequenas variações nas distâncias de ligação TR–O no complexo e, consequentemente, distorções na coordenação dos ligantes aos íons Tb³⁺, levando a mudanças na energia dos subníveis envolvidos nas transições.

Com base na análise dos espectros de excitação e de emissão do complexo $[Tb(aaa)_3(H_2O)]$ obtidos a 77 e a 300 K (**Figura 4.4**) é possível propor um mecanismo no qual a luminescência deste complexo ocorre: (i) absorção da radiação incidente, por parte do ligante, através da transição $S_0 \rightarrow S_2$; (ii) conversão interna do estado S_2 para o estado S_1 de mesma multiplicidade e menor energia; (iii) cruzamento intersistemas entre os estados S_1 e T_1 ; (iv) transferência de energia ligante–metal do estado T_1 do ligante para o nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} ; (v) emissão do íon Tb^{3+} através das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$. Este mecanismo foi proposto por Kleinerman (77).

As curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb ${}^{3+}$ no complexo [Tb(aaa)₃(H₂O)] obtidas a 77 e a 300 K obtidas monitorando-se os comprimentos de onda máximos de excitação e de emissão, são mostrados na **Figura 4.5**. As duas curvas podem ser ajustadas por decaimentos exponenciais de primeira ordem, indicando que o nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb ${}^{3+}$ apresenta um único tempo de vida,

com valor de 0,97 ms a 77 K e de 0,94 ms a 300 K, o que indica que os íons Tb^{3+} no complexo se localizam em ambientes químicos semelhantes. A independência do tempo de vida da emissão do íon Tb^{3+} em função da temperatura sugere que seu nível emissor ${}^{5}\text{D}_{4}$ não é despopulado por rotas de decaimento não radiativo, como por exemplo acoplamento vibrônico.



Figura 4. 5: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb^{3+} no complexo $[Tb(aaa)_{3}(H_{2}O)]$ monitorando-se a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

4.1.1.3. [Eu(aaa)₃(H₂O)]

O espectro de excitação do complexo $[Eu(aaa)_3(H_2O)]$ obtido a 77 K (**Figura 4.6**) apresenta as bandas de excitação $S_0 \rightarrow S_n$ do ligante com intensidades similares às intensidades das bandas de excitação do íon Eu^{3+} . Como a absortividade molar dos íons TR³⁺ são baixas (22, 23), conclui-se que as bandas de excitação do ligante apresentam intensidades relativamente baixas.



Figura 4. 6: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 614 \text{ nm}$; $\lambda_{ex} = 463 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$; $\lambda_{ex} = 464 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ($\lambda_{ex} = 463 \text{ nm}$) obtido a 77 K.

O espectro de excitação obtido a 300 K do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] (**Figura 4.6**) mostra que, a esta temperatura, o ligante apresenta contribuição muito menor para a emissão do íon Eu³⁺ do que a 77 K. A considerável diferença de energia entre o estado T₁ do ligante e o nível emissor ⁵D₀ do íon Eu³⁺ (8000 cm⁻¹) faz com que a transferência de energia ligante–metal não seja eficiente no complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] a 300 K, de modo que a excitação do ligante não contribui para a emissão do íon Eu³⁺ nesta temperatura. Esta diferença de intensidades nas bandas de excitação S₀→S_n ocorre porque, a 300 K, permanecem populados os níveis vibracionais de maior energia dos estados excitados S_n do ligante, de modo que não transferem a energia eficientemente para o estado T₁ (**Figura 4.7**). No caso do complexo [Tb(mba)₃(H₂O)], a presença da banda de excitação do ligante com intensidade considerável nos espectros de excitação a 77 K e a 300 K (**Figura 4.4**) sugerem que, neste caso, pode haver transferência de energia do estado S_1 do ligante para o nível emissor 5D_4 . Pelo contrário, a 77 K os níveis vibracionais de menor energia dos estados excitados S_n do ligante são populados, transferindo então a energia ao estado T_1 e, consequentemente, ao íon Eu^{3+} . Por outro lado, também deve ser salientada a possibilidade de transferência de energia dos estados S_1 ou T_1 do ligante para os níveis 5D_J de maior energia do íon Eu^{3+} , que são energeticamente mais próximos (60).



Figura 4. 7: Diagrama esquemático de energia proposto para a intersecção dos estados excitados $S_1 e T_1$ do ligante no complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)].

Os espectros de emissão do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)], obtidos tanto a 77 K como a 300 K (**Figura 4.6**), apresentam somente as transições ${}^{5}D_{0}\rightarrow {}^{7}F_{J}$ características do íon Eu³⁺ (0 < J < 6). A transição ${}^{5}D_{0}\rightarrow {}^{7}F_{0}$ é sempre não degenerada para qualquer grupo pontual em que o íon Eu³⁺ esteja localizado, já que tanto o nível inicial ${}^{5}D_{0}$ quanto o final ${}^{7}F_{0}$ são não degenerados (2*J* + 1 = 1). Desta forma, esta transição pode indicar a presença de sítios de simetria distintas em que o íon Eu³⁺ esteja localizado. O detalhe na **Figura 4.6** mostra que a transição ${}^{5}D_{0}\rightarrow {}^{7}F_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] a 77 K não apresenta desdobramento, indicando que o íon Eu³⁺ no complexo está localizado em sítios de simetria semelhantes. A largura à meia altura desta banda é igual a 30,4 cm⁻¹, o que sugere, segundo (5), pequenas distorções na simetria ao redor do íon Eu³⁺, no entanto sem mudar o grupo pontual.

As curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo Eu(aaa)₃(H₂O)], obtidas a 77 K e a 300 K (**Figura 4.8**) mostram considerável variação no tempo de vida da emissão em função da temperatura. Isto ocorre porque as contribuições vibracionais constituem uma eficiente rota de supressão da luminescência, uma vez que o nível emissor ${}^{5}D_{0}$ decai não radiativamente por acoplamento com os osciladores O–H da molécula de água presente no complexo e N–H presente no ligante aaa⁻. Enquanto que a presença destas rotas de supressão de emissão em função do aumento de temperatura pode ser constatada pela acentuada diminuição do tempo de vida da emissão linearizada do complexo a 77 K confirma que o complexo apresenta um único tempo de vida, o que corrobora com a presença de sítios de simetria semelhantes onde o íon Eu³⁺ está localizado (detalhe na **Figura 4.6**).

De acordo com Carnall e coautores (13), a constante de decaimento não radiativo W_{nr} relativa ao acoplamento entre os níveis eletrônicos do íon Eu³⁺ e os modos vibracionais da molécula de água (220) apresenta uma relação diretamente proporcional com a temperatura segundo a equação

$$W_{nr} = C e^{\alpha |\Delta E|} \left(1 - e^{\frac{-\hbar \varpi_i}{KT}} \right)^{-\frac{|\Delta E|}{\hbar \varpi_i}}$$

onde $\hbar \varpi_i$ é a frequência vibracional, $|\Delta E|$ é a diferença de energia entre os estados inicial e final do íon Eu³⁺, *T* é a temperatura absoluta e *C* e α são parâmetros que

dependem das características do ambiente ao redor do íon metálico, e não do próprio íon. Deste modo, o aumento da temperatura implica no aumento de W_{nr} , que se verifica na diminuição da população do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺, diminuindo assim o tempo de vida da emissão em função do aumento da temperatura.



Figura 4. 8: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] monitorando-se a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 463$ nm, $\lambda_{em} = 614$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 464$ nm, $\lambda_{em} = 611$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

4.1.2. Fotoluminescência dos complexos $[TR(aba)_3(L)]$ (L = H₂O, phen, dmf)

O grupo carboxilato do ligante p-aminobenzoato aba^- se coordena ao íon Eu^{3+} de dois modos distintos no complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] (**Figura 3.6**), que são ponte bidentada e quelato bidentado (216). Além do grupo carboxilato, se

coordenam ao íon Eu^{3+} o nitrogênio do grupo amino do ligante aba⁻ e uma molécula de água. O ligante 1,10-fenantrolina (phen), ao se coordenar ao íon Eu^{3+} , promove a saída do grupo amino do ligante aba⁻ e da molécula de água, para formar o complexo [Eu(aba)₃(phen)] (**Figura 4.9a**).



Figura 4. 9: Estruturas espaciais dos complexos [Eu(aba)₃(phen)] (a) e [Eu(aba)₃(dmf)] (b) obtidas através do método semi-empírico e parametrizações SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009.

De modo análogo, a coordenação do ligante N,N-dimetilformamida (dmf) ao íon Eu^{3+} para formar o complexo [$Eu(aba)_3(dmf)$] (**Figura 4.9b**), promove a descoordenação grupo amino e da molécula de água. Tanto no caso da síntese do complexo [$Eu(aba)_3(phen)$] como na síntese do complexo [$Eu(aba)_3(dmf)$] há o rompimento a cadeia bidimensional do polímero de coordenação precursor [$Eu(aba)_3(H_2O)$], de modo que os complexos funcionalizados formados se encontram na forma de monômeros.

4.1.2.1. [Gd(aba)₃(L)] (L = H₂O, phen, dmf)

O espectro de excitação do complexo precursor $[Gd(aba)_3(H_2O)]$ obtido a 77 K (**Figura 4.10**) mostra que o complexo apresenta excitação do ligante na faixa espectral entre 240 e 350 nm. O espectro de excitação obtido a 77 K do complexo funcionalizado $[Gd(aba)_3(phen)]$ (**Figura 4.11**) apresenta excitação na faixa espectral de 300 a 400 nm. Esta variação na região de excitação entre os espectros dos dois complexos se deve à presença do ligante phen, que é uma molécula com conjugação eletrônica maior do que a do ligante aba⁻, levando à diminuição da energia dos estados excitados. Este deslocamento para menores energias não é observado no espectro de excitação obtido a 77 K do complexo funcionalizado [Gd(aba)_3(dmf)] (**Figura 4.12**), uma vez que o ligante dmf não fornece a mesma estabilização de energia que o ligante phen.



Figura 4. 10: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(aba)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 425$ nm; $\lambda_{ex} = 330$ nm) e a 300 K ($\lambda_{em} = 460$ nm; $\lambda_{ex} = 350$ nm).



Figura 4. 11: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(aba)₃(phen)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$; $\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 400 \text{ nm}$; $\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$).



Figura 4. 12: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(aba)₃(dmf)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 440 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 420 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$).

Os espectros de excitação dos complexos $[Gd(aba)_3(L)]$ (L = H₂O, phen, dmf) apresentam variações nas intensidades relativas entre as bandas de excitação do ligante em função da temperatura, uma vez que a população dos níveis excitados de cada estado eletrônico varia em função da energia térmica do sistema. Isto interfere nos mecanismos não radiativos de conversão interna e cruzamento intersistemas (219). As variações das intensidades das bandas nos espectros de excitação do complexo [Gd(aba)₃(H₂O)] (**Figura 4.10**) sugerem que o diagrama de energia para os estados excitados do ligante neste complexo são semelhantes ao proposto para o complexo [Gd(aaa)₃(H₂O)] (**Figura 4.7**), uma vez que a elevação da temperatura diminui a transferência de energia para o estado T₁ do ligante, fazendo com que a 300 K a banda de excitação S₀ \rightarrow S₁ se destaque por apresentar, a esta temperatura, cruzamento intersistemas entre os estados S₁ e T₁.

A comparação entre os espectros de emissão a 77 K dos complexos $[Gd(aba)_3(L)]$ (**Figuras 4.10** a **4.12**) mostra que a substituição da molécula de água do complexo precursor $[Gd(aba)_3(H_2O)]$ pelo ligante phen no complexo funcionalizado $[Gd(aba)_3(phen)]$ levou ao deslocamento do início da banda de fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$ de 414 nm no complexo precursor $[Gd(aba)_3(H_2O)]$ para 424 nm no complexo funcionalizado $[Gd(aba)_3(dmf)]$ apresenta início da banda $T_1 \rightarrow S_0$ em 403 nm. Assim, o complexo precursor apresenta energia do estado T_1 com valor intermediário entre as respectivas energias dos complexos substituídos. Isto mostra como a escolha dos ligantes coordenados ao íon TR³⁺ determina e energia do nível emissor dos complexos de Gd³⁺. Os espectros de emissão do complexo [Gd(aba)(phen)] (**Figura 4.11**) mostram nitidamente a diferença no mecanismo de emissão em função da temperatura. A 300 K é observada apenas a banda de fluorescência, com máximo em 400 nm, enquanto que o espectro a 77 K apresenta

a banda de fosforescência com maior intensidade, com máximo em 440 nm. A fluorescência a 300 K ocorre principalmente porque nesta temperatura os níveis vibracionais de maior energia do estado S_1 são populados, tornando a transição $S_1 \rightarrow S_0$ mais provável nesta temperatura do que o cruzamento intersistemas do estado S_1 para o estado T_1 .

O diagrama de energia dos estados excitados do complexo [Gd(aba)₃(phen)] (**Figura 4.13**) ajuda a compreender a inversão de intensidades observada nos espectros obtidos em diferentes temperaturas. O processo de conversão interna entre os estados S_2 e S_1 não ocorre facilmente, pois a intersecção entre as funções dos dois estados ocorre em níveis vibracionais mais energéticos. É importante salientar que a transição $T_1 \rightarrow S_0$ também ocorre a 300 K, mas em regiões de menor energia e com menor intensidade do que a transição $S_1 \rightarrow S_0$.



Figura 4. 13: Diagrama esquemático de energia proposto para a intersecção dos estados excitados S_2 , S_1 e T_1 do ligante no complexo [Gd(aba)₃(phen)].

O espectro de excitação do complexo [Gd(aba)₃(dmf)] (**Figura 4.12**) obtido a 77 K exibe apenas a banda $S_0 \rightarrow S_2$, e o espectro obtido a 300 K mostra apenas a banda $S_0 \rightarrow S_1$. O diagrama de energia para os estados excitados do complexo $[Gd(aba)_3(dmf)]$ (**Figura 4.14**) mostra que o processo de conversão interna entre os estados S_2 e S_1 ocorrem apenas através de níveis energéticos mais elevados, populados termicamente. No entanto o cruzamento intersistemas ocorre do estado S_2 para o estado T_1 ocorre a 300 K.



Figura 4. 14: Diagrama esquemático de energia proposto para a intersecção dos estados excitados S_2 , $S_1 \in T_1$ do ligante no complexo [Gd(aba)₃(dmf)].

A determinação da energia do estado emissor T_1 de um complexo pode ser imprecisa pela presença da banda de fluorescência no espectro de emissão, mesmo a baixa temperatura, uma vez que esta banda aparece no início da banda de fosforescência. Para eliminar a banda de fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$ do espectro de emissão, recorreu-se à espectroscopia resolvida no tempo a 77 K. A **Figura 4.15** mostra a emissão do complexo precursor [Gd(aba)(H₂O)] em função do tempo, onde se observa que a banda de fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$, entre 340 e 400 nm, desaparece rapidamente, remanescendo apenas a banda de fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$. A energia do estado T_1 do complexo [Gd(aba)(H₂O)] foi determinada e corresponde a 24150 cm⁻¹.



Figura 4. 15: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(aba)₃(H₂O)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 330 nm) no intervalo de 0,04 a 3,88 ms.

A espectroscopia resolvida no tempo do complexo funcionalizado [Gd(aba)(phen)] (**Figura 4.16**) mostra que a banda $T_1 \rightarrow S_0$ apresenta desdobramento, que é atribuído às transições entre os diferentes níveis vibracionsis dos estados eletrônicos T_1 e S_0 dos ligantes aba^- e phen, que são capazes de absorver a radiação incidente e emitir. De acordo com o início da banda $T_1 \rightarrow S_0$, a energia do estado T_1 do ligante no complexo funcionalizado [Gd(aba)(phen)] é de 23600 cm⁻¹, que é menor do que o valor apresentado pelo complexo precursor $[Gd(aba)(H_2O)]$. A diminuição desta energia se deve à inserção de um ligante com elevada conjugação, o que diminui a energia dos estados eletrônicos excitados.



Figura 4. 16: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(aba)₃(phen)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 350 nm) no intervalo de 0,04 a 0,43 ms.

A espectroscopia resolvida no tempo do complexo [Gd(aba)(dmf)](Figura 4.17) mostra que o complexo apresenta energia do estado T₁ igual a 24800 cm⁻¹, que é maior do que a respectiva energia dos complexos $[Gd(aba)(H_2O)]$ e [Gd(aba)(phen)]. Este aumento da energia do estado emissor T₁ em comparação com o complexo [Gd(aba)(phen)] se deve à inserção de um ligante com menor conjugação eletrônica do que o ligante phen. Além disso, como a inserção do ligante dmf rompe as cadeias bidimensionais do polímero de coordenação precursor $[Gd(aba)(H_2O)]$, no qual a cada íon metálico estão coordenados cinco ligantes aba⁻ (Figura 3.6), a conjugação eletrônica no complexo substituído com o ligante dmf, no qual a cada íon metálico estão coordenados apenas três ligantes aba⁻, é menor do que a conjugação no complexo funcionalizado do que no complexo precursor.



Figura 4. 17: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(aba)₃(dmf)] obtidos a 77 K ($\lambda_{ex} = 315$ nm) no intervalo de 0,04 a 0,43 ms.

4.1.2.2. [Tb(aba)₃(L)] (L = H₂O, phen, dmf)

Os espectros de excitação a 77 K do complexo precursor $[Tb(aba)_3(H_2O)]$ (Figura 4.18) e dos complexos substituídos $[Tb(aba)_3(phen)]$ (Figura 4.19) e $[Tb(aba)_3(dmf)]$ (Figura 4.20) apresentam excitação na mesma região espectral, entre 250 e 400 nm, de modo semelhante aos seus complexos análogos com o íon Gd^{3+} (Figuras 4.10 a 4.12). Além disso, a faixa espectral das bandas de excitação dos ligantes nestes complexos não varia significativamente em função da temperatura, indicando que os mecanismos de transferência de energia envolvidos na luminescência do íon Tb^{3+} não se alteram com a variação de temperatura, ao contrário do que ocorre com os complexos análogos com o íon Gd^{3+} (Figuras 4.10 a 4.12). Isto ocorre porque no caso dos complexos $[Tb(aba)_3(L)]$ a transferência de energia a partir do ligante para o nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} é mais eficiente do que os decaimentos não radiativos que despopulam os estados excitados do ligante nos complexos [Gd(aba)₃(L)]. Outra comparação relevante pode ser feita entre as bandas de excitação do ligante nos complexos funcionalizados [Tb(aba)₃(phen)] (**Figura 4.19**) e [Tb(aba)₃(dmf)] (**Figura 4.20**). A banda de excitação do complexo contendo o ligante phen aparece mais deslocada para regiões de menor energia, enquanto que a banda análoga no complexo contendo o ligante dmf apresenta-se mais deslocada para maiores energias. Isto ocorre porque a ressonância eletrônica no ligante phen tende a diminuir a energia dos estados excitados do ligante.



