



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE NOVOS COMPLEXOS
 β -DICETONATOS DE ÍONS LANTANÍDEOS COM EMISSÃO NO
VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

JANDEILSON DE LIMA MOURA

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2017



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE NOVOS COMPLEXOS
 β -DICETONATOS DE ÍONS LANTANÍDEOS COM EMISSÃO NO
VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Jandeilson de Lima Moura*

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

Orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

***Bolsista CNPq**

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2017

M929e Moura, Jandeilson de Lima.
Estudos espectroscópicos de novos complexos
 β -dicetonatos de íons lantanídeos com emissão no visível e
infravermelho próximo / Jandeilson de Lima Moura.- João
Pessoa, 2017.
170f. : il.
Orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Lantanídeos. 3. Luminescência no
infravermelho próximo. 4. Transferência de energia.

UFPB/BC

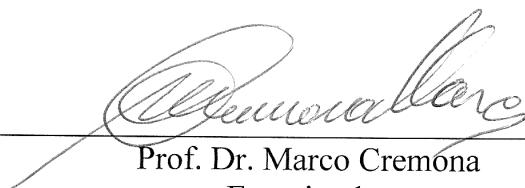
CDU: 54(043)

Estudos espectroscópicos de novos complexos beta-dicetonatos de íons lantanídeos com emissão no visível e infravermelho próximo.

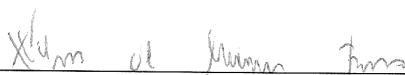
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Jandeilson de Lima Moura e aprovada pela banca examinadora em 13 de fevereiro de 2017.



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



Prof. Dr. Marco Cremona
Examinador



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

AGRADECIMENTOS

A minha família por todo amor, incentivo e compreensão, pois sempre representaram minha base e fonte inesgotável de motivação. Em especial aos meus pais José Nicacio S. Moura e Rosinete B. de Lima por sempre terem me apoiado, mesmo quando partilhávamos momentos difíceis em nossas vidas.

Ao Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio pela orientação, amizade, incentivo diário à pesquisa durante toda jornada acadêmica. Seus conselhos e ensinamentos levarei pelo resto da vida. Muito obrigado professor!

Ao Prof. Dr. Wagner Faustino de Mendonça pela amizade, discussões diárias e enormes contribuições a este e outros trabalhos. Aos Profs. Silmar e Marco Cremona pelas valiosas sugestões dadas a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira por ter me dado a oportunidade de trabalhar no laboratório de pesquisa (LCCQS) como seu orientando, sem sua ajuda, incentivo e amizade não teria tamanho interesse pelo aprendizado diário.

Aos amigos do laboratório LCCQS, Amauri, André, Evandro, Elaine, Gilvan, Haryane, Dariston, Iran, Ingrid, Marcos, Yolanda, Thyago, Heberton, Handerson, Rômulo, Cristiano, Paulo, Anne, José Ferreira, Jéssica, Katharinne, Jacqueline, Victor Hugo, Israel, Renato, Hundemberg, João Batista, Georgia, Caio, Carol, Clarissa, Karla, Stephanie, Nathália, Joaldo, por todos os momentos compartilhados e pela ajuda durante os períodos de dificuldades. Em especial, gostaria de agradecer a Israel e Iran que me auxiliaram nas medidas de luminescência e reflectância difusa, e pelo apoio de sempre, obrigado pessoal. Aos meus amigos de graduação e do DQ, Walter, Jayne e Welisson, os quais dividiram comigo as tristezas, desesperos, alegrias e as conquistas ao longo do curso e também aos que conquistei na UFPB.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito (IQ/USP) pelas medidas de Análise Elementar, ao Prof. Severino Alves Júnior (DQF/UFPE) pelas medidas na região do NIR e, a doutoranda Ana Rita do LACOM/UFPB pelas medidas de espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.

A Universidade pela oportunidade e ao CNPq pelo bolsa concedida.

*"After sleeping through a hundred million centuries
we have finally opened our eyes
on a sumptuous planet,
sparkling with color, bountiful with life.
Within decades we must
close our eyes again.
Isn't it a noble, an enlightened way of spending
our brief time in the sun,
to work at understanding the universe
and how we have come to wake up in it?"*

*"We are going to die,
and that makes us the lucky ones.
Most people are never going to die
because they are never going to be born.
The potential people who could have been here
in my place but who will in fact
never see the light of day
outnumber the sand grains of Sahara.
Certainly those unborn ghosts
include greater poets than Keats,
scientists greater than Newton.
We know this because the set
of possible people allowed by our DNA
so massively exceeds the set of actual people.
In the teeth of those stupefying odds it is you and I,
in our ordinariness, that are here.
We privileged few,
who won the lottery of birth
against all odds,
how dare we whine at our inevitable return
to that prior state from which the vast majority
have never stirred?"*

Richard Dawkins
The Greatest Show on Earth
(Nightwish)

RESUMO

Este trabalho reporta a síntese, caracterização e investigação das propriedades luminescentes de β -dicetonatos de íons lantanídeos, $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+} , $\beta\text{-dic} = 2\text{-tenoilltrifluoroacetona (TTA)}$ e $\text{dibenzoilmetano (DBM)}$, $\text{L} = \text{óxido de trifenilfosfina (TPPO)}$, $\text{tributilfosfina (TBPO)}$ e $\text{trioctilfosfina (TOPO)}$. Para os compostos do íon Eu^{3+} , foram também sintetizados os complexos com o óxido de trifenilarsina (TPAsO) e triciclohexilfosfina (TCHPO) como ligantes auxiliares. Os complexos sintetizados foram caracterizados por titulação complexométrica com EDTA, análise elementar CHN, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). As propriedades fotoluminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo (NIR) dos complexos sintetizados foram investigadas a partir dos espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de luminescência. Os espectros de excitação são caracterizados pela presença de bandas largas associadas às transições centradas nos ligantes ($S_0 \rightarrow S_0$), evidenciando a eficiência na sensibilização da luminescência pelos ligantes antenas. Os espectros de emissão, na região do visível, dos compostos dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} , exibem bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais- $4f^N$ ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2, 7/2, 9/2, 11/2}$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0, 1, 2, 3, 4}$ são dominados pelas transições hipersensíveis ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (~645 nm) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~612 nm). Os valores dos parâmetros de intensidade (ρ_{Sm} e ρ_{Eu}) dos complexos de Sm^{3+} e Eu^{3+} apresentaram uma boa correlação, evidenciando que o ambiente químico influencia de maneira semelhante as propriedades espectroscópica destes íons. As propriedades fotoluminescentes dos complexos do íon Eu^{3+} foram investigados por meio dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas de radiativa e não-radiativa (A_{rad} e A_{nr}), tempo de vida do estado 5D_0 (τ) e, eficiência quântica de emissão (η). Os maiores valores de η são encontrados para os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, na faixa de 51-86%. Observou-se que os compostos $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3\text{L}_2$ exibiram tempo de vida mais curto, o que pode estar relacionado com a presença de uma canal supressor, resultando assim em maiores valores de A_{nr} . Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , variam apenas ligeiramente quando ocorre alterações no número e na natureza dos ligantes da primeira esfera de coordenação, sendo o Ω_2 mais sensível as alterações na geometria de coordenação. Os espectros de emissão na região do NIR dos complexos *bis*- e *tris*-dicetonatos dos íons $\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+} apresentam luminescência característica. As alterações na natureza e número de ligantes coordenados ao íon Ln^{3+} influenciam ligeiramente os perfis espectrais. Os resultados obtidos para os sistemas estudados sugerem que estes são potenciais candidatos a atuarem como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz.

Palavras chave: Lantanídeos, Luminescência no Infravermelho Próximo, Transferência de energia.

ABSTRACT

This work reports the synthesis, characterization and investigation of the luminescent properties of new lanthanide β -diketonate complexes, $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ and $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$ (TPPO), where thenoyltrifluoroacetone (TTA) and dibenzoylmethane (DBM), L = triphenylphosphine oxide (TPPO), tributylphosphine oxide (TBPO), and trioctylphosphine oxide (TOPO). Eu^{3+} ion complexes were also synthesized with triphenylarsine oxide (TPAsO) and tricyclohexylphosphine (TCHPO) as auxiliary ligands. The complexes were characterized by complexometric titration with EDTA, CHN elemental analysis, Fourier transform infrared (FTIR) absorption spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). The photoluminescent properties in the visible and near infrared (NIR) regions of the synthesized complexes were investigated from excitation, emission and luminescence decay curves. The excitation spectra are characterized by the presence of large bands associated with transitions centered on the ligands, evidencing the efficiency of the luminescence sensitization by the antenna ligands. The emission spectra in the visible region of the compounds of the Sm^{3+} and Eu^{3+} ions show narrow bands attributed to intraconfiguration- $4f^N$ transitions ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2, 7/2, 9/2, 11/2}$ and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0, 1, 2, 3, 4}$ are dominated by the hypersensitive transitions ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (~645 nm) and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~612 nm). The values of the intensity parameters (ρ_{Sm} and ρ_{Eu}) for the complexes of Sm^{3+} and Eu^{3+} presented a good correlation, evidencing that the chemical environment influence in a similar way the spectroscopic properties of these ions. The photoluminescent properties of the Eu^{3+} ion complexes were investigated by the intensity parameters Ω_2 and Ω_4 , radiative and nonradiative (A_{rad} and A_{nrad}), lifetime of the emitting state 5D_0 (τ) and quantum emission efficiency (η). The highest values of (η) are found for $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$ complexes, in the range of 51-86%. It was observed that the $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3\text{L}_2$ compounds exhibited shorter lifetimes, which may be related to the presence of a suppressor channel, resulting in higher values of A_{nrad} . The intensity parameters Ω_2 and Ω_4 vary only slightly when changes occur in the number and nature of the ligands of the first coordination sphere, with Ω_2 parameter being more sensitive to changes in coordination geometry. The emission spectra in the NIR region of the bis- and tris-diketonate complexes of Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} ions present characteristic luminescence. Changes in the nature and number of ligands coordinated to the Ln^{3+} ion slightly influence the spectral profiles. The results obtained for the studied systems suggest that these are potential candidates to act as Molecular Light Converting Devices.

Keywords: Lanthanides, Near Infrared Luminescence, Energy transfer.

Sumário

| | |
|--|-----|
| Capítulo 1 - Introdução e Objetivos..... | 1 |
| 1.1 Introdução..... | 2 |
| 1.2 Objetivos..... | 4 |
| Capítulo 2 - Fundamentação Teórica..... | 6 |
| 2.1 Lantanídeos..... | 7 |
| 2.2 Estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas dos íons Ln ³⁺ | 8 |
| 2.3 Luminescência no visível e no infravermelho próximo..... | 17 |
| 2.4 Ligantes fosfinóxidos e arsinóxido..... | 22 |
| Capítulo 3 - Parte Experimental..... | 24 |
| 3.1 Solventes e reagentes..... | 25 |
| 3.2 Sínteses dos sais dos íons lantanídeos..... | 26 |
| 3.3 Sínteses dos complexos β-dicetonatos de íons lantanídeos..... | 26 |
| 3.4 Medidas instrumentais..... | 29 |
| Capítulo 4 - Resultados e discussão..... | 31 |
| 4.1 Dados analíticos..... | 32 |
| 4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho..... | 35 |
| 4.3 Análises térmicas dos complexos de íons lantanídeos..... | 39 |
| 4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-VIS e NIR..... | 44 |
| 4.5 Fotoluminescência dos complexos de Eu ³⁺ | 61 |
| 4.6 Fotoluminescência dos complexos de Sm ³⁺ | 75 |
| 4.7 Fotoluminescência dos complexos de Pr ³⁺ | 84 |
| 4.8 Fotoluminescência dos complexos de Nd ³⁺ | 88 |
| 4.9 Fotoluminescência dos complexos de Sm ³⁺ | 92 |
| 4.10 Fotoluminescência dos complexos de Er ³⁺ | 99 |
| 4.11 Fotoluminescência dos complexos de Yb ³⁺ | 105 |
| Capítulo 5 - Conclusões e perspectivas..... | 112 |
| 5.1 Conclusões..... | 113 |
| 5.2 Perspectivas..... | 114 |
| Referências..... | 116 |
| Apêndice..... | 123 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** Diagrama parcial de níveis de energia de íons Ln^{3+} que emitem no NIR.....21
- Figura 2.2** Fórmulas estruturais dos ligantes fosfinóxidos TPAsO, TCHPO, TPPO, TBPO e TOPO.....23
- Figura 3.1** Fórmulas estruturais dos complexos *bis*-dicetonatos $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+} , $\beta\text{-dic} = \text{TTA}$ ou DBM e $\text{L} = \text{TPPO}, \text{TBPO}$ e TOPO27
- Figura 3.2** Fórmulas estruturais dos complexos *tris*-dicetonatos $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} e, $\text{L} = \text{TPPO}$ ou TOPO28
- Figura 4.1** Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, em que $\text{L} = \text{TPAsO}$ ou TCHPO37
- Figura 4.2** Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, em que $\text{L} = \text{TPPO}, \text{TBPO}$ ou TOPO38
- Figura 4.3** Curvas TG dos complexos $\text{Er}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, no intervalo de 30 a 1000°C sob atmosfera de ar sintético.....41
- Figura 4.4** Espectros de reflectância dos complexos $\text{Pr}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 800 nm.....46
- Figura 4.5** Espectros de reflectância dos complexos $\text{Nd}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm.....49

| | |
|---|----|
| Figura 4.6 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, e $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm..... | 50 |
| Figura 4.7 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1600 nm..... | 53 |
| Figura 4.8 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{TOPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1600 nm..... | 54 |
| Figura 4.9 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Er}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm..... | 56 |
| Figura 4.10 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, e $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm..... | 57 |
| Figura 4.11 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Yb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm..... | 59 |
| Figura 4.12 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm..... | 60 |
| Figura 4.13 Espectros de excitação dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TCHPO})_2$, registrados a 298 K no intervalo de 250 a 590 nm..... | 63 |
| Figura 4.14 Espectros de excitação dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPAsO})$, $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TCHPO})$ registrados a | |

| | |
|--|----|
| 298 K no intervalo de 250 a 590 nm..... | 64 |
| Figura 4.15 Espectros de excitação dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ registrados a 298 K no intervalo de 250 a 590 nm..... | 65 |
| Figura 4.16 Espectros de emissão dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TCHPO})_2$ no intervalo de 550 a 720 nm, registrados a 298 K..... | 67 |
| Figura 4.17 Espectros de emissão dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPAsO})$, $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TCHPO})$ no intervalo de 550 a 720 nm, registrados a 298 K..... | 68 |
| Figura 4.18 Espectros de emissão dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ no intervalo de 500 a 720 nm, registrados a 298 K..... | 69 |
| Figura 4.19 Espectros de excitação dos complexos $\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K..... | 77 |
| Figura 4.20 Espectros de excitação dos complexos $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K..... | 78 |
| Figura 4.21 Espectros de emissão dos complexos $\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 500 a 720 nm, registrados a 298 K..... | 81 |
| Figura 4.22 Espectros de emissão dos complexos $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ no intervalo de 500 a 720 nm, registrados a 298 K..... | 82 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.23 Espectros de excitação dos complexos $\text{Pr}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, no intervalo de 200 a 650 nm, registrados a 298 K..... | 84 |
| Figura 4.24 Espectros de emissão dos complexos $\text{Pr}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ no intervalo de 900 a 1700 nm, registrados a 298 K..... | 86 |
| Figura 4.25 Espectros de emissão dos complexos $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ no intervalo de 900 a 1700 nm, registrados a 298 K..... | 87 |
| Figura 4.26 Espectros de excitação dos complexos $\text{Nd}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 250 a 700 nm, registrados a 298 K..... | 89 |
| Figura 4.27 Espectros de excitação dos complexos $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, e $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ no intervalo de 250 a 700 nm, registrados a 298 K..... | 90 |
| Figura 4.28 Espectros de emissão dos complexos $\text{Nd}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 900 a 1500 nm, registrados a 298 K..... | 91 |
| Figura 4.29 Espectros de emissão dos complexos $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ no intervalo de 900 a 1500 nm, registrados a 298 K..... | 92 |
| Figura 4.30 Espectros de excitação dos complexos $\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 250 a 600 nm, registrados a 298 K..... | 94 |
| Figura 4.31 Espectros de excitação dos complexos $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ no intervalo de 200 a 650 nm, registrados a 298 K | 95 |
| Figura 4.32 Espectros de emissão dos complexos $\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de | |

| | |
|---|-----|
| 900 a 1300 nm, registrados a 298 K..... | 97 |
| Figura 4.33 Espectros de emissão dos complexos $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 900 a 1300 nm, registrados a 298 K..... | 98 |
| Figura 4.34 Espectros de excitação dos complexos $\text{Er}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 200 a 700 nm, registrados a 298 K..... | 100 |
| Figura 4.35 Espectros de excitação dos complexos $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ no intervalo de 200 a 700 nm, registrados a 298 K..... | 101 |
| Figura 4.36 Espectros de emissão dos complexos $\text{Er}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, no intervalo de 900 a 1700 nm, registrados a 298 K..... | 103 |
| Figura 4.37 Espectros de emissão dos complexos $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})_2$, no intervalo de 900 a 1700 nm, registrados a 298 K..... | 104 |
| Figura 4.38 Espectros de excitação dos complexos $\text{Yb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K..... | 106 |
| Figura 4.39 Espectros de excitação dos complexos $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})_2$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K..... | 107 |
| Figura 4.40 Espectros de emissão dos complexos $\text{Yb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ no intervalo de 900 a 1300 nm, registrados a 298 K..... | 109 |
| Figura 4.41 Espectros de emissão dos complexos $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})_2$, no intervalo de 900 a 1300 nm, registrados a 298 K..... | 110 |

| | |
|--|-----|
| Figura A.1 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}_2$, em que $\text{L} = \text{TPAsO}$ ou TCHPO | 124 |
| Figura A.2 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, em que $\text{L} = \text{TPAsO}$ ou TCHPO | 125 |
| Figura A.3 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L}$, em que $\text{L} = \text{TPAsO}$ ou TCHPO | 126 |
| Figura A.4 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+} | 127 |
| Figura A.5 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} | 128 |
| Figura A.6 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ | 129 |
| Figura A.7 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} | 130 |
| Figura A.8 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} | 131 |
| Figura A.9 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} | 132 |
| Figura A.10 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} | 133 |
| Figura A.11 Curvas TG dos complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}$ e Nd^{3+}), no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético..... | 134 |

| | |
|--|-----|
| Figura A.12 Curvas TG dos complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$ e Er^{3+}), no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético..... | 135 |
| Figura A.13 Curvas TG dos complexos $\text{Yb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético..... | 136 |
| Figura A.14 Curvas TG dos complexos $\text{Nd}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ e $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$, no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético..... | 137 |
| Figura A.15 Curvas TG dos complexos $\text{Er}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ e $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$, $\text{Yb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético..... | 138 |
| Figura A.16 Curvas de decaimento de luminescência para os compostos de Eu^{3+} com emissão em 612 nm..... | 140 |
| Figura A.17 Curvas de decaimento de luminescência para os compostos de Eu^{3+} com emissão em 612 nm..... | 141 |
| Figura A.18 Curvas de decaimento de luminescência para os compostos de Eu^{3+} com emissão em 612 nm..... | 142 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 Principais transições de íons lantanídeos Ln^{3+} na região do NIR..... | 16 |
| Tabela 3.1 Solventes e reagentes empregados nas sínteses dos complexos..... | 25 |
| Tabela 4.1 Dados experimentais e esperados das análises elementar de C, N e H dos complexos e titulação complexométrica..... | 32 |
| Tabela 4.2 Intervalos de temperatura e perdas de massa obtidas nas análises termogravimétricas dos complexos de Ln^{3+} , em atmosfera dinâmica de ar sintético..... | 42 |
| Tabela 4.3 Parâmetros de intensidade experimentais e tempo de vida (τ_{av})..... | 74 |
| Tabela 4.4 Parâmetros de intensidade experimental (ρ) para os complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}_2$ dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} , registrados a 298 K..... | 83 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|---------------|---|
| A_{nrad} | Taxa de decaimento não-radiativa |
| A_{rad} | Taxa de decaimento radiativa |
| A_{tot} | Taxa de decaimento total |
| CHN | Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio |
| DE | Dipolo elétrico |
| DEF | Dipolo elétrico forçado |
| DM | Dipolo magnético |
| DNM | Dinafitoilmetano |
| DMLC | Dispositivo Molecular Conversor de Luz |
| EDTA | Ácido etilenodiaminotetracético |
| ε | Coefficiente de absorvidade molar |
| FTIR | Infravermelho por transformada de Fourier |
| H_{CC} | Hamiltoniano do campo central |
| H_{CL} | Hamiltoniano do campo ligante |
| H_{IL} | Hamiltoniano do íon livre |
| HDBM | Dibenzoilmetano |
| HDPM | 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona |
| H_{ee} | Hamiltoniano da repulsão intereletrônica |
| HFAC | Hexafluoroacetilacetona |
| H_{IL} | Hamiltoniano do íon livre |
| HMPA | Hexametilfosforamida |
| H_{SO} | Hamiltoniano da interação spin-órbita |
| H_T | Hamiltoniano total |
| HTTA | 2-tenoiltrifluoroacetona |
| IV | Infravermelho |
| L | Ligante auxiliar |
| LED | Diodo emissor de luz |
| Ln^{3+} | Íon Lantanídeo trivalente |
| m_e | Massa do elétron |
| NC | Número de coordenação |
| NIR | Infravermelho próximo |
| OLED | Diodo orgânico emissor de luz |

| | |
|------------------|--|
| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |
| S_0 | Estado singleto fundamental |
| S_1 | Primeiro estado singleto |
| T_1 | Primeiro estado tripleto |
| TBPO | Tributilfosfinóxido |
| TCHPO | Triciclohexilfosfinóxido |
| TCLM | Transferência de carga ligante-metal |
| TG | Termogravimetria |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| TJO | Teoria de Judd-Ofelt |
| TOM | Teoria do orbital molecular |
| TOPO | Triocetilfosfinóxido |
| TOPO | Triocetilfosfinóxido |
| TPAsO | Trifenilarsinóxido |
| TTA | 2-tenoiltrifluoroacetilacetato |
| TPPO | Trifenilfosfinóxido |
| UV | Ultravioleta |
| UV-VIS | Ultravioleta-Visível |
| η | Eficiência quântica |
| Ω_2 | Parâmetros de intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ |
| Ω_4 | Parâmetros de intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ |
| Ω_λ | Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt |
| ξ | Constante de acoplamento |

Capítulo 1

Introdução e

Objetivos

1.1 Introdução

Por décadas, as propriedades espectroscópicas exibidas pelos compostos de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) têm sido uma das principais forças motrizes para o desenvolvimento de novos materiais luminescentes. Este interesse é justificado, dadas as mais distintas aplicações em diversas áreas do conhecimento tais como, luminóforos para iluminação, dispositivos eletroluminescentes de alta eficiência, Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), marcadores luminescentes, telecomunicações, etc [1]. Um das principais características dos compostos à base de íons lantanídeos é que suas propriedades luminescentes estão intrinsecamente associada à natureza eletrônica do centro metálico. Neste caso, o íon metálico atua como centro emissor, cujos espectros de emissão são caracterizados por bandas extremamente finas, oriundas de transições envolvendo níveis de energia intraconfiguracionais- $4f^N$.

Apesar dos ligantes geralmente não atuarem como centros emissores nos compostos de coordenação de íons lantanídeos, estes exercem um papel fundamental na sensibilização da luminescência dos centros metálicos, contornando a baixa absorvidade molar associada às transições intraconfiguracionais- $4f^N$. Ao longo de várias décadas, um grande número de ligantes tem sido alvo de investigações teóricas e experimentais no intuito de compreender os principais mecanismos de transferência de energia intramolecular ligante-metal [2–6].

Dentre as classes de ligantes que demonstram maiores potencialidade no desempenho da sensibilização de luminescência para íons Ln^{3+} , encontram-se os ligantes carboxilatos, heteroaromáticos e β -dicetonatos [7–11]. Os ligantes β -dicetonas têm alcançado uma posição de destaque dentro da Química de Coordenação de íons lantanídeos [12, 13], sendo possível obter diferentes tipos de complexos, desde sistemas mononucleares homolépticos e sistemas mistos com diferentes espécies de ligantes até sistemas diméricos [14]. O tipo de complexo formado depende do raio do centro metálico e de impedimento estérico na primeira esfera de coordenação. Por exemplo, os compostos contendo o

ligante dipivaloilmetanato (DPM) com íons lantanídeos próximos ao final da série apresentam fórmula geral $\text{Ln}(\text{DPM})_3$. Por outro lado, para os compostos contendo os íons do início da série a fórmula geral pode ser do tipo $\text{Ln}(\text{DPM})_3$ ou ainda, pode-se obter sistemas mistos do tipo $\text{Ln}(\text{dpm})_3\text{L}$, em que L pode ser um ligante neutro fosfinóxido, sulfóxido, amina heterocíclica [14, 15]. Outros tipos de compostos bastante comuns são os tetraquis-dicetonatos de fórmula geral $\text{C}[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_4]$, em que C é geralmente um cátion de metal alcalino ou um cátion derivado de amina, e os compostos tris-dicetonatos, $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$ ou $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$, estão entre os mais investigados da literatura [16–19]. Dentre outros exemplos pode-se citar aqueles compostos com apenas um (mono) e dois (bis) dicetonatos coordenados ao Ln^{3+} , de fórmulas $\text{Ln}(\beta\text{-dic})(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, respectivamente [20, 21]. Estes compostos ainda são poucos explorados na literatura quando comparados com os tris e tetraquis-dicetonatos [22].

É válido ressaltar que a variação no número e natureza dos ligantes da primeira esfera de coordenação pode levar a formação de compostos com propriedades anômalas. Estudos realizados pelo nosso grupo de pesquisa têm demonstrado que as estruturas de níveis de energia dos ligantes dicetonato e estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) são bastante afetadas quando um ligante dicetonato é substituído por um íon nitrato na primeira esfera de coordenação do centro metálico. Por exemplo, o aumento nas energias dos estados tripleto dos ligantes dicetonatos tem contribuído para a sensibilização da luminescência do íon Tb^{3+} pelos ligantes tenoiltrifluoroacetato (TTA) e dibenzoilmetanato (DBM) [19, 23]. Por outro lado, a diminuição da energia do estado de transferência de carga tem contribuído para a supressão da luminescência nos compostos do íon Eu^{3+} [24]. Portanto, os processos de sensibilização e supressão da luminescência sofrem significativas alterações frente as mudanças no ambiente químico.

O estudo das propriedades luminescentes de dicetonatos de íons lantanídeos também tem sido estendido à região do infravermelho próximo (NIR) [3, 25]. No entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que reportem

estudos similares nesta região espectral para compostos *bis*-dicetonatos.

Portanto, além de avaliar a influência de diferentes ligantes fosfinóxidos sobre as propriedades espectroscópica de novos compostos de íons lantanídeos com emissão no visível, este trabalho é motivado pela busca por novos compostos emissores na região do NIR, procurando através de uma investigação sistemática correlacionar as propriedades de compostos *bis*-dicetonatos com aquelas dos respectivos *tris*-dicetonatos.

1.2 Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é investigar as propriedades espectroscópicas dos novos complexos *bis*-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes e compará-las com as de seus análogos *tris*-dicetonatos. Neste sentido, têm-se os seguintes objetivos específicos.

- ✓ Sintetizar os complexos *bis*- e *tris*-dicetonatos de íons Ln^{3+} de fórmulas gerais $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$, $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$, em que Ln^{3+} refere-se à Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} , enquanto $\beta\text{-dic}$ refere-se a os ligantes β -dicetonatos 2-tenoiltrifluoroacetato (TTA) e dibenzoilmetanato (DBM) e, L = trifenilarsinóxido (TPAsO), tricicloexilfosfinóxido (TCHPO), trifenilfosfinóxido (TPPO), tributilfosfinóxido (TBPO) e trioctilfosfinóxido (TOPO);
- ✓ Caracterizar os compostos obtidos por Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN); Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier FT-IR; Avaliar as propriedades térmicas dos complexos utilizando curvas termogravimétricas (TGA); Investigar as propriedades espectroscópicas através da técnica de reflectância difusa nas regiões UV-VIS e NIR;

- ✓ Investigar a influência dos ligantes auxiliares e β -dicetonatos sobre as propriedades fotoluminescentes dos novos compostos sintetizados através dos espectros de excitação e emissão nas regiões do visível e NIR. Para os compostos do íon Eu^{3+} , determinar as taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), parâmetros de intensidade Ω_λ , ($\lambda = 2$ e 4), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η) do estado emissor 5D_0 .
- ✓ Investigar a influência do ambiente químico sobre os parâmetros de intensidade experimentais ρ_{Sm} e ρ_{Eu} para os compostos do íon Sm^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Lantanídeos

A série dos lantanídeos (Ln) compreende os elementos químicos de número atômico 58 ao 71. Em termos de configuração eletrônica, alguns íons divalentes Ln^{2+} apresentam $[\text{Xe}]4f^{N+1}$ ($N = 3, 5, 6, 9, 12, 13$; Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb) e outros $[\text{Xe}]4f^N 5d^1$ ($N = 1, 2, 7, 8, 10, 11, 14$; Ln = Ce, Pr, Gd, Tb, Ho, Er, Lu). No entanto, o estado de oxidação trivalentes Ln^{3+} é o mais estável, sendo este caracterizado pelo preenchimento gradual dos orbitais da subcamada 4f, resultando na configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$ ($[\text{Xe}]4f^1$ para o Ce^{3+} até o $[\text{Xe}]4f^{14}$ para o Lu^{3+}) [3].

Ao longo da série, o aumento progressivo no número atômico e a blindagem imperfeita dos elétrons-4f causam uma diminuição no tamanho dos átomos e íons, a qual é conhecido como “contração lantanídica” [26]. Esse efeito de blindagem dos orbitais 4f (pelas subcamadas 5s e 5p) contribui de maneira significativa para a natureza da interação metal-ligante. Como consequência, os lantanídeos são considerados ácidos duros, pouco polarizáveis, de acordo com a teoria de Pearson [27]. Deste modo, interagem preferencialmente com sítios de ligação duros de moléculas orgânicas, tais como, átomos de oxigênio e nitrogênio. Assim, ligantes como água, carboxilatos, compostos β -dicetonatos, aminas aromáticas entre outros coordenam-se eficientemente aos íons Ln^{3+} . A interação com sítios mais moles como átomos de enxofre também é possível, porém isso acontece normalmente quando este faz parte de um anel quelante [28]. Neste sentido, a ligação química em compostos de íons lantanídeos possui natureza eletrostática e, como resultado, as geometrias dos complexos são governadas por fatores estéricos. Esse fato, juntamente com os grandes valores de raios iônicos, favorecem a formação de compostos com elevados números de coordenação (NC) variando de 6-12, sendo NC igual a 7, 8 e 9 os mais comuns [29].

O efeito de blindagem efetiva do campo ligante desempenhado pelas subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$ também exercem um papel fundamental sobre as propriedades espectroscópicas e magnéticas dos íons lantanídeos em seus compostos.

Apesar do caráter interno da subcamada 4f promover uma pequena sobreposição entre os orbitais do Ln^{3+} e dos ligantes, a influência do campo ligante sobre a estrutura de níveis de energia destes íons torna as transições $4f - 4f$ parcialmente permitidas, relaxando a Regra de Laporte ([Secção 2.5.3](#)) [30–32].

2.2 Estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas dos íons Ln^{3+}

2.2.1 Estrutura de níveis de energia do íon livre

As interações intrínsecas particulares de sistemas multieletrônicos com carga nuclear efetiva Z' e podem ser descritas através do Hamiltoniano ([Equação 2.1](#)) do íon livre [26].

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

O primeiro e o segundo termo representam as energias cinética e potencial dos elétrons, respectivamente. O terceiro termo representa a energia de repulsão elétron-elétron e o quarto termo refere-se ao efeito relativístico das interações spin-órbita. Para sistemas atômicos ou moleculares com dois ou mais elétrons a equação de Schrödinger não possui solução analítica exata. Uma aproximação comumente utilizada para contornar esta dificuldade é a *Aproximação do Campo Central*, a qual assume que cada elétron movimenta-se de maneira independente sob a ação de um campo criado pelo núcleo e um campo médio repulsivo criado pelos demais elétrons [26]. O Hamiltoniano do campo central H_{cc} pode ser expresso pela [Equação 2.2](#).

$$H_{cc} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad (2.2)$$

Em que \hbar é a constante de Planck-Dirac, m_e é a massa do elétron e $U(r_i)$ é o potencial do campo central. As autofunções de H_{cc} podem ser escritas como determinantes de Slater (Equação 2.3). A função Ψ deve ser antissimétrica com relação a permuta simultânea das coordenadas espaciais e de spin para um dado par de elétrons (princípio da exclusão de Pauli).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\alpha^1) & \varphi_2(\alpha^1) & \dots & \varphi_N(\alpha^1) \\ \varphi_1(\alpha^2) & \varphi_2(\alpha^2) & \dots & \varphi_N(\alpha^2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\alpha^N) & \varphi_2(\alpha^N) & \dots & \varphi_N(\alpha^N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

As funções de onda monoelétrônicas $\varphi_i(\alpha^i)$ que compõem o determinante são especificadas pela quadra de números quânticos (n, l, m_l, m_s) .

A estrutura de níveis de energia pode ser modelada definindo-se um potencial perturbativo aplicado sob os autoestados de H_{cc} obtidas pela aproximação do campo central, a partir da diferença entre os Hamiltonianos das Equações 2.1 e 2.2 [26].

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

O movimento do elétron sob a ação de um potencial esferossimétrico (definido pelo termo em colchetes), depende apenas das coordenadas radiais, contribuindo igualmente para todos os estados da configuração $4f^N$ e, portanto, não provoca nenhum desdobramento na estrutura de níveis de energia, podendo assim ser negligenciado.

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

Na Equação 2.5, o primeiro termo representa a energia potencial coulômbica de repulsão mútua elétron-elétron H_{ee} , o qual é responsável pela

remoção parcial da degenerescência das autofunções de H_{cc} . Os elementos de matriz para a interação H_{ee} podem ser calculados definindo-se um novo conjunto de funções de base dentro de um modelo de acoplamento conveniente.

No caso de átomos leves em que a repulsão intereletrônica é maior em magnitude do que o acoplamento spin-órbita, o esquema de acoplamento Russel-Saunders ou acoplamento **LS** é largamente aplicado. Neste esquema, os momentos angulares individuais orbital e de spin de cada elétron se acoplam gerando os momentos angulares totais orbital **L** e spin **S**, respectivamente, os quais por sua vez são acoplados resultando no momento angular total **J**. No outro extremo, para átomos pesados em que a interação spin-órbita é maior que a repulsão intereletrônica, o acoplamento **j-j** é adequadamente empregado. Neste modelo os momentos angulares orbitais e de spin para cada elétron acoplam-se para dar origem a um momento angular **j** individual, os quais por sua vez acoplam-se formando o momento angular total **J**. No entanto, para os íons lantanídeos, considerando que as magnitudes das repulsões intereletrônicas e interações spin-órbita não apresentam magnitudes tão distintas, as autofunções da [Equação 2.5](#) são melhor descritas dentro de um outro esquema de acoplamento conhecido como acoplamento intermediário [30].

$$|(4f^N)\psi JM\rangle = \sum_{\varphi, S, L} C(\varphi SL, (4f^N)\psi) |(4f^n)\varphi SLJM\rangle \quad (2.6)$$

Dentro deste modelo de acoplamento, os números quânticos J e M são considerados bons números quânticos, e $C(\varphi SL, (4f^N)\psi)$ são os coeficientes da combinação linear sobre as funções “puras” do acoplamento LS, $|(4f^n)\varphi SLJM\rangle$. Vale a pena ressaltar que os autoestados obtidos dentro do esquema de acoplamento intermediário são capazes de descrever de maneira satisfatória as transições entre estados de diferentes multiplicidades [30].

O cálculo da estrutura de níveis de energia de um íon Ln^{3+} é realizado a partir da resolução dos elementos de matriz para o potencial perturbativo V dado pela [Equação 2.5](#) em que a parcela H_{ee} pode ser escrita na forma de operadores tensoriais irredutíveis.

$$\begin{aligned}\frac{e^2}{r_{ij}} &= e^2 \sum_k \left[\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right] \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right] \sum_q Y_{kq}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{kq}(\theta_j, \phi_j) \\ &= e^2 \sum_k \left[\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right] \mathbf{C}^{(k)}(i) \mathbf{C}^{(k)}(j)\end{aligned}$$

Em que os $\mathbf{C}^{(k)}$'s representam os operadores tensoriais de Racah de posto k . Neste sentido, os elementos de matrizes da repulsão intereletrônica podem ser propriamente escritos como mostra a [Equação 2.7](#).

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

Em que f_k é a parte angular da interação, a qual é avaliada a partir da simetria do sistema e F^k representa integrais radiais de Slater, as quais estão relacionadas à magnitude das interações coulombianas, para íons Ln^{3+} e k assume os valores de 0, 2, 4 e 6 [33]. A repulsão eletrostática elétron-elétron desdobra os estados da configuração 4f em termos espectroscópicos, caracterizados por ^{2S+1}L , em que $2S+1$ é a multiplicidade e L é o momento angular orbital total, para Ln^{3+} este desdobramento é da ordem de 10^4 cm^{-1} [30].

A interação spin-órbita pode ser representada pelo segundo termo na [Equação 2.5](#), em que $\xi(r_i)$ é a constante de acoplamento, geralmente ajustada de acordo com as energias experimentais observadas. Esta interação é responsável pela remoção da degenerescência dos termos ^{2S+1}L , em conjuntos de estados degenerados, os níveis eletrônicos, os quais são rotulados como $^{2S+1}L_J$, em que J representa o momento angular total. Esta interação aumenta em magnitude de maneira expressiva com o aumento do número atômico (Z) e é responsável por promover desdobramentos da ordem de 10^3 cm^{-1} [30].

