



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**Complexos de isotiocianatos de lantanídeos
com quelantes aromáticos: supressão da
luminescência mediada pela transferência de
energia tripleto-estado de transferência de
carga**

Iran Ferreira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino

João Pessoa

-Agosto de 2015-



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**Complexos de isotiocianatos de lantanídeos
com quelantes aromáticos: supressão da
luminescência mediada pela transferência de
energia tripleto-estado de transferência de
carga**

Iran Ferreira da Silva

Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação em Química da Universidade Fe-
deral da Paraíba, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em Quí-
mica

Orientador: Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino

João Pessoa

-Agosto de 2015-

S586c Silva, Iran Ferreira da.

Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto-estado de transferência de carga / Iran Ferreira da Silva.- João Pessoa, 2015.

126f. : il.

Orientador: Wagner de Mendonça Faustino

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN


1. Química. 2. Supressão da luminescência.
3. Transferência de energia. 4. Estados de transferência de carga.

UFPB/BC

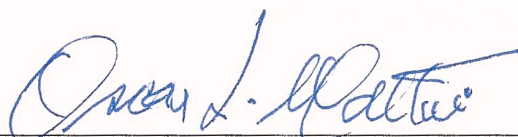
CDU: 54(043)

Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto-estado de transferência de carga.

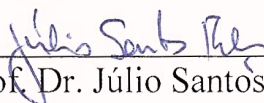
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Iran Ferreira da Silva e aprovada pela banca examinadora em 07 de agosto de 2015.



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta
Examinador



Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Examinador

*À minha família, à minha
noiva Yolanda, e aos meus
amigos.*

Agradecimentos

- Agradeço aos meus pais, Socorro e Antônio, pela dedicação e também aos meus irmãos Marcelo e Henrique;
- Agradeço à minha noiva Yolanda pela paciência e pela presença forte durante toda a minha caminhada;
- Aos meus avós, Dona Zita, Seu Bastião, Dona Moça e Seu Biu;
- Aos meus tios e tias, primos e primas;
- A Sr. Guilherme, D. Neusa, Karoline, Natalie e Venício por me tratarem com carinho e amizade;
- À Yolanda, Geórgia, Elaine, Haryane, Israel, Paulo, Dariston e Hugo pela grandiosa e fundamental ajuda durante as análises e no desenvolvimento do texto;
- Aos estudantes de iniciação científica: Bruna, Renato e Flávia, pela ajuda fundamental durante as sínteses dos complexos e dos ligantes;
- Agradeço aos meus amigos e amigas do DQ (em especial aos amigos do LCCQS): Gilvan, Paulo, Dariston, Israel, Geórgia, Elaine, Jandeilson, Handerson, Jacqueline, Katharinne, Ingrid, Géssica, Clarissa, Marília (Gabi), Hundemberg, José Ferreira, Victor, Joaldo, Dayvison, Ivson, Jefferson Gláucio, Elton, João (PIBID), Alisson

(PIBID), João Batista, Elivaldo, Edvaldo, Wellyson, Claudionor, Evandro, André, Felipe, Cristiano, Thamires, Suellen, Laís, Juliana, Danilo, Alex e Ana Rosa;

- Aos professores Wagner e Ercules, pelas discussões esclarecedoras e construtivas;
- Agradeço a todos os professores e professoras do DQ, por estarem sempre ávidos à fornecerem ajuda no que fosse possível;
- A Ernesto, Valdeci e Paulo César, pelas discussões científicas;
- Aos membros do BSTR do Departamento de Química Fundamental da UFPE, em especial Leonis e Rodrigo pela paciência e por serem tão prestativos;
- A todos os meus amigos de Sobrado: João, Michel, Samuel, Edno;
- Agradeço à todas as bandas de Rock e Heavy Metal que embalaram a escrita dessa dissertação durante horas e horas, madrugada a dentro, a citar: Sepultura, Angra, Iron Maiden, Led Zepellin, Amon Amarth, Kriziun, Megadeth, Slayer, Mamonas Assassinas entre outras;
- Agradeço à Kubo Tite, Masashi Kishimoto, Eichiro Oda, Akira Toriyama e à todos os outros Mestres Mangakás pelas excelentes obras produzidas;
- Agradeço aos produtores da franquia de jogos Resident Evil;
- Aos desenvolvedores que contribuem, contribuíram (e virão a contribuir) para o fortalecimento e difusão do GNU/Debian, à Linus Torvalds, bem como à toda a comunidade dos desenvolvedores do Kernel Linux;
- A todos os membros dos fóruns sobre o \LaTeX , pelas dicas que tornaram possível o refinamento gráfico e todas as facilidades durante a escrita deste trabalho;

*“Fly, on your way, like an eagle,
Fly as high as the sun”*

Iron Maiden

Resumo

A eficiência na fotoluminescência em compostos de íons lantanídeos é o resultado de um balanço complexo entre absorção de fótons, transferência de energia e mecanismos supressores, dentre os quais se destacam o decaimento multifônon e a supressão mediada por estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia, que pode ser gerado por ligantes que apresentam baixo potencial de oxidação, a exemplo do NCS^- . Há menos de uma década, este processo era descrito essencialmente em termos da transferência de energia entre estados 4f e os estados TCLM, não sendo considerada a participação dos estados intraligantes. Neste trabalho, investigamos as propriedades fotoluminescentes de novos compostos de coordenação de isotiocianatos de lantanídeos com os ligantes N-acetil-2-aminopiridina, N-benzoil-2-aminopiridina e N-benzoil-2-aminopirimidina. Sintetizamos, também, os complexos já conhecidos, de fórmulas gerais $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ com phen= 1,10-fenantrolina. Os complexos foram caracterizados por análise elementar de CHN, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica e titulação complexométrica e suas propriedades espectroscópicas foram investigadas por espectroscopias molecular de reflectância difusa e de excitação e emissão bem como os tempos de decaimento dos estados emissores. Os resultados obtidos a partir das análises de espectroscopia de emissão e excitação da fotoluminescência, assim como as medidas de tempos de vida dos estados emissores dos complexos investigados proporcionaram o que acreditamos ser a demonstração experimental mais expressiva, até então, do processo de supressão da luminescência mediada pelo processo de transferência de energia tripleto-TCLM em complexos do íon Eu(III).

Palavras-chave: Supressão da luminescência, Transferência de energia, Estados de transferência de carga.

Abstract

The photoluminescence efficiency in compounds of lanthanide ions is a result of the complex balance between absorption of photons, energy transfer and quenching mechanisms, among which the multiphonon decay and suppression mediated by low energy ligand-to-metal charge transfer states (LMCT) which might be generated by ligands that have a low oxidation potential, for instance the NCS^- . Less than a decade ago, this process was described mainly in terms of the energy transfer between 4f states and LMCT states, not being considered the participation of intraligands states. In the present study, we investigated the photoluminescent properties of new lanthanide isothiocyanates coordination complexes with N-acetyl-2-aminopyridine, N-benzoyl-2-aminopyridine and N-benzoyl-2-aminopyrimidine as ligands. We also synthesized the well-known complexes of formulas $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, and $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2]$ with phen = 1,10-phenanthroline. The complexes were characterized via CHN elemental analysis, vibrational spectroscopy, complexometric titration and thermogravimetric analysis. Their spectroscopic properties were investigated via molecular diffuse reflectance, excitation and emission spectroscopy along with time decay of the emitting states. The results from the analysis of emission spectroscopy and photoluminescence excitation, as well as the lifetimes measurements of the emitting states of the investigated complexes provided what we believe to be the most expressive experimental demonstration of the luminescence quenching via triplet-LMCT energy transfer process in Eu(III) complex so far.

Keywords: Luminescence quenching, Energy transfer, Charge transfer states.

Agradecimentos	i
1 Introdução	1
1.1 Formulação do Problema	2
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo Geral	4
1.2.2 Objetivos Específicos	5
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Lantanídeos	7
2.2 Estrutura Eletrônica e Propriedades Espectroscópicas dos Íons Ln(III)	8
2.2.1 Estrutura eletrônica do íon livre	8
2.2.2 Influência do Campo Ligante na Estrutura Eletrônica dos Íons Lantanídeos	12
2.3 Luminescência e Transferência de Energia e Carga em Compostos de íons Ln(III)	15
2.3.1 Transições Intraconfiguracionais $f \rightarrow f$	15
2.3.2 Efeito Antena	17
2.3.3 Transferência de carga em compostos de Ln(III)	20
2.4 Compostos luminescentes de íons Ln(III)	28
2.4.1 1,10-Fenantrolina e amidas como ligantes	28

2.4.2	Compostos de íons Ln(III) com ânions isotiocianatos NCS^-	30
3	Procedimentos Experimentais	33
3.1	Reagentes Utilizados	34
3.2	Síntese dos Compostos	35
3.2.1	Síntese dos sais de Ln(III)	35
3.2.1.1	Síntese dos nitratos e cloretos de Eu(III) e Gd(III)	35
3.2.1.2	Síntese dos nitratos e cloretos de Tb(III)	35
3.2.2	Síntese dos Ligantes	36
3.2.2.1	Síntese do ligante N-acetil-2-aminopiridina	36
3.2.2.2	Síntese da N-benzoil-2-aminopiridina	37
3.2.2.3	Síntese da N-benzoil-2-aminopirimidina	37
3.2.3	Síntese dos complexos	38
3.2.3.1	Nitratos de Ln(III) com 1,10-fenantrolina	38
3.2.3.2	Isotiocianatos de Ln(III) com 1,10-fenantrolina	38
3.2.3.3	Isotiocianatos de Ln(III) com os ligantes neutros derivados da 2-aminopiridina e da 2-aminopirimidina	39
3.2.4	Síntese dos tetraaquatetraisotiocianato de Ln(III)	39
3.3	Análises Instrumentais	40
3.3.1	Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	40
3.3.2	Determinação do percentual de Ln(III)	40
3.3.3	Análise Térmica	40
3.3.4	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	41
3.3.5	Espectrometria de massas (GC-MS)	41
3.3.6	Espectroscopia Molecular Eletrônica por Reflectância Difusa	41
3.3.7	Espectroscopia de Luminescência	41
4	Resultados e Discussões	43
4.1	Análise Elementar, dados complexométricos e propriedades gerais dos com- plexos	44
4.2	Análise Termogravimétrica	45
4.3	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	51
4.3.1	Complexos de 1,10-fenantrolina	51

4.3.2	Complexos de Ln(III) com ligantes amidas	56
4.3.3	Complexos tetraaquatetraisotiocianatos de Ln(III)	61
4.4	Espectroscopia Molecular por Reflectância Difusa	62
4.5	Análise de Luminescência dos compostos	67
4.5.1	Compostos de Gd (III)	67
4.5.2	Estudo espectroscópico dos compostos de Tb(III) e Eu(III)	71
5	Considerações Finais e Perspectivas	91
5.1	Conclusões	92
5.2	Perspectivas	92
	Referências Bibliográficas	93

Lista de Figuras

1.1	Ligantes utilizados para a obtenção dos complexos de íons Ln(III) sintetizados neste trabalho	4
2.1	Diagrama de níveis de energia de um íon Ln(III), mostrando os desdobramentos provocados pelas várias interações, ressaltando principalmente o efeito do campo ligante sobre os termos $^{2S+1}L_J$, adaptado de Malta <i>et al.</i> ^[15]	13
2.2	Esquema ilustrativo do efeito antena em complexos de íons Ln(III). ^[19] . . .	17
2.3	Esquemas simplificados para os mecanismos envolvidos na sensibilização da luminescência do íons Ln(III) pelo efeito antena, adaptado de Brito <i>et al.</i> ^[19]	19
2.4	Diagrama de orbitais moleculares típico para um complexo octaédrico da primeira série de transição que apresenta estados de transferência de carga.	21
2.5	Diagrama de níveis de energia para um composto de Eu(III), em que o estado TCLM apresenta baixa energia, usado na descrição de Faustino <i>et al.</i> ^[5]	25
2.6	Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga para o Caso (i). ^[5]	26
2.7	Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga para o Caso (ii). ^[5]	26
2.8	Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga para o Caso (iii), em que tanto o ligante quanto o próprio centro metálico transferem energia para o estado TCLM. ^[5] . . .	27

2.9	Dependência da intensidade da luminescência com o gap de energia $ T_1$ -TCLM	28
3.1	Esquema de reação para a síntese da N-acetil-2-aminopiridina.	36
4.1	Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, obtidas no intervalo de 50-1000°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.	46
4.2	Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$, obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.	46
4.3	Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de N_2	47
4.4	Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de N_2	48
4.5	Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de N_2	49
4.6	Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de N_2	50
4.7	Espectros vibracionais dos compostos (a) phen (b) KSCN e dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})$ com os íons (c) Eu(III) (d) Tb(III) e (d) Gd(III), na região do infravermelho.	52
4.8	Espectros vibracionais da (a) phen e dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ com os íons (b) Eu(III) (c) Tb(III) e (d) Gd(III), na região do infravermelho.	55
4.9	Espectros vibracionais dos compostos (a) nac2apa (b) KSCN e dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$ com os íons (b) Eu(III) (c) Tb(III) e (d) Gd(III), na região do infravermelho.	56
4.10	Espectros vibracionais dos compostos (a) nbz2apa (b) KSCN e dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ com os íons (b) Eu(III) (c) Tb(III) e (d) Gd(III), na região do infravermelho.	57
4.11	Espectros vibracionais dos compostos (a) nbz2apm (b) KSCN e dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ com os íons (c) Eu(III) (d) Tb(III) (e) Gd(III), na região do infravermelho.	58

4.12	Forma bidentada dos complexos de Ln(III) com as amidas, compatíveis com a análise dos dados de espectroscopia na região do infravermelho, mostrando o anel quelante de seis membros.	59
4.13	Espectros vibracionais dos compostos (a) Et_4NI (b) KSCN e dos complexos do tipo $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ com os íons (c) Eu(III) (d) Tb(III) e (e) Gd(III) , na região do infravermelho.	61
4.14	Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ obtidos em estado sólido.	63
4.15	Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ obtidos em estado sólido.	63
4.16	Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$ obtidos em estado sólido.	64
4.17	Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtidos em estado sólido.	64
4.18	Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtidos em estado sólido.	65
4.19	Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ obtidos em estado sólido.	65
4.20	Extrapolação linear utilizada para estimar a energia do estado TCLM nos complexos isotiocianato de Eu(III)	66
4.21	Espectro de emissão do complexo de $[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$ registrado em 77 K.	68
4.22	Espectro de emissão do complexo de $[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ registrado em 77 K.	68
4.23	Espectro de emissão do complexo de $[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ registrado em 77 K.	69
4.24	Espectro de emissão do complexo de $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Gd}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ registrado em 77 K.	69
4.25	Espectro de emissão do complexo de $[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ registrado em 77 K.	70
4.26	Espectro de emissão do complexo de $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ registrado em 77 K.	70

4.27	Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$, no intervalo de 450 a 700 nm, registrado com excitação no ligante em temperatura ambiente.	72
4.28	Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, no intervalo de 450 a 700 nm, registrado em temperatura ambiente.	72
4.29	Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, no intervalo de 450 a 700 nm, registrado com excitação no ligante em temperatura ambiente.	73
4.30	Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, no intervalo de 450 a 700 nm, registrado com excitação no ligante em temperatura ambiente.	73
4.31	Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, no intervalo de 450 a 700 nm, registrado com excitação no ligante em temperatura ambiente.	74
4.32	Espectro de emissão do compostos $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	75
4.33	Espectro de emissão dos composto $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	75
4.34	Espectro de emissão do compostos $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	76
4.35	Espectro de emissão do compostos $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	76
4.36	Espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	77
4.37	Espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	77

4.38	Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Tb}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (a) e $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (b), registrados à temperatura de 300 K	79
4.39	Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ (a) e $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ (b), registrados à temperatura de 300 K	80
4.40	Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (a) e $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (b), registrados à temperatura de 300 K	82
4.41	Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (a) e $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (b), registrados à temperatura de 300 K.	84
4.42	Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a) e $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b), registrados à temperatura de 300 K.	85
4.43	Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a) e $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b), registrados à temperatura de 300 K.	86
4.44	Esquema representativo da supressão da luminescência mediada pela transferência de energia $ T_1\rangle \rightarrow \text{TCLM}$ em complexos de $\text{Eu}(\text{III})$	87
4.45	Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de $\text{Eu}(\text{III})$, com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, e excitação em 394 nm.	88
4.46	Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de $\text{Tb}(\text{III})$, com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, e excitação em 350 nm.	89

Lista de Tabelas

2.1	Regras de seleção para os processos de transferência de energia intramolecular em compostos de íons lantanídeos.	20
3.1	Substâncias utilizadas e procedência.	34
4.1	Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, N, H e Ln(III) nos complexos de Eu(III), Tb(III) e Gd(III).	44
4.2	Intervalos de temperatura e perdas de massa obtidas nas análises termogravimétricas dos complexos de Ln(III).	51
4.3	Atribuições das principais bandas observadas no espectro vibracional na região do infravermelho dos compostos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	54
4.4	Atribuições das principais bandas observadas no espectro vibracional na região do infravermelho para os compostos $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$	55
4.5	Atribuições nos espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos contendo os ligantes amidas.	60
4.6	Atribuições nos espectros vibracionais no infravermelho dos complexos tetraaquatetraisotiocianatos de fórmula geral $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	62
4.7	Estimativas de E(TCLM) em alguns dos complexos isotiocianatos de Eu(III).	66
4.8	Energia dos estados $ T_1\rangle$ obtidos a partir dos dados de emissão para os complexos de Gd(III)	71

4.9	Tempo de vida do de luminescência dos complexos contendo os íons Tb(III) e Eu(III).	89
4.10	Valores de $\Delta E(T_1-^5D_4)$ calculados para os compostos de Tb(III)	90

Lista de Símbolos

2ap	2-aminopiridina
2apm	2-aminopirimidina
NCS ⁻	Ânion tiocianato
AD	Acoplamento Dinâmico
bipy	2,2'-bipiridina
CMLs	Conversores Moleculares de Luz
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-acético
LS	Acoplamento LS ou Russel-Saunders
PCEM	Point Charge Eletrostatic Model
phen	1,10-fenantrolina
SOM	Simple Overlap Model
TC	Transferência de Carga
TCLM	Transferência de Carga Ligante-Metal
TCML	Transferência de Carga Metal-Ligante

thd	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato
TJO	Teoria de Judd-Ofelt
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Formulação do Problema

As pesquisas envolvendo a utilização de materiais luminescentes baseados em compostos de íons lantanídeos têm crescido muito, devendo-se, sobretudo, às diversas aplicações que estes compostos apresentam nos mais diversos campos científicos e tecnológicos, especialmente como conversores moleculares de luz, CML's, aplicados em fluoroimunoensaios e bioimagem.^[1-4] O desenvolvimento de compostos moleculares baseados em íons lantanídeos passa por uma etapa importante, que é a escolha das moléculas orgânicas que serão utilizadas como ligantes com o intuito de sensibilizarem a luminescência desses íons metálicos. Essas moléculas devem apresentar, como uma primeira característica, altos coeficientes de absorção, haja vista que a excitação direta do centro metálico nos compostos de íons lantanídeos é bastante dificultada, devido aos baixos coeficientes de absorção das transições intraconfiguracionais- $4f^N$. Dessa forma, o ligante é o responsável pela absorção de radiação e por transferir a energia absorvida para os níveis excitados do centro metálico, em uma série de etapas que constituem o então chamado efeito antena.^[2]

Além dos processos de ativação, o entendimento dos caminhos de desativação são importantes para o desenvolvimento racional de conversores moleculares de luz, baseados em complexos de íons lantanídeos. A literatura descreve alguns mecanismos importantes que explicam a baixa eficiência na fotoluminescência apresentada por alguns complexos de íons lantanídeos, destacando-se os processos de relaxação multifônon, retrotransferência entre os estados excitados do ligante e os níveis excitados do centro metálico e, também, transferência de energia para estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia que atuam como canais supressores da luminescência.^[2,5-7]

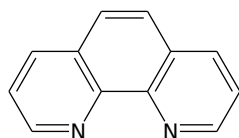
Estados de transferência de carga de baixa energia em complexos são gerados quando os íons metálicos apresentam elevada afinidade eletrônica e o ligante baixo potencial de ionização. O íon Eu(III) , dentre os lantanídeos, é o que apresenta maior afinidade eletrônica e, portanto, seus compostos são os mais potencialmente sujeitos à supressão da luminescência mediada por estados de transferência de carga. Apesar deste canal de supressão da fotoluminescência ser conhecido há bastante tempo, sua supremacia em relação ao decaimento multifônon não havia sido reconhecida até a última década, haja vista que a maioria dos trabalhos que reportavam a supressão da luminescência em complexos de Eu(III) eram descritos essencialmente em termos do decaimento multifônon. Por outro lado, os poucos trabalhos que atribuíram um papel importante aos estados TCLM na

supressão da luminescência, consideraram apenas a transferência de energia entre estados $4f$ do íon Eu(III) e os estados TCLM como mecanismo de supressão, tendo sido completamente desconsiderado a participação dos estados intraligantes no mecanismo de supressão envolvendo estados TCLM. Numa série de artigos publicados na última década, evidências teóricas e experimentais sobre a atuação do processo de transferência de energia entre estados tripletos intraligantes e estados TCLM na supressão da luminescência em complexos de íons lantanídeos, especialmente o Eu(III) foram apresentadas.^[5,6,8] Desde então, os processos de transferência de energia entre ligantes e estados TCLM têm sido considerados em diversos trabalhos; no entanto, segundo nosso conhecimento, nenhuma “prova” experimental direta deste mecanismo de supressão foi apresentada para um complexo isolado e bem caracterizado.

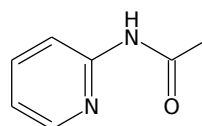
Uma prova experimental do mecanismo supracitado poderia advir, idealmente, de um sistema que apresentasse um estado TCLM de energia fixa, no qual o processo de transferência de energia $T \rightarrow \text{TCLM}$ pudesse ser deliberadamente “ativado ou desativado” e a variação das energias dos estados tripletos intraligantes fossem facilmente sintonizáveis. A materialização do sistema com o canal $T \rightarrow \text{TCLM}$ “ativado” poderia ser realizada mediante o uso de complexos de Eu(III) contendo um ligante de baixo potencial de ionização para permitir a geração de um estado TCLM de baixa energia e ligantes que possam atuar como antenas e ser, convenientemente, trocados para possibilitar a “sintonização” da posição dos estados tripletos. A do sistema com o canal $T \rightarrow \text{TCLM}$ “desativado” poderia ser realizada substituindo o Eu(III) pelo Tb(III) nos complexos. Tal esquema, parte do princípio que os estados 5D_4 que é o emissor do íon Tb(III) e o 5D_1 que povoa diretamente o 5D_0 , emissor do íon Eu(III), apresentam energias muito próximas; ambos os íons apresentam raios iônicos similares e, finalmente, que a interação ligante metal em complexos de íons lantanídeos é essencialmente eletrostática.

Visando à prova experimental descrita acima, no presente trabalho, investigamos complexos dos íons Eu(III), Gd(III) e Tb(III) com o ânion NCS^- , que apresenta baixo potencial de ionização. Dessa forma, sua coordenação ao íon Eu(III) deverá levar ao surgimento de um estado TCLM de baixa energia, como observado por Barnes e Day.^[9] Por apresentarem altos coeficientes de absorção, os ligantes neutros 1,10-fenantrolina e as amidas N-acetil-2-aminopiridina, N-benzoil-2-aminopiridina e N-benzoil-2-aminopirimidina foram utilizados como sensibilizadores da luminescência dos íons lantanídeos, nos complexos sintetizados

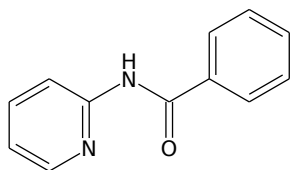
neste trabalho. Essas amidas apresentam o sistema conjugado do anel piridil bem como a carbonila, que são grupos com altos coeficientes de extinção molar. A 1,10-fenantrolina, por sua vez, também apresenta um sistema com alto coeficiente de extinção molar. Somados a estes fatores estão as capacidades quelantes dos compostos citados, que os tornam desejáveis para a obtenção de compostos moleculares com íons Ln(III). As estruturas destes ligantes são mostradas na **Figura 1.1**, abaixo.



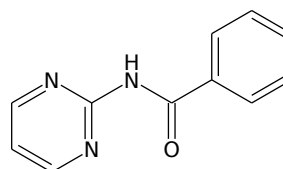
1,10-fenantrolina (phen)



N-acetil-2-aminopiridina (nac2apa)



N-benzoil-2-aminopiridina (nbz2apa)



N-benzoil-2-aminopirimidina (nbz2apm)

Figura 1.1: Ligantes utilizados para a obtenção dos complexos de íons Ln(III) sintetizados neste trabalho

O íon Gd(III) foi utilizado como mímico dos íons Eu(III) e Tb(III) na determinação das energias dos estados tripletos intraligantes nos complexos, já que esse íon apresenta raio iônico similar aos outros dois, mas não apresenta estados 4f na mesma região que os estados intraligantes de interesse.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Fornecer uma prova experimental do processo de transferência de energia entre um estado tripleto intraligante e um estado TCLM como um mecanismo eficiente da supressão da luminescência em complexos de íons Lantanídeos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os ligantes N-acetil-2-aminopiridina, N-benzoil-2-aminopiridina e N-benzoil-2-aminopirimidina, que possam atuar como antenas, seguindo rotas sintéticas descritas previamente;
- Sintetizar complexos dos íons Eu(III), Gd(III) e Tb(III) com os ligantes neutros 1,10-fenantrolina, N-acetil-2-aminopiridina, N-benzoil-2-aminopiridina e N-benzoil-2-aminopirimidina;
- Sintetizar complexos dos íons Eu(III), Gd(III) e Tb(III) com o ânion NO_3^- com a 1,10-fenantrolina, que serão comparados com os complexos obtidos com o ânion NCS^- da 1,10-fenantrolina e dos ligantes amidas;
- Estudar as propriedades fotofísicas dos complexos sintetizados, por espectroscopia de absorção, de excitação e emissão da luminescência, assim como medidas de tempos de vida dos estados emissores;
- Propor mecanismos para os os processos de transferência de energia nestes complexos;

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Lantanídeos

As propriedades ópticas e magnéticas dos íons lantanídeos têm exercido grande fascínio desde suas primeiras aplicações, nos anos de 1880, quando a luminescência dos mesmos foi usada como prova analítica para processos de cristalização.^[10] Desde 1937, quando van Vleck chamou a atenção da comunidade científica para a complexidade exibida nos espectros de compostos contendo os íons lantanídeos, em seu artigo intitulado *The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids*,^[11] o interesse em compostos de íons lantanídeos aumentou e tais compostos vêm mostrando grande versatilidade nas mais diversas aplicações, tais como, fibras ópticas, lasers, filtros, sensores aplicados em detecção de espécie químicas^[12,13] e Conversores Moleculares de Luz (CMLs), sendo esses últimos de grande interesse para as pesquisas envolvendo dispositivos eletroluminescentes e fluoroimunoensaios.^[13,14]

A série dos lantanídeos contém os elementos de número atômico 58 a 71 (Cério ao Lutécio) e é incluída na série dos “*Terras Raras*” que comporta os elementos de número atômico 57 a 71 (Lantânio até o Lutécio) sendo os elementos Sc e Y também considerados Terras Raras. Na forma neutra, os átomos da série apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$, com “N” variando de 1 a 14. Sendo o estado trivalente, de configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$, o mais frequente e estável para os íons da série. Deve-se ressaltar que essa configuração é a responsável pelas propriedades ópticas e magnéticas tão interessantes desses íons.

Na série dos lantanídeos, os orbitais 4f são protegidos da interação com o ambiente químico em volta do íon pelos orbitais 5s e 5p. Dessa forma, os orbitais 4f interagem fracamente com os orbitais dos ligantes nos seus compostos. É importante salientar que, apesar destas transições serem proibidas, a ação do campo ligante na estrutura de níveis do centro metálico torna possível a observação das mesmas, mesmo que a magnitude desse campo seja baixa, quando comparada aos efeitos intrínsecos observados para os íons lantanídeos.^[15,16]

Ademais, as transições $f \rightarrow f$ podem apresentar grande sensibilidade à simetria do ambiente em torno do íon. Este é o caso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ nos compostos do íon Eu(III), que apresenta uma grande variação na força do oscilador associada, de tal forma que esta pode ser usada como sonda para a simetria do centro metálico.^[17-19]

As características observadas para as transições eletrônicas provenientes da configura-

ção eletrônica $4f^N$ nos lantanídeos, podem ser entendidas, considerando dois efeitos atuando conjuntamente: o primeiro, oriundo das interações eletrônicas fundamentais no íon livre e o segundo dos efeitos do campo ligante sobre os níveis de energia dos íons lantanídeos em fase condensada.^[15,16,20,21]

Os grandes avanços no campo da espectroscopia dos íons lantanídeos, foi influenciado pela contribuição dada por Bethe¹ (com algumas correções posteriores de Opechowski)^[22] e pelo desenvolvimento da álgebra de operadores tensoriais apresentado na série de trabalhos de Racah.^[23–26]

2.2 Estrutura Eletrônica e Propriedades Espectroscópicas dos Íons Ln(III)

Nesta seção serão abordados os aspectos relacionados aos níveis de energia dos íons lantanídeos quando considerados de duas formas. Na primeira, a estrutura dos níveis de energia será analisada levando em conta apenas os efeitos que surgem devidos à própria configuração de elétrons do íon isolado, tais como repulsão elétron-elétron, interação spin-órbita e efeitos relativísticos de alta ordem. Na segunda, será analisada a influência do campo ligante na estrutura dos níveis de energia dos íons, sendo esses desenvolvimentos usados para a obtenção das equações para as taxas de transferência de energia, eficiência quântica de luminescência e taxas de transição, para compostos dos íons lantanídeos. Nessa perspectiva será usado o modelo proposto, individualmente, por Judd e Ofelt, na então chamada Teoria de Judd-Ofelt, TJO, para as transições eletrônicas dos íons lantanídeos.^[27,28]

2.2.1 Estrutura eletrônica do íon livre

O tratamento mecânico-quântico para um átomo multieletrônico, como um átomo de lantanídeo (ou os íons lantanídeos), com uma carga nuclear efetiva $Z'e$, deve começar com a construção de um operador Hamiltoniano desejável às condições do problema. Um

¹Uma discussão mais detalhada sobre os efeitos do campo ligante nos níveis de energia dos íons lantanídeos será dada na **Subseção 2.2.2**.

operador apropriado deve levar em consideração as interações elétron-elétron e elétron-núcleo, como uma primeira aproximação. Dessa forma o Hamiltoniano para estes sistemas pode ser escrito como:^[20]

$$H_M = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.1)$$

Na **Equação 2.1**, o primeiro termo corresponde à soma sobre a energia cinética de todos os elétrons, sendo r_i a distância do elétron i ao núcleo, o segundo termo é a energia potencial dos elétrons no campo do núcleo, com a distância elétron-elétron dada por $r_{ij} = |r_i - r_j|$, o terceiro termo corresponde a energia repulsiva, elétron-elétron de Coulomb e o quarto termo consiste da correção para a energia de interação magnética entre o spin eletrônico e o seu próprio movimento orbital, representada por uma quantidade proporcional ao produto escalar dos operadores momento angular orbital e momento angular de spin. A correção de acoplamento spin-órbita atua removendo a degenerescência dos termos ^{2S+1}L , levando a desdobramentos da ordem de 10^3cm^{-1} ,^[20,29] $\xi(r_i)$ é o coeficiente de acoplamento spin-órbita, que é geralmente tomado como um parâmetro único, avaliado numericamente, para todos os estados da configuração $4f^N$.^[20]

Para sistemas multieletrônicos, as autofunções de H_M são obtidas através de algum método de aproximação, como a aproximação do campo central em que um elétron move-se livremente sobre um potencial esférico, resultante do potencial atrativo elétron-núcleo e do potencial repulsivo médio gerado pelos outros elétrons.^[20,29,30] Neste método, as funções de onda são auto-funções do operador Hamiltoniano de campo central, que é dado por:

$$H_{cc} = \sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad (2.2)$$

Considerando o potencial esférico, $U(r_i)$, as autofunções do Hamiltoniano multieletrônico podem ser escritas como um produto de uma função radial e um harmônico esférico.