Figura 4. 18: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Tb(aba)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 544 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 544 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$).



Figura 4. 19: Espectros de excitação (···) e de emissão (---) do complexo [Tb(aba)₃(phen)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 541 \text{ nm}$; $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 544 \text{ nm}$; $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$).



Figura 4. 20: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Tb(aba)₃(dmf)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 310 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$).

Os espectros de emissão obtidos a 77 K tanto do complexo precursor $[Tb(aba)_3(H_2O)]$ (**Figura 4.18**) quanto dos complexos funcionalizados $[Tb(aba)_3(phen)]$ (**Figura 4.19**) e $[Tb(aba)_3(dmf)]$ (**Figura 4.20**), obtidos através de excitação no máximo de suas respectivas bandas de excitação, exibem apenas as bandas de emissão ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Tb^{3+} (0 < J < 6). A excitação do ligante resultando apenas na emissão do íon Tb^{3+} demonstra o efeito antena nestes complexos.

Os tempos de vida obtidos a partir das curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb ${}^{3+}$ no complexo [Tb(aba)₃(H₂O)] a 77 K e a 300 K (Figura 4.21) apresentam valores próximos ($\tau_{77K} = 0.97$ ms e $\tau_{300K} = 0.94$ ms). Esta independência em função da temperatura indica que o nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb^{3+} despopulado por acoplamentos vibrônicos não é no complexo [Tb(aba)₃(H₂O)]. Já o tempo de vida de emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ no complexo [Tb(aba)₃(phen)], que é de 0,88 ms a 77 K, diminui pela metade a 300 K (Figura 4.22). A causa deste resultado provavelmente é a elevada taxa de retrotransferência de energia (on Tb^{3+} -ligante, uma vez que o complexo substituído com o ligante phen foi o que apresentou menor energia do estado T_1 (Figura 4.16) dentre os complexos deste grupo. Assim, há maior probabilidade de a energia do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ popular o estado T₁ do ligante, especialmente a 300 K.



Figura 4. 21: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ no complexo [Tb(aba)₃(H₂O)] monitorando a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 330$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 315$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).



Figura 4. 22: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ no complexo [Tb(aba)₃(phen)] monitorando a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 541$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).



Figura 4. 23: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ no complexo [Tb(aba)₃(dmf)] monitorando a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 310$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 315$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

O tempo de vida de emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb^{3+} no complexo $[Tb(aba)_{3}(dmf)]$ (**Figura 4.23**), de modo semelhante ao observado para o complexo precursor $[Tb(aba)_{3}(H_{2}O)]$ (**Figura 4.21**), apresenta pouca variação em função da temperatura ($\tau_{77K} = 0,94$ ms e $\tau_{300K} = 0,88$ ms), ao contrário do que ocorre com o complexo $[Tb(aba)_{3}(phen)]$. As curvas de decaimento linearizadas destes três complexos (detalhes nas **Figuras 4.21** a **4.23**) evidenciam que todos apresentam apenas um único tempo de vida de emissão, o que sugere que os íons emissores estão localizados em ambientes químicos muito semelhantes.

4.1.2.3. [Eu(aba)₃(L)] (L = H_2O , phen, dmf)

Os espectros de excitação a 77 K e a 300 K do complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] (Figura 4.24) apresentam a banda de excitação do ligante entre 300 e 450 nm com intensidade bem menor do que as bandas oriundas do nível fundamental ${}^{7}F_{0}$ do íon Eu³⁺, que apresentam intensidade baixa devido aos baixos valores de absortividade molar (22, 23), indicando assim que a excitação do ligante não consiste numa eficiente rota de luminescência neste complexo. Já os espectros de excitação do complexo funcionalizado [Eu(aba)₃(phen)] (Figura 4.25) mostram a banda de excitação oriunda do estado S₀ do ligante, evidenciando que a presença do ligante phen coordenado ao íon Eu³⁺ promove a absorção de radiação e transferência de energia ao íon central. Isto se deve em parte à presença de conjugação eletrônica no ligante phen, o que promove a diminuição da energia dos estados excitados. No caso do complexo [Eu(aba)₃(dmf)] (Figura 4.26), a banda de excitação atribuída ao ligante é, em comparação com as transições oriundas do nível ${}^{7}F_{0}$ do íon Eu $^{3+}$, aproximadamente uma ordem de grandeza mais intensa a 77 K do que no espectro obtido a 300 K, provavelmente porque o aumento da contribuição vibracional em função da elevação da temperatura promove as rotas de decaimento não radiativas, fazendo com que a energia da transição $S_0 \rightarrow S_1$ não seja transferida ao íon Eu³⁺, motivo pelo qual esta banda de excitação não é visível no espectro do complexo [Eu(aba)₃(dmf)] (**Figura 4.26**) obtido a 300 K.


Figura 4. 24: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 392 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 464 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ($\lambda_{ex} = 392 \text{ nm}$) obtido a 77 K.



Figura 4. 25: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(aba)₃(phen)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 617 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ($\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) obtido a 77 K.



Figura 4. 26: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(aba)₃(dmf)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ($\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$) obtido a 77 K.

Nos espectros de emissão, tanto a 77 K quanto a 300 K, dos complexos $[Eu(aba)_3(L)]$ (**Figuras 4.24** a **4.26**) não são observadas as bandas de emissão do ligante, presentes nos espectros dos complexos $[Gd(aba)_3(phen)]$ (**Figuras 4.10** a **4.12**). No caso do complexo $[Eu(aba)_3(phen)]$, onde os espectros de emissão foram obtidos por excitação na banda do ligante (350 nm), a ausência das bandas de emissão do ligante evidenciam que neste caso efetivamente há a transferência de energia ligante–íon Eu^{3+} . Um fato que contribui para o efeito antena neste complexo é a menor diferença de energia entre o estado T₁ do ligante e os níveis excitados de menor energia ${}^{5}D_{0,1}$, favorecendo a transferência de energia ligante–metal. A proximidade energética entre os níveis ${}^{5}D_{0}$ e ${}^{5}D_{1}$ promove a rápida população do nível de mais baixa energia, ${}^{5}D_{0}$, desfavorecendo a retrotransferência de energia metal–ligante (60). Os detalhes nas **Figuras 4.24** a **4.26** mostram suas

respectivas bandas de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ registradas a 77 K. A largura à meia altura desta transição nos três complexos é menor do que 15 cm⁻¹, indicando que os íons Eu³⁺ estão inseridos em ambientes químicos de simetrias bem definidas. Outro aspecto que confirma esta afirmação é o fato da banda ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ não apresentar desdobramentos em nenhum dos complexos [Eu(aba)₃(L)].

Outra informação sobre a banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ é que a energia de seu baricentro é um indicativo do grau de covalência das ligações entre o íon Eu³⁺ e os átomos em sua primeira esfera de coordenação (81, 83). O deslocamento do baricentro da banda ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ para menor energia corresponde ao aumento do grau de covalência das ligações envolvendo o íon Eu³⁺, o que está diretamente relacionado com a polarizabilidade dos átomos circunvizinhos (82, 84). Neste sentido, analisando-se os baricentros das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ dos complexos [Eu(aba)₃(L)] (**Figuras 4.24** a **4.26**) constata-se que a substituição da molécula de água e do grupo amino do ligante aba⁻ coordenados ao íon Eu³⁺ no complexo precursor [Eu(aba)₃(H₂O)] (baricentro da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$: 17270 cm⁻¹) pelo ligante phen no complexo [Eu(aba)₃(phen)] (baricentro da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$: 17280 cm⁻¹) leva à diminuição do grau de covalência (221). No entanto, a substituição pelo ligante dmf no complexo [Eu(aba)₃(dmf)] (baricentro da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$: 17262 cm⁻¹) aumenta a covalência em relação ao complexo precursor.

O tempo de vida da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] (**Figura 4.27**) aumenta de 0,14 ms a 300 K para 0,35 ms a 77 K. A presença dos osciladores O–H da água e N–H do ligante aba⁻ na primeira esfera de coordenação do íon Eu³⁺ são eficientes rotas de supressão da luminescência do íon metálico (5). A diminuição da temperatura reduz a contribuição não radiativa, mantendo o nível emissor ${}^{5}D_{0}$ populado por mais tempo, aumentando assim o tempo de vida da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$.



Figura 4. 27: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] monitorando-se a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 392$ nm, $\lambda_{em} = 616$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 464$ nm, $\lambda_{em} = 616$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

Os tempos de vida da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo [Eu(aba)₃(phen)] a 77 K ($\tau_{77K} = 0,62 \text{ ms}$) e a 300 K ($\tau_{300K} = 0,52 \text{ ms}$) calculados a partir de suas curvas de decaimento da emissão (**Figura 4.28**) apresentam valores mais próximos entre si e maiores do que os apresentados pelo complexo precursor [Eu(aba)₃(H₂O)] (**Figura 4.27**) às mesmas temperaturas. A eliminação da molécula de água e do grupo NH₂ da esfera de coordenação do íon central devido à coordenação do ligante phen faz com que a supressão de luminescência por acoplamento vibrônico seja muito menor no complexo substituído. A mesma tendência é observada nas curvas de decaimento da emissão do complexo [Eu(aba)₃(dmf)] ($\tau_{77K} = 0,54 \text{ ms e } \tau_{300K} = 0,52 \text{ ms}$) (**Figura 4.29**), também efeito da mudança na coordenação do íon Eu³⁺ em comparação com o complexo precursor [Eu(aba)₃(H₂O)], que apresenta a molécula de água e o grupo NH₂ coordenados ao íon Eu³⁺.



Figura 4. 28: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(aba)₃(phen)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 617$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 615$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).



Figura 4. 29: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo [Eu(aba)₃(dmf)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 393$ nm, $\lambda_{em} = 616$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 464$ nm, $\lambda_{em} = 616$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

4.1.3. Fotoluminescência dos complexos [TR(mba)₃(H₂O)]

O ligante p-mercaptobenzoato mba⁻ se coordena ao íon TR³⁺ nos complexos $[TR(mba)_3(H_2O)]$ através do grupo carboxilato na forma quelato, segundo se observa pelos seus espectros FTIR (**Figura 3.31**). A esfera de coordenação do íon metálico também apresenta uma molécula de água. A partir destas informações discutidas anteriormente é possível propor uma estrutura espacial para o complexo $[Eu(mba)_3(H_2O)]$ (**Figura 4.30**) através da otimização de sua geometria obtida a partir do método semi-empírico e das parametrizações SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009.



Figura 4. 30: Estrutura espacial do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] obtida através do método semiempírico e parametrizações SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009.

4.1.3.1. [Gd(mba)₃(H₂O)]

O espectro de excitação a 77 K do complexo $[Gd(mba)_3(H_2O)]$ (**Figura** 4.31) exibe bandas de excitação atribuídas ao ligante, oriundas do estado fundamental S₀, populando diferentes estados excitados de mesma multiplicidade S_n. No espectro de excitação a 300 K a banda de excitação mais intensa, com máximo em 250 nm, é atribuída à banda de transferência de carga $O^{2-}\rightarrow Gd^{3+}$.



Figura 4. 31: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(mba)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 490 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 425 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$).

Os espectros de emissão do complexo, também obtidos a 77 K e a 300 K, mostram duas bandas de emissão, com intensidades máximas em cerca de 400 e 500 nm. Com o aumento da temperatura a banda de emissão de maior energia, atribuída à transição $S_1 \rightarrow S_0$, aumenta sua intensidade em relação à intensidade da transição $T_1 \rightarrow S_0$, sugerindo que o aumento da temperatura, que popula os níveis vibracionais mais energéticos do estado excitado S_1 , dificulta o cruzamento intersistemas entre os estados S_1 e T_1 , resultando na fluorescência proporcionalmente mais intensa do que a fosforescência em função da temperatura. Este mecanismo é semelhante ao observado para o complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)], e é esquematizado na **Figura 4.7**. Naturalmente, como mais de um mecanismo de transferência de energia ou de decaimento podem ser encontrados em um mesmo sistema, não se descarta desativação do estado T_1 do ligante por decaimento não radiativo como outra importante rota de despopulação do estado T_1 .

A atribuição das bandas de emissão do complexo $[Gd(mba)_3(H_2O)]$ no estado estacionário (**Figura 4.31**) foi feita através dos espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo $[Gd(mba)_3(H_2O)]$ (**Figura 4.32**), que evidenciam que a banda de emissão de maior energia, entre 370 e 450 nm, corresponde à transição $S_1 \rightarrow S_0$, enquanto que a banda entre 450 e 600 nm corresponde à transição $T_1 \rightarrow S_0$.

A presença da banda de fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$ com maior intensidade no espectro obtido com a menor defasagem de tempo entre a excitação e a emissão (0,04267 ms) mostrado na **Figura 4.32** justifica o aparecimento desta banda no espectro de emissão no estado estacionário obtido a 77 K do complexo [Gd(mba)₃(H₂O)] (**Figura 4. 31**), apesar de sua intensidade se extinguir num tempo muito menor do que a banda de fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$ em função da regra de seleção de multiplicidade de spin.



Figura 4. 32: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(mba)₃(H₂O)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 360 nm) no intervalo de 0,04 a 0,43 ms.

4.1.3.2. [Tb(mba)₃(H₂O)]

Os espectros de excitação a 77 K e a 300 K do complexo [Tb(mba)₃(H₂O)] (**Figura 4.33**) mostram duas bandas de excitação do ligante oriundas do estado fundamental S₀, com máximas intensidades nas regiões de 280 e 350 nm. Já os espectros de emissão do complexo obtidos a 77 K e a 300 K com excitação no ligante ($\lambda_{ex} = 350$ nm) mostram, além das bandas de emissão ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ do íon Tb³⁺, a banda de fluorescência do ligante entre 375 e 500 nm. No entanto, não é possível identificar a banda de fosforescência do ligante nos espectros de emissão do complexo [Tb(mba)₃(H₂O)], que pode estar encoberta. Por outro lado, se há fosforescência do ligante nos espectros do complexo [Tb(mba)₃(H₂O)], sua baixa intensidade relativa sugere que a transferência de energia do estado T₁ do ligante para o íon Tb³⁺ é eficiente, mas o ineficiente cruzamento intersistemas entre os estados S_1 e T_1 do ligante, constatado nos espectros de emissão do complexo $[Gd(mba)_3(H_2O)]$ (**Figura 4.31**), resulta na fluorescência do ligante nos espectros de emissão complexo $[Tb(mba)_3(H_2O)]$.



Figura 4. 33: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Tb(mba)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 543 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$).

O tempo de vida da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb^{3+} no complexo $[Tb(mba)_{3}(H_{2}O)]$ (**Figura 4.34**) a 77 K é de 0,01 ms enquanto que a 300 K apresentou valor de 0,18 ms. A forte dependência do tempo de vida da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ com a temperatura se deve em parte à pequena diferença da energia entre o estado T₁ do ligante (22500 cm⁻¹) e o nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ (20453 cm⁻¹) (59). Como o nível emissor ${}^{5}D_{4}$ é energeticamente isolado (o nível mais próximo tem energia 6000 cm⁻¹ maior), tende a apresentar tempo de vida mais longo e, por ser populado por mais tempo, tende a ter maior retrotransferência metal-ligante.

Assim, a pequena diferença de energia entre o nível ${}^{5}D_{4}$ e o estado T₁ no complexo [Tb(mba)₃(H₂O)] (2047 cm⁻¹) favorece a retrotransferência de energia, que é constatada pelo tempo de vida relativamente curto do nível ${}^{5}D_{4}$ neste complexo e pela sua dependência em função da temperatura: com a diminuição da temperatura, o processo de retro-transferência metal-ligante também diminui, o que justifica o aumento do tempo de vida da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ no complexo. Outra justificativa para a considerável diminuição do tempo de vida da emissão do complexo [Tb(mba)₃(H₂O)] em função do aumento da temperatura é a presença dos osciladores O–H da molécula de água, que despopulam o nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺.



Figura 4. 34: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ no complexo [Tb(mba)₃(H₂O)] monitorando a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 350$ nm, $\lambda_{em} = 543$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

A curva de decaimento da emissão do complexo $[Tb(mba)_3(H_2O)]$ a 300 K (**Figura 4.34**) pode ser ajustada a uma curva de decaimento exponencial de segunda ordem, uma vez que se observa a esta temperatura tanto a emissão do nível ⁵D₄ do íon Tb³⁺ quanto a fluorescência do ligante. A partir da comparação com a curva de decaimento da emissão do ligante, obtida a partir do complexo $[Gd(mba)_3(H_2O)]$ (**Figura 4.32**), atribuiu-se o tempo de vida de 0,010 ms à emissão do ligante S₁→S₀, e o tempo de vida de 0,022 ms à transição ⁵D₄→⁷F₅ do íon Tb³⁺.