Embora o modelo descrito acima ([Equação 2.1](#)) expresse corretamente a magnitude de cada interação, o mesmo é incapaz de reproduzir quantitativamente as energias experimentais dos estados da configuração $4f^N$ [33]. Neste sentido, perturbações adicionais devem ser consideradas na composição do Hamiltoniano

do íon livre H_{IL} , representado pela [Equação 2.8](#) na forma parametrizada.

$$\begin{aligned}
 H_{IL} = & \sum_{k=0,2,4,6} F^k f_k + \xi_{4f} \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) \\
 + & \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i t_i + \sum_{i=0,2,4} M^i m_i + \sum_{i=2,4,6} P^i p_i
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Em que os termos **(i)** e **(ii)**, como discutido anteriormente, representam a repulsão intereletrônica e a interação spin-orbita, respectivamente; **(iii-v)** são relativos as correções devido à interação entre dois corpos (interação de configurações de mesma paridade), em que α , β e γ são os parâmetros radiais de Trees e $G(G_2)$, $G(R_7)$ são os operadores efetivos de Casimir para os grupos G_2 e R_7 [34]; **(vi)** representa a interação de três corpos, onde T^i é o parâmetro de Judd associado ao operador de três partículas t_i [35, 36]; efeitos de origem relativística, como acoplamento spin-spin e spin-outra órbita são contabilizados pelo termo **(vii)**, em que os m_i 's são as dependências angulares e os M^i 's referem-se aos parâmetros radiais de Marvin. Finalmente o termo **(viii)** representa os efeitos magnéticos de ordem superior devido a interação de configuração baseado no fato de que a mistura de um estado f' com um dado estado de f é independente de spin [37]. Uma descrição mais detalhada deste conjunto de termos encontra-se disponível na referência [33].

2.2.2 O íon Ln^{3+} e a perturbação do campo ligante

A presença de um campo ligante perturba a estrutura de níveis de energia do íon livre, onde cada nível espectroscópico caracterizado por um valor de J tem a sua degenerescência removida em até $(2J + 1)$, de acordo com a simetria do ambiente químico no qual o íon Ln^{3+} se encontra, fenômeno conhecido como *desdobramento* ou *efeito Stark*. É importante ressaltar que, no caso de íons com número ímpar de elétrons, os estados são no mínimo duplamente degenerados em qualquer simetria do campo ligante [26]. Como consequência, um estado de número quântico J semi-inteiro se desdobrará em no máximo $(J + 1/2)$

componentes Stark, sendo este fato é conhecido como *regra de Kramer*. A remoção total da degenerescência dos níveis eletrônicos em $(2J + 1)$ estados (para quaisquer íon Ln^{3+}) pode ser conseguida também através do emprego de um campo magnético, no então conhecido *efeito Zeeman*.

O Hamiltoniano total (Equação 2.9) do sistema pode ser visto como uma composição do operador para o íon livre H_{IL} , e do operador do campo ligante (H_{CL}), tomado como uma perturbação.

$$H = H_{IL} + H_{CL} \quad (2.9)$$

O Hamiltoniano (Equação 2.10) responsável pela interação entre o Ln^{3+} e o campo ligante pode conter componentes pares e ímpares, sendo a contribuição destas últimas, nulas quando o íon Ln^{3+} encontra-se em um centro de inversão. A parte par não-esférica da interação é capaz de misturar configurações de mesmas paridades e é responsável pelo desdobramento dos níveis *Stark*, enquanto que a parte ímpar mistura estados de configurações com paridades opostas [30]. A magnitude desta interação gera desdobramentos da ordem de 10^2 cm^{-1} .

$$H_{CL} = V_{CL}(par) + V_{CL}(impar) \quad (2.10)$$

Levando em conta o forte caráter eletrostático da ligação entre o íon Ln^{3+} e o ligante, a parte par do Hamiltoniano do campo ligante, pode ser representada como segue [30]:

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

Em que os B_q^k ($k= 0, 2, 4$ e 6) são os parâmetros do campo ligante de posto par e C_q^k são operadores tensoriais de Racah de posto k e q componentes. Na parte ímpar da interação do campo ligante (Equação 2.12) H_{CF} , os $r^{(t)}$ são integrais radiais sobre as coordenadas dos elétrons f , γ_p^t ($t = 1, 3, 5$ e 7) são

parâmetros do campo ligante e C_p^t é o operador de Racah de posto t e de p componentes [30].

$$V_{CL} = \sum_{t,p,i} \gamma_p^t r_i^{(t)} C_p^t(\theta_i, \phi_i) \quad (2.12)$$

A mistura de estados promovida pelo campo ligante faz com que os “Js” não sejam rigorosamente um bom número quântico. Neste caso, os estados gerados pelo campo ligante são melhor rotulados pelas representações irreduzíveis do grupo pontual da molécula [30].

$$|(4f^n)\Gamma\rangle = \sum_{\alpha,S,L,J,M} A(\alpha SLJM, \Gamma) |(4f^n)\alpha SLJM\rangle \quad (2.13)$$

Onde Γ é uma representação irreduzível do grupo pontual. Dado que, de acordo com a [Equação 2.13](#), os estados de energia do íon lantanídeo sob um campo ligante, podem ser definidos por contribuições de diferentes valores de J , tal mistura (conhecida como “mistura de J's”) contribui para a relaxação da regra de seleção estabelecida para transições eletrônica envolvendo níveis de energia de uma configuração $4f^N$. Por exemplo, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ($J = J' = 0$) no íon Eu^{3+} é proibida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, quando J é considerado um bom número quântico, no entanto, esta exibe intensidade como resultado da contribuição do nível 7F_2 .

Um aspecto importante é que a pequena magnitude da interação de campo ligante quando comparado com as interações intereletrônicas e spin-órbita, contribui para que a estrutura de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes seja caracterizada por uma significativa diferença de energia entre alguns níveis adjacentes e menor acoplamento vibrônico. Esse comportamento não é geralmente observado em compostos de metais do bloco d. Assim, as transições eletrônicas nos compostos de íons Ln^{3+} podem ser interpretadas como ocorrendo entre níveis de energia ${}^{2S+1}L_J$ levemente perturbados pelo campo

elétrico externo.

Ao longo da série, diferentes estruturas eletrônicas são observadas, fornecendo íons que emitem em regiões distintas do espectro eletromagnético, variando desde a região ultravioleta até a região do NIR (300-3000 nm) [25]. Por exemplo, espectros de emissão desses complexos do íon Gd^{3+} exibem transições intraconfiguracionais- $4f^N$ no UV, emissão no visível Tm^{3+} (azul), Tb^{3+} (verde), Sm^{3+} (laranja), Eu^{3+} (vermelho), e NIR (ex.: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}), os comprimento de onda de emissão para os demais íons são listados na [Tabela 2.1](#) [25].

Tabela 2.1 Principais transições de íons lantanídeos Ln³⁺ na região do NIR.

| <i>Ln</i> | <i>G^a</i> | <i>I^b</i> | <i>F^c</i> | $\lambda(nm)$ | $E(cm^{-1})$ |
|-----------|--------------------------------|---|--------------------------------|---------------|---------------|
| <i>Pr</i> | ³ H ₄ | ¹ D ₂ | ³ F ₄ | 1010 – 1040 | 9890 – 9600 |
| | | ¹ G ₄ | ³ H ₅ | 1300 – 1330 | 7700 – 7540 |
| | | ¹ D ₂ | ¹ G ₄ | 1440 | 6940 |
| <i>Nd</i> | ⁴ I _{9/2} | ⁴ F _{3/2} | ⁴ I _{9/2} | 870 – 920 | 11500 – 10870 |
| | | | ⁴ I _{11/2} | 1060 – 1090 | 9430 – 9170 |
| | | | ⁴ I _{13/2} | 1320 – 1390 | 7575 – 7195 |
| | | | ⁴ I _{15/2} | 1840 – 1890 | 5410 – 5375 |
| <i>Sm</i> | ⁶ H _{5/2} | ⁴ G _{5/2} | ⁶ F _{1/2} | 880 | 11385 |
| | | | ⁶ F _{7/2} | 1020 – 1040 | 9790 – 9660 |
| | | | ⁶ F _{9/2} | 1160 – 1170 | 8630 – 8570 |
| <i>Dy</i> | ⁶ H _{15/2} | ⁶ H _{9/2} , ⁶ H _{11/2} | ⁶ H _{15/2} | 1280 – 1340 | 7810 – 7575 |
| | | ⁶ H _{11/2} | ⁶ H _{15/2} | 1700 – 1800 | 5880 – 5555 |
| | | ⁶ H _{13/2} | ⁶ H _{15/2} | 2890 – 3020 | 3460 – 3310 |
| | | | | | |
| <i>Ho</i> | ⁵ I ₈ | ⁵ F ₅ | ⁵ I ₇ | 980 – 990 | 10250 – 10100 |
| | | | ⁵ I ₆ | 1480 – 1510 | 6760 – 6630 |
| | | | ⁵ I ₅ | 2390 – 2450 | 4180 – 4090 |
| | | ⁵ I ₅ | ⁵ I ₇ | 1630 – 1680 | 6120 – 5965 |
| | | ⁵ I ₆ | ⁵ I ₈ | 1160 – 1190 | 8650 – 8370 |
| | | ⁵ I ₇ | ⁵ I ₈ | 1980 – 2100 | 5050 – 4760 |
| <i>Er</i> | ⁴ I _{15/2} | ⁴ I _{13/2} | ⁴ I _{15/2} | 1540 – 1600 | 6500 – 6250 |
| | | ⁴ S _{3/2} | ⁴ I _{15/2} | 1700 | 5880 |
| | | ⁴ I _{11/2} | ⁴ I _{9/2} | 2700 | 3700 |
| <i>Tm</i> | ³ H ₆ | ³ F ₄ | ³ H ₆ | 1750 – 1900 | 5730 – 5260 |
| | | ³ H ₄ | ³ H ₅ | 2330 | 4290 |
| <i>Yb</i> | ² F _{7/2} | ² F _{5/2} | ² F _{7/2} | 960 – 1040 | 10400 – 9710 |

2.3 Luminescência no visível e no infravermelho próximo

O desenvolvimento racional de novos compostos de íon Ln^{3+} que exibam alta intensidade de luminescência esta sujeito a uma série de fatores, os quais podem ser diferentes de acordo com a faixa espectral de emissão ou tipo de aplicação ao qual o material será empregado. Por exemplo, a escolha de um ligante orgânico adequado, capaz de transferir de maneira eficiente a energia para o íon Ln^{3+} é de fundamental importância para uma série de aplicações. É válido salientar que dependendo da aplicação outras exigências devem ser satisfeitas. Por exemplo, o emprego de materiais luminescentes na obtenção de diodos emissores, conversão de energia solar ou em telecomunicações requer compostos com alta estabilidade térmica. Ademais, aplicações biológicas de materiais luminescentes como sondas requerem que estes sejam não somente termodinamicamente estáveis, mas ainda cineticamente inerte e solúveis no meio biológico [1].

2.3.1 Luminescência no visível

Os compostos do íon Sm^{3+} são conhecidos por exibirem emissão alaranjada e seus espectros de emissão são caracterizados por bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ localizadas na região do visível, em que $J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$. As transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (~560 nm) e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (~600 nm) apresentam alto caráter de dipolo magnético. No entanto, a transição hipersensível ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (~645 nm) ($\Delta J = 2$) possui alto caráter de dipolo-elétrico e, geralmente é a transição mais intensa [12].

O íon Eu^{3+} possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$, seus compostos são muito conhecido pela sua alta intensidade de luminescência na região do laranja-vermelho. A configuração eletrônica com número par de elétrons permite que a perturbação do campo elétrico gerados pelos ligantes possa remover a degenerescência do nível ${}^{2S+1}L_J$ em $(2J + 1)$ componentes de acordo com a simetria local. Ademais, é válido ressaltar que o íon Eu^{3+} também é interessante do ponto de vista teórico, os principais níveis emissor e fundamental são não

degenerados, ($J = 0$), o que facilita a interpretação dos espectros de luminescência e absorção. Por exemplo, a estrutura fina (componentes Starks) e as intensidade relativas que surgem para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ no espectro de luminescência e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$ para os espectros de absorção permitem determinar a simetria do ambiente químico do íon Eu^{3+} [2]. Através dos espectros de emissão pode-se ainda obter informações acerca dos processos de transferência de energia intramolecular e eficiência quântica do estado emissor 5D_0 [38].

Como supracitado, os espectros de emissão dos compostos do íon Eu^{3+} exibem principalmente as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). É válido destacar que as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ geralmente apresentam intensidade muito baixa e raramente são registradas nos espectros de emissão de compostos de coordenação. As transições entre os multipletos ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,3,5}$ são proibidas pelas regras de seleção de dipolo-elétrico forçado (DEF) e dipolo-magnético (DM). Contudo, como discutido na [Secção 2.2.2](#) a regra de seleção de DEF pode ser relaxada através da “mistura de J's” promovida pelo campo ligante. Em contra partida, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida pelo mecanismo de dipolo-magnético e sua taxa radiativa é independente do ambiente químico do íon Eu^{3+} e por este motivo esta transição tem sido tomada como referência interna [38].

As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ são permitidas pelo mecanismo de DEF, sendo ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~612 nm), hipersensível ao ambiente químico do centro metálico e surge como a transição mais intensa em sistemas não-centrossimétricos.

Os espectros de emissão de compostos de coordenação do íon Tb^{3+} apresentam principalmente as transições eletrônicas oriundas do nível emissor 5D_4 para os níveis 7F_J ($J = 0 - 6$). A transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (~545 nm) é a responsável pela luminescência dos compostos de Térbio na região do verde. Dentre outras espécies que emitem na região do visível estão compostos do íon Dy^{3+} , os quais exibem bandas devido às transições intraconfiguracionais (470–500 nm) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (570 nm). Geralmente, a banda em 570 nm possui maior intensidade que a primeira. No entanto, em compostos de coordenação, bandas larga oriundas dos ligantes são geralmente observadas,

devido ao processo de transferência de energia intramolecular ligante-metal ser pouco eficiente. Deve-se ressaltar que o nível receptor do íon Dy^{3+} possui energia significativamente maior que o níveis excitados 5D_J ($J = 0 e 1$) do íon Eu^{3+} . Conseqüentemente, ligantes que excitam eficientemente o íon Eu^{3+} podem ser antenas pouco eficientes para o íon Dy^{3+} .

O íon Tm^{3+} pode exibir luminescência na região do azul, como resultado das transições ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ na região de 470 nm. No entanto, a intensidade de emissão é geralmente muito baixa, pois essa transição compete com processos não radiativos de despovoamento do estado emissor para estados excitados de menores energias ou transições radiativas oriundas de outros níveis [25].

2.3.2 Luminescência no infravermelho próximo

Investigações cerca das propriedades fotofísicas de compostos de coordenação de íons Ln^{3+} que apresentam emissão no NIR são geralmente dedicadas a tríade, Nd^{3+} (860, 1060 e 1350 nm), Er^{3+} (1540 nm) e Yb^{3+} (~1000 nm). Não obstante, íons como Pr^{3+} , (900-1100nm e 1500 nm), Sm^{3+} (900-1200 nm), Dy^{3+} (900-1400 nm), Ho^{3+} (980-1900 nm) e Tm^{3+} (780-1450 nm) também podem exibir considerável luminescência na região espectral do NIR [39]. É válido ressaltar que as propriedades luminescentes dos complexos destes últimos são poucos reportadas da literatura [3].

Formalmente, a região espectral do NIR inicia em 750 nm e muitos íons Ln^{3+} exibem transições acima deste comprimento de onda, incluindo o íon Eu^{3+} o qual apresenta uma transição de baixa intensidade em torno de 820 nm, (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$), além de várias outras no intervalo compreendido entre 2000 e 2600 nm atribuído às transições entre os subníveis 7F_J [25].

Dentre os íons lantanídeos trivalentes emissores na região do NIR, o íon Pr^{3+} apresenta duas bandas principais, em 1040 nm associada à transição ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ e a segunda em torno de 1300 nm associada à transição ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$, sendo esta última utilizada em telecomunicações para amplificação dos sinais de 1300 nm.

Os compostos do íon Nd^{3+} geralmente são caracterizados pela

emissão em três regiões distintas do espectro eletromagnético 870–920, 1060–1090, e 1320–1390 nm as quais são atribuídas às transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. O íon trivalente Sm^{3+} exibe três transições proibida por spin na região do NIR a partir do estado excitado ${}^4G_{5/2}$ para os níveis ${}^6F_{9/2}$, ${}^6F_{7/2}$ e ${}^6F_{5/2}$. Uma característica interessante é que o nível ${}^4G_{5/2}$ também é responsável pela emissão espectral na região do visível, as quais ocorrem no intervalo entre 560 e 650 nm ([Secção 2.3.1](#)) e ainda responsável pela emissão em torno de 710 nm atribuída à transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$. Os compostos do íon Dy^{3+} apresentam três bandas características na região do NIR, a primeira em torno de 1340 nm atribuída à ${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, a segunda surge em aproximadamente 1750 nm atribuída à ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ e a terceira em torno de 2900 nm (${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$).

O íon Er^{3+} exibe bandas de emissão tanto no visível (a partir do nível excitado ${}^4S_{3/2}$) quanto na região espectral do NIR (a partir dos níveis excitados ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$), na qual a banda que geralmente apresenta maior intensidade ocorre em torno de 1540 nm, atribuída à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. No caso dos compostos do íon Yb^{3+} , devido a sua estrutura de níveis de energia ser muito simples o espectro de emissão apresenta uma única transição oriunda do nível ${}^2F_{5/2}$ para o nível de mais baixa energia ${}^2F_{7/2}$, a qual geralmente surge na faixa de 980-1050 [\[25, 39\]](#).

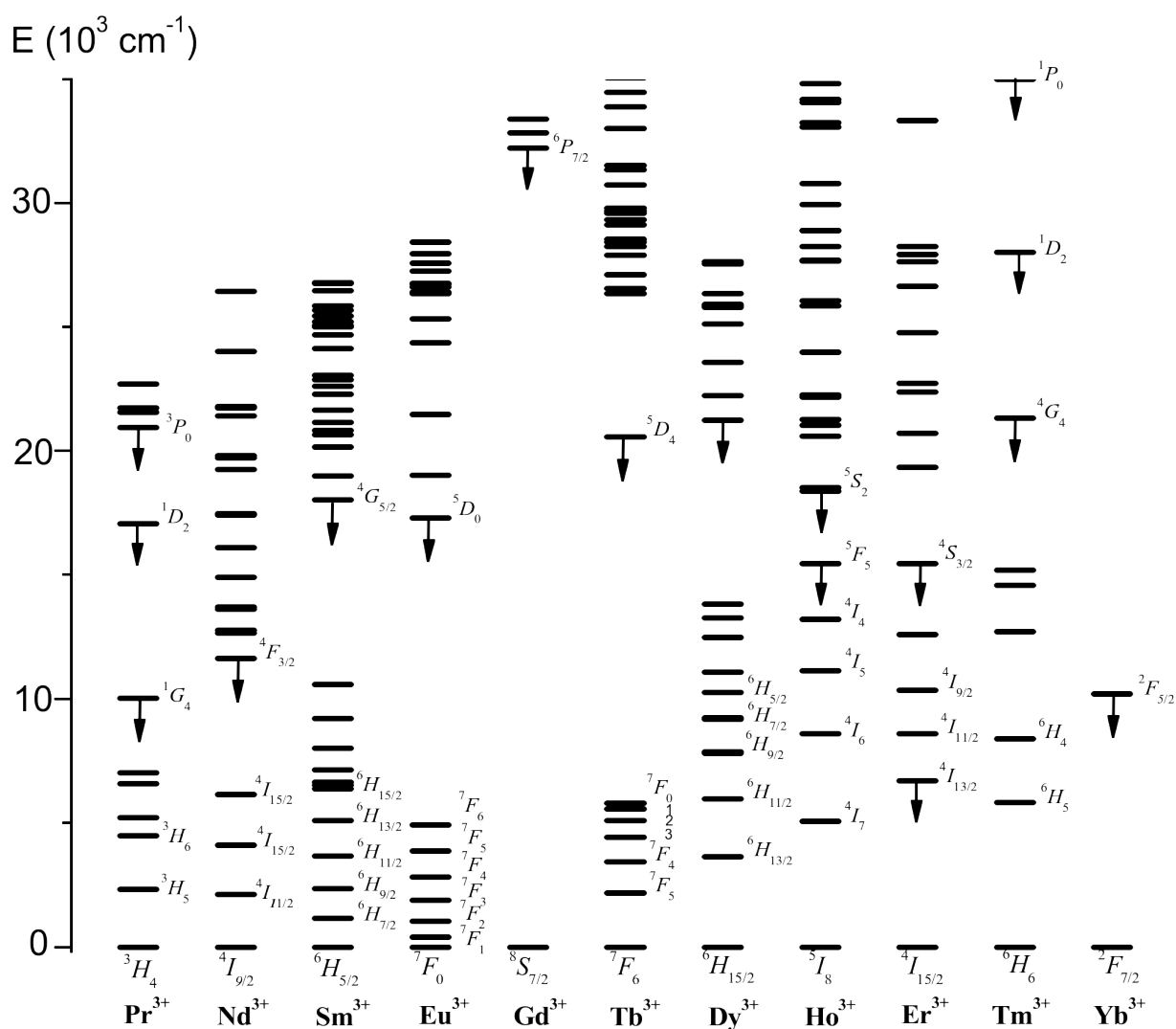


Figura 2.1 Diagrama parcial de níveis de energia de íons Ln³⁺ que emitem no NIR. Adaptado da referência [12].

Um ponto importante que pode ser ressaltado diz respeito a algumas estratégias adotadas no design de novos materiais luminescentes que emitem na região do NIR, as quais podem minimizar as perdas por processos não-radiativos. A eficiência na sensibilização da luminescência é largamente dependente da diferença de energia entre o estado tripleto do ligante orgânico e os níveis emissores do íon Ln³⁺. Normalmente, para que ocorra uma transferência eficiente, o estado tripleto T_1 excitado de menor energia deve-se encontrar 1000-2000 cm⁻¹ acima da energia do estado emissor do íon Ln³⁺ [40]. Alternativamente,

sensibilização desses íons Ln^{3+} também pode ocorrer via transferência de energia do estado singleto excitado S_1 para os níveis emissores do centro metálico, especialmente no caso de íon Ln^{3+} nos quais estes últimos encontram-se acima de $30\,000\text{ cm}^{-1}$ [3]. É importante deixar claro que um mecanismo não exclui a participação do outro, podendo assim ambos ocorrerem em paralelo. Neste sentido, ligantes orgânicos contendo osciladores de alta energia, tais como C-H, O-H e N-H, são capazes de suprimir os estados excitados do centro metálico, contribuindo assim, negativamente para as intensidades de luminescência e o tempo de vida do estado emissor. Alterações no esqueleto molecular do ligante como, por exemplo, substituição de ligações C-H por C-X (X=halogênio) têm sido uma estratégia adotada na literatura [3]. Como consequência, ocorre redução da perda não-radiativa de energia por processos vibracionais.

2.4 Ligantes fosfinóxidos e arsinóxido

Outra classe de moléculas que vem sendo significativamente estudada na química de coordenação de íons Ln^{3+} são os ligantes fosfinóxido ($\text{R}_3\text{P}=\text{O}$) e arsinóxido ($\text{R}_3\text{As}=\text{O}$) Figura 2.2 [41]. Devido a sua grande habilidade coordenante, essas classe de moléculas têm sido empregadas na síntese de compostos mistos com ligantes β -dicetonatos. O papel destes ligantes auxiliares é basicamente o de saturar a primeira esfera de coordenação impedindo que moléculas do solventes atuem como ligantes suprimindo a luminescência do íon Ln^{3+} .

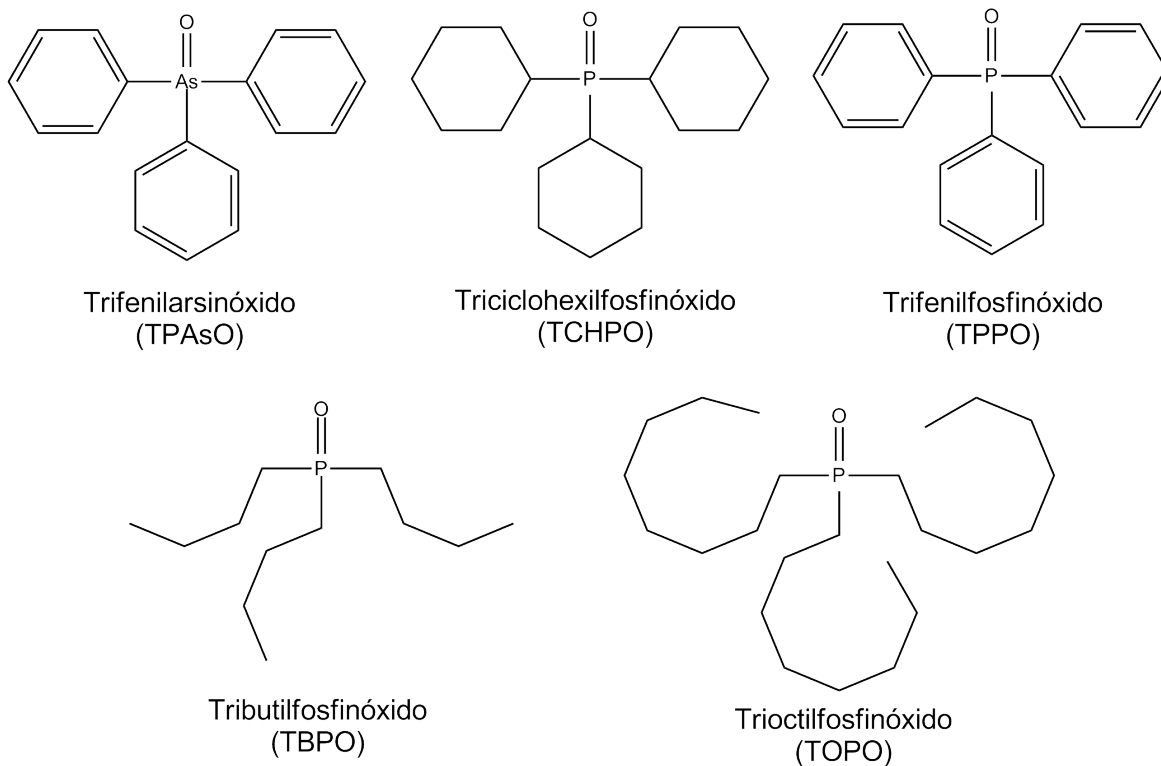


Figura 2.2 Fórmulas estruturais dos ligantes fosfinóxidos TPAsO, TCHPO, TPPO, TBPO e TOPO.

A substituição de moléculas do solvente por ligantes auxiliares tem grande impacto sobre as propriedades fotoluminescentes dos complexos, em compostos de coordenação do íon Eu^{3+} . Geralmente observa-se a intensificação na luminescência, possibilitando o emprego destes materiais nas mais distintas áreas, como camadas emissoras em dispositivos eletroluminescentes e como marcadores em exames imunológicos [38, 42].

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Solventes e reagentes

Os reagentes e solventes empregados nas sínteses dos complexos e sais dos lantanídeos foram utilizados sem tratamento prévio, suas respectivas procedências são listadas na [Tabela 3.1](#).

Tabela 3.1 Solventes e reagentes empregados nas sínteses dos complexos.

| Solvente/Reagente | Procedência |
|---|----------------|
| Acetona (C ₃ H ₆ O) | Tedia |
| Acetato de Etila (C ₄ H ₈ O ₂) | Tedia |
| Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA) | Vetec |
| Ácido Clorídrico (HCl) | Dinâmica |
| Ácido Nítrico (HNO ₃) | Dinâmica |
| Alaranjado de Xilenol (C ₃₁ H ₃₀ N ₂ Na ₂ O ₁₃ S) | Acros Organics |
| Carbonato de Érbio 99,99% (Er ₂ (CO ₃) ₃ ·xH ₂ O) | Alfa Aesar |
| Carbonato de Neodímio 99,9% (Nd ₂ (CO ₃) ₃ ·xH ₂ O) | Alfa Aesar |
| Carbonato de Samário 99,99% (Sm ₂ (CO ₃) ₃ ·xH ₂ O) | Alfa Aesar |
| Dibenzoilmetano | Sigma Aldrich |
| Etanol (C ₂ H ₆ O) | Tedia |
| Hidróxido de sódio (NaOH) | Sigma Aldrich |
| Hidróxido de amônio (NH ₄ OH) | Vetec |
| Óxido de Európio III (Eu ₂ O ₃) | Sigma Aldrich |
| Tenoiltrifluoroacetona (C ₈ H ₅ F ₃ O ₂ S) | Sigma Aldrich |
| Tributilfosfinóxido (C ₁₂ H ₂₇ OP) | Sigma Aldrich |
| Triciclohexilfosfinóxido (C ₁₈ H ₃₃ OP) | Alfa Aesar |
| Trifenilarsinóxido (C ₁₈ H ₁₅ OAs) | Sigma Aldrich |
| Triocilfosfinóxido (C ₂₄ H ₅₁ OP) | Sigma Aldrich |

3.2 Sínteses dos sais dos íons lantanídeos

Os nitratos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ e cloretos $\text{Ln}(\text{Cl})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ de íons lantanídeos trivalentes ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+}), foram preparados de acordo com os procedimentos descritos na literatura [14].

3.2.1 Síntese dos sais $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ e $\text{LnCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$

Os nitratos de Ln^{3+} foram preparados a partir das reações entre as suspensões dos respectivos óxidos, ou carbonatos (no caso de $\text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ e Er^{3+}) e ácido nítrico concentrado (HNO_3). Inicialmente, foram misturados 5,0 g do óxido ou carbonato do lantanídeo com aproximadamente 30 mL de água deionizada formando assim uma suspensão, a qual foi posteriormente colocada sob aquecimento (80 °C) e agitação magnética constante. Em seguida, ácido nítrico concentrado foi adicionado gota à gota até a suspensão tornar-se praticamente incolor. O pH da solução resultante permaneceu em torno de 4,0, posteriormente o volume da solução foi reduzido por aquecimento, controlando o pH. Em seguida, a solução foi filtrada e transferida para uma cápsula de porcelana e colocada em *banho maria* para evaporação do solvente, resultando em um sólido de cor característica de cada íon. Posteriormente, os nitratos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ foram recolhidos e guardado em dessecador contendo sílica gel azul como agente secante. De maneira similar foram preparados os $\text{LnCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, no entanto, utilizou-se o ácido clorídrico ao invés do nítrico.

3.3 Sínteses dos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos

Os complexos de fórmulas $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$, ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+} , $\beta\text{-dic} = \text{TTA}$ ou DBM , e $\text{L} = \text{TPPO}, \text{TBPO}$ e TOPO) foram preparados de maneira similar à descrita na referência [43]. É válido ressaltar que para o íon Eu^{3+} foram sintetizados ainda complexos com os ligantes fosfinóxidos TPAsO e TCHPO . O procedimento de síntese dos complexos será descrito a seguir de forma genérica, considerando que todos os sistemas foram

sintetizados de forma análoga.

Os compostos de fórmulas estruturais $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)_2$ (Figura 3.1) foram preparados a partir da reação direta entre a solução do ligante β -dicedetonato (HTTA ou DBM) e fosfinóxido (TPPO, TBPO ou TOPO) com a solução do nitrato do íon Ln^{3+} , ambas em meio etanólico em uma razão molar β -dicedetonato:fosfinóxido:metal de 2:2:1. À solução dos ligantes foram adicionadas três gotas de ácido nítrico (HNO_3), com o intuito de promover um excesso de íons NO_3^- no meio. Logo após, o pH da solução foi reajustado para aproximadamente 7, com hidróxido de amônio (NH_4OH). Posteriormente, uma solução etanólica contendo $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, foi adicionada lentamente sob a solução dos ligantes. O sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente para evaporação parcial do solvente, resultando em um precipitado, o qual foi filtrado, lavado com algumas porções de etanol a frio e seco sob pressão reduzida.

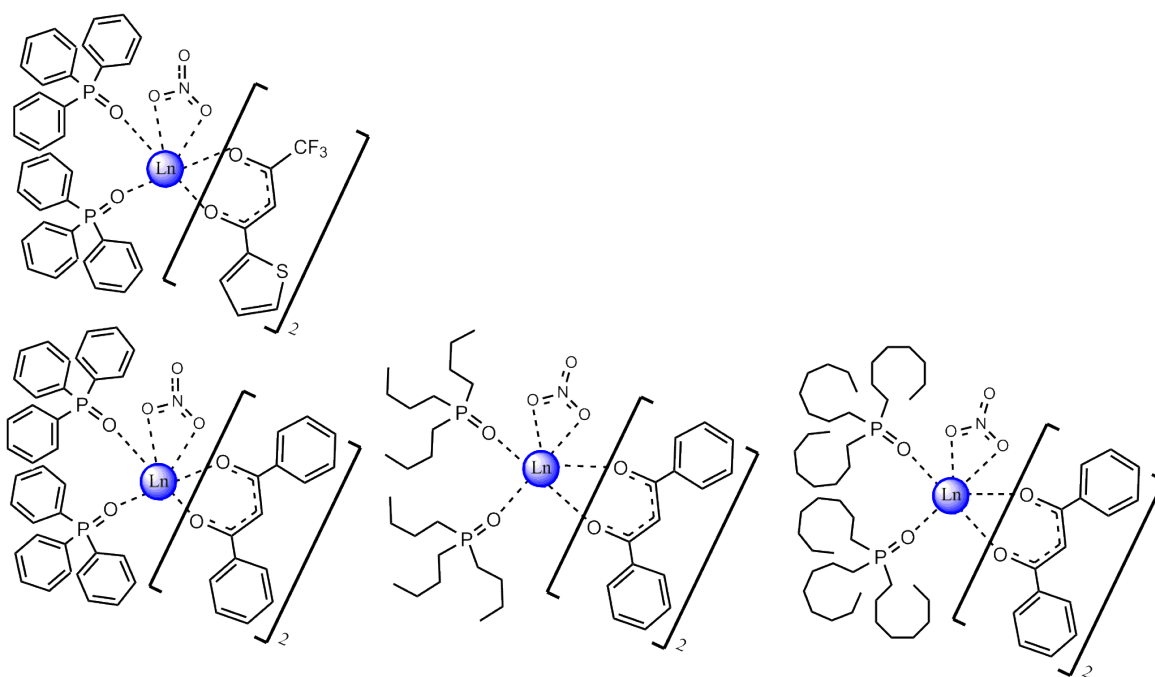


Figura 3.1 Fórmulas estruturais dos complexos *bis*-dicedetonatos $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+} , $\beta\text{-dic} = \text{TTA}$ ou DBM e $\text{L} = \text{TPPO}$, TBPO e TOPO .

De maneira semelhante, os compostos de fórmulas estruturais $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}_2$ (Figura 3.2) foram preparados a partir da reação direta β -dicedetonato:fosfinóxido:metal na razão molar 3:2:1, empregando o cloreto do lantanídeo $\text{LnCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ como fonte do metal. Após a dissolução dos reagentes, verteu-se lentamente a solução do metal sobre a dos ligantes, ambas em meio etanólico. Posteriormente, o pH do meio foi ajustado para aproximadamente 7 com hidróxido de amônio (NH_4OH). Ao fim do procedimento, o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente para evaporação parcial do solvente, resultando em um precipitado cristalino, o qual foi filtrado, lavado com diversas porções de etanol gelado e seco sob pressão reduzida.

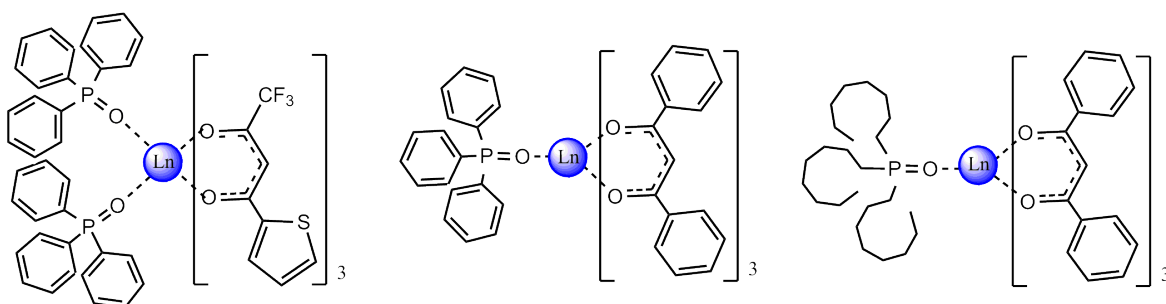


Figura 3.2 Fórmulas estruturais dos complexos *tris*-dicedetonatos $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+} , $\beta\text{-dic} = \text{TTA}$ ou DBM e $\text{L} = \text{TPPO}$ e TOPO .

É válido salientar que, embora diversas tentativas tenham sido realizadas para a síntese dos compostos do dicetonato TTA com os ligantes TBPO e TOPO como, por exemplo, o emprego de diferentes rotas de síntese e mudanças no solvente, não foi possível obter os complexos *bis*- e *tris*-dicedetonatos. Os mesmos precipitam na forma de um óleo insolúvel em acetona e solúvel em etanol.