Em cálculos de estrutura eletrônica para átomos com N elétrons as autofunções de H_{cc} devem ser antissimétricas com relação à troca simultânea das coordenadas espaciais e de spin de duas partículas. Estas autofunções podem ser escritas como um produto de funções, obtidas pela permutação dos N elétrons de uma configuração. Essas funções

podem ser escritas na forma de um determinante normalizado de Slater:^[20,29,31]

$$\Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\chi_1) & \varphi_j(\chi_1) & \dots & \varphi_k(\chi_1) \\ \varphi_i(\chi_2) & \varphi_j(\chi_2) & \dots & \varphi_k(\chi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(\chi_N) & \varphi_j(\chi_N) & \dots & \varphi_k(\chi_N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Para cada função monoelétrica, $\varphi_i(\chi_i)$, corresponde um conjunto de quatro números quânticos (n, l, m_l, m_s) e cada determinante normalizado, $\Psi(\chi)$, corresponde à um microestado de uma determinada configuração eletrônica. O H_{cc} pode ser visto como uma perturbação de ordem zero, que origina uma série de níveis de energia (configurações). Estes níveis de energia apresentam, comumente, alta degenerescência e este efeito pode ser parcialmente removido pelo potencial de perturbação dado pela diferença entre as equações **2.1** e **2.2**:

$$H_M - H_{cc} = V = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.4)$$

Na **Equação 2.4** os dois primeiros termos podem ser negligenciados pois, devido à simetria esférica dos mesmos, o único efeito por eles provocado é o de deslocar igualmente as energias absolutas dos estados, sem afetar a diferença de energia entre eles. Portanto não contribuem para a remoção da degenerescência da configuração de elétrons.^[20,21,32,33] Dessa forma, o Hamiltoniano de perturbação é:

$$V = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.5)$$

sendo o primeiro termo da **Equação 2.5** definido como H_{ee} , o Hamiltoniano de interação Coulômbica repulsiva elétron-elétron. Uma forma conveniente de expressar $\sum_{i>j=1}^N e^2/r_{ij}$ é a partir da expansão do termo e^2/r_{ij} em polinômios de Legendre:

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \left[\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right] [C^{(k)}(i) \cdot C^{(k)}(j)] \quad (2.6)$$

os $C^{(k)}$'s são operadores tensoriais de Racah de posto k . Dessa forma os elementos de matriz do Hamiltoniano de interação Coulômbica, elétron-elétron, são convenientemente escrito por meio de uma combinação linear de integrais de Slater:^[20,21]

$$\left\langle SLM_s M_L \left| e^2 \sum_k \left[\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right] [C^{(k)}(i) \cdot C^{(k)}(j)] \right| S' L' M'_s M'_L \right\rangle = \sum_k f_k F^k \quad (2.7)$$

Para os íons Ln(III), o somatório é realizado apenas para os valores de $k = 0, 2, 4$ e 6 . Esses valores surgem a partir das condições de triangularidade dos símbolos $3-j$ e $6-j$ relevantes no cálculo da parte angular descrita pelos f_k 's da interação Coulômbica,^[22] sendo $k \leq 2l$. Os F^k 's são os parâmetros radiais de Slater, que devem ser determinados experimentalmente.^[21]

Na **Equação 2.7**, L , S são o momento angular orbital total e o momento angular de spin total. Os números quânticos, L , S surgem devido ao fato de que, em sistemas multi-elétrônicos, o Hamiltoniano H_{ee} atua desdobrando a configuração eletrônica, resultando em termos caracterizados por ^{2S+1}L .^[16,20,21]

Os cálculos dos elementos de matriz de V são realizados considerando as funções de base dentro de algum esquema conveniente de acoplamento entre o momento angular de spin e o momento angular orbital, como mostrado na **Equação 2.7**, a fim de tornar os cálculos menos laboriosos. Em espectroscopia atômica, dois esquemas de acoplamento extremo são comumente usados, sendo eles o esquema de acoplamento **LS** e o **j-j**.

Para os átomos leves, em que a interação spin-órbita tem magnitude muito menor que as interações Coulômbicas elétron-elétron, o esquema de acoplamento **LS**, também conhecido como Russel-Saunders, é o mais adequado. Nesse esquema de acoplamento os momentos angulares orbitais e de spin se acoplam separadamente, resultando no momento angular orbital total, **L**, e de momento angular de spin total, **S**. Em seguida, **L** e **S** são acoplados para se obter o momento angular total, **J**.

No segundo caso, em que as interações Coulômbicas são muito menores que o acoplamento spin-orbita, o esquema mais adequado de acoplamento é chamado esquema **j-j**. Nesse esquema, os momentos angulares de spin e orbital de cada elétron são acoplados juntos, para se obter os momentos angulares \mathbf{j}_i 's, e os vários \mathbf{j}_i 's são então acoplados para se obter o momento angular total **J**.

O esquema de acoplamento mais adequado na espectroscopia de íons lantanídeos não é, entretanto, nem o esquema Russel-Saunders nem o esquema **j-j**. Esses íons são tratados, geralmente, dentro do esquema intermediário de acoplamento spin-orbital. Nesse esquema, **J** e **M** são considerados bons números quânticos e os estados são construídos considerando combinações lineares das funções de base **LS**, sem considerar efeitos de acoplamento configuracional. Estas podem ser expressas como:^[34]

$$|(4f^n)\psi JM_J\rangle = \sum_{\varphi, S, L} C(\varphi SL) |(4f^n)\varphi SLJM_J\rangle \quad (2.8)$$

sendo $C(\varphi SL)$ os coeficientes de acoplamento, e φ representa os números quânticos extras, necessários para a completa descrição do estado.

Outras perturbações podem ser incluídas no Hamiltoniano como as correções relativas as interações de dois e três corpos e a efeitos relativísticos (além da interação spin-órbita). Uma forma do Hamiltoniano para o íon livre, acrescido das devidas correções é: ^[16,35]

$$\begin{aligned}
 H_{IL} = & \sum_{k=0,2,4,6} F^k f_k + \zeta_{nl} A_{SO}(nl) + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) \\
 & + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i t_i + \sum_{i=0,2,4} M^i m_i + \sum_{i=2,4,6} P^i p_i
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Nessa equação os termos de 1–5 referem-se as interações Coulômbica, spin-órbita e parâmetros referentes à interação de configuração de dois corpos. Os termos de 6–8 são, em ordem, o operador de interação de três corpos, formulado por Judd e Crosswhite, em que T^i é um parâmetro associado ao operador de três corpos, t_i ; o sétimo termo corresponde ao operador de interações relativísticas como spin-spin e spin-outra órbita, em que M^i são os parâmetros radiais de Marvin associados ao operador efetivo m_i ; o oitavo termo corresponde ao operador efetivo de interação de configuração de dois corpos através de interações magnéticas eletrostaticamente correlacionadas. ^[16,35]

2.2.2 Influência do Campo Ligante na Estrutura Eletrônica dos Íons Lantanídeos

Quando os íons Ln(III) são submetidos ao potencial não-homogêneo, devido à distribuição de cargas do ligante na estrutura de uma matriz cristalina ou molecular, os orbitais 4f têm a sua simetria esférica removida. Dessa forma, a degenerescência dos estados do íon livre é parcialmente ou, no caso de íons com um número par de elétrons em baixa simetria, totalmente removida. ^[16,21,22,33] O número de componentes em que os estados de um nível \mathbf{J} se desdobram pode ser calculado a partir da decomposição das representações irredutíveis do mesmo, usando-se a teoria dos grupos. ^[22,36] Entretanto, a ordem de energia dos desdobramentos só pode ser calculada aplicando-se um potencial de perturbação, relacionado ao efeito do campo ligante. Dessa forma, o Hamiltoniano do íon em um ambiente de simetria, perturbado pelo campo ligante, H_{IC} , passa a ser uma soma dos Hamiltonianos

do íon livre, H_{IL} , e da perturbação associada ao potencial do campo ligante, H_{CL} :

$$H_{IC} = H_{IL} + H_{CL} \quad (2.10)$$

Os resultados obtidos com a aplicação de H_{CL} são confiáveis apenas quando o campo ligante é fraco, justificando o tratamento do potencial do campo ligante como uma perturbação. Para o caso dos íons lantanídeos $H_{CL} \ll H_{IL}$, e o tratamento perturbacional se justifica. A **Figura 2.1** mostra os efeitos das perturbações na estrutura de níveis dos íons lantanídeos, sendo ressaltada a magnitude dos desdobramentos devidos ao campo ligante. Assumindo-se que H_{CL} , descreva de forma conveniente o potencial de perturbação, a aplicação da teoria das perturbações independentes do tempo leva a obtenção das autofunções de H_{IC} . Um modo conveniente de expressar a interação do íon com o ambiente externo é

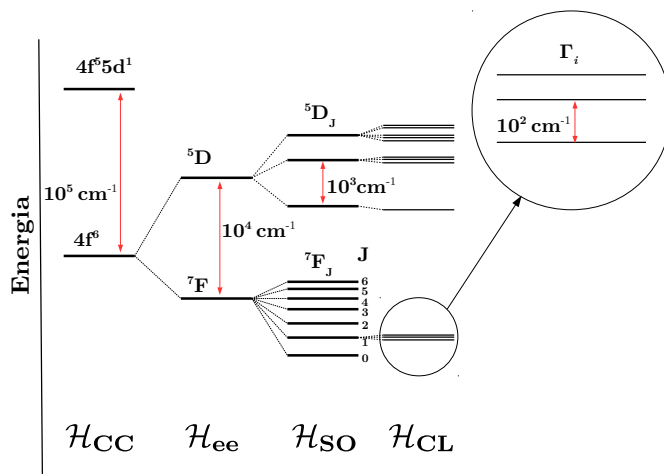


Figura 2.1: Diagrama de níveis de energia de um íon Ln(III), mostrando os desdobramentos provocados pelas várias interações, ressaltando principalmente o efeito do campo ligante sobre os termos $^{2S+1}L_J$, adaptado de Malta *et al.* [15]

utilizar uma aproximação paramétrica para obter-se o potencial do campo cristalino na forma de uma combinação de tensores esféricos, $C_q^k(\theta, \phi)$, de posto k , cuja forma é: [21,22,37]

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(\theta_i, \phi_i) \quad (2.11)$$

em que B_q^k (parâmetro do campo cristalino que engloba as integrais radiais) é um parâmetro estrutural, relacionado com o sítio de simetria do íon e ao tipo de modelo adotado na descrição do campo ligante. A parte angular da descrição paramétrica está contida nos tensores esféricos de Racah, $C_q^k(\theta_i, \phi_i)$. [21,22,37]

Durante o desenvolvimento da teoria do campo ligante, vários modelos para a descrição da interação ligante-metal foram desenvolvidos e adotados em procedimentos de cálculos dos parâmetros B_q^k . Seguindo estes desenvolvimentos, pode-se citar os modelos PCEM (Point Charge Eletrostatic Model), [36,38] “covalente-eletrostático”, [39] o de recobrimento angular [40] e o de recobrimento simples SOM (Simple Overlap Model). [41]

Dentre esses modelos, o mais simplista é o PCEM, apresentado originalmente no trabalho de Bethe. [36] Nesse modelo assume-se que as cargas do ligante estão em posições cristalográficas bem definidas. É conhecido, todavia, que os valores calculados dos parâmetros B_q^k calculados com base no PCEM, apresentam discrepâncias quando comparados com os valores experimentais [42] e por isso os outros modelos de campo ligante foram introduzidos no decorrer das pesquisas na área.

Um modelo de campo ligante bastante efetivo é o SOM, desenvolvido por Malta. [41] Sua construção é embasada nos seguintes postulados: [41]

- (i) A energia potencial dos elétrons f, devido à presença de um ambiente químico, é produzida por cargas uniformemente distribuídas sobre regiões pequenas, centradas na distância média entre o íon Ln(III) e os ligantes;
- (ii) A carga total em cada região é igual a $-ge\rho$, em que ρ é proporcional à magnitude da sobreposição orbitalar total entre o par L-Ln(III);

De acordo com o SOM, os parâmetros do campo ligante são dados por: [41-44]

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j g_j \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{g_\mu e^2}{R_\mu^{k+1}} Y_q^{k*}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.12)$$

onde β_j é um parâmetro associado ao fato de a distribuição de cargas não se encontrar na região média entre o ligante e o centro metálico, [42-44] $Y_q^{k*}(\theta_j, \phi_j)$ são harmônicos esféricos e θ_j e ϕ_j representam as coordenadas esféricas do j-ésimo ligante, $\langle r^k \rangle$ é o valor esperado da integral radial r^k .

É importante ressaltar que para os íons Ln(III) a parte ímpar da perturbação devida ao campo ligante é a responsável pelo relaxamento da regra de Laporte, conectando estados pertencentes à configurações eletrônicas de paridades opostas tornando as transições entre os níveis 4f parcialmente permitidas. [15] O efeito do campo ligante é usado no desenvolvimento da TJO para explicar as intensidades das transições dos íons Ln(III) nos seus compostos. [15,27,28]

2.3 Luminescência e Transferência de Energia e Carga em Compostos de íons Ln(III)

Nesta seção serão apresentados os aspectos quantitativos relacionados as transições eletrônicas nos compostos de íons Ln(III), levando em conta os desenvolvimentos e considerações das seções anteriores, com ênfase nos processos radiativos, transferência de energia e supressão de luminescência via estados de Transferência de Carga, TC.

2.3.1 Transições Intraconfiguracionais $f \rightarrow f$

Para suportar a interpretação e o perfil espectral dos compostos de íons Ln(III) o efeito dos termos ímpares do campo ligante, que são não nulos em simetrias que se afastam da situação centro-simétrica,^[19] sobre a estrutura de níveis destes centros metálicos foi explorado, independentemente, por Judd e Ofelt, durante o desenvolvimento da teoria das intensidades para as transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$. Segundo a TJO, estas transições ocorrem via o mecanismo de DEF, permitido pela mistura dos estados eletrônicos da configuração 4f com os estados oriúdos de configurações excitadas de paridades opostas.^[15,27,28]

Considerando esta teoria padrão, o coeficiente de emissão espontânea para a transição entre dois níveis, dentro do esquema de acoplamento intermediário, é dada por:

$$A_{J \rightarrow J'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\eta \frac{(\eta^2 + 2)^2}{9} S_{ed} + \eta^3 S_{md} \right] \quad (2.13)$$

sendo ω a frequência angular da transição $J \rightarrow J'$, S_{ed} e S_{md} são as forças do dipolo elétrico e magnético, respectivamente, dadas por:

$$S_{ed} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle J' \| U^{(\lambda)} \| J \rangle^2 \quad (2.14)$$

$$S_{md} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \langle \alpha' J' \| L + 2S \| \alpha J \rangle^2 \frac{1}{(2J+1)} \quad (2.15)$$

na **Equação 2.14**, Ω_λ são os chamados parâmetros de intensidade da TJO. Estes parâmetros dependem do ambiente químico em torno do íon, bem como de sua própria estrutura

eletrônica, estes parâmetros são definidos por:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)} \quad (2.16)$$

Malta e colaboradores modificaram as quantidades $B_{\lambda tp}$ originalmente, apresentadas por Judd. Nessa modificação, a contribuição devida ao Acoplamento Dinâmico(AD) , considerado por Jørgensen e Judd,^[45] foi adicionada e dessa forma $B_{\lambda tp}$ pode ser calculado teoricamente a partir da seguinte expressão:^[15]

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (2.17)$$

em que ΔE é a diferença entre os baricentros da configuração excitada $4f^{N-1}5d^1$ e a configuração fundamental $4f^N$, σ_λ são os fatores de blindagem, $\theta(t, \lambda)$ são fatores numéricos característicos para cada íon e $C^{(\lambda)}$ é o operador tensorial de posto λ de Racah. O primeiro termo do lado direito da **Equação 2.17** corresponde ao mecanismo por DEF e o o segundo termo corresponde mecanismo por AD, dentro da aproximação de polarizabilidade isotrópica do ligante.^[2]

Na **Equação 2.17** os parâmetros γ_p^t , que correspondem ao efeito ímpar do campo ligante, e Γ_p^t encerram toda a dependência dos termos $B_{\lambda tp}$ com a geometria e as interações químicas ligante-metal. Estes parâmetros são dados por:

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho_j \left(\frac{2}{1 + \rho_j} \right)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.18)$$

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.19)$$

os índices j denotam os ligantes, e g_j e α_j seus respectivos fatores de carga e polarizabilidades. O parâmetro ρ_j é a magnitude do “*overlap*” entre os orbitais do ligante e os orbitais $4f$. Na **Equação 2.18** os valores de γ_p^t são expressos considerando o SOM.^[2,41]

O mecanismo AD é utilizado para explicar as intensidade anormais das transições ditas “*hipersensíveis*”, sendo estas transições muito susceptíveis ao ambiente em que o íon Ln(III) está inserido.^[17,45]

2.3.2 Efeito Antena

Visto que as transições f-f são fundamentalmente proibidas, via mecanismo de dipolo-elétrico, apresentando forças de oscilador da ordem de 10^{-6} , a excitação direta dos íons Ln(III) é bastante difícil.^[2,46-48] Entretanto, a obtenção de compostos luminescentes contendo esses íons é muito conhecida e estudada. A estratégia adotada para obtenção de tais compostos baseia-se no uso de ligantes com altos coeficientes de absorção. Em geral, estes compostos apresentam sistemas π -conjugados, aromáticos ou hetero-aromáticos, altas eficiências no processo de cruzamento intersistema e altas eficiências no processo de transferência de energia para o íon lantanídeo. Como exemplos de ligantes com altas eficiências nestes processos tem-se os β -dicetonatos, carboxilatos, compostos N-doadores como a 1,10-fenantrolina (phen), entre outros.^[2,47,48] A **Figura 2.2** ilustra o efeito da sensibilização da luminescência em compostos de íons Ln(III), promovida pelas “antenas”. Ressalta-se, entretanto, que a eficiência de um ligante como sensibilizador da luminescência dos íons Ln(III) está diretamente ligada à quase ressonância entre seu estado tripleto e o nível emissor do íon Ln(III).^[48,49]

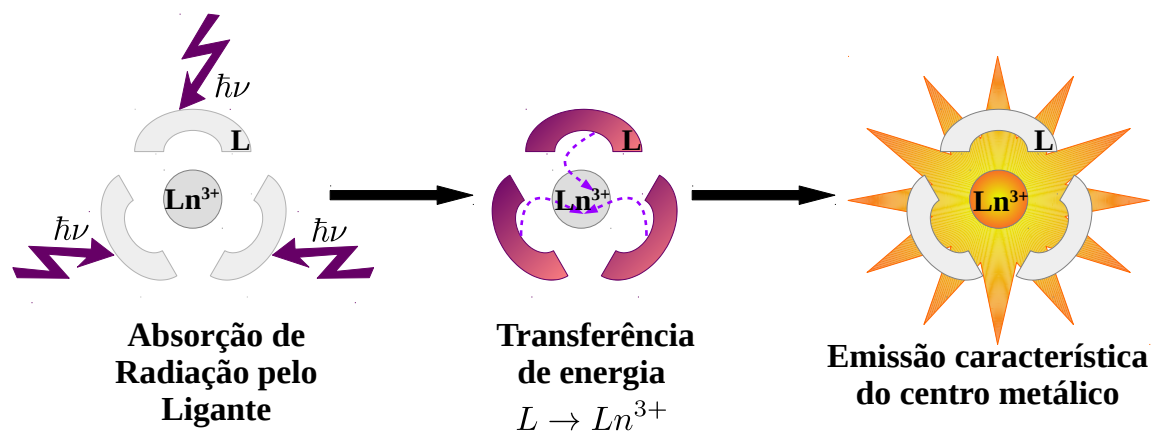


Figura 2.2: Esquema ilustrativo do efeito antena em complexos de íons Ln(III).^[19]

O processo de transferência de energia Ligante-Ln(III), foi primeiramente observado por Weissman^[50] e é denominado atualmente de “*Efeito Antena*”. O efeito é fundamentalmente caracterizado pela transferência intramolecular de energia do ligante para o centro metálico. No sentido de tornar possível a obtenção de compostos com um rendimento quântico

otimizado os processos de absorção pelo ligante e conversão interna por parte do mesmo; eficiência da transferência de energia L-Ln(III) e a eficiência da luminescência do centro metálico devem ser maximizados e bem entendidos.^[2]

A transferência de energia intramolecular, pode ser resumida em três processos que ocorrem simultaneamente:

- (a) o estado eletrônico excitado $|S_1\rangle$ do ligante transfere energia, de forma não radiativa, para o estado excitado de alta energia $|4\rangle$, do íon Ln(III), que decai não radiativamente, povoando o estado emissor $|2\rangle$, por sua vez, este estado decai radiativamente para o estado fundamental;
- (b) o estado eletrônico excitado $|S_1\rangle$ do ligante transfere energia, de forma não radiativa, ao estado $|4\rangle$, que retrotransfere energia ao estado $|T_1\rangle$ de baixa energia do ligante, que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln(III), o decaimento radiativo a partir destes estados para o estado fundamental é rápido;
- (c) o estado eletrônico excitado $|S_1\rangle$ do ligante decai, de forma não radiativa, para um estado de menor energia $|T_1\rangle$, que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln(III), estes estados decaem, posteriormente, para o estado fundamental com emissão de radiação;

A **Figura 2.3**, abaixo, esquematiza graficamente os mecanismos supracitados de transferência de energia entre os estados eletrônicos excitados do ligante para os estados eletrônicos excitados do centro metálico.

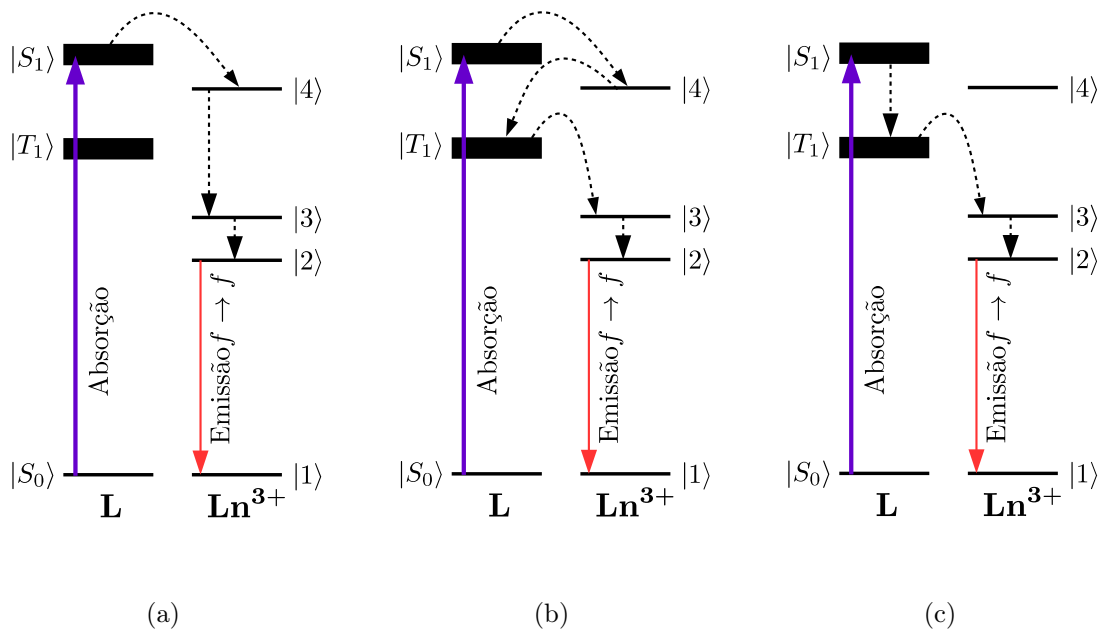


Figura 2.3: Esquemas simplificados para os mecanismos envolvidos na sensibilização da luminescência do íons Ln(III) pelo efeito antena, adaptado de Brito *et al.*^[19]

Contudo, é válido ressaltar que o processo (c) tem sido descrito como o mais efetivo na sensibilização da luminescência.^[1]

Referente às equações de taxas dos processos de transferência de energia entre o ligante (antena) para o centro metálico, estas podem ser derivadas a partir da regra de ouro de Fermi. Assumindo-se a transferência de energia entre os estados inicial e final, $|i\rangle = |\psi\phi'\rangle$ e $|f\rangle = |\psi'\phi\rangle$, respectivamente, bem como a aproximação de Born-Openheimer, as equações de taxa são dadas por:^[1,2,5]

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H | i \rangle|^2 F = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi'\phi | H | \psi\phi' \rangle|^2 F \quad (2.20)$$

em que ψ e ψ' representam os estados inicial e final do íon Ln(III) e ϕ' e ϕ representam os estados inicial e final do ligante, respectivamente. Na **Equação 2.20**, o operador Hamiltoniano pode ser escrito como uma soma entre as interações Coulômbicas direta e de troca, $H = H_d + H_t$.^[6] F é um fator correspondente à sobreposição espectral dos estados doadores e receptores.^[1,2,5,6,51]

A partir das taxas de transferência de energia as regras de seleção para os processo de transferência intramolecular de energia podem ser obtidas, como mostradas na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1: Regras de seleção para os processos de transferência de energia intramolecular em compostos de íons lantanídeos.

Hamiltoniano	Regra
H_d	$J + J' \geq \lambda \geq J - J' $, exceto $J = J' = 0$
H_t	$ J - J' = 0, \pm 1$, exceto $J = J' = 0$

O rendimento quântico de luminescência para um nível emissor pode ser dado por:

$$q = \frac{n_{fe}}{n_{fa}} = \frac{\eta_e \sum_i A_{ei}}{\eta_a B_a} \quad (2.21)$$

em que n_{fe} é o número de fótons emitidos e n_{fa} é o número de fótons absorvidos pelo ligante, A_{ei} é a taxa de transição radiativa a partir do nível emissor com uma povoamento η_e para um nível i e B_a é a taxa total de absorção do nível do ligante, com um povoamento η_a .

A literatura destaca que o rendimento quântico da luminescência dos compostos de íons Ln(III) está diretamente relacionado à eficácia dos mecanismos de supressão que atuam nos seus compostos, sendo possível citar como mecanismos supressores os processos de relaxação multifônon, retro-transferência e estados de transferência de carga.^[2,5,6] Neste trabalho, será dada ênfase ao processo de supressão da luminescência via estados de transferência de carga, usando as bases teóricas estabelecidas por Faustino e colaboradores.^[5,6,8]

2.3.3 Transferência de carga em compostos de Ln(III)

As transições TC recebem esse nome devido ao processo que as geram, ocorrendo a formação de diferentes distribuições de elétrons sobre os átomos do centro metálico e dos ligantes, nos estados fundamental e excitado, o que corresponde, à transferência de densidade eletrônica do ligante para o centro metálico ou vice-versa.^[52]

Podem-se considerar dois casos distintos para esta redistribuição de elétrons:

- (a) Quando ocorre a redistribuição dos elétrons centrados em orbitais moleculares com alto caráter dos orbitais do íon metálico para orbitais moleculares com alto caráter dos orbitais dos ligantes, o estado TC é dito ser um estado de *Transferência de Carga Metal-Ligante* (TCML);

- (b) No caso inverso, em que a redistribuição da densidade eletrônica ocorre a partir de orbitais moleculares com alto caráter dos orbitais dos ligantes para orbitais moleculares com alto caráter dos orbitais do centro metálico, tem-se a formação de um estado de *Transferência de Carga Ligante-Metal* (TCLM);

Os espectros de compostos de coordenação podem, dessa forma, serem classificados com relação às bandas devidas ao campo ligante (transições intraconfiguracionais) e as de transferência de carga (TCML e TCLM) sendo as transições atribuídas aos estados TCLM as mais comuns.^[52] A **Figura 2.4** ilustra as referidas transições de transferência de carga.^[53]

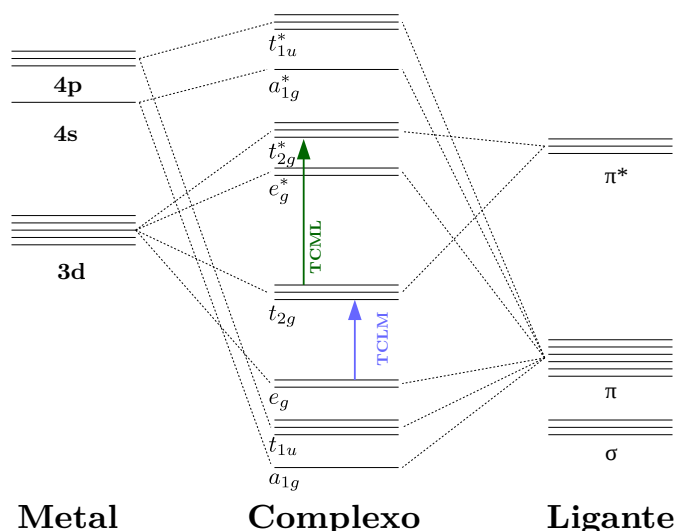


Figura 2.4: Diagrama de orbitais moleculares típico para um complexo octaédrico da primeira série de transição que apresenta estados de transferência de carga.

Em compostos de íons Ln(III) estas bandas foram observadas pela primeira vez no espectro de absorção por C. K. Jørgensen.^[54] Desde então, muito se tem investigado sobre o papel destes estados nas características espectroscópicas dos compostos contendo íons Ln(III) e estritamente falando, devido à sua influência na supressão da luminescência dos compostos moleculares desses íons.^[5]

As bandas atribuídas aos estados TCLM são observadas em regiões de baixas energias para o caso em que os ligantes apresentem alto caráter redutor e o íon Ln(III) apresente baixo potencial de redução.^[5,55,56] Dentre os íons lantanídeos trivalentes, os

menores potenciais de redução são encontrados para os íons Eu(III), Yb(III) e Sm(III): [Eu(III)/Eu(II)=-0,35 V], [Yb(III)/Yb(II)=-1,10 V] e [Sm(III)/Sm(II)= -1,50 V].^[56-58]

No caso dos compostos de Eu(III) a presença de um estado TCLM afeta significativamente as propriedades fotofísicas, nestes compostos as bandas devidas à absorção destes estados surgem na região espectral do ultravioleta e apresentam intensidade superior à das transições intraconfiguracionais-4f, uma vez que as transições TCLM são permitidas pela regra de Laporte.^[3]

Como dito anteriormente, a energia do estado TCLM depende do caráter redutor do ligante, para complexos do íon Eu(III) a energia do estado TCLM obedece à seguinte tendência: fluoretos > óxidos > nitretos > cloretos > brometos > iodetos > sulfetos > selenetos > fosforetos > arsenietos > teluretos > antimoneto.^[3] Entretanto, Barnes e Day^[9] observaram que em complexos do íon Eu(III) com o ânion pseudo-haleta NCS^- a absorção devida ao estado de TCLM ocorre em baixas energias, o estado TCLM também foi observado para complexos de isotiocianatos de Eu(III) com os ligantes neutros 2,2'-bipiridina (bipy) e a 1,10-fenantrolina (phen).^[37]

Muitos trabalhos reportam a fraca luminescência de compostos contendo o íon Eu(III) e atribuem esse fato à supressão da luminescência mediada por estados TCLM.^[7,56,59,60]

A baixa intensidade de luminescência nos compostos de fórmulas [Eu(Ph₂NCS₂)₃phen], [Eu(Et₂NCS₂)₃bpy] e [Eu(Et₂NCS₂)₃phen] foi atribuída à presença de estados TCLM de baixa energia.^[61] Nestes compostos, os autores observaram grande dependência dos tempos de vida do estado emissor ⁵D₀ com a temperatura, estes valores passaram de 224±10 μs na medida em 77 K, para 90±15 μs em 300 K para o composto [Eu(Et₂NCS₂)₃phen].

Zolin *et al.*^[62] estudaram o sistema Na₃Ln(cinch)₃ · 10 H₂O onde Ln= Eu(III) e Tb(III) e cinch = ânion do ácido cincomérico ou ácido 3,4-piridinodicarboxílico e indicaram uma banda larga no espectro de excitação do complexo de Eu(III), obtido em 77 K, ao povoamento do nível emissor a partir da excitação de um estado TCLM. Essa atribuição foi justificada pelo surgimento da banda apenas no espectro do composto de Eu(III), não sendo observada no espectro de excitação do seu análogo de Tb(III). Outro estudo realizado pelo mesmo grupo relata que o aumento da força da ligação Ln-O em complexos contendo fenilacetatos e phen leva ao abaixamento da energia do estado TCLM, para o caso dos compostos de Eu(III) com fenilacetatos.^[60]

Recentemente, Tsaryuk *et al.*^[63] estudaram a supressão da luminescência mediada

por estados TCLM em aminobenzoatos que continham o grupo $-NH_2$ nas posições *orto*, *meta* e *para*. Os complexos de fórmula geral $[Ln((x-NH_2)Bz)_3(H_2O)_y]$ com $Ln = Eu(III)$ e $Tb(III)$ e $Bz =$ ânion aminobenzoato, tiveram suas propriedades espectroscópicas estudadas, sendo observada forte dependência do estado TCLM com a posição do grupo amino nos complexos de $Eu(III)$.^[63]

Nosso grupo investigou recentemente compostos de fórmulas gerais $[Ln(2-R-Bz)_3phen]$ e $[Ln(4-R-Bz)_3phen]$, sendo $Ln = Eu(III)$, $Gd(III)$ e $Tb(III)$; $R = -NH_2$, $-NH(CO)CH_3$, $-OH$, $-O(CO)CH_3$, $-O(C_4H_9)$.^[64] Estes compostos foram investigados quanto ao papel exercido pelos substituintes do anel aromático na posição da banda TCLM. Foi observado que a remoção do anel aromático do plano de conjugação com o grupo carboxilato, levou a uma redução da capacidade elétron doadora dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato, elevando a energia do estado TCLM nos complexos do íon $Eu(III)$ que apresentavam um substituinte volumoso.^[64]

Räsänen *et al.*^[65] estudaram o papel de dois grupos diferentes de ligantes, que apresentavam a estrutura básica do 4,4,4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3-diona. Os compostos em que o grupo amino substituinte do anel poderia rotacionar livremente, FRAG (Free Amine Rotating Group) e os FRAG. Tomando como base as previsões teóricas da referência,^[6] os autores concluíram que nos complexos FRAG, a transferência de energia a partir dos ligantes para uma estado TCLM de baixa energia deva levar à supressão térmica observada na série dos seus compostos de $Eu(III)$. É importante destacar que, assim como nos outros trabalhos descritos na literatura que se basearam no mesmo modelo teórico para explicar o processo de fotoluminescência, nenhuma evidência experimental direta do mecanismo de supressão da luminescência baseado na transferência de energia $|T_1\rangle \rightarrow$ TCLM foi apresentada.

Recentemente, Kasprzycka *et al.*^[66] obtiveram compostos de fórmula $Na[Ln(PMSP)_4]$ onde $Ln = Eu(III)$, $Tb(III)$ e $Gd(III)$ e PMSP é o ânion do ácido N-(difenilfosforil)-4-metilbenzenosulfonamida. O complexo com o íon $Eu(III)$ teve sua estrutura cristalográfica determinada, o poliedro de coordenação foi descrito como de prisma trigonal bi-encapuzado.^[66] Os autores observaram que o povoamento dos estados excitados do centro metálico, mediante excitação no ligante era ineficiente em temperatura ambiente sendo um possível caminho de excitação em 77 K, os autores atribuíram este resultado à transferência de energia entre os estados excitados do ligante para um estado TCLM e

pela retrotransferência de energia a partir do nível 5L_6 do Eu(III) para o estado tripleto do ligante.

Pasatoiu *et al.*^[67] sintetizaram compostos do tipo $[Zn(H_2O)(valpn)Ln(NO_3)_3]$, com Ln= Eu(III), Gd(III) e La(III) e valpn é *o*-vanillina,1,3-diaminopropano, os complexos cristalizam no grupo espacial monoclinico $P2_1/c$. Os autores utilizaram os resultados do modelo desenvolvido na referência^[6] para proporem uma rota de sensibilização da luminescência no composto de Eu(III) em 80K que que foi descrita como $TCLM \rightarrow ^3\pi\pi^* \rightarrow ^5D_0$.^[67]

Miranda *et al.*^[56] estudaram os sistemas dimérico e monomérico de fórmulas $Ln_2(dpm)_6$ e $Ln(dpm)_2(NO_3)(tppo)_2$, respectivamente, onde Ln= Eu(III) e Tb(III), dpm= dipivaloilmetano e tppo= trifenilfosfinóxido. Os autores observaram que no dímero de Eu(III) o estado TCLM apresenta menor energia que no monômero, sendo este último altamente luminescente. No monômero, a alta energia do estado TCLM atua como um canal de despovoamento de estados excitados de alta energia do ligante e também de níveis excitados de alta energia (níveis acima do 5D_3) do íon Eu(III). Por outro lado, no monômero o nível emissor 5D_0 não sofre despovoamento via estado TCLM, como ocorre no monômero.^[56]

Um tratamento relativo à energia de ativação envolvida na transferência de energia a partir do nível 5D_0 do íon Eu(III) para o estado TCLM foi dado por Berry *et al.*,^[7] entretanto, como será mostrado mais adiante, o modelo proposto em 2005 por Faustino *et al.*^[6] indica que o mecanismo de supressão via transferência de energia para um estado TCLM, envolve o despovoamento de ambos os estados excitados do ligante e os níveis excitados do centro metálico e que o processo dominante para a desativação dependerá fundamentalmente da posição energética do estado TCLM em relação a estes estados.

O tratamento teórico supracitado se mostrou efetivo em modelar o comportamento experimental do rendimento quântico do composto $Eu(dpm)_3$. A abordagem proposta não apenas modela quantitativamente a transferência de energia envolvendo estados TCLM como, também, explicita a influência da temperatura na eficiência destes estados como supressores da luminescência.^[1,5,6] Para a construção do modelo os autores consideraram três casos:

- (i) Transferência de energia íon Ln(III) \rightarrow TCLM;
- (ii) Transferência de energia Ligante \rightarrow TCLM;
- (iii) Ambos os casos (i) e (ii) são considerados, e as expressões para as taxas de transfe-

rência de energia são avaliadas simultaneamente;

A abordagem do problema foi realizada considerando estados determinantis e interações coulômbicas de dois corpos.^[6] O esquema adotado na construção do modelo é mostrado na **Figura 2.5**.

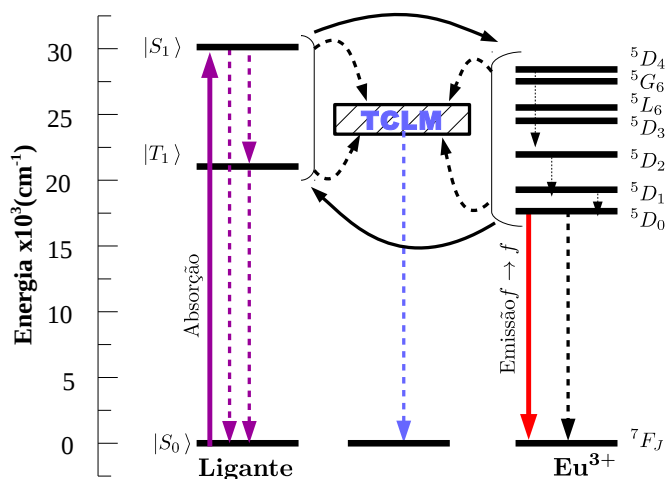


Figura 2.5: Diagrama de níveis de energia para um composto de Eu(III), em que o estado TCLM apresenta baixa energia, usado na descrição de Faustino *et al.*^[5]

A partir destas considerações e da elaboração da representação adequada para o problema, foram obtidas as regras de seleção e as equações de taxa para os processos.^[5]

Os resultados obtidos a partir destes desenvolvimentos são bastante concisos em mostrar que o rendimento quântico de luminescência de um complexo genérico do íon Eu(III) é fortemente dependente da posição energética do estado TCLM, como pode ser visto na **Figura 2.6**.

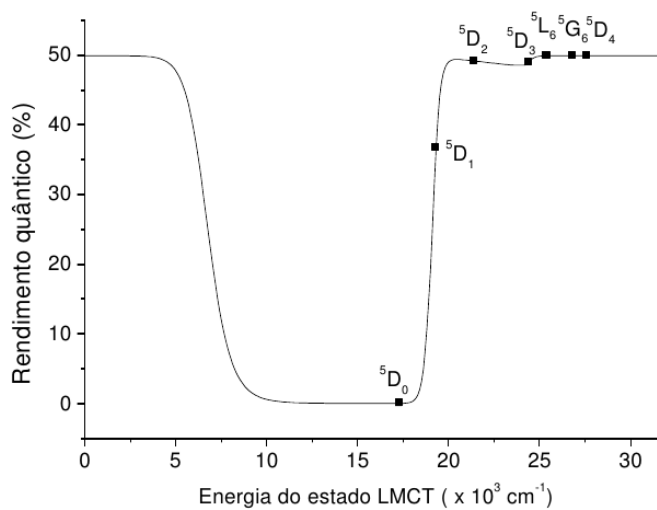


Figura 2.6: Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga para o Caso (i).^[5]

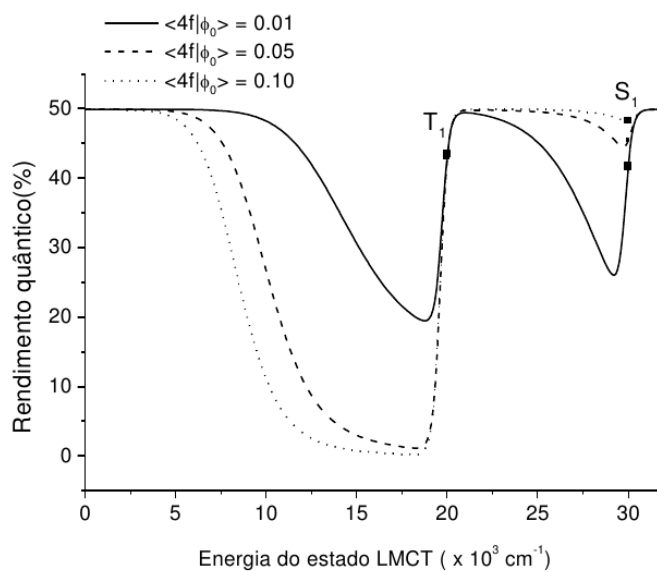


Figura 2.7: Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga para o Caso (ii).^[5]

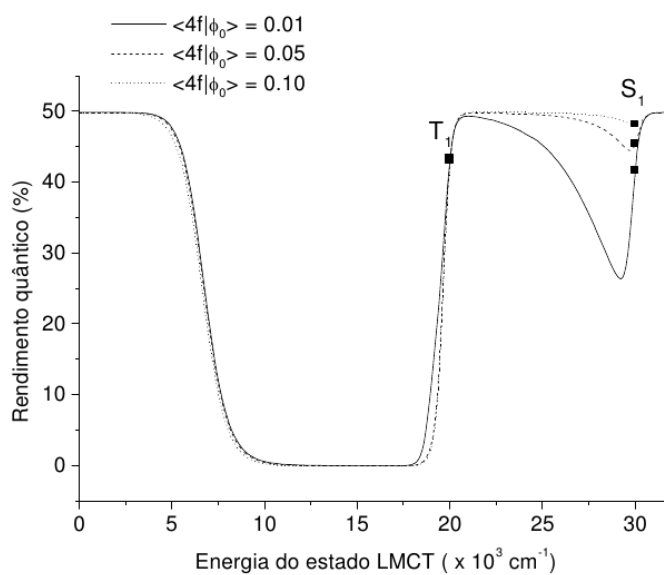


Figura 2.8: Rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga para o Caso (iii), em que tanto o ligante quanto o próprio centro metálico transferem energia para o estado TCLM. [5]

Observa-se que, dependendo do “*gap*” de energia entre os estados TCLM e $|T_1\rangle$, a supressão é tão efetiva que o rendimento quântico do composto é nula. Os fatos discutidos acima no que se refere à supressão da fotoluminescência em complexos de íons lantanídeos, em particular o Eu(III), como uma função da posição energética dos estados TCLM podem ser ilustrados na **Figura 2.9**.

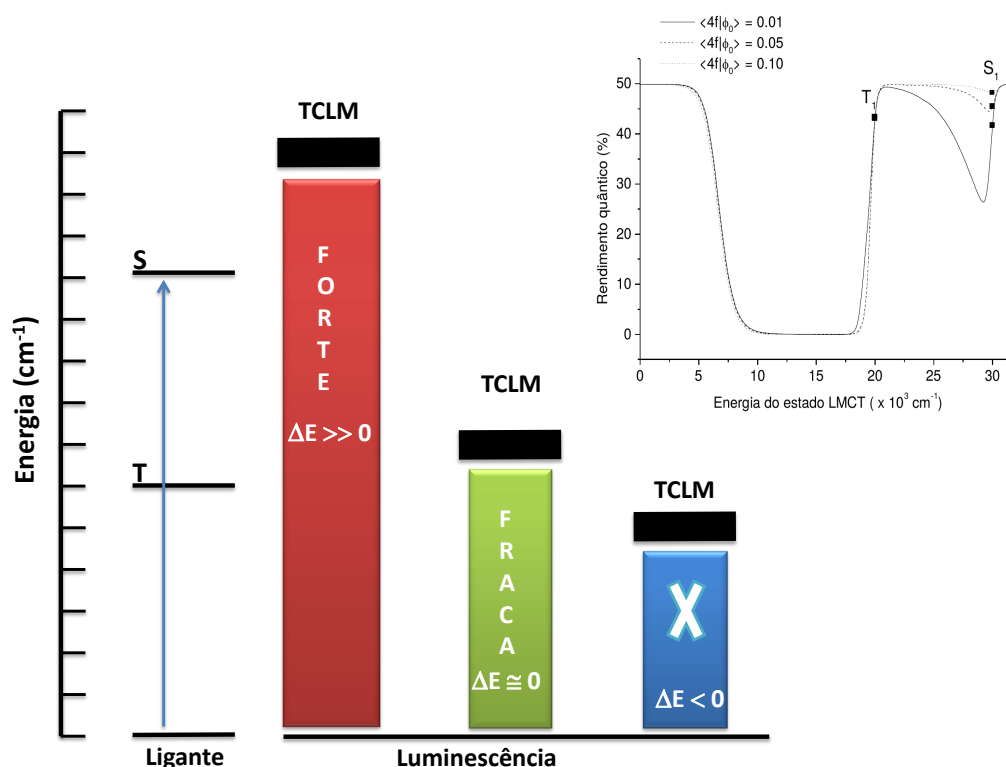


Figura 2.9: Dependência da intensidade da luminescência com o gap de energia $|T_1\rangle$ -TCLM

2.4 Compostos luminescentes de íons Ln(III)

2.4.1 1,10-Fenantrolina e amidas como ligantes

O uso da 1,10-fenantrolina como ligante neutro em compostos de metais de transição e de lantanídeos é muito comum na literatura, principalmente pela grande facilidade desta em se ligar à estes centros metálicos.^[68] Em compostos de íons Ln(III) a phen coordenada pode atuar como uma antena eficiente para a sensibilização do centro metálico. Além disso, sua coordenação ao íon Ln(III) reduz a supressão da luminescência via relaxação multifônon, pois a coordenação de moléculas que apresentam fônons de alta frequência, como a água, é dificultada.^[69,70]

No que se refere às suas características estruturais, a phen apresenta uma estrutura planar rígida, formada pelo conjunto heteroaromático deficiente em elétrons, que mantém os átomos de nitrogênio posicionados estrategicamente. Este posicionamento leva a uma

interação muito favorável durante a formação de quelatos com centros metálicos.^[68]

As amidas compõem um dos mais importantes e frequentes grupos funcionais encontrados em compostos naturais e sintéticos, estando presentes no esqueleto de drogas importantes e também de proteínas.^[71–73]

Trabalhos em que amidas são utilizadas na obtenção de complexos de íons lantanídeos são comuns na literatura.^[74–78] Teotonio *et al.*^[74] relataram a síntese de complexos de Eu(III) com os ligantes neutros acetanilida (ANL) e pirazinamida (PZA) utilizando o β -dicetonato 2-tenoiltrifluoroacetato (TTA). Os compostos formados apresentaram fórmulas $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{ANL})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PZA}]$, o complexo contendo ANL mostrou uma alta eficiência quântica em relação ao complexo com o ligante PZA e ao complexo hidratado, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Os derivados da 2-aminopiridina (2ap) e da 2-aminopirimidina (2apm) são também muito utilizadas como ligantes em compostos de coordenação, sendo elas utilizadas na obtenção de complexos para o estudo da conformação de polipeptídeos e proteínas, e alguns de seus complexos metálicos foram investigados quanto a sua interação com sistemas biológicos.^[79]

Compostos de Eu(III) do tipo $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)(x\text{-mpa})](\text{ClO}_4)_2$ onde $x\text{-mpa} = \text{N}-(x\text{-metil-2-piridil})\text{acetamida}$ e $x = 3, 4$ e 6 , foram estudados por Tetotonio *et al.*^[76] Estes complexos apresentaram baixa eficiência quântica de luminescência à temperatura ambiente, sendo esta da ordem de 10%, para $x = 3$ e 4 e apenas 5% para $x = 6$.

Rajasekar e Soundararajan^[80,81] sintetizaram complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_3]$, com $\text{Ln} = \text{La}(\text{III})\text{--Yb}(\text{III})$ e $\text{Y}(\text{III})$ e $\text{L} = \text{N}-(4\text{-metil-2-piridil})\text{-acetamida}$, $\text{N}-(2\text{-piridil})\text{benzamida}$; Os autores concluíram, a partir dos dados espectroscópicos e de RMN de ^{13}C que estes ligantes se coordenam-se ao centro metálico de forma bidentada, através dos átomos de oxigênio carbonílico e do nitrogênio do heterociclo.

Airoldi *et al.* também investigaram compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Ln}(\text{L})_2](\text{ClO}_3)_3$, com $\text{Ln} = \text{La}(\text{III}), \text{Pr}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III}), \text{Eu}(\text{III})$ e $\text{Ho}(\text{III})$ e $\text{L} = \text{N}-(2\text{-piridil})\text{acetamida}$, os autores relatam a luminescência intensa observada para o complexo com Eu(III).^[82] Zafropoulos *et al.*^[77] reportaram a síntese de vários sistemas de complexos de Ln(III) com derivados da 2ap, os complexos isotiocianatos sintetizados são do tipo $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})]$ onde $\text{Ln} = \text{La}(\text{III})\text{--Eu}(\text{III})$ e $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NCS})_3]$ para $\text{Ln} = \text{Gd}(\text{III})\text{--Yb}(\text{III})$, também foram sintetizados percloratos do tipo $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$ sendo $\text{Ln} = \text{La}(\text{III})\text{--Gd}(\text{III})$ e

$[\text{Ln}(\text{L})_3](\text{ClO}_4)_3$ com $\text{Ln} = \text{Tb}(\text{III})\text{--Yb}(\text{III})$, os nitratos de lantanídeos sintetizados são da forma $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ com $\text{Ln} = \text{La}(\text{III})\text{--Yb}(\text{III})$ e $[\text{Ln}(\text{L})(\text{NO}_3)_3]$ com $\text{Ln} = \text{La}(\text{III})$, $\text{Pr}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$ e $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{L} = \text{N}-(2\text{-piridil})\text{piridina-2}'\text{-carboxamida}$.

Recentemente, foram sintetizados por nosso grupo compostos de $\text{Eu}(\text{III})$ derivados de tetrakis β -dicetonato pela substituição de um β -dicetonato por um dos ligantes neutros derivados da 2ap, $\text{N}-(2\text{-piridil})\text{acetamida}$ e $\text{N}-(2\text{-piridil})\text{trifluoroacetamida}$. Os compostos apresentam fórmulas $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{nac2apa})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{ntf2apa})_2]$. Estes complexos mostraram um aumento significativo da eficiência quântica quando comparados com seus respectivos complexos tetrakis β -dicetonato.^[83]

Uma característica apontada nestes trabalhos é a coordenação bidentada ao centro metálico pelos derivados acetilados, trifluoroacetilados e benzoilados da 2ap,^[76,77,80–83] mesmo que o rotâmero mais estável seja aquele em que o oxigênio se encontra *trans* ao nitrogênio piridínico, a coordenação via ambos os átomos, oxigênio e nitrogênio, é mais favorável. Dessa forma é razoável sugerir que os compostos análogos, derivados da 2apm sejam também bons ligantes para a obtenção de complexos de íons $\text{Ln}(\text{III})$. Ademais, a presença dos grupos cromóforos piridil e carbonila nestes compostos, conferem a estes compostos altos coeficientes de extinção tornando-os os potenciais antenas para a sensibilização da luminescência de íons $\text{Ln}(\text{III})$.

2.4.2 Compostos de íons $\text{Ln}(\text{III})$ com ânions isotiocianatos NCS^-

Compostos de íons lantanídeos trivalentes com ânions NCS^- já foram bastante descritos na literatura, sendo as primeiras pesquisas realizadas com esses compostos apresentadas à comunidade na década de 1960.^[84–86] Nos complexos de íons $\text{Ln}(\text{III})$ com o ânion NCS^- , ligantes auxiliares neutros, contendo átomos de nitrogênio doadores (ligantes N-doadores) ou oxigênio doadores (ligantes O-doadores), como por exemplo derivados da fenantrolina,^[85] macrocíclicos,^[87–89] amidas cíclicas,^[77] derivados da bipyridina,^[84] fosfinóxidos^[90] e moléculas do solvente completam a esfera de coordenação do íon.

A primeira descrição da síntese de complexos de lantanídeos contendo o pseudo-haleta NCS^- foi dada na década de 1960 por Hart e Laming.^[84,85] Nestes trabalhos foram apresentados complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{bipy})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$ e $\text{bipy} = 2,2'$ -bipyridina), entretanto toda a informação apresentada a respeito dos complexos é advinda unicamente das análises composicionais realizadas pelos autores e dados de es-

pectroscopia vibracional na região do IV.^[84,85]

Cotton *et al.* descreveram a síntese e a estrutura dos compostos neutros do tipo $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NCS})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III})$) para os complexos onde $\text{L} = 2,2':6',2''\text{-terpiridina}$ (terpy)^[91] e $\text{Ln} = \text{Pr}(\text{III})$ no complexo com $\text{L} = \text{bipy}$ ^[92], os compostos de $\text{Nd}(\text{III})$ e de $\text{Pr}(\text{III})$ com terpy são isoestruturais e cristalizam em uma estrutura triclínica do grupo espacial $P\bar{1}$. Estes complexos são monoméricos e apresentam duas moléculas independentes, entretanto estruturalmente similares.^[91] O complexo contendo o ligante bipy também cristaliza em uma estrutura triclínica do grupo espacial $P\bar{1}$.^[92] Durante a síntese do complexo de $\text{Nd}(\text{III})$ com a terpy forma-se um outro complexo, este apresenta uma fórmula $[\text{Nd}(\text{terpy})_2(\text{NCS})_3] \cdot 2 \text{EtOH}$ e cristaliza em uma estrutura monoclínica do grupo espacial $P2_1/n$. A principal diferença, a nível molecular, entre estas duas espécies de complexos de $\text{Nd}(\text{III})$ com a terpy, é a presença de duas moléculas de etanol na estrutura do $[\text{Nd}(\text{terpy})_2(\text{NCS})_3] \cdot 2 \text{EtOH}$, novamente o número de coordenação é 9. Os complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{EtOH}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ e phen = 1,10-fenantrolina) são isomorfos e isoestruturais, cristalizando numa estrutura triclínica do grupo espacial $P\bar{1}$ apresentando uma molécula de etanol na estrutura, nestes compostos o centro metálico apresenta número de coordenação igual a 9.^[91]

Zafirooulos *et al.* sintetizaram compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})]$, com $\text{Ln} = \text{La}(\text{III}), \text{Ce}(\text{III}), \text{Pr}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III}), \text{Sm}(\text{III})$ e $\text{Eu}(\text{III})$, e do tipo $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NCS})_3]$, $\text{Ln} = \text{Gd}(\text{III})\text{--}\text{Yb}(\text{III})$, $\text{L} = \text{N-(2-piridil)piridina-2'-carboxamida}$, a partir da análise de luminescência para os compostos de $\text{Eu}(\text{III})$, os autores atribuíram uma simetria C_{2v} ao poliedro de coordenação destes compostos, correspondendo à uma estrutura de prisma trigonal bicapado, com número de coordenação igual a 8.^[77]

Além de complexos neutros, íons complexos tiocianolantanoidatos(III) também são objetos de pesquisa, sendo estas espécies encontradas também em líquidos iônicos,^[93] ânions do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{Ln}(\text{NCS})_7]^{4-}$, $[\text{Ln}(\text{NCS})_7(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$, $[\text{Ln}(\text{NCS})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})]^{3-}$ e $[\text{Ln}(\text{NCS})_8]^{5-}$ já são conhecidos e têm suas estruturas já bem definidas.^[91] Burmeister *et al.*^[94] descreveram a síntese de compostos do tipo $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ln}(\text{NCS})_6]$, com $\text{Ln} = \text{Pr}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III}), \text{Sm}(\text{III}), \text{Eu}(\text{III})\text{--}\text{Er}(\text{III})$. Mais recentemente, Savard e Leznoff^[86] descreveram, em minúsculas, a síntese de vários sais metálicos de isotiocianato com cátions de alguns metais de transição e também com os cátions metálicos $\text{Eu}(\text{III}), \text{Gd}(\text{III})$ e $\text{Dy}(\text{III})$, por uma variação do método sintético adotado por Burmeister e colaboradores.^[94]

Estes compostos foram estruturalmente caracterizados por difração de Raios-X de monocristal e suas propriedades de espalhamento da luz por técnicas de reflectância na região UV-Vis. Os compostos dos três lantanídeos apresentaram estrutura $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ln}(\text{NCS})_6]$. Com relação aos compostos hexaisotiocianolantanoidatos(III) um dos fatores que chama a atenção está relacionado às características estruturais dos mesmos. Estes compostos apresentam um arranjo aproximadamente octaédrico dos ligantes isotiocianatos em volta dos íon Ln(III).^[86] O desvio a partir de uma simetria local O_h permite, entretanto, que as transições intraconfiguracionais f-f sejam observadas nos espectros eletrônicos destes compostos.^[95-97]

Tetraquatetrakis Ln(III) do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^-$, com Ln=Nd(III) e Eu(III), foram sintetizados por Lazarev *at al.*^[98] Esta estrutura foi determinada como a unidade básica estrutural de complexos do tipo $\text{K}_4[\text{Ln}(\text{NCS})_7(\text{H}_2\text{O})_n]$, com n=4 ou 6 para os compostos com Nd(III) e Eu(III), respectivamente. A estrutura do composto $\text{K}_4[\text{Nd}(\text{NCS})_7(\text{H}_2\text{O})_4]$ pertence ao grupo espacial B2/P, enquanto que o complexo $\text{K}_4[\text{Eu}(\text{NCS})_7(\text{H}_2\text{O})_6]$ pertence ao grupo espacial B2/b. Esta estrutura aniônica também foi encontrada por Ouchi, que obteve complexos de Nd(III) e Eu(III) do tipo $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, os quais tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-X de monocristal.^[99] Ambos os complexos obtidos pelo autor possuem número de coordenação 8, num poliedro de coordenação do tipo anti-prisma quadrática.

CAPÍTULO 3

Procedimentos Experimentais

3.1 Reagentes Utilizados

As substâncias utilizadas no presente trabalho estão listadas na **Tabela 3.1**, todas foram utilizadas sem purificação prévia.

Tabela 3.1: Substâncias utilizadas e procedência.

Substância	Procedência
Etanol	Tedia [®]
Diclorometano	Sigma-Aldrich [®]
Clorofórmio	Tedia [®]
Acetato de Etila	Alfa Aesar [®]
Cloreto de Benzoíla	Janssen Chimica [®]
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	Vetec [®]
Anidrido Acético	Tedia Spectrum [®]
1,10-fenantrolina	Aldrich [®] , Vetec [®]
2-aminopiridina	Sigma [®]
2-aminopirimidina	Merck [®]
Tiocianato de Potássio	Vetec [®]
Trietilamina	
Et ₄ NI	Merck [®]
Piridina	Dinâmica [®]
NH ₄ OH	Vetec [®]
NaOH	Synth [®]
EDTA	Vetec [®]
Alaranjado de xilenol	Acros Organics [®]
HNO ₃	Vetec [®]
HCl	Tedia [®]
H ₂ SO ₄	Synth [®]
Na ₂ CO ₃	Quimex [®]
Na ₂ SO ₄	Vetec [®]
Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Tb ₄ O ₇	Aldrich [®]

3.2 Síntese dos Compostos

Aqui serão descritos os procedimentos adotados durante a obtenção dos ligantes, sais de lantanídeos e complexos cujas propriedades fotofísicas serão posteriormente investigadas.

3.2.1 Síntese dos sais de Ln(III)

3.2.1.1 Síntese dos nitratos e cloretos de Eu(III) e Gd(III)

Os nitratos foram sintetizados a partir dos respectivos óxidos de lantanídeos (Eu_2O_3 , Gd_2O_3). No procedimento geral, 1,5 g do óxido de lantanídeo foi transferido para um béquer ao qual adicionaram-se cerca de 5 mL de água deionizada. A mistura foi aquecida à 100°C enquanto adicionava-se, aos poucos e por gotejamento, HNO_3 concentrado (para o preparo dos respectivos nitratos) ou HCl concentrado (para o preparo dos respectivos cloretos) mantendo a mistura sob agitação. A adição de ácido continuou até que praticamente todo o óxido fosse dissolvido e a solução apresentasse um aspecto levemente turvo. O pH da solução foi ajustado para ~ 5 com pequenas adições do óxido de Ln(III). Após o ajuste do pH, a solução foi filtrada e teve toda a água evaporada. Adicionaram-se, então, 50 mL de etanol ao béquer. Novamente todo o líquido foi evaporado e adicionaram-se mais 50 mL de etanol. Na segunda adição de etanol, o volume da solução foi reduzido para 20%. Então, a solução etanólica foi resfriada até temperatura ambiente e transferida para um balão volumétrico de 50 mL. Por fim, o volume da solução foi completado com etanol. A concentração de Ln(III) das soluções foi determinada por titulação complexométrica (ver **Subseção 3.3.2**).

3.2.1.2 Síntese dos nitratos e cloretos de Tb(III)

As soluções etanólicas de TbCl_3 e $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ foram preparadas a partir do Tb_4O_7 . No processo, 1,5 g do óxido foi transferido para um béquer ao qual adicionaram-se cerca de 5 mL de água deionizada, HNO_3 concentrado (para a preparação do $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$) ou HCl concentrado (para a preparação do TbCl_3), foi adicionado por gotejamento, enquanto simultaneamente adicionavam-se algumas gotas H_2O_2 concentrado para reduzir o Tb^{4+} a Tb^{3+} . Durante esta etapa foi observada a mudança de coloração da solução, do castanho para o branco, indicando o consumo do Tb^{4+} . A adição de ácido continuou até que a

solução adquirisse um aspecto levemente turvo. O pH da solução foi ajustado para 5, com pequenas adições de Tb_4O_7 . Após o ajuste do pH a solução foi filtrada e teve toda a água evaporada. Em seguida, foram adicionados 50 mL de etanol ao béquer. Mais uma vez, todo o solvente foi evaporado e mais 50 mL de etanol foram adicionados. Nesta etapa, o volume foi reduzido em 80% e a solução foi resfriada em temperatura ambiente. Em seguida a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e teve seu volume completado com etanol. A concentração de Tb(III) das soluções foi determinada por titulação complexométrica (ver **Subseção 3.3.2**).

3.2.2 Síntese dos Ligantes

3.2.2.1 Síntese do ligante N-acetil-2-aminopiridina

A N-acetil-2-aminopiridina (nac2apa) foi sintetizada seguindo uma variação do procedimento descrito por Nonoyama *et al.*,^[100] como mostrado na **Figura 3.1**. Para tanto, dissolveu-se 5 g de 2-aminopiridina em 15 mL de anidrido acético, um pequeno volume de H_2SO_4 concentrado foi utilizado como catalizador (cerca de 30-40 μ L). A solução foi mantida em refluxo durante 1 hora. O término da reação foi acompanhado por cromatografia de camada delgada, usando-se como eluente uma mistura 1:1 de Hexano:Acetato de Etila. À solução resultante adicionaram-se 25 mL de água destilada e em seguida, com NH_4OH ajustou-se o pH para ~ 9 , o volume do sistema foi reduzido por evaporação em pressão reduzida.

O produto foi extraído por extração líquido-líquido, com 150 mL de clorofórmio. A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro, filtrada, e o solvente foi retirado por evaporação em pressão reduzida. Finalmente, produto foi recristalizado à temperatura de $\sim -4^\circ C$ em uma mistura de clorofórmio/hexano. **nac2apa**: p.f 59-64 $^\circ C$ (lit 60-62 $^\circ C$ ^[100]); **GC-MS** m/z 136(M^+ , 20), 94(100), 78(11), 67(95), 43(63), 40(12); **IV** (KBr)3184, 1691, 1535, 1600, 1580, 1467, 1440, 625, 412.

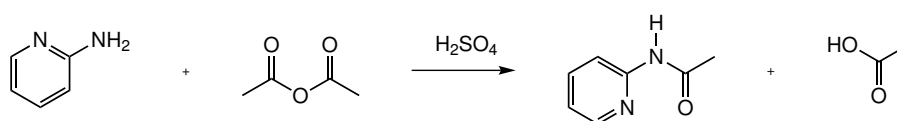


Figura 3.1: Esquema de reação para a síntese da N-acetil-2-aminopiridina.

3.2.2.2 Síntese da N-benzoil-2-aminopiridina

Inicialmente, 2 g (0,0212 mol) de 2-aminopiridina foram dissolvidos em 30 mL de clorofórmio em um balão de fundo redondo de 100 mL. O sistema foi mantido sob agitação em um banho de gelo. Em seguida, foram adicionados lentamente 1,5 mL (0,0106 mol) de cloreto de benzoíla. O sistema foi mantido nas mesmas condições de agitação e temperatura por 30 minutos. O término da reação foi evidenciado por cromatografia de camada delgada, utilizando-se como eluente uma mistura 1:1 de hexano:acetato de etila. Posteriormente, 100 mL de uma solução diluída de Na_2CO_3 foram adicionados ao sistema, separando-se o produto via extração líquido/líquido. A fase orgânica foi tratada com Na_2SO_4 , filtrada e seca sob pressão reduzida, utilizando-se um evaporador rotativo, para obter-se o produto na forma de um sólido amarelo pálido. Finalmente, o sólido resultante foi recristalizado em uma mistura hexano/etanol a quente, obtendo-se cristais em forma de agulhas de N-benzoil-2-aminopiridina (nbz2apa) (864 mg, 41%). **nbz2apa: p.f** 79–80°C (lit 81–83°C^[101]); **GC-MS** m/z 198(M^+ , 5), 169(44), 105(73), 77(100), 66(5), 51(45); **IV** (KBr) 3166, 1673, 1530, 1598, 1578, 1435, 774, 626, 407.

3.2.2.3 Síntese da N-benzoil-2-aminopirimidina

Uma massa de 5 g de 2-aminopirimidina (0,03161 mol), foi dissolvida em 40 mL de uma solução 10% (m/v) de NaOH, em um balão de fundo redondo de 250 mL. A solução foi refluxada, sob agitação, e então 4,4 g de cloreto de benzoíla (3,70 mL correspondente a 0,03160 mol) foi adicionado lentamente ao sistema. A reação ocorreu rapidamente, sendo observada a mudança de coloração do sistema, passando do incolor para o amarelo. O fim da reação foi acompanhado por cromatografia de camada delgada, usando-se uma mistura 1:1 de hexano:acetato de etila, como eluente. Após 30 minutos, o sistema foi posto para esfriar em temperatura ambiente, sendo observada a formação de um sólido amarelo. O sistema foi filtrado sob pressão reduzida, e o sólido foi lavado seis vezes com uma solução 10% de NaOH. O sólido obtido foi recristalizado em uma mistura etanol/hexano, a uma temperatura de $\sim -4^\circ\text{C}$, para resultar em cristais amarelados de N-benzoil-2-aminopirimidina (nbz2apm). **nbz2apm: IV** (KBr) 3194, 1700, 1520, 1600, 1581, 1458, 1446, 661.

3.2.3 Síntese dos complexos

3.2.3.1 Nitratos de Ln(III) com 1,10-fenantrolina

Para a síntese do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, foram adicionados 7,14 mL de uma solução etanólica $0,140 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, lentamente, sob agitação e aquecimento em 50°C , à 8 mL de uma solução etanólica contendo 200 mg de 1,10-fenantrolina (1,00 mmol). A precipitação do complexo ocorre imediatamente. As condições de agitação e aquecimento foram mantidas por 10 minutos. Em seguida o sistema foi deixado repousar em temperatura ambiente e o complexo obtido foi lavado quatro vezes com etanol frio, recolhido e seco sob pressão reduzida. Rendimento $\sim 70\%$. Este procedimento foi adotado para a síntese dos complexos análogos de Tb(III) e Gd(III).

3.2.3.2 Isotiocianatos de Ln(III) com 1,10-fenantrolina

Os complexos com o ânion NCS^- , foram preparados seguindo o procedimento descrito por Hart e Laming, com algumas adaptações.^[84,85] Indicaremos, apenas a síntese do complexo do íon Eu(III) as sínteses dos complexos com os íons Tb(III) e Gd(III) seguiram os mesmos procedimentos experimentais.

No processo, dissolveram-se 123 mg de KSCN em 8 mL etanol (PA), sob agitação em 50°C . Em seguida a solução de KSCN foi adicionada lentamente, sob agitação e aquecimento em 50°C , à 2,73 mL de uma solução $0,1542 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de EuCl_3 , observou-se a formação de um precipitado branco de KCl. A solução resultante foi mantida sob as mesmas condições de agitação e aquecimento por 15 minutos e então foi deixada repousar em temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida, o precipitado de KCl foi removido por filtração simples e a solução de $\text{Eu}(\text{NCS})_3$ resultante foi adicionada lentamente, sob agitação e aquecimento em 50°C , à 8 mL de uma solução etanólica de 250 mg (1,262 mmol) de 1,10-fenantrolina. Neste procedimento, as quantidades utilizadas correspondem à uma razão molar Eu:KSCN:1,10-fenantrolina de 1:3:3. A formação do precipitado se dá imediatamente após a adição da solução de $\text{Eu}(\text{NCS})_3$. O sistema foi mantido sob as mesmas condições de aquecimento e agitação por 30 minutos. Em seguida o sistema foi resfriado por 20 minutos em temperatura ambiente. O precipitado formado foi lavado quatro vezes com etanol frio, recolhido e seco sob pressão reduzida. Rendimento $\sim 60\%$.

3.2.3.3 Isotiocianatos de Ln(III) com os ligantes neutros derivados da 2-aminopiridina e da 2-aminopirimidina

Na síntese dos complexos com os ligantes nac2apa, nbz2apa e nbz2apm adotou-se o procedimento descrito por Zafiropoulos *et al.*^[77] A descrição sintética que será mostrada para os complexos do íon Eu(III) com o ligante nbz2apm pode ser estendida para a obtenção de todos os outros complexos com os ligantes amidas.

No procedimento, 220 mg (2,260 mmol) de KSCN foi dissolvido em 8 mL de etanol (PA) sob aquecimento em 50°C. Em seguida, a solução de KSCN foi adicionada lentamente, sob agitação e aquecimento em 50°C, à 4,9 mL de uma solução 0,1542 mol · L⁻¹ de EuCl₃ (0,76 mmol de EuCl₃). Durante a adição da solução de KSCN observou-se que a solução adquiriu um aspecto turvo, indicando a formação do precipitado de KCl. A solução resultante foi deixada sob as mesmas condições de agitação e aquecimento por 15 minutos. Em seguida a solução foi deixada repousar em temperatura ambiente por 30 minutos. A etapa seguinte foi a de remoção do precipitado de KCl por filtração simples. A solução de Eu(NCS)₃ resultante, foi então adicionada lentamente a 8 mL uma solução etanólica de 376 mg (1,89 mmol) do ligante nbz2apm, sob aquecimento em 50°C e agitação. As quantidades utilizadas neste procedimento representam uma razão molar Eu:KSCN:nbz2apm de 1:3:2,5. A solução resultante foi mantida sob agitação e aquecimento até que seu volume fosse reduzido à 80% do volume inicial, neste momento desligou-se a agitação. E a solução foi mantida sob aquecimento em 50°C até a completa evaporação do solvente, resultando na formação de um precipitado. O pó obtido foi lavado quatro vezes com etanol (PA) frio e posto para secar sob pressão reduzida. Rendimento ~50%.

3.2.4 Síntese dos tetraaquatetraisotiocianato de Ln(III)

Os isotiocianatos de lanatanídeos, Ln(NCS)₃, foram obtidos do mesmo modo descrito na **Subsubseção 3.2.3.3**. O [Et₄N]NCS foi obtido pela mistura à 50°C de uma solução de 3 equivalentes de [Et₄N]I com uma solução de 3 equivalentes de KSCN. Após a mistura, a solução resultante foi deixada sob agitação em 50°C por 10 minutos. E em seguida foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 30 minutos. O precipitado de KI foi removido por filtração simples e a solução resultante foi adicionada, lentamente, à solução etanólica de Ln(NCS)₃, preparada previamente. As razões molares utilizadas foram 1:3:3 de Ln(III):KSCN:[Et₄N]NCS. À solução resultante, adicionou-se um volume

aproximadamente igual de álcool *t*-Butanólico. O sistema foi mantido em repouso por vários dias, até a formação dos respectivos complexos. O sólido formado foi lavado várias vezes com etanol frio e seco sob vácuo. Rendimento $\sim 40\%$.

3.3 Análises Instrumentais

3.3.1 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio às quais se submeteram os complexos de Ln(III) foram realizadas em um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3.2 Determinação do percentual de Ln(III)

A determinação das porcentagens de íons Ln(III) nos complexos foi realizada através de titulações complexométricas com ácido etilenodiaminotetraacético dissódico (EDTA), em uma concentração de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo o alaranjado de xilenol o indicador utilizado no processo. Inicialmente, 20 mg do complexo foi dissolvido em $\sim 10 \text{ mL}$ de etanol. 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 m/v). O ponto final da titulação foi caracterizado pela mudança de cor do indicador, de violeta para amarelo.

3.3.3 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas dos complexos foram obtidas utilizando-se um analisador térmico simultâneo DTG-60H, da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície do Departamento de Química da UFPB. Para realizar as análises, foram colocados em um porta-amostras aproximadamente 5,0 mg dos complexos. Estes foram aquecidos a uma taxa de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura 50-200°C, de 200-900°C a taxa de aquecimento foi mudada para $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (para os complexos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ a análise foi realizada até 1000°C) em atmosfera de

N₂, com uma vazão de 50 mL · min⁻¹. Nas medidas em atmosfera de ar sintético adotaram-se os mesmos parâmetros de taxas de aquecimento, intervalos de temperatura e fluxo de gás.

3.3.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr, em um espectrofotômetro FTIR, modelo IRPrestige-21 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da UFPB.

3.3.5 Espectrometria de massas (GC-MS)

Os espectros de massa das amidas foram registrados no espectrômetro GCMS QP2010S da Shimadzu (Gas Chromatograph Mass Spectrometer), pertencente ao Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal (LASOM) do Departamento de Química da UFPB. Esses espectros foram analisados e tratados com os programas GCMS Real Time Analysis e GCMS Postrun Analysis, respectivamente. As análises dos ligantes nac2apa, nbz2apa foram realizadas utilizando os solventes acetato de etila e diclorometano, respectivamente.

3.3.6 Espectroscopia Molecular Eletrônica por Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa, com excitação das amostras na região do UV-Vis foram obtidos pelo método da pastilha de BaSO₄, usando-se um espectrofotômetro U3000 UV-3600 Shimadzu pertencente ao Laboratório Multi-usuário de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB.

3.3.7 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de excitação e emissão foram registrados utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 tendo como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W. As medidas de tempos de vida dos estados emissores foram registradas no intervalo de 0,04 a 7 ms, utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro FLUOROLOG 3. Todos os dados de luminescência foram registrados à temperatura ambiente, com a luminescência

sendo detectada em modo front-face. Deve-se ressaltar que os espectros de luminescência (emissão e excitação) e as curvas de decaimento foram controlados pelo programa computacional FLUORESCENCE e tratados no programa Origin 8.0[®]. Os equipamentos utilizados nestas medidas pertencem ao Laboratório Multi-usuário de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4.1 Análise Elementar, dados complexométricos e propriedades gerais dos complexos

Os percentuais de carbono, nitrogênio, hidrogênio e Ln(III) determinados para corroborar a obtenção dos complexos nas estequiometrias propostas, são apresentados na **Tabela 4.1**. Para as amostras $[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Gd}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, até o momento da confecção deste trabalho os resultados não estavam à nossa disposição. A maioria dos compostos foi obtida com grau de pureza satisfatório, sendo exceções os compostos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$.

Tabela 4.1: Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, N, H e Ln(III) nos complexos de Eu(III), Tb(III) e Gd(III).

Complexos	%C	%H	%N	%Ln(III)
	Exp.(Teo.)	Exp.(Teo.)	Exp.(Teo.)	Exp.(Teo.)
$[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	51,94(52,94)	2,98(2,96)	14,11(14,25)	17,76(17,17)
$[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	51,45(52,52)	2,95(2,94)	13,85(14,14)	17,56(17,82)
$[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	51,30(52,62)	2,93(2,94)	13,88(14,16)	15,30(17,67)
$[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$	30,91(33,12)	2,92(2,94)	14,63(15,90)	23,97(24,65)
$[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$	29,56(32,75)	3,11(2,91)	14,68(15,73)	22,04(25,49)
$[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$	29,99(32,84)	2,63(2,92)	14,26(15,77)	24,38(25,30)
$[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2](\text{H}_2\text{O})_2]$	42,55(42,75)	3,10(3,19)	12,83(12,92)	20,01(20,03)
$[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2](\text{H}_2\text{O})_2]$	41,92(42,36)	3,21(3,16)	12,48(12,81)	21,63(20,76)
$[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	41,60(39,48)	3,52(2,92)	14,15(16,57)	18,30(19,98)
$[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	39,37(39,12)	3,01(2,89)	15,21(16,42)	19,60(20,70)
$[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	38,73(39,20)	3,20(2,90)	14,39(16,46)	20,50(20,53)
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	23,91(24,57)	4,6(4,81)	11,7(11,94)	23,6(25,91)
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Tb}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	23,3(24,28)	4,5(4,76)	11,3(11,80)	25,2(26,78)
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$	41,04(41,27)	2,28(2,31)	13,72(14,04)	22,34(21,76)
$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$	40,60(40,87)	2,21(2,30)	13,73(13,90)	22,50(22,53)
$[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$	40,48(40,96)	2,28(2,30)	13,61(13,93)	22,33(22,35)

Segundo nosso conhecimento, todos os compostos contendo as amidas derivadas da

2-aminopiridina e da 2-aminopirimidina sintetizados neste trabalho não foram ainda relatados na literatura, embora alguns compostos semelhantes já tenham sido sintetizados por Zafiropoulos e colaboradores^[77] e que o ligante nac2apa já tenha sido utilizado para a obtenção de compostos de íons lantanídeos por outros pesquisadores.^[78]

Com relação às características visuais, os complexos do íon Eu(III) contendo o ânion NCS^- apresentam coloração amarelada e quando expostos à radiação ultravioleta apresentam baixa intensidade de luminescência. O complexo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ apresenta uma característica peculiar, sua intensidade de luminescência é aumentada quando o mesmo é resfriado à temperatura de N_2 líquido e exposto à radiação UV, este fato indica a sensibilidade da luminescência do mesmo às variações na temperatura, podendo ser atribuído à supressão sensível à variação térmica, no caso um estado de transferência de carga Ligante-Metal.^[6]

Quando compara-se o comportamento dos complexos similares de Eu(III) e Tb(III), durante a exposição à radiação UV, outro fato interessante pode ser observado: os compostos isoestruturais contendo a ânion NCS^- apresentam grandes diferenças de intensidade de luminescência. Os complexos do íon Tb(III) tendem sempre a apresentarem luminescência mais intensa que os do íon Eu(III).

4.2 Análise Termogravimétrica

Os complexos isotiocianatos de Ln(III) com a phen, apresentam muita semelhança quanto ao perfil da primeira perda de massa, que ocorre na região de 128-170°C, como pode ser visto na figura **Figura 4.1**

Para o caso do composto $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ o primeiro evento de perda é de $\sim 2,0\%$ da massa inicial. Nos compostos análogos de Tb(III) e G(III) as perdas foram também de 2,0%, a eliminação de uma molécula de água nestes complexos corresponde à $\sim 2\%$ de perda de massa. Os resíduos de decomposição dos complexos sugerem a formação dos respectivos oxi-sulfatos, como observado anteriormente para compostos isotiocianatos de Y(III).^[102]

Estes resultados indicam que a molécula de água presente na estrutura não esteja coordenada diretamente ao centro metálico, do mesmo modo que a molécula de etanol presente na estrutura do composto $[\text{Nd}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot \text{EtOH}$ obtido por Cotton *et al.*^[91]

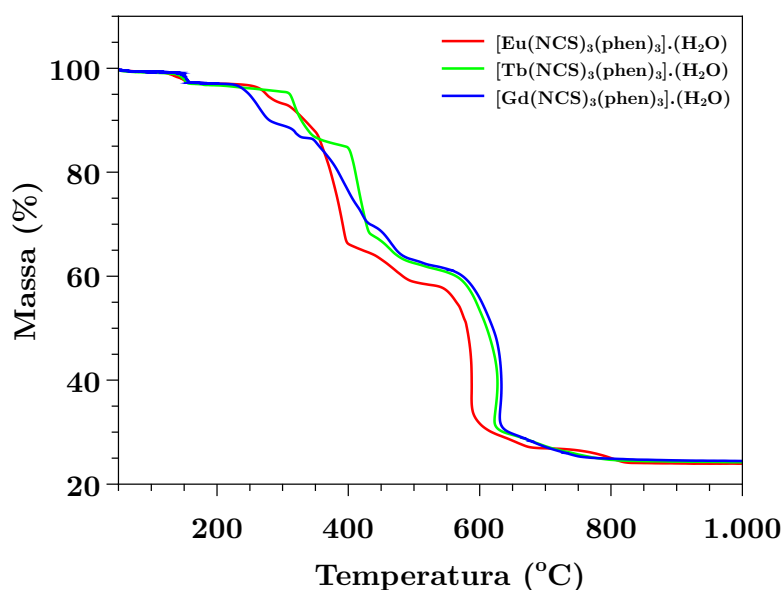


Figura 4.1: Curvas termogravimétricas para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, obtidas no intervalo de 50-1000°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

Os compostos isotiocianatos obtidos com o ligante neutro nac2apa, de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$, têm seus perfis de perda mostrados na **Figura 4.2**.

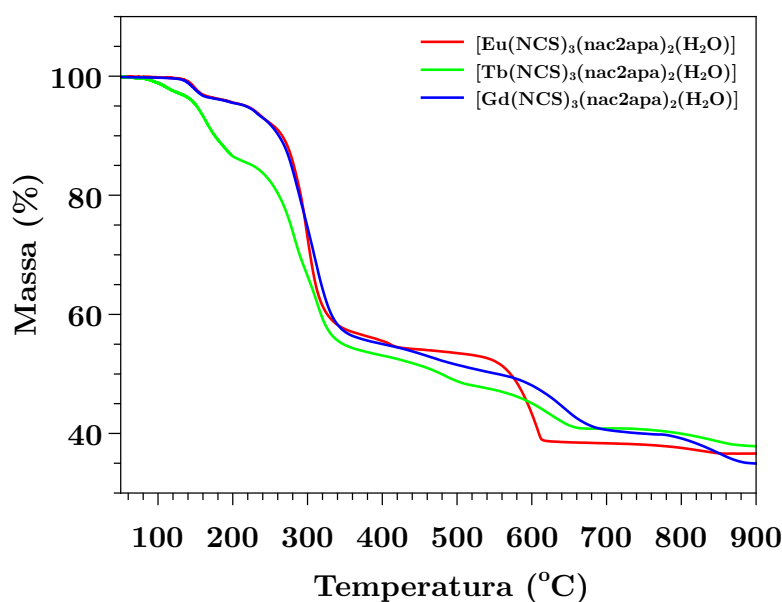


Figura 4.2: Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$, obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

Para os compostos contendo os íons Eu(III) e Gd(III), o primeiro evento, com perda de massa de 3,0%, ocorre na mesma região (125-172°C) e foi atribuído à saída de uma

molécula de água da estrutura ($\sim 3\%$ teórico). Para o composto análogo de Tb(III) este evento não pôde ser identificado com precisão, embora o valor estimado seja de $2,5\%$. A decomposição total da estrutura da amostra do íon Eu(III) leva à formação de um resíduo com $36,7\%$ da massa inicial, compatível com a formação de $\text{Eu}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$. Resultados similares foram obtidos por Ilyukhin e colaboradores^[102] para a decomposição térmica de compostos isotiocianatos de ítrio. Os resultado para os compostos de Gd(III) e Tb(III) são similares, apresentando resíduos de decomposição de $35,1\%$ e $37,9\%$, respectivamente.

Tratando dos compostos contendo o ligante nbz2apa, é importante esclarecer que compostos com um ligante amida muito semelhante já foram sintetizados por Zafirooulos *et al.*^[77] Entretanto, naquele trabalho os autores obtiveram um complexo com uma única molécula de água de coordenação do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]$ com Ln= La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III) e Eu(III) e L= N-(2-piridil)piridina-2'-carboxamida. As análises térmicas de nossos compostos, mostradas na **Figura 4.3**, em conjunto com as análises elementares de C, H e N (vide **Tabela 4.1**) sugerem a obtenção de compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

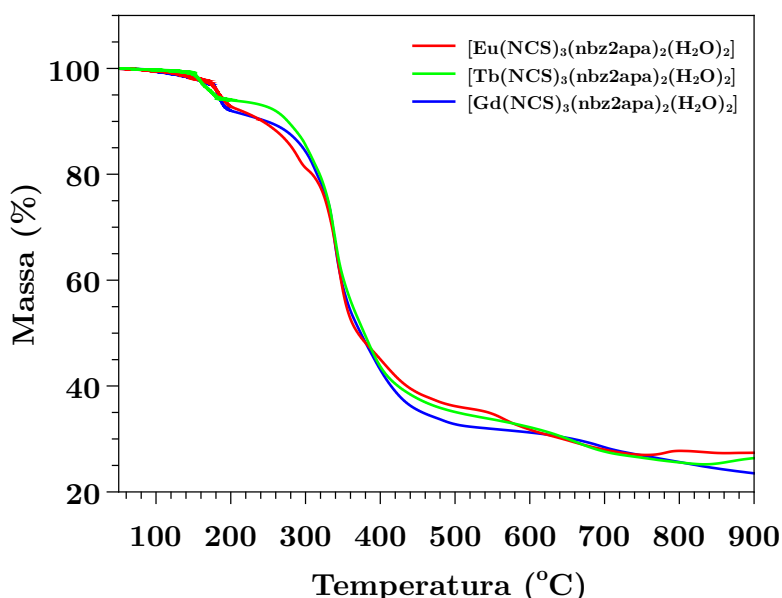


Figura 4.3: Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, obtidas no intervalo de $50\text{-}900^\circ\text{C}$ sob atmosfera dinâmica de N_2 .

A primeira perda de massa para o composto $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ocorre na região de $164\text{-}200^\circ\text{C}$ com uma perda de $5,0\%$ que pode ser atribuída a saída de duas moléculas de água. Nos complexos análogos de Tb(III) e Gd(III) as perdas são também

de $\sim 5,0\%$ sendo atribuída em ambos os casos à eliminação de água. Os resíduos de decomposição dos composto de Tb(III) e Gd(III) são de 25,3 e 23,5%, respectivamente, sugerindo que em ambos a decomposição sob atmosfera de N_2 resulta na formação dos respectivos óxidos. Para o composto de Eu(III) não foi possível caracterizar precisamente a massa residual.

As curvas de decomposição térmica dos complexos contendo o ligante neutro nbz2apm são apresentadas na **Figura 4.4**. Para o complexo $[Eu(NCS)_3(nbz2apm)_2(H_2O)_2]$, o primeiro evento ocorre na região de 87-260°C com uma perda de 47,7% da massa inicial, esta etapa é condizente com a decomposição de duas moléculas de água, dois ânions NCS^- e uma molécula do ligante nbz2apm (perda calculada de 46,2%), o segundo evento ocorre na região de 260-640°C nesta etapa é observada a perda de 35,1% da massa inicial, devido à decomposição de um grupo NCS^- e uma molécula de nbz2apm na estrutura (perda calculada de 30,7%), o resíduo da decomposição corresponde a 21% da massa inicial (calculado para o Eu_2O_3 é 23,2%). As etapas de decomposição são semelhantes para os complexos análogos de Tb(III) e Gd(III). Os dados para a série de compostos sugerem que a decomposição leve à formação de um resíduo que corresponde ao óxido do respectivo íon Ln(III).

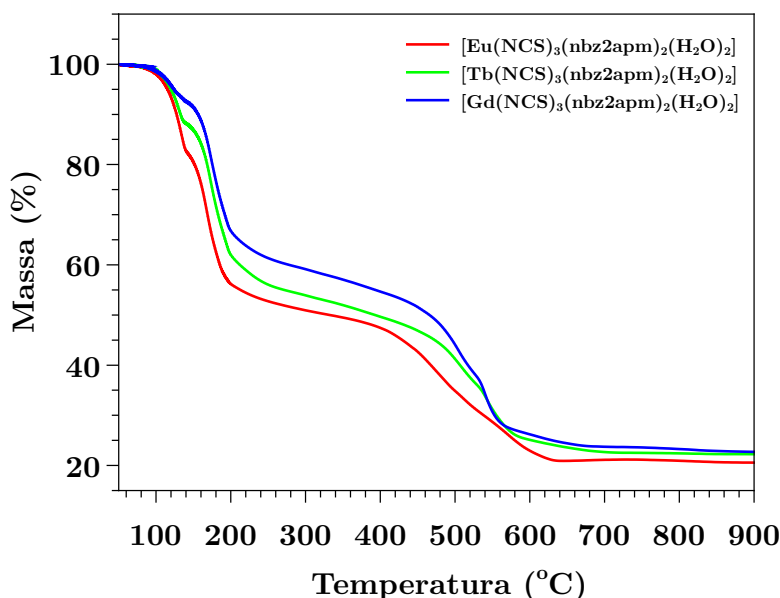


Figura 4.4: Curvas termogravimétricas para os compostos $[Eu(NCS)_3(nbz2apm)_2(H_2O)_2]$, obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de N_2 .

Os resultados obtidos a partir das análises elementares sugerem que os compostos

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ sintetizados neste trabalho, sejam semelhantes ao complexo obtido do por Ouchi.^[99] A alta quantidade de moléculas de água nestes complexos é evidenciada nos espectros de absorção na região do infravermelho para estes compostos (**Figura 4.13**).

Em concordância com os resultados obtidos na análise elementar, no composto tetraaquatetraisotiocianato de Eu(III) a primeira perda de massa de 12% ocorre na faixa de temperaturas de 83-240°C. Esta etapa foi associada à eliminação das 4 moléculas de água da estrutura, estimada em 12,3% de perda.

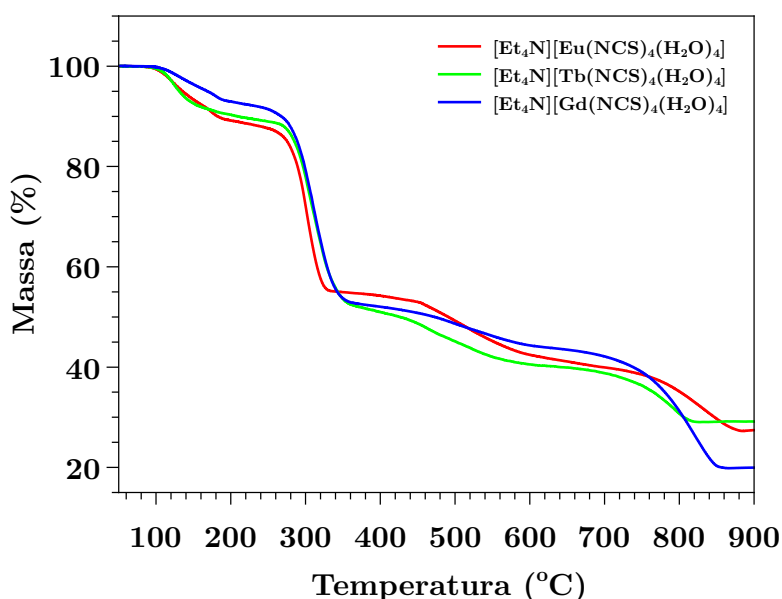


Figura 4.5: Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de N_2 .

O perfil de perdas do complexo análogo de Tb(III) mostra que o primeiro evento corresponde à saída de quatro moléculas de água com uma redução de 11,0% da massa inicial, a perda teórica é 12%. Para o complexo de Gd(III) esta perda é de apenas 9,0%.

Como já fora observado a partir das análises elementares, os compostos contendo o ânion NO_3^- não devem apresentar água molecular na estrutura. As análises térmicas destes complexos mostram que estes se mantêm estáveis até 350°C, como pode ser visto na **Figura 4.6**. Os valores das análises elementares corroboram com um composto anidro, contendo dois ligantes neutros phen e três ligantes aniônicos NO_3^- . Nestes complexos, a perda de massa de cerca de 75,0% corresponde à decomposição total do complexo, devida à saída simultânea de todos os grupos NO_3^- e das moléculas de phen, ocorrendo à formação

do respectivo óxido de Ln(III).

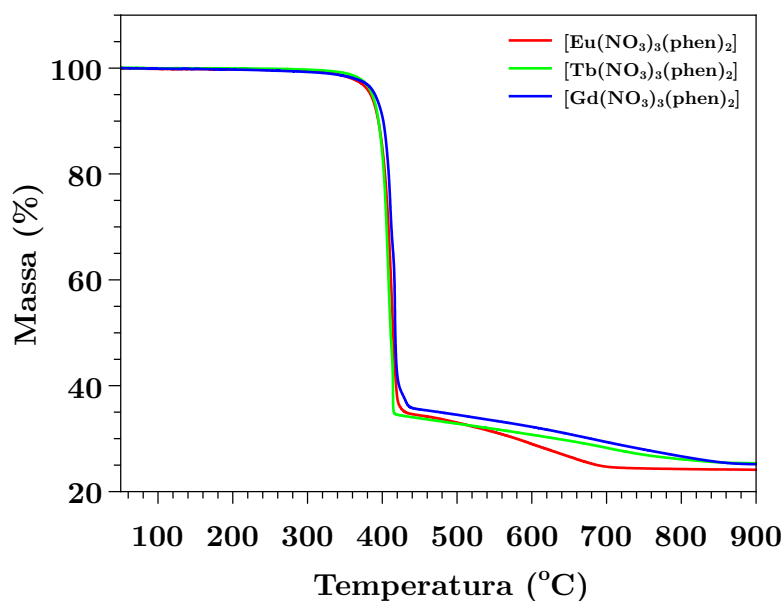


Figura 4.6: Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, obtidas no intervalo de 50-900°C sob atmosfera dinâmica de N_2 .

Um fato visível é a baixa estabilidade térmica dos complexos contendo o ânion NCS^- , quando comparados aos complexos da série $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, que se mantêm sem perdas até temperaturas de 300°C. Todas as perdas descritas nesta seção estão resumidas na **Tabela 4.2**, abaixo. Os resíduos apresentados para os complexos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ são correspondentes à massa residual em 1000°C. Para os demais complexos o valor de massa residual é aquele obtido experimentalmente na temperatura de 900°C.

Tabela 4.2: Intervalos de temperatura e perdas de massa obtidas nas análises termogravimétricas dos complexos de Ln(III).

Composto	T ₁ a T ₂	Δm ₁	T ₃ a T ₄	Δm ₂	Resíduo
	°C	m%	°C	m%	m%
[Eu(NCS) ₃ (phen) ₃] · (H ₂ O)*	107–160	2,0	246–857	74,0	24,0
[Tb(NCS) ₃ (phen) ₃] · (H ₂ O)*	124–160	2,0	295–840	71,0	24,6
[Gd(NCS) ₃ (phen) ₃] · (H ₂ O)*	135–163	1,9	222–820	72,1	25,0
[Eu(NCS) ₃ (nac2apa) ₂ (H ₂ O)]*	127–160	3,0	168–850	60,3	36,7
[Tb(NCS) ₃ (nac2apa) ₂ (H ₂ O)]*	75–124	2,6	126–890	59,4	38,0
[Gd(NCS) ₃ (nac2apa) ₂ (H ₂ O)]*	123–165	3,2	175–890	61,6	35,1
[Eu(NCS) ₃ (nbz2apa) ₂ (H ₂ O) ₂]	164–200	5,0	210–884	65,4	27,4
[Tb(NCS) ₃ (nbz2apa) ₂ (H ₂ O) ₂]*	144–192	5,0	215–832	68,8	25,3
[Gd(NCS) ₃ (nbz2apa) ₂ (H ₂ O) ₂]	176–203	5,0	203–900	68,5	23,5
[Eu(NCS) ₃ (nbz2apm) ₂ (H ₂ O) ₂]	87–260	47,7	260–640	31,4	21,0
[Tb(NCS) ₃ (nbz2apm) ₂ (H ₂ O) ₂]	80–260	44,0	270–724	34,0	22,0
[Gd(NCS) ₃ (nbz2apm) ₂ (H ₂ O) ₂]	80–268	39,2	270–851	37,6	22,8
[Et ₄ N][Eu(NCS) ₄ (H ₂ O) ₄]	83–240	12,0	240–881	60,7	27,3
[Et ₄ N][Tb(NCS) ₄ (H ₂ O) ₄]	78–248	11,0	248–830	60,0	29,0
[Et ₄ N][Gd(NCS) ₄ (H ₂ O) ₄]	98–246	9,0	246–854	71,0	20,0
[Eu(NO) ₃ (phen) ₂]	324–787	75,7	–	–	24,3
[Tb(NO) ₃ (phen) ₂]	332–857	74,5	–	–	25,5
[Gd(NO) ₃ (phen) ₂]	333–887	74,8	–	–	25,2

* Análise térmica realizada em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL · min⁻¹

4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

4.3.1 Complexos de 1,10-fenantrolina

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho são eficientes em indicar a coordenação efetiva do ligante ao íon. O espectro vibracionais na região do infravermelho dos compostos obtidos utilizando-se o ligante N-coordenante 1,10-fenantrolina

e o ânion NCS^- são mostrados na **Figura 4.7**. No espectro do ligante livre é possível

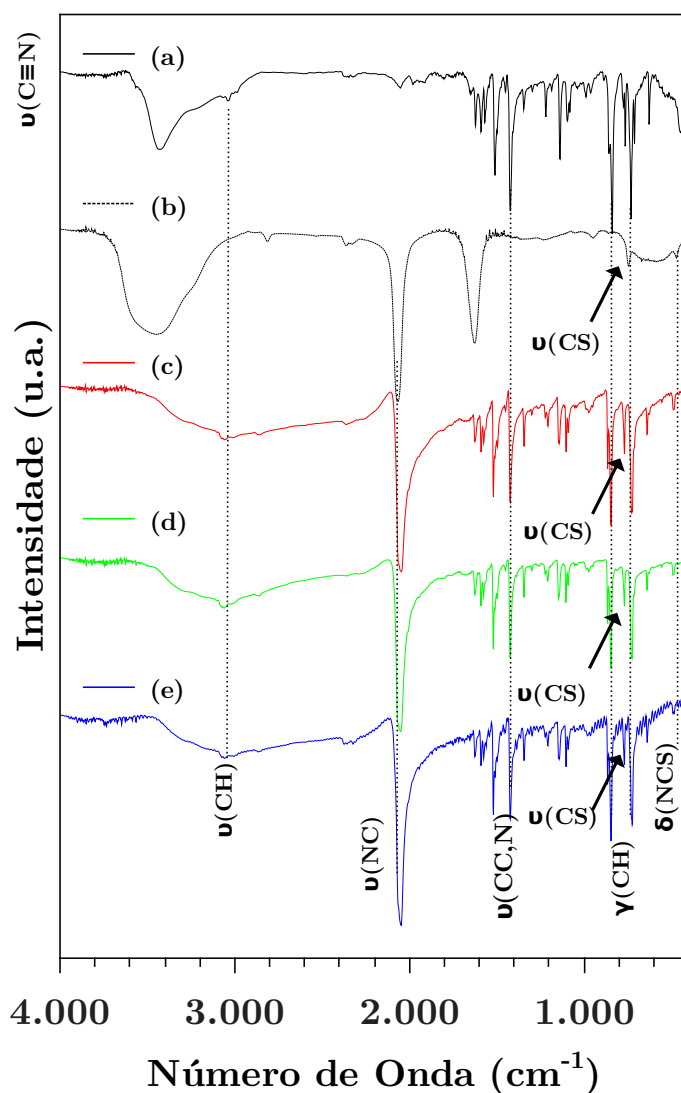


Figura 4.7: Espectros vibracionais dos compostos (a) phen (b) KSCN e dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})$ com os íons (c) Eu(III) (d) Tb(III) e (d) Gd(III), na região do infravermelho.

observar as bandas características da phen, como o estiramento das ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$, $\nu(\text{CC},\text{N})$, na região de $1508\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$, as bandas de estiramento, $\nu(\text{CH})$, das ligações $\text{C}-\text{H}$ aparecem na região de $3000\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$ enquanto que as bandas características da deformação das ligações $\text{C}-\text{H}$ aromática fora do plano $\gamma(\text{CH})$ aparecem como duas bandas com máximos em 838 e 723 cm^{-1} . Nos complexos com NCS^- é observado o deslocamento da banda atribuída à $\nu(\text{CC},\text{N})$ localizada em 1508 cm^{-1} para a região de maiores comprimentos de onda, bem como das bandas atribuídas à $\gamma(\text{CH})$, que se deslocam para 845 e 727 cm^{-1} devido à coordenação da phen ao centro metálico.

O íon tiocianato mostra uma variedade de comportamentos interessantes nos seus complexos metálicos: dependendo da dureza do metal, ele pode se coordenar tanto pelo átomo de S quanto pelo átomo de N, na forma isotiocianato. O estado de oxidação do metal, a natureza dos outros ligantes e fatores estéricos influenciam o modo de coordenação.^[103]

Algumas bandas do espectro vibracional no infravermelho de complexos do ânion NCS^- são utilizadas para se determinar o modo de coordenação ao centro metálico. A banda associada à $\nu(\text{CN})^*$ tende a ser deslocada para baixas frequências (abaixo ou próxima de 2050 cm^{-1}) se o ânion está coordenado na forma isotiocianato. A banda associada à $\nu(\text{CS})$ aparece na região de $860\text{-}780\text{ cm}^{-1}$, enquanto a banda $\delta(\text{NCS})$ aparece como um único pico próximo de 480 cm^{-1} , nos casos em que a coordenação ocorre pelo átomo de N. Entretanto diversos fatores, como a intensidade de $\nu(\text{CS})$ e $\delta(\text{NCS})$, podem dificultar o diagnóstico preciso deste modo de coordenação.

Com relação aos íons Ln(III) , estes são classificados como ácidos duros, apresentando elevada relação carga/raio e, conseqüentemente, possuem maiores afinidades por bases duras, como oxigênio e nitrogênio.^[104] Dessa forma é esperado que a coordenação do NCS^- ocorra pelo átomo de N. Este modo de coordenação é o observado em diversos compostos de Ln(III) .^[77,90,91]

Nos compostos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, o deslocamento da banda atribuída à $\nu(\text{CN})^*$ é de $\sim 15\text{ cm}^{-1}$. Além disso, a análise das bandas referentes à $\nu(\text{CS})$, que se desloca 23 cm^{-1} para a região de maiores frequências, bem como a banda associada à $\delta(\text{NCS})$, que aparece em 486 cm^{-1} nos complexos, sugerem o modo isotiocianato de coordenação.^[90,103]

Os principais bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho para os ligantes e para seus complexos de Ln(III) sintetizados neste trabalho, são mostrados na **Tabela 4.3**, abaixo.

Tabela 4.3: Atribuições das principais bandas observadas no espectro vibracional na região do infravermelho dos compostos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

Atribuições	phen	NCS ⁻	Eu(III)	Tb(III)	Gd(III)
$\nu(\text{CH})$	3066, 3036	–	3060, 3030	3060	3060
$\nu(\text{CC,N})$	1508, 1420	–	1518(s), 1421(s)	1518(s), 1423(s)	1518(s), 1422(s)
$\gamma(\text{CH})$	838, 723	–	845, 723	845, 725	845, 723
$\nu(\text{CN})^*$	–	2065	2048(s)	2048(s)	2048(s)
$\nu(\text{CS})$	–	767(f)	767(f)	767(f)	767(f)
$\delta(\text{NCS})$	–	470(f)	486(f)	486(f)	486(f)

$\nu(\text{CN})^* =$ estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ no ânion NCS^-

Nos complexos contendo o ânion nitrato, mostrados na **Figura 4.8**, observam-se as bandas características da phen, nas mesmas regiões anteriormente indicadas para o caso dos complexos com NCS^- . As bandas características do ânion NO_3^- aparecem nas regiões de 1480, 1032, 814 e 1300. A análise destas bandas, em conjunto com a análise das bandas de combinação, $(\nu_1 + \nu_4)$ que aparecem na região de 1800-1700 cm^{-1} , sugerem uma provável simetria C_{2v} do ânion NO_3^- coordenado na forma bidentada.^[70,103,105] A **Tabela 4.4** resume as frequências características das bandas observadas no espectro vibracional na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$.

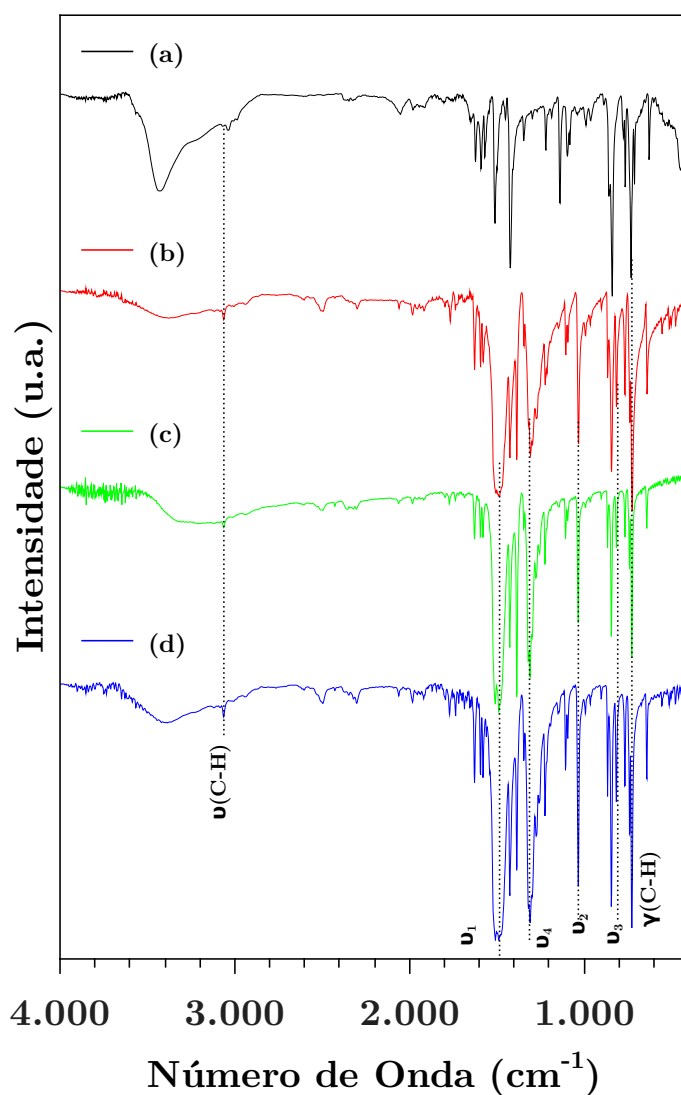


Figura 4.8: Espectros vibracionais da (a) phen e dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ com os íons (b) Eu(III) (c) Tb(III) e (d) Gd(III), na região do infravermelho.

Tabela 4.4: Atribuições das principais bandas observadas no espectro vibracional na região do infravermelho para os compostos $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$.

Atribuições	phen	Eu(III)	Tb(III)	Gd(III)
$\nu(\text{CH})$	3066, 3036	3066, 3030	3060	3060
$\nu(\text{CC,N})$	1508, 1420	1423	1518, 1423	1518, 1422
$\gamma(\text{CH})$	838, 723	841, 723	845, 725	845, 723
$\text{C}_{2v}(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$	–	1483, 1030, 814, 1305	1483, 1030, 814, 1305	1483, 1030, 814, 1305
$\nu_1 + \nu_4$	–	1765, 1735	1770, 1736	1769, 1734

4.3.2 Complexos de Ln(III) com ligantes amidas

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos de Ln(III) contendo os ligantes neutros derivados da 2-aminopiridina e da 2-aminopirimidina são mostrados da **Figura 4.9** à **Figura 4.11**.

Em todos os espectros observa-se uma banda larga na região de 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O–H ($\nu(\text{O–H})$), devido às moléculas de água presentes nos complexos^[77] como foi indicado a partir das análises elementares (**Tabela 4.1**), e de decomposição térmica (**Tabela 4.2**).

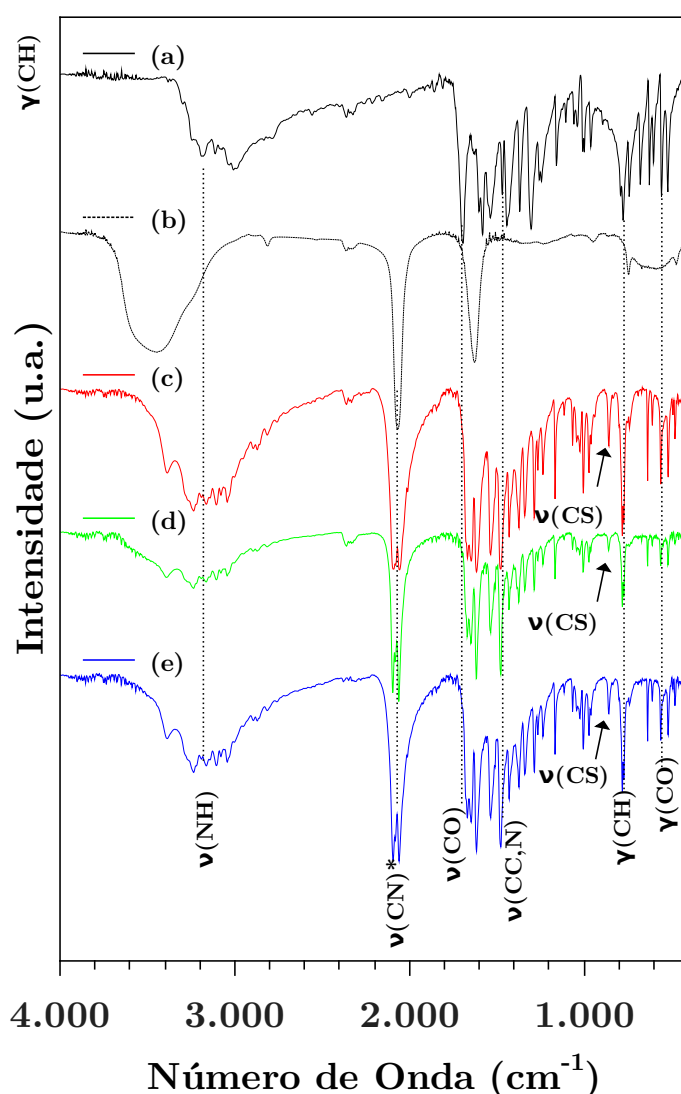


Figura 4.9: Espectros vibracionais dos compostos (a) nac2apa (b) KSCN e dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$ com os íons (b) Eu(III) (c) Tb(III) e (d) Gd(III), na região do infravermelho.

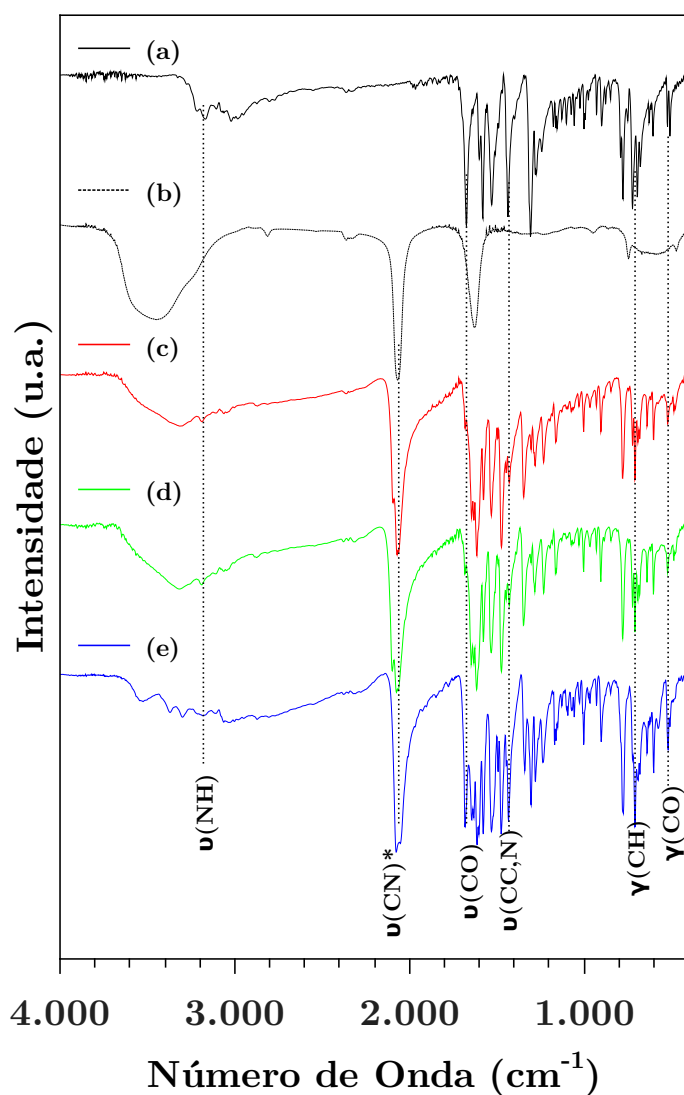


Figura 4.10: Espectros vibracionais dos compostos (a) nbz2apa (b) KSCN e dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ com os íons (b) Eu(III) (c) Tb(III) e (d) Gd(III), na região do infravermelho.

As regiões utilizadas para verificar o modo de coordenação dos ligantes amida nos complexos foram aquelas referentes às bandas de amida I, que consiste principalmente de $\nu(\text{CO})$, e amida II e III, que surgem a partir de $\nu(\text{CC})$ e $\delta(\text{CH})$, bem como a banda V, correspondente à $\delta(\text{NH})$ e da banda IV de amida.^[76–78,100,106]

A coordenação dos ligantes pelos átomos de nitrogênio heterocíclico e pelo oxigênio carbonílico, de maneira bidentada (vide **Figura 4.12**), deve resultar no deslocamento para regiões de baixas frequências da banda I, enquanto as bandas II e IV devem ser deslocadas para regiões de maiores energias.^[77,100,106]

Quando os espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes livres e dos

seus respectivos complexos são comparados, observam-se, nestes últimos, um deslocamento da banda I da amida para a região de frequências mais baixas e da banda IV de amida para frequências mais altas, sugerindo que a coordenação deva ocorrer por ambos os átomos, o N heterocíclico e o átomo de O carbonílico, como observado para compostos com ligantes amidas semelhantes.^[77,78,100] Estes deslocamentos são observados para todos os complexos obtidos com os derivados da 2ap e da 2apm, como pode ser visto na **Tabela 4.5**.

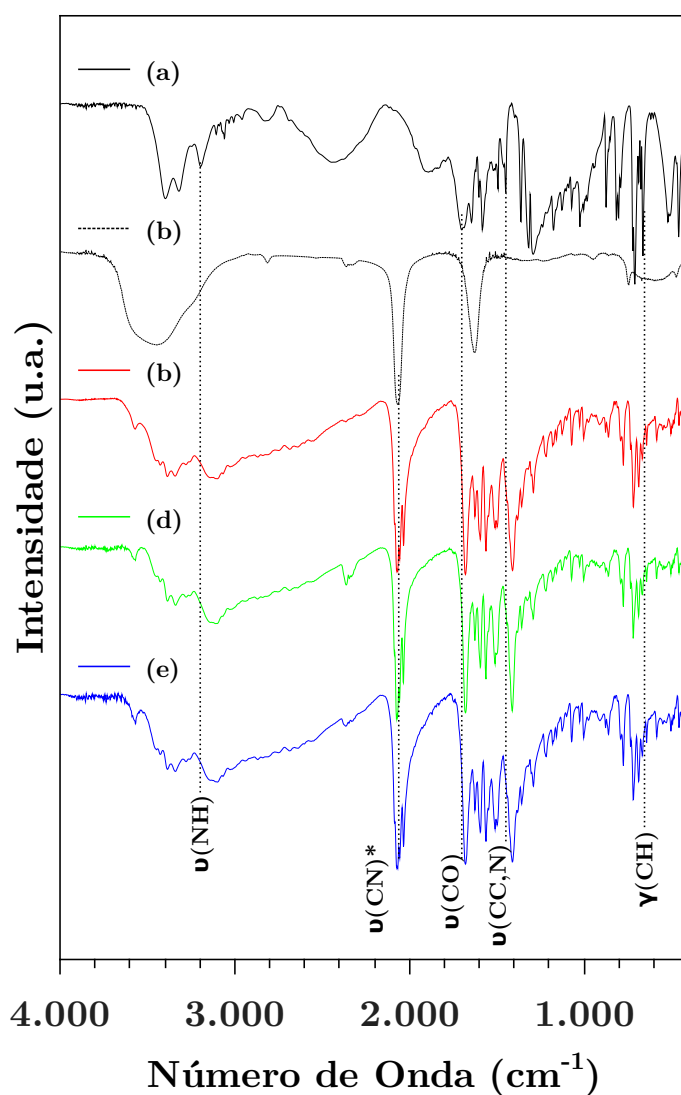


Figura 4.11: Espectros vibracionais dos compostos (a) nbz2apm (b) KSCN e dos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ com os íons (c) Eu(III) (d) Tb(III) (e) Gd(III), na região do infravermelho.

Tomando-se três, das quatro bandas em ~ 1600 , ~ 1578 , ~ 1463 e ~ 1432 cm^{-1} , que correspondem à $\nu(\text{CC},\text{N})$ do anel piridínico como referência, é esperado um deslocamento para a região de altas frequências das mesmas, se o nitrogênio do anel piridínico também se

coordenar ao centro metálico.^[77] Quando o perfil espectral dos complexos é comparado com o perfil espectral dos ligantes livres, observa-se que as bandas associadas à $\nu(\text{CC})$ e $\nu(\text{CN})$ se deslocam para a região de maiores frequências, em conjunto com os deslocamentos observados para as bandas I e IV, os dados sugerem a coordenação bidentada destes ligantes ao centro metálico, formando um anel quelante de seis membros, como indicado na **Figura 4.12**, e como já fora observado anteriormente na literatura.^[76-78,106]

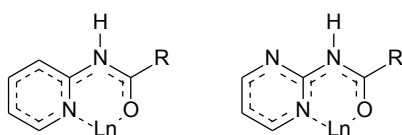


Figura 4.12: Forma bidentada dos complexos de Ln(III) com as amidas, compatíveis com a análise dos dados de espectroscopia na região do infravermelho, mostrando o anel quelante de seis membros.

Nos complexos com os ligantes amidas, a banda associada à $\nu(\text{CN})^*$ do ligante isotiocianato, aparece desdobrada. Este fato foi observado por da Silva *et al.*^[90] em complexos de Ln(III) de fórmula $\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{tpppO})_3$, e foi atribuído à não equivalência dos sítios ocupados pelos ânions NCS^- e adotada como uma possível explicação para dados das distâncias Pr-N, obtidas por difração de raios-X de mono-cristal do complexo $\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{tpppO})_3$.

As bandas associadas à $\nu(\text{CS})$ e a $\delta(\text{NCS})$ não foram verificadas para todos os complexos com os ligantes amidas, ressaltando-se que estas bandas apresentam baixas intensidades, podendo estar sobrepostas com bandas devidas aos ligantes amidas.

As principais bandas observadas nos complexos contendo os ligantes amidas, sintetizados neste trabalho, são relacionadas na **Tabela 4.5**.

A partir dos valores mostrados, é possível observar que os deslocamentos para a região de menores energias de $\nu(\text{CO})$ nos compostos são bastante pronunciados, variando de 25-62 cm^{-1} . Por outro lado o deslocamento de $\nu(\text{CC})$ para a região de maiores energias é inferior, apresentando uma variação de apenas 4 cm^{-1} nos complexos, quando comparados ao ligante livre, a pouca variação também é observada nos valores de $\nu(\text{CN})$, comparando-se os ligantes e os complexos, nesse caso ocorre um ligeiro deslocamento da banda para a região de menor energia, em cerca de $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$. Como já foi comentado, estes deslocamentos estão em concordância com o modo de ligação bidentado dos ligantes.^[76,77,77,78,106]

Tabela 4.5: Atribuições nos espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos contendo os ligantes amidas.

Compostos	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CO})$	Amida II	Amida III	Amida IV	$\nu(\text{CC,N})$	$\delta(\text{CC,N})$	$\gamma(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})^*$
NCS ⁻	–	–	–	–	–	–	–	–	2066(F)
nac2apa	3184(m)	1691(F)	1535(F)	1242(m)	555(F)	1600(m,om),1580(F),1467(f),1440(F)	625(f),412(f)	775(F)	–
[Eu(NCS) ₃ (nac2apa) ₂ (H ₂ O)]	3236(f)	1666(F)	1533(m)	1234(f)	560(m)	1614(F),1477(F),1428(f)	634(f),416(f)	780(F)	2090(F)
[Tb(NCS) ₃ (nac2apa) ₂ (H ₂ O)]	3236(f)	1666(F)	1534(m)	1234(f)	560(m)	1616(F),1476(F),1429(f)	634(f),416(f)	780(F)	2094(F)
[Gd(NCS) ₃ (nac2apa) ₂ (H ₂ O)]	3236(f)	1666(F)	1533(m)	1234(f)	560(m)	1614(F),1475(F),1429(f)	634(f),416(f)	780(F)	2093(F)
nbz2apa	3166(f)	1673(F)	1530(F)	1242(m,om)	520(m)	1598(m),1578(F),1435(F)	626(f),407(f)	775(F)	–
[Eu(NCS) ₃ (nbz2apa) ₂ (H ₂ O) ₂]	3188(f)	1640(F)	1530(F)	1230(m)	520(f)	1612(F),1608(om),1471(F),1430(F)	638(m),414(f)	780(F)	2070(F),2092(om)
[Tb(NCS) ₃ (nbz2apa) ₂ (H ₂ O) ₂]	3189(f)	1645(F)	1529(F)	1230(m)	520(f)	1614(F),1602(om),1471(F),1429(F)	638(m),416(f)	780(F)	2073(F),2096(om)
[Gd(NCS) ₃ (nbz2apa) ₂ (H ₂ O) ₂]	3180(f)	1643(F)	1530(F)	1230(m)	520(f)	1612(F),1602(om),1473(F),1430(F)	638(f),415(f)	775(F)	2075(F)
nbz2apm	3194(m)	1700(F)	1520(f,om)	–	–	1600(m,om),1581(F),1458(om),1446(m)	661(m)	–	–
[Eu(NCS) ₃ (nbz2apm) ₂ (H ₂ O) ₂]	3257(f,om)	1678(F)	1560(F)	–	–	1624(f),1595(m)	640(f)	–	2070(F),2083(om)
[Eu(NCS) ₃ (nbz2apm) ₂ (H ₂ O) ₂]	3255(f,om)	1678(F)	1560(F)	–	–	1624(f),1595(m)	640(f)	–	2070(F),2083(om)
[Eu(NCS) ₃ (nbz2apm) ₂ (H ₂ O) ₂]	3257(f,om)	1678(F)	1560(F)	–	–	1634(f),1593(m)	640(f)	–	2070(F),2083(om)

ν =estiramento; δ =deformação angular no plano; γ =deformação fora do plano; F=forte; m=médio; f=fraco; om=ombro; l=larga;*Amida I;

4.3.3 Complexos tetraaquatetraisotiocianatos de Ln(III)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos tetraaquatetraisotiocianatos de Ln(III), são mostrados na **Figura 4.13**. Neles, são observadas as bandas características tanto do tetraetilamônio quanto do ânion tiocianato, como as bandas características do estiramento das ligações C-H de alcanos, em 2997 e 2978 cm^{-1} e a banda associada à deformação angular dos grupos CH_2 no tetraetilamônio. A banda associada à $\nu(\text{CN})$ aparece em 2066 cm^{-1} para o KSCN enquanto aparece como duas bandas uma intensa em 2085 cm^{-1} e outra de baixa intensidade em 2119 cm^{-1} , para o caso do $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$

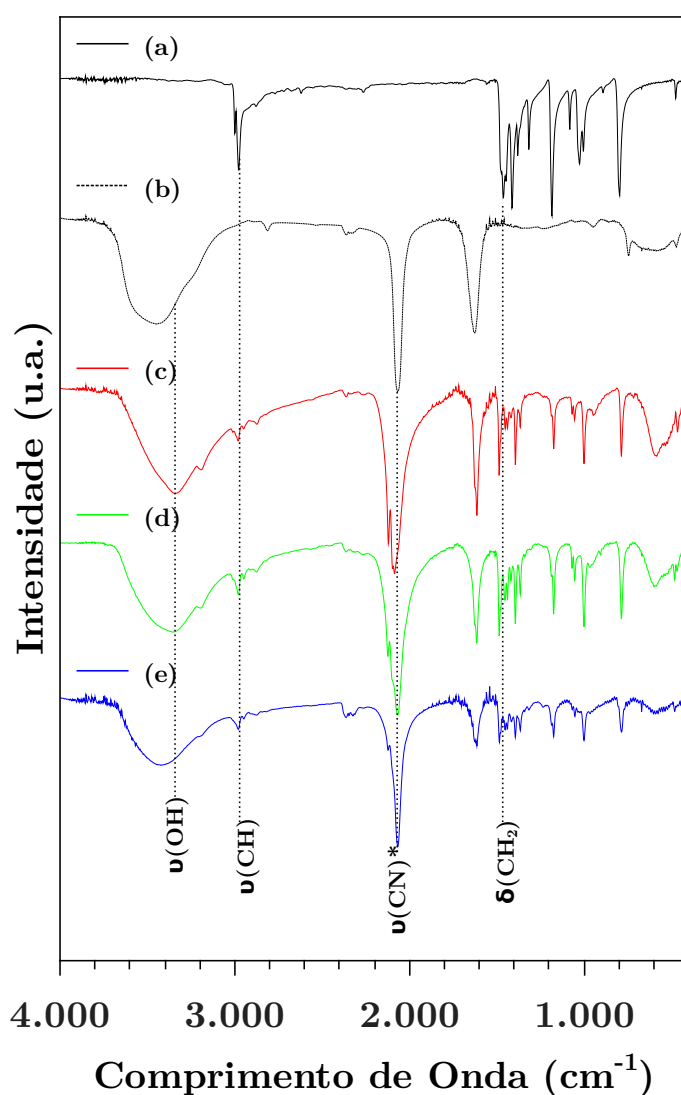


Figura 4.13: Espectros vibracionais dos compostos (a) Et_4NI (b) KSCN e dos complexos do tipo $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ com os íons (c) Eu(III) (d) Tb(III) e (e) Gd(III), na região do infravermelho.

Tabela 4.6: Atribuições nos espectros vibracionais no infravermelho dos complexos tetraaquatetraisotiocianatos de fórmula geral $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Compostos	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
KSCN	3448(s,b)	–	–	2066(s)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{I}$	–	2997(w,sh),2978(s)	1462(s)	–
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	3338(s,b)	2993(w,sh),2980(w)	1485(m)	2119(w,sh),2085(s)
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Tb}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	3338(s,b)	2993(w,sh),2978(w)	1484(m)	2123(w,sh),2167(s)
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Gd}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	3420(s,b)	2993(w,sh),2978(w)	1484(m)	2123(w,sh),2066(s)

4.4 Espectroscopia Molecular por Reflectância Difusa

Devido aos raios iônicos dos íons Eu(III), Tb(III) e Gd(III) serem muito semelhantes, a estrutura eletrônica dos ligantes não sofre mudanças drásticas quando se comparam suas características nos complexos dos três supracitados íons. Além disso, devido ao caráter iônico da interação Ligante-Ln(III), as estruturas dos compostos com um mesmo ligante devem, na maioria dos casos, ser semelhantes. Essas características sugerem que as energias dos estados singletos (e tripletos) dos ligantes, em complexos isoestruturais destes três íons, sejam muito semelhantes. Dessa forma, o perfil de absorção de radiação no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) destes complexos não deva variar tanto.

Entretanto, o comportamento observado nos compostos isotiocianatos de Eu(III) quando comparado ao comportamento dos complexos análogos com os íons Tb(III) e Gd(III) apresenta uma notável diferença. Nestes compostos, observa-se uma mudança na forma da banda associada à absorção das transições intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$, refletindo o surgimento de níveis absorvedores na região de menor energia. Os espectros de reflectância difusa dos complexos são mostrados da **Figura 4.14** à **Figura 4.19**.

Este comportamento é bastante semelhante aos resultados experimentais obtidos por Berry *et al.* para o composto de Eu(III) com 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato (thd). Na investigação realizada pelos autores, um alargamento observado no espectro de absorção do complexo $\text{Eu}(\text{thd})_3$ em relação ao complexo análogo de Gd(III) foi atribuído à absorção pelo estado TCLM.^[7] Entretanto, a banda associada ao estado TCLM, nos complexos aqui investigados, encontra-se na mesma região em que ocorrem as absorções advindas das transições intraligantes^[107] e, devido à esta sobreposição entre as bandas, determinar

precisamente a posição energética do estado TCLM para todos os compostos é de difícil execução.

Os espectros de absorção molecular na região do UV-Vis, também mostram as bandas finas referentes às absorções das transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ para os complexos dos íons Eu(III) e Tb(III).

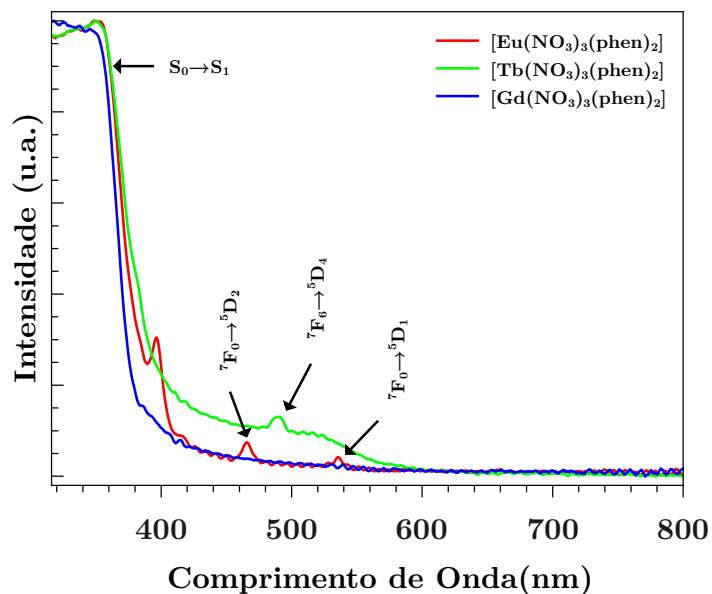


Figura 4.14: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ obtidos em estado sólido.

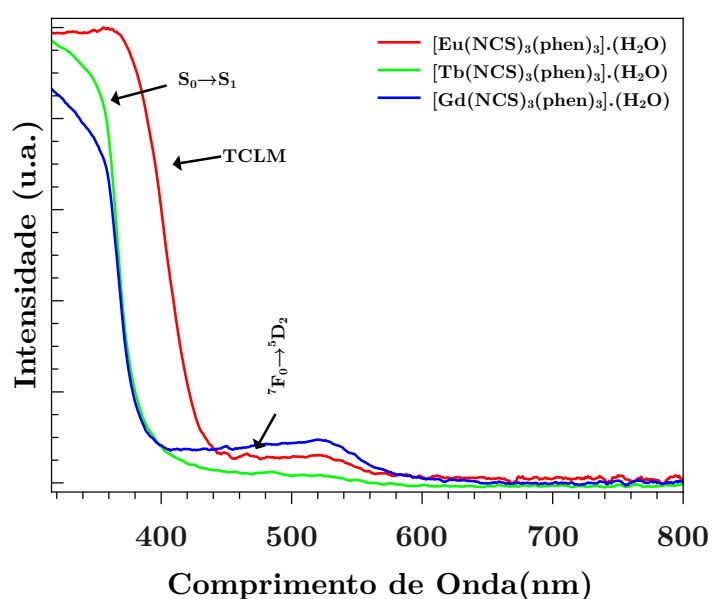


Figura 4.15: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ obtidos em estado sólido.

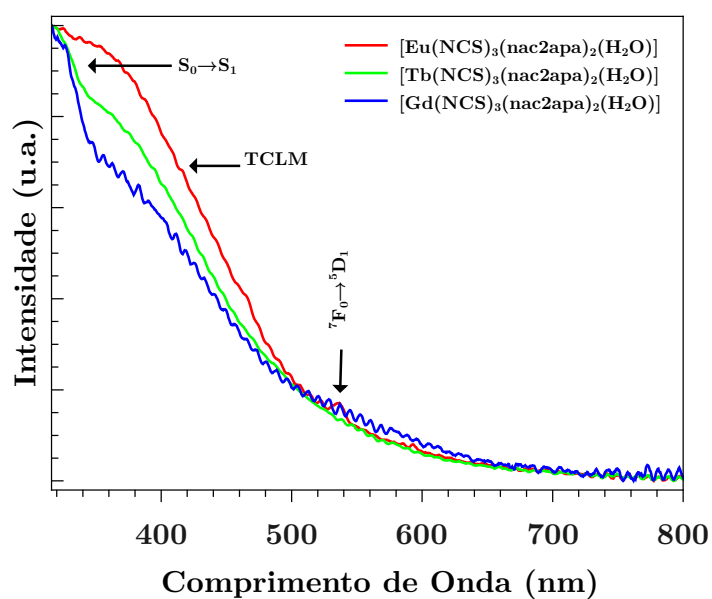


Figura 4.16: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$ obtidos em estado sólido.

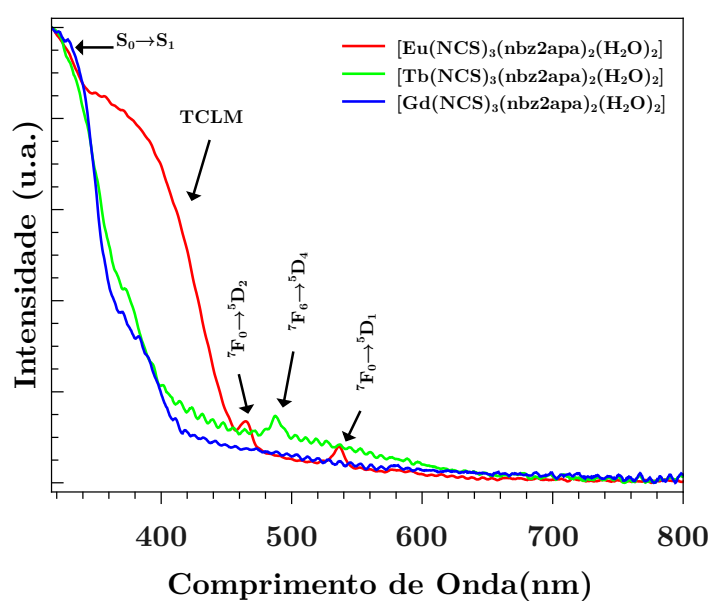


Figura 4.17: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtidos em estado sólido.

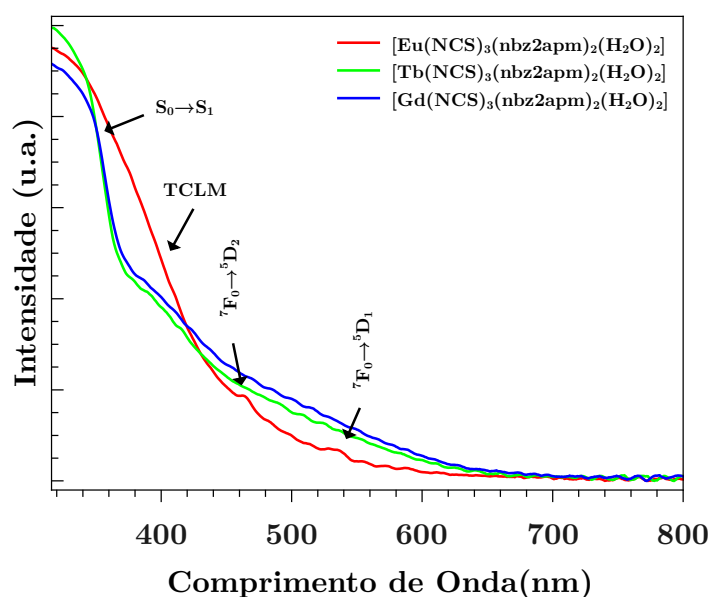


Figura 4.18: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtidos em estado sólido.

Dentre todos os complexos, o alargamento devido à transições TCLM nos compostos de Eu(III) em comparação aos de Tb(III) e Gd(III) é mais evidente no sistema $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$

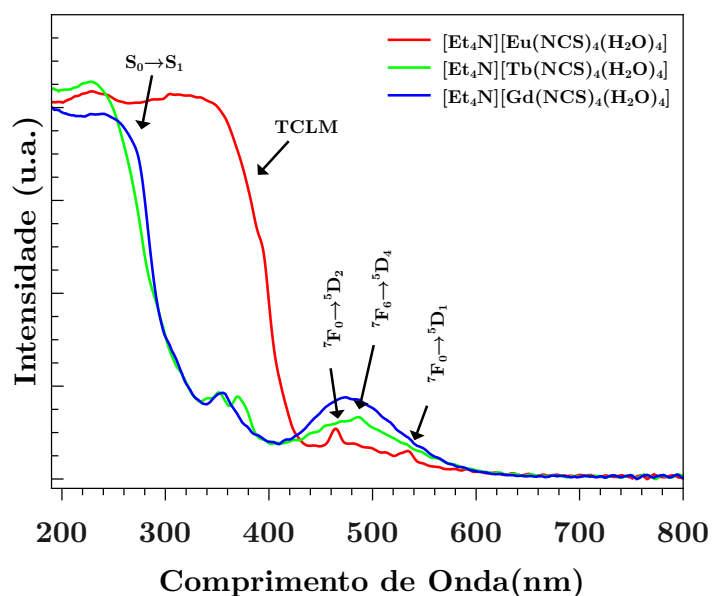


Figura 4.19: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compostos do tipo $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ obtidos em estado sólido.

A partir dos dados de reflectância difusa, estimamos a posição energética do estado

TCLM nos complexos de Eu(III) com NCS^- . A metodologia adotada, consistiu de uma extrapolação para o início da banda $|S_0\rangle \rightarrow |S_1\rangle$ e foi adotada para estimar a energia do estado TCLM nos complexos isotiocianatos de Eu(III) com os ligantes phen, nac2apa, nbz2apa e nbz2apm. A estimativa foi realizada como indicado na **Figura 4.20**, para o composto $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e os valores obtidos para alguns dos complexos isotiocianatos de Eu(III) bem como a estimativa do energia média de $E(\text{TCLM})$ são mostrados na **Tabela 4.7**, abaixo.

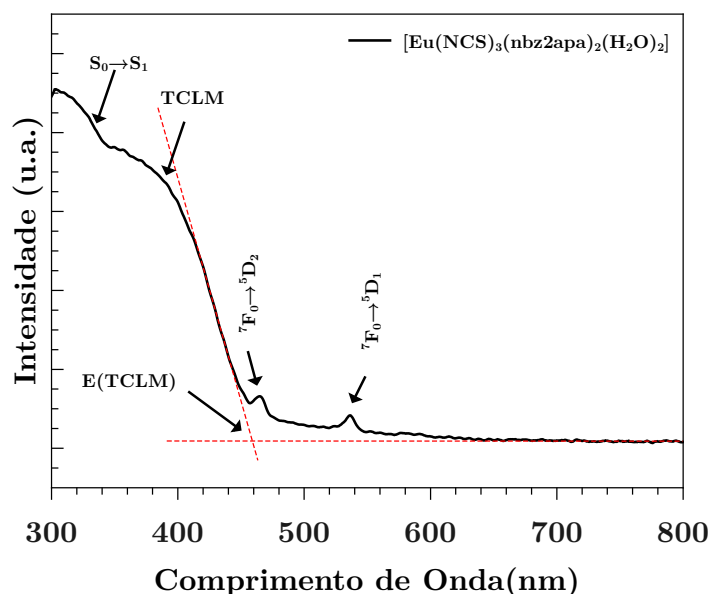


Figura 4.20: Extrapolação linear utilizada para estimar a energia do estado TCLM nos complexo isotiocianato de Eu(III).

Tabela 4.7: Estimativas de $E(\text{TCLM})$ em alguns dos complexos isotiocianatos de Eu(III).

Compostos	$E(\text{TCLM})(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{phen})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	22370
$[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	21980
$[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	21550
Valor Médio	21966

Dessa forma o estado TCLM possui energia menor que a dos estados $|T_1\rangle$ dos ligantes amidas, mostrados na **Tabela 4.8** da próxima seção. No processo de sensibilização da luminescência, a energia absorvida pelos ligantes é transferida a partir dos estados singlete

e tripleto excitados, para os níveis 5D_4 , 5D_1 e 5D_0 do íon Eu(III), cujas energias são, 27586, 19027 e 17293 cm^{-1} ,^[35] embora estes níveis excitados decaiam não radiativamente para nível emissor 5D_0 .^[2] Desta forma o nível 5D_1 e o nível emissor 5D_0 do Eu(III) têm energias menores que o estado TCLM.

No caso do íon Tb(III) a transferência de energia a partir dos ligantes ocorre para o nível 5D_4 cujo centro de gravidade apresenta um energia de 20492 cm^{-1} ,^[35,70] sendo este valor razoavelmente próximo da energia do nível 5D_1 do íon Eu(III).

4.5 Análise de Luminescência dos compostos

4.5.1 Compostos de Gd (III)

Iniciaremos a discussão das propriedades fotofísicas dos complexos obtidos neste trabalho por uma análise dos dados para os complexos de Gd(III). Nestes complexos, o estado excitado de mais baixa energia do centro metálico, ${}^6P_{7/2}$, encontra-se em uma energia muito acima dos primeiros estados excitados de quaisquer ligantes utilizados neste trabalho. Ademais, os raios iônicos dos íons Eu(III), Gd(III) e Tb(III) valores muito próximos. Desta forma, estes complexos podem ser usados como mímicos para os complexos de Tb(III) e Eu(III). Espectros de emissão dos compostos de Gd(III), são, desta forma, usados para se determinar, aproximadamente, a posição energética dos estados $|T_1\rangle$ dos ligantes, coordenados aos íons metálicos. Para tanto, considera-se que o processo de emissão seja proveniente do decaimento a partir do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado $|T_1\rangle$ para algum nível vibracional do estado eletrônico fundamental $|S_0\rangle$.

Os espectros de emissão para os complexos com Gd(III) são mostrados da **Figura 4.21** à **Figura 4.26**. Os espectros foram obtidos com excitação em 350 nm e emissão monitorada na região de 370-740 nm em temperatura de N_2 líquido com delay de 0,04 μs .

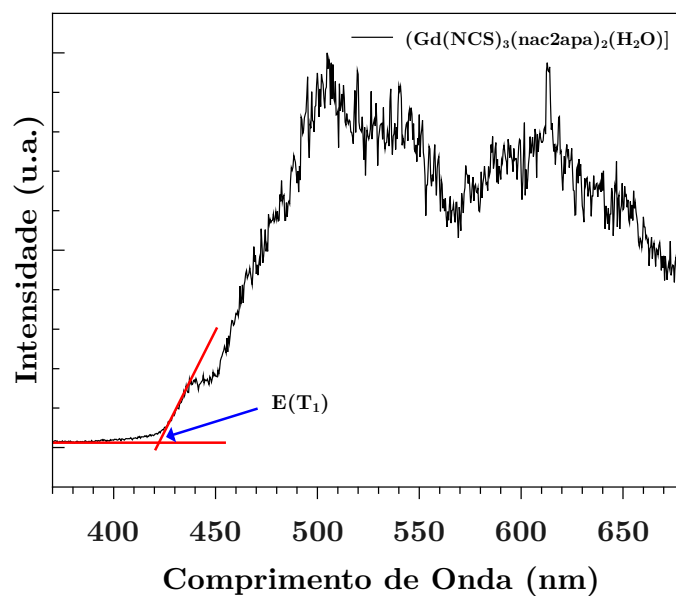


Figura 4.21: Espectro de emissão do complexo de $[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$ registrado em 77 K.

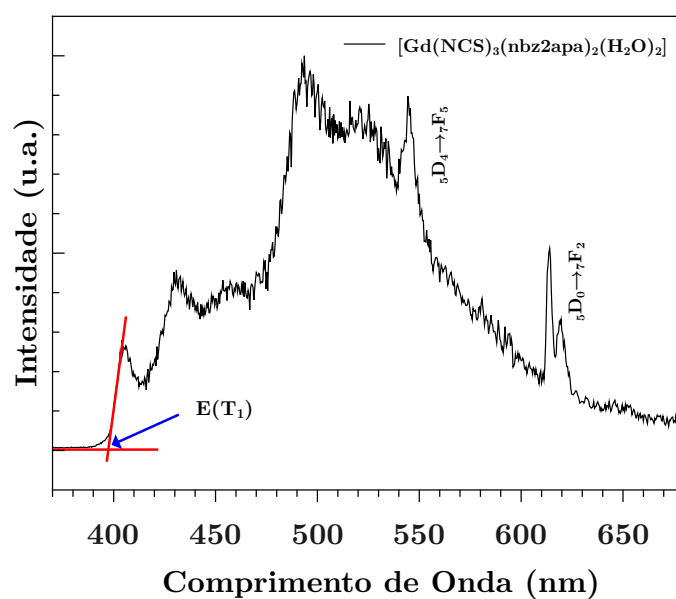


Figura 4.22: Espectro de emissão do complexo de $[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ registrado em 77 K.

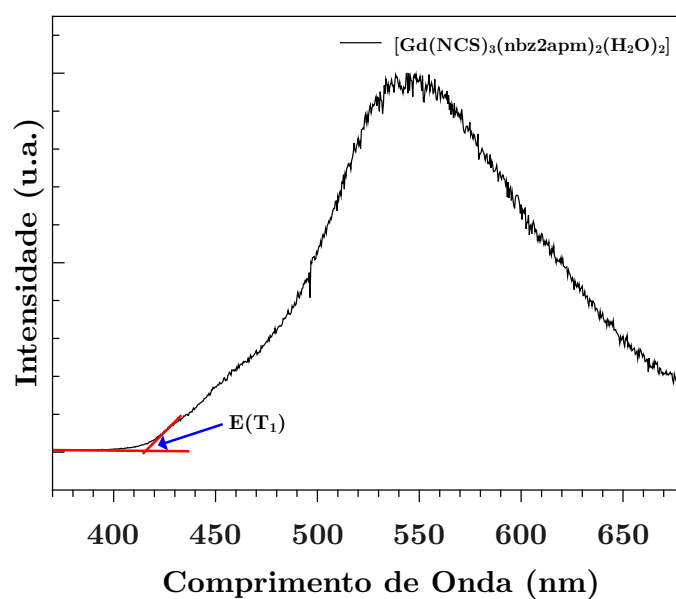


Figura 4.23: Espectro de emissão do complexo de $[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ registrado em 77 K.

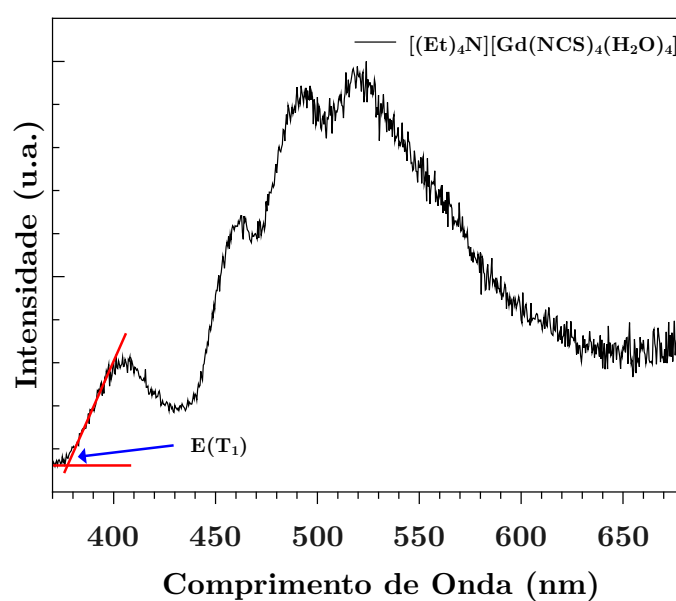


Figura 4.24: Espectro de emissão do complexo de $[(\text{Et})_4\text{N}][\text{Gd}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ registrado em 77 K.

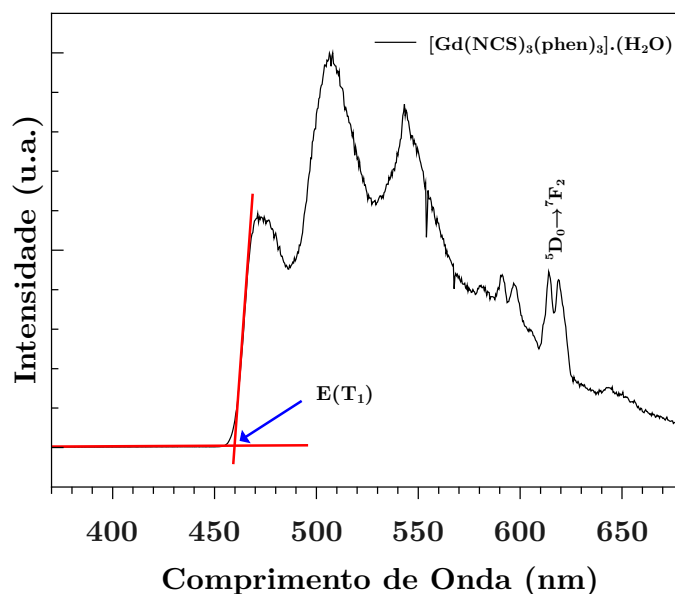


Figura 4.25: Espectro de emissão do complexo de $[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ registrado em 77 K.

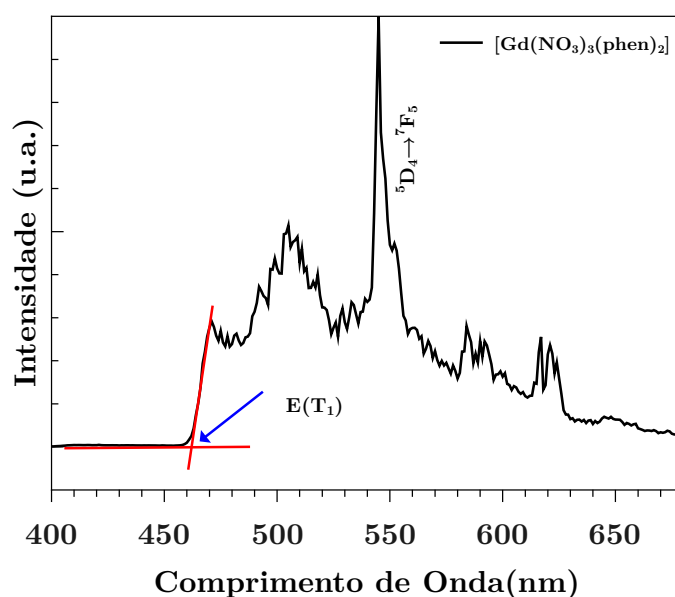


Figura 4.26: Espectro de emissão do complexo de $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ registrado em 77 K.

Em todos os espectros é possível observar uma banda larga na região a partir de ~ 400 nm, referente à emissão proveniente do decaimento radiativo a partir do nível vibracional de mais baixa energia dos estados $|T_1\rangle$, nos vários ligantes, para os níveis vibracionais do estado fundamental, $|S_0\rangle$.

A energia do estado $|T_1\rangle$ é estimada por uma extrapolação da energia devida a transição entre os níveis vibracionais mais baixos dos estados excitado e fundamental, esta transição é tomada como sendo a de maior energia sendo aproximadamente localizada na região dos menores comprimentos de onda da emissão. Os valores estimados das energias destes estados para os complexos de Gd(III) são mostrados na **Tabela 4.8**.

É importante observar que os compostos do íon Gd(III) apresentam contaminação com o íon Eu(III), com exceção do composto $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ que apresenta contaminação com Tb(III).

Tabela 4.8: Energia dos estados $|T_1\rangle$ obtidos a partir dos dados de emissão para os complexos de Gd(III)

Complexos	Energia do $ T_1\rangle(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	20924
$[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$	23660
$[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	25148
$[\text{Gd}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	24038
$[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$	21685
$[(\text{Et})_4\text{N}][\text{Gd}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	26315

Os valores experimentais mostram que o estado $|T_1\rangle$ dos ligantes nbz2apa e nbz2apm, coordenados, estão distantes por 1110 cm^{-1} . Quanto aos complexos com a phen, observa-se que a mudança do ânion coordenado ao centro metálico não altera de forma significativa a energia do estado tripleto. Outra característica observada nos espectros de emissão dos complexos do íon Gd(III) e que é bastante evidenciada pelas bandas largas, atribuídas à emissão por parte dos ligantes, é o povoamento efetivo dos estados $|T_1\rangle$ via cruzamento intersistema a partir do estado $|S_1\rangle$. Isto mostra que os ligantes são eficientes na absorção de energia a partir da excitação dos mesmos e que devem ser eficiente na sensibilização da luminescência dos íons Ln(III) através do efeito antena (**Figura 2.3**).

4.5.2 Estudo espectroscópico dos compostos de Tb(III) e Eu(III)

Os espectros de emissão dos complexos de Tb(III), mostrados da **Figura 4.27** à **Figura 4.31**, e de Eu(III), **Figura 4.32** à **Figura 4.37**, foram obtidos em temperatura

ambiente, com excitação centrada nos ligantes, no caso do Tb(III), e diretamente na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em 394 nm, para os de Eu(III).

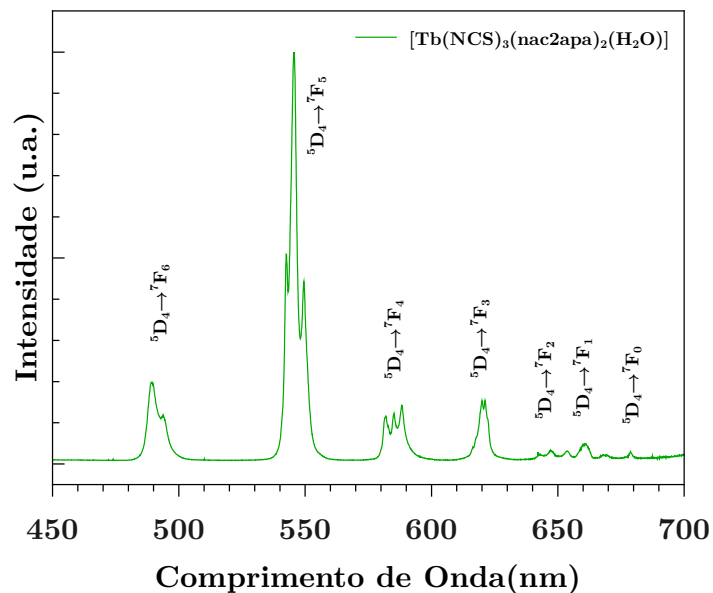


Figura 4.27: Espectro de emissão do composto de $[Tb(NCS)_3(nac2apa)_2(H_2O)]$, no intervalo de 450 a 700 nm, registrado com excitação no ligante em temperatura ambiente.

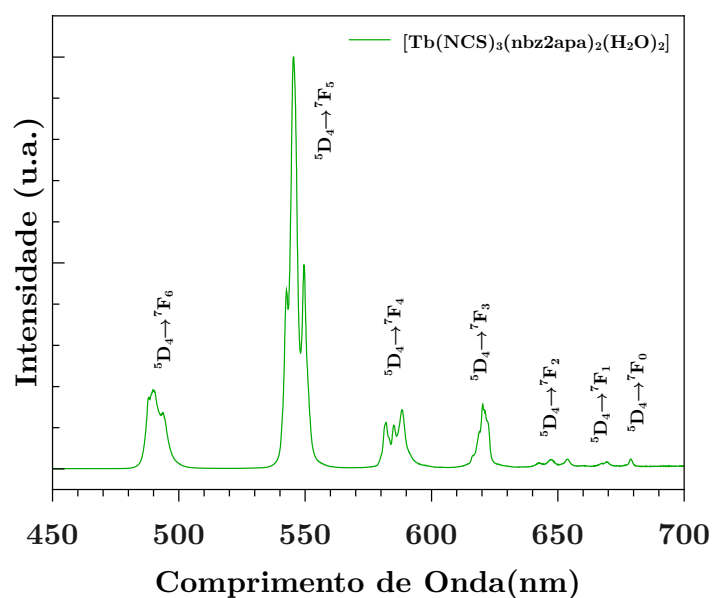


Figura 4.28: Espectro de emissão do composto de $[Tb(NCS)_3(nbz2apa)_2(H_2O)_2]$, no intervalo de 450 a 700 nm, registrado em temperatura ambiente.

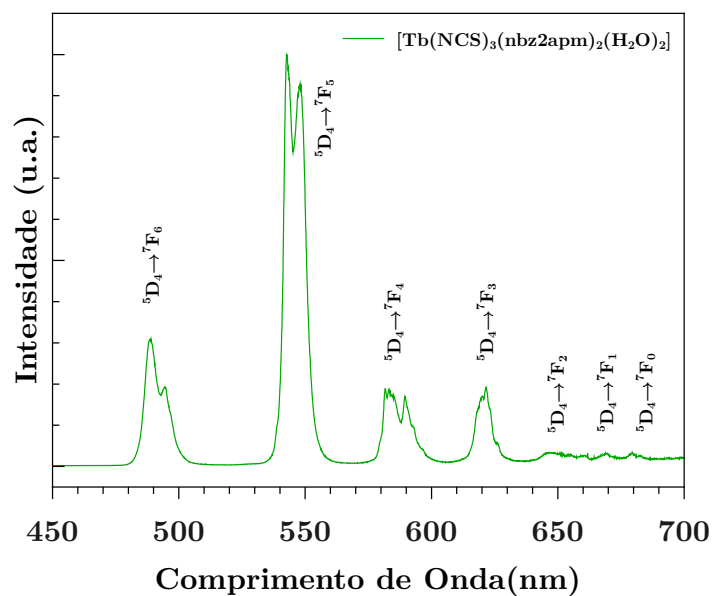


Figura 4.29: Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, no intervalo de 450 a 700 nm, registrado com excitação no ligante em temperatura ambiente.

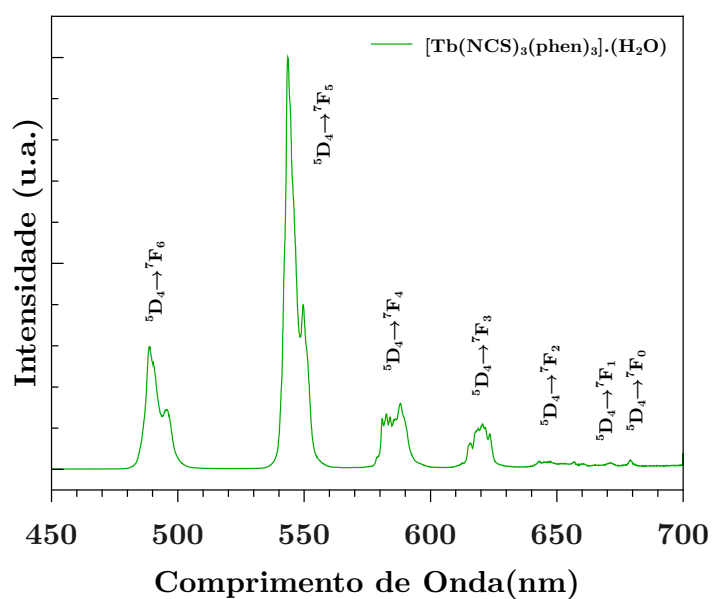


Figura 4.30: Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, no intervalo de 450 a 700 nm, registrado com excitação no ligante em temperatura ambiente.

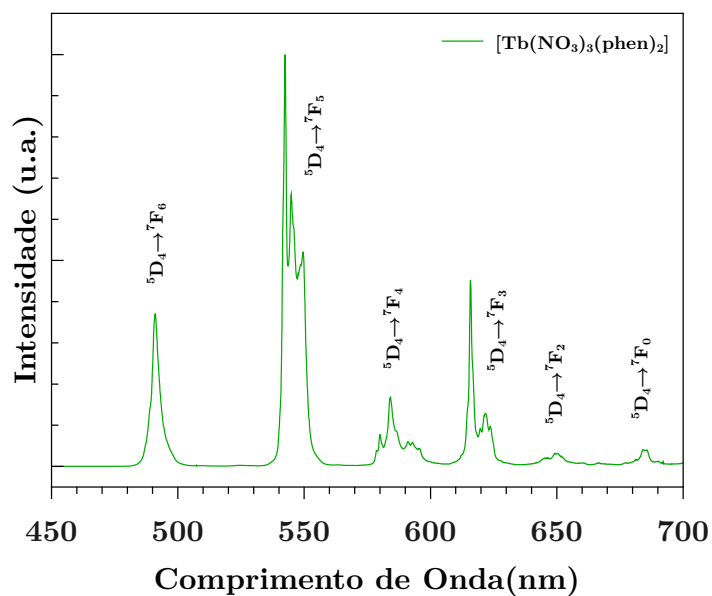


Figura 4.31: Espectro de emissão do composto de $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, no intervalo de 450 a 700 nm, registrado com excitação no ligante em temperatura ambiente.

Como pode ser observado, estes espectros apresentam bandas estreitas associadas às transições intraconfiguracionais- $4f^N$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, do íon $\text{Tb}(\text{III})$, não sendo observadas bandas largas associadas à fosforescência dos ligantes, indicando um processo eficiente de transferência de energia Ligante- $\text{Tb}(\text{III})$ nestes compostos (vide **Figura 2.3**).

Os espectros de emissão dos compostos de $\text{Eu}(\text{III})$ foram obtidos com excitação em 394 nm, que corresponde à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon $\text{Eu}(\text{III})$, em temperatura ambiente.

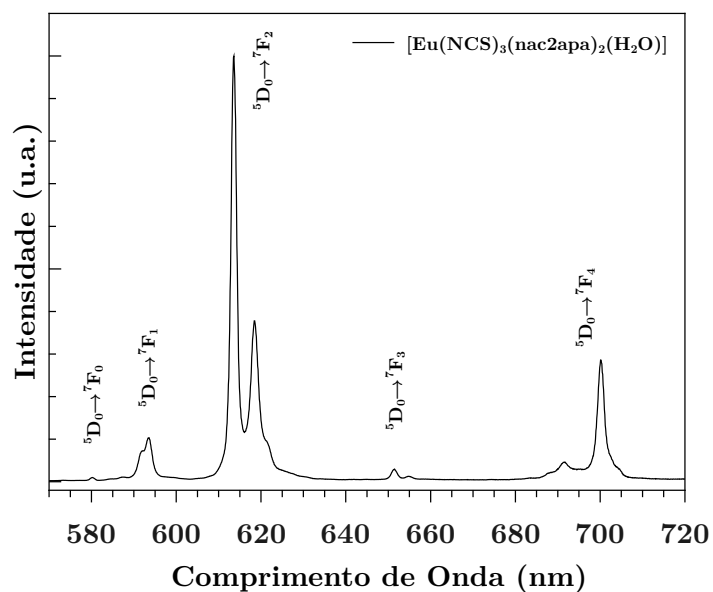


Figura 4.32: Espectro de emissão do compostos $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$.

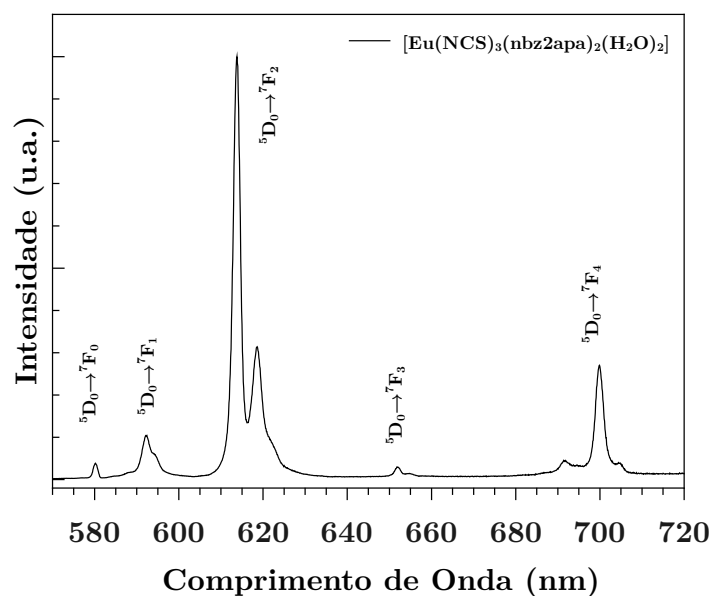


Figura 4.33: Espectro de emissão dos composto $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$.

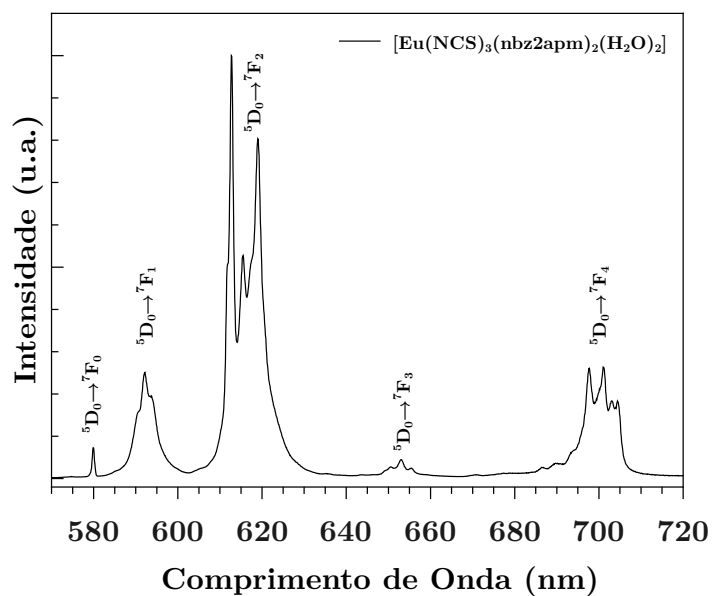


Figura 4.34: Espectro de emissão do compostos $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$.

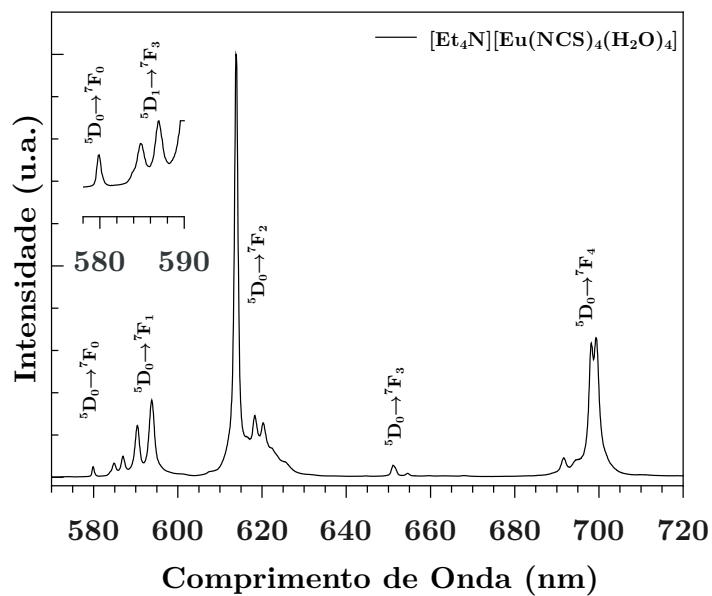


Figura 4.35: Espectro de emissão do compostos $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$.

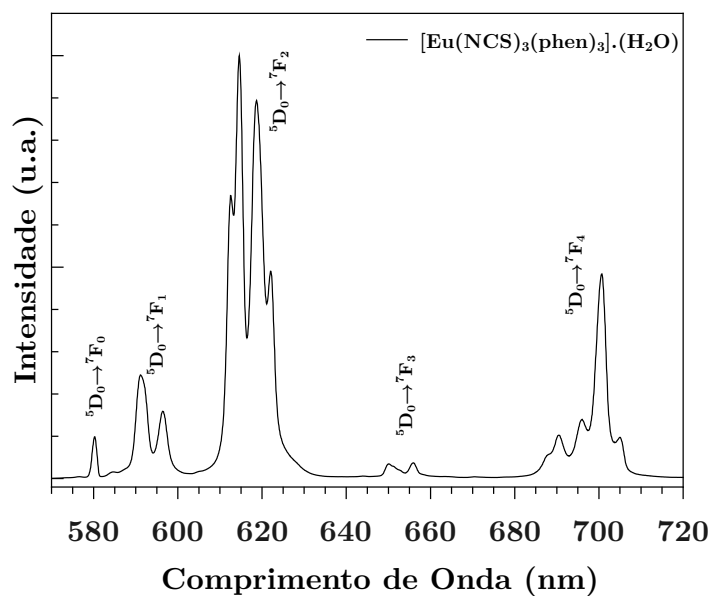


Figura 4.36: Espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$.

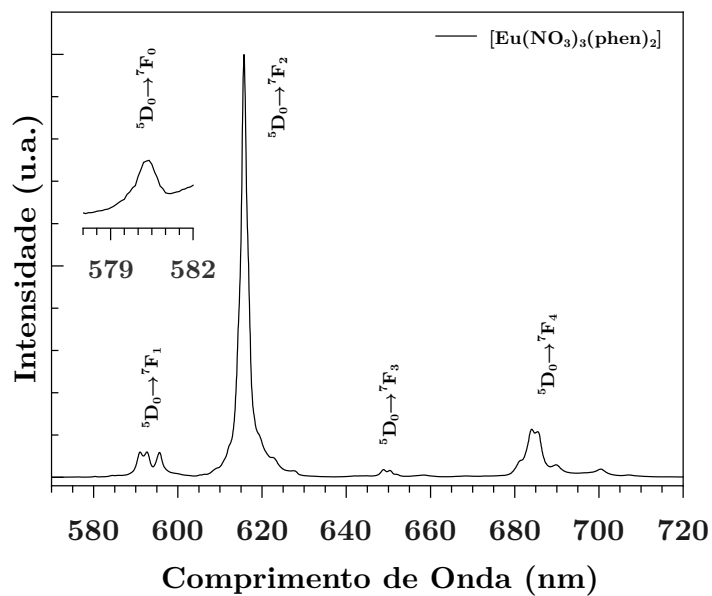


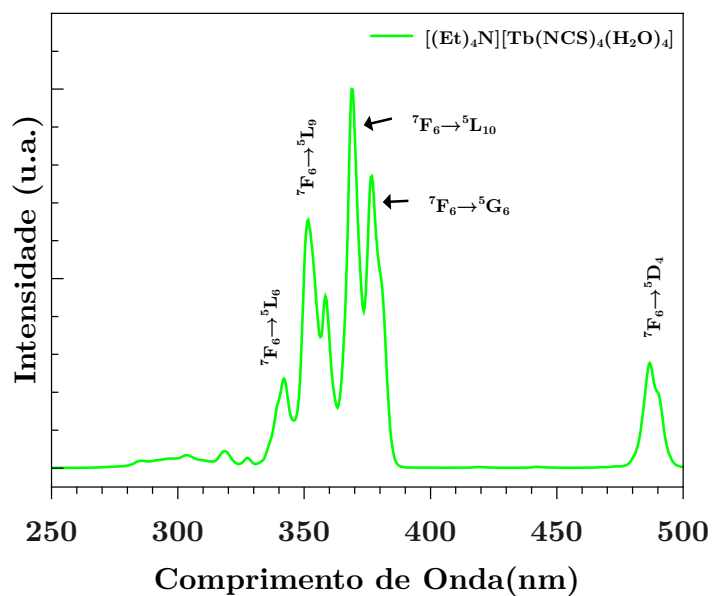
Figura 4.37: Espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$.

Observa-se que o perfil espectral dos complexos de Eu(III) com os ligantes nac2apa e nbz2apa, são bastante semelhantes, sugerindo que em ambos os casos, o centro metálico

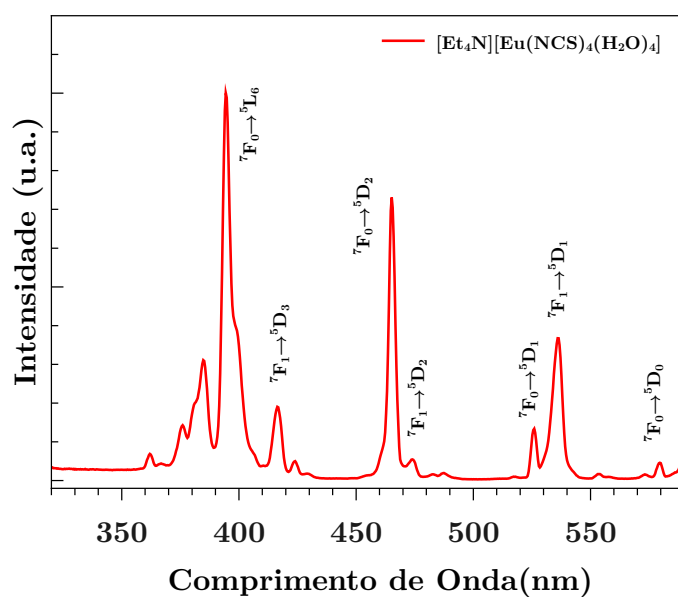
está submetido ao mesmo ambiente de simetria. Nos espectros de luminescência de ambos os complexos, observa a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indicando a baixa simetria em torno do centro metálico (esta transição é apenas observada nas simetrias C_{nv} , C_n e C_s). O espectro de emissão dos compostos do íon Eu(III) com a nbz2apm, **Figura 4.34**, é completamente diferente dos espectros dos isotiocianatos de Eu(III) com os ligantes derivados da 2apa, **Figura 4.32** e **Figura 4.33**, respectivamente.

Os espectros de excitação dos compostos de coordenação de íons lantanídeos são fontes de informações úteis ao entendimento dos processos de sensibilização tendo em vista que, neste tipo de espectro, observam-se apenas as transições que contribuem para o povoamento do nível cuja emissão está sendo monitorada.^[61] Os espectros de excitação dos compostos de Eu(III) foram monitorados em 612 nm, correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, enquanto os de Tb(III) em 545 nm, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$.

Os espectros de excitação dos tetraaquatetraisotiocianatos dos íons Eu(III) e Tb(III) mostrados nas **Figuras 4.38 (a)** e **(b)**, apresentam o comportamento típico de complexos que não possuem ligantes que atuem como antenas, promovendo o povoamento eficiente dos níveis 5D_4 do Tb(III) ou 5D_0 do Eu(III), respectivamente.



(a)



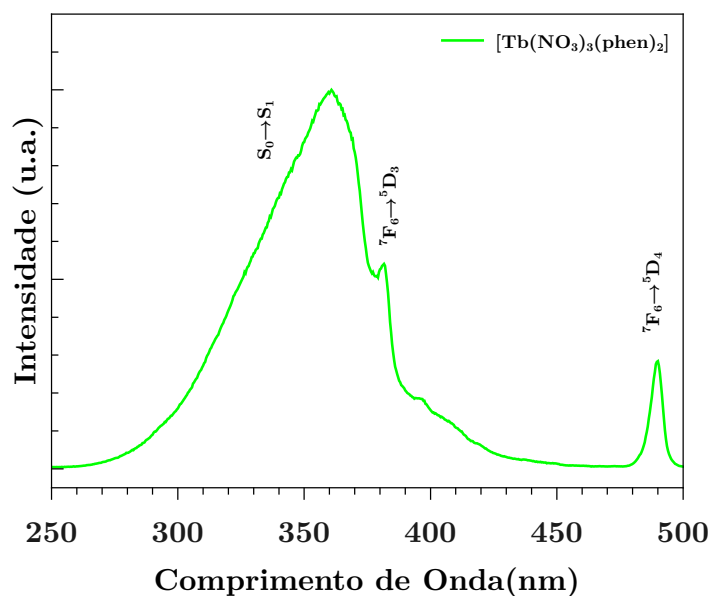
(b)

Figura 4.38: Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[Et_4N][Tb(NCS)_4(H_2O)_4]$ (a) e $[Et_4N][Eu(NCS)_4(H_2O)_4]$ (b), registrados à temperatura de 300 K

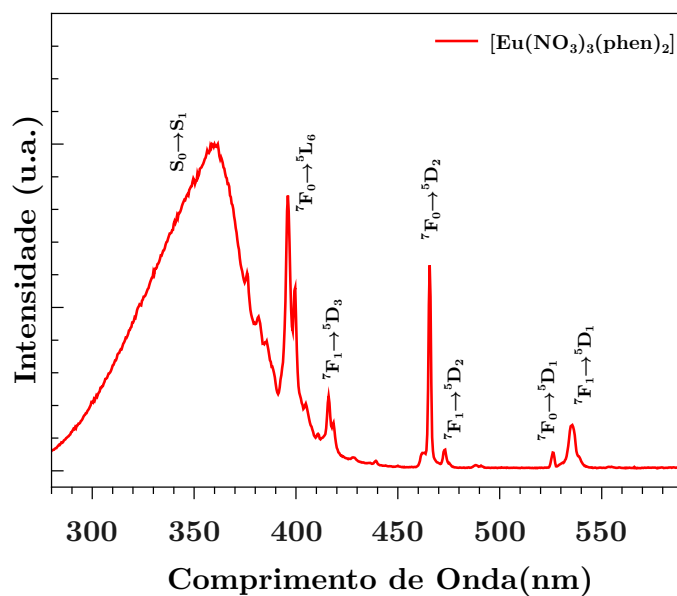
As bandas estreitas observadas nas figuras 4.38 (a) e (b) são todas oriundas dos níveis 4f, que, indiretamente, povoam os níveis emissores dos íons Tb(III) e Eu(III).

Na **Figura 4.39**, são mostrados os espectros de excitação da luminescência dos complexos $[Tb(NO_3)_3(phen)_2]$ e $[Eu(NO_3)_3(phen)_2]$. Ao contrário daqueles observados nas

Figuras 4.38, o comportamento observado aqui é típico de complexos que possuem ligantes que atuam como antenas, promovendo o povoamento eficiente dos níveis 5D_4 do Tb(III) ou 5D_0 do Eu(III).



(a)

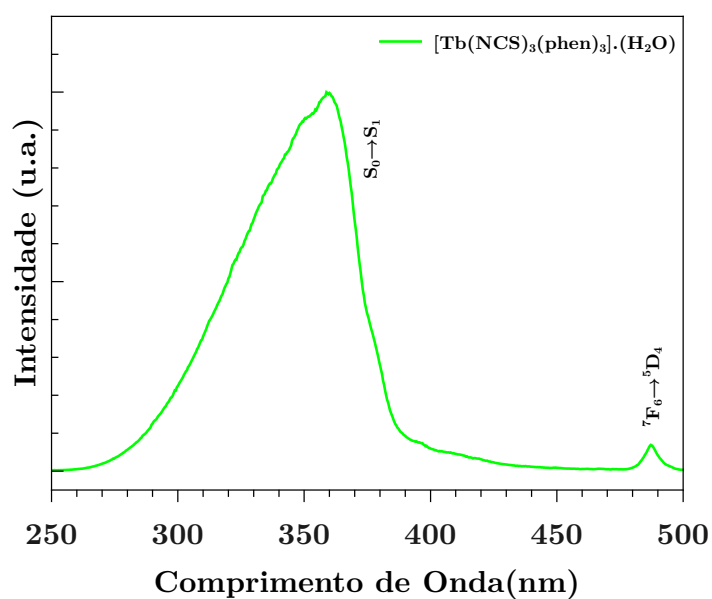


(b)

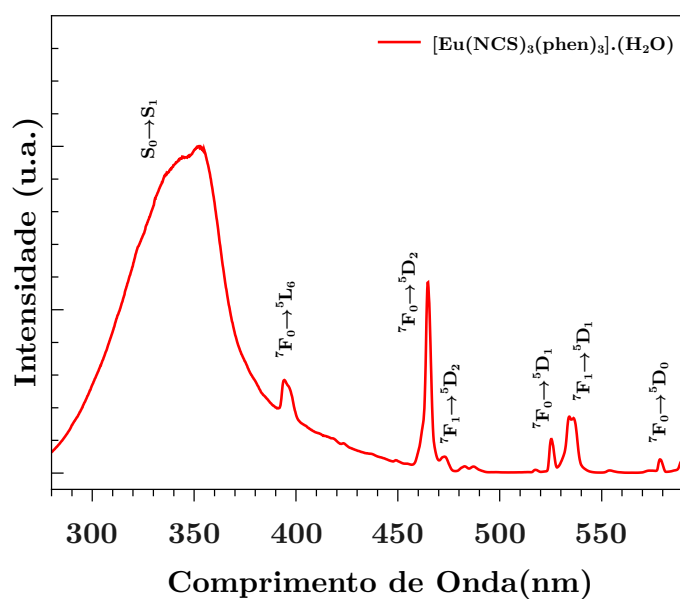
Figura 4.39: Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ (a) e $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ (b), registrados à temperatura de 300 K

Como se pode observar, em ambos os espectros de excitação mostrados acima, na região de maior energia, aparecem bandas largas, provenientes da excitação indireta dos níveis

emissores dos íons Tb(III) e Eu(III) pelos estados excitados intraligantes. O caminho mais provável para esta excitação, no caso do Tb(III) é $|S_0\rangle \rightarrow |S_1\rangle \rightarrow |T_1\rangle \rightarrow {}^5D_4$, enquanto a do Eu(III) é $|S_0\rangle \rightarrow |S_1\rangle \rightarrow |T_1\rangle \rightarrow {}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$, que foi recentemente revisitado, por meio de ferramentas teóricas e experimentais.^[1] As bandas largas referem-se ao primeiro passo desses caminhos, ou seja, à absorção intraligante $|S_0\rangle \rightarrow |S_1\rangle$ e a sua presença reflete, também, um processo de transferência de energia ligante-metal eficiente (vide **Figura 2.3**). Um comportamento similar é observado para os complexos $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, cujos espectros de excitação da luminescência são mostrados na **Figura 4.40**.



(a)



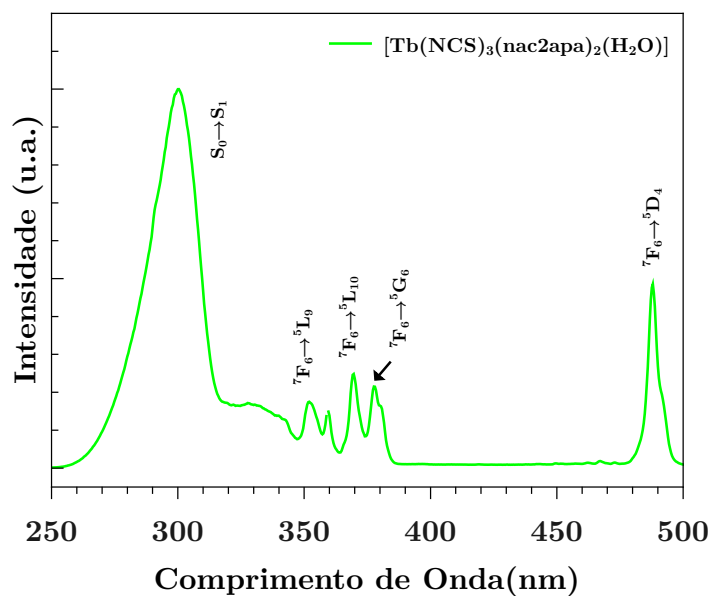
(b)

Figura 4.40: Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (a) e $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (b), registrados à temperatura de 300 K

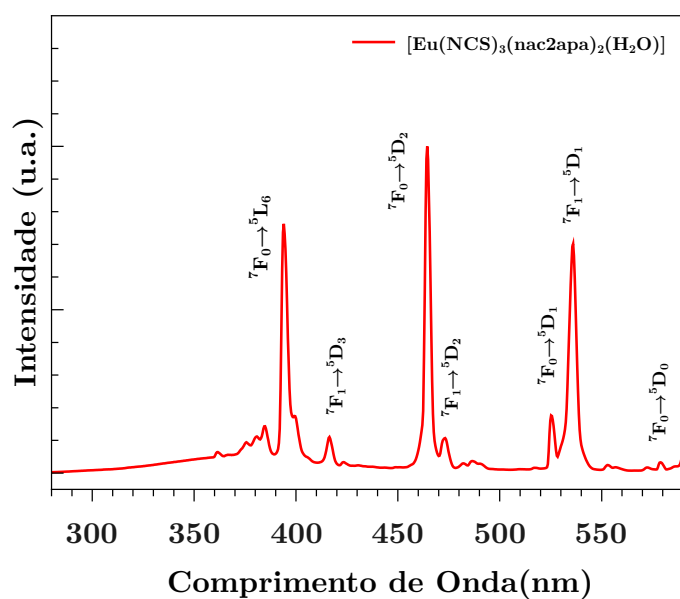
Como se pode observar nos casos anteriores, a 1,10 fenantrolina atua como uma antena razoavelmente eficiente tanto para o íon $\text{Tb}(\text{III})$ quanto para o $\text{Eu}(\text{III})$. Normalmente é o que se observa na maioria dos trabalhos descritos na literatura, e decorre dos mecanismos de excitação discutidos acima e do fato de os níveis 5D_4 do $\text{Tb}(\text{III})$ e 5D_1 do $\text{Eu}(\text{III})$

possuam aproximadamente a mesma energia. Uma importante exceção ocorre quando o estado tripleto está muito próximo, em energia, do nível 5D_4 , que é mais susceptível à retrotransferência de energia que os níveis 5D_1 e 5D_0 do íon Eu(III), por razões recentemente discutidas por Souza *et al.*^[108] Naqueles casos, a eficiência da luminescência dos complexos de Tb(III) é muito inferior às de Eu(III).

Muito diferente dos exemplos anteriores, e de qualquer outro de que temos conhecimento, é o comportamento dos novos complexos obtidos com os ligantes amidas reportados nesta dissertação, $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, cujos espectros de excitação estão mostrados nas **Figuras 4.41 à 4.43**.

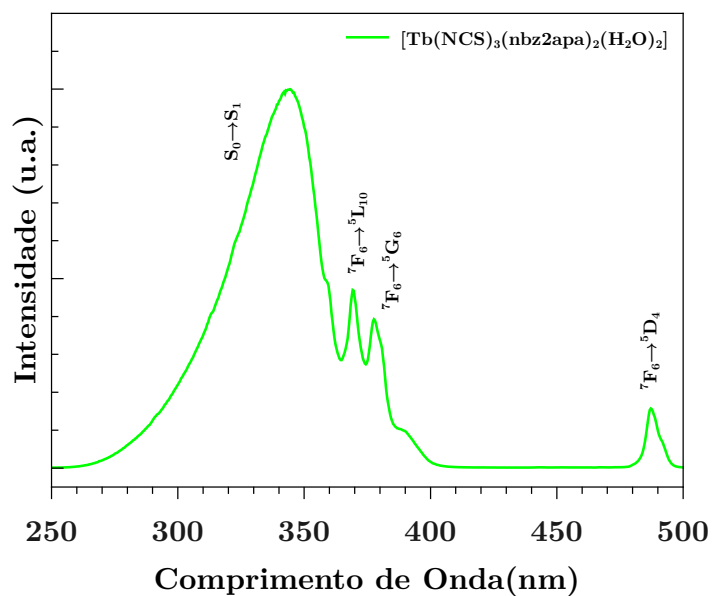


(a)

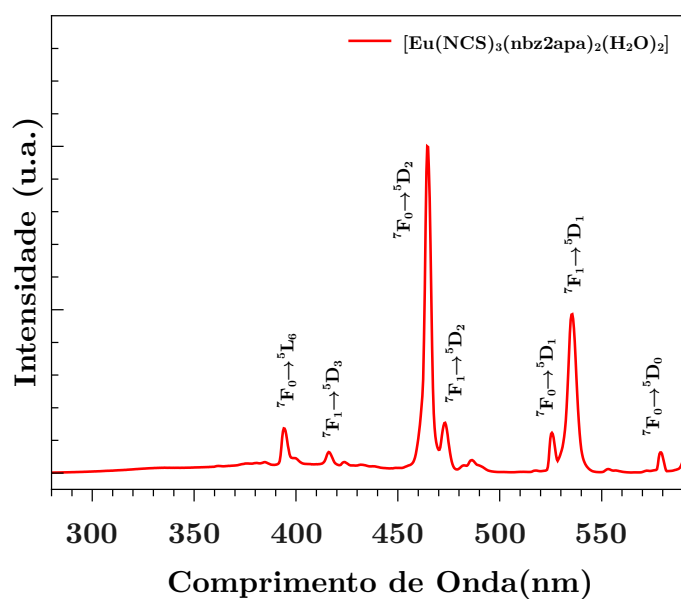


(b)

Figura 4.41: Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (a) e $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (b), registrados à temperatura de 300 K.

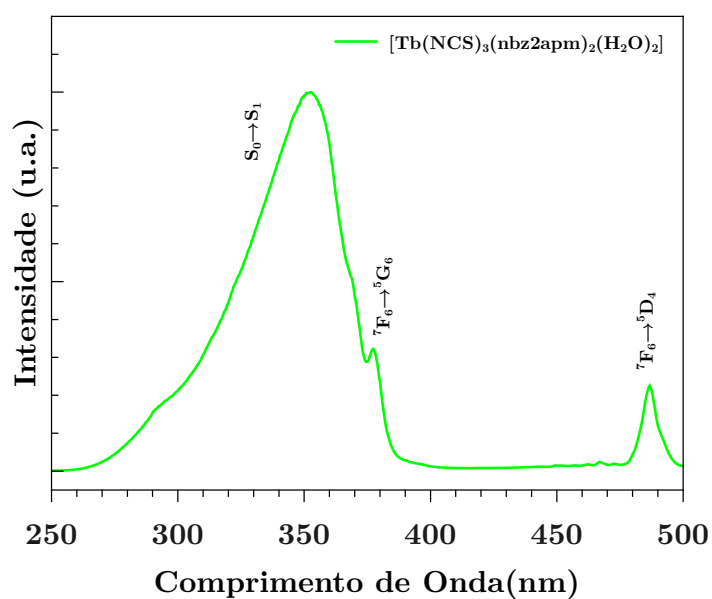


(a)

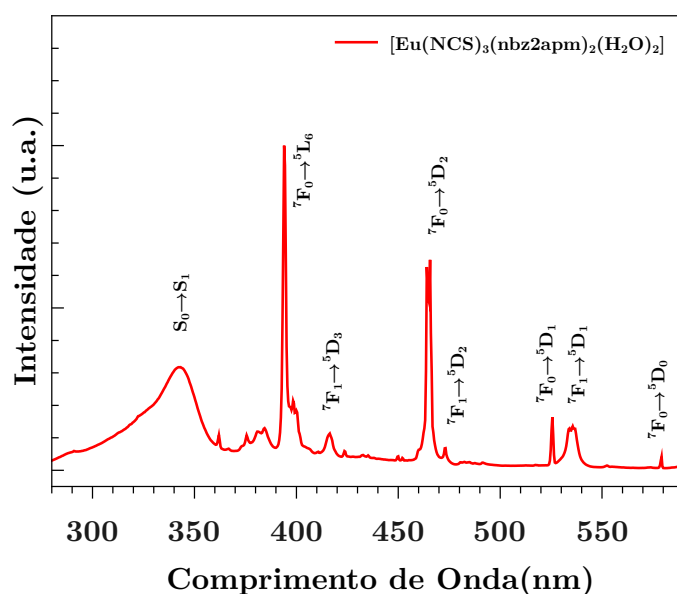


(b)

Figura 4.42: Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a) e $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b), registrados à temperatura de 300 K.



(a)



(b)

Figura 4.43: Espectros de excitação da luminescência em estado sólido dos compostos $[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a) e $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b), registrados à temperatura de 300 K.

Como pode ser visto nas figuras acima, nos complexos de Eu(III) ocorre praticamente o completo desaparecimento da banda de excitação das amidas derivadas da 2-aminopiridina e 2-aminopirimidina, que são bastante intensas nos complexos de Tb(III). Esse resultado incomum pode ser racionalizado a partir do processo de transferência de Energia

$|T_1\rangle \rightarrow \text{TCLM}$ como um canal eficiente da supressão da luminescência em complexos do íon Eu(III), conforme previsto teoricamente há uma década.^[5,6,8] Os resultados acima podem ser resumidos no esquema apresentado na **Figura 4.44**.

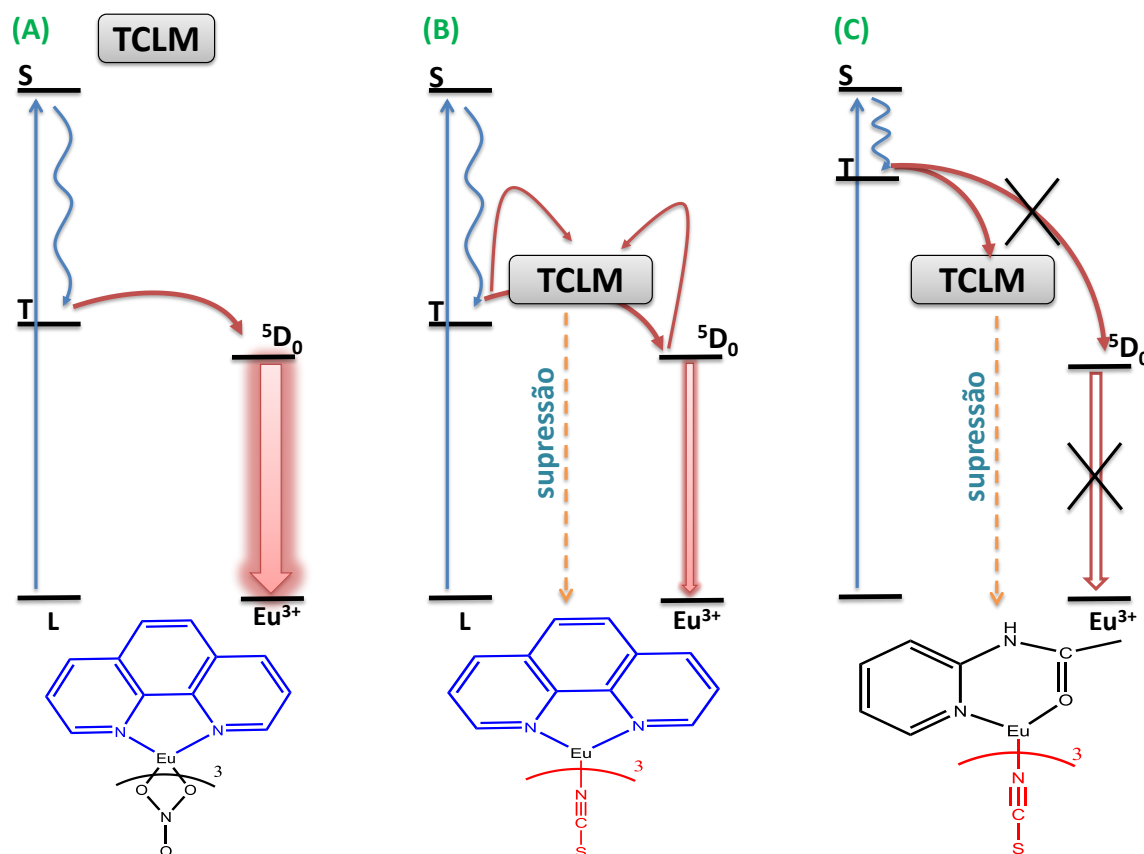


Figura 4.44: Esquema representativo da supressão da luminescência mediada pela transferência de energia $|T_1\rangle \rightarrow \text{TCLM}$ em complexos de Eu(III).

Embora nos casos descritos acima a supressão da fotoluminescência nos complexos de Eu(III) seja dominada pelo canal $|T_1\rangle \rightarrow \text{TCLM}$ isso não significa que a retrotransferência dos estados ⁵D₀ ou ⁵D₁ para os estados TCLM não seja operante. O íon Eu(III) pode ser excitado diretamente, por meio de uma transição f-f, e a evolução temporal da luminescência pode dar informações sobre a dinâmica do povoamento do nível emissor ⁵D₀. Na **Figura 4.45** são mostradas as curvas de decaimento da fotoluminescência do íon Eu(III), excitados via transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, de vários complexos investigados no presente trabalho, e na **Tabela 4.9** são mostrados os valores dos tempos de vida obtidos a partir de ajustes monoexponenciais.

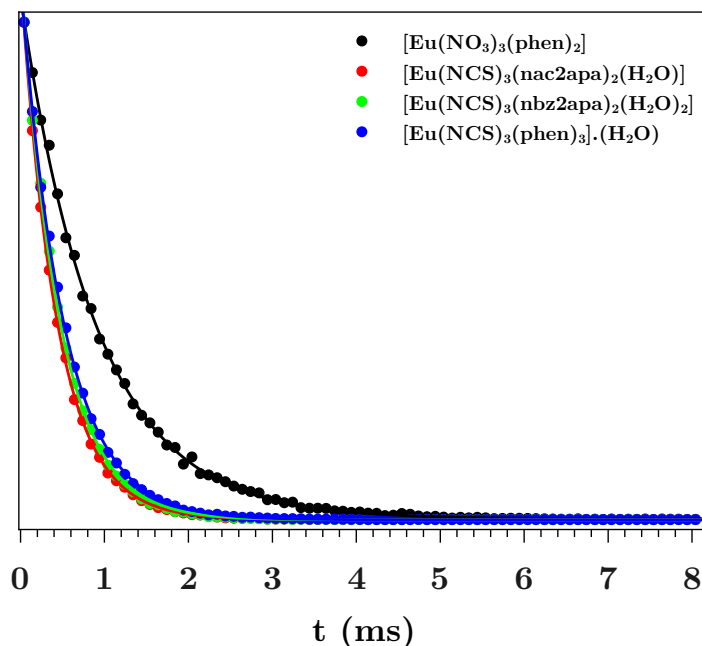


Figura 4.45: Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu(III), com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e excitação em 394 nm.

Como se pode observar, os complexos de Eu(III) que contem o ânion NCS^- apresentam tempos de vida de luminescência muito próximos, da ordem de 0,500 ms, e muito abaixo do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, que é de aproximadamente 0,900 ms. É importante ressaltar que os compostos isotiocianatos com a phen apresentam uma molécula de água fora da primeira esfera de coordenação, como já fora indicado nas análises termogravimétricas dos mesmos (**Seção 4.2** vide **Figura 4.1**) e, dessa forma, o baixo valor de tempo de vida do nível emissor no composto $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ não deve ser uma consequência de decaimento multifônon.^[4] Acreditamos, pela semelhança entre os tempos de decaimento do nível emissor, que isto seja verdade para os outros complexos isotiocianatos de Eu(III) com os ligantes amida. Esses resultados sugerem que, nos isotiocianatos de Eu(III), a retrotransferência de energia a partir de ambos os níveis 5D_1 e 5D_0 do íon Eu(III) para os estados TCLM nos complexos contendo o ânion NCS^- é operante e domina a taxa de despovoamento do nível emissor 5D_0 .

Para corroborar este fato, é interessante comparar as curvas de decaimento da fotoluminescência mostradas acima com aquelas dos complexos análogos do íon Tb(III). As curvas de decaimento daqueles são mostradas na **Figura 4.46**, e os tempos de vida obtidos, também na **Tabela 4.9**.

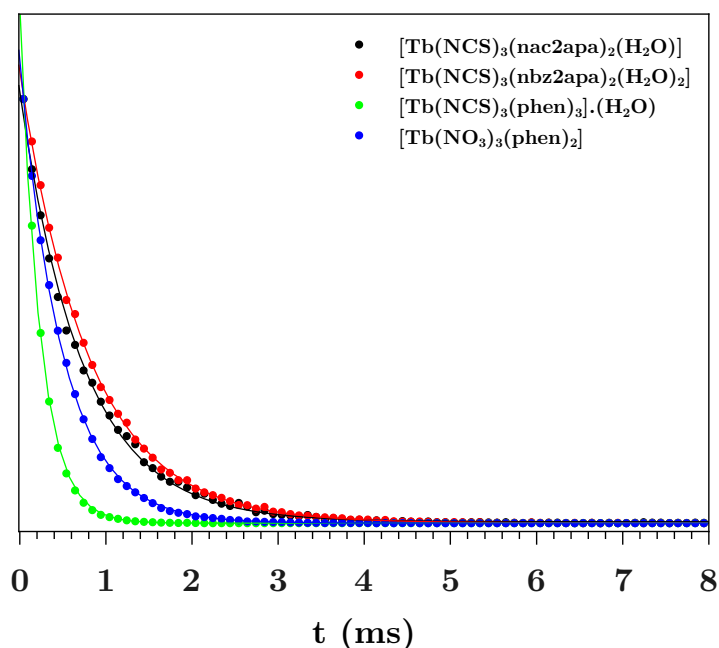


Figura 4.46: Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Tb(III), com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, e excitação em 350 nm.

Tabela 4.9: Tempo de vida do de luminescência dos complexos contendo os íons Tb(III) e Eu(III).

Amostra	τ_{300K} (ms)	
	Tb(III)	Eu(III)
[Ln(NCS) ₃ (phen) ₃ (H ₂ O)]	0,240	0,510
[Ln(NO ₃) ₃ (phen) ₂]	0,500	0,900
[Ln(NCS) ₃ (nac2apa) ₂ (H ₂ O)]	0,690	0,470
[Ln(NCS) ₃ (nbz2apa) ₂ (H ₂ O) ₂]	0,815	0,500

Ao contrário do que ocorre com os complexos de Eu(III), os tempos de vida dos complexos de Tb(III) apresentam uma grande variação nos complexos contendo o NCS^- com a mudança do ligante atuante como antena. Os tempos de vida refletem a diferença de energia entre os estados tripleto intraligante e estado 5D_4 do íon Tb(III) (vide **Tabela 4.10**), sendo definidos pelas taxas de retrotransferência de energia do íon Tb(III) para os ligantes a que se referem.

Este fato pode ser racionalizado em termos da diferença de energia entre os estados tripletos dos ligantes e o nível excitado de mais baixa energia no Tb(III), 5D_4 em 20492 cm^{-1} , $\Delta E(T_1-^5D_4)$. Os valores calculados são mostrados na **Tabela 4.10**, abaixo.

Tabela 4.10: Valores de $\Delta E(T_1-^5D_4)$ calculados para os compostos de Tb(III)

Compostos	$\Delta E(T_1-^5D_4)$ (cm^{-1})
$[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	432
$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$	1190
$[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nac2apa})_2(\text{H}_2\text{O})]$	3170
$[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3546
$[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{nbz2apa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	4656

Estes dados sugerem que nos compostos com a phen, devido à baixa diferença entre as energias do nível emissor 5D_4 e o estado $|T_1\rangle$ os processos de retrotransferência de energia devam ser mais eficientes que nos complexos com a nac2apa e a nbz2apa, explicando as diferenças observadas nos tempos de vidas.^[70,108] Outro ponto a ser notado é que, nos complexos isotiocianatos do íon Tb(III) com as amidas, o tempo de vida do nível emissor é maior que aqueles dos complexos análogos do íon Eu(III).

Para finalizar este capítulo, é importante mencionar que os resultados acima não poderiam ser explicados pelo canal de supressão da luminescência devido ao decaimento multifônon. Este mecanismo é frequentemente utilizado para racionalizar a supressão da luminescência em complexos de Eu(III) que apresentam moléculas de água ou outros ligantes que possuem modos vibracionais de alta energia, sem qualquer menção à presença ou ausência de estados TCLM. Os resultados acima corroboram a previsão teórica de Faustino *et al*^[6] do quão relevantes são os mecanismos de transferência de energia para os estados TCLM, principalmente os que envolvem os estados intraligantes, em complexos de íons lantanídeos, especialmente o Eu(III). Um olhar crítico sobre muitos dados reportados na literatura sobre supressão da fotoluminescência em complexos de íons Lantanídeos que apresentam estados TCLM de baixa energia, frente aos resultados acumulados nos últimos 10 anos, incluindo os apresentados aqui, parece pertinente.

CAPÍTULO 5

Considerações Finais e Perspectivas

5.1 Conclusões

Com base nos resultados discutidos no capítulo anterior, podemos chegar as seguintes conclusões:

Foram sintetizados novos complexos isotiocianatos dos íons Eu(III), Gd(III) e Tb(III) com os ligantes neutros N-acetil-2-aminopiridina, N-benzoil-2-aminopiridina e N-benzoil-2-aminopirimidina. Os resultados de análise elementar de CHN, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica e titulação complexométrica corroboram as fórmulas propostas. Também foram sintetizados e caracterizados, com as mesmas técnicas, complexos já conhecidos de fórmula geral $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$. Com os complexos sintetizados, foi possível materializar um sistema experimental que apresenta um estado TCLM de energia fixa, gerado a partir do sistema Eu(III)-NCS^- , que pode ser, convenientemente, “ativado”, pela troca do Eu(III) pelo Tb(III) e com energias dos estados intraligantes sintonizáveis, mediante os diferentes ligantes neutros utilizados como antenas.

Os estudos espectroscópicos realizados forneceram uma prova experimental do processo de transferência de energia entre um estado tripleto intraligante e um estado TCLM como um mecanismo eficiente da supressão da luminescência em complexos de íons Lantanídeos.

5.2 Perspectivas

Os estudos realizados nesta dissertação podem ser utilizados como ponto de partida para trabalhos futuros. Listamos abaixo algumas propostas que deverão ser realizadas:

- Realizar medidas de rendimento quântico de todos os compostos, utilizando esfera integradora;
- Realizar um estudo sistemático da dependência dos tempos de vida dos complexos com a temperatura, visando à melhor descrição do processo de supressão da fotoluminescência;

Referências Bibliográficas

- [1] FAUSTINO, W. M.; NUNES, L. A.; TERRA, I. A. A.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L. Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. *Journal of Luminescence*, v. 137, p. 269–273, 2013.
- [2] DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA JR., E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, n. 1, p. 165 – 195, 2000.
- [3] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, p. 1 – 45, 2015.
- [4] BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293–294, p. 19 – 47, 2015. 41st International Conference on Coordination Chemistry, Singapore, July 2014.
- [5] FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F. D. Theoretical modeling of thermally activated luminescence quenching through charge transfer states in lanthanide complexes. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 429, n. 4–6, p. 595–599, 2006.
- [6] FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; DE SÁ, G. F. Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: a theoretical approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 5, p. 54109, 2005.

- [7] BERRY, M. T.; MAY, P. S.; XU, H. Temperature Dependence of the $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0$ Lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato). *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 22, p. 9216–9222, 1996.
- [8] 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. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 7, p. 2510–2516, 2006.
- [9] BARNES, J. C.; DAY, P. Charge-transfer spectra of some inorganic complexes in solution. *Journal of the Chemical Society*, Cambridge, p. 3886–3892, 1964.
- [10] BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Springer series on fluorescence. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Eds.) *Lanthanide Luminescence*. Springer Berlin Heidelberg, 2011. v. 7, Cap. Basics of Lanthanide Photophysics, p. 1–45.
- [11] VLECK, J. H. V. The puzzle of rare-earth spectra in solids. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 41, n. 1, p. 67–80, 1937.
- [12] PETERSON, K. L.; MARGHERIO, M. J.; DOAN, P.; WILKE, K. T.; PIERRE, V. C. Basis for sensitive and selective time-delayed luminescence detection of hydroxyl radical by lanthanide complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 52, n. 16, p. 9390–9398, 2013.
- [13] CHU, T.; LIU, H.; YANG, Y.; WANG, H.; HU, Y.; WANG, Y.; YU, M.; NG, S. W. A new dinuclear terbium complex as a novel luminescence probe for detecting amines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 294, p. 38–43, 2014.
- [14] ROCHA, J.; CARLOS, L. D.; PAZ, F. A. A.; ANANIAS, D. Luminescent multi-functional lanthanides-based metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 2, p. 926–940, 2011.
- [15] MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Química Nova*, v. 26, p. 889 – 895, 12 2003.
- [16] LIU, G.; JACQUIER, B. *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. Springer Series in Materials Science. Springer, 2006.

- [17] HATANAKA, M.; YABUSHITA, S. Mechanisms of f–f hypersensitive transition intensities of lanthanide trihalide molecules: a spin–orbit configuration interaction study. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 133, n. 8, 2014.
- [18] BUONO-CORE, G.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 99, p. 55 – 87, 1990.
- [19] BRITO, H. F.; MALTA, O. M. L.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO, E. E. S. Patai series: The chemistry of functional groups. In: RAPPOPORT, Z.; ZABICKY, J. (Eds.) *The Chemistry of Metal Enolates*. Wiley, 2009. Cap. Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates, p. 131–184.
- [20] WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic properties of rare earths*. Interscience Publishers, 1965.
- [21] KRUPA, J. C. Spectroscopic properties of tetravalent actinide ions in solids. *Inorganica Chimica Acta*, v. 139, n. 1–2, p. 223–241, 1987.
- [22] WYBOURNE, B. G.; SMENTEK, L. *Optical spectroscopy of lanthanides: Magnetic and hyperfine interactions*. Taylor & Francis, 2007.
- [23] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. I. *Physical Review*, New York, v. 61, p. 186–197, 1942.
- [24] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. II. *Physical Review*, New York, v. 62, p. 438–462, 1942.
- [25] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. III. *Physical Review*, New York, v. 63, p. 367–382, 1943.
- [26] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. IV. *Physical Review*, New York, v. 76, p. 1352–1365, 1949.
- [27] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, New York, v. 127, p. 750–761, Aug 1962.
- [28] OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of Rare-Earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.

- [29] JUDD, B. R. *Operator techniques in atomic spectroscopy*. McGraw-Hill advanced physics monograph series. McGraw-Hill, 1963.
- [30] STRUVE, W. S. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1989.
- [31] EISBERG, R. M.; RESNICK, R. *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles. Wiley, 1985.
- [32] COWAN, R. D. *The theory of atomic structure and spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences. University of California Press, 1981.
- [33] HÜFNER, S. *Optical spectra of transparent rare earth compounds*. III Fifth Avenue, New York, New York 10003: Academic Press, 1978.
- [34] MALTA, O. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 354, n. 42–44, p. 4770 – 4776, 2008. Glass and Related Materials 8 Proceedings of the 8th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials and 4th International Symposium on Non-Crystalline Solids 8th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials and 4th International Symposium on Non-Crystalline Solids.
- [35] CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃*. [Tables, diagrams]. Jan 1978.
- [36] BETHE, H. A. Splitting of terms in crystals. *Annalen der Physik*, v. 3, p. 133–206, 1929.
- [37] FAUSTINO, W. M. *Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos*. 2005. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2005.
- [38] BALLHAUSEN, C. J. *Introduction to ligand field theory*. McGraw-Hill series in advanced chemistry. McGraw-Hill, 1962.

- [39] GARCIA, D.; FAUCHER, M. Crystal field parameters in rare earth compounds: A mixed covalent-electrostatic model. *The Journal of Chemical Physics*, v. 82, n. 12, p. 5554–5564, 1985.
- [40] JØRGENSEN, C. K.; PAPPALARDO, R.; SCHMIDTKE, H. Do the “ligand field parameters in lanthanides represent weak covalent bonding? *The Journal of Chemical Physics*, v. 39, n. 6, p. 1422–1430, 1963.
- [41] MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982.
- [42] MALTA, O. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu^{3+} system. a simple overlap model. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 88, n. 3, p. 353 – 356, 1982.
- [43] ALBUQUERQUE, R. Q.; ROCHA, G. B.; MALTA, O. L.; PORCHER, P. On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 331, n. 5–6, p. 519 – 525, 2000.
- [44] CARLOS, L.; MALTA, O.; ALBUQUERQUE, R. A covalent fraction model for lanthanide compounds. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 415, n. 4–6, p. 238 – 242, 2005.
- [45] JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*, v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964.
- [46] HÖLLER, C. J.; MATTHES, P. R.; ADLUNG, M.; WICKLEDER, C.; MÜLLER-BUSCHBAUM, K. Antenna- and metal-triggered luminescence in dense 1,3-benzodinitrile metal–organic frameworks ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$, Ln = Eu, Tb. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2012, n. 33, p. 5479–5484, 2012.
- [47] BOTELHO, M. B. S.; GÁLVEZ-LÓPEZ, M. D.; DE COLA, L.; ALBUQUERQUE, R. Q.; DE CAMARGO, A. S. S. Towards the design of highly luminescent Europium(III) complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2013, n. 29, p. 5064–5070, 2013.
- [48] ARMELAO, L.; QUICI, S.; BARIGELLETTI, F.; ACCORSI, G.; BOTTARO, G.; CAVAZZINI, M.; TONDELLO, E. Design of luminescent lanthanide complexes:

- From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 254, n. 5–6, p. 487 – 505, 2010. A Tribute to Fausto Calderazzo on the Occasion of his 80th Birthday.
- [49] CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. role of the triplet state. *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 3, p. 743–748, 1961.
- [50] WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *The Journal of Chemical Physics*, v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942.
- [51] MALTA, O.; E SILVA, F. G. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 54, n. 11, p. 1593 – 1599, 1998.
- [52] FIGGIS, B. *Introduction to ligand fields*. Interscience Publishers, 1966.
- [53] ATKINS, P. *Shriver and atkins' inorganic chemistry*. OUP Oxford, 2010.
- [54] JØRGENSEN, C. K. Electron transfer spectra of lanthanide complexes. *Molecular Physics*, v. 5, n. 3, p. 271–277, 1962.
- [55] LIU, G.; JENSEN, M. P.; ALMOND, P. M. Systematic behavior of charge-transfer transitions and energy level variation in soft donor complexes of the trivalent lanthanides. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 6, p. 2081–2088, 2006.
- [56] MIRANDA, Y. C.; PEREIRA, L. L. A. L.; BARBOSA, J. H. P.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C.; MALTA, O. L.; FAUSTINO, W. M.; TEOTONIO, E. E. S. The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2015, n. 18, p. 3019–3027, 2015.
- [57] HENRIQUES, F. F. *Estudo de complexos envolvendo Íons lantanídeos trivalentes e ligantes orgânicos, utilizando espectroscopias de aniquilação de pósitrons e Óptica*. 2013. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

- [58] SASTRI, V.; PERUMAREDDI, J.; RAO, V.; RAYUDU, G.; BÜNZLI, J. *Modern aspects of rare earths and their complexes*. Elsevier Science, 2003.
- [59] GAWRYSZEWSKA, P.; LEGENDZIEWICZ, J. Influence of charge-transfer state on luminescence properties of Eu(III) complex with o-phenylenedioxydicarboxylic acid. *Journal of Luminescence*, v. 122–123, p. 496 – 499, 2007. Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter Proceedings of the 2005 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter 2005 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter.
- [60] TSARYUK, V.; ZHURAVLEV, K.; KUDRYASHOVA, V.; ZOLIN, V.; LEGENDZIEWICZ, J.; PEKAREVA, I.; GAWRYSZEWSKA, P. Peculiarities of the excitation energy transfer in europium and terbium aromatic carboxylates and nitrate complexes with sulfoxides: Blocking effect. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 197, n. 2–3, p. 190 – 196, 2008.
- [61] 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. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 7, p. 2510–2516, 2006. PMID: 16480312.
- [62] ZOLIN, V.; PUNTUS, L.; KUDRYASHOVA, V.; TSARYUK, V.; LEGENDZIEWICZ, J.; GAWRYSZEWSKA, P.; SZOSTAK, R. Charge transfer bands in the luminescence excitation spectra of isomeric pyridinedicarboxylic salts of europium. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 341, n. 1–2, p. 376 – 380, 2002. Proceedings of the 5th International Conference on Excited States of Transition Elements.
- [63] TSARYUK, V.; VOLOGZHANINA, A.; ZHURAVLEV, K.; KUDRYASHOVA, V.; SZOSTAK, R.; ZOLIN, V. Structures and manifestation of *ortho*-, *meta*-, and *para*-NH₂-substitution in the optical spectra of europium and terbium aminobenzoates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 285, p. 52 – 61, 2014.
- [64] VASCONCELOS, E. S. *Complexos de Íons Lantanídeos com Carboxilatos Aromáticos: Dependência das Propriedades Fotoluminescentes com a Natureza e a Posição*

- de Substituintes Elétron-Doadores*. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, 2014.
- [65] RÄSÄNEN, M.; TAKALO, H.; ROSENBERG, J.; MÄKELÄ, J.; HAAPAKKA, K.; KANKARE, J. Study on photophysical properties of Eu(III) complexes with aromatic β -diketones – Role of charge transfer states in the energy migration. *Journal of Luminescence*, v. 146, p. 211 – 217, 2014.
- [66] KASPRZYCKA, E.; TRUSH, V.; AMIRKHAPOV, V.; JERZYKIEWICZ, L.; GAWRYSZEWSKA, P. Structural and photophysical properties of lanthanide complexes with N-(diphenylphosphoryl)-4-methylbenzenesulfonamide. *Optical Materials*, v. 37, p. 476 – 482, 2014.
- [67] PASATOIU, T. D.; MADALAN, A. M.; KUMKE, M. U.; TISEANU, C.; ANDRUH, M. Temperature Switch of LMCT Role: From Quenching to Sensitization of Europium Emission in a Zn^{II}-Eu^{III} Binuclear Complex. *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 5, p. 2310–2315, 2010.
- [68] BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1,10-phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 254, n. 17–18, p. 2096 – 2180, 2010.
- [69] KHORASANI-MOTLAGH, M.; NOROOZIFAR, M.; NIROOMAND, S.; MOODI, A. Photoluminescence studies of a Terbium(III) complex as a fluorescent probe for DNA detection. *Journal of Luminescence*, v. 143, p. 56 – 62, 2013.
- [70] SILVA, F. A. J.; 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. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 4, p. 601 – 608, 2013.
- [71] VRIJDAG, J. L.; DELGADO, F.; ALONSO, N.; DE BORGGRAEVE, W. M.; PEREZ-MACIAS, N.; ALCAZAR, J. Practical preparation of challenging amides from non-nucleophilic amines and esters under flow conditions. *Chemical Communications*, v. 50, p. 15094–15097, 2014.

- [72] EL-DEEB, I. M.; RYU, J. C.; LEE, S. H. Synthesis of New N-Arylpyrimidin-2-amine Derivatives Using a Palladium Catalyst. *Molecules*, v. 13, n. 4, p. 818, 2008.
- [73] YEWALKAR, N.; DEORE, V.; PADGAONKAR, A.; MANOHAR, S.; SAHU, B.; KUMAR, P.; JALOTA-BADHWAR, A.; JOSHI, K. S.; SHARMA, S.; KUMAR, S. Development of novel inhibitors targeting HIF-1 α towards anticancer drug discovery. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v. 20, n. 22, p. 6426 – 6429, 2010.
- [74] TEOTONIO, E. E.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F.; KODAIRA, C. A.; MALTA, O. L. Luminescence Investigations on Eu(III) Thenoyltrifluoroacetate Complexes with Amide Ligands. *Journal of Coordination Chemistry*, v. 56, n. 10, p. 913 – 921, 2003.
- [75] TEOTONIO, E. E.; BRITO, H. F.; de Sá, G. F.; FELINTO, M. C. F.; SANTOS, R. H. A.; FUQUEN, R. M.; COSTA, I. F.; KENNEDY, A. R.; GILMORE, D.; FAUSTINO, W. M. Structure and luminescent investigation of the Ln(III)- β -diketonate complexes containing tertiary amides. *Polyhedron*, v. 38, n. 1, p. 58 – 67, 2012.
- [76] TEOTONIO, E. E.; ESPINOLA, J. G.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; OLIVEIRA, S. F.; DE FARIA, D. L.; IZUMI, C. M. Influence of the N-[methylpyridyl]acetamide ligands on the photoluminescent properties of Eu(III)-perchlorate complexes. *Polyhedron*, v. 21, n. 18, p. 1837 – 1844, 2002.
- [77] ZAFIROPOULOS, T. F.; PLAKATOURAS, J. C.; PERLEPES, S. P. Preparation and properties of complexes of lanthanide(III) salts with N-(2-pyridyl)pyridine-2'-carboxamide. *Polyhedron*, v. 10, n. 20–21, p. 2405 – 2415, 1991.
- [78] AIROLDI, C.; DIAS, F. S.; de Sá, G. F.; ESPINOLA, J. G. Some lanthanide complexes of N-(2-pyridyl)acetamide. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 40, n. 8, p. 1537 – 1541, 1978.
- [79] SOULTI, K. D.; TROGANIS, A.; PAPAIOANNOU, A.; KABANOS, T. A.; KERAMIDAS, A. D.; DELIGIANNAKIS, Y. G.; RAPTOPOULOU, C. P.; TERZIS, A. Model Studies of the Interaction of Vanadium(III) and Oxovanadium(IV/V) with the Carbonyl Amide Oxygen. *Inorganic Chemistry*, v. 37, n. 26, p. 6785–6794, 1998.

- [80] RAJASEKAR, N.; SOUDARARAJAN, S. Synthesis and spectroscopic investigations of lanthanide nitrates with N-(4-methyl-2-pyridyl)-acetamide. *Current Science*, v. 49, n. 23, p. 886–888, dec 1980.
- [81] RAJASEKAR, N.; SOUDARARAJAN, S. Synthesis and spectroscopic investigations of lanthanide nitrates with N-(2-pyridyl)benzamide. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, v. 17, n. 4, p. 445–454, 1987.
- [82] AIROLDI, C.; DIAS, F. S.; de Sá, G. F.; ESPÍNOLA, J. G. Synthesis and spectroscopic studies of some lanthanoid nitrate complexes of n-(2-pyridyl)acetamide. *Journal of Chemical Research, Synopsis*, v. 4, p. 142–143, 1980.
- [83] DE JESUS, J. C. B. J. *Síntese e caracterização espectroscópica de complexos trisdicetonatos do Íon európio com ligantes 2-(n-acil)-piridina*. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, 2013.
- [84] HART, F. A.; LAMING, F. P. Lanthanide complexes III: Complexes of 2,2*-dipyridyl with lanthanide chlorides, thiocyanates, acetates and nitrates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 27, n. 8, p. 1825–1829, 1965.
- [85] HART, F. A.; LAMING, F. P. Complexes of 1,10-phenanthroline with lanthanide chlorides and thiocyanates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 26, n. 4, p. 579–585, 1964.
- [86] SAVARD, D.; LEZNOFF, D. B. Synthesis, structure and light scattering properties of tetraalkylammonium metal isothiocyanate salts. *Dalton Transaction*, v. 42, n. 42, p. 14982–91, 2013.
- [87] BAKKER, J. M.; DEACON, G. B.; FORSYTH, C. M.; JUNK, P. C.; WIECKO, M. A structural investigation of trivalent and divalent rare earth thiocyanate complexes synthesised by redox transmetallation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2010, n. 18, p. 2813–2825, 2010.
- [88] SORENSEN, O.; COWLAND, J.; ASKAA, J.; BORREGAARD, N.; SALEH, M.; SALHIN, A.; SAAD, B.; ZAIN, S.; ARIFIN, Z. A structural study of (dibenzylidiazapenta-18-crown-6) lanthanum(III) thiocyanate. *Journal of Molecular Structure*, v. 415, n. 1, p. 71–79, 1997.

- [89] PETROSYANTS, S.; DOBROKHOTOVA, Z.; ILYUKHIN, A.; NOVOTORTSEV, V. Effect of the solvent on the reaction of a crown ether with yttrium thiocyanate. *Inorganica Chimica Acta*, v. 408, p. 39 – 45, 2013.
- [90] DA SILVA, M.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; VICENTINI, G.; ISOLANI, P. Rare earth thiocyanate complexes with tripiperidinophosphine oxide: synthesis and characterization. Crystal structure of $\text{Pr}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3$. *Inorganica Chimica Acta*, v. 358, n. 3, p. 796 – 800, 2005.
- [91] COTTON, S. A.; FRANCKEVICIUS, V.; HOW, R. E.; AHRENS, B.; OOI, L. L.; MAHON, M. F.; RAITHBY, P. R.; TEAT, S. J. Synthesis of complexes of 2,2':6',2'-terpyridine and 1,10-phenanthroline with lanthanide thiocyanates; the molecular structures of $[\text{Ln}(\text{terpy})_2(\text{NCS})_3]$ (Ln=Pr, Nd), $[\text{Nd}(\text{terpy})_2(\text{NCS})_3] \cdot 2 \text{EtOH}$ and $[\text{Ln}(\text{phen})_3(\text{NCS})_3] \cdot \text{EtOH}$ (Ln=Pr, Nd). *Polyhedron*, v. 22, n. 11, p. 1489–1497, 2003.
- [92] BOWER, J. F.; COTTON, S. A.; FAWCETT, J.; HUGHES, R. S.; RUSSELL, D. R. Praseodymium complexes of 2,2'-bipyridine; the crystal and molecular structures of $\text{Pr}(\text{bipy})_3(\text{NCS})_3$, $\text{Pr}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{bipy})_2\text{Cl}_3(\text{OH}_2) \cdot \text{EtOH}$ and $\text{Pr}(\text{bipy})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$. *Polyhedron*, v. 22, n. 2, p. 347–354, 2003.
- [93] NOCKEMANN, P.; THIJS, B.; POSTELMANS, N.; VAN HECKE, K.; VAN MEERVELT, L.; BINNEMANS, K. Anionic rare-earth thiocyanate complexes as building blocks for low-melting metal-containing ionic liquids. *Journal of American Chemical Society*, v. 128, n. 42, p. 13658–13659, 2006.
- [94] BURMEISTER, J.; PATTERSON, S.; DEARDORFF, E. Rare earth pseudohalide complexes. *Inorganica Chimica Acta*, v. 3, p. 105 – 109, 1969.
- [95] STREK, W.; MUGEŃSKI, E.; CYWIŃSKI, R.; HANUZA, J.; JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B.; MAGHRAWY, H. Spectroscopic properties of the Eu^{3+} ion in the $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}_3\text{Eu}(\text{NCS})_6$ crystal. *Journal of Molecular Structure*, v. 159, n. 3–4, p. 207–215, 1987.
- [96] BÜNZLI, J.-C. G.; KLEIN, B. Site Symmetry of the Eu^{3+} ion in $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Eu}(\text{NCS})_6]$. *Institute of Physics Conference Series*, , n. 37, p. 115–119, 1978.

- [97] MALTA, O.; AZEVEDO, W.; GOUVEIA, E.; de Sá, G. On the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of the Eu^{3+} ion in the $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_3\text{Y}(\text{NCS})_6$ host. *Journal of Luminescence*, v. 26, n. 3, p. 337 – 343, 1982.
- [98] LAZAREV, P. I.; IONOV, V. M.; ASLANOV, L. A.; PORAI-KOSHITS, M. A. The Crystal Structure of Rare-Earth Thiocyanate Complexes Having The Composition $\text{K}_4\text{Ln}(\text{NCS})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, v. 14, n. 1, p. 168, 1973.
- [99] OUCHI, A. The Crystal and Molecular Structures of Tetraethylammonium [Tetraaquatetrakis(isothiocyanato)neodymate(III) and europate(III)], $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{M}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, (M=Nd, Eu). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 62, n. 7, p. 2431–2433, 1989.
- [100] NONOYAMA, M.; TOMITA, S.; YAMASAKI, K. N-(2-pyridyl)acetamide complexes of palladium(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II). *Inorganica Chimica Acta*, v. 12, n. 1, p. 33 – 37, 1975.
- [101] FALER, C. A.; JOULLIÉ, M. M. Aminolysis of allyl esters with bislithium aryl amides. *Tetrahedron Letters*, v. 47, n. 40, p. 7229 – 7231, 2006.
- [102] ILYUKHIN, A.; DOBROKHOTOVA, Z.; PETROSYANTS, S.; NOVOTORTSEV, V. Yttrium thiocyanate-based supramolecular architectures: Synthesis, crystal structures, and thermal properties. *Polyhedron*, v. 30, n. 16, p. 2654 – 2660, 2011.
- [103] NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, part b: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, 2008.
- [104] PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.
- [105] YAN, Z.-Z.; HOU, N.; WAN, C.-M. Synthesis, characterization and luminescent properties of lanthanide complexes with a novel multipodal ligand. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, , n. 137, p. 1265–1269, 2015.
- [106] BOULD, J.; BRISDON, B. Transition metal complexes of N-substituted derivatives of 2-[(N-acetyl) amino]pyridine. *Inorganica Chimica Acta*, v. 19, p. 159 – 163, 1976.

- [107] PETOUD, S.; B'UNZLI, J.-C. G.; GLANZMAN, T.; PIGUET, C.; XIANG, Q.; THUMMEL, R. P. Influence of charge-transfer states on the Eu(III) luminescence in mononuclear triple helical complexes with tridentate aromatic ligands. *Journal of Luminescence*, v. 82, n. 1, p. 69 – 79, 1999.
- [108] SOUZA, A.; NUNES, L.; FELINTO, M.; BRITO, H.; MALTA, O. On the quenching of trivalent terbium luminescence by ligand low lying triplet state energy and the role of the 7F_5 level: The $[Tb(tta)_3(H_2O)_2]$ case. *Journal of Luminescence*, v. 167, p. 167 – 171, 2015.