4.1.3.3. [Eu(mba)₃(H₂O)]

Os espectros de excitação do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] obtidos a 77 K e a 300 K (**Figura 4.35**) mostram as bandas de excitação oriundas do estado S₀ do ligante e do nível ⁷F₀ do íon Eu³⁺. Já os espectros de emissão, também obtidos a 77 e 300 K, exibem as bandas de emissão atribuídas às transições ⁵D₀ \rightarrow ⁷F_J do íon Eu³⁺ e a banda de fluorescência S₁ \rightarrow S₀ do ligante, de modo análogo ao observado nos respectivos espectros dos complexos [Gd(mba)₃(H₂O)] (**Figura 4.31**) e [Tb(mba)₃(H₂O)] (**Figura 4.33**). Conforme constatado no caso do complexo [Tb(mba)₃(H₂O)], a presença da banda S₁ \rightarrow S₀ se deve à ineficiente transferência de energia entre os estados S₁ e T₁ do ligante. As bandas de emissão oriundas do nível ⁵D₀ do íon Eu³⁺ nos espectros de emissão do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] (**Figura 4.35**) apresentam-se alargadas, o que sugere distorções na simetria em que os íons emissores Eu³⁺ estão localizados. Outra consequência destas distorções ao redor do íon Eu³⁺ (5) é observada na largura à meia altura da banda ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀ (28,2 cm⁻¹) do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] a 77 K (detalhe da **Figura 4.35**).



Figura 4. 35: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 616$ nm; $\lambda_{ex} = 393$ nm) e a 300 K ($\lambda_{em} = 614$ nm; $\lambda_{ex} = 464$ nm). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ($\lambda_{ex} = 393$ nm) obtido a 77 K.

O tempo de vida da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(mba)_{3}(H_{2}O)]$ (**Figura 4.36**), que a 77 K é de 0,44 ms, diminui para 0,14 ms a 300 K, novamente devido à supressão da luminescência causada pela presença dos osciladores O–H ao redor do íon Eu^{3+} . A curva de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(mba)_{3}(H_{2}O)]$ pode ser ajustada a uma função de decaimento exponencial de primeira ordem (detalhe da **Figura 4.36**), o que significa que o íon Eu^{3+} apresenta apenas um tempo de vida neste complexo. Correlacionando este resultado com aqueles obtidos a partir do espectro de emissão do complexo $[Eu(mba)_{3}(H_{2}O)]$ (**Figura 4.30**), é possível concluir que as distorções ao redor do íon Eu^{3+} são suficientemente pequenas para não alterar o grupo pontual ao redor do íon Eu^{3+} , levando assim a ambientes químicos similares, que contribuem com tempos de vida de emissão semelhantes.



Figura 4. 36: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 393$ nm, $\lambda_{em} = 616$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 464$ nm, $\lambda_{em} = 614$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

4.1.4. Fotoluminescência dos complexos [TR(mpa)₃(H₂O)]

A resolução da estrutura do complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$ através de sua difração de raios X de monocristal (**Figura 3.10**) fornece informações valiosas acerca dos modos de coordenação do ligante ao íon Eu³⁺ e da simetria em que este íon está inserido, o que é uma vantagem na interpretação das propriedades luminescentes dos complexos $[TR(mpa)_3(H_2O)]$, tais como energias dos estados excitados, desdobramentos das bandas de emissão e valores de tempo de vida.

4.1.4.1. [Gd(mpa)₃(H₂O)]

Os espectros de excitação e de emissão do complexo $[Gd(mpa)_3(H_2O)]$ (Figura 4.37) apresentam perfil diferente dos demais espectros de complexos contendo íon Gd^{3+} apresentados anteriormente neste trabalho. Os espectros de excitação obtidos a 77 K e a 300 K (Figura 4.37a) mostram parte da banda de transferência de carga $O^{2-}\rightarrow Gd^{3+}$ no intervalo espectral de 240 a 260 nm, e os espectros de emissão do complexo, também obtidos a 77 e 300 K, exibem parte da banda de fluorescência atribuída à transição $S_1\rightarrow S_0$ entre 287 e 320 nm. A ampliação das regiões espectrais menos intensas de ambos os espectros do complexo $[Gd(mpa)_3(H_2O)]$ (Figura 4.37b) revela a presença de outras bandas de excitação entre 260 e 360 nm atribuídas às transições $S_0\rightarrow S_1$ e $S_0\rightarrow S_2$ e uma banda de emissão entre 350 e 500 nm atribuída à transição $T_1\rightarrow S_0$, que apresenta energia notavelmente elevada em comparação com a mesma transição nos complexos descritos anteriormente neste capítulo.



Figura 4. 37: Espectros de excitação (…) e de emissão (—) do complexo [Gd(mba)₃(H₂O)] obtidos a 77 K (λ_{em} = 385 nm; λ_{ex} = 250 nm) e a 300 K (λ_{em} = 385 nm; λ_{ex} = 250 nm) (a). Ampliação dos espectros mostrando as bandas S₀→S_n e T₁→S₀ (b).

A ausência de sistemas de conjugação eletrônica no ligante mpa⁻ dificulta a estabilização da energia dos estados excitados do ligante, motivo pelo qual a transição $S_1 \rightarrow S_0$ apresenta tempo de vida particularmente curto, o que diminui consideravelmente a probabilidade de cruzamento intersistemas S_1 e T_1 . Assim, a banda de fluorescência nos espectros de emissão do complexo [Gd(mpa)₃(H₂O)] (**Figura 4.37**) apresenta intensidade significativamente maior do que a intensidade da fosforescência.

Os espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo $[Gd(mpa)_3(H_2O)]$ (**Figura 4.38**) mostram uma inversão na intensidade relativa entre as bandas de fluorescência e fosforescência em função do tempo. Conforme descrito anteriormente, o fato de a fluorescência ser uma transição permitida por multiplicidade de spin faz com que ela tenha um menor tempo de vida do que a fosforescência, que é proibida por spin. A partir dos espectros da **Figura 4.38** a energia do estado T₁ do ligante foi determinada como sendo aproximadamente 28000 cm⁻¹, que é consideravelmente maior do que a energia dos estados T₁ dos complexos descritos anteriormente, uma vez que o ligante mpa⁻ não apresenta ressonância eletrônica, o que aumenta a energia de seus estados eletrônicos excitados.



Figura 4. 38: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo [Gd(mpa)₃(H₂O)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 350 nm) no intervalo de 0,01 a 0,07 ms. A figura (a) sem o primeiro espectro de emissão é mostrada em (b).

O espectro de emissão do complexo $[Gd(mpa)_3(H_2O)]$ obtido com a menor defasagem de detecção após a excitação (0,01 ms), mostrado na **Figura 4.38a**, mostra que a banda de fluorescência é consideravelmente mais intensa do que a banda de fosforescência, devido à pequena taxa do cruzamento intersistemas entre os estados S₁ e T₁, que é consequência principalmente da grande distância energética entre estes dois estados (cerca de 9000 cm⁻¹). Retirando este primeiro espectro de emissão resolvido no tempo, a **Figura 4.38b** revela que a banda de fluorescência, que apresenta intensidade inicialmente maior, se extingue antes da banda de fosforescência. Integrando-se as intensidades de emissão durante toda a emissão do complexo em função do comprimento de onda de emissão, obtém-se um espectro de emissão análogo ao obtido no estado estacionário, onde se mantém a população máxima nos estados excitados envolvidos. Assim, a elevada intensidade da banda de fluorescência em relação à fosforescência no espectro de emissão no estado estacionário a 77 K do complexo [Gd(mpa)₃(H₂O)] (**Figura 4.37**) é consequência da sua elevada intensidade até 0,04 ms após a excitação, que corresponde a uma emissão mais intensa do que a fosforescência, que é observada até após 0,5 ms.

4.1.4.2. [Tb(mpa)₃(H₂O)]

Os espectros de excitação do complexo $[Tb(mpa)_3(H_2O)]$ obtidos a 77 e 300 K (**Figura 4.39**) mostram apenas as bandas de excitação do íon Tb³⁺ oriundas do seu nível fundamental ⁷F₆, ou seja, a emissão do íon Tb³⁺ ocorre apenas por excitação direta. As intensidades das bandas aumentam com a diminuição da diferença de energia entre os níveis inicial e final, uma vez que a proximidade energética com o nível emissor ⁵D₄ favorece a população deste. Os espectros de emissão também no estado estacionário do complexo [Tb(mpa)₃(H₂O)] obtidos a 77 e 300 K (**Figura 4.39**) exibe apenas as bandas de emissão ⁵D₄ \rightarrow ⁷F_J. As bandas ⁵D₄ \rightarrow ⁷F₅₋₃ apresentam desdobramentos inclusive a 300 K, quando as bandas são mais alargadas. A presença destes desdobramentos no espectro de emissão é reflexo da elevada cristalinidade do complexo, conforme revelado pelo seu difratograma de raios X (**Figura 3.9**), e da baixa simetria ao redor do íon emissor.



Figura 4. 39: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Tb(mpa)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 352 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 545 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 369 \text{ nm}$).

O tempo de vida da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb^{3+} no complexo $[Tb(mpa)_{3}(H_{2}O)]$ (**Figura 4.40**) não varia significativamente em função da temperatura ($\tau_{77K} = 1,48$ ms e $\tau_{300K} = 1,42$ ms), revelando que neste complexo a supressão de luminescência por contribuições vibrônicas tem pequena influência. As curvas de decaimento do nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb^{3+} podem ser ajustadas a uma função de decaimento exponencial de primeira ordem, evidenciando que o nível ${}^{5}D_{4}$ apresenta apenas um único tempo de vida de emissão, o que sugere que os íons Tb^{3+} no complexo $[Tb(mpa)_{3}(H_{2}O)]$ se localizam em ambientes químicos semelhantes.



Figura 4. 40: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ no complexo [Tb(mpa)₃(H₂O)] monitorando a transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 352$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 369$ nm, $\lambda_{em} = 545$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

4.1.4.3. [Eu(mpa)₃(H₂O)]

Os espectros de excitação do complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)] obtidos a 77 e a 300 K (**Figura 4.41**), de modo semelhante aos espectros do complexo [Tb(mpa)₃(H₂O)] (**Figura 4.39**), não apresentam as bandas de excitação $S_0 \rightarrow S_n$ do ligante nem a banda de transferência de carga $O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$, observadas nos espectros de excitação do complexo [Gd(mpa)₃(H₂O)] (**Figura 4.37**), de modo que a emissão do íon Eu^{3+} é oriunda da excitação direta do íon central. Os espectros de emissão, também obtidos a 77 K e a 300 K, mostram desdobramentos nas bandas de emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} , oriundos da simetria ao redor do íon emissor. A resolução destes desdobramentos é consequência da elevada cristalinidade do complexo, revelada pela difração de raios X (**Figura 3.9**). As bandas de emissão

do íon Eu^{3+} apresentam mais desdobramentos do que o esperado para a simetria D_{3h} . Isto ocorre porque, segundo a difração de raios X de monocristal do complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.10**), a simetria ao redor do íon Eu^{3+} aproxima-se de D_{3h} . A distorção da simetria quebra a degenerescência de níveis Stark degenerados no grupo pontual D_{3h} . A presença de apenas um sítio de simetria, observado pela difração de raios X de monocristal do complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$ (**Figura 3.10**), é constatada pelo espectro de alta resolução da banda de emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (detalhe da **Figura 4.41**), que exibe uma única transição e com largura à meia altura relativamente pequena (9,7 cm⁻¹), confirmando que a simetria ao redor do íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(mpa)_3(H_2O)]$ é bem determinada.



Figura 4. 41: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 618 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 618 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 396 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ($\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$) obtido a 77 K.

A partir das curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu ${}^{3+}$ no complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)] (**Figura 4.42**) foram calculados os tempos de vida da emissão, e mostram uma variação desprezível entre os valores a 77 K e a 300 K ($\tau_{77K} = 0,80$ ms e $\tau_{300K} = 0,77$ ms). Apesar do complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)] apresentar uma molécula de água coordenada ao íon Eu ${}^{3+}$, a independência do valor do tempo de vida de emissão em função da temperatura sugere que os osciladores O–H não constituem uma eficiente rota de supressão da luminescência devido à rigidez estrutural do complexo (**Figura 3.11**).



Figura 4. 42: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 393$ nm, $\lambda_{em} = 618$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 396$ nm, $\lambda_{em} = 618$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

4.1.5. Fotoluminescência dos complexos [TR(tta)₃(H₂O)₂] e TMA[TR(tta)₃(L)] (L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻)

O complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂], cuja estrutura obtida através do cálculo semiempírico SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009 é mostrada na **Figura 4.43**, e leva em consideração a afirmação feita a partir do espectro FTIR do complexo (**Figura 3.35**) acerca da coordenação do ligante tta⁻ ao íon Eu³⁺ através do grupo βdicetonato, e da a presença das duas moléculas de água coordenadas ao íon Eu³⁺, observação feita a partir da curva termogravimétrica do complexo (**Figura 3.23**). A simetria de coordenação ao redor do íon Eu³⁺ obtida através do cálculo para otimização da estrutura do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] apresenta boa concordância com os dados obtidos por White (207) a partir da difração de raios X dde monocristal do complexo.



Figura 4. 43: Estrutura espacial do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ obtida através do método semiempírico e parametrizações SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009.

A partir do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ foram sintetizados os complexos TMA[Eu(tta)_3(L)] a partir da substituição das duas moléculas de água coordenadas ao íon Eu³⁺ no complexo precursor pelos ligantes funcionalizados L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻ e mpa⁻, cujas estruturas obtidas através do cálculo semi-empírico SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009 são mostradas nas **Figuras 4.44** e **4.45**.



Figura 4. 44: Estruturas espaciais dos complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)₃(aaa)] (a) e TMA[Eu(tta)₃(aba)] (b) obtidas através do método semi-empírico e parametrizações SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009.

Nestes complexos as posições dos grupos dos ligantes que estão mais afastados do íon metálico variam entre as simulações, mas os átomos na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} assumem posições muito próximas, sugerindo que nestes complexos o íon Eu^{3+} se encontra em ambientes de simetria similar.



Figura 4. 45: Estruturas espaciais dos complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)₃(mba)] (a) e TMA[Eu(tta)₃(mpa)] (b) obtidas através do método semi-empírico e parametrizações SPARKLE/AM1 do pacote MOPAC2009.

4.1.5.1. [Gd(tta)₃(H₂O)₂] e TMA[Gd(tta)₃(L)] (L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻)

Os espectros de excitação obtidos a 77 e a 300 K do complexo precursor $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ (**Figura 4.46**) revelam que o complexo apresenta absorção de radiação na região espectral entre 250 e 400 nm, podendo-se distinguir as bandas atribuídas às transições $S_0 \rightarrow S_2$ (cerca de 300 nm) e $S_0 \rightarrow S_1$ (cerca de 400 nm). Estas bandas são observadas nos espectros de excitação dos complexos funcionalizados TMA[Gd(tta)_3(L)] (L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻) (**Figuras 4.47** a **4.50**). Entretanto, o espectro de excitação a 300 K do complexo TMA[Gd(tta)_3(mba)] (**Figura 4.49**) apresenta uma banda mais intensa entre 250 e 275 nm, semelhante à banda de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Gd^{3+}$ observada nos espectros de excitação dos complexos [Gd(mba)_3(H_2O)] (**Figura 4.37**).



Figura 4. 46: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Gd(tta)₃(H₂O)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 520$ nm; $\lambda_{ex} = 390$ nm) e a 300 K ($\lambda_{em} = 440$ nm; $\lambda_{ex} = 370$ nm). As transições finas de 575 a 600 nm (*) são oriundas do íon Eu³⁺.

Os espectros de emissão mostrados nas **Figuras 4.46** a **4.50**, apesar de pertencerem a complexos contendo o íon Gd^{3+} , exibem as bandas de emissão características do íon Eu^{3+} no intervalo de 520 a 600 nm. Isto ocorre porque mesmo que o óxido de gadolínio(III) utilizado nas sínteses apresente pureza de 99,9 % (**Tabela 2.1**), o reagente contém contem európio como impureza, que nestas circunstâncias pode emitir (222), especialmente na presença do ligante tta⁻ (142, 223), como é o caso neste estudo.

O desdobramento da banda de fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$ observado no espectro obtido a 77 K do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] (**Figura 4.46**) é atribuído ao fato de que, de acordo com a difração de raios X de monocristal do complexo, um dos ligantes tta⁻ coordenados ao íon Eu³⁺ apresenta torção fora do plano, fazendo com que apresente energia ligeiramente diferente dos outros dois ligantes tta⁻ (207).



Figura 4. 47: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo TMA[Gd(tta)₃(aaa)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 520$ nm; $\lambda_{ex} = 380$ nm) e a 300 K ($\lambda_{em} = 430$ nm; $\lambda_{ex} = 375$ nm). As transições finas de 550 a 600 nm (*) são oriundas do íon Eu³⁺.



Figura 4. 48: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo TMA[Gd(tta)₃(aba)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 520$ nm; $\lambda_{ex} = 380$ nm) e a 300 K ($\lambda_{em} = 415$ nm; $\lambda_{ex} = 380$ nm). As transições finas de 550 a 600 nm (*) são oriundas do íon Eu³⁺.



Figura 4. 49: Espectros de excitação (…) e de emissão (—) do complexo TMA[Gd(tta)₃(mba)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 520$ nm; $\lambda_{ex} = 390$ nm) e a 300 K ($\lambda_{em} = 415$ nm; $\lambda_{ex} = 380$ nm). As transições finas de 550 a 600 nm (*) são oriundas do íon Eu³⁺.



Figura 4. 50: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo TMA[Gd(tta)₃(mpa)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 550$ nm; $\lambda_{ex} = 400$ nm) e a 300 K ($\lambda_{em} = 415$ nm; $\lambda_{ex} = 380$ nm). As transições finas de 550 a 600 nm (*) são oriundas do íon Eu³⁺.

Ao contrário do espectro de emissão a 77 K do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (**Figura 4.46**), os espectros de emissão dos complexos TMA[Gd(tta)_3(L)] (**Figuras 4.47** a **4.50**) exibem, entre 400 e 500 nm, uma banda de fluorescência de menor intensidade do que a banda de fosforescência, observada a partir de 500 nm. Os espectros de emissão a 300 K dos complexos funcionalizados TMA[Gd(tta)_3(L)] apresentam apenas a banda de fluorescência do ligante.

