



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NOVOS COMPOSTOS BIS-DIPIVALOILMETANATO DE ÍONS
LANTANÍDEOS TRIVALENTES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA**

Yolanda Cavalcante de Miranda

João Pessoa – PB - Brasil

Fevereiro/2016



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NOVOS COMPOSTOS BIS-DIPIVALOILMETANATO DE ÍONS
LANTANÍDEOS TRIVALENTES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA**

Yolanda Cavalcante de Miranda

Dissertação de mestrado apresentada por Yolanda Cavalcante de Miranda, ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

Co-orientador: Dr. Wagner de Mendonça Faustino

João Pessoa – PB - Brasil

Fevereiro/2016

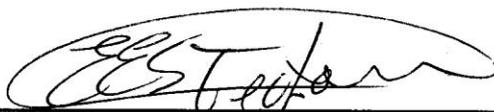
M672n Miranda, Yolanda Cavalcante de.
Novos compostos bis-dipivaloilmetanato de íons lantanídeos trivalentes: síntese, caracterização e transferência de energia / Yolanda Cavalcante de Miranda.- João Pessoa, 2016.
147f. : il.
Orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Coorientador: Wagner de Mendonça Faustino
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1.Química. 2.Lantanídeos. 3.bis-dicetonato. 4. Transferência de energia.

UFPB/BC

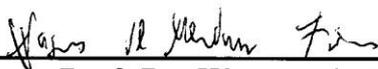
CDU: 54(043)

Novos compostos bis-dipivaloilmetano de íons lantanídeos trivalentes: síntese, caracterização e transferência de energia.

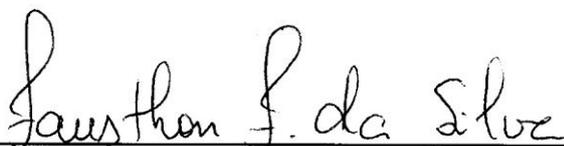
Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Yolanda Cavalcante de Miranda e aprovada pela banca examinadora em 29 de fevereiro de 2016.



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



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
2º. Orientador



Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
Examinador



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador

*À minha família, ao meu noivo,
Iran Ferreira, e aos meus amigos.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio, pela convivência e por estar sempre disposto a ajudar, contribuindo com seus conhecimentos de forma bastante estimulante. Muito obrigada por ter me guiado ao longo desta jornada.

Ao meu co-orientador Dr. Wagner de Mendonça Faustino, pelas contribuições no trabalho.

Ao professor Dr. Júlio Santos Rebouças, por participar da banca de pré-defesa e pelas valiosas contribuições.

Ao professor Dr. José Geraldo de Paiva Espinola, pelas ótimas contribuições na banca de pré-defesa e defesa.

Ao professor Dr. Fauston Fred da Silva, por participar da banca de defesa trazendo boas discussões e sugestões.

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

Ao professor Mário Luiz Araujo de Almeida Vasconcelos, do laboratório de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da UFPB, por disponibilizar o espectrofotômetro FTIR para realização das análises de absorção na região do Infravermelho.

Aos meus pais. Minha mãe, Maria Neuza, por ter acompanhado toda minha jornada de vida até o momento, buscando amenizar os momentos difíceis e tornando ainda mais radiantes os momentos de felicidade e realizações, sempre com seu abraço caloroso e sorriso radiante. Meu pai, José Guilherme, por ter sempre me mostrado o quanto a educação é fundamental na vida de uma pessoa. Agradeço, com muito amor e carinho, o apoio que juntos me deram.

Às minhas irmãs, Karoline e Natalie, pelo amor que sempre me deram, pela compreensão nos momentos difíceis e felizes em que eu não estive presente. Obrigada pelos momentos de grande felicidade, pela força e apoio que me deram durante todos estes anos.

Ao meu querido, Iran, pelo amor, carinho, felicidade e companheirismo que tem trazido para nossa vida ao longo dos anos. Obrigada por acompanhar de perto cada passo que venho dando, fora e dentro do ambiente acadêmico, desde que nos conhecemos. Obrigada, pela força que me deu sempre que precisei, me incentivando e apoiando em todas as minhas decisões com muita cumplicidade e amor.

Às amigas, Karoline Cavalcante, Katharine de Oliveira, Ingrid Dantas, Géssica Teixeira, Elaine Vasconcelos, Lidiane do Vale, Nathália Falcão, Hanna Pachu e Milena Lima

que têm a capacidade de me fazer chorar de rir e de rir quando quero chorar. Obrigada, pelas belas palavras quando preciso ouvi-las e por saberem me ouvir quando preciso falar. Obrigada, meninas pela amizade sincera.

Aos amigos (as) do LCCQS: Dariston Kleber, Paulo Roberto, José Ferreira, Israel Ferreira, Evandro Martins, Thiago, Gilvan Pozzobon, Hundemberg, Victor Hugo, Cristiano, Jaqueline, Geórgia Batista, Elaine Vasconcelos, Nathália Falcão, Gêssica Teixeira, Ingrid Dantas, Haryane, Karla, João Batista e Poliane Karenine. Em especial, a Jandeilson de Lima e Iran Ferreira, pelo grande apoio no final desta jornada.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Ao Departamento de Química da UFPB.

A todos os professores que contribuíram para que eu chegasse até aqui.

*"Agradeço todas as dificuldades que enfrentei;
não fosse por elas, eu não teria saído do lugar.*

As facilidades nos impedem de caminhar.

Mesmo as críticas nos auxiliam muito."

(Chico Xavier)

RESUMO

TÍTULO: Novos compostos bis-dipivaloilmetanato de íons lantanídeos trivalentes: síntese, caracterização e transferência de energia

Autor: Yolanda Cavalcante de Miranda

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas Sousa Teotônio

Co-orientador: Dr. Wagner de Mendonça Faustino

Palavras-chave: Lantanídeos, bis-dicetonatos e transferência de energia

O presente trabalho envolve a síntese, caracterização e a investigação das propriedades fotoluminescentes dos complexos de fórmulas $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$, em que $\text{L} =$ triciclohexilfosfinóxido (THPO) ou trifenilfosfinóxido (TPPO) e $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$, Gd^{3+} ou Eu^{3+} , além dos compostos diméricos $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$. Todos os sistemas foram caracterizados por análise elementar de CHN e Lantanídeo (Ln), espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica e suas propriedades espectroscópicas foram investigadas por espectroscopia molecular de reflectância difusa, de excitação e emissão, assim como por medidas de tempos de decaimento dos estados emissores. Os dados experimentais das análises de CHN e titulações complexométricas dos complexos sintetizados estão em concordância com os dados teóricos calculados para as suas respectivas fórmulas. Os espectros de absorção na região do infravermelho evidenciam que a coordenação dos ligantes β -dicetonatos e fosfinóxidos aos íons Ln^{3+} ocorre por meio de átomos de oxigênio dos grupos carbonila e $\text{P}=\text{O}$, respectivamente. O comportamento estrutural dos complexos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ é significativamente diferente daqueles complexos diméricos, $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$. Além disso, o complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ apresentou o fenômeno de fractoluminescência, emitindo luz verde quando seus cristais são quebrados. A presença de estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia nos compostos de Eu^{3+} também foi investigada. Os estudos das propriedades luminescentes mostraram que nos sistemas bis-DPM de Eu^{3+} , ocorre um aumento na energia do estado de TCLM, contribuindo para um aumento na intensidade de luminescência destes compostos, quando comparados com os complexos diméricos. Esta observação é evidenciada pela luminescência à temperatura ambiente observada para o primeiro composto, que não é observada para o segundo. As geometrias dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ com $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$ ou Eu^{3+} foram otimizadas usando o método SPARKLE/RM1, o primeiro apresentando um poliedro de coordenação descrito como prisma trigonal monoencapuzado e o segundo como dodecaedro distorcido.

ABSTRACT

TITLE: New *bis*-dipivaloylmethanate compounds of trivalent lanthanide ions: synthesis, characterization and energy transfer

Author: Yolanda Cavalcante de Miranda

Supervisor: Prof. Dr. Ercules Epaminondas Sousa Teotônio

Co-Supervisor: Dr. Wagner de Mendonça Faustino

Keywords: Lanthanides, bis-diketonates and energy transfer

This work reports the synthesis, characterization and the investigation of photoluminescence properties of systems $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ and $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ (where $\text{L} = \text{THPO}$ or TPPO and $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$, Gd^{3+} or Eu^{3+}), and the dimeric compounds $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ and $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$. The compounds were characterized by elemental analysis of CHN, vibrational spectroscopy in the infrared region, thermogravimetric analysis and their spectroscopic properties were investigated by molecular diffuse reflectance, excitation and emission as well as decay times of emitting states. The experimental data of CHN analysis and complexometric titrations of the synthesized complexes are in agreement with theoretical data for their respective formulas. The absorption spectra in the infrared region show that the coordination of β -diketonate and phosphine oxide ligands to the Ln^{3+} ions occurs by the oxygen atoms of carbonyl groups and $\text{P}=\text{O}$, respectively. The structural behavior of complexes $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ and $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ is significantly different from those dimeric ones $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ and $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$. In addition, the complex $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ presented fractoluminescence phenomenon, emitting green light when its crystals are broken. The presence of metal ligand charge transfer state (TCLM) of low energy in compounds of Eu^{3+} was also investigated. The luminescent properties studies showed that the bis-DPM systems Eu^{3+} , an increase occurs in the energy state of TCLM, contributing to an increase in luminescence intensity of these compounds, when compared with dimeric complexes. This observation is evidenced by the luminescence at room temperature observed for the first compound, which is not observed for the second. The geometries of complexes $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ and $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ with $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$ or Eu^{3+} were optimized using SPARKLE/RM1 method, the first having a coordination polyhedron described by a monocapped trigonal prism trigonal and the second as distorted dodecahedron.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Distribuição radial, normalizada, para os orbitais 5s, 5p e 4f.	11
Figura 2.2 - (a) Fórmula estrutural de uma β -dicetona genérica (b) estrutura da β -dicetona acetilacetona (C ₅ H ₈ O ₂).	13
Figura 2.3 - Equilíbrio dinâmico das formas canônicas da β -dicetona.	13
Figura 2.4 - Visualização dos orbitais envolvidos na clivagem da ligação π C=O e formação da ligação π C=C.	14
Figura 2.5 - Fórmulas estruturais de algumas β -dicetonas.	15
Figura 2.6 - Estruturas cristalográficas para os complexos do tipo [Gd(DPM) ₃ (L)] com L= a) monoclina, b) tetraglimal e c) heptaglimal.	20
Figura 2.7 - Estrutura molecular dos ligantes TPPO, THPO, HMPA e TBPO.	22
Figura 2.8 - Esquema do efeito antena em compostos de íons Ln ³⁺ . [67]	24
Figura 2.9 - Mecanismos de transferência de energia intramolecular para complexos de íons Ln ³⁺ . [67]	25
Figura 2.10 - Diagrama simplificado de níveis de energia de um íon Ln ³⁺ representando os desdobramentos referentes à H _{ee} , H _{so} e H _{CL} . [2]	27
Figura 2.11 - Redistribuição de densidade eletrônica a partir do ligante para o centro metálico (TCLM).	32
Figura 2.12 - Diagrama de níveis de energia para um composto de Eu ³⁺ , com baixa (a) e alta (b) energias de estados de TCLM. [45]	34

Figura 2.13 - Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga a) íon $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{TCLM}$ e b) Ambos os casos ao mesmo tempo: íon $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{TCLM}$ e Ligante $\rightarrow \text{TCLM}$	35
Figura 3.1 - Fluxograma representativo da preparação dos nitratos de európio, gadolínio e térbio.....	47
Figura 3.2 - Fluxograma representativo da síntese dos complexos bis-dicetonatos com os ligantes TPPO.....	49
Figura 3.3 - Fluxograma representativo da síntese dos complexos mono-dicetonatos com o ligante THPO.....	51
Figura 3.4 - Fluxograma representativo da síntese dos complexos de íon Ln^{3+} com os ligantes TPPO e THPO.....	53
Figura 3.5 - Fluxograma representativo da síntese dos complexos tris-dicetonatos de Eu^{3+} e Tb^{3+} com o ligante HDPM.....	55
Figura 3.6 - Fluxograma representativo da sínteses do complexo misto de Eu^{3+} e Tb^{3+} com DPM utilizando o ligante auxiliar TPPO.....	57
Figura 4.1 - Complexos na presença da luz UV: (a) $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$; (b) $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$; (c) $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$; (d) $[\text{Tb}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$; (e) $[\text{Tb}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$; (f) $[\text{Eu}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$; (g) $[\text{Eu}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$; (h) $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$	64
Figura 4.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes (a) dipivaloilmetanato (HDPM) e (b) trifetilfosfinóxido (TPPO) e dos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ com os íons (c) Gd^{3+} , (d) Tb^{3+} e (e) Eu^{3+}	67

Figura 4.3 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes (a) dipivaloilmetanato (HDPM) e (b) triciclohexilfosfinóxido (THPO) e dos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$ com os íons (c) Gd^{3+} , (d) Tb^{3+} e (e) Eu^{3+}	68
Figura 4.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante (a) triciclohexilfosfinóxido (THPO) e dos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ com os íons (b) Gd^{3+} , (c) Tb^{3+} e (d) Eu^{3+}	69
Figura 4.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante (a) trifenilfosfinóxido (TPPO) e dos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_3]$ com os íons (b) Gd^{3+} , (c) Tb^{3+} e (d) Eu^{3+} e	70
Figura 4.6 - Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ sob atmosfera dinâmica de N_2	73
Figura 4.7 - Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, sob atmosfera dinâmica de N_2	74
Figura 4.8 - Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ sob atmosfera dinâmica de N_2	77
Figura 4.9 - Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$ sob atmosfera dinâmica (a) de N_2 e (b) de ar sintético.....	78
Figura 4.10 - Estruturas dos complexos a) $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e b) $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ otimizadas usando o modelo SPARKLE/RM1.	80
Figura 4.11 - Espectros de absorção experimental dos complexos a) monoméricos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ registrado em solução de metanol e b) diméricos $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ em solução de clorofórmio, e teórico dos complexos de Eu^{3+} (em azul).....	85
Figura 4.12 - Espectros de reflectância difusa dos complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ (Ln: Eu^{3+} e Tb^{3+}), registrados no estado sólido.	86

Figura 4.13 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$ obtidos em estado sólido.	87
Figura 4.14 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ obtidos em estado sólido.....	88
Figura 4.15 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3$ obtidos em estado sólido.	89
Figura 4.16 - Espectro de excitação dos complexos a) $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e b) $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ no estado sólido registrados em temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido com emissão controlada a partir da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em torno de 612 nm.	92
Figura 4.17 - Espectros de excitação do monômero $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ no estado sólido registrado a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 545nm.	93
Figura 4.18 - Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons Gd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}	94
Figura 4.19 - Espectros de excitação de $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ no estado sólido registrados a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, com emissão monitorada na transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}).....	95
Figura 4.20 - Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, registrado à temperatura de ambiente, com emissão monitorada nas transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612nm), respectivamente.	97
Figura 4.21 - Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos (a) $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_3]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{THPO})_3]$, registrados à temperatura de 300 K, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612nm).....	99

Figura 4.22 - Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos (a) $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_3]$ e (b) $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{THPO})_3]$, registrados à temperatura de 300 K, com emissão monitorada na transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (545nm).....	100
Figura 4.23 - Espectros de emissão dos complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ registrado à temperatura de nitrogênio líquido com excitação monitorada na transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ do ligante DPM a 320nm, e de solução sólida de $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ sob excitação monitorada nas transições ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (Tb^{III} , 486 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (Eu^{III} , 464 nm) e $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ (ligante DPM, 320 nm).....	102
Figura 4.24 - Espectros de emissão dos composto $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$ na região de 550-730 nm, registrado em temperatura de nitrogênio líquido (77 K) com excitação em 380 nm ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$).....	103
Figura 4.25 - Espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, na região de 550-730 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 465 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	104
Figura 4.26 - Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, no intervalo de 450 a 730 nm, registrado com excitação no ligante (335 nm) em temperatura ambiente.	104
Figura 4.27 - Espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, na região de 550-730 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm.....	106
Figura 4.28 - Espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, na região de 550-730 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm.....	106
Figura 4.29 - Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_3]$ no intervalo de 450 a 730 nm, registrado com excitação excitação na transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$ (378 nm) em temperatura ambiente.	107

Figura 4.30 - Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{THPO})_3]$ no intervalo de 450 a 730 nm, registrado com excitação na transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$ (378 nm) em temperatura ambiente.	107
Figura 4.31 - Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu^{3+} , com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, e excitação em 394 nm, exceto para o complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{THPO})_3]$ que foi excitado em 465 nm.	108
Figura 4.32 - Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Tb(III), com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, e excitação em 350 nm para os complexos do tipo $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ e em 378 nm para os complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{L})_3]$	109
Figura 4.33 - Diagrama de nível de energia qualitativo do mecanismo de transferência de energia intramolecular para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)]$	111
Figura 4.34 - Registro do fenômeno de fractoluminescência do complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ ao triturar seus cristais entre duas placas de vidro, em um ambiente escuro.	113
Figura 4.35 - Espectros de fractoluminescência dos complexos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ registrados à temperatura de nitrogênio líquido.	114

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Configuração eletrônica, Número atômico e Símbolo dos lantanídeos.	10
Tabela 2.2 - Número de coordenação e possíveis geometrias e grupos pontuais dos poliedros de coordenação de íons Ln ³⁺ , considerando complexos homolépticos.....	12
Tabela 3.1 - Solventes e reagentes utilizados.	45
Tabela 4.1 - Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, N, H e Ln(III).	65
Tabela 4.2 - Intervalos de temperatura e perdas de massa obtidas nas análises termogravimétricas dos complexos de Ln(III), em atmosfera dinâmica de N ₂	79
Tabela 4.3 - Seleção de comprimentos (Å) e ângulos de ligações da estrutura molecular dos complexos [Eu(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂] e [Eu ₂ (DPM) ₆] otimizadas pelo método SPARKLE/RM1.	82
Tabela 4.4 - Seleção de comprimentos (Å) e ângulos de ligações da estrutura molecular dos complexos [Tb(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂] e [Tb ₂ (DPM) ₆] otimizadas pelo método SPARKLE/RM1.	83
Tabela 4.5 - Taxas experimentais radiativa (A _{rad}), não-radiativa (A _{nrad}) e totais (A _{tot}), tempo de vida do nível emissor ⁵ D ₀ (τ) e eficiência quântica (η) para os complexos sintetizados, em temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido.....	110

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

Ln^{3+} : Íons Lantanídeos trivalentes

TC: Transferência de Carga

TCLM: Transferência de Carga Ligante-Metal

TCML: Transferência de Carga Metal-Ligante

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

DVQ: Deposição de vapor químico

DMCLs: Dispositivos Moleculares Conversores de Luz

HDPM: Dipivaloilmetano

HTHD: 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona

DPM: Dipivaloilmetanato

THPO: Triciclohexilfosfinóxido

TPPO: Trifenilfosfinóxido

L - Ligante

UV-Vis: Ultravioleta-Visível

IV: Infra-vermelho

EDTA: Ácido Etilenodiaminotetracético

NC: Número de coordenação

HACAC: Acetilacetona

ACAC: Acetilacetato

HTTA: 2-tenoiltrifluoroacetona

TTA: 2-tenoiltrifluoroacetato

HDBM: Dibenzoilmetano

DBM: Dibenzoilmetanato

HFAC: Hexafluoroacetilacetona

FAC: Hexafluoroacetilacetato

HBZAC: Benzoilacetona

Et_4N : Tetraetilamônio

Bu_4N : Tetrabutilamônio

Terpy: Terpiridina

Bipy: Bipiridina

HMPA: Hexametilfosforamida

DOEL: Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz
Phen: 1,10-fenantrolina
Å: Ângstrom
DMOP: 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina
TBPO: Tributílfosfinóxido
 ϵ : coeficiente de absorvidade molar
 S_1 : Primeiro estado singleto
 T_1 : Primeiro estado tripleto
 S_0 : Estado singleto fundamental
 H_{IL} : Hamiltoniano do íon livre
 H_{CC} : Hamiltoniano do campo central
 H_{ee} : Hamiltoniano da repulsão intereletrônica
 H_{SO} : Hamiltoniano da interação de acoplamento spin-órbita
 H_T : Hamiltoniano total
 H_{CL} : Hamiltoniano do campo ligante
DE: Dipolo elétrico
DM: Dipolo magnético
ME: Multipolo elétrico
DEF: Dipolo elétrico forçado
AD: Acoplamento dinâmico
 Ω_λ : Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt
 η : Rendimento quântico
 Ω_2 : Parâmetros de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
 Ω_4 : Parâmetros de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
 A_{nrad} : Taxa de decaimento não-radiativa
 A_{rad} : Taxa de decaimento radiativa
 A_{total} : Taxa de decaimento total
FL: Fractoluminescência
HAc: Ácido acético
NaAc: Acetato de sódio

Sumário

1. Introdução e objetivos	2
1.1 Introdução.....	2
1.2. Objetivos.....	4
1.2.1. Objetivo Geral	4
1.2.2. Objetivos específicos	4
2. Fundamentação Teórica.....	9
2.1. Lantanídeos.....	9
2.1.1. Geometria e números de coordenação.....	11
2.2. β -dicetonas.....	12
2.2.1. Complexos com β -dicetonas.....	16
2.2.2. Dipivaloilmetano e complexos com íons Ln^{3+}	17
2.3. Complexos com ligantes fosfinóxidos.....	21
2.4. Sensibilização da luminescência: Efeito antena	23
2.5. Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}).....	26
2.6. Espectroscopia dos íons lantanídeos trivalentes	27
2.6.1. Transições intraconfiguracionais $4f-4f$	28
2.6.2. Transições de transferência de carga em compostos de Ln^{3+}	31
2.7. Fractoluminescência em compostos de coordenação	36
3. Parte experimental	45
3.1. Solventes e reagentes.....	45
3.2. Sínteses dos sais dos íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+})	46
3.2.1. Síntese dos sais $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	46
3.2.2. Síntese dos sais $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	47
3.3. Sínteses dos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos.....	48

3.3.1. Síntese do complexo [Tb(DPM) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂]	48
3.3.2. Síntese dos complexos [Ln(DPM)(NO ₃) ₂ (THPO) ₂].....	50
3.4. Sínteses dos complexos de íon lantanídeo com fosfinóxidos.....	51
3.4.1. Síntese do complexo [Tb(TPPO) ₃ (NO ₃) ₃].....	52
3.5. Sínteses dos complexos tris-dicetonatos com dipivaloilmetano (HDPM)	53
3.5.1. Síntese do complexo [Eu ₂ (DPM) ₆].....	54
3.6. Síntese da mistura física de complexos de Eu ³⁺ e Tb ³⁺ com os ligantes HDPM e ligante auxiliar TPPO	55
3.6.1. Síntese do complexo [Eu _{0,5} Tb _{0,5} (DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	56
3.7. Medidas instrumentais	57
3.7.1. Titulações complexométricas com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).....	57
3.7.2. Espectrofotometria de absorção na região do Infravermelho	58
3.7.3. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio	58
3.7.4. Espectroscopia molecular eletrônica por reflectância difusa	58
3.7.5. Espectroscopia de Luminescência	59
3.7.6. Análises termogravimétricas (TG)	59
3.7.7. Espectroscopia de fractoluminescência	59
3.7.8. Cálculos computacionais	60
4. Resultados e discussões	63
4.1. Características qualitativas	63
4.2. Dados de titulação complexométrica e análise elementar	64
4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	65
4.4. Análise termogravimétrica	71
4.5. Cálculos teóricos	79
4.6. Espectroscopia eletrônica dos complexos	84
4.6.1. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis.....	84
4.6.2. Estudo espectroscópico de luminescência dos complexos de Eu ³⁺ e Tb ³⁺	89

4.6.3. Curvas de decaimento e parâmetros de intensidade	108
4.6.4. Estudo fractoluminescente.....	112
5. Conclusões.....	119
5.1 Perspectivas	120
ANEXOS	122

CAPÍTULO 1

Introdução e objetivos

1. Introdução

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

1.2.2. Objetivos específicos

1.Introdução e objetivos

1.1 Introdução

O estudo de compostos β -dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) tem crescido significativamente nas últimas décadas, e isto se deve às suas diversas possibilidades de aplicações, por exemplo, como reagente de deslocamento RMN [1-3], deposição química de vapor (DQV) [4], e além disso, principalmente devido às suas propriedades fotônicas específicas para o desenvolvimento de novos Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs) no campo das comunicações [5], iluminação [6-8], sensores [9], fluoro-imunoensaios [10], entre outras. Na literatura, estes complexos são descritos como sendo os que apresentam maior eficiência na luminescência [11], devido ao processo de sensibilização da luminescência por efeito antena. Este processo consiste na transferência de energia intramolecular ligante-metal nos complexos de íons Ln^{3+} , tendo início na absorção de energia pelos ligantes orgânicos (transições intraligantes do estado singleto fundamental para o excitado, $S_0 \rightarrow S_n$), seguido de um cruzamento intersistema para o estado tripleto excitado de menor energia ($S_1 \rightarrow T_1$) e, por fim, a energia é transferida do ligante para os níveis excitados dos íons Ln^{3+} (${}^{2S+1}L_J$). Desta forma, estes compostos apresentam um fenômeno de fotoluminescência, através das transições intraconfiguracionais- $4f^n$ [12].

Diversos ligantes orgânicos possuem o primeiro estado excitado T_1 localizado em energias acima dos níveis emissores dos íons Ln^{3+} (${}^{2S+1}L_J$), possibilitando o processo de sensibilização da luminescência. No entanto, a presença de vias competitivas não-radiativas, como a relaxação multifônon, referente à vibrações de alta energia (modos de alongamento CH e OH), contribuem para o processos de supressão da luminescência nos complexos de íons Ln^{3+} [13,14]. Para evitar ou minimizar este processo, ligantes auxiliares podem ser utilizados como substituintes destes tipos de moléculas supressoras de luminescência [15].

A supressão da luminescência nos complexos de íon Ln^{3+} também pode ocorrer devido à presença de estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixas energias. Diversos estudos voltados para a investigação destes estados TCLM em compostos de coordenação têm sido realizados desde que Jørgensen em 1962 atribuiu às bandas largas, presentes nos espectros de absorção dos compostos de lantanídeos dialquilditiocarbamato e

soluções de brometo, como estados TCLM [16-22]. O baixo rendimento quântico de emissão de alguns complexos de Eu^{3+} também pode ser explicado pela presença destes estados [23].

Os compostos de coordenação que possuem íons Ln^{3+} com menor potencial de redução [$\text{Eu}^{3+} (4\text{F}^6) / \text{Eu}^{2+} (4\text{F}^7) = -0,35 \text{ V}$] e [$\text{Yb}^{3+} (4\text{f}^{13}) / \text{Yb}^{2+} (4\text{f}^{14}) = 1,15 \text{ V}$], apresentam estados TCLM de mais baixas energias. Sendo assim, o íon Eu^{3+} tem recebido bastante atenção, por apresentar propriedades luminescentes possíveis de serem afetadas pela presença de estados TCLM. É importante destacar que a supressão da luminescência em complexos de Eu^{3+} via estados TCLM se torna mais eficiente quando estes se encontram próximos do estado tripleto (T_1) do ligante ou dos níveis excitados $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} . Complexos de Eu^{3+} com dipivaloimetanato (DPM) coordenado, apresentando baixa energia de estado TCLM, tem sido bastante reportados na literatura [24,25].

Os complexos de íons Ln^{3+} com DPM são reportados na literatura em duas fórmulas mínimas diferentes [$\text{Ln}(\text{DPM})_3$] e [$\text{Ln}(\text{DPM})_3\text{L}$] (L: ligantes heteroaromáticos mono [26,27] ou bidentados [27], podendo o sistema [$\text{Ln}(\text{DPM})_3$] cristalizar como estruturas diméricas (Ln: Ce a Gd) ou monoméricas (Ln: Ho, Er, Tm, Yb). Observou-se que os complexos [$\text{Eu}(\text{DPM})_3\text{L}$] apresentam os estados TCLM localizados em altas energias, resultando em altas intensidades de luminescência. No entanto, o estado TCLM está localizado em baixa energia para a forma dimérica do complexo [$\text{Eu}(\text{DPM})_3$] em comparação com a monomérica [21,24,25,28].

Entre os compostos de íons lantanídeos os mais estudados são os que apresentam íons Európio (Eu^{3+}) e Térbio (Tb^{3+}), pois eles são excelentes emissores de luz vermelha e verde, respectivamente, e seus espectros de emissão são geralmente dominados pelas bandas finas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (ao redor 610 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~ 545 nm). A série dos lantanídeos (Ln^{3+}) apresenta íons que exibem emissões na região do visível, como o Samário (Sm^{3+}) e o Disprósio (Dy^{3+}) e ainda que podem emitir nas regiões UV e infravermelho, como por exemplo, Gadolínio (Gd^{3+}) e Neodímio (Nd^{3+}), respectivamente.

O estudo de complexos contendo íon Eu^{3+} tem como vantagem a facilidade de interpretação de seus espectros, devido ao fato de seu principal estado emissor $^5\text{D}_0$ ser não-degenerado, e com isso os dados referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (em que $J = 0, 1, 2, 3$ e 4) permitem a obtenção de informações sobre a heterogeneidade do ambiente químico ao redor desse íon metálico [29].

Mesmo com os diversos estudos desenvolvidos na química de coordenação de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) fazendo uso de ligantes β -dicetonatos, são poucas as citações de

compostos mono e bis-dicetonados encontradas na literatura. Desta forma, o presente trabalho busca a síntese, caracterização e a investigação das propriedades fotoluminescentes de novos compostos bis-dicetonatos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$, em comparação com os de fórmula $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ sendo $\text{L} =$ triciclohexilfosfinóxido (THPO) ou trifenilfosfinóxido (TPPO) e $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$, Gd^{3+} ou Eu^{3+} , com objetivo de compreender mais detalhadamente os fatores que influenciam na luminescência destes compostos, incluindo a presença de estados de TCLM de baixa energia, nos complexos de Eu^{3+} . Além disso, neste trabalho será investigado o fenômeno de fractoluminescência (FL) nesta classe de compostos, que consiste na emissão de luz quando um cristal do material em estudo é submetido a um processo de quebra ^[30].

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

✓ Investigar as propriedades espectroscópicas de compostos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com fosfinóxidos, comparando com as dos compostos diméricos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , além dos complexos de lantanídeos com os fosfinóxidos.

1.2.2. Objetivos específicos

✓ Sintetizar complexos monoméricos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$, Gd^{3+} e Eu^{3+}) com os ligantes auxiliares trifenilfosfinóxido (TPPO) e triciclohexilfosfinóxido (THPO) e a β -dicetona (DPM=Dipivaloilmetano), além dos complexos isolados com os ligantes fosfinóxidos – $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{ligante auxiliar})_x]$ - e os tris-dicetonatos - $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$ e Eu^{3+});

✓ Caracterizar os compostos obtidos a partir de análise elementar (C, H, N e Ln), espectroscopia na região do IV, espectroscopia de absorção na região do UV-VIS (absorção e

reflectância difusa) e espectroscopia de luminescência (emissão, excitação e curvas de decaimento);

- ✓ Analisar a estabilidade térmica dos complexos sintetizados por análise termogravimétrica (TG);
- ✓ Investigar os processos de transferência de energia intramolecular Ligante-íon Ln^{3+} ;
- ✓ Investigar a presença de estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia nos complexos de Eu^{3+} a partir das análises de reflectância na região do UV-vis;
- ✓ Investigar as propriedades de fotoluminescência dos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ com $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$ e Eu^{3+} , com base nas posições de energia do estado de TCLM, comparando com os sistemas moleculares diméricos $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$.
- ✓ Preparar a solução sólida da mistura física $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, com o objetivo de investigar o comportamento estrutural dos compostos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, em comparação com os sistemas moleculares diméricos $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$ e Eu^{3+}), já conhecidos na literatura.

Referências

- [1] Hinckley, C. C.; *J. Amer. Chem. Soc.*, *91*, 516-5162, **1969**.
- [2] Schwendiman, D.; Zink, J. I.; *Inorg. Chem.*, *11*, 3051-3054, **1972**.
- [3] Lindoy, L. F.; *Coord. Chem. Rev.*, *48*, 83-100, **1983**.
- [4] Byun, D.; Zink, J. I.; *Inorg. Chem.*, *42*, 4308-4315, **2003**.
- [5] Ahmed, Z.; Iftikhar, K.; *J. Phys. Chem.*, *117*, 11183-11201, **A2013**.
- [6] Reyes, R.; Cremona, M.; Teotonio, E.E.S.; Brito, H.F.; Malta, O.L.; *Chem. Phys. Lett.*, *396*, 54-58, **2004**.
- [7] Teotonio, E.E.S.; Brito, H.F.; Cremona, M.; Quirino, W.G.; Legnani, C.; Felinto, M.C.F.C.; *Opt.Mater.*, *32*, 345-349, **2009**.
- [8] Kido, J.; Okamoto, Y.; *Chem. Rev.*, *102*, 2357-2368, **2002**.
- [9] Shao, N.; Jin, J.Y.; Wang, G.L.; Zhang, Y.; Yang, R.H.; Yuan, J.L.; *Chem. Commun.*, 1127-1129, **2008**.
- [10] Markela, E.; Stahlberg, T.H.; Hemmila, I.; *J. Immunol. Methods*, *161*, 1-6, **1993**.
- [11] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S.; John Wiley & Sons, Ltd.:Chichester, 1, Cap.3, 131-184, **2009**.
- [12] Khan, L.U.; Brito, H.F.; Hölsä, J.; Pirota, K.R.; Muraca, D.; Felinto, M.C.F.C.; Teotonio, E.E.S.; Malta, O.L.; *Inorg. Chem.*, *53*, 12902-12910, **2014**.
- [13] Faustino, W.M.; Malta, O.L.; Sá, G.F.; *J. Chem. Phys.*, *122*, 054109.1-054109.10, **2005**.
- [14] Berry, M.T.; May, P.S.; Xu, H.; *J. Phys. Chem.*, *100*, 9216-9222, **1996**.
- [15] Sá, G.F.; Malta, O.L.; Donegá, C.M.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A.; Jr. E.F. S.; *Coord. Chem. Rev.*, *196*, 165-195, **2000**.
- [16] Jorgensen, C.K.; *Acta Chemica Scand.*, *16*, 2406-2410, **1962**.
- [17] Jorgensen, C.K.; *Mol. Phys.*, *5*, 3, 271-277, **1962**.
- [18] Costa, S. M. B. Q.; M. M., Silva; J. J. R.F.; *J. Photochem.*, *12*, 31-39, **1980**.
- [19] Tsaryuk, V.; Zolin, V.; Legendziewicz, J.; *J. Lumin.*, *102*, 744-750, **2003**.
- [20] Twarowski, A.J.; Kljger, D.S.; *Chem. Phys. Lett.*, *41*, 329-332, **1976**.
- [21] Faustino, W.M.; Malta, O.L.; Sá, G.F.; *Chem.Phys. Lett.*, *429*, 595-599, **2006**.
- [22] Regulacio, M.D.; Pablico, M.H.; Vasquez, J.A.; Myers, P.N.; Gentry, S.; Prushan, M.; Tam-Chang, S.W.; Stoll, S.L., *Inorg. Chem.*, *47*, 1512-1523, **2008**.

- [23] Napier, G.D.R.; Neilson, R.J.D.; Shepherd, T. M.; *Chem. Phys. Lett.*, *31*, 328-330, **1975**.
- [24] An, Y.; Schramm, G.E.; Berry, M.T.; *J.Lumin.*, *97*, 7-12, **2002**.
- [25] Faustino, W.M.; Malta, O.L.; Teotonio, E.E.S.; Brito, H.F.; Simas, A.M.; Sá, G.F. *J. Phys. Chem.*, *110*, 2510-2516., **A2006**.
- [26] Ansari, M.S.; Ahmad, N.; *J. Inorg. Nucl. Chem*; *37*, 2099-2101, **1975**.
- [27] Holz, R.C.; Thompson, L.C.; *Inorg. Chem.*, *32*, 5251-5256, **1993**.
- [28] Schwendemann, T.C.; May, P.S.; Berry, M.T.; Hou, Y.; Meyers, C.Y.; *J. Phys. Chem.*, *102*, 8690-8694, **A.1998**.
- [29] Gruber, J. B.; Bahram, Z.; Reid, M. F.; *Phys. Rev.*, *60*, 15643, **1999**.
- [30] Jha, P.; Chandra, B. P., *Lumin. J. Biol. Chem. Lumin.*, *29*, 977, **2014**.

CAPÍTULO 2

Fundamentação teórica

2.1. Lantanídeos

2.1.1. Geometria e números de coordenação

2.2. β -dicetonas

2.2.1. Complexos com β -dicetonas

2.2.2. Dipivaloilmetanato e complexos com íons Ln^{3+}

2.3. Complexos com ligantes fosfinóxidos

2.4. Sensibilização da luminescência: Efeito antena

2.5. Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+})

2.6. Espectroscopia dos íons lantanídeos trivalentes

2.6.1. Transições intraconfiguracionais 4f-4f

2.6.2. Transições de transferência de carga em compostos de Ln^{3+}

2.7. Fractoluminescência em compostos de coordenação

2. Fundamentação Teórica

2.1. Lantanídeos

Os lantanídeos apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N 6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^N 5d^1 6s^2$, **Tabela 2.1**, e os elétrons dos orbitais $4f$ se encontram na camada mais interna com relação aos elétrons dos orbitais $5d$ e $6s$.^[1] Sendo assim, os elétrons da banda de condução destes metais se originam a partir das subcamadas mais externas ($5s$ e $6s$). Os elétrons $4f$ são blindados das perturbações do ambiente químico pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, e com isso, interagem fracamente com os elétrons dos átomos circundantes. Como consequência, as propriedades eletrônicas são fracamente afetadas pelo ambiente químico ao redor do íon metálico central.^[2-4] A remoção de três elétrons de valência dos átomos neutros dos lantanídeos estabiliza os orbitais envolvidos, sendo os orbitais $4f$ os mais afetados, originando os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) de configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$, com N variando de 1 a 14 (Ce^{3+} a Lu^{3+}).^[5,6] Os íons lantanídeos podem apresentar estados de oxidação que variam de +2 a +4, sendo o estado de oxidação +3 o mais estável termodinamicamente. Destaca-se, ainda, que o estado de oxidação (+3) destes elementos não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de outros fatores como a energia de ionização, reticular e de ligação^[4].

O aumento do número atômico na série dos íons lantanídeos é acompanhado de uma diminuição progressiva do raio iônico, e isto é denominado de contração lantanídica. Este fenômeno é descrito como o resultado do aumento da carga nuclear efetiva sentida pelos elétrons de camadas mais externas e do baixo efeito de blindagem exercido pelos elétrons do orbital $4f$ sobre os outros elétrons.^[7,8] Os processos de atração e repulsão das nuvens eletrônicas com relação aos seus respectivos núcleos mostram que as propriedades dos átomos e íons de lantanídeos estão interligadas aos seus raios (atômicos e iônicos). Por exemplo, a basicidade (medida da facilidade com que as espécies doam elétron), diminui juntamente com o raio ao longo da série dos lantanídeos do Cério (Ce) ao Lutécio (Lu), **Tabela 2.1**.^[9,10]

Tabela 2.1 - Configuração eletrônica, Número atômico e Símbolo dos lantanídeos.

Elemento químico	Número atômico (Z)	Símbolo	Configuração eletrônica
Cério	58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodímio	59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²
Neodímio	60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Promécio	61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Samário	62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Európio	63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gadolínio	64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Térbio	65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Disprósio	66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Holmio	67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Érbio	68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²
Túlio	69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Itérbio	70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lutécio	71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Com base na teoria ácido-base de Pearson^[11], os íons lantanídeos trivalentes são ácidos duros, pois são espécies de baixa polarizabilidade.^[10] Sendo assim, apresentam tendência a se coordenar a bases duras, principalmente espécies que possuam átomos de oxigênio e nitrogênio como doadores. Com isso, tendem a serem coordenados por ligantes como a água, dicetonas, oxinas, carboxilatos, fosfinóxidos, sulfóxidos e alcoóis (ROH)^[12], apresentando a seguinte tendência de coordenação: O>N>S. Outra propriedade importante de ser destacada é o caráter predominante da ligação iônica, Ln³⁺-ligante, que ocorre devido à blindagem dos elétrons 4f do centro metálico pelos elétrons mais externos 5s e 5p (**Figura 2.1**).

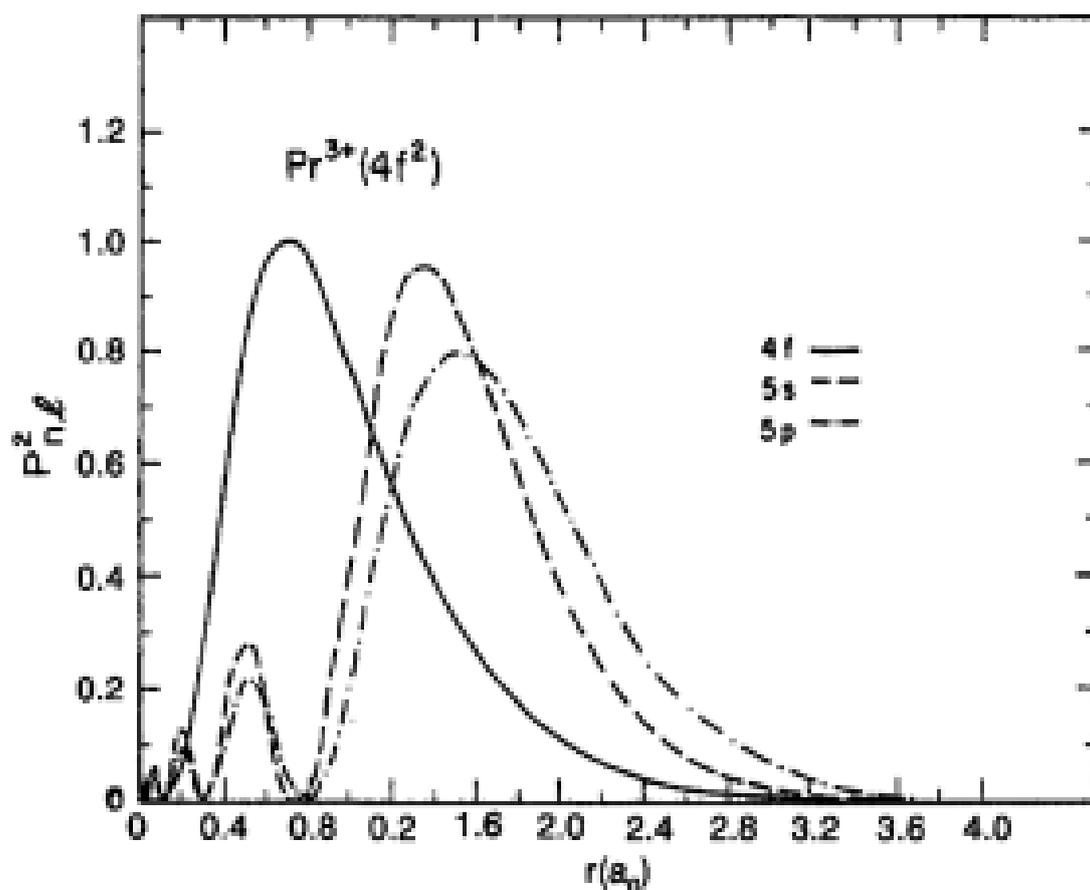


Figura 2.1 - Distribuição radial, normalizada, para os orbitais 5s, 5p e 4f.

2.1.1. Geometria e números de coordenação

Os íons lantanídeos apresentam números de coordenação (NC) altos, normalmente entre 6 e 12, devido a alguns fatores como: **i)** grandes raios iônicos, permitindo que um número maior de ligantes se coordene ao íon, ocasionando um aumento da esfera de coordenação; **ii)** ligações Ln³⁺-ligante são predominantemente iônicas^[10] e **iii)** e um outro fator é o caráter não-direcional dos orbitais *f*, que permite que as estruturas dos complexos formados sejam estabelecidas por interações ligante-ligante.^[13,4]

Os principais poliedros de coordenação dos complexos de íons Ln³⁺ apresentam NC variando entre 6 e 9, com suas possíveis geometrias e grupos pontuais descritos na **Tabela 2.2** [5,14] sendo que os sistemas com NC=8, apresentando as geometrias dodecaédrica (D_{2d}) ou de antiprismática quadrada (D_{4d}), estão entre os mais comuns para estes complexos. Os complexos com NC=9, geralmente, apresentam elementos mais leves como átomos centrais e

ligantes quelantes pequenos, tornando viável a sobreposição dos orbitais *f* do átomo central com os orbitais dos ligantes suprimindo as fortes repulsões interligantes. Atualmente os compostos heptacoordenados (NC=7) de íons Ln^{3+} ^[15-17] são bastante conhecidos na literatura, e apresentam como possíveis geometrias àquela dos poliedros de coordenação descritos na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2 - Número de coordenação e possíveis geometrias e grupos pontuais dos poliedros de coordenação de íons Ln^{3+} , considerando complexos homolépticos.

Número de coordenação (NC)	Geometrias possíveis	Grupos pontuais
NC = 6	Octaedro	O_h
	Prisma trigonal	D_{3h}
	Antiprisma trigonal	D_{3d}
NC = 7	Bipirâmide pentagonal	D_{5h}
	Prisma trigonal monoencapuzado	C_{2v}
	Antiprisma trigonal monoencapuzado	C_{3v}
NC = 8	Dodecaedro	D_{2d}
	Antiprisma quadrado	D_{4d}
NC = 9	Prisma trigonal triencapuzado	D_{3h}
	Antiprisma quadrado monoencapuzado	C_{4v}

Fonte: Teotonio, 2004.