3.4 Medidas instrumentais

3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros IV das amostras foram registrados em um espectrofotômetro FTIR SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, pertencente ao Laboratório de Combustíveis e Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), empregando a técnica de pastilhas de KBr na proporção amostra:KBR 1:100. Para o registro e manipulação dos dados o programa computacional IR-Solution foi utilizado, os espectros foram varridos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

3.4.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Os compostos sintetizados foram submetidos à análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio em um microanalisador CHN de modelo 2400 Perkin Elmer, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.4.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-VIS e NIR

Os espectros de reflectância difusa dos complexos foram registrados no intervalo espectral de 190 a 1600 nm em um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB, utilizando uma esfera integradora, modelo ISR-3100. Para a realização desta análise as amostras sólidas foram distribuídas homoganeamente sobre sulfato de bário (BaSO_4), o qual foi empregado como padrão de reflectância.

3.4.4 Espectroscopia de Luminescência

As medidas de luminescência na região do visível foram realizadas em um espectrofluorímetro Fluorolog-3 HORIBA, pertencente ao Laboratório de

Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB, com monocromadores duplos SPEX 1692 de 1200 ranhuras/mm (resolução $0,3\pm 0,5$ nm), fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W e uma fotomultiplicadora R928P PMT como detector. Todas as medidas foram realizadas utilizando o modo de ângulo frontal "*front-face*". Os espectros de excitação foram registrados no intervalo espectral de 250 a 590 nm, enquanto que os espectros de emissão de 400 a 720 nm, à temperatura ambiente (~ 298 K). As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0.04 a 10 ms, utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro.

As medidas de luminescência na região do infravermelho próximo foram realizadas em um espectrofluorímetro FluoroLog-3 HORIBA Jobin-Yvon acoplado ao detector HAMAMATSU H10331A-75 (Laboratório BSTR, UFPE Recife). Os espectros de excitação foram registrados no intervalo espectral de 250 a 590 nm e os de emissão de 900 a 1700 nm, à temperatura ambiente (298 K). Para ambas as regiões de detecção, o programas computacionais Fluorescence e Origin 8.0 foram utilizados para a aquisição e tratamento dos dados, respectivamente.

3.4.5 Análises térmicas

As curvas termogravimétricas (TGA) para as amostras sintetizadas foram obtidos por um analisador térmico simultâneo DTG-60 Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície do Departamento de Química da UFPB. As medidas foram realizadas tomando-se aproximadamente 8,0 mg de cada complexo, os quais foram colocados em um porta-amostra de platina e aquecidos a uma taxa de temperatura de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético, com vazão de 30 mL/min no intervalo de aproximadamente 30 a 1000 °C.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Dados analíticos

Os percentuais dos íons Ln^{3+} (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}) nos complexos, obtidos nos experimentos de titulações complexométricas com o agente complexante (EDTA), em conjunto com os dados de microanálises de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), estão dispostos na [Tabela 4.1](#), assim como os respectivos valores calculados. É possível observar uma boa concordância entre os dados obtidos experimentalmente e os calculados, sugerindo assim que os compostos sintetizados apresentam as fórmulas dos complexos *bis* e *tris*-dicetonatos propostas, $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}_2$, em que β -dicetonato representa o ligante TTA ou DBM, L por sua vez representa um ligante auxiliar, TPAsO (trifenilarsenóxido), TCHPO (triciclohexilfosfinóxido), TPPO (trifenilfosfinóxido), TBPO (tributilfosfinóxido) ou TOPO (trioctilfosfinóxido).

Tabela 4.1 Dados experimentais e esperados das análises elementar de C, N e H dos complexos e titulação complexométrica de fórmula $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}_2$.

| Complexo | %C | | %H | | %N | | %Ln | |
|--|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$ | 48,01 | 47,95 | 2,94 | 3,11 | 1,08 | 0,72 | 11,68 | 11,90 |
| $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPAsO})_2$ | 49,36 | 48,81 | 2,9 | 3,03 | - | - | 10,41 | 10,13 |
| $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ | 50,00 | 50,02 | 5,97 | 6,05 | 1,12 | 1,17 | 12,17 | 12,03 |
| $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TCHPO})_2$ | 51,17 | 51,22 | 5,58 | 5,38 | - | - | 10,97 | 11,21 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$ | 58,67 | 59,52 | 3,80 | 4,28 | 1,43 | 1,35 | 11,65 | 11,59 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPAsO})$ | 66,15 | 65,17 | 4,23 | 4,29 | - | - | 13,28 | 13,30 |

Continuação

| | | | | | | | | |
|---|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|
| Eu(DBM) ₂ (NO ₃)(TCHPO) ₂ | 60,25 | 59,69 | 5,79 | 4,22 | 1,46 | 1,18 | 12,12 | 11,54 |
| Eu(DBM) ₃ (TCHPO) | 67,67 | 67,32 | 5,95 | 6,02 | - | - | 13,59 | 13,67 |
| Pr(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 51,92 | 51,56 | 3,16 | 3,44 | 1,16 | 1,21 | 11,72 | 11,86 |
| Nd(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 51,82 | | 3,18 | | 1,16 | | 11,97 | 11,99 |
| Sm(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 51,56 | 51,44 | 3,16 | 3,17 | 1,16 | 1,20 | 12,41 | 12,39 |
| Er(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 50,85 | 50,48 | 3,12 | 3,00 | 1,14 | 1,18 | 13,62 | 13,59 |
| Yb(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 50,61 | 49,87 | 3,10 | 3,38 | 1,14 | 1,29 | 14,02 | 14,17 |
| Pr(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 65,73 | | 4,34 | | 1,16 | | 11,68 | 11,42 |
| Nd(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 65,55 | 64,84 | 4,33 | 4,25 | 1,16 | 1,16 | 11,93 | 11,61 |
| Sm(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 64,02 | 63,50 | 4,23 | 4,21 | 1,13 | 1,20 | 12,37 | 12,40 |
| Er(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 64,33 | | 4,25 | | 1,14 | | 13,57 | 13,57 |
| Yb(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 64,02 | 63,32 | 4,23 | 4,36 | 1,13 | 1,25 | 13,98 | 14,04 |
| Pr(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 59,66 | 58,76 | 6,99 | 6,83 | 1,29 | 1,21 | 12,97 | 12,97 |
| Nd(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 59,54 | | 7,03 | | 1,29 | | 13,24 | 13,11 |
| Sm(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 59,20 | 59,30 | 6,99 | 6,69 | 1,28 | 1,32 | 13,73 | 13,55 |
| Eu(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 59,12 | 59,34 | 6,98 | 6,99 | 1,28 | 1,31 | 13,85 | 13,59 |
| Er(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 58,30 | | 6,89 | | 1,26 | | 15,04 | 15,03 |
| Yb(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 58,00 | 55,70 | 6,85 | 6,61 | 1,25 | 1,143 | 15,48 | 15,74 |
| Pr(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 65,79 | 65,95 | 8,71 | 8,79 | 0,98 | 0,99 | 9,90 | 9,64 |

Continuação

| | | | | | | | | |
|--|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|
| Nd(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 65,70 | 65,59 | 8,76 | 8,78 | 0,98 | 1,05 | 10,12 | 9,93 |
| Sm(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 65,42 | 65,39 | 8,73 | 8,33 | 0,98 | 1,02 | 10,50 | 10,45 |
| Eu(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 65,34 | 65,25 | 8,72 | 8,76 | 0,98 | 1,19 | 10,60 | 10,38 |
| Er(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 64,65 | 64,60 | 8,63 | 8,99 | 0,97 | 1,00 | 11,54 | 11,59 |
| Yb(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 64,40 | | 8,59 | | 0,96 | | 11,90 | 11,98 |
| Nd(TTA) ₃ (TPPO) ₂ | 52,82 | 51,89 | 3,10 | 3,20 | - | - | 10,57 | 10,64 |
| Sm(TTA) ₃ (TPPO) ₂ | 52,58 | | 3,09 | | - | - | 10,97 | 10,98 |
| Er(TTA) ₃ (TPPO) ₂ | 51,94 | | 3,05 | | - | - | 12,06 | 12,12 |
| Yb(TTA) ₃ (TPPO) ₂ | 51,73 | | 3,04 | | - | - | 12,42 | 12,54 |
| Nd(DBM) ₃ (TPPO) | 69,28 | | 4,43 | | - | - | 13,21 | 13,02 |
| Sm(DBM) ₃ (TPPO) | 68,89 | | 4,40 | | - | - | 13,69 | 13,39 |
| Er(DBM) ₃ (TPPO) | 67,85 | | 4,34 | | - | - | 15,00 | 15,01 |
| Yb(DBM) ₃ (TPPO) | 67,50 | | 4,32 | | - | - | 15,44 | 15,60 |
| Eu(DBM) ₃ (TOPO) | 68,58 | 66,53 | 7,01 | 6,55 | - | - | 12,58 | 12,63 |
| Sm(DBM) ₃ (TOPO) | 68,68 | | 7,02 | | - | - | 12,46 | 12,27 |
| Er(DBM) ₃ (TOPO) | 67,73 | 66,53 | 6,92 | 6,55 | - | - | 13,67 | 13,29 |
| Yb(DBM) ₃ (TOPO) | 67,41 | | 6,89 | | - | - | 14,08 | 14,30 |

4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ln}(\text{TTA})_2\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+}) foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} em pastilhas de KBr. Além disso, foram registrados os espectros vibracionais para os ligantes livres 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA), dibenzoilmetano (HDBM), trifenilfosfinóxido (TPPO), tributilfosfinóxido (TBPO) ou trioctilfosfinóxido (TOPO), trifenilarsinóxido (TPAsO) e triciclohexilfosfinóxido (TCHPO).

O espectro do ligante β -dicetonato HTTA é caracterizado por duas absorções em 1654 e 1585 cm^{-1} , as quais são atribuídas aos estiramentos do grupo $\nu(\text{C}=\text{O})$ e a uma mistura dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$, respectivamente [44]. Para os espectros dos complexos, é possível observar que esses modos vibracionais aparece em regiões de menor energia, aproximadamente 1610 e 1533 cm^{-1} , comportamento similar ocorre para o ligante dibenzoilmetano HDBM, em que as absorções atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e a mistura de $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$ surgem, respectivamente, em 1598 e 1554 cm^{-1} para o ligante livre, e nos compostos de coordenação ocorrem em 1595 e 1548 cm^{-1} . Esse deslocamento espectral sugere a coordenação dos ligantes β -dicetonatos ao íon lantanídeo de maneira quelante através dos átomos de oxigênio [45, 46].

Para os ligantes fosfinóxidos a banda de maior importância está relacionada ao estiramento $\nu(\text{P}=\text{O})$, associada ao sítio de ligação e, portanto, sofre maiores deslocamentos espectrais, quando o ligante encontra-se coordenado [47, 48]. No espectro vibracional dos ligantes livres triciclohexilfosfinóxido (TCHPO), trifenilfosfinóxido (TPPO), tributilfosfinóxido (TBPO) e trioctilfosfinóxido (TOPO), as principais bandas que os caracterizam são as absorções atribuídas a deformação axial $\delta(\text{C}-\text{H})$, a qual surge em torno de 2850-2926 cm^{-1} e, o modo vibracional relacionado ao estiramento $\nu(\text{P}=\text{O})$ em torno de 1149, 1188, 1151, e 1145 cm^{-1} , respectivamente (Figuras A.1-A.12 do

Anexo A). Uma vez coordenados, o estiramento $\nu(\text{P}=\text{O})$ sofre deslocamento para a região de menor energia, 1087 cm^{-1} (TCHPO), 1159 cm^{-1} (TPPO), 1118 cm^{-1} (TBPO) e 1126 cm^{-1} (TOPO), evidenciando assim a coordenação dos ligantes fosfinóxidos aos íons Ln^{3+} , através do átomo de oxigênio [46].

O espectro vibracional do ligante TPAsO é caracterizado por uma absorção em torno de 470 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída a deformação $\delta(\text{C}-\text{As})$, a banda fina em 879 cm^{-1} de intensidade média é característica do estiramento $\nu(\text{As}=\text{O})$ [49]. É importante destacar que nos espectros dos compostos contendo o arsinóxido TPAsO (Figuras 4.1 e A.1-A.3) esse modo vibracional $\nu(\text{As}=\text{O})$ sofre um significativo deslocamento de aproximadamente 27 cm^{-1} , para região de maior energia, quando o ligante encontra-se coordenado ao íon Ln^{3+} ($\sim 906\text{ cm}^{-1}$). Resultado similar foi reportado por Rodley e colaboradores para $\text{MnX}_2(\text{TPAsO})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) [50], a razão para este deslocamento foi atribuída ao acoplamento entre os modos vibracionais $\nu(\text{As}=\text{O})$ e $\nu(\text{O}-\text{M})$. Uma completa descrição dos estiramentos e deformações aparece na referência [51].

Em compostos de coordenação, o íon nitrato (NO_3^-) pode se coordenar ao centro metálico de maneira monodentada, bidentada ou em ponte [49]. Nos compostos de fórmula $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$ a presença do íon nitrato (NO_3^-) pode ser inferida a partir do surgimento de três sinais atribuídos aos modos vibracionais $\nu(\text{N}=\text{O})$, $\nu_\alpha(\text{NO}_2)$ e $\nu_s(\text{NO}_2)$, os quais surgem em torno de 1479 , 1311 e 1024 cm^{-1} , respectivamente. A presença desses modos vibracionais sugerem que o ânion atua como um ligante bidentado coordenando-se ao Ln^{3+} de modo quelante [49]. A confirmação deste modo de coordenação pode ser inferida através do surgimento da banda de combinação $\nu_1 + \nu_4$ nas regiões de 1820 e 1777 cm^{-1} , separados por uma distância espectral de 43 cm^{-1} [52].

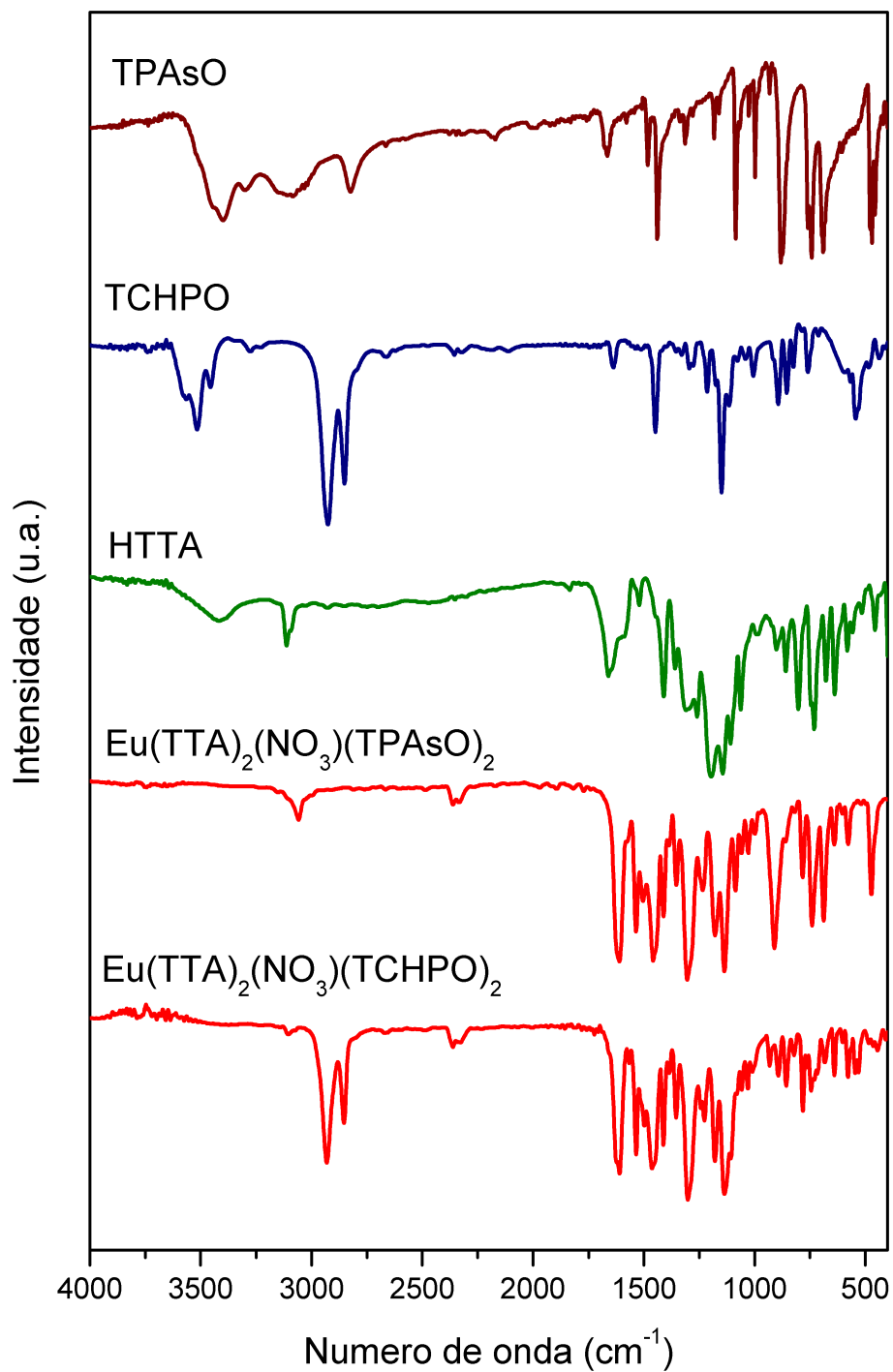


Figura 4.1 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, em que $\text{L} = \text{TPAsO}$ e TCHPO .

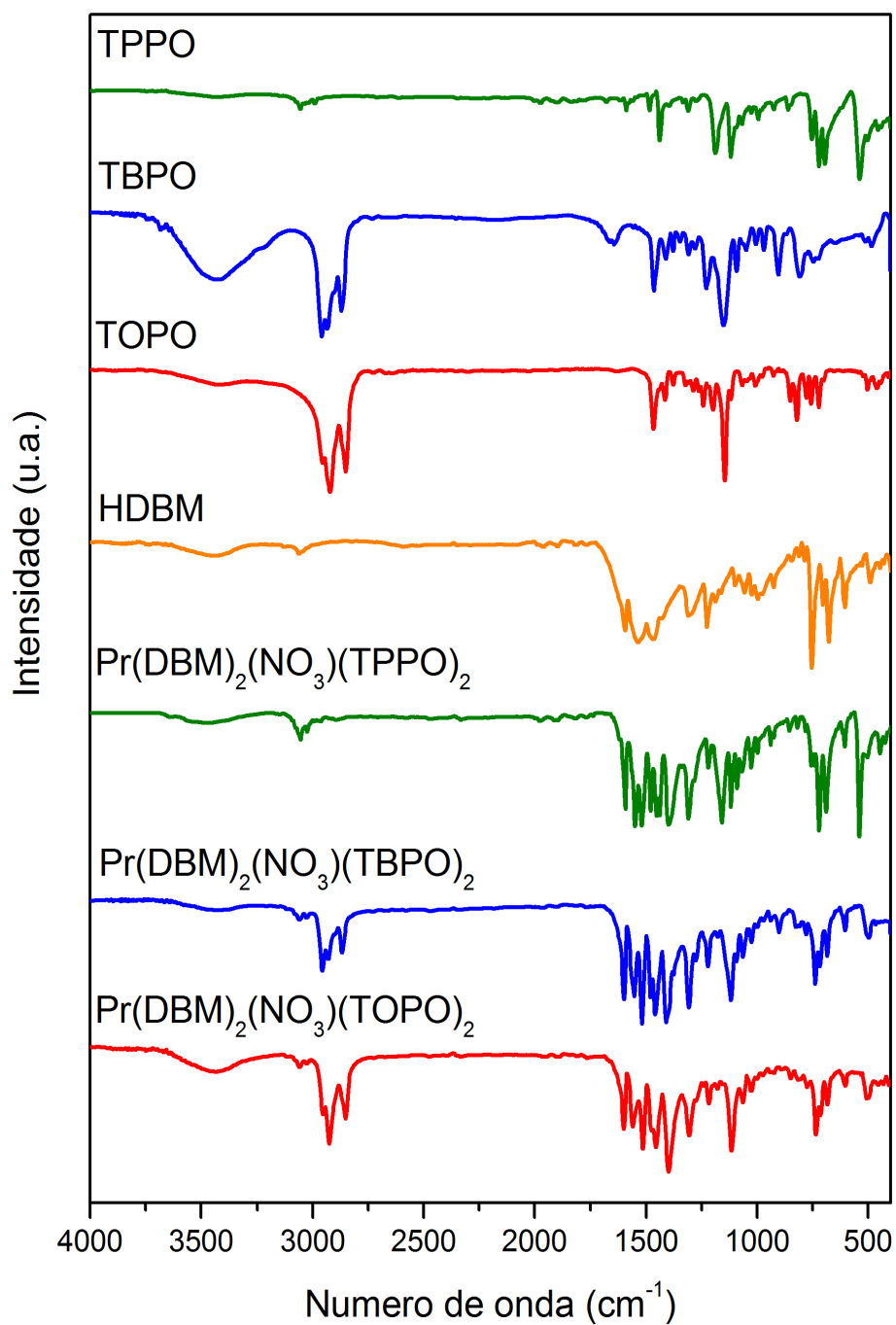


Figura 4.2 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, em que $\text{L} = \text{TPPO}$, TBPO e TOPO .

4.3 Análises térmicas dos complexos de íons lantanídeos

As curvas TGA dos compostos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} contendo ligantes fosfinóxidos foram registradas no intervalo de 30 a 1000 °C em atmosfera de Ar sintético e, são apresentadas na [Figura 4.3](#). Como é possível observar, as curvas termogravimétricas para sistemas de fórmula $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ apresentam perfis similares e, portanto nesta secção serão mostradas somente as curvas TGA para compostos dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , para os demais, os resultados encontram-se no [Apêndice A](#). A similaridade entre os perfis termogravimétricos é maior para dois centros metálicos vizinhos na série de compostos em estudos. É válido ressaltar que as curvas TGA aqui apresentadas não exibem eventos relativos a etapas de desidratação, corroborando os resultados da análise elementar e espectroscopia de absorção na região do infravermelho ([Secções 4.1 e 4.2](#)).

Os complexos do dicetonato TTA de fórmula $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$ (para $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+}) exibem estabilidade térmica até próximo 215 °C (para o ligante TPPO). Para os compostos do dicetonato DBM, a estrutura molecular se mantém íntegra até aproximadamente 220 °C (TPPO), 140 °C (TBPO) e 223 °C (TOPO). Novamente, é válido reforçar que, pequenas variações nestes valores ocorrem dependendo da posição do centro metálico na série dos íons Ln^{3+} . Para ambas as séries de compostos (TTA e DBM) com diferentes ligantes fosfinóxidos, eventos de perda de massa ocorrem no intervalo 200-600 °C, os quais estão associados à decomposição da estrutura molecular. As percentagens de perda variam de 80,7 a 86,9 %. Os valores de massa dos resíduos calculados e experimentais, ponto de fusão e intervalos de temperatura das decomposições sob atmosfera de ar sintético são apresentados na [Tabela 4.2](#).

De maneira semelhante ao comportamento dos complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$, os compostos de fórmula $\text{Ln}(\beta\text{ic})_3\text{L}_2$ exibem perfis termogravimétricos muito similares. Os compostos tris-dicetonatos de TTA exibem estabilidade térmica até próximo 215 °C (para o ligante TPPO), já os *tris*-dicetonatos de DBM são estáveis até aproximadamente 150 °C (TPPO) e 210 °C

(TOPO). De modo similar ao observado para os compostos *bis*-dicetonatos (TTA ou DBM), no intervalo 200-600 °C ocorrem eventos consecutivos de perda de massa, atribuídos à decomposição da estrutura molecular, as percentagens de perda variam de 81,2 a 87,6 %.

O resíduo oriundo da decomposição da estrutura molecular provavelmente está associado a formação do óxido do lantanídeo, Ln_2O_3 . No entanto, para alguns dos complexos (ex. $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ ver [Tabela 4.2](#)) investigados no presente trabalho não se observou estabilização da massa do resíduo até 1000 °C e, por isso não foi possível realizar uma atribuição segura sobre os resíduos obtidos. Comportamento semelhante foi também reportado por Miranda *et al* [14] para complexos de íons lantanídeos contendo o dicetonato DPM e o fosfinóxido TPPO.

No que diz respeito ao processo de fusão dos materiais estudados, os complexos *bis*-dicetonatos do íon Er^{3+} com o ligante fosfinóxido TPPO fundem em 235,3 °C (TTA) e 207,2 °C (DBM) e para os *tris*-dicetonatos 200,0 °C (TTA) e 179,2 °C (DBM), respectivamente. De um modo geral, os compostos dos demais íons apresentam para um dado fosfinóxido, valores semelhantes entre si. Por exemplo, os compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ fundem em aproximadamente 140°C, $\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ em aproximadamente 230 °C. Este último resultado corrobora o valor de 230,11 °C reportado por Pereira *et al* [24] para o complexo $\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$. Para compostos *tris*-dicetonatos do tipo $\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ o ponto de fusão está em torno de 180 °C, estando este resultado de acordo com o reportado por Cremona *et al* [53] para o composto $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$. Um aspecto interessante é que os compostos de TTA são geralmente mais estáveis que os seus análogos do dicetonato DBM.

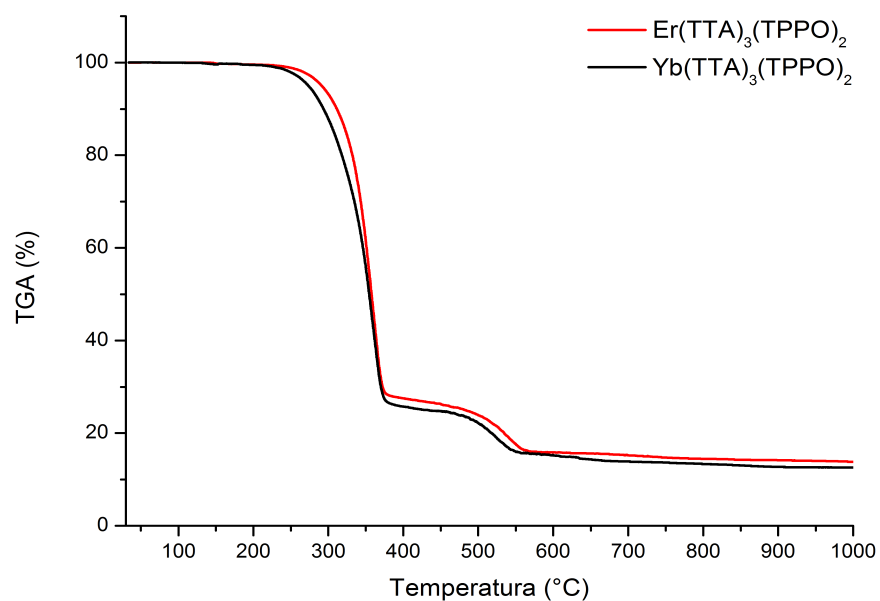
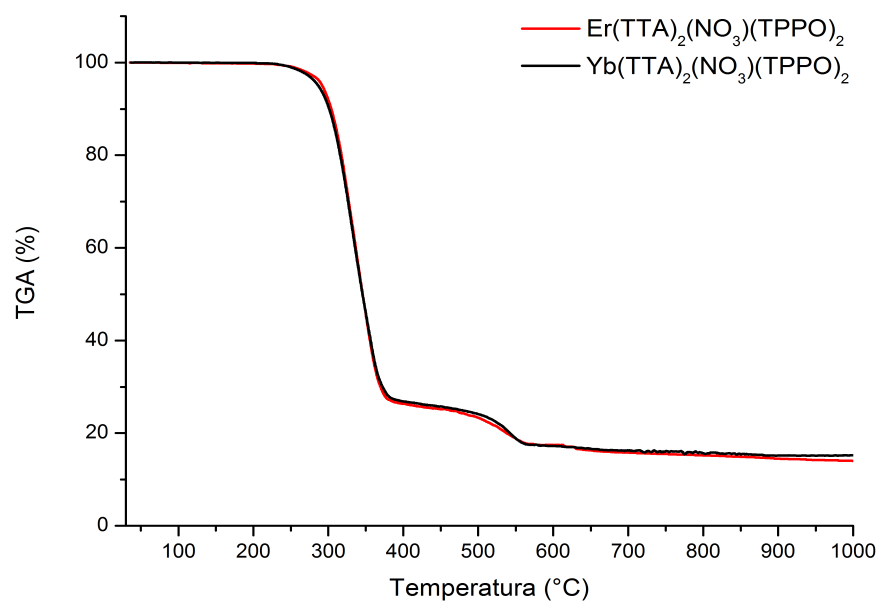


Figura 4.3 Curvas TG dos complexos $\text{Er}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético.

Tabela 4.2 Intervalos de temperatura, ponto de fusão, perdas de massa e resíduos obtidos nas análises termogravimétricas dos complexos de íons Ln³⁺, em atmosfera dinâmica de ar sintético.

| Complexo | T ₁ a T ₂ | T _f | Δm | Resíduo (% m) | |
|--|---------------------------------|----------------|-------|---------------|-------|
| | °C | °C | % m | Calc. | Exp. |
| Pr(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 226-609 | 217,7 | 84,86 | 13,72 | 15,14 |
| Nd(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 252-581 | 221,7 | 85,04 | 13,95 | 14,96 |
| Sm(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 252-598 | 229,2 | 84,45 | 14,39 | 15,55 |
| Er(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 215-598 | 235,3 | 85,97 | 15,57 | 14,03 |
| Yb(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 209-587 | ~229,7 | 84,77 | 15,96 | 15,23 |
| Pr(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 168-552 | 197,3 | 86,88 | 13,67 | 13,12 |
| Nd(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 174-544 | 201,2 | 86,28 | 13,91 | 13,72 |
| Sm(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 212-518 | 208,8 | 85,88 | 14,34 | 14,12 |
| Er(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 218-570 | 207,2 | 84,42 | 15,52 | 15,58 |
| Yb(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 229-552 | 206,4 | 82,89 | 15,91 | 17,91 |
| Pr(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 153-575 | 141,0 | 83,9 | 15,18 | 16,10 |
| Nd(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 156-555 | 140,9 | 83,33 | 15,44 | 16,67 |
| Sm(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 164-541 | 140,0 | 83,37 | 15,91 | 16,63 |
| Eu(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 148-563 | 138,7 | 81,01 | 16,04 | 18,99 |
| Er(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 133-595 | 132,5 | 80,69 | 17,19 | 19,31 |
| Yb(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 139-584 | 128,2 | 80,87 | 17,62 | 19,13 |

Continuação

| | | | | | |
|--|---------|-------|-------|-------|-------|
| Pr(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 212-609 | 84,5 | 84,75 | 11,59 | 15,25 |
| Nd(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 206-615 | 86,6 | 83,57 | 11,80 | 16,43 |
| Sm(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 232-592 | 88,9 | 83,20 | 12,17 | 16,80 |
| Eu(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 178-572 | 210,9 | 85,83 | 12,27 | 14,17 |
| Er(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 223-615 | 91,6 | 80,84 | 13,19 | 19,16 |
| Yb(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 209-609 | ~85,0 | 82,73 | 13,54 | 17,27 |
| Nd(TTA) ₃ (TPPO) ₂ | 233-549 | 186,5 | 81,20 | 12,33 | 12,80 |
| Sm(TTA) ₃ (TPPO) ₂ | 251-567 | 177,9 | 87,57 | 12,72 | 12,43 |
| Er(TTA) ₃ (TPPO) ₂ | 212-572 | 200,0 | 86,18 | 13,78 | 13,82 |
| Yb(TTA) ₃ (TPPO) ₂ | 215-637 | 135,1 | 87,4 | 14,14 | 12,60 |
| Nd(DBM) ₃ (TPPO) | 159-555 | 173,7 | 84,46 | 15,40 | 15,54 |
| Sm(DBM) ₃ (TPPO) | 152-557 | 182,4 | 84,80 | 15,87 | 15,20 |
| Er(DBM) ₃ (TPPO) | 145-597 | 179,2 | 82,77 | 17,14 | 17,23 |
| Yb(DBM) ₃ (TPPO) | 226-609 | 182,8 | 82,73 | 17,57 | 17,27 |
| Eu(DBM) ₃ (TOPO) | 198-572 | 101,1 | 82,90 | 14,56 | 17,10 |
| Sm(DBM) ₃ (TOPO) | 201-592 | ~97,8 | 84,19 | 14,44 | 15,81 |
| Er(DBM) ₃ (TOPO) | 209-606 | 103,6 | 82,91 | 15,63 | 17,09 |
| Yb(DBM) ₃ (TOPO) | 204-560 | 135,1 | 87,26 | 14,14 | 12,74 |

4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-VIS e NIR

As propriedades espectroscópicas dos complexos de fórmulas gerais $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$, no estado sólido, foram investigadas a luz dos espectros de excitação, emissão e espectroscopia de reflectância difusa. Os espectros de absorção dos compostos investigados neste trabalho foram obtidos utilizando a técnica de reflectância difusa, registrados nas regiões do UV-VIS e Infravermelho próximo (NIR) para as amostras no estado sólido. De um modo geral, os espectros apresentam duas bandas largas com máximos em torno de 370 e 250 nm, as quais podem ser atribuídas as transições envolvendo estados singletos, centradas no ligante β -dicetonato e de alto caráter $\pi - \pi^*$, $S_0 \rightarrow S_n$ ($n = 1$ ou 2), respectivamente. Também são observadas bandas finas de intensidades extremamente baixas que estão associadas as transições intraconfiguracionais- $4f^N$, centradas nos íons lantanídeos. Essa diferença nas intensidades reflete o caráter de dipolo-elétrico forçado (DEF) das transições $4f - 4f$. A seguir, encontram-se as atribuições detalhadas das bandas nos espectros de reflectância para os complexos de diferentes centros metálicos conforme a referência [54]. É válido ressaltar que, poucos trabalhos realizam medidas de absorção na região do NIR para compostos de coordenação no estado sólido.

4.4.1 Espectroscopia de Reflectância dos Complexos de Pr^{3+}

A configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^2$ apresenta um total de 91 microestados, 7 termos espectroscópicos, os quais sob consideração do acoplamento spin-órbita resulta em um total de 13 níveis de energia os quais são responsáveis pelo surgimento de bandas finas, atribuídas as transições intraconfiguracionais- $4f^2$. É importante ressaltar que, todas as transições observadas nos espectros de absorção de compostos do íon Pr^{3+} em solução ou sólidos são proveniente do nível fundamental 3H_4 para multipletos excitados. Ademais, espectros de absorção na região do visível geralmente apresentam quatro bandas

características ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2 + {}^1I_6$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ e ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ [55]. Na Figura 4.4 são apresentados os espectros de absorção na intervalo espectral de 190 a 1600 nm para os compostos de fórmula $\text{Pr}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$. De um modo geral, os perfis espectrais na região de alta energia (menor comprimento de onda) mostram-se dependentes da natureza do ligante β -dicetonato e dos ligantes auxiliares. Por exemplo, os espectros dos complexos $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Pr}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ exibem uma banda em torno de 220 nm, que pode ser atribuída à uma transição $\pi - \pi^*$, centrada nos ligantes TPPO coordenados ao centro metálico. Por outro lado, os espectros destes complexos apresentam uma banda larga com máximo em aproximadamente 350 nm, devido à uma transição nos ligantes dicetonatos, com perfis levemente diferentes.

É possível observar ainda a presença de bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais- $4f^2$, nas regiões UV-VIS e NIR. Na região UV-VIS, entre 400 e 600 nm, os espectros exibem as bandas atribuídas as transições ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1 + {}^1I_6$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ e ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$, com máximos em torno de 442, 472 e 588 nm, respectivamente. A banda referente à transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1 + {}^1I_6$ é mais facilmente observada para o complexo contendo o ligante TTA, devido ao maior deslocamento da banda do ligante para a região de maior energia. Apesar da banda fina característica da transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ ser observada em compostos inorgânicos em torno de 431 nm, em compostos de coordenação esta geralmente encontra-se sobreposta àquelas dos ligantes. Esta banda tem sido observada em alguns compostos em que os dicetonatos possuem o estado singlete excitado de menor energia localizado acima de 300 nm [56]. Outro aspecto interessante é que dentre as bandas relativas as transições, na região UV-VIS, aquelas caracterizadas por um valor de $\Delta J = 2$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^1I_6$ e ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$, apresentam maiores intensidades. Esse resultado reflete o alto caráter hipersensível destas transições. Comparando-se os espectros dos diferentes complexos na região dessas transições observa-se que suas intensidades são maiores para o complexo com o ligante TTA, sugerindo que o complexo $\text{Pr}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ apresenta o ambiente químico com maiores efeitos sobre os parâmetros (polarizabilidade e distorções angulares) que influenciam a sensibilidade destas

transições.

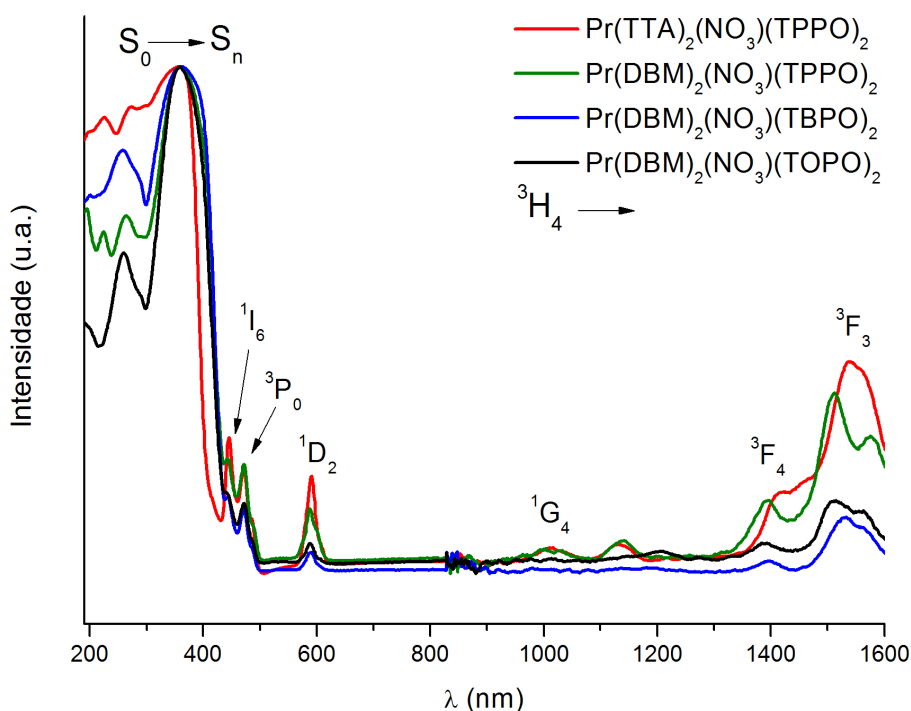


Figura 4.4 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Pr}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Pr}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 800 nm.

Os espectros dos compostos de Pr^{3+} na região do NIR também são ricos em bandas associadas as transições intraconfiguracionais- $4f^2$ (Figura 4.4). Uma banda de baixa intensidade é observado em aproximadamente 1008 nm, a qual é associada à transição proibida por spin, ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$. Embora não apresentem valores de $\Delta J = 2$, um conjunto de bandas mais intensas podem ser atribuídas as transições permitidas por spin, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ e ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$, localizadas em torno de 1409 e 1540 nm, respectivamente. Estas bandas são as mais intensas entre aquelas relativas as transições intraconfiguracionais nos compostos investigados. De maneira similar as bandas na região do UV-VIS, as bandas mais intensas na região do NIR são também encontradas para os complexos com os ligantes TTA e

TPPO. Segundo nosso conhecimento, esta é a primeira vez que espectros de absorção para complexos *bis*-dicetonatos do íon Pr^{3+} são reportados.

4.4.2 Espectroscopia de Reflectância dos Complexos de Nd^{3+}

O íon Nd^{3+} apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^3$ e possui 41 níveis de energia. Por causa do grande número de níveis, os espectros de absorção de seus compostos geralmente são caracterizado por uma gama de bandas estreitas atribuída as transições intraconfiguracionais- $4f^3$, as quais ocorrem a partir do nível fundamental $^4I_{9/2}$. Os espectros de reflectância dos compostos de Nd^{3+} foram registrados no intervalo espectral de 190 a 1100 nm e são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6. De um modo geral, as bandas largas na região espectral entre 190 e 440 nm, exibem perfis similares aquelas para os respectivos compostos de Pr^{3+} (Figura 4.3). Esse resultado evidencia que não ocorre alterações significativas na estrutura de níveis de energia do ligante variando-se o centro metálico ao longo da série dos lantanídeos, conforme será observado para os demais compostos investigados neste trabalho.

No intervalo compreendido entre 420 e 1000 nm os espectros são caracterizados por um conjunto de bandas finas envolvendo o nível fundamental $^4I_{9/2}$ e os multipletos (em nm): $^2P_{1/2}$ (~429), $^4G_{11/2}$ (~459), $^2K_{15/2}$ (~474), $^4G_{7/2}$ (~528), $^2H_{11/2}$ (~629), $^4F_{9/2}$ (~682), $^4F_{7/2}$ (~746), $^4F_{5/2}$ (~803) e $^4F_{3/2}$ (~873), sendo a banda devido à transição hipersensível $^4I_{9/2} \rightarrow ^2I_{7/2}, ^4G_{5/2}$ (~581) aquela de maior intensidade. Ao contrário do que é observado para as bandas dos ligantes, as bandas atribuídas as transições intraconfiguracionais para os complexos *bis* e *tris*-dicetonatos apresentam perfis semelhantes. É importante ressaltar que esse perfil espectral é também observado para compostos de coordenação contendo outros ligantes dicetonatos [56, 57], os quais exibem um conjunto de transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ com intensidade relativas semelhante ao observado para os complexos estudados no presente trabalho. No entanto, quando alguns complexos são inseridos em sistemas híbridos orgânico-inorgânicos algumas

variações nas intensidades relativas tem sido observadas. Esse fato pode ser um reflexo de mudanças nas geometrias moleculares devido às alterações nas interações intermoleculares quando os complexos são introduzidos no material híbrido [58].

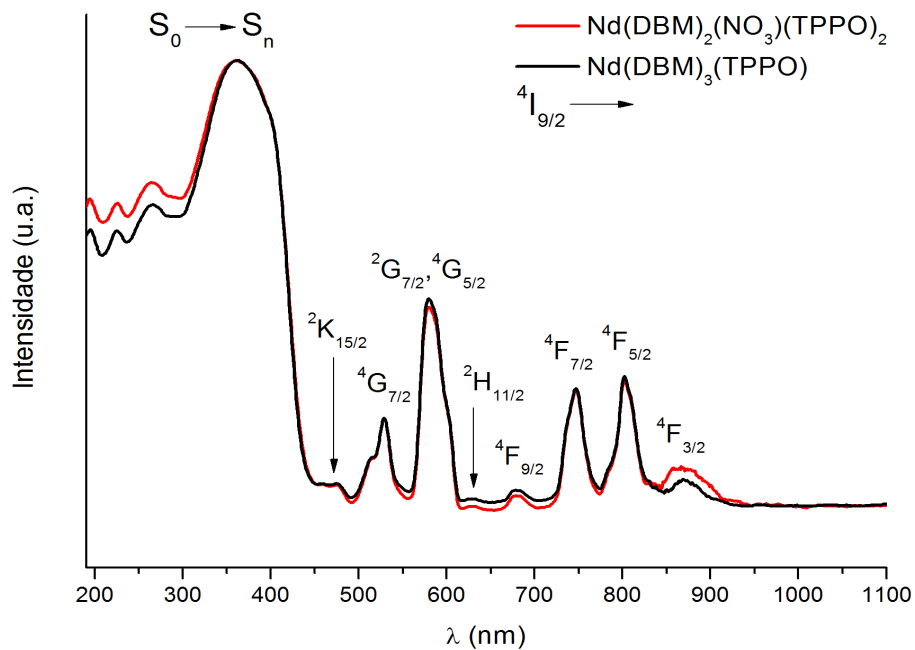
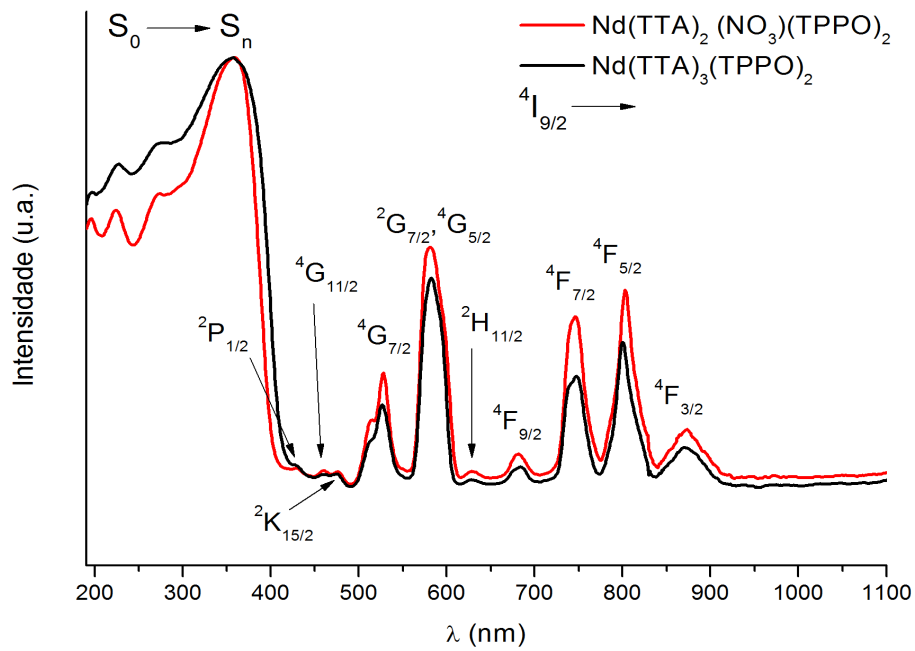


Figura 4.5 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Nd}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm.

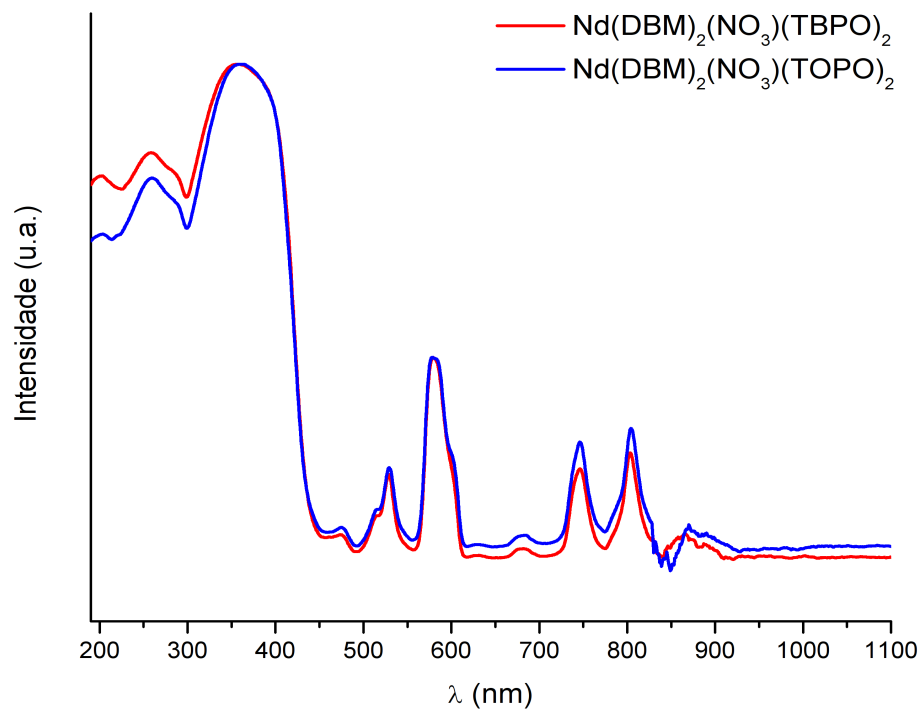


Figura 4.6 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm.

4.4.3 Espectroscopia de Reflectância dos Complexos de Sm³⁺

A configuração eletrônica $[Xe] 4f^5$ do íon Sm³⁺ resulta em 73 termos espectroscópicos e 198 níveis de energia, dentre os quais o ${}^6H_{5/2}$ é nível de mais baixa energia. Os espectros de reflectância dos compostos de Sm³⁺ foram registrados no intervalo espectral de 190 a 1600 nm e são apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8. O comportamento espectral na região das bandas dos ligantes é similar aquele já reportado para os complexos de Pr³⁺ e Nd³⁺.

Apesar dos espectros de absorção de compostos do íon Sm³⁺ na região do visível serem desprovidos de transições hipersensíveis, as quais possuem intensidade relativa dependente da simetria do ambiente químico do centro metálico, é observado um conjunto de bandas de baixas intensidades na região entre 400 e 600 nm. Como pode ser observado através do diagrama de estados de energia do íon Sm³⁺ (Figura 2.1), existe uma alta densidade de estados de energia nesta região, tornado difícil realizar uma atribuição inequívoca das transições: ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{17/2}$, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4(I_{9/2}, M_{15/2})$ etc.

Ao contrário da região UV-VIS, a região do NIR é rica em bandas finas envolvendo o nível fundamental ${}^6H_{5/2}$ e os multipletos excitados (em nm): ${}^6F_{11/2}$ (~950), ${}^6F_{9/2}$ (~1082), ${}^6F_{7/2}$ (~1237), ${}^6F_{5/2}$ (~1385) e ${}^6F_{3/2}$ (~1514) e ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{1/2}$ (~1558). Esta última transição é hipersensível ao ambiente químico e surge como a mais intensa. Resultado semelhante foi reportado por Sun *et al* [59], em que os complexos *tris*-dicetonato Sm(DNM)₃(phen) exibe o mesmo conjunto de transições intraconfiguracionais- $4f^5$ que os obtido neste trabalho, no entanto de menor intensidade, quando comparadas com a banda larga das transições centradas nos ligantes. A relação de intensidade nos espectros de reflectância de ligantes dicetonatos é também observada em complexos contendo outras classes de ligantes, tais como, ditio e diselenofosfinatos [60].

De uma maneira geral, é possível observar que, os complexos *bis*- e *tris*-dicetonatos apresentam espectros de absorção muito similares, principalmente na

região de maior energia, apenas o complexo $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ exibe um deslocamento mais pronunciado da banda ($S_1 \rightarrow S_n$) para a região de menor energia, sugerindo que a substituição de um íon NO_3^- e um ligante TOPO pelo dicetonato DBM no ambiente químico causa uma maior influência sobre a estrutura de níveis de energia dos complexos.

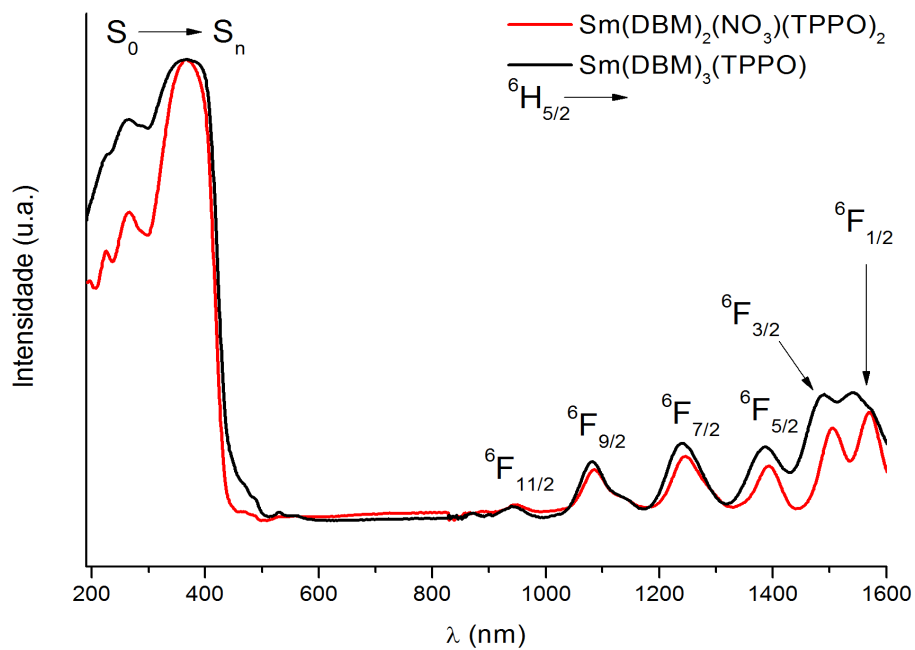
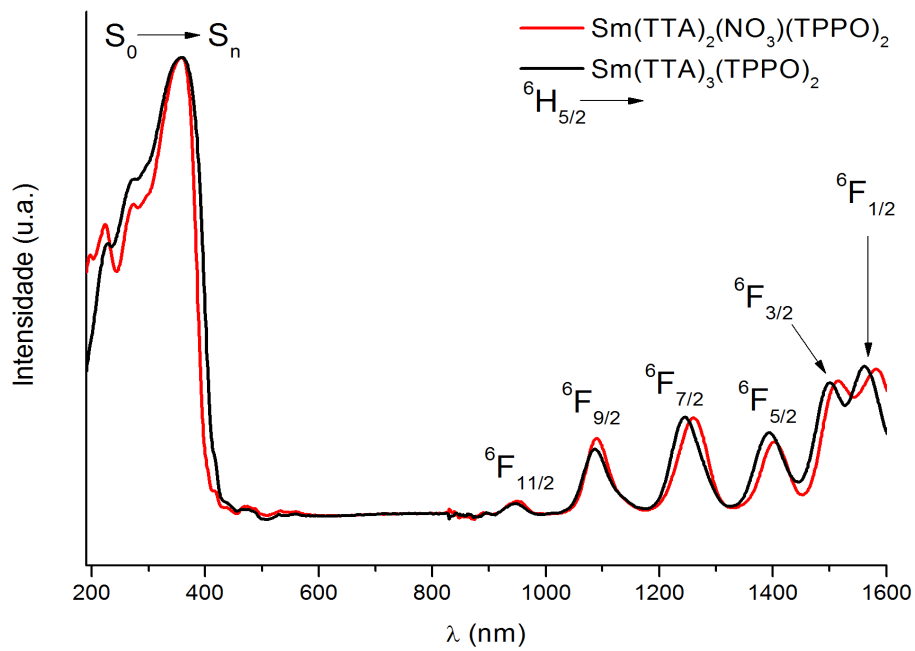


Figura 4.7 Espectros de refletância dos complexos $\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1600 nm.

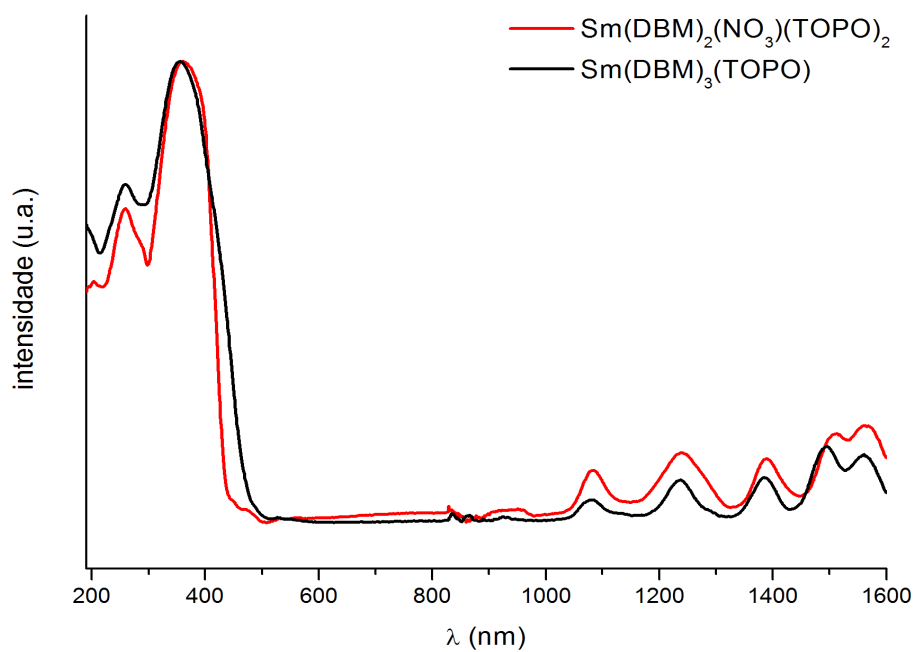
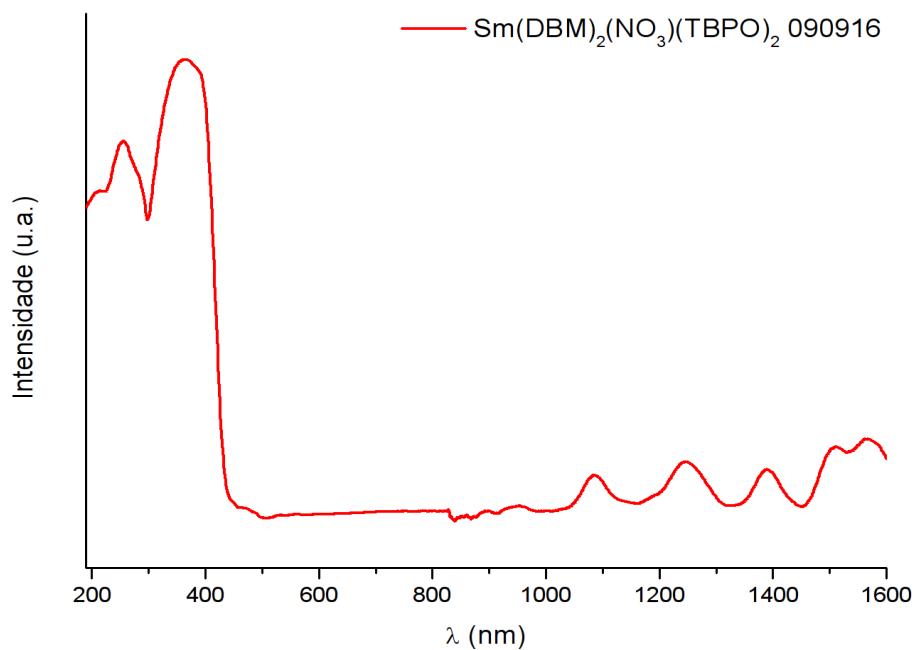


Figura 4.8 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1600 nm.

4.4.4 Espectroscopia de Reflectância dos Complexos de Er³⁺

O íon Er³⁺ possui configuração $4f^{11}$ e portanto assemelha-se ao íon Nd³⁺, com 17 multipletos e 41 níveis. No entanto, devido ao acoplamento spin-órbita, os níveis $^{2S+1}L_J$ são mais espaçados do que no Nd³⁺. Os espectros de absorção dos compostos de Er³⁺, apresentam um conjunto de transições intraconfiguracionais a partir do nível fundamental $^4I_{15/2}$ característico da excitação direta dos níveis da configuração $4f^{11}$. Essas transições possuem máximos em torno de 451, 488, 522, 545, 651 e 796 nm e são atribuídas as transições entre os multipletos $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow (^2H, ^4G)_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, respectivamente [57]. É válido ressaltar que as transições $^4I_{15/2} \rightarrow (^2H, ^4G)_{11/2}$ são hipersensíveis e possuem maior intensidade dentre as transições centradas no lantanídeo (Figuras 4.9 e 4.10). A principal diferença entre os espectros dos compostos com TTA e DBM é o recobrimento da banda referente à transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ pela banda larga do ligante nos compostos com este último ligante. Todas as outras bandas mostram perfis bastante similares. Esta transição também não foi observada para o complexo *tris*-dicetonato Er(DNM)₃(phen) no estudo realizado por Sun *et al* [59], as demais transições apresentam intensidade extremamente baixa quando comparadas com a banda larga das transições centradas nos ligantes.

Comparando os perfis espectrais dos compostos *bis*- e *tris*-dicetonatos contendo o mesmo grupo de ligantes, observa-se que a banda atribuída as transições centradas nos ligantes ($S_1 \rightarrow S_n$) encontra-se levemente deslocada para menor energia (maior comprimento de onda), sugerindo que as alterações na primeira esfera de coordenação levam a pequenas variações na estrutura de níveis de energia do ligante. De maneira semelhante ao reportado na Seção 4.4.3, uma exceção é o composto Er(DBM)₃(TOPO), o qual exhibe o maior deslocamento, sugerindo que o número e a natureza dos ligantes coordenados ao centro metálico causa uma maior influência sobre a estrutura de níveis de energia dos complexos.

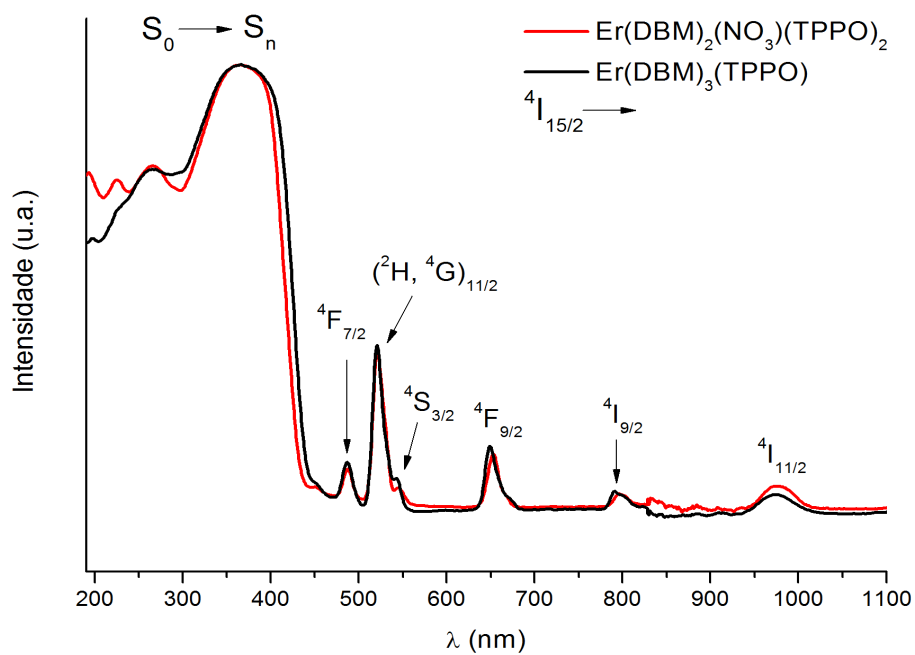
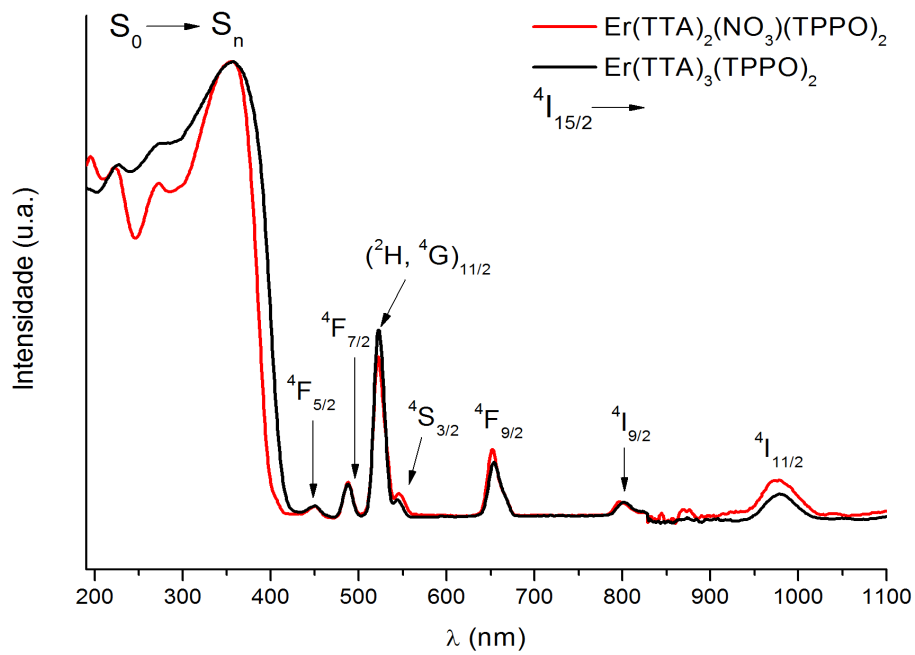


Figura 4.9 Espectros de refletância dos complexos $\text{Er}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$, $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm.

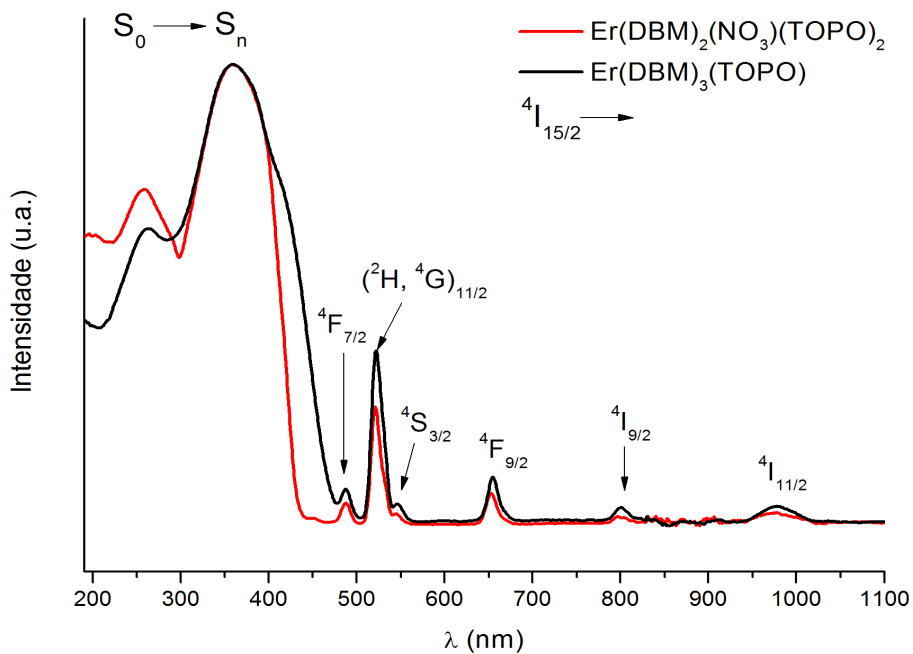
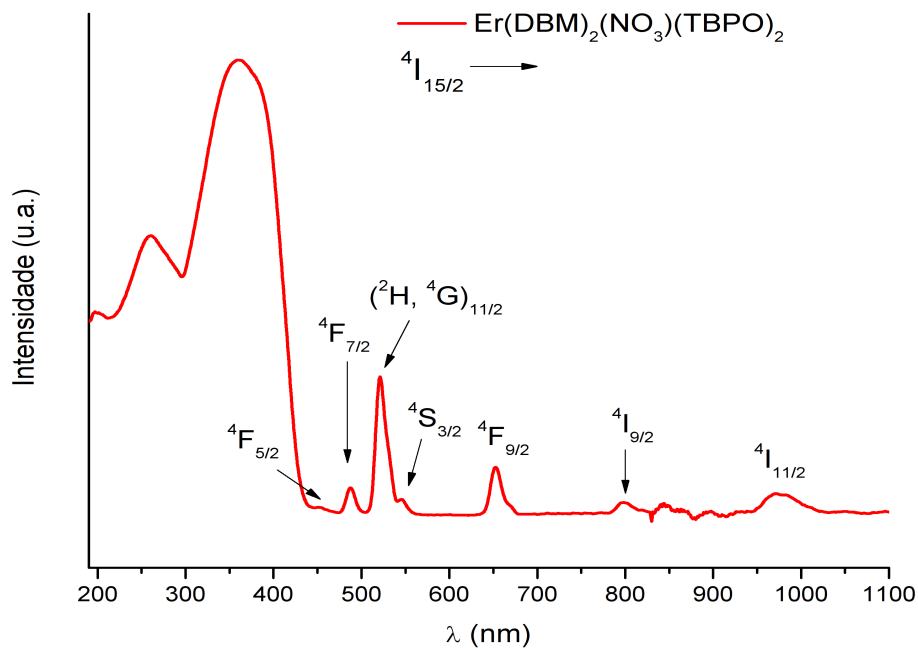


Figura 4.10 Espectros de refletância dos complexos $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm.

4.4.5 Espectroscopia de Reflectância dos Complexos de Yb³⁺

O íon Yb³⁺ de configuração $4f^{13}$ tem sua estrutura de níveis de energia semelhante a do Ce³⁺. Dentre os íons lantanídeos que emitem na região do infravermelho próximo, Yb³⁺ destaca-se com apenas um estado excitado $^2F_{5/2}$, o qual possui uma diferença de energia da ordem de 10200 cm^{-1} em relação ao estado fundamental, $^2F_{7/2}$. Portanto, os espectros de compostos contendo este centro metálico são constituídos por uma única transição intraconfiguracional $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (965 nm) (Figuras 4.11 e 4.12) [61]. Resultado similar foi reportado por Sun *et al* [58] para o complexo *tris*-dicetonato Yb(DBM)₃(phen), no qual essa banda de absorção surge em 975 nm.

Comparando-se os espectros de reflectância dos compostos de Pr³⁺ investigados neste trabalho (Figura 4.4), observam-se bandas mais desdobradas para os sistemas contendo o ligante TOPO. Este resultado sugere que a simetria do ambiente químico ao redor do centro metálico está levemente distorcida nos compostos com o ligante TOPO, em relação à simetria dos complexos contendo os ligantes TBPO e TPPO, causada pelo maior impedimento estérico exercido pelos grupos trioctil do TOPO.

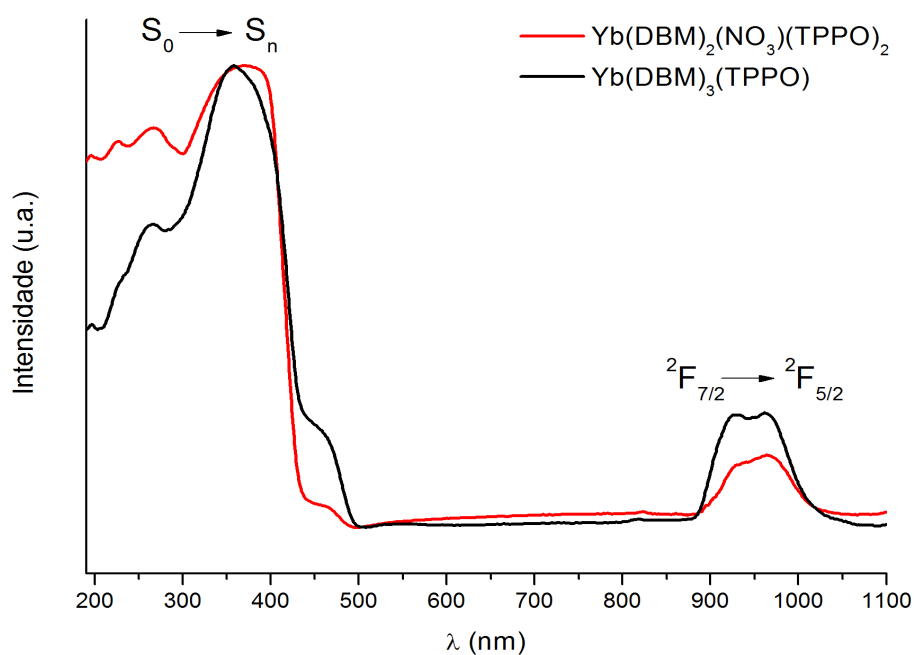
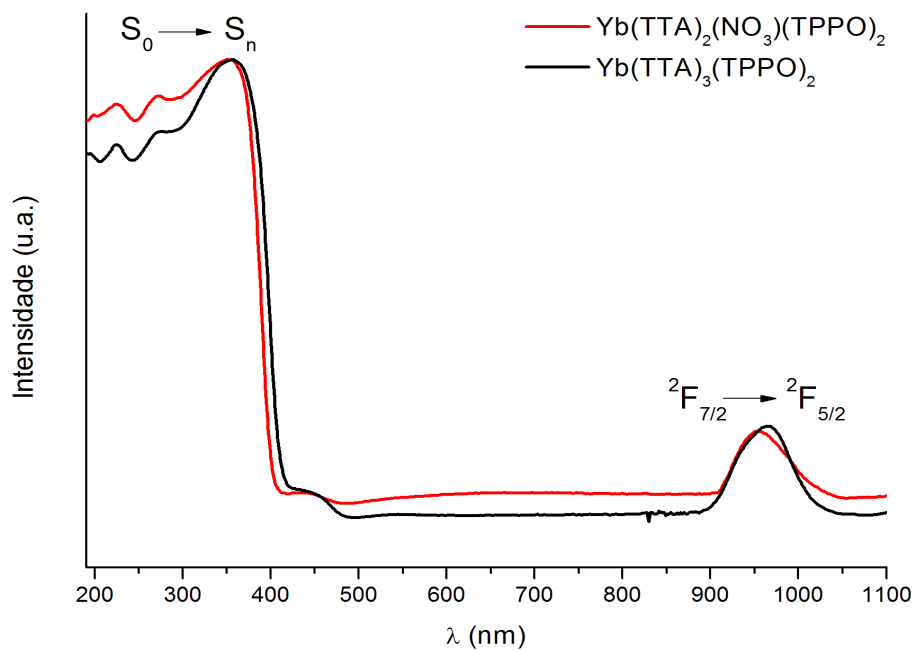


Figura 4.11 Espectros de reflectância dos complexos $\text{Yb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm.

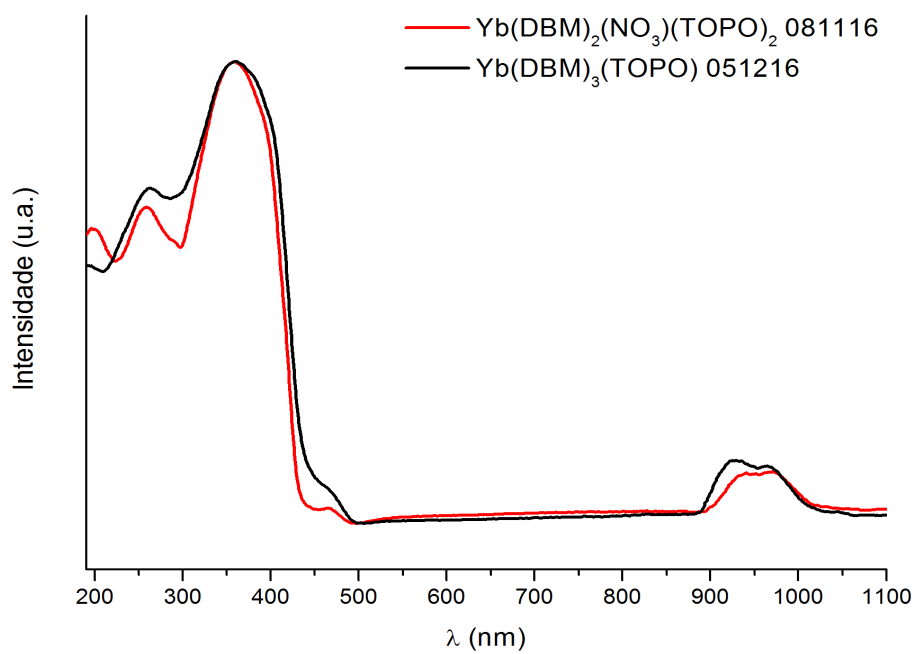
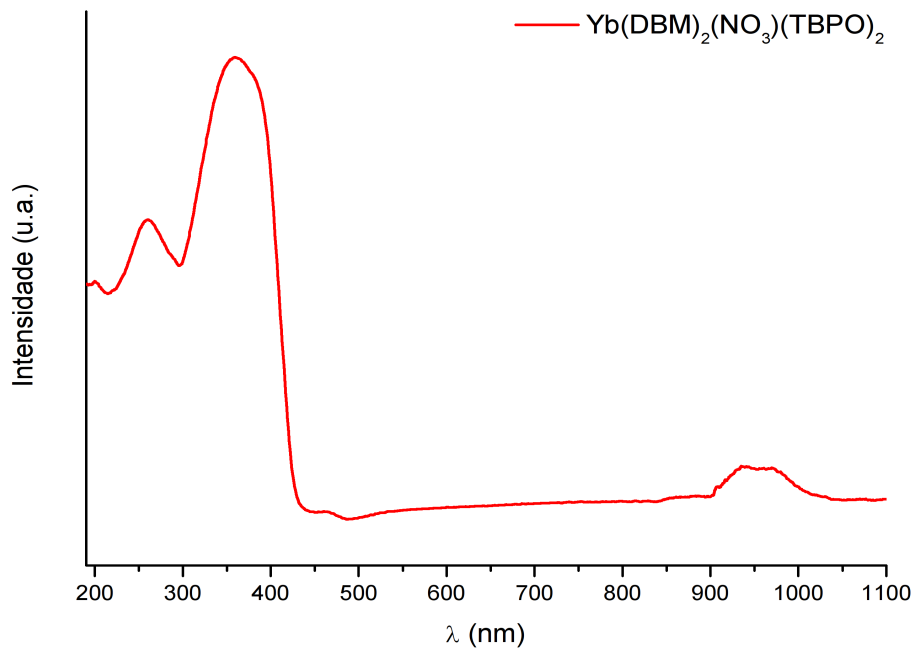


Figura 4.12 Espectros de reflectância dos complexos Yb(DBM)₂(NO₃)(TBPO)₂, Yb(DBM)₂(NO₃)(TOPO)₂ e Yb(DBM)₃(TOPO), no estado sólido, registrados no intervalo de 190 a 1100 nm.

4.5 Fotoluminescência dos complexos de Eu^{3+}

As Figuras 4.13-4.15 apresentam os espectros de excitação dos complexos do íon Eu^{3+} , registrados no intervalo espectral de 250 a 590 nm, monitorando-se a emissão na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~612 nm). Os espectros são caracterizados pela presença de bandas largas na região de 250 a 450 nm com máximo em torno de 380 nm. É observado que esta banda associada à transição $S_0 \rightarrow S_1$ centrada nos ligantes TTA e DBM apresentam maior intensidade relativa, quando comparada com as transições intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} , evidenciando o caráter sensibilizador dos ligantes TTA e DBM no processo de transferência de energia intramolecular ligante-metal [62].

A presença de bandas finas de absorção está por sua vez associada às transições intraconfiguracionais oriundas dos níveis 7F_0 e 7F_1 para os níveis excitados ${}^{2S+1}L_J$ do íon Eu^{3+} : ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (~579 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (~525 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (~465 nm), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ (~590 nm), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (~536 nm). É válido ressaltar que as bandas finas associadas às transições intraconfiguracionais- $4f^6$ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ estão sobrepostas a banda larga e intensa do ligante. Esses espectros possuem perfis bastante similares ao de outros compostos contendo os dicetonatos TTA e DBM e os ligantes fosfinóxidos TPPO e HMPA [24, 43]. É possível observar também a alta intensidade da transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ que surge como uma consequência da população térmica do primeiro estado excitado, pois a diferença de energia entre o nível fundamental 7F_0 e o nível 7F_1 é aproximadamente 350 cm^{-1} .

Em uma análise comparativa, pode-se observar que para os compostos contendo o ligante trifenilarsinóxido (TPAsO), os *tris*-dicetonatos de TTA e DBM apresentam a banda larga ($S_0 \rightarrow S_1$) deslocada para a região de menor energia (maior comprimento de onda) em relação ao seu respectivo *bis*-dicetonato, $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$. Observa-se ainda, que ocorre uma diminuição significativa na intensidade da banda larga do ligante para o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPAsO})$. Esse resultado pode ser consequência de uma supressão de luminescência causada por um estado de transferência de carga Eu-DBM. É sabido que complexos de Eu^{3+} com o ligante DBM e DPM possuem estados de transferência de carga

ligante-metal de energias baixas, os quais podem variar de posição dependendo do tipo de complexo obtido [24, 46]. Como pode ser observado na Figura 4.9, as diferenças nos perfis espectrais dos complexos *bis*- e *tris*-TTA com o ligante TPAsO são menos significativas que nos compostos com o ligante DBM.

Os espectros dos complexos contendo os ligantes triciclohexilfosfinóxido (TCHPO) e tributil (TBPO) apresentam perfis espectrais bastante similares. No entanto, os espectros dos complexos contendo o ligante TOPO apresentam perfis bastante distintos, na região correspondente à absorção do ligante. Este comportamento pode ser consequência da grande distorção estrutural promovida pelos impedimentos estéricos do ligante fosfinóxido, o qual pode afetar a estrutura eletrônica dos ligantes no estado sólido.

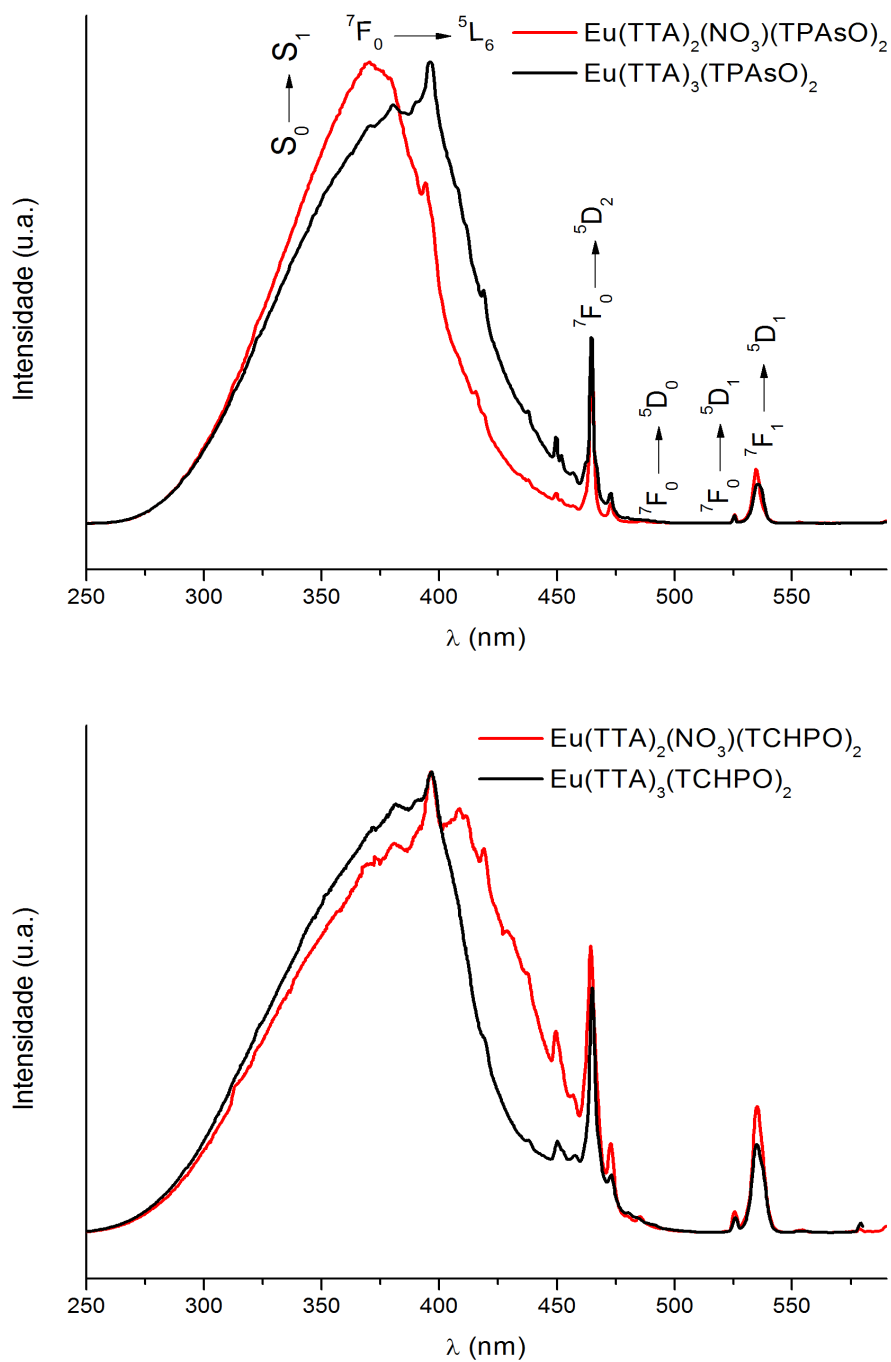


Figura 4.13 Espectros de excitação dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TCHPO})_2$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K.

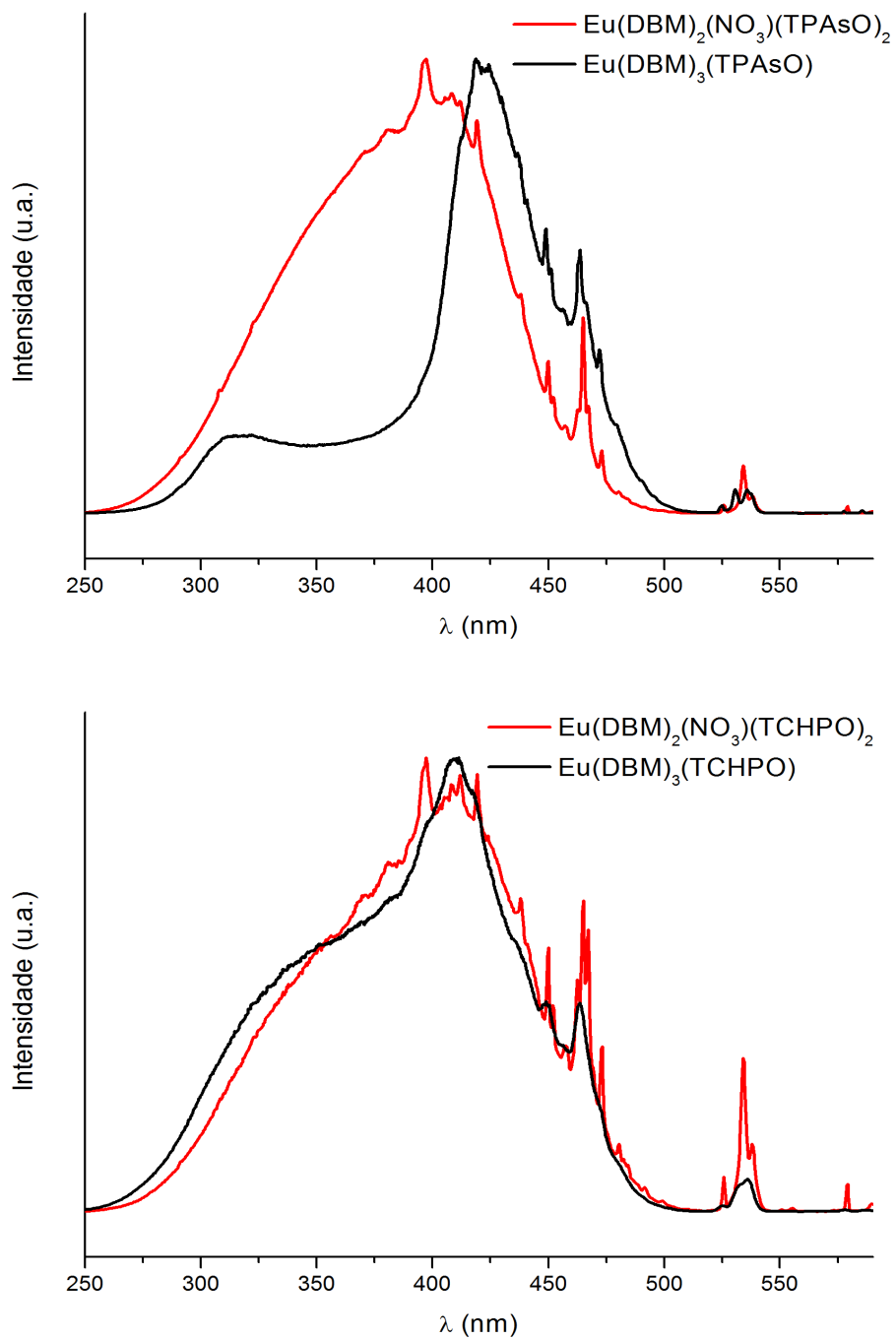


Figura 4.14 Espectros de excitação dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$, e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$, e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TCHPO})_2$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K.

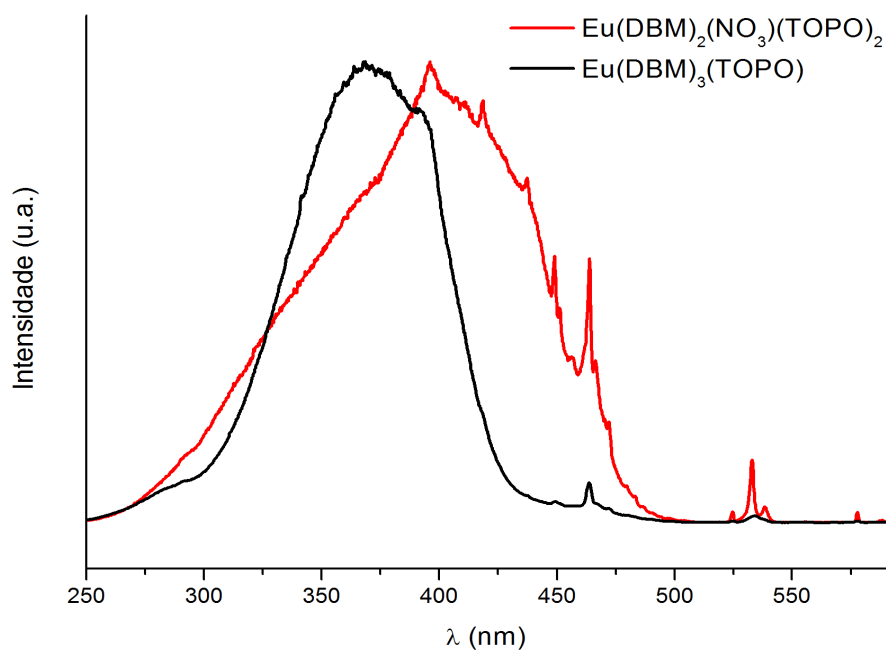
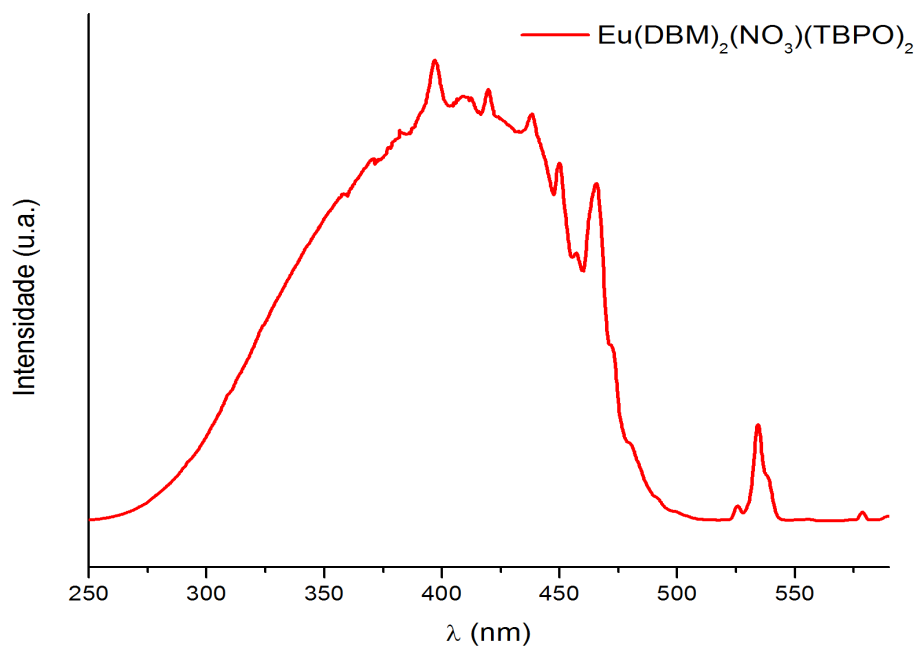


Figura 4.15 Espectros de excitação dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K.

Nas Figuras 4.16-4.18 estão apresentados os espectros de emissão dos complexos do íon Eu^{3+} contendo os ligantes dicetonatos TTA e DBM, além dos ligantes auxiliares TPAso, TCHPO, TBPO e TOPO. Os espectros foram registrados a temperatura ambiente (298 K) e monitorados no intervalo espectral de 550 a 720 nm, sob excitação nas transições intraligantes ($S_0 \rightarrow S_1$) em 370 nm.

Os espectros de emissão são caracterizados pela presença de bandas finas, atribuídas às transições intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (~ 581 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (~ 595 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (~ 650 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (~ 690 nm) do íon Eu^{3+} e dominados pela intensidade da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~ 612 nm).

A regra de seleção por simetria indica que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ somente é permitida quando o íon Ln^{3+} encontra-se em um ambiente químico de baixa simetria, C_n , C_{nv} ou C_s . Como discutido na Seção 2.2.2, o surgimento desta transição ocorre devido à mistura dos estados 7F_2 e 7F_0 [63]. É válido destacar que os espectros de emissão dos complexos (Figuras 4.16-4.18) não apresentam bandas largas características de transições centradas nos ligantes (TTA e DBM), sugerindo assim um eficiente processo de transferência de energia [62].

Quando uma comparação entre os espectros dos complexos *bis-* e *tris-*dicetonatos é realizada, observa-se que, de uma maneira geral, as bandas associadas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ nos compostos do dicetonato TTA são mais desdobradas do que nos compostos de DBM. Por exemplo, para aqueles de fórmula $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$ a banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ surge como praticamente um único pico, sugerindo que estes complexos apresentam um ambiente químico mais simétrico que os seus análogos de TTA.

As diferenças observadas nos perfis espectrais dos compostos *bis-* e *tris-*dicetonatos evidenciam as mudanças na simetria do sítio onde o íon Eu^{3+} se encontra.

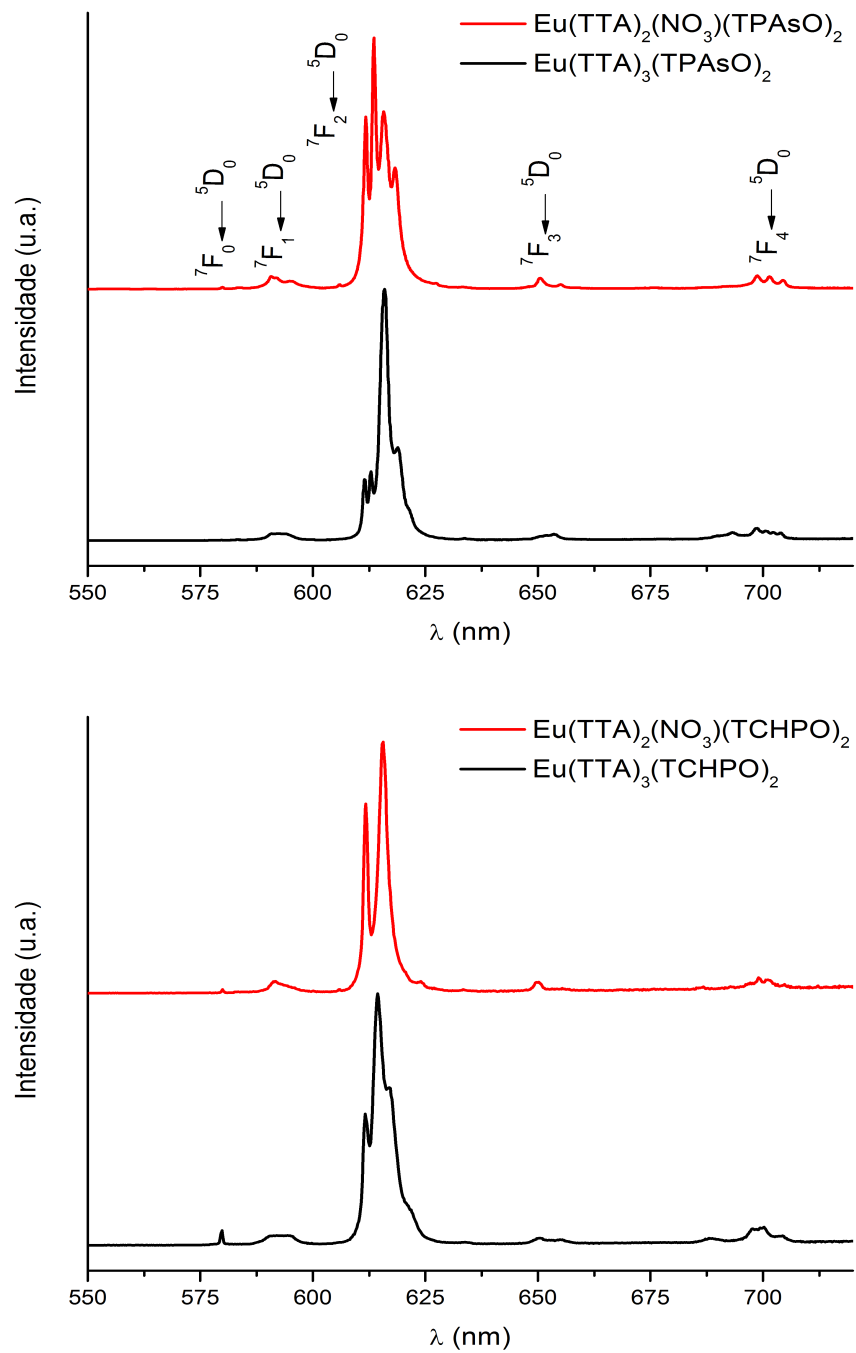


Figura 4.16 Espectros de emissão dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TCHPO})_2$ no intervalo de 550 a 720 nm, registrados a 298 K.

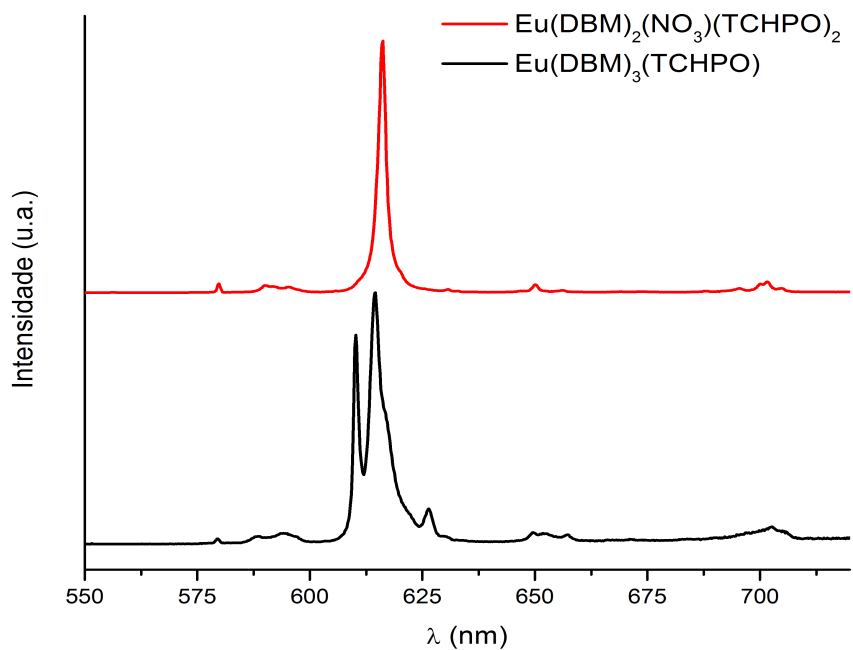
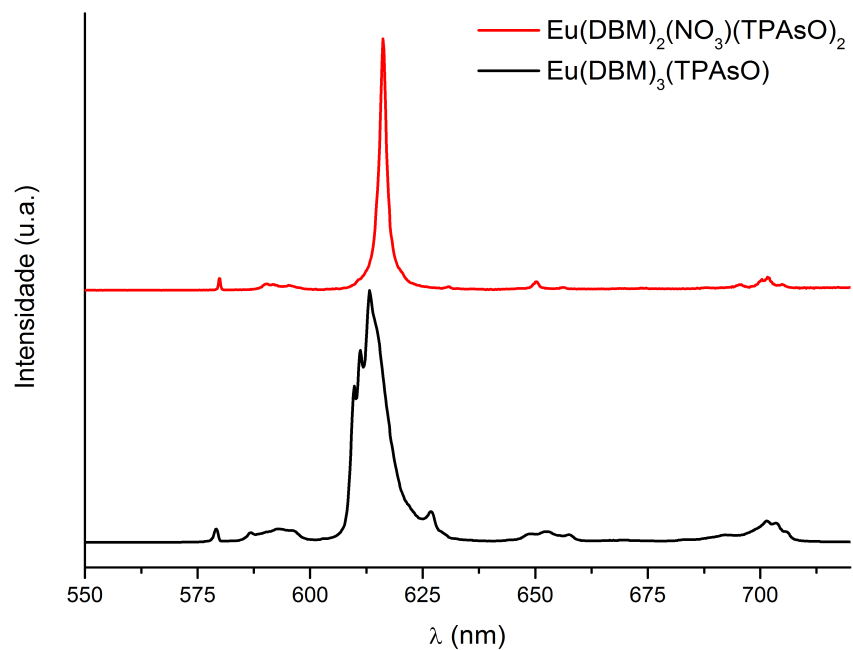


Figura 4.17 Espectros de emissão dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPAsO})$, $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TCHPO})$ no intervalo de 550 a 720 nm, registrados a 298 K.

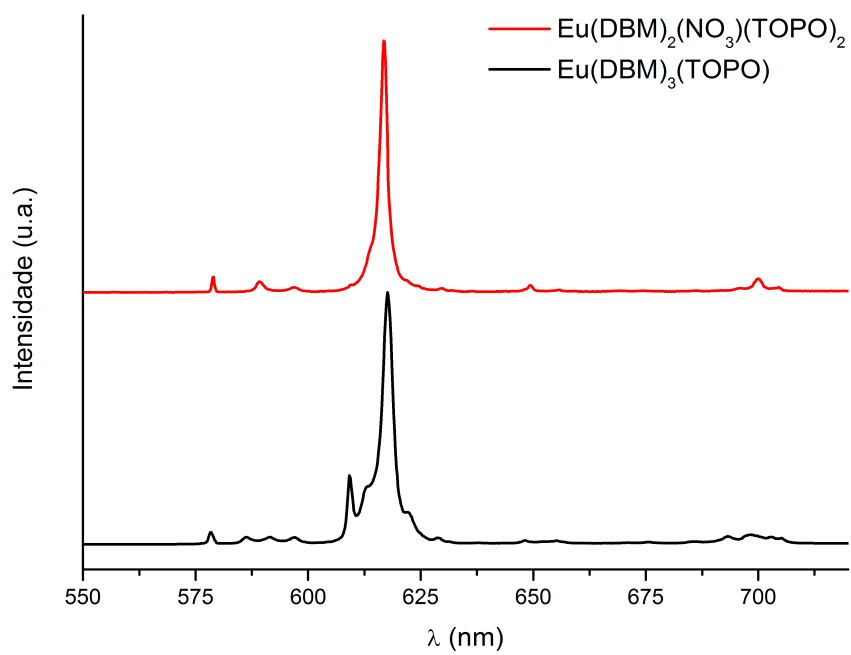
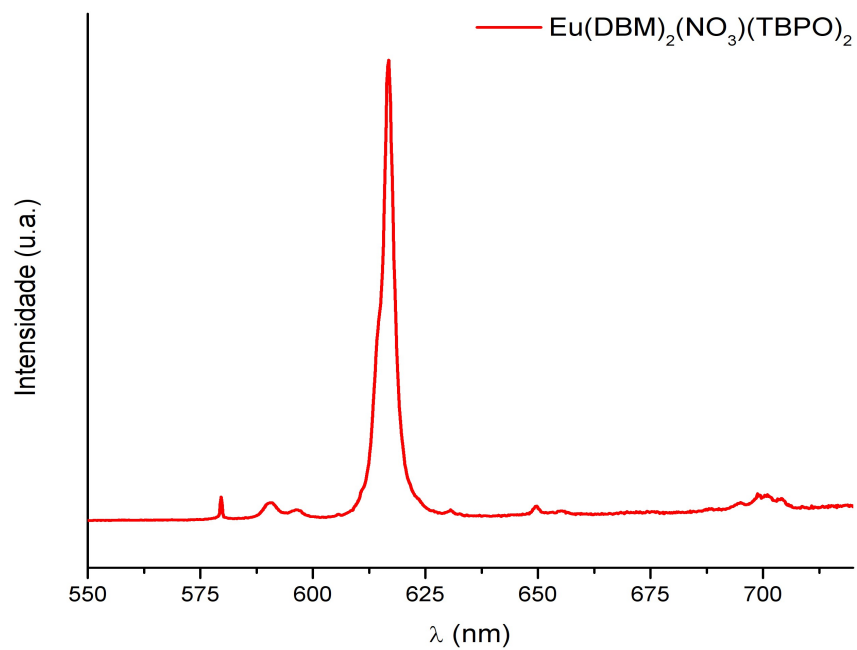


Figura 4.18 Espectro de emissão dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ no intervalo de 550 a 720 nm, registrados a 298 K.

4.5.1 Parâmetros de intensidades experimentais

A intensidade de uma transição radiativa pode ser medida quantitativamente através do coeficiente de emissão espontânea de Einstein (A_{0J}) do nível emissor ($^{2S+1}L_J$) do íon Ln^{3+} , o qual pode ser interpretado como uma probabilidade de transição por unidade de tempo. A_{0J} está relacionado com a intensidade de uma transição através da [Equação 4.1](#), em que $\hbar\omega$ refere-se a energia da transição e N_0 é a população do nível emissor.

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar\omega_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \quad (4.1)$$

Apesar das distintas contribuições proveniente de outros mecanismos para as intensidades das transições intraconfiguracionais- $4f^N$, os mecanismos de dipolo-elétrico (DE) e/ou dipolo-magnético (DM) são os que oferecem maiores contribuições. Neste sentido, o coeficiente de Einstein associado a uma transição a partir do nível emissor $^{2S+1}L_J$ pode ser determinado através da seguinte expressão:

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \psi_J \| U^{(\lambda)} \| \psi'_{J'} \rangle^2 + n^3 \left(\frac{eh}{4\pi mc} \right)^2 \langle \psi_J \| L + 2S \| \psi'_{J'} \rangle^2 \right] \quad (4.2)$$

Os termos $e^2 \sum_{\lambda} \Omega_\lambda \langle \psi_J \| U^{(\lambda)} \| \psi'_{J'} \rangle^2$ e $e^2 \langle \psi_J \| L + 2S \| \psi'_{J'} \rangle^2$ em colchetes representam as forças das transições pelos mecanismos de DE e DM, respectivamente. ν é a energia da transição, h é a constante de Plack e n é o índice de refração do meio. As quantidades Ω_λ serão definidas mais adiante.

A_{0J} As propriedades luminescentes dos íons Ln^{3+} podem ser investigadas quantitativamente através da análise dos espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de luminescência. É importante ressaltar que, no caso do íon Eu^{3+} a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ somente é permitida pelo mecanismo de DM e possui intensidade praticamente insensível ao ambiente químico, possibilitando a determinação do valor para sua taxa radiativa $A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} \eta^3 \sigma^3$, o qual é

utilizado como referência interna na determinação dos demais valores de A_{0J} para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4 \text{ e } 6}$. Assim, os coeficientes de emissão espontânea de Einstein A_{01} e A_{0J} ($J = 2, 4$ ou 6) podem ser experimentalmente determinados através da [Equação 4.3](#):

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{B_{0J}}{B_{01}} \right) \quad (4.3)$$

Em que B_{01} e B_{0J} são as intensidades de luminescência integradas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4 \text{ e } 6$), respectivamente [\[63\]](#). A partir das taxas radiativas A_{0J} pode-se determinar a taxa radiativa total, $A_{rad} = \sum_J A_{0J}$. Por sua vez, os valores de taxa total A_{tot} estão relacionados ao tempo de vida (τ) do nível emissor 5D_0 através da equação.

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (4.4)$$

De posse do valor de A_{rad} e o tempo de vida de (τ) é possível determinar a eficiência quântica (η) do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} ([Equação 4.5](#)), a qual é definida como a razão entre as contribuições radiativas (A_{rad}) e totais (A_{tot}). Por outro lado, os valores de A_{nrad} são obtido através da combinação subtrativa entre as taxas A_{tot} e A_{rad} .

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{total}} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (4.5)$$

Os coeficientes de emissão espontânea $A_{0J(J=2,4,6)}$ estão diretamente relacionados aos elementos de matriz reduzidos $\langle {}^{2S+1}F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^{2S+1}L'_{J'} \rangle$ e assim os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 experimentais (parâmetros de Judd-Ofelt) podem ser determinados a partir dos valores de emissão espontânea (A_{0J}) para cada transição de acordo com a [Equação 4.6](#) [\[38\]](#).

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2\sigma^3 A_{0J}}{3hc^3\chi \langle {}^7F_J || U^{(k)} || {}^5D_0 \rangle^2} \quad (4.6)$$

Em que h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, σ é a energia do baricentro da transição em cm^{-1} , χ é o fator de correção do campo local de Lorentz, calculado conforme a referência [63]. $\langle {}^{2S+1}L_J || U^{(k)} || {}^{2S+1}L'_{J'} \rangle$ são os elementos de matrizes reduzidos tabelados na referência [64].

Com base no exposto, foram determinados experimentalmente os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η , seus respectivos valores são apresentados na Tabela 4.3. As curvas de decaimento de luminescência do estado emissor 5D_0 são apresentadas no Apêndice A. Os valores de Ω_2 e Ω_4 estão relacionados ao ambiente químico em termos de simetria e ligação química (polarizabilidade e distância de ligação). Neste sentido, no que diz respeito a mudanças angulares na geometria de coordenação, o parâmetro Ω_2 é o mais sensível, quando comparado com o parâmetro Ω_4 [63, 65]. Como pode ser observado, os compostos do β -dicetonato TTA apresentam valores para o parâmetro Ω_2 ligeiramente maior, quando comparados com os compostos de mesma fórmula molecular do β -dicetonato DBM. Teoricamente, o parâmetro Ω_2 é o mais sensível a distorções angulares, deste modo a coordenação do β -dicetonato TTA provavelmente leva a um ambiente químico mais distorcido. Quando comparado os sistemas *bis*- e *tris*-dicetonatos observa-se que a mudança no ambiente químico causa alterações mais significativas no parâmetro Ω_2 , enquanto que o parâmetro Ω_4 varia em menor magnitude [46]. Neste sentido, o parâmetro Ω_2 mostrou-se mais sensível frente as mudanças causadas na primeira esfera de coordenação pela substituição de um íon nitrato por um ligante β -dicetonato.

Os valores de eficiência quântica, η , variam de acordo com a natureza e o número de ligantes coordenados ao íon Eu^{3+} , refletindo as contribuições relativas entre as taxas radiativa e não-radiativa para a desativação do nível emissor 5D_0 . Dentre os sistemas estudados, o complexo *bis*-dicetonato $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)$

(TCHPO)₂ e o *tris*-dicetonato Eu(TTA)₃(TCHPO)₂ exibem os maiores valores de η , 86,5 e 67,6%, respectivamente. Este resultado pode estar relacionado com uma alta sensibilização das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (principalmente para $J = 2$) e à minimização de efeitos supressores de energia do estado emissor, 5D_0 do íon Eu³⁺ [63]. De uma maneira geral, observa-se que a eficiência de luminescência dos compostos bis-dicetonatos são maiores do que aquelas dos tris-dicetonatos similares.

Ao comparar complexos bis- e tris-dicetonatos dos ligante TTA ou DBM observa-se um aumento em ambos os valores das taxas A_{rad} e A_{nrad} . No entanto, para os compostos do β -dicetonato TTA, os valores de A_{rad} variam em maior magnitude, o que leva os compostos tris-dicetonatos a exibirem valores de η próximo de seus análogos bis-dicetonatos. Para os compostos do β -dicetonato DBM, o fator dominante é a maior contribuição não radiativa A_{nrad} frente as variações da taxa radiativa A_{rad} . Como consequência, os valores de η para compostos tris-dicetonatos de DBM são significativamente menores quando comparados com os análogos *bis*-dicetonatos.

Tabela 4.3 Parâmetros de intensidade experimentais e tempo de vida do estado emissor (τ) para os complexos do íon Eu^{3+} .

| Amostra | A_{rad}^* | A_{nrad}^* | τ^* | A_{total}^* | Ω_2^* | Ω_4^* | $\eta(\%)$ |
|--|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$ | 939,2 | 655,7 | 0,627 | 1594,9 | 26,4 | 4,3 | 58,9 |
| $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPAsO})_2$ | 1267 | 782,2 | 0,488 | 2049,2 | 34,9 | 8,6 | 61,8 |
| $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ | 987,8 | 153,8 | 0,876 | 1141,6 | 27,9 | 4,2 | 86,5 |
| $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TCHPO})_2$ | 1022 | 488,6 | 0,662 | 1510,6 | 27,3 | 7,5 | 67,6 |
| $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ | 869,3 | 563,4 | 0,698 | 1432,7 | 23,4 | 5,5 | 60,7 |
| $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ | 1154 | 729,2 | 0,531 | 1883,2 | 32,6 | 6,4 | 61,3 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPAsO})_2$ | 847,7 | 640,4 | 0,672 | 1488,1 | 21,4 | 6,6 | 56,9 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPAsO})$ | 921,2 | 1306 | 0,449 | 2227,2 | 24,6 | 5,6 | 41,4 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ | 871,4 | 418,6 | 0,775 | 1290,3 | 24,1 | 4,1 | 67,5 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TCHPO})$ | 970 | 1096,1 | 0,484 | 2066,1 | 26,5 | 5,4 | 48,9 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ | 907 | 838,2 | 0,573 | 1745,2 | 25,5 | 5,1 | 51,2 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ | 1338 | 1908,7 | 0,308 | 3246,7 | 37,6 | 4,8 | 41,2 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ | 891,1 | 558,2 | 0,690 | 1449,3 | 22,2 | 9,6 | 61,5 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ | 948,3 | 269,7 | 0,821 | 1218 | 26,1 | 5,2 | 77,8 |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ | 1021 | 987 | 0,498 | 2008 | 28,4 | 5,9 | 50,8 |

* Ω_2 e Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$); A_{rad} , A_{nrad} e A_{total} (s^{-1}); τ (ms)

4.6 Fotoluminescência dos complexos de Sm³⁺

Nesta secção, foi realizado um estudo comparativo acerca da influência dos ligantes fosfinóxidos sobre o ambiente químico ao redor do íon Sm³⁺, avaliando os efeitos da mudança na primeira esfera de coordenação nas propriedades espectroscópicas de seus respectivos compostos. Tal investigação é realizada através dos espectros de luminescência (excitação e emissão), curvas de decaimento do estado emissor $^4G_{5/2}$ e valores do parâmetro de intensidade experimental, ρ_{Sm} . Devido ao caráter predominante de dipolo magnético a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ é utilizada como referência interna para o cálculo do parâmetro de intensidade experimental ρ_{Sm} , o qual é definido através da razão entre as intensidades integrada das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ no espectro de emissão (Equação 5.7):

$$\rho_{Sm} = \frac{S(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2})}{S(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2})} \quad (4.7)$$

Os espectros de excitação dos compostos do íon Sm³⁺ foram registrados à 298 K no intervalo espectral de 250 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (~645 nm). De um modo geral, os espectros são caracterizados pela presença de bandas largas, as quais surgem na região espectral de 250 a 500 nm, atribuídas à transições centradas nos ligantes ($S_0 \rightarrow S_1$). Além disso, a excitação direta do íon Sm³⁺ ocorre a partir do estado fundamental $^6H_{5/2}$ para multipletos excitados na forma de transições intraconfiguracionais $4f^5$ como segue: $^6H_{5/2} \rightarrow ^4H_{9/2}$ (~345 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (~363 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4L_{17/2}$ (~375 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4H_{11/2}$ (~390 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ (~403 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4M_{19/2}$ (~417 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~442 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}(1)$ (~452 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (~463 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (~478 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ (~499 nm), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}(2)$ (~530 nm) e $^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ (~560 nm) [38, 54].

É válido ressaltar que, ao comparar os espectros de excitação dos compostos *bis*- e *tris*-dicetonatos do íon Sm^{3+} , observa-se perfis espectrais muito semelhantes, exceto para o complexo $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ em que as bandas associadas às transições intraconfiguracionais- $4f^5$, que surgem na região espectral de 425 a 500 nm, apresentam menor intensidade relativa, quando comparadas com o seu análogo *bis*-dicetonato, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, indicando que o processo de transferência de energia é mais operativo neste complexo. Assim como no caso dos complexos de Eu^{3+} com o ligante DBM, o ligante TOPO pode estar distorcendo a geometria molecular, contribuindo para variações na estrutura eletrônica dos ligantes dicetonatos.

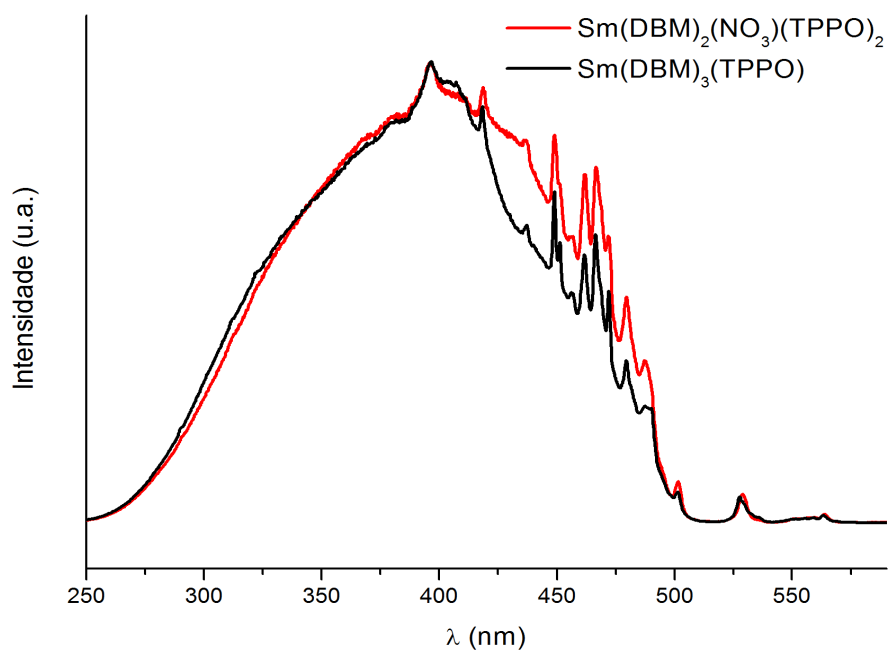
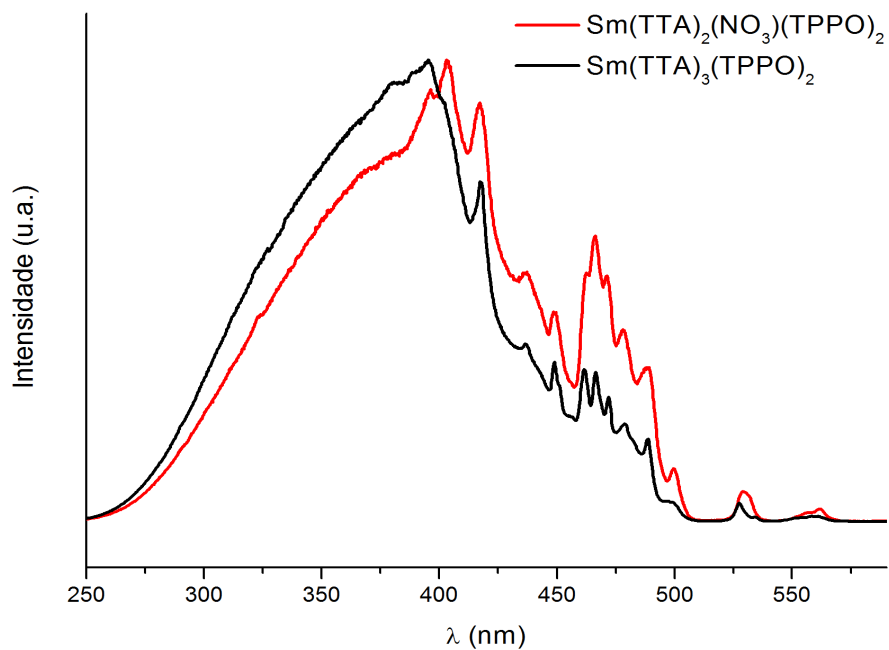


Figura 4.19 Espectros de excitação dos complexos $\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K.

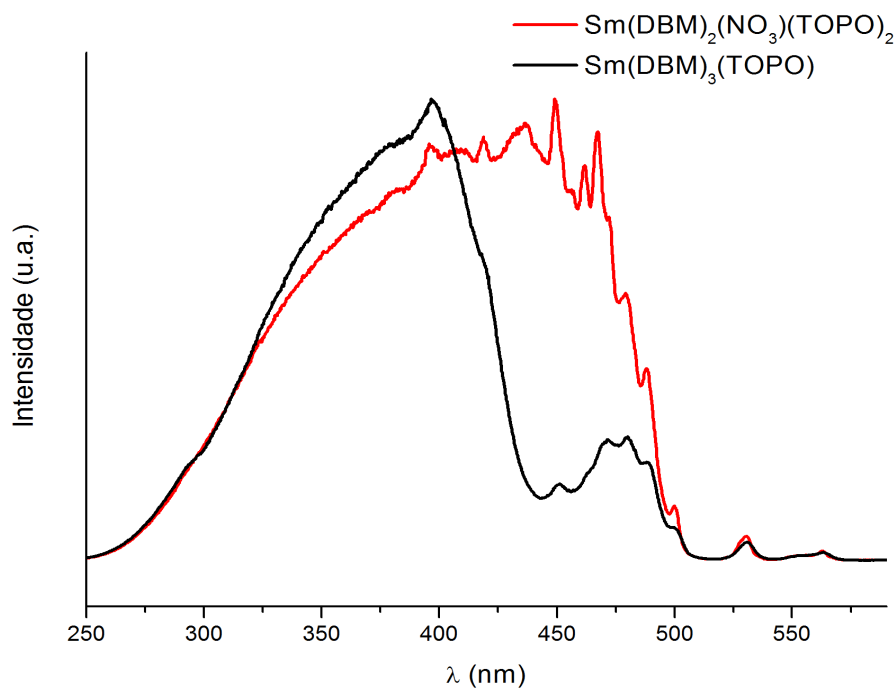
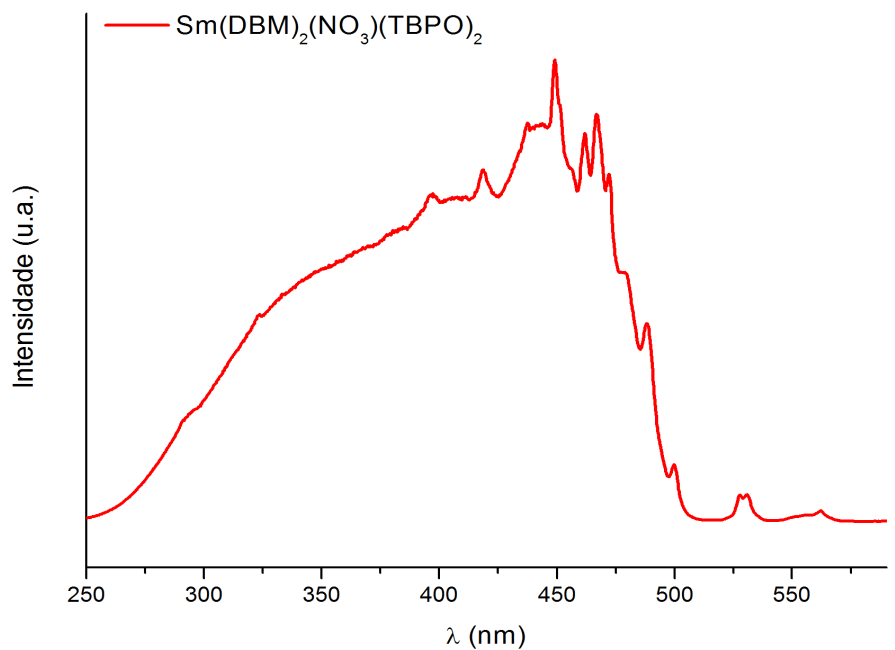


Figura 4.20 Espectros de excitação dos complexos $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K.

As Figuras 4.21-4.22 exibem os espectros de emissão dos complexos de Sm^{3+} registrados no intervalo espectral de 500 a 720 nm, a 298 K, sob excitação nas transições intraligante ($S_0 \rightarrow S_1$) em 370 nm. Como pode ser observado, os espectros são caracterizados pela presença de bandas finas atribuídas às transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) centradas na configuração- $4f^5$, sendo estes espectros dominados pela transição hipersensível $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (~646 nm) [18, 66]. Analogamente ao observado nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} , a ausência de bandas larga de fosforescência do ligante, sugere que os β -dicetonatos TTA e DBM atuam como bons sensibilizadores da luminescência do íon Sm^{3+} , evidenciando assim a eficiência no processo de transferência de energia ligante-metal.

Objetivando um estudo comparativo entre o comportamento hipersensível dos íons Eu^{3+} e Sm^{3+} , o parâmetro de intensidade experimental ρ também foi obtido para os compostos do íon Eu^{3+} de mesma fórmula molecular [18]. Neste caso, ρ_{Eu} é definido através da razão entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (referência interna) como mostra a Equação 5.8.

$$\rho_{Eu} = \frac{S(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{S(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)} \quad (4.8)$$

A Tabela 4.4 apresenta os valores para os parâmetros de intensidade experimental (ρ) para os complexos dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} . É importante ressaltar que, as propriedades fotoluminescentes dos compostos $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ já foram estudadas nas publicações [43, 62]. Assim, estes complexos foram sintetizados para fins de comparação com os resultados dos complexos estudados neste trabalho.

Comparando os valores do parâmetro experimental ρ para os sistemas *bis*- e *tris*-dicetonatos do íon Sm^{3+} , observa-se que as mudanças no ambiente químico da primeira esfera de coordenação altera a intensidade relativa entre as transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, evidenciando assim o caráter

hipersensível da primeira transição. De um modo geral, observa-se que os valores do parâmetro ρ_{Sm} para os complexos dos dicetonatos TTA e DBM são maiores nos sistemas *tris*-dicetonatos. Dentre os complexos do íon Sm^{3+} apresentados [Tabela 4.4](#), o sistema $Sm(DBM)_3(TPPO)$ apresentou o maior valor do parâmetro $\rho_{Sm} = 16,5$, analogamente dentre os complexos do íon Eu^{3+} , o sistema $Eu(DBM)_3(TPPO)$ apresentou $\rho_{Eu} = 37,0$. Portanto, foi possível observar que existe uma correlação entre os parâmetros experimentais ρ_{Sm} e ρ_{Eu} , seguindo uma tendência de aumento no mesmo sentido, para os compostos *bis*-dicetonatos: TPPO < TOPO ~TBPO e para os *tris*-dicetonatos: TOPO < TPPO.

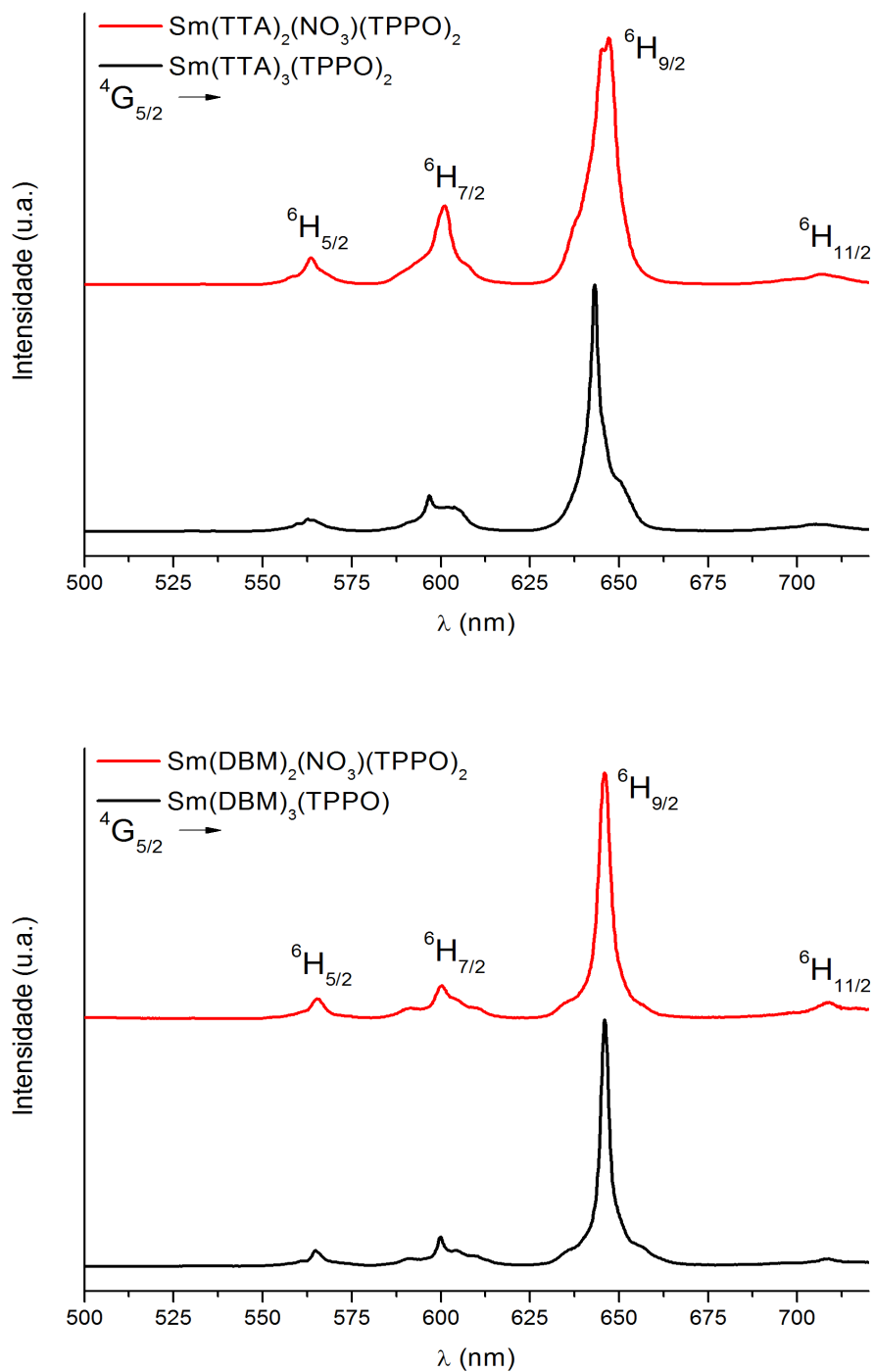


Figura 4.21 Espectros de emissão dos complexos $\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ no intervalo de 500 a 720 nm, registrados a 298 K.

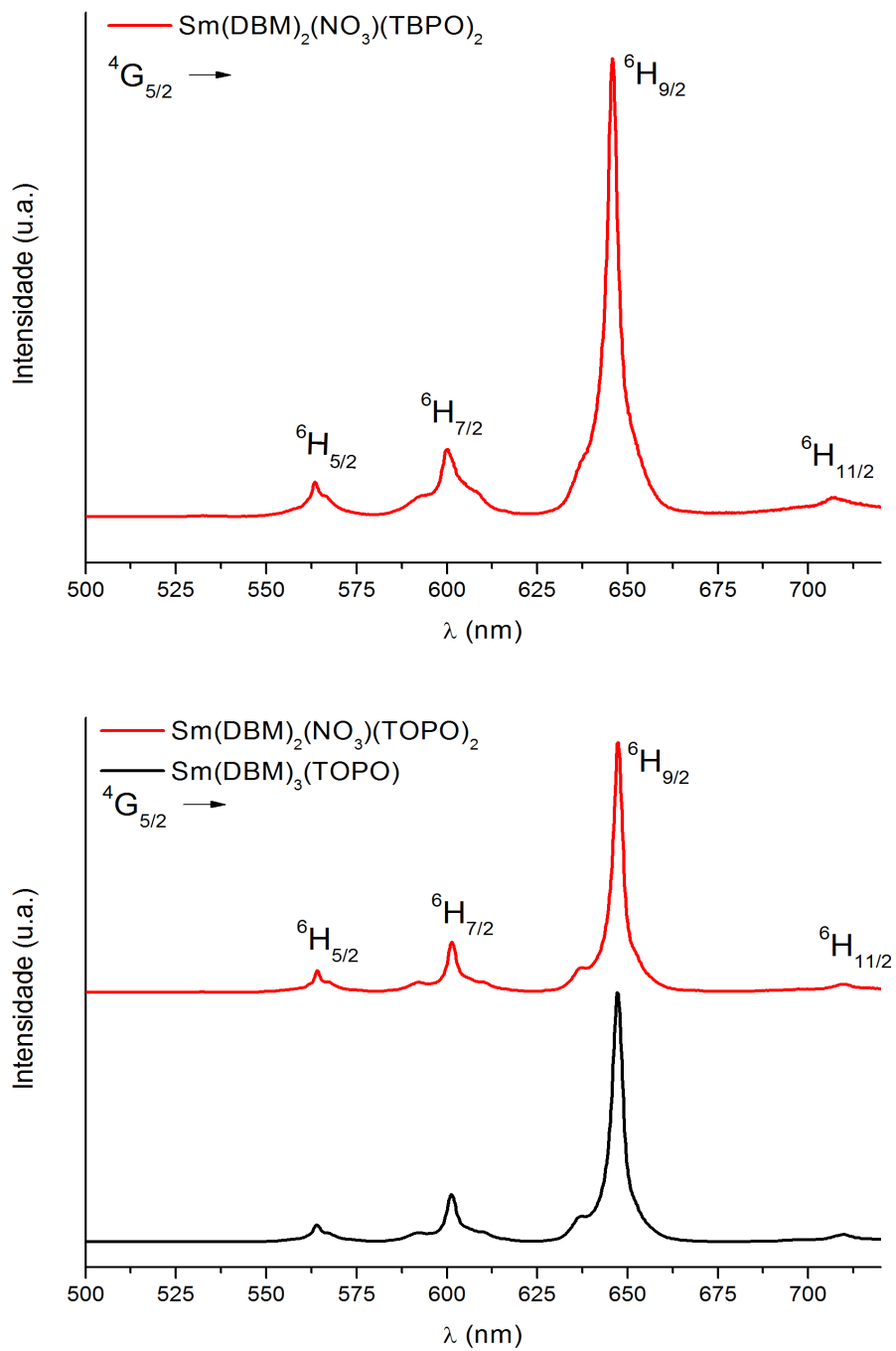


Figura 4.22 Espectros de emissão dos complexos $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$ no intervalo de 500 a 720 nm, registrados a 298 K.

Tabela 4.4 Parâmetros de intensidade experimental (ρ) para os complexos Ln(β -dic)₂(NO₃)L₂, Ln(TTA)₃L₂ e Ln(DBM)₃L dos íons Sm³⁺ e Eu³⁺, registrados a 298 K.

| Complexo | ρ_{Sm} | ρ_{Eu} |
|--|-------------|-------------|
| Ln(TTA) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 12,37 | 19,06 |
| Ln(TTA) ₃ (TPPO) ₂ | 14,20 | 22,42 |
| Ln(DBM) ₂ (NO ₃)(TPPO) ₂ | 11,77 | 20,39 |
| Ln(DBM) ₃ (TPPO) | 16,53 | 37,00 |
| Ln(DBM) ₂ (NO ₃)(TBPO) ₂ | 12,63 | 20,52 |
| Ln(DBM) ₂ (NO ₃)(TOPO) ₂ | 12,45 | 20,71 |
| Ln(DBM) ₃ (TOPO) | 13,24 | 24,45 |

4.7 Fotoluminescência dos complexos de Pr³⁺

Os espectros de excitação dos compostos do íon Pr³⁺ foram registrados a temperatura ambiente (~298 K) no intervalo espectral de 200-650 nm (Figura 4.23), sob emissão monitorada na transição hipersensível $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (~1005 nm). De um modo geral, os espectros são caracterizados pela presença de uma banda larga e intensa, a qual surge na região espectral de 250 a 500 nm e, é atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_1$ centrada no ligante β -dicetonato. Além disso, é possível observar a presença de bandas finas referentes às transições intraconfiguracionais- $4f^2$, como resultado da excitação direta do íon a partir do estado fundamental 3H_4 para multipletos excitados: $^3H_4 \rightarrow ^1I_6$ (~448 nm), $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ (~470 nm), $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ (~588 nm).

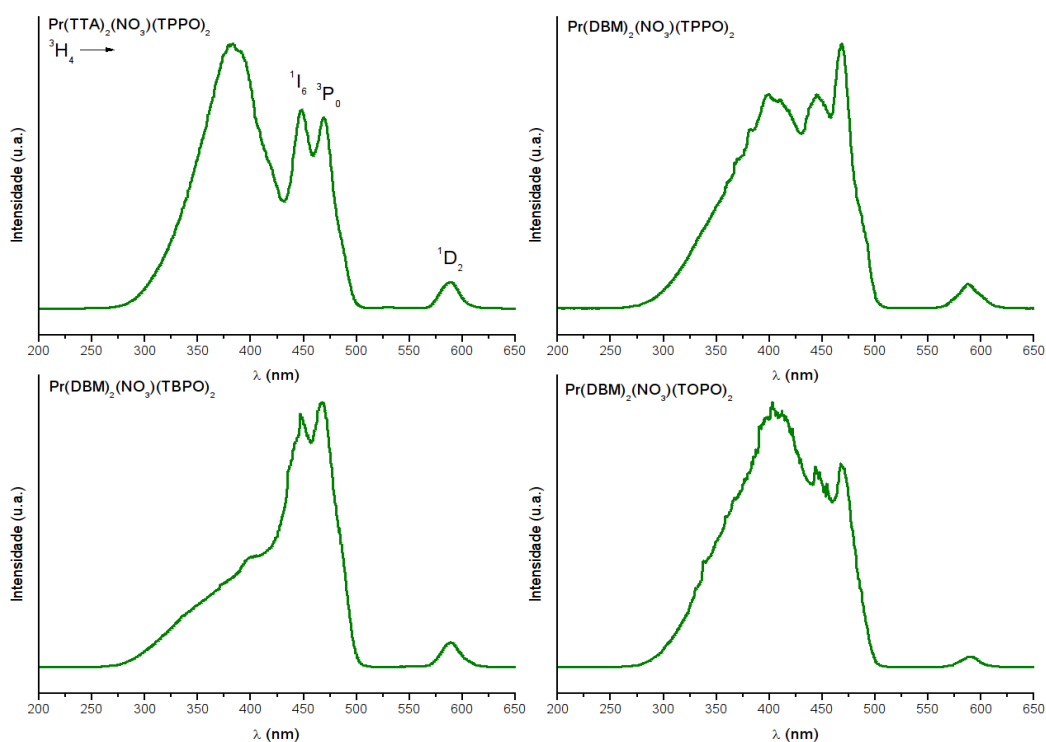


Figura 4.23 Espectros de excitação dos complexos Pr(TTA)₂(NO₃)(TPPO)₂, Pr(DBM)₂(NO₃)(TPPO)₂, Pr(DBM)₂(NO₃)(TBPO)₂ e Pr(DBM)₂(NO₃)(TOPO)₂ no intervalo de 200 a 650 nm, registrados a 298 K.

Os espectros de emissão dos complexos do íon Pr^{3+} foram também registrados a temperatura ambiente ($\sim 298\text{ K}$) e monitorados no intervalo espectral de 900 a 1700 nm, sob excitação na transição intraligante ($S_0 \rightarrow S_1$) em 370 nm. Como pode ser observado, os espectros são dominados pela transição ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ ($\sim 1049\text{ nm}$) a qual se desdobra em três componentes, a de maior intensidade centrada em $\sim 1016\text{ nm}$, a segunda encontra-se sobreposta e aparece como um ombro em $\sim 1002\text{ nm}$, enquanto que a componente de menor intensidade está centrada em 980 nm.

Um conjunto de bandas de intensidades significativamente menores pode ser observado no intervalo espectral de 1350 a 1600 nm. Essas bandas podem ser associadas às transições ${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$, ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ e ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_4$ (ver Figuras 4.24 e 4.25) [54]. A ausência da transição ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ em torno de 1290 nm evidencia que o nível excitado 1G_4 é relaxado não-radiativamente [61].

Deve-se ressaltar que o principal nível emissor do íon Pr^{3+} , 1D_2 , encontra-se em aproximadamente 17330 cm^{-1} , sendo o nível excitado logo abaixo dos estados tripleto excitados de menores energias dos ligantes TTA e DBM em compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ ($T = 21645\text{ cm}^{-1}$) e $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ (21186 cm^{-1}), respectivamente [23, 62]. Conseqüentemente, este nível pode aceitar a energia doada pelo ligante de forma mais eficiente que o estado emissor 3P_0 , o qual encontra-se levemente acima dos estados doadores dos ligantes.

De maneira semelhante aos resultados aqui apresentados para os complexos *bis*-dicetonatos do íon Pr^{3+} , as propriedades fotoluminescentes reportados por Sun *et al* [59], em que o complexo *tris*-dicetonato $\text{Pr}(\text{DNM})_3(\text{phen})$, exibe o mesmo conjunto de transições após excitação no visível (454 nm).

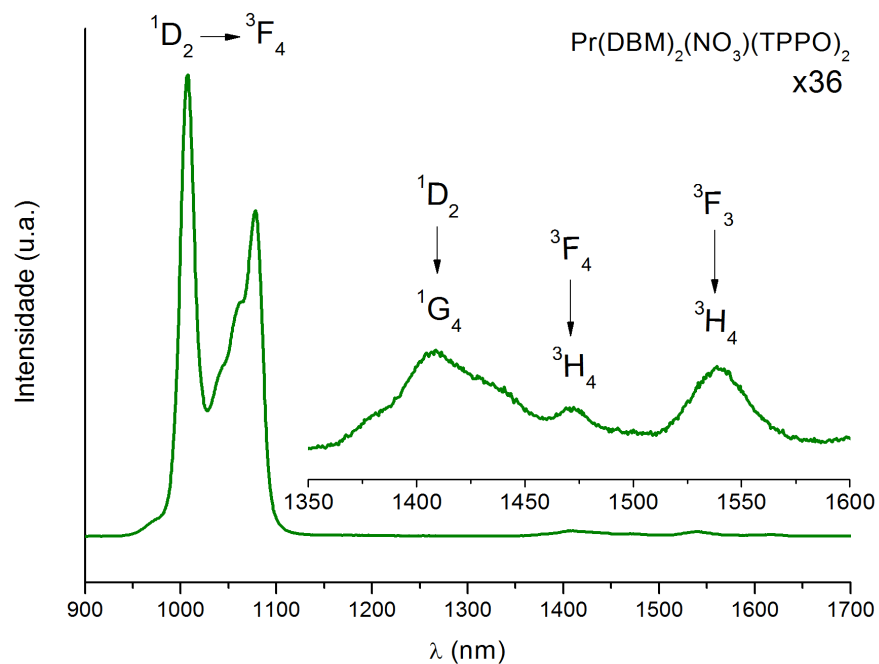
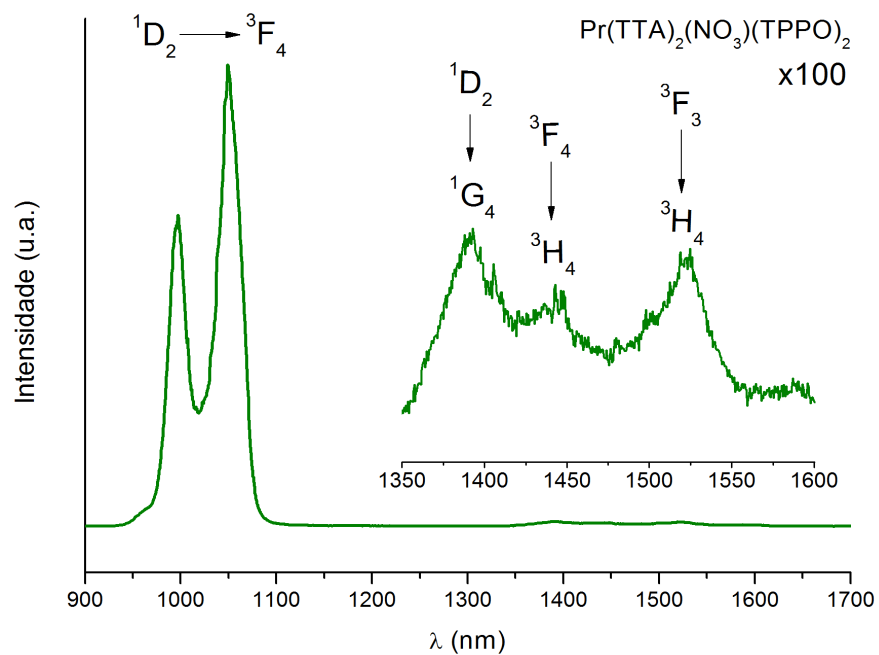


Figura 4.24 Espectros de emissão dos complexos $Pr(TTA)_2(NO_3)(TPPO)_2$ e $Pr(DBM)_2(NO_3)(TPPO)_2$ no intervalo de 900 a 1700 nm, registrados a 298 K. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 1350 a 1600 nm.

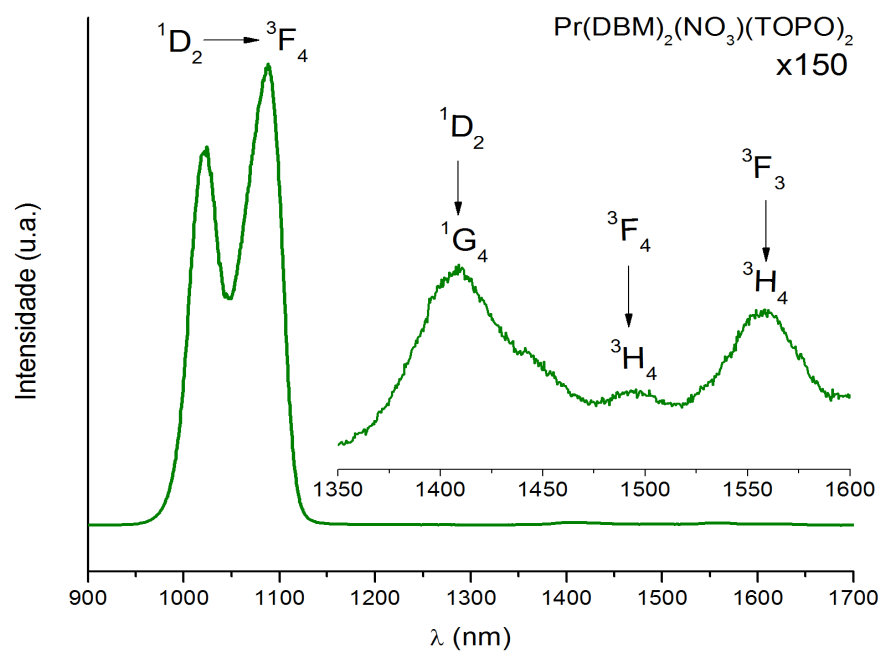
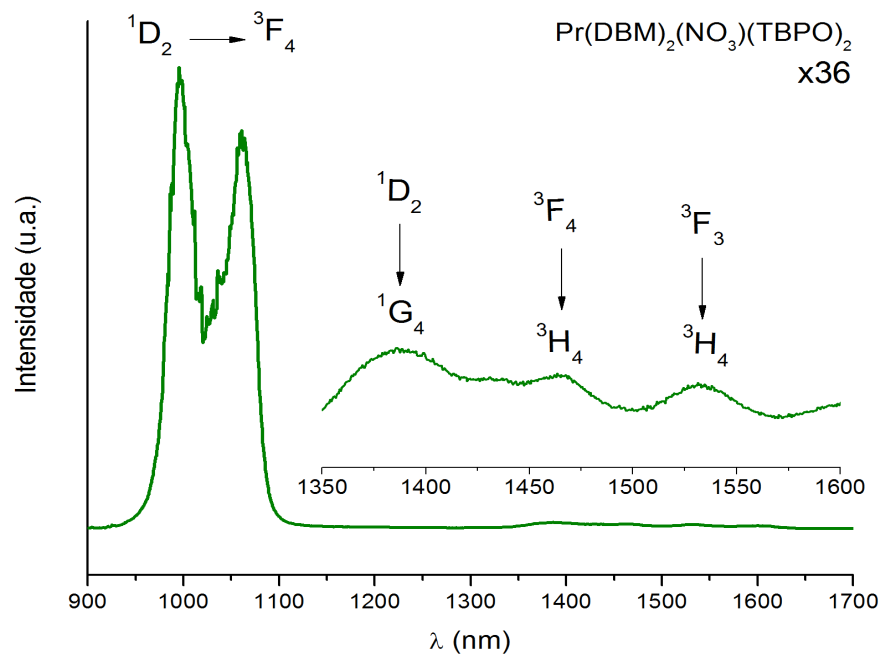


Figura 4.25 Espectros de emissão dos complexos Pr(DBM)₂(NO₃)(TBPO)₂ e Pr(DBM)₂(NO₃)(TOPO)₂ no intervalo de 900 a 1700 nm, registrados a 298 K. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 1350 a 1600 nm.

4.8 Fotoluminescência dos complexos de Nd³⁺

Os espectros de excitação dos compostos do íon Nd³⁺, registrados a 298 K, no intervalo espectral de 250 a 700 nm, sob emissão monitorada nas transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ (~1050 nm) estão apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27. De forma similar ao que ocorre para os complexos do íon Pr³⁺, os espectros são caracterizados pela presença de uma banda larga na região espectral de 250 à 450 nm, atribuídas à excitação do ligante orgânico ($S_0 \rightarrow S_1$). Ademais, é possível observar o surgimento de uma série de transições intraconfiguracionais- $4f^3$ a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para multipletos excitados: $(^2D, ^2P)_{3/2}, ^2G_{9/2}$ (~468 nm), $^4G_{7/2}$ (~525 nm), $^4G_{5/2}$ (~581 nm), $^2H_{11/2}$ (~626 nm), $^4F_{9/2}$ (~684 nm). As intensidades relativas entre a banda larga do ligante e as bandas associadas às transições centradas no íon metálico evidenciam um processo de sensibilização de luminescência do íon Nd³⁺ mais eficiente via efeito antena do que através do processo de excitação direta. A maior eficiência da sensibilização nos compostos de Nd³⁺, quando comparado com os compostos do íon Pr³⁺, pode ser associado à alta densidade de níveis excitados receptores de energia do íon Nd³⁺ com energias aproximadamente ressonante com os estados excitados tripleto dos ligantes. Outro comportamento espectroscópico importante a ser mencionado é que as intensidades relativas das bandas devido às transições intraconfiguracionais- $4f^3$ são significativamente diferentes daquelas observadas nos espectros de reflectância difusa, apesar de apresentarem perfis espectrais similares. Essa diferença nas intensidades relativas no espectro de excitação está provavelmente associada ao processo de povoamento do estado excitado, pois os níveis excitados podem perder diferentes quantidades de energia para outros estados excitados do metal ou do ligante.

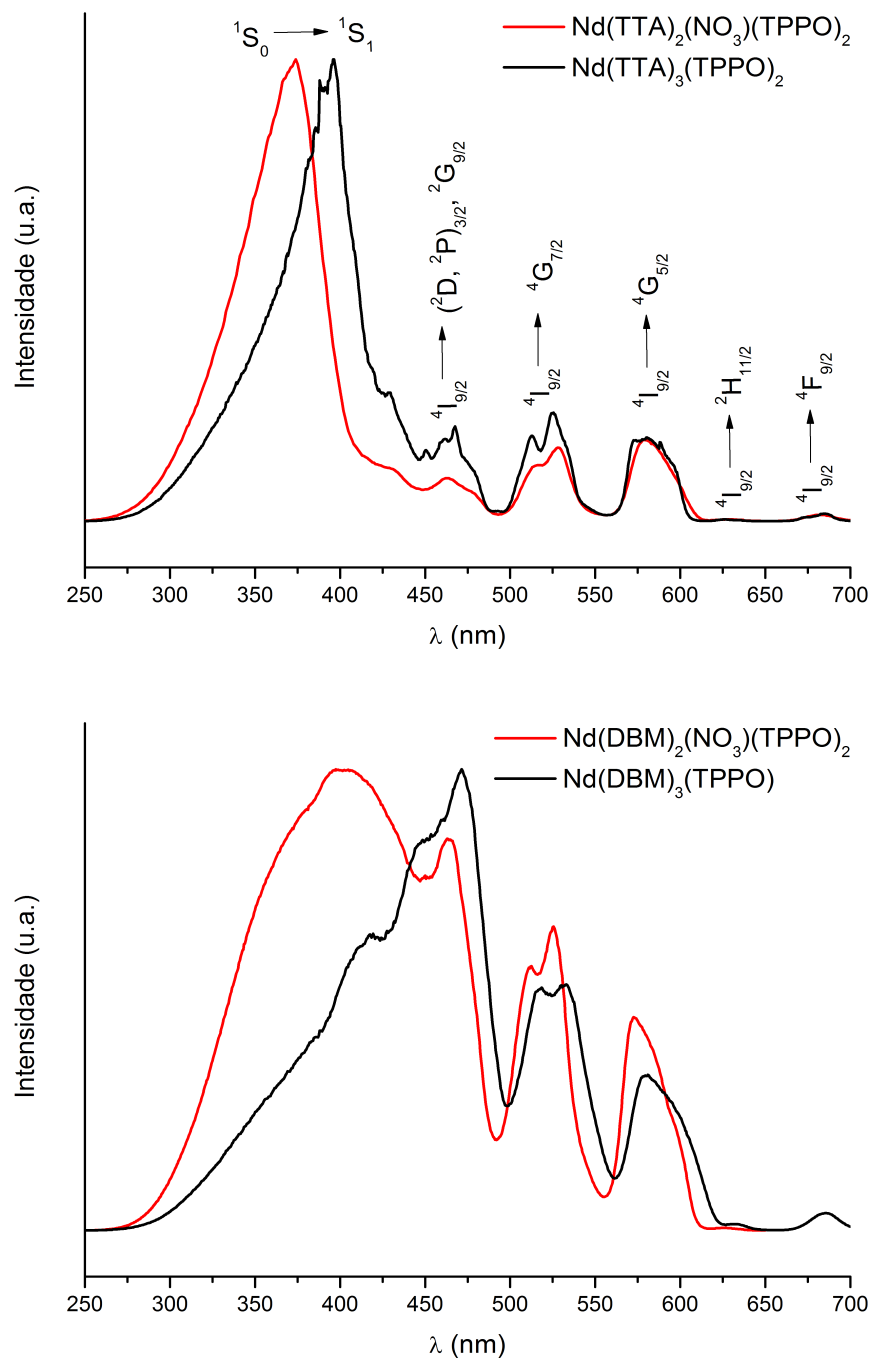


Figura 4.26 Espectros de excitação dos complexos $\text{Nd}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 250 a 700 nm, registrados a 298 K.

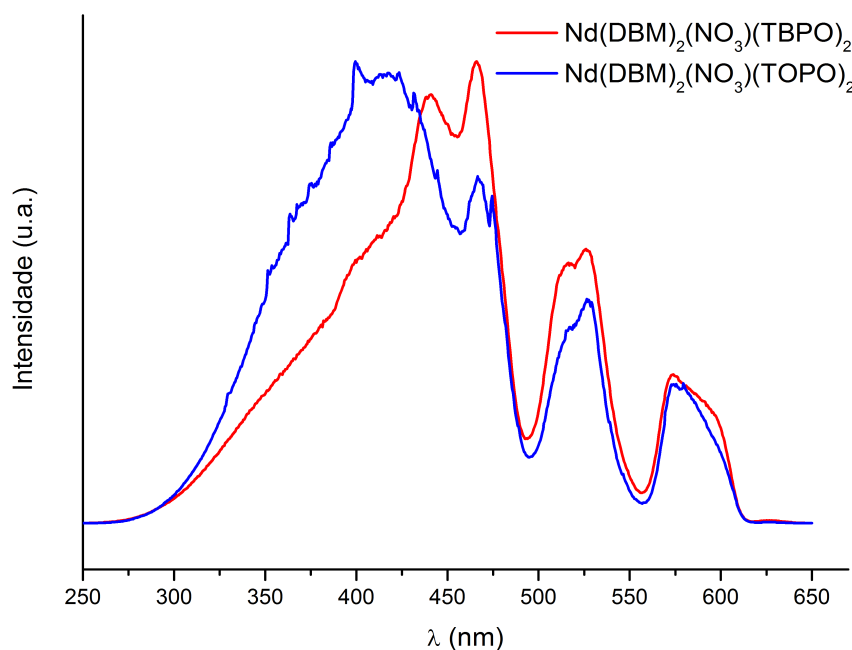


Figura 4.27 Espectros de excitação dos complexos $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, e $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ no intervalo de 250 a 700 nm, registrados a 298 K.

Os espectros de emissão dos complexos do íon Nd^{3+} foram registrados a temperatura ambiente (298 K) e monitorados no intervalo espectral de 900 a 1500 nm sob excitação nas transições intraligantes ($S_0 \rightarrow S_1$) em 370 nm (Figuras 4.28 e 4.29). Os espectros são caracterizados pela presença de duas transições permitidas por spin. A banda fina associada à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ domina o espectro, a mesma está centrada em torno de ~ 1050 nm, já a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ aparece na região de ~ 1320 nm. É importante reportar que devido as limitações instrumentais, a banda referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ não foi registrada. No entanto, estudos reportados na literatura mostram que esta transição geralmente exibe intensidade relativamente alta, porém inferior à banda da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ [61].

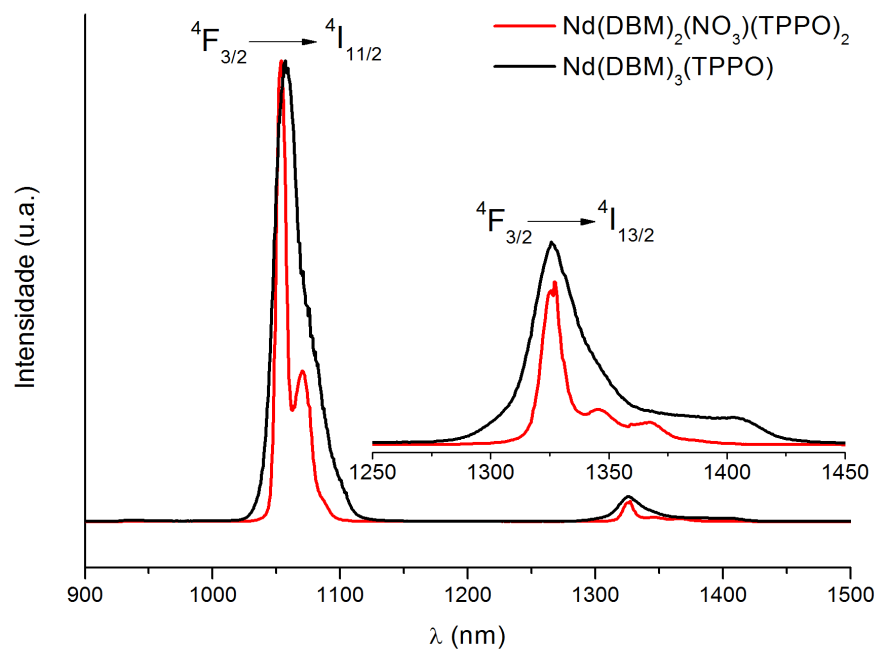
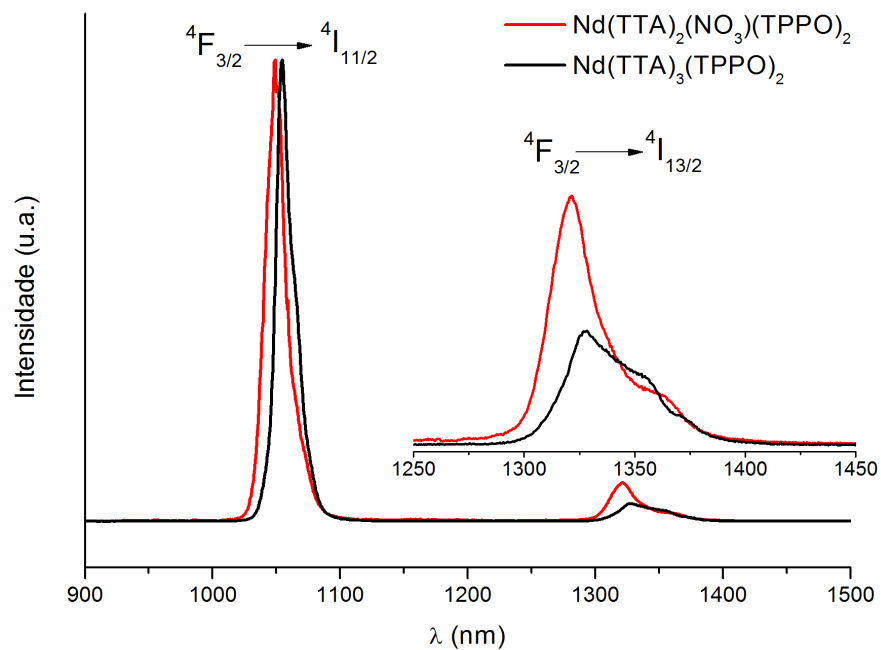


Figura 4.28 Espectros de emissão dos complexos $\text{Nd}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 900 a 1500 nm, registrados a 298 K. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 1250 a 1450 nm.

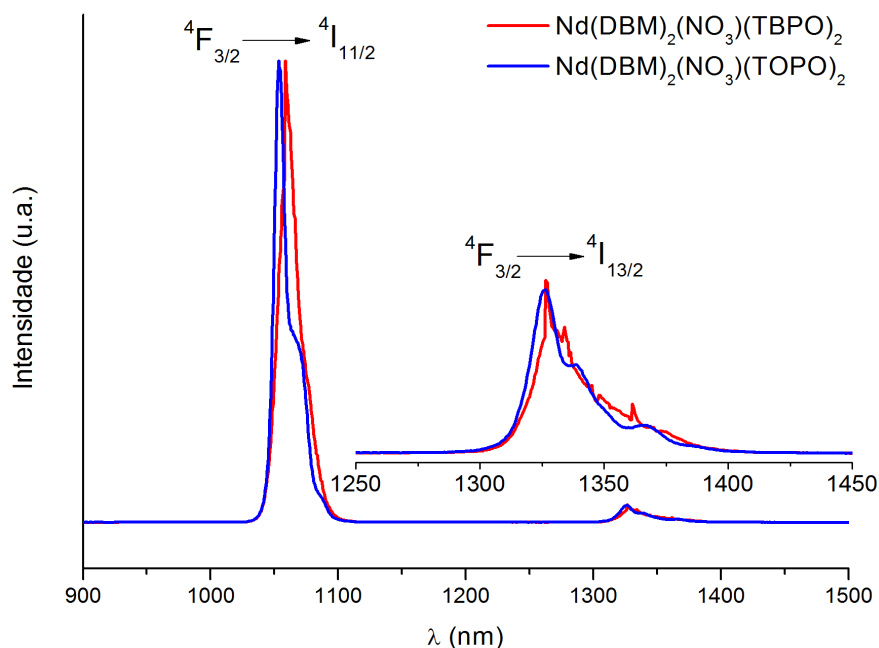


Figura 4.29 Espectros de emissão dos complexos $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Nd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ no intervalo de 900 a 1500 nm, registrados a 298 K. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 1250 a 1450 nm.

4.9 Fotoluminescência dos complexos de Sm^{3+}

Os espectros de excitação dos compostos do íon Sm^{3+} sob emissão monitorada na região do infravermelho próximo, na transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ (~950 nm), foram registrados a 298 K no intervalo espectral de 250 a 600 nm (Figuras 4.30 e 4.31). É possível observar que os espectros são dominados pela presença de uma banda larga, a qual surge na região espectral de 270 a 500 nm, atribuída à excitação do ligante orgânico ($S_0 \rightarrow S_1$). O monitoramento da emissão na região do infravermelho próximo, leva ao surgimento de um número menor de transições oriundas do estado fundamental ${}^6H_{5/2}$ para multipletos excitados, quando comparado com os espectros na região do visível, [Secção 4.3.1](#): ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ (~449 nm), ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~432 nm), ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (~463

nm), ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}(2)$ (~530 nm) e ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ (~561 nm).

Uma comparação destes dados com aqueles reportados para complexos contendo os ligantes ditil- e diselenofosfinato [60] indica que os ligantes dicetonatos são melhores sensibilizadores de luminescência. Esse comportamento está associado à melhor condição de ressonância entre os estados doadores de energia dos ligantes TTA e DBM e o estado emissor do íon Sm^{3+} . Deve-se ressaltar que a estrutura de níveis de energia deste íon, resulta em transições a partir do mesmo nível emissor para ambas as emissões, na região do visível e NIR. Neste caso, ocorre uma competição entre os decaimentos que resultam em emissão nestas duas regiões.

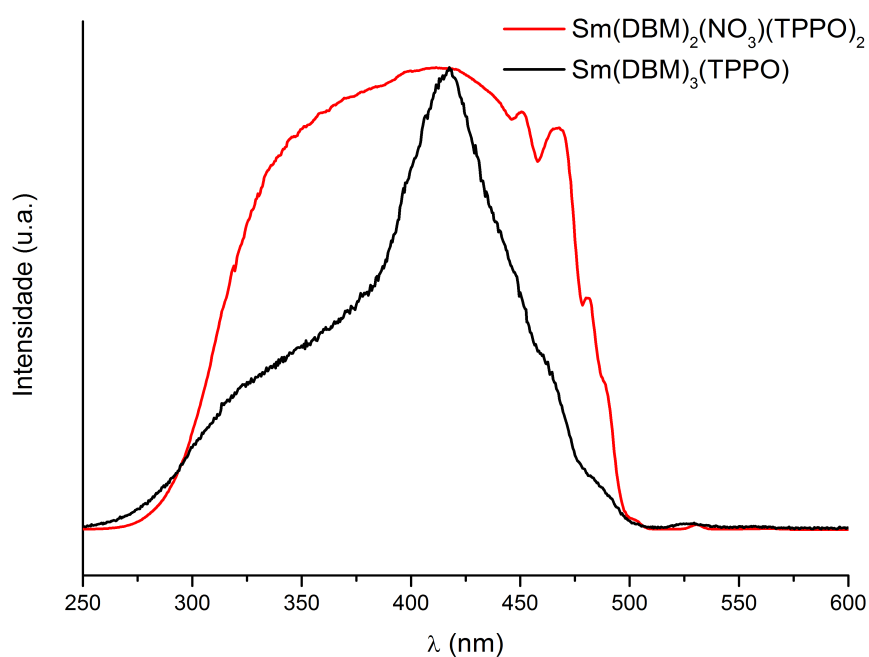
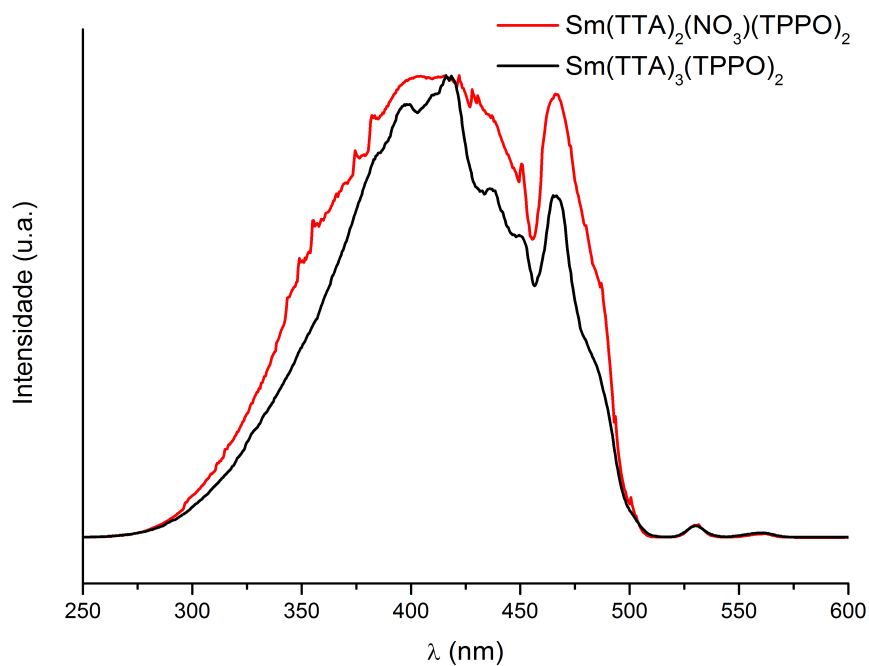


Figura 4.30 Espectros de excitação dos complexos $\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 250 a 600 nm, registrados a 298 K.

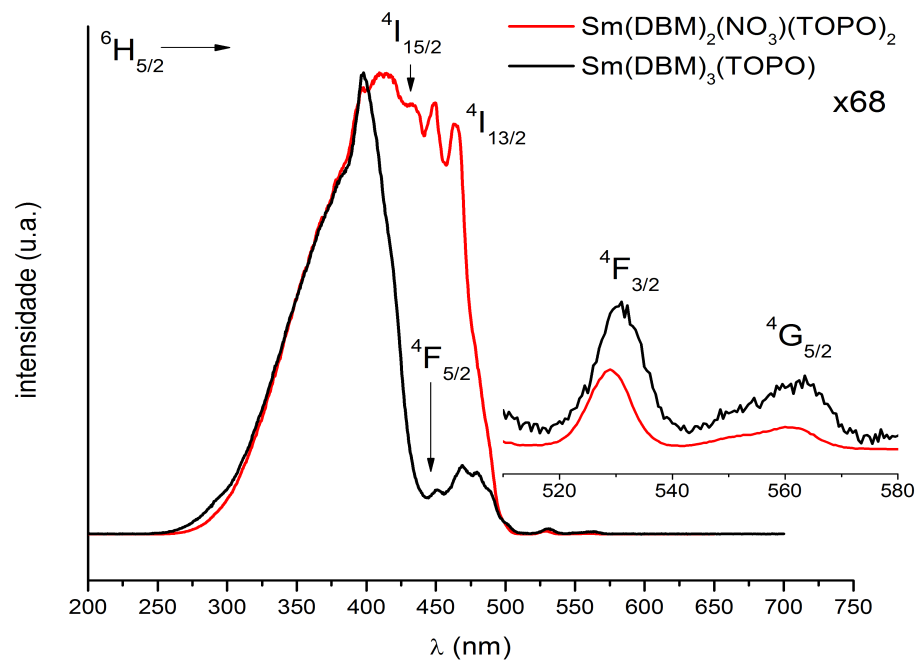
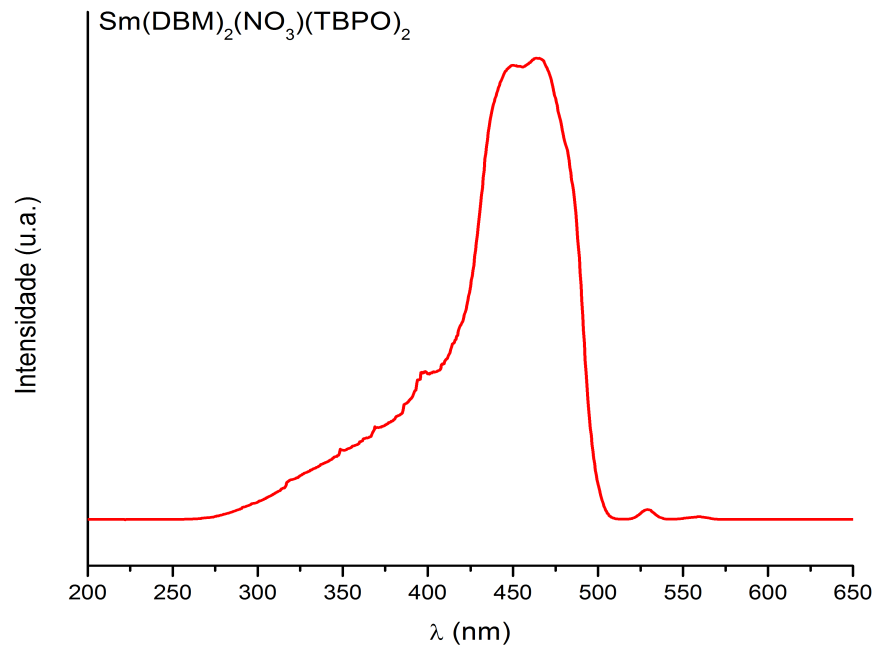


Figura 4.31 Espectros de excitação dos complexos Sm(DBM)₂(NO₃)(TPPO)₂, Sm(DBM)₂(NO₃)(TOPO)₂ e Sm(DBM)₃(TOPO) no intervalo de 200 a 650 nm, registrados a 298 K. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 510 a 580 nm.

Os espectros de emissão dos complexos do íon Sm^{3+} foram registrados a temperatura ambiente (298 K) e monitorados no intervalo espectral de 900 a 1300 nm sob excitação nas transições intraligantes ($S_0 \rightarrow S_1$) em 370 nm. Os espectros são caracterizados pela presença de um conjunto de três bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais- $4f^5$ proibidas por spin, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ centradas em torno de 945, 1025 e 1170 nm, respectivamente. A banda de maior intensidade é observada para a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ (Figura 4.32 e 4.33). A partir dos dados espectrais, observa-se que o desdobramento destas bandas aumenta na ordem apresentada acima, evidenciando o aumento no número de componentes ($J + 1/2$) causada pela perturbação do campo ligante sobre os níveis de energia ${}^{2S+1}L_J$, em que J é um número fracionário.

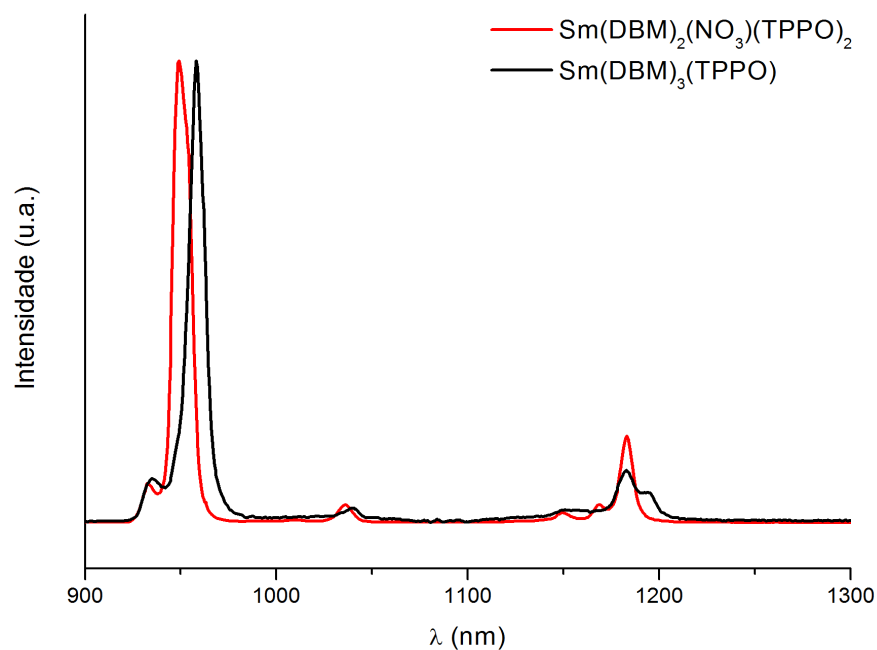
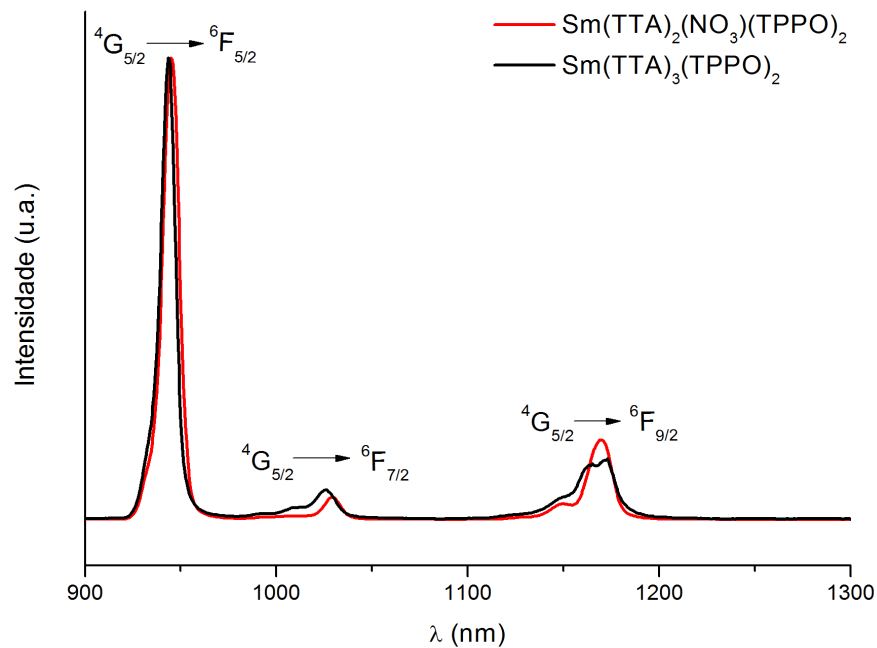


Figura 4.32 Espectros de emissão dos complexos $\text{Sm}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Sm}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 900 a 1300 nm, registrados a 298 K.

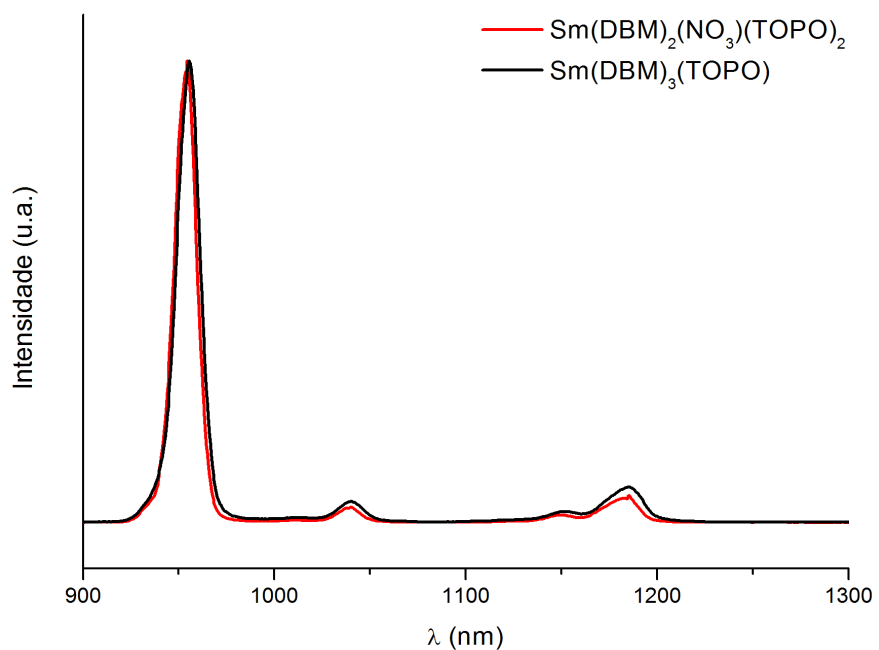
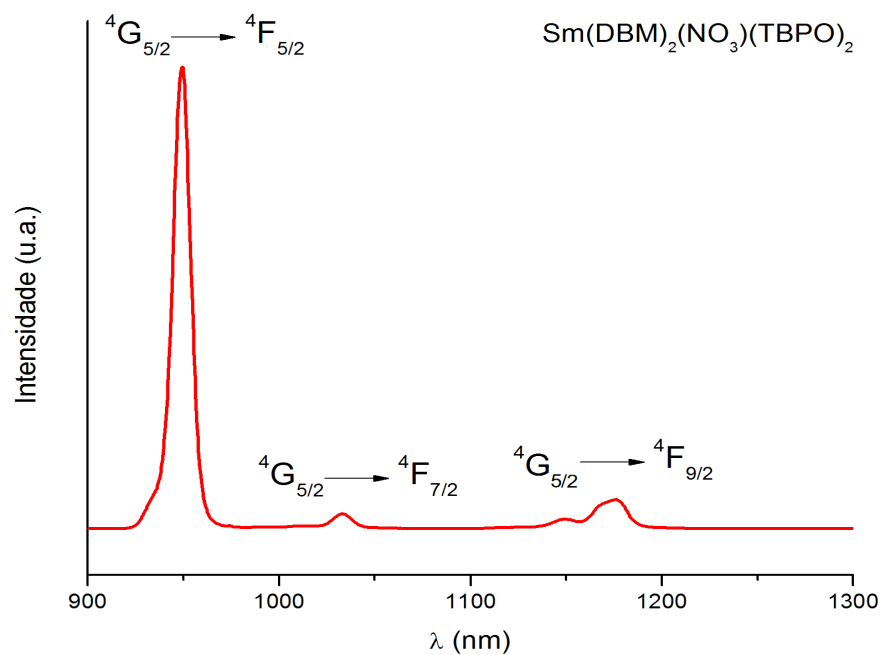


Figura 4.33 Espectros de emissão dos complexos Sm(DBM)₂(NO₃)(TBPO)₂, Sm(DBM)₂(NO₃)(TOPO)₂, e Sm(DBM)₃(TPPO) no intervalo de 900 a 1300 nm, registrados a 298 K.

4.10 Fotoluminescência dos complexos de Er³⁺

Os espectros de excitação dos compostos do íon Er³⁺ ilustrados nas Figuras 4.34 e 4.35 foram registrados a 298 K, no intervalo espectral de 250 a 700 nm e com emissão monitorada na transição mais intensa ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~1550 nm). Assim como no caso dos compostos dos íons Pr³⁺ e Nd³⁺, os espectros são caracterizados pela presença de uma banda larga na região espectral de 300 a 430 nm, atribuídas à excitação do ligante orgânico ($S_0 \rightarrow S_1$). Ademais, a excitação direta do íon leva ao surgimento de uma série de transições intraconfiguracionais- $4f^{11}$ a partir do estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ para multipletos excitados: ${}^4F_{5/2}$ (~451 nm), ${}^4F_{7/2}$ (~488 nm), $({}^2H, {}^4G)_{11/2}$ (~522 nm), ${}^4S_{3/2}$ (~545 nm), ${}^4F_{9/2}$ (~651 nm) [54]. Ao contrário do que ocorre para o íon Sm³⁺, em que o estado emissor ${}^4G_{5/2}$ contribui para as principais bandas de emissão em toda região espectral, para o Er³⁺ o principal nível emissor ${}^4I_{13/2}$ encontra-se muito abaixo do estado doador do ligante [23, 62]. Assim, o processo de povoamento deste nível ocorre principalmente por processos de decaimento a partir de outros níveis povoados direto ou indiretamente via ligante orgânico [53]. Nos sistemas com este tipo de estrutura de energia, não é esperado que o efeito antena seja muito operativo. Por exemplo, nos espectros de excitação dos complexos dos íons Er³⁺, a banda atribuída à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ apresenta intensidade comparável à transição intraligante ($S_0 \rightarrow S_1$).

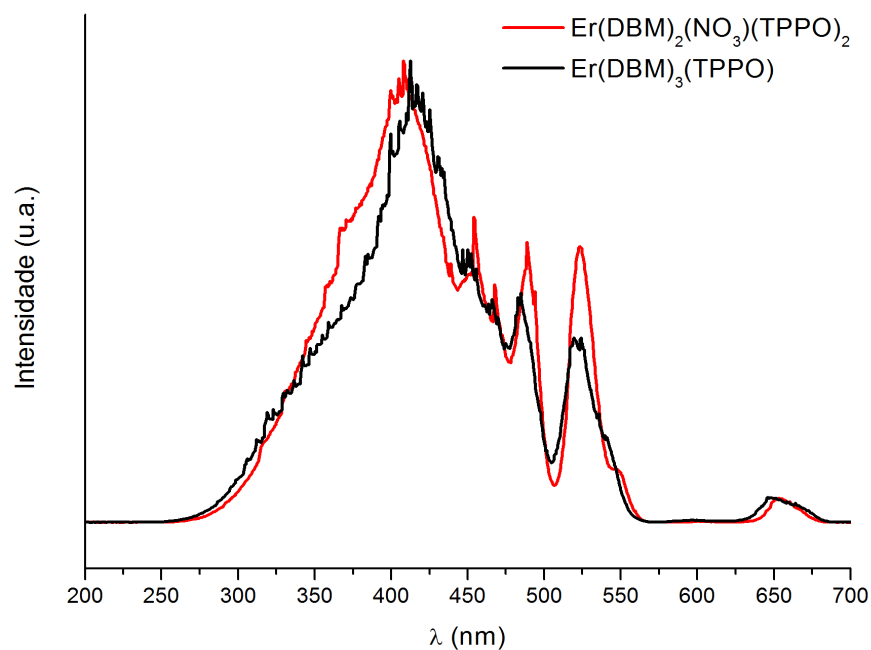
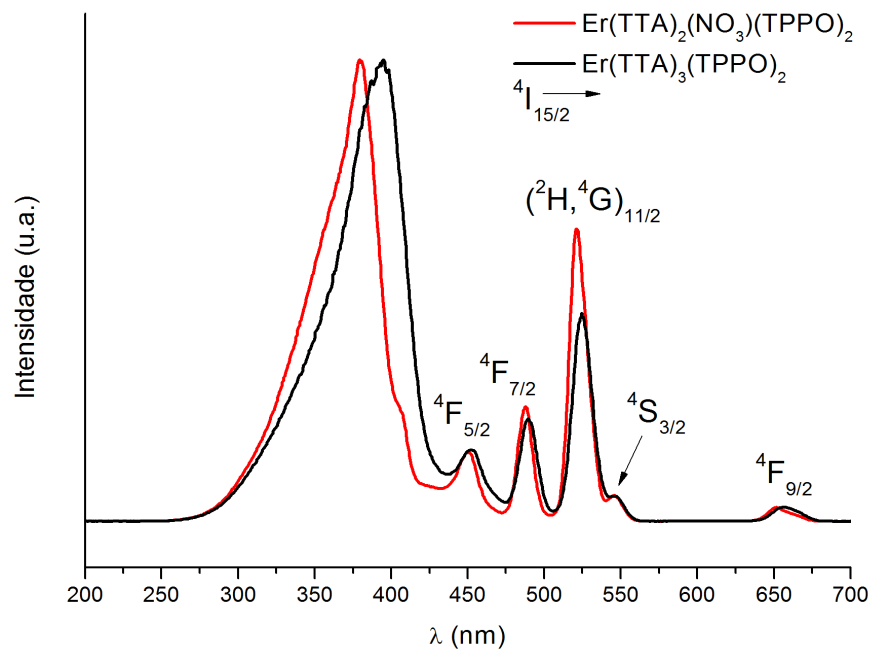


Figura 4.34 Espectros de excitação dos complexos $\text{Er}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Er}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 200 a 700 nm, registrados a 298 K.

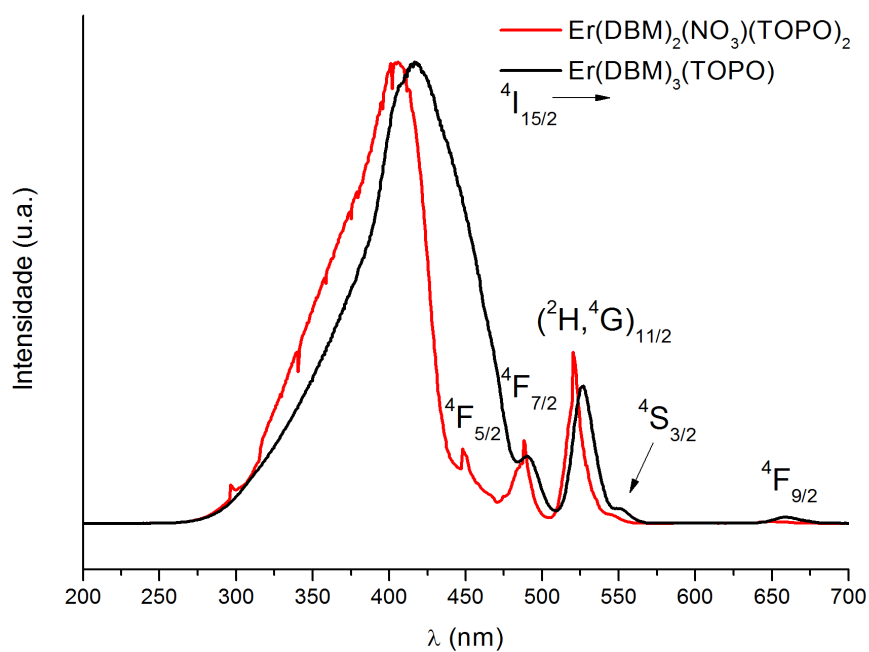
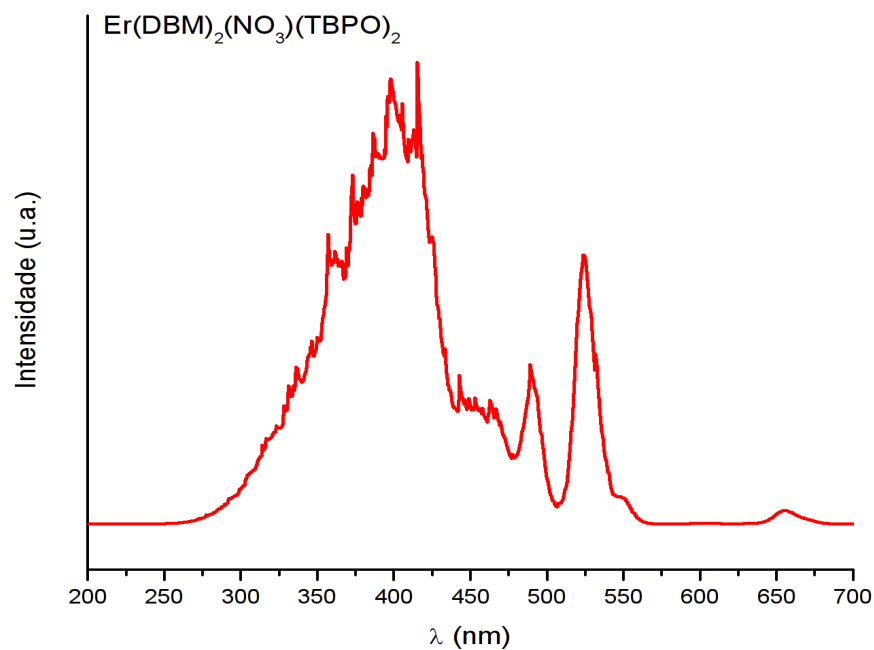


Figura 4.35 Espectros de excitação dos complexos Er(DBM)₂(NO₃)(TBPO)₂, Er(DBM)₂(NO₃)(TOPO)₂ e Er(DBM)₃(TOPO) no intervalo de 200 a 700 nm, registrados a 298 K.

Os espectros de emissão dos complexos do íon Er^{3+} foram registrados a temperatura ambiente (298 K) e monitorados no intervalo espectral de 900 a 1700 nm sob excitação nas transições intraligantes ($S_0 \rightarrow S_1$) em 370 nm (Figuras 4.36 e 4.37). Como pode ser observado, os espectros são caracterizados pela presença de duas bandas. Uma banda de alta intensidade é observada em aproximadamente 1550 nm, atribuídas à transição intraconfiguracional ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e, uma banda alargada de intensidade relativa muito baixa, a qual pode também ser observada em torno de 1000 nm, atribuída à transição oriunda a partir do nível excitado ${}^4I_{11/2}$. Um aspecto interessante quando se compara os espectros de emissão dos complexos do íon Er^{3+} na região do NIR com o de outros íons lantanídeos, é que a banda de maior intensidade está localizada na região de menor energia.

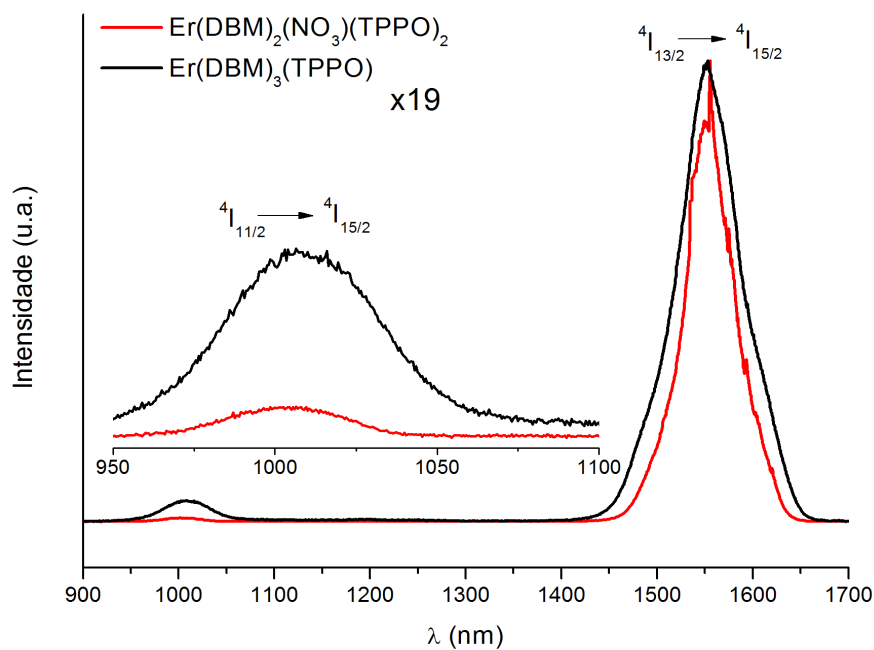
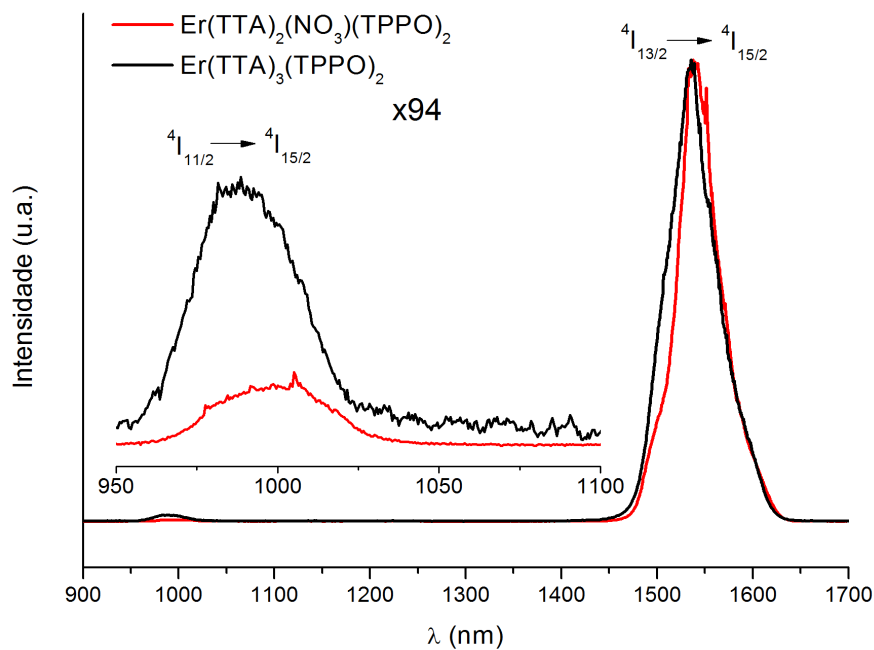


Figura 4.36 Espectros de emissão dos complexos Er(TTA)₂(NO₃)(TPPO)₂, Er(TTA)₃(TPPO)₂, Er(DBM)₂(NO₃)(TPPO)₂ e Er(DBM)₃(TPPO)₂, no intervalo de 900 a 1700 nm, registrados a 298 K. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 950 a 1100 nm.

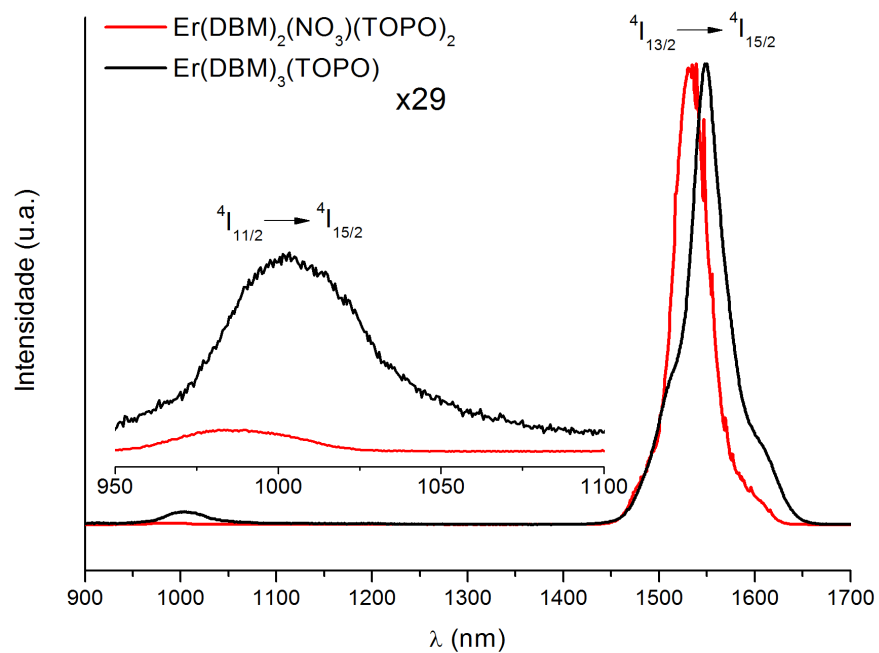
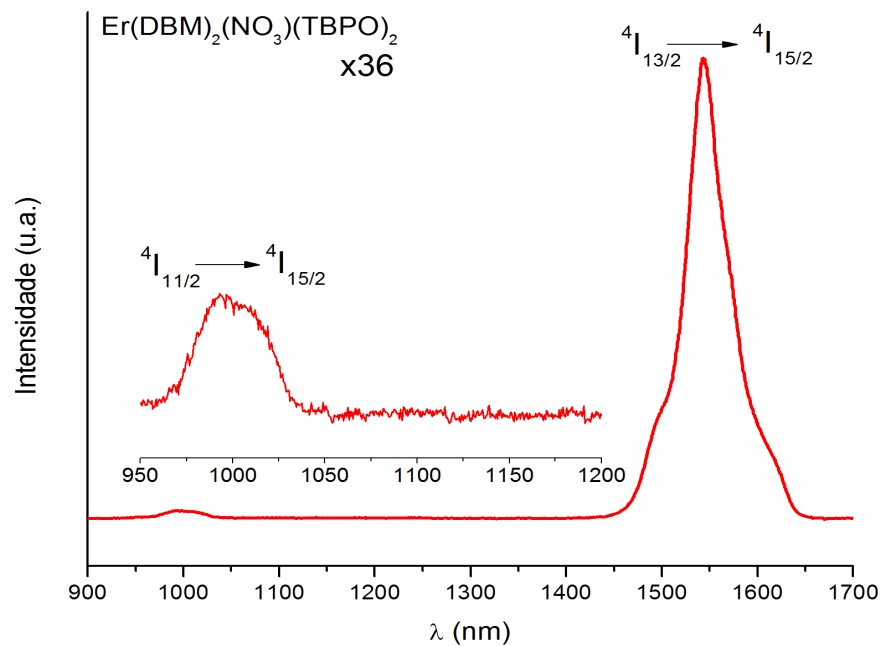


Figura 4.37 Espectros de emissão dos complexos Er(DBM)₂(NO₃)(TBPO)₂, Er(DBM)₂(NO₃)(TOPO)₂ e Er(DBM)₃(TOPO)₂, no intervalo de 900 a 1700 nm, registrados a 298 K. A figura inserida corresponde ao espectro na região de 950 a 1100 nm.

4.11 Fotoluminescência dos complexos de Yb³⁺

Os espectros de excitação dos compostos do íon Yb³⁺, foram registrados à 298 K, no intervalo espectral de 250-590 nm e com emissão monitorada na transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (~1015 nm). Os espectros são caracterizados pela presença de uma banda larga na região espectral de 300 a 500 nm, atribuídas à excitação dos ligantes orgânicos ($S_0 \rightarrow S_1$) [59] (Figuras 4.38 e 4.39).

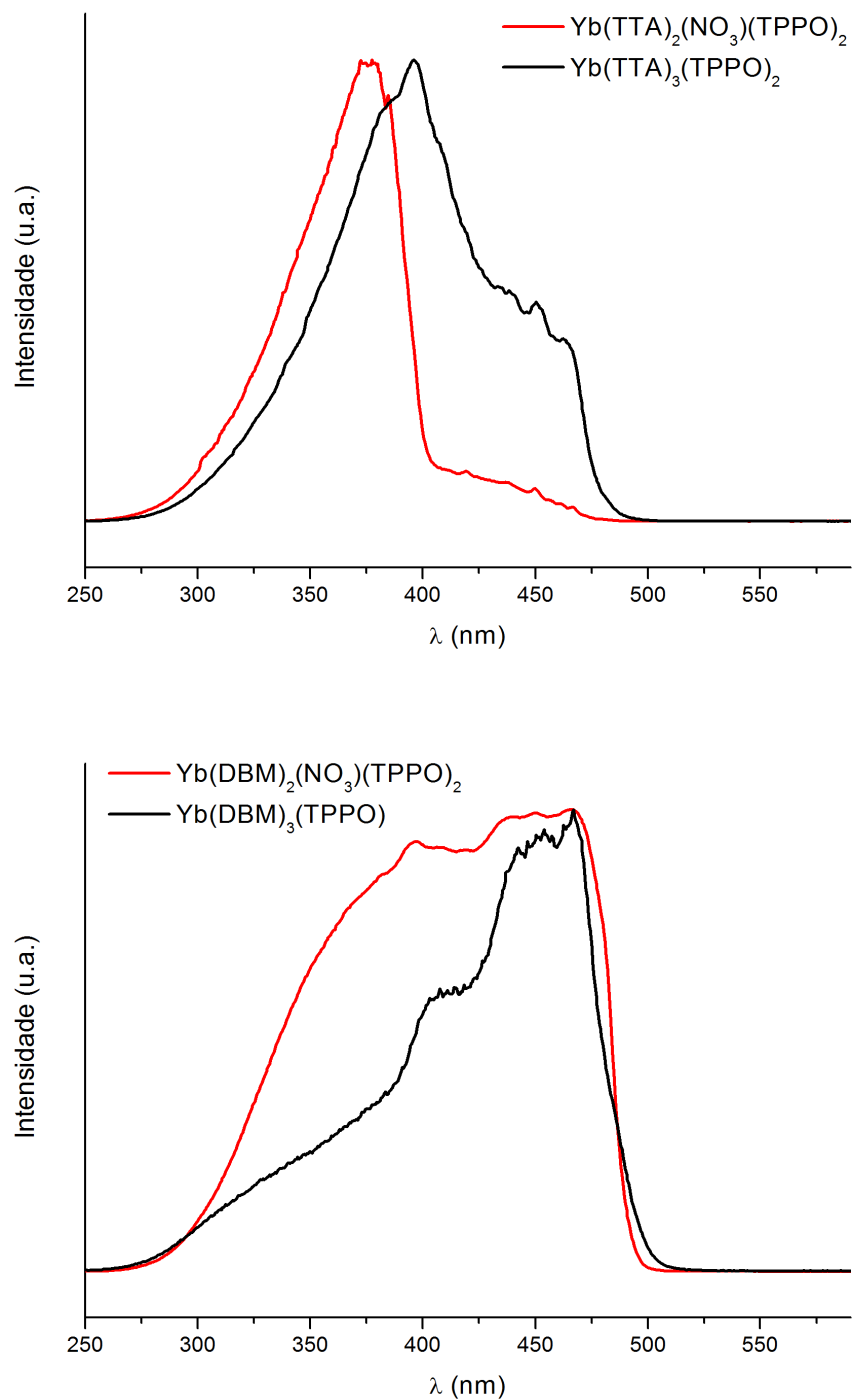


Figura 4.38 Espectros de excitação dos complexos $\text{Yb(TTA)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb(TTA)}_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb(DBM)}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ e $\text{Yb(DBM)}_3(\text{TPPO})$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K.

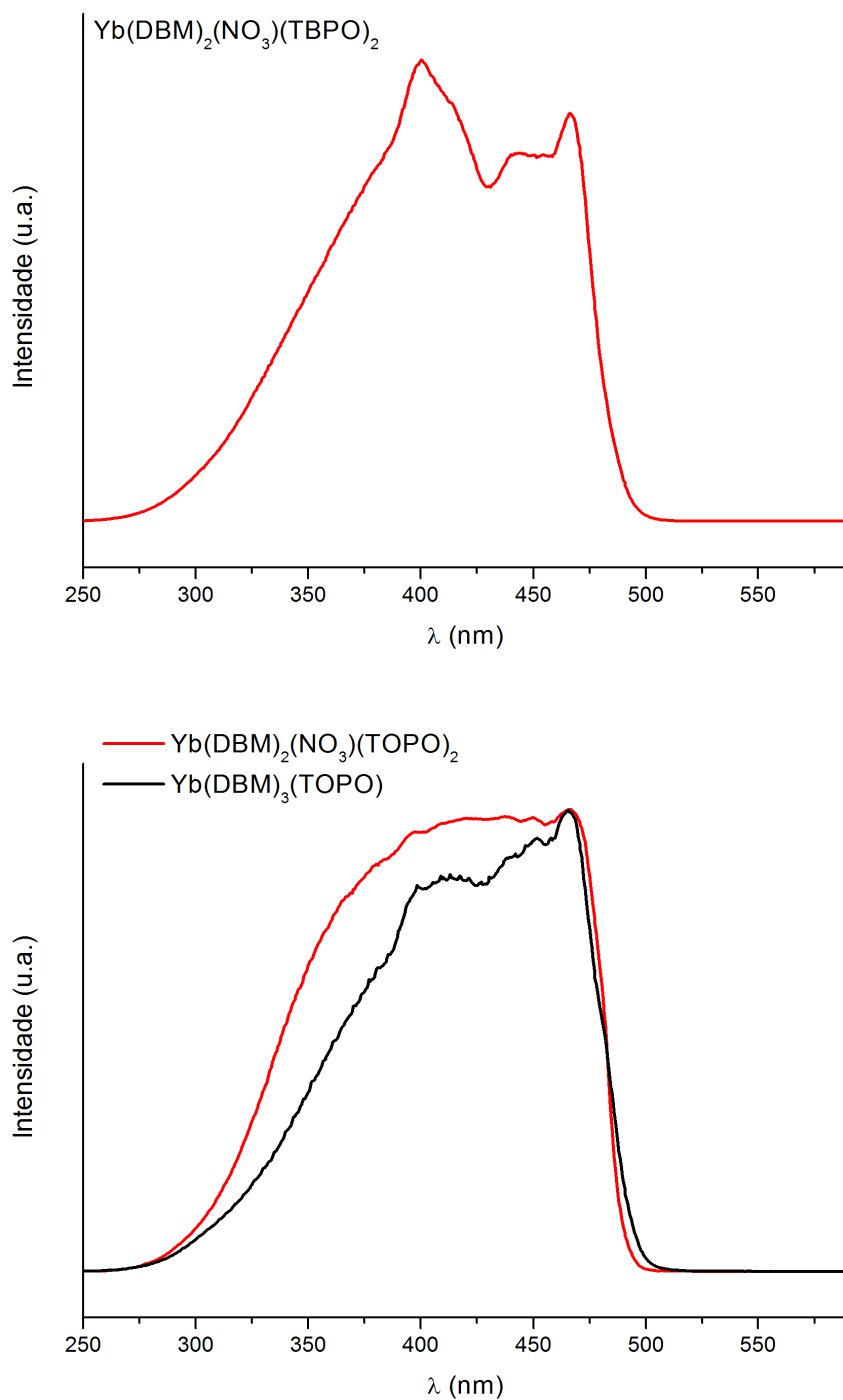


Figura 4.39 Espectros de excitação dos complexos $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})_2$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 K.

Os espectros de emissão dos complexos do íon Yb^{3+} foram registrados a temperatura ambiente (298 K) e monitorados no intervalo espectral de 900 a 1300 nm sob excitação nas transições intraligantes ($S_0 \rightarrow S_1$) em 370 nm (Figuras 4.40 e 4.41). Os espectros são caracterizados pela presença de uma única banda de emissão atribuída à transição intraconfiguracional- $4f^{13}$, ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, a qual desdobra-se em três componentes. De um modo geral, a componente de maior intensidade surge na região de menor energia, no intervalo espectral de 1016-1048 nm, a segunda componente surge como um ombro em torno de 1003, enquanto que a última apresenta-se como uma banda de intensidade relativa variável em torno de 981 nm. Em outros trabalhos da literatura, [59, 67] a componente de maior intensidade surge na região de maior energia (centrada em torno de 977 nm).

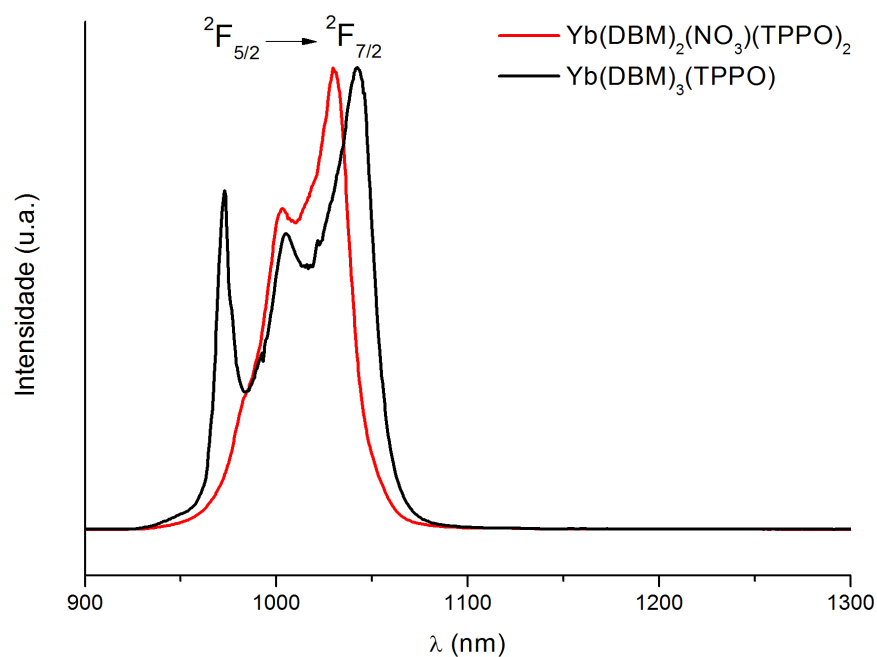
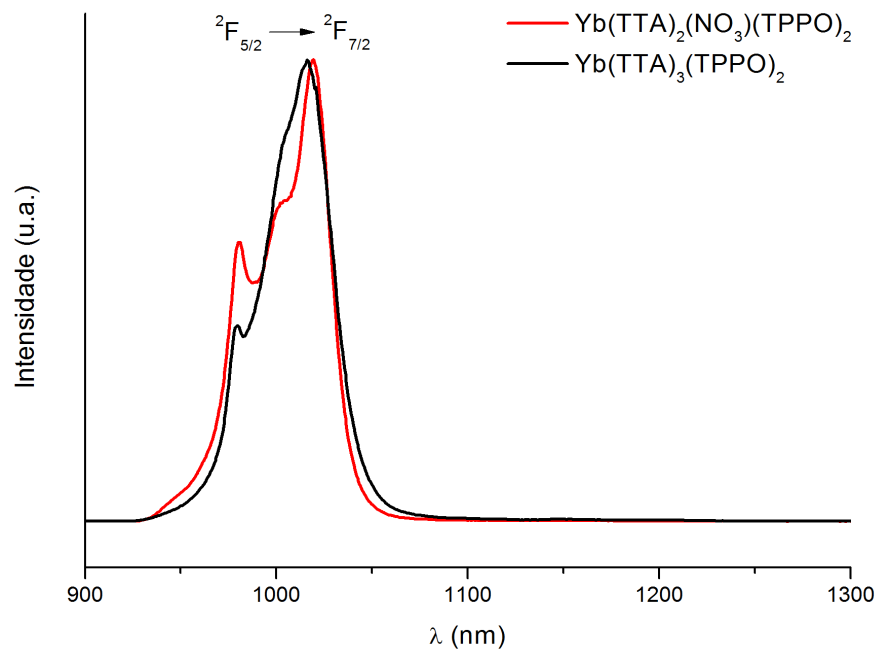


Figura 4.40 Espectros de emissão dos complexos Yb(TTA)₂(NO₃)(TPPO)₂, Yb(TTA)₃(TPPO)₂, Yb(DBM)₂(NO₃)(TPPO)₂ e Yb(DBM)₃(TPPO)₂, no intervalo de 900 a 1300 nm, registrados a 298 K.

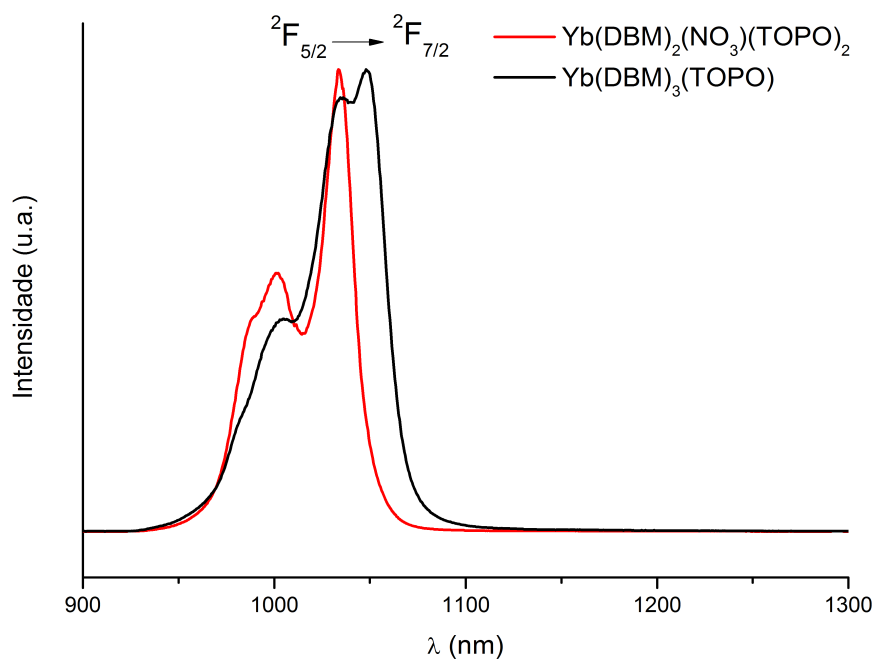
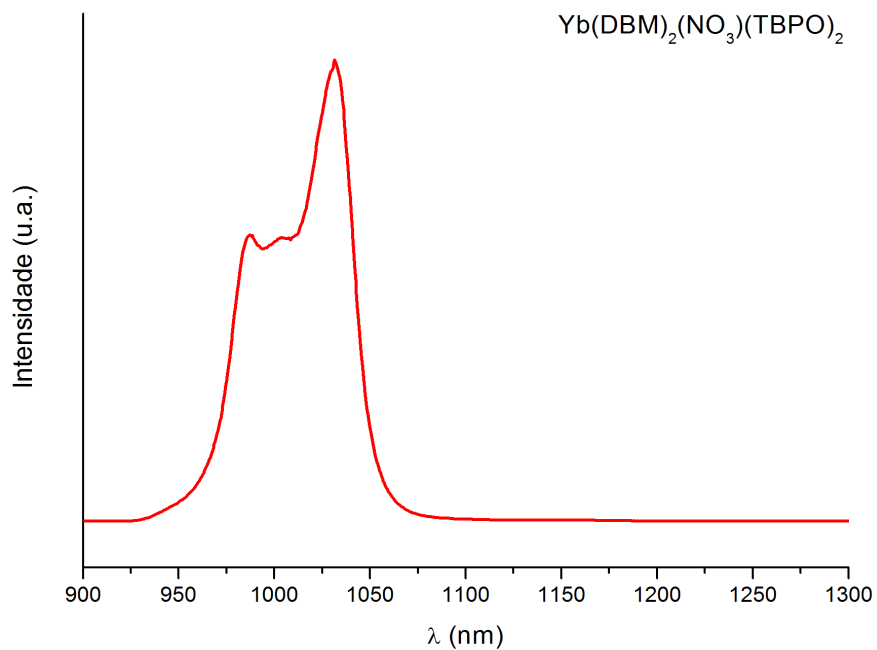


Figura 4.41 Espectros de emissão dos complexos $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})_2$ no intervalo de 900 a 1300 nm, registrados a 298 K.

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos para uma série de sistemas moleculares com emissão centrada nas regiões do visível (Sm^{3+} e Eu^{3+}) e infravermelho próximo (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}) do espectro eletromagnético. Em uma comparação direta com sistemas reportados na literatura, observa-se que os complexos *bis*-dicetonatos sintetizados Sm^{3+} - β -dic e Eu^{3+} - β -dic exibem alta intensidade de luminescência centradas em torno de 645 e 612 nm, respectivamente [18, 62]. Os novos sistemas *bis*-dicetonatos com emissão no NIR apresentam fotoluminescência característica de seu respectivo íon Ln^{3+} , oriunda do processo de transferência de energia intramolecular ligantes-metal. Um aspecto interessante observado é que, apesar dos espectros de emissão exibirem o conjunto de bandas características das transições intraconfiguracionais-4f, os mesmos são dominados pela intensidade de uma única banda. Resultados similares foram reportados na literatura para alguns sistemas *tris*-dicetonatos de íons Ln^{3+} contendo ligantes β -dicetonatos semelhantes e, sugerem que as propriedades fotoluminescente obtidas para os novos complexos, no estado sólido a temperatura ambiente, evidenciam a potencialidade de aplicações desses compostos de coordenação como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) [3, 39, 56].

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

5.1 Conclusões

O presente trabalho reportou a síntese e as propriedades fotoluminescentes dos novos complexos β -dicetonatos (β -dic = TTA e DBM) de íons Ln^{3+} com diferentes ligantes fosfinóxido, $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$ (L= TCHPO ou TPAsO), $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TCHPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TCHPO})$, $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+}). Além disso, foram sintetizados e caracterizados os complexos já reportados na literatura $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} ; L = TPPO ou TBPO), $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$ (L=TPPO ou TOPO). Os dados de microanálise de CHN e titulação complexométrica sugerem que os complexos sintetizados apresentaram as fórmulas gerais propostas $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$. Ademais, os dados de espectroscopia vibracional e análise térmica também corroboram as fórmulas propostas.

De um modo geral, os espectros de reflectância difusa exibem uma banda larga e intensa, a qual foi atribuída às transições $S_0 \rightarrow S_n$ centradas no ligante orgânico e bandas finas de absorção associadas às transições intraconfiguracionais- $4f^N$. Os espectros de excitação evidenciam um processo de transferência de energia bastante operativo, exceto para os compostos de Er^{3+} .

Os espectros de emissão na região do visível para os complexos dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} , são caracterizados pela presença de bandas finas centradas na configuração eletrônica $4f^N$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2, 7/2, 9/2, 11/2}$ (Sm^{3+}) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0, 1, 2, 3, 4}$ (Eu^{3+}). Os valores dos parâmetros de intensidade experimentais (η_{Sm} e η_{Eu}) dos complexos de Sm^{3+} e Eu^{3+} exibem uma boa correlação, evidenciando que as mudanças no ambiente químico de fato afetam o caráter hipersensível das transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (Sm^{3+}), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Eu^{3+}) de maneira bastante semelhante. Ao comparar os complexos *bis*- e *tris*-dicetonatos, o parâmetro de intensidade Ω_2 apresenta maior sensibilidade que o Ω_4 frente as alterações na primeira esfera de coordenação. Os complexos do β -dicetonato TTA exibem os maiores valores para o parâmetro Ω_2 , sugerindo um ambiente químico mais

distorcido. Os complexos *bis*-dicetonato $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TCHPO})_2$ e o *tris*-dicetonato $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TCHPO})_2$ apresentam os maiores valores de η , 86,5 e 67,6%, respectivamente.

Os espectros de emissão na região do NIR dos compostos dos íons Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} são caracterizados pelo conjunto de transições intraconfiguracionais- $4f^N$, característico de cada centro metálico. As bandas associadas as seguintes transições, $^1D_2 \rightarrow ^1F_4$ (Pr^{3+}), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (Nd^{3+}), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$ (Sm^{3+}), $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er^{3+}) e $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}) exibem intensidade significativamente maiores que as bandas oriundas de outras transições, dominando a intensidade espectral. Os resultados obtidos para os sistemas estudados sugerem que estes são potenciais candidatos a atuarem como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz e como marcadores luminescentes na região NIR.

5.2 Perspectivas

Os estudos das propriedades luminescentes dos complexos *bis*- e *tris*-dicetonatos de íons lantanídeos contendo diferentes ligantes fosfinóxidos apresentadas neste trabalho, sobretudo para as espécies *bis*-dicetonatos, as quais a literatura não reporta suas propriedades. Neste contexto, as etapas mencionadas abaixo sugerem novas contribuições para esta pesquisa:

- 1) Sintetizar novos compostos β -dicetonatos de íons Ln^{3+} , variando a natureza do centro metálico, ligantes antenas e auxiliares, afim de verificar o surgimento de novas propriedades;
- 2) Realizar o estudo fotoluminescente a temperatura de nitrogênio líquido (77 K) para os complexos, no sentido de obter informações mais detalhadas sobre o processo de transferência de energia intramolecular Ligante-Metal, envolvendo íons que emitem na região do NIR;

- 3) Realizar um estudo estrutural dos complexos por difração de raios-X e comparar os dados variando-se o centro metálico ao longo da série dos íons lantanídeos trivalentes;
- 4) Realizar estudos teóricos para os complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, objetivando obter informações sobre o efeito da coordenação dos ligantes dicetonatos sobre as posições de seus níveis de energia excitados;
- 5) Desenvolver dispositivos eletroluminescentes, em que os compostos sintetizados atuem como camadas emissoras nas regiões do visível e infravermelho próximo.

Referências

1. Bünzli J-C. G.; Eliseeva S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *Journal of Rare Earths*, v. 28, p. 824–842, 2010.
2. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, p. 1–45, 2015.
3. Bünzli J-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293–294, p. 19–47, 2015.
4. 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.
5. 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, 2005.
6. Malta O.L.; Gonçalves e Silva F. R. 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*, 54:1593–1599, 1998.
7. Brito H. F.; Malta O. L.; Menezes J. F. S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 303–304, p. 336–339, 2000.
8. Bünzli J-C. G.; Choppin G. R. (Eds). Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice. Elsevier, Amsterdam, 1989.
9. Forsberg J. H. Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 10, p. 195–226, 1973.
10. Ouchi A.; Suzuki Y.; Ohki Y.; Koizumi Y. Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 92, p. 29–43, 1988.
11. Meyer K.; Dahaoui-Gindrey V.; Lecomte C.; Guillard R. Conformations and coordination schemes of carboxylate and carbamoyl derivatives of the tetraazamacrocycles cyclen and cyclam, and the relation to their protonation

- states. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 178–180, p. 1313–1405, 1998.
12. Brito H. F.; Malta O. L.; Felinto M. C. F. C.; Teotonio E. E. S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: Zabicky J (ed) *Chem. Met. Enolates*. John Wiley & Sons, Ltd, England, p. 132–177, 2009.
 13. Binnemans K. Rare-Earth beta-diketonates. In: Gschneidner KA, Bünzli J-CG, Pecharsky VK (eds) *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, 1st ed. Elsevier North Holland, Tempe, USA, p. 111–251, 2005.
 14. Miranda Y. C. Novos compostos bis-dipivaloilmetanato de íons lantanídeos trivalentes: Síntese, caracterização e transferência de energia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2016.
 15. 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, p. 9216–9222, 1996.
 16. Chen X-F.; Liu S.; Duan C.; Xu Y-H.; You X.; Ma J.; Min N. Synthesis, crystal structure and triboluminescence spectrum of 1,4-dimethylpyridinium tetrakis(2-thenoyltrifluoroacetato)europate. *Polyhedron*, v. 17, p. 1883–1889, 1998.
 17. Guedes M. A.; Paolini T. B.; Felinto M. C. F. C.; Kai J.; Nunes L. A. O.; Malta O. L.; Brito H. F. Synthesis, characterization and spectroscopic investigation of new tetrakis(acetylacetonato)thulato(III) complexes containing alkaline metals as countercations. *Journal of Luminescence*, v. 131, p. 99–103, 2011.
 18. Brito H. F.; Malta O.L.; Felinto M. C. F. C.; Teotonio E. E. S.; Menezes J. F.S.; Silva C. F. B.; Tomiyama C. S.; Carvalho C. A. A. Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, p. 293–297, 2002.
 19. Teotonio E. E. S.; Silva F. A.; Pereira D. K. S.; Santo L. M.; Brito H. F.; Faustino W. M.; Felinto M. C. F. C.; Santos R. H.; Moreno-Fuquen R.; Kennedy A. R.; Gilmore D. Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 13, p. 1391–1395, 2010.
 20. Teotonio E. E. S.; Fett G. M.; Brito H. F.; Faustino W. M.; de Sá G. F.; Felinto M. C. F. C.; Santos R. H. A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *Journal of Luminescence*,

- v. 128, p. 190–198, 2008.
21. Fukuda Y.; Nakao A.; Hayashi K. Syntheses and specific structures of higher-order mixed chelate lanthanide complