



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E ESTRUTURAIS DE
COMPLEXOS β -DICETONATOS DE ÍONS LANTANÍDEOS
COM LIGANTES FOSFINÓXIDOS**

DARISTON KLEBER SOUSA PEREIRA

João Pessoa – PB – Brasil

Setembro/2014



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E ESTRUTURAIS DE
COMPLEXOS β -DICETONATOS DE ÍONS LANTANÍDEOS
COM LIGANTES FOSFINÓXIDOS

Dariston Kleber Sousa Pereira*

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

Orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

*Bolsista CNPq

João Pessoa – PB – Brasil

Setembro/2014

P436e

Pereira, Dariston Kleber Sousa.

*Estudos espectroscópicos e estruturais de
complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes
fosfinóxidos / Dariston Kleber Sousa Pereira.-- João
Pessoa, 2014.*

149f.

*Orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN*

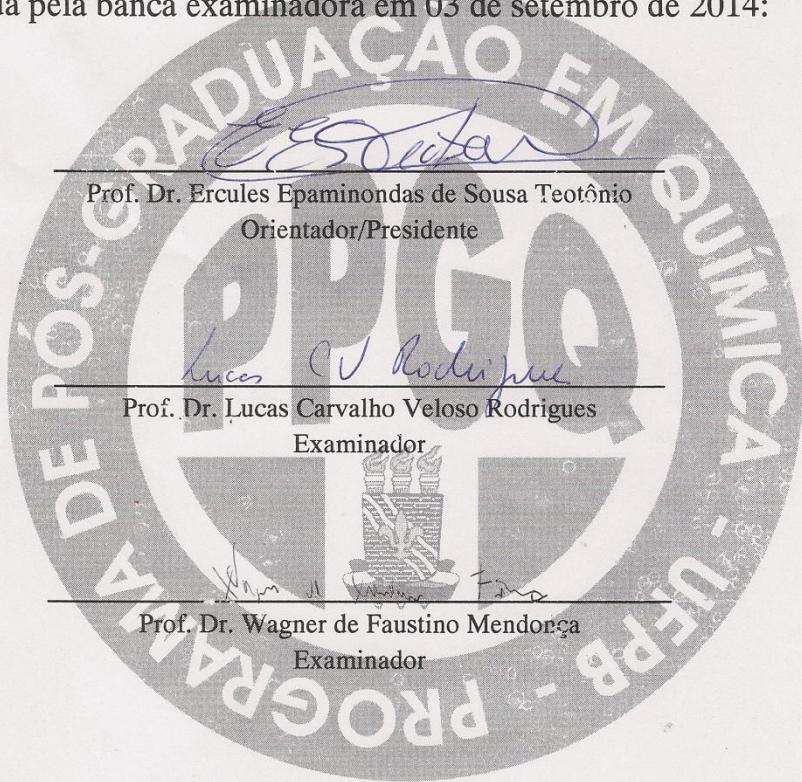
*1. Lantanídeos. 2. Luminescência, 3. β -dicetonatos. 4.
Fosfinóxidos. 5. Transferência de carga.*

UFPB/BC

CDU: 546.650(043)

Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos.

Dissertação de Mestrado de Dariston Kleber Sousa Pereira aprovada pela banca examinadora em 03 de setembro de 2014:



À minha mãe Edileusa e aos meus irmãos Danilo e
Darielton, por todo amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar sabedoria, oportunidade de viver e paciência a cada amanhecer.

Aos meus Pais José Edileusa por todo esforço para que eu tivesse educação, além de todo amor, dedicação, carinho e cumplicidade. Fatores essenciais para que eu me tornasse a pessoa que sou.

À todos os meus familiares, por todo o apoio e incentivo.

Ao meu orientador professor Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio pelo empenho e companheirismo durante minha vida acadêmica e na execução deste trabalho.

À minha companheira Katharinne de Oliveira Ramos por todo o amor, paciência e por nunca ter desistido de mim, mesmo quando eu me sentia perdido.

À Elaine (Boyzinha), pela grande amizade, pelos momentos agradáveis e por superarmos juntos momentos difíceis.

À Yolanda, Clarissa e Marília Gabriela (Gabi), Por todo o apoio nos momentos difíceis e por toda ajuda durante os momentos finais.

Aos meus amigos e irmãos do LCCQS que fazem ou fizeram parte desta família: Victor Hugo, Clarissa, Evandro, André (Camarada), Handerson, Iran (Gute), Hundemberg (Fidalgo), Israel, Ivson, Gilvan, Geórgia, Jacqueline, Elaine, Natália Falcão, Bruna, Amanda, Yolanda, José Ferreira, Paulo, Katharinne, João Batista, Isabelle, Laura, Helenise, Ane Josana, Ana Paula, Franklin, Haryane, Josiane, Flávia, Renato, Jackeline Duarte, João Batista, Poliane, Kaline, Graycyelle Márcia, Raquel, Saloana, Ulysses, Vera, Vaeudo, Ramon, Felipe, Luis, Ana, Natália Alvim, Michelle, Fernanda, Albaneide, Edson Félix, Verônica, Jéssica, Thyago, Germano, Ingrid, Marcos, Géssica, Jandeilson, Hellockston e Alessandra, pelos ensinamentos, motivação e amizade.

Às professoras Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca e Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki, por me darem a oportunidade de fazer parte deste maravilhoso grupo. Aos professores Dr. José Geraldo de Paiva Espínola e Dr. Severino Francisco de Oliveira, por todas as contribuições já feitas para o grupo.

Aos professores Dr. Wagner de Mendonça Faustino (DQ-UFPB), Dr. Silmar Andrade do Monte (DQ-UFPB) e Lucas Rodrigues (IQ-USP), pelas valiosas sugestões para melhorar este trabalho.

Aos professores Dr. Júlio Santos Rebouças e Dr. Fernando Volpi por toda a contribuição para o crescimento científico do LCCQS.

Aos meus amigos e colegas do Departamento de Química da UFPB, Cleilson, Thamires, Dayvison, Marcelo, Stéfani, Sófacles, Flaviano, Laís, SueLEN, Juliana Kelly, Abraão, Arnayra, Helton, Claudionor, Raquel Finazzi e Mariana.

Ao professor Dr. Hermi Felinto de Brito (IQ-USP), a professora Dr^a. Maria Claudia França da Cunha Felinto (IPEN-USP) e a todos do Laboratório dos Elementos do Bloco f, Por toda a parceria com nosso grupo e pela realização de análises.

Aos professores Dr. Gilberto de Sá e Dr. Severino Alves Jr (DQ-UFPE) pela oportunidade de realizar as medidas de luminescência. A Leonis e Rodrigo do Laboratório de Terras Raras (BSTR) por todo apoio durante as medidas.

Ao professor Dr. José Ricardo Sabino (DF-UFG) pela aquisição e refinamento das estruturas de raios X.

Ao professor Dr. Sidney Ramos Santana (DCFS-UFPB) pela realização dos cálculos teóricos e pela contribuição nas discussões dos mesmo.

Ao Dr. Fernando Fulgêncio (DQ-ICEEx-UFMG) pela realização das medidas de aniquilação de pósitron.

À Mariana e Aline (LACOM), pela ajuda na obtenção das análises térmicas.

À Universidade Federal Paraíba. Ao corpo docente do Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ), pela contribuição na minha formação. À todos os funcionários do DQ-UFPB.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia: Nanotecnologia para Marcadores Integrados (inct-INAMI), principalmente no nome do professor Dr. Oscar Loureiro Malta, pelo suporte financeiro e por proporcionar interações científicas com vários grupos de pesquisa.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e para meu crescimento acadêmico. Muito obrigado.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

RESUMO

Este trabalho reporta investigações espectroscópicas e estruturais de complexos de fórmulas $[\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, em que Ln : Eu^{3+} ou Tb^{3+} , TTA: 2-tenoiltrifluoroacetônato, DBM: dibenzoilmetanato e L: HMPA (hexametilfosforamida) ou TPPO (Trifenilfosfinóxido). Os compostos foram caracterizados por análises complexométricas e elementar e difração de raios X de monocrystal. As propriedades espectroscópicas dos complexos foram estudadas através de espectroscopia de reflectância difusa e de luminescência. O processo de formação de positrônio nos complexos também foi investigado. No intuito de obter uma sinergia teoria-experimento, foram realizados cálculos DFT, para otimização de geometria e obtenção de estados tripletos do DBM, utilizando os funcionais B3LYP, B97D, M06-2X, PBE1PBE, CAM-B3LYP e ω -B97XD, em fase gasosa e no solvente acetona. Os dados de estruturas de raios X mostraram que a substituição de moléculas de DBM por íons nitrato promove a existência de interações intermoleculares mais fortes o que tem uma influência sobre o ponto de fusão dos compostos. Os espectros de reflectância difusa e de excitação sugerem a presença de estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia em complexos de Eu^{3+} contendo o ligante DBM, com um abaixamento na energia desses estados à medida que os ligantes DBM são substituídos por íons nitrato. Isso é explicado considerando que a menor polarizabilidade do íon nitrato provoca um maior efeito doador de carga nos outros ligantes, diminuindo a energia do estado TCLM. Os resultados de aniquilação de pósitron mostraram que a formação de positrônio em compostos com ligantes DBM e fosfinóxidos diminui quando os primeiros são substituídos por íons nitrato, devido ao aumento da doação de densidade eletrônica dos ligantes para o centro metálico, diminuindo a capacidade formadora dos fosfinóxidos. Os cálculos teóricos DFT forneceram resultados relativamente satisfatórios para a otimização de geometrias dos complexos e para a obtenção de energias dos estados tripletos do ligante DBM. Esses resultados indicaram que a substituição de ligantes β -dicetonatos por espécies menos polarizáveis, como o nitrato, tem grande influência nas propriedades estruturais e espectroscópicas dos compostos estudados.

Palavras chave: Lantanídeos, luminescência, β -dicetonatos, fosfinóxidos, transferência de carga.

ABSTRACT

This work reports spectroscopic and structural investigations of the complexes presenting the formulas $[\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ and $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, where Ln : Eu^{3+} or Tb^{3+} , TTA: 2-thenoyltrifluoroacetone, DBM: dibenzoylmethanate and L: HMPA (hexamethylphosphoramide) or TPPO (Triphenylphosphine oxide). The compounds were characterized by complexometric and elemental analysis and single crystal X-ray diffraction. The spectroscopic properties of the complexes were studied by diffuse reflectance and luminescence spectroscopies. Formation of positronium in the complexes were also investigated. In order to obtain a synergy between theory and experiment, DFT calculations were performed, for geometry optimization and to obtain DBM triplet states energies, using B3LYP, B97D, M06-2X, PBE1PBE, CAM-B3LYP and ω -B97XD functionals, in both gas phase and in acetone solvent. X-ray data showed that the replacement of DBM molecules by nitrate ions promotes stronger intramolecular interactions, which influence the compounds melting points. The diffuse reflectance and excitation spectra suggest the presence of ligant-to-metal charge transfer states (LMCT) of low energy in DBM containing Eu^{3+} complexes. The replacement of DBM ligands by nitrate ions decrease the energy of these LMCT states. This decrease is due to the lower polarizability of the nitrate ion which promotes a greater charge donor effect on the other ligands, reducing the energy of the LMCT state. Positron annihilation results showed that positronium formation in compounds containing both DBM and phosphine oxides decreases when the former are replaced by nitrate ions, due to the increase of electron density donation from the ligands to the metal center, decreasing the phosphinoxides positronium formation capacity. DFT calculation provided relatively satisfactory results for geometry optimization and in obtaining DBM triplet states energies. These results indicate that the replacement of β -diketonate ligands by less polarizable species, such as nitrate, has a great influence on the structural and spectroscopic properties of the investigated compounds.

Keywords: Lanthanides, luminescence, β -diketonates, phosphine oxides, charge transfer.

SUMÁRIO

1. Introdução	2
1.1. Considerações gerais e motivação.....	2
1.2 Objetivos	6
1.3. Fundamentação teórica.....	7
1.3.1. Lantanídeos	7
1.3.2. β -dicetonas	9
1.3.3. Complexos de íons Ln^{3+} com ligantes β -dicetonatos	11
1.3.4. Complexos de íons Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos	13
1.3.5. O íon Ln^{3+} livre e a perturbação do campo ligante.....	14
1.3.6. Transições eletrônicas em compostos de íons lantanídeos trivalentes	16
1.3.7. Transições Intraconfiguracionais 4f-4f	17
1.3.8. Transições de Transferência de Carga Ligante-Metal.....	19
1.3.9. Considerações gerais sobre Difração de raios X	21
1.3.10. Análises térmicas.....	28
1.3.11. Considerações gerais sobre aniquilação de pósitrons.....	29
1.3.12. Considerações gerais sobre métodos mecânico-quânticos	33
1.3.12.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	34
2. Metodologia	46
2.1. Reagentes e solventes.....	46
2.2. Sínteses dos sais dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+}	47
2.3. Sínteses dos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos.....	48
2.3.1. Sínteses dos complexos hidratados de íons lantanídeos com o ligante DBM	48
2.3.2. Sínteses dos complexos β -dicetonatos de íons Eu^{3+} e Tb^{3+} com ligantes fosfinóxidos	48
2.3.2.1. Sínteses dos complexos mono e bis-dicetonatos com ligantes fosfinóxidos	49
2.3.2.2. Sínteses dos complexos tris-dicetonatos com ligantes fosfinóxidos	52
2.3. Medidas instrumentais.....	53
2.3.1 Análises elementar de carbono, hidrogênio e oxigênio.....	53
2.3.2 Porcentagens de íons lantanídeos trivalentes	53
2.3.3 Difração de Raios X de monocrystal.....	53
2.3.4 Análises térmicas.....	54
2.3.5 Espectros de reflectância difusa na região UV-visível.....	54
2.3.6 Espectroscopia de luminescência	54
2.3.7 Espectroscopia de vida média de pósitrons (EVMP)	55

3. Resultados e discussões.....	58
3.1. Caracterização dos compostos	58
3.1.1. Características qualitativas e estequiometria dos complexos	58
3.1.2. Dados analíticos	58
3.1.3. Estruturas de raios X (método de monocristal)	60
3.1.4. Análises térmicas de compostos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos	78
3.1.5. Espectroscopia eletrônica dos complexos	85
3.1.5.1. Espectros de reflectância eletrônica na região do UV-Vis	85
3.1.5.2. Espectros de excitação dos complexos de Eu^{3+}	93
3.1.6. Aniquilação de pósitrons em compostos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos.....	99
3.1.7. Estudos DFT de compostos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos....	102
4. Conclusões	114
5. Perspectivas.....	117
APÊNDICE	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama parcial de níveis e energia de alguns íons Ln^{3+}	3
Figura 1.2. Fórmula estrutural geral de uma β -dicetona.....	9
Figura 1.3. Equilíbrio ceto-enólico em uma β -dicetona.....	9
Figura 1.4. Fórmulas estruturais de algumas β -dicetonas.....	10
Figura 1.5. Estrutura molecular do complexo tetraquis $\text{Cs}[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	12
Figura 1.6. Fórmulas estruturais dos ligantes fosfinóxidos utilizados na síntese dos complexos.....	14
Figura 1.7. Diagrama parcial de níveis de energia de um íon Ln^{3+} mostrando os desdobramentos relativos às repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e perturbação do campo ligante.....	15
Figura 1.8. Espalhamento de raios X por uma determinada família de planos em um cristal.....	21
Figura 1.9. Esquema representando a formação do a) p-Ps com emissão de dois fótons γ e do b) o-Ps, emitindo três fótons γ	29
Figura 1.10. Mecanismo de aniquilação de pósitron em compostos de íons lantanídeos.....	31
Figura 2.1. Monocristais do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ a) na ausência e b) na presença de radiação UV.....	51
Figura 2.2. Monocristais do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ exposto à radiação UV.....	51
Figura 3.1. Monocristal hexagonal do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ sob radiação UV.....	60
Figura 3.2. Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$, observado ao longo do eixo <i>b</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.....	62
Figura 3.3. Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$, observado ao longo do eixo <i>b</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.....	63
Figura 3.4. Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, com o eixo <i>b</i> indicado. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.....	64

Figura 3.5. Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$, com o eixo b indicado. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.....	65
Figura 3.6. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ (1). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização.....	66
Figura 3.7. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ (3). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização.....	67
Figura 3.8. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ (2). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização.....	68
Figura 3.9. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ (4). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização.....	69
Figura 3.10. Poliedro de coordenação do íon Tb^{3+} no complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$	70
Figura 3.11. Poliedro de coordenação do íon Tb^{3+} no complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$	72
Figura 3.12. Poliedro de coordenação do íon Tb^{3+} no complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	74
Figura 3.13. Poliedro de coordenação do íon Tb^{3+} no complexo $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$	76
Figura 3.14. Curvas TG dos complexos $[\text{Eu(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2	78
Figura 3.15. Curvas TG e DTA dos complexos (a) $[\text{Tb(TTA)}_3(\text{TPPO})_2]$, (b) $[\text{Tb(TTA)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e (c) $[\text{Tb(TTA)}_3(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2	80
Figura 3.16. Curvas TG e DTA dos complexos (a) $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$, (b) $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e (c) $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2	82
Figura 3.17. Curvas TG e DTA dos complexos (a) $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ e (b) $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2	83
Figura 3.18. Espectros de reflectância dos complexos (a) $[\text{Ln(TTA)}_3(\text{TPPO})_2]$, (b) $[\text{Ln(TTA)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e (c) $[\text{Ln(TTA)}_3(\text{HMPA})_2]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 700 nm.....	87

Figura 3.19. Espectros de reflectância dos complexos (a) $[\text{Ln(DBM)}_3(\text{H}_2\text{O})]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 700 nm.....	88
Figura 3.20. Espectros de reflectância dos complexos (a) $[\text{Ln(DBM)}_3(\text{HMPA})]$, (b) $[\text{Ln(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e (c) $[\text{Ln(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 700 nm.....	90
Figura 3.21. Espectros de reflectância dos complexos (a) $[\text{Ln(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ e (b) $[\text{Ln(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 700 nm.....	91
Figura 3.22. Espectros de reflectância dos complexos $\text{Na}[\text{Ln(DBM)}_4]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 280 a 700 nm.....	92
Figura 3.23. Espectros de excitação dos complexos: a) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e b) $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.....	95
Figura 3.24. Espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.....	96
Figura 3.25. Espectros de excitação dos complexos: a) $[\text{Eu(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ e b) $[\text{Eu(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.....	97
Figura 3.26. Espectros de excitação dos complexos: a) $[\text{Eu(DBM)}_3(\text{HMPA})]$, b) $[\text{Eu(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e c) $[\text{Eu(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.....	98
Figura 3.27. Ressonância envolvendo a molécula do ligante HMPA e o íon Ln^{3+}	115
Figura 3.28. Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em fase gasosa utilizando o método B3LYP.....	104
Figura 3.29. Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em fase gasosa utilizando o método B3LYP.....	104
Figura 3.30. Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em fase gasosa utilizando o método B3LYP.....	105

Figura 3.31. Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em fase gasosa utilizando o método B3LYP.....	105
Figura 3.32. Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em acetona utilizando o método PCM-B3LYP.....	106
Figura 3.33. Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em acetona utilizando o método PCM-B3LYP.....	106
Figura 3.34. Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em acetona utilizando o método PCM-B3LYP.....	107
Figura 3.35. Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em acetona utilizando o método PCM-B3LYP.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Algumas propriedades dos lantanídeos	8
Tabela 2.1. Reagentes e solventes utilizados	46
Tabela 3.1. Porcentagens de C, H, N e dos íons Ln^{3+} (Eu^{3+} e Tb^{3+}) dos compostos.....	59
Tabela 3.2. Dados cristalográficos e refinamento das estruturas cristalinas dos complexos $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ (1), $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ (2), $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ (3) e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ (4)	61
Tabela 3.3. Comprimentos (\AA) e ângulos de ligação ($^{\circ}$) selecionados em torno do íon Tb^{3+} no complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$	71
Tabela 3.4. Comprimentos (\AA) e ângulos de ligação dos átomos no complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$	73
Tabela 3.5. Comprimentos (\AA) e ângulos de ligação dos átomos no complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	75
Tabela 3.6. Distâncias e ângulos de ligação dos átomos no complexo $[\text{Tb(DBM)}(\text{HMPA})_2(\text{NO}_3)_2]$	77
Tabela 3.7. Dados termoanalíticos dos complexos $[\text{Tb}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$ e $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	84
Tabela 3.8. Dados termoanalíticos dos complexos $[\text{Tb(DBM)}_3\text{L}]$ e $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$	84
Tabela 3.9. Parâmetros de EVMP (I_3 e τ_3) em complexos com o ligante TTA	99
Tabela 3.10. Parâmetros de EVMP (I_3 e τ_3) em complexos com o ligante DBM	101
Tabela 3.11. Erros RMS entre as estruturas otimizadas em fase gasosa e acetona, e as estruturas obtidas experimentalmente	103
Tabela 3.12. Energias teóricas (em fase gasosa) e experimentais dos estados tripletos (T_1) nos complexos $[\text{Tb(DBM)}_3\text{L}]$, $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$	109
Tabela 3.13. Energias teóricas (em acetona) e experimentais dos estados tripletos (T_1) nos complexos $[\text{Tb(DBM)}_3\text{L}]$, $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$	110
Tabela A1. Coordenadas fracionais e parâmetro térmico isotrópico do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})_2]$	119

Tabela A2. Coordenadas fracionais e parâmetro térmico isotrópico do complexo [Tb(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	122
Tabela A3. Coordenadas fracionais e parâmetro térmico isotrópico do complexo [Tb(DBM) ₃ (HMPA)]	125
Tabela A4. Coordenadas fracionais e parâmetro térmico isotrópico do complexo [Tb(DBM)(NO ₃) ₂ (HMPA) ₂]	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Bu_4N^+	Tetrabutilâmônio
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
DE	Dipolo elétrico
DEF	Dipolo elétrico forçado
DFT	Density Functional Theory
DM	Dipolo magnético
DTA	Análise térmica diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
e^+	Pósitron
ECP	Potencial efetivo de core
Et_4N^+	Tetraetilâmônio
EVMP	Espectroscopia de vida média de pósitron
F	Fator estrutural
f	Fator de espalhamento
GC	Métodos corrigidos por gradiente
HACAC	Acetilacetona
HBPP	1,3-bis(3-piridil)-1,3-propanodiona
HBTFAC	Benzoiltrifluoroacetona
HBZAC	Benzoilacetona
HDBM	Dibenzoilmetano
HDPM	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona
HFAC	Hexafluoroacetilacetona
HMPA	Hexametilfosforamida
HTFAC	Trifluoroacetona
HTTA	Tenoiltrifluoroacetona
I_3 (%)	Intensidade relativa de formação de Positrônio
LCD	Liquid Crystal Display
LDA	Aproximação da densidade local
Ln^{3+}	Íon Lantânideo trivalente
MORF	Morfolínio
PCM	Polarizable Continuum Model
OLED's	Organic Light Emitting Devices
o-Ps	Orto-positrônio

p-Ps	Para-positrônio
Ps	Positrônio
TCLM	Transferência de carga ligante-metal
TCML	Transferência de carga metal-ligante
TERPY	Terpiridina
TG	Termogravimetria
TOPO	Tri-n-octilfosfinóxido
TphTA	1-trifenilen-2-il-3-trifluoroacetilacetona
TPPO	Trifenilfosfinóxido
RMS	Erro médio quadrático
UV	Ultravioleta
λ_i	Constante de decaimento de determinada espécie positrônica
ρ	Densidade eletrônica
τ_3	Vida média do o-Ps

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1. Considerações gerais e motivação

Há muitas décadas, os compostos de coordenação de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) têm sido amplamente estudados, principalmente devido às suas peculiares propriedades fotofísicas. Muitos desses compostos têm encontrado diversas aplicações, como por exemplo, em sensores analíticos, marcadores ópticos, sondas luminescentes em fluoroimunoensaios e camadas emissoras em diodos orgânicos emissores de luz, *Organic Light-Emitting Diodes* (OLEDs) [1-3]. Estes últimos têm despertado grande interesse, substituindo outras tecnologias de monitores como os *mostradores de cristal líquido*, (em inglês, *liquid crystal displays*, ou LCDs) [4]. Essas propriedades estão diretamente correlacionadas com a configuração eletrônica destes íons, em que os orbitais 4f são blindados do ambiente externo pelos orbitais 5s e 5p. Esta característica confere uma fraca interatividade com campos elétricos externos exercido pelos ligantes em torno do centro metálico. Assim, muitas propriedades espectroscópicas destes íons nos compostos assemelham-se àquelas encontradas no estado gasoso. Por exemplo, os espectros de absorção e emissão são caracterizados por bandas finas, com energias bem definidas, que surgem das transições intraconfiguracionais 4f-4f, conferindo assim cores de emissão com alta pureza para diversas aplicações [5].

Em relação às suas propriedades espectroscópicas, grande parte dos compostos contendo íons európio (Eu^{3+}) e térbio (Tb^{3+}) têm recebido maior atenção devido a estes apresentarem emissão intensa nas regiões das cores primárias vermelha e verde, respectivamente. Os espectros destes apresentam como bandas mais intensas aquelas relacionadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 612 nm) no caso do európio, e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~ 545 nm) para o térbio. No caso dos complexos contendo o íon Eu^{3+} , o principal nível emissor do centro metálico é o $^5\text{D}_0$, que por ser não-degenerado, permite uma melhor interpretação de seus espectros e a obtenção de parâmetros de intensidade das transições [6]. Porém, é importante salientar que dentre os íons Ln^{3+} existem emissores nas regiões do ultravioleta, como o Gd^{3+} , e na região do infravermelho como no caso dos íons Er^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{3+} , (figura 1.1) [7]. Estes últimos apresentam diversas aplicações [8,9], dentre elas em sistemas biológicos, devido aos tecidos vivos apresentarem considerável transparência em relação à região espectral do infravermelho [10].

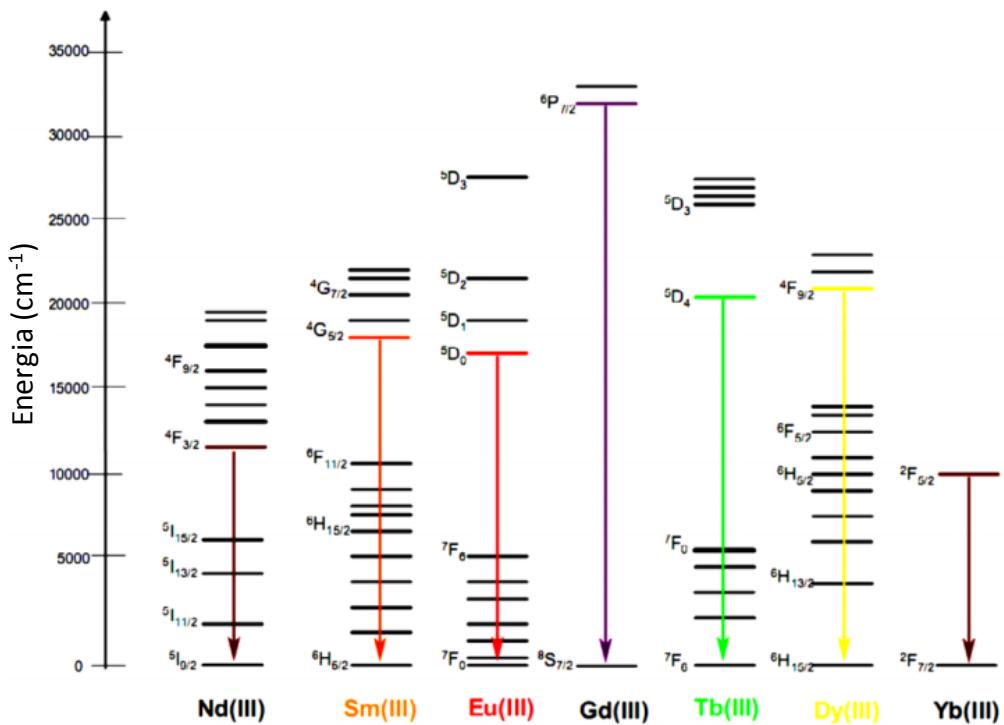


Figura 1.1. Diagrama parcial de níveis e energia de alguns íons Ln^{3+} .

A natureza proibida das transições intraconfiguracionais 4f-4f dos íons lantanídeos pela regra de Laporte [11] é muito bem conhecida. Esse fato é responsável pelos baixos coeficientes de absorvidade molar, apresentados por estas espécies. Assim, a excitação direta do íon através da absorção de radiação eletromagnética se torna pouco atrativa para aplicações baseadas em altas intensidades de luminescência. Em 1942, Weissman [12] observou que, ao excitar complexos de íons Eu^{3+} coordenados com certos ligantes que apresentavam forte absorção na região do ultravioleta, havia um aumento significativo na intensidade de luminescência centrada no íon metálico. Além da boa capacidade de absorção de radiação, o ligante também deve transferir eficientemente energia para os estados excitados $^{2S+1}L_J$ do íon que, por sua vez, emite de forma característica. Este processo é atualmente conhecido como *efeito antena*.

Após os estudos de Weissman, muitos complexos contendo íons lantanídeos foram obtidos utilizando vários ligantes como antenas [13]. Dentre eles, as β -dicetonas têm adquirido uma posição de destaque [14], pois formam compostos termodinamicamente estáveis e possuem uma boa capacidade de sensibilização de luminescência através de processos de transferência de energia intramolecular ligante-metal. A determinação das energias dos estados tripletos destes ligantes, bem como dos fatores que as influenciam, como efeitos de grupos substituintes, tem sido um tema bastante estudado desde a descoberta do

importante papel desempenhado por estes estados na transferência de energia intramolecular ligante-íon metálico [15].

As classes de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos mais comumente estudadas são aquelas contendo três ligantes β -dicetonatos, onde a esfera de coordenação do metal é fechada pela adição de ligantes neutros, que impedem a coordenação de espécies supressoras de luminescência como moléculas do solvente e H_2O . Exemplos destes ligantes neutros são fosfinóxidos, sulfóxidos, amidas e algumas aminas heterocíclicas, cujos sítios coordenantes envolvem principalmente átomos de nitrogênio e oxigênio [15, 16]. Os complexos tetraquis, que consistem em quatro ligantes β -dicetonatos coordenados ao íon Ln^{3+} , mais um contra íon, que pode ser um metal alcalino ou um cátion de aminas, também têm sido bastante estudados [17, 18]. De um modo geral, as propriedades espectroscópicas dos complexos tris-dicetonatos contendo as classes de ligantes neutros supracitadas e aquelas dos respectivos complexos tetraquis-dicetonatos são muito semelhantes. Por exemplo, os complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ [19] e $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ [18] apresentam valores de eficiências quânticas de luminescência iguais a 85% e 88%, respectivamente, em que TTA: tenoiltrifluoroacetonato, TPPO: trifenilfosfinóxido e Morf: cátion morfolínio.

Complexos contendo somente um (mono) e dois (bis) ligantes dicetonatos têm sido também reportados na literatura [19,20,21]. No entanto, estas classes de complexos têm recebido pouca atenção dos pesquisadores, quando comparados com os complexos tris- e tetraquis-dicetonatos, sendo muitas vezes considerados como subprodutos de reações [22]. Consequentemente, as informações detalhadas sobre as propriedades termodinâmicas, estruturais e espectroscópicas desses compostos ainda são ausentes na literatura, apesar de alguns destes exibirem propriedades anômalas [23,24].

Recentemente, Silva Jr (2011) [23] estudou vários complexos de fórmula $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_n]$, $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ (em que, L: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , β -dicetonato: DBM ou TTA, L: TPPO ou HMPA e n = 1 ou 2), determinando, através dos espectros de fosforescência de complexos contendo o íon Gd^{3+} , as energias dos estados singletos e tripletos dos ligantes tenoiltrifluoroacetonato (TTA) e dibenzoilmetanato (DBM). Naquele trabalho, o autor fez um rigoroso estudo das propriedades luminescentes dos complexos, calculando tempos de vida de luminescência e parâmetros de intensidade de emissão daqueles contendo o íon Eu^{3+} [24]. Entretanto alguns pontos, no que diz respeito às propriedades luminescentes de alguns complexos, necessitam de estudos adicionais, como por exemplo, a baixa intensidade de luminescência do complexo

[Eu(DBM)(NO₃)₂(HMPA)], que pode estar relacionada à presença de um estado de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia. É importante ressaltar, também, que análises detalhadas das propriedades estruturais dos complexos mono e bis-dicetonatos com o ligante DBM, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, não têm sido reportadas na literatura. Portanto, o desenvolvimento deste trabalho é motivado pela busca de correlações entre as propriedades estruturais e espectroscópicas dessas classes de compostos. Além das técnicas de espectroscopias eletrônicas usuais, a espectroscopia de vida média de pósitrons (EVMP) foi utilizada como ferramenta na investigação da existência de estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia nos compostos do íon Eu³⁺, considerando os trabalhos recentes que descrevem a interação entre pósitrons e a densidade eletrônica nos complexos [25,26,27,28].

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a correlação entre as propriedades espectroscópicas e estruturais de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes contendo ligantes fosfinóxidos, através dos dados obtidos por técnicas experimentais e teóricas.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- 1) Sintetizar complexos mono-, bis- e tris-dicetonatos dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} com os ligantes β -dicetonatos (TTA ou DBM) e fosfinóxidos (TPPO ou HMPA) nas formas de monocristais;
- 2) Caracterizar os complexos através das técnicas de análise elementar, titulação complexométrica e difração de raios X de monocrystal;
- 3) Avaliar a estabilidade térmica dos complexos através de curvas termogravimétricas de TG e DTA;
- 4) Investigar a existência de estados de transferência de carga ligante-metal de baixa energia em complexos de Eu^{3+} através de espectros de reflectância na região UV-vis e de excitação;
- 5) Investigar o processo de aniquilação de pósitron nos complexos mono-, bis- e tris-dicetonatos através da técnica de espectroscopia de vida média de pósitrons (EVMP);
- 6) Realizar cálculos mecânico-quânticos utilizando métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) buscando informações à respeito de estruturas e níveis energéticos dos ligantes nos complexos.

1.3. Fundamentação teórica

1.3.1. Lantanídeos

De acordo com as recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os *lantanídeos* (*Ln*) compreendem a série de elementos químicos do cério (Ce) ao lutécio (Lu), cujos números atômicos variam de 58 a 71. O termo *série do lantânio* inclui, além dos lantanídeos, o elemento lantânio (La, $Z = 57$). Já as *terrás raras* são representadas pelo grupo dos lantanídeos, incluindo o escândio (Sc, $Z = 21$) e o Ítrio (Y, $Z = 39$), cuja inclusão é justificada devido a semelhança das suas propriedades químicas com aquelas da série do lantânio [29]. O termo *terrás raras* é utilizado de forma inadequada, visto que suas abundâncias na crosta terrestre são maiores do que as de vários elementos conhecidos, como por exemplo, a prata (0,080 ppm) e a platina (0,037 ppm).

Os elementos lantanídeos são caracterizados pelo sucessivo preenchimento da subcamada 4f, possuindo configurações eletrônicas $[Xe]4f^N6s^2$ ou $[Xe]4f^N6s^25d^1$ (para os elementos Gd e Yb). À medida que ocorre a remoção dos elétrons de valência, os orbitais correspondentes são estabilizados e, dentre eles, os mais afetados são os orbitais 4f. A remoção de três elétrons origina os íons lantanídeos trivalentes, que são os mais estáveis destes elementos, possuindo configuração fundamental $[Xe]4f^N$, com N variando de 1 a 14. As propriedades magnéticas e ópticas mais importantes destes íons estão relacionadas a esta configuração eletrônica. No entanto, é possível que estes elementos atinjam outros estados de oxidação estáveis, como +2 (Sm, Eu, e Yb) e +4 (Ce, Pr, e Tb) [30]. A **tabela 1.1** mostra algumas propriedades dos lantanídeos. Nestas espécies, os orbitais 5s e 5p possuem uma maior extensão radial do que os orbitais 4f, protegendo-os de interações com o ambiente externo [31]. A diminuição gradativa nos raios atômicos ao longo da série é denominada *contração lantanídica*, e resulta da blindagem imperfeita destes elétrons uns sobre os outros [32].

Quando as propriedades dos íons Ln^{3+} são comparadas com aquelas dos íons metálicos da primeira série de transição, podem-se observar diferenças significativas. Dentre estas diferenças, pode ser citado o grande caráter iônico da ligação envolvendo os íons lantanídeos, enquanto as ligações Metal-ligante nos compostos de metais do bloco-*d* apresentam, geralmente, elevado caráter covalente. Como consequência desta diferença nas interações e nos tipos de orbitais envolvidos, os deslocamentos espectrais entre diferentes complexos de íons Ln^{3+} é somente da ordem de 10-20 cm^{-1} , ao contrário daqueles encontrados em

complexos metais 3d nos quais esses deslocamentos encontram-se em torno de 1000 cm⁻¹ [32].

Tabela 1.1. Algumas propriedades dos lantanídeos.

Z	Nome	Símbolo	Configuração eletrônica	Estados de oxidação mais comuns	Raio do íon Ln ³⁺ (Å)	Cor do íon Ln ³⁺
58	Cério	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3, 4	1,03	Incolor
59	Praseodímio	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	3, 4	1,01	Verde
60	Neodímio	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	3	0,99	Lilás
61	Promécio	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	3	0,98	Rosa
62	Samário	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	2, 3	0,96	Amarelo
63	Európio	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	2, 3	0,95	Rosa pálido
64	Gadolino	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3	0,94	Incolor
65	Térbio	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	3, 4	0,92	Rosa pálido
66	Disprósio	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	3	0,91	Amarelo
67	Holmio	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	3	0,89	Amarelo
68	Érbio	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	3	0,88	Lilás
69	Túlio	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	3	0,87	Verde
70	Itérbio	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	2, 3	0,86	Incolor
71	Lutécio	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3	0,85	Incolor

Os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros devido a sua elevada relação carga/raio e, consequentemente, possuem maiores afinidades por bases duras, como oxigênio e nitrogênio, segundo a teoria de Pearson [33]. Em consequência desta propriedade, estes íons tendem a se coordenar com espécies como β -dicetonatos, carboxilatos, sulfóxidos, fosfinóxidos, compostos heteroaromáticos bidentados de nitrogênio e moléculas de alguns solventes, tais como água e álcoois [34].

1.3.2. β -dicetonas

As β -dicetonas (Figura 1.2) são moléculas orgânicas que apresentam dois grupos carbonilas, onde cada um desses grupos ocupa uma posição β em relação ao outro, ou seja, são separados por um carbono α ligado a dois grupos (R_3 e R_4) que, na maioria dos casos se tratam de átomos de hidrogênio [35,36]. Os grupos substituintes R_1 e R_2 mais comuns são grupos alquils, fluoroalquils, aromáticos e heteroaromáticos.

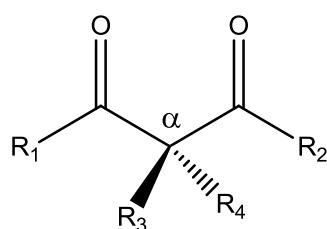


Figura 1.2. Fórmula estrutural geral de uma β -dicetona.

As β -dicetonas que possuem ao menos um átomo de hidrogênio ligado ao carbono α apresentam tautomeria ceto-enólica. Estas duas formas apresentam-se em equilíbrio em solução (Figura 1.3) [37]. A forma enólica coexiste tanto na forma *cis* quanto na forma *trans*, onde a forma *cis* é a mais estável, pois forma uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio do grupo OH e o oxigênio da carbonila. A porcentagem de cada espécie é influenciada pelos grupos substituintes e pelo solvente.

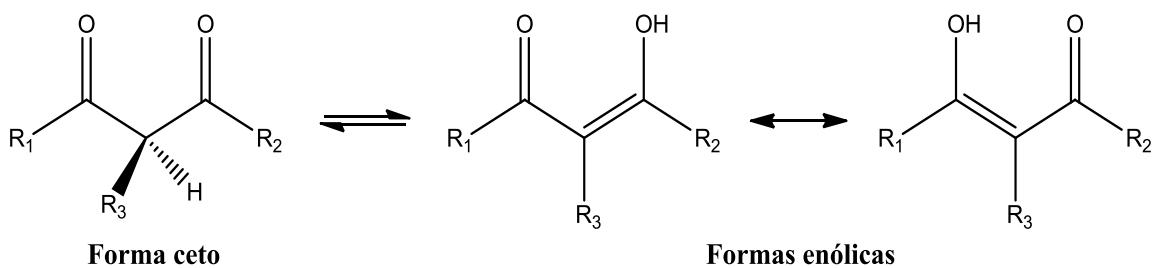


Figura 1.3. Equilíbrio ceto-enólico em uma β -dicetona.

A remoção do átomo de hidrogênio, ligado ao carbono na forma ceto ou ao oxigênio na forma enólica, leva à formação do íon β -dicetonato. Devido à presença dos grupos carbonilas e à estabilidade do íon β -dicetonato, o carbono α apresenta caráter ácido, sendo facilmente desprotonado [35].

Os grupos substituintes possuem grande influência nas propriedades de uma β -dicetona: a absorvividade molar, que é bastante afetada por grupos aromáticos ou conjugados; a posição dos seus estados de energia; a presença ou não de estados supressores de luminescência, em complexos com íons Ln^{3+} [37,38]. A β -dicetona mais simples estruturalmente é a acetilacetona (HACAC), cujos grupos substituintes R_1 e R_2 se tratam de grupos metila (CH_3), sendo todas as outras β -dicetonas de estruturas similares consideradas como sendo derivadas desta. Outros exemplos de β -dicetonas são dipivaloilmetano (HDPM), trifluorocetylacetona (HTFAC), hexafluoroacetilacetona (HFAC), benzoilacetona (HBZAC), benzoiltrifluoroacetona (HBTFAC) e 1,3-bis(3-piridil)-1,3-propanodiona (HBPP) (Figura 1.4) [38], com destaque para os ligantes dibenzoilmetano (HDBM) e 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA), os quais foram utilizados neste estudo.

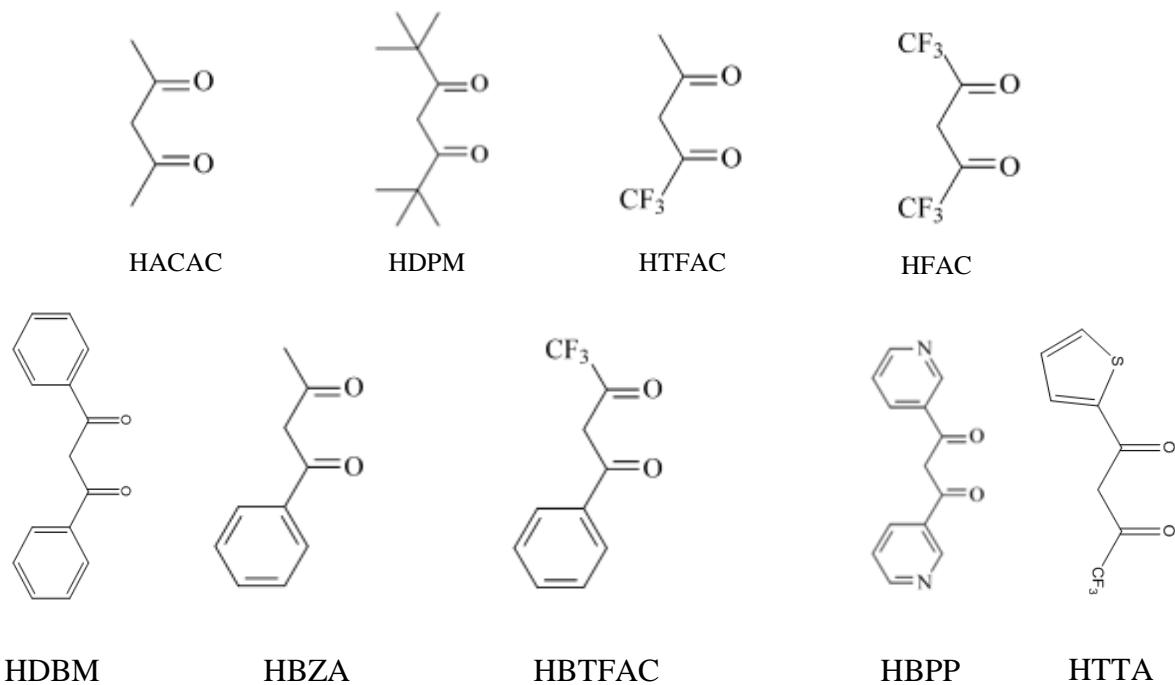


Figura 1.4. Fórmulas estruturais de algumas β -dicetonas.

1.3.3. Complexos de íons Ln^{3+} com ligantes β -dicetonatos

Sob condições apropriadas, o hidrogênio enólico de uma β -dicetona pode ser substituído por um íon metálico, formando um anel quelante de seis membros. Os β -dicetonatos são bons ligantes quelantes, tanto para íons de metais *d* quanto para lantanídeos trivalentes, onde o grupo 1,3-dicarbonila representa um eficiente sítio de coordenação, formando complexos altamente estáveis com íons Ln^{3+} .

Os primeiros complexos de íons lantanídeos com β -dicetonatos foram reportados por Urbain em 1896 com o ligante acetilacetonato [39]. Uma vez que a estrutura do ligante β -dicetonato é de extrema importância para as propriedades fotofísicas dos complexos contendo estes ligantes, há um interesse crescente no desenvolvimento de novos representantes desta classe e derivados, que possam melhorar estas propriedades, aumentando a eficiência da transferência de energia intramolecular ligante-metal e minimizando os processos não radiativos [40,41].

As β -dicetonas apresentam absorvidade molar alta e, em muitos casos, possuem seu primeiro estado excitado triplo (T_1) com energia acima dos principais níveis emissores de íons como Eu^{3+} e Tb^{3+} . Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos com complexos de íons Ln^{3+} com os ligantes tenoiltrifluoroacetonato (TTA) e dibenzoilmetanato (DBM), os quais evidenciam a eficiência da transferência de energia destes ligantes para o centro metálico [28,40-44]. Existem várias classes de complexos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} , dentre os quais, os tetraquis- e os tris-dicetonatos são os mais estudados [45,46].

Os complexos tetraquis- β -dicetonatos representam uma classe caracterizada por conter quatro ligantes β -dicetonatos coordenados ao íon metálico e geralmente, envolvem ligantes com substituintes pequenos o suficiente para minimizar interações estéricas. A fórmula geral destes compostos é $\text{M}[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_4]$, onde M representa um cátion responsável por manter a neutralidade elétrica da espécie. Estes cátions podem ser um metal alcalino (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), bases orgânicas protonadas (piridínio, piperidínio, imidazólio), ou cátions derivados do amônio (Et_4N^+ , Bu_4N^+) [47]. Estes complexos com ligantes β -dicetonatos bidentados possuem, geralmente, número de coordenação 8, possuindo uma alta estabilidade termodinâmica [48]. Na **figura 1.5** pode ser observada a estrutura de um complexo tetraquis do Eu^{3+} contendo o íon Cs^+ como contra íon. O poliedro de coordenação destes complexos octa-coordenados apresenta-se geralmente como um dodecaedro (simetria $\text{D}_{2\text{d}}$) ou antíprisma quadrado ($\text{D}_{4\text{d}}$). Embora estes poliedros não sejam perfeitamente simétricos, eles podem ser

utilizados para descrever ou classificar a simetria do ambiente químico correspondente à primeira esfera de coordenação do íon Ln^{3+} [39].

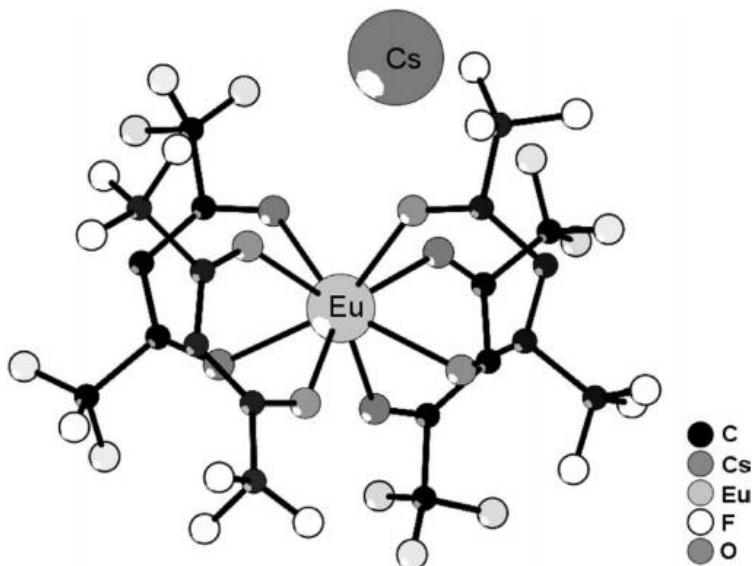


Figura 1.5. Estrutura molecular do complexo tetraquis $\text{Cs}[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$ [38].

Os complexos tris- β -dicetonatos de íons Ln^{3+} possuem a fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_n]$, onde L é uma base de Lewis neutra. O número desses ligantes coordenados é representado por n , que pode ter o valor de zero, um, dois ou três, dependendo do tamanho do íon Ln^{3+} , do volume dos grupos substituintes da β -dicetonato e do próprio ligante L. Portanto, fatores estéricos são muito importantes na definição do número de coordenação desses compostos. Geralmente, na síntese de complexos tris- β -dicetonatos, o sal do íon Ln^{3+} utilizado é o cloreto, uma vez que este apresenta baixo poder de coordenação ao centro metálico, permitindo facilmente sua substituição pelos ligantes β -dicetonatos. Dentre as bases de Lewis que podem ser utilizadas na obtenção desses compostos podem ser citados os sulfóxidos, fosfinóxidos, amidas e compostos heteroaromáticos bidentados de nitrogênio [49,50]. Estes ligantes neutros têm como principal função impedir a coordenação de espécies como moléculas de H_2O e certos solventes, que por meio de osciladores de alta energia como grupos os -OH ou -NH, podem atuar como supressores de luminescência do íon metálico.

Complexos *mono*- e *bis*- β -dicetonatos têm sido reportados na literatura com pouca frequência quando comparados aos *tris*- e *tetraquis*- β -dicetonatos, tendo recebido maior atenção apenas recentemente. Diferentemente dos complexos *tris* e *tetraquis*, estas classes de complexos são geralmente sintetizadas partindo-se do sal nitrato do íon Ln^{3+} , pois o grande

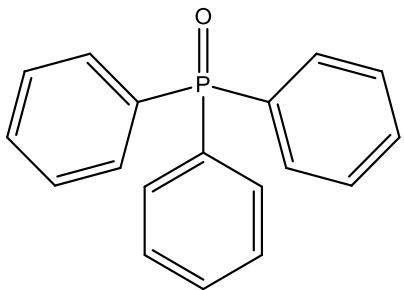
poder de coordenação dos íons nitratos impede sua substituição por moléculas adicionais dos ligantes. Estudos espectroscópicos e estruturais detalhados de alguns compostos bis- β -dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes têm sido reportados na literatura [19,21]. Em 2002, complexos mono- β -dicetonatos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{ACAC})(\text{NO}_3)_2(\text{TERPY})(\text{H}_2\text{O})_n]$ com os ligantes acetilacetônato (ACAC) e terpiridina (TERPY) foram obtidos e suas estruturais determinadas por difração de raios X [20]. Mais recentemente, estudos do nosso grupo de pesquisa demonstraram que complexos mono- e bis-dicetonatos de íons lantanídeos contendo os ligantes DBM e HMPA apresentam propriedades luminescentes anômalas quando comparados aos seus respectivos bis- e tris-dicetonatos [24].

1.3.4. Complexos de íons Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos

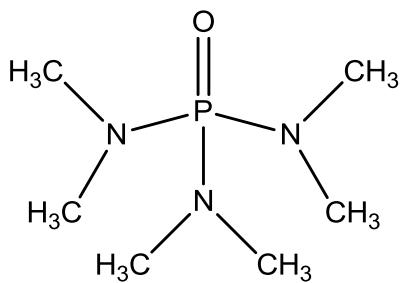
Os compostos fosfinóxidos são formados através de uma reação entre compostos derivados da fosfina e oxigênio molecular, e apresentam a fórmula geral R_3PO (em que R = alquila ou arila). Estes compostos apresentam elevados momentos dipolares devido ao fato do átomo de oxigênio apresentar eletronegatividade consideravelmente superior a do átomo de fósforo. Assim, nestes compostos, o átomo de oxigênio apresenta uma densidade de carga negativa parcial, conferindo ao mesmo um caráter de base dura segundo a definição de Pearson e, consequentemente, estes formam ligações relativamente fortes com ácidos duros como os íons Ln^{3+} , formando compostos de coordenação estáveis.

Os fosfinóxidos representam um grupo de ligantes de grande importância na química de coordenação de elementos do bloco f [52]. A maior parte dos complexos de íons lantanídeos trivalentes contendo ligantes fosfinóxidos são aqueles que contêm as espécies hexametilfosforamida (HMPA) e trifenilfosfinóxido (TPPO) (**figura 1.6**) [53,54].

Esta classe de ligantes vem sendo muito utilizada em compostos de coordenação de íons Ln^{3+} com β -dicetonatos, em que os fosfinóxidos atuam saturando a primeira esfera de coordenação do metal. Desta forma, a luminescência de compostos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} é intensificada quando são coordenados ligantes fosfinóxidos neutros ao metal [51,55,56]. Assim, é comum encontrar na literatura compostos de Eu^{3+} com estes ligantes apresentando valores de rendimentos quânticos superiores à 60%. [19].



Trifenilfosfinóxido (TPPO)



Hexametilfosforamida (HMPA)

Figura 1.6. Fórmulas estruturais dos ligantes fosfinóxidos utilizados na síntese dos complexos.

1.3.5. O íon Ln^{3+} livre e a perturbação do campo ligante

O Hamiltoniano em íons lantanídeos trivalentes livres é composto por uma parte devido ao campo central H_{cc} e várias outras interações, que são tratadas geralmente como perturbações. Dentre estas, a repulsão intereletrônica e o acoplamento spin-órbita são as mais relevantes. O Hamiltoniano do íon livre, H_{IL} , é dado pela [equação 1.1 \[57\]](#):

$$H_{IL} = H_{cc} + H_{ee} + H_{SO} \quad (1.1)$$

em que cada termo da equação é definido a seguir:

- O termo H_{cc} representa o campo central sob o qual os elétrons estão submetidos, sendo definido como o campo médio gerado pela atração núcleo-elétron e pela repulsão média dos outros elétrons. Este termo resulta na energia média da configuração eletrônica;

- O termo H_{ee} está relacionado à repulsão intereletrônica, que produz um desdobramento da configuração eletrônica em termos espectroscópicos, representados por ^{2S+1}L . Neste, L é o momento angular orbital total e S o momento angular de spin total;

- O terceiro termo, H_{SO} , leva em consideração a interação entre os momentos angulares, orbital e de spin, dos elétrons (acoplamento spin-órbita). Esta interação produz níveis de energia, representados por $^{2S+1}\text{L}_J$, em que J é o momento angular total, cuja degenerescência é dada por $2J+1$.

As magnitudes destas interações seguem a ordem $H_{cc} > H_{ee} > H_{SO}$, para os complexos de íons lantanídeos.

Além das interações existentes no íon livre, outras interações mais fracas associadas às perturbações do campo ligantes sobre os elétrons $4f$ podem remover, totalmente ou parcialmente, a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$. Levando em consideração a perturbação do campo ligante, o Hamiltoniano total H_T passa a ser representado pela soma entre as contribuições do íon livre (H_{IL}) e do campo ligante (H_{CL}), sendo expresso pela [equação 1.2](#):

$$H_T = H_{IL} + H_{CL} \quad (1.2)$$

É importante ressaltar que existe uma relação entre a estrutura de níveis de energia de com a simetria pontual. Portanto, os estados de energia gerados pela perturbação do campo ligante são melhor descritos levando em consideração as representações irreduutíveis (Γ_i) relacionadas à simetria em torno do íon metálico [58]. A [figura 1.7](#) mostra uma representação das principais interações que ocorrem em compostos contendo íons Ln^{3+} .

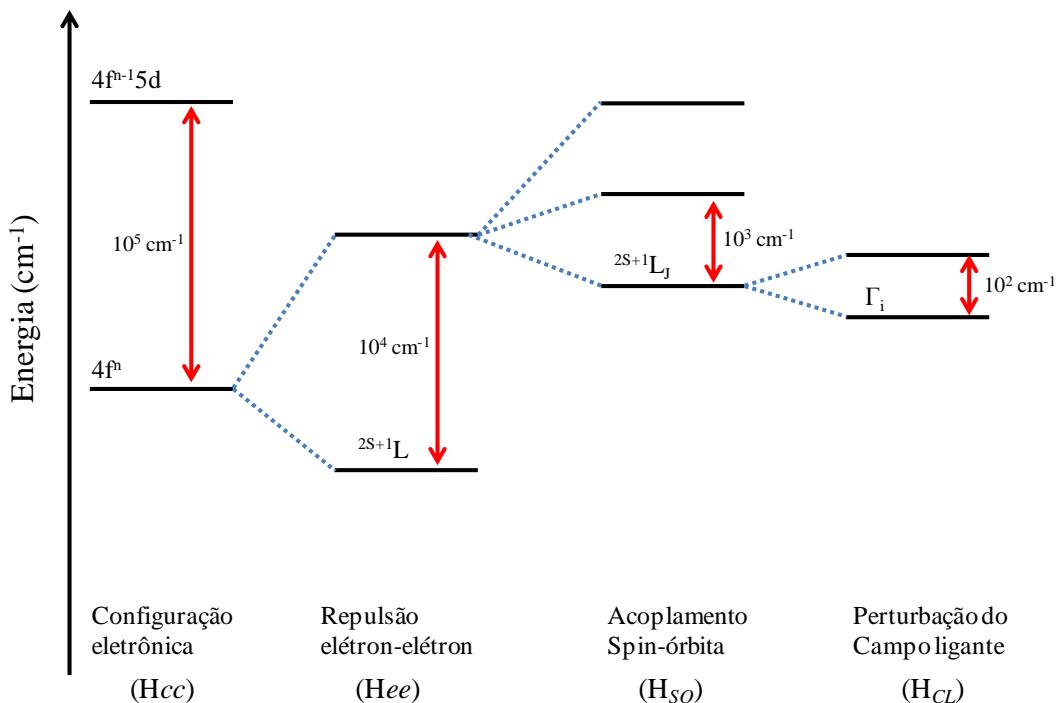


Figura 1.7. Diagrama parcial de níveis de energia de um íon Ln^{3+} mostrando os desdobramentos relativos às repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e perturbação do campo ligante [57].

1.3.6. Transições eletrônicas em compostos de íons lantanídeos trivalentes

As transições eletrônicas em compostos de coordenação de íons lantanídeos são geralmente classificadas em três categorias, dependendo do tipo de orbitais ou estados envolvidos e/ou das localizações aproximadas destes nas espécies que constituem o complexo:

- a) **Transições intraligantes** (principalmente, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$): Estas transições são descritas como sendo aquelas que envolvem a promoção de elétrons entre orbitais moleculares com grande caráter dos ligantes cromóforos coordenados aos centros metálicos. Ou seja, ocorrem estre estados eletrônicos aproximadamente localizados nos ligantes. Geralmente, as bandas associadas à essas transições ocorrem com altas intensidades nas região do UV-VIS com energias entre 52000-20000 cm^{-1} ;
- b) **Transições intraconfigucionais 4f-4f:** Estas transições ocorrem como resultado da excitação entre níveis de energia dos íons lantanídeos levemente perturbados pelo ambiente químico ao redor do centro metálico. Deve-se ressaltar que, ao contrário das transições intraconfigucionais d-d, que em compostos de metais de transição surgem como bandas largas, as transições intraconfigucionais 4f-4f nos compostos de íons lantanídeos contribuem para o surgimento de bandas extremamente finas. De um modo geral, as transições intraconfigucionais são dificilmente observadas quando estas encontram-se na mesma região espectral das transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$;
- c) Transições de transferência de carga: Este tipo de transição é caracterizada pela promoção de elétrons entre orbitais de espécies químicas diferentes no complexo, podendo ser classificadas como transições de Transferência de Carga Ligante-Metal (TCLM) ou transições de Transferência de Carga Metal-Ligante (TCML), quando o elétron é promovido de um orbital molecular com grande caráter do ligante para outro com grande caráter do metal ou vice-versa, respectivamente. Apesar de as transições de TCML também serem possíveis em compostos de íons lantanídeos, a literatura reporta principalmente as transições TCLM [59].

1.3.7. Transições Intraconfiguracionais 4f-4f

As propriedades ópticas de compostos de íons Ln^{3+} estão intimamente relacionadas às transições intraconfiguracionais $4f-4f$ [57,60,61]. A força do oscilador experimental P_{EXP} destas transições pode ser determinada a partir dos espectros de absorção através da [equação 1.3](#) [62]:

$$P_{EXP} = \frac{2303mc^2}{N_a \pi e^2} \frac{1}{\chi} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 4,32 \times 10^{-9} \frac{1}{\chi} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (1.3)$$

em que m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz no vácuo, N_a é o número de Avogadro, e representa a carga eletrônica, $\bar{\nu}$ é o número de onda da transição, ε é o coeficiente de absorção molar e χ é o fator de correção do campo elétrico local com o

índice de refração do meio n , e é dado por $\chi = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$.

Os mecanismos principais considerados para explicar as intensidades experimentais relacionadas à força do oscilador, são os de dipolo-elétrico e dipolo-magnético. Em 1962, Judd [60] e Ofelt [61] elaboraram, separadamente, uma teoria para determinar as intensidades das transições de dipolo-elétrico, as quais são proibidas pelas regras de seleção de Laporte. Um mecanismo dipolo-elétrico forçado (DEF) foi considerado, cujas transições são induzidas pela mistura de estados de paridades opostas devido aos termos ímpares existentes no potencial do campo cristalino. A força do oscilador calculada, P_{DE} , relacionada ao mecanismo de dipolo elétrico forçado, é dado por ([equação 1.4](#)):

$$P_{DE} = \sum_{\lambda} T_{\lambda} \nu \left| \left\langle f^N \psi J \middle| U^{(\lambda)} \middle| \psi' J' \right\rangle \right|^2 \quad (1.4)$$

na qual ν é a frequência de transição e $\left| \left\langle f^N \psi J \middle| U^{(\lambda)} \middle| \psi' J' \right\rangle \right|^2$ ($\lambda = 2, 4$ ou 6) é o elemento de matriz reduzido do operador $U^{(\lambda)}$ que conecta os estados inicial e final. O parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt T_{λ} inclui valores de constantes fundamentais, funções de onda radiais dos estados, a correção do índice de refração e os parâmetros do campo ligante.

Considerando a [equação 1.4](#), os valores obtidos para os parâmetros de intensidade podem ser comparados com valores experimentais, determinados por ajustes de mínimos-quadrados dos valores da força do oscilador calculados a partir de medidas de absorção.

No entanto, valores abaixo dos calculados para as forças do oscilador foram observados por Judd, o qual sugeriu a contribuição, para as intensidades experimentais, de um mecanismo desconhecido. Isso foi explicado por Jørgensen e Judd [\[63\]](#) que, ao estudarem as propriedades incomuns de algumas transições $4f$ - $4f$ hipersensíveis, consideraram um mecanismo de transição adicional, nomeado de acoplamento dinâmico. Este mecanismo pode ser descrito considerando a formação de dipolos oscilantes no átomos vizinhos do íon Ln^{3+} . Esses dipolos são induzidos inicialmente pelo campo elétrico da radiação incidente. Consequentemente é produzido um campo elétrico oscilante adicional.

De modo a facilitar comparações entre diferentes íons Ln^{3+} , algumas alterações foram realizadas [\[62,64\]](#) e a equação de Judd-Ofelt para o mecanismo de dipolo elétrico passou a ser representada por ([equação 1.5](#)):

$$P_{DE} = \chi \frac{8\pi^2 mc \bar{v}}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^N \psi J \middle\| U^{(\lambda)} \middle\| f^N \psi' J' \right\rangle \right|^2 \quad (1.5)$$

em que h é a constante de Planck e $\sum \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^N \psi J \middle\| U^{(\lambda)} \middle\| f^N \psi' J' \right\rangle \right|^2$ é conhecido como a força de linha do dipolo-elétrico, S_{ED} . A relação entre o parâmetro T_{λ} e Ω_{λ} é dada a seguir ([equação 1.6](#)):

$$\Omega = T_{\lambda} (2J+1) \left(\frac{8\pi n c \chi}{3h} \right)^{-1} \quad (1.6)$$

Outro mecanismo importante que para transições f - f é o mecanismo de dipolo-magnético, cujas transições são permitidas por paridade. A contribuição do mecanismo de dipolo-magnético para a força do oscilador é dada por ([equação 1.7](#)):

$$P_{DM} = \frac{8\pi n c}{3h(2J+1)} \bar{v} n \left[\frac{e}{2mc} \left| \left\langle f^N \psi J \middle\| L + 2S \middle\| f^N \psi' J' \right\rangle \right|^2 \right] \quad (1.7)$$

O termo entre colchetes representa a força de transição de dipolo-magnético, S_{DM} , e $(L+2S)$ é o operador spin-órbita. É importante ressaltar que os elementos de matriz, envolvidos na expressão da contribuição do dipolo-magnético para a força do oscilador, é praticamente insensível ao campo ligante e, com uma boa aproximação, pode ser considerado constante.

Outra quantidade relacionada às intensidades de transições intraconfiguracionais é o chamado coeficiente de emissão espontânea de Einstein, o qual é dado pela [equação 1.8](#):

$$A_{J,J'} = \frac{64\pi^4\sigma^3}{3J \cdot (2J+1)} \left[\chi \cdot e^2 \cdot \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left\langle \left| U^{(\lambda)} \right|^{2S'+1} L_{J'} \right\rangle^2 + \eta^3 \frac{e^2}{4m^2c^2} \left\langle \left| U^{(3)} \right|^{2S'+1} L_{J'} \right\rangle^2 \right] \quad (1.8)$$

As regras de seleção para transições de dipolo-magnético e dipolo-elétrico são as seguintes:

a) **Transições de dipolo elétrico forçado (DEF):**

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta L = 0; \quad \Delta J = 0, 2, 4, \text{ ou } 6 \text{ (sendo } 0 \rightarrow 0 \text{ proibida)}$$

b) **Transições de dipolo magnético (DM):**

$$\Delta l = 0, \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta L = 0; \quad \Delta J = 0, \pm 1 \text{ (sendo } 0 \rightarrow 0 \text{ proibida)}$$

1.3.8. Transições de Transferência de Carga Ligante-Metal

As transições de TCLM em compostos de coordenação possuem suas energias altamente dependentes da natureza de ambos os ligantes e centros metálicos. De um modo geral, a energia de um estado de TCLM será menor quanto maior for o caráter redutor do ligante e oxidante do centro metálico. Portanto, em compostos de íons lantanídeos, aqueles contendo os íons trivalentes Eu^{3+} , Yb^{3+} e Sm^{3+} e os íons tetravalentes Ce^{4+} , Pr^{4+} e Tb^{4+} tendem a apresentar estes estados com energias baixas [\[65\]](#). Os estados TCLM têm sido investigados para compostos de coordenação contendo éteres coroa, carboxilatos e ditiocarbamatos, etc. Dentre os íons lantanídeos, o TCLM ocorre em baixas energias para íons

Eu^{3+} e Yb^{3+} os quais apresentam os menores potenciais de redução da série: $[\text{Eu}^{3+}(4\text{f}^6)/\text{Eu}^{2+}(4\text{f}^7) = -0,35 \text{ V}]$ e $[\text{Yb}^{3+}(4\text{f}^{13})/\text{Yb}^{2+}(4\text{f}^{14}) = 1,15 \text{ V}]$. Entretanto, a maior atenção voltada para compostos de Eu^{3+} é devido a suas altas intensidades de luminescência, as quais podem ser significativamente afetadas pela presença do estado TCLM [30].

Apesar de vários ligantes orgânicos apresentarem estados excitados T_1 compatíveis com aqueles dos íons Ln^{3+} , promovendo uma sensibilização de luminescência operativa, caminhos não radiativos envolvendo relaxações multifônon atribuídas às vibrações de alta energia (por exemplo, modos de estiramento C-H e O-H) e a presença de estados de TCLM, têm contribuído para a supressão de intensidades de emissão de alguns complexos [66,67].

O primeiro estudo sobre TCLM foi realizado por Jørgensen [67,68], quando ele investigou a natureza de algumas bandas de absorção em soluções de dialquiliocarbamatos e brometos de Ln^{3+} . A partir de então, despertou-se um grande interesse na investigação dos estados TCLM de energias baixas e as suas influências sobre as propriedades luminescentes de complexos de lantanídeos. Por exemplo, Napier e colaboradores sugeriram que o baixo valor de rendimento quântico de emissão do complexo Eu-acetilacetonato é devido à supressão da luminescência via estado TCLM de baixa energia [69].

Apesar de os estados TCLM em compostos de Ln^{3+} terem sido experimentalmente investigados durante os últimos 45 anos, uma abordagem teórica para os processos de transferência de energia intramolecular envolvendo este tipo de estado em compostos de coordenação de Eu^{3+} têm sido reportado apenas na última década por Faustino e colaboradores [70]. De acordo com estes pesquisadores, a transferência de energia intramolecular $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{TCLM}$ é mais eficiente quando o estado de TCLM possui energia próxima ou abaixo dos primeiros estados excitados dos ligantes. No entanto, a transferência de energia entre os estados excitados dos ligantes e o estado de TCLM é mais operativo no processo de supressão de luminescência do íon Eu^{3+} . Dentre os complexos de lantanídeos que apresentam TCLM com energia baixa, aqueles contendo o ligante acetilacetona (ACAC) e dipivaloilmetano (DPM) têm recebido considerável atenção tanto experimentalmente quanto teoricamente [28,69,70]. Apesar da baixa intensidade de luminescência observada em alguns compostos tris-dicetonatos de Eu^{3+} contendo o ligante dibenzoilmetano (DBM), a qual é geralmente atribuída à supressão devida ao estado de transferência de carga de energia baixa, nenhum estudo detalhado sobre o mecanismo nestes complexos tem sido proposto.

Uma vez que diversas técnicas são utilizadas neste trabalho, é importante, antes de realizar uma discussão detalhada dos resultados, buscar obter certo conhecimento sobre as

mesmas. Assim, as próximas seções mostram alguns fundamentos teóricos relacionados a algumas técnicas.

1.3.9. Considerações gerais sobre Difração de raios X

Raios X compreendem toda radiação eletromagnética cujo comprimento de onda esteja entre 0,02 e 100 Å. Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, enquanto este experimentava a produção de raios catódicos em tubos de descarga fechados. Ele deu este nome devido à sua natureza desconhecida na época. Esse tipo de radiação pode ser produzido quando elétrons, acelerados pela aplicação de uma alta voltagem, se chocam com átomos de um elemento qualquer. Os elétrons das camadas K, L e M do elemento bombardeado são elevados a estados excitados pela contribuição da energia dos elétrons incidentes, e depois retornam a estados de menores energias, emitindo radiação de baixo comprimento de onda [72].

Por causa da similaridade dos comprimentos de onda destas radiações com o tamanho dos átomos e distâncias de ligação em moléculas, os raios X são empregados extensivamente na obtenção de informações a respeito do arranjo dos átomos em um determinado sistema cristalino através do fenômeno da difração. Estas informações são obtidas com base nas interferências entre as ondas difratadas por diferentes grupos de planos de átomos na rede cristalina (**Figura 1.8**).

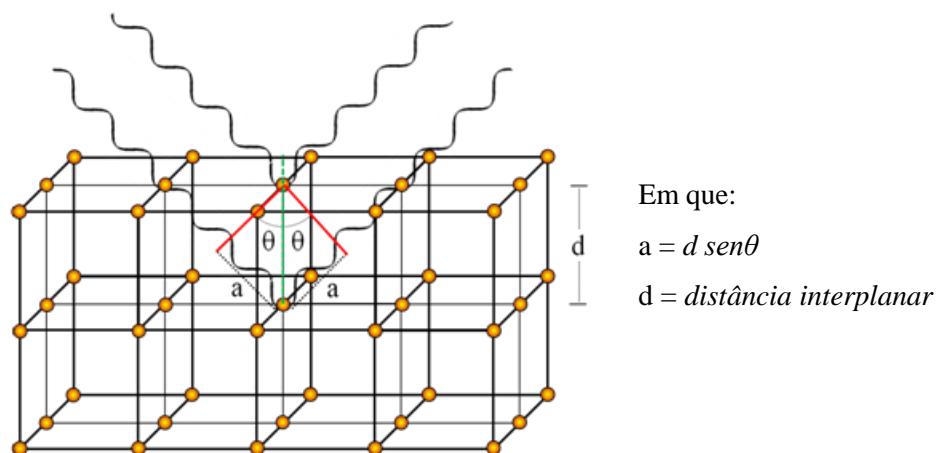


Figura 1.8. Espalhamento de raios X por uma determinada família de planos em um cristal.

A condição para que haja interferência construtiva entre duas ondas espalhadas por planos paralelos entre si é dada pela Lei de Bragg, que é definida pela **equação 1.9**:

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (1.9)$$

onde λ representa o comprimento de onda dos raios X utilizados, d é a distância interplanar e n um número inteiro denominado ordem de difração. As ondas fora de fase por múltiplos diferentes de $n\lambda$ interferem destrutivamente, levando a uma diminuição da amplitude da onda resultante. A interferência totalmente destrutiva ocorre quando as ondas encontram-se fora de fase por múltiplos de $\lambda/2$ ($n\lambda/2$). A diferença de fase por múltiplos de λ ($n\lambda$) produz uma interferência totalmente construtiva e, consequentemente, a amplitude da onda difratada é máxima [73,74].

Dentre as técnicas utilizadas para medidas estruturais, a difratometria de raios X pelo método de monocrystal é considerada a mais precisa. Neste método, um cristal da amostra é exposto a um feixe de raios X e girado de modo que a radiação incidente atinja todas as direções, sendo assim, possível a medida de todas as distâncias interplanares no cristal e o tamanho da célula unitária. As intensidades dos raios X difratados são então comparados com valores esperados através de métodos de ajustes de mínimos quadrados, tornando possível a determinação da estrutura cristalina. Uma vez que o conhecimento da estrutura permite um entendimento de muitas propriedades físicas e químicas de certos sistemas, este método é um dos mais explorados para a elucidação estrutural. No entanto, uma das dificuldades no uso deste método é a necessidade de monocrystal de boa qualidade para coleta dos dados, considerando que para muitos sistemas as condições experimentais necessárias (temperatura, pH, concentração, etc.) para a cristalização são difíceis de serem encontradas, constituindo assim um campo de estudo pouco compreendido [75].

Na difração de raios X as intensidades das ondas difratadas são determinadas através do uso de detectores sensíveis a esse tipo de radiação. Entretanto, informações a respeito da fase das ondas são perdidas no processo. Esta é a base física do problema de fase que é inerente à espectroscopia. Assim, para realizar a resolução da estrutura é necessário seguir uma série de procedimentos subsequentes. Este procedimento pode ser dividido em três etapas principais:

- O primeiro estágio envolve a medida das intensidades das reflexões de Bragg e a aplicação de correções que levem em consideração vários fenômenos geométricos e físicos. Através do padrão de difração obtido são determinados os parâmetros de célula unitária (eixos e ângulos interaxiais), além de outras propriedades, tais como, volume e elementos de

simetria de Laue. A princípio, a determinação de estruturas de moléculas pela técnica de difração de raios X não resulta diretamente uma imagem, como na microscopia.

- O segundo estágio envolve o uso de modelos matemáticos e métodos computacionais no intuito de resolver o problema de fase. Nesta etapa, são determinadas as fases relativas das ondas difratadas utilizando o método de Patterson ou Direto. Em seguida, um mapa de densidade eletrônica é calculado através de uma síntese de Fourier, e os átomos são associados às regiões de máxima densidade eletrônica, obtendo-se assim a estrutura da molécula. Entretanto, o modelo de estrutura obtido ainda contém erros nas coordenadas atômicas;

- O último estágio está relacionado ao refinamento da estrutura inicial através de métodos dos mínimos quadrados, de forma que, através da variação de parâmetros como coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico e anisotrópico, haja boa concordância entre os fatores estruturais observados e calculados.

As coordenadas dos átomos na estrutura são obtidas de acordo com o procedimento citado anteriormente. Entretanto, os átomos de hidrogênio são uma exceção. Por possuírem densidade eletrônica muito baixa, os átomos de hidrogênio têm suas posições obtidas utilizando um modelo conhecido como “*riding model*”, o qual consiste em colocá-los em posições geometricamente calculadas, aplicando restrições aos comprimentos de ligação X-H e aos ângulos H-X-H ou H-X-Y (em que X e Y representam átomos ligados ao hidrogênio), atribuindo-lhes determinados valores [76].

De modo a discutir métodos modernos de análise estrutural é importante notar que o espalhamento de raios X é causado pelas oscilações que uma onda eletromagnética incidente gera nos elétrons de átomos, e que átomos pesados provocam espalhamentos mais fortes do que átomos leves. Esta dependência com o número de elétrons é expressa em termos do fator de espalhamento, f , do elemento. Se o fator de espalhamento é grande, então os átomos espalham raios X fortemente [77]. O fator de espalhamento de um átomo está relacionado à distribuição de densidade eletrônica no átomo, $\rho(r)$, pela [equação 1.10](#).

$$f = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr \quad k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (1.10)$$

Para interpretar os dados de um difratômetro em termos da estrutura detalhada de um cristal, é necessário ir além da lei de Bragg. Se uma célula unitária contém vários átomos com

fatores de espalhamento f_j e coordenadas $(x_ja, y_jb$ e $z_jc)$, a amplitude total de uma onda difratada pelos planos $\{hkl\}$ é dada pela **equação 1.11**.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\phi_{hkl}(j)} \text{ em que } \phi_{hkl}(j) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.11)$$

Este somatório é realizado sobre todos os átomos da célula unitária. A quantidade F_{hkl} é conhecida como *fator estrutural*. A intensidade da reflexão (hkl) é proporcional a $|F_{hkl}|^2$, então a princípio os fatores estruturais poderiam ser determinados experimentalmente tomando a raiz quadrada das intensidades correspondentes. Então, uma vez sabendo todos os fatores estruturais F_{hkl} , a distribuição de densidade eletrônica, $\rho(r)$, na célula unitária poderia ser calculada, utilizando a expressão dada na **equação 1.12**, onde V é o volume da célula unitária. Esta equação é chamada de *Síntese de Fourier* da densidade eletrônica.

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1.12)$$

No entanto, um problema com o procedimento mostrado acima é que a intensidade observada I_{hkl} é proporcional ao módulo quadrado $|F_{hkl}|^2$, então não se pode dizer se $+|F_{hkl}|$ ou $-|F_{hkl}|$ deve ser usado na soma na **equação 1.12**. Esta ambiguidade é chamada de *problema da fase*. O problema da fase pode ser superado por uma variedade de métodos. Um destes métodos é conhecido como *Síntese de Patterson*. Este constitui um procedimento largamente utilizado para materiais inorgânicos com um número razoavelmente pequeno de átomos em uma célula unitária e para moléculas orgânicas com número pequeno de átomos pesados. Ao invés dos fatores estruturais F_{hkl} , os valores de $|F_{hkl}|^2$ são usados em uma expressão dada pela **equação 1.13**.

$$P(r) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1.13)$$

O espalhamento de raios X é dominado pelos átomos pesados porque seus fatores de espalhamento são grandes, da ordem de seus números atômicos, e suas localizações podem ser deduzidas muito facilmente. O sinal de F_{hkl} pode então ser calculado a partir das

localizações de átomos pesados na célula unitária, e com uma alta probabilidade a fase calculada para eles será a mesma que a fase da célula unitária inteira. Para ver por que isso acontece, deve ser notado que o fator estrutural de uma célula centrossimétrica tem a forma da **equação 1.14**.

$$F = (\pm)f_{pesado} + (\pm)f_{leve} + (\pm)f_{leve} + \dots \quad (1.14)$$

onde f_{pesado} é o fator de espalhamento do átomo pesado e f_{leve} os fatores de espalhamento dos átomos leves.

O valor de f_{leve} é muito menor do que f_{pesado} , e suas fases são mais ou menos aleatórias se os átomos estão distribuídos por toda a célula unitária. Portanto, f_{leve} tem o efeito de mudar F apenas levemente em relação à f_{pesado} , e há uma grande probabilidade de que F terá o mesmo sinal que aquele calculado a partir da localização do átomo pesado. Esta fase pode então ser combinada com o $|F|$ observado (a partir da intensidade de reflexão) para realizar uma *Síntese de Fourier* da densidade eletrônica completa na célula unitária, e assim localizar os átomos leves, bem como os átomos pesados.

Os *Métodos diretos* representam métodos extensivamente utilizados em análises estruturais modernas [78]. Eles são baseados na consideração de que os átomos em uma célula unitária estão distribuídos praticamente de forma aleatória (do ponto de vista da radiação), e então são utilizadas técnicas estatísticas para calcular as probabilidades de que as fases têm um valor particular. É possível deduzir relações entre alguns fatores estruturais e somas de outros, tendo o efeito de restringir as fases a valores específicos (com alta probabilidade, desde que os fatores estruturais sejam grandes).

Nos estágios finais da determinação da estrutura cristalina, os parâmetros que descrevem a estrutura (posições atômicas, por exemplo) são ajustados sistematicamente para se obter o melhor ajuste entre intensidades observadas e aquelas calculadas a partir do modelo da estrutura deduzida a partir do padrão de difração. Este processo é chamado de *refinamento da estrutura*. Este procedimento, além de fornecer as posições precisas para todos os átomos na célula unitária, também fornece uma estimativa dos erros nessas posições e nos comprimentos de ligação e ângulos. O procedimento também fornece informações sobre as amplitudes vibracionais dos átomos na forma de parâmetros de deslocamento isotrópico e anisotrópico, que representam uma medida da distribuição eletrônica de um átomo,

dependendo do movimento térmico, da desordem e do número atômico. Um programa computacional muito utilizado para a resolução de estruturas é o SHELXL-97 [79].

O processo de refinamento da estrutura através do *método dos mínimos quadrados* é realizado de forma que a função M tenha o valor mínimo, obtido quando os fatores estruturais calculados e observados apresentam valores com a maior proximidade possível ([equação 1.15](#)).

$$M = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 \quad (1.15)$$

Entretanto, o valor de M aumenta à medida que aumenta o número de reflexões e suas intensidades, tendo assim uma dependência com a estrutura. Assim, são calculados também índices com valores independentes da estrutura, tais como wR_2 (baseados em F^2), R_I (baseados em F) e $GooF$ (ou S, chamado de “*goodness of fit*”).

No passado, o refinamento era geralmente realizado em relação à F . De forma a minimizar a função M , as intensidades medidas tinham que ser transformadas em fatores estruturais. Isto envolve a extração de uma raiz (pois $I \propto |F|^2$), o que leva a problemas matemáticos como por exemplo, com reflexões de intensidades muito fracas ou negativas. O refinamento dos valores de F^2 (para todos os dados) é comprovadamente superior em relação ao refinamento dos valores de F (para valores maiores que um certo limiar, por exemplo $I > 2\sigma(I)$), pois não apresenta os problemas citados anteriormente. Dessa forma, o software SHELXL sempre refina a estrutura em relação a F^2 [80].