2.2. β -dicetonas

As β -dicetonas, também chamadas 1,3-dicetonas, correspondem a uma classe de compostos orgânicos que tem como característica a presença de dois grupos carbonilas, separados por um grupo metileno; estas carbonilas cetônicas podem ou não apresentar substituições, **Figura 2.2a**. Os grupos substituintes R_1 e R_2 podem ser grupos alquilas,

fluoroalquilas, aromáticos ou heteroaromáticos, já os grupos R_3 e R_4 podem ser hidrogênio (na maioria das vezes), alquila, arila, derivados de arila ou alquila.^[7,18] A β -dicetona mais simples e de menor massa é a acetilacetona (HACAC), com as substituições descritas na estrutura da **Figura 2.2b**. Estas β -dicetona, ou que contém pelo menos um átomo de hidrogênio ligado ao carbono α , apresentam tautomerismo cetoenólico em solução, como pode ser observado na **Figura 2.3**.^[19]

Os compostos monocarbonílicos em solução, geralmente, possuem deslocamento de equilíbrio dinâmico para a forma cetônica, já os β -dicarbonílicos se deslocam para a forma enólica devido a forte estabilização provocada pela formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio (ligação O-H) e o oxigênio (C=O), e esta forma enólica coexiste na forma *cis* e *trans*.^[7]

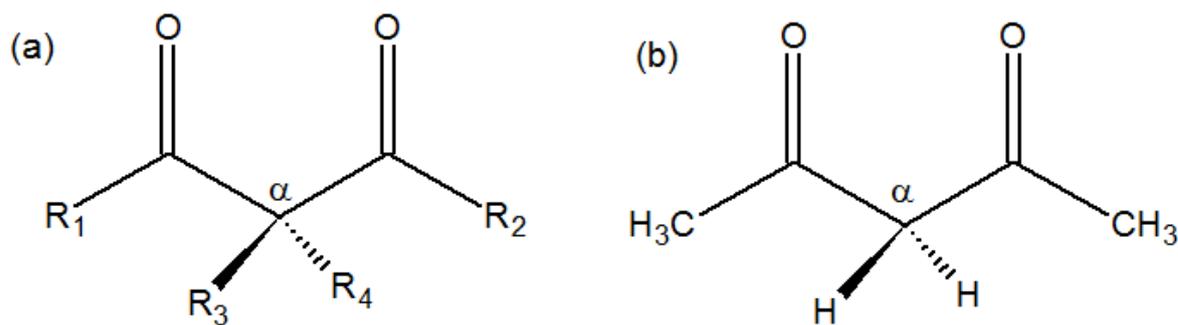


Figura 2.2 - (a) Fórmula estrutural de uma β -dicetona genérica (b) estrutura da β -dicetona acetilacetona ($C_5H_8O_2$).

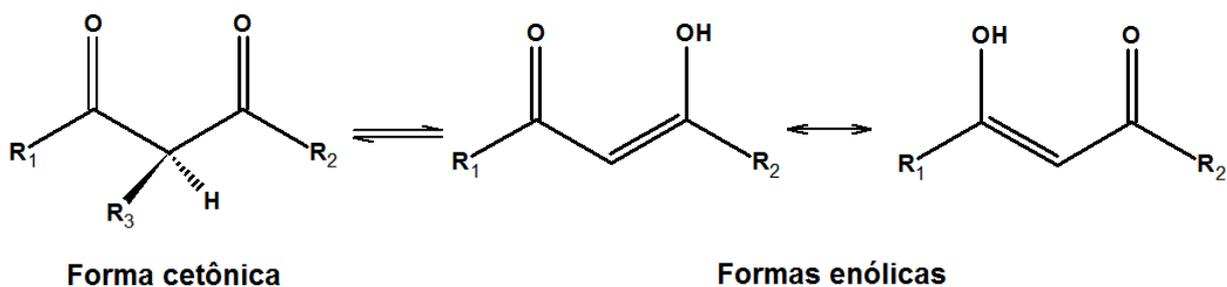
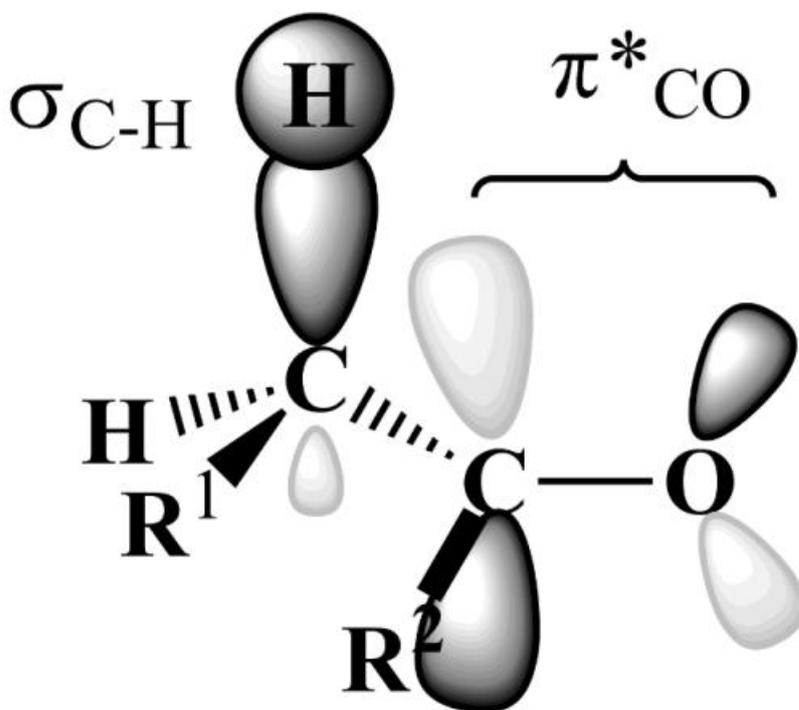


Figura 2.3 - Equilíbrio dinâmico das formas canônicas da β -dicetona.

O tautomerismo cetoenólico nos compostos β -dicetonatos ocorre a partir da transferência de próton do carbono α , devido à clivagem da ligação $\pi_{C=O}$, no instante em que há formação da ligação $\pi_{C=C}$. Com isso, ocorre um arranjo conformacional tornando a ligação

σ_{C-H} ortogonal ao plano de simetria da carbonila deslocalizando a densidade eletrônica da ligação σ_{C-H} para o orbital vazio $\pi^*_{C=O}$. A **Figura 2.4** mostra os orbitais envolvidos neste processo.^[20]

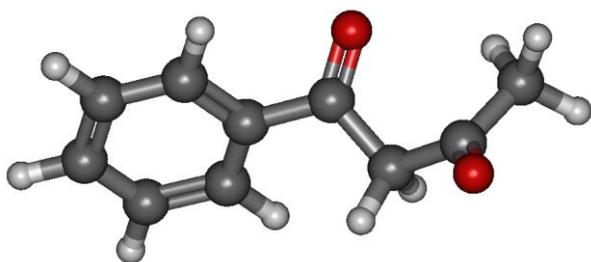


Fonte: Costa, P.; et al. 2003

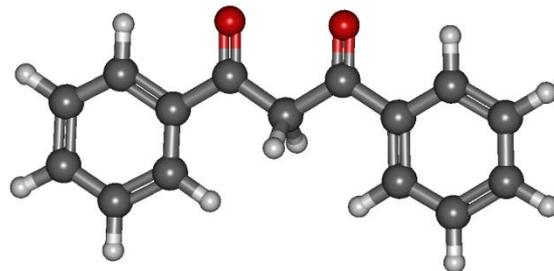
Figura 2.4 - Visualização dos orbitais envolvidos na clivagem da ligação $\pi_{C=O}$ e formação da ligação $\pi_{C=C}$.

A substituição dos grupos CH_3 da acetilacetona por outros substituintes originando outros tipos de β -dicetonas, influencia significativamente as propriedades da β -dicetona como sua absorvidade molar (influenciada por grupos aromáticos ou conjugados), posição dos estados de energia e nos estados supressores de luminescência, etc.

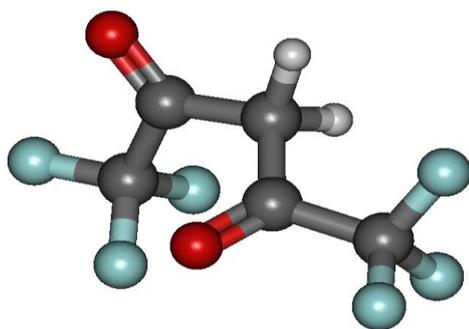
As β -dicetonas são ótimos ligantes quelantes para íons de transição *d* e terras raras, apresentando como o grupo 1,3-dicarbonila, um eficiente sítio de coordenação. Na área de química de coordenação de íons lantanídeos, diversas β -dicetonas têm sido estudadas,^[21-26] entre elas estão o HACAC, o 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA), dibenzoilmetano (HDBM), hexafluoroacetilacetona (HFAC), benzoilacetona (HBZAC), todas têm suas estruturas mostradas na **Figura 2.5**.^[27] No presente trabalho a β -dicetona utilizada foi a dipivaloilmetano (HDPM).



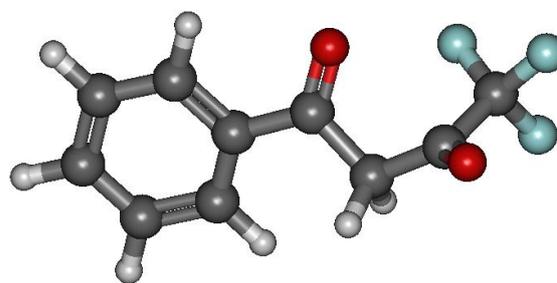
Benzoinacetona (HBZAC)



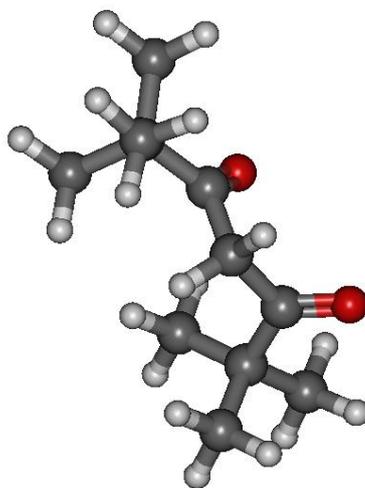
Dibenzoilmetano (HDBM)



Hexafluoroacetilacetona (HFAC)



Benzointrifluoroacetona (FBFA)



Dipivaloilmetano (HDPM)

Figura 2.5 - Fórmulas estruturais de algumas β -dicetonas.

2.2.1. Complexos com β -dicetonas

Os ligantes β -dicetonatos possuem alta absorvidade molar e, geralmente, apresentam seu primeiro estado tripleto (T_1) excitado com energia acima dos níveis de energia emissores de alguns íons Ln^{3+} , proporcionando uma alta eficiência na transferência de energia intramolecular ligante- Ln^{3+} e minimizando os processos não-radiativos que podem provocar a supressão da luminescência.^[28,29] Com isso, o interesse pelo estudo e desenvolvimento de novas classes de ligantes dicetonatos com estas propriedades tem crescido bastante desde que o primeiro complexo de lantanídeo com β -dicetonas foi estudado e publicado por Urbain em 1896.^[30,31]

Os complexos β -dicetonatos de Ln^{3+} são divididos em diversas classes, sendo os tetraquis- e tris- β -dicetonatos os mais estudados. Os primeiros representam uma classe que contém quatro ligantes β -dicetonatos coordenados ao íon central, apresentando fórmula geral $\text{M}[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ com M sendo o contra-íon que mantém a neutralidade elétrica do complexo – M^+ pode ser metais alcalinos (como Li^+ e Na^+), bases orgânicas protonadas (como piridínio ou imidazólio) ou cátions amônio (como Et_4N e Bu_4N).^[32] Este tipo de complexo, na maioria das vezes, possui número de coordenação 8 ($\text{NC} = 8$) e apresentam alta estabilidade termodinâmica.^[33] Já os tris- β -dicetonatos apresentam fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}_n]$ com L = ligante neutro ou água e $n = 0, 1, 2$ ou 3 , representando o número de ligantes neutros,^[34] os quais são adicionados, principalmente, para impedir a coordenação de moléculas de água e outros solventes que podem atuar como supressores da luminescência do íon metálico. O número de coordenação destes complexos varia entre sete e nove, pois a esfera de coordenação destes complexos pode ser expandida, dependendo de fatores estéreos.

A síntese e estudos referentes aos complexos mono- ou bis(β -dicetonatos) de íons Ln^{3+} , quando comparado com os tetraquis- e tris- β -dicetonatos, têm sido muito pouco reportados na literatura e, só mais recentemente, estudos espectroscópicos e estruturais de bis- (β -dicetonatos) têm sido observados.^[35,23] Os complexos mono- (β -dicetonatos) mais observados na literatura apresentam fórmula $\text{Ln}(\text{ACAC})(\text{NO}_3)_2(\text{terpy})$ ou $\text{Ln}(\text{ACAC})(\text{NO}_3)_2(\text{terpy})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{terpy} = \text{terpiridina}$)^[35] e os bis $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonatos})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, sendo L um ligante fosfinóxido volumoso.^[36,37]

Estudos do nosso grupo de pesquisa têm se voltado para investigar as propriedades estruturais e luminescentes de complexos mono e bis(β -dicetonatos) de íons Ln^{3+} . Teotônio e colaboradores^[12] demonstraram que os processos de transferência de energia intramolecular

Ligante-íon Ln^{3+} dos complexos bis(β -dicetonatos) de tenoiltrifluoroacetato (TTA) com TPPO e $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$, apresentavam diferenças em relação aos complexos tris(β -dicetonatos), $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$. Estudos realizados por em nosso grupo^[25] também mostraram diferenças significativas nas propriedades luminescentes dos complexos mono- e bis(β -dicetonatos) de Ln^{3+} com os ligantes dibenzoilmetano (DBM) e hexametilfosforamida (HMPA), em relação aos seus respectivos bis- e tris- (β -dicetonatos). Uma abordagem mais detalhada a respeito das propriedades espectroscópicas e estruturais destes compostos, além da investigação da existência de estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia nos complexos de Eu^{3+} , foi realizada por Pereira.^[19]

O interesse pelo estudo e desenvolvimento de complexos com ligantes β -dicetonatos de íons Lantanídeos (Ln^{3+}) tem crescido bastante, e isto se deve, principalmente, às variadas possibilidades de aplicações que estes compostos possuem.

Na indústria, estes compostos apresentam potenciais para uma vasta gama de aplicações, sendo a tecnologia dos dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) a que tem despertado maior interesse dos pesquisadores da área, visando aplicações em "displays" e iluminação no estado sólido.^[25,38-40]

Os estudos dos íons lantanídeos voltados para aplicações biológicas são baseados, principalmente, em suas propriedades luminescentes e magnéticas, e os compostos destes íons podem ser aplicados: como marcadores luminescentes em fluoroimunoensaio (para investigação de enzimas, células e hormônios, por exemplo),^[38] no desenvolvimento de sondas de RMN (para aplicações biomédicas),^[41] como agente de contraste em ressonância magnética nuclear por imagem (compostos de Gd^{3+}).^[42]

Entre os complexos Eu^{3+} que apresentam o estado TCLM com menor energia, aqueles que contêm DPM como ligantes têm recebido atenção considerável, tanto do ponto de vista experimental quanto do teórico.^[43-47]

2.2.2. Dipivaloilmetano e complexos com íons Ln^{3+}

A β -dicetona 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (HTHD) ou dipivaloilmetano (HDPM), é derivada da acetilacetona (ACAC) por substituição dos grupos CH_3 por grupos *t*-Butil.^[1] A desprotonação do HDPM, no carbono α (ou da sua forma enólica, no átomo de oxigênio), leva à formação de sua base conjugada o dipivaloilmetanato (DPM).^[27] Complexos

de íons Ln^{3+} com DPM, são bastante comuns, devido à aplicação destes complexos como reagentes de deslocamento em análises de RMN e por sua volatilidade característica, aliada à uma considerável estabilidade térmica, que permite a purificação destes complexos através de simples sublimação.^[27,44,48-50] Ao contrário da maioria dos complexos contendo ligantes dicetonatos, os quais apresentam ligantes adicionais e/ou moléculas de solventes preenchendo a primeira esfera de coordenação do centro metálico, os complexos com DPM são geralmente obtidos na forma homoléptica com fórmula mínima $\text{Ln}(\text{DPM})_3$, na forma dimérica (para os cátions mais leves da série, $\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$ e Tb) ou monomérica (no caso dos íons lantanídeos mais pesados, $\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm}$ e Yb).^[47-49] Esse comportamento reflete o impedimento estérico acentuado entre os ligantes na primeira esfera de coordenação devido ao grande volume dos grupos *terc-butil* substituintes. No entanto, complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_3(\text{L})]$, sendo $\text{L} =$ ligante monodentado ou heteroaromático bidentado, que cristalizam como monômeros têm sido também sintetizados.^[48,51] Por exemplo, os complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_3(\text{L})]$, em que $\text{L} =$ 2,2-bipiridina, 1,10-fenantrolina,^[3] 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina,^[51] mono-, tetra-, e heptaglima,^[52] H_2O , pirazina,^[53] fosfinóxidos, entre outros ligantes auxiliares, foram obtidos e alguns destes complexos foram caracterizados por difração de Raios-X de monocristal.

Stabnikov e colaboradores,^[48] sintetizaram complexos de fórmulas gerais $[\text{Tb}(\text{DPM})_3]$ e $[\text{Tb}(\text{DPM})_3(\text{L})]$, com $\text{L} =$ bipy e phen, e identificaram que ambos os complexos com bipy e phen cristalizam em uma estrutura triclínica do grupo espacial $P1$, com o poliedro de coordenação descrito como sendo de antiprisma quadrado distorcido. Já o complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_3]$ é formado por espécies diméricas $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$ e cristaliza-se em uma estrutura que pertence ao grupo espacial $P2_1/n$, com dois ligantes DPM coordenados ao íon Tb^{3+} de maneira bidentada enquanto outros dois ligantes DPM se coordenam de forma quelada e em ponte com um poliedro de coordenação descrito como prisma trigonal monoencapuzado, esta característica estrutural foi observada a partir de cálculos teóricos para o complexo análogo do íon Eu^{3+} por Miranda e colaboradores^[47]. Os resultados teóricos mostraram boa concordância com os dados estruturais experimentais, determinados previamente para os compostos $[\text{Pr}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Gd}_2(\text{DPM})_6]$.^[49,50,52]

Holz e colaboradores,^[51] sintetizaram complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_3(\text{DMOP})]$, em que $\text{DMOP} =$ 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina e $\text{Ln} = \text{La, Eu, Tb}$ e Ho , e a análise estrutural dos complexos por difração de Raios-X mostrou que os complexos cristalizam em uma estrutura monoclínica de grupo espacial $P2_1/n$, sendo o poliedro de coordenação destes compostos descrito como um antiprisma quadrado distorcido.

Complexos de Gd^{3+} do tipo $[Gd(DPM)_3(L)]$, em que $L =$ monoglíma, tetraglíma e heptaglíma foram caracterizados estruturalmente por Baxter e colaboradores, **Figura 2.6**, os pesquisadores observaram que o complexo com a monoglíma consiste de moléculas monoméricas que cristalizam em uma estrutura do grupo espacial $P1$, com um poliedro de coordenação baseado em uma geometria antiprismática quadrada, os complexos contendo os ligantes tetraglíma e heptaglíma apresentam moléculas diméricas. A tetraglíma liga-se em ponte à duas unidades de $[Gd(DPM)_3]$ e cada uma destas unidades tem $NC=8$ com poliedros de coordenação apresentando uma geometria de antiprisma quadrado distorcido, já o composto com a heptaglíma apresenta duas unidades $[Gd(DPM)_3]$ conectadas por um ligante heptaglíma, formando uma estrutura centrossimétrica pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$, cada unidade $[Gd(DPM)_3]$ apresenta $NC=8$ e o poliedro de coordenação tem geometria antiprismática quadrada distorcida. Os pesquisadores observaram que, da mesma forma que o dímero $[Gd_2(DPM)_6]$ estes compostos apresentam razoável volatilidade, sendo que o composto com a monoglíma pode ser sublimado de forma quase quantitativa da mesma maneira que os compostos com a tetra e a heptaglíma.^[52]

Os estudos estruturais dos compostos do tipo $[Ln(DPM)_3]$ forneceram uma base para a interpretação das propriedades fotofísicas dos mesmos. O composto dimérico, $[Eu_2(DPM)_6]$ é bastante estudado por apresentar um estado TCLM de baixa energia.^[44,47,49,54] Neste composto, observa-se uma grande proximidade entre os íons Eu^{3+} , que estão separados por uma distância de 4Å , o que sugere uma alta susceptibilidade às manifestações do acoplamento íon-íon. Além disso, o efeito elétron-retirador causado pela proximidade dos átomos de oxigênio em ponte, é condizente com o abaixamento da energia do estado TCLM.^[47]

Estas características observadas nos complexos contendo DPM, além da grande quantidade de dados estruturais, tornam estes sistemas desejáveis à realização de estudos fotofísicos mais detalhados que levem a uma correlação entre propriedades luminescentes e estruturais, desta forma complexos contendo este ligante são os objetos de estudo deste trabalho.

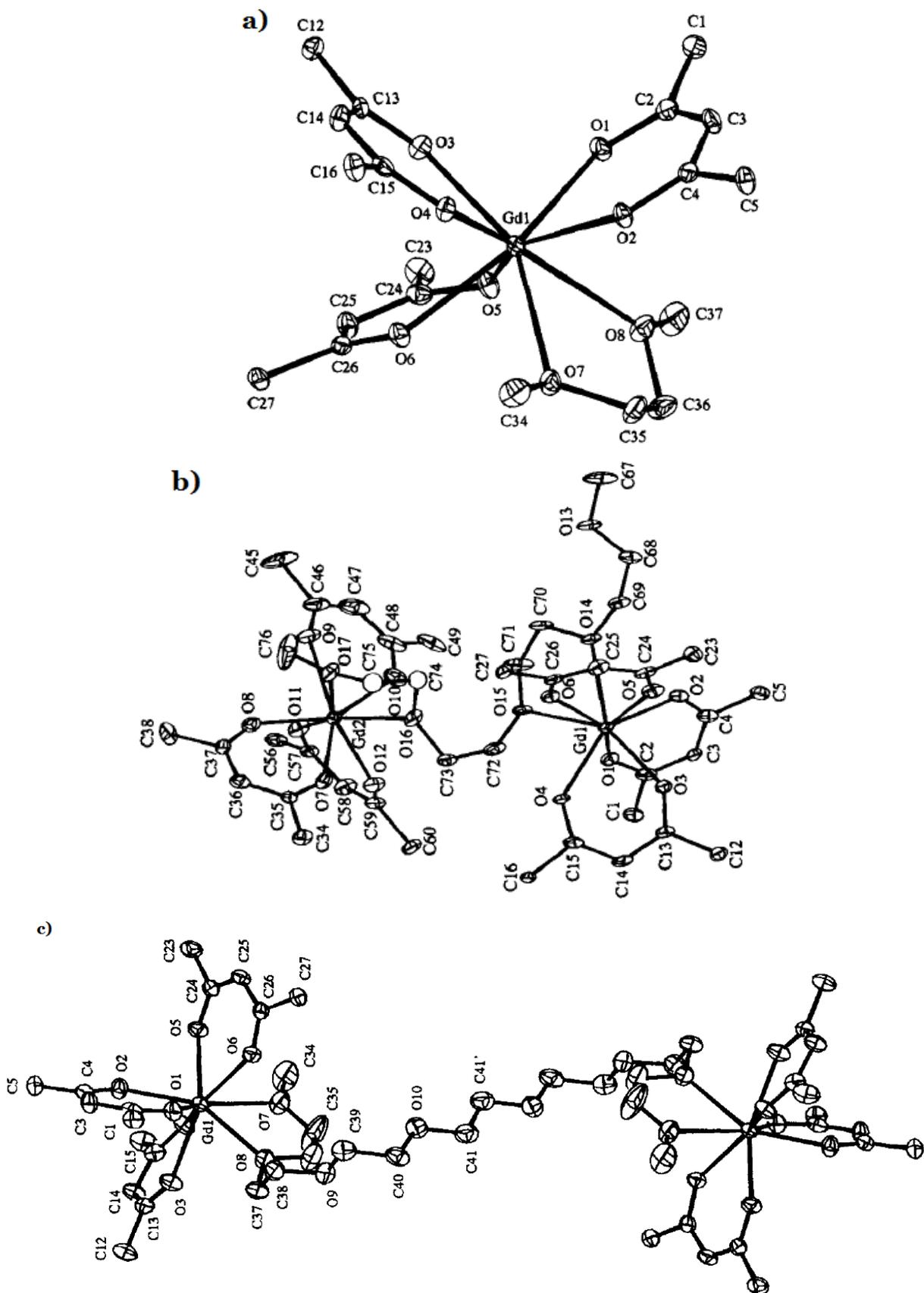


Figura 2.6 - Estruturas cristalográficas para os complexos do tipo $[Gd(DPM)_3(L)]$ com $L =$ a) monoglicina, b) tetraglicina e c) heptaglicina.

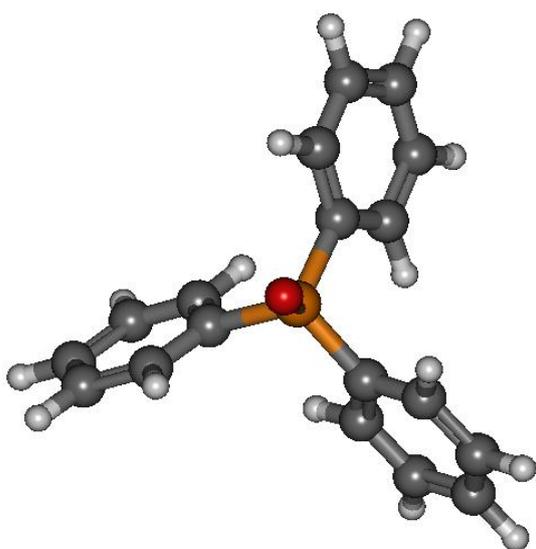
2.3. Complexos com ligantes fosfinóxidos

Os fosfinóxidos apresentam fórmula geral R_3PO com R = alquila ou arila, sendo sintetizados a partir de compostos de fosfina e oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Nestes ligantes, o átomo de oxigênio apresenta uma densidade de carga parcial negativa devido à sua maior eletronegatividade em relação ao fósforo, e com isso, o mesmo apresenta um caráter de base dura, formando ligações fortes com ácidos duros, como os íons lantanídeos. Esta facilidade de se coordenar aos íons lantanídeos tornou esta série de ligantes bastante relevantes para a química de coordenação dos elementos do bloco *f*, pois são capazes de formar compostos inorgânicos e organometálicos estáveis com íons em estados de oxidação variados.^[55]

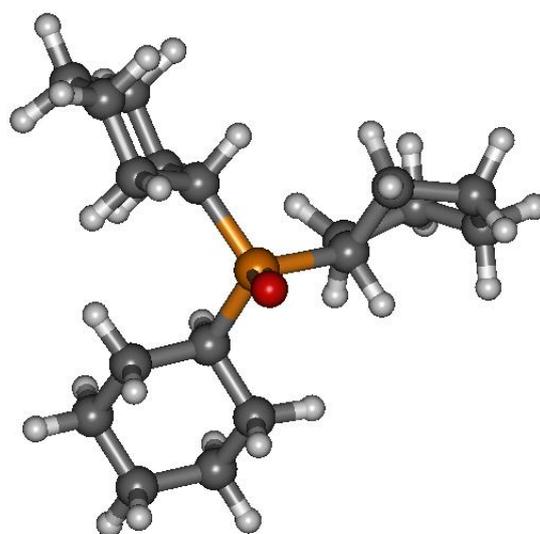
Na literatura, encontram-se diversos trabalhos envolvendo complexos de Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos, apresentando o oxigênio como átomo coordenante, sendo grande parte deles envolvendo os ligantes HMPA (hexametilfosforamida) e TPPO (trifenilfosfinóxido).^[56-61]

Alguns ligantes fosfinóxidos têm sido bastante utilizados em sínteses de complexos de lantanídeos com β -dicetonatos. Nestes casos, os fosfinóxidos completam a primeira esfera de coordenação do íon Ln^{3+} impedindo a entrada de moléculas de solventes, e consequentemente, minimizando os efeitos de supressão da luminescência. Sendo assim, alguns complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos contendo fosfinóxidos coordenados ao átomo central (Ln^{3+}) apresentam luminescência mais intensa, se tornando bons conversores de luz.^[5,37,62]

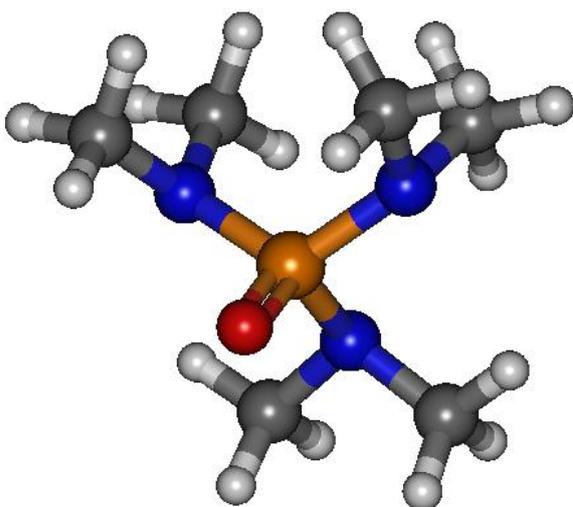
Diversos complexos com ligantes fosfinóxidos do tipo $Ln(NO_3)_3L_n$, sendo $n = 2, 3$ ou 4 , $L = THPO, TPPO, TBPO$ (tributilfosfinóxido), HMPA, entre outros (**Figura 2.7**), e $Ln = La$ a Lu apresentam estrutura e luminescência com características gerais e qualitativas reportadas na literatura.^[58,59,63-65] No entanto, não se encontram ainda estudos quantitativos a respeito de transferência de carga (TC) da maioria destes compostos, sendo este um dos pontos a serem abordados no presente trabalho, para os complexos de fórmula geral $[Ln(NO_3)_3(TPPO)_3]$ e $[Ln(NO_3)_3(THPO)_3]$ com $Ln^{3+} = Tb^{3+}, Gd^{3+}$ e Eu^{3+} .



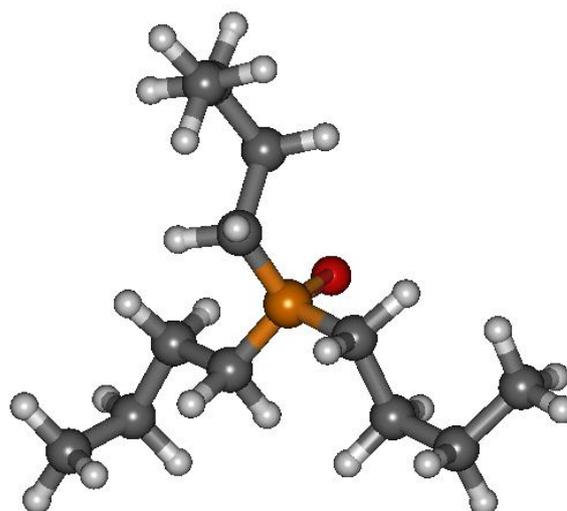
Trifenilfosfinóxido (TPPO)



Tricicloexilfosfinóxido (THPO)



Hexametilfosforamida (HMPA)



Tributilfosfinóxido (TBPO)

Figura 2.7 - Estrutura molecular dos ligantes TPPO, THPO, HMPA e TBPO.

2.4. Sensibilização da luminescência: Efeito antena

A luminescência, fenômeno em que uma espécie em estado excitado emite fótons, pode ser classificada em diversos tipos, tomando como base os diferentes métodos de excitação, como por exemplo: a fotoluminescência (absorção de fótons); a eletroluminescência (campo elétrico);^[65] a quimiluminescência (processo químico);^[66] a triboluminescência (fricção ou quebra de cristais),^[23,37] entre outros.

Na presença de luz ultravioleta, muitos íons Ln^{3+} apresentam luminescência na região do visível ou do infravermelho, emitindo, cada um deles, uma cor característica. Por exemplo, os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} emitem luz vermelha, verde e azul, respectivamente. Com base nas características ópticas de luminescência, estes íons podem ser classificados em quatro tipos^[67]: Íons que não exibem o fenômeno de luminescência (como Lu^{3+}); íons que exibem o fenômeno apenas na região ultravioleta (Gd^{3+}); íons que apresentam luminescência de alta intensidade (como Eu^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+}) e; por fim, íons cujas intensidades de luminescência são muito fracas (como Ce^{3+} , Nd^{3+} e Tm^{3+}).

A luminescência dos íons lantanídeos por excitação direta não ocorre de forma eficiente, pois as transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ nestes íons são proibidas por dipolo-elétrico (DE), e, conseqüentemente, estes íons apresentam baixas absortividades molares.^[68-70] No entanto, o problema de excitação direta no íon Ln^{3+} pode ser solucionado a partir do uso de ligantes com alto coeficiente de absortividade molar (ϵ), possibilitando o povoamento dos estados emissores do centro metálico.

Este processo de sensibilização da luminescência em compostos de íons Lantanídeos foi estudado pela primeira vez por Weissman em 1942,^[71] e é conhecido por "efeito antena". Como pode ser observado na **Figura 2.8**, este fenômeno consiste na absorção da radiação pelo ligante (cromóforo), seguida da transferência de energia intramolecular do ligante para o centro emissor (Ln^{3+}), o qual emite sua luminescência característica.

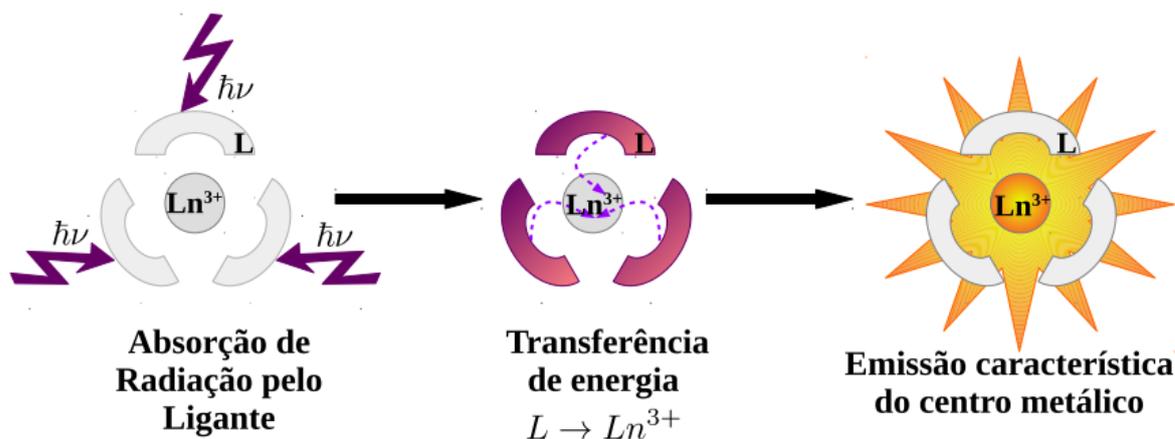


Figura 2.8 - Esquema do efeito antena em compostos de íons Ln^{3+} .^[67]

Os ligantes utilizados para promover este "efeito antena" devem possuir algumas características fundamentais, como: apresentar grupos cromóforos; ser bastante eficiente no processo de transferência de energia ligante \rightarrow metal, o que se torna bastante favorável quando o estado tripleto do ligante se encontra acima e próximo dos estados emissores do íon Ln^{3+} e; como já foi mencionado, anteriormente, apresentar alta absortividade molar. Os ligantes β -dicetonatos, carboxilatos e N-doadores são exemplos de ligantes que funcionam de forma eficiente como antenas, no entanto, os β -dicetonatos, tem despertado maior interesse.^[23,34,37,44,58,68,72]

Na literatura, três mecanismos de transferência de energia intramolecular em complexos de íons lantanídeos aparecem como os mais eficientes (embora sejam estudados muitos outros). Ressalta-se, entretanto, que estes mecanismos atuam simultaneamente, estes mecanismos são representados na **Figura 2.9**.^[67,73]

No mecanismo (I), a partir da absorção de energia pelo ligante, o mesmo é excitado ao estado singleto (S_1), decaindo de forma não-radiativa para um estado de menor energia (T_1), e esta energia, em seguida, é transferida aos estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} , decaindo de forma radiativa para o estado fundamental, emitindo, então, a luz característica do íon Ln^{3+} , através das transições intraconfiguracionais $4f^N$.

No mecanismo (II), o estado tripleto (T_1) do ligante não participa da transferência de energia, então, o estado singleto (S_1) excitado, transfere energia diretamente ao estado excitado de maior energia do íon Ln^{3+} , $|4\rangle$, decaindo de forma não-radiativa, para o estado emissor $|2\rangle$, e por fim, para o estado fundamental, com emissão de radiação.

No mecanismo (III), após a transferência de energia do estado singlete (S_1) excitado ao estado $|4\rangle$, como descrito no mecanismo (II), ocorre a retrotransferência de energia ao estado T_1 de menor energia do ligante, de forma não-radiativa, e então esta energia é transferida aos estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} , decaindo radiativamente para o estado fundamental.

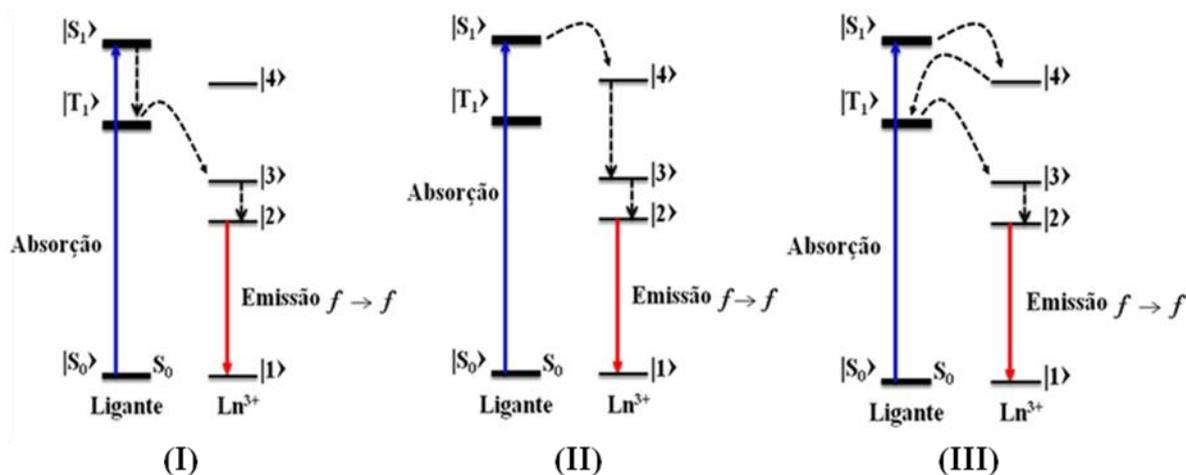


Figura 2.9 - Mecanismos de transferência de energia intramolecular para complexos de íons Ln^{3+} . [67]

Alguns trabalhos, reportados na literatura, apresentam evidências tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, de que o mecanismo (I) de transferência de energia Ligante- Ln^{3+} , **Figura 2.9**, seja predominante na sensibilização da luminescência, via "efeito antena", em complexos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . [68,72,74,75] É importante ressaltar que este processo de sensibilização da luminescência por excitação indireta (pelo ligante) é dependente da posição dos estados T da antena e dos níveis excitados do íon Ln^{3+} , e ainda que, também podem ocorrer outros processos fotofísicos como: Fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), fosforescência ($T \rightarrow S_0$) e decaimentos não radiativos $S_1 \rightarrow S_0$ (conversão interna) ou $T \rightarrow S_0$ (cruzamento intersistema).

O estudo dos ligantes β -dicetonatos como sensibilizadores de luminescência em complexos de íons Lantanídeos, tem despertado bastante interesse, pois além de apresentar as características necessárias para serem utilizados como antena e apresentar possibilidade de diversas de aplicações, como mencionado anteriormente, os complexos são facilmente obtidos. [33,60] Como os mecanismos do "efeito antena" são dependentes da posição energética

do estado tripleto do ligante (antena), alguns estudos tem se voltado para a determinação da energia destes estados e os fenômenos que exercem influência sobre o mesmo.^[76,77]

2.5. Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+})

A descrição adequada de um sistema atômico contendo N elétrons, é iniciada a partir da construção de um operador Hamiltoniano desejável ao problema.^[78] Um operador Hamiltoniano, desejável ao problema do íon livre, H_{IL} , pode ser escrito na forma apresentada na **Equação 2.1**:

$$H_{IL} = H_{CC} + H_{ee} + H_{SO} \quad (2.1)$$

Nesta expressão, H_{CC} corresponde ao Hamiltoniano do campo central submetido aos elétrons, resultando na energia média de configuração eletrônica; H_{ee} a repulsão intereletrônica, que origina o desdobramento da configuração eletrônica em termos espectroscópicos, ^{2S+1}L ; e H_{SO} é o Hamiltoniano da interação de acoplamento spin-órbita, que dá origem aos níveis de energia $^{2S+1}L_J$ (J-momento angular total).^[2]

Em um ambiente químico, os elétrons $4f$ são submetidos às interações mais fracas, provenientes das perturbações do campo ligante, e isto provoca um desdobramento dos estados com valores de J (com degenerescência $2J+1$). Com isso, o Hamiltoniano total passa a ser descrito pela soma do Hamiltoniano do íon livre (H_{IL}) e do Hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}), como pode ser visto na **Equação 2.2**:

$$H_T = H_{IL} + H_{CL} \quad (2.2)$$

A **Figura 2.10** descreve as principais interações existentes em um composto de íons lantanídeo trivalente, e é importante destacar que a estrutura de níveis de energia destes compostos é dependente do grupo pontual, sendo mais bem retratado pelas representações irreduzíveis da simetria pontual em torno do íon metálico.^[8]

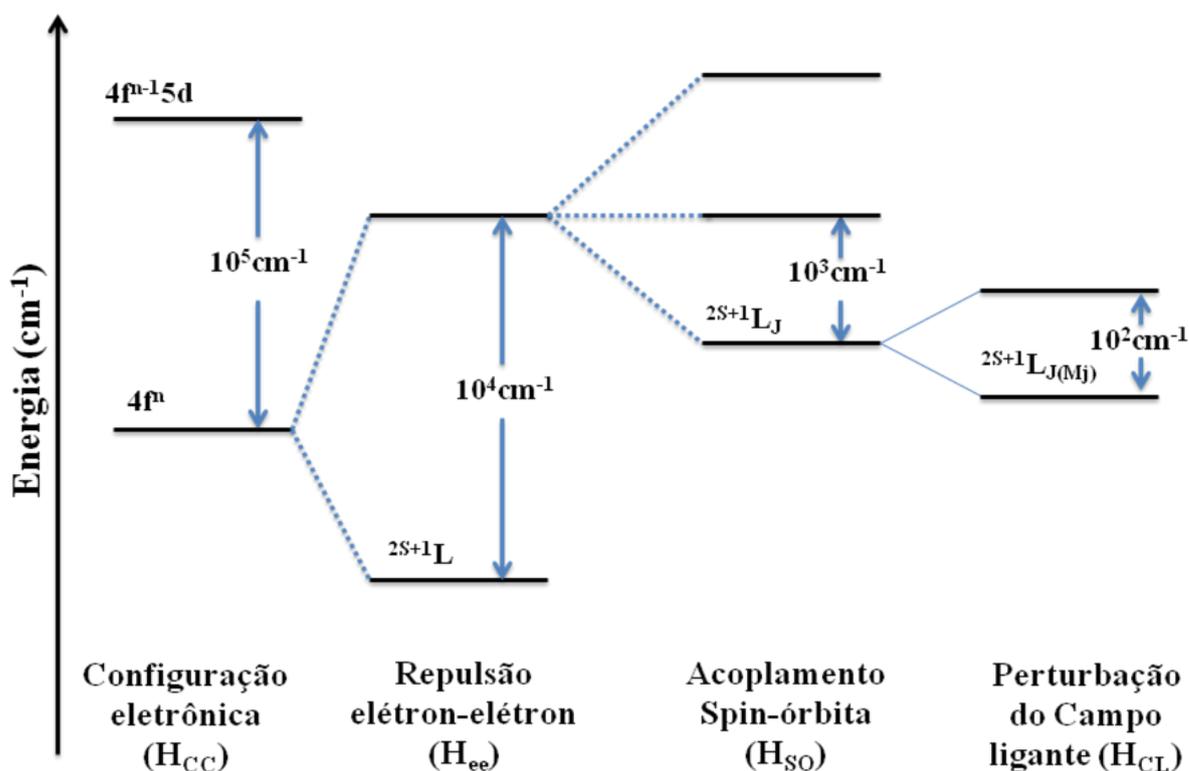


Figura 2.10 - Diagrama simplificado de níveis de energia de um íon Ln^{3+} representando os desdobramentos referentes à H_{ee} , H_{so} e H_{CL} .^[2]

2.6. Espectroscopia dos íons lantanídeos trivalentes

As transições eletrônicas em compostos de coordenação de íons Ln^{3+} são classificadas em três tipos: Transições intraligantes, transições intraconfiguracionais $4f-4f$ e transições de transferência de carga.