Para determinar com precisão a energia do estado T_1 do complexo precursor $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ e dos complexos funcionalizados TMA $[Gd(tta)_3(L)]$, foi realizada a espectroscopia de emissão resolvida no tempo dos complexos. O início da banda de fosforescência do complexo precursor $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ (**Figura 4.51**) mostra que a energia do seu estado T_1 corresponde a 20100 cm⁻¹. Os complexos funcionalizados TMA $[Gd(tta)_3(aaa)]$ (energia do estado $T_1 = 20080 \text{ cm}^{-1}$) (**Figura 4.52**), TMA $[Gd(tta)_3(aba)]$ (energia do estado $T_1 = 19850 \text{ cm}^{-1}$) (**Figura 4.53**) e TMA $[Gd(tta)_3(mpa)]$ (energia do estado $T_1 = 19800 \text{ cm}^{-1}$) (**Figura 4.55**) apresentam valores menores do que o encontrado para o complexo precursor $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$. O complexo TMA $[Gd(tta)_3(mba)]$ (energia do estado $T_1 = 20750 \text{ cm}^{-1}$) (**Figura 4.54**) foi o único complexo substituído onde a energia do estado T_1 é maior do que a do complexo precursor $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$.

A substituição das moléculas de água do complexo $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ pelos ligantes funcionalizados aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻ provoca alterações nos estados eletrônicos do complexo devido tanto à substituição de ligantes quanto a mudanças na disposição espacial e na energia de ligação dos ligantes tta⁻ presentes em todos estes complexos. Deste modo, ainda que as energias dos estados T₁ dos complexos TMA[Gd(tta)₃(L)] sejam relativamente próximas à energia do estado T₁ do complexo [Gd(tta)₃(H₂O)₂], a presença dos ligantes aaa⁻, aba⁻, mba⁻ ou mpa⁻ em cada um dos complexos implica em energias dos estados T₁ distintas entre si.



Figura 4. 51: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ obtidos a 77 K ($\lambda_{ex} = 390$ nm) no intervalo de 0,04 a 3,88 ms.



Figura 4. 52: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo TMA[Gd(tta)₃(aaa)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 380 nm) no intervalo de 0,04 a 3,88 ms.



Figura 4. 53: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo TMA[Gd(tta)₃(aba)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 380 nm) no intervalo de 0,90 a 4,74 ms.



Figura 4. 54: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo TMA[Gd(tta)₃(mba)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 390 nm) no intervalo de 0,04 a 1,00 ms.



Figura 4. 55: Espectros de emissão resolvidos no tempo do complexo TMA[Gd(tta)₃(mpa)] obtidos a 77 K (λ_{ex} = 400 nm) no intervalo de 0,09 a 3,93 ms.

4.1.5.2. [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e TMA[Eu(tta)₃(L)] (L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻)

Os espectros de excitação a 77 K e a 300 K do complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (**Figura 4.56**) apresentam as bandas de excitação do ligante na mesma região espectral, de 240 até 475 nm. As bandas atribuídas às transições $S_0 \rightarrow S_2$ e $S_0 \rightarrow S_1$ aparecem com máximos em 275 e 400 nm, respectivamente. Além das bandas de excitação características do ligante, os espectros de excitação mostram a banda de excitação ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ em 464 nm do íon Eu³⁺. Entretanto, as bandas largas de excitação do ligante são as mais intensas, o que revela que a emissão do íon Eu³⁺ é mais intensa através da excitação do ligante.



Figura 4. 56: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 611 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 611 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$). Detalhe: espectro em alta resolução da banda de emissão ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀ ($\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) obtido a 77 K.

O espectro de emissão do complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (**Figura 4.56**), tanto a 77 K como a 300 K, exibem apenas as bandas de emissão do íon Eu^{3+} , revelando que a transferência de energia no complexo é eficiente. O espectro de emissão a 70 K mostra que as bandas de emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-2}$ do íon Eu^{3+} apresentam-se em suas degenerescências máximas, o que revela a baixa simetria ao redor do íon Eu^{3+} , o que contribui para a relaxação das regras de seleção envolvidas nas transições, o que compete para intensificar sua emissão.

Os espectros de excitação dos complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)₃(L)] (L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻) (**Figuras 4.57** a **4.60**) apresentam excitação na mesma região espectral dos espectros de excitação do complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂] (**Figura 4.56**). Dentre os complexos funcionalizados, no espectro de excitação do complexo TMA[Eu(tta)₃(aaa)] (**Figura 4.57**) se observa que a banda de excitação do ligante se estende até 500 nm, e no caso do complexo TMA[Gd(tta)₃(mpa)] (**Figura 4.60**), a banda de excitação do ligante termina em cerca de 475 nm.

Assim como no caso do complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (Figura 4.47), os espectros de emissão dos complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)_3(L)] (Figuras 4.48 a 4.51) não apresentam as bandas de emissão características do ligante, conforme observado para os complexos análogos com o íon Gd³⁺ (Figuras 4.38 a 4.41). Outra característica relevante é que as bandas de emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu³⁺ nos espectros de emissão dos complexos TMA[Eu(tta)_3(L)] apresentam os mesmos desdobramentos quando comparados entre si, mas desdobramentos significativamente diferentes dos observados nos espectros de emissão do complexo precursor [Eu(tta)_3(H_2O)_2], revelando que a simetria de coordenação ao íon Eu³⁺ é diferente.



Figura 4. 57: Espectros de excitação (···) e de emissão (---) do complexo TMA[Eu(tta)₃(aaa)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$).



Figura 4. 58: Espectros de excitação (···) e de emissão (---) do complexo TMA[Eu(tta)₃(aba)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$).



Figura 4. 59: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo TMA[Eu(tta)₃(mba)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 390 \text{ nm}$).



Figura 4. 60: Espectros de excitação (···) e de emissão (—) do complexo TMA[Eu(tta)₃(mpa)] obtidos a 77 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) e a 300 K ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}; \lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$).

As bandas de emissão do íon Eu^{3+} nos espectros de emissão dos complexos TMA[Eu(tta)₃(L)] apresentam poucos desdobramentos, o que indica elevada simetria ao redor do íon Eu^{3+} . A banda de emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ apresenta dois desdobramentos; a banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ aparece degenerada e a banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ apresenta apenas três desdobramentos. A banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ apresenta intensidade especialmente baixa em todos os espectros dos complexos TMA[Eu(tta)₃(L)], o que indica que esta transição é estritamente proibida nestes complexos, ou seja, há pouca mistura J - J. Com base neste padrão de desdobramentos das bandas de emissão, conclui-se que o íon Eu^{3+} está provavelmente inserido em um ambiente químico de simetria D₄.

As curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu $^{3+}$ no complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂] (**Figura 4.61**) a 77 K e a 300 K apresentam valores
próximos ($\tau_{77K} = 0,26$ ms e $\tau_{300K} = 0,22$ ms), e nos dois casos as curvas podem ser ajustadas a funções de decaimento exponencial de primeira ordem, sugerindo a presença de ambientes químicos similares ao redor dos íons emissores. A presença das duas moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu³⁺ contribui para a despopulação não radiativa do nível emissor ⁵D₀.



Figura 4. 61: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu $^{3+}$ no complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 611$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 400$ nm, $\lambda_{em} = 611$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

Os tempos de vida de emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu $^{3+}$ nos complexos substituídos TMA[Eu(tta)₃(L)] (**Figura 4.62** a **3.65**) a 77 K e a 300 K apresentam valores entre 1,13 e 1,20 ms, e são consideravelmente maiores do que os encontrados para o complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂] (**Figura 4.61**). Isto se deve fundamentalmente à eliminação das moléculas de água presentes no

complexo precursor, fazendo com que o nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ permaneça populado por mais tempo nos complexos funcionalizados. A pequena variação nos valores do tempo de vida em diferentes temperaturas também revela que as contribuições vibrônicas têm menor contribuição para a despopulação do nível emissor nos complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)₃(L)].



Figura 4. 62: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu $^{3+}$ no complexo TMA[Eu(aba)_3(aaa)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 370$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 370$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).



Figura 4. 63: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo TMA[Eu(aba)₃(aba)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).



Figura 4. 64: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo TMA[Eu(aba)₃(mba)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).



Figura 4. 65: Curvas de decaimento da emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ no complexo TMA[Eu(aba)₃(mpa)] monitorando a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ a 77 K ($\circ - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm) e a 300 K ($\Box - \lambda_{ex} = 380$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm). Detalhe: curvas linearizadas em função de ln(I).

4.1.6. Correlações a partir da energia do estado T₁

As energias dos estados tripleto (T₁) dos ligantes em complexos contendo íons TR³⁺ é determinante em certas propriedades apresentadas por estes complexos. A **Figura 4.66** mostra, em escala, os níveis eletrônicos dos íons Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺ em comparação com as energias dos estados T₁ dos complexos com o íon Gd³⁺ apresentados neste trabalho. Como o nível emissor ⁵D₄ do íon Tb³⁺ e os estados T₁ dos complexos contendo o ligante tta⁻ apresentam energias muito próximas há uma elevada taxa de retrotransferência de energia Tb³⁺ – tta⁻ neste caso, motivo pelo qual não foram sintetizados complexos de íon Tb³⁺ contendo o ligante tta⁻. No caso do íon Eu³⁺, a proximidade do energética entre o estado T₁ do ligante com o nível ${}^{5}D_{1}$ favorece a transferência de energia para este, que por sua vez decai não radiativamente para o nível emissor ${}^{5}D_{0}$.

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\$$

Figura 4. 66: Diagrama em escala dos níveis energéticos dos íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} e dos estados T₁ dos complexos caracterizados anteriormente.

Uma vez que contribuições vibracionais têm pouca influência no decaimento não radiativo do nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb^{3+} , foi possível obter uma correlação entre o tempo de vida de emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ e a energia do estado T_{1} do ligante (**Figura 4.67**). Quanto maior a energia do estado T_{1} do ligante, maior é o tempo de

vida do nível emissor ${}^{5}D_{4}$, uma vez que diminui a taxa de retrotransferência do nível ${}^{5}D_{4}$, mantendo-o populado por mais tempo.



Figura 4. 67: Medida dos valores de tempo de vida da emissão do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺ em função da energia do estado T₁ dos ligantes.

4.2. Rendimento quântico absoluto dos complexos de íon Tb³⁺

A medida do rendimento quântico absoluto (Φ) relaciona o número de fótons emitidos por uma amostra e o número de fótons absorvidos. Por definição o rendimento quântico é dado por (46)

$$\Phi = \frac{E_c - (1 - A)E_b}{L_a A} = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c}$$

onde E_c é a luminescência integrada da amostra sob irradiação direta do comprimento de onda de excitação, E_b é a luminescência integrada da amostra sob irradiação indireta (sobre a parede da esfera de integração), L_a é a excitação da esfera de integração vazia (branco) e A é a absorção da amostra. Como

$$A = \frac{L_b - L_c}{L_b}$$

onde L_b é a excitação integrada da amostra difusamente excitada pela superfície da esfera de integração e L_c é a excitação integrada da amostra diretamente excitada, o rendimento quântico absoluto pode ser reescrito como

$$\Phi = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c}$$

onde E_a é a luminescência integrada da esfera de integração vazia (branco). O complexo pode ser excitado por um comprimento de onda que excite o ligante ou diretamente o íon emissor. Em cada caso os valores de Φ ajudam a elucidar o mecanismo predominante através do qual a luminescência do complexo ocorre.

A **Tabela 4.1** mostra, juntamente com os valores de tempo de vida τ do nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺, os valores de rendimento quântico absoluto dos respectivos complexos com o íon Tb³⁺, obtidos através de excitação numa transição do ligante, Φ_{Tb}^{L} , ou através de excitação numa transição do íon Tb³⁺, Φ_{Tb}^{Tb} .

Complexe	$ au_{77~\mathrm{K}}$	$ au_{300\ K}$	$\mathbf{\Phi}_{Tb}^{Tb}$	Φ_{Tb}^{L}			
Complexo	ms	ms	(%)	(%)			
[Tb(aaa) ₃ (H ₂ O)]	0,97	0,94	-	20			
[Tb(aba) ₃ (H ₂ O)]	0,77	0,73	14	68			
[Tb(aba) ₃ (phen)]	0,88	0,44	-	9			
[Tb(aba) ₃ (dmf)]	0,94	0,88	2	-			
[Tb(mba) ₃ (H ₂ O)]	0,18	0,022	-	< 1			
[Tb(mpa) ₃ (H ₂ O)]	1,48	1,42	19	-			

Tabela 4. 1: valores de tempo de vida τ da transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ a 77 e a 300 K, rendimentos quânticos absolutos Φ dos complexos com o íon Tb³⁺.

O valor de Φ_{Tb}^{Tb} (excitação na transição ${}^{5}F_{6} \rightarrow {}^{5}L_{10}$) para o complexo [Tb(aba)₃(H₂O)] é consideravelmente maior do que o valor de Φ_{Tb}^{L} para o mesmo complexo, o que revela que o nível ${}^{5}L_{10}$ do íon Tb³⁺ tem menor contribuição para a emissão do íon Tb³⁺ em comparação com a energia transferida do ligante diretamente para o nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺. O rendimento quântico do complexo [Tb(mba)₃(H₂O)] Φ_{Tb}^{L} apresenta valor particularmente baixo, que pode ser atribuído à despopulação do nível ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺, o que também é indicado pelos baixos valores do tempo de vida τ do nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb³⁺.

Os valores de Φ_{Tb}^{Tb} (excitação na transição ${}^{5}F_{6}\rightarrow {}^{5}L_{10}$) dos complexos $[Tb(aba)_{3}(H_{2}O)]$ e $[Tb(aba)_{3}(dmf)]$ revelam que a substituição da molécula de água pelo ligante dmf leva à diminuição do rendimento quântico absoluto. Como os valores do tempo de vida τ do nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb^{3+} são relativamente próximos, a diminuição do rendimento quântico provavelmente não se deve a uma maior supressão da luminescência no complexo funcionalizado $[Tb(aba)_{3}(dmf)]$, mas pode-se atribuir este fato à mudança do mecanismo de luminescência. A energia transferida pelo ligante ao íon Tb^{3+} provavelmente popula o nível ${}^{5}L_{10}$ no

complexo precursor $[Tb(aba)_3(H_2O)]$ mais eficientemente do que no complexo funcionalizado $[Tb(aba)_3(dmf)]$.

4.3. Determinação de parâmetros de intensidade e coeficientes de emissão teóricos e experimentais dos complexos de íon Eu³⁺

Conforme descrito no Capítulo 1, para uma discussão mais aprofundada acerca da fotoluminescência dos complexos com o íon Eu³⁺ se faz necessária a determinação dos parâmetros de intensidade Ω_{λ} experimentais de cada um dos complexos a partir de seus respectivos espectros de emissão obtidos a 300 K. Com base nas medidas de tempo de vida τ do estado emissor ${}^{5}D_{0}$ e das áreas das bandas de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ é possível obter os valores experimentais dos coeficientes de emissão espontânea de Einstein (A). Fazendo uso das coordenadas esféricas dos átomos coordenados ao íon Eu³⁺ em cada complexo, obtidos pela difração de raios X de monocristal ou por otimização das estruturas pelos cálculos semi-empíricos, é possível obter os valores parametrizados de polarizabilidade α e de fator de carga g destes átomos coordenados ao íon Eu³⁺ em cada complexo utilizando o valor experimental de Ω_{2} . Os valores de A_{rad} teóricos também podem ser calculados utilizando-se os valores experimentais de Ω_{λ} e, juntamente com o valor experimental do tempo de vida τ pode-se calcular a eficiência quântica η teórica.

Além dos valores de α e g, a **Tabela 4.2** mostra os valores de energia do estado tripleto, parâmetros de intensidade, tempo de vida, coeficientes de emissão espontânea de Einstein, número de moléculas de água coordenadas ao íon emissor estimadas espectroscopicamente, razão entre as áreas das bandas ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, eficiências quânticas e rendimentos quânticos absolutos e grupo pontual

ao redor do Eu^{3+} dos complexos contendo o íon Eu^{3+} . Para cada complexo, a primeira linha mostra os valores experimentais e as restantes os valores obtidos pela otimização molecular pelos cálculos semi-empíricos SPARKLE/AM1, SPARKLE/PM3 e SPARKLE/PM6. No caso dos complexos [Eu(aba)₃(H₂O)] e [Eu(mpa)₃(H₂O)] são mostrados os valores obtidos a partir dos dados de difração de raios X de monocristal.

No caso dos complexos $[Eu(aba)_3(L)]$ (L = H₂O, phen, dmf), a substituição da molécula de água do complexo precursor [Eu(aba)₃(H₂O)] pelo ligante 1,10fenantrolina (phen) no complexo [Eu(aba)₃(phen)] provoca diminuição do valor de Ω_2 , mas a substituição pelo ligante N,N-dimetilformamida (dmf) no complexo [Eu(aba)₃(dmf)] provoca seu aumento. Em ambos os casos, o valor de Ω_4 diminui. Uma vez que a simetria ao redor do íon Eu³⁺ é aproximadamente a mesma em todos os complexos [Eu(aba)₃(L)], a diminuição do valor de Ω_4 pode ser explicada através das variações nos valores de α e g para cada complexo. Observa-se a diminuição dos valores de polarizabilidade α do ligante aba⁻, o que se reflete diretamente na diminuição do valor de Ω_2 . Em termos absolutos o valor de A_{rad} apresenta pouca variação entre o complexo precursor $[Eu(aba)_3(H_2O)]$ e os complexos funcionalizados $[Eu(aba)_3(phen)]$ e $[Eu(aba)_3(dmf)]$. No entanto, o valor de A_{nrad} dos complexos funcionalizados [Eu(aba)₃(phen)] e [Eu(aba)₃(dmf)] diminui para menos de 25% do valor apresentado pelo complexo precursor [Eu(aba)₃(H₂O)]. Isto se deve à diminuição acentuada do valor de A_{tot} dos complexos funcionalizados em relação ao complexo precursor devido ao aumento dos valores de tempo de vida τ , e tem reflexo direto na eficiência quântica η . É importante ressaltar que, enquanto o rendimento quântico absoluto relaciona os fótons emitidos com os fótons absorvidos, a eficiência quântica diz respeito apenas aos processos radiativos do nível emissor em questão.

Tabela 4. 2: Valores de polarizabilidade α e fator de carga g dos átomos coordenados ao íon Eu³⁺, energia do estado tripleto T₁ do ligante, parâmetros de intensidade Ω_{λ} , tempos de vida τ do nível ⁵D₀, coeficientes de emissão A, razão R₀₂ entre as áreas das bandas ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0,2}$, eficiência quântica η e rendimento quântico absoluto Φ e grupo pontual ao redor do Eu³⁺ dos complexos contendo íon Eu³⁺.

Complexo	α	α	α	α	g	g	g	g	T_1	Ω_2	Ω_4	$\tau_{77\ K}$	τ_{300K}	Arad	Anrad	Atot	H ₂ O	R ₀₂	η	Φ_{Eu}^L	Φ_{Eu}^{Eu}	sens.	Grupo
	dic.	COO.	N	H ₂ O	dic.	COO [.]	Ν	H_2O	10°cm ⁻¹	10 ⁻²⁰ cm ²	10 ⁻²⁰ cm ²	ms	ms	s'	s ⁻¹	s ⁻¹	Teór.	10.3	%	%	%	%	pontual
[Eu(aaa) ₃ (H ₂ O)]	Exp	-	-	-	-	-	-	-	25,200	9,7	11,7	0,57	0,29	518	2931	3449	2,90	21,0	15	-	1	-	
	AM1 3,0	-	-	0,1	1,2	-	-	0,2	-	9,7	0,4	-	-	345	-	3449	-	4,5	10	-	-	-	C_s, C_2, C_1
	PM3 3,0	-	-	0,2	1,0	-	-	0,2	-	9,7	0,5	-	-	348	-	3449	-	1,0	10	-	-	-	
[Eu(aba) ₃ (H ₂ O)]	PM6 4,6	-	-	0,3	1,1	-	-	0,1	-	9,7	0,4	-	-	345	- (402	3449	-	1,3	10	-	-	-	
	Exp	- 5 20	6 50	-	-	-		-	24,150	14,5	12,0	0,35	0,14	00U 524	0483	7143	0,85	3,1 17	7	-	3; 13	-	C_{2v}
	Exp -	3,20	0,50	0,10	-	1,20	0,50	0,20	- 23 600	8.8	<u> </u>	0.62	0.52	<u> </u>	1400	1023	- 1 32	<u>1,7</u> 5.1	22	- 5	- 14	- 36	
	AM1 -	4 10	2.90	-	-	1 30	0 30	-	-	8.8	22	- 0,02	0,52	345		1923	1,52	93	18	-		-	
[Eu(aba) ₃ (phen)]	PM3 -	4 40	2,50		-	1,30	0,50	-	_	87	1.5	-	-	333		1923	-	1.0	17	-			C_{2v}
	PM6 -	4 40	2,20		-	1,30	0,10	-	_	87	1,5	-	-	323		1923	-	6.1	17	-			
	Exp -			-	_	-		-	24 800	15.3	7.8	0 54	0.52	624	1299	1923	1 10	34	32	_	6		
	- AM1 -	3.40	3.10	-	_	1.20	0.50	-		15,3	0.9	- 0,54	-	520		1923	-	4.7	27	-	-		
[Eu(aba) ₃ (dmf)]	PM3 -	3.00	3.30	-	-	1.10	0.50	-	-	15.3	0,5	-	-	517	-	1923	-	5.1	27	-	_		C_{2v}
	PM6 -	3.80	4.00		-	1.20	0.20	-	_	15.3	0.5	-	-	514	-	1923	_	7.0	27	-			
	Exp			-	-	-	-	-	22,500	12.3	6.8	0.44	0.15	520	6147	6667	6.48	9.6	8	-	<1	-	
[Eu(mba) ₃ (H ₂ O)] AM1 PM3 PM6	AM1 -	3.20	-	0.60	-	1.10	-	0.10		12.2	0.4	-	•,	422	-	6667	-	3.4	6	-	-	-	C_s, C_2, C_1
	PM3 -	3.30	-	0.50	-	1.20	-	0.10	-	12.2	0.3	-	-	420	-	6667	-	6.7	6	-		-	
	PM6 -	3.10	-	0.50	-	1.20	-	0.30	-	12.3	0.1	-	-	420	-	6667	-	7.9	6	-		-	
[Eu(mpa) ₃ (H ₂ O)]	Exp	-	-	-	-	-	-	-	28,150	6,1	5,4	0,80	0,77	312	938	1250	0,70	0,6	25	-	16	-	D
	DRX -	3,60	-	0,50	-	0,90	-	0,30	-	6,1	1,3	-	-	251	-	1250	-	2,2	20	-	-	-	D_{3h}
	Exp	-	-	-	-	-	-	-	20,100	34,9	9,2	0,26	0,22	1234	3312	4546	3,33	9,2	27	15	23	43	
$(\mathbf{F}_{-1}(\mathbf{H}_{-}))$ $(\mathbf{H}_{-}\mathbf{O})$]	AM1 6,10	-	-	0,20	1,30	-	-	0,10	-	34,9	2,6	-	-	1135	-	4546	-	2,3	25	-	-	-	C_s, C_2, C_1
$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	PM3 6,30	-	-	0,10	1,30	-	-	0,30	-	34,8	2,9	-	-	1136	-	4546	-	2,2	25	-	-	-	
	PM6 6,50	-	-	0,10	0,80	-	-	0,20	-	34,5	2,3	-	-	1117	-	4546	-	1,6	25	-	-	-	
	Exp	-	-	-	-	-	-	-	20,080	9,5	8,1	1,23	1,18	457	356	813	0,05	-	56	22	26	85	
TMA[Fu(tta) (asa)]	AM1 6,5	6,0	-	-	0,8	0,9	-	-	-	7,0	6,6	-	-	358	-	813	-	2,8	44	-	-	-	n
	PM3 5,90	1,80	-	-	1,20	1,00	-	-	-	9,5	2,7	-	-	375	-	813	-	1,4	46	-	-	-	D_4
	PM6 4,50	3,00	-	-	1,00	1,00	-	-	-	9,5	2,9	-	-	377	-	813	-	2,5	46	-	-	-	
Exp TMA[Eu(tta) ₃ (aba)] PM PM	Exp	-	-	-	-	-	-	-	19,850	9,0	7,5	1,20	1,13	434	451	885	0,16	-	49	36	24	-	D.
	AM1 4,50	3,50	-	-	1,30	0,90	-	-	-	9,0	3,0	-	-	365	-	885	-	1,5	41	-	-	-	
	PM3 4,40	2,70	-	-	1,20	0,80	-	-	-	9,0	2,6	-	-	358	-	885	-	1,5	40	-	-	-	D 4
	PM6 5,00	3,00	-	-	1,30	0,90	-	-	-	9,0	1,1	-	-	337	-	885	-	2,4	38	-	-	-	
TMA[Eu(tta) ₃ (mba)]	Exp	-	-	-	-	-	-	-	20,750	7,3	6,4	1,27	1,18	366	481	847	0,19	-	43	35	13	-	
	AM1 6,10	3,00	-	-	0,90	1,20	-	-	-	7,3	4,7	-	-	338	-	847	-	1,4	40	-	-	-	D .
	-PM3 6,50	2,40	-	-	0,80	1,40	-	-	-	7,3	3,8	-	-	324	-	847	-	2,4	38	-	-	-	104
	PM6 6,50	1,00	-	-	0,70	1,20	-	-	-	7,2	3,3	-	-	314	-	847	-	6,8	37	-	-	-	
TMA[Eu(tta) ₃ (mpa)]	Exp	-	-	-	-	-	-	-	19,800	8,7	7,2	1,18	1,15	420	449	869	0,15	-	48	26	6	-	
	AM1 4,40	3,50	-	-	1,20	0,90	-	-	-	8,7	2,9	-	-	353	-	869	-	1,6	41	-	-	-	D4
	PM3 5,20	1,90	-	-	1,20	0,90	-	-	-	8,7	2,2	-	-	342	-	869	-	1,7	39	-	-	-	- •
	PM6 5,90	2,00	-	-	1,20	0,90	-	-	-	8,7	2,8	-	-	353	-	869	-	1,2	41	-	-	-	

Apesar de o grupo carboxilato do ligante mba⁻ no complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] apresentar valores de α menores do que os encontrados para o ligante aba⁻ no complexo [Eu(aba)₃(phen)], por exemplo, seu valor de Ω_2 é maior, o que pode ser atribuído em parte à menor simetria do ambiente químico ao redor do íon Eu³⁺ no complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] (C_s, C₂ ou C₁) do que no complexo [Eu(aba)₃(phen)] (C_{2v}). Por outro lado o valor de τ do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] em comparação com o complexo [Eu(aba)₃(phen)] é acentuadamente menor, e como ambos complexo apresentam valores próximos de A_{rad}, o valor de A_{nrad} apresentado pelo complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] é consideravelmente maior, o que explica o valor de eficiência quântica do complexo [Eu(aba)₃(phen)] ser mais de duas vezes o dobro da eficiência quântica do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)].

Outra comparação a ser feita é em relação aos complexos [Eu(aba)₃(H₂O)] e [Eu(mba)₃(H₂O)]. Ambos apresentam valores próximos de A_{tot}. Observou-se que a substituição da molécula de água do complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] resultou numa drástica diminuição do valor de A_{nrad}, de onde se supõe que, no caso do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)], o elevado valor de A_{nrad} também se deva à presença da molécula de água no complexo, que constitui uma eficiente rota de supressão de luminescência, conforme se constata pelo seu baixo valor de τ , que implica num baixo valor de η . Enquanto que o valor de η depende diretamente do valor de τ (ambos valores se referem a processos do mesmo nível emissor), a correlação entre Φ e τ é mais difícil de ser feita, uma vez que o valor do rendimento quântico absoluto Φ envolve, além da eficiência quântica η do nível emissor, os processos radiativos e não-radiativos do ligante, bem como as taxas de transferência e retrotransferência de energia entre ligante e metal.

A baixa polarizabilidade do grupo carboxilato resulta no valor relativamente baixo do parâmetro Ω_2 do complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)]. Apesar de o complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] também apresentar coordenação através de grupos carboxilato, a presença do anel aromático adjacente ao grupo COO⁻ e a coordenação do nitrogênio do grupo –NH₂ competem em parte para que o valor de Ω_2 do complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] seja maior do que o valor do complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)], além de que o ligante mpa⁻, por não apresentar conjugação eletrônica em sua cadeia e por ser menor do que o ligante aba⁻ também justificam esta diferença de valores de Ω_2 entre estes complexos.

O complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ apresenta valor especialmente alto do parâmetro Ω_2 , reflexo tanto da alta polarizabilidade do ligante tta⁻ como da baixa simetria ao redor do íon Eu³⁺, comprovada pelos desdobramentos das suas bandas de emissão (Figura 4.56). Este valor de Ω_2 diminui consideravelmente com a coordenação dos ligantes L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻ nos complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)₃(L)]. Isto se deve tanto à diminuição dos valores de α encontrados para os átomos coordenados quanto ao aumento da simetria ao redor do íon emissor: as bandas de emissão ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ exibidas por estes complexos (Figuras 4.57 a 4.60) apresentam menos desdobramentos, indicando maior degenerescência dos subníveis J e, consequentemente, uma simetria mais elevada (D₄). Por outro lado, a substituição da molécula de água justifica que valor de A_{nrad} dos complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)₃(L)] apresentem valor cerca de dez vezes menor do que o valor de Anrad do complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂], além de levar ao aumento do tempo de vida de emissão, que resultam no aumento do valor de η dos complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)₃(L)] em relação ao complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂]. Os valores de A, $\eta \in \Phi$ mostrados na literatura são normalmente obtidos à temperatura ambiente, motivo pelo qual não foram obtidos a 77 K.

Atribuindo-se o valor de Ω_2 experimental de cada complexo à equação de cálculo teórico de Ω_2 (*eq*. 26), juntamente com os parâmetros de campo cristalino fornecidos pelas posições em coordenadas esféricas determinadas dos átomos coordenados ao íon Eu³⁺, é possível ajustar os valores de polarizabilidade α e de fator de carga g destes átomos coordenados. O cálculo dos valores de α e g para os complexos [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e TMA[Eu(tta)₃(L)] revela que nos complexos substituídos o valor de α do ligante tta⁻ diminui. Por outro lado, a substituição da molécula de água do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂], cujo átomo de oxigênio apresenta baixo valor de α , pelos ligantes funcionalizados nos complexos TMA[Eu(tta)₃(L)], cujos átomos coordenantes apresentam maiores valores de α , competem para o aumento dos valores dos parâmetros Ω_{λ} nos complexos funcionalizados. Do mesmo modo, a substituição da água por grupos carregados negativamente justificam o valor de g por volta de 1 dos ligantes funcionalizados ao contrário de 0,1 a 0,3 apresentado pelo oxigênio da molécula de água no complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

A estimativa do número de moléculas de águas coordenadas ao íon Eu^{3+} é feito utilizando-se os valores dos coeficientes de emissão espontânea de Einstein através da equação (224)

$$q = 1,11 \left(\frac{A_{tot}}{1000} - \frac{A_{rad}}{1000} - 0,31 \right)$$

Esta relação, desenvolvida por Supkowski e Horrocks (225), ajustada a partir de valores experimentais obtidos de complexos contendo o íon Eu^{3+} , leva em consideração a supressão de luminescência causada pelos níveis vibracionais da molécula de água coordenada ao íon emissor. Os valores calculados para os complexos descritos neste trabalho também são mostrados na **Tabela 4.2**. Os valores calculados para os complexos [Eu(aaa)₃(H₂O)] e [Eu(aba)₃(H₂O)]

apresentam valores teóricos maiores do que o encontrado experimentalmente. Isto provavelmente se deve à presença da ligação N-H próxima do íon Eu³⁺ nestes complexos, que também constitui uma rota de supressão da luminescência do íon Eu^{3+} . No caso do complexo $[Eu(mba)_3(H_2O)]$ o valor elevado valor calculado se deve ao tempo de vida especialmente curto neste complexo. Os valores calculados para os complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)₃(L)] são coerentes com a estequiometria determinada experimentalmente para estes complexos. Entretanto, uma considerável diferença é observada no cálculo de moléculas de água para o complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂], inclusive utilizando valores de coeficiente de emissão espontânea de Einstein (A) encontrados na literatura (41). Esta discrepância, observada também para os complexos com os ligantes aaa⁻, aba⁻ e mba-, pode ser justificada pelo acoplamento com os modos vibracionais dos osciladores N-H e C-H (além de O-H). Estas ligações, cujas energias de estiramento se encontram entre 2500 e 3500 cm⁻¹, podem acoplar com os níveis emissores ${}^{5}D_{I}$ do íon Eu³⁺, despopulando-o. No entanto, o principal deles é o oscilador O-H que, por apresentar maior polarização da ligação, é capaz de suprimir os níveis emissores do íon Eu^{3+} .

Capítulo 5 Conclusão e perspectivas

Neste capítulo são mostradas as conclusões acerca dos dados obtidos e é feito um balanço sobre os resultados mais relevantes à luz dos objetivos propostos inicialmente. São levantadas linhas de pesquisa e as aplicações mais promissoras para alguns dos complexos funcionalizados obtidos.

5.1. Conclusão e perspectivas

Foram sintetizados onze grupos de complexos com os íons Gd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} contendo ligantes carboxilato e β -dicetonato, entre eles ligantes funcionalizados contendo grupos S-H ou N-H. O efeito da funcionalização dos ligantes sobre as propriedades luminescentes do íon emissor foi avaliado, bem como a influência causada pelas modificações na esfera de coordenação do íon metálico.

Os complexos [TR(aaa)₃(H₂O)] apresentam-se não-cristalinos, mas a coordenação dos ligantes aaa⁻ aos íons TR³⁺ apresenta pouca variação, o que é constatado pelos desdobramentos nos espectros de emissão dos complexos [Eu(aaa)₃(H₂O)] e [Tb(aaa)₃(H₂O)]. Os grupos de complexos funcionalizados [TR(aba)₃(phen)] e [TR(aba)₃(dmf)], obtidos através da substituição da molécula de água presente nos complexos precursores [TR(aba)₃(H₂O)], apresentaram variações na energia do estado tripleto em comparação com o complexo precursor, de acordo com os espectros de emissão dos complexos contendo o íon Gd³⁺, e um considerável aumento no valor do tempo de vida da emissão devido à eliminação da rota de supressão de luminescência, conforme mostrado pelas curvas de decaimento da emissão dos complexos substituídos com ligantes phen e dmf ainda apresentam todos os grupos –NH₂ livres, ao contrário do complexo precursor [Eu(aba)₃(H₂O)].

Assim como o complexo [Eu(aba)₃(H₂O)], o complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)] encontra-se na forma de um polímero de coordenação. Apesar da presença da molécula de água coordenada ao íon emissor no complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)], os elevados tempos de vida de emissão do nível ⁵D₀ do íon Eu³⁺ tanto a 77 K quanto a

300 K indicam que a supressão da luminescência por acoplamento com os modos vibracionais da água não ocorrem como ocorre no caso do complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] no qual, além da molécula de água, o íon emissor apresenta um grupo –NH₂ coordenado.

substituição das moléculas água do complexo A de precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ pelos ligantes funcionalizados L = aaa⁻, aba⁻, mba⁻, mpa⁻ resultou na formação dos complexos aniônicos TMA[Eu(tta)₃(L)], nos quais o íon Eu³⁺ se encontra em um ambiente químico mais simétrico em relação ao do complexo precursor. Além disso, a ausência da molécula de água coordenada ao íon Eu³⁺ nestes complexos funcionalizados diminui o valor de A_{nrad} para 10% do valor apresentado pelo complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$. Como consequência disto, os complexos TMA[Eu(tta)₃(L)] apresentaram valores de eficiência quântica η de até 56%, que é o caso do complexo TMA[Eu(tta)₃(aaa)]. O complexo que apresentou maior valor de rendimento quântico absoluto entre os complexos de íon Eu³⁺ sintetizados neste estudo foi o complexo TMA[Eu(tta)₃(aba)], com rendimento quântico absoluto de 35%, enquanto que o complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)]$ apresentou valor igual a 15%.

A funcionalização dos complexos de íons Gd³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺ contendo ligantes com grupos S-H ou N-H exerceu uma considerável influência sobre as propriedades espectroscópicas dos íons emissores. Em primeiro lugar, a energia do estado tripleto do ligante varia com a substituição de ligantes. A presença do grupo funcional –NH₂ na esfera de coordenação do íon Eu³⁺ no complexo precursor [Eu(aba)₃(H₂O)] suprimiu a luminescência do íon; por outro lado, o complexo análogo [Tb(aba)₃(H₂O)] foi o que apresentou maior valor de rendimento quântico entre os complexos estudados, com valor de 68%. Além da mudança de simetria, outro efeito da funcionalização dos complexos que provoca mudanças nas propriedades fotoluminescentes dos íons emissores é a mudança nos valores de polarizabilidade e de fator de carga dos átomos coordenados. Observou-se que a substituição da molécula de água do complexo [Eu(aba)₃(H₂O)] pelos ligantes phen e dmf levou à diminuição da polarizabilidade dos átomos de oxigênio do ligante aba⁻. Esta tendência também foi observada nos complexos TMA[Eu(tta)₃(L)], onde os átomos de oxigênio dos ligantes tta⁻ apresentam menor polarizabilidade do que os mesmos átomos no complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂], também devido à substituição da água por ligantes cujos átomos coordenantes são mais polarizáveis. A maior dependência dos parâmetros de intensidade Ω_{λ} em função da polarizabilidade α do que em função do fator de carga g revela que as emissões do íon Eu³⁺ dos complexos estudados se deve mais ao mecanismo de acoplamento dinâmico do que ao mecanismo de dipolo elétrico forçado. Esta observação é especialmente notável para os complexos com ligantes β-dicetonatos que, por normalmente apresentarem átomos coordenantes mais polarizáveis do que os ligantes carboxilatos, seus valores de Ω_{λ} tendem a ser maiores.

Algumas propriedades dos complexos funcionalizados apresentados neste trabalho mostraram-se mais vantajosas para certos usos do que seus complexos precursores. Enquanto que o complexo precursor $[Eu(aba)_3(H_2O)]$ é insolúvel em água e solventes apolares, o complexo [Eu(aba)3(dmf)] é solúvel em meio aquoso e solventes como metanol e acetona, tornando-o aplicável como sonda luminescente, uma vez que mudanças na esfera de coordenação do íon Eu³⁺ podem resultar em diferentes respostas luminescentes. Além disso, o complexo funcionalizado $[Eu(aba)_3(dmf)]$ apresenta proporcionalmente maior número de grupos funcionalizados quimicamente disponíveis, uma vez que todos os grupos -NH₂ dos ligantes aba⁻ estão livres, enquanto que no complexo precursor [Eu(aba)₃(H₂O)] um dos grupos $-NH_2$ está coordenado a um íon Eu³⁺.

205

Além da intensidade de emissão particularmente intensa dos complexos funcionalizados TMA[Eu(tta)₃(L)], mostrada pelos seus valores de coeficiente de emissão de Einstein, eficiência e rendimento quântico, a principal banda de emissão dos seus espectros de emissão, a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ mostra-se especialmente estreita e intensa, o que torna estes complexos potencialmente utilizáveis como marcadores luminescentes. Variações nas posições das bandas de emissão do íon Eu³⁺ destes complexos, bem como o surgimento de desdobramentos nestas bandas degenetadas, podem ser eficientes indicadores luminescentes da coordenação dos grupos funcionais dos ligantes funcionalizados a outras moléculas.

Os complexos obtidos funcionalizados com o grupo S–H são potencialmente utilizáveis em sistemas contendo prata ou ouro. Por exemplo, nanopartículas metálicas podem ter suas superfícies passivadas com complexos funcionalizados com o grupo S–H, e a intensidade da emissão do complexo dependerá, entre outros fatores, da distância entre o íon TR³⁺ e a nanopartícula. Outra potencial aplicação para estes complexos contendo o grupo tiol é sua ligação, através de pontes de sulfeto, a proteínas que contenham o aminoácido cisteína, que também contém o grupo tiol. Deste modo, a conformação da proteína pode ser monitorada através da luminescência do complexo funcionalizado ligado a ela. A coordenação de apenas um único ligante funcionalizado a cada íon TR³⁺ pose ser utilizada com o objetivo de coordenar o complexo a apenas um sistema ou molécula alvo visando seletividade, ao passo que os complexos com maior número de grupos funcionais livres, como os complexos [TR(aba)₃(phen)] e [TR(aba)₃(dmf)] podem ser aplicados visando sensibilidade de detecção.

Bibliografia

1. N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton. *Nomenclature of Inorganic Chemistry–IUPAC Recomendations*. Cambridge : RSCPublishing, 2005.

2. F. H. Spedding, H. A. Wilhelm, W. H. Keller, D. H. Ahmann, A. H. Daane, C. C. Hach, R. P. Ericson. Production of Pure Rare Earth Metals. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1952, Vols. 44, 3, pp. 553–556.

3. S. Cotton. Lanthanide and Actinide Chemistry. West Sussex : John Wiley & Sons, 2006.

4. V. S. Sastri, J.–C. G. Bünzli, V. R. Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. Amsterdam : Elsevier B. V., 2003.

5. J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences. New York : Elsevier Science Publishers, 1989.

6. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reativity*. New YorK : HarperCollins College Publishers, 1993.

7. **G. B. Haxel, J. B. Hedrick, G. J. Orris.** http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087–02/. *Fact Sheet* 087–02. [Online] 11 20, 2002. [Cited: 11 13, 2012.] http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087–02.

8. **R. D. Shannon.** Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. *Acta Crystallografica, Section A.* 1976, Vols. 32, 5, pp. 751–767.

9. G. Vicentini, L. B. Zinner, J. Z–Schpector, K. Zinner. Luminescence and structure of europium compounds. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000, Vol. 196, pp. 353–382.

10. **A. B. Nascimento.** Algumas Considerações sobre Orbitais Atômicos e Teoria do Campo Cristalino. João Pessoa : s.n., 1985, pp. 51–54.

11. **B. M. Walsh.** Judd–Ofelt Theory: Principles and Pratices. [book auth.] O. Forte B. Di Bartolo. *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. Dordrecht : Springer, 2006, Vol. 231.

12. W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single cristals of LaF3. *Journal of Chemical Physics*. 1989, Vols. 90, 7, pp. 3443–3457.

13. W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3 . s.l.: Argonne National Laboratory Report, 1977. Unnumbered.

14. W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺. *Journal of Chemical Physics*. 1968, Vol. 49, pp. 4424–4442.

15. W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. II. Gd³⁺. *Journal of Chemical Physics*. 1968, Vol. 49, pp. 4443–4446.

16. W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb³⁺. *Journal of Chemical Physics*. 1968, Vol. 49, pp. 4447–4449.

17. W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu³⁺. *Journal of Chemical Physics*. 1968, Vol. 49, pp. 1450–1455.

18. E. M. Rodrigues, E. R. Souza, J. H. S. K. Monteiro, R. D. L. Gaspar, I. O. Mazali, F. A. Sigoli. Non–stabilized europium–doped lanthanum oxyfluoride and fluoride nanoparticles well dispersed in thin silica films. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, Vol. 22, pp. 24109–24123.

19. **G. H. Dieke.** *Spectra and Energy levels of Rare Earth Ions in Crystals.* [ed.] H. Crosswhite H. M. Crosswhite. New York : Interscience Publishers, 1968.

20. J. H. Van Vleck. The puzzle of rare–earth spectra in solids. *Journal of Physical Chemistry*. 1937, Vol. 41, pp. 67–80.

21. L. J. F. Broer, C. J. Gorter, J. Hoogschaen. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. *Physica*. 1945, Vol. 11, pp. 231–250.

22. A. Døssing. Luminescence from Lanthanide(III) Ions in Solution. European Journal of Inorganic Chemistry. 2005, pp. 1425–1434.

23. **D. Parker.** Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000, Vol. 205, pp. 109–130.

24. G. Racah. Theory of complex spectra I. Physical Review. 1942, Vol. 61, pp. 186–197.

25. G. Racah. Theory of complex spectra II. *Physical Review*. 1942, Vol. 62, pp. 438–462.

26. G. Racah. Theory of complex spectra III. *Physical Review*. 1943, Vol. 63, pp. 367–382.

27. G. Racah. Theory of complex spectra IV. Physical Review. 1949, Vol. 76, pp. 1352–1365.

28. **B. R. Judd.** Optical Absorption Intensities of Rare–Earth Ions. *Physical Review*. 1962, Vols. 127, 3, pp. 750–761.

29. G. S. Ofelt. Intensities of Crystal Spectra of Rare–Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*. 1962, Vols. 37, 3, pp. 511–520.

30. **M. L. Frej.** Fotoluminescência Stokes e Anti–Stokes em Vidros Calcogenetos (Ga10Ge25S65) Dopados com Er³⁺. *Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco*. 2010.

31. **R. Godoy.** *Espaço de Hilbert e Quantificação de Emaranhamento via Entropia não Extensiva.* s.l. : Tese apresentada ao Instituto de Biociências , Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista campus São José do Rio Preto–SP.

32. **P. N. Cavalcante.** Luminescência dos íons Terras Raras. *Monografia apresentada à Coordenação do Curso de Graduação em Física (Bacharelado) da Universidade Federal do Ceará.* 2009.

33. **R. S. Quimby, W. J. Miniscalco.** Modified Judd–Ofelt technique and application to optical transitions in Pr³⁺-doped glass. *Journal of Applied Physics*. 1994, Vol. 75, pp. 613–615.

34. **P. Goldner, F. Auzel.** Application of standard and modified Judd–Ofelt theories to a praseodymium–doped fluorozirconate glass. *Journal of Applied Physics*. 1996, Vol. 79, pp. 1972–1977.

35. J. E. Lowther. Spectroscopic transition probabilities of rare earth ions. *Journal of physics. C. Solid state physics.* 1974, Vol. 7, pp. 4393–4402.

36. **K. Jankowski, A. Sokolowski.** Ab initio studies of electron correlation in rare–earth ions. I. Intrashell correlation for 4f2 in Pr³⁺. *Journal of physics. B, Atomic, molecular and optical physics.* 1981, Vol. 14, pp. 3345–3353.

37. **B. G. Wybourne.** Effective Operators and Spectroscopic Properties. *Journal of Chemical Physics.* 1968, Vol. 48, pp. 1596–2611.

38. **M. C. Downer, G. W. Burdick, D. K. Sardar.** A new contribution to spin-forbidden rare earth optical transition intensities: Gd³⁺ and Eu³⁺. *Journal of Chemical Physics.* 1988, Vol. 89, pp. 1787–1797.

39. **B. G. Wybourne, L. Smentek.** Relativistic effects in lanthanides and actinides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, Vol. 341, pp. 71–75.

40. C. K. Jörgensen, B. R. Judd. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*. 1964, Vols. 8, 3, pp. 281–290.

41. G. F. Sá, O. L. Malta, C. M. Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa–Cruz, E. F. Silva Jr. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000, Vol. 196, pp. 165–195.

42. E. S. Teotonio. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. *Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo.* 2004.

43. O. L. Malta, M. A. Couto dos Santos, L. C. Thompson, N. K. Ito. Intensity parameters of 4f–4f transitions in the Eu(dipivaloylmethanate)3 1, 10–phenanthroline complex. *Journal of Luminescence*. 1996, Vol. 69, pp. 77–84.

44. **O. L. Malta, S. J. L. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher.** Theoretical intensities of 4f–4f transitions between stark levels of the Eu³⁺ ion in crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 1991, Vol. 54, pp. 587–593.

45. **O. L. Malta.** A simple overlap model in lanthanide crystal–field theory. *Chemical Physics Letters*. 1982, Vols. 87, no. 1, pp. 27–29.

46. J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.

47. E. R. Souza. Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes. *Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo.* 2008.

48. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. Silva, S. Alves Jr, F. S. Farias, A. V. M. Andrade. Spectroscopic properties of a new light–converting device Eu(thenoyltrifluoroacetonate)₃, 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *Journal of Luminescence*. 1997, Vol. 75, pp. 255–268.

49. **R. A. S. Ferreira, S. S. Nobre, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, L. D. Carlos, O. L. Malta.** A theoretical interpretation of the abnormal ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆].14H₂O polyoxometalate. *Journal of Luminescence*. 2006, Vol. 121, pp. 561–567.

50. A. V. M. Andrade, N. B. da Costa Jr, A. M. Simas, G. F. de Sá. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. *Chemical Physics Letters*. 1994, Vol. 227, pp. 349–353.

51. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *Journal of the American Chemical Society*. 1985, Vol. 107, pp. 3902–3909.

52. **M. Seitz, N. Alzakhem.** Computational Estimation of Lanthanoid–Water Bond Lengths by Semiempirical Methods. *Journal of Chemical Information Modeling*. 2010, Vol. 50, pp. 217–220.

53. **R. O. Freire, G. B. Rocha, A. M. Simas.** Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1 Parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). *Inorganic Chemistry*. 2005, Vol. 44, p. 3299–3310.

54. **R. O. Freire, G. B. Rocha, A. M. Simas.** Sparkle/PM3 for the Modeling of Europium(III), Gadolinium(III), and Terbium(III) Complexes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2009, Vol. 20, pp. 1638–1645.

55. **R. O. Freire, A. M. Simas.** Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III). *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2010, Vol. 6, pp. 2019–2023.

56. **I. B. Berlman.** *Energy transfer parameters of Aromatic compounds*. New York and London : Academic Press, 1973.

57. S. Matsushita, H. Nakata, Y. Kuboi, M. Tateyama. Ligand–induced Rearrangements of the GABAB Receptor Revealed by Fluorescence Resonance Energy Transfer. *The Journal of Biological Chemistry*. 2010, Vols. 285, No. 14, pp. 10291–10299.

58. L. M. S. Loura, R. F. M. Almeida, L. C. Silva, Manuel. FRET analysis of domain formation and properties in complex membrane systems. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2009, Vol. 1788, pp. 209–224.

59. E. R. Souza, I. G. N. Silva, E. E. S. Teotonio, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. *Journal of Luminescence*. 2010, Vol. 130, pp. 283–291.

60. **H. Kallmann, M. Furst.** Fluorescence of Solutions Bombarded with High Energy Radiation (Energy Transport in Liquids). *Physical Review*. 1950, Vols. 79, No .5, pp. 857–870.

61. **I. L. Medintz, H. Mattoussi.** Quantum dot–based resonance energy transfer and its growing application in biology. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2009, Vol. 11, pp. 17–45.

62. E. R. Souza, F. A. Sigoli. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. *Química Nova*. 2012, Vol. 35, pp. 1841–1847.

63. J. Perrin. Flourescence and molecular induction by resonance. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*. 1927, Vol. 184, pp. 1097–1100.

64. **T. Förster.** Zwischenmoleculare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik.* 1948, Vol. 2, pp. 55–75.

65. **T. Förster.** Transfer Mechanisms of Eletronic Exitation Energy. *Radiation Research Supplement.* 1960, Vol. 2, pp. 326–339.

66. L. Stryer, R. P. Haugland. Energy transfer: a spectroscopic ruler. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1967, Vol. 58, pp. 719–726.

67. H. P. M. Oliveira, A. M. Junior, A. O. Legendre, M. H. Gehlen. Transferência de energia entre corantes catiônicos em sistemas homogêneos. *Química Nova*. 2003, Vol. 26, pp. 564–569.

68. P. C. Johnson, H. W. Offen. Pressure Dependence of Energy Transfer from Pyrene to Perylene. *The Journal of Chemical Physics*. 1972, Vol. 57. No.4, pp. 1473–1475.

69. **D. L. Dexter.** A theory of sensitized luminescence in solids. *Journal of Chemical Physics*. 1953, Vols. 21, no. 5, pp. 836–850.

70. V. M. Agranovich, M. D. Galanin. *Electronic excitation energy transfer in condensed matter*. Amsterdam, New York, Oxford : North–Holland Publishing Company, 1982.

71. D. L. Andrews, A. A. Demidov, [ed.]. *Resonance Energy Transfer*. West Sussex : John Wiley & Sons, 1999.

72. S. I. Weissman. Intramolecular Energy Transfer. The Fluorescence of Complexes of Europium. *Journal of Chemical Physics*. 1942, Vol. 10, pp. 214–217.

73. J. M. Lehn. Perspectives in supramolecular chemistry–from molecular recognition towards molecular information–processing and self–organization. *Angewandte Chemie International*. 1990, Vol. 29, pp. 1304–1319.

74. **O. L. Malta, L. D. Carlos.** Intensities of 4f–4f transitions in glass materials. *Química Nova*. 2003, Vols. 26, 6, pp. 889–895.

75. G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. *The Journal of Chemical Physics*. 1961, Vols. 34, 3, pp. 743–748.

76. **M. L. Bhaumik, M. A. El–Sayed.** Mechanism and rate of the intramolecular energy transfer process in Rare–Earth Chelates. *The Journal of Chemical Physics.* 1965, Vols. 42, 2, pp. 787–788.

77. **M. Kleinerman.** Energy migration in lanthanide chelates. *The Journal of Chemical Physics*. 1969, Vols. 51, 6, pp. 2370–2381.

78. G. A. Crosby. Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths. *Molecular Crystals*. 1966, Vols. 1, 1, pp. 37–81.

79. P. Lima, S. S. Nobre, R. O. Freire, S. A. Júnior, R. A. S. Ferreira, U. Pischel, O. L. Malta, L. D. Carlos. Energy Transfer Mechanisms in Organic–Inorganic Hybrids Incorporating Europium(III): A Quantitative Assessment by Light Emission Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007, Vol. 111, pp. 17627–17634.

80. **O. L. Malta.** Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, Vol. 354, pp. 4770–4776.

81. **O. L. Malta, W. M. Azevedo, E. A. Gouveia, G. F. de Sá.** On the ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ transition of the Eu³⁺ ion in the {(C₄H₉)₄N}₃Y(NCS)₆ host. *Journal of Luminescence*. 1982, Vol. 26, pp. 337–343.

82. S. T. Frey, William DeW. Horrocks. On correlating the frequency of the ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ transition in Eu³⁺ complexes with the sum of 'nephelauxetic parameters' for all of the coordinating atoms. *Inorganica Chimica Acta*. 1995, Vol. 229, pp. 383–390.

83. L. D. Carlos, O. L. Malta, R. Q. Albuquerque. A covalent fraction model for lanthanide compounds. *Chemical Physics Letters*. 2005, Vol. 415, pp. 238–242.

84. **O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos.** Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. *Chemical Physics.* 2002, Vol. 282, pp. 21–30.

85. J. H. S. K. Monteiro, R. D. Adati, M. R. Davolos, J. R. M. Vicenti, R. A. Burrow. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new β -diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. *New Journal of Chemistry*. 2011, Vol. 35, pp. 1234–1241.

86. **M. Latva, H. Takalo, V.–M. Mukkala, C Matachescu, J C. Rodriguez–Ubis, J. Kankare.** Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*. 1997, Vol. 75, pp. 149–179.

87. J. D. L. Dutra, I. F. Gimenez, N. B. C. Junior, R. O. Freire. Theoretical design of highly luminescent europium(III) complexes: A factorial study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2011, Vol. 217, pp. 389–394.

88. **C. Noguez.** Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, Vol. 111, pp. 3806–3819.

89. J. An, B. Tang, X. Ning, J. Zhou, B. Zhao, W. Xu, C. Corredor J. R. Lombardi. Photoinduced Shape Evolution: From Triangular to Hexagonal Silver Nanoplates. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, Vol. 111, pp. 18055–18059.

90. **I. Pastoriza–Santos, L. M. Liz–Marzán.** Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges. *Journal of Materials Chemistry*. 2008, Vol. 18, pp. 1724–1737.

91. A. Devadoss, C. Dickinson, T. E. Keyes, R. J. Forster. Electrochemiluminescent Metallopolymer–Nanoparticle Composites: Nanoparticle Size Effects. *Analytical Chemistry*. 2011, Vol. 83, pp. 2383–2387.

92. J. Gao, H. Gu, B. Xu. Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications. *Accounts of Chemical Research*. 2009, Vol. 42, pp. 1097–1107.

93. M. E. McHenry, D. E. Laughlin. Nano-scale materials development for future magnetic applications. *Acta Materialia*. 2000, Vol. 48, pp. 223–238.

94. M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature*. 2002, Vol. 415, pp. 617–620.

95. J. M. S. Silva, M. Strauss, C. M. Maroneze, E. R. Souza, Y Gushikem, F. A Sigoli, I. O. Mazali. Synthesis and structural characterization of nanometric ceria highly dispersed in SBA-15 with oxygen exchange capacity. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, Vol. 21, pp. 15678– 15685.

96. **G. Garnweitner, M. Niederberger.** Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis. *Journal of Materials Chemistry.* 2008, Vol. 18, pp. 1171–1182.

97. G. B. Khomutov, Y. A. Koksharov. Effects of organic ligands, electrostatic and magnetic interactions in formation of colloidal and interfacial inorganic nanostructures. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006, Vol. 122, pp. 119–147.

98. **Y.–S. Shon, E. Cutler.** Aqueous Synthesis of Alkanethiolate–Protected Ag Nanoparticles Using Bunte Salts. *Langmuir.* 2004, Vol. 20, pp. 6626–6630.

99. L. S. Ott, R. G. Finke. Nanocluster Formation and Stabilization Fundamental Studies Investigating "Solvent–Only" Stabilization En Route to Discovering Stabilization by the Traditionally Weakly Coordinating Anion BF_4^- Plus High Dielectric Constant Solvents. *Inorganic Chemistry.* 2006, Vol. 45, pp. 8382–8393.

100. K.-Y. Chen, C. B. Gorman. Synthesis of a Series of Focally–Substituted Organothiol Dendrons. *The Journal of Organic Chemistry*. 1996, Vol. 61, pp. 9229–9235.

101. **I. Pastoriza–Santos, L. M. Liz–Marzán.** Formation of PVP–Protected Metal Nanoparticles in DMF. *Langmuir.* 2002, Vol. 18, pp. 2888–2894.

102. M. Geneviève, C. Vieu, R. Carles, A. Zwick, G. Brière, L. Salomè, E. Trèvisiol. Biofunctionalization of gold nanoparticles and their spectral properties. *Microelectronic Engineering*. 2007, Vol. 84, pp. 1710–1713.

103. A. C. Templeton, D. E. Cliffel, R. W. Murray. Redox and Fluorophore Functionalization of Water–Soluble, Tiopronin–Protected Gold Clusters. *Journal of the American Chemical Society*. 1999, Vol. 121, pp. 7081–7089.

104. **Y. Sun, H. Jiu, D. Zhang, J. Gao, B. Guo, Q. Zhang.** Preparation and optical properties of Eu(III) complexes J–aggregate formed on the surface of silver nanoparticles. *Chemical Physics Letters*. 2005, Vol. 410, pp. 204–208.

105. U. Helmstedt, P. Lönnecke, E. Hey–Hawkins. The Influence of Phosphane Coligands on the Nuclearity of Rhodium(I) 4–Thiolatobenzoic Acid Complexes. *Inorganic Chemistry*. 2006, Vol. 45, pp. 10300–10308.

106. U. Helmstedt, S. Lebedkin, T. Höcher, S. Blaurock, E. Hey–Hawkins. 4– Thiolatobenzoate–Bridged Gold/Zirconium Complex and Its Mononuclear Precursors. *Inorganic Chemistry*. 2008, Vol. 47 (13), pp. 5815–5820.

107. **Y. Fleger, Y. Mastai, M. Rosenbluh, D. H. Dressler.** Surface enhanced Raman spectroscopy of aromatic compounds on silver nanoclusters. *Surface Science*. 2009, Vol. 603, pp. 788–793.

108. S. M. Rosendahl, I. J. Burgess. Electrochemical and infrared spectroscopy studies of 4– mercaptobenzoic acid SAMs on gold surfaces. *Electrochimica Acta*. 2008, Vol. 53, pp. 6759– 6767. 109. C. E. Rowland, N. Belai, K. E. Knope, C. L. Cahill. Hydrothermal Synthesis of Disulfide–Containing Uranyl Compounds: In Situ Ligand Synthesis versus Direct Assembly. *Crystal Growth and Design*. 2010, Vol. 10, pp. 1390–1398.

110. C. E. Rowland, P. M. Cantos, B. H. Toby, M. Frisch, J. R. Deschamps, C. L. Cahill. Controlling Disulfide Bond Formation and Crystal Growth from 2–Mercaptobenzoic Acid. *Crystal Growth Design.* 2011, Vol. 11, pp. 1370–1374.

111. **K. Nomiya, R. Noguchi, T. Sakurai.** Synthesis and Crystal Structure of a Water–soluble Gold(I) Complex, $\{K_3[Au(mba)_2]\}_2$ Formed by 2–Mercaptobenzoic Acid (H₂mba), with Aurophilic Interaction in the Solid–State. *Chemistry Letters.* 2000, pp. 274–275.

112. S.-S. Yun, J.-K. Kim, J.-S. Jung, C. Park, J.-G. Kang, D. R. Smyth, E. R. T. Tiekink. Pseudo–polymorphism in the Tri(o–tolyl)phosphinegold(I) 2–Mercaptobenzoates: Crystallographic, Thermal Decomposition, and Luminescence Studies. *Crystal Growth and Design.* 2006, Vols. 6, No. 4, pp. 899–909.

113. **K. Nomiya, R. Noguchi, C. Kato.** Synthesis and Crystal Structure of a Water–soluble, Anionic Octanuclear Silver(I) Cluster Formed by 2–Mercaptobenzoic Acid (H₂mba); $K_{12}[Ag_8(mba)_{10}] \cdot 12H_2O$. *Chemistry Letters*. 2000, pp. 162–163.

114. **C.–J. Yu, W.–L. Tseng.** Colorimetric Detection of Mercury(II) in a High–Salinity Solution Using Gold Nanoparticles Capped with 3–Mercaptopropionate Acid and Adenosine Monophosphate. *Langmuir.* 2008, Vol. 24, pp. 12717–12722.

115. **S. Devarajan, B. Vimalan, S. Sampath.** Phase transfer of Au–Ag alloy nanoparticles from aqueous medium to an organic solvent: effect of aging of surfactant on the formation of Ag–rich alloy compositions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, Vol. 278, pp. 126–132.

116. G. R. Choppin, L. A. Martinez–Perez. Thermodynamics of the Mercaptopropionate Complexes of the Lanthanides. *Notes*. 1968, Vols. 7, No. 12, pp. 2657–2659.

117. **Z.-L. Chen, Y.-Z. Zhang, F.-P. Liang.** Poly[aqua– μ_3 –p–aminobenzoato– κ_3 N:O:O'– μ_2 –p–aminobenzoato– κ_2 O:O'–p–aminobenzoato– κ_2 O,O'–gadolinium(III)]. *Acta Crystallographica Section E.* 2006, Vol. E62, pp. m1550–m1552.

118. L. Oyang, H.–L. Sun, X.–Y. Wang, J.–R. Li, D.–B. Nie, W.–F. Fu, S. Gao, K.–B. Yu. Crystal structure and luminescence property of ternary terbium p–aminobenzoic acid complexes with different second ligands. *Journal of Molecular Structure*. 2005, Vol. 740, pp. 175–180.

119. **B. Yan, H. J. Zhang, S. B. Wang, J. Z. Ni.** Photophysical Properties of Some Binary and Ternary Complexes of Rare Earth Ions with Aminobenzoic Acids and 1,10–Phenanthroline. *Monatshefte für Chemie*. 1998, Vol. 129, pp. 151–158.

120. C.-H. Ye, H.-L. Sun, X.-Y. Wang, J.-R. Li, D.-B. Nie, W.-F. Fu, S. Gao. Preparation of three terbium complexes with p-aminobenzoic acid and investigation of crystal structure influence on luminescence property. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004, Vol. 177, pp. 3735–3742.

121. **Z. Xuehui, X. Zhongliang, Z. Hanhui, Z. Xuehui, Z. Suian, L. Fei.** Syntheses and fluorescent properties of complexes of Eu(III) with HTTA, TPPO and benzoic acid. *Journal of Rare Earths.* 2009, Vols. 27, No. 3, p. 368.

122. S. J. Yun, S. K. Kang, S. S. Yun. Thermodynamics of complexation of lanthanides by some benzoic acid derivatives in aqueous solution. *Thermochimica Acta*. 1999, Vol. 331, pp. 13–19.

123. V. L. Abramenko, V. S. Sergienko, A. V. Churakov. Synthesis and IR Spectral Study of MoO_2C_{12} Molecular Complexes with Acetoacetanilides. Crystal Structure of MoO_2C_{12} Complex

with Acetoacet-2-Toluidine. Russian Journal of Coordination Chemistry. 2000, Vols. 26, No. 12, pp. 866–871.

124. **W. Henderson, B. K. Nicholson, A. G. Oliver.** Synthesis and characterisation of four–and eight–membered ring auralactam complexes. *Journal of Organometallic Chemistry.* 2001, Vol. 620, pp. 182–189.

125. S. V. Larionov, A. V. Tkachev, Z. A. Savel'eva, L. I. Myachina, L. A. Glinskaya, R. F. Klevtsova, S. N. Bizyaev. Co(III) Complexes with Optically Active Bis(menthane), Pinano– para–menthane, Carano–para–menthane, and Bis(carane) Propylenediaminodioximes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2006, Vols. 32, No. 4, pp. 250–260.

126. A. K. Singh, V. K. Gupta, B. Gupta. Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores. *Analytica Chimica Acta*. 2007, Vol. 585, pp. 171–178.

127. A. K. Singh, S. Mehtab, A. K. Jain. Selective electrochemical sensor for copper (II) ion based on chelating ionophores. *Analytica Chimica Acta*. 2006, Vol. 575, pp. 25–31.

128. **R. G. Charles, R. C. Ohlmann.** Europium thenoyltrifluoroacetonate, preparation and fluorescence properties. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1965, Vol. 27, pp. 255–259.

129. F. A. Sigoli, H. F. Brito, M. Jafelicci Jr, M. R. Davolos. Luminescence of Eu(III) β -diketone complex supported on functionalized macroporous silica matrix. *International Journal of Inorganic Materials*. 2001, Vol. 3, pp. 755–762.

130. E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, C. A. Kodaira, O. L. Malta. Luminescence investigations on Eu(III) thenoyltrifluoroacetonate complexes with amide ligands. *Journal of Coordination Chemistry*. 2003, Vols. 56, No. 10, pp. 913–921.

131. **H. Schaper, E. B. M. Doesburg, L. L. Van Reijen.** The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of alumina catalyst supports. *Applied Catalysis.* 1983, Vol. 7, pp. 211–220.

132. **G. Kim.** Ceria–Promoted Three–way Catalysts for Auto Exhaust Emission Control. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1982, Vols. 21, 2, pp. 267–274.

133. J. Lin, M. T. Valentine. Ring–shaped NdFeB–based magnetic tweezers enables oscillatory microrheology measurements. *Applied Physics Letters*. 2012, Vol. 100, p. 201902.

134. **T. Gündogdu, G. Kömürgöz.** Technological and economical analysis of salient pole and permanent magnet synchronous machines designed for wind turbines. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2012, Vol. 324, pp. 2679–2686.

135. H. Eisaki, Hl. Takagi, R. J. Cava, K. Mizuhash, J. O. Lee, S. Uchida, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. Competition between magnetism and superconductivity in the new rare earth nickel boride carbides. *Physica C*. 1994, Vols. 235–240, pp. 2539–2540.

136. R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida. Superconductivity in the quartenary intermetallic compounds LnNi₂B₂C. *Nature*. 1994, Vol. 367, pp. 252–253.

137. C. Motte, M. Poelman, A. Roobroeck, M. Fedel, F. Deflorian, M.-G. Olivier. Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer. *Progress in Organic Coatings*. 2012, Vol. 74, pp. 326–333.

138. X. L. Pan, , H. Y. Yu, G. F. Tu, W. R. Sun, Z. Q. Hu. Effect of rare earth metals on solidification behaviour in nickel based superalloy. *Material Science and Technology*. 2012, Vol. 28, pp. 560–564.

139. Q.-B. Bo, H.-Y. Wang, D.-Q. Wang, Z.-W. Zhang, J.-L. Miao, G.-X. Sun. Structure and Photoluminescence Tuning Features of Mn²⁺-and Ln³⁺-Activated Zn-Based Heterometal-Organic Frameworks (MOFs) with a Single 5-Methylisophthalic Acid Ligand. *Inorganic Chemistry*. 2011, Vol. 50, pp. 10163–10177.

140. **A. de Bettencourt–Dias.** Lanthanide–based emitting materials in light–emitting diodes. *Dalton Transactions.* 2007, pp. 2229–2241.

141. **M. A. Guedes.** Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis(β -dicetonatos) de Íons Terras Raras–Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺. *Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo.* 2007.

142. J. H. S. K. Monteiro. Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxidoquelante dppmo. *Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade Estadual Julio de Mesquita Filho.* 2010.

143. R. S. André, E. C. Paris, M. F. C. Gurgel, I. L. V. Rosa, C. O. Paiva–Santos, M. S. Li, J. A. Varela, E. Longo. Structural evolution of Eu–doped hydroxyapatite nanorods monitored by photoluminescence emission. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012, Vol. 531, pp. 50–54.

144. M. A. F. Monteiro, H. F. Brito, M. C. F. C. M. Felinto, G. E. S. Brito, E. E. S. Teotonio, F. M. Vichi, R. Stefani. Photoluminescence behavior of Eu^{3+} ion doped into $\gamma-$ and α -alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007, Vol. 102, pp. 86–94.

145. **F. A. Sigoli, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro.** Erbium and ytterbium co-doped SiO₂:GeO₂ planar waveguide prepared by the sol-gel route using an alternative precursor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008, Vol. 45, pp. 179–185.

146. J. C. Bozelli, L. A. O. Nunes, F. A. Sigoli, I. O. Mazali. Erbium and Ytterbium Codoped Titanoniobophosphate Glasses for Ion–Exchange–Based Planar Waveguides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010, Vol. 93, pp. 2689–2692.

147. C. Hou, H Guo, J. She, X. Cui, Z. Qiao, F. Gao, M. Lu, W. Wei, B. Peng. A neodymium fluid laser: Laser emission in circulating state. *Optics & Laser Technology*. 2012, Vol. 44, pp. 1633–1635.

148. S. W. Yung, S. M. Hsu, C. C. Chang, K. L. Hsu, T. S. Chin, H. I. Hsiang, Y. S. Lai. Thermal, chemical, optical properties and structure of Er^{3+} -doped and Er^{3+}/Yb^{3+} -codoped P₂O₅-Al₂O₃-ZnO glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011, Vol. 357, pp. 1328–1334.

149. **K. Binnemans.** Rare–earth beta–diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. [ed.]. J.–C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky K. A. Gschneidner Jr. Amsterdam : Elsevier, 2005. Vol. 35.

150. **K. Binnemans.** Lanthanide–Based Luminescent Hybrid Materials. *Chemical Reviews*. 2009, Vol. 109, pp. 4283–4374.

151. K. Binnemans. Ionic Liquid Crystals. Chemical Reviews. 2005, Vol. 105, p. 4148–4204.

152. **K. Binnemans.** Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*. 2007, Vol. 107, p. 2592–2614.

153. K. Binnemans, Y. G. Galyametdinov, R. V. Deun, D. W. Bruce, S. R. Collinson, A. P. Polishchuk, I. Bikchantaev, W. Haase, A. V. Prosvirin, L. Tinchurina, I. Litvinov, A. Gubajdullin, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, L. V. Meervelt. Rare–Earth–Containing Magnetic Liquid Crystals. *Journal of the American Chemical Society*. 2000, Vol. 122, pp. 4335–4344.

154. R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.–R. Fang, J.–R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.–C. Zhou,. Potential applications of metal–organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. 2009, Vol. 253, pp. 3042–3066.

155. **C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Boubekeur.** A new family of Er(III) complexes: from chains to nanotubes. *Inorganica Chimica Acta*. 2000, Vol. 304, pp. 161–169.

156. J. Yang, Q. Yue, G. D. Li, J. J. Cao, G. H. Li, J. S. Chen. Structures, Photoluminescence, Up–Conversion, and Magnetism of 2D and 3D Rare–Earth Coordination Polymers with Multicarboxylate Linkages. *Inorganic Chemistry*. 2006, Vol. 7, pp. 2857–2865.

157. H. L. Gao, L. Yi, B. Ding, H. S. Wang, P. Cheng, D. Z. Liao, S. P. Yan. First 3D Pr(III)– Ni(II)–Na(I) Polymer and A 3D Pr(III) Open Network Based on Pyridine–2,4,6–tricarboxylic Acid. *Inorganic Chemistry*. 2006, Vol. 45, pp. 481–483.

158. S. M. Ying, J. G. Mao. Novel Layered Lead(II) Aminodiphosphonates with Carboxylate– Sulfonate and 1,3,5–Benzenetricarboxylate Ligands as Pendant Groups or Intercalated. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2004, pp. 1270–1276.

159. **H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh.** Self–Assembly of a Molecular Floral Lace with One– Dimensional Channels and Inclusion of Glucose. *Angewandte Chemie International Edition*. 1999, Vols. 38, No. 10, pp. 1405–1408.

160. Z.-H. Zhang, G.-X. Liu, T. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama. Syntheses, structures, and magnetic properties of new rare earth coordination polymers constructed by 1,3,5– benzenetriacetic acid. *Structural Chemistry*. 2006, Vols. 17, 1, pp. 3–11.

161. **Z.-H. Zhang, Z.-L. Shen, T. Okamura,H.-F. Zhu, W.-Y Sun,N. Ueyama.** Syntheses and Structures of Two Series of Coordination Frameworks Based on the Assembly of 1,3,5–Benzenetriacetic Acid with Lanthanide Metal Salts. *Crystal Growth and Design.* 2005, Vol. 5, pp. 1191–1197.

162. J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen, J. T. Hupp. Metalorganic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*. 2009, Vol. 38, pp. 1450– 1459.

163. J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou. Selective gas adsorption and separation in metalorganic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009, Vol. 38, pp. 1477–1504.

164. A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller. Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009, Vol. 38, pp. 1284–1293.

165. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*. 2012, Vol. 112, pp. 1126–1162.

166. **D. T. de Lill, A. M. Tareila, C. L. Cahill.** Synthesis, structure, and luminescence of a two– dimensional lanthanide(III)–suberate coordination polymer resulting from dimeric secondary building units. *Inorganic Chemistry Communications*. 2009, Vol. 12, pp. 191–194.

167. **D. T. de Lill, C. L. Cahill.** Synthesis and Characterization of a Praseodymium–Adipate Framework Templated with 1,2–bis(4–Pyridyl)ethane: Host–Guest Interactions and Structural Survey. *Crystal Growth and Design.* 2007, Vol. 7, pp. 2390–2393.

168. **D. T. de Lill, N. S. Gunning, C. L. Cahill.** Toward Templated Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Structures, Thermal Properties, and Luminescence of Three Novel, Lanthanide–Adipate Frameworks. *Inorganic Chemistry*. 2005, Vol. 44, p. 258–266.

169. **D. T. de Lill, A. de Bettencourt–Dias, C. L. Cahill.** Exploring Lanthanide Luminescence in Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Guest–Sensitized Luminescence of a Mixed Europium/Terbium–Adipate Framework and a Terbium–Adipate Framework. *Inorganic Chemistry.* 2007, Vol. 46, p. 3960–3965.

170. K. A. Knope, D. T. de Lill, C. E. Rowland, P. M. Cantos, A. de Bettencourt–Dias, C. L. Cahill. Uranyl Sensitization of Samarium(III) Luminescence in a Two–Dimensional Coordination Polymer. *Inorganic Chemistry*. 2012, Vol. 51, p. 201–206.

171. **B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, J. L. Jorda, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha.** A Miniaturized Linear pH Sensor Based on a Highly Photoluminescent Self–Assembled Europium(III) Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition.* 2009, Vol. 48, pp. 6476–6479.

172. S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences. *Chemical Society Reviews*. 2010, Vol. 39, pp. 189–227.

173. H. Kobayashi, M. Ogawa, R. Alford, P. L. Choyke, Y. Urano. New Strategies for Fluorescent Probe Design in Medical Diagnostic Imaging. *Chemical Reviews*. 2010, Vols. 110, No. 5, pp. 2620–2640.

174. J.-C. G. Bünzli. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chemical Reviews*. 2010, Vols. 110, No. 5, pp. 2729–2755.

175. S. Achilefu. Introduction to Concepts and Strategies for Molecular Imaging. *Chemical Reviews*. 2010, Vols. 110, No. 5, pp. 2575–2578.

176. **M. Y. Berezin, S. Achilefu.** Fluorescence Lifetime Measurements and Biological Imaging. *Chemical Reviews.* 2010, Vols. 110, No. 5, pp. 2641–2648.

177. **D. J. Bornhop, D. S. Hubbard, M. P. Houlne, C. Adair.** Fluorescent Tissue Site–Selective Lanthanide Chelate, Tb–PCTMB for Enhanced Imaging of Cancer. *Analytical Chemistry*. 1999, Vols. 71, No. 14, pp. 2607–2615.

178. **R. Pal, D. Parker.** A single component ratiometric pH probe with long wavelength excitation of europium emission. *Chemical Communications*. 2007, Vol. 5.

179. J. Han, K. Burgess. Fluorescent Indicators for Intracellular pH. *Chemical Reviews*. 2010, Vols. 110, No. 5, pp. 2709–2728.

180. H. F. Brito, M. A. Gidlund, L. A. O. Nunes, O. M. L. Malta, S. A. Junior, A. V. S. Lourenço, C. A. Kodaira, F. J. O. Rios, R. Stefani, G. C. Tonini, E. R. Souza, M. C. F. C. Felinto. *Marcadores luminescentes, processo para sua obtenção, método e kit de detecção de biomoléculas. P111010223* Brasil, 29 de 03 de 2011.

181. A. Hemmilä. Application of Fluorescence in Immunoassays. New York : Wiley, 1991.

182. **B. J. Battersby, M. Trau.** Optically Encoded Particles and Their Applications in Multiplexed Biomedical Assays. *Australian Journal of Chemistry*. 2007, Vol. 60, pp. 343–353.

183. I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature Materials*. 2005, Vol. 4, pp. 435–446.

184. F. Secundo, M. A. Bacigalupo, C. Scalera, S. Quici. Rapid time-resolved fluoroimmunoassay for diethylstilbestrol in cow milk samples with a highly luminescent Tb^{3+} complex. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2012, Vol. 25.

185. **A. Sandhu, H. Handa, M. Abe.** Synthesis and applications of magnetic nanoparticles for biorecognition and point of care medical diagnostics. *Nanotechnology*. 2010, Vol. 21, p. 442001.

186. Y. Li, M. Beija, S. Lautent, L. V. Elst, R. N. Muller, H. T. T. Duong, A. B. Lowe, T. P. Davis, C. Boyer. Macromolecular Ligands for Gadolinium MRI Contrast Agents. *Macromolecules*. 2012, Vol. 45, p. 4196–4204.

187. P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer. Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. *Chemical Reviews*. 1999, Vols. 99, 9, pp. 2293–2352.

188. K. Gao, H. Jiang, R. Y. Zhai, J. F. Wang, B. J. Wei, Q. Huang. Three–dimensional gadolinium–enhanced MR venography to evaluate central venous steno–occlusive disease in hemodialysis patients. *Clinical Radiology*. 2012, Vol. 67, pp. 560–563.

189. W. D. Kim, G. E. Kiefer, F. Maton, K. McMillan, R. N. Muller, A. D. Sherry. Relaxometry, Luminescence Measurements, Electrophoresis, and Animal Biodistribution of Lanthanide(III) Complexes of Some Polyaza Macrocyclic Acetates Containing Pyridine. *Inorganic Chemistry*. 1995, Vol. 34, pp. 2233–2243.

190. A. K. Duncan, P. J. Klemm, K. N. Raymond, C. C. Landry. Silica Microparticles as a Solid Support for Gadolinium Phosphonate Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, Vol. 134, p. 8046–8049.

191. **S. Petoud, S. M. Cohen, J.-C. G. Bünzli, K. N. Raymond.** Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2– Hydroxyisophthalamide Complexes of Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺. *Journal of the American Chemical Society*. 2003, Vol. 125, pp. 13324–13325.

192. S. Petoud, J.-C. G. Bünzli, K. J. Schenk, C. Piguet. Luminescent Properties of Lanthanide Nitrato Complexes with Substituted Bis(benzimidazolyl)pyridines. *Inorganic Chemistry*. 1997, Vol. 36, pp. 1345–1353.

193. S. Petoud, J.–C. G. Bünzli, T. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang, R. P. Thummel. Infuence of charge–transfer states on the Eu(III) luminescence in mononuclear triple helical complexes with tridentate aromatic ligands. *Journal of Luminescence*. 1999, Vol. 82, pp. 69–79.

194. A. de Bettencourt–Dias, S. Viswanathan, A. Rollett. Thiophene–Derivatized Pybox and Its Highly Luminescent Lanthanide Ion Complexes. *Journal of the American Chemical Society*. 2007, Vols. 15436–15437, pp. 15436–15437.

195. A. de Bettencourt–Dias. Pyridine–bis (oxazoline)("pybox") moiety as a chelator and sensitizer for lanthanide ion (Ln(III)) luminescence. US 2009/0281290 A1 U. S. A., 11 12, 2009.

196. A. de Bettencourt–Dias, P. S. Barber, S. Bauer. A Water–Soluble Pybox Derivative and Its Highly Luminescent Lanthanide Ion Complexes. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, Vol. 134, p. 6987–6994.

197. A. de Bettencourt–Dias, P. S. Barber, S. Viswanathan, D. T. de Lill, A. Rollett, G. Ling, S. Altun. Para–Derivatized Pybox Ligands As Sensitizers in Highly Luminescent Ln(III) Complexes. *Inorganic Chemistry*. 2010, Vol. 49, pp. 8848–8861.

198. A. de Bettencourt–Dias, P. S. Barber. An oxazoline derivatized Pybox ligand for Eu(III) and Tb(III) sensitization. *Comptes Rendus Chimie*. 2010, Vol. 13, pp. 691–699.

199. S. Viswanathan, A. de Bettencourt–Dias. Eu(III) and Tb(III) Luminescence Sensitized by Thiophenyl–Derivatized Nitrobenzoato Antennas. *Inorganic Chemistry*. 2006, Vol. 45, p. 10138–10146.

200. A. de Bettencourt–Dias, S. Viswanathan. Nitro–functionalization and luminescence quantum yield of Eu(III) and Tb(III) benzoic acid complexes. *Dalton Transactions*. 2006, pp. 4093–4103.

201. K. T. Hua, j. Xu, E. E. Quiroz, S. Lopez, A. J. Ingram, V. A. Johnson, A. R. Tisch, A. de Bettencourt–Dias, D. A. Straus, G. Muller. Structural and Photophysical Properties of Visible–and Near–IR–Emitting Tris Lanthanide(III) Complexes Formed with the Enantiomers ofN,N'–Bis(1–phenylethyl)–2,6–pyridinedicarboxamide. *Inorganic Chemistry*. 2012, Vol. 51, p. 647–660.

202. X.-C. Su, B. Man, S. Beeren, H. Liang, S. Simonsen, C. Schmitz, T. Huber, B. A. Messerle, G. Otting. A Dipicolinic Acid Tag for Rigid Lanthanide Tagging of Proteins and

Paramagnetic NMR Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society Communications*. 2008, Vol. 130, pp. 10486–10487.

203. A. Potapov, H. Yagi, T. Huber, S. Jergic, N. E. Dixon, G. Otting, D. Goldfarb. Nanometer–Scale Distance Measurements in Proteins Using Gd³⁺ Spin Labeling. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, Vol. 132, pp. 9040–9048.

204. X. Jia, A. Maleckis, T. Huber, G. Otting. 4,4'–Dithiobisdipicolinic Acid: A Small and Convenient Lanthanide Binding Tag for Protein NMR Spectroscopy. *Chemistry A European Journal*. 2011, Vol. 17, pp. 6830–6836.

205. Uma advertência quanto à quantidade de tampão utilizada na análise complexométrica de lantanídios. V. K. L. Osorio, M. L. Feitosa. [ed.] S. Watanabe. São Paulo : Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1982. Anais do VI Simpósio Anual sobre Química das Terras Raras. Vol. 36, pp. 277–293.

206. **M. A. Guedes.** Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis(β -dicetonatos) de Íons Terras Raras–Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺. *Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP.* 2007.

207. **J. G. White.** The crystal structure of europium tris[4,4,4,-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione] dihydrate. *Inorganica Chimica Acta*. 1973, Vol. 16, pp. 159–162.

208. R. A. Lalancette, M. Cefola, W. C. Hamilton, S. J. La Placa. Unusual Dodecahedral Coordination in the Structure of Ammonium Tetrakis [4,4,4-trifluoro-1-(2-thieny1)-1,3-bu tanedione]praseodymate(III) Monohydrate, NH₄Pr(C₈H₄F₃0₂S)4.H₂0. *Inorganic Chemistry*. 1967, Vol. 6, pp. 2127–2134.

209. E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, G. F. de Sá, M. C. F. C. Felinto, R. H. A. Santos, R. M. Fuquen, I. F. Costa, A. R. Kennedy, D. Gilmore, W. M. Faustino. Structure and luminescent investigation of the $Ln(III)-\beta$ -diketonate complexes containing tertiary amides. *Polyhedron*. 2012, Vol. 38, pp. 58–67.

210. E. E. S. Teotonio. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. *Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP*. 2004.

211. E. R. Souza, C. H. F. Zulato, I.O. Mazali, F. A. Sigoli. Synthesis and photoluminescent properties of lanthanides acetoacetanilide complexes. *Journal of Fluorescence*. 2013. No prelo.

212. Socrates, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies. 3a. Middlesex : John Wiley, 2001.

213. S. G. Prabhu, P. M. Rao. Growth and characterization of a promising nonlinear optical organic crystal. *Journal of Crystal Growth.* 2000, Vol. 210, pp. 824–827.

214. K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds. New York : Wiley, 1968.

215. **R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle.** *Spectrometric identification of organic compounds.* seventh edition. New York : John Wiley & Sons, 2005.

216. G. B. Deacon, R. J. Phillips. Relationships between the carbon–oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*. 1980, Vol. 33, pp. 227–250.

217. L. P. Costa, A. L. B. Formiga, I. O. Mazali, F. A. Sigoli. Spontaneous formation of highly dispersed spheroidal metallic silver nanoparticles in surfactant–free N,N–dimethylacetamide. *Synthetic Metals.* 2011, Vol. 161, pp. 1517–1521.

218. A.–R. Nekoei, S. F. Tayyari, M. Vakili, S. Holakoei, A. H. Hamidian, R. E. Sammelson. Conformation and vibrational spectra and assignment of 2–thenoyltrifluoroacetone. *Journal of Molecular Structure*. 2009, Vol. 932, pp. 112–122.

219. S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita. *Molecular spectroscopy of the triplet state*. New Jersey : Prentice–Hall, 1969.

220. F. A. Sigoli. Compostos luminescentes em matrizes macroporosas de sílica obtidas por tratamento hidrotérmico a partir de vidro Pyrex. *Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.* 2001.

221. A. P. Souza, L. C. V. Rodrigues, H. F. Brito, S. Alves Jr, O. L. Malta. Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids. *Journal of Luminescence*. 2010, Vol. 130, pp. 181–189.

222. J. Andres, A.–S. Chauvin. Europium Complexes of Tris(dipicolinato) Derivatives Coupled to Methylumbelliferone: A Double Sensitization. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010, pp. 2700–2713.

223. E. E. S. Teotonio, G. M. Fett, H. F. Brito, W. M. Faustino, G. F. de Sá, M. C. F. C. Felinto, R. H. A. Santos. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis–and tris–(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *Journal of Luminescence*. 2008, Vol. 128, pp. 190–198.

224. L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. Z. Bermudez, S. J. L. Ribeiro. Lanthanide–Containing Light–Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. *Advanced materials*. 2009, Vol. 21, pp. 509–534.

225. **R. M. Supkowski, W. D. Horrocks, Jr.** On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorganica Chimica Acta*. 2002, Vol. 340, pp. 44–48.

Anexo 1

Espectro vibracional na região do infravermelho do precipitado formado a partir da redissolução do complexo [Tb(aaa)]·H₂O em CHCl₃, exibindo as bandas características da água e do íon carbonato.


Difração de raios X de pó do resíduo da análise termogravimétrica do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] e do óxido de európio(III) Eu₂O₃, revelando que a queima do complexo [Eu(aaa)₃(H₂O)] gera como resíduo sólido o óxido Eu₂O₃ na fase cúbica.



Curva termogravimétrica do precipitado formado a partir da redissolução do complexo [Tb(aaa)]·H₂O em CHCl₃, exibindo o padrão de decomposição gradual até cerca de 900 °C característico do carbonato de térbio(III), resultando em um resíduo de massa equivalente a 75% da massa inicial.



Difração de raios X de pó do resíduo da análise termogravimétrica do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] e do oxisulfato de európio(III) Eu₂O₂(SO₄), revelando que a queima do complexo [Eu(mba)₃(H₂O)] gera como resíduo sólido o oxisulfato Eu₂O₂(SO₄).



Difração de raios X de pó do resíduo da análise termogravimétrica do complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)] e do oxisulfato de európio(III) Eu₂O₂(SO₄), revelando que a queima do complexo [Eu(mpa)₃(H₂O)] gera como resíduo sólido o oxisulfato Eu₂O₂(SO₄).



Espectros FTIR dos complexos precursores $[Gd(aba)_3(H_2O)]$ e $[Tb(aba)_3(H_2O)]$ e dos complexos funcionalizados $[Gd(aba)_3(phen)]$, $[Tb(aba)_3(phen)]$, $[Gd(aba)_3(dmf)]$ e $[Tb(aba)_3(dmf)]$, com as atribuições das principais bandas.



Espectros FTIR do complexo precursor $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ e dos complexos funcionalizados TMA[Gd(tta)_3(aaa)], TMA[Gd(tta)_3(aba)], TMA[Gd(tta)_3(mba)] e TMA[Gd(tta)_3(mpa)], com as atribuições das principais bandas.