Os *fatores de confiança, residuais, ou fatores-R*, representam uma medida da qualidade do modelo, devendo assim convergir para um mínimo durante o refinamento. Os três fatores residuais mais comumente usados são:

- O *fator-R* ponderado baseado em F^2 , wR (ou wR_2), está mais estreitamente relacionado ao refinamento em relação aos fatores estruturais quadrados, sendo dado pela [equação 1.16](#).

$$wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2} \quad (1.16)$$

- O *fator-R* não ponderado baseado em F , R (ou R_I) que, embora possua valor principalmente histórico, é o mais popular dentre os fatores residuais ([equação 1.17](#)).

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad (1.17)$$

- O “*goodness of fit*”, *Goof*, *Gof*, ou simplesmente *S*, em contraste com R_1 ou wR_2 , os quais dependem da razão sinal-ruído, possui uma relativa independência em relação ao ruído ([equação 1.18](#)).

$$S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_P)} \right]^{1/2} \quad (1.18)$$

em que N_R representa o número de reflexões independentes e N_P o número de parâmetros refinados. Para um esquema de ponderação adequadamente ajustado, o valor de *S* deve ser próximo da unidade [76].

1.3.10. Análises térmicas

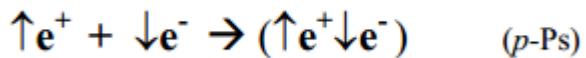
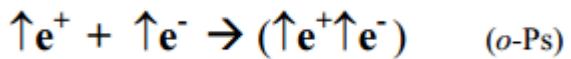
De acordo com Mackenzie e a *Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria* (ICTAC), o termo Análise Térmica é definido como: “um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura” [81]. Destas técnicas, existem três bastante difundidas, apresentando um maior destaque: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) [82]. Na literatura é possível encontrar alguns trabalhos envolvendo análises térmicas de compostos de coordenação de íons lantanídeos [83] e, dentre eles, aqueles contendo β -dicetonas [15,84]. Uma vez que, neste trabalho foram utilizadas somente TG e DTA, alguns aspectos a seu respeito serão comentados mais adiante. Informações mais detalhadas sobre estas e outras técnicas de análises térmicas podem ser obtidas na literatura [85-87].

A termogravimetria (TG) representa uma técnica em que a massa perdida ou ganha de uma substância é medida em função da temperatura e/ou do tempo. Ela fornece informações a respeito da estabilidade térmica e da composição da amostra inicial, bem como de quaisquer compostos intermediários que possam ser formados e da composição do resíduo, permitindo assim análises de processos como os de desidratação e decomposição. Existem três tipos mais comuns de análises termogravimétricas: termogravimetria dinâmica, termogravimetria isotérmica e termogravimetria quasi-isotérmica. Neste trabalho foi utilizada a termogravimetria dinâmica na qual a variação da massa é monitorada em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto ocorre uma variação programada da temperatura, geralmente a uma taxa constante;

A análise térmica diferencial (DTA) constitui uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados sob uma programação controlada de temperatura. As mudanças de temperatura na amostra podem se dar através de processo endotérmicos, como desidratação, transições de fase, redução, ou processos exotérmicos, como oxidação e cristalização. As reações de decomposição podem ser tanto endotérmicas quanto exotérmicas. O DSC assemelha-se bastante à DTA, diferindo apenas no tipo de sinal obtido. Na calorimetria exploratória diferencial é registrada a diferença de energia fornecida à amostra e um material de referência.

1.3.11. Considerações gerais sobre aniquilação de pósitrons

O pósitron (e^+) é a anti-partícula do elétron (e^-), e sua descoberta proporcionou o surgimento de uma nova técnica espectroscópica que se baseia na formação do positrônio, ou Ps (estado de ligação entre o pósitron e o elétron), gerado através da aniquilação entre elétrons e pósitrons, processo que também emite raios gama. O positrônio pode ser formado com dois diferentes estados de spin: o para-positrônio (p-Ps, estado singuleto) e o orto-positrônio (o-Ps, estado triplo), apresentando tempos de vida intrínsecos no vácuo de 0,125 e 142 ns, respectivamente. A multiplicidade de estados está relacionada à probabilidade de formação de cada espécie positrônica, de modo que a formação do positrônio ocorre na proporção de 75 % de o-Ps e 25 % de p-Ps.



De acordo com a mecânica quântica, o momento linear, a energia e a paridade dos estados devem ser conservados, de forma que durante o processo de aniquilação do p-Ps há a emissão de dois fótons γ , cada um com energia de 0,511 MeV, enquanto que na aniquilação do o-Ps ocorre emissão de três fótons γ com energia de 1,02 MeV ([Figura 1.9](#)).

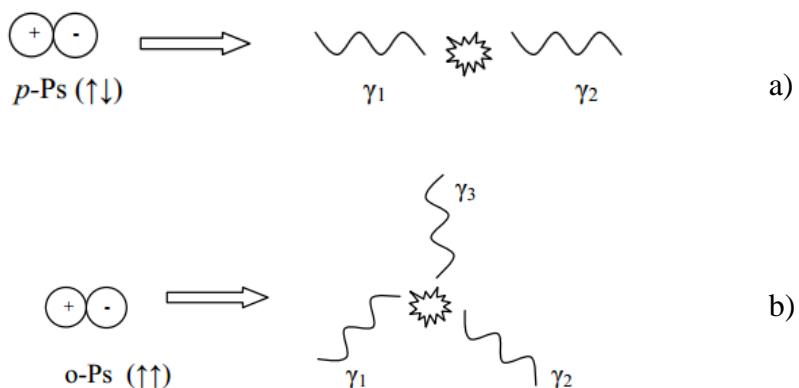


Figura 1.9. Esquema representando a formação do a) p-Ps com emissão de dois fótons γ e do b) o-Ps, emitindo três fótons γ .

Valiosas informações sobre propriedades físico-químicas de matérias podem ser obtidas através das interações entre elétrons e pósitrons [\[88,89\]](#), o que levou a utilização da

técnica em diversas áreas [90]. Quatro modelos foram propostos para explicar a formação do positrônio: o *modelo de Ore* [91], “*spur*” [92], *volume livre* [93] e *ressonante* [94]. Dentre estes, o modelo do *spur* é o mais aceito para a formação de positrônio em matéria condensada. De acordo com este modelo, o pósitron de alta energia emitido por um rádionuclídeo, que é usado como fonte, primeiro perde sua alta energia cinética dentro de alguns picosegundos por meio de colisões elásticas, até atingir alguns décimos de um elétron-volt, apresentando uma maior energia térmica, chamado de pósitron epitérmico. Inicialmente, não ocorrem interações significantes entre o pósitron e os elétrons da espécie bombardeada. Em seguida, o pósitron epitérmico perde ainda mais energia cinética por colisões inelásticas, excitando e ionizando as moléculas do meio. Após diminuir sua velocidade (de acordo com o *modelo de Ore* e o *modelo ressonante*), o pósitron epitérmico forma o positrônio durante uma colisão com as moléculas do meio [89,92,95].

Nas últimas décadas, vários trabalhos têm sido publicados envolvendo estudos de aniquilação de pósitron em complexos de metais de transição e de lantanídeos [96]. Em 2006, Faustino e colaboradores estudaram a formação de positrônio em diversos complexos de Eu^{3+} incluindo o tris-dibenzoilmetanato com o ligante neutro fenantrolina, realizando correlações entre a probabilidade de formação de Ps e propriedades luminescentes dos compostos. Foi sugerido que a baixa formação de Ps poderia estar relacionada com estados de transferência de carga ligante- metal (TCLM) [25]. Em 2008, foram estudados complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com o ligante trifenilfósfinóxido. Tanto os ligantes TPPO livres quanto seus complexos com os íons Tb^{3+} e Gd^{3+} apresentaram uma significante probabilidade de formação de pósitron. Por outro lado, não foi observada formação significativa de Ps no complexo com o íon Eu^{3+} . Para explicar esta diferença foi levantada uma hipótese sobre uma contribuição de estados TCLM para a baixa formação de Ps nos complexos de Eu^{3+} , considerando que este, dentre os lantanídeos, é aquele que sofre redução com a maior facilidade (**Figura 1.10**) [26].

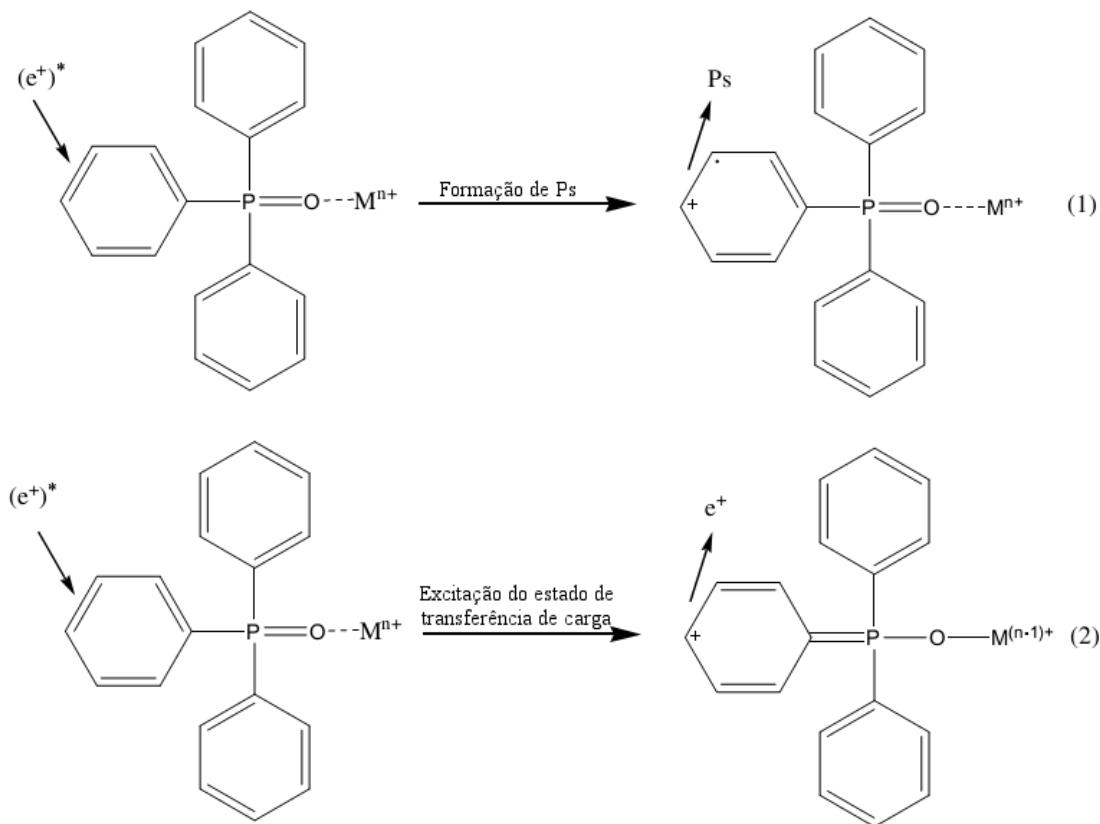


Figura 1.10. Mecanismo de aniquilação de pósitron em compostos de íons lantanídeos [26].

Recentemente, Henriques investigou a formação de positrônio em complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{DPM})_3]$ (em que $\text{DPM} = 2,2,6,6\text{-tetrametil-3-5-heptanodionato}$ e $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+}) e misturas mecânicas e soluções sólidas de fórmula geral $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}_{2x}(\text{DPM})_3$ (em que Ln_2 corresponde ao íon Eu^{3+} e Ln_1 e corresponde aos outros lantanídeos estudados). As medidas de espectroscopia de vida média de pósitrons (EVMP) mostraram que, através da intensidade relativa de formação de orto-positrônio, I_3 (%), que os complexos com os íons $\text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+} formaram significativamente o-Ps, enquanto aquele com Eu^{3+} não forma (I_3 em torno de 2,5 %). As análises das soluções sólidas e misturas mecânicas mostraram uma relação entre a diminuição da formação de o-Ps com o aumento da concentração de Eu^{3+} [28]. Apesar dos avanços nesta área, a correlação do principal mecanismo de aniquilação de pósitron com a energia do estado de transferência de carga e as propriedades luminescentes de compostos de íons lantanídeos, ainda continua indefinido.

Do ponto de vista experimental, os espectros dos tempos de vida médios de pósitrons são a soma de decaimentos exponenciais superpostos com os ruídos de fundo (RF) e

convoluídos da função resolução (R) do aparelho. Neste caso, esses espectros estão associados às probabilidade de aniquilação do pósitron em função do tempo $N(t)$, apresentando contribuições de um número relativamente pequeno, i , de decaimentos exponenciais do tipo $\exp(-\lambda_i t)$ ([equação 1.19](#)):

$$N(t) = \int_0^{\infty} [R(t-t') \sum_{i=1}^n N_i^0 e^{-\lambda_i t'}] dt' + RF \quad (1.19)$$

em que λ_i é a constante de decaimento da espécie positrônica “i”, e N_i^0 é a contagem no tempo zero, t_0 , de cada uma das componentes N_i do espectro. É importante ressaltar que a intensidade relativa de cada espécie positrônica, I_i , pode ser obtida através da relação entre a área sob a respectiva componente do espectro, comparada a área total do espectro ([equação 1.20](#)):

$$I_i = \frac{\int_0^{\infty} N_i^0 e^{-\lambda_i t} dt}{\sum_{i=0}^n \int_0^{\infty} N_i^0 e^{-\lambda_i t} dt} = \frac{\tau_i N_i^0}{\sum_{i=1}^n \tau_i N_i^0} \quad (1.20)$$

Os dados espectrais foram tratados com um programa computacional específico Positronfit-Extended [\[97,98\]](#), permitindo obter os parâmetros de aniquilação τ_i e I_i , em que $i = 1, 2, 3$ os quais são associados aos tempos de vida e intensidades relativas das espécies p-Ps, e^+ livre e o-Ps, respectivamente.

1.3.12. Considerações gerais sobre métodos mecânico-quânticos

A equação de Schrödinger, formulada em 1926, representou um grande passo na investigação da estrutura da matéria (equação 1.21). Esta equação determina a função de onda quântica de um sistema, seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido, contendo as informações necessárias para determinar o estado energético do sistema.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \nu \right\} \Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \quad (1.21)$$

Entretanto, poucos sistemas físicos possuem solução analítica e mesmo a solução numérica aproximada pode ser computacionalmente inviável. Por exemplo, somente podem ser obtidas soluções analíticas exatas da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio e hidrogenóides.

Os cálculos computacionais mecânico-quânticos têm se tornado ferramentas bastante utilizadas para predizer propriedades estruturais e eletrônicas de moléculas e materiais. Eles têm sido continuamente melhorados de modo a descrever melhor os sistemas, procurando manter um baixo custo computacional. A realização de cálculos mecânico-quânticos para moléculas poliatômicas é uma tarefa muito mais complicada do que para moléculas diatômicas, pois nesta última a função de onda eletrônica é função somente da distância internuclear. Por outro lado, a função de onda de uma molécula poliatômica depende de vários parâmetros como distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedrais de rotação. Em um tratamento teórico completo, são encontrados os valores destes parâmetros que minimizam a energia do sistema. Os cálculos de propriedades moleculares podem ser realizados por meio de abordagens classificadas em quatro tipos: métodos *ab initio*, métodos *semiempíricos*, métodos do *funcional da densidade*, e o método da *mecânica-molecular* [99].

- Os métodos *ab initio* (em latim, “do início”) utilizam o Hamiltoniano correto e não usam dados experimentais além dos valores das constantes físicas fundamentais. Um cálculo Hartree-Fock busca a função Φ , produto antissimetrizado de funções de um elétron, que minimiza a energia do sistema, sendo classificado como um cálculo *ab initio*.

- Os métodos *semiempíricos* utilizam um Hamiltoniano mais simples e parâmetros cujos valores são ajustados de modo a concordarem com dados experimentais ou resultados de cálculos *ab initio*;

- Os métodos do *funcional da densidade*, diferentemente dos métodos *ab initio*, não buscam calcular funções de onda, mas calcula a densidade eletrônica molecular ρ e calcula a energia como função de ρ .

- O método da *mecânica-molecular* não é um método mecânico-quântico e não utiliza um operador Hamiltoniano ou função de onda. Neste método não há representação explícita dos elétrons e a energia molecular é expressa em termos de constantes de força para flexões e estiramentos de ligações, entre outros parâmetros.

A modelagem molecular de compostos de coordenação tem sido de grande importância para a determinação de suas propriedades estruturais, uma vez que há grande dificuldade na obtenção de monocrystal para muitos sistemas, impossibilitando a determinação de estruturas pela técnica de raios X. Cálculos mecânico-quânticos também contribuem para a otimização de uma determinada propriedade para fins específicos [100].

1.3.12.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Dentre os quatro métodos, a *Teoria do funcional da densidade* (DFT) é o mais recente, embora a teoria exista por mais de 40 anos. Diferentemente dos métodos *ab initio*, que dependem da determinação da função de onda eletrônica para determinar a energia do sistema, os métodos DFT baseiam-se na determinação da densidade eletrônica ρ . A densidade eletrônica é uma função das variáveis x , y e z que representam as posições dos elétrons. Diferentemente da função de onda, que torna-se mais complicada à medida o número de elétrons aumenta, a determinação de $\rho(x,y,z)$ é independente do número de elétrons, o que contribui para diminuir o custo computacional de cálculos de propriedades de moléculas.

Na década de 50, Llewellyn Thomas e Enrico Fermi mostraram que havia uma correspondência entre a densidade eletrônica de uma molécula e a função de onda de uma molécula com múltiplos elétrons [101]. Em 1964, Hohenberg e Kohn usaram o teorema de Thomas-Fermi para desenvolver uma versão mais detalhada da DFT, reformulando a equação de Schrödinger de N elétrons e $3N$ variáveis, como uma equação da densidade eletrônica com apenas três variáveis [102]. Esta por sua vez foi adaptada por Kohn e Sham em uma versão

prática da *Teoria do funcional da densidade*, representando um passo importante na aplicação desta teoria em sistemas reais [103].

A *Teoria do funcional da densidade* leva em consideração o conceito de funcional, que pode ser definido como uma função que depende de outra função. Neste caso, a energia da molécula é dada pelo funcional da densidade ρ ([equação 1.22](#)):

$$Energia = F[\rho(x, y, z)] \quad (1.22)$$

Assim, a teoria DFT busca encontrar o valor do funcional F . A teoria de Kohn-Sham, a qual descreve as densidades eletrônicas e suas subsequentes correlações com energias moleculares, é dada na sua forma mais simples ([equação 1.23](#)) como

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (1.23)$$

em que E é a energia total, T representa a energia cinética dos elétrons, E_{ne} é a energia de atração coulombica núcleo-elétron, J é a energia de repulsão elétron-elétron, enquanto E_x e E_c correspondem, respectivamente, às energias de troca e correlação elétron-elétron. Uma vez que cada termo da [equação 1.23](#) é uma função da densidade eletrônica ρ , cada uma das energias T , E_{ne} , J , E_x e E_c é um funcional e sua determinação representa o desafio da teoria DFT. Os três primeiros termos podem ser obtidos razoavelmente bem utilizando métodos *ab initio* ou *semi-empíricos*. Porém, os termos de troca e correlação eletrônica são descritos de forma diferente na DFT.

O desenvolvimento de um vasto número de funcionais buscando determinar as energias de troca e correlação resultou em uma das mais rápidas e precisas abordagens para o cálculo de estruturas eletrônicas e propriedades de sistemas moleculares grandes, comparando-se a métodos *ab initio* [104].

Os métodos DFT, podem ser classificados em três categorias. Os métodos de *Aproximação da densidade local* (LDA) assumem que a densidade eletrônica é uniforme ao longo da molécula, sendo um método pouco utilizado. Métodos *Corrigidos por gradiente* (GC) levam em consideração a densidade eletrônica bem como seus gradientes. Além destes, os métodos *Híbridos* buscam incorporar algumas das características mais úteis dos métodos Hartree-Fock com alguns dos melhoramentos matemáticos da teoria DFT. Métodos híbridos, tais como o B3LYP, tendem a serem os métodos mais comumente utilizados.

Um grande número de estudos envolvendo compostos de coordenação de íons Ln^{3+} tem sido reportado na literatura utilizando métodos DFT através de diversos funcionais híbridos como B3LYP, CAM-B3LYP e PBE1PBE. Estes métodos tem mostrado bons resultados na otimização de geometrias e obtenção de estados excitados dos ligantes [105-108].

REFERÊNCIAS

- [1] Bünzli, J-C.G.; Piguet, C., “Taking advantage of luminescent lanthanide ions.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, nº 12, p. 1048, **2005**.
- [2] Jenkins, A.L.; Uy, O.M.; Murray, G.M., “Polymer based lanthanide luminescent sensors for the detection of nerve agents,” *Anal. Commun.*, vol. 34, nº, p. 221, **1997**.
- [3] Yuan, J.; Wang, G., “Lanthanide complex-based fluorescence label for time-resolved fluorescence bioassay.,” *J. Fluoresc.*, vol. 15, nº 4, p. 559, **2005**.
- [4] Kido, J.; Okamoto, Y., “Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials.,” *Chem. Rev.*, vol. 102, nº 6, p. 2357, **2002**.
- [5] Wang, H.; He, P.; Liu, S.; Shi, J.; Gong, M., “New multinuclear europium (III) complexes as phosphors applied in fabrication of near UV-based light-emitting diodes,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 13, nº 1, p. 145, **2010**.
- [6] Richardson, F.S., “Terbium (III) and europium (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems,” *Chem. Rev.*, vol. 82, p. 541, **1982**.
- [7] Liu, Y.; Luo, W.; Li, R.; Zhu, H.; Chen, X., “Near-infrared luminescence of Nd³⁺ and Tm³⁺ ions doped ZnO nanocrystals,” *Opt. Express*, vol. 17, nº 12, p. 838, **2009**.
- [8] Kawamura, Y.; Wada, Y.; Hasegawa, Y.; Iwamuro, M.; Kitamura, T.; Yanagida, S., “Observation of neodymium electroluminescence,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, nº 22, p. 3245, **1999**.
- [9] Ennen, H.; Pomrenke, G.; Axmann, A.; Eisele, K.; Haydl, W.; Schneider, J., “1.54-μm Electroluminescence of Erbium-Doped Silicon Grown By Molecular Beam Epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, nº 4, p. 381, **1985**.
- [10] Werts, M.; Woudenberg, R.; Emmerink, P.; Gassel, R.; Hofstraat, J.; Verhoeven, J., “A Near-Infrared Luminescent Label Based on Yb III Ions and Its Application in a Fluoroimmunoassay,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 39, nº 24, p. 4542, **2000**.
- [11] Blasse, G.; Grabmaier, B.C., “*Luminescent materials*,” Berlin: Springer, **1994**.
- [12] Weissman, S.I., “Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium,” *J. Chem. Phys.*, vol. 10, nº 4, p. 214, **1942**.
- [13] Armelao, L.; Quici, S.; Barigelli, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M.; Tondello, E., “Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, nº 5–6, p. 487, **2010**.
- [14] Wang, D.; Zheng, C.; Fan, L.; Hu, Y.; Zheng, J., “Photoluminescence behavior of europium (III) complexes containing 1-(4-tert-butylphenyl)-3-(2-naphthyl)-propane-1,3-dione ligand,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 117, p. 245, **2014**.

[15] 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 de doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, **2004**.

[16] Beltyukova, S.V.; Poluektov, N.S.; Kravchenko, T.V.; Kononenko, L.I., “Luminescence study of complexation of europium with 2-propionyl-1,3-indandione” *J. Anal. Chem. USSR*, vol. 35, nº 6, p. 737, **1980**.

[17] Mech, A.; Karbowiak, M.; Görller-Walrand, C.; Van Deun, R., “The luminescence properties of three tetrakis dibenzoylmethane europium(III) complexes with different counter ions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 451, nº 1–2, p. 215, **2008**.

[18] Guedes, M.A., “Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis(β -dicetonatos) de Íons Terras Raras - Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} ,” Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, **2007**.

[19] 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., “Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide (III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent,” *J. Lumin.*, vol. 128, nº 2, p. 190, **2008**.

[20] Fukuda, Y.; Nakao, A.; Hayashi, K., “Syntheses and specific structures of higher-order mixed chelate lanthanide complexes containing terpyridine, acetylacetone, and nitrate ligands,” *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, nº 4, p. 527, **2002**.

[21] Fu, Y.J.; Wong, T.K.S.; Yan, Y.K.; Hu, X., “Syntheses, structures and luminescent properties of Sm (III) and Eu (III) chelates for organic electroluminescent device applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 358, p. 235, **2003**.

[22] Bünzli, J.-C.G., *Lanthanide Probes in Life Chemical Earth Sciences*, em: Bünzli, J.-C.G.; Chopin, G.R., (Eds.), Elsevier, New York, **1989**.

[23] Silva Jr, F.A., “Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos,” Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, **2011**.

[24] Silva Jr, F.A.; 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., “Energy Transfer Processes in Tb(III)-Dibenzoylmethanate Complexes with Phosphine Oxide Ligands,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, nº 4, p. 601, **2013**.

[25] Faustino, W.M.; de Sá, G.F.; Malta, O.L.; Soares, M.C.F.; Windmöller, D.; Machado, J.C., “Positronium formation in europium(III) coordination compounds,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 424, nº 1–3, p. 63, **2006**.

[26] Faustino, W.M.; de Sá, G.F.; Malta, O.L.; Magalhães, W.F.; Machado, J.C., “Positron annihilation in triphenylphosphine oxide complexes: Positronium inhibition mechanism involving excitation of charge transfer states,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 452, nº 4–6, p. 249, **2008**.

[27] Henriques, F.F.; de Oliveira, F.C.; Windmöller, D.; Brito, H.F.; Malta, O.L.; de Sá, G.F.; Magalhães, W.F.; Machado, J.C., “Evidence of the participation of electronic excited states in the mechanism of positronium formation in substitutional $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ solid solutions studied by optical and positron annihilation spectroscopies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, nº 28, p. 9996, **2012**.

[28] 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**.

[29] Connelly, N.G.; Damhus, T.; Hartshorn, R. M.; Hutton, A.T., “Nomenclature of Inorganic Chemistry”, *Iupac recommendations*, **2005**.

[30] Sastri, V.S.; Bünzli, J.-C.G.; Rao, V.R; Rayudu, V.R.; Perumareddi, J.R.; *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*, Amsterdam: North-Holland, **2003**.

[31] Jr, H.G.F.; Choppin, G.R.; Feuerbacher, D.G., “The shapes of the f orbitals,” *J. Chem. Educ.*, vol. 41, nº 7, p. 354, **1964**.

[32] Karraker, D.G, “Coordination of trivalent lanthanide ions,” *J. Chem. Educ.*, vol. 47, nº 6, p. 424, **1970**.

[33] Pearson, R.G., “Hard and soft acids and bases,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, nº 22, p. 3533, **1963**.

[34] Gerasimenko, G.I. ; Poluektov, N.S., “Synthesis and investigation of mixed beta-diketonates of lanthanides,” *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* vol. 278, nº 1, p. 117, **1984**.

[35] Costa, P.; Pilli, R.; Pinheiro, S.; Vasconcelos, M.; *Substancias Carboniladas e derivados*, Porto Alegre, Bookman, p. 311, **2003**.

[36] Solomons, T.W.G.; Fryhle, C.B.; *Química Orgânica 2*, Tradução: Robson Mendes, Rio de Janeiro, LTC Editora, 8^a Ed, p. 160, **2006**.

[37] Brito, H.F.; Malta, O.L.; Felinto, M.C.F.C.; Teotonio, E.E.S., “Luminescence phenomena involving metal enolates,” em: Zabicky, J. (Ed.), *The Chemistry of Metal Enolates, Part 1*, Hoboken: John Wiley & Sons Ltd., p. 131, **2009**.

[38] Binnemans, K.; “Rare-earth beta-diketonates,” *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam, cap. 225, vol. 35, p. 111, **2005**.

[39] Urbain, *G. Bull. Soc. Chim.*, vol. 15, p. 347, **1896**.

[40] Yan, B.; Zhang, H.; Wang, S.; Ni, J., “Luminescence properties of rare earth (Eu^{3+} and Tb^{3+}) complexes with conjugated carboxylic acids and 1,10-phenanthroline incorporated in silica matrix,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 112, p. 231, **1998**.

[41] Wang, D.; Pi, Y.; Zheng, C.; Fan, L.; Hu, Y.; Wei, X., “Preparation and photoluminescence of some europium (III) ternary complexes with β -diketone and nitrogen heterocyclic ligands,” *J. Alloys Compd.*, vol. 574, p. 54, **2013**.

[42] Silva, S.R.G.; Menezes, J.F.S.; Rocha, G.B.; Alves, S.; Brito, H.F.; Longo, R.L.; Malta, O.L., “Emission quantum yield of europium (III) mixed complexes with thenoyltrifluoroacetone and some aromatic ligands,” *J. Alloys Compd.*, vol. 303–304, p. 364, **2000**.

[43] Brito, H.F.; Malta, O.L.; Souza, L.R.; Menezes, J.F.S.; Carvalho, C.A.A., “Luminescence of the films of europium (III) with thenoyltrifluoroacetone and macrocyclics,” *J. non-crystalline solids*, vol. 247, p. 133, **1999**.

[44] Teotonio, E.E.S.; Silva Jr, F.A.; Pereira, D.K.S.; Santo, L.M.; Brito, H.F.; Faustino, W.M.; Felinto, M.C.F.C.; Santos, R.H.; Moreno-Fuquen, R.; Kennedy, A.R.; Gilmore, D., “Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetone ligand acting as an efficient sensitizer,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 13, nº 12, p. 1391, **2010**.

[45] Gallardo, H.; Conte, G.; Tuzimoto, P.; Bortoluzzi, A.; R.A., Peralta; Neves, A., “Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris- β -diketonate Eu(III) complex with thiadiazolophenanthroline derivative ligand”, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 11, p. 1292, **2008**.

[46] Bauer, H.; Blanc, J.; and Ross, D.L., “Octacoordinate chelates of lanthanides. Two series of compounds,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, p. 5125, **1964**.

[47] Quirino, W.G.; Legnani, C.; Santos, R.M.B.; Teixeira, K.C.; Cremona, M.; Guedes, M.A.; Brito, H.F., “Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes,” *Thin Solid Films*, vol. 517, p. 1096, **2008**.

[48] Guedes, M.A.; Paolini, T.B.; Felinto, M.C.F.C.; Kai, J.; Nunes, L.A.O.; Malta, O.L.; Brito, H.F.; “Synthesis, characterization and spectroscopic investigation of new tetrakis(acetylacetonato)thulite(III) complexes containing alkaline metals as counterions,” *J. Lumin.*, vol. 131, nº. 1, p. 99, **2011**.

[49] Niyama, E., Brito, H.F.; Cremona, M.; Teotonio, E.E.S.; Reyes, R.; Brito, G.E.S. Felinto, M.C.F.C, “Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu³⁺-dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands.,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 61, nº 11–12, p. 2643, **2005**.

[50] Xu, H.; Huang, W., “Spectroscopic study of intramolecular energy transfer in a phosphine oxide Eu³⁺ complex: A stepwise process induced by intermediate energy levels,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 217, nº 1, p. 213, **2011**.

[51] Bukvetskii, B.V.; Mirochnik, A.G.; Zhikhareva, P.A.; Karasev, V.E., “Crystal structure and triboluminescence of the [Eu(TTA)₂(NO₃)₂(TPPO)₂] complex,” vol. 47, nº 3, p. 575, **2006**.

[52] Hart, F.A.; in Wilkinson, G.; Guillard, R.D.; McCleverty, J.A.; Eds, “*Comprehensive Coordination Chemistry*,” vol. 3, Pergamon, Oxford, **1987**.

[53] Levason, W.; Newman, E.H.; Webster, M., “Tetrakis(triphenylphosphine oxide) complexes of the lanthanide nitrates ; synthesis, characterisation and crystal structures of $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{PO})_4(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ and $[\text{Lu}(\text{Ph}_3\text{PO})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$,” *Polyhedron*, vol. 19, p. 2697, **2000**.

[54] S. Petriček, “Syntheses and Crystal Structures of Anionic Lanthanide Chloride Complexes $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{HMPA})_2]$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$) and $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln}=\text{Nd, Sm, Eu}$),” *Acta Chim. Slov.*, vol. 52, n°. 4, p. 398, **2005**.

[55] Hirai, Y.; Nakanishi, T.; Miyata, K.; Fushimi, K.; Hasegawa, Y., “Thermo-sensitive luminescent materials composed of $\text{Tb}(\text{III})$ and $\text{Eu}(\text{III})$ complexes,” *Mater. Lett.*, vol. 130, p. 91, **2014**.

[56] Pietraszkiewicz, O.; Mal, S.; Pietraszkiewicz, M.; Maciejczyk, M.; Czerski, I.; Borowiak, T.; Dutkiewicz, G.; Drobchak, O.; Penninck, L.; Beeckman, J.; Neyts, K., “Highly photoluminescent $\text{Eu}(\text{III})$ complexes of the new 1-triphenyl-2-yl-3-trifluoroacetylacetone,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 250, p. 85, **2012**.

[57] Malta, O.L.; Carlos, L.D., “Intensities of 4f-4f transitions in glass materials,” *Quim. Nova*, vol. 26, n° 6, p. 889, **2003**.

[58] Racah, G., “Theory of complex spectra. IV,” *Phys. Rev.*, vol. 76, n° 9, p. 1352, **1949**.

[59] An, Y.; Schramm, G.E.; Berry, M.T., “Ligand-to-metal charge-transfer quenching of the $\text{Eu}^{3+}({}^5\text{D}_1)$ state in europium-doped tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)gadolinium (III),” *J. Lumin.*, vol. 97, p. 7, **2002**.

[60] Judd, B.R., “Optical absorption intensities of rare-earth ions,” *Phys. Rev.*, vol. 197, n° 3, **1962**.

[61] Ofelt, G.S., “Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, n° 3, p. 511, **1962**.

[62] Carnall, W.T.; Fields, P.R.; Wybourne, B.G., “Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} ,” *J. Chem. Phys.*, vol. 42, n° 11, p. 3797, **1965**.

[63] Jørgensen C.K.; Judd, B.R., “Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides,” *Mol. Phys.*, vol. 8, p. 281, **1964**.

[64] Peacock, R.D., in *Structure Bonding*, (Ed: J. D. Dunitz), Springer, Berlin, Germany, p. 83, **1975**.

[65] Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.

[66] Faustino, W.M.; Malta, O.L.; de Sá, G.F., “Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: a theoretical approach,” *J. Chem. Phys.*, vol. 122, nº 5, p. 54109, **2005**.

[67] Berry, M.T.; May, P.S.; Xu, H., “Temperature Dependence of the Eu^{3+} $^5\text{D}_0$ Lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-ephtanedionato),” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, p. 9216, **1996**.

[67] Jørgensen, C.K., “New theory for electron transfer spectra of acetylacetone complexes,” *Acta Chemica Scand.*, vol. 16, nº 10, p. 2406, **1962**.

[68] Jørgensen, C.K., “Electron transfer spectra of lanthanide complexes,” *Mol. Phys.*, vol. 5, nº 3, 271, **1962**.

[69] Napier, G.D.R.; Neilson, R.J.D.; Shepherd, T.M., “Charge-transfer excited state in tris(acetylacetone)europium(III),” *Chem. Phys. Letters*, vol. 31, p. 328, **1975**.

[70] Faustino, W.M.; Malta, O.L.; Teotonio, E.E.S.; Brito, H.F.; Simas, A.M.; de Sá, G.F., “Photoluminescence of europium(III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, p. 2510, **2006**.

[72] Cullity, B.D., *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, cap. 1, **1978**.

[73] Shoemaker, D.; Garland, C.; Nibler, J., *Experiments in Physical Chemistry*, 6^a Ed., McGraw Hill Co., New York, p. 472, **1996**.

[74] Azároff, L.V., *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw Hill Co., New York, cap. 6, p. 86, **1968**.

[75] Klug, H.P.; Alexander, L.E., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2^a ed., Wiley-Interscience Publication, New York, **1974**.

[76] Müller, P.; Irmer, R.H.; Spek, A.L.; Schneider, T.R.; Sawaya, M.R.; “*Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*”, IUCr – Oxford University Press, New York, Cap. 2, **2006**.

[77] Atkins, P.; de Paula, J., *Atkins' Physical Chemistry*, 8^a ed., Oxford University Press, New York, **2006**.

[78] Stout, G.H.; Jensen, L.H., *X-Ray Structure Determination*, 2^a ed., Wiley-Interscience, New York, **1989**.

[79] Sheldrick, G.M., “A short history of SHELX,” *Acta Crystallogr. A*, vol. 64, p. 112, **2008**.

[80] Hirshfeld, F.L. and Rabinovich, D., “Treating weak reflexions in least-squares calculations” *Acta Crystallogr. A*, vol. 29, nº 5, p. 510, **1973**.

[81] Mackenzie, R.C., “Nomenclature in thermal-analysis .4,” *Thermochimica acta*, vol. 28, p. 1, **1979**.

[82] Dollimore, D., “The application of thermal-analysis in studying the thermal-decomposition of solids,” *Thermochimica acta*, vol. 203, p. 7, **1992**.

[83] Martins, T.S.; Araújo, A.A.S.; Araújo, M.P.B.M.; Isolani, P.C.; Vicentini, G., “Synthesis, characterization and thermal analysis of lanthanide picrate complexes with glycine,” *J. Alloys Compd.*, vol. 344, p. 75, **2002**.

[84] Niyama, E., “Complexos de dibenzoilmetanatos de terras raras com ligantes $R_2S=O$ utilizados como emissores em dispositivos eletroluminescentes”, Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, **2004**.

[85] Wendland, W.W., *Thermal Analysis*, 3^a ed., Wiley, New York, **1986**.

[86] Brown, M.E., *Introduction to thermal analysis techniques and applications*, Campany and Hall, London, **1988**.

[87] Haines, P.J., *Thermal methods of analysis principles, applications and problems*, Blackie Academic and Professional, Glasgow, **1995**.

[88] Goworek, T., “Defects in molecular-solids - positron studies,” *Phys. Stat. Sol.*, vol. 102, n° 2, p. 511, **1987**.

[89] Jean, Y.C.; Mallon, P.E.; Schrader, D.M., *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry*, World Scientific Publishing Company, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong, **2003**.

[90] Jean, Y.C.; Ache, H., “Studies of molecular association in biological-systems by positron-annihilation techniques,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, n° 5, p. 1623, **1977**.

[91] Ore, A.; Powell, “Three-photon annihilation of an electron-positron pair,” *J. L. Phys. Rev.*, vol. 75, n° 11, p. 1696, **1949**.

[92] Mogensen, O.E., “Spur reaction model of positronium formation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 60, n° 3, p. 998, **1974**.

[93] TAO, S.J., “Positronium annihilation in molecular substances,” *J. Chem. Phys.*, vol. 56, n° 11, p. 5499, **1972**.

[94] Zhang, Z.; Ito, Y., “A new model of positronium formation: Resonant positronium formation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 93, n° 2, p. 1021, **1990**.

[95] Ache, H.J., *Angew. Chem.*, vol. 84, p. 234, **1972**.

[96] Machado, J.C.; Porto, A.O.; Carvalho, C.F.; Magalhães, W.F.; Marques-Netto, A., “Positron-annihilation studies in binary solid-solutions of metal beta-diketonates, using lifetime and doppler broadening spectroscopies,” *J. de Phys. IV*, vol. 3, n° C4, p. 201, **1993**.

[97] Kirkegaard, P.; Eldrup, M. “Positronfit extended: A new version of a program for analysing positron lifetime spectra,” *Comp. Phys. Commun.*, vol. 7, p. 401, **1974**.

[98] Kirkegaard, P.; Eldrup, M.; Mogensen, O.E.; Pedersen, N.J., “Program system for analysing positron lifetime spectra and angular correlation curves,” *Comp. Phys. Commun.*, vol. 23, p. 307, **1981**.

[99] Levine, I.N., *Quantum Chemistry*, 5^a ed., Prentice hall, Upper Saddle River, New Jersey, **2000**.

[100] Jensen, F, *Introduction to Computational Chemistry*, 2^a ed. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2007**.

[101] March, N.H., “The Thomas-Fermi approximation in quantum mechanics,” *Adv. Phys.*, vol. 6, n° 21, p. 1, **1957**.

[102] Hohenberg, P.; Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864, **1964**.

[103] Kohn, W.; Sham, L.J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133, **1965**.

[104] Tsipis, A.C., “DFT flavor of coordination chemistry,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 272, p. 1, **2014**.

[105] Nolasco, M.M.; Vaz, P.D.; Carlos, L.D., “The role of 4,7-disubstituted phenanthroline ligands in energy transfer of europium(III) complexes: a DFT study,” *New J. Chem.*, vol. 35, n° 11, p. 2435, **2011**.

[106] Lima, P.P.; Nolasco, M.M.; Paz, F.A.A.; Ferreira, R.A.S.; Longo, R.L. Malta, O.L.; Carlos, L.D., “Photo-Click Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide β -Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation,” *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 4, p. 586, **2013**.

[107] Essawy, A.A.; Afifi, M.A.; Moustafa, H.; El-Medani, S.M., “DFT calculations, spectroscopic, thermal analysis and biological activity of Sm(III) and Tb(III) complexes with 2-aminobenzoic and 2-amino-5-chloro-benzoic acids.,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 131, p. 388, **2014**.

[108] Greco, C.; Moro, G.; Bertini, L.; Biczysko, M.; Barone, V.; Cosentino, U., “Computational Investigation on the Spectroscopic Properties of Thiophene Based Europium β -Diketonate Complexes,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, p. 767, **2014**.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

2. Metodologia

2.1. Reagentes e solventes

Nesta seção serão apresentados os reagentes e solventes utilizados neste trabalho, os quais não foram tratados previamente à sua utilização. A **tabela 2.1** mostra as substâncias utilizadas, bem como suas procedências.

Tabela 2.1. Reagentes e solventes utilizados.

Substância	Procedência
Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) P.A.	SYNTH
Metanol (CH_3OH) P.A.	SYNTH
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 % v/v	VETEC
Hidróxido de amônio (NH_4OH) P.A.	VETEC
Hidróxido de sódio (NaOH) P.A.	SYNTH
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) P.A.	VETEC
Ácido nítrico (HNO_3) P.A.	NUCLEAR
Ácido clorídrico (HCl) P.A.	SYNTH
Ácido etilenidiaminotetraacético (EDTA) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) P.A.	VETEC
Alaranjado de xilenol	ACROS ORGANICS
Óxido de európio (III) (Eu_2O_3)	ALDRICH
Óxido de térbio (Tb_4O_7)	ALDRICH
Dibenzoilmetana (HDBM)	ALDRICH
Tenoiltrifluoroacetona (HTTA)	ALDRICH
Trifenilfosfinóxido (TPPO) ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OP}$)	ALFA ÆSAR
Hexametilfosforamida (HMPA) ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP}$)	ALDRICH

2.2. Sínteses dos sais dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺

Esta seção trata das sínteses dos sais utilizados como fontes de íons Ln³⁺ na preparação dos complexos. Os sais Ln(NO₃)₃.5H₂O foram utilizados nas sínteses dos mono e bis-dicetonatos, enquanto os sais LnCl₃.6H₂O foram utilizados na preparação dos tris-dicetonatos. O motivo de tal escolha se deu por que, como os íons Cl⁻ possuem um poder de coordenação ao íon Ln³⁺ menor do que o dos íons NO₃⁻, o uso do cloreto facilita a coordenação de um terceiro ligante β -dicetonato ao íon lantanídeo, favorecendo a formação do tris-dicetonato [1].

Ln(NO₃)₃.5H₂O: Inicialmente, 5,00 g do óxido de európio (Eu₂O₃) foram misturados à aproximadamente 30 mL de água deionizada, formando assim uma suspensão de cor branca. Esta suspensão foi aquecida a 90 °C, sob agitação, sendo iniciada posteriormente a adição gota-a-gota do ácido nítrico (HNO₃) concentrado. A adição do ácido foi realizada até restar apenas uma pequena quantidade do óxido na forma sólida. Foi realizada uma filtração da mistura cujo pH, medido com um papel indicador universal, estava em torno de 4. A solução foi então aquecida até a ebulição, seguida de medidas de pH. Quando o pH atingiu o valor de aproximadamente 5, realizou-se a total evaporação do solvente em banho-maria, sendo observada a formação de um sólido branco, tratando-se do nitrato de európio Eu(NO₃)₃.5H₂O, o qual foi recolhido e guardado em dessecador contendo agente secante.

No caso do Tb(NO₃)₃.5H₂O, este foi preparado de maneira semelhante ao análogo de Eu³⁺, utilizando o óxido de térbio (Tb₄O₇). Porém, neste caso, se fez necessária a adição de algumas gotas de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) à suspensão, de modo a promover a redução das espécies Tb⁴⁺ para Tb³⁺. Durante a adição do peróxido, a suspensão, sob aquecimento, mudava aos poucos de marrom para incolor, o que caracterizava a redução do íon Tb⁴⁺.

LnCl₃.6H₂O: Os sais EuCl₃.6H₂O e TbCl₃.6H₂O foram obtidos utilizando um procedimento semelhante ao utilizado nas sínteses dos nitratos, diferindo pela adição do ácido clorídrico (HCl) ao invés do ácido nítrico.

2.3. Sínteses dos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos

2.3.1. Sínteses dos complexos hidratados de íons lantanídeos com o ligante DBM

As sínteses dos complexos $[\text{Eu(DBM)}_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{H}_2\text{O})]$ foram realizadas dissolvendo-se 1,00 g (4,46 mmol) do HDBM em 30 mL de etanol (P. A.). A esta solução foi adicionado hidróxido de amônio (NH_4OH) até o pH atingir o valor de 7. Em seguida foi adicionada, sobre a solução do ligante, uma solução aquosa contendo 1,5 mmol do sal $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após a mistura, foi observado que o pH havia baixado para 3, sendo necessária novamente a adição de NH_4OH . A base foi adicionada até haver a formação de um precipitado amarelo característico, ficando o pH da solução igual a 6. Este sólido foi posteriormente lavado com etanol e água deionizada, seco e mantido sob pressão reduzida à temperatura ambiente.

2.3.2. Sínteses dos complexos β -dicetonatos de íons Eu^{3+} e Tb^{3+} com ligantes fosfinóxidos

Os complexos de fórmulas $[\text{Ln(DBM)}_3(\text{L})]$, $[\text{Ln(TTA)}_3(\text{L})_2]$, $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ e $[\text{Ln(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+} , β -dicetonato = DBM ou TTA, e $\text{L} = \text{TPPO}$ ou HMPA) foram preparados tomando-se como referência os procedimentos realizados por Silva Jr (2011) [2]. No trabalho executado por ele, a base utilizada para desprotonar as β -dicetonas foi o hidróxido de sódio (NaOH). Durante o desenvolvimento deste trabalho, foi observado que, ao utilizar hidróxido de amônio (NH_4OH) como base, em etanol ou metanol, os rendimentos dos complexos mono e bis-dicetonatos aumentaram em relação ao uso de NaOH . Isso ocorre porque, após a adição do HNO_3 à solução dos ligantes, a adição do NH_4OH promove a formação do sal NH_4NO_3 , que possui uma maior solubilidade em etanol do que o sal NaNO_3 (no caso do NaOH). A maior quantidade de íons NO_3^- em solução aumenta a competição destes com os íons β -dicetonatos, facilitando assim a formação dos complexos contendo um ou dois íons β -dicetonatos como antenas.

É importante ressaltar que os complexos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} foram sintetizados utilizando os mesmos procedimentos. Portanto, somente serão descritas as sínteses dos complexos dos íons Eu^{3+} .

2.3.2.1. Sínteses dos complexos mono e bis-dicetonatos com ligantes fosfinóxidos

Este tópico trata das reações realizadas para a obtenção dos complexos mono e bis-dicetonatos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} com os ligantes tenoiltrifluoroacetonato (TTA), dibenzoilmetanato (DBM), trifenilfosfinóxido (TPPO) e hexametilfosforamida (HMPA). É importante ressaltar que os complexos mono-dicetonatos só foram obtidos quando foram utilizados os ligantes DBM e HMPA. Isso ocorre provavelmente devido aos maiores impedimentos estéricos provocados por estas espécies, impedindo assim a substituição dos íons nitrato (NO_3^-), por ligantes DBM adicionais para formar os complexos bis e tris-dicetoatos.

[Ln(TTA)₂(NO₃)(TPPO)₂]: Inicialmente, uma solução contendo 1,00 g (~ 4,50 mmol) de HTTA e 1,25 g (~ 4,50 mmol) de TPPO, foi preparada com 20 mL de metanol. Em seguida, foi preparada uma solução, adicionando 0,96 g (~ 2,25 mmol) de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 15 mL de metanol. Estas quantidades representam uma razão molar Eu:TTA:TPPO de 1:2:2. Posteriormente, a solução contendo os ligantes foi adicionada lentamente sobre a solução do sal sob agitação. A solução permaneceu em repouso até a evaporação do solvente, sendo observados monocristais alaranjados na forma de bastões. Estes cristais foram lavados com uma pequena quantidade de metanol no intuito de remover impurezas e, em seguida, foram secos sob pressão reduzida à temperatura ambiente. É importante observar que o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ obtido apresenta o fenômeno da triboluminescência, ou seja, a emissão de luz provocada pela quebra dos cristais, o que não ocorre no seu análogo tris. Já o complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ foi obtido na forma de cristais de tamanho de ordem micrométrica.

[Ln(DBM)₂(NO₃)(TPPO)₂]: As massas de 1,00 g (~ 4,46 mmol) e 1,24 g (~ 4,46 mmol) dos ligantes HDBM e TPPO, respectivamente, foram inicialmente dissolvidas em 25 mL de etanol. Foi preparada também uma solução do sal $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dissolvendo 0.95 g (~ 2,23 mmol) em 20 mL de etanol. A solução contendo os ligantes foi, em seguida, adicionada lentamente sobre a solução contendo o sal, sendo agitada durante o processo. Sobre a mistura foram adicionadas três gotas de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, o que fez com que o pH diminuísse para aproximadamente 2. Depois foi adicionado hidróxido de amônio (NH_4OH) até o pH aumentar para aproximadamente 7 e uma pequena quantidade de um precipitado ser formada. A mistura foi então filtrada e a solução permaneceu em repouso para evaporar o

solvente, sendo observada, já após alguns minutos, a formação de pequenos cristais luminescentes. Ao término da evaporação do solvente, esses cristais foram coletados e secos sob pressão reduzida à temperatura ambiente.

No caso do complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, logo após a adição da base sobre a mistura reacional, formou-se um precipitado amarelo esverdeado luminescente. Esse precipitado foi lavado com etanol e depois foi dissolvido em uma mistura etanol/acetona (50/50 vol.). Após a evaporação dos solventes foram observados cristais esverdeados que foram lavados com etanol e secos sob pressão reduzida à temperatura ambiente.

$[\text{Ln(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e $[\text{Ln(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$: Em relação às sínteses dos complexos $[\text{Ln(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$, estas foram realizadas com sucesso, sem a obtenção das misturas reportadas por Silva Jr (2011) [2]. A utilização, neste trabalho, do hidróxido de amônio (NH_4OH) na desprotonação do HDBM pode ser um fator importante para a obtenção dos complexos com maior pureza e maior cristalinidade.

Na síntese do complexo $[\text{Eu(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$, primeiro foi dissolvido, em 30 mL de etanol, 1,00 g (~ 4,46 mmol) de HDBM. A esta solução foi adicionado 0,78 mL (~ 4,46 mmol) de HMPA. Depois, uma massa de 0,95 g (~2,23 mmol) de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida em 20 mL de etanol. A razão molar Eu:DBM:TPPO de 1:2:2 foi utilizada. Em seguida, a solução contendo os ligantes HDBM e HMPA foi adicionada lentamente sobre a solução contendo o sal de Eu^{3+} sob agitação. Então foi adicionado, sobre a mistura, NH_4OH até o pH ficar em torno de 7 e haver a formação de um pouco de precipitado. A solução foi filtrada e posta em repouso. Após a evaporação do solvente foram observados monocristais alaranjados, que podem ser observados na **figura 2.1**. O complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ apresentou-se também na forma de monocristais, sendo estes verdes e não luminescentes.

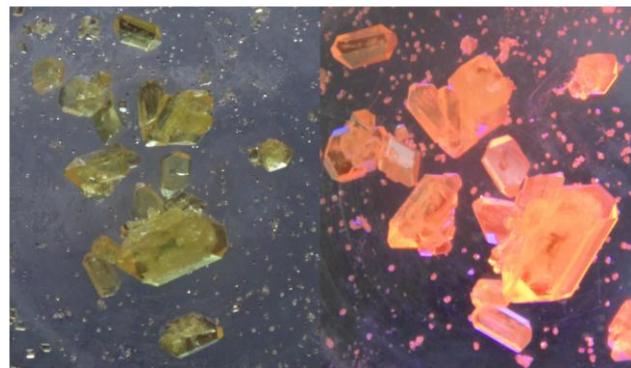


Figura 2.1. Monocristais do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ a) na ausência e b) na presença de radiação UV.

Os complexos mono-dicetonatos foram sintetizados de maneira análoga aos bis-dicetonatos, variando-se a razão molar Eu:DBM:HMPA para 1:1:2. Outra diferença em relação às sínteses dos bis foi o ajuste do pH para 2 com adição de HNO_3 antes do ajuste para 7 com o NH_4OH . O complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ apresentou coloração amarelo-esverdeada e uma intensidade de luminescência consideravelmente inferior em relação ao bis de Eu^{3+} . Já o complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ (Figura 2.2) exibiu comportamento contrário, apresentando luminescência verde, diferentemente do bis-dicetonato contendo o íon Tb^{3+} .

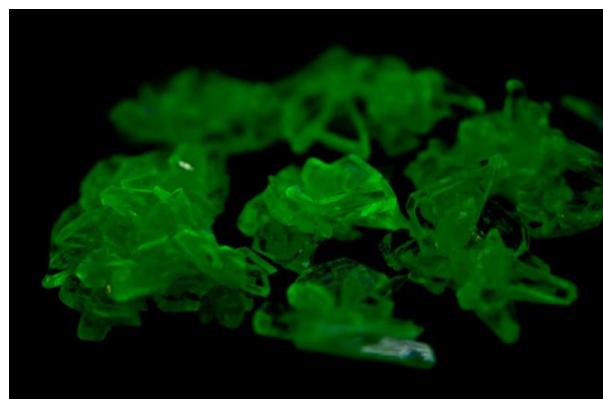


Figura 2.2. Monocristais do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ exposto à radiação UV.

2.3.2.2. Sínteses dos complexos tris-dicetonatos com ligantes fosfinóxidos

[Ln(TTA)₃(TPPO)₂] e [Ln(TTA)₃(HMPA)₂]: A síntese do complexo [Eu(TTA)₃(TPPO)₂] foi realizada seguindo o procedimento descrito por SILVA (2002) [3], enquanto os complexos [Ln(TTA)₃(HMPA)₂] e [Tb(TTA)₃(TPPO)₂] foram obtidos seguindo a metodologia proposta por Silva Jr (2011) [2].

[Ln(DBM)₃(TPPO)] e [Ln(DBM)₃(HMPA)]: Primeiramente, foram dissolvidos 1,00 g (~ 4,46 mmol) de HDBM e 0,41 g (~ 1,49 mmol) de TPPO em 30 mL de etanol. Outra solução foi preparada adicionando-se 0,54 g de EuCl₃.6H₂O em 20 mL de etanol. A solução do sal de Európio foi então adicionada lentamente sobre a solução que continha os ligantes DBM e TPPO. Em seguida, sobre a mistura foi adicionado NH₄OH até ocorrer a formação de uma pequena quantidade de um precipitado e o pH atingir o valor de 7. Esta mistura foi filtrada e a solução permaneceu em repouso. Após a evaporação do solvente foi observada a formação de pequenos cristais amarelos que foram lavados com etanol e secos sob pressão reduzida.

Os complexos com o ligante HMPA foram sintetizados da mesma maneira, porém foram obtidos cristais de coloração laranja e maiores do que os complexos com o ligante TPPO. Também foi observado que o complexo [Eu(DBM)₃(TPPO)] apresenta alta intensidade de luminescência, enquanto o complexo [Tb(DBM)₃(TPPO)₂] não luminesce à temperatura ambiente.

2.3. Medidas instrumentais

2.3.1 Análises elementar de carbono, hidrogênio e oxigênio

As porcentagens dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio nos complexos foram obtidas através de um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP – São Paulo.

2.3.2 Porcentagens de íons lantanídeos trivalentes

A determinação das porcentagens de íons Ln^{3+} nos complexos foi realizada através de titulações complexométricas com ácido etilenodiaminotetraacético dissódico (EDTA) como agente complexante, em uma concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo o alaranjado de xilenol o indicador utilizado no processo. Inicialmente foram pesados aproximadamente 20 mg do complexo, que foi dissolvido em 20 mL de acetona. Em seguida foram adicionados 10 mL de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) ($\text{pH} = 5,8$), 2 gotas de piridina e 3 gotas do indicador (solução aquosa 1 % em peso). O ponto de viragem da titulação é caracterizado pela mudança de cor do indicador, de violeta para amarelo.

2.3.3 Difração de Raios X de monocrystal

Os dados de difração referentes aos monocrystal dos complexos $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$, $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ foram coletados utilizando-se um difratômetro Kappa-CCD ENRAF-NONIUS. Os raios X utilizados foram os correspondentes à emissão $\text{MoK}\alpha$, com comprimento de onda de $0,7107 \text{ \AA}$. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e refinadas utilizando o método “*full-matrix least squares*” em F^2 com parâmetros anisotrópicos obtidos para todos os átomos diferentes de hidrogênio com o software SHELXL-97 [4]. Todos os átomos de hidrogênio foram colocados em posições idealizadas na aproximação do “*riding model*” com $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$ para os átomos de H ligados a átomos de C pertencentes aos anéis aromáticos e $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ para os átomos de H ligados a átomos de C nos ligantes HMPA (em que U_{iso} e U_{eq} representam os parâmetros térmicos isotrópicos e equivalentes dos átomos, respectivamente). As distâncias das ligações C-H nos complexos

[Tb(DBM)₂(NO₃)(TPPO)₂] e [Tb(DBM)₃(TPPO)] todas possuem o valor de 0,930 Å. Para o complexo [Tb(DBM)(NO₃)₂(HMPA)₂] as distâncias C-H são iguais a 0,930 Å (nas moléculas de DBM) e 0,960 Å (nas moléculas de HMPA), enquanto para o composto [Tb(DBM)₃(HMPA)] as distâncias C-H são de 0,950 Å (nas moléculas de DBM) e 0,980 Å (nas moléculas de HMPA).

2.3.4 Análises térmicas

As curvas termogravimétricas dos complexos foram obtidas utilizando-se um analisador térmico simultâneo TG/DTA DTG-60H, da Shimadzu. Para realizar as análises, foram colocados em um cadiño aproximadamente 10,0 mg dos complexos. Estes foram então aquecidos a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de N₂, com uma vazão de 30 mL.min⁻¹, no intervalo de 30 a 900 °C.

2.3.5 Espectros de reflectância difusa na região UV-visível

Os espectros de reflectância dos complexos de terbio e európio no estado sólido na forma de pó, sobre uma pastilha de sulfato de bário, foram registrados utilizando um espectrofotômetro UV-3600 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB. Os dados foram obtidos no intervalo espectral de 190 a 700 nm.

2.3.6 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação dos complexos de Eu³⁺ foram registrados utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W. Todos os dados de luminescência foram registrados nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido coletando-se a emissão em face-frontal (front-face) no módulo S1c/R1c. Deve-se ressaltar que os espectros de excitação foram controlados pelo programa computacional FLUORESCENCE e tratados no programa OriginPro 8®. Os equipamentos utilizados nestas medidas pertencem ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB.

2.3.7 Espectroscopia de vida média de pósitrons (EVMP)

Os espectros de vida média de pósitrons nos compostos de íons lantanídeos e em alguns ligantes, foram registrados utilizando uma fonte de pósitron ^{22}Na , adquirido da Perkin Elmer, a qual consistia de duas folhas de KaptonTM com espessuras de aproximadamente 7,6 μm , em que um determinado volume da solução de $^{22}\text{Na}^{11}\text{Cl}$ para obter uma atividade final de aproximadamente 20 μCi foi adicionado. Posteriormente, o solvente foi evaporado com o auxílio de uma lâmpada, em seguida, o sistema foi selado com uma cola de secagem rápida. Os espectros obtidos foram tratados com um fator de correção de fonte de aproximadamente 20%, que corresponde à fração de pósitrons aniquilados no filme de KaptonTM. Todas as medidas foram realizadas a (295 ± 1) K. Todo o sistema para as medidas foi utilizado de acordo com Henriques [5].

REFERÊNCIAS

- [1] Zhu, W.X.; Zhou, J.G.; Zhu, N.J.; *J. Rare Earths*, vol. 11, p. 161, **1993**.
- [2] Silva Jr, F.A.; “Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos”, Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, **2011**.
- [3] Silva, C.F.B.; “Eletroluminescência e fotoluminescência de β -dicetonatos de terras raras contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos”, Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, **2002**.
- [4] Sheldrick, G.M., “A short history of SHELX,” *Acta Crystallogr. A*, vol. 64, p. 112, **2008**.
- [5] Henriques, F.F., “Estudo de complexos envolvendo íons lantanídeos trivalentes e ligantes orgânicos, utilizando espectroscopias de aniquilação de pósitrons e óptica,” Tese de doutorado, ICEEx, Universidade Federal de Minas Gerais, **2013**.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

E

DISCUSSÕES

3. Resultados e discussões

3.1. Caracterização dos compostos

3.1.1. Características qualitativas e estequiometria dos complexos

Os compostos sintetizados apresentaram elevada estabilidade em condições ambientais (~ 25 °C). Os complexos mono- e bis- β -dicetonatos mostraram-se solúveis nos solventes metanol, etanol e acetona. Os complexos de fórmulas $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$ são praticamente insolúveis em metanol. Dentre os solventes utilizados, a acetona mostrou-se o mais eficiente na solubilização de todos os complexos. Os complexos $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$, $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_3[(\text{TPPO})]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ foram obtidos na forma de monocristais. Destes complexos, os de fórmulas $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$, $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DBM})_3[(\text{TPPO})]$ tiveram suas estruturas resolvidas pelo método de difração de raios X de monocristal. Os demais complexos foram obtidos na forma de pó.

3.1.2. Dados analíticos

Os dados de microanálises de carbono, hidrogênio e nitrogênio, e das titulações complexométricas dos íons Ln^{3+} com EDTA, estão apresentados na [tabela 3.1](#). Como pode ser observado, os valores calculados estão em boa concordância com os valores propostos para as fórmulas $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{L})]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+} , e L representa os ligantes neutros TPPO ou HMPA.

Nos complexos tris- β -dicetonatos contendo o ligante DBM, os grupos substituintes volumosos deste provocam um forte efeito estérico e, consequentemente, apenas uma molécula do ligante TPPO ou HMPA consegue coordenar-se ao centro metálico. Já nos complexos bis-DBM e mono-DBM, este efeito não é tão pronunciado, permitindo a entrada de dois ligantes auxiliares L na primeira esfera de coordenação do metal. Os complexos mono- β -dicetonatos foram obtidos somente com a combinação dos ligantes DBM e HMPA. Isso pode ser explicado considerando que o grande volume destes ligantes promove um efeito

estérico suficiente para impedir a substituição de íons nitrato por ligantes DBM adicionais, o que não ocorre quando são utilizados os ligantes TTA e/ou TPPO, que exercem um menor efeito estérico.

Tabela 3.1. Porcentagens de C, H, N e dos íons Ln^{3+} (Eu^{3+} e Tb^{3+}) dos compostos.

Composto	% C		% H		% N		% Ln	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
$[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$	37,51	37,64	5,48	5,56	12,96	13,03	18,36	18,10
$[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$	49,27	49,72	5,60	5,90	9,46	8,76	15,49	15,52
$[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$	60,78	60,43	5,10	4,95	4,17	4,15	15,77	16,09
$[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	64,76	64,11	4,28	4,16	1,14	1,08	12,98	12,74
$[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$	68,36	68,27	4,37	4,28	-	-	14,36	14,46
$[\text{Eu(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$	37,81	36,93	5,52	5,45	13,07	13,04	17,72	17,67
$[\text{Eu(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$	49,51	48,45	5,74	5,55	9,62	9,51	14,91	15,43
$[\text{Eu(DBM)}_3(\text{HMPA})]$	61,20	61,00	5,14	4,84	4,20	4,07	15,18	15,94
$[\text{Eu(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	65,30	63,36	4,37	4,13	1,16	1,40	12,73	12,49
$[\text{Tb(TTA)}_3(\text{HMPA})_2]$	36,62	36,66	4,10	3,97	7,12	6,98	13,46	13,84
$[\text{Tb(TTA)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	51,20	50,67	3,14	2,93	1,15	1,17	13,03	12,96
$[\text{Tb(TTA)}_3(\text{TPPO})_2]$	52,26	52,28	3,07	3,17	-	-	11,52	11,15
$[\text{Eu(TTA)}_3(\text{HMPA})_2]$	36,83	36,34	4,12	3,94	7,16	7,11	12,95	13,26
$[\text{Eu(TTA)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	51,49	51,46	3,16	3,08	1,15	1,19	12,53	12,81
$[\text{Eu(TTA)}_3(\text{TPPO})_2]$	52,52	49,18	3,09	2,89	-	-	11,08	11,58

3.1.3. Estruturas de raios X (método de monocrystal)

Os monocristais dos complexos $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ (1), $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ (2), $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ (3) e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ (4) apresentaram-se bastante apropriados para a coleta dos dados de difração de raios X. Estes cresceram nas respectivas misturas reacionais a partir da evaporação do solvente etanol, conforme descrito na [seção 2.3](#). Os cristais do complexo 4, por exemplo, apresentaram coloração verde e hábito cristalino hexagonal ([figura 3.1](#)). Além disso, os monocristais não demonstraram tendência à degradação nas condições normais do laboratório nem durante os processos de lavagem com solvente e secagem sob pressão reduzida. Os monocristais do complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ foram obtidos após algumas tentativas, porém a aquisição dos dados de difração de raios X para o mesmo encontra-se ainda em andamento.

Na [tabela 3.2](#) estão dispostos os dados cristalográficos e parâmetros referentes à determinação e refinamento das estruturas dos complexos 1-4. Como pode ser observado, ambos os complexos tris-DBM 1 e 3 cristalizaram no grupo espacial $P\bar{1}$, enquanto os complexos 2 e 4, que representam os complexos bis- e mono-DBM, respectivamente, cristalizaram no grupo espacial Cc . Os valores do parâmetro Z indicam que os complexos 2 e 4 apresentam quatro moléculas por célula unitária, enquanto os compostos 1 e 3 mostram um número de moléculas igual a 1 e 2 por célula unitária, respectivamente. Os baixos valores do índice R_I indicam que o modelo cristalográfico está em boa concordância com os dados experimentais da difração de raios X. A qualidade do ajuste em F^2 (*goodness-of-fit on F^2*) apresentou valores entre 0,9 e 1,2, reforçando a qualidade do modelo utilizado no refinamento da estrutura.

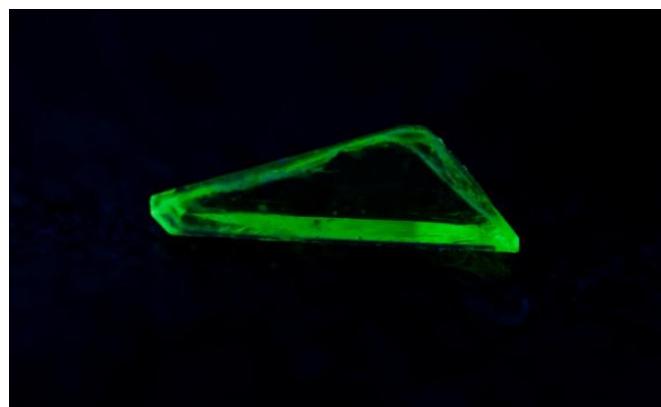


Figura 3.1. Monocrystal hexagonal do complexo $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ sob radiação UV.

Tabela 3.2. Dados cristalográficos e refinamento das estruturas cristalinas dos complexos $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ (1), $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ (2), $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ (3) e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ (4).

Complexo	1	2	3	4
Fórmula molecular	$\text{C}_{63}\text{H}_{48}\text{O}_7\text{PTb}$	$\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{NO}_9\text{P}_2\text{Tb}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_7\text{PTb}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Tb}$
Peso molecular	1106,95	1223,99	1007,84	864,59
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	Cc	$P\bar{1}$	Cc
$a/\text{\AA}$	11,5194 (2)	28,1088 (5)	9,8143(11)	13,6409 (3)
$b/\text{\AA}$	12,3251 (2)	12,9823 (2)	15,3334(18)	19,6833 (5)
$c/\text{\AA}$	18,7883 (3)	20,6574 (6)	15,7872(18)	14,3589 (3)
$\alpha/^\circ$	87,6810 (10)	90,00	88,364(6)	90,00
$\beta/^\circ$	84,3450 (10)	127,8740 (10)	80,712(6)	92,7570 (10)
$\gamma/^\circ$	77,1660 (10)	90,00	89,181(6)	90,00
Volume da célula unitária/ \AA^3	2587,75 (7)	5950,4 (2)	2343,5(5)	3850,87 (15)
Temperatura/K	296 (2)	296 (2)	150(2)	296 (2)
Dc (g.cm^{-3})	1,421	1,565	1,428	1,491
Nº. fórmulas unitárias por célula, Z	1	4	2	4
Nº. de reflexões medidas / independentes	19700 / 17893	18245 / 16437	13383 / 11591	12433 / 10055
F(000)	1124	2768	1028	1760
Restrições / Parâmetros	0 / 650	2 / 712	0 / 602	2 / 446
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2			
Goodness of fit on F^2	1,107	1,111	1,169	1,041
R_{int}	0,0238	0,0210	0,0515	0,0222
Índices R final ($I > 2\sigma(I)$)	$R_I(F)$ 0,0264	0,0281	0,0606	0,0323
	$wR_2(F^2)$ 0,0642	0,0756	0,1443	0,0651
Índices R (todos os dados)	$R_I(F)$ 0,0314	0,0343	0,0718	0,0467
	$wR_2(F^2)$ 0,0674	0,0821	0,1502	0,0707

O empacotamento cristalino das moléculas do complexo **1** pode ser observado na **figura 3.2**. Este é caracterizado pela ausência de interações intermoleculares fortes, apresentando de forma significante apenas interações fracas entre um ligante TPPO e um ligante DBM [$\text{CH}_{\text{TPPO}}(64)\cdots\text{C}_{\text{DBM}}(25)$, 2,892 Å] e entre dois ligantes DBM [$\text{CH}_{\text{DBM}}(13)\cdots\text{C}_{\text{DBM}}(41)$, 2,824 Å]. Além disso, não são observados efeitos de interações $\pi-\pi$ entre anéis aromáticos.

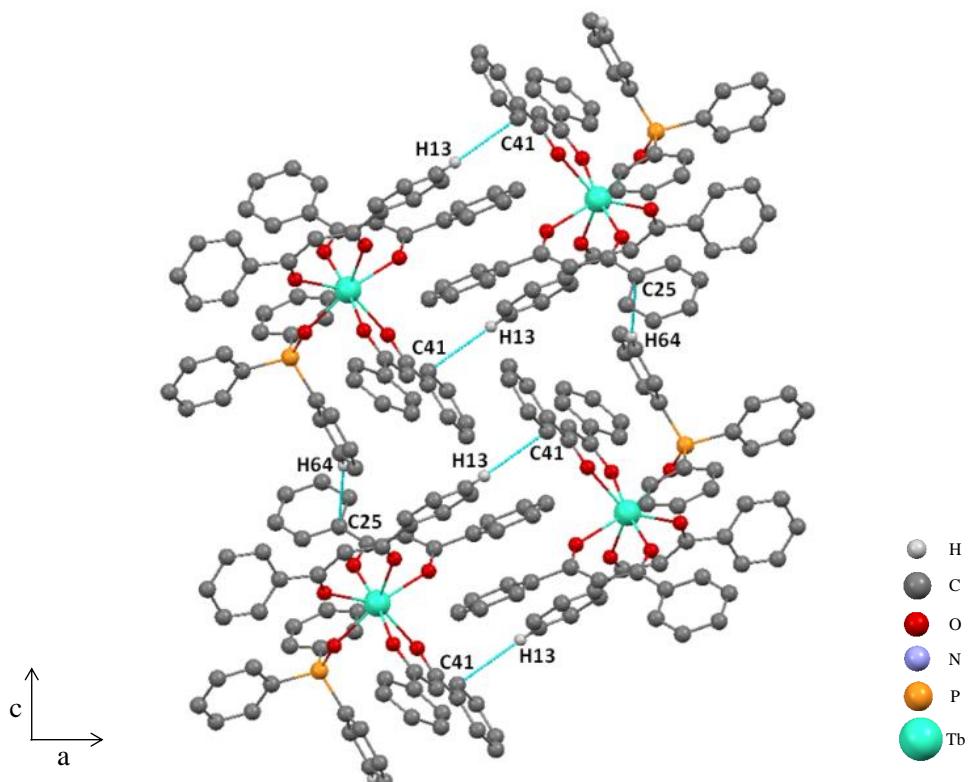


Figura 3.2. Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$, observado ao longo do eixo *b*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

De um modo geral, o empacotamento no complexo **3** possui características semelhantes ao complexo **1**, em relação às interações intermoleculares (**figura 3.3**), apresentando principalmente as interações fracas $\text{C}_{\text{DBM}}(12\text{B})\cdots\text{H}_{\text{HMPA}}(22\text{C})$, 2,825 Å, $\text{C}_{\text{DBM}}(7\text{C})\cdots\text{H}_{\text{HMPA}}(32\text{B})$, 2,847 Å. Porém, são também observadas interações $\text{CH}_{\text{DBM}}(3\text{A})\cdots\text{C}_{\text{DBM}}(5\text{B})$, 2,849 Å, $\text{CH}_{\text{DBM}}(2\text{B})\cdots\text{C}_{\text{DBM}}(17\text{A})$, 2,794 Å e $\text{C}_{\text{DBM}}(5\text{A})\cdots\text{C}_{\text{DBM}}(5\text{A})$, 3,336 Å, as quais podem apresentar características de interação $\pi-\pi$ entre os anéis, uma vez que eles se encontram paralelos com distância menor que 3,5 Å entre si [1].

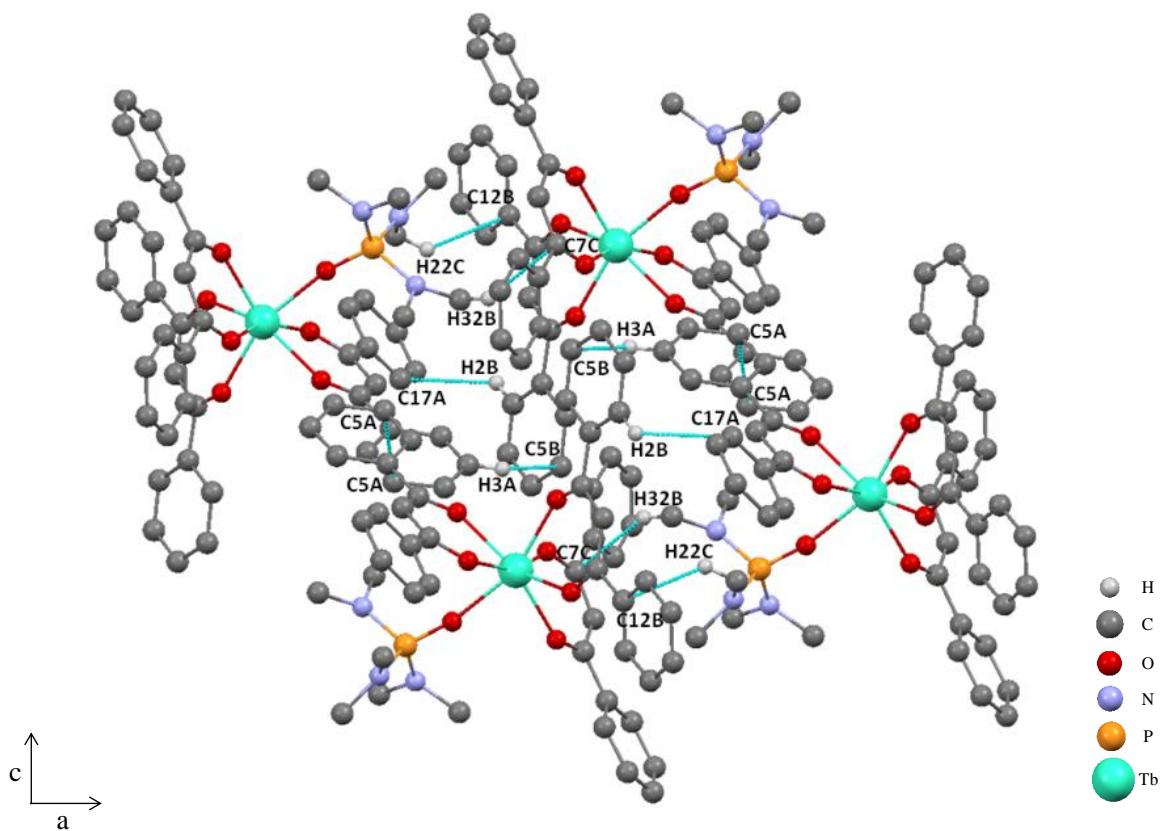


Figura 3.3. Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$, observado ao longo do eixo b . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

Por outro lado, nos empacotamento dos complexos **2** e **4**, são observadas ligações de hidrogênio não usuais, envolvendo átomos de oxigênio dos ligantes nitratos e de hidrogênio pertencentes ao DBM ou a um dos ligantes neutros TPPO e HMPA (figuras 3.4 e 3.5). Este tipo de interação exerce provavelmente o papel mais importante no empacotamento molecular. Deve-se ressaltar que estas interações são mais fortes do que as interações nos complexos **1** e **3**.

A figura 3.4 mostra que no empacotamento do complexo **2**, um dos átomos de oxigênio coordenados pertencentes ao ligante nitrato apresenta interação curta com um átomo de hidrogênio pertencente ao grupo arila do ligante TPPO, $\text{O}_{\text{Nitrato}}(7)\cdots\text{H}_{\text{TPPO}}(28)$, 2,695 Å. Adicionalmente, o átomo de oxigênio não coordenado do nitrato interage simultaneamente com três átomos de hidrogênio de grupos arilas dos ligantes DBM e TPPO, $\text{O}_{\text{Nitrato}}(9)\cdots\text{H}_{\text{TPPO}}(29)$, 2,684 Å, $\text{O}_{\text{Nitrato}}(9)\cdots\text{H}_{\text{TPPO}}(5)$, 2,621 Å, e $\text{O}_{\text{Nitrato}}(9)\cdots\text{H}_{\text{DBM}}(53)$, 2,705 Å. Uma destas interações ocorre com o mesmo grupo arila que está interagindo com o átomo de oxigênio coordenado. Além disso, também são observados contatos curtos

evidenciando a existência de interações CH- π envolvendo os anéis arila dos ligantes TPPO, com distâncias C(26)…HC(10), C(27)…HC(16), C(2)…HC(34), C(3)…HC(34) e C(35)…HC(16) iguais a 2,899, 2,858, 2,857, 2,882 e 2,814 Å, respectivamente.

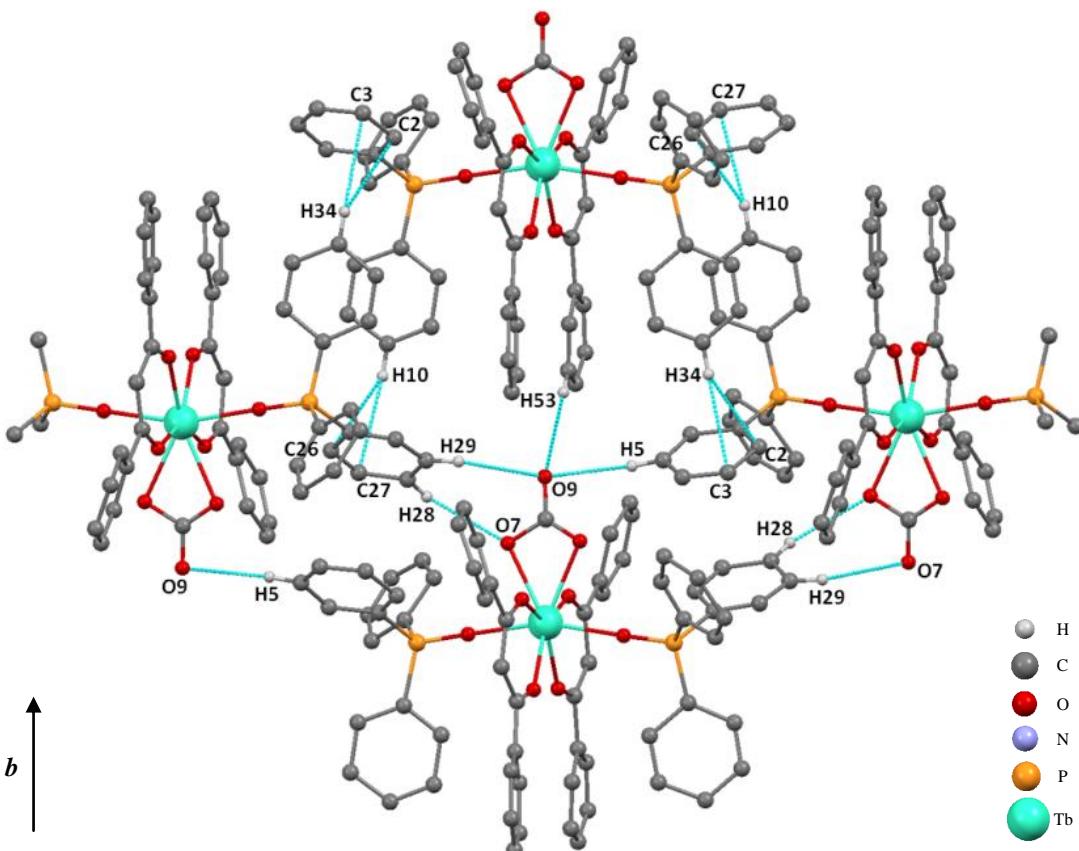


Figura 3.4. Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, com o eixo b indicado. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

No empacotamento do o complexo 4 (figura 3.5), uma das interações de hidrogênio não usual ocorre entre o átomo de oxigênio não coordenado de um ligante nitrato e dois átomos de hidrogênio pertencentes aos anéis arilas de um mesmo ligante DBM, sendo elas $\text{CH}_{\text{DBM}}(11)\cdots\text{O}_{\text{Nitrato}}(13)$, 2,683 Å e $\text{CH}_{\text{DBM}}(4)\cdots\text{O}_{\text{Nitrato}}(13)$, 2,490 Å. A outra interação ocorre entre o oxigênio não coordenado do outro nitrato e o átomo de hidrogênio do ligante HMPA, com distância $\text{O}_{\text{Nitrato}}(23)\cdots\text{H}_{\text{HMPA}}(22D)$ igual a 2,714 Å. Estas interações têm grande influência na forma do empacotamento cristalino das moléculas destes complexos. Além disso, estas interações devem contribuir para uma maior rigidez molécula e também para diferenças significativas entre as propriedades térmicas dos complexos, como será discutido

na **seção 3.1.4**. É importante também ressaltar que, na literatura, são raros os estudos estruturais envolvendo complexos mono-dicetonatos de íons lantanídeos [2].

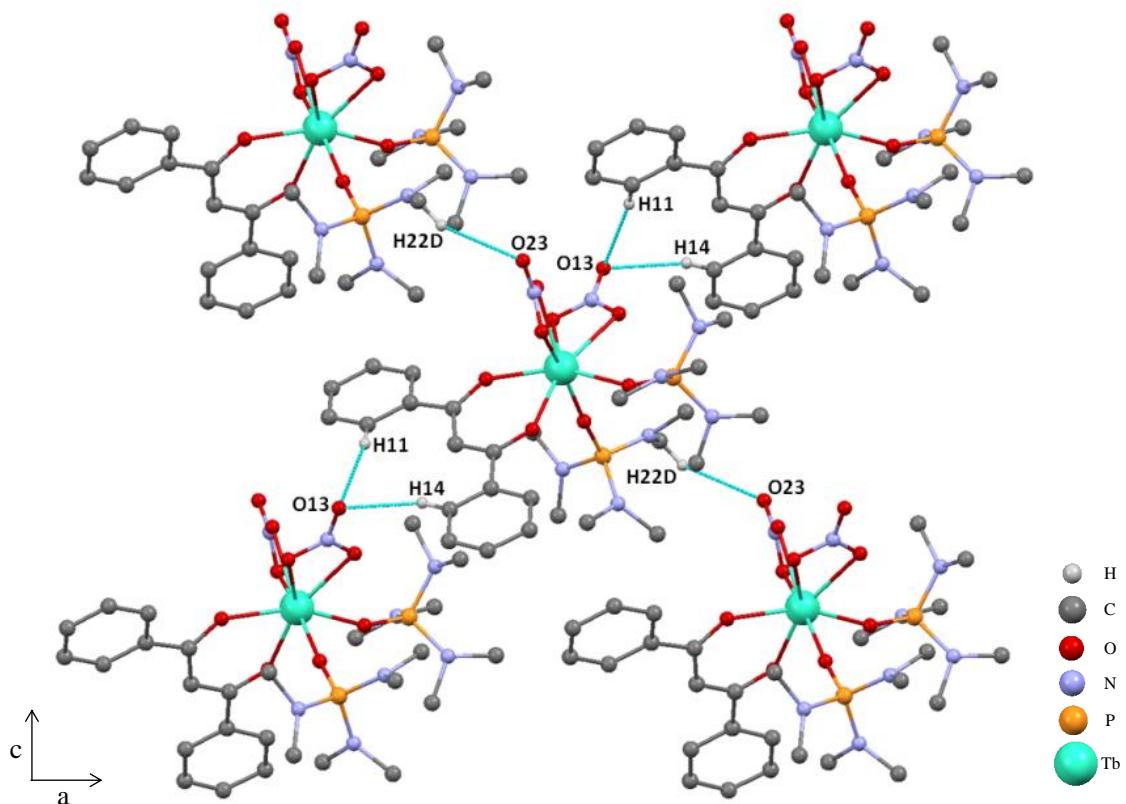


Figura 3.5. Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$, observado ao longo do eixo b . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

A **figura 3.6** apresenta a estrutura molecular do complexo 1. Como pode ser observado, o íon Tb^{3+} encontra-se em um ambiente heptacoordenado, com sua primeira esfera de coordenação formada por seis átomos de oxigênio pertencentes aos ligantes DBM bidentados ($\text{O}1$, $\text{O}2$, $\text{O}3$, $\text{O}4$, $\text{O}5$ e $\text{O}6$) e um átomo de oxigênio oriundo do ligante monodentado TPPO ($\text{O}7$). É importante observar que os anéis aromáticos dos ligantes DBM apresentam elevada distorção em relação ao plano do anel quelante. A mais plana dessas moléculas possui anéis com ângulos de torção de apenas $-15,6^\circ$ ($\text{C}35\text{-C}34\text{-C}32\text{-O}3$) e $-3,5^\circ$ ($\text{O}4\text{-C}33\text{-C}40\text{-C}41$), enquanto as outras, mais distorcidas, apresentam torções de $-26,1^\circ$ ($\text{O}1\text{-C}2\text{-C}4\text{-C}5$) e $-14,1^\circ$ ($\text{C}15\text{-C}10\text{-C}3\text{-O}2$) para uma molécula e $10,5^\circ$ ($\text{O}6\text{-C}18\text{-C}25\text{-C}30$) e $28,9^\circ$ ($\text{O}5\text{-C}17\text{-C}19\text{-C}20$) para a outra. Outra característica interessante deste complexo diz respeito ao ângulo formado entre o íon metálico Tb^{3+} e os átomos de oxigênio e fósforo do ligante

neutro TPPO, apresentando valor de $154,4^\circ$ (Tb1-O7-P1), bastante inferior ao ângulo de $180,0^\circ$ que existiria caso estes três átomos pertencessem ao mesmo eixo. Este resultado reflete o elevado impedimento estérico existente neste complexo.

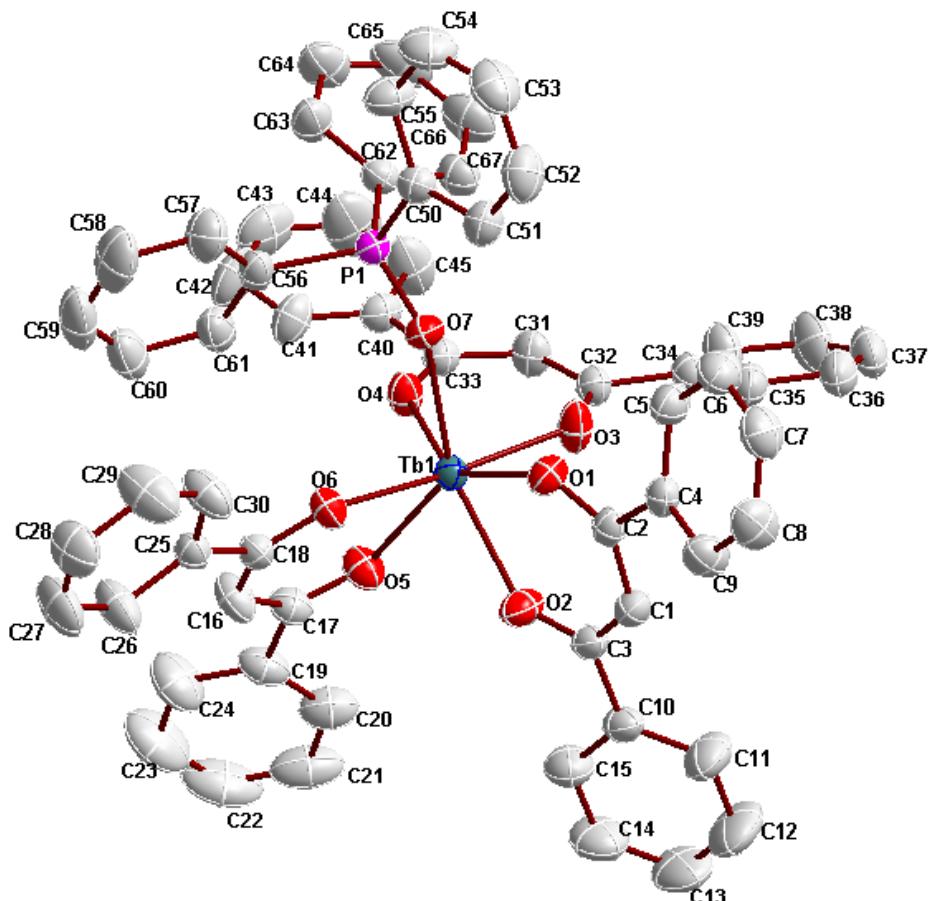


Figura 3.6. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$ (1). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização.

A estrutura cristalina do complexo **3** pode ser observada na **figura 3.7**. Neste complexo o íon Tb^{3+} também apresenta número de coordenação 7, com a primeira esfera de coordenação formada por seis átomos de oxigênio oriundos dos três ligantes DBM (O8A, O11A, O8B, O11B, O8C e O11C) e um átomo de oxigênio do ligante HMPA (O1). Assim como no complexo **1**, os anéis aromáticos do ligante DBM no complexo **3** apresentam alta distorção significativa em relação ao anel quelante, possuindo os seguintes valores de torções: $-16,6^\circ$ (O11A-C10A-C12A-C13A) e $-21,3^\circ$ (O8A-C7A-C1A-C6A) para a molécula A, $4,8^\circ$ (O8B-C7B-C1B-C6B) e $12,2^\circ$ (O11B-C10B-C12B-C13B) para a molécula B, e $21,0^\circ$ (O8C-C7C-C1C-C6C) e $-9,8^\circ$ (O11C-C10C-C12C-C13C) para a molécula C. Além disso, a estrutura cristalina do complexo apresentou uma desordem estrutural devido à rotação livre

dos grupos dimetilamino no ligante HMPA. Comparando com o complexo **1**, em relação ao ângulo Tb-O_L-P_L (em que L = TPPO ou HMPA), o valor de 167,7° (Tb1-O1-P1) no complexo **3** sugere neste uma menor distorção do ligante HMPA em relação ao eixo Tb-O_L. No entanto, estes valores evidenciam que os efeitos estéricos são bastante pronunciados tanto no complexo [Tb(DBM)₃(TPPO)] quanto no complexo [Tb(DBM)₃(HMPA)] devido ao grande volume destas moléculas, causando assim repulsões e, consequentemente, distorções nos ligantes.

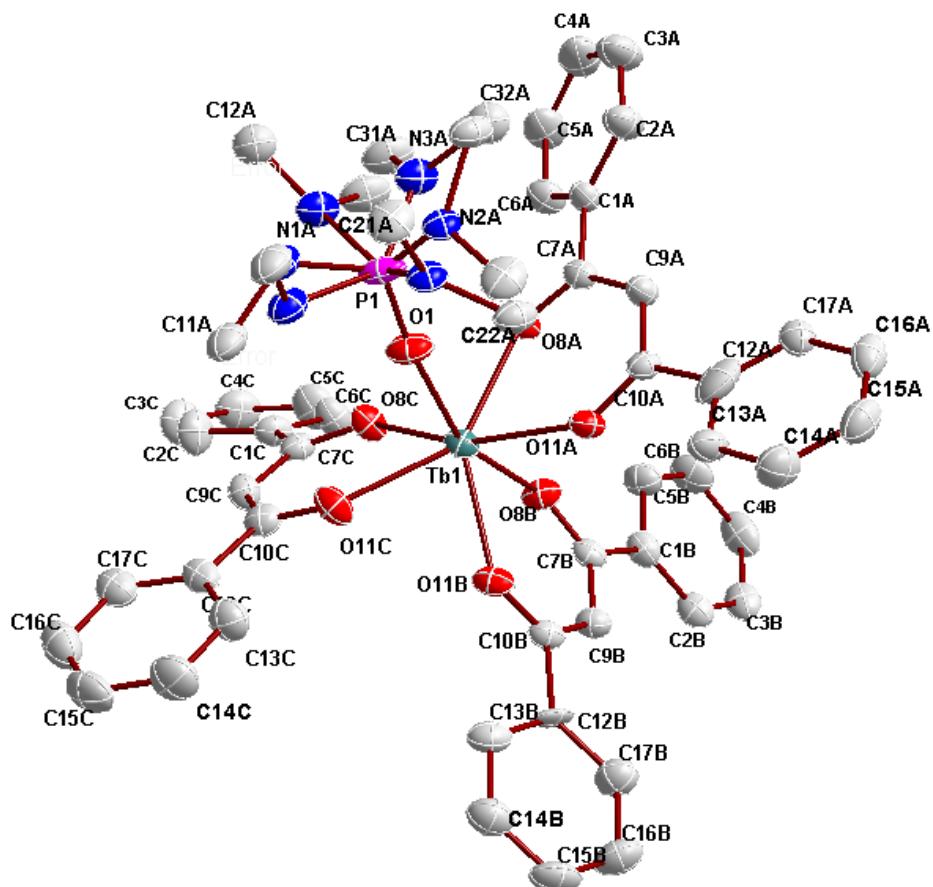


Figura 3.7. Estrutura cristalina do complexo [Tb(DBM)₃(HMPA)] (3). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização.

No complexo **2** (figura 3.8), o íon Tb³⁺ encontra-se coordenado por oito átomos de oxigênio dos ligantes, os quais compreendem duas moléculas de TPPO monodentadas, duas de DBM ligadas de forma bidentada e um ânion nitrato (NO₃⁻) também bidentado. Como pode ser observado, as moléculas do ligante TPPO, ocupam posições opostas na esfera de coordenação do íon metálico. Este comportamento está provavelmente associado ao efeito de

minimização do impedimento estérico exercido pelos ligantes TPPO devido ao seu grande ângulo de cone. Esse mesmo comportamento é observado para as moléculas do ligante DBM. Uma característica semelhante pode ser encontrada na literatura, onde as moléculas do fosfinóxido TOPO (tri-n-octilfosfinóxido) também se encontram em posições opostas em torno do íon Ln^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{TphTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2]$ (em que TphTA = 1-trifenilen-2-il-3-trifluoroacetilacetona) [3].

Os ângulos de 179,0° (Tb1-O1-P1) e 178,5° (Tb1-O2-P2), quando comparados com aqueles apresentados nos complexos **1** e **3**, evidenciam que os impedimentos estéricos nos complexos bis-dicetonatos são menores que aqueles entre os ligantes nos complexos tris-dicetonatos. Quanto às torções dos anéis aromáticos das moléculas de DBM em relação aos seus respectivos anéis quelantes no complexo 2, uma molécula possui seus anéis distorcidos de 17,0° (C44-C43-C61-O3) e -24,0° (C42-C37-C63-O4), enquanto a outra possui torções de 12,0° (O5-C64-C49-C54) e -19,0° (O6-C66-C55-C56).

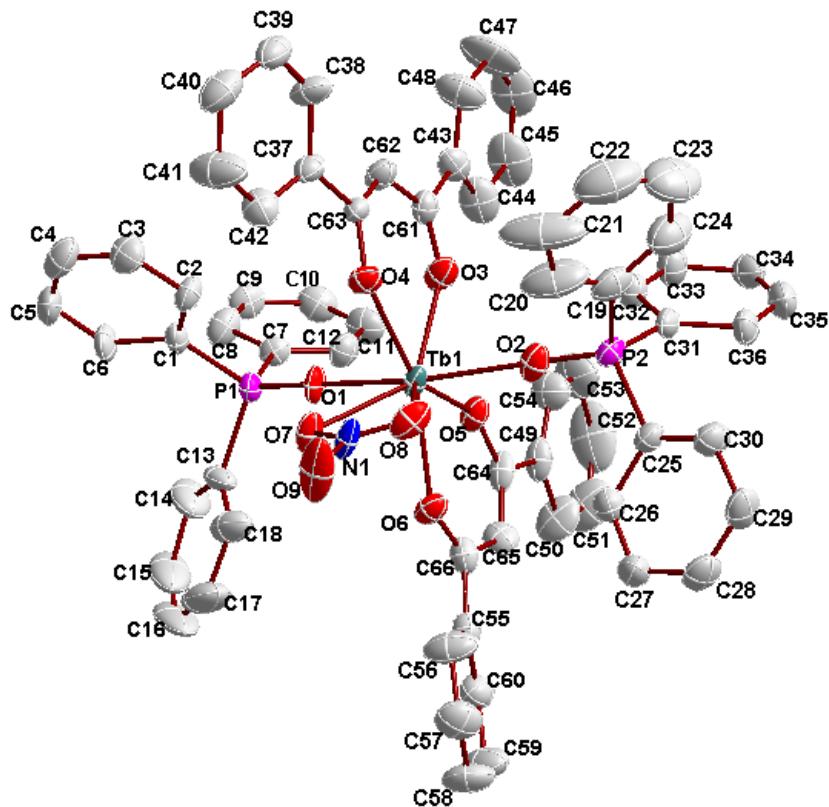


Figura 3.8. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ (2). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização.

A **figura 3.9** mostra a estrutura cristalina do complexo mono-dibenzoilmetanato (4). Este complexo apresenta número de coordenação 8, com a primeira esfera de coordenação do íon Tb^{3+} formada por dois átomos de oxigênio do ligante DBM bidentado (O1 e O2), dois átomos de oxigênio oriundos dos dois ligantes HMPA (O3 e O4) e quatro átomos de oxigênio pertencentes aos dois íons nitrato (O11, O12, O21 e O22) coordenados de forma bidentada. Contrariamente ao que foi observado nas estruturas dos complexos **1**, **2** e **3**, os anéis aromáticos do ligante DBM são aproximadamente planos em relação ao plano formado pelos átomos do anel quelante, apresentando ângulos de torção de $6,3^\circ$ (O2-C2-C3-C8) e $-13,15^\circ$ (O1-C9-C10-C15). Dois fatores podem estar contribuindo para esse comportamento: 1) O menor efeito estérico exercido entre os ligantes no complexo $[Tb(DBM)(NO_3)_2(HMPA)_2]$, quando comparados com aqueles nos bis e tris-dicetonatos, devido à substituição de duas moléculas do ligante DBM por dois ligantes nitrato e um ligante HMPA e 2) As interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio não usuais entre o átomo de oxigênio não coordenado de um ligante NO_3^- e dois átomos de oxigênio dos anéis aromáticos do ligante DBM.

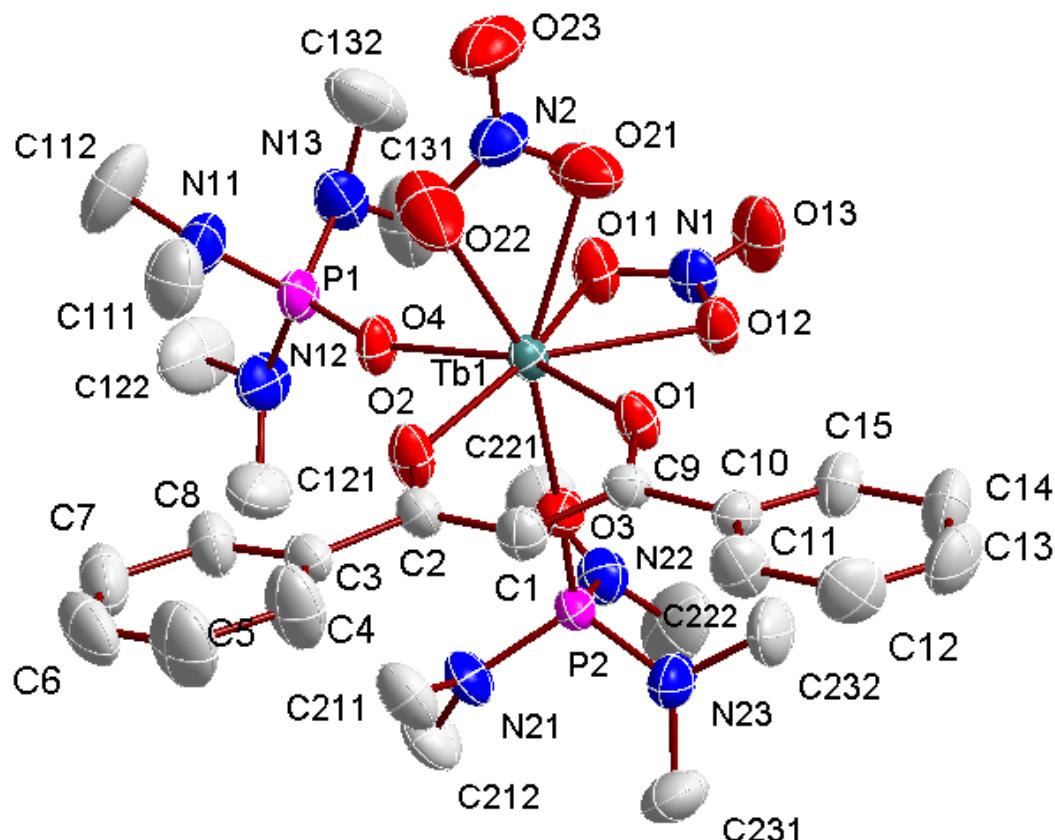


Figura 3.9. Estrutura cristalina do complexo $[Tb(DBM)(NO_3)_2(HMPA)_2]$ (4). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização.

O poliedro de coordenação do complexo **1** apresenta uma elevada distorção e envolve sete átomos de oxigênio em torno do íon Tb^{3+} (figura 3.10). A [tabela 3.3](#) apresenta algumas distâncias (Tb-O) e ângulos (O-Tb-O') de ligação selecionados no complexo **1**. Os comprimentos de ligação Tb^{3+} -O mais curtos são aqueles envolvendo o átomo de oxigênio de um ligante DBM, Tb1-O2 de 2,285 Å, enquanto as ligações mais longas ocorrem com átomos de oxigênio de ambos os ligantes DBM e TPPO, com valor de 2,336 Å para ambas as ligações Tb1-O1 e Tb1-O7. Outro ponto a notar é que o maior e o menor comprimento de ligação pertencem à mesma molécula de DBM, com distâncias Tb1-O1 e Tb1-O2 de 2,336 e 2,285 Å, respectivamente, indicando uma interação assimétrica do ligante DBM com o centro metálico. Esse comportamento pode ser associado ao grande efeito estérico envolvendo os ligantes na primeira esfera de coordenação do centro metálico. Dados semelhantes foram reportados na literatura para a interação do ligante TTA no complexo $[Eu(TTA)_3(TPPO)_2]$ [4].

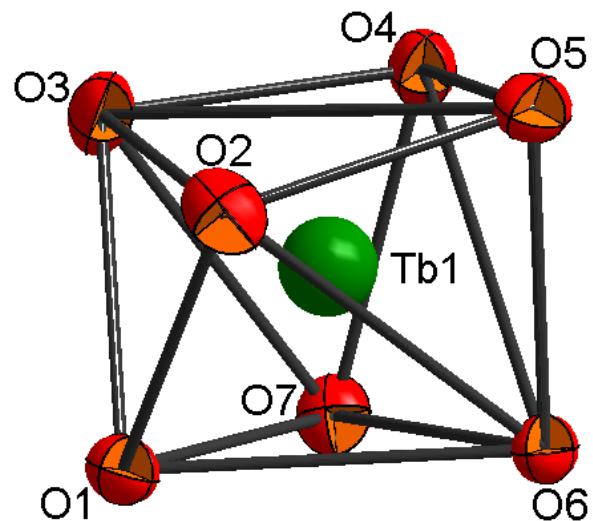


Figura 3.10. Poliedro de coordenação do íon Tb^{3+} no complexo $[Tb(DBM)_3(TPPO)]$.

Tabela 3.3. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados em torno do íon Tb^{3+} no complexo $[Tb(DBM)_3(TPPO)]$.

Comprimentos de ligação (Å)			
Tb1-O6	2,311(1)	Tb1-O3	2,292(1)
Tb1-O5	2,325(1)	Tb1-O7	2,336(1)
Tb1-O2	2,285(2)	Tb1-O1	2,336(1)
Tb1-O4	2,330(1)		
Ângulos de ligação (°)			
O3-Tb1-O6	144,6(2)	O2-Tb1-O7	125,1(2)
O3-Tb1-O2	81,9(2)	O2-Tb1-O8	75,3(2)
O3-Tb1-O4	70,9(2)	O2-Tb1-O5	83,3(2)
O3-Tb1-O7	137,3(2)	O2-Tb1-O1	162,8(2)
O3-Tb1-O8	136,1(2)	O4-Tb1-O7	74,2(2)
O3-Tb1-O5	72,6(2)	O4-Tb1-O8	74,0(2)
O3-Tb1-O1	84,0(2)	O4-Tb1-O5	143,4(2)
O6-Tb1-O2	91,3(2)	O4-Tb1-O1	90,3(2)
O6-Tb1-O4	144,5(2)	O7-Tb1-O8	49,8(2)
O6-Tb1-O7	73,9(2)	O7-Tb1-O5	135,7(2)
O6-Tb1-O8	73,7(2)	O7-Tb1-O1	72,2(2)
O6-Tb1-O5	72,1(2)	O8-Tb1-O5	138,8(2)
O6-Tb1-O1	94,4(2)	O8-Tb1-O1	121,9(2)
O2-Tb1-O4	94,4(2)	O5-Tb1-O1	83,1(2)

O complexo **3** possui a geometria do seu poliedro de coordenação mais próxima de um prisma trigonal monoencapuzado formado pelos sete átomos de oxigênio dos ligantes, com uma simetria próxima a C_{2v} , em que o eixo C_2 passa através do átomo O8A da molécula de DBM ([figura 3.11](#)). Umas das bases trigonais do prisma é formada—pelos átomos O11A, O11B e O8B, e a outra pelos átomos O1, O11C e O8C.

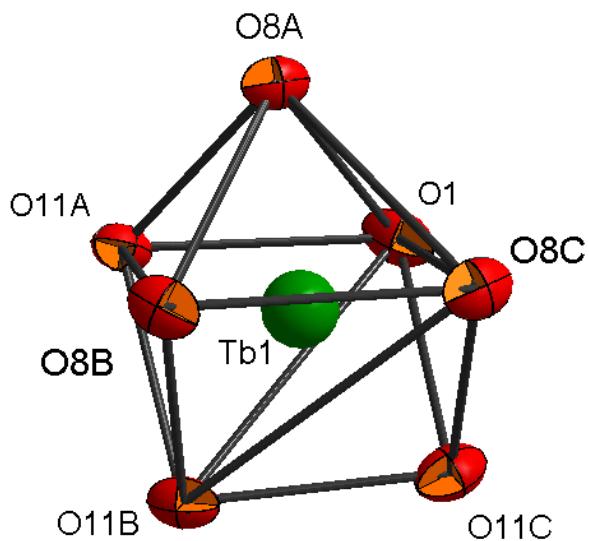


Figura 3.11. Poliedro de coordenação do íon Tb^{3+} no complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$.

Algumas distâncias (Tb-O) e ângulos ($\text{O-Tb-O}'$) de ligação selecionados estão apresentados na [tabela 3.4](#). Assim como no complexo **1**, as distâncias de ligação entre o íon Tb^{3+} -O apresentam valor máximo de 2,330 Å (Tb1-O11C) e mínimo de 2,295 Å (Tb1-O11B). Ao comparar as distâncias de ligação Tb-O_L (em que $L = \text{TPPO}$ ou HMPA) entre os complexos **1** e **3**, observa-se que esta distância é maior no complexo **1**, sendo igual a 2,336 Å (Tb1-O7), enquanto que no complexo **3** esta corresponde a 2,297 Å (Tb1-O1). Estas distâncias apresentam uma relação inversa com os ângulos $\text{Tb-O}_L-\text{P}_L$ mostrados anteriormente, em que o complexo **1** apresenta a distância maior de 3,336 Å relacionada ao menor ângulo de 154,4°, enquanto o complexo **3** apresenta distância $\text{Tb-O}_{\text{HMPA}}$ menor, com valor de 2,297 Å e ângulo de 167,72° maior. Este resultado mostra que, apesar do ligante HMPA possuir um maior ângulo de cone em relação ao ligante TPPO, nas proximidades do íon Tb^{3+} os efeitos estéricos são mais pronunciados neste último.

Tabela 3.4. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação dos átomos no complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$.

Comprimentos de ligação (Å)			
Tb1-O11A	2,311(3)	Tb1-O8B	2,311(4)
Tb1-O8A	2,310(3)	Tb1-O11B	2,295(3)
Tb1-O8C	2,319(3)	Tb1-O1	2,297(5)
Tb1-O11C	2,330(3)		
Ângulos de ligação (°)			
O11A-Tb1- O8A	73,5(1)	O8C-Tb1-O11C	72,6(1)
O11A-Tb1- O8C	156,9(1)	O8C-Tb1-O8B	82,6(1)
O11A-Tb1- O11C	129,7(1)	O8C-Tb1-O11B	117,6(1)
O11A-Tb1- O8B	87,8(1)	O8C-Tb1-O1	100,5(1)
O11A-Tb1- O11B	79,2(1)	O11C-Tb1-O8B	122,9(1)
O11A-Tb1- O1	81,6(1)	O11C-Tb1-O11B	74,0(1)
O8A-Tb1- O8C	84,1(1)	O11C-Tb1-O1	77,0(1)
O8A-Tb1- O11C	144,1(1)	O8B-Tb1-O11B	73,9(1)
O8A-Tb1- O8B	79,0(1)	O8B-Tb1-O1	159,4(1)
O8A-Tb1- O11B	141,9(1)	O11B-Tb1-O1	120,8(1)
O8A-Tb1- O1	81,0(1)		

O poliedro de coordenação do complexo **2** (figura 3.12) é formado pelos oito átomos de oxigênio diretamente ligados ao íon Tb^{3+} e assemelha-se a um dodecaedro distorcido, apresentando uma simetria próxima a C_{2v} . O eixo C_2 corta o íon Tb^{3+} passando entre os átomos O7 e O8 e entre os átomos O5 e O3. Na **tabela 3.5** encontram-se alguns comprimento e ângulos de ligação selecionados do complexo **2**. Ao contrário dos complexos **1** e **3**, neste complexo há uma grande diferença comprimentos de ligação Tb^{3+} -O. Os comprimentos de ligação mais curtos possuem valores de 2,280 Å (Tb1-O1) e 2,307 Å (Tb1-O2), cujos átomos de oxigênio pertencem às moléculas de TPPO, que ocupam posições opostas na primeira esfera de coordenação do íon Tb^{3+} . Comparando as distâncias Tb-O_{TPPO} no complexo **2** com a distância correspondente no complexo **1**, observa-se que neste último a ligação apresenta um maior comprimento, com valor 2,336 Å. Estes resultados estão de acordo com as discussões anteriores, mostrando que no complexo **2** os efeitos estéricos sobre os ligantes TPPO são menos pronunciados do que no complexo **1**. As distâncias de ligação mais longas Tb³⁺-O são

aqueelas envolvendo o íon nitrato (NO_3^-), possuindo valores de 2,508 Å (Tb1-O7) e 2,531 Å (Tb1-O8). Esta característica pode ser consequência da alta tensão existente no pequeno anel quelante formado pelos seus átomos de oxigênio e o metal central [1,3]. Já as moléculas do ligante DBM apresentam distâncias de ligação Tb-O relativamente curtas, sendo a menor de 3,326 Å (Tb1-O4) e as maiores de 2,342 Å (Tb1-O3 e Tb1-O6).

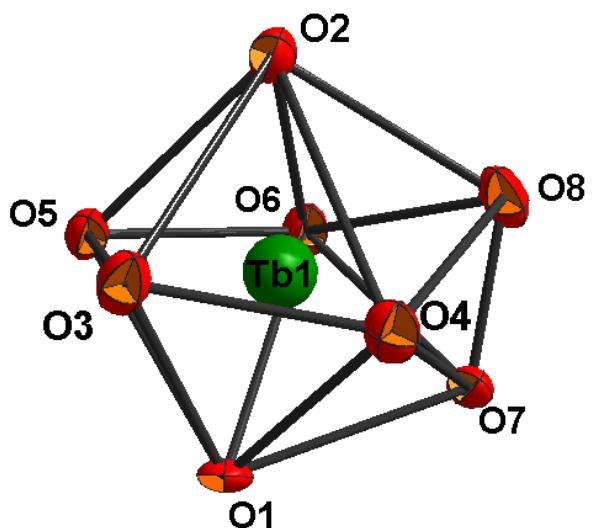


Figura 3.12. Poliedro de coordenação do íon Tb^{3+} no complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$.

Em relação aos ângulos de ligação, a soma dos quatro ângulos, O1-Tb1-O2, O2-Tb1-O8, O8-Tb1-O7, e O7-Tb1-O1, é igual a exatamente 360° , mostrando que os átomos de oxigênio das duas moléculas do ligante TPPO e os dois átomos de oxigênio do íon nitrato, junto do íon Tb^{3+} , encontram-se em um mesmo plano. Os outros quatro átomos de oxigênio das duas moléculas de DBM (O3, O4, O5 e O6) formam outro plano, pois a soma dos ângulos O3-Tb1-O4, O4-Tb1-O6, O6-Tb1-O5 e O5-Tb1-O3 também é igual a 360° . Comportamento semelhante pode ser observado no complexo $[\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ reportado na literatura [1]. Nas moléculas dos complexos **1** e **3** isso não ocorre, provavelmente devido aos maiores efeitos estéricos existentes nestas, distorcendo assim as posições dos átomos que interagem diretamente com o íon metálico.

Tabela 3.5. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação dos átomos no complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_2]$.

Comprimentos de ligação (Å)			
Tb1-O3	2,342(5)	Tb1-O7	2,508(5)
Tb1-O6	2,343(4)	Tb1-O8	2,530(6)
Tb1-O2	2,307(9)	Tb1-O5	2,328(5)
Tb1-O4	2,326(4)	Tb1-O1	2,280(8)
Ângulos de ligação (°)			
O3-Tb1-O6	144,6(2)	O2-Tb1-O7	125,1(2)
O3-Tb1-O2	81,9(2)	O2-Tb1-O8	75,3(2)
O3-Tb1-O4	70,9(2)	O2-Tb1-O5	83,3(2)
O3-Tb1-O7	137,3(2)	O2-Tb1-O1	162,8(2)
O3-Tb1-O8	136,1(2)	O4-Tb1-O7	74,2(2)
O3-Tb1-O5	72,6(2)	O4-Tb1-O8	74,0(2)
O3-Tb1-O1	84,0(2)	O4-Tb1-O5	143,4(2)
O6-Tb1-O2	91,3(2)	O4-Tb1-O1	90,3(2)
O6-Tb1-O4	144,5(2)	O7-Tb1-O8	49,8(2)
O6-Tb1-O7	73,9(2)	O7-Tb1-O5	135,7(2)
O6-Tb1-O8	73,7(2)	O7-Tb1-O1	72,2(2)
O6-Tb1-O5	72,1(2)	O8-Tb1-O5	138,8(2)
O6-Tb1-O1	94,4(2)	O8-Tb1-O1	121,9(2)
O2-Tb1-O4	94,4(2)	O5-Tb1-O1	83,1(2)

O poliedro de coordenação do complexo **4** pode ser considerado um dodecaedro distorcido, cuja simetria é próxima a C_s (Figura 3.13). Informações sobre comprimentos de ligação e ângulos selecionados, para o complexo **4**, podem ser obtidas através da **tabela 3.6**. Neste complexo as distâncias de ligação entre os ligantes HMPA e DBM com o centro metálico são semelhantes, variando de 2,242 a 2,291 Å. Por outro lado, as distâncias de ligação Tb-O mais longas são aquelas envolvendo o íon Tb^{3+} e os átomos de oxigênio dos dois íons nitrato, apesar do pequeno tamanho deste ânion, possuindo comprimentos de 2,476 Å (Tb1-O22) e 2,472 Å (Tb1-O21) para um íon nitrato, e 2,489 Å (Tb1-O11) e 2,485 Å (Tb1-O12) para o outro. Assim como no complexo **2**, essas maiores distâncias de ligação podem estar relacionadas à tensão existente no anel quelante. De forma semelhante ao que ocorre no complexo **2**, a soma dos ângulos O12-Tb1-O11, O11-Tb1-O4, O4-Tb1-O2, O2-Tb1-O1 e O1-

Tb1-O12 no complexo **4** apresenta valor de $359,5^\circ$, mostrando que as moléculas de DBM, TPPO e um ânion nitrato encontram-se praticamente coplanares, com apenas uma leve distorção na posição do último.

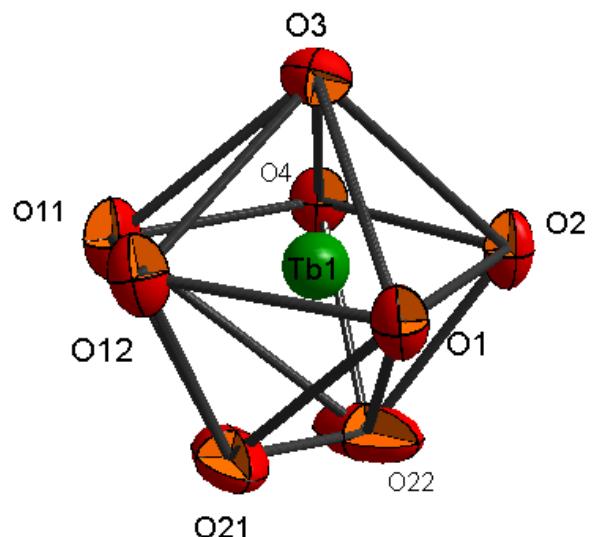


Figura 3.13. Poliedro de coordenação do íon Tb^{3+} no complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$.

Em relação ao ligante DBM, este se coordena ao metal de maneira praticamente simétrica, com distâncias de ligação de $2,278 \text{ \AA}$ (Tb1-O1) e $2,289 \text{ \AA}$ (Tb1-O2), evidenciando o baixo efeito estérico exercido entre os ligantes neste complexo.

Tabela 3.6. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação dos átomos no complexo [Tb(DBM)(HMPA)₂(NO₃)₂].

Comprimentos de ligação (Å)			
Tb1-O4	2,291(2)	Tb1-O22	2,476(4)
Tb1-O12	2,485(3)	Tb1-O3	2,242(3)
Tb1-O11	2,489(3)	Tb1-O1	2,278(2)
Tb1-O21	2,472(4)	Tb1-O2	2,289(3)
Ângulos de ligação (°)			
O4-Tb1-O12	128,35(9)	O11-Tb1-O22	105,6(1)
O4-Tb1-O11	78,6(1)	O11-Tb1-O3	86,4(1)
O4-Tb1-O21	108,7(1)	O11-Tb1-O1	124,8(1)
O4-Tb1-O22	80,7(1)	O11-Tb1-O2	159,9(1)
O4-Tb1-O3	87,0(1)	O21-Tb1-O22	48,4(2)
O4-Tb1-O1	155,76(9)	O21-Tb1-O3	150,9(1)
O4-Tb1-O2	82,08(9)	O21-Tb1-O1	86,4(1)
O12-Tb1-O11	50,8(1)	O21-Tb1-O2	118,6(1)
O12-Tb1-O21	70,3(1)	O22-Tb1-O3	160,6(1)
O12-Tb1-O22	118,6(1)	O22-Tb1-O1	96,9(1)
O12-Tb1-O3	80,7(1)	O22-Tb1-O2	76,5(1)
O12-Tb1-O1	74,03(9)	O3-Tb1-O1	88,13(9)
O12-Tb1-O2	146,00(9)	O3-Tb1-O2	87,0(1)
O11-Tb1-O21	73,5(1)	O1-Tb1-O2	73,96(9)

Informações à respeito de coordenadas fracionais e parâmetros de deslocamento anisotrópico dos átomos nos complexos podem ser encontrados em detalhes no apêndice.

3.1.4. Análises térmicas de compostos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos

Devido à grande semelhança entre os perfis dos complexos contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , na região de maior perda de massa, somente as curvas termogravimétricas dos últimos serão discutidos nesta seção (figura 3.14). As curvas TG e DTA dos complexos de térbio com os ligantes DBM e TTA, e ligantes fosfinóxidos, registrados no intervalo de 30 a 900 °C sob atmosfera de N_2 (30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), encontram-se ilustrados nas figuras 3.15 a 3.17. Informações sobre os valores percentuais de perda de massa nas etapas de termodecomposição, bem como seus intervalos e o pico de fusão dos compostos de TTA e DBM estão apresentados nas tabelas 3.7 e 3.8.

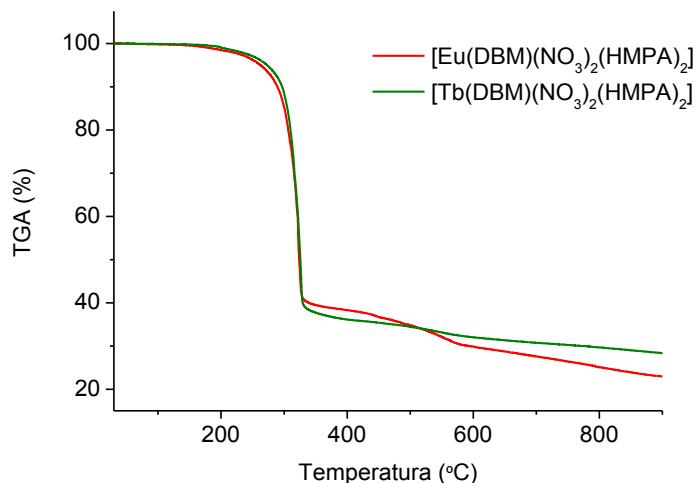


Figura 3.14. Curvas TG dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 .

As curvas TG dos complexos mostram que eventos relativos ao processo de desidratação não estão presentes. Diferentemente dos compostos β -dicetonatos com ligantes amidas ou sulfóxidos reportados na literatura [5,6], nos quais os compostos de TTA apresentam maior estabilidade térmica do que os compostos de DBM, os complexos destes dois β -dicetonatos com os ligantes fosfinóxidos obtidos neste trabalho não apresentam uma tendência clara quanto à estabilidade térmica relativa entre eles. É interessante notar também que os compostos com o ligante TTA apresentam uma perda mais acentuada da sua massa ocorrendo em menos etapas, em comparação com os compostos de DBM.

As curvas TG dos compostos, de um modo geral, não apresentam patamares com linhas horizontais bem definidas, dificultando assim uma atribuição mais clara dos processos consecutivos que ocorrem durante o aquecimento. Em todas as curvas TG, as perdas de massa mais efetivas estão localizadas principalmente no intervalo entre 120 e 490 °C, resultado da eliminação dos ligantes com elevado peso molecular. A perda de massa nestes compostos ocorre até seus componentes mais voláteis serem eliminados, resultando em resíduos que podem estar associado aos óxidos Tb_4O_7 .

Em relação aos compostos com o ligante TTA (**Figura 3.15**), é observado que as curvas termogravimétricas dos complexos $[Tb(TTA)_3(TPPO)_2]$ e $[Tb(TTA)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ são bastante semelhantes, em que a maior perda de massa corresponde a um único evento com uma perda acentuada em torno de 70 % no intervalo entre 200 e 490 °C, podendo ser atribuída à decomposição térmica dos ligantes TTA e TPPO. Entretanto, no complexo $[Tb(TTA)_3(HMPA)_2]$, a maior perda de massa está relacionada a duas etapas consecutivas entre 121 e 460 °C, com perda de 80,3 %, em que é esperado que a primeira destas etapas esteja relacionada à saída das moléculas de HMPA que, por serem eletricamente neutras, ligam-se mais fracamente ao metal em relação aos ligantes carregados negativamente. Em todos os complexos de TTA, ocorre uma última etapa de decomposição na faixa de 490 a 900 °C, resultando em uma perda de massa em torno de 12 %.

As curvas DTA dos complexos contendo o ligante TTA (**figura 3.15**) apresentam picos finos endotérmicos que podem ser atribuídos ao fenômeno da fusão. Ao observar os picos correspondentes, percebe-se que os complexos tris-TTA apresentam menores pontos de fusão em relação ao bis, como é mostrado em seguida: $[Tb(TTA)_3(TPPO)_2]$ (160,5 °C), $[Tb(TTA)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ (230,1 °C) e $[Tb(TTA)_3(HMPA)_2]$ (131,7 °C).

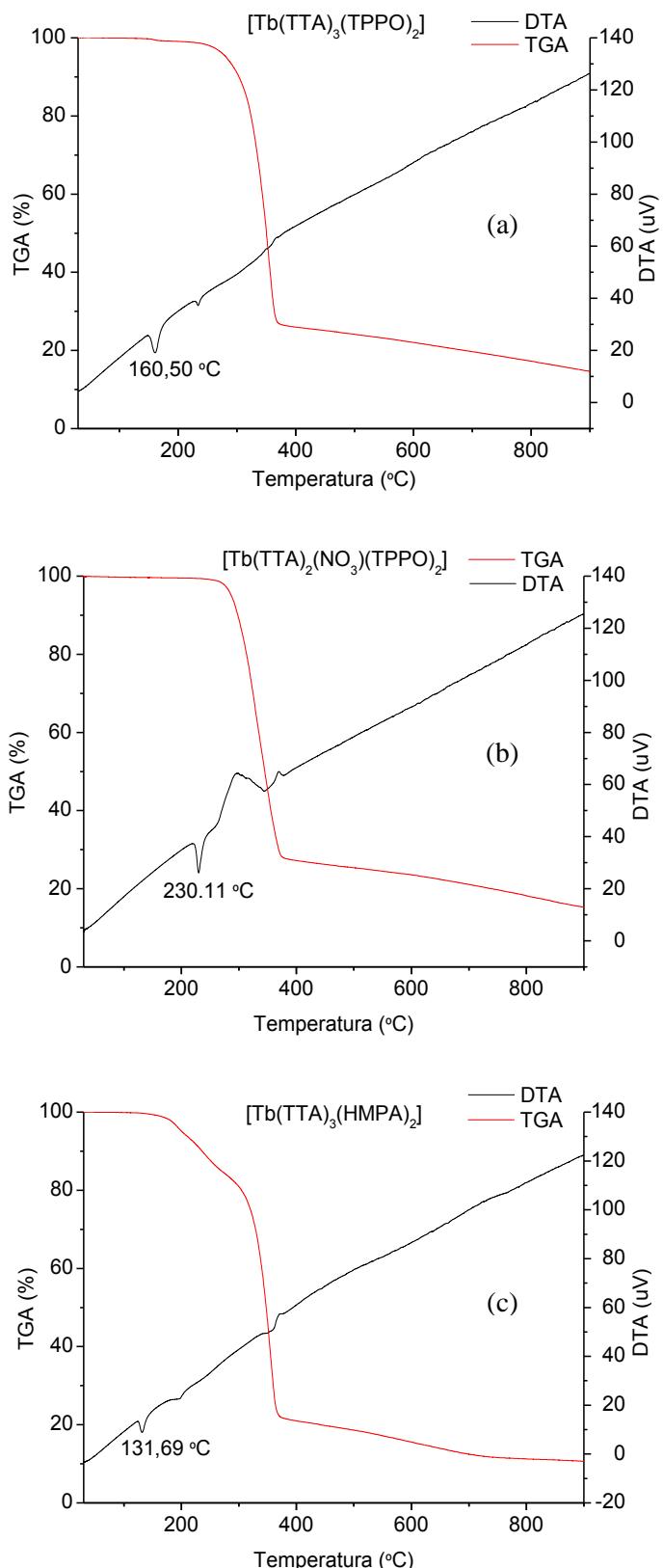


Figura 3.15. Curvas TG e DTA dos complexos (a) $[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, (b) $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e (c) $[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 .

As curvas termogravimétricas dos compostos com o ligante DBM estão apresentadas nas [figuras 3.16](#) e [3.17](#). As curvas TG destes compostos apresentam eventos mais distintos, com várias etapas sucessivas relacionadas à perda dos ligantes DBM e ligantes auxiliares. Em todos os complexos, há uma perda de massa significativa até uma temperatura em torno de 610 °C, com exceção do $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ que possui comportamento semelhante aos compostos com TTA, perdendo maior parte de sua massa em temperaturas abaixo de 400 °C.

No que se refere ao processo de fusão, as curvas DTA dos complexos com o ligante DBM, através de uma comparação entre compostos tris, bis e mono-dicetonato contendo os mesmos ligantes fosfinóxidos mostram que, de uma maneira geral, os complexos tris-dicetonatos possuem menores pontos de fusão do que os bis e, no caso dos complexos com HMPA, o complexo mono-dicetonato apresenta o maior ponto de fusão, como apresentado a seguir: $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ (180,1 °C), $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ (207,2 °C), $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ (166,6 °C), $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ (177,1 °C) e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ (203,5 °C).

Esta tendência apresentada por estes complexos está relacionada à substituição de ligantes β -dicetonatos por íons NO_3^- na primeira esfera de coordenação do íon Ln^{3+} . Diferentemente dos ligantes TTA e DBM, o íon NO_3^- , devido à sua carga parcial negativa e à exposição do átomo de oxigênio não coordenado para a região externa da molécula, pode estabelecer interações intermoleculares através de ligações de hidrogênio não usuais, como foi discutido nos empacotamentos cristalinos dos complexos de DBM na [seção 3.1.3](#). Assim, o ponto de fusão do complexo aumenta à medida que cresce o número de íons nitratos substituindo as espécies β -dicetonatos e, consequentemente, o número de interações intermoleculares.

Os resultados termoanalíticos, encontrados nas [tabelas 3.7](#) e [3.8](#), mostraram que dentre os compostos estudados, aqueles contendo o ligante TPPO são os que possuem maior estabilidade térmica, sendo o complexo de fórmula $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ o mais estável. Isso sugere que o ligante TPPO apresenta ligações mais fortes com os íons Ln^{3+} em comparação com o HMPA, cujos compostos são menos estáveis termicamente.

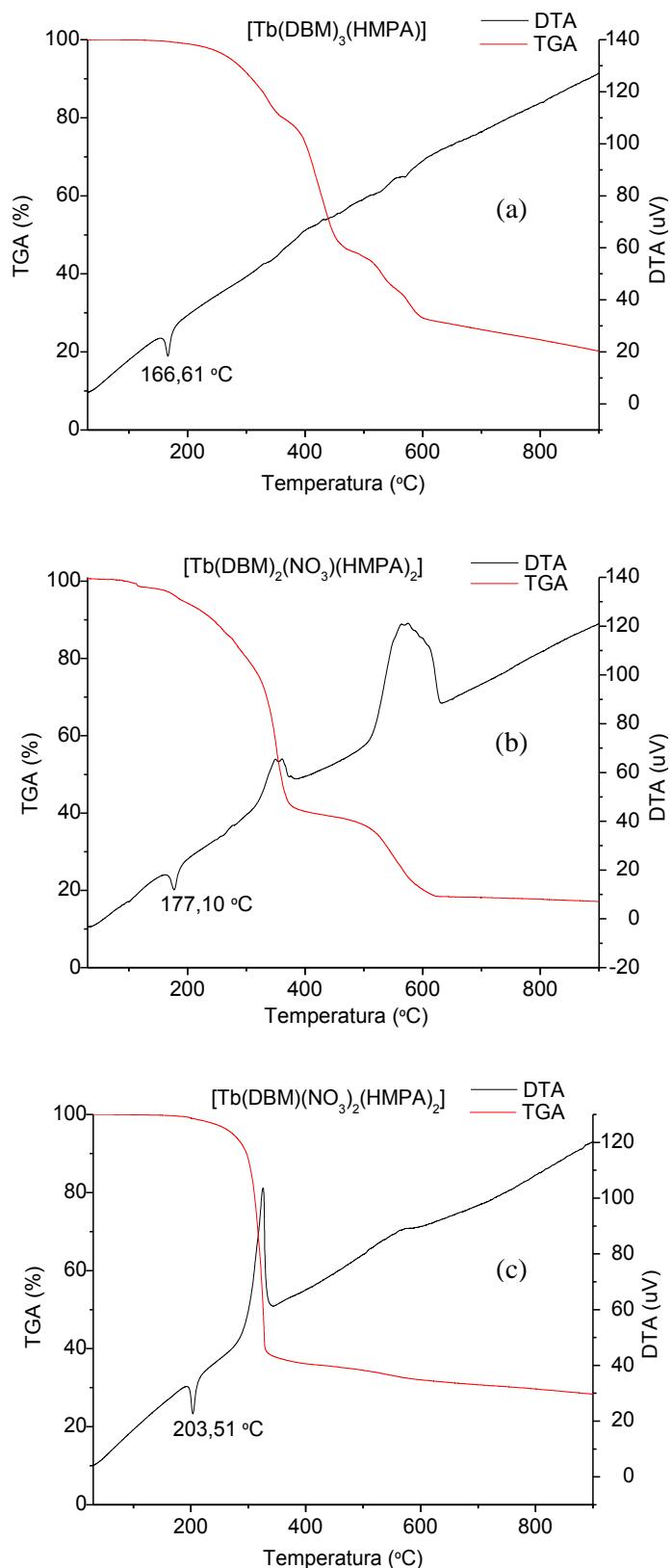


Figura 3.16. Curvas TG e DTA dos complexos (a) $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$, (b) $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e (c) $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 .

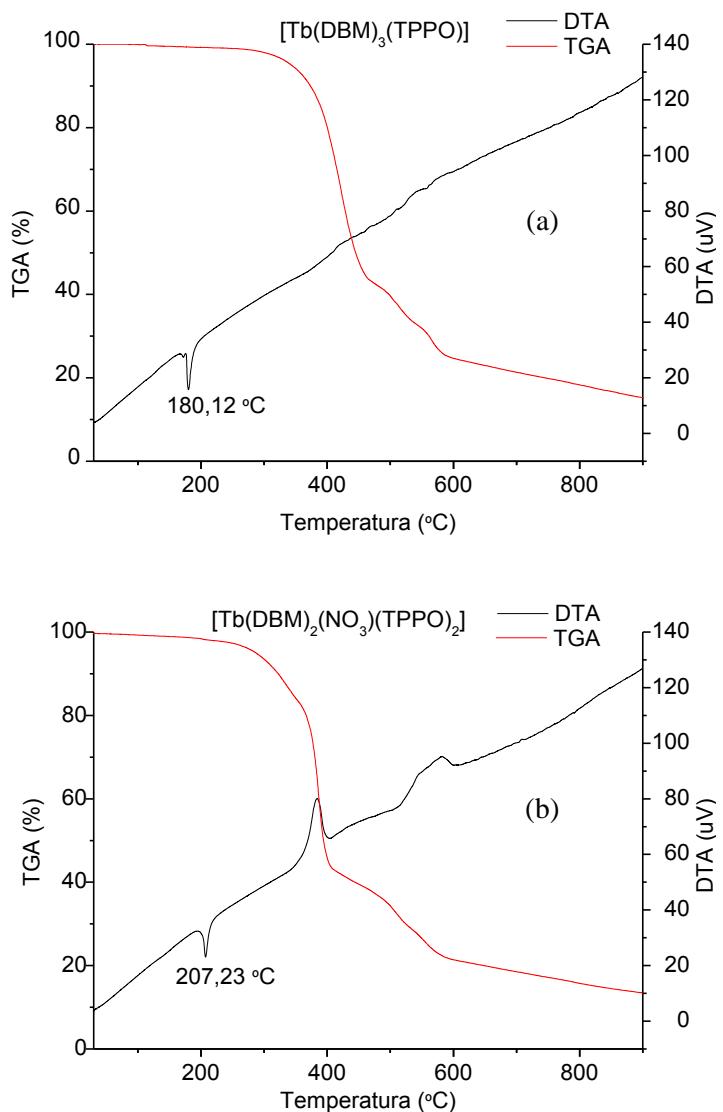


Figura 3.17. Curvas TG e DTA dos complexos (a) $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ e (b) $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 .

Tabela 3.7. Dados termoanalíticos dos complexos $[\text{Tb}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$ e $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$.

Composto	T_f (°C) (DTA)	T_1 a T_2 (°C)	Δm_1 (%)	T_2 a T_3 (°C)	Δm_2 (%)
$[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	160,5	200-490	69,7	490-900	15,5
$[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	230,1	205-490	74,0	490-900	11,3
$[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$	131,7	121-460	80,3	460-900	8,9

Tabela 3.8. Dados termoanalíticos dos complexos $[\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{L}]$ e $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$.

Composto	T_f (°C) (DTA)	T_1 a T_2 (°C)	Δm_1 (%)	T_2 a T_3 (°C)	Δm_2 (%)
$[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$	166,6	150-485	54,2	485-900	25,3
$[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$	177,1	130-440	59,2	440-900	22,2
$[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$	203,5	180-410	64,0	410-900	7,6
$[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$	180,1	205-480	57,1	480-900	26,6
$[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	207,2	180-440	58,4	440-900	26,8

3.1.5. Espectroscopia eletrônica dos complexos

3.1.5.1. Espectros de reflectância eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros de reflectância na região do UV no estado sólido foram registrados no intuito de se obter informações a respeito dos níveis de energia dos complexos, incluindo estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM).

A investigação sobre os estados TCLM através da comparação entre os complexos tris, bis e mono-dicetonatos contendo o íon Eu^{3+} com os mesmos ligantes β -dicetonatos (TTA ou DBM) e ligantes fosfinóxidos (HMPA ou TPPO) torna-se uma tarefa complicada pois, além da energia deste estado variar entre estas classes de complexos, os estados tripletos e singletos também têm suas energias alteradas, dificultando a interpretação dos espectros [4,7,8]. No entanto, uma comparação mais plausível pode ser feita entre complexos com fórmulas semelhantes, diferindo apenas pelo centro metálico. No presente estudo foi realizada uma comparação entre os complexos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , pois, como seus raios iônicos são aproximadamente 0,95 Å e 0,92 Å, respectivamente, esta semelhança confere uma estrutura praticamente idêntica entre complexos destes íons, e consequentemente, energias dos estados singletos e tripletos muito próximas. Portanto, a principal diferença está relacionada aos estados TCLM. O fato do íon Eu^{3+} apresentar a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$ favorece a existência do estado TCLM de baixa energia, pois o processo de doação de carga eletrônica para este íon aproxima-o da configuração $[\text{Xe}]4f^7$, que apresenta uma maior estabilidade, favorecendo energeticamente o estado relacionado a este processo. Em relação ao íon Tb^{3+} que possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^8$, a doação de densidade eletrônica ao íon metálico não leva a uma configuração mais estável. Portanto o estado TCLM associado a este processo possui energia elevada em complexos contendo o íon Tb^{3+} . Como foi observado, as semelhanças existentes entre os estados singletos e tripletos dos ligantes β -dicetonatos nos complexos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , e a ausência de estados TCLM de baixa energia nos compostos de Tb^{3+} em relação ao íon Eu^{3+} , permitem uma melhor comparação e a obtenção de informações importantes nos espectros destes complexos [9].

A [figura 3.18](#) mostra os espectros de reflectância dos complexos $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$, registrados no intervalo de 250 a 700 nm à temperatura ambiente. Como pode ser observado, estes espectros apresentam duas bandas largas com máximos em torno de 260 e 350 nm, atribuídas às transições intraligantes $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$, respectivamente, localizadas no ligante TTA. Estas bandas possuem alta

intensidade em consequência do elevado caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ destas transições [10]. Além das bandas de absorção do ligante, também podem ser observadas bandas mais finas, características das transições intraconfiguracionais $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (~ 480 nm) centrada no íon Tb^{3+} , e $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (~ 536 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (~ 464 nm) oriundas do íon Eu^{3+} . Os espectros dos complexos contendo o íon Tb^{3+} apresentam também uma banda larga na região em torno de 450 nm, podendo ser associada a uma transição $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$.

Quando os espectros dos compostos $[Ln(TTA)_3L_2]$ contendo diferentes íons lantanídeos (Eu^{3+} e Tb^{3+}) e o mesmo ligante fosfinóxido (TPPO ou HMPA) são comparados, observa-se que estes apresentam perfis muito semelhantes. Esse comportamento indica que a estrutura de níveis de energia do ligante dicetonato é praticamente independente da natureza do centro metálico. Além disso, a ausência de uma banda (ou ombro) na região de baixa energia nos espectros dos compostos de Eu^{3+} sugere que o estado de transferência de carga do ligante TTA para o íon Eu^{3+} encontra-se em regiões de altas energias. Esse resultado está concordante com a alta intensidade de luminescência exibida pelos complexos $[Ln(TTA)_3L_2]$, os quais apresentam valores de eficiência quânticas de emissão de 72,0% ($[Eu(TTA)_3(TPPO)_2]$) e 70,5% ($[Eu(TTA)_3(HMPA)_2]$) [4].

Semelhantemente ao comportamento observado nos espectros dos complexos tris-dicetonatos, os espectros de reflectância dos complexos $[Ln(TTA)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ apresentam perfis similares, independente do centro metálico. Quando os espectros dos complexos bis-dicetonatos são comparados com aqueles dos tris-dicetonatos, poucas alterações são observadas nos perfis espectrais, apesar da substituição de um ligante TTA por um íon nitrato alterar significativamente a estrutura de níveis de energia dos ligantes, como reportado por Silva Jr [4]. Apesar dessa alteração não ter influenciado o perfil espectral dos complexos $[Ln(TTA)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ quando comparado com os tris-dicetonatos, isso não significa que o estado de transferência de carga não tenha alterado sua energia. Deve-se ressaltar que a intensidade da transição TCLM em complexos de íons lantanídeos geralmente é muito inferior àquelas centradas nos ligantes. Deste modo, quando a banda devida à transição TCLM encontra-se muito sobreposta às bandas do ligante, a investigação da banda TCLM torna-se muito difícil.

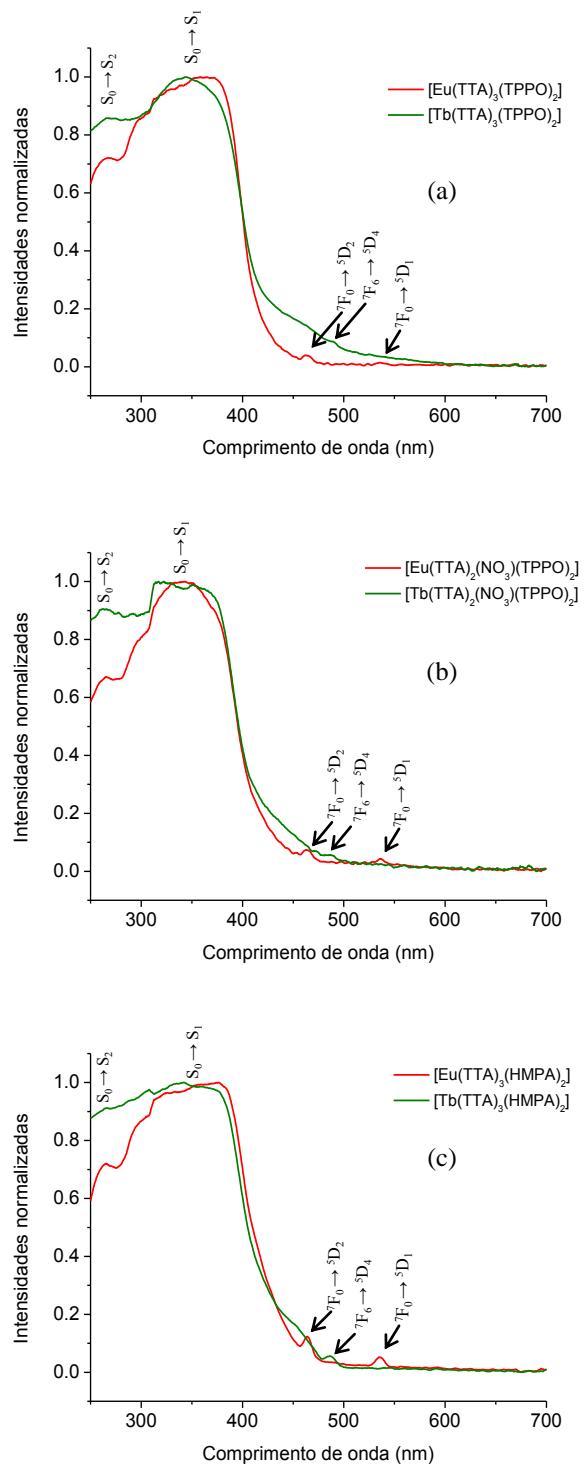


Figura 3.18. Espectros de reflectância dos complexos (a) $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, (b) $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e (c) $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 700 nm.

Os espectros dos compostos com o ligante DBM (figuras 3.19 e 3.21), assim como nos complexos com TTA, são caracterizados pela presença das bandas características das

transições centradas nos ligantes dicetonatos. Também estão presentes, a banda atribuída à transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ do térbio e as bandas correspondentes às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ centradas no európio. Também pode ser observado que nos espectros dos complexos com DBM, a banda característica da transição $S_0 \rightarrow S_1$ está bastante deslocada para regiões de maiores comprimentos de onda em relação aos espectros dos complexos com TTA, o que sugere a existência de estados com energias mais baixas nos complexos com o ligante DBM.

De um modo geral, os espectros dos complexos do íon Eu^{3+} contendo o ligante DBM ([figuras 3.20 e 3.21](#)) apresentam um deslocamento da banda referente à transição $S_0 \rightarrow S_1$ para maiores comprimentos de onda em relação aos seus análogos com o íon Tb^{3+} , mostrando que nestes compostos, diferentemente daqueles com o ligante TTA, a mudança do centro metálico tem uma maior influência na estrutura de níveis de energia dos complexos. Estas variações podem ser consequência de contribuições de estados TCLM para a intensidade destas bandas, na região de energia ligeiramente menor que a energia da transição intraligante $S_0 \rightarrow S_1$.

Com o objetivo de comparação, foram registrados também espectros de reflectância dos complexos de fórmula $[Ln(DBM)_3(H_2O)]$ ([figura 3.19](#)), nas mesmas condições que foram utilizadas para os demais compostos. Ao ser realizada uma comparação entre os espectros, em relação ao centro metálico, pode-se observar claramente a diferença através da presença de um ombro, em torno de 438 nm, no espectro do complexo contendo o íon Eu^{3+} . Este ombro representa um estado TCLM de baixa energia que contribui fortemente, bem como os osciladores OH da molécula de H_2O [\[11\]](#), para a supressão da luminescência neste complexo.

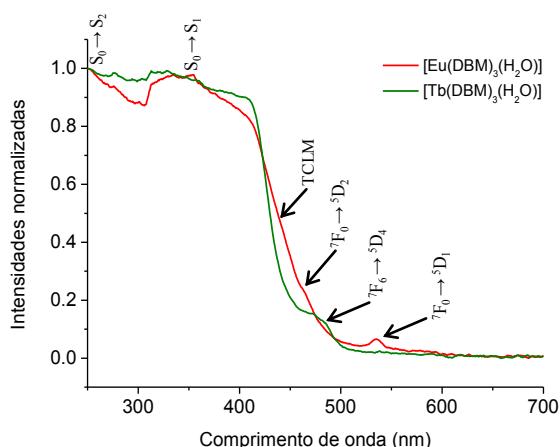


Figura 3.19. Espectros de reflectância dos complexos (a) $[Ln(DBM)_3(H_2O)]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 700 nm.

O espectro do complexo $[\text{Eu(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ (figura 3.20), diferentemente dos demais complexos do íon Eu^{3+} contendo o ligante DBM, apresentou um deslocamento da banda referente à transição $S_0 \rightarrow S_1$ para menores comprimentos de onda em relação ao seu análogo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ sugerindo que, no primeiro, o estado TCLM possui energia relativamente alta, o que está de acordo com o valor da eficiência quântica de emissão de 44,8 %. [4]. O espectro do complexo $[\text{Eu(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ apresenta perfil semelhante àquele do seu análogo tris-dicetonato.

O espectro de reflectância do complexo $[\text{Eu(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ apresentou um deslocamento ainda mais pronunciado. Na região em torno de 432 nm pode ser observado um ombro na banda referente à transição do DBM, a qual não está relacionada a qualquer transição intraconfiguracional do centro metálico. É importante observar que este ombro não está presente no espectro do complexo $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$. Consequentemente, este pode ser atribuído à transição entre o estado fundamental e um estado excitado de transferência de carga do ligante DBM para o íon Eu^{3+} ($S_0 \rightarrow \text{TCLM}$) de baixa energia. Neste caso, um estado de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia que pode atuar como canal supressor de luminescência. Este resultado mostra que a substituição de dois ligantes DBM por dois íons NO_3^- acarreta em uma alteração significativa, não somente nas energias dos estados singletos e tripletos centrados nos ligantes, mas também na energia dos estados TCLM. Estes resultados estão concordantes com a variação da eficiência quântica de 44,8 % no complexo $[\text{Eu(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ para 11,8 % no complexo $[\text{Eu(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$.

Nos espectros dos complexos $[\text{Ln(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ (figura 3.21) é observado, naquele contendo o íon Eu^{3+} , um deslocamento da banda larga ($S_0 \rightarrow S_1$) para menores energias em relação ao complexo contendo o íon Tb^{3+} , sugerindo contribuições do estado de transferência de carga ligante-metal (TCLM) para a intensidade daquela banda. Um comportamento semelhante é observado no espectro de reflectância do complexo $[\text{Eu(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, quando comparado com o espectro do seu respectivo complexo de Tb^{3+} . Os perfis dos espectros de reflectância dos complexos $[\text{Eu(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ são semelhantes aos do complexo $[\text{Eu(DBM)}_3(\text{TPPO})]$.

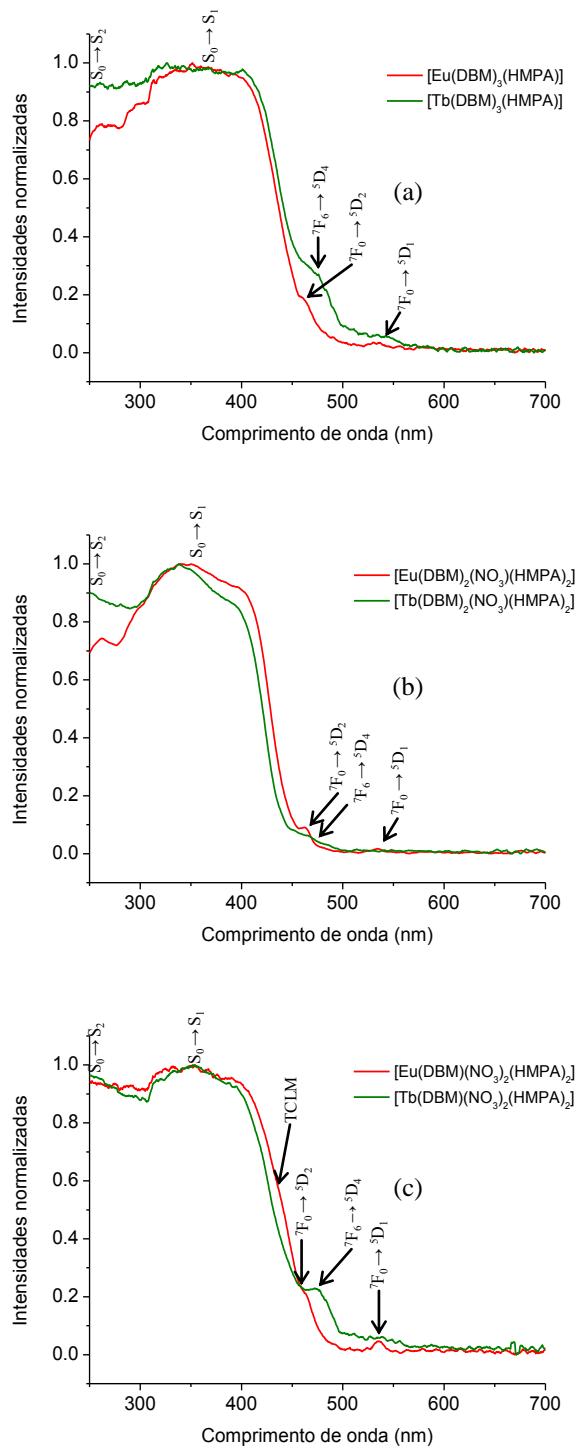


Figura 3.20. Espectros de reflectância dos complexos (a) $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$, (b) $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e (c) $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 700 nm.

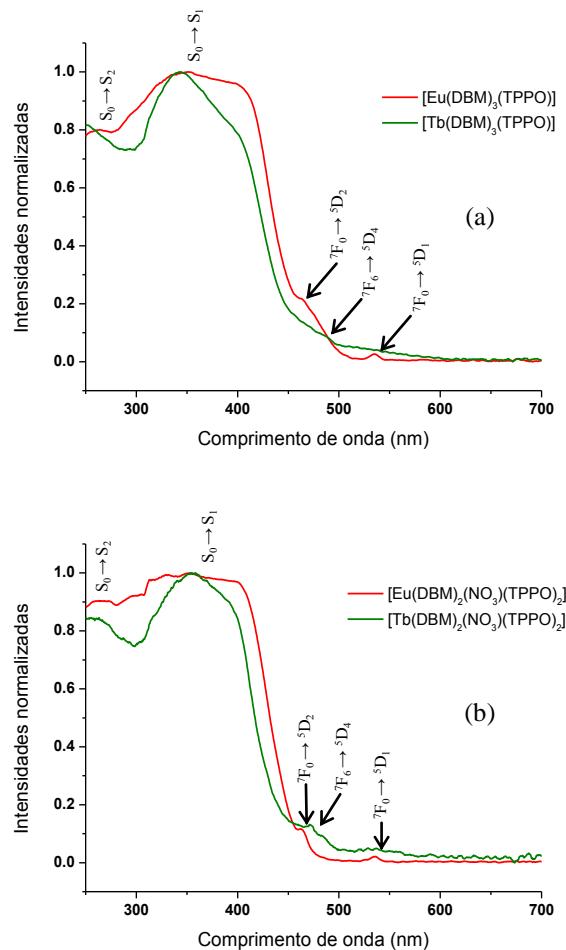


Figura 3.21. Espectros de reflectância dos complexos (a) $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$ e (b) $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 250 a 700 nm.

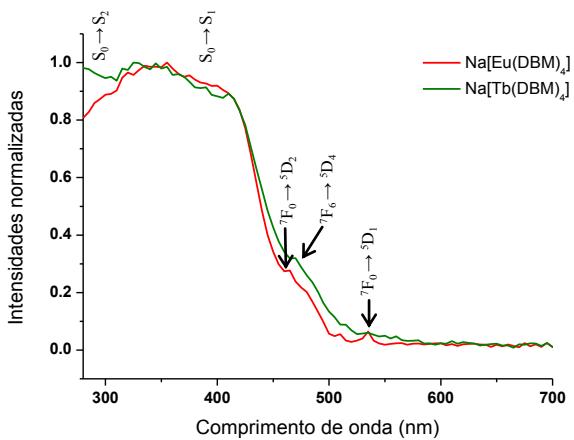


Figura 3.22. Espectros de reflectância dos complexos $\text{Na}[\text{Ln}(\text{DBM})_4]$ no estado sólido, registrados no intervalo de 280 a 700 nm.

Quando esses dados são comparados com aqueles dos tetraquis-dicetonatos ($\text{Na}[\text{Ln}(\text{DBM})_4]$) (figura 3.22) observamos que os espectros destes últimos são muito semelhantes, não apresentando ombro na região de menor energia que possa ser associado à transição de TCLM. Esses resultados estão de acordo com os altos valores de eficiência quântica apresentados por complexos tetraquis-DBM de európio [12].

Portanto, em relação à posição do estado de transferência de carga nestes complexos de európio, os dados demonstram que quando o íon metálico possui um maior número de grupos doadores muito polarizáveis coordenados ao mesmo, a energia deste encontra-se alta. Este comportamento pode ser associado a uma redução na carga do íon metálico devido à grande doação de densidade eletrônica dos ligantes para o centro metálico. Neste contexto, o processo de doação de carga via transição eletrônica torna-se mais energético porque contribuiria menos para a aceitação adicional de densidade eletrônica pelo o íon metálico, o qual já se encontra saturado. Esta pode ser a causa do aumento na energia do estado de TCLM nos complexos tetraquis-dicetonatos e tris-dicetonatos com ligantes considerados bons doadores de carga, tais como, sulfóxidos, heteroaromáticos e fosfinóxidos. Deste modo, a transição de transferência de carga nestes complexos torna-se menos favorável. No caso do complexo hidratado de DBM, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, o átomo de oxigênio da molécula de água é menos polarizável. Assim, o efeito de uma menor doação eletrônica aumenta a carga do centro metálico. Consequentemente, o processo de transferência de densidade eletrônica para formar um estado excitado torna-se mais favorável, quando comparado com os complexos supracitados. Esse comportamento também pode ser uma das causas do abaixamento na

energia do estado de TCLM nos complexos bis-dicetonatos $[\text{Eu(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$, em que um ligante DBM é substituído por um ligante NO_3^- , cujos átomos de oxigênio são mais fracamente polarizáveis, e por um ligante fosfinóxido. O caso extremo encontra-se no complexo mono-dicetonato $[\text{Eu(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, em que os grupos mais polarizáveis são os átomos de oxigênio de um único ligante DBM e de dois ligantes HMPA. Deve-se ressaltar que as distâncias de ligação $\text{O}_{\text{nitrato}}\text{-Eu}$ ([seção 3.1.3](#)) são maiores quando comparadas com aquelas envolvendo os átomos de oxigênio dos ligantes DBM e fosfinóxidos, reduzindo a expansão da nuvem eletrônica deste íon pela carga do centro metálico.

Outro ponto que merece destaque, o qual pode contribuir para a diminuição do estado de TCLM nos complexos bis- e mono-dicetonatos, é o aumento na planaridade dos grupos substituintes fenilas do ligante DBM em relação ao anel quelante, induzidas pelas interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio não usuais envolvendo átomos de oxigênio dos íons nitratos e átomos de hidrogênio dos anéis do ligante DBM. Deste modo, pode haver uma maior contribuição dos anéis fenila para a doação de densidade eletrônica do ligante para o centro metálico formando o estado excitado, e consequentemente reduzindo a energia do estado de transferência de carga.

Deve-se ressaltar que existem vários compostos com o íon nitrato como ligante. No entanto, esta é a primeira vez em que um estudo sobre a variação de um número de ligantes de uma dada classe sobre as energias dos estados de TCLM é efetuado.

3.1.5.2. Espectros de excitação dos complexos de Eu^{3+}

Os espectros de excitação de compostos de coordenação de íons lantanídeos podem fornecer informações importantes sobre os processos de sensibilização de luminescência dos íons lantanídeos pelos ligantes. Além disso, pode-se também investigar estados de energia que ajam como supressores de luminescência, principalmente, em temperaturas mais elevadas, quando este efeito é minimizado em temperaturas menores. Assim, uma comparação entre os espectros de emissão dos compostos em diferentes temperaturas contribuem para o entendimento dos processos de transferências de energia intramoleculares dos ligantes para os metais. Neste trabalho, procurou-se complementar a investigação dos espectros de excitação dos compostos tris-, bis- e mono-dicetonatos do íon Eu^{3+} realizada por [\[4\]](#) fazendo-se uma análise mais detalhada sobre estes espectros no sentido de identificar bandas de transferências de carga que justifiquem as diferenças nas propriedades luminescentes destes complexos.

Além disso, buscou-se fazer correlações entre os dados de excitação e os espectros de reflectância destes complexos.

As **Figuras 3.23 a 3.26** apresentam os espectros de excitação dos complexos do íon Eu^{3+} registrados no intervalo de 250 a 590 nm, com emissão monitorada em aproximadamente na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 612 nm). Esses espectros são caracterizados pelas bandas largas as quais são o resultado de uma transferência de energia intramolecular ligante-metal, iniciado pela absorção dos ligantes TTA e DBM via transições $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ (~350 nm) e $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ (~400 nm). Todas as bandas finas são associadas às transições intraconfiguracionais dos níveis $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_1$ para os níveis excitados $^{2\text{S}+1}\text{L}_J$ do íon Eu^{3+} : $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (~579 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (~525 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (~465 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (~394 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ (~379 nm), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (~590 nm), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (~536 nm).

De um modo geral, os espectros de excitação dos complexos de Eu^{3+} com o ligante TTA e os ligantes neutros TPPO e HMPA exibem perfis semelhantes, quando registrados nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, exceto para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$. Por outro lado, os espectros dos complexos com o ligante DBM e estes ligantes neutros exibem perfis levemente diferentes na região espectral compreendida entre 450 e 500 nm. Como pode ser observado, exceto para os complexos tris-dicetonatos, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$, os espectros dos complexos registrados à baixa temperatura, exibem um ombro nesta região espectral a qual pode ser associada a banda devido à transição de transferência de carga de energia baixa. Esta banda desloca-se para regiões de menores energias na seguinte ordem: $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L}] > [\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2] > [\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$, em que L: TPPO ou HMPA. É importante observar que estes dados espectrais correlacionam com as bandas observadas nos espectros de reflectância destes complexos. O estado de TCLM de energia baixa associado à esta transição pode atuar como supressora de luminescência do íon Eu^{3+} . Isto explica o fato destes complexos exibirem valores de eficiência quântica menores que o respectivos complexos com o ligante TTA [4]. Além disso, observa-se os compostos com o ligante HMPA possuem este estado de TCLM com energia menor que os respectivos complexos com o ligante TPPO. Este comportamento deve-se ao maior poder doador de densidade eletrônica dos ligantes DBM e HMPA nestes complexos.

Portanto, espera-se que as densidades eletrônicas nos átomos de oxigênio dos ligantes sejam mais polarizáveis e, consequentemente, mais facilmente doadas para o centro metálico

quando os ligantes dicetonatos são substituídos por ligantes nitrato, devido à maior dureza destes ligantes.

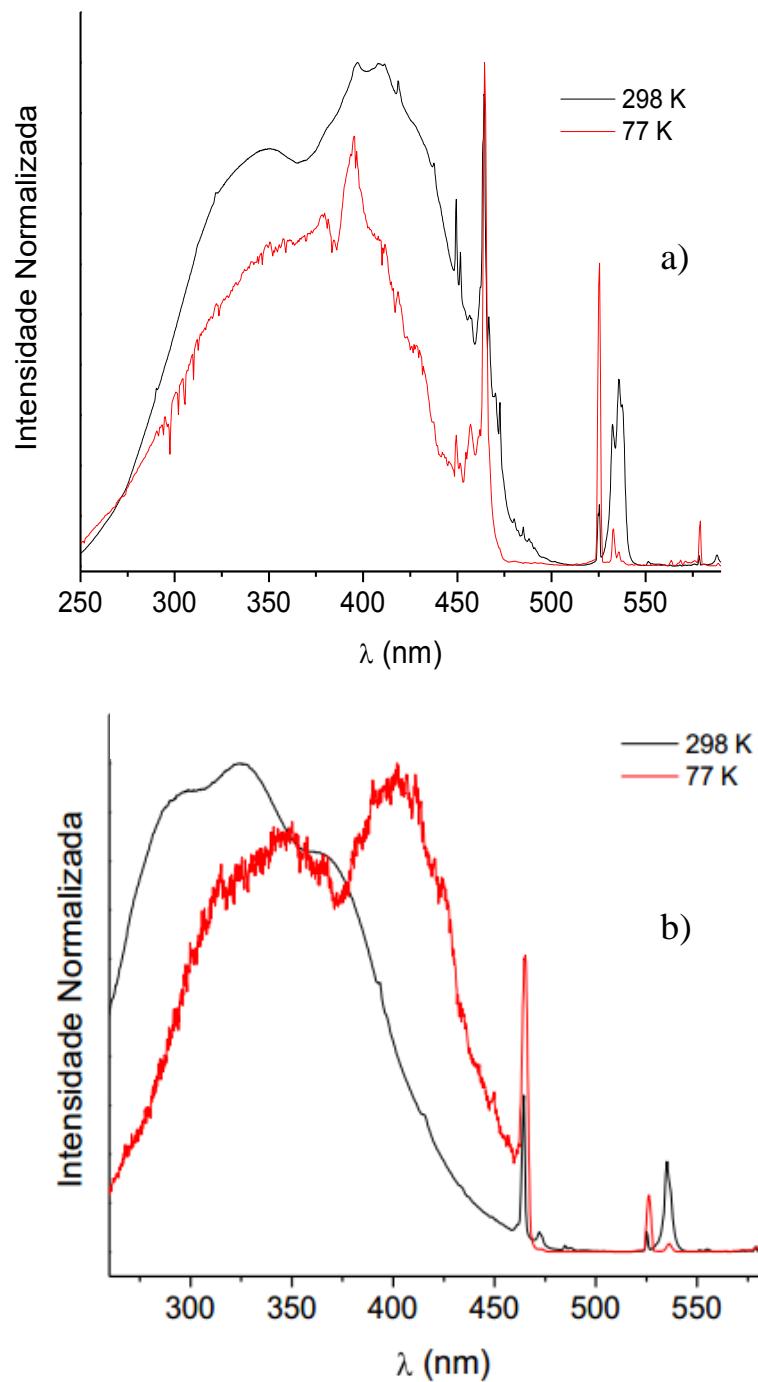


Figura 3.23. Espectros de excitação dos complexos: a) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e b) $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.

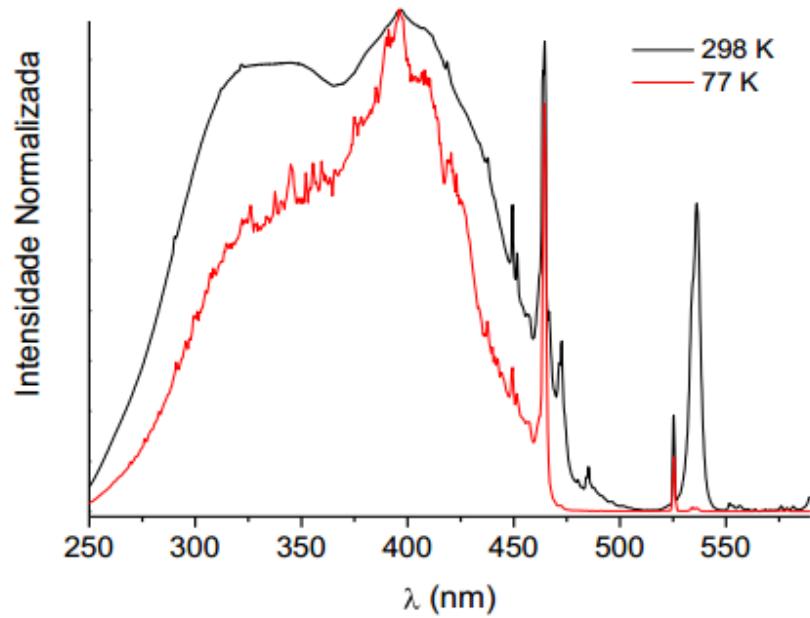


Figura 3.24. Espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.

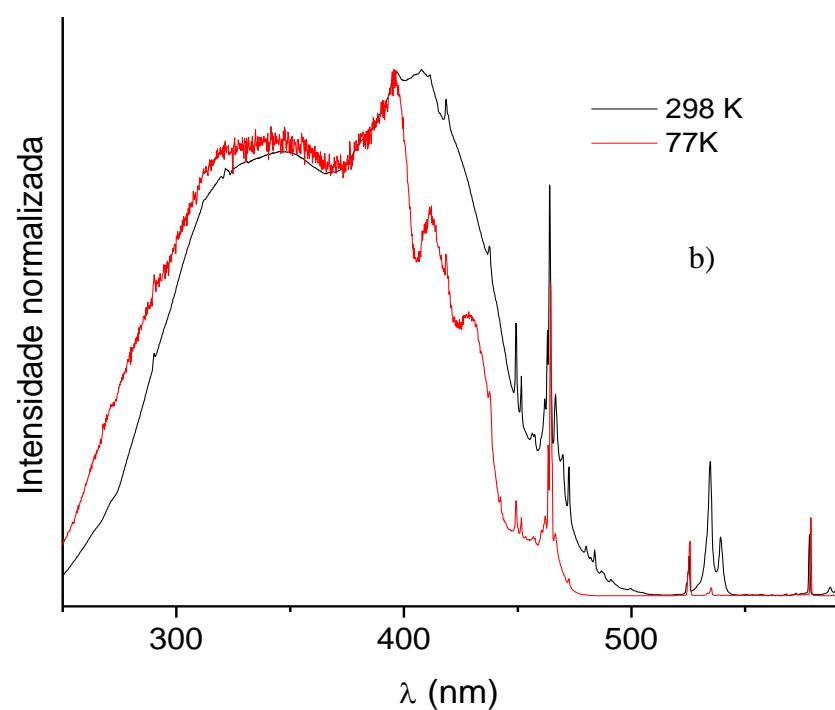
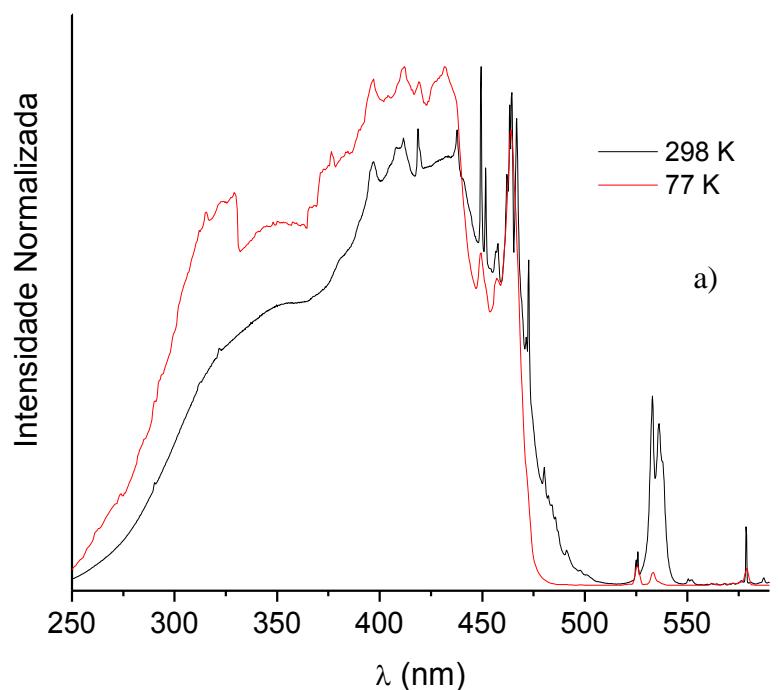


Figura 3.25. Espectros de excitação dos complexos: a) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$ e b) $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.

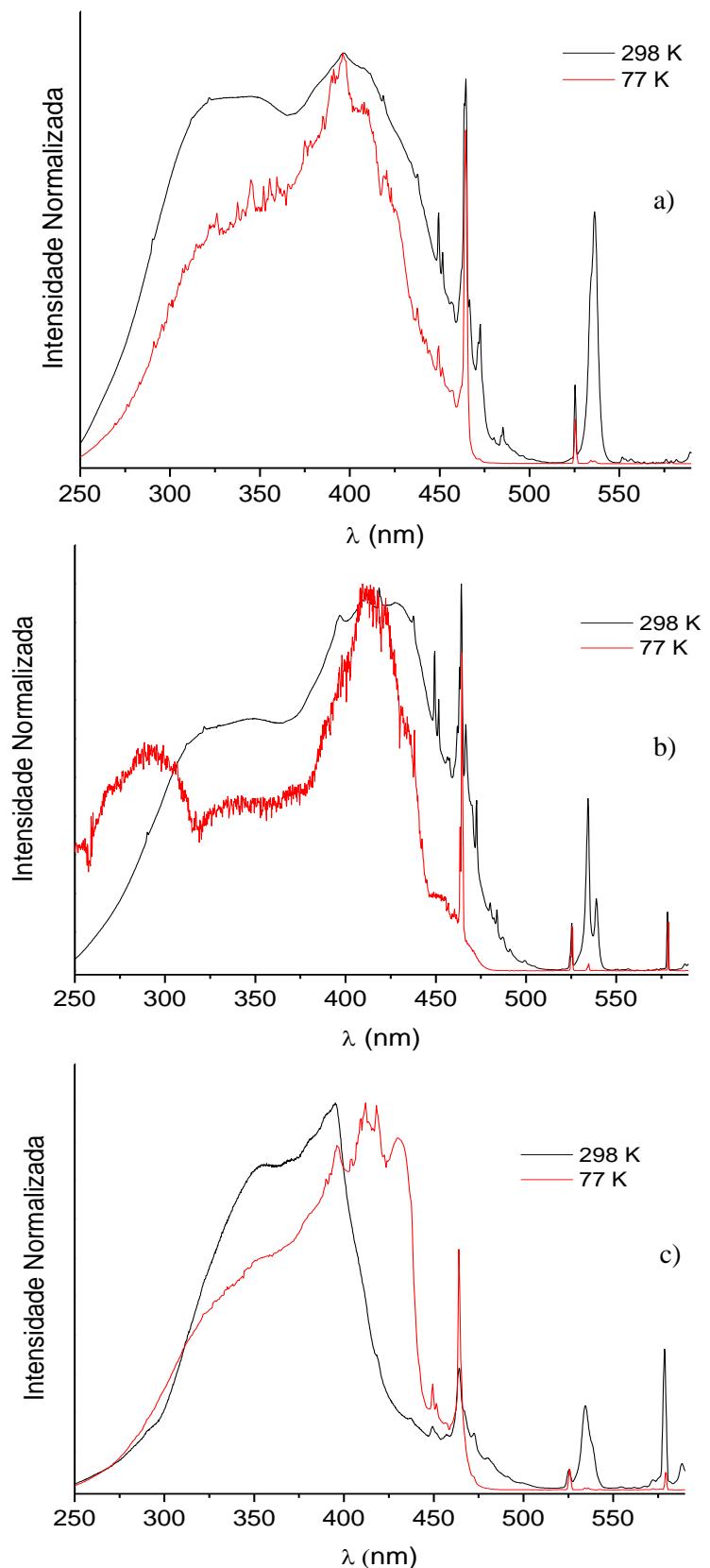


Figura 3.26. Espectros de excitação dos complexos: a) $[\text{Eu(DBM)}_3(\text{HMPA})]$, b) $[\text{Eu(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e c) $[\text{Eu(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.

3.1.6. Aniquilação de pósitrons em complexos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos

A **tabela 3.9** apresenta as porcentagens de formação de orto-positrônio (I_3) no ligante TTA isolado e nos seus complexos de fórmulas $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, em que Ln : Eu^{3+} , Gd^{3+} ou Tb^{3+} . I_3 representa a intensidade relativa de formação de orto-positrônio e τ_3 é o tempo de vida média do o-Ps. Como pode ser observado, para todos os compostos com o ligante TTA os valores de I_3 são menores que 5% indicando que nestes compostos não ocorre formação significativa de positrônio. Ao contrário do que foi observado nos estudos realizados por Henriques e colaboradores [13,14], em que o complexo $[\text{Tb}(\text{DPM})_3]$ forma quantidades significativas de Ps, enquanto que $[\text{Eu}(\text{DBM})_3]$ praticamente não forma Ps, possivelmente devido à existência de um estado de transferência de carga de energia baixa neste último. A ausência na formação de positrônio no ligante TTA e nos seus complexos com diferentes fórmulas pode estar associado à presença de grupos substituintes altamente eletronegativos CF_3 no ligante dicetonato. Um comportamento semelhante tem sido observado nos complexos contendo o ligante hexafluoracetônato (HFAC) [15].

Tabela 3.9. Parâmetros de EVMP (I_3 e τ_3) em complexos com o ligante TTA.

Compostos	τ_3 (ns)	I_3 (%)
TTA puro	2,40	1,20
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	2,70	3,60
$[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	3,00	4,90
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	2,58	1,95
$[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	3,00	3,59
$[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	1,48	4,08
$[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	1,48	2,18
$[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	2,21	2,86
$[\text{Gd}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$	2,66	2,42

Por outro lado, os compostos com o ligante DBM apresentam quantidades diferentes de positrônio, as quais são largamente dependentes do tipo complexos demonstrando formado (**Tabela 3.10**). Por exemplo, o ligante livre e seu complexo tris-dicetonato hidratado de

fórmula $[\text{Gd(DBM)}_3\text{H}_2\text{O}]$ praticamente não formam positrônio ($I_3 < 5\%$). Porém, todos os complexos tris- e bis-DBM contendo o ligante TPPO formam quantidades consideráveis de positrônio, principalmente aqueles do íon Tb^{3+} . Uma comparação entre estas duas classes de compostos, revelam que os complexos bis-DBM formam quantidades maiores do que os complexos tris-DBM. Este resultado pode ser atribuído à presença de uma moléculas de TPPO a mais na primeira esfera de coordenação do centro metálico nos complexos bis-dicetonatos. Deve-se ressaltar que o ligante TPPO isolado é um bom formador de positrônio [16]. Uma comparação entre os valores de formação de positrônio dos complexos $[\text{Ln(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ e $[\text{Ln(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ revela que ocorre um aumento de aproximadamente 50 %. Considerando que o ligante TPPO é a espécie formadora de positrônio nestes complexos, deveríamos esperar um aumento em torno de 100 % no complexo bis-dicetonatos, devido a este apresentar o dobro de ligantes TPPO em relação aos tris-dicetonatos. No entanto, a substituição de um ligante DBM aumenta a carga sobre o centro metálico, contribuindo para uma maior doação pelos ligantes fosfinóxidos, diminuindo a capacidade destes ligantes em formarem positrônio. Os dados da **tabela 3.10** também demonstram que os complexos tris- e bis-DBM de Eu^{3+} contendo o ligante TPPO formam quantidades de positrônio significativamente menores que os respectivos complexos de Tb^{3+} . Este comportamento pode estar associado ao fato dos compostos de Eu^{3+} apresentarem estados de TCLM de energias baixas. Este resultado está de acordo com o mecanismo proposto por Faustino e colaboradores [16].

Ao contrário do que é observado nos complexos com o ligante neutro TPPO, praticamente todos os complexos com o ligante HMPA são não formadores de positrônio, exceto os complexos $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ e $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ que formam 8,61% e 21,45%, respectivamente. Assim como nos complexos com o ligante TPPO, aqueles com o ligante HMPA e o íon Eu^{3+} formam quantidades menores. De um modo geral, é observado que os estados de transferência de carga nos complexos com os ligantes HMPA são menores que aqueles nos complexos com o ligante TPPO.

Tabela 3.10. Parâmetros de EVMP (I_3 e τ_3) em complexos com o ligante DBM.

Compostos	τ_3 (ns)	I_3 (%)
DBM puro	2,85	4,23
[Gd(DBM) ₃ ·(H ₂ O)]	2,58	3,44
[Tb(DBM) ₃ (TPPO)]	1,37	17,75
[Tb(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	-	25,00
[Tb(DBM) ₃ (HMPA)]	1,87	8,61
[Tb(DBM) ₂ (NO ₃)(HMPA) ₂]	1,38	21,45
[Tb(DBM)(NO ₃) ₂ (HMPA) ₂]	-	2,10
[Eu(DBM) ₃ (TPPO)]	-	8,40
[Eu(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	-	12,70
[Eu(DBM) ₃ (HMPA)]	-	3,71
[Eu(DBM) ₂ (NO ₃)(HMPA) ₂]	-	3,90
[Eu(DBM)(NO ₃) ₂ (HMPA) ₂]	-	1,90

Deve-se ressaltar que o aumento na carga do íon lantanídeo, como resultado da substituição de ligantes dicetonatos por íons nitrato, pode contribuir para aumentar a capacidade doadora de ambos os ligantes dicetonatos e HMPA. É importante lembrar que o ligante HMPA atua como um melhor doador de densidade eletrônica quando comparado com o TPPO devido ao efeito de ressonância envolvendo o par de elétrons isolado no átomo de nitrogênio (**Figura 3.27**).

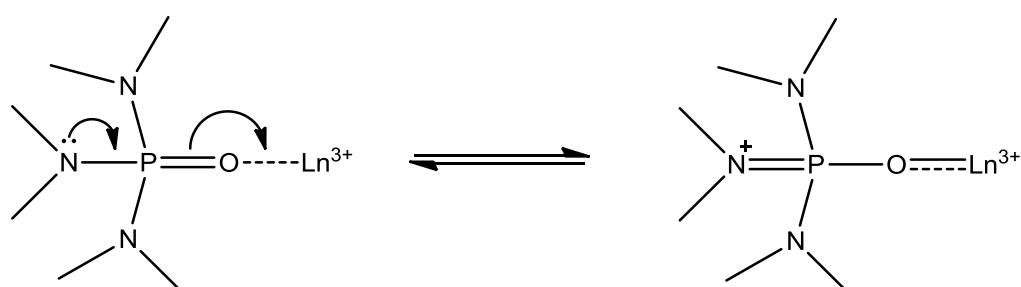


Figura 3.27. Ressonância envolvendo a molécula do ligante HMPA e o íon Ln^{3+} .

3.1.7. Estudos DFT de compostos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos.

As estruturas moleculares dos complexos de fórmulas $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ (1), $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ (2), $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ (3) e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ (4) foram otimizadas no estado fundamental singuleto (S_0) utilizando o funcional B3LYP, tanto em fase gasosa quanto no solvente acetona. Neste último foi utilizado o modelo PCM (Polarizable Continuum Model), que considera efeitos de solventes sobre as espécies estudadas. Os conjuntos de bases 3-21G* foram empregados para os átomos de H, C, N, P e F, enquanto os átomos de oxigênio foram descritos pela base 6-31+G*. As energias das transições verticais foram avaliadas nos níveis de cálculos DFT dependente do tempo TD-DFT sendo empregados os funcionais B3LYP, B97D, M06-2X, PBE1PBE, CAM-B3LYP e ω -B97XD, em fase gasosa e através do PCM em acetona. Os estados tripletos de menores energias (T_1) dos ligantes foram investigados pelo método spin-unrestricted (UB3LYP). De modo a encontrar as geometrias mais termodinamicamente estáveis, as frequências vibracionais nos complexos foram obtidas no mesmo nível de otimização das geometrias dos complexos. Nesses cálculos, os potenciais efetivos de core (ECP) MHF54, incluindo os elétrons 4f, foram utilizados para descrever o íon Tb^{3+} .

De um modo geral, as estruturas otimizadas no nível B3LYP apresentaram uma boa concordância com as estruturas experimentais obtidas através de difratometria de raios X de monocrystal (**Figuras 3.28 a 3.35**), apesar das estruturas teóricas e experimentais terem sido obtidas em sistemas bastante diferentes. Como pode ser observado na **tabela 3.11**, as estruturas otimizadas em acetona, em relação às estruturas experimentais, apresentam menores erros RMS quando comparadas àqueles valores relacionados às estruturas otimizadas em fase gasosa, exceto para o complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$, cujo valor do erro RMS é maior para a estrutura otimizada em acetona (1,091699 Å) do que naquela otimizada em fase gasosa (1,086566 Å).

É importante ressaltar que os desvios das estruturas teóricas, em relação àquelas obtidas experimentalmente, podem estar em parte relacionados à ausência de interações intermoleculares, as quais não foram consideradas nos cálculos de otimização. Estas interações possuem um papel importante, uma vez que contribuem para uma maior rigidez nas moléculas dos complexos, atuando como direcionadoras das estruturas, como foi observado na **seção 3.1.3**. Outro ponto a notar é que existem maiores desvios nas estruturas dos complexos tris-dicetonatos $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ e $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ em relação aos complexos $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, seguindo a mesma

tendência tanto em fase gasosa quanto em acetona. Esse comportamento possivelmente está associado ao maior impedimento estérico exercido entre os ligantes na primeira esfera de coordenação do centro metálico, nos complexos tris-dicetonatos.

Tabela 3.11. Erros RMS entre as estruturas otimizadas em fase gasosa e acetona, e as estruturas obtidas experimentalmente.

Complexo	Erro RMS (Å)	
	Fase gasosa	Acetona
[Tb(DBM)(NO ₃) ₂ (HMPA) ₂]	0,7980893	0,6509904
[Tb(DBM) ₃ (HMPA)]	0,9167693	0,7966039
[Tb(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂]	0,5992669	0,5441182
[Tb(DBM) ₃ (TPPO)]	1,086566	1,091699

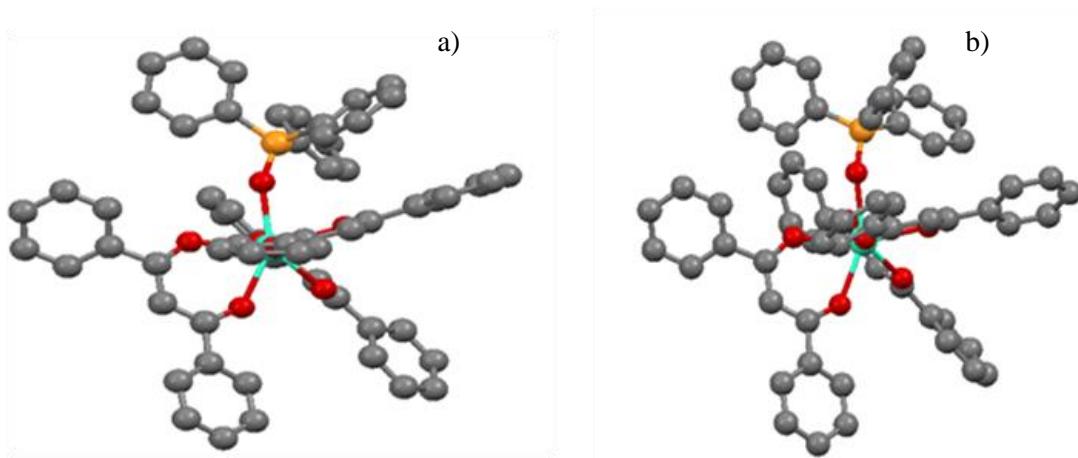


Figura 3.28. Estruturas do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em fase gasosa utilizando o método B3LYP.

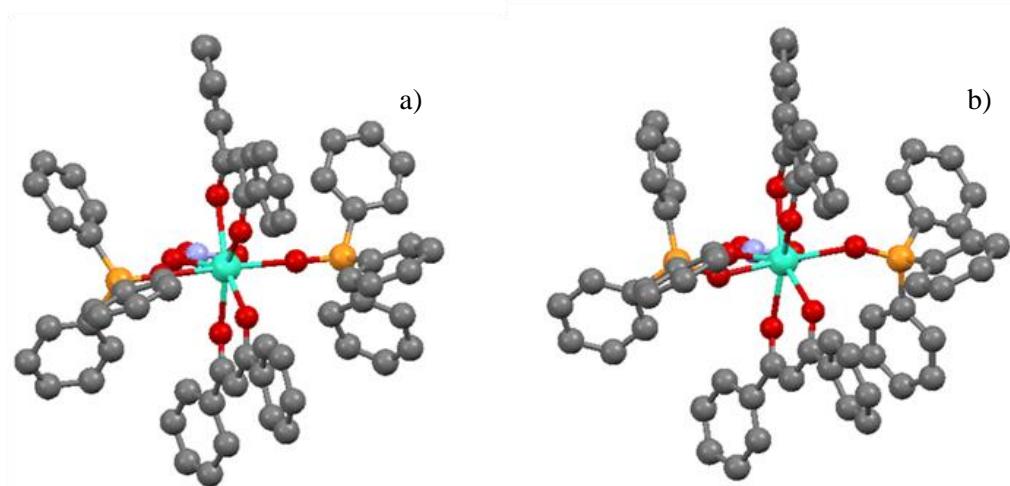


Figura 3.29. Estruturas do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em fase gasosa utilizando o método B3LYP.

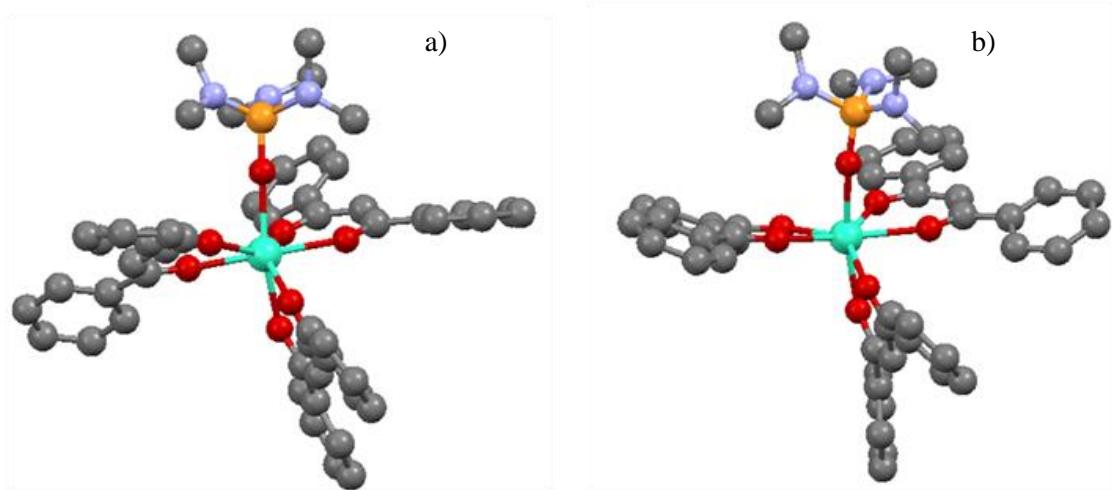


Figura 3.30. Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em fase gasosa utilizando o método B3LYP.

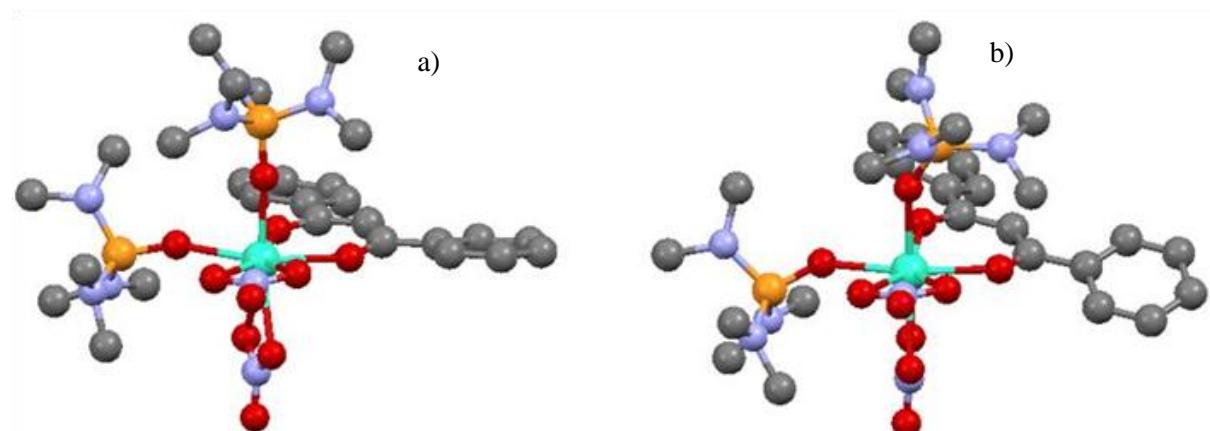


Figura 3.31. Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em fase gasosa utilizando o método B3LYP.

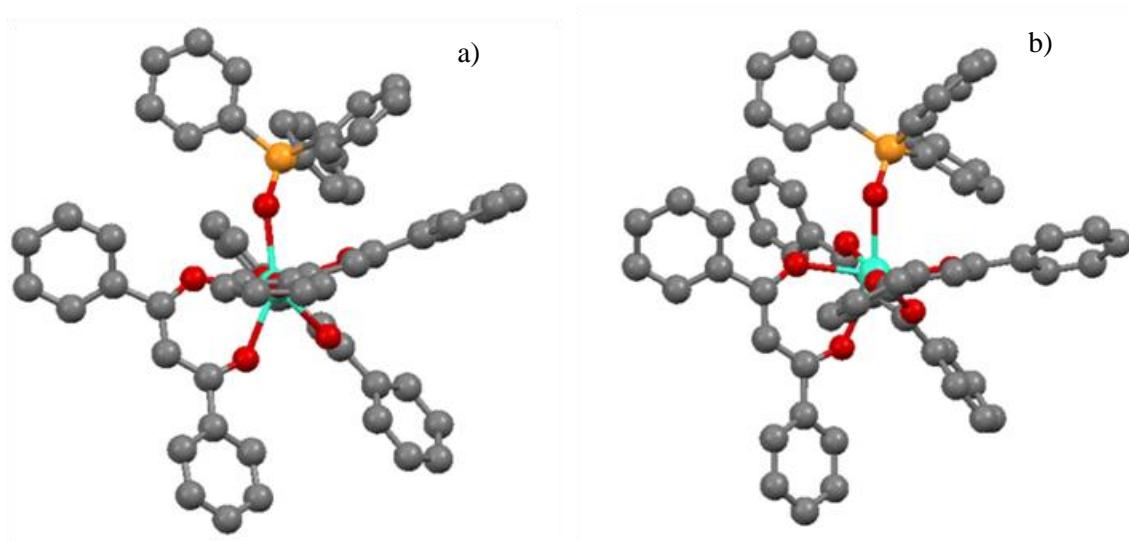


Figura 3.32. Estruturas do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em acetona utilizando o método PCM-B3LYP.

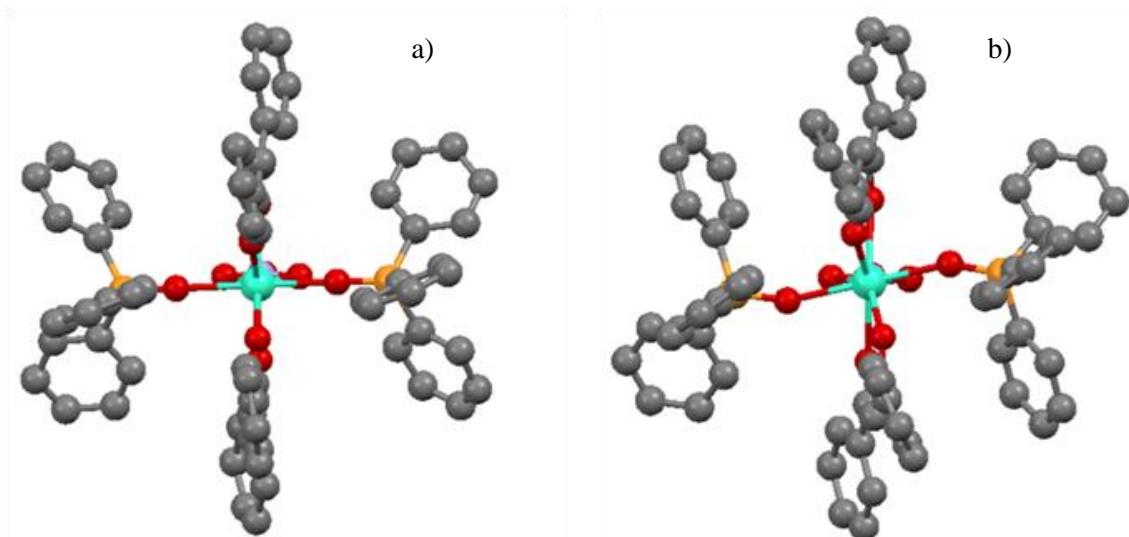


Figura 3.33. Estruturas do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em acetona utilizando o método PCM-B3LYP.

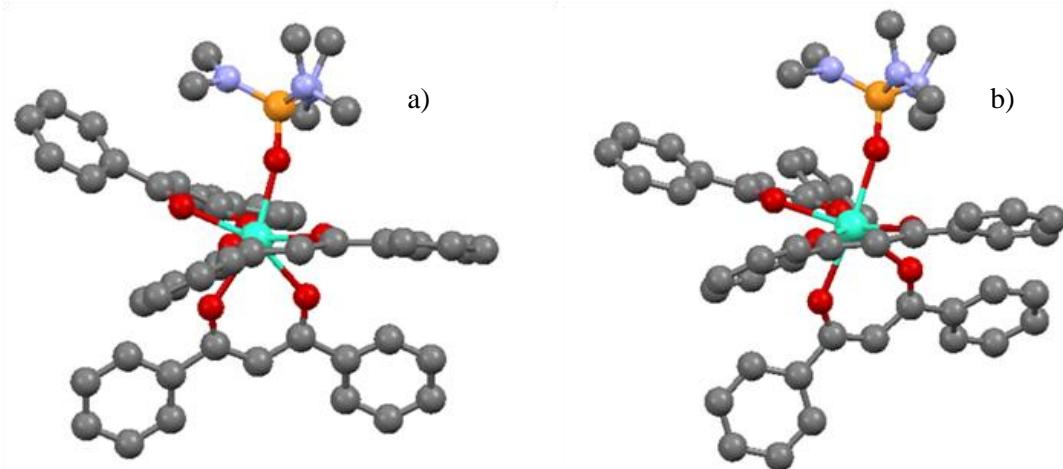


Figura 3.34. Estruturas do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em acetona utilizando o método PCM-B3LYP.

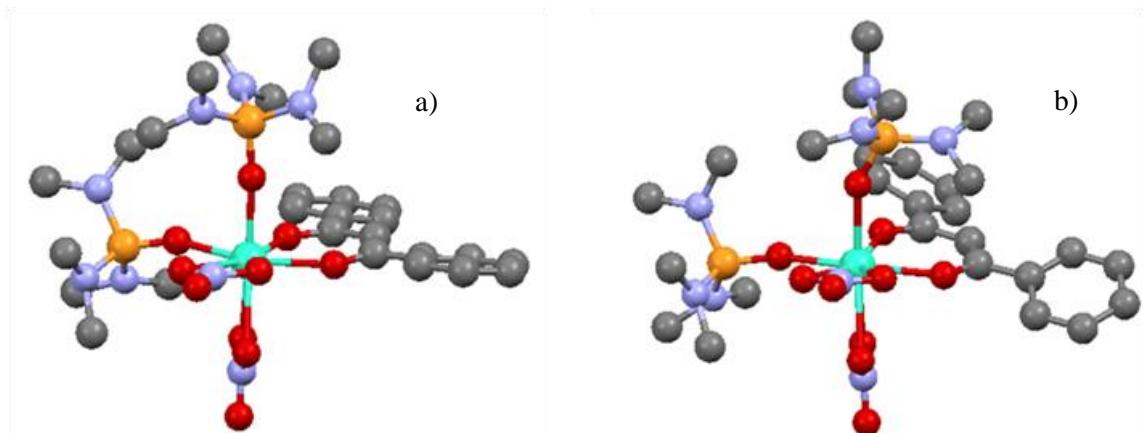


Figura 3.35. Estruturas do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ a) obtida por difração de raios X e b) otimizada em acetona utilizando o método PCM-B3LYP.

As energias dos estados tripletos dos complexos, obtidas através dos cálculos TD-DFT apresentam de uma maneira geral, para aqueles realizados em fase gasosa (**tabela 3.12**), uma boa proximidade com aquelas obtidas experimentalmente [4,17]. No entanto é observado que as energias dos estados T_1 , calculadas utilizando o funcional B97D, apresentam valores, para todos os complexos, em torno de 1000 cm^{-1} abaixo das energias destes estados obtidas experimentalmente. Dentre os funcionais utilizados em fase gasosa, o B3LYP e o CAM-B3LYP mostraram-se aqueles que mais se aproximaram dos resultados experimentais, com os valores das energias dos estados T_1 , calculadas por estes, apresentando uma boa concordância com os dados empíricos.

Por outro lado, as energias dos estados T_1 calculadas em acetona (**tabela 3.13**), apresentaram grandes desvios quando comparadas com os valores obtidos experimentalmente. Os funcionais CAM-B3LYP, PBE1PBE e ω -B97xD mostraram-se bastante ineficientes para descrever as energias dos estados tripletos. Neste sistema o funcional B3LYP também mostrou-se bastante adequado.

De um modo geral, exceto para aqueles valores discrepantes obtidos em acetona, existe uma tendência de variação das energias seguindo a ordem bis < mono e tris < mono, concordando com os resultados experimentais que seguem a tendência tris < bis < mono. No entanto, nos complexos com o ligante HMPA, a energia do bis possui valor maior do que a do mono-dicetonato. Este resultado está provavelmente associado ao fato da estrutura deste complexo, diferentemente dos outros, não ter sido otimizada tendo como ponto de partida a estrutura obtida experimentalmente.

Assim, observa-se que os resultados das otimizações das geometrias dos complexos apresentaram valores satisfatórios. Quanto às energias dos estados tripletos, pôde-se estudar os diversos funcionais encontrando aqueles que melhores descrevem os sistemas em estudo.

Tabela 3.12. Energias teóricas (em fase gasosa) e experimentais dos estados tripletos (T_1) nos complexos $[\text{Tb(DBM)}_3\text{L}]$, $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$.

Funcional	Energias dos estados tripletos (T_1) teóricas em nm (cm^{-1})				
	$\text{Tb(DBM)}(\text{HMPA})_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Tb(DBM)}_2(\text{HMPA})_2(\text{NO}_3)$	$\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})$	$\text{Tb(DBM)}_2(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)$	$\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})$
B3LYP	481,54 (20766,71)	479,75 (20844,19)	482,65 (20718,95)	479,07 (20873,78)	480,15 (20826,82)
B97D	503,19 (19873,21)	502,05 (19918,33)	507,23 (19714,92)	500,32 (19987,21)	506,78 (19732,43)
CAM-B3LYP	473,56 (21116,65)	469,55 (21297)	474,20 (21088,15)	469,60 (21294,72)	471,23 (21221,06)
M06-2X	474,22 (21087,26)	472,07 (21183,30)	474,09 (21093,04)	471,65 (21202,16)	472,09 (21182,40)
PBE1PBE	484,05 (20659,02)	482,17 (20739,57)	484,67 (20632,59)	481,83 (20754,21)	481,96 (20748,61)
ω -B97xD	464,24 (21540,58)	460,57 (21712,23)	464,40 (21533,16)	460,41 (21719,77)	461,56 (21665,66)
Experimental*	471,01 (21231)	472,99 (21142)	484,03 (20660)	472,01 (21186)	491,16 (20360)

*Obtidos da referência [4].

Tabela 3.13. Energias teóricas (em acetona) e experimentais dos estados tripletos (T_1) nos complexos $[\text{Tb(DBM)}_3\text{L}]$, $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$.

Funcional	Energias dos estados tripletos (T_1) teóricas em nm (cm^{-1})				
	$\text{Tb(DBM)}(\text{HMPA})_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Tb(DBM)}_2(\text{HMPA})_2(\text{NO}_3)$	$\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})$	$\text{Tb(DBM)}_2(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)$	$\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPPO})$
B3LYP	477,78 (20930,14)	477,54 (20940,65)	478,19 (20912,19)	472,29 (21173,43)	478,22 (20910,88)
B97D	497,14 (20115,06)	519,93 (19233,36)	503,46 (19862,55)	490,78 (20375,73)	502,77 (19889,81)
CAM-B3LYP	1209,82 (8265,69)	396,36 (25229,59)	470,38 (21259,41)	466,00 (21459,23)	470,47 (21255,34)
M06-2X	470,32 (21262,12)	-	-	-	-
PBE1PBE	1830,59 (5462,72)	443,84 (22530,64)	480,05 (20831,16)	476,27 (20996,49)	480,96 (20791,75)
ω -B97xD	704,22 (14200,11)	-	461,01 (21691,50)	-	761,30 (13135,43)
Experimental*	471.01 (21231)	472.99 (21142)	484.03 (20660)	472.01 (21186)	491.16 (20360)

*Obtidos da referência [4].

REFERÊNCIAS

[1] Fu, Y.J.; Wong, T.K.S.; Yan, Y.K.; Hu, X., “Syntheses, structures and luminescent properties of Sm (III) and Eu (III) chelates for organic electroluminescent device applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 358, p. 235, **2003**.

[2] Fukuda, Y.; Nakao, A.; Hayashi, K., “Syntheses and specific structures of higher-order mixed chelate lanthanide complexes containing terpyridine, acetylacetone, and nitrate ligands,” *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, nº 4, p. 527, **2002**.

[3] Pietraszkiewicz, O.; Mal, S.; Pietraszkiewicz, M.; Maciejczyk, M.; Czerski, I.; Borowiak, T.; Dutkiewicz, G.; Drobchak, O.; Penninck, L.; Beeckman, J.; Neyts, K., “Highly photoluminescent Eu(III) complexes of the new 1-triphenyl-2-yl-3-trifluoroacetylacetone,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 250, p. 85, **2012**.

[4] Silva Jr, F.A.; “Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos”, Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, **2011**.

[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 de doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, **2004**.

[6] Menezes, J.F.S.; “Estudo fotoluminescente de tristenoiltrifluoroacetonatos de lantanídeos com sulfóxidos”, Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, **1999**.

[7] Teotonio, E.E.S.; Silva Jr, F.A.; Pereira, D.K.S.; Santo, L.M.; Brito, H.F.; Faustino, W.M.; Felinto, M.C.F.C.; Santos, R.H.; Moreno-Fuquen, R.; Kennedy, A.R.; Gilmore, D., “Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetonate ligand acting as an efficient sensitizer,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 13, no. 12, p. 1391, **2010**.

[8] Silva Jr, F.A.; 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., “Energy Transfer Processes in Tb(III)-Dibenzoylmethanate Complexes with Phosphine Oxide Ligands,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, nº 4, p. 601, **2013**.

[9] Sastri, V.S.; Bünzli, J.-C.G.; Rao, V.R.; Rayudu, G.V.S.; Perumareddi, J.R., *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*, 1^a ed., Elsevier B.V., cap. 2, **2003**.

[10] Bünzli, J.-C.G.; Moret, E.; Foiret, V.; Schenk, K.J.; Mingzhao, W.; Linpei, J., “Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with β -diketonates and o-phenanthroline,” *J. Alloys Compd.*, vol. 207/208, p. 107, **1994**.

[11] Beeby, A.; Clarkson, I.M.; Dickins, R.S.; Faulkner, S.; Parker, D.; Royle, L.; Sousa, A.S.; Williams, J.A.G.; Woods, M., “Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states,” *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, p. 493, **1999**.

[12] Guedes, M.A., “Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis(β-dicetonatos) de Íons Terras Raras - Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺,” Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, **2007**.

[13] 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**.

[14] Henriques, F.F.; de Oliveira, F.C.; Windmöller, D.; H. Brito, Malta, O.L.; de Sá, G.F.; Magalhães, W.F.; Machado, J.C., “Evidence of the participation of electronic excited states in the mechanism of positronium formation in substitutional Tb_{1-x}Eu_x(dpm)₃ solid solutions studied by optical and positron annihilation spectroscopies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, nº 28, p. 9996, **2012**.

[15] Marques-Netto, A. ; Klein, S.I. ; Barbiéri, S. ; Mauro, A.E.; Magalhães, W.F.. ; Machado, J.C. “Positron annihilation studies in some solid metallic complexes,” *Materials Science Forum*, vol. 105-110, p. 1653, **1992**.

[16] Faustino, W.M.; de Sá, G.F.; Malta, O.L.; Magalhães, W.F.; Machado, J.C., “Positron annihilation in triphenylphosphine oxide complexes: Positronium inhibition mechanism involving excitation of charge transfer states,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 452, nº 4–6, p. 249, **2008**.

[17] Silva Jr, F.A.; 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., “Energy Transfer Processes in Tb(III)-Dibenzoylmethanate Complexes with Phosphine Oxide Ligands,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, nº 4, p. 601, **2013**.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

E

PERSPECTIVAS

4. Conclusões

Este trabalho teve como principal objetivo a investigação estrutural e espectroscópica de compostos β -dicetonatos dos íons lantanídeos trivalentes Eu^{3+} e Tb^{3+} com os ligantes DBM e TTA, tendo como ligantes auxiliares o HMPA ou o TPPO. Os dados de microanálise de CHN e titulação complexométrica mostraram que os complexos sintetizados apresentaram as fórmulas gerais $[\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, (em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Tb^{3+} e $\text{L} = \text{HMPA}$ ou TPPO).

As estruturas dos complexos de fórmulas $[\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{L}]$, $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ foram determinadas através de difração de raios X. Os compostos tris-dicetonatos $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$ e $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$ cristalizaram no sistema triclínico, com grupo espacial $P\bar{1}$, enquanto os complexos $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ cristalizaram no sistema monoclínico e grupo espacial Cc . Foi observado que os complexos tris-dicetonatos apresentaram apenas interações intermoleculares fracas DBM-DBM e DBM-fosfinóxido. Por outro lado os complexos bis- e mono-dicetonato apresentaram ligações de hidrogênio não usuais, que aumentam à medida que moléculas de DBM dão lugar a íons nitrato, os quais interagem através de seus átomos de oxigênio e exercem um papel importante no empacotamento cristalino e na rigidez da molécula. As estruturas moleculares mostraram que os complexos tris-DBM apresentam maiores distorções nos anéis aromáticos do ligante DBM, evidenciando nestes um maior impedimento estérico. No complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, de forma semelhante ao que é encontrado na literatura para complexos bis-dicetonatos com ligantes fosfinóxidos, as moléculas de TPPO ocupam posições opostas na esfera de coordenação do íon Tb^{3+} , o que está associado a uma minimização do efeito estérico provocado pelos grupos volumosos deste ligante. Foi observado também que no complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ a planaridade aproximada dos anéis fenila do ligante DBM, em relação ao plano do anel quelante, pode estar relacionada às interações intermoleculares de hidrogênio não usuais entre este ligante e o íon nitrato.

Os dados de análises térmicas mostraram que dentre os compostos, aqueles contendo o ligante TPPO apresentaram maior estabilidade quando comparados àqueles contendo o ligante HMPA. Além disso, os processos endotérmicos, apresentados nas curvas DTA, mostraram que a temperatura de fusão dos complexos aumenta seguindo a tendência tris-dicetonato <

bis-dicetonato < mono-dicetonato. Estes resultados são explicados fazendo uma correlação com as estruturas de raios X, onde o aumento da quantidade de íons nitrato coordenados ao centro metálico fornece a existência de mais sítios de interações intermoleculares.

Em relação aos espectros de reflectância difusa, os resultados evidenciaram que complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} contendo o ligante TTA, quando comparados, apresentam perfis espectrais muito semelhantes, indicando que a estrutura de níveis de energia do ligante é independente da natureza do centro metálico. Por outro lado, os espectros dos complexos contendo o ligante DBM com os diferentes centros metálicos apresentaram perfis mais distintos, principalmente para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, cujo espectro apresenta um ombro que pode ser associado a um estado de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia, responsável pela supressão da luminescência deste complexo. Apesar da banda relacionada a esse estado ser observada somente no espectro deste complexo, acredita-se que nos complexos bis- e tris- e tetraquis-dicetonatos a banda associada ao estado TCLM apresenta energias maiores sendo sobreposta pela banda relacionada ao ligante DBM. De acordo com o que foi observado, quando o íon Eu^{3+} encontra-se coordenado por ligantes que possuem grupos doadores muito polarizáveis, como os ligantes DBM e fosfinóxidos, há uma pequena saturação de densidade eletrônica no centro metálico, dificultando o processo de doação adicional de carga. Assim, o estado TCLM apresenta energia alta energia, atuando pouco como supressor de luminescência. Por outro lado, o efeito de menor doação eletrônica, provocado pela substituição de um destes ligantes por outro que apresenta menor polarizabilidade, pode provocar uma diminuição na energia do estado TCLM. Este comportamento ocorre no complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{H}_2\text{O}]$, em que o átomo de oxigênio da molécula de H_2O é menos polarizável do que aquele do ligante fosfinóxido, e nos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, em que moléculas do ligante DBM são substituídas por íons nitratos, menos polarizáveis. A planaridade dos anéis fenila no complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, induzidas pelas interações intermoleculares com o íon nitrato, também pode contribuir com uma maior doação de densidade eletrônica para a formação do estado excitado TCLM. Os resultados obtidos através dos espectros de excitação estão concordantes com aqueles dos espectros de reflectância, exibindo para os complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ um ombro na região próxima a 470 nm, o qual pode estar relacionado ao estado TCLM.

Os resultados de aniquilação de pósitrons mostraram que não houve formação de positrônio nos compostos contendo o ligante TTA. Este resultado está de acordo com a

literatura, sendo associado à presença dos grupos CF_3 existentes neste ligante, que atuam como supressores de formação de positrônio. Por outro lado, os complexos contendo o ligante DBM formaram diversas quantidades de positrônio. Apesar do ligante DBM não ser um bom formador de positrônio, todos os complexos dibenzoilmetanatos com o ligante TPPO formam consideravelmente, o que está de acordo com os dados da literatura, que mostra que o TPPO atua como um bom formador. A maior formação de positrônio dos complexos bis de fórmula $[\text{Ln(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ em relação aos tris $[\text{Ln(DBM)}_3(\text{TPPO})]$ se deve à maior quantidade de ligantes TPPO nos complexos bis. Porém, o aumento na formação de positrônio nos complexos bis é menor do que o esperado para o aumento do número de ligantes TPPO coordenados ao centro metálico. Isto se deve à substituição de um ligante DBM por um íon nitrato que, devido sua menor polarizabilidade, contribui para um aumento de doação de densidade eletrônica do ligante TPPO e consequentemente diminuindo sua capacidade formadora.

Quando comparados com aqueles contendo o ligante TPPO, os complexos com HMPA apresentam quantidades inferiores de positrônio formado, o que pode estar associado com o melhor caráter doador de densidade eletrônica deste último. A substituição de ligantes DBM por íons nitratos, aumentando a carga do metal, provoca um maior efeito doador, tanto nos ligantes DBM restantes quanto nos ligantes HMPA, sendo este último mais influenciado quando comparado ao TPPO. A menor formação de positrônio dos complexos de DBM com o íon Eu^{3+} , quando comparados com aqueles contendo o íon Tb^{3+} , está de acordo com os resultados da literatura, sendo associada à presença de estados de TCLM de baixas energias nos primeiros.

Os cálculos mecânico-quânticos DFT mostraram de uma maneira geral que as estruturas otimizadas em acetona apresentam uma melhor concordância com as estruturas obtidas experimentalmente. Os dados das energias calculadas mostraram que, tanto em fase gasosa quanto em acetona, o funcional B3LYP se mostrou satisfatório na determinação do primeiro estado triplex (T_1).

Portanto, o presente trabalho traz uma contribuição para um melhor entendimento dos processos eletrônicos e características estruturais de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos, mostrando que nos compostos estudados, o íon nitrato pode apresentar uma grande influência em suas propriedades.

5. Perspectivas

Os estudos desenvolvidos neste trabalho podem representar um ponto de partida para uma série de estudos subsequentes que poderão contribuir com a descoberta de novas características de complexos β -dicetonatos. Portanto, podem ser sugeridos os seguintes trabalhos:

- a) Sintetizar novos compostos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} , variando os tipos de metais, antenas e ligantes neutros, buscando assim novas propriedades;
- b) Realizar estudos calorimétricos dos compostos, no intuito de se obter informações a respeito de parâmetros termodinâmicos como entalpias de reação e constantes de equilíbrio;
- c) Sintetizar compostos mistos contendo diferentes ligantes dicetonatos;
- d) Preparar dispositivos eletroluminescentes contendo os compostos bis- e mono-dicetonatos de Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos como camadas emissores.
- e) Estudar sistematicamente o processo de formação de positrônio em diferentes complexos β -dicetonatos, variando os íons metálicos e os ligantes.

APÊNDICE

Tabela A1. Coordenadas fracionais e parâmetro térmico isotrópico do complexo [Tb(DBM)₃(TPPO)₂].

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
Tb1	-0,144466(6)	-0,116962(5)	0,242868(3)	0,0325
O6	-0,02363(11)	-0,28079(9)	0,28045(6)	0,0401
P1	-0,35989(3)	-0,24216(3)	0,36328(2)	0,033
O5	-0,04223(12)	-0,20490(11)	0,14068(6)	0,0476
C1	0,01774(15)	0,09703(14)	0,29437(9)	0,0423
H1	0,0551	0,1527	0,306	0,051
O2	-0,00261(12)	-0,01987(12)	0,20295(7)	0,0506
C9	0,01920(17)	0,14785(18)	0,44818(11)	0,0524
H9	0,0894	0,1498	0,4196	0,063
O4	-0,28861(11)	-0,15782(10)	0,17585(7)	0,0449
C31	-0,41569(17)	0,01183(14)	0,14690(10)	0,0457
H31	-0,479	0,0447	0,1205	0,055
O3	-0,27461(13)	0,04772(10)	0,22005(8)	0,0525
C35	-0,38622(18)	0,26454(15)	0,24087(10)	0,0485
H35	-0,333	0,2286	0,2729	0,058
C39	-0,4949(2)	0,26014(17)	0,13999(12)	0,0613
H39	-0,5175	0,2212	0,1042	0,074
O7	-0,28043(11)	-0,16927(10)	0,33092(7)	0,0426
C51	-0,34976(18)	-0,13182(15)	0,48593(10)	0,0466
H51	-0,2909	-0,1029	0,4592	0,056
C67	-0,54603(17)	-0,11542(16)	0,29651(10)	0,0489
H67	-0,5063	-0,0582	0,2999	0,059
C18	0,04500(13)	-0,36563(12)	0,25119(8)	0,0357
C25	0,10041(14)	-0,45631(12)	0,30082(8)	0,0367
O1	-0,11162(11)	-0,01908(10)	0,34015(6)	0,0406
C2	-0,05400(13)	0,05485(12)	0,34868(8)	0,0353
C10	0,10579(15)	0,11583(15)	0,16783(10)	0,045
C34	-0,41775(15)	0,20372(13)	0,18825(9)	0,0411
C62	-0,49687(13)	-0,22162(13)	0,32119(8)	0,0367
C26	0,1923(2)	-0,54437(19)	0,27789(12)	0,0672
H26	0,2205	-0,5486	0,2297	0,081
C30	0,06112(19)	-0,45286(19)	0,37231(10)	0,0586
H30	-0,0007	-0,395	0,3893	0,07
C16	0,07151(19)	-0,37679(16)	0,17766(9)	0,0523
H16	0,1202	-0,4433	0,1612	0,063
C17	0,02999(15)	-0,29476(15)	0,12640(8)	0,0423
C19	0,07770(16)	-0,31250(19)	0,04962(9)	0,051
C3	0,03623(14)	0,06029(13)	0,22396(9)	0,0389
C15	0,1447(2)	0,0629(2)	0,10371(12)	0,0632
H15	0,1315	-0,0076	0,0974	0,076
C14	0,2033(3)	0,1139(3)	0,04854(14)	0,0805
H14	0,2298	0,077	0,0058	0,097
C4	-0,06800(14)	0,10307(12)	0,42174(8)	0,0373
C5	-0,17203(18)	0,10260(15)	0,46584(10)	0,049
H5	-0,2316	0,0727	0,4494	0,059
C33	-0,37748(14)	-0,10430(13)	0,14588(8)	0,0374

Continuação

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
C32	-0,36460(14)	0,08112(12)	0,18505(8)	0,0379
C36	-0,4328(2)	0,37814(17)	0,24646(13)	0,0598
H36	-0,4129	0,4174	0,283	0,072
C37	-0,5083(2)	0,43250(17)	0,19782(14)	0,0677
H37	-0,5388	0,5088	0,201	0,081
C38	-0,5384(3)	0,37411(19)	0,14480(15)	0,0737
H38	-0,5886	0,4113	0,1116	0,088
C40	-0,44595(16)	-0,17219(15)	0,10895(9)	0,0427
C41	-0,4046(2)	-0,28620(17)	0,10664(11)	0,0554
H41	-0,3345	-0,3189	0,127	0,067
C42	-0,4665(3)	-0,3530(2)	0,07423(13)	0,0731
H42	-0,4374	-0,4296	0,0729	0,088
C56	-0,28809(14)	-0,38728(13)	0,35675(10)	0,0416
C61	-0,23379(17)	-0,42352(16)	0,28990(11)	0,0508
H61	-0,2388	-0,374	0,251	0,061
C57	-0,2805(2)	-0,46165(18)	0,41448(13)	0,0619
H57	-0,3152	-0,4382	0,4596	0,074
C50	-0,40265(14)	-0,20753(13)	0,45561(8)	0,0379
C55	-0,49028(19)	-0,2503(2)	0,49642(10)	0,0557
H55	-0,527	-0,3003	0,4765	0,067
C8	0,0029(2)	0,1897(2)	0,51668(12)	0,0615
H8	0,0627	0,2185	0,5338	0,074
C7	-0,0999(2)	0,18908(18)	0,55924(11)	0,0575
H7	-0,1103	0,2175	0,6051	0,069
C28	0,2020(2)	-0,6223(2)	0,39564(13)	0,0682
H28	0,2344	-0,6783	0,4272	0,082
C11	0,1252(3)	0,2208(2)	0,17495(15)	0,0777
H11	0,0994	0,2587	0,2174	0,093
C13	0,2223(3)	0,2174(3)	0,05655(17)	0,0939
H13	0,2617	0,2513	0,0195	0,113
C6	-0,1883(2)	0,14605(18)	0,53396(11)	0,0582
H6	-0,2589	0,1462	0,5626	0,07
C66	-0,6544(2)	-0,0946(2)	0,26682(14)	0,0688
H66	-0,6875	-0,0232	0,2507	0,082
C65	-0,7133(2)	-0,1787(3)	0,26110(14)	0,0742
H65	-0,7855	-0,1644	0,2406	0,089
C64	-0,6658(2)	-0,2832(2)	0,28543(15)	0,0716
H64	-0,7063	-0,3399	0,2817	0,086
C63	-0,55715(17)	-0,30611(17)	0,31582(13)	0,0549
H63	-0,5253	-0,3776	0,3324	0,066
C52	-0,3848(2)	-0,09949(18)	0,55589(12)	0,0625
H52	-0,3503	-0,0478	0,5758	0,075
C53	-0,4702(2)	-0,1434(2)	0,59597(11)	0,0665
H53	-0,4925	-0,1223	0,6432	0,08
C54	-0,5226(2)	-0,2182(2)	0,56655(12)	0,0679
H54	-0,5804	-0,2477	0,594	0,082
C60	-0,1722(2)	-0,53319(19)	0,28088(16)	0,0684
H60	-0,1349	-0,5569	0,2363	0,082

Continuação

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
C20	0,0868(2)	-0,2200(2)	0,00660(10)	0,0617
H20	0,0594	-0,1491	0,0251	0,074
C21	0,1364(2)	-0,2324(3)	-0,06396(12)	0,083
H21	0,144	-0,17	-0,0921	0,1
C24	0,1143(3)	-0,4172(3)	0,02050(13)	0,0798
H24	0,1074	-0,4801	0,0483	0,096
C27	0,2429(3)	-0,6260(2)	0,32514(15)	0,0774
H27	0,3051	-0,6838	0,3087	0,093
C23	0,1616(3)	-0,4279(4)	-0,05099(16)	0,1039
H23	0,1849	-0,4981	-0,071	0,125
C22	0,1739(3)	-0,3358(4)	-0,09170(14)	0,1022
H22	0,208	-0,3441	-0,1387	0,123
C12	0,1836(4)	0,2702(3)	0,1183(2)	0,1082
H12	0,1961	0,3414	0,1235	0,13
C44	-0,6108(3)	-0,1934(3)	0,0459(2)	0,1017
H44	-0,6814	-0,1614	0,0257	0,122
C29	0,1129(3)	-0,5350(3)	0,41950(12)	0,08
H29	0,0865	-0,5306	0,4679	0,096
C43	-0,5699(3)	-0,3057(3)	0,04440(15)	0,0823
H43	-0,612	-0,35	0,0232	0,099
C45	-0,5493(2)	-0,1256(2)	0,07687(17)	0,0797
H45	-0,5774	-0,0488	0,0761	0,096
C58	-0,2199(3)	-0,5723(2)	0,40389(19)	0,0832
H58	-0,216	-0,623	0,4421	0,1
C59	-0,1665(3)	-0,60673(19)	0,33822(19)	0,0811
H59	-0,126	-0,6804	0,3321	0,097

Tabela A2. Coordenadas fracionais e parâmetro térmico isotrópico do complexo $[\text{Tb(DBM)}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_2]$.

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
P1	0,80128(7)	0,26514(16)	0,07070(10)	0,0423
Tb1	0,73307(3)	0,222281(6)	0,17969(4)	0,0402
C67	0,7323(6)	-0,00398(16)	0,1801(6)	0,0533
O3	0,6748(3)	0,3667(4)	0,1046(3)	0,0599
C64	0,8384(3)	0,3852(5)	0,3241(4)	0,0504
C66	0,8668(3)	0,2041(6)	0,3672(5)	0,0505
O6	0,8236(2)	0,1670(4)	0,3022(3)	0,0523
O2	0,6910(3)	0,2505(4)	0,2451(3)	0,0562
P2	0,66465(7)	0,26582(15)	0,28805(10)	0,0425
C12	0,8027(4)	0,4670(6)	0,1046(5)	0,0552
H12	0,7989	0,4408	0,1431	0,066
O4	0,6433(2)	0,1679(4)	0,0577(3)	0,0525
C29	0,7211(4)	0,1347(7)	0,5044(6)	0,0731
H29	0,708	0,1322	0,5362	0,088
C2	0,7042(3)	0,1592(6)	-0,0538(4)	0,0512
H2	0,6888	0,1681	-0,0252	0,062
C8	0,8093(4)	0,4387(7)	-0,0035(5)	0,0626
H8	0,8105	0,3934	-0,0373	0,075
O7	0,7548(3)	0,0486(3)	0,1501(3)	0,0556
C43	0,6131(4)	0,4994(6)	0,0168(5)	0,058
C37	0,5531(3)	0,1318(6)	-0,0760(4)	0,0487
C49	0,8529(4)	0,5013(6)	0,3432(5)	0,0579
C54	0,8089(4)	0,5721(7)	0,2908(6)	0,0778
H54	0,7708	0,5475	0,2483	0,093
C33	0,6605(4)	0,5706(6)	0,2614(5)	0,0674
H33	0,6615	0,6161	0,2276	0,081
C26	0,7636(3)	0,1568(6)	0,4163(5)	0,0561
H26	0,7776	0,1639	0,3858	0,068
C6	0,7808(3)	0,1854(7)	-0,0709(5)	0,0585
H6	0,8174	0,2143	-0,0525	0,07
C5	0,7470(4)	0,1306(8)	-0,1428(5)	0,0724
H5	0,7622	0,1177	-0,1712	0,087
C4	0,6904(5)	0,0945(8)	-0,1733(6)	0,0753
H4	0,6662	0,0631	-0,2246	0,091
C3	0,6709(4)	0,1045(7)	-0,1299(6)	0,0683
H3	0,6341	0,0751	-0,1493	0,082
C1	0,7588(3)	0,1976(5)	-0,0243(4)	0,0428
C14	0,9212(4)	0,2636(13)	0,1281(8)	0,1164
H14	0,9149	0,3218	0,0974	0,14
C15	0,9775(5)	0,209(2)	0,1798(10)	0,2189
H15	1,0089	0,2351	0,1811	0,264
C16	0,9905(5)	0,1284(18)	0,2249(9)	0,2401
H16	1,0287	0,099	0,2555	0,287
C17	0,9481(6)	0,0900(11)	0,2257(6)	0,136
H17	0,9582	0,0329	0,2592	0,163
C18	0,8880(5)	0,1262(8)	0,1809(6)	0,0882

Continuação

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
H18	0,8586	0,0967	0,1827	0,106
C13	0,8781(3)	0,2175(7)	0,1305(5)	0,074
C7	0,8046(3)	0,4026(4)	0,0553(4)	0,0412
C11	0,8065(4)	0,5758(5)	0,0979(6)	0,0679
H11	0,8052	0,6206	0,1319	0,081
C10	0,8119(4)	0,6123(7)	0,0429(6)	0,0697
H10	0,8157	0,683	0,04	0,084
C9	0,8122(4)	0,5475(7)	-0,0111(6)	0,0612
H9	0,8142	0,5747	-0,051	0,074
O9	0,7383(7)	-0,09655(17)	0,1853(7)	0,1261
O8	0,7131(3)	0,0440(4)	0,2076(3)	0,0648
C62	0,5904(3)	0,3138(6)	-0,0240(4)	0,0516
H62	0,5581	0,3356	-0,0762	0,062
C48	0,5586(5)	0,5395(8)	-0,0429(8)	0,0969
H48	0,5272	0,4942	-0,0779	0,117
C47	0,5467(6)	0,6437(9)	-0,0554(10)	0,133
H47	0,5078	0,6657	-0,0975	0,159
C46	0,5895(7)	0,7137(5)	-0,0084(9)	0,1024
H46	0,5819	0,784	-0,0178	0,123
C45	0,6426(7)	0,6781(7)	0,0514(9)	0,1084
H45	0,6728	0,7251	0,0867	0,13
C44	0,6569(5)	0,5690(6)	0,0659(7)	0,0837
H44	0,6957	0,5472	0,1083	0,101
C38	0,4956(3)	0,1622(7)	-0,1407(4)	0,069
H38	0,485	0,2312	-0,146	0,082
C39	0,4547(3)	0,0939(8)	-0,1965(4)	0,0678
H39	0,4141	0,1113	-0,2332	0,081
C40	0,4743(4)	-0,0015(9)	-0,1978(6)	0,0884
H40	0,4491	-0,0449	-0,2424	0,106
C41	0,5318(4)	-0,0342(8)	-0,1329(7)	0,1144
H41	0,5429	-0,1028	-0,1289	0,138
C42	0,5725(4)	0,0364(7)	-0,0743(5)	0,0687
H42	0,6126	0,0183	-0,0344	0,082
O5	0,7896(3)	0,3677(4)	0,2527(3)	0,051
C65	0,8760(3)	0,3137(7)	0,3817(5)	0,0597
H65	0,9093	0,3366	0,4328	0,072
C55	0,9111(3)	0,1372(5)	0,4330(4)	0,0516
C60	0,9714(3)	0,1650(7)	0,4963(5)	0,0663
H60	0,9867	0,2282	0,4955	0,079
C59	1,0089(4)	0,0928(8)	0,5626(5)	0,0972
H59	1,0457	0,1153	0,6096	0,117
C58	0,9924(4)	-0,0059(8)	0,5584(6)	0,0904
H58	1,0202	-0,0545	0,596	0,109
C57	0,9345(4)	-0,0325(7)	0,4981(6)	0,0845
H57	0,9201	-0,0958	0,5006	0,101
C56	0,8958(3)	0,0334(7)	0,4323(5)	0,0851
H56	0,859	0,0083	0,3868	0,102
C53	0,8177(7)	0,6742(9)	0,2977(9)	0,1104

Continuação

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
H53	0,788	0,7212	0,2611	0,132
C50	0,9111(5)	0,5326(8)	0,4126(7)	0,0925
H50	0,9405	0,4845	0,448	0,11
C51	0,9224(7)	0,6377(10)	0,4257(8)	0,1212
H51	0,9587	0,6625	0,4722	0,146
C19	0,5908(4)	0,2125(7)	0,2279(5)	0,0691
C20	0,5782(5)	0,1297(11)	0,1846(7)	0,1244
H20	0,61	0,104	0,1867	0,149
C24	0,5437(5)	0,2510(13)	0,2240(7)	0,1008
H24	0,5506	0,3106	0,2536	0,121
C31	0,6619(3)	0,3976(6)	0,3044(4)	0,0516
C36	0,6563(4)	0,4416(7)	0,3623(5)	0,0605
H36	0,6566	0,3984	0,3985	0,073
C35	0,6507(4)	0,5417(9)	0,3665(6)	0,0792
H35	0,6439	0,5665	0,4024	0,095
C34	0,6545(4)	0,6099(7)	0,3199(5)	0,0675
H34	0,6532	0,6805	0,3263	0,081
C32	0,6646(4)	0,4689(6)	0,2537(5)	0,0517
H32	0,6692	0,4447	0,2154	0,062
C25	0,7070(3)	0,1988(6)	0,3855(4)	0,0462
C27	0,7975(4)	0,1071(7)	0,4880(5)	0,0674
H27	0,8355	0,0827	0,5085	0,081
C28	0,7746(4)	0,0923(7)	0,5323(5)	0,068
H28	0,7963	0,0536	0,5803	0,081
C30	0,6856(4)	0,1822(7)	0,4273(5)	0,0621
H30	0,6466	0,2026	0,4048	0,074
C63	0,5981(2)	0,2111(5)	-0,0093(3)	0,0395
C61	0,6281(3)	0,3900(5)	0,0348(4)	0,0463
O1	0,7739(2)	0,2470(4)	0,1137(3)	0,0504
C52	0,8779(8)	0,7043(9)	0,3674(13)	0,1543
H52	0,8874	0,774	0,3735	0,185
C23	0,4864(5)	0,2079(13)	0,1794(10)	0,1348
H23	0,4553	0,2353	0,1784	0,162
C21	0,5256(6)	0,0736(12)	0,1362(9)	0,1754
H21	0,5206	0,0141	0,1075	0,21
C22	0,4800(6)	0,1203(13)	0,1367(9)	0,1428
H22	0,4424	0,0889	0,1053	0,171

Tabela A3. Coordenadas fracionais e parâmetro térmico isotrópico do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{HMPA})]$.

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
Tb1	0,16395(2)	0,225698(15)	0,260050(14)	0,0244
P1	0,48352(14)	0,28916(10)	0,34719(9)	0,0359
O11A	0,2962(3)	0,1019(2)	0,2258(2)	0,0293
C10A	0,4023(4)	0,0826(3)	0,1717(3)	0,0262
C9A	0,4714(5)	0,1410(3)	0,1102(3)	0,0286
H9A	0,5533	0,1212	0,0752	0,034
C7A	0,4264(5)	0,2274(3)	0,0972(3)	0,0257
C1A	0,5071(5)	0,2851(3)	0,0291(3)	0,0277
C6A	0,4380(6)	0,3559(4)	-0,0023(3)	0,0361
H6A	0,3424	0,3647	0,0179	0,043
C5A	0,5079(7)	0,4138(4)	-0,0628(4)	0,0484
H5A	0,4591	0,4609	-0,085	0,058
C4A	0,6482(8)	0,4036(4)	-0,0911(5)	0,0536
H4A	0,6961	0,4445	-0,131	0,065
C3A	0,7172(7)	0,3341(4)	-0,0614(5)	0,0529
H3A	0,8133	0,3264	-0,0809	0,064
C2A	0,6470(6)	0,2747(4)	-0,0027(4)	0,0417
H2A	0,6956	0,2257	0,0163	0,05
O8A	0,3199(3)	0,2612(2)	0,1385(2)	0,029
C12A	0,4539(5)	-0,0095(3)	0,1774(3)	0,0263
C17A	0,5411(5)	-0,0488(3)	0,1111(4)	0,032
H17A	0,5725	-0,0161	0,0598	0,038
C16A	0,5835(6)	-0,1357(4)	0,1186(4)	0,0403
H16A	0,6436	-0,1617	0,0727	0,048
C15A	0,5378(6)	-0,1837(4)	0,1928(4)	0,0436
H15A	0,5659	-0,2429	0,198	0,052
C14A	0,4505(7)	-0,1451(4)	0,2600(4)	0,045
H14A	0,4196	-0,1779	0,3113	0,054
C13A	0,4085(5)	-0,0586(3)	0,2521(4)	0,0362
H13A	0,3483	-0,0328	0,298	0,044
O8C	0,0741(4)	0,3639(2)	0,2390(2)	0,0321
C7C	-0,0032(5)	0,4180(3)	0,2838(3)	0,0276
C9C	-0,0459(5)	0,4102(3)	0,3722(3)	0,0311
H9C	-0,1012	0,4559	0,3996	0,037
C10C	-0,0126(5)	0,3393(3)	0,4235(3)	0,0298
O11C	0,0606(4)	0,2747(3)	0,3938(2)	0,0356
C12C	-0,0712(5)	0,3335(4)	0,5174(3)	0,0327
C17C	-0,1373(6)	0,4039(4)	0,5624(4)	0,042
H17C	-0,1431	0,4591	0,5342	0,05
C16C	-0,1944(7)	0,3926(5)	0,6487(4)	0,0541
H16C	-0,2395	0,4402	0,6792	0,065
C15C	-0,1856(7)	0,3121(5)	0,6904(4)	0,0557
H15C	-0,2264	0,3042	0,7489	0,067
C14C	-0,1179(8)	0,2442(5)	0,6468(4)	0,0561
H14C	-0,1105	0,1895	0,6756	0,067
C13C	-0,0602(7)	0,2544(4)	0,5613(4)	0,0427

Continuação

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
H13C	-0,0124	0,2068	0,5322	0,051
C1C	-0,0579(5)	0,4932(3)	0,2351(3)	0,0297
C2C	-0,1111(6)	0,5702(4)	0,2733(4)	0,0423
H2C	-0,1086	0,5784	0,3324	0,051
C3C	-0,1671(7)	0,6343(4)	0,2260(4)	0,0476
H3C	-0,2031	0,6862	0,253	0,057
C4C	-0,1713(7)	0,6239(4)	0,1411(4)	0,047
H4C	-0,2109	0,6683	0,1093	0,057
C5C	-0,1179(7)	0,5487(4)	0,1008(4)	0,0502
H5C	-0,1204	0,5414	0,0415	0,061
C6C	-0,0603(6)	0,4837(4)	0,1484(4)	0,0409
H6C	-0,0224	0,4325	0,121	0,049
O8B	0,0395(4)	0,1912(2)	0,1534(2)	0,0313
C7B	-0,0334(4)	0,1281(3)	0,1401(3)	0,0257
C9B	-0,0868(5)	0,0667(3)	0,2027(3)	0,0307
H9B	-0,1443	0,0227	0,1868	0,037
C10B	-0,0622(4)	0,0649(3)	0,2874(3)	0,0262
O11B	0,0126(3)	0,1189(2)	0,3179(2)	0,0312
C12B	-0,1311(5)	-0,0023(3)	0,3515(3)	0,0287
C13B	-0,1303(5)	0,0097(4)	0,4379(4)	0,0344
H13B	-0,0845	0,0586	0,4555	0,041
C14B	-0,1953(6)	-0,0487(4)	0,4987(4)	0,0424
H14B	-0,1948	-0,0391	0,5579	0,051
C15B	-0,2606(6)	-0,1203(4)	0,4750(4)	0,0447
H15B	-0,3045	-0,1604	0,5175	0,054
C16B	-0,2624(7)	-0,1338(4)	0,3892(5)	0,0508
H16B	-0,3075	-0,1833	0,3724	0,061
C17B	-0,1978(6)	-0,0746(4)	0,3269(4)	0,0429
H17B	-0,1995	-0,0837	0,2678	0,051
C1B	-0,0635(5)	0,1201(3)	0,0500(3)	0,03
C2B	-0,1477(5)	0,0560(4)	0,0267(3)	0,0336
H2B	-0,191	0,0157	0,0691	0,04
C3B	-0,1695(6)	0,0498(4)	-0,0572(4)	0,0392
H3B	-0,2273	0,0053	-0,0718	0,047
C4B	-0,1083(6)	0,1075(5)	-0,1199(4)	0,0458
H4B	-0,1247	0,1035	-0,1774	0,055
C5B	-0,0231(7)	0,1710(4)	-0,0985(4)	0,0474
H5B	0,0211	0,2103	-0,1416	0,057
C6B	-0,0012(6)	0,1781(4)	-0,0136(3)	0,0378
H6B	0,0565	0,2228	0,0008	0,045
O1	0,3497(4)	0,2598(3)	0,3242(3)	0,0374
N1A	0,4609(6)	0,3646(4)	0,4127(4)	0,0364
N2A	0,5604(5)	0,2017(4)	0,3899(4)	0,0285
N3A	0,5984(6)	0,3251(4)	0,2659(4)	0,0357
C11A	0,3428(13)	0,3628(9)	0,4821(9)	0,0449
H11A	0,2789	0,3172	0,4719	0,068
H11B	0,2953	0,4196	0,4841	0,068
H11C	0,3751	0,3506	0,5369	0,068

Continuação

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
C12A	0,5644(10)	0,4307(6)	0,4214(7)	0,0263
H12A	0,6397	0,4281	0,3725	0,084
H12B	0,6013	0,4193	0,4748	0,084
H12C	0,5212	0,4887	0,4228	0,084
C21A	0,6698(8)	0,2136(5)	0,4414(5)	0,0411
H21A	0,6703	0,2746	0,4584	0,062
H21B	0,7593	0,1987	0,4074	0,062
H21C	0,6531	0,1755	0,4928	0,062
C22A	0,5484(7)	0,1139(5)	0,3595(5)	0,0348
H22A	0,4727	0,1123	0,3261	0,052
H22B	0,5296	0,073	0,4088	0,052
H22C	0,635	0,0971	0,3233	0,052
C31A	0,5609(9)	0,4023(5)	0,2168(6)	0,0459
H31A	0,4782	0,4302	0,2484	0,069
H31B	0,5421	0,3845	0,1608	0,069
H31C	0,6373	0,4437	0,2087	0,069
C32A	0,7198(8)	0,2782(5)	0,2250(6)	0,0389
H32A	0,7382	0,228	0,2615	0,059
H32B	0,7994	0,3172	0,2167	0,059
H32C	0,7038	0,2578	0,1692	0,059
N1B	0,4424(18)	0,3119(12)	0,4579(13)	0,0364
N2B	0,5961(15)	0,2423(11)	0,3233(11)	0,0285
N3B	0,4893(18)	0,4075(11)	0,3123(12)	0,0357
C11B	0,552(2)	0,2963(16)	0,5088(18)	0,0449
H11A	0,6337	0,273	0,4722	0,068
H11B	0,5206	0,2542	0,5555	0,068
H11C	0,5751	0,3513	0,533	0,068
C12B	0,311(3)	0,349(2)	0,501(2)	0,0287
H12A	0,2468	0,3563	0,4599	0,047
H12B	0,328	0,4062	0,5238	0,047
H12C	0,271	0,3099	0,5484	0,047
C21B	0,585(3)	0,1457(18)	0,3434(18)	0,0411
H21A	0,497	0,1336	0,3804	0,062
H21B	0,6614	0,1267	0,3729	0,062
H21C	0,59	0,1141	0,2898	0,062
C22B	0,727(2)	0,2662(14)	0,2676(18)	0,0348
H22A	0,7292	0,3296	0,2576	0,052
H22B	0,7328	0,2372	0,2126	0,052
H22C	0,8049	0,2478	0,2956	0,052
C31B	0,472(3)	0,4228(16)	0,2199(17)	0,0459
H31A	0,4127	0,3776	0,2032	0,069
H31B	0,5625	0,4205	0,1832	0,069
H31C	0,4294	0,4802	0,2132	0,069
C32B	0,573(2)	0,4691(15)	0,3463(15)	0,0389
H32A	0,5779	0,4534	0,4064	0,059
H32B	0,5326	0,5276	0,3429	0,059
H32C	0,6664	0,4685	0,3128	0,059

Tabela A4. Coordenadas fracionais e parâmetro térmico isotrópico do complexo $[\text{Tb(DBM)}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$.

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
Tb1	0,252025(11)	0,281327(6)	0,248742(10)	0,0374
P1	0,27108(7)	0,37794(5)	0,47086(6)	0,052
P2	0,43566(6)	0,15472(4)	0,33970(6)	0,0471
O4	0,2891(2)	0,33955(13)	0,38404(17)	0,0563
N13	0,1662(3)	0,3641(2)	0,5178(3)	0,0776
O12	0,1517(2)	0,17668(15)	0,2267(2)	0,0587
N1	0,1098(2)	0,18009(16)	0,3025(2)	0,0554
O11	0,1390(3)	0,22678(14)	0,3574(2)	0,067
O13	0,0444(3)	0,14177(18)	0,3225(3)	0,0919
C131	0,1509(7)	0,3004(4)	0,5672(5)	0,127
H13A	0,0919	0,3035	0,6008	0,19
H13B	0,2057	0,2921	0,6102	0,19
H13C	0,1451	0,2638	0,5232	0,19
N11	0,2696(3)	0,45856(19)	0,4474(3)	0,0768
C111	0,3149(5)	0,4864(3)	0,3673(4)	0,0994
H11A	0,2709	0,5182	0,3366	0,149
H11B	0,3292	0,4504	0,325	0,149
H11C	0,3746	0,5091	0,387	0,149
N12	0,3533(3)	0,3556(2)	0,5516(3)	0,0757
C121	0,4503(5)	0,3361(4)	0,5251(6)	0,1095
H12A	0,4891	0,3761	0,5164	0,165
H12B	0,4452	0,3107	0,468	0,165
H12C	0,4809	0,3085	0,5733	0,165
C122	0,3513(6)	0,3815(4)	0,6469(4)	0,1328
H12D	0,3939	0,3546	0,6872	0,199
H12E	0,2856	0,3791	0,6676	0,199
H12F	0,3731	0,4279	0,6484	0,199
O21	0,0837(3)	0,3118(2)	0,1923(4)	0,1024
N2	0,0944(3)	0,37379(19)	0,1880(3)	0,0668
O22	0,1764(4)	0,3922(2)	0,2067(5)	0,1539
O23	0,0285(3)	0,4114(2)	0,1626(3)	0,1053
O3	0,3633(2)	0,20410(15)	0,2989(2)	0,0573
N21	0,5350(2)	0,19445(19)	0,3738(2)	0,0603
C212	0,5983(4)	0,1772(3)	0,4545(4)	0,0888
H21A	0,6569	0,1558	0,4343	0,133
H21B	0,5645	0,1465	0,4939	0,133
H21C	0,6153	0,2178	0,4887	0,133
C211	0,5741(4)	0,2482(3)	0,3148(4)	0,0831
H21D	0,5789	0,2898	0,3494	0,125
H21E	0,5309	0,2544	0,2607	0,125
H21F	0,638	0,2353	0,2957	0,125
N22	0,3928(3)	0,11540(17)	0,4287(3)	0,0654
C221	0,3438(5)	0,1558(3)	0,4993(4)	0,0963
H22A	0,2835	0,1341	0,514	0,144
H22B	0,3301	0,2005	0,4752	0,144
H22C	0,3859	0,1592	0,5546	0,144

Continuação

Átomo	Xfrac	Yfrac	Zfrac	Ueq
N23	0,4633(3)	0,09930(18)	0,2612(3)	0,0695
C232	0,3868(5)	0,0705(3)	0,1996(5)	0,1139
H23A	0,4132	0,06	0,1405	0,171
H23B	0,3343	0,1027	0,1906	0,171
H23C	0,3622	0,0297	0,2268	0,171
C231	0,5596(4)	0,0681(3)	0,2566(5)	0,0962
H23D	0,5572	0,0225	0,2804	0,144
H23E	0,6067	0,094	0,2934	0,144
H23F	0,5782	0,067	0,193	0,144
O1	0,27529(17)	0,24548(14)	0,10058(15)	0,0508
C9	0,3366(2)	0,25595(16)	0,0387(2)	0,0397
C1	0,4111(2)	0,30522(19)	0,0467(2)	0,0486
H1	0,4524	0,3098	-0,0026	0,058
C2	0,4273(2)	0,34745(16)	0,1231(2)	0,0437
O2	0,3806(2)	0,34359(14)	0,19774(18)	0,0595
C3	0,5030(2)	0,40240(17)	0,1214(3)	0,0494
C4	0,5472(4)	0,4212(3)	0,0417(4)	0,0899
H4	0,5333	0,3978	-0,0136	0,108
C5	0,6128(5)	0,4752(3)	0,0433(5)	0,1058
H5	0,6439	0,4862	-0,0108	0,127
C6	0,6325(4)	0,5119(3)	0,1203(5)	0,0925
H6	0,6745	0,5491	0,119	0,111
C7	0,5898(4)	0,4940(2)	0,2011(4)	0,0847
H7	0,6048	0,5179	0,2558	0,101
C8	0,5236(3)	0,4396(2)	0,2016(3)	0,0673
H8	0,4934	0,4284	0,2562	0,081
C10	0,3246(2)	0,21276(15)	-0,0468(2)	0,0426
C15	0,2636(3)	0,15688(18)	-0,0446(3)	0,0572
H15	0,2322	0,1464	0,0097	0,069
C14	0,2488(4)	0,1160(2)	-0,1235(3)	0,0754
H14	0,2078	0,0783	-0,1215	0,09
C13	0,2944(4)	0,1311(3)	-0,2035(3)	0,0791
H13	0,2842	0,1039	-0,2561	0,095
C12	0,3543(4)	0,1855(3)	-0,2062(3)	0,0802
H12	0,3858	0,1951	-0,2607	0,096
C11	0,3699(3)	0,2278(2)	-0,1291(3)	0,064
H11	0,4102	0,2657	-0,1326	0,077
C112	0,2503(8)	0,5094(3)	0,5205(5)	0,136
H11D	0,3056	0,5114	0,5644	0,204
H11E	0,1928	0,4965	0,5521	0,204
H11F	0,2402	0,5532	0,4922	0,204
C132	0,0767(4)	0,3879(5)	0,4696(6)	0,1323
H13D	0,0498	0,3524	0,4303	0,199
H13E	0,0912	0,4267	0,4321	0,199
H13F	0,03	0,4004	0,5145	0,199
C222	0,4040(7)	0,0442(3)	0,4499(6)	0,1325
H22D	0,4549	0,0383	0,4977	0,199
H22E	0,4212	0,0201	0,3948	0,199