As **transições intraligantes** ocorrem entre estados eletrônicos localizados próximos dos ligantes. Nestes casos, há a promoção de elétrons entre os orbitais moleculares que apresentam caráter dos ligantes cromóforos coordenados ao íon Ln^{3+} , sendo mais comum às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. Já as **transições intraconfiguracionais $4f-4f$** acontecem através da excitação entre os níveis de energia dos íons Ln^{3+} perturbados pelo ambiente químico ao seu redor, gerando bandas extremamente finas.^[79] É importante ressaltar que estas transições podem se encontrar na mesma região das transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ e, quando isto ocorre, dificilmente é possível observá-las. Por fim, as **transições de transferência de carga** podem ser classificadas em transições de Transferência de Carga Ligante-Metal (TCLM), quando o

elétron é promovido de um orbital molecular que apresenta um caráter elevado de orbital do ligante para um orbital molecular com grande caráter de orbital atômico do íon Ln^{3+} ou em transições de Transferência de Carga Metal-Ligante (TCML), quando ocorre o processo inverso, sendo o primeiro caso mais comum.^[44,46,47]

2.6.1. Transições intraconfiguracionais $4f-4f$

As propriedades espectroscópicas dos compostos com íons lantanídeos são geralmente caracterizadas pelas transições intraconfiguracionais $4f-4f$,^[2,80,81] sendo que teoricamente estas transições poderiam ser descritas por mecanismos de dipolo elétrico forçado (DE), dipolo magnético (DM) e multipolo elétrico (ME).^[82] No entanto, as transições de dipolo elétrico são proibidas pela regra de Laporte, ou seja, quando os estados envolvidos apresentam mesma paridade (transições envolvendo orbitais atômicos cujos valores de $\Delta l = 0$).^[2]

Judd e Ofelt,^[80,81] em trabalhos independentes, realizaram estudos mais aprofundados a respeito das intensidades das transições intraconfiguracionais $4f-4f$, desenvolvendo uma teoria na qual a regra de Laporte pode ser relaxada. Na teoria de Judd-Ofelt podem ocorrer transições entre estados de mesma paridade, a partir da mistura de termos da configuração $4f^N$ com termos de paridades opostas de configurações excitadas. Esta relaxação da regra de Laporte é dita ser um mecanismo de dipolo-elétrico forçado (DEF), o qual permite a explicação das intensidades das transições $f-f$, exibidas pelos íons lantanídeos. Desta forma, no esquema de acoplamento intermediário, a taxa de transição entre dois níveis é fornecida pela **Equação 2.3**.^[68]

$$A_{J \rightarrow J'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\eta \frac{(\eta^2 + 2)^2}{9} S_{ed} + \eta^3 S_{md} \right] \quad (2.3)$$

Sendo e a carga do elétron, c a velocidade da luz, \hbar a constante de Planck dividida por 2π , η o índice de refração do meio, ω a frequência angular da transição $J \rightarrow J'$, S_{ed} e S_{md} são as forças de oscilador para os mecanismos de dipolo elétrico e magnético, respectivamente, os quais têm suas expressões mostradas nas **Equações 2.4 e 2.5**, respectivamente.

$$S_{ed} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle J' \| U^{(\lambda)} \| J \rangle^2 \quad (2.4)$$

$$S_{md} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \langle \alpha' J' \| L + 2S \| \alpha J \rangle^2 \frac{1}{(2J+1)} \quad (2.5)$$

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_{λ}), na **Equação 2.4**, dependem do ambiente químico no qual o íon se encontra e também da sua própria estrutura eletrônica, sendo determinados pela **Equação 2.6**.

$$\Omega_{\lambda} = \sum_{tp} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+2)} \quad (2.6)$$

As quantidades $B_{\lambda tp}$ fornecidas por Judd^[80] foram modificadas por Malta e colaboradores, incluindo a adição da contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico (AD), explicado por Jørgensen e Judd ao estudar as propriedades incomuns de algumas transições $4f-4f$ hipersensíveis.^[83] Assim, $B_{\lambda tp}$ pode ser calculado teoricamente pela **Equação 2.7**.^[2]

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^{\lambda} \rangle - \sigma_{\lambda} \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (2.7)$$

Na **Equação 2.7** acima, o primeiro termo corresponde ao mecanismo por DEF e o segundo por AD.^[68] Sendo, ΔE a diferença entre os baricentros da configuração excitada $4f^{N-1}5d^1$ e a configuração fundamental $4f^N$, σ_{λ} fatores de blindagem, $\theta(t, \lambda)$ fatores numéricos característicos para cada íon e $C^{(\lambda)}$ o operador tensorial de Racah de posto λ . Os parâmetros γ_p^t , e Γ_p^t são fornecidos pelas **Equações 2.8 e 2.9**, respectivamente:

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho \left(\frac{2}{1+\rho_j} \right)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \quad (2.8)$$

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \quad (2.9)$$

Sendo g_j e α_j os fatores de carga e polarizabilidades dos ligantes (denotados por j), ρ_j a magnitude de sobreposição entre os orbitais do ligante e os orbitais $4f$.

Partindo da teoria de Judd-Olfelt, no que se refere a transições de DEF e DM são obtidas algumas regras de seleção para as transições intraconfiguracionais $4f^N-4f^N$:

- Transições de dipolo-elétrico forçado (DEF): $\Delta l = \pm 1$; $\Delta S = 0$ (normalmente relaxada); $\Delta L \leq 6$ (Para $J =$ bom número quântico); $\Delta J \leq 6$ (proibida para $J = 0 \rightarrow J' = 0$; permitida para $\Delta J = 2, 4$ ou 6).
- Transições de dipolo-magnético (DM): $\Delta l = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$ e $\Delta L = 0$ (Para $J =$ bom número quântico); $\Delta J \leq 0, \pm 1$ (proibida para $J = 0 \rightarrow J' = 0$).

A partir da soma das taxas radiativas para cada transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ obtemos a taxa de decaimento radiativo do nível emissor 5D_0 em complexos de Eu^{3+} . O valor do coeficiente de emissão espontânea $A_{0 \rightarrow J}$ para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, permitida por DM, é determinado pela equação 2.10, sendo $\eta \approx 1.5$ (índice de refração do meio) e σ a energia do baricentro.^[84]

$$A_{0 \rightarrow 1} = 0,31 \times 10^{-11} \eta^3 \sigma^3 \quad (2.10)$$

Desta forma, relacionando as áreas entre as bandas de um espectro de emissão e se baseando na **Equação 2.11**, é possível calcular os coeficientes de emissão espontânea para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4$ e 6) de DEF.^[67,85]

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \frac{S_{0 \rightarrow J} \sigma_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1} \sigma_{0 \rightarrow J}} \quad (2.11)$$

Sendo $S_{0 \rightarrow J}$ é a área sob a curva e $\sigma_{0 \rightarrow J}$ é a energia do baricentro, ambos associados à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

A determinação experimental dos parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), os quais apresentam contribuições de DEF e do AD, é feita a partir das intensidades das transições intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ para o íon Eu^{3+} , a partir da **Equação 2.12**.

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2 \sigma^3 A_{0 \rightarrow J}}{3hc^3 \chi \langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (2.12)$$

Com $\omega_{0 \rightarrow J} = 2\pi c/\lambda_{0 \rightarrow J}$ (frequência angular da transição $0 \rightarrow J$) e $A_{0 \rightarrow J}$ sendo a taxa radiativa calculada (**Equação 2.11**). O termo $\langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ ($\lambda=2, 4, 6$) apresenta valores diferentes dependendo da transição, sendo para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 = 0,0032$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4 = 0,0023$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6 = 0,0002$.^[67]

O tempo de vida (τ) de luminescência de uma espécie é relacionado à taxa total de decaimento (A_{total}) do nível emissor 5D_0 , através da **Equação 2.12** e se refere ao tempo médio em que uma espécie emissora permanece no estado excitado.

$$\frac{1}{\tau} = A_{total} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (2.13)$$

Sendo A_{rad} e A_{nrad} as taxas de transição radiativa e não-radiativa, respectivamente. O valor experimental de A_{rad} pode ser obtido a partir da soma das principais contribuições radiativas para as transições envolvidas no complexo estudado, sendo no caso do Eu^{3+} dada por:

$$A_{rad} = \sum_{J=1,2,4} A_{0 \rightarrow J} \quad (2.14)$$

Uma das principais propriedades estudadas em complexos de íons Eu^{3+} é a eficiência quântica (η) do nível emissor 5D_0 , pois ela pode indicar a presença de mecanismos de supressão da luminescência, sendo determinada pelas taxas A_{rad} e A_{nrad} , através da **Equação 2.14**.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (2.15)$$

2.6.2. Transições de transferência de carga em compostos de Ln^{3+}

As transições de transferência de carga (TC) resultam da variação de densidade eletrônica em torno dos átomos dos ligantes e do metal central de um complexo. Podem-se observar dois tipos diferentes de transições TC: as que surgem devidas à ocorrência de

estados de transferência de Carga Metal-Ligante (TCML), no qual a redistribuição da densidade eletrônica se dá a partir de orbitais moleculares que apresentam alto caráter do íon metálico para orbitais moleculares com alto caráter dos orbitais dos ligantes; e as transições oriundas da presença de um estado de transferência de Carga Ligante-Metal (TCLM), nessa situação ocorre a redistribuição da densidade eletrônica a partir de orbitais moleculares que apresentam alto caráter dos orbitais ligante para orbitais moleculares com alto caráter dos orbitais do íon metálico, como exemplificado na **Figura 2.11**, abaixo.^[86]

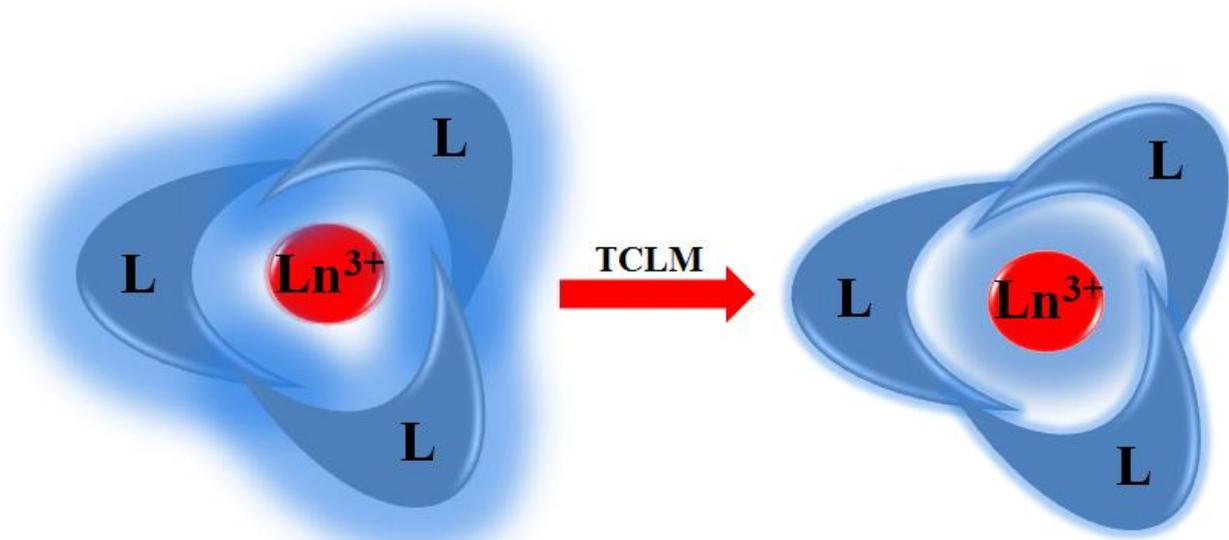


Figura 2.11 - Redistribuição de densidade eletrônica a partir do ligante para o centro metálico (TCLM).

Ressalta-se que os estados de TCLM são os mais comuns, e quando se trata de compostos de íons lantanídeos, os que apresentam os íons Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{4+} e Tb^{4+} têm uma maior tendência a formar estados TCLM de baixas energias em seus complexos de alto caráter redutor, e isto ocorre por que estes íons apresentam alta afinidade eletrônica, sendo reduzidos com mais facilidade.

Em 1962, Jørgensen atribuiu as bandas largas presentes no espectro de absorção de compostos de íons Ln^{3+} aos estados TCLM^[87] e desde então, diversos estudos têm sido desenvolvidos buscando-se explicações mais detalhadas a respeito do papel destes estados nas propriedades espectroscópicas destes compostos, assim como, as suas influências na supressão da luminescência dos mesmos.^[46,88-89] Vários trabalhos atribuem a baixa

luminescência de alguns compostos contendo o íon Eu^{3+} à presença dos estados de TCLM, que desativam os estados excitados do centro metálico e dos ligantes, suprimindo a luminescência do composto.^[46, 87,90-92]

Um tratamento teórico a respeito dos estados TCLM foi realizado por Faustino e colaboradores,^[45,46,75] de forma a propor um modelo quantitativo para as transferências de energia envolvendo estes estados e, além disso, estudaram a eficiência ou não da supressão da luminescência pelos estados TCLM diante da mudança de temperatura. Para o desenvolvimento deste modelo foram considerados três mecanismos: Um referente à transferência de energia intramolecular entre os estados 4f do íon Ln^{3+} e o estado TCLM, outro correspondente a transferência de energia intramolecular entre o estado singleto e tripleto do ligante e o estado TCLM, e por fim, o terceiro leva em consideração ambos os casos mencionados anteriormente. Estes três mecanismos, possíveis para um complexo de Eu^{3+} que apresente estados de TCLM de baixa energia, são representados no diagrama da **Figura 2.12a.**^[45] Quando estes estados TCLM têm energias mais altas, voltamos aos casos dos três mecanismos de sensibilização da luminescência, apresentados anteriormente, podendo ser resumidos pelo diagrama da **Figura 2.12b.**

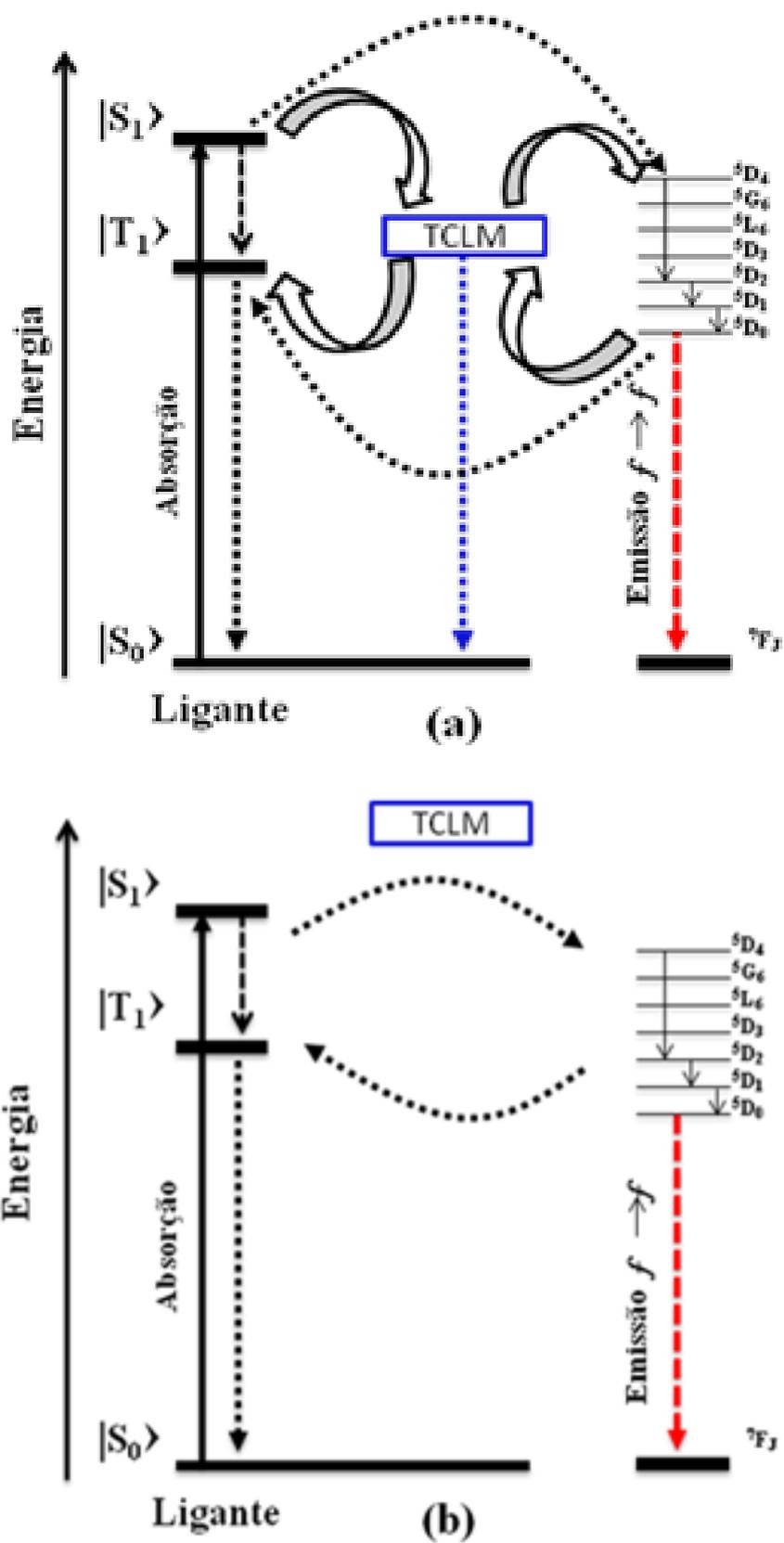


Figura 2.12 - Diagrama de níveis de energia para um composto de Eu^{3+} , com baixa (a) e alta (b) energias de estados de TCLM. ^[45]

A partir do diagrama representado na **Figura 2.12**, Faustino e colaboradores construíram sistemas de equações de taxas, através dos quais se calculou o rendimento quântico do principal nível emissor do íon Eu^{3+} em função da energia dos estados de TC, como pode ser observado nas **Figura 2.13 a e b**.

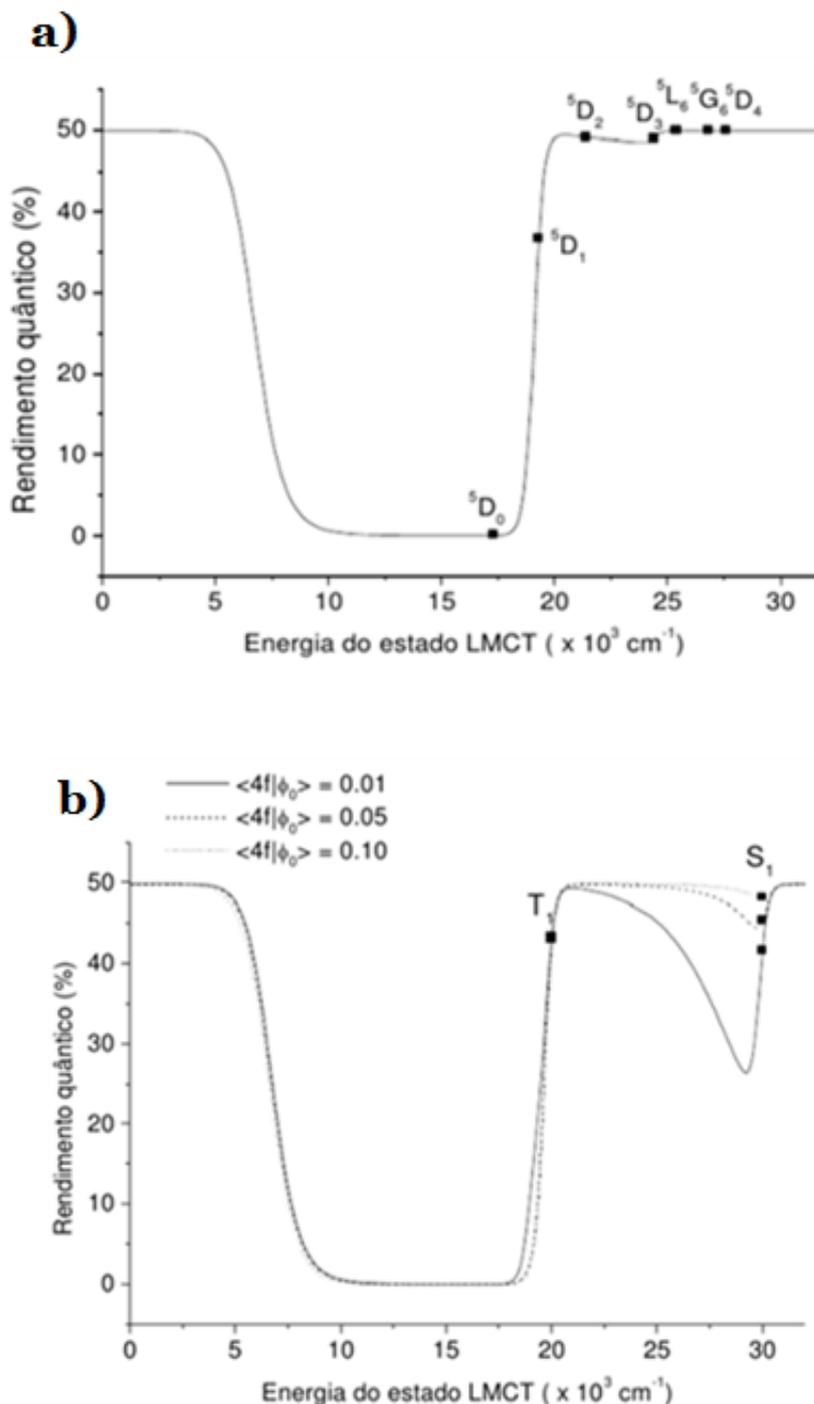


Figura 2.13 - Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga **a)** íon $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{TCLM}$ e **b)** Ambos os casos ao mesmo tempo: íon $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{TCLM}$ e Ligante $\rightarrow \text{TCLM}$.

A eficiência do processo de supressão da luminescência é dependente da diferença de energia entre os estados TCLM e T_1 . Na **Figura 2.13b**, podemos observar que quando o estado TCLM se encontra em uma região entre o estado tripleto T e singlete S ocorre um aumento do rendimento quântico, podendo atingir cerca de 50%. No entanto, o rendimento reduz quando a energia do estado supressor vai se aproximando da energia do estado S_1 . Isso indica que, o estado T_1 é o principal responsável pelo povoamento dos estados de TCLM, mesmo que o estado S_1 também contribua significativamente. Observa-se ainda que, quando a energia do estado de TCLM se localiza abaixo do estado tripleto T, o rendimento quântico reduz, podendo chegar a ser nulo ("gap" $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$), indicando um processo efetivo de supressão da luminescência. ^[45,93] Sendo assim, o rendimento quântico de emissão em compostos de íons Ln^{3+} , pode ser estudado detalhadamente, tomando como base a taxa de transferência de energia tanto do caso de mecanismo de transferência íon $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{TCLM}$, como para o de transferência Ligante $\rightarrow \text{TCLM}$.

O mecanismo de transferência de energia entre os estados excitados do ligante e um estado TCLM (Ligante $\rightarrow \text{TCLM}$) é predominante nos processos de supressão da luminescência de íons Eu^{3+} , e, entre os complexos de íons Ln^{3+} que apresentam o estado TCLM com menor energia, aqueles que contêm o ligante DPM e ACAC coordenados, têm despertado bastante interesse, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. ^[43-46]

Diante de tudo isto, o presente trabalho visa o estudo de três classes de compostos: Os tris- β -dicetonatos de fórmula geral $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}), na forma dimérica, já conhecidos na literatura, ^[46] em comparação com bis- β -dicetonatos de fórmula $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_2(\text{NO}_3)_3(\text{L}_n)_2]$ com $\text{L}_n = \text{TPPO}$ ou THPO , recentemente reportados na literatura, ^[47] e por fim, os compostos de fórmula $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{L}_n)_3]$, os quais possuem características gerais e qualitativas conhecidas. ^[94] Estes últimos foram sintetizados também com objetivo de avaliar a influência dos ligantes THPO e TPPO na luminescência dos complexos bis-DPM de Ln^{3+} .

2.7. Fractoluminescência em compostos de coordenação

Embora uma vasta quantidade de sólidos orgânicos e inorgânicos exibam luminescência sob a ação de um determinado estímulo mecânico, a maioria o faz quando o cristal é submetido a um processo de quebra, Fractoluminescência ^[95]. Hurt e colaboradores ^[96] investigaram pela primeira vez a luminescência exibida por

compostos de coordenação baseados no complexo tetraquis-DBM-Eu³⁺ e diversos contra-íon orgânicos quando seus cristais são submetidos a fratura. O complexo contendo o cátion trietilamônio (NEt₃[Eu(DBM)₄]) mostrou-se o mais brilhante dentre os demais, além de exibir um rendimento quântico de fotoluminescência da ordem de 75% [97].

Durante alguns anos, a literatura estabeleceu que a condição necessária para compostos de coordenação exibirem fractoluminescência estava atrelada a simetria do grupo espacial, no sentido de que, apenas compostos pertencentes a grupos não-centrossimétrico seriam capazes de exibir tal fenômeno. De acordo com esse mecanismo, sob a ação de um estímulo mecânico, o sistema adquire uma distribuição assimétrica de carga a qual promove a excitação da espécie emissora. No entanto, alguns compostos com grupos espaciais centrossimétricos apresentam esse fenômeno. Este fato é atribuído à presença de impurezas ou desordem estruturais na célula unitária, apesar de existirem compostos fractoluminescentes em que nenhuma desordem estrutural foi observada. De um modo geral, a relação estrutura e propriedades fractoluminescentes ainda não foi completamente elucidada na literatura [98, 99].

Os compostos de coordenação de íons Ln³⁺ e Mn²⁺ geralmente exibem espectros fractoluminescentes contendo bandas oriundas das transições eletrônicas desses centros metálicos. Nestes casos, o processo de excitação é baseado no “efeito antena”, devido à formação de cargas opostas nas paredes criadas durante o processo de clivagem. A recombinação destas cargas promove a excitação dos ligantes orgânicos, os quais transferem energia de maneira não-radiativa para o íon Ln³⁺, este por sua vez decai emitindo a luminescência característica [100, 101].

Apesar do extensivo número de trabalhos reportando, os estudos de fotoluminescência de compostos de coordenação, as pesquisas sobre o fenômeno de fractoluminescência detêm um grupo reduzido na literatura. Neste sentido, o presente trabalho reporta pela primeira vez que complexos de Tb³⁺ contendo a β -dicetona dipivaloilmetanato, e os ligantes auxiliares trifenilfosfinóxido [47] e triciclohexilfosfinóxido são investigados a luz deste fenômeno.

Referências

- [1] Bünzli, J-C. G.; *Coordination Chemistry Reviews*, 293-294, 19-47, **2015**.
- [2] Malta, O. L.; Carlos, L. D., *Quím. Nova*, 26(12), 889-895, **2003**.
- [3] Liu, G.; Jacquier, B.; "Springer Series in Materials Science". *Springer*, **2006**.
- [4] Moore, E. G.; Samuel, A. P. S.; Raymond, K. N.; *Accounts of Chemical Research*, 42, 4, 542-552, **2009**.
- [5] Teotonio, E. E. S. "Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas". Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química (IQ), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo (SP), **2004**.
- [6] Bünzli, J-C.G.; Piguet, C., *Chem. Soc. Rev.*, 34, 12, 1048, **2005**.
- [7] Filho, J. B. M. R. "Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Fotoluminescentes de Complexos de Európio com Ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos e heteroaromáticos". Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba (UFPB)/CCEN, **2011**.
- [8] Wybourne, B. G.; "Spectroscopic properties of rare earths", *Interscience Publishers*, **1965**.
- [9] Carrijo, R. M. C.; Romero, J. R. *Química nova*, 23, 331-337, **2000**.
- [10] Batista, P. K.; "Desenvolvimento de β -dicetonas e estudo das propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos." Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba (UFPB)/CCEN, **2011**.
- [11] Pearson, R.G.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 3533, **1963**.
- [12] Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Viertler, H.; Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A.; Cremona, M.; *Polyhedron*, 25, 18, 3488-3494, **2006**.
- [13] Jones, C. J. A.; "Química dos Elementos dos Blocos d e f." *Porto Alegre (RS): Bookman*, p.184, **2002**.
- [14] Karraker, D.G.; *J. Chem. Educ.*, 47, 6, 424, **1970**.
- [15] Viswanathan, M.; Krishnan, G.; *Asian J. Chem.*, 16, 439, **2004**.
- [16] Pope, S.J.A.; Kenwright, A.M.; Boote, V.A.; Faulkner, S.; *Dalton Trans.*, 19, 3780, **2003**.

- [17] Radecka-Paryzek, W.; Patroniak, V.; Kubicki, M.; *Polyhedron*, 22, 2773, **2003**.
- [18] Solomons, T.W.G.; Fryhle, C.B.; "Química Orgânica 2", Tradução: Robson Mendes, Rio de Janeiro, LTC Editora, 8ª Ed, p. 160, **2006**.
- [19] Pereira, D. K. S., "Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos." Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba (UFPB)/CCEN, 143f, **2014**.
- [20] Costa, P.; Pilli, R.; Pinheiro, S.; Vasconcelos, M. "Substâncias carboniladas e derivados", *Porto Alegre (RS): Bookman*, 412f., **2003**.
- [21] Brito, H.F.; Malta, O.L.; Souza, L.R.; Menezes, J.F.S.; Carvalho, C.A.A., *J. non-crystalline solids*, 247, 133, **1999**.
- [22] Silva, S.R.G.; Menezes, J.F.S.; Rocha, G.B.; Alves, S.; Brito, H.F.; Longo, R.L.; Malta, O.L.; *J. Alloys Compd.*, 303, 364, **2000**.
- [23] Teotonio, E.E.S.; Fett, G.M.; Brito, H.F.; Faustino, W.M.; de Sá, G.F.; Felinto, M.C.F.C.; Santos, R.H., *J. Lumin.*, 128, 2, 190, **2008**.
- [24] Periana, R. A.; Goddard, W. A.; Young, K. J. H.; Mironov, O. A.; Nielsen, R. J.; Cheng, M.; Stewart, T.; *Organometallics*, 30, 19, 5088-5094, **2011**.
- [25] Francisco, A. S. J.; Helenise A. N.; Dariston K. S. P.; Ercules E. S. T. Hermi F. B.; Maria C. F. C. F.; José G. P. E.; Gilberto F. S.; Wagner M. F.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 24, 4, 601-608, **2013**.
- [26] Martins, J. P.; *Materials Chemistry and Physics*, 147, 1157-1164, 2014.
- [27] Binnemans, K.; "Rare-earth beta-diketonates," *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam, 225, 35, 111, **2005**.
- [28] Yan, B.; Zhang, H.; Wang, S.; Ni, J.; *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 112, 231, **1998**.
- [29] Wang, D.; Pi, Y.; Zheng, C.; Fan, L.; Hu, Y.; Wei, X.; *J. Alloys Compd.*, 574, 54, **2013**.
- [30] Urbain, G. B. *Soc. Chim.*, 15, 347, **1896**.
- [31] Vigato P. A.; Peruzzo V.; Tamburini S.; *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 1099-1201, **2009**.
- [32] Quirino, W.G.; Legnani, C.; Santos, R.M.B.; Teixeira, K.C.; Cremona, M.; Guedes, M.A.; Brito, H.F., *Thin Solid Films*, 517, 1096, **2008**.
- [33] Guedes, M.A.; Paolini, T.B.; Felinto, M.C.F.C.; Kai, J.; Nunes, L.A.O.; Malta, O.L.; Brito, H.F., *J. Lumin.*, 131, 1, 99, **2011**.

- [34] Gallardo, H.; Conte, G.; Tuzimoto, P.; Bortoluzzi, A.; R.A., Peralta; Neves, A., *Inorg. Chem. Commun.*, 11, 1292, **2008**.
- [35] Fukuda, Y.; Nakao, A.; Hayashi, K., *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 4, 527, **2002**.
- [36] Fu Y.J.; Wong T.K.S.; Yan Y.K.; Hu X., *Journal of Alloys and Compounds*. 358, 235-244, **2003**.
- [37] Bukvetskii, B. V.; Mirochnik, A. G.; Zhikhareva, P. A.; Karasev, V. E., *Journal of Structural Chemistry*., 47, 3, 575-580, **2006**.
- [38] Bünzli, J-C.G.; *Chem. Rev.*, 110, 2729–2755, **2010**.
- [39] Pereira, A.; Gallardo, H.; Conte, G.; Quirino, W. G., *Organic Electronics*., 13, 90-97, **2012**.
- [40] Reyes, R.; Cremona, M.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L., *Journal of Luminescence*., 134, 369-373, **2013**.
- [41] Isolani, P. C.; Martins, T. S., *Química Nova*, 28, 1, 111-117, **2005**.
- [42] Berg, D. J.; Barclay, T.; Fei, X. J.; *Organomet. Chem.*, 695, 2703, **2010**.
- [43] Schwendemann, T.C.; May, P. S.; Berry, M.T.; Hou, Y.; Meyers, C.Y., *J. Phys. Chem.* 102, 8690-8694, **1998**.
- [44] An, Y.; Schramm, G. E.; Berry, M. T., *J.Lumin.*, 97, 7-12, **2002**.
- [45] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F., *J. Chem. Phys.*, 122, 054109, **2005**.
- [46] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Simas, A. M.; Sá, G. F., *J. Phys. Chem.* 110, 2510-2516, **2006**.
- [47] Miranda Y. C.; Pereira, L. L. A. L.; Barbosa, J. H. P.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Malta, O. L.; Faustino, W. M.; Teotonio, E. E. S., *Eur. J. Inorg. Chem.* 18, 3019-3027, **2015**.
- [48] Stabnikov, P. A.; Zharkova, G. I.; Smolentsev, A. I.; Pervukhina, N. V.; Krisyuk, V. V., *J. Struct. Chem.*, 52, 3, 560-567, **2011**.
- [49] Berry, M. T.; May, P. S.; Xu, H., *J. Phys. Chem.*, 100, 22, 9216-9222, **1996**.
- [50] Erasmus, C. S.; Boeyens, J. C., *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 26, 11, 1843-1854, **1970**.
- [51] Holz, R. C.; Thompson, L. C., *Inorg. Chem.*, 32, 23, 5251-5256, **1993**.

- [52] Baxter, I.; Drake, S. R.; Hursthouse, M. B.; Abdul Malik; K. M., J. McAleese, D. J. Otway, and J. C. Plakatouras, *Inorg. Chem.*, 34, 6, 1384-1394, **1995**.
- [53] Ansari, M. S.; Ahmad, N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 2099-2101, **1975**.
- [54] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; ; de Sá, G. F., *Chem. Phys. Lett.*, 429, 4-6, 595-599, **2006**.
- [55] Hart, F.A.; Wilkinson, G.; Guillard, R.D.; McCleverty, J.A., "Comprehensive Coordination Chemistry," Pergamon, Oxford, vol. 3, **1987**.
- [56] Lees, A. M. J.; Platt, A. W. G.; *Inorg. Chem.*, 42, 4673-4679, **2003**.
- [57] Petriček, S.; *Acta Chim. Slov.*, 52, 4, 398, **2005**.
- [58] Hunter, A. P.; Lees A. M.J.; Platt, A. W. G., *Polyhedron*, 26, 4865-4876, **2007**.
- [59] Bowden, A.; Singh, K.; Platt, A. W. G., *Polyhedron*, 42, 30-35, **2012**.
- [60] Jr, F.A.S.; Nascimento, H.A.; Pereira, D.K.S.; Teotonio, E.E.S.; Brito, H.F.; Felinto, M.C.F.C.; Espínola, J.G.P.; de Sá, G.F.; Faustino, W.M., *J. Braz. Chem. Soc.*, 24, 4, 601, **2013**.
- [61] Hirai, Y.; Nakanishi, T.; Miyata, K.; Fushimi, K.; Hasegawa, Y., *Mater. Lett.*, 130, 91, **2014**.
- [62] Levason, W.; Newman, E. H.; Webster, M., *Polyhedron*, 19, 2697-2705, **2000**.
- [63] Bowden, A.; Horton, P. N.; Platt, A. W. G., *Inorg. Chem.*, 50, 2553-2561, **2011**.
- [64] Glazier, M. J.; Levason, W.; Matthews, M. L.; Thornton, P. L.; Webster, M., *Inorg. Chim. Acta*, 357, 1083, **2004**.
- [65] Jüstel, T., Nikol, H.; Ronda, C., *Chem. Int. Ed.*, 37, 3084-3103, **1998**.
- [66] Kaczmarek, M.; Staninski, K.; Elbanowski, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 154, 273-277, **2003**.
- [67] Brito, H. F.; Malta, O. M. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S. Patai series: The chemistry of functional groups. In: Rappoport, Z.; Zabicky, J. (Eds.) *The Chemistry of Metal Enolates*. WileyCap. Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates, 131-184, **2009**.
- [68] Sá, G. F.; Malta, O.L.; Donegá, C. M.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; Júnior, E. F. S., *Coordination Chemistry Reviews.*, 196, 1, 165-195, **2000**.
- [69] Armelao, L.; Quici, S.; Barigelletti, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M.; Tondello, E.; *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 5-6, 487-505, **2010**.

- [70] Botelho, M. B. S.; Gálvez-López, M. D.; De Cola, L.; Albuquerque, R. Q.; De Camargo, A. S. S., *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29, 5064-5070, **2013**.
- [71] Weissman, S. I., *The Journal of Chemical Physics*, 10, 4, 214-217, **1942**.
- [72] Silva, I. F., "Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto-estado de transferência de carga." Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba (UFPB)/CCEN, 127f, **2015**.
- [73] Souza, E. R.; Sigoli, F. A., *Quim. Nova*, 35, 9, 1841-1847, **2012**.
- [74] Malta, O. L.; E Silva, F. G. A., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54, 11, 1593-1599, **1998**.
- [75] Faustino, W. M.; Nunes, L. A.; Terra, I. A. A.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta, O. L., *Journal of Luminescence*, 137, p. 269-273, **2013**.
- [76] Bünzli, J.C.G.; Moret, E.; Foiret, V.; *J. Alloys Comp.*, 207, 107, **1994**.
- [77] Uekawa, M.; Miyamoto, Y.; Ikeda, H.; Kaifu, K.; Nakaya, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 2253, **1998**.
- [78] Kauzman, W., *Academic Press INC., London*, **1957**.
- [79] Van Vleck, J.H., *J. Chem. Phys.*, 41, 67, **1937**.
- [80] Judd, B.R., *Phys. Rev.*, 197, 3, **1962**.
- [81] Ofelt, G.S., *J. Chem. Phys.*, 37, 3, 511, **1962**.
- [82] Cowan, R. D., "The Theory of atomic structure and spectra", *University California Press, Ltd.*, **1981**.
- [83] Jørgensen C.K.; Judd, B.R., *Mol. Phys.*, 8, 281, **1964**.
- [84] Teotonio, E. E.; Espínola, J. G.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Oliveira, S. F.; De Faria, D. L.; Izumi, C. M.; *Polyhedron*, 21, 18, 1837-1844, **2002**.
- [85] Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Gonçalves e Silva, F. R.; Farias Jr, F. S.; Andrade, A. V. M., *J. Lumin.* 75, 225, **1997**.
- [86] Figgis, B., "Introduction to ligand fields". *Interscience Publishers*, **1966**.
- [87] Jørgensen, C. K., *Molecular Physics*, 5, 3, 271-277, **1962**.
- [88] Jørgensen, C. K., "Oxidation numbers and oxidations states", *Spring-Verlag, Berlin*, **1969**.

- [89] Kodaira, C. A., "Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo Tungstato e íons Terras Raras." Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), **2003**.
- [90] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Kudryashova, V.; Zolin, V.; Legendziewicz, J.; Pekareva, I.; Gawryszewska, P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 197, 2-3, 190-196, **2008**.
- [91] Tsaryuk, V.; Vologzhanina, A.; Zhuravlev, K.; Kudryashova, V.; Szostak, R.; Zolin, V., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 285, 52-61, **2014**.
- [92] Henriques, F.F., "Estudo de complexos envolvendo íons lantanídeos trivalentes e ligantes orgânicos, utilizando espectroscopias de aniquilação de pósitrons e óptica". Tese de doutorado, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, **2013**.
- [93] Faustino, W. M., "Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos." Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, **2005**.
- [94] Matthews, M. L.; Webster, M., *Acta Cryst.*, 59, 322-323, **2003**.
- [95] Jha, P.; Chandra, B. P., *Lumin. J. Biol. Chem. Lumin.*, 29, 977, **2014**.
- [96] Hurt, C.; McAvoy, N.; Bjorklund, S.; Filipescu, N., *Nature*, 212, 179-180, **1966**.
- [97] Bourhill, G.; Palsson, L.O.; Samuel, I.D.W.; Sage, I.C.; Oswald I.D.H.; Duignan J.P., *Chem Phys Lett*, 336,234-241, **2001**.
- [98] Sweeting, L.M.; Rheingold, A.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2652-2658, **1987**.
- [99] Cotton, A.F.; Daniels, L.M.; Huang, P., *Inorg Chem Commun*, 4, 319-321, **2001**.
- [100] Bulgakov, R.G.; Kuleshov S.P.; Zuzlov, A.N.; Vafin R.R., *Russ Chem Bull*, 53, 2712-2714, **2004**.
- [101] Rheingold, A.L.; King, W., *Inorg Chem*, 28,1715-1719, **1989**.

CAPÍTULO 3

Parte experimental

3.1. Solventes e reagentes

3.2. Sínteses dos sais dos íons Lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+})

3.3. Sínteses dos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos

3.4. Sínteses dos complexos de íon lantanídeo com fosfinóxidos

3.5. Sínteses dos complexos tris-dicetonatos com Dipivaloilmetanato (HDPM)

3.6. Síntese da mistura de complexos de Eu e Tb com os ligantes DPM e ligantes auxiliares (TPPO e THPO)

3.7. Medidas Instrumentais

3.8. Cálculos computacionais

3. Parte experimental

3.1. Solventes e reagentes

Os reagentes e solventes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho não receberam tratamento prévio ao seu uso. As substâncias e solventes utilizados, juntamente com suas procedências estão descritas na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 - Solventes e reagentes utilizados.

Reagentes e solventes	Origem
Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) - ACS/USP(99,3%)	Tedia
Metanol (CH_3OH) - ACS(99,8%)	Tedia
Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) - ACS(99,5%)	Tedia
Ácido Nítrico (HNO_3) - P.A.(65%)	NUCLEAR
Ácido Clorídrico (HCl) - P.A.(32%)	SYNTH
Ácido Acético (AcOH) - ACS(100%)	EMSURE
Ácido etilenodiaminotetracético (Na_2EDTA) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	VETEC
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), 30 % v/v	VETEC
Óxido de Európio III (Eu_2O_3)	ALDRICH
Óxido de Térbio (Tb_4O_7)	ALDRICH
Óxido de Gadolínio (Gd_2O_3)	ALFA Aesar
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) - PA(99%)	VETEC
Alaranjado de xilenol	ACROS ORGANICS
Hidróxido de sódio (NaOH) P.A.	SYNTH
Hidróxido de amônio (NH_4OH) - PA(28-30%)	VETEC
Acetato de sódio (CH_3COONa)	ISOFAR
Trifenilfosfinóxido (TPPO) ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OP}$) - Assay(98%)	ALFA Aesar
Triciclohexilfosfinóxido (THPO) ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{OP}$)	ALFA Aesar
Divaloilmetano (HDPM) ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$)	ALDRICH

3.2. Sínteses dos sais dos íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+})

Os sais nitratos, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e cloretos, $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de íons lantanídeos trivalentes ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}), utilizados como fontes de íons Ln^{3+} na síntese dos complexos, foram preparados de acordo com os procedimentos descritos na literatura [1,2]. O primeiro foi utilizado na síntese dos composto bis-dicetonato, $[\text{Ln}(\text{DPM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$, mono-dicetonatos, $[\text{Ln}(\text{DPM})(\text{NO}_3)_2(\text{THPO})_2]$, e ainda na obtenção dos complexos contendo apenas o fosfinóxido, $[\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3]$ - L: THPO ou TPPO. Já os cloretos foram utilizados nas sínteses dos complexos tris-dicetonatos, $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$, com objetivo de facilitar a coordenação de um terceiro ligante β -dicetonato ao íon Ln^{3+} , proporcionando a formação do complexo tris-dicetonato, o que poderia ser dificultado com o uso do $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, considerando a alta habilidade coordenante do íon NO_3^- aos íons lantanídeos.

3.2.1. Síntese dos sais $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Com base nos procedimentos descritos nas referências [1,2], os nitratos de Eu^{3+} e Gd^{3+} , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, foram obtidos a partir das reações entre as suspensões dos respectivos óxidos (Eu_2O_3 ou Gd_2O_3) e ácido nítrico (HNO_3) concentrado. Inicialmente, misturou-se 8,0 g (22,73 mmol) do óxido de lantanídeo (Eu_2O_3 ou Gd_2O_3) com aproximadamente 8 mL de água deionizada até a formação da suspensão. A suspensão foi colocada sob aquecimento a 80 °C e agitação constante. Adicionou-se, em seguida, ácido nítrico concentrado gota à gota até a reação com o óxido ser completa (solução incolor). O pH da solução obtida foi mantido em aproximadamente 4,0. O volume da solução foi, então, reduzido controlando-se o pH entre 4,0 e 5,0. A solução resultante foi filtrada e colocada em banho maria para evaporação do solvente, resultando em um sólido branco de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Gd^{3+} . O procedimento sintético é descrito no fluxograma da **Figura 3.1**.

O nitrato de térbio, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado de forma semelhante aos seus análogos de Eu^{3+} e Gd^{3+} , no entanto, os íons Tb^{4+} do Tb_4O_7 foram reduzidos aos íons Tb^{3+} , com a adição de algumas gotas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à suspensão de coloração marrom escuro consumindo o óxido de térbio, e a reação do óxido marrom resultou em uma solução aquosa incolor, evidenciando a redução dos íons Tb^{4+} .

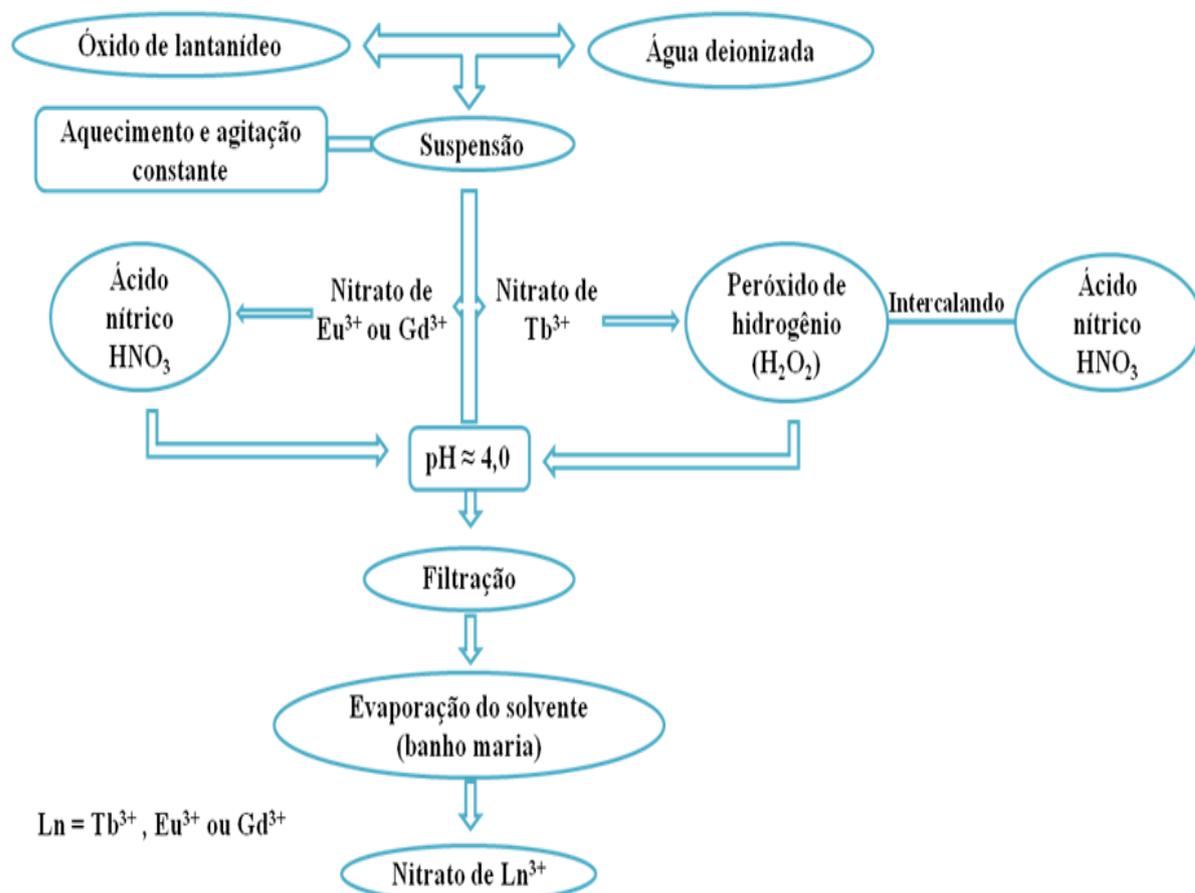


Figura 3.1 - Fluxograma representativo da preparação dos nitratos de európio, gadolínio e térbio.

3.2.2. Síntese dos sais $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O procedimento adotado nas sínteses dos sais $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é semelhante ao descrito para os nitratos de Eu^{3+} e Tb^{3+} (**Figura 3.1**), diferindo apenas no uso do ácido clorídrico (HCl) ao invés do ácido nítrico (HNO_3).

3.3. Sínteses dos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos

As sínteses dos complexos β -dicetonatos dos íons lantanídeos Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} foram realizadas com os ligantes auxiliares óxido de trifenilfosfinóxido (TPPO) e óxido de triciclohexilfosfinóxido (THPO). O rendimento destas reações foi de aproximadamente 35%.

3.3.1. Síntese do complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$

As sínteses dos complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ com $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} foram realizadas seguindo procedimentos experimentais bastante semelhantes. Neste caso, a síntese do complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ será descrita como representativa, sendo destacadas também algumas modificações que foram necessárias para a síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$

Para a síntese do complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, 0,1456 g (0,52 mmol) do ligante TPPO e 0,225 mL (1,36 mmol) do ligante Dipivaloilmetano (HDPM) foram dissolvidos em etanol. Sobre a solução resultantes destes ligantes, adicionou-se algumas gotas de uma solução etanólica de hidróxido de sódio (NaOH) até a mesma atingir $\text{pH} \approx 9$. Posteriormente, a solução resultante dos ligantes foi adicionada lentamente sobre uma solução etanólica contendo aproximadamente 0,2051g (0,472 mmol) do sal, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, correspondendo a uma razão molar de 1:2:2 (Tb:DPM:TPPO). Posteriormente, o pH da solução final foi ajustado para aproximadamente seis (6,0), com uma solução aquosa de NaOH. Finalmente, a mistura reacional foi deixada em repouso para obtenção dos cristais, a medida que ocorria a evaporação do solvente. Após quatro dias observou-se a formação de cristais brancos de tamanhos diferentes, nas paredes e no fundo do béquer, os quais foram coletados, lavados com etanol gelado e secos sob pressão reduzida. Observou-se que os cristais obtidos – $[\text{Tb}(\text{DPM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ - apresentavam o fenômeno de fractoluminescência, o qual se refere à emissão de luz ao serem quebrados.

A síntese do complexo de $[\text{Eu}(\text{DPM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ utilizando NaOH para desprotonação das β -dicetonas, como descrito na síntese do complexo análogo de Tb^{3+} , $[\text{Tb}(\text{DPM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$, não trouxe resultados satisfatórios. Portanto, a síntese deste

complexo foi realizada utilizando como base o hidróxido de amônio (NH_4OH). Além disso, foram adicionadas três gotas de ácido nítrico concentrado (HNO_3), possibilitando o aumento de íons NO_3^- e a competição destes com os íons β -dicetonatos, favorecendo a formação do complexo desejado. Ao adicionar a solução dos ligantes à solução do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ observou-se uma coloração bastante amarelada, a qual foi clareando à medida que o pH foi sendo ajustado para aproximadamente 8,0. Ao misturar as duas soluções (1 e 2), observou-se a formação de precipitado branco, o qual não apresentava luminescência na presença de luz UV. O mesmo foi filtrado e separado da solução resultante, a qual foi deixada em repouso para evaporação do solvente. Após três dias, observou-se a formação de cristais brancos do complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$, que apresenta fraca luminescência na presença da luz UV.

O fluxograma da **Figura 3.2** ilustra de forma simplificada os procedimentos sintéticos dos complexos dos íons Ln^{3+} bis-dicetonatos com o ligante óxido de trifenilfosfina (TPPO).

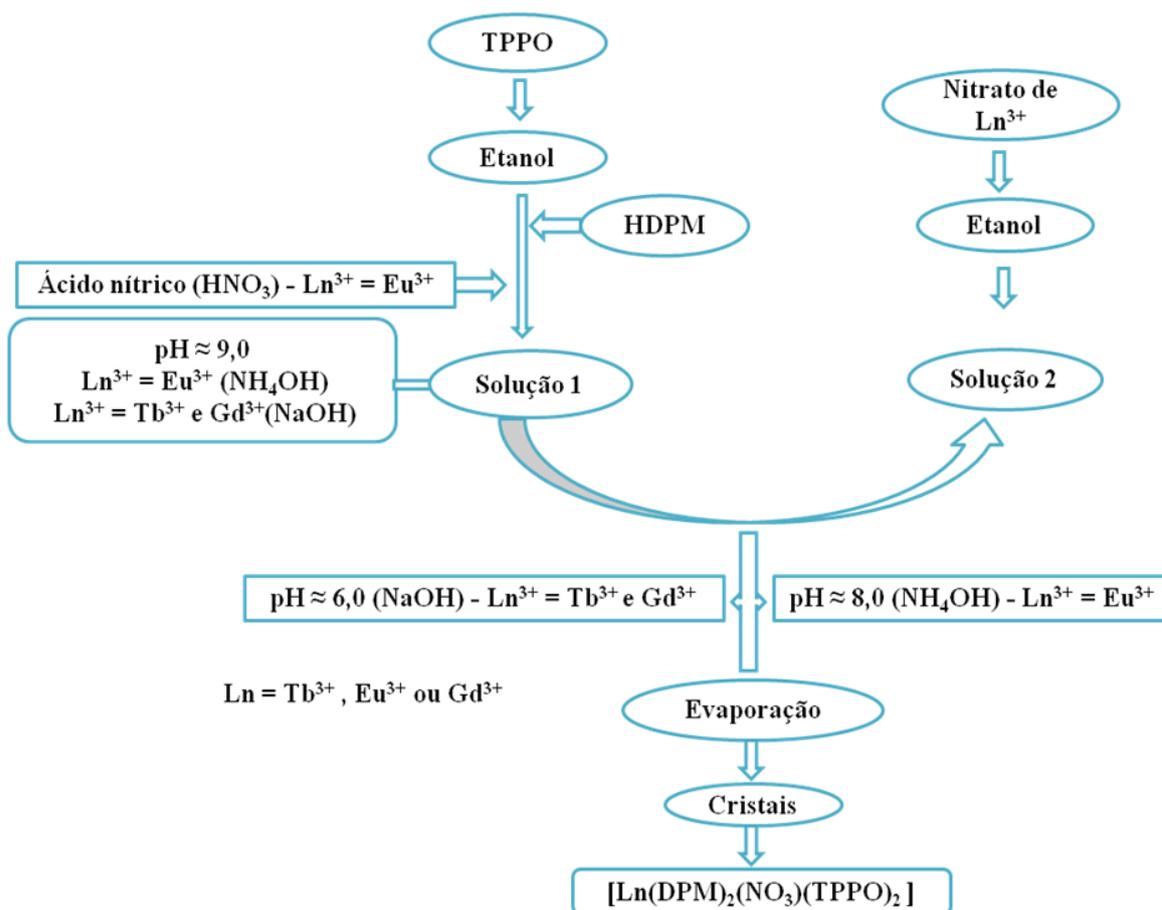


Figura 3.2 - Fluxograma representativo da síntese dos complexos bis-dicetonatos com os ligantes TPPO.

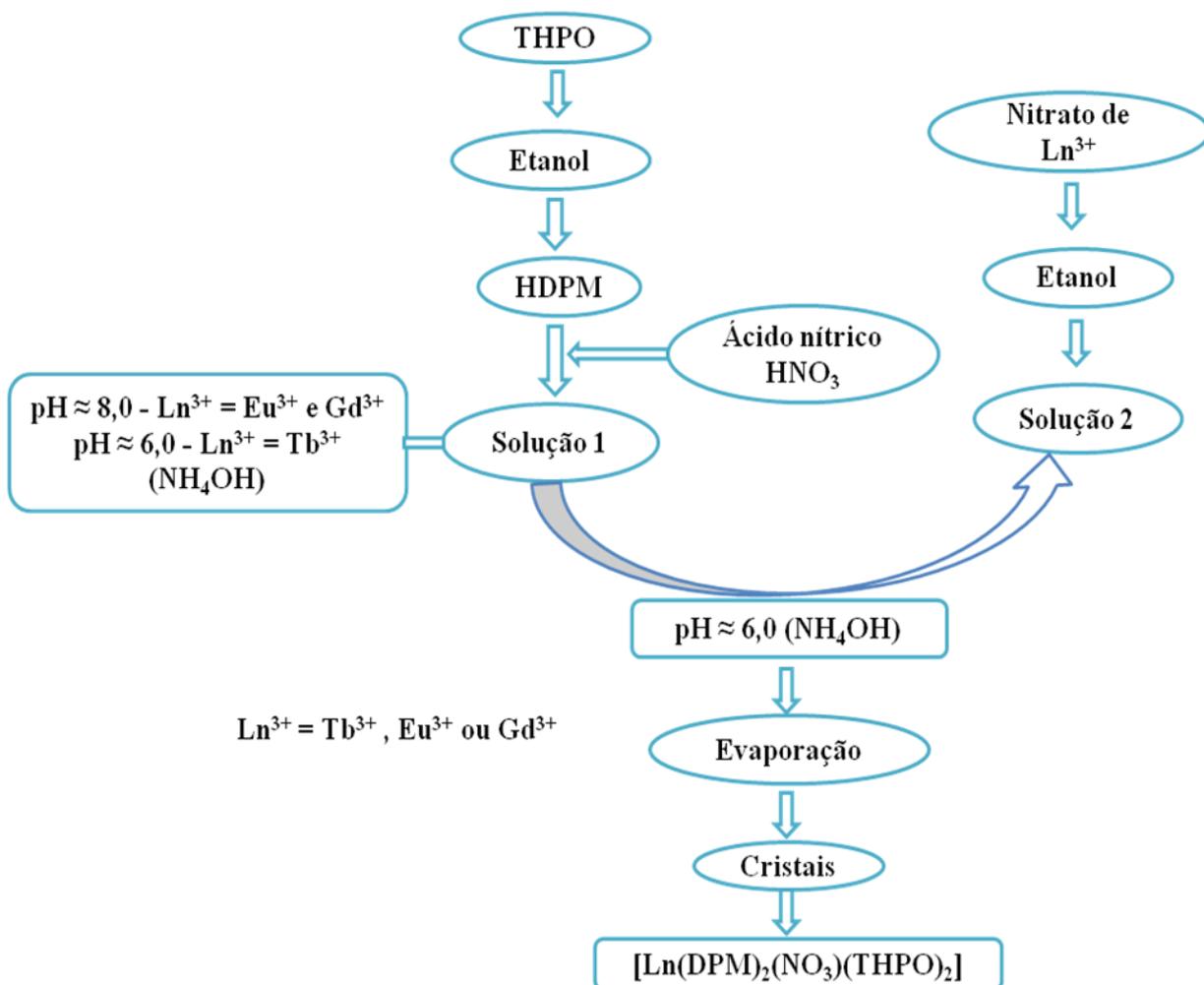
3.3.2. Síntese dos complexos [Ln(DPM)(NO₃)₂(THPO)₂]

As sínteses dos complexos [Ln(DPM)(NO₃)₂(THPO)₂] com Ln³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ foram realizadas seguindo um procedimento basicamente semelhante à síntese do [Eu(DPM)₂NO₃(TPPO)₂], descrita anteriormente, mas neste caso (**Figura 3.3**), todo processo foi desenvolvido sob aquecimento e agitação constantes. Além disso, o pH da solução dos ligantes foi previamente ajustado em aproximadamente 8,0, para as reações envolvendo os íons Eu³⁺ e Gd³⁺ e 6,0 para aquelas com o íon Tb³⁺.

A solução final da síntese do complexo [Eu(DPM)₂(NO₃)₂(THPO)₂] apresentou uma coloração amarela, assim como foi observado na reação de obtenção do complexo [Eu(DPM)₂(NO₃)(TPPO)₂], e após aproximadamente 2 horas de repouso, observou-se a formação de um pó branco. Com mais 24 horas de repouso, foram também obtidos pequenos cristais. Ambos os materiais foram caracterizados como sendo o [Eu(DPM)₂(NO₃)₂(THPO)₂].

Durante o processo de evaporação do solvente para obtenção do complexo [Gd(DPM)₂(NO₃)₂(THPO)₂] foram realizadas três coletas, sendo a primeira logo após a mistura das soluções 1 e 2 (precipitado branco), não identificado, a segunda após aproximadamente 24 h (monocristais transparentes e em forma de quadrados bastante definidos) e, por fim, no terceiro dia de repouso (cristais menores de coloração branca). As duas últimas coletas foram caracterizadas como sendo o [Gd(DPM)₂(NO₃)₂(THPO)₂]. Já na síntese do complexo [Tb(DPM)₂(NO₃)₂(THPO)₂] foram feitas duas coletas, uma também ao misturar as soluções 1 e 2 e outra no dia seguinte, observando-se, em ambas, a formação de pequenos cristais brancos com luminescência na presença da luz UV, caracterizadas como sendo o complexo desejado.

Todos os materiais coletados foram lavados com etanol gelado e secos sob pressão reduzida.



* Aquecimento e agitação constantes

Figura 3.3 - Fluxograma representativo da síntese dos complexos mono-dicetonatos com o ligante THPO.

3.4. Sínteses dos complexos de íon lantanídeo com fosfinóxidos

Foram sintetizados complexos de íons lantanídeos Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com os ligantes TPPO e THPO seguindo o mesmo procedimento, para todas as reações, modificando o lantanídeo e o ligante fosfinóxido. Sendo assim, a descrição da síntese do complexo $[\text{Tb}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ será apresentada como representativa. O rendimento destas reações foi de aproximadamente 55%.

3.4.1. Síntese do complexo [Tb(TPPO)₃(NO₃)₃]

Para realização da síntese do complexo [Tb(TPPO)₃(NO₃)₃] foram dissolvidos, separadamente, em etanol 1,0 g (3,6 mmol) do ligante TPPO e 0,3872 g (0,9 mmol) do sal Tb(NO₃)₃·5H₂O, correspondendo a uma razão molar de 1:4 (Tb:TPPO). Em seguida, a solução contendo o ligante foi adicionada lentamente à solução do sal sob agitação. Por fim, a mistura reacional foi deixada em repouso para a evaporação de parte do solvente e obtenção do complexo desejado.

As sínteses de [Ln(TPPO)₃(NO₃)₃] com Ln³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ apresentaram comportamentos bastante semelhantes durante o processo de evaporação do solvente para obtenção do complexo, sendo realizadas duas coletas, a primeira no mesmo dia das sínteses (precipitação de pó branco) e a segunda após aproximadamente 24 h de repouso da solução final (cristais brancos bastante pequenos). As sínteses dos complexos com THPO e Ln³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ também se comportaram de forma análoga entre si, mas neste caso, diferentemente do observado para os complexos com TPPO, observou-se o início da formação de pequenos cristais logo após a mistura das soluções 1 e 2, sem mais coletas. Todos os materiais coletados foram lavados com etanol gelado e secos sob pressão reduzida.

O fluxograma da **Figura 3.4** apresenta de forma resumida o procedimento experimental para a realização das sínteses dos sistemas de [Ln(L)₃(NO₃)₃].

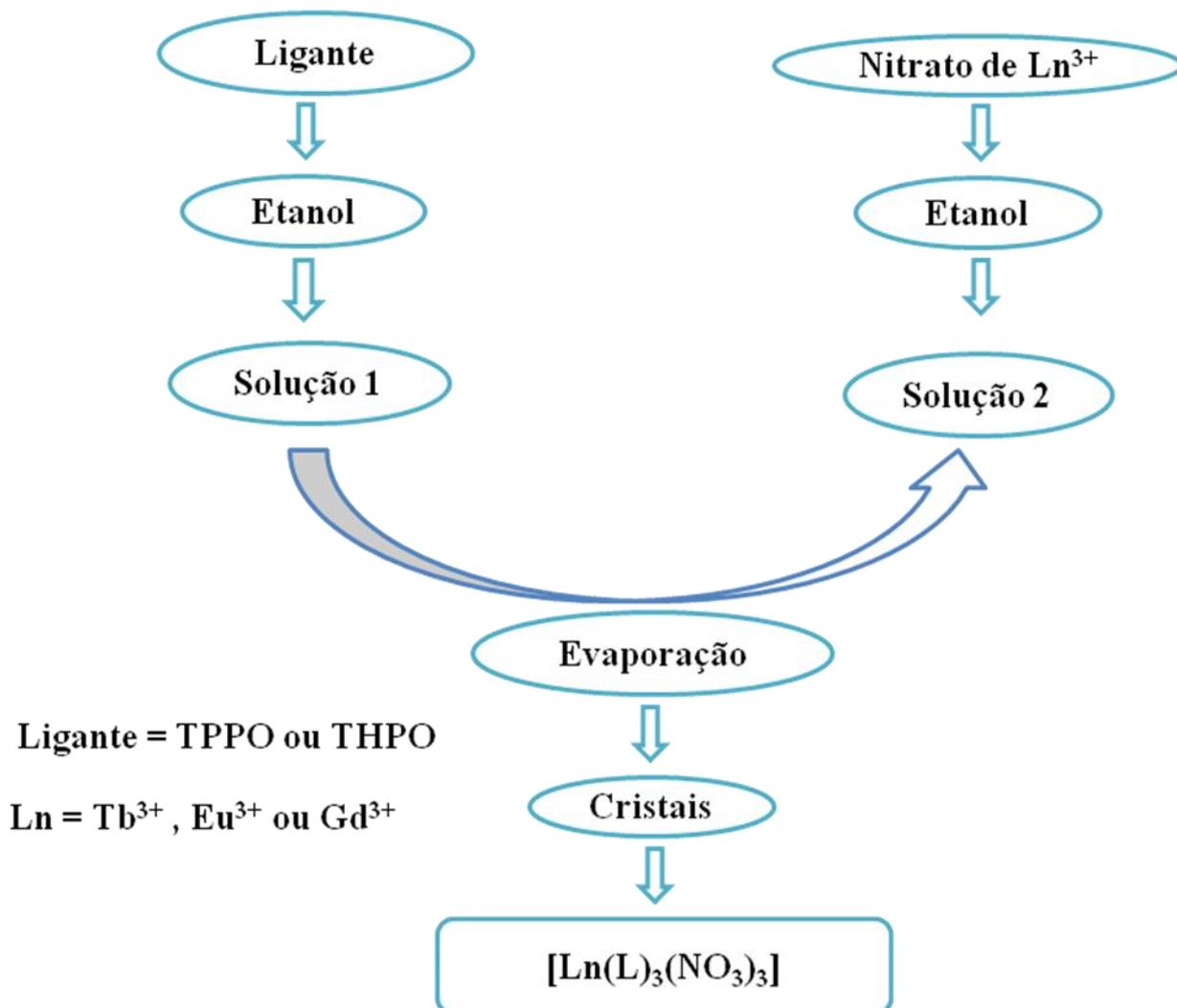


Figura 3.4 - Fluxograma representativo da síntese dos complexos de íon Ln³⁺ com os ligantes TPPO e THPO.

3.5. Sínteses dos complexos tris-dicetonatos com dipivaloilmetano (HDPM)

Foram sintetizados complexos tris-dicetonatos de Eu³⁺ e Tb³⁺ com o ligante HDPM, seguindo o mesmo procedimento para ambas as reações, mudando apenas a fonte do íon Ln³⁺, ou seja, o sal. Sendo assim, a descrição da síntese de [Eu₂(DPM)₆] realizada servirá de referencial para a de [Tb₂(DPM)₆]. O rendimento destas reações foi de aproximadamente 40%.

3.5.1. Síntese do complexo [Eu₂(DPM)₆]

A síntese do complexo tris-dicetonato [Eu₂(DPM)₆], foi realizada com base no procedimento descrito na referência^[3], sendo pesado 0,1328 g (0,36 mmol) do sal do íon lantanídeo Eu³⁺, EuCl₃·6H₂O, o qual foi dissolvido em aproximadamente 8 mL de água. Em seguida, acrescentou-se a esta solução 0,225 mL (1,245 mmol) do ligante dipivaloilmetano (HDPM) diluído em etanol. Sobre a mistura resultante foram adicionadas algumas gotas de solução de hidróxido de sódio (NaOH), até a obtenção de uma solução com pH ≈ 6. Finalmente, a mistura reacional foi deixada em repouso para evaporação de maior parte do solvente, observando-se a formação de cristais.

É interessante destacar que a solução final da síntese do tris-dicetonato de Eu³⁺ apresentou coloração intensamente amarelada, e, em seguida, observou-se a formação de monocristais de coloração também amarela. Diferentemente do complexo de Eu³⁺, o de Tb³⁺ apresenta uma coloração branca, e é obtido a partir de uma solução límpida. O fluxograma da **Figura 3.5** descreve de forma simplificada o procedimento para realização das sínteses dos complexos tris-dicetonatos.

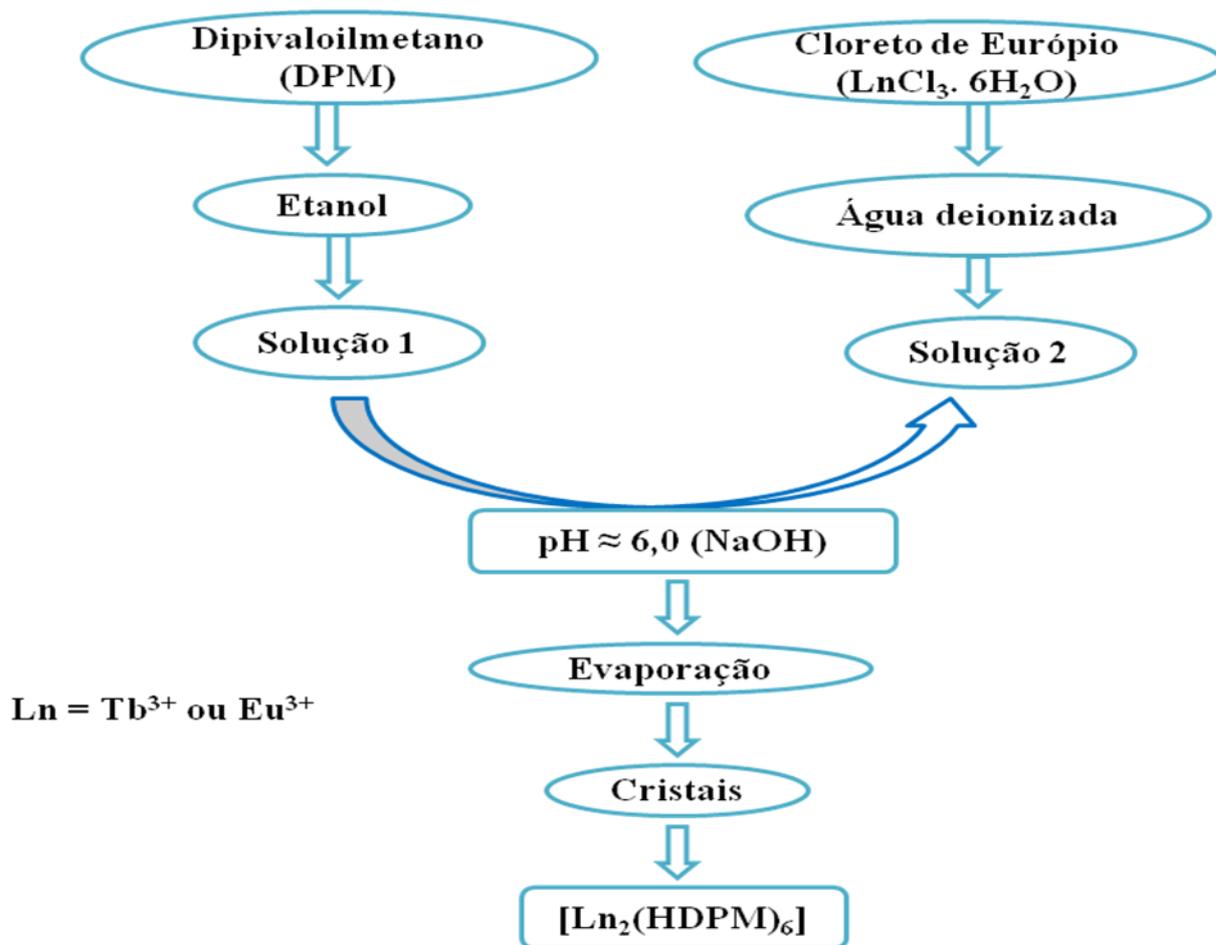


Figura 3.5 - Fluxograma representativo da síntese dos complexos tris-dicetonatos de Eu^{3+} e Tb^{3+} com o ligante HDPM.

3.6. Síntese da mistura física de complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} com os ligantes HDPM e ligante auxiliar TPPO

A mistura física do complexo bis-dicetonato de Eu^{3+} e Tb^{3+} contendo o ligante TPPO foi sintetizada, em escala molecular, com o objetivo de investigar os processos de transferência de energia entre os centros metálicos, possibilitando a comparação dos resultados obtidos com o que é observado para o composto dimérico de fórmula $[\text{Eu-Tb}(\text{DPM})_6]$. O rendimento desta reação foi de aproximadamente 50%.

3.6.1. Síntese do complexo $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$

Para realização da síntese da mistura $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, primeiramente, 0,3031 g (1,09 mmol) do ligante óxido de trifenilfosfina (TPPO) foi dissolvido em etanol. Em seguida, acrescentou-se a esta solução 0,225 mL (1,245 mmol) do ligante dipivaloilmetano (HDPM). Sobre a solução resultante, adicionaram-se algumas gotas de uma solução etanólica de hidróxido de sódio (NaOH) até atingir-se $\text{pH} \approx 9$. Em seguida, as quantidades de sais dos íons lantanídeos, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, correspondentes a uma razão molar de 0,5:0,5:2:2 (Eu:Tb:DPM:TPPO) foram dissolvidas em etanol, e sob esta solução foi adicionada lentamente a solução contendo a mistura dos ligantes. Posteriormente, adicionaram-se novamente algumas gotas de solução de NaOH até a obtenção de uma solução com $\text{pH} \approx 6$. Finalmente, a mistura reacional foi deixada em repouso, e após aproximadamente 1h depois, observou-se a formação de um precipitado branco, $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, com luminescência amarelo-avermelhado na presença da luz UV. O procedimento [e mostrado de maneira esquemática na **Figura 3.6**.

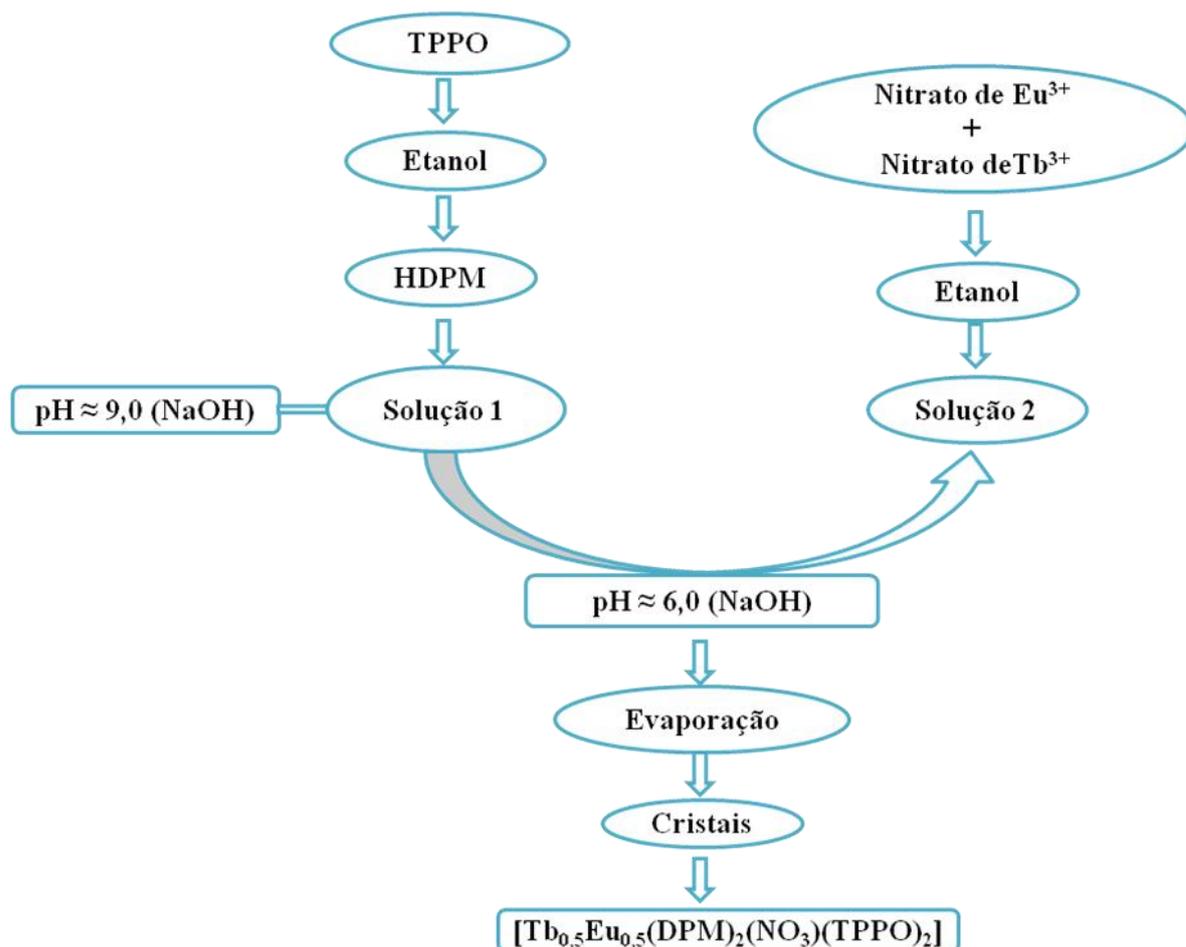


Figura 3.6 - Fluxograma representativo da síntese do complexo misto de Eu^{3+} e Tb^{3+} com DPM utilizando o ligante auxiliar TPPO

3.7. Medidas instrumentais

3.7.1. Titulações complexométricas com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)

As porcentagens de íons metálicos nos complexos sintetizados foram determinadas por titulações complexométricas com EDTA, utilizando alaranjado de orto-xilenol como indicador. Para a realização deste procedimento experimental aproximadamente 15 mg dos complexos foram dissolvidos no solvente adequado (etanol, metanol ou acetona). Nesta mesma solução foram adicionados 8 mL de solução tampão HAc/NaAc (pH = 5,8) para que o ponto de equilíbrio da titulação estivesse próximo da viragem do indicador, duas gotas de

piridina e cinco gotas do indicador (alaranjado de xilenol). Por fim, a solução foi titulada com uma solução de EDTA de concentração conhecida. O ponto final foi indicado pela mudança de cor da solução de violeta para amarelo. O volume das titulações foi utilizado para calcular a percentagem de Ln^{3+} nos complexos.

3.7.2. Espectrofotometria de absorção na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro FTIR, marca SHIMADZU e modelo IRPrestige-21. Foi utilizada a técnica de pastilhas de KBr com aproximadamente 1% de amostra. O programa computacional IR-Solution foi utilizado para tais registros, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações e os dados obtidos tratados no Origin 8.0[®].

3.7.3. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Os complexos sintetizados foram submetidos à análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio em um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer.

3.7.4. Espectroscopia molecular eletrônica por reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa foram registrados em um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu do Laboratório de Espectroscopia Molecular, no intervalo espectral de 190 a 700 nm. Para o desenvolvimento desta análise foi usado o método de pastilha com sulfato de bário (BaSO_4), como referência, o qual é colocado em um porta amostra e prensado uniformizando a superfície da pastilha

3.7.5. Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de luminescência foram registrados em um espectrofluorímetro de marca FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692, tendo como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W e com a luminescência sendo detectada em modo front-face. Os espectros de excitação foram registrados no intervalo espectral de 250 a 520 nm e os de emissão de 420 a 730 nm, à temperatura ambiente (~298 K) e de nitrogênio líquido (~77 K). Já as curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0.04 a 7 ms, utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro FLUOROLOG 3.

O programa computacional FLUORESCENCE foi utilizado para o registro dos espectros de emissão, excitação e das curvas de decaimento e os dados obtidos tratados no Origin 8.0®.

3.7.6. Análises termogravimétricas (TG)

As amostras foram submetidas à análise térmica, por um analisador térmico simultâneo da marca Shimadzu. Para realização das análises aproximadamente 5,0 mg de cada complexo foram colocados em um cadinho de platina, sendo aquecidos a uma taxa de temperatura de 10° C/min em atmosfera de N₂ ou ar sintético, com vazão de 30 mL/min no intervalo de aproximadamente 30 a 900 °C.

3.7.7. Espectroscopia de fractoluminescência

Os espectros de fractoluminescência dos complexos [Ln(DPM)₂(NO₃)(TPPO)₂] (Ln=Eu e Tb) foram registrados utilizando-se um espectrômetro USB4000 (Ocean Optics), equipado com uma grade de difração e um detector em arranjo CCD com 3648 elementos lineares de silício (PC400, Ocean Optics, Inc.), a partir da quebra de aproximadamente 0,1 g dos monocristais com um bastão de vidro em uma câmara escura. A luz emitida foi coletada usando-se uma fibra ótica UV/Vis de alta sensibilidade, acoplada ao espectrômetro.

3.7.8. Cálculos computacionais

As geometrias dos complexos investigados foram determinados usando-se o método SPARKLE/RM1, recentemente reformulado e implementado no pacote MOPAC2012.^[4-6] A partir das estruturas otimizadas, os estados singleto e tripleto dos ligantes, bem como o espectro de absorção UV-Vis dos complexos monoméricos, $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, e diméricos, $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$, foram calculados usando-se a técnica ZINDO/S, na qual o íon Ln^{3+} é representado como uma carga pontual de $+3e$.^[7]

REFERÊNCIAS

- [1] Teotonio, E.E.S.; Jr., F.A. S.; Pereira, D.K.S.; Santo, L.M.; Brito, H.F.; Faustino, W.M., Felinto, M.C.F.C.; Santos, R.H.; Fuquen, R.M.; Kennedy, A.R.; Gilmore, D., *Inorg. Chem. Commun.*, *13*, 1391–1395, **2010**.
- [2] Jr., F.A. S.; Nascimento, H.A.; Pereira, D.K.S.; Teotonio, E.E.S.; Brito, H.F.; Felinto, M.C.F.C.; Espínola, J.G.P.; DebSá, G.F.; Faustino, W. M., *J. Braz. Chem. Soc.*, *24*, 601–608, **2013**.
- [3] Fulgêncio, F.; Oliveira, F.C.; Ivashita, F.F.; Paesano, A., D.; Windmüller, A.; Marques-Netto, W.F.; Magalhães, J.C. M., *Spectrochimica Acta Part A: Molec. Biomolecular Spect.*, *92*, 415418, **2012**.
- [4] J. J. P. Stewart, MOPAC2012, P. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, USA.
- [5] M. A. M. Filho, J. D. L. Dutra, G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M. Simas, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16747–16755.
- [6] R. O. Freire, G. B. Rocha, A. M. Simas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3299–331.
- [7] W. P. Anderson, T. R. Cundari, R. S. Dargo, M. C. Zerner, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1–3.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussões

4. Resultados e discussões

4.1. Características qualitativas

4.2. Dados de titulação complexométrica e análise elementar

4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

4.4. Análise termogravimétrica

4.4.2. Análise termogravimétrica em atmosfera dinâmica de Ar sintético

4.5. Cálculos teóricos

4.6. Espectroscopia eletrônica dos complexos

4.6.1. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis

4.6.2. Estudo espectroscópico de luminescência dos complexos de Tb³⁺ e Eu³⁺

4.6.2.1. Espectros de Excitação

4.6.2.2. Espectros de Emissão

4.6.3. Curvas de decaimento e parâmetros de intensidade

4.6.4. Estudo fractoluminescente

4. Resultados e discussões

4.1. Características qualitativas

Os complexos de fórmulas gerais $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ apresentaram alta solubilidade em acetona, mas mostraram-se pouco solúveis em etanol.

A **Figura 4.1** ilustra as principais diferenças observadas na luminescência dos compostos de fórmulas $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$, $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$, (com $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ou Gd^{3+} e ligantes = TPPO ou THPO), na presença da luz UV.

Como mencionado anteriormente, o complexo $\text{Eu}_2(\text{DPM})_6$ apresenta cor amarela, diferenciando-se do complexo de Tb^{3+} correspondente, que é branco. Observou-se ainda que este complexo não apresentou luminescência na presença da luz UV.

De maneira semelhante ao complexo $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$, o complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)]$ cristaliza-se a partir de uma solução amarelada não-luminescente, no entanto, o produto obtido é branco e exibe luminescência vermelha de fraca intensidade, característica da emissão pelo íon Eu^{3+} .

Outro aspecto bastante importante é observada para o complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, **Figura 4.1 a**, pois o mesmo exibe o fenômeno de fractoluminescência, emitindo luz verde quando seus cristais são quebrados.^[1-4]

Ao comparar luminescência exibida na presença da luz UV entre os complexos $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, **Figura 4.1 a**, e $[\text{Tb}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, **Figura 4.1 d**, observa-se que o primeiro apresenta luminescência muito mais intensa, e este mesmo comportamento é observado para os compostos $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, **Figura 4.1 b**, e $[\text{Tb}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, **Figura 4.1 e**.

Comparando-se a luminescência na presença da luz UV dos complexos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, **Figura 4.1 h**, e $[\text{Eu}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, **Figura 4.1 g**, observa-se que o primeiro apresenta luminescência muito mais fraca que o segundo.

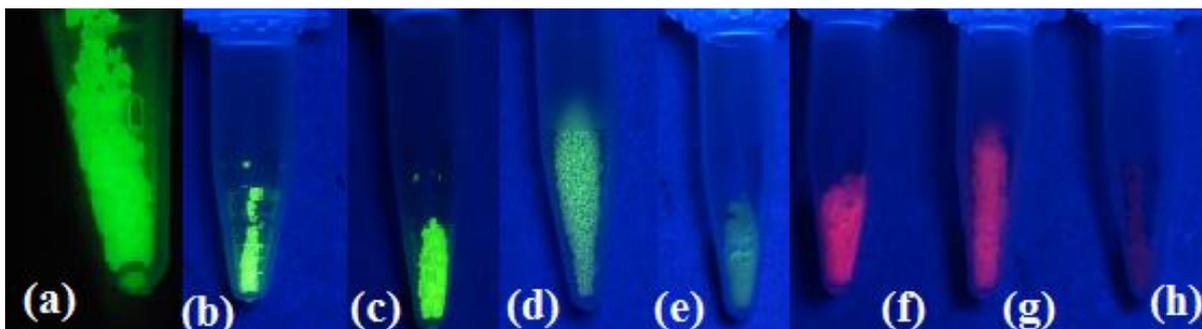


Figura 4.1 - Complexos na presença da luz UV: (a) $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$; (b) $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$; (c) $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$; (d) $[\text{Tb}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$; (e) $[\text{Tb}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$; (f) $[\text{Eu}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$; (g) $[\text{Eu}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$; (h) $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$.

4.2. Dados de titulação complexométrica e análise elementar

As porcentagens experimentais dos íons Ln^{3+} (Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Gd^{3+}), obtidas a partir de titulações complexométricas com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), juntamente com os dados de microanálises de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), estão apresentadas na **Tabela 4.1**, em comparação com seus respectivos dados teóricos calculados. Observa-se uma boa concordância entre os dados experimentais e teóricos calculados, evidenciando a obtenção dos complexos, de acordo com as fórmulas propostas: $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$, $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ com $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ou Gd^{3+} e ligantes = TPPO ou THPO.

Tabela 4.1 - Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, N, H e Ln(III).

Complexo	% C		% H		% N		%Ln	
	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.
[Eu(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	60,76	61,26	5,98	6,19	1,32	1,23	13,15	13,36
[Tb(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	60,61	60,89	5,37	5,99	1,62	1,22	13,26	13,89
[Gd(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	-	-	-	-	-	-	13,24	13,77
[Eu(TPPO) ₃ (NO ₃) ₃]	55,01	55,30	3,73	3,87	3,56	3,58	12,78	12,96
[Tb(TPPO) ₃ (NO ₃) ₃]	54,96	54,97	3,86	3,84	3,50	3,56	13,79	13,47
[Gd(TPPO) ₃ (NO ₃) ₃]	54,92	55,05	3,88	3,85	3,51	3,57	13,16	13,35
[Eu(DPM) ₂ (NO ₃)(THPO) ₂]	-	-	-	-	-	-	12,64	12,95
[Tb(DPM)(NO ₃) ₂ (THPO) ₂]	-	-	-	-	-	-	14,49	15,01
[Gd(DPM)(NO ₃) ₂ (THPO) ₂]	-	-	-	-	-	-	14,57	14,87
[Eu(THPO) ₃ (NO ₃) ₃]	52,82	52,85	7,93	8,13	3,32	3,42	12,80	12,38
[Tb(THPO) ₃ (NO ₃) ₃]	52,00	52,55	7,98	8,08	3,36	3,40	11,35	12,88
[Gd(THPO) ₃ (NO ₃) ₃]	52,14	52,62	7,97	8,10	3,46	3,41	12,14	12,76

4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) é bastante utilizada em estudos de comportamento vibracional das moléculas, e também, na determinação qualitativa das estruturas de diversos compostos. ^[5]

Esta técnica fornece informações importantes a respeito dos grupos carbonílicos presentes nos ligantes β -dicetonatos, e ainda, da coordenação destas e de outras espécies ligadas ao íon metálico central. ^[5,6] Desta forma, o presente trabalho faz uso da técnica para avaliar a coordenação dos ligantes DPM, TPPO e THPO aos íons Ln³⁺ (Eu³⁺, Tb³⁺ ou Gd³⁺). Em espectros vibracionais de compostos de β -dicetonatos coordenados à íons metálicos, as principais bandas relacionadas a esta interação são aquelas associadas às frequências de estiramentos $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ ($\approx 1600\text{cm}^{-1}$), $\nu_{\text{ass}}(\text{C}=\text{O})$ ($\approx 1400\text{cm}^{-1}$) e $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ ($\approx 1531\text{cm}^{-1}$).

O espectro vibracional na região do infravermelho do ligante dipivaloilmetano (HDPM) livre (**Figura 4.2** e **Figura 4.3**), apresenta bandas características de estiramento $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{C}=\text{O})$, em aproximadamente 1600 e 1471 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, observa-se uma banda referente à deformação axial $\delta_{\text{ax}}(\text{C}-\text{H})$ em torno de 2960 cm^{-1} . No

espectro do ligante TPPO (**Figura 4.2** e **Figura 4.5**) as principais bandas que o caracterizam surgem em torno de 3054 e 1188 cm^{-1} , as quais são referentes à δ_{ax} (C-H) e estiramento $\nu_{\text{s}}(\text{P}=\text{O})$, respectivamente. A banda de estiramento $\nu_{\text{s}}(\text{P}=\text{O})$ do ligante THPO (**Figura 4.3**) surge na região de 1149 cm^{-1} e o estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})$ se apresenta em 2945 cm^{-1} . Nos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, esse $\nu(\text{C}-\text{H})$ se encontra sobreposto à banda de formação axial δ_{ax} observada no espectro do ligante DPM (**Figura 4.3**), dificultando a determinação da presença do ligante THPO no complexo, a partir da observação desta banda.

Nos complexos bis-dicetonatos de íons Ln^{3+} com os ligantes TPPO (**Figura 4.2**) e THPO (**Figura 4.3**), observa-se um deslocamento significativo da banda de estiramento $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ (1600 cm^{-1}), característica do DPM, para menores frequências, surgindo em 1590 cm^{-1} , no primeiro caso, e em 1587 cm^{-1} , no segundo. Esta observação sugere a coordenação do ligante DPM ao íon Ln^{3+} , a partir dos átomos de oxigênio dos grupos carbonilas. A presença de duas bandas de absorção na região de 1180 e 1036 cm^{-1} são atribuídas aos ν_{a} (NO_2) e ν_{s} (NO_2) dos modos vibracionais do grupo NO_3 de simetria $\text{C}_{2\text{v}}$, indicando que o grupo NO_3 também atua como um ligante quelante bidentado. Este modo de coordenação é confirmado pela presença de duas bandas de absorção características atribuídas aos modos de combinação $\nu_1 + \nu_4$ (1820 e 1767 cm^{-1}), que estão separados por 55 cm^{-1} .^[7] Nestes compostos (**Figura 4.3**), observa-se ainda um alargamento das bandas na região de 1690 à 1257 cm^{-1} , que pode ser relacionado à sobreposições de bandas características dos dois ligantes envolvidos no complexo (DPM e THPO).

Nos espectros vibracionais dos complexos bis-DPM com o ligante THPO de (**Figura 4.3**), observa-se um pequeno deslocamento da banda de estiramento $\nu(\text{P}=\text{O})$ de 1149 cm^{-1} para 1125 cm^{-1} , o qual se torna maior para os sistemas de fórmula $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{THPO})_3]$, estando em torno de 1106 cm^{-1} (**Figura 4.4**). O estiramento $\nu(\text{P}=\text{O})$ também surge em menores energias nos espectros dos compostos com o ligante TPPO, deslocando-se de 1188 cm^{-1} para 1179 cm^{-1} , em complexos bis-DPM, e para 1154 cm^{-1} , em complexos de fórmula $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_3]$ (**Figura 4.5**). Esses resultados sugerem que os ligantes fosfinóxidos (TPPO e THPO) estejam coordenados aos íons Ln^{3+} através do oxigênio do grupo $\text{P}=\text{O}$.

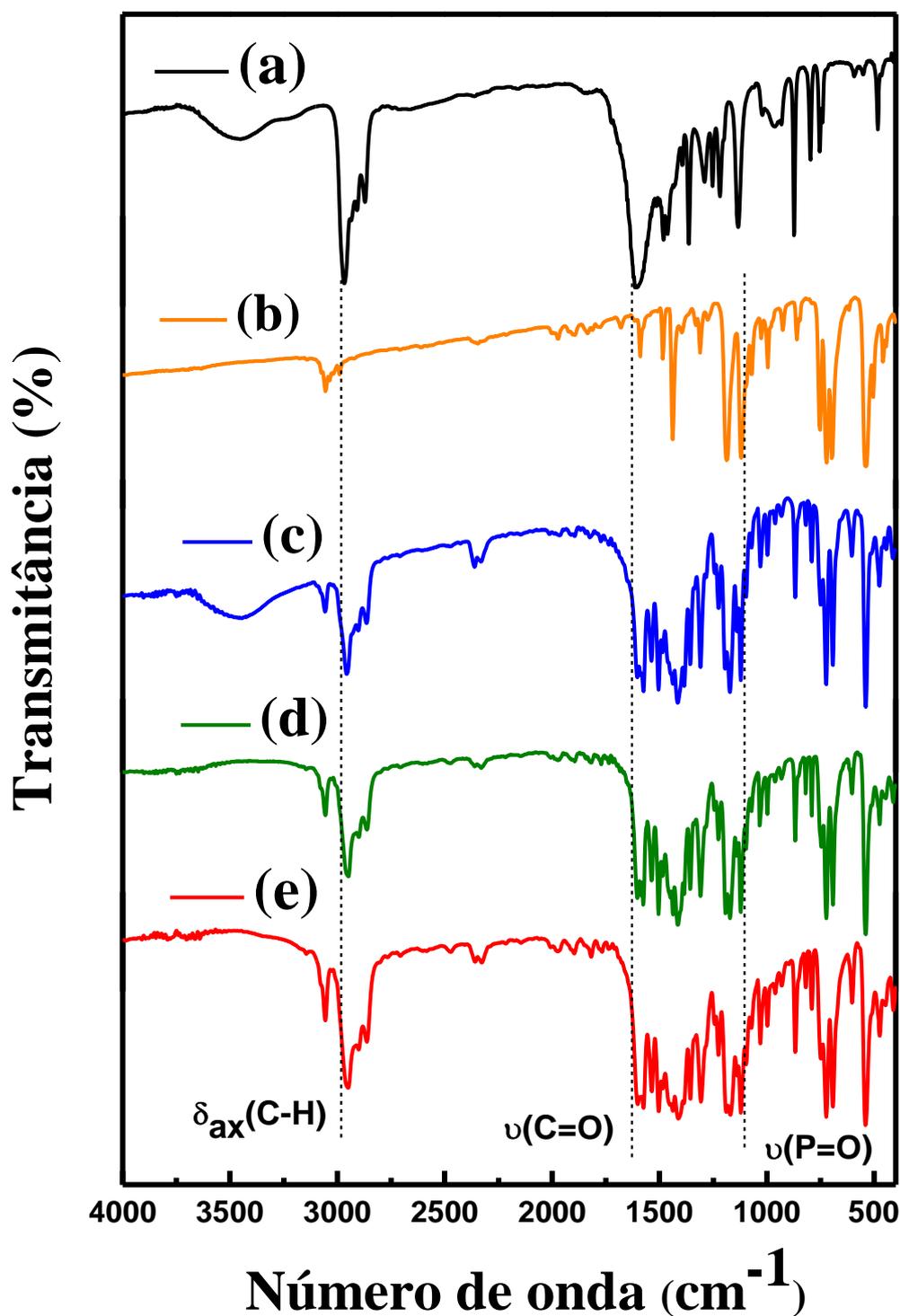


Figura 4.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes (a) dipivaloilmetanato (HDPM) e (b) trifenilfosfinóxido (TPPO) e dos complexos de fórmula geral [Ln(DPM)₂(NO₃)(TPPO)₂] com os íons (c) Gd³⁺, (d) Tb³⁺ e (e) Eu³⁺.

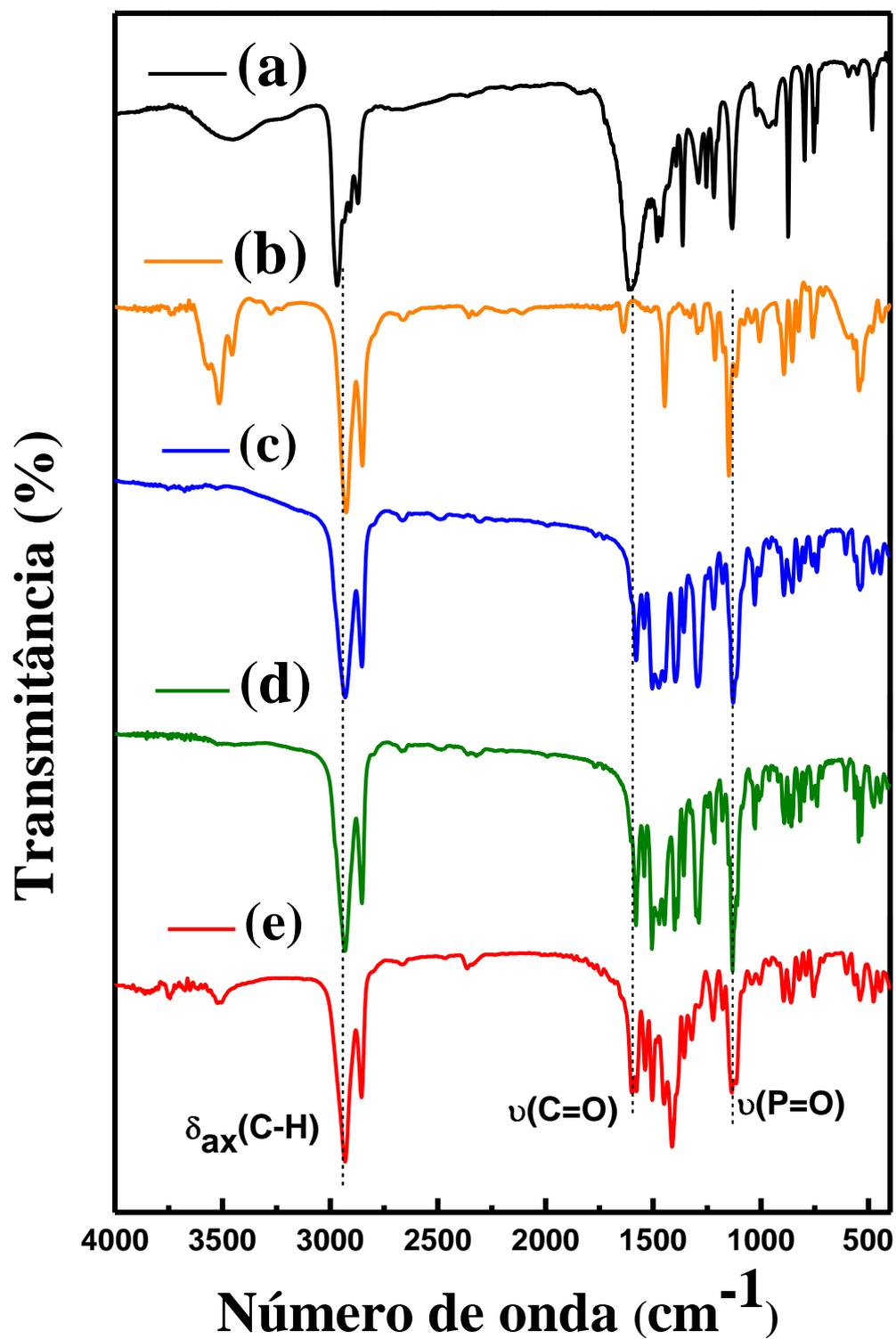


Figura 4.3 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes (a) dipivaloilmetanato (HDPM) e (b) triciclohexilfosfinóxido (THPO) e dos complexos de fórmula geral [Ln(DPM)₂(NO₃)(THPO)₂] com os íons (c) Gd³⁺, (d) Tb³⁺ e (e) Eu³⁺.

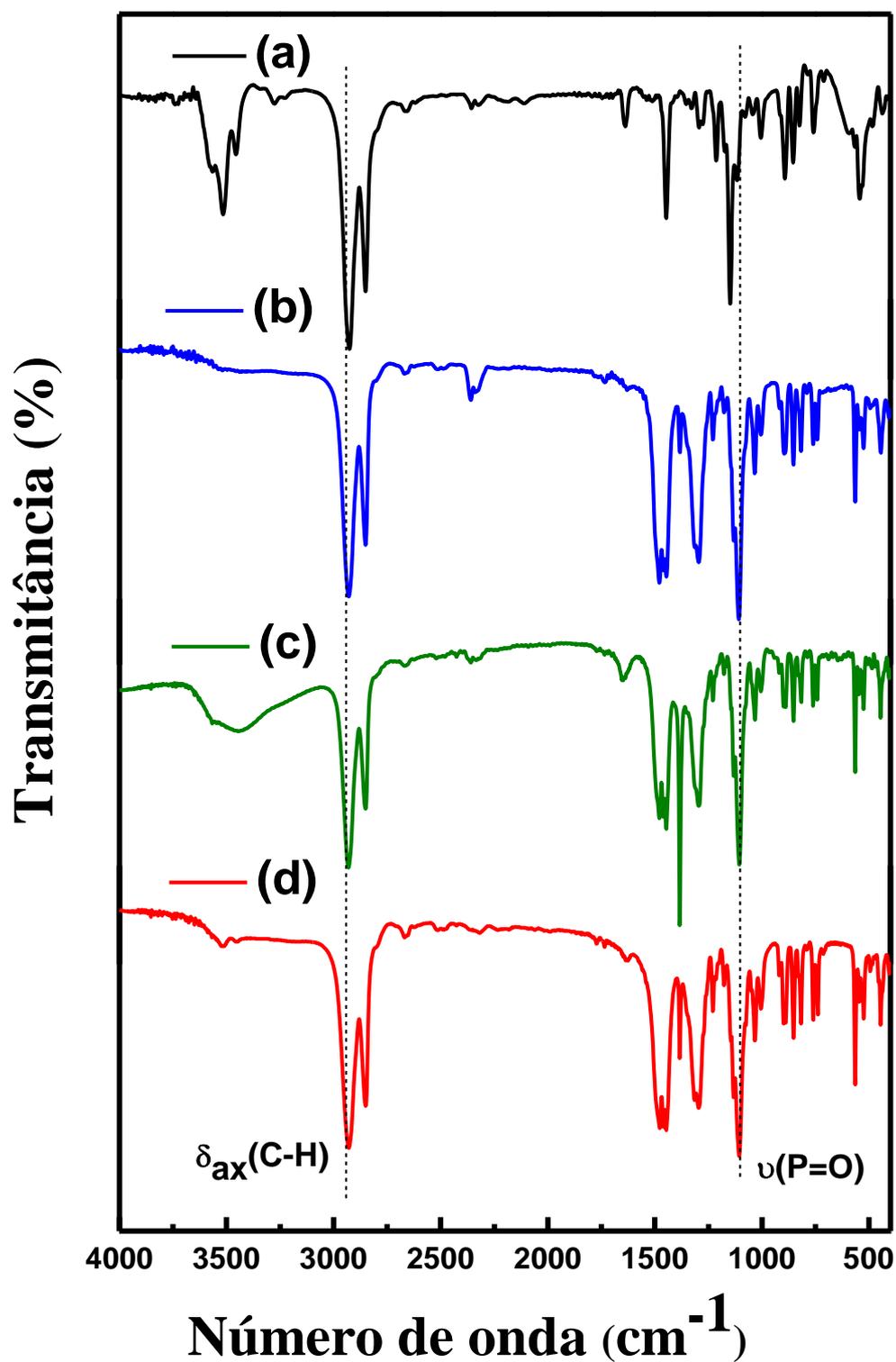


Figura 4.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante (a) triciclohexilfosfinóxido (THPO) e dos complexos de fórmula geral [Ln(THPO)₃(NO₃)₃] com os íons (b) Gd³⁺, (c) Tb³⁺ e (d) Eu³⁺.

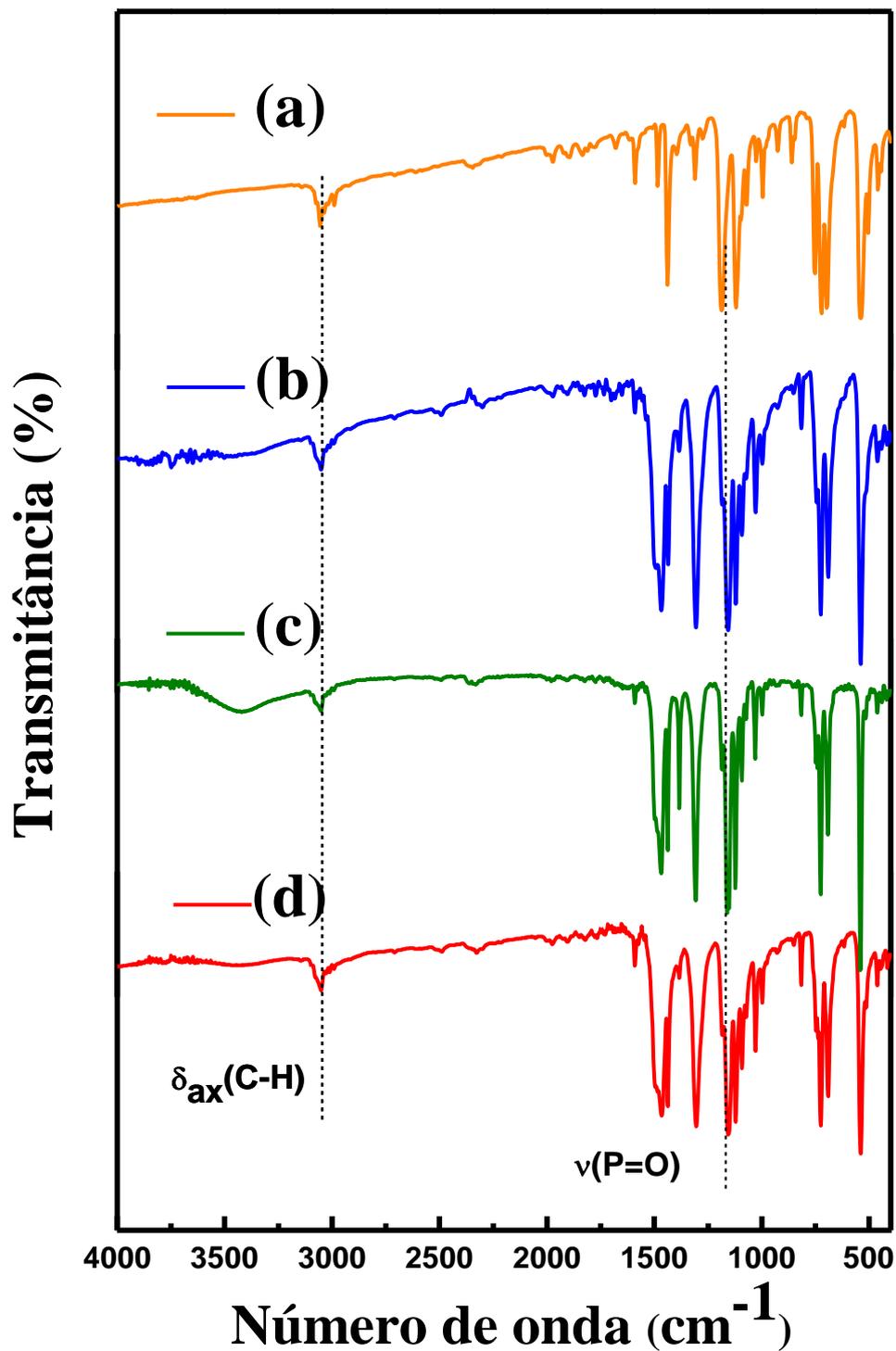


Figura 4.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante (a) trifenilfosfinóxido (TPPO) e dos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_3]$ com os íons (b) Gd^{3+} , (c) Tb^{3+} e (d) Eu^{3+} e

4.4. Análise termogravimétrica

O comportamento dos complexos, quanto à sua estabilidade térmica em atmosfera de N₂ (**Figura 4.6** a **Figura 4.9**) é semelhante ao comportamento observado em atmosfera de ar sintético (**Anexo A** a **D**).

Os complexos do tipo [Ln(TPPO)₃(NO₃)₃] (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺) têm suas curvas de decomposição térmica em atmosfera de N₂ e de ar sintético mostradas na **Figura 4.6** e no **Anexo A**, respectivamente. Como podem ser observados, os perfis de decomposição dos compostos da série são bastante semelhantes, sendo mostrada certa estabilidade térmica para estes complexos, com eventos consecutivos de perda de massa se estendendo pelo intervalo de temperaturas que vai de 233-496°, aproximadamente. Esta perda é atribuída à decomposição total da estrutura molecular dos complexos, com percentagens de perda variando de 80,7 a 85,3%. Na **Tabela 4.2** são apresentados os valores experimentais e teóricos (óxido de Ln), para cada complexo desta série, em atmosfera de N₂. Observa-se a formação de resíduo de Eu₂O₃ correspondente a 16,3%, 14,7% e 15,5% para os compostos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺, respectivamente, sendo estes valores um pouco distantes dos teóricos. Esta diferença poderia ser atribuída à combustão incompleta devido à deficiência de oxigênio no sistema. No entanto, os valores de resíduos experimentais obtidos para estes mesmos complexos, com análise em atmosfera de ar sintético, são ainda mais distantes (**Anexo E**). Como não se observou estabilização da massa residual até a temperatura de 900°C, não foi possível inferir uma afirmação precisa quanto aos resíduos obtidos.

De forma similar ao comportamento dos complexos de fórmula [Ln(TPPO)₃(NO₃)₃], não são observadas diferenças significativas entre as curvas termogravimétricas dos complexos de fórmula [Ln(THPO)₃(NO₃)₃] com Ln = Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺, e também no que se refere às análises em atmosfera de N₂ e de ar sintético (**Figura 4.7** e **Anexo B**). No entanto, os dados termogravimétricos destes complexos (**Tabela 4.2** e **Anexo E**), mostram que estes são menos estáveis, com perda de massa em eventos consecutivos, no intervalo de temperaturas de 210°C à 474°C, e perda de massa variando de 67,2 % a 78,8%. Os resíduos experimentais correspondentes a decomposição da estrutura apresentam valores inconsistentes com dados teóricos esperados para a formação do óxido de Ln, indicando que a decomposição ocorre de forma incompleta. Assim, os resíduos experimentais não podem de ser atribuídos à formação do respectivo óxido de Ln, uma vez que não se observa a estabilização da massa residual até

900°C. Recentemente Xu e colaboradores^[8] atribuíram o resíduo da decomposição térmica de compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TPPO})_2(\text{phen})(\text{NO}_3)_3]$ à formação do respectivo óxido de lantanídeo.

Para o composto $\text{Eu}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3$, no intervalo de temperaturas de 163°C – 706°C, ocorre uma perda de massa de 78,8% que corresponde à decomposição total da estrutura levando à formação de um resíduo de, diferentemente do seu análogo com TPPO, $\text{Eu}_2(\text{PO}_3)_3$ com 21,2% (o valor teórico foi calculado como sendo 22%, correspondendo a um erro percentual de 3,8%) da massa inicial. A perda calculada para esta etapa de decomposição, partindo da estrutura molecular proposta, é de 78% (erro percentual de 1,50%).

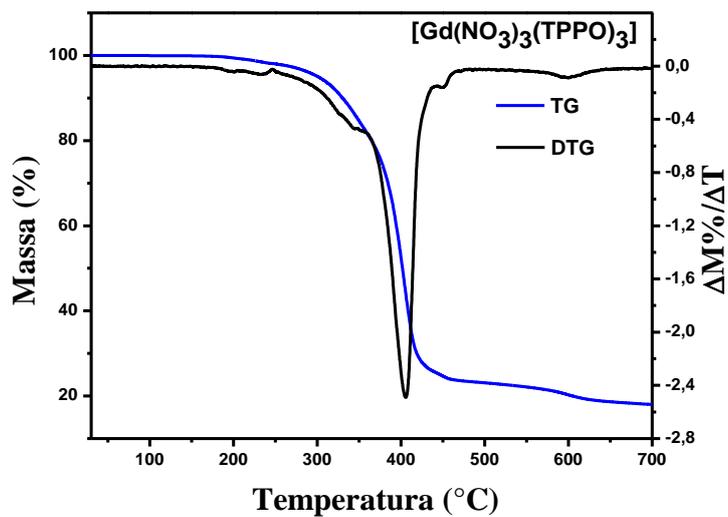
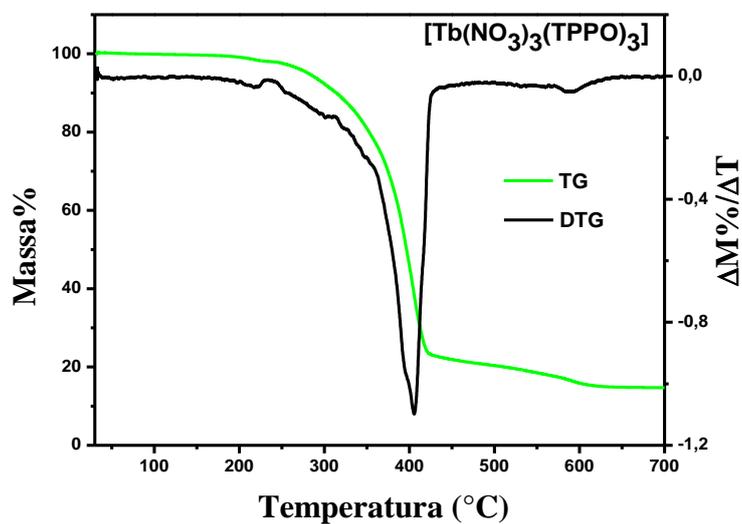
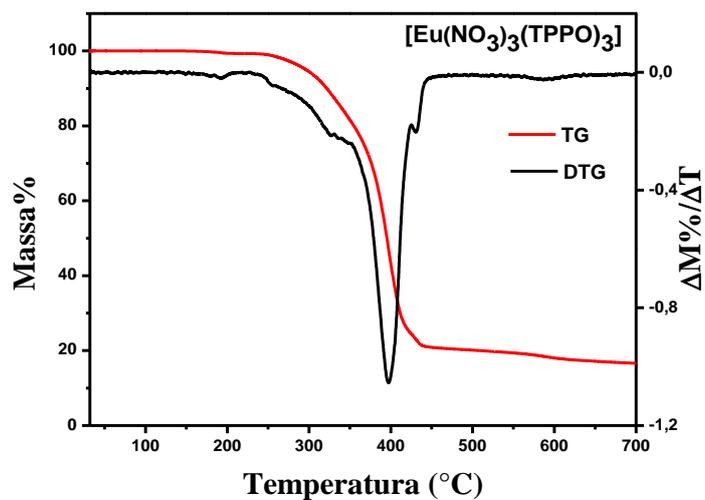


Figura 4.6 - Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ sob atmosfera dinâmica de N_2 .

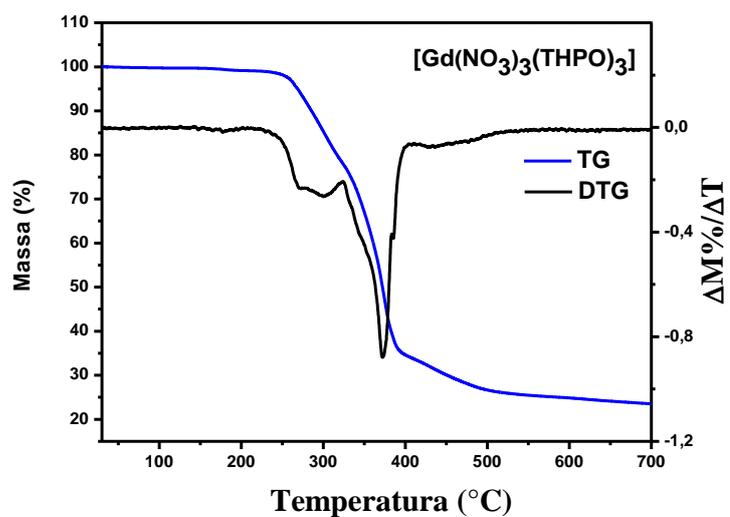
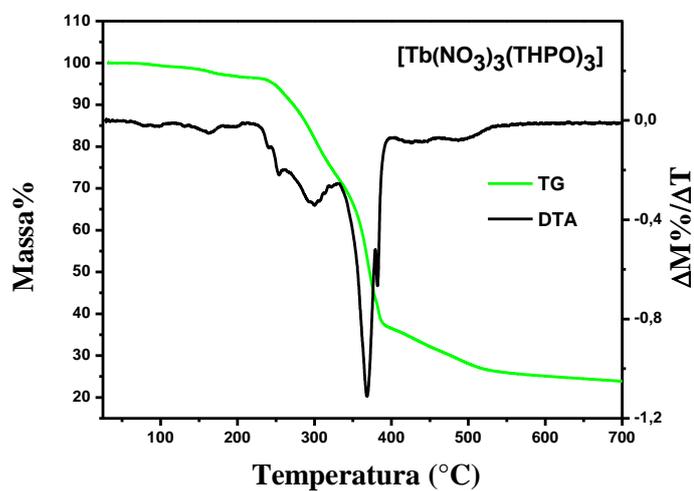
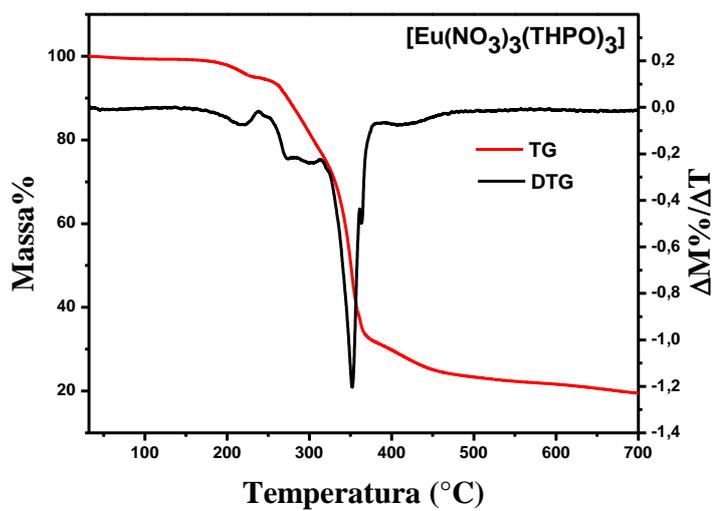


Figura 4.7 - Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, sob atmosfera dinâmica de N_2

As propriedades termogravimétricas dos complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, em que Ln: Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , foram investigadas nas mesmas condições experimentais aplicadas aos compostos $[\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Ln}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$.

As curvas termogravimétricas dos complexos de fórmula $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, em atmosfera de N_2 , estão mostradas na **Figura 4.8**. Como pode ser observado, o perfil de perda de massa é bastante semelhante entre os compostos da série, sendo formado por um evento de perda de massa bastante acentuada entre 194 e 448 °C, seguido por uma perda de massa mais lenta acima de 448 °C. Este comportamento está provavelmente associado com a decomposição inicial dos complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ resultando nas correspondentes espécies diméricas $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ que evaporam em temperaturas relativamente baixas. Como pode ser observado, o produto desta reação sofre decomposição incompleta quase que consecutivamente, dificultando uma análise quantitativa mais completa do processo de termodecomposição destes complexos. Para o complexo de Eu^{3+} , a perda total de massa de 88,5% está distante do valor de perda de massa calculada para a formação do óxido (84,5%). Os valores de perdas de massa e resíduos formados são apresentados na **Tabela 4.2**.

A série de complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, tem suas curvas de decomposição térmica, em atmosfera de ar sintético, mostradas no **Figura 4.8**. As curvas têm perfis de decomposição bastante semelhantes apresentando eventos consecutivos no intervalo de temperaturas de 193-513 °C, aproximadamente, com perda de massa variando de 75,0% a 83,6%, gerando resíduos entre 14,4 e 25,0 %. Os dados mais detalhados para cada composto são apresentados na tabela do **Anexo E**. Como pode ser observado, os complexos apresentam boa estabilidade térmica e os valores obtidos para a decomposição dos mesmos em atmosfera de ar sintético e de N_2 são bastante semelhantes (**Tabela 4.2** e **Anexo E**). Em nenhum dos casos foi possível observar uma estabilização da massa residual, isto resultou na dificuldade em atribuir o resíduo experimental ao resíduo teórico de óxido de lantanídeo, como observado na literatura.^[8]

Os complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, têm seus perfis de perda de massa, em atmosfera de N_2 , apresentados na **Figura 4.9**. Observa-se que a decomposição térmica destes compostos é bastante semelhante, ocorrendo apenas uma perda de massa detectável, que é de 83,6% para o composto de Eu^{3+} , e de 75% e 76% para os compostos dos íons Tb^{3+} e Gd^{3+} , respectivamente (**Tabela 4.2**).

As curvas de decomposição térmica para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, em atmosfera de ar sintético, são mostradas no **Figura 4.9**. A curva de decomposição térmica do complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, mostra eventos consecutivos de decomposição, que ocorre no intervalo de temperaturas de 178-418°C com uma perda de massa de 81,64 %, estimamos que esta etapa de decomposição leve à formação do óxido de európio, Eu_2O_3 , como reportado por Xu e colaboradores ^[8], embora no nosso caso não seja possível observar uma estabilização da perda de massa dos complexos da série até a temperatura de 900 °C, contudo o resíduo nesta temperatura (14,66 % da massa inicial), aproxima-se do valor esperado para formação do óxido de európio, que corresponde à 15% da massa do complexo. Para o composto análogo do íon Tb^{3+} , a decomposição ocorre de forma similar, com perda de massa de 70,4 % no intervalo de temperaturas entre 168-470 °C, novamente não há a estabilização da massa residual até a temperatura de 900°C, temperatura na qual o resíduo corresponde à 23,3% da massa inicial da amostra, o que impede a atribuição deste resíduo ao óxido de térbio, Tb_4O_7 . O complexo análogo de Gd^{3+} tem comportamento idêntico ao apresentado pelos compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , com eventos de perda de massa ocorrendo no intervalo de 186-470 °C, com perda de 70% da massa do complexo. Valores para a decomposição térmica dos complexos da série são dados no **Anexo E**.

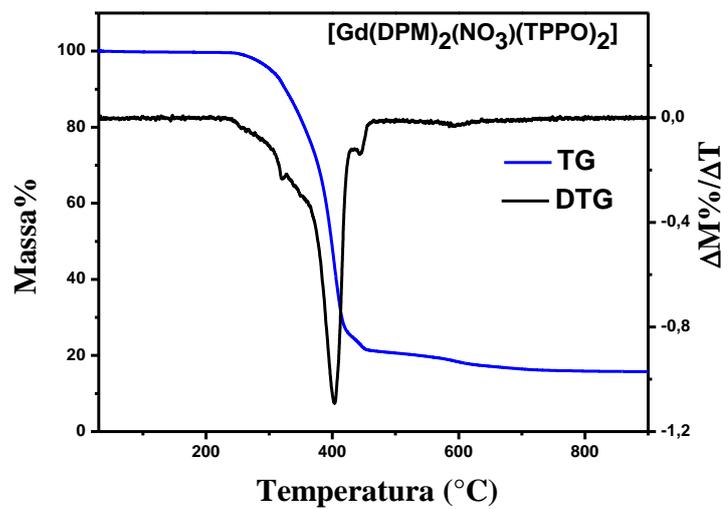
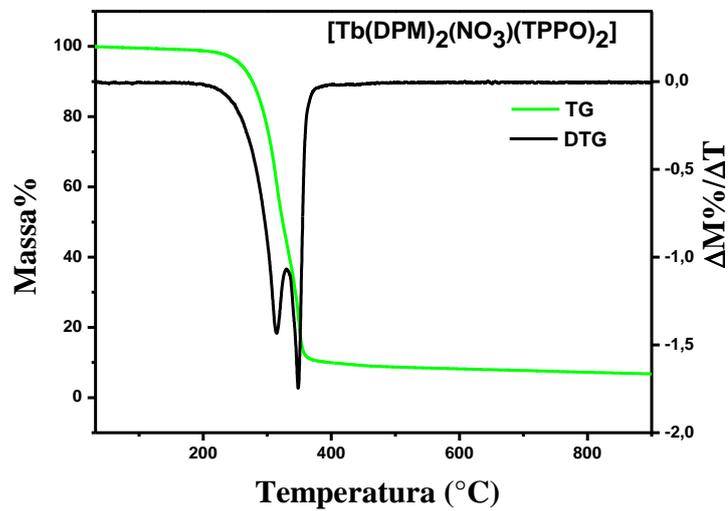
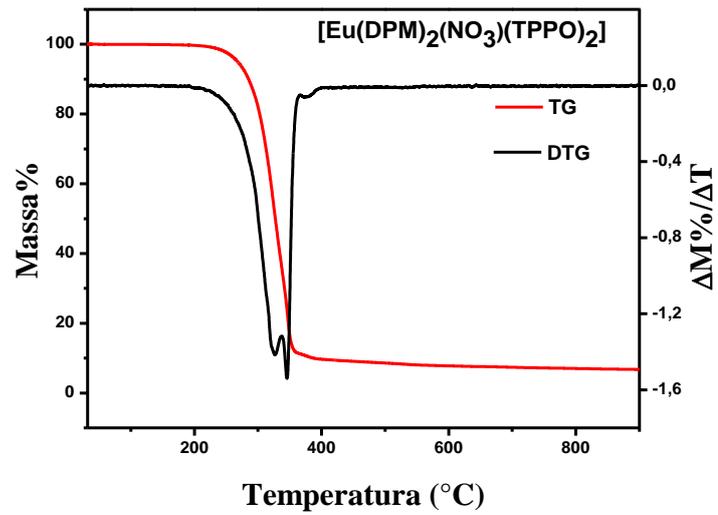


Figura 4.8 - Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ sob atmosfera dinâmica de N_2

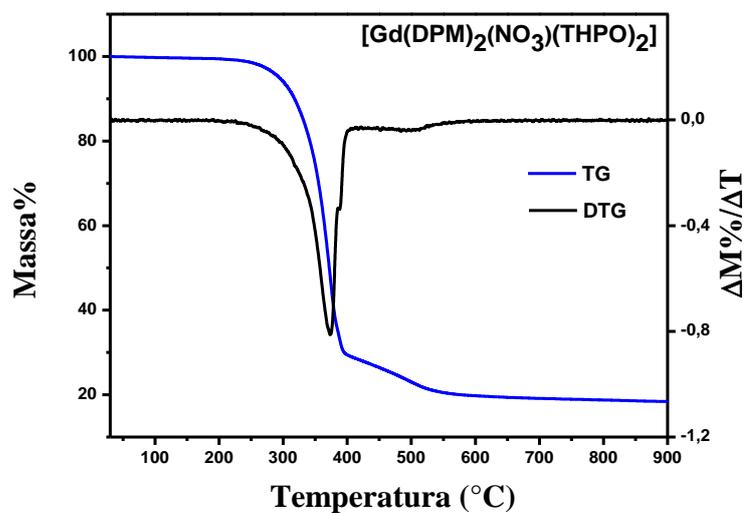
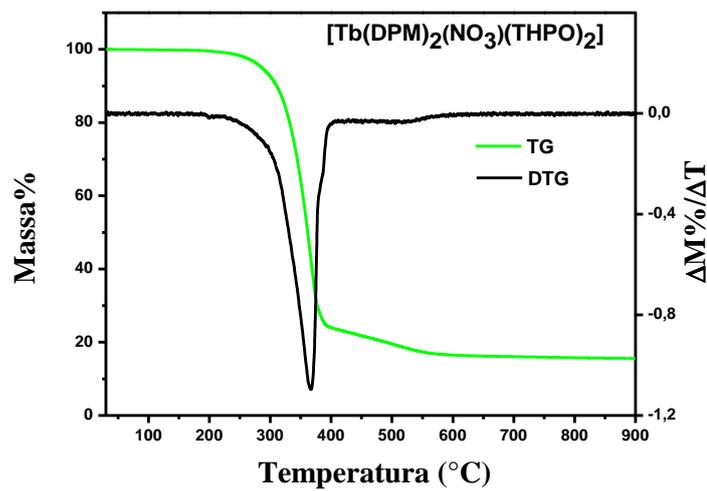
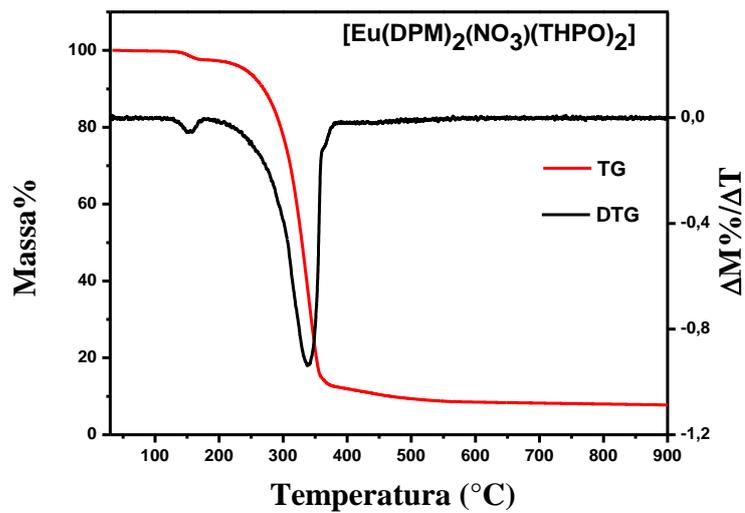


Figura 4.9 - Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$ sob atmosfera dinâmica (a) de N_2 e (b) de ar sintético.

Tabela 4.2 - Intervalos de temperatura e perdas de massa obtidas nas análises termogravimétricas dos complexos de Ln³⁺, em atmosfera dinâmica de N₂.

Composto	T ₁ a T ₂	Δm	Resíduo	Resíduo (Óxido de Ln)
	°C	%m	%m	% m (teórica)
[Eu(TPPO) ₃ (NO ₃) ₃]	236-496	83,7	16,3	15,0
[Tb(TPPO) ₃ (NO ₃) ₃]	236-460	85,3	14,7	15,8
[Gd(TPPO) ₃ (NO ₃) ₃]	243-480	84,5	15,5	15,4
[Eu(THPO) ₃ (NO ₃) ₃]	234-443	78,8	21,2	14,3
[Tb(THPO) ₃ (NO ₃) ₃]	213-466	77	23	15,1
[Gd(THPO) ₃ (NO ₃) ₃]	214-474	76	24	14,7
[Eu(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	187-447	88,5	12,5	15,0
[Tb(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	188-437	89,5	10,5	15,8
[Gd(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	219-510	82,7	17,2	15,4
[Eu(DPM) ₂ (NO ₃)(THPO) ₂]	175-420	83,6	14,4	15,5
[Tb(DPM) ₂ (NO ₃)(THPO) ₂]	186-465	75	25	16,3
[Gd(DPM) ₂ (NO ₃)(THPO) ₂]	215-473	76	24	15,9

4.5. Cálculos teóricos

Os estudos teóricos baseados em cálculos mecânico quânticos foram realizados tanto para os compostos diméricos, [Ln₂(DPM)₆], como para os novos compostos bis-dipivaloilmetanato de lantanídeos, considerando a proposta de se realizar uma análise comparativa entre as propriedades espectroscópicas e estruturais dessas classes de compostos de coordenação.

As geometrias dos complexos de fórmulas gerais [Ln₂(DPM)₆] e [Ln(DPM)₂(TPPO)₂(NO₃)] foram otimizadas utilizando o método SPARKLE/RM1, o qual encontra-se reformulado e implementado no programa MOPAC2012.^[9] A partir das estruturas otimizadas, os estados excitados singletos e tripletos dos ligantes, juntamente com os espectros de absorção UV/VIS teóricos foram calculados usando o método ZINDO/S, em que o íon lantanídeo Ln³⁺ tem sido considerado como uma carga pontual +3e.^[10]

As estruturas otimizadas para os complexos diméricos $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ apresentam boa concordância com os dados experimentais publicados na literatura^[11]. Por exemplo, a geometria otimizada do complexo $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$, **Figura 4.10a**, apresenta um poliedro de coordenação descrito como prisma trigonal monoencapuzado distorcido.^[12-14] Os ligantes quelantes bidentados possuem distâncias médias $\text{Eu}-\text{O}_{\text{DPM}}$ iguais a 2,43 Å, enquanto os ligantes coordenados de modo quelante e em ponte, apresentam distâncias médias $\text{Eu}-\text{O}(\text{DPM})$ de 2,50 e 2,45 Å, para os átomos de oxigênio em ponte e que não estão em ponte, respectivamente. A primeira esfera de coordenação de cada íon Eu^{3+} é completada pelo átomo de oxigênio em ponte, mas as distâncias $\text{Eu}-\text{O}_{\text{DPM}}$ são as mais longas ($\approx 2,58$ Å).

A estrutura do sistema dimérico apresenta relativamente grandes desvios da planaridade que ocorrem no anel quelante do DPM coordenado em ponte. Esse comportamento deve-se à deslocalização de densidade eletrônica para os átomos de oxigênio com a coordenação ao centro metálico e ao grande impedimento estérico entre os ligantes DPM devido aos grupos *terc-butil* bastante volumosos. Desvios de planaridade similares têm sido relatados para os complexos poliméricos de acetilacetonato Ln^{3+} .^[15]

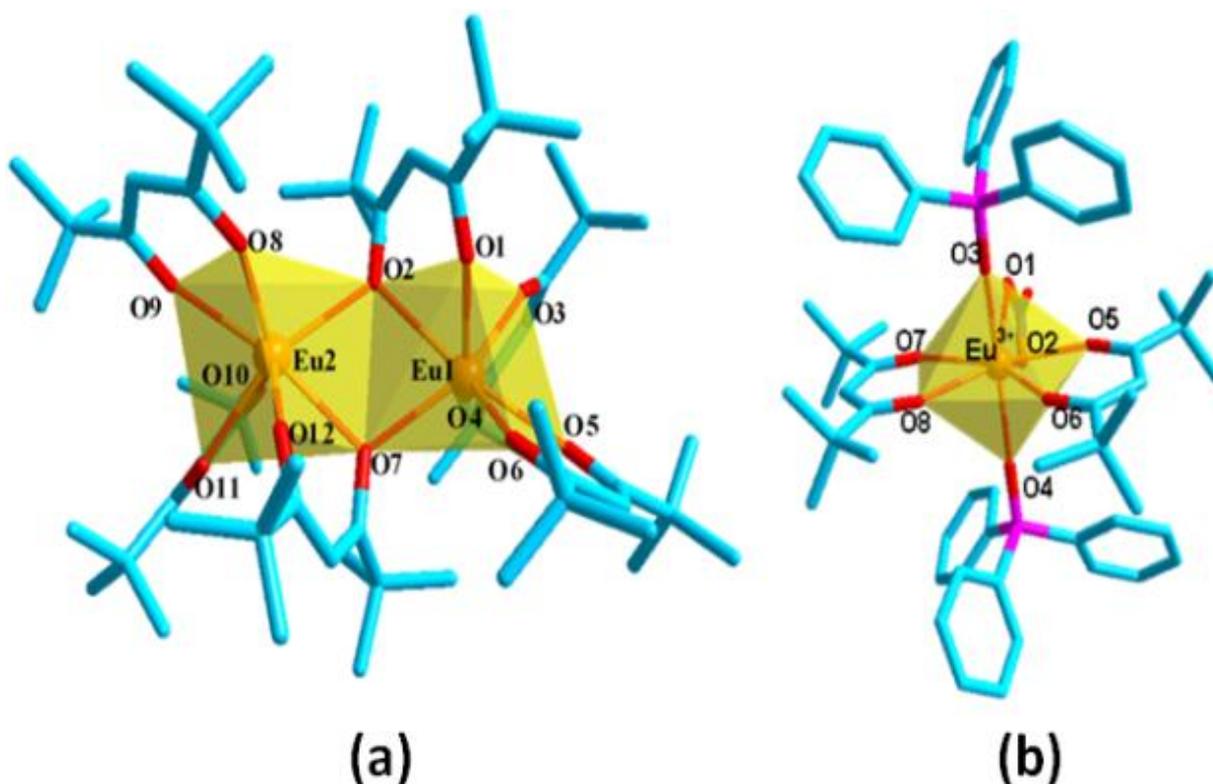


Figura 4.10 - Estruturas dos complexos a) $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e b) $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ otimizadas usando o modelo SPARKLE/RM1.

As geometrias dos complexos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ podem ter seus poliedros de coordenação descritos como dodecaedro distorcidos com a simetria local próxima ao grupo pontual D_{2d} , **Figura 4.10b**. As distâncias de ligação e ângulos teóricos selecionados para os poliedros de coordenação de ambos os compostos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ encontram-se resumidos na **Tabela 4.3**, enquanto que os dados estruturais para os complexos de Tb^{3+} estão apresentadas na **Tabela 4.4**. A distância $\text{Eu}^{3+}-\text{O}_{\text{DPM}}$ é de aproximadamente 2,45 Å. Os maiores (2,52 Å) e menores (2,40 Å) comprimento de ligação médio são observados para as ligações $\text{Eu}^{3+}-\text{O}$ pertencentes aos ligantes nitrato e TPPO, respectivamente. Desta forma, observa-se que as interações ligante-metal dos compostos bis-DPM monomérico, $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, e dimérico, $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$, apresentam diferenças bastante significativas.

Tabela 4.3 - Seleção de comprimentos (Å) e ângulos de ligações da estrutura molecular dos complexos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ otimizadas pelo método SPARKLE/RM1.

$[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$							
Distancias (Å)							
Eu-O1	2,5259	Eu-O3	2,4047	Eu-O5	2,4529	Eu-O7	2,4513
Eu-O2	2,5253	Eu-O4	2,4042	Eu-O6	2,4576	Eu-O8	2,4570
Ângulos (°)							
O1-Eu-O2	47,98	O2-Eu-O4	74,52	O3-Eu-O6	84,2	O4-Eu-O7	93,15
O1-Eu-O4	122,46	O2-Eu-O3	122,82	O3-Eu-O5	87,72	O5-Eu-O8	146,27
O1-Eu-O3	75,09	O2-Eu-O6	129,95	O3-Eu-O8	85,61	O5-Eu-O7	153,07
O1-Eu-O6	135,09	O2-Eu-O5	78,14	O3-Eu-O7	94,41	O6-Eu-O5	60,25
O1-Eu-O5	79,24	O2-Eu-O8	132,21	O4-Eu-O6	80,66	O6-Eu-O8	86,17
O1-Eu-O8	130,16	O2-Eu-O7	78,2	O4-Eu-O5	92,77	O6-Eu-O7	146,68
O1-Eu-O7	75,42	O4-Eu-O3	162,23	O4-Eu-O8	84,16	O8-Eu-O7	60,57
$[\text{Eu}_2\text{DPM}_6]$							
Distancias (Å)							
Eu1-O3	2,4336	Eu1-O5	2,4341	Eu1-O7	2,4843	Eu1-O12	4,3812
Eu1-O4	2,4339	Eu1-O1	2,4482	Eu1-O2	2,5030	Eu1-O10	4,9172
Eu2-O4	4,9208	Eu2-O10	2,4339	Eu2-O12	2,4483	Eu2-O7	2,5030
Eu2-O11	2,4335	Eu2-O9	2,4340	Eu2-O2	2,4843	Eu2-O1	4,3792
Ângulos (°)							
O6-Eu1-O3	123,987	O4-Eu1-O7	96,397	O8-Eu2-O2	85,168	O9-Eu2-O2	116,104
O6-Eu1-O4	139,448	O4-Eu1-O2	92,092	O8-Eu2-O7	126,645	O9-Eu2-O7	169,381
O6-Eu1-O5	60,027	O5-Eu1-O1	115,480	O8-Eu2-Eu1	107,248	O12-Eu2-O2	107,743
O6-Eu1-O1	80,320	O5-Eu1-O7	116,180	O11-Eu2-O10	61,900	O12-Eu2-O7	61,470
O6-Eu1-O7	85,121	O5-Eu1-O2	169,315	O11-Eu2-O9	82,529	O12-Eu2-Eu1	82,203
O6-Eu1-O2	126,664	O1-Eu1-O7	107,682	O11-Eu2-O12	80,725	O12-Eu2-O1	79,021
O3-Eu1-O4	61,918	O1-Eu1-O2	61,444	O11-Eu2-O2	150,877	O12-Eu2-O4	105,565
O3-Eu1-O5	82,472	O7-Eu1-O2	74,007	O11-Eu2-O7	86,893	O2-Eu2-O7	74,008
O3-Eu1-O1	80,764	O2-Eu1-O10	46,288	O10-Eu2-O9	83,892	O2-Eu2-Eu1	37,211
O3-Eu1-O7	150,884	O8-Eu2-O11	123,947	O10-Eu2-O12	135,741	O2-Eu2-O1	29,441
O3-Eu1-O2	86,887	O8-Eu2-O10	139,605	O10-Eu2-O2	96,355	O2-Eu2-O4	43,441
O4-Eu1-O5	83,776	O8-Eu2-O9	60,018	O10-Eu2-O7	91,966	O7-Eu2-Eu1	36,885
O4-Eu1-O1	135,851	O8-Eu2-O12	80,280	O9-Eu2-O12	115,501	O7-Eu2-O1	64,081

Tabela 4.4 - Seleção de comprimentos (Å) e ângulos de ligações da estrutura molecular dos complexos $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$ otimizadas pelo método SPARKLE/RM1.

$[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$							
Distancias (Å)							
Tb-O3	2,3601	Tb-O1	2,3820	Tb-O5	2,4087	Tb-O8	2,4144
Tb-O4	2,3608	Tb-O2	2,3835	Tb-O7	2,4113	Tb-O6	2,4159
Ângulos (°)							
O3-Tb-O4	158,286	O4-Tb-O1	126,441	O1-Tb-O5	75,844	O2-Tb-O6	126,208
O3-Tb-O1	74,991	O4-Tb-O2	73,790	O1-Tb-O7	76,034	O5-Tb-O7	148,334
O3-Tb-O2	127,834	O4-Tb-O5	95,591	O1-Tb-O8	128,144	O5-Tb-O8	151,345
O3-Tb-O5	93,311	O4-Tb-O7	89,535	O1-Tb-O6	130,034	O5-Tb-O6	60,735
O3-Tb-O7	93,222	O4-Tb-O8	82,075	O2-Tb-O5	73,545	O7-Tb-O8	60,311
O3-Tb-O8	80,638	O4-Tb-O6	83,555	O2-Tb-O7	78,019	O7-Tb-O6	150,885
O3-Tb-O6	83,611	O1-Tb-O2	52,904	O2-Tb-O8	131,698	O8-Tb-O6	90,678
$[\text{Tb}_2\text{DPM}_6]$							
Distancias (Å)							
Tb1-O4	2,3894	Tb1-O1	2,4022	Tb2-O8	2,3905	Tb2-O12	2,4044
Tb1-O6	2,3896	Tb1-O7	2,4275	Tb2-O11	2,3919	Tb2-O2	2,4292
Tb1-O3	2,3929	Tb1-O2	2,4517	Tb2-O10	2,3933	Tb2-O7	2,4487
Tb1-O5	2,3932	Tb1-Tb2	3,8721	Tb2-O9	2,3936	Tb2-O12	2,4044
Ângulos (°)							
O4-Tb1-O6	139,689	O6-Tb1-O12	74,541	O7-Tb1-Tb2	37,622	O11-Tb2-O12	81,392
O4-Tb1-O3	61,884	O3-Tb1-O5	81,247	O2-Tb1-O12	64,809	O11-Tb2-O2	152,810
O4-Tb1-O5	83,836	O3-Tb1-O1	82,453	O2-Tb1-O10	46,716	O11-Tb2-O7	87,666
O4-Tb1-O1	135,821	O3-Tb1-O7	150,728	O12-Tb1-O10	58,310	O10-Tb2-O9	82,802
O4-Tb1-O7	94,413	O3-Tb1-O2	87,600	O8-Tb2-O11	121,932	O10-Tb2-O12	135,898
O4-Tb1-O2	90,187	O5-Tb1-O1	117,396	O8-Tb2-O10	139,309	O10-Tb2-O2	97,368
O4-Tb1-Tb2	95,260	O5-Tb1-O7	115,003	O8-Tb2-O9	59,990	O10-Tb2-O7	91,880
O6-Tb1-O3	122,781	O5-Tb1-O2	168,815	O8-Tb2-O12	80,062	O9-Tb2-O12	117,114
O6-Tb1-O5	60,012	O5-Tb1-Tb2	152,589	O8-Tb2-O2	85,227	O9-Tb2-O2	114,899
O6-Tb1-O1	80,728	O1-Tb1-O7	108,066	O8-Tb2-O7	127,436	O9-Tb2-O7	169,371
O6-Tb1-O7	86,283	O1-Tb1-O2	61,444	O8-Tb2-Tb1	107,517	O12-Tb2-O2	106,912
O6-Tb1-O2	128,319	O1-Tb1-Tb2	82,027	O11-Tb2-O10	61,989	O12-Tb2-O7	61,187
O6-Tb1-Tb2	108,641	O7-Tb1-O2	74,793	O11-Tb2-O9	81,713	O11-Tb2-O12	81,392

4.6. Espectroscopia eletrônica dos complexos

4.6.1. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros de absorção dos complexos $\text{Ln}_2(\text{DPM})_6$ e $\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) foram registrados em solução de metanol e de clorofórmio ($0,0048 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivamente. Na **Figura 4.11**, observa-se que os espectros experimentais e teóricos destes compostos apresentam perfis bastante semelhante, sendo as bandas largas de absorção presentes na faixa espectral de 240-340 nm, atribuídas às transições intraligantes $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$ centrada nos ligantes DPM e TPPO, respectivamente.

Uma observação importante nos espectros de absorção experimentais dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ é a presença de um ombro deslocado para a região de menor energia, sendo atribuído à transição de transferência de carga do DPM para o íon Eu^{3+} , o que não é observado para os compostos semelhantes do íon Tb^{3+} , **Figura 4.11**. Neste caso, as bandas dos complexos do íon Eu^{3+} encontram-se deslocadas para a região do vermelho, em comparação com aquelas para os complexos do íon Tb^{3+} . A partir destes resultados, observa-se que os estados TCLM dos bis-DPM de Eu^{3+} monoméricos, **Figura 4.11a**, estão localizados em maiores energias em relação aos de forma dimérica, como mostrado na **Figura 4.11 b**.

A diferença entre os espectros de absorção teóricos dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{dpm})_6]$ do $[\text{Ln}(\text{dpm})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ se dá pela presença de uma banda intensa com máximo de 230 nm, a qual é atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_2$ centrada nos ligantes TPPO, por indicação de cálculos teóricos ZINDO/S.

Os espectros de reflectância difusa no estado sólido (**Figura 4.12 - Figura 4.15**) foram registrados com objetivo de investigar os níveis de energia dos complexos no estado sólido, avaliando-se também, a presença ou não de estados de TCLM de baixa energia. Este estudo é mais eficiente quando se compara complexos de fórmulas semelhantes, com variação apenas no centro metálico.^[16]

Nos espectros dos compostos com o ligante DPM (**Figura 4.12 e Figura 4.13**) surgem duas bandas largas e de alta intensidade, com seus máximos na região entre 260 e 370 nm, as quais são atribuídas às transições intraligantes $S_0 \rightarrow S_n$ ($n = 1$ e 2), que apresentam elevado caráter $\pi \rightarrow \pi^*$.^[17]

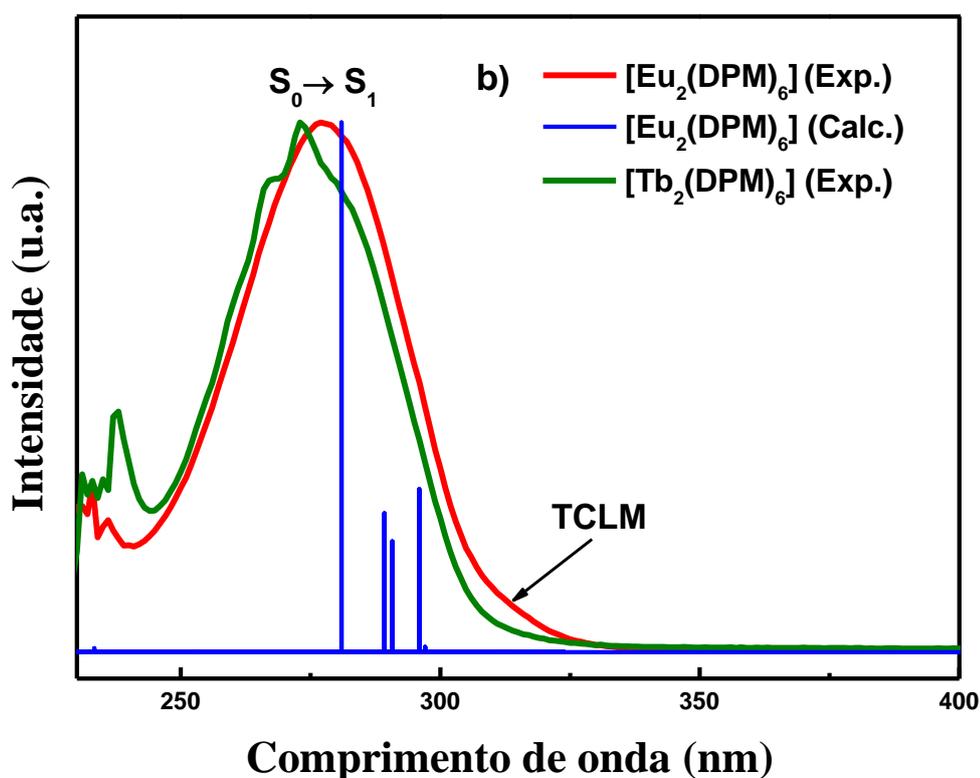
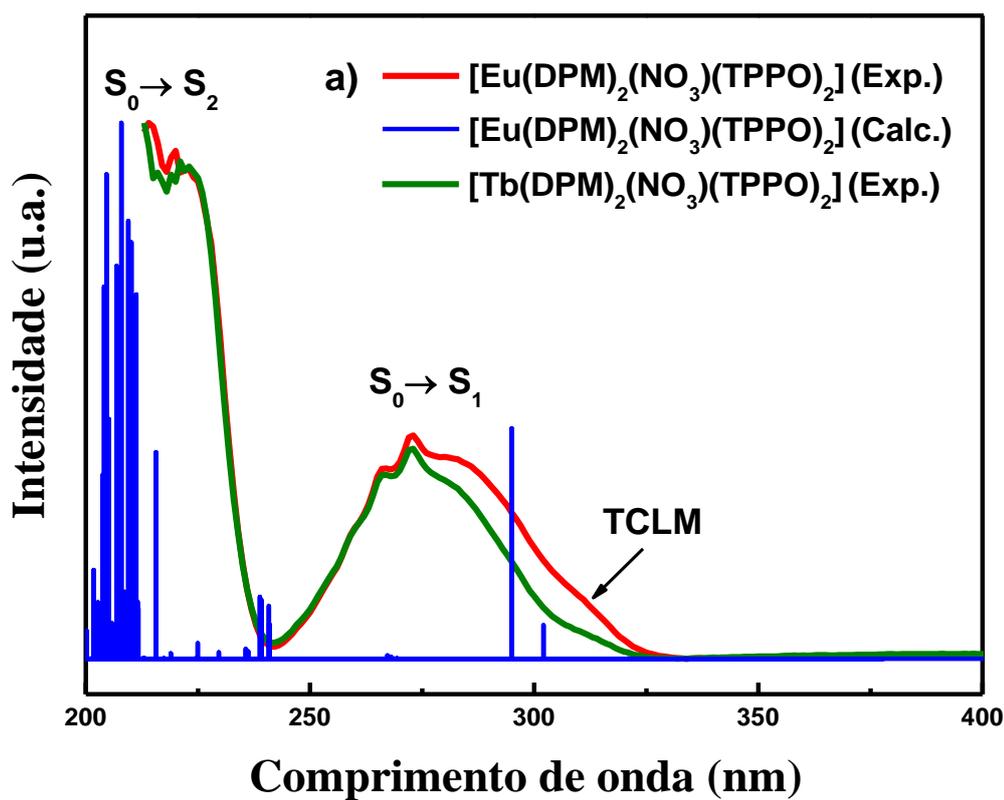


Figura 4.11 - Espectros de absorção experimental dos complexos **a)** monoméricos [Ln(DPM)₂(NO₃)(TPPO)₂] registrado em solução de metanol e **b)** diméricos [Ln₂(DPM)₆] em solução de clorofórmio, e teórico dos complexos de Eu³⁺ (em azul).

Além das bandas de absorção do ligante, são observadas bandas mais estreitas, as quais podem ser associadas às transições intraconfiguracionais ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (530nm), e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (578 nm) centradas no íon Eu^{3+} e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ oriunda do íon Tb^{3+} (**Figura 4.12** e **Figura 4.13**). Quando comparadas com as bandas largas do complexo $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ (515nm), as bandas do composto $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ apresentam um deslocamento para a região do azul (a partir de 448 nm), indicando assim, que há uma grande dependência da posição de energia TCLM dos complexos Eu^{3+} -DPM em relação ao modo de coordenação de metal-ligante. Para o primeiro complexo, o efeito de remoção de elétrons do ligante causado pela proximidade dos átomos de oxigênio em ponte é consistente com os estados TCLM que ocorrem a uma energia baixa. Por outro lado, para o segundo, a interação simétrica do anel quelante pertencente ao DPM com o íon Ln^{3+} faz com que a densidade de carga deste ligante seja mais difícil de ser doada para o íon Eu^{3+} .

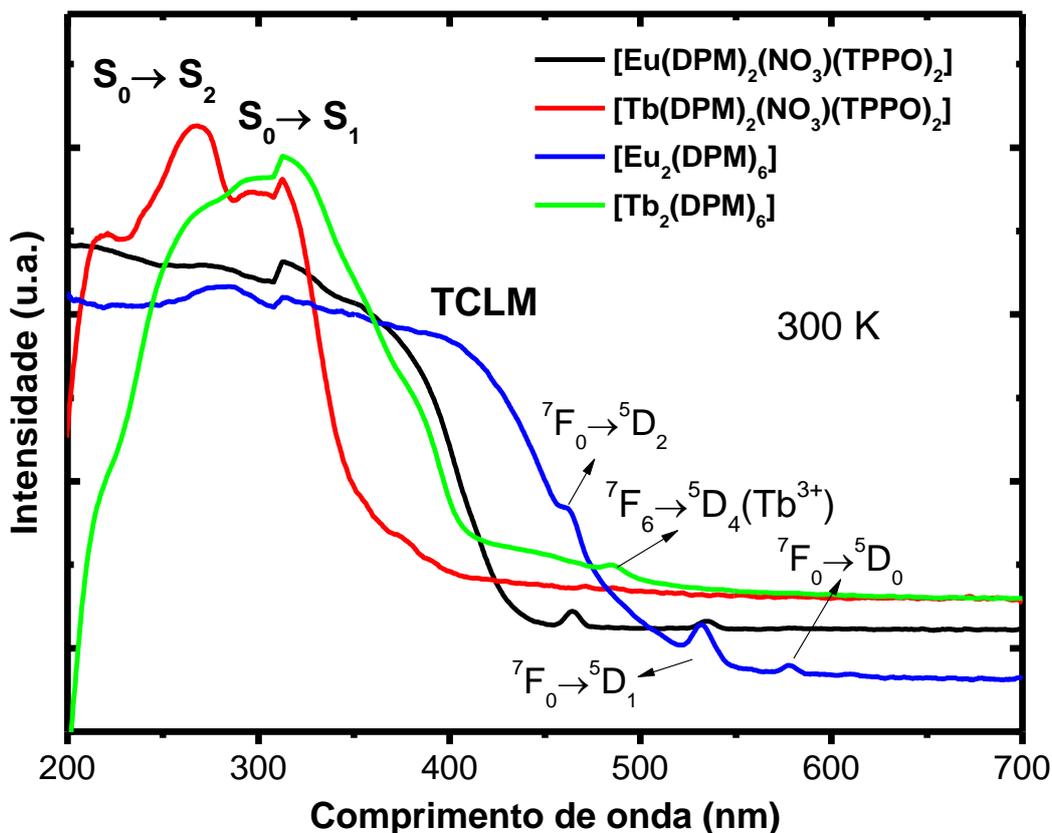


Figura 4.12 - Espectros de reflectância difusa dos complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ (Ln : Eu^{3+} e Tb^{3+}), registrados no estado sólido.

Os espectros de reflectância dos complexos de Gd^{3+} (Figura 4.12 a Figura 4.13) apresentam perfis bastante semelhantes aos seus correspondentes compostos de Tb^{3+} , evidenciando que não ocorrem mudanças significativas nas propriedades eletrônicas dos ligantes com a variação do íon entre Gd^{3+} e Tb^{3+} .

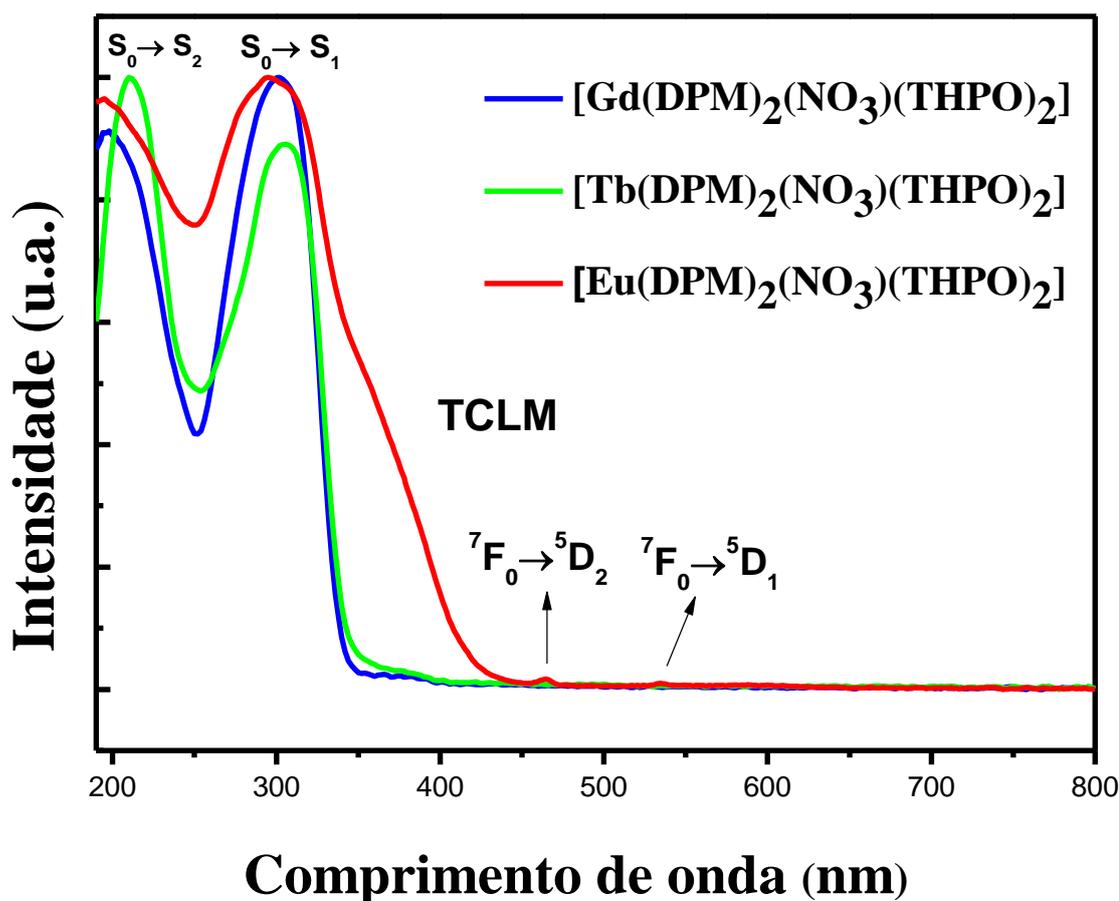


Figura 4.13 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[Ln(DPM)_2(NO_3)(THPO)_2]$ obtidos em estado sólido.

Os espectros de reflectância difusa foram também registrados para os complexos contendo os ligantes fosfinóxidos $[Eu(TPPO)_3(NO_3)_3]$ e $[Eu(THPO)_3(NO_3)_3]$, no sentido de se investigar o comportamento na transferência de carga ligante-metal oriundos desses ligante quando comparado com o ligante DPM. É importante ressaltar que Faustino e colaboradores^[18] demonstraram que o composto do íon Eu^{3+} com o ligante TPPO formam menor quantidade de positrônio, sendo esse resultado associado à formação de um estado de

transferência de carga Eu^{3+} -TPPO de energia baixa. Como pode ser observado, os espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Eu}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ (**Figura 4.14** e **Figura 4.15**) apresentam um perfil levemente diferentes daqueles para os respectivos complexos dos íons Gd^{3+} e Tb^{3+} . Neste caso, observando-se ombros ligeiramente deslocados para menores energias nos compostos do íon Eu^{3+} , indicando a presença de estado TCLM no composto. No entanto, quando comparado com o ligante DPM, as principais diferenças espectrais se encontram em regiões de maiores energias, evidenciando as maiores energias dos estados de transferência de carga Eu-ligantes fosfinóxidos.

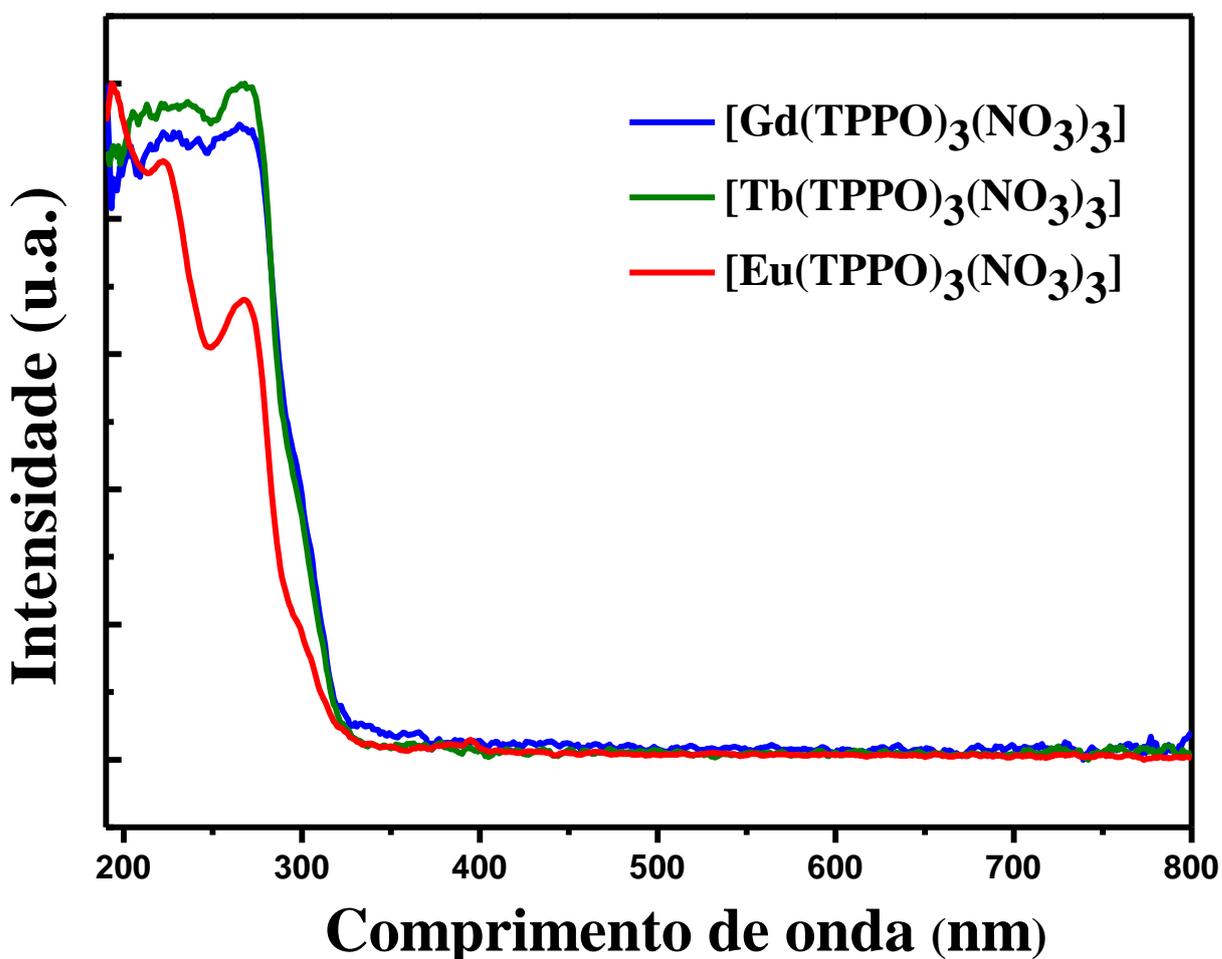


Figura 4.14 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ obtidos em estado sólido.

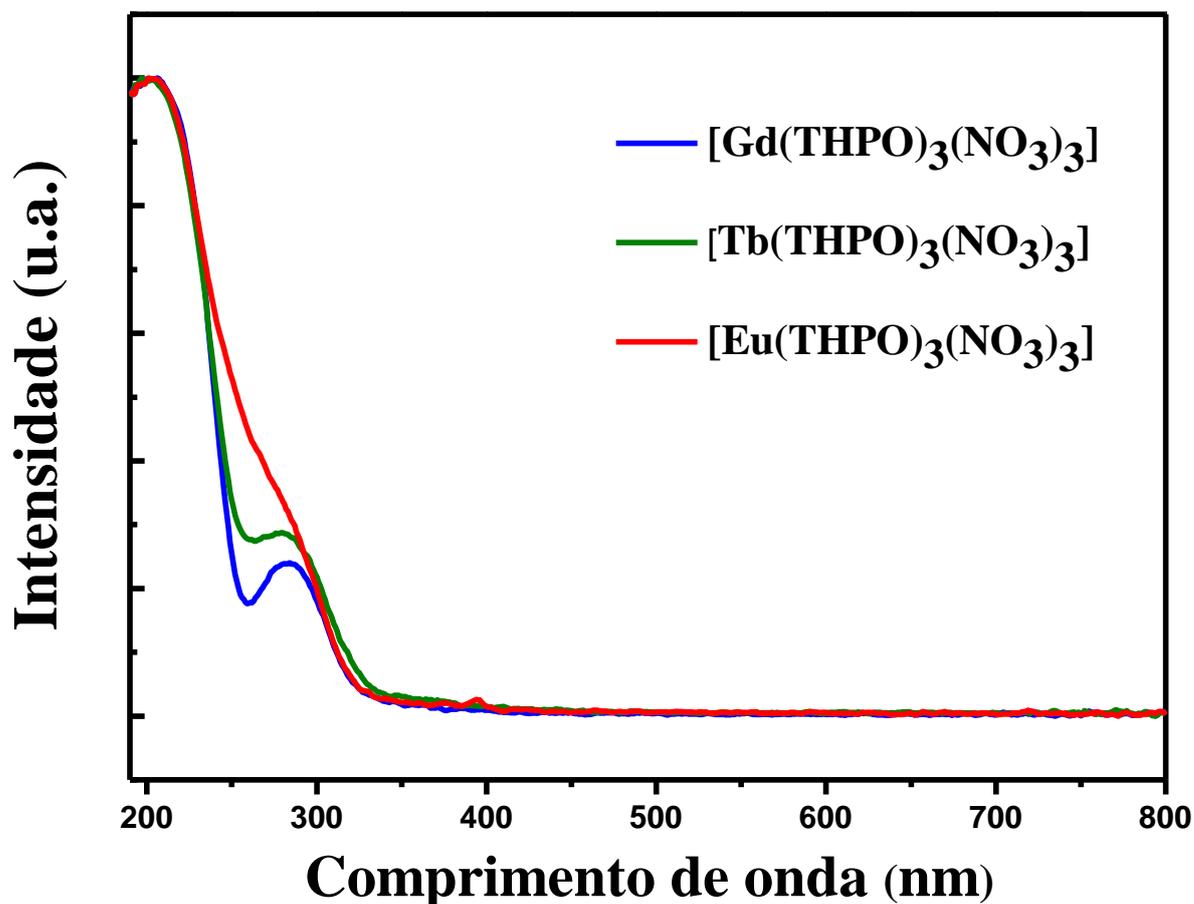


Figura 4.15 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo Ln(THPO)₃(NO₃)₃ obtidos em estado sólido.

4.6.2. Estudo espectroscópico de luminescência dos complexos de Eu³⁺ e Tb³⁺

4.6.2.1. Espectros de Excitação

A partir dos espectros de excitação dos compostos de coordenação de íons lantanídeos pode-se obter informações importantes para a compreensão dos processos de sensibilização da luminescência, pois nestes espectros são observadas apenas as

transições que contribuem para o povoamento do nível cuja emissão está sendo monitorada.^[19] No caso dos complexos $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$, com $\text{L} = \text{TPPO}$ e THPO , foram registrados espectros de luminescência (excitação e emissão) apenas em temperatura ambiente. No entanto, para os complexos com $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, os dados experimentais foram obtidos nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido.

No presente trabalho, tem-se como um dos objetivos investigar tanto as propriedades dos compostos nas formas monoméricas $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, quanto compará-las com aquelas dos complexos diméricos $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$.

No espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ (**Figura 4.16**), registrado a temperatura ambiente com emissão monitorada na transição de hipersensibilidade $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, em aproximadamente 612 nm, observam-se bandas de absorção estreitas características das seguintes transições do íon Eu^{3+} : $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (578,0 nm), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (533,8nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (524,6nm), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (485,6nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (463,2nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (415,0nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ (382,2nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$, $^5\text{G}_4$, $^5\text{G}_6$ e (372,6nm). A presença destas transições com altas intensidades quando comparadas com as bandas atribuídas às transições intraligante $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_{1,2}$ evidenciam efeitos supressores de energia intramolecular ligante-metal. Além disso, as transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} , $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ and $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, que geralmente encontram-se entre as transições intraconfiguracionais de intensidades mais altas nos compostos deste centro metálico, exibem intensidades relativamente fracas, indicando que o ligante DPM, neste composto, contribui para a formação de um estado supressor de transferência de carga ligante-metal de energia localizada próxima à região espectral daquelas transições intraconfiguracionais. Sendo assim, o nível emissor $^5\text{D}_0$ não é povoado de forma eficiente a partir da excitação em comprimentos de onda acima de 394 nm, **Figura 4.16 a**. Já no espectro de excitação registrado em temperatura de nitrogênio líquido (77 K), **Figura 4.16 a**, observa-se um aumento significativo das transições intraconfiguracionais $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ and $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, além do surgimento de uma banda de absorção larga, apesar de apresentar baixa intensidade, no intervalo espectral de 320 a 400 nm, sendo está última atribuída ao estado transferência de carga ligante-metal TCLM. Esses resultados estão concordantes com a posição do estado de TCLM previamente definida a partir dos dados registrados à temperatura ambiente.

No espectro do complexo $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$, **Figura 4.16 a**, o aumento das intensidades de absorção relacionadas às transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ também é observado, para o espectro

em temperatura de nitrogênio líquido, estando de acordo com o mostrado por Berry.^[12] Assim como no caso do complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, este comportamento espectroscópico sugere uma diminuição nos processos de desativação do nível $^5\text{D}_3$ and $^5\text{L}_6$ excitado, a uma temperatura inferior. No entanto, quando os espectros de excitação dos compostos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ são comparados, observa-se que o aumento nas intensidades das transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ é significativamente maior no complexo monomérico, sugerindo que o povoamento do principal nível emissor do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$) é mais eficiente no complexo monomérico bis-dpm que no dimérico. Este resultado indica que há um aumento expressivo na energia do estado de TCLM para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, quando comparado com o complexo dimérico.

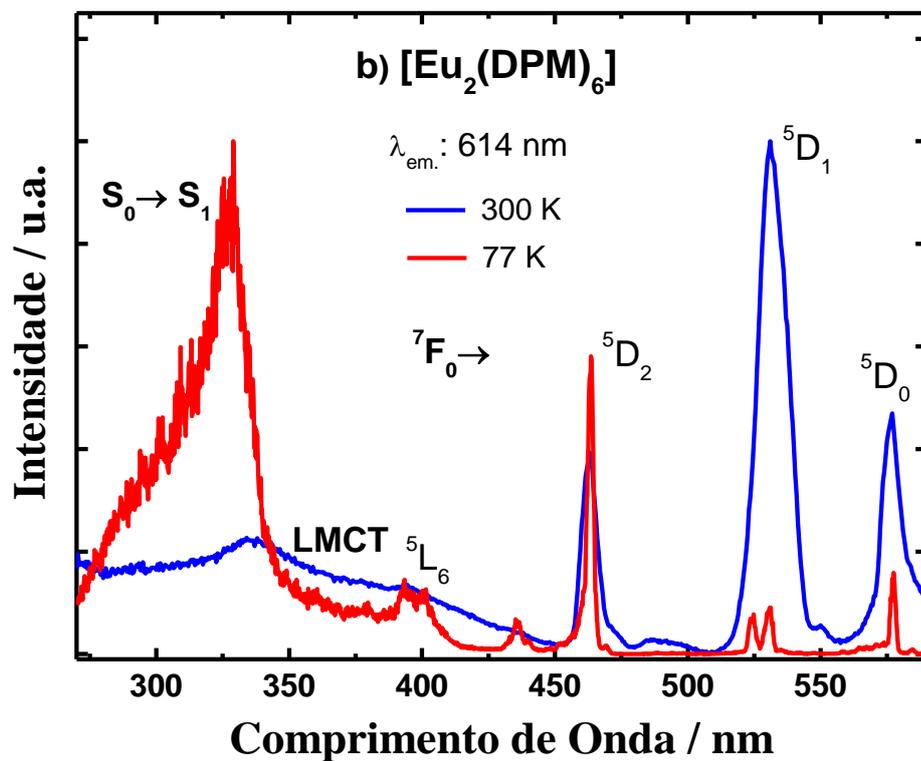
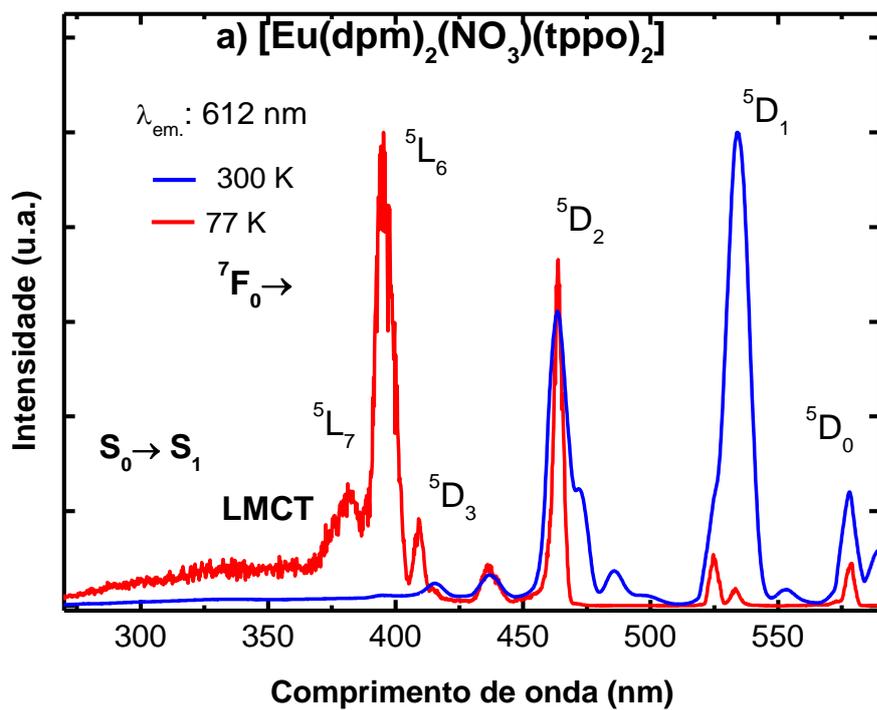


Figura 4.16 - Espectro de excitação dos complexos a) $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e b) $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ no estado sólido registrados em temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido com emissão controlada a partir da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em torno de 612 nm.

Na **Figura 4.17**, são apresentados os espectros de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ registrados nas temperaturas ambiente (300 K) e de nitrogênio líquido (77K), com emissão monitorada a partir da transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (545nm). Nestes, são observadas bandas de absorção de alta intensidade na região de 270-350 nm, as quais são atribuídas à transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$. Desta forma, pode-se sugerir que o ligante DPM atua de forma eficiente como sensibilizador da luminescência para o íon Tb^{3+} neste composto. O espectro também apresenta duas bandas de absorção estreitas em aproximadamente 370 e 468 nm atribuídas às transições ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ e ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} , respectivamente. Não se observa diferença significativa entre os espectros de $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ registrados nas temperaturas de nitrogênio líquido e ambiente, **Figura 4.17**, indicando que a transferência de energia intramolecular Ligante $\rightarrow \text{Tb}^{3+}$ ocorre através de mecanismos semelhantes em ambas as temperaturas. Isto se deve ao fato de que o estado TCLM de ligantes orgânicos para o íon Tb^{3+} se encontra em energias mais elevadas, não podendo atuar como supressor da luminescência neste composto de coordenação.

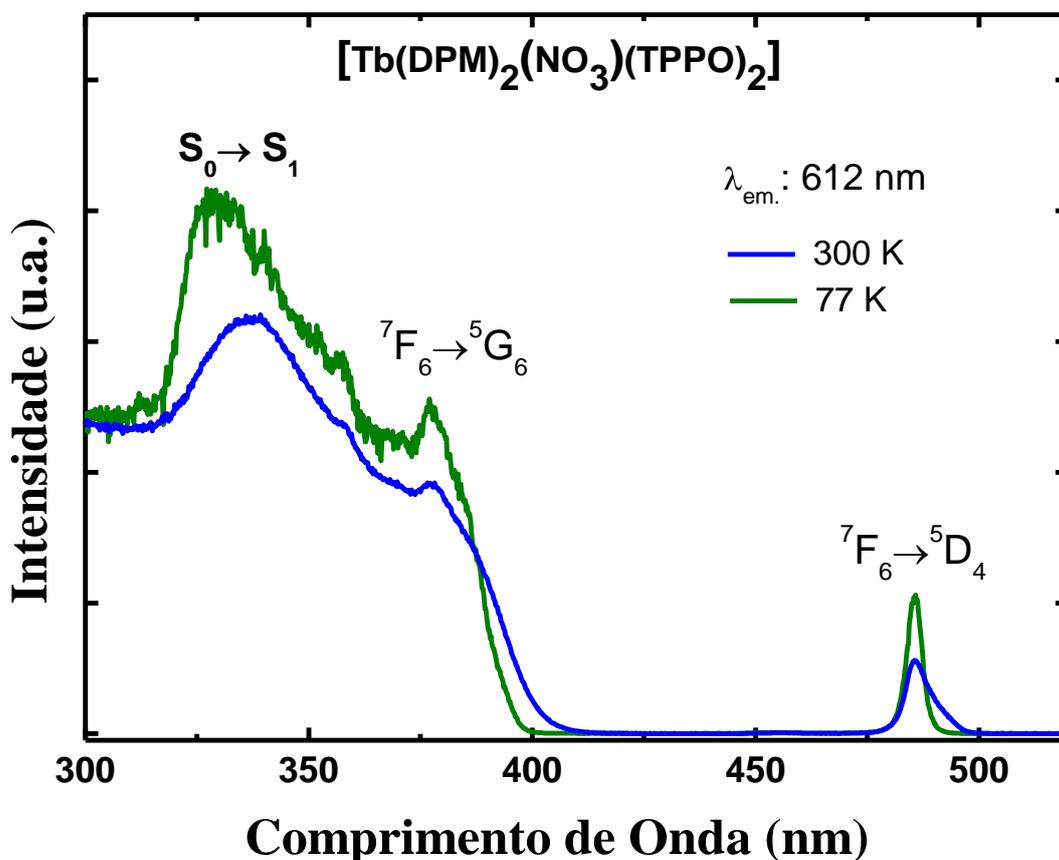


Figura 4.17 - Espectros de excitação do monômero $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ no estado sólido registrado a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, com emissão monitorada na transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ em torno de 545nm.

Na ausência de informações estruturais experimentais, o comportamento mononuclear dos complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ foi investigado de forma indireta, utilizando a técnica de luminescência. Para tanto, foram registrados os espectros de luminescência desses complexos e da solução sólida dos complexos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$. É importante ressaltar que o íon Tb^{3+} possui uma estrutura eletrônica em que os níveis de energia intraconfiguracionais oriundos dos termos ^5D possuem energias superiores aos respectivos níveis do íon Eu^{3+} , **Figura 4.18**. Desta forma, caso esses íons se encontrem próximos, em distâncias inferiores a $5,0 \text{ \AA}$, pode ocorrer uma transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ muito eficiente. Esse processo de transferência de energia interiônica é muito comum em polímeros de coordenação e em matrizes inorgânicas ^[20].

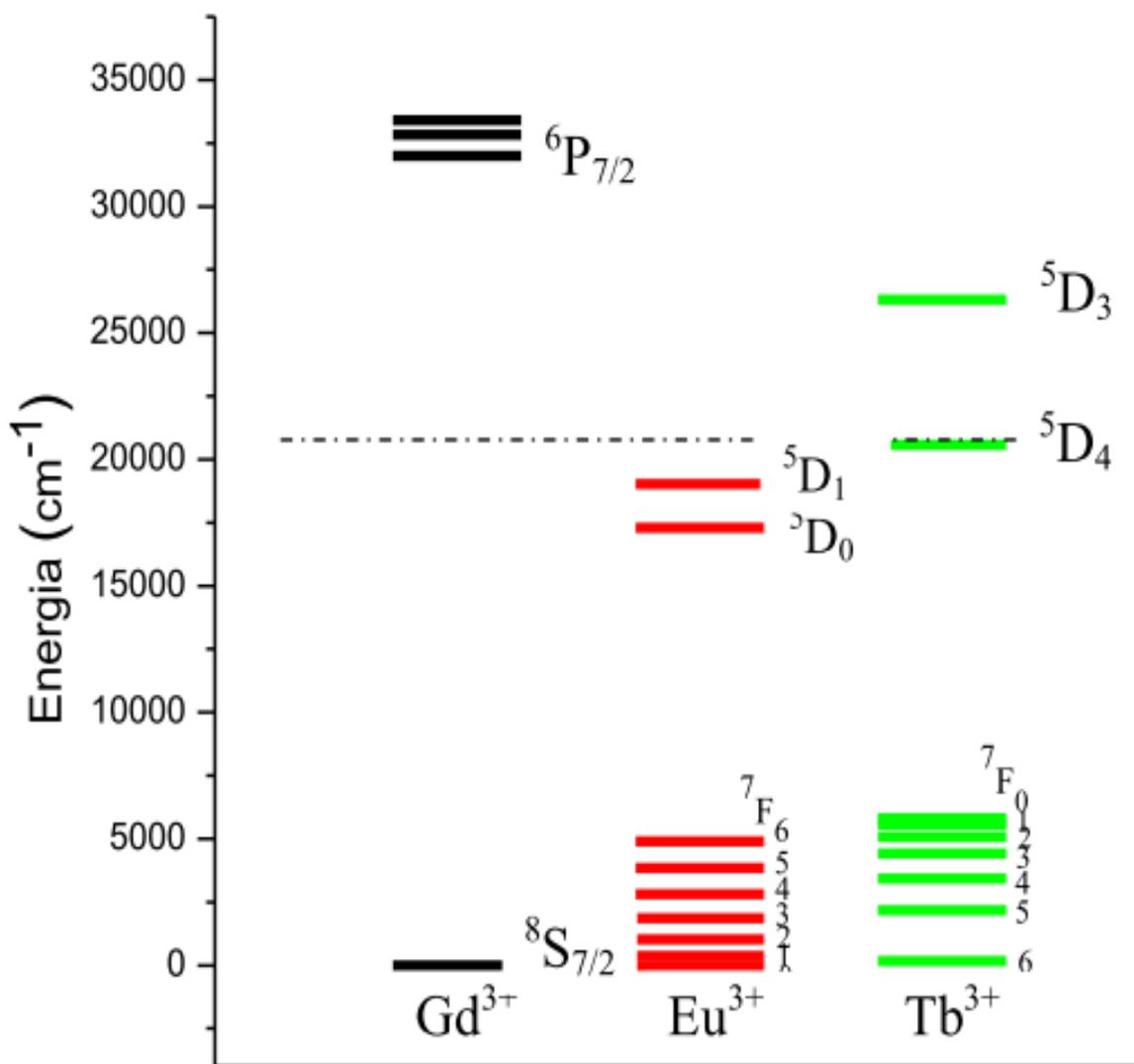


Figura 4.18 - Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons Gd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Os espectros de excitação do sistema $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ registrados à temperatura de nitrogênio líquido, com emissões monitoradas na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm) dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente, encontram-se apresentados na, **Figura 4.19**. A ausência de bandas oriundas das transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} no espectro do íon Eu^{3+} sugere que os complexos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ comportam-se como entidades moleculares monoméricas simples. Esses resultados diferem daqueles reportados por Faustino e colaboradores^[19] para experimentos similares da solução sólida dos sistemas $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$, em que foram observadas transferências de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

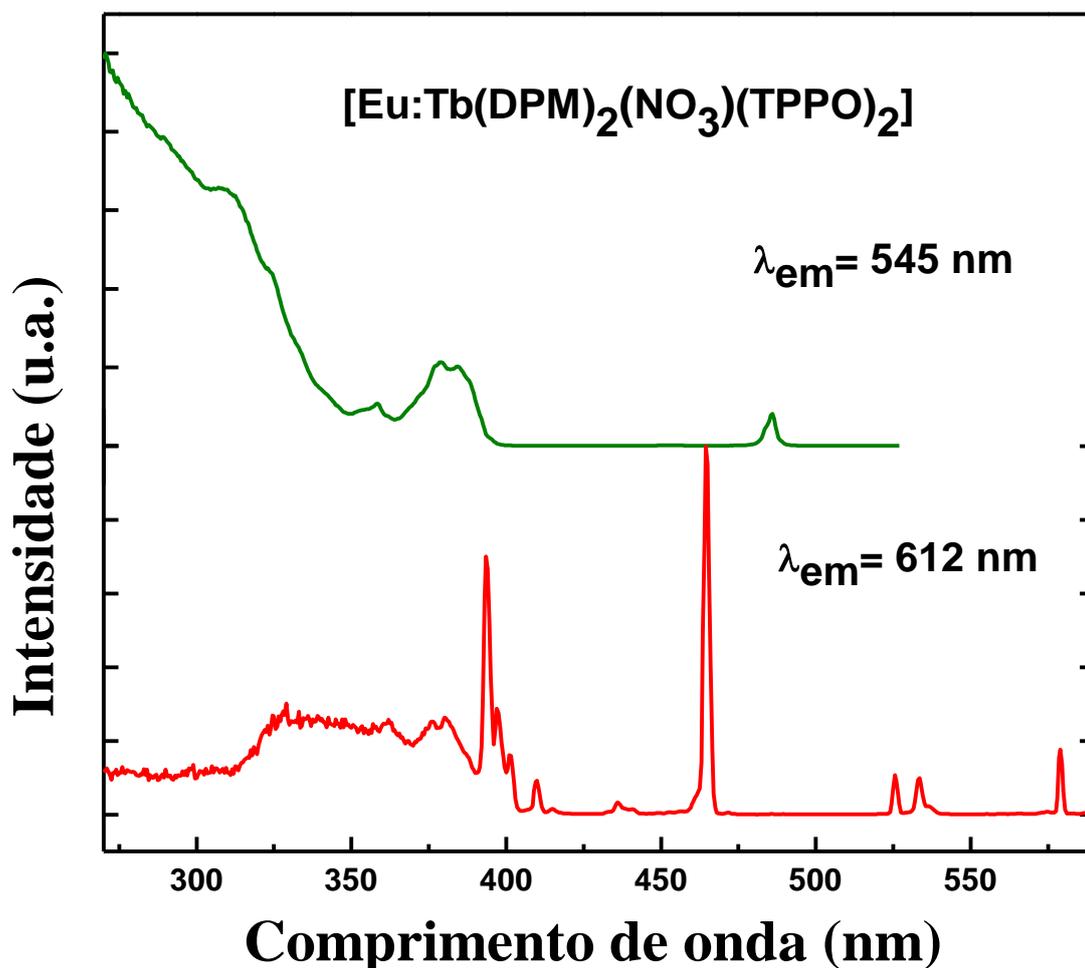


Figura 4.19 - Espectros de excitação de $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ no estado sólido registrados a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, com emissão monitorada na transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}).

A **Figura 4.20**, apresenta os espectros de excitação dos complexos de fórmula $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$ com $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$ e Eu^{3+} . No composto de Eu^{3+} , a ausência de bandas largas na região de 350 e 400 nm (transições $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ e $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$, respectivamente), evidencia uma ineficiência na transferência de energia intramolecular ligante-metal. No entanto, no espectro do complexo de Tb^{3+} apresenta perfil característico de complexos com ligantes que atuam como boas antenas, povoando eficientemente os níveis emissores $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} .

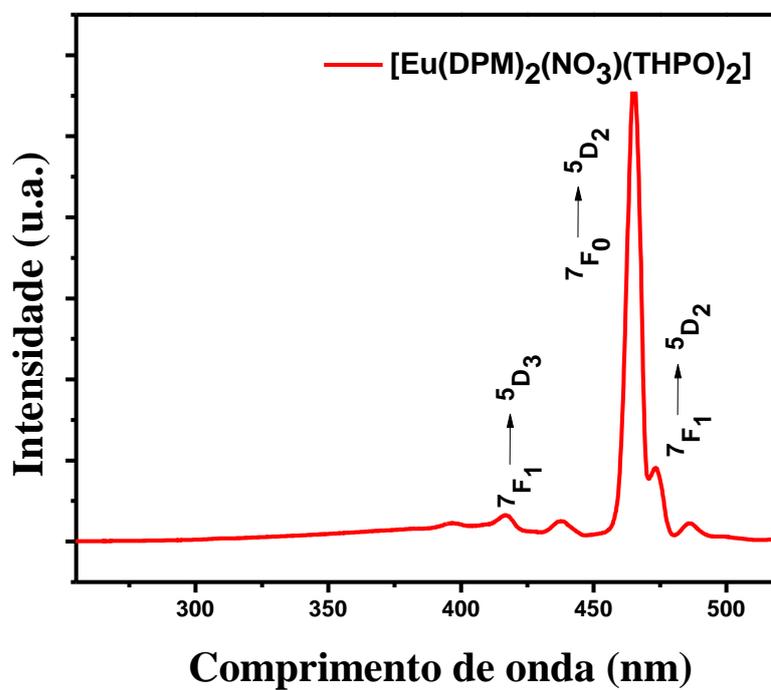
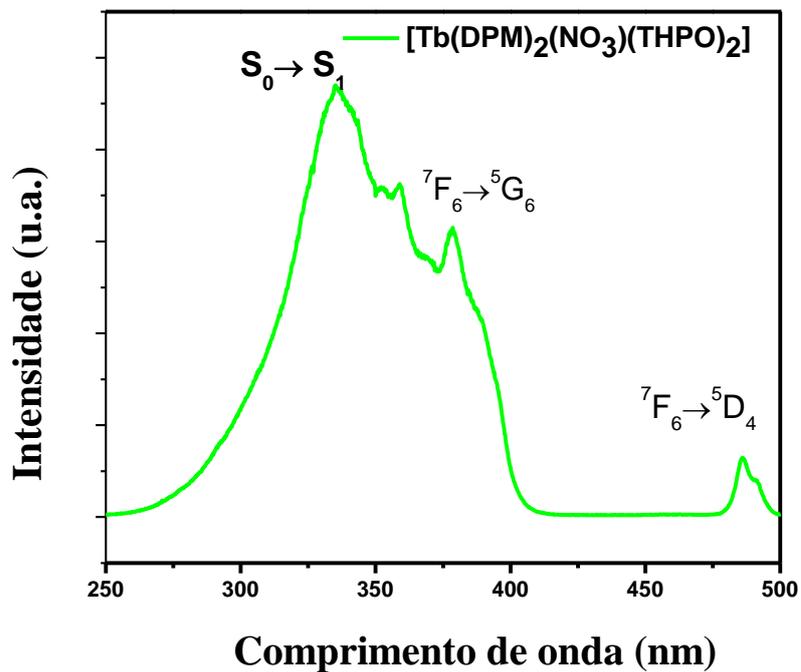


Figura 4.20 - Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, registrado à temperatura de ambiente, com emissão monitorada nas transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (545nm) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (612nm), respectivamente.

Os espectros de excitação dos complexos $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$, com $\text{L} = \text{TPPO}$ e THPO , **Figura 4.21** e **Figura 4.22**, foram registrados com emissão monitorada em 612 nm e 545 nm, correspondentes às transições hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente. Na **Figura 4.21**, são apresentados os espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Eu}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, os quais são caracterizados por bandas finas associadas às transições intraconfiguracionais dos níveis $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_1$ para os níveis excitados $^{2\text{S}+1}\text{L}_\text{J}$ do centro metálico. No entanto, não são observadas bandas largas relacionadas às transições $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ ($\approx 350\text{nm}$) e $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ ($\approx 400\text{nm}$), referentes à transferência de energia ligante-metal, evidenciando que os ligantes fosfinóxidos atuam como ligantes ineficientes na transferência de energia intramolecular ligante-metal. Esse comportamento deve-se a duas propriedades distintas: i) Esta classe de ligantes possui os primeiros estados excitados com energias relativamente altas, como observado nos espectros de reflectância (**Figura 4.14** e **Figura 4.15**) localizadas em regiões com alta densidade de estados do centro metálico e ii) a ausência de grupos cromóforos com alta absorptividade molar ou, no caso do TPPO, uma grande distância entre grupos cromóforos fenílicos e o centro metálico.

Um comportamento similar é observado para os compostos de Tb^{3+} (**Figura 4.22**), sendo as bandas finas características das transições intraconfiguracionais dos níveis $^7\text{F}_6$ para os níveis excitados $^{2\text{S}+1}\text{L}_\text{J}$ do íon Tb^{3+} .

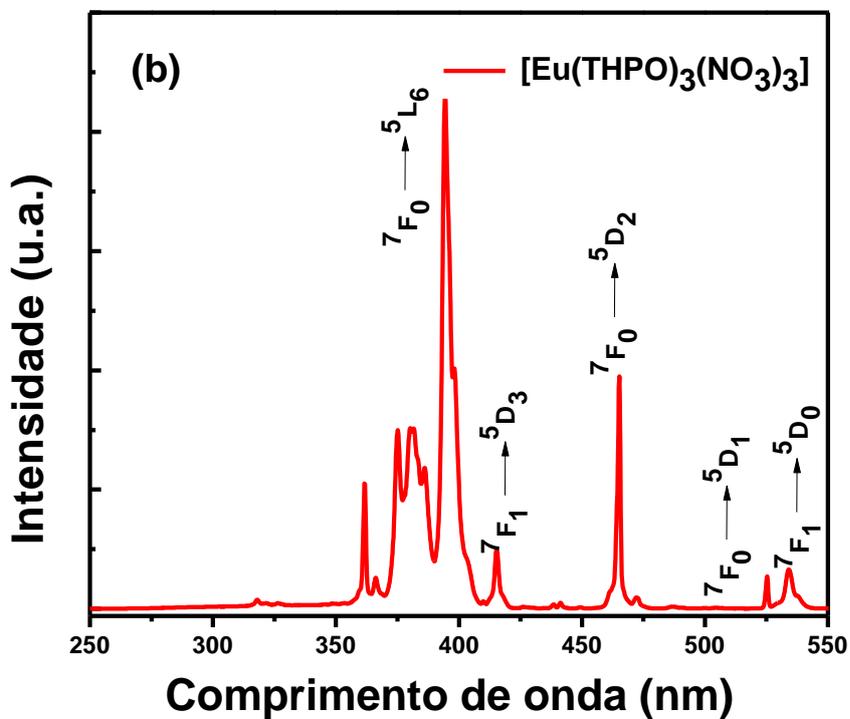
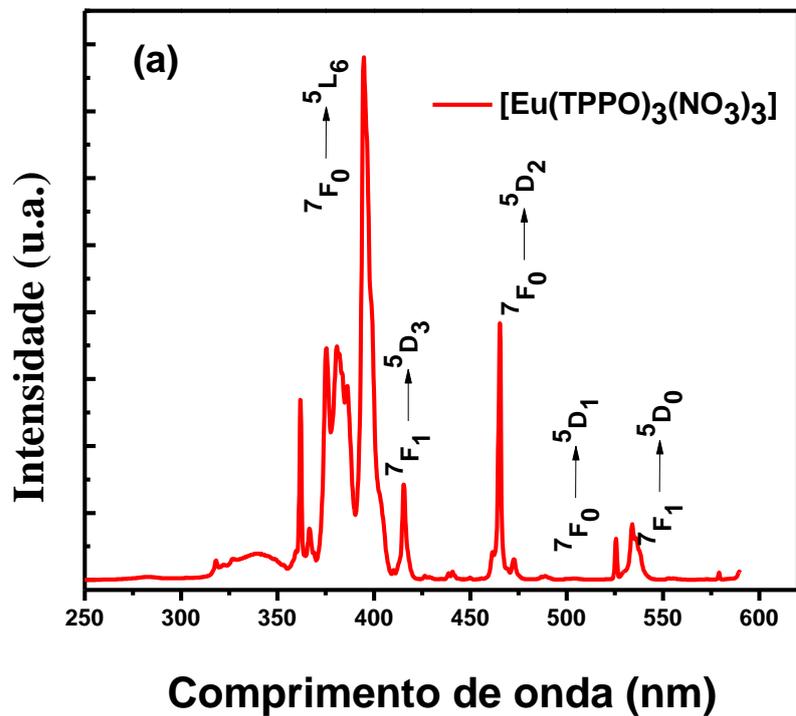


Figura 4.21 - Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos (a) $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_3]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{THPO})_3]$, registrados à temperatura de 300 K, com emissão monitorada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612nm).

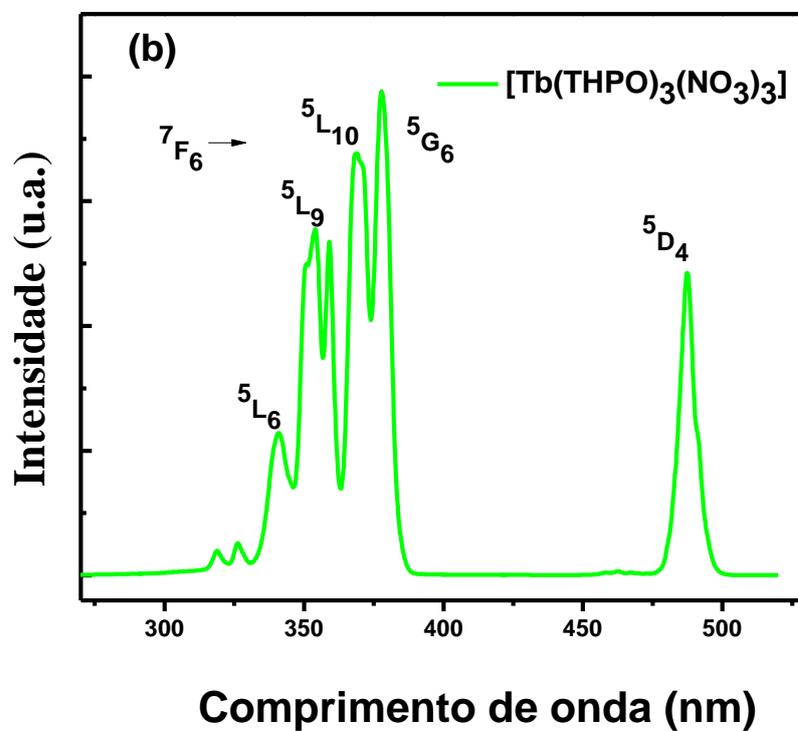
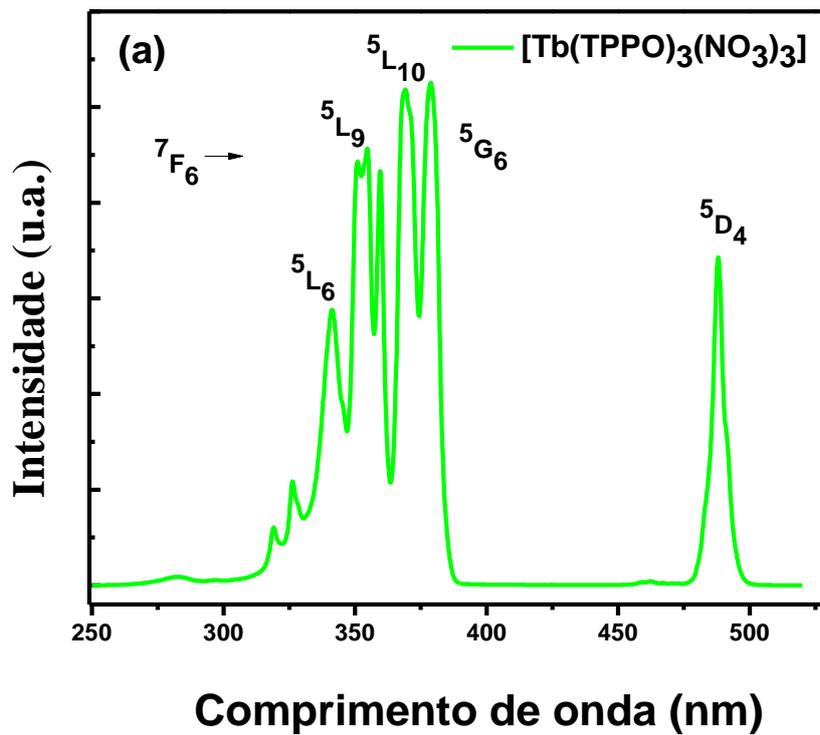


Figura 4.22 - Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos (a) $[Tb(NO_3)_3(TPPO)_3]$ e (b) $[Tb(NO_3)_3(THPO)_3]$, registrados à temperatura de 300 K, com emissão monitorada na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545nm).

4.6.2.2. Espectros de Emissão

Os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} com os ligantes fosfinóxidos TPPO e THPO foram registrados a temperatura ambiente, exceto para os complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ cujos espectros de emissão foram também registrados na temperatura do nitrogênio líquido. Neste último caso, os espectros em ambas as temperaturas apresentaram perfis similares. Portanto, serão apresentados somente os espectros registrados na menor temperatura devido às suas melhores resoluções espectrais.

O espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, obtido no intervalo de 420 a 720 nm com emissão monitorada na transição intraligante $S_0 \rightarrow S_1$, **Figura 4.23**, revela bandas estreitas de emissão, atribuídas às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, para 7F_0 (578 nm), 7F_1 (591 nm), 7F_2 (612 nm), 7F_3 (635 nm) e 7F_4 (669 nm). O número de componentes Stark ($2J+1$) para estas transições demonstra que o íon Eu^{3+} ocupa um sítio de baixa simetria C_n , C_{nv} ou C_s . Este comportamento fotoluminescente é consistente com o poliedro de coordenação distorcido da estrutura molecular teórica, otimizada usando-se o método Sparkle/RM1 (**Figura 4.10**). De uma maneira similar, o espectro de emissão dos complexos de Tb^{3+} exibem apenas transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (**Figura 4.23** e **Figura 4.24**), tais como 7F_6 (485nm), 7F_5 (545nm), 7F_4 (584nm), 7F_3 (622nm), 7F_2 (653nm), 7F_1 (670nm), e 7F_0 (682nm). A banda de emissão mais proeminente é aquela atribuída à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

O espectro de emissão da mistura $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ também foi registrado à temperatura de nitrogênio líquido, em solução sólida, com excitação seletiva nas transições intraligante $S_0 \rightarrow S_1$ (320 nm) e nas transições intraconfiguracionais $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (464 nm) do íon Eu^{3+} e $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (486 nm) do íon Tb^{3+} , **Figura 4.23**. Observa-se que sob excitação na transição $S_0 \rightarrow S_1$, o espectro de emissão exibe bandas referentes às transições intraconfiguracionais de ambos os centros metálicos, sendo as bandas oriundas do íon Tb^{3+} aquelas que apresentam maiores intensidades de emissão. Isso ocorre como o resultado de uma transferência de energia mais eficiente do ligante DPM para este centro metálico. Além disso, o estado de TCLM suprime a luminescência do íon Eu^{3+} . Por outro lado, quando a excitação é realizada seletivamente na transições intraconfiguracionais- $4f^n$, são observadas apenas as bandas características do centro metálico que sofreu excitação. Esse resultado corrobora os dados de excitação previamente apresentados, sugerindo que os compostos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ são monoméricos. Caso contrário, sob excitação seletiva na transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (486 nm) do íon Tb^{3+} , o espectro de emissão deveria também

apresentar as transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} . É importante observar ainda que as bandas no espectro de emissão da solução sólida apresentam perfis espectrais semelhantes aquelas dos complexos monoméricos isolados, evidenciando que a amostra realmente se trata de uma solução sólida, **Figura 4.23**.

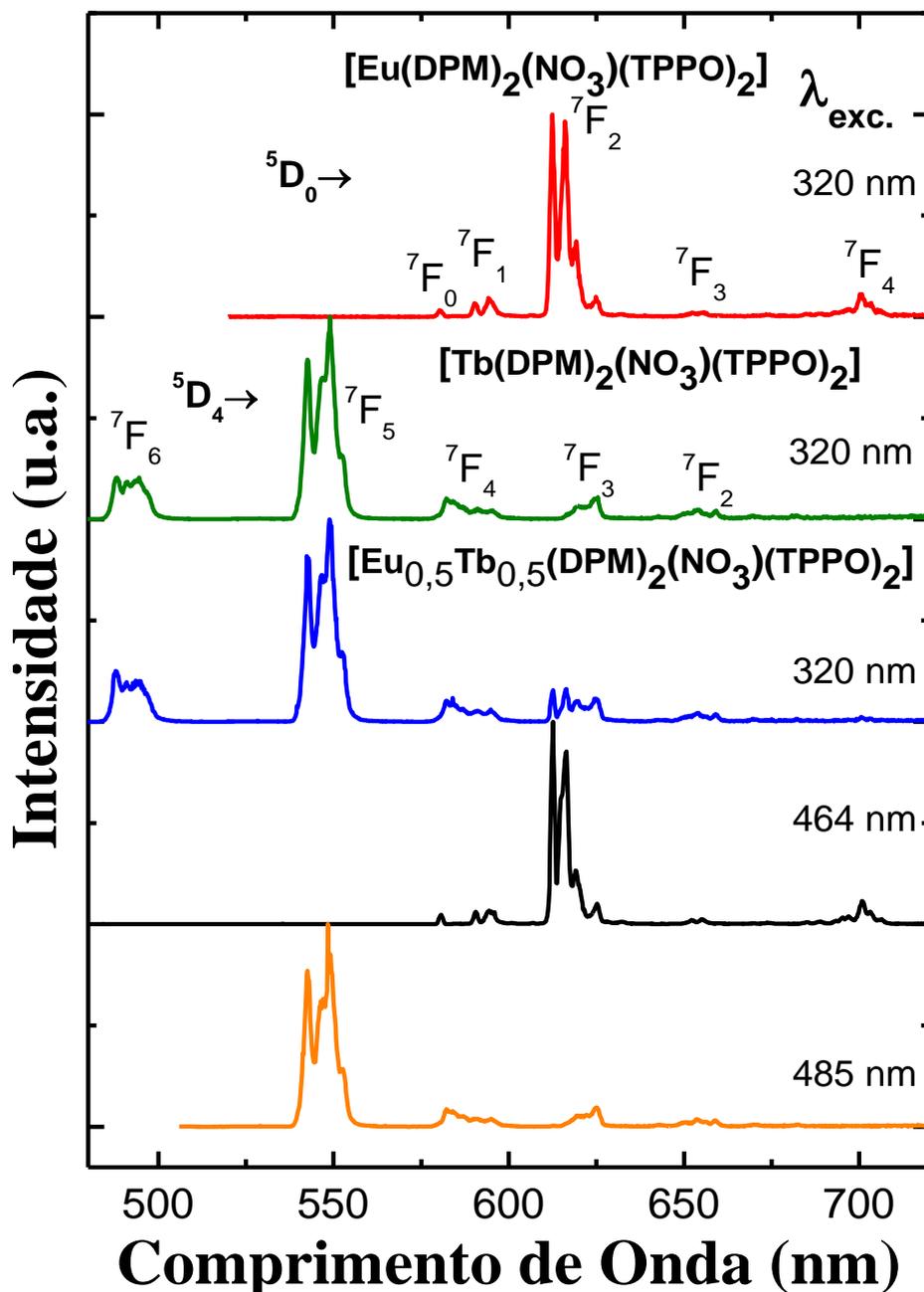


Figura 4.23 - Espectros de emissão dos complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ registrado à temperatura de nitrogênio líquido com excitação monitorada na transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante DPM a 320nm, e de solução sólida de $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ sob excitação monitorada nas transições $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (Tb^{III} , 486 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (Eu^{III} , 464 nm) e $S_0 \rightarrow S_1$ (ligante DPM, 320 nm).

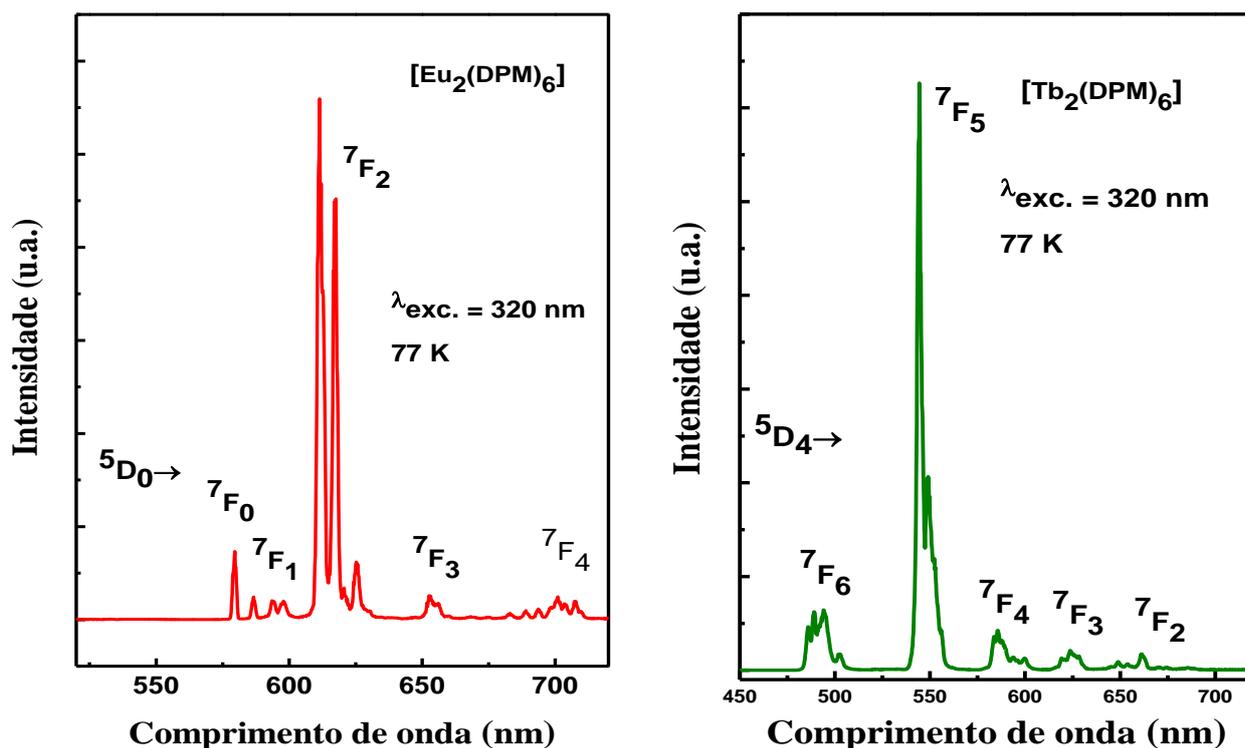


Figura 4.24 - Espectros de emissão dos composto $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Tb}_2(\text{DPM})_6]$ na região de 550-730 nm, registrado em temperatura de nitrogênio líquido (77 K) com excitação em 380 nm ($S_0 \rightarrow S_1$).

A ausência de bandas largas provenientes de emissão dos ligantes (fosforescência), evidencia uma eficiente transferência de energia DPM- Eu^{3+} , ou seja, os níveis excitados dos ligantes transferem energia eficientemente para os níveis excitados do íon Eu^{3+} . Um comportamento similar é observado para os complexos $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, **Figura 4.25** e **Figura 4.26**. Como pode ser observado, estes espectros dos compostos bis-dipivaloilmetanato exibem perfil espectral bastante diferente daqueles associados aos complexos diméricos, sugerindo ambientes químicos significativamente diferentes entre essas duas classes de compostos (como mostram as estruturas na **Figura 4.10**).

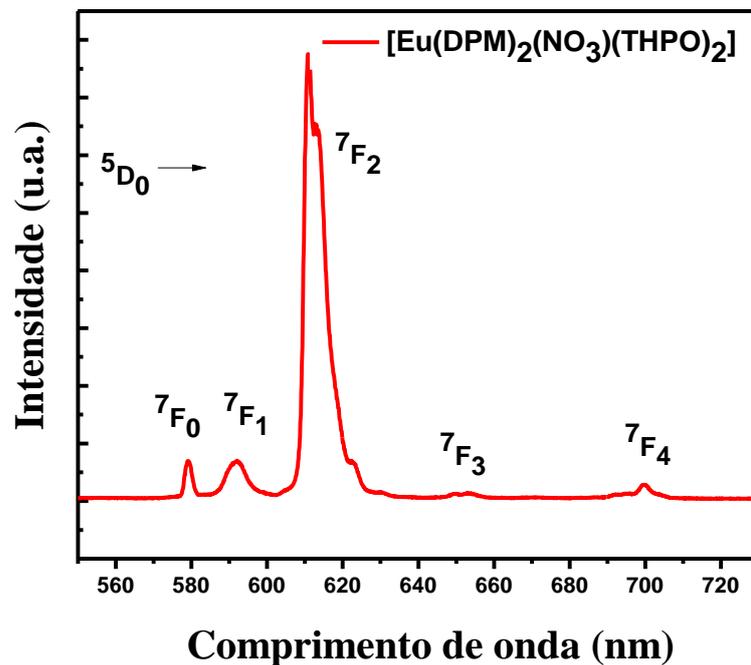


Figura 4.25 - Espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, na região de 550-730 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 465 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$.

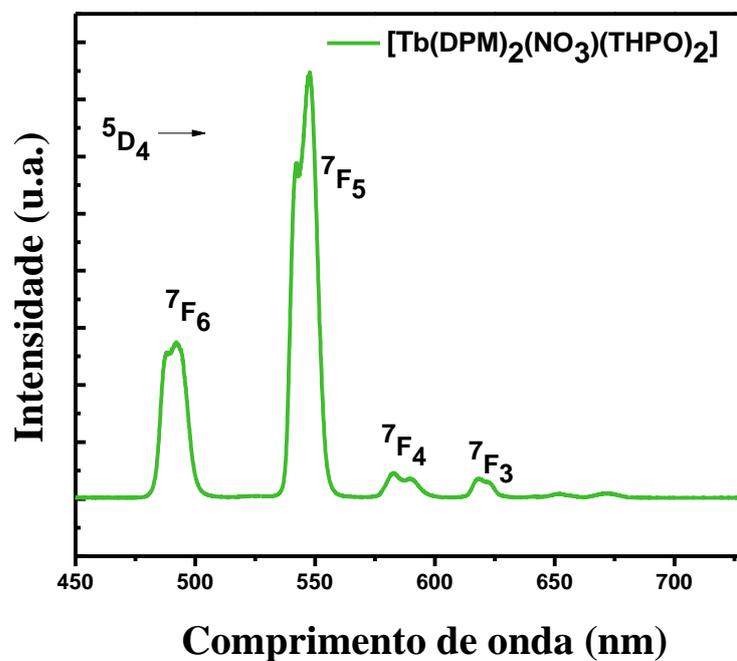


Figura 4.26 - Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, no intervalo de 450 a 730 nm, registrado com excitação no ligante (335 nm) em temperatura ambiente.

Os espectros de emissão dos complexos de fórmula $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$, com $\text{L} = \text{THPO}$ e TPPO , encontram-se apresentados nas **Figura 4.27** a **Figura 4.30**. Assim como os espectros dos compostos com o ligante DPM , esses espectros são também caracterizados pela presença das bandas finas associadas às transições intraconfiguracionais centradas nos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . No caso dos compostos com o íon Eu^{3+} , a presença da banda atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ sugere que o centro metálico encontra-se em um ambiente químico de simetria C_n , C_{nv} , ou C_s . Corroborando com isso, uma análise mais geral das bandas referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, revela que estas bandas apresentam menores desdobramentos que os compostos com o ligante DPM , sugerindo uma maior simetria nos compostos contendo somente os ligantes fosfinóxidos.

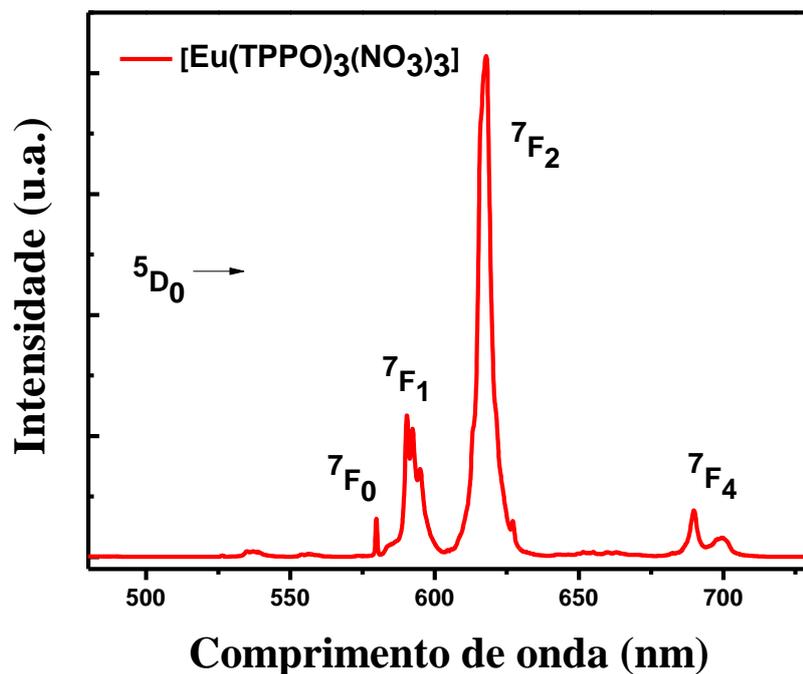


Figura 4.27 - Espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, na região de 550-730 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm.

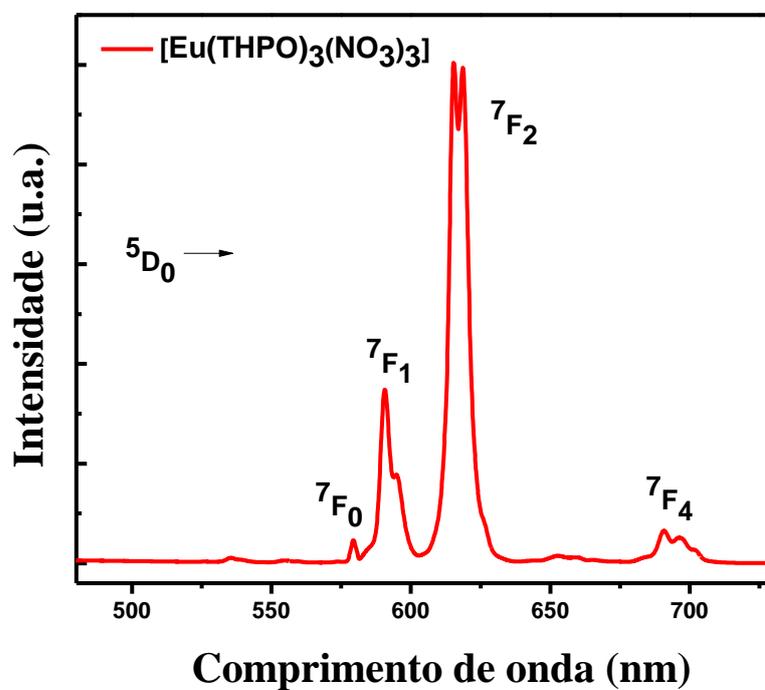


Figura 4.28 - Espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, na região de 550-730 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm.

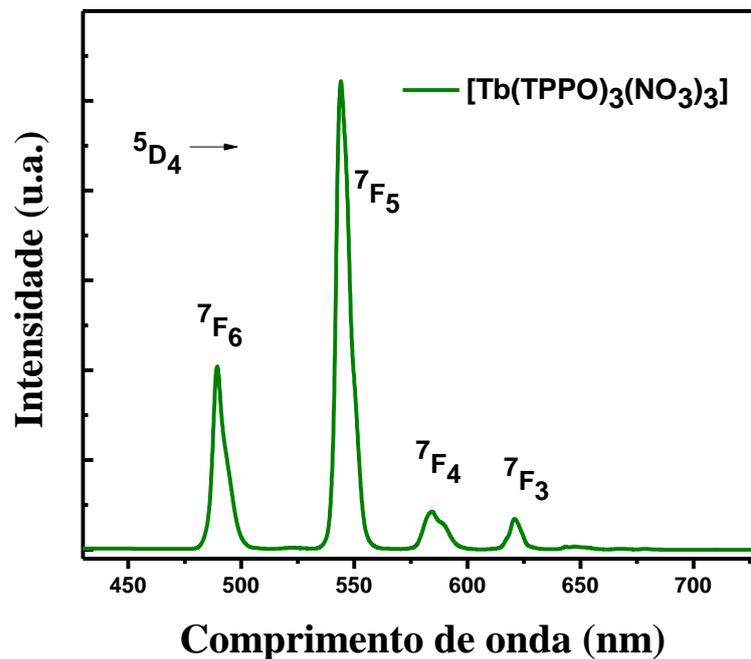


Figura 4.29 - Espectro de emissão do composto de [Tb(NO₃)₃(TPPO)₃] no intervalo de 450 a 730 nm, registrado com excitação na transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ (378 nm) em temperatura ambiente.

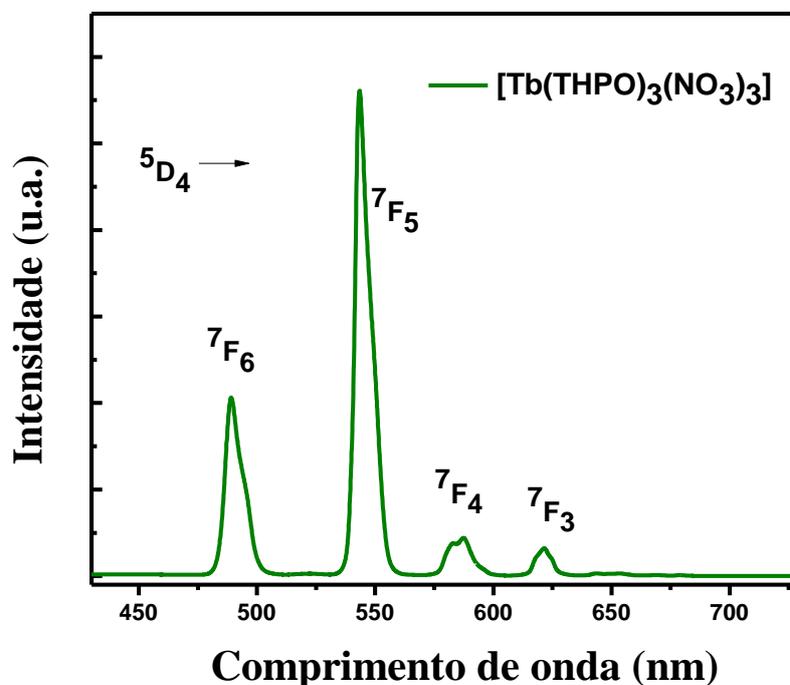


Figura 4.30 - Espectro de emissão do composto de [Tb(NO₃)₃(THPO)₃] no intervalo de 450 a 730 nm, registrado com excitação na transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ (378 nm) em temperatura ambiente.

4.6.3. Curvas de decaimento e parâmetros de intensidade

As curvas de decaimento de luminescência (**Figura 4.31** e **Figura 4.32**) dos complexos sintetizados foram registradas à temperatura ambiente, com excitação em 394 nm e emissão monitorada nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) para os complexos do íons Eu^{3+} , para os complexos do íon Tb^{3+} , a excitação foi realizada em em 350 nm e monitorada na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm). Na **Figura 4.31** observa-se que os compostos bis-DPM com o íon Eu^{3+} apresentam tempos de vida de luminescência consideravelmente baixos e bastante semelhantes, **Tabela 4.5**, sendo estes baixos valores independentes do ligante fosfinóxido, o que sugere que a supressão da luminescência, nestes compostos, se deva ao despovoamento dos estados excitados do ligante DPM via um estado TCLM de baixa energia gerado pelo próprio DPM.

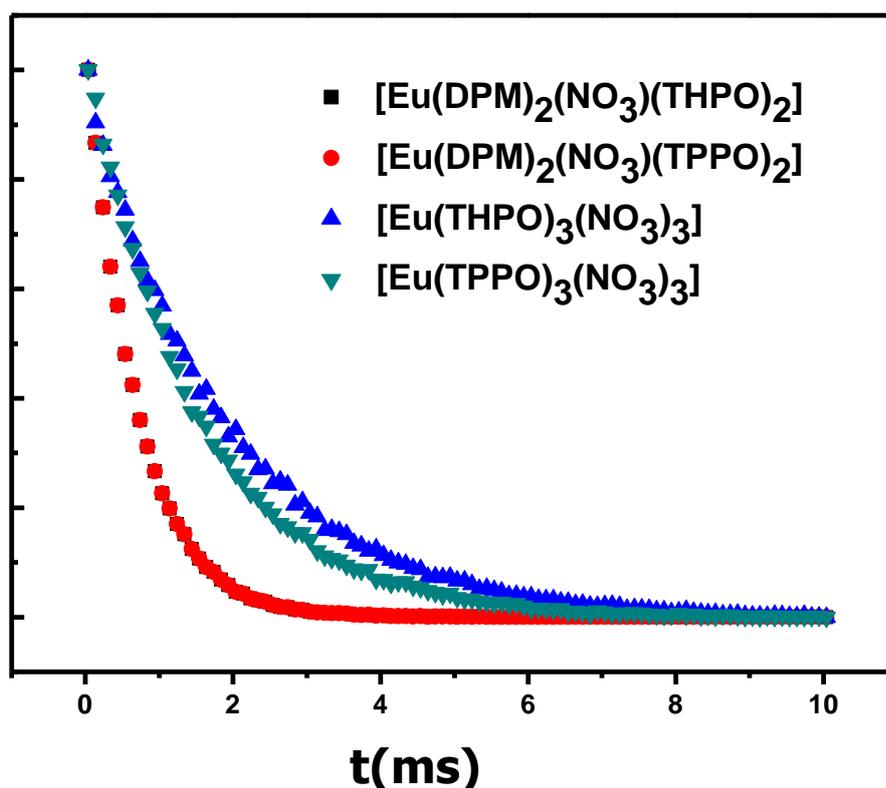


Figura 4.31 - Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu^{3+} , com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, e excitação em 394 nm, exceto para o complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{THPO})_3]$ que foi excitado em 465 nm.

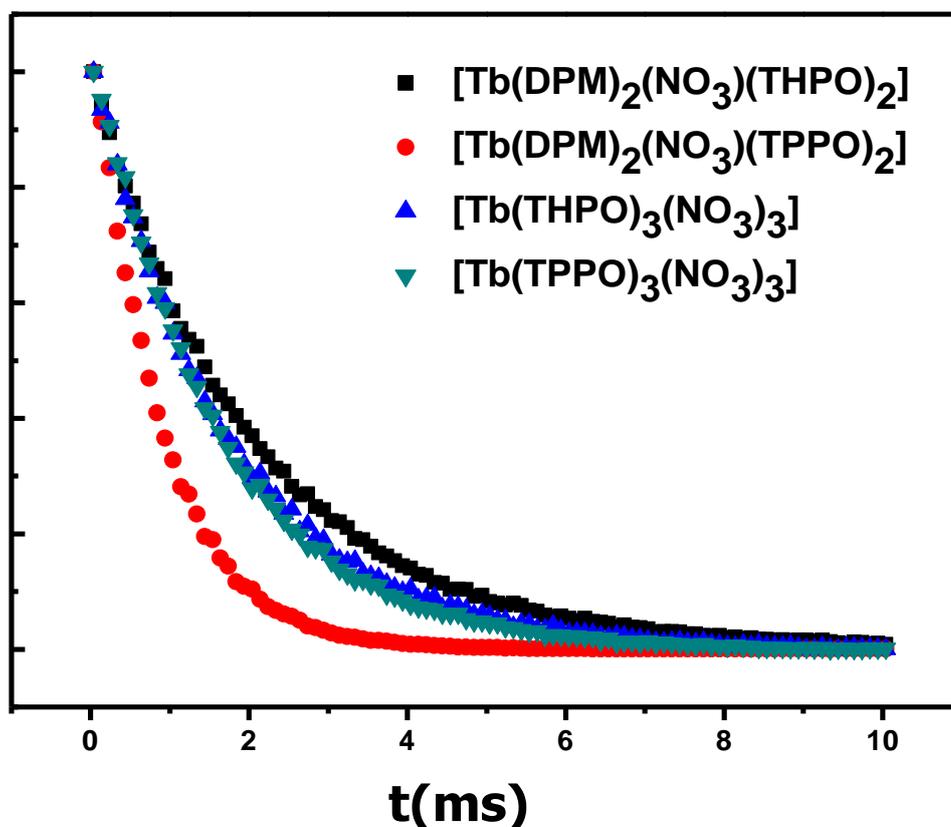


Figura 4.32 - Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Tb(III), com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, e excitação em 350 nm para os complexos do tipo $[Tb(DPM)_2(NO_3)(L)_2]$ e em 378 nm para os complexos do tipo $[Ln(NO_3)_3(L)_3]$.

A partir do ajuste das curvas de decaimento de luminescência a função mono-exponencial, foram obtidos os valores do tempo de vida (τ) do nível de emissão 5D_0 dos compostos, apresentados na **Tabela 4.5**. Os valores altos de tempo de vida do nível emissor 5D_0 nos compostos de fórmulas $[Ln(NO_3)_3(TPPO)_3]$ e $[Ln(NO_3)_3(THPO)_3]$ com $Ln = Eu^{3+}$ e Tb^{3+} , **Tabela 4.5**, indicam a ausência de canais supressores de luminescência. Esses resultados estão em concordância com os dados de análises elementar, TG e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, os quais evidenciam que não existem moléculas de água coordenadas ao centro metálico. Além disso, esses dados evidenciam a alta energia do estado de transferência de carga ligante-metal, o qual não atua como supressor da luminescência do

íon Eu^{3+} , em concordância também com o observado nos seus espectros de excitação (**Figura 4.21**).

A partir dos espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} (**Figura 4.23** a **Figura 4.25**, **Figura 4.27** e **Figura 4.28**) e aplicando os cálculos já descritos na metodologia do presente trabalho, com base nas referências,^[21,22,23] os valores de taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), a eficiência da emissão quântica (η), os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda=2$ e 4) foram determinados para estes complexos, e são apresentados na **Tabela 4.5**. Para os complexos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ estes parâmetros foram calculados a partir dos dados espectrais registrados nas temperaturas ambiente (300 K) e de nitrogênio líquido (77 K), **Tabela 4.5**.

O complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ apresenta o menor valor de eficiência quântica (η) em relação aos outros complexos de Eu^{3+} . Enquanto o complexo $[\text{Eu}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ possui maior valor, apresentando menor taxa experimental não-radiativa (A_{nrad}), evidenciado ainda mais a ausência de mecanismos supressores de luminescência neste composto (**Tabela 4.5**).

Tabela 4.5 - Taxas experimentais radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}) e totais (A_{tot}), tempo de vida do nível emissor $^5\text{D}_0$ (τ) e eficiência quântica (η) para os complexos sintetizados, em temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido.

Complexos	τ (ms)	Ω_2 (10^{-20})	Ω_4 (10^{-20})	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	η (%)
* $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	0,65	21	2	702	834	1536	46
# $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	0,73	-	-	780	594	1374	57
* $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$	0,049	41	23	1611	1088	2041	8
# $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$	0,47	-	-	1685	443	2128	79
* $[\text{Eu}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$	1,49	8	5	378	290	668	57
* $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$	0,65	32	6	1114	416	1530	73
* $[\text{Eu}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$	1,86	9	5	407	129	537	76

*Temperatura ambiente

#Temperatura de nitrogênio líquido

Os dados de tempo de vida (τ) do nível emissor $^5\text{D}_0$ do complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, obtidos em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, apresentam valores bastante próximos, 0,651 e 0,729 ms, respectivamente. Desta forma, não há dependência significativa em relação à variação da temperatura. Este fato sugere que neste composto, o estado de TCLM está localizado em energia maior

que no respectivo composto dimérico, e com isso, atua como um canal de despovoamento do nível emissor 5D_0 menos eficiente que no último caso. Além disso, esses valores de tempos de vida no composto $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ não são considerados baixos, sugerindo que a supressão de luminescência neste complexos é dominada pelo despovoamento de níveis de energia excitados do ligante DPM. Resultados similares foram reportados no trabalho de Silva.^[24]

No entanto, para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$, observa-se que o tempo de vida do nível emissor 5D_0 à temperatura ambiente é quase 10 vezes menor que aquele determinado à temperatura de nitrogênio líquido.^[12] Neste caso, o estado de TCLM está localizado próximo do nível 5D_0 ocasionando um processo de supressão da luminescência bastante eficiente. A comparação entre os dados de luminescência mostram evidências de que o estado TCLM suprime os níveis excitados do íon Eu^{3+} .

Diante disso, foi proposto um mecanismo para o decaimento dos níveis excitados do íon Eu^{3+} pela transferência de carga do ligante para o metal no complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, em comparação com o complexo $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$, **Figura 4.33**. O diagrama mostra que no complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ apenas os estados excitados com energias acima do nível emissor 5D_3 podem ser despovoados pelo estado TCLM.

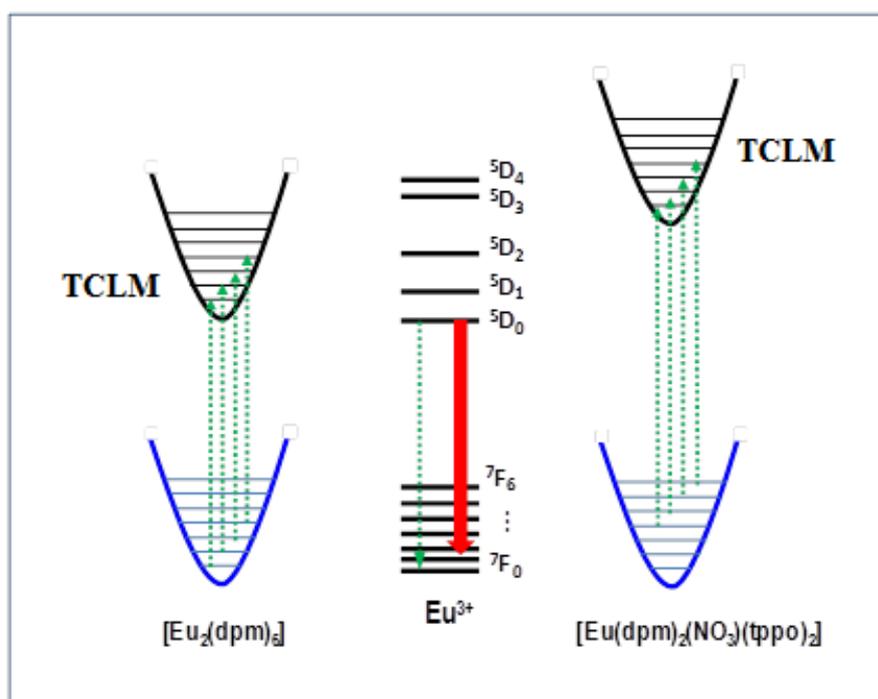


Figura 4.33 - Diagrama de nível de energia qualitativo do mecanismo de transferência de energia intramolecular para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ e $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)]$.

Na **Tabela 4.5**, observa-se que os parâmetros de intensidade experimentais Ω_2 e Ω_4 dos compostos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ apresentam valores bastante diferentes, indicando que os íons Eu^{3+} estão presentes em ambientes químicos bastante diferentes. Ainda nestes compostos, percebe-se que o Ω_2 aumenta por um fator de dois, enquanto Ω_4 aumenta em uma ordem de magnitude. De acordo com a interpretação teórica dos parâmetros de intensidade Ω_λ feitas por Sá^[21] e Ferreira^[25] esta observação é um reflexo de um efeito conjunto da natureza do ambiente químico (através do campo ligante e polarizabilidades eficazes de átomo ligantes) e alterações estruturais. Embora nos dois compostos de coordenação os ligantes sejam diferentes, em ambos os casos o átomo ligante é o oxigênio. Além disso, a polarizabilidade efetiva do átomo ligante (através do mecanismo de acoplamento dinâmico) afeta os três parâmetros de intensidade (Ω_λ) de uma maneira aproximadamente igual. Isto sugere, fortemente que estas mudanças em Ω_2 e Ω_4 são devidas, principalmente a modificações na primeira esfera de coordenação dos complexos de Eu^{3+} .

A eficiência quântica de luminescência do complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ não apresenta dependência significativa em relação à temperatura, e isto pode ser explicado pelo aumento da energia do estado TCLM no complexo, que diferentemente do complexo $\text{Eu}_2(\text{DPM})_6$, é muito longe de ambos os níveis emissores, $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$.^[19]

4.6.4. Estudo fractoluminescente

Os cristais do complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, ao serem quebrados, emitem uma luz fractoluminescente verde muito forte, de forma semelhante a alguns compostos reportados na literatura.^[26-29] Em uma comparação qualitativa com outros complexos que exibem este fenômeno de forma bastante intensa, como o $\text{NEt}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ ^[30], este composto é um dos materiais triboluminescentes mais brilhantes sintetizados, sendo possível observar este fenômeno até mesmo em condições de alta intensidade de luz ambiente, **Figura 4.34**. Na **Figura 4.35**, observam-se os espectros de FL dos complexos $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ à temperatura de nitrogênio líquido. O primeiro apresenta um perfil semelhante ao seu espectro fotoluminescente, exibindo somente a transição intraconfiguracional $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (6-0) do íon Tb^{3+} . Mesmo sendo esperado que os compostos de Eu e Tb apresentem geometria e estrutura cristalina semelhantes, o fenômeno de triboluminescência não é observado para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ à

temperatura ambiente, aplicando as mesmas condições experimentais usadas para o composto de Tb^{3+} . No entanto, ambos os complexos apresentaram fractoluminescência quando quebrados em temperatura de nitrogênio líquido (77 K), **Figura 4.35**. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito de supressão da luminescência promovido pelos estados TCLM à temperatura ambiente, que é minimizado a baixa temperatura.^[14] O espectro de fractoluminescência do complexo $[Eu(DPM)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ registrado à temperatura de nitrogênio líquido apresenta bandas de emissão estreitas atribuídas à transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (0-6), apresentando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ como a mais intensa.

Os complexos diméricos $[Eu_2(DPM)_6]$ e $[Tb_2(DPM)_6]$, diferentemente dos complexos $[Eu(DPM)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ e $[Tb(DPM)_2(NO_3)(TPPO)_2]$, não exibem fenômeno de fractoluminescência. Não foi possível testar a existência deste fenômeno para os complexos de fórmula $[Ln(DPM)_2(NO_3)(THPO)_2]$, pois os mesmos foram obtidos na forma de pó, impossibilitando os testes através da quebra de cristais.

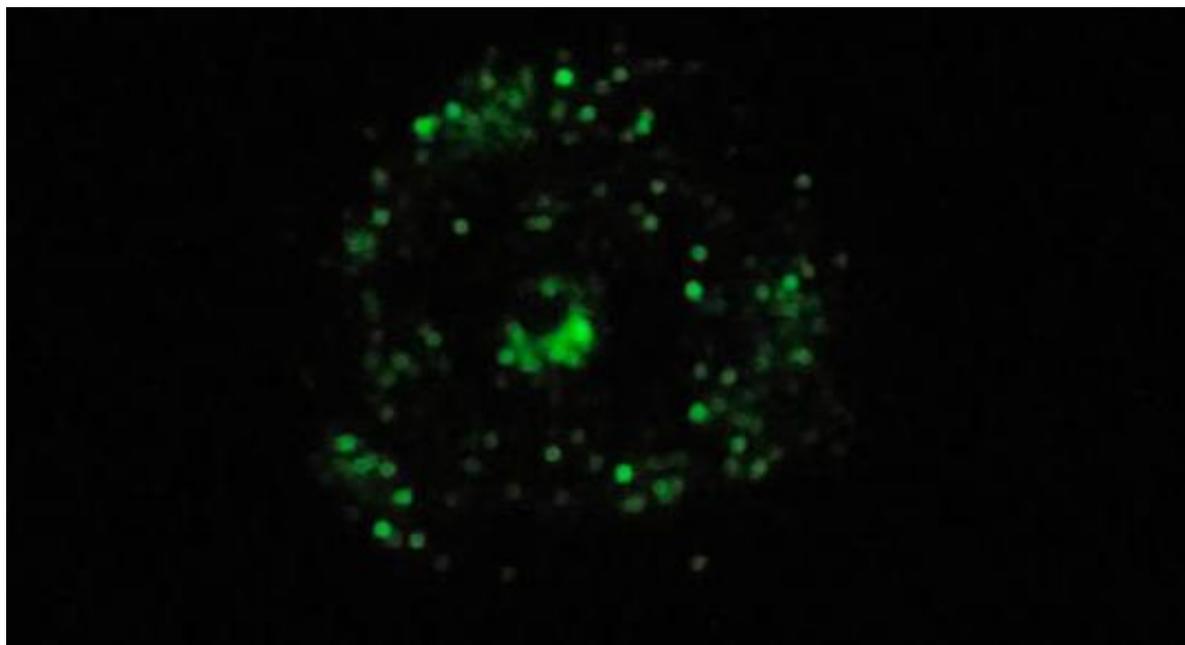


Figura 4.34 - Registro do fenômeno de fractoluminescência do complexo $[Tb(DPM)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ ao triturar seus cristais entre duas placas de vidro, em um ambiente escuro.

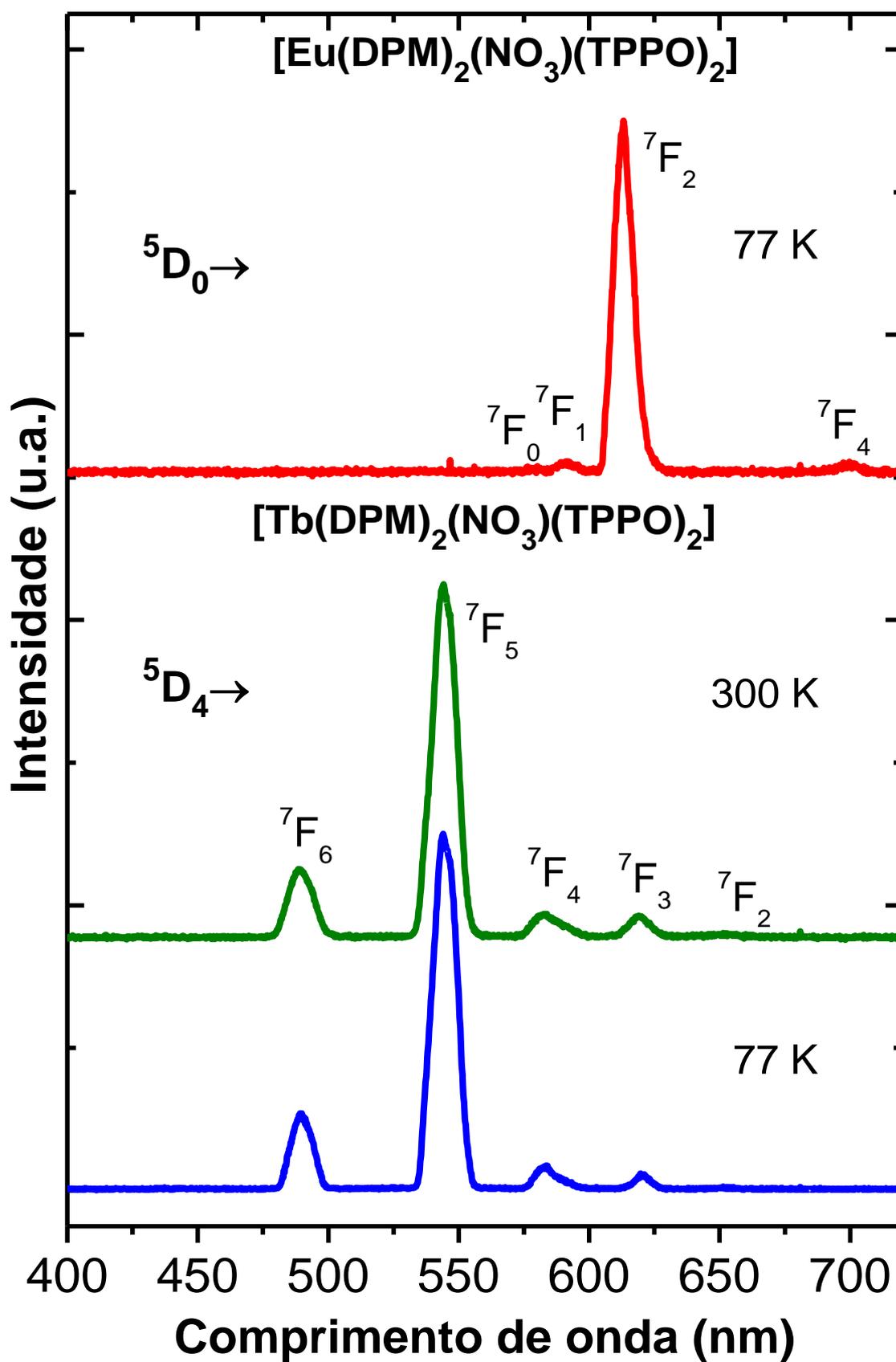


Figura 4.35 - Espectros de fractoluminescência dos complexos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ registrados à temperatura de nitrogênio líquido.

REFERÊNCIAS

- [1] Chakravarty, A.; Phillipson, T. E., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 2175-2180, **2004**.
- [2] Teotonio, E.E.S.; Fett, G.M.; Brito, H.F.; Faustino, W.M.; de Sá, G.F.; Felinto, M.C.F.C.; Santos, R.H., *J. Lumin.*, 128, 2, 190, **2008**.
- [3] Eliseeva, S. V.; Pleshkov, D. N.; Lyssenko, K. A.; Lepnev, L. S.; Bunzli, J-C. G.; Kuzmina, N. P., *Inorg. Chem.*, 49, 9300-9311, **2010**.
- [4] Miranda Y. C.; Pereira, L. L. A. L.; Barbosa, J. H. P.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Malta, O. L.; Faustino, W. M.; Teotonio, E. E. S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 18, 3019-3027, **2015**.
- [5] Bünzli, J-C.G.; Piguet, C., *Chem. Soc. Rev.*, 34, 12, 1048, **2005**.
- [6] Teotonio, E. E. S. “Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas”. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química (IQ), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo (SP). **2004**.
- [7] Nakamoto, K., “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, John Wiley & Sons., New York, **1978**.
- [8] Xu, S; et.al, *Polyhedron*, 85, 69-75, **2015**.
- [9] Stewart, J.J.P., MOPAC2012, Colorado Springs: USA. p. *Stewart Computational Chemistry*.
- [10] Anderson, W.P.; Cundari, T.R.; Dargo, R.S.; Zerner, M.C., *Inorg. Chem.*, 29, 1-3, **1990**.
- [11] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F., *J. Chem. Phys.*, 122, 054109, **2005**.
- [12] Berry, M.T.; May, P.S.; Xu, H., *J. Phys. Chem.*, 100, 9216–9222, **1996**.

- [13] Erasmus, C.S.; Boeyens, J.C.A., *Acta Cryst.*, 26, 1843-1854, **B1970**.
- [14] Borges, A.S.; Dutra, J.D.L.; Freire, R.O.; Moura, R.T.; Silva, J.G.; Malta, O.L.; Araújo, M.H.; Brito, H.F., *Inorg. Chem.*, 51, 12867–12878, **2012**.
- [15] Cotton, F.A.; Wise, J.J., *Inorg. Chem.*, 5, 1200–1207, **1966**.
- [16] Jr, F.A.S.; Nascimento, H.A.; Pereira, D.K.S.; Teotonio, E.E.S.; Brito, H.F.; Felinto, M.C.F.C.; Espínola, J.G.P.; de Sá, G.F.; Faustino, W.M., *J. Braz. Chem. Soc.*, 24, 4, 601, **2013**.
- [17] Bünzli, J.-C.G.; Moret, E.; Foiret, V.; Schenk, K.J.; Mingzhao, W.; Linpei, J., *Alloys Compd.*, 207/208, 107, **1994**.
- [18] Faustino, W. M.; de Sá, G. F.; Malta, O. L.; Magalhães, W. F.; Machado, J. C., *Chem. Phys. Lett.*, 452, 4-6, 249, **2008**.
- [19] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F., *Chem. Phys. Lett.*, 429, 595-599, **2006**.
- [20] Blasse G.; Grabmaier. B.C., *Luminescent Materials*. Spriger-Verlag Heidelberg, Berlin, **1994**.
- [21] Sá, G.F.; Malta, O.L.; Donegá, C.M.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A.; Silva, Jr. E.F., *Coord. Chem. Rev.*, 196, 165–195, **2000**.
- [22] Brito, H. F.; Malta, O. M. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S. Patai series: The chemistry of functional groups. In: Rappoport, Z.; Zabicky, J. (Eds.) *The Chemistry of Metal Enolates*. Wiley, Cap. Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates, p. 131–184, **2009**.

- [23] Teotonio, E.E.S.; Jr., F.A. S.; Pereira, D.K.S.; Santo, L.M.; Brito, H.F.; Faustino, W.M., Felinto, M.C.F.C.; Santos, R.H.; Fuquen, R.M.; Kennedy, A.R.; Gilmore, D., *Inorg. Chem. Commun.*, *13*, 1391–1395, **2010**.
- [24] Silva, I. F., "Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto-estado de transferência de carga" Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba (UFPB)/CCEN, 127f, 2015.
- [25] Sá, F.R.A.; Nobre, S.S.; Granadeiro, C.M.; Nogueira, H.I.S.; Carlos, L.D.; Malta, O.L., *J. Lumin.*, *121*, 561–567, **2006**.
- [26] Hurt, C.; McAvou, N.; Bjorklund, S.; Fillipescu, N., *Nature*, *212*, 179-180, **1966**.
- [27] Fontenot, R.S.; Hollerman, W.A.; Aggarwal, M.D.; Bhat, K.N.; Goedeke, S.M., *Measurement*, *45*, 431-436, **2012**.
- [28] Eliseeva, S.V.; Pleshkov, D.N.; Lyssenko, K.A.; Lepnev, L.S.; Bünzli, J.C.G.; Kuzmina, N.P., *Inorg.Chem.*, *49*, 9300–9311, **2010**.
- [29] Clegg, W. G.; Bourhill, I. S., *Acta Cryst.*, *58*, 159–161, **E2002**.
- [30] Jha, P.; Chandra, B. P., *Lumin. J. Biol. Chem. Lumin.*, *29*, 977, **2014**.

CAPÍTULO 5

Conclusões e perspectivas

5. Conclusões

O presente trabalho teve como principal objetivo a síntese, caracterização e a investigação das propriedades fotoluminescentes dos sistemas $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$, $[\text{Ln}(\text{DPM})(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2]$, $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Ln}_2(\text{DPM})_6]$ com $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ou Gd^{3+} e $\text{L} = \text{TPPO}$ ou THPO . Os dados de titulação complexométricas e microanálise de CHN dos complexos estão em concordância com os dados teóricos para as suas respectivas fórmulas. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho evidenciaram a coordenação do ligante DPM e óxido de trifenilfosfina (TPPO) aos íons Ln^{3+} .

Os espectros de reflectância difusa dos complexos bis-DPM de Eu^{3+} e do $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ apresentaram um ombro deslocado para regiões de menores energias, o qual evidencia a presença de estados TCLM, ocasionando a supressão da luminescência. Este comportamento não é observado para os compostos de Tb^{3+} semelhantes e nem de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ou Gd^{3+}).

Os complexos $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ mostraram propriedades estruturais significativamente diferentes das apresentadas pelo complexo dimérico $\text{Ln}_2(\text{dpm})_6$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+}), considerando os diferentes modos de coordenação do ligante DPM. Os estudos das propriedades luminescentes destes compostos demonstram que o complexo bis-dicetonato de Eu^{3+} exibe luminescência, apesar do complexo similar de fórmula $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ não apresentar luminescência à temperatura ambiente. Este resultado evidencia um aumento na energia do estado de transferência de carga do ligante DPM para o íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, quando comparado com o composto $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$. O aumento da energia do estado de transferência de carga no complexo contendo o íon nitrato e o ligante TPPO é também evidenciada pela diferença na cor dos compostos $[\text{Eu}_2(\text{DPM})_6]$ (amarelo) e $[\text{Eu}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ (branco). O complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ exibe alta intensidade de luminescência à temperatura ambiente, sugerindo que o ligante DPM atua como um sensibilizador de luminescência eficiente e que não há um estado de transferência de carga de energia baixa capaz de suprimir a luminescência do íon Tb^{3+} .

Os espectros de excitação dos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ com $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$ e Eu^{3+} , exibem perfis de complexos que não possuem ligantes como antena. Já os espectros dos bis-DPM de Tb^{3+} e Eu^{3+} apresentam perfil de compostos com eficiente efeito antena, sendo o ligante DPM a antena.

A ausência de bandas largas nos espectros de emissão dos complexos bis-DPM, de Tb^{3+} e Eu^{3+} , provenientes de emissão dos ligantes, evidenciaram uma transferência de energia DPM-Eu eficiente.

A comparação dos espectros de emissão da mistura $[Eu_{0,5}Tb_{0,5}(DPM)_2NO_3(TPPO)_2]$ com os compostos bis-DPM de Eu^{3+} e de Tb^{3+} isolados, evidenciam a forma monomérica destes complexos, pois não se observa transferência de energia entre os centros metálicos Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Os cristais do complexo $[Tb(DPM)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ apresentam o fenômeno de fractoluminescência em temperatura ambiente, já o complexo $[Eu(DPM)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ apresentou esse fenômeno apenas quando quebrados em temperatura de nitrogênio líquido, podendo-se atribuir esta diferença ao efeito de supressão da luminescência promovido pelos estados TCLM em temperatura ambiente, que é minimizado a baixa temperatura. Desta forma, os estados de TCLM também tem um papel importante nas propriedades triboluminescentes destes compostos. Os complexos $[Eu_2(DPM)_6]$ e $[Tb_2(DPM)_6]$ não exibem este fenômeno, nem em temperatura ambiente e nem de nitrogênio líquido.

Os valores elevados de tempo de vida dos compostos $[Eu(L)_3(NO_3)_3]$ ($L = THPO$ ou $TPPO$) evidenciam a ausência de canais supressores de luminescência, ao contrário do que se observa para os complexos bis-DPM de Eu^{3+} e $[Eu_2(DPM)_6]$, os quais apresentam estados de TCLM de baixa energia, observados nos espectros de reflectância difusa destes compostos.

Os diferentes valores entre os parâmetros de intensidade experimentais, Ω_2 e Ω_4 , dos complexos $[Eu(DPM)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ e $[Eu_2(DPM)_6]$, sugerem que os íons Eu^{3+} estão presentes em um ambiente químico bastante diferente, evidenciando modificações estruturais na primeira esfera de coordenação destes complexos.

5.1 Perspectivas

Os estudos realizados no presente trabalho podem servir como base para estudos mais aprofundados a respeito dos compostos bis(β -dicetonatos) de Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos, os quais são pouco reportados na literatura. Desta forma, as etapas descritas abaixo sugerem novas investigações que podem ser desenvolvidas como continuidade deste estudo.

- Sintetizar novos complexos bis(β -dicetonatos) com outros ligantes fosfinóxidos, como tributilfosfinóxido (TBPO) e o trifenilarsenóxido (TPAsO), objetivando o estudo investigar a função desses ligantes nas propriedades luminescentes desses compostos. Além disso, podem ser utilizados outras β -dicetonatos como o dibenzoilmetanato (HDBM), hexafluoroacetilacetona (HFAC) e benzoilacetona (HBZAC).
- Caracterizar os complexos através da técnica de difração de raios-X de monocristal.
- Realizar cálculos teóricos dos compostos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, com o objetivo de para obter informações a respeito de estrutura e níveis de energias dos complexos.
- Realizar estudos referentes ao processo de formação de positrônio dos complexos sintetizados, com o objetivo de observar se há uma correlação entre as análises de luminescências observadas e a aniquilação de pósitron. Com isso, será possível relacionar dois tipos de espectroscopia com os estados TCLM.
- Realizar as análise de luminescência em temperatura de nitrogênio líquido dos complexos de fórmulas $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$, $[\text{Ln}(\text{THPO})_3(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3]$, além de avaliar a dependência dos tempos de vida destes mesmo em relação às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, visando à melhor descrição do processo de supressão da fotoluminescência.

ANEXOS

ANEXO A

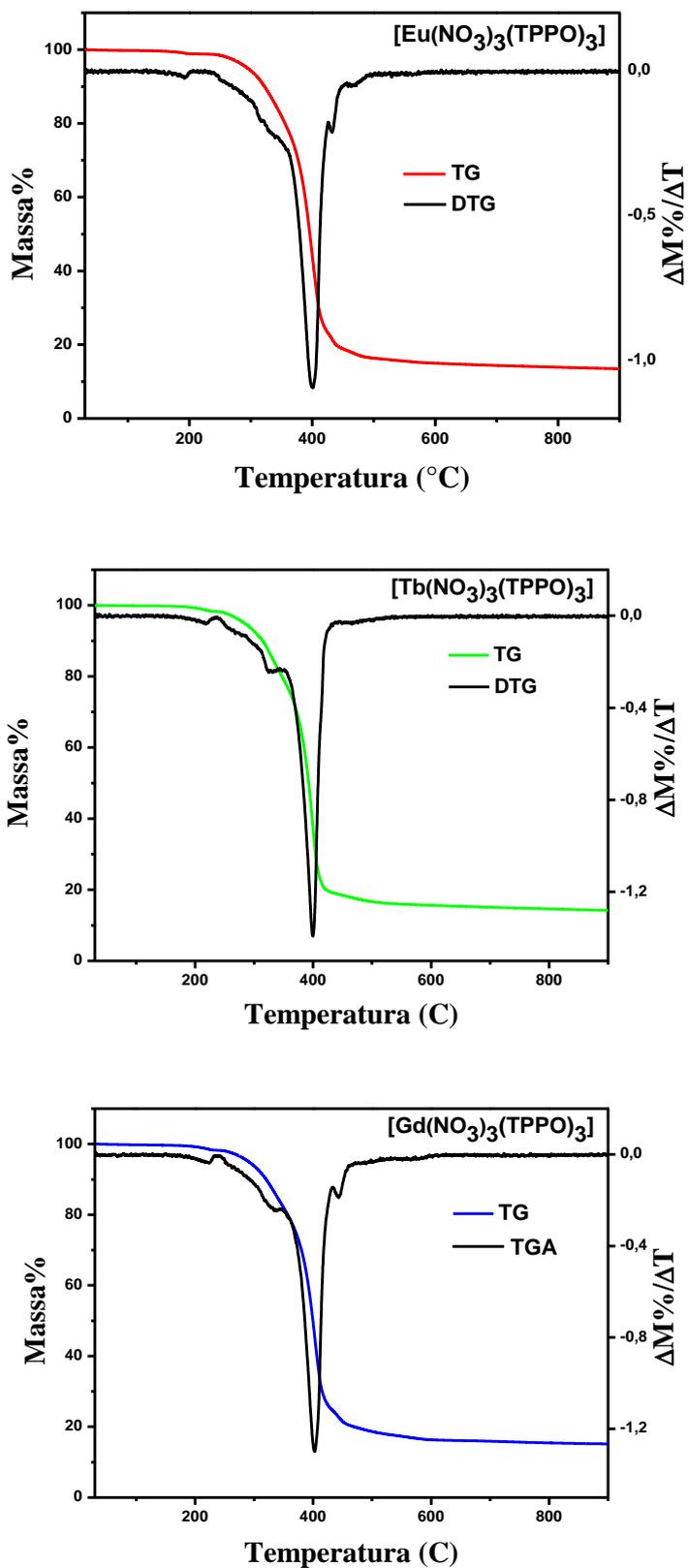


Figura 1: Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo [Ln(NO₃)₃(TPPO)₃] sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

ANEXO B

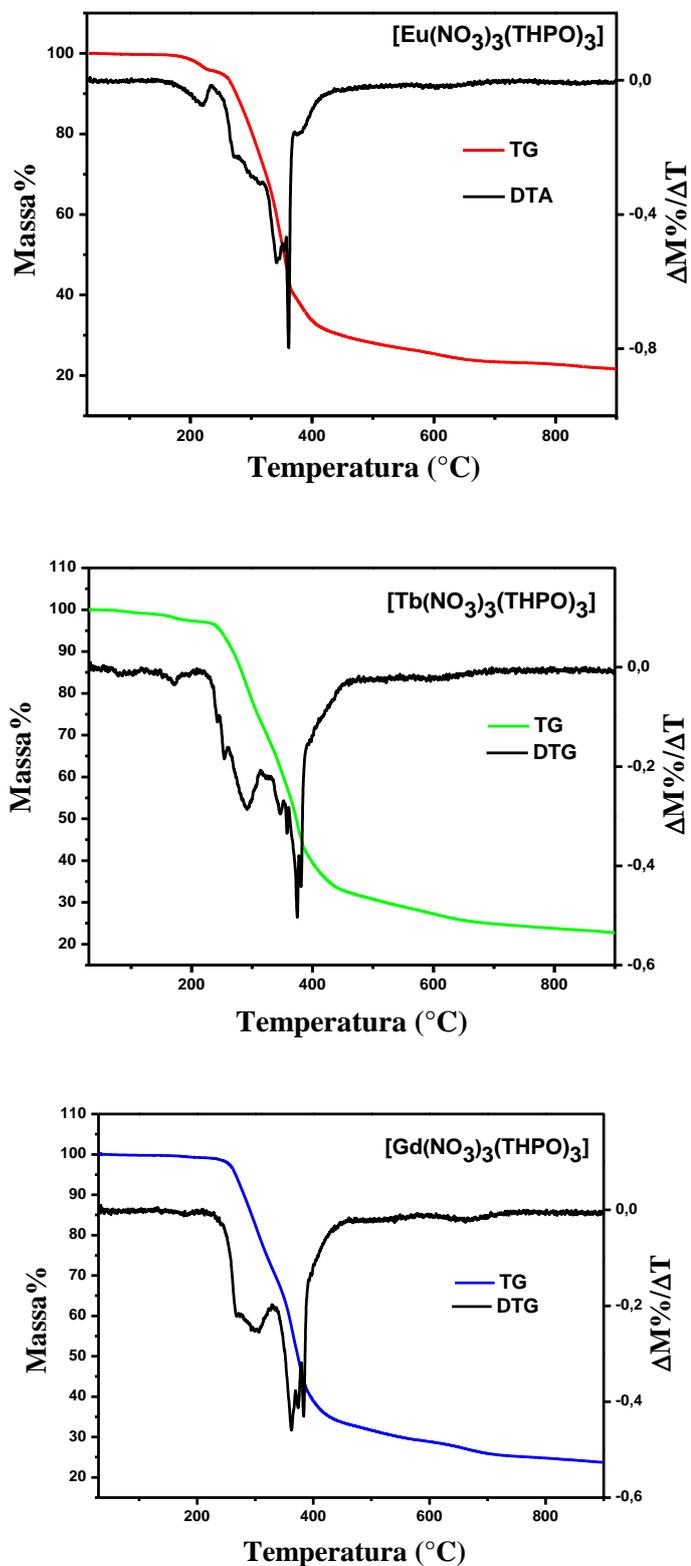


Figura 2: Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo [Ln(NO₃)₃(THPO)₃] sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

ANEXO C

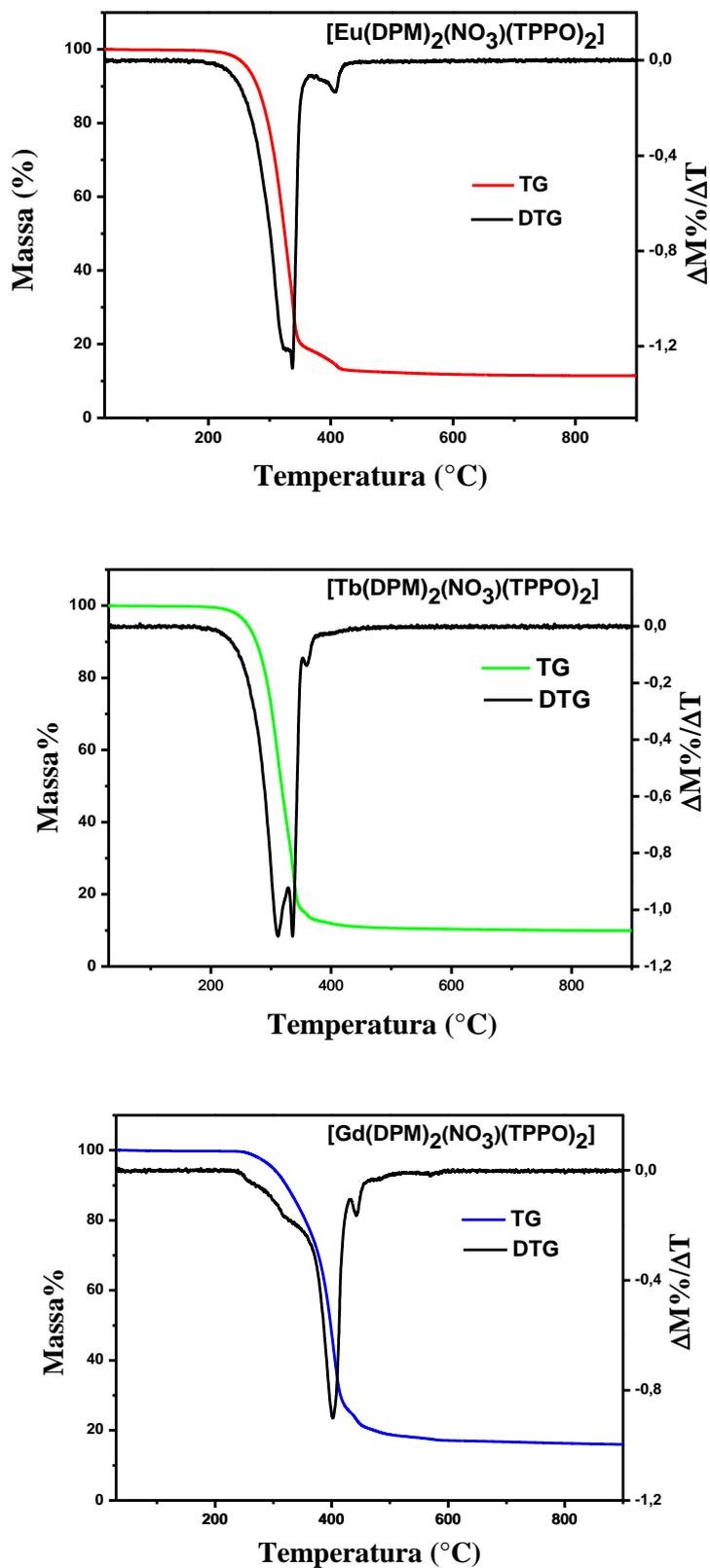


Figura 3: Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

ANEXO D

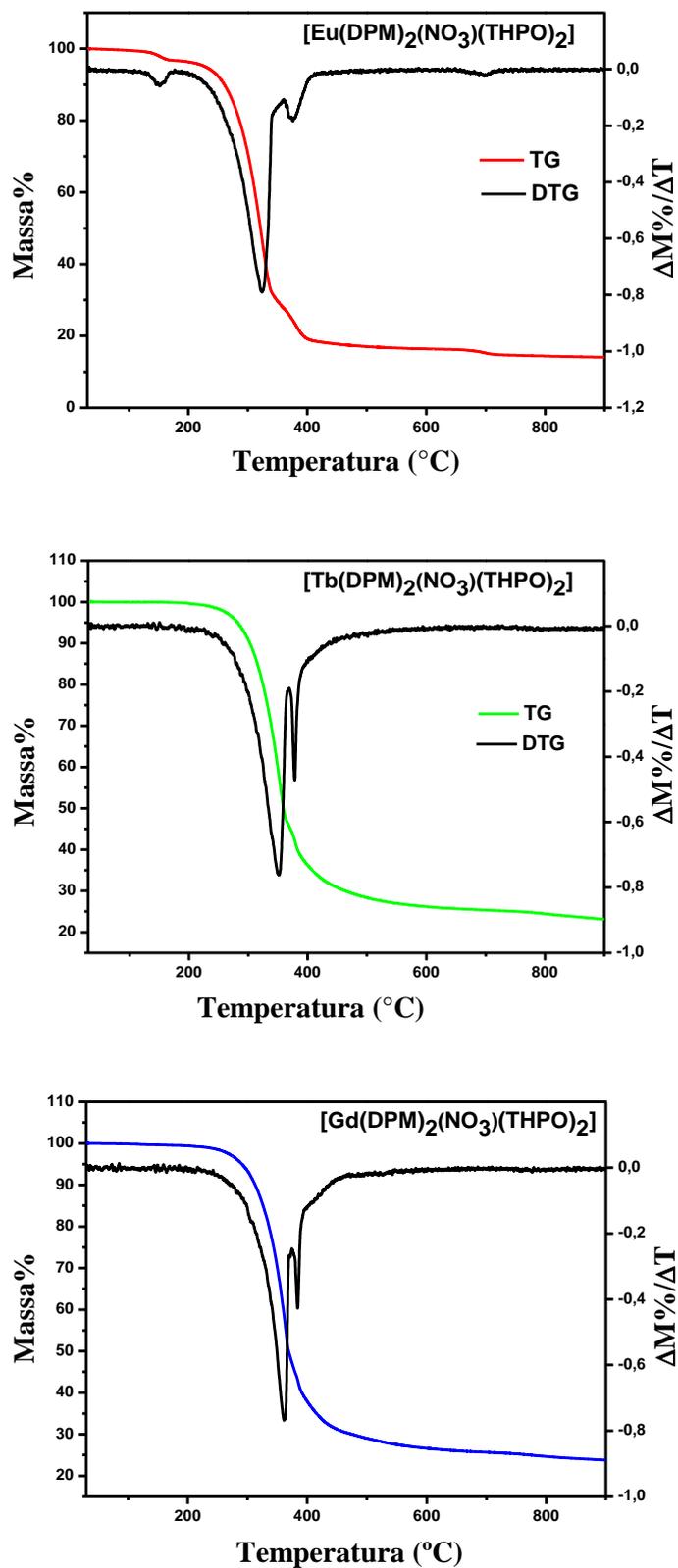


Figura 4: Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{DPM})_2(\text{NO}_3)(\text{THPO})_2]$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

ANEXO E

Tabela 1 - Intervalos de temperatura e perdas de massa obtidas nas análises termogravimétricas dos complexos de Ln(III), sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

Composto	T ₁ a T ₂	Δm	Resíduo	Resíduo (Óxido de Ln)
	°C	%m	%m	% m (teórica)
[Eu(TPPO) ₃ (NO ₃) ₃]	238-495	83,6	16,4	15,0
[Tb(TPPO) ₃ (NO ₃) ₃]	233-444	81,3	18,7	15,8
[Gd(TPPO) ₃ (NO ₃) ₃]	238-484	80,7	19,3	15,4
[Eu(THPO) ₃ (NO ₃) ₃]	235-470	78,8	29	14,3
[Tb(THPO) ₃ (NO ₃) ₃]	210-480	68,4	31,6	15,1
[Gd(THPO) ₃ (NO ₃) ₃]	214-470	67,2	32,8	14,7
[Eu(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	178-419	81,6	18,4	15,0
[Tb(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	168-470	70,4	29,6	15,8
[Gd(DPM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	192-470	70	30	15,4
[Eu(DPM) ₂ (NO ₃)(THPO) ₂]	175-420	83,6	14,4	15,5
[Tb(DPM) ₂ (NO ₃)(THPO) ₂]	186-465	75	25	16,3
[Gd(DPM) ₂ (NO ₃)(THPO) ₂]	215-473	76	24	15,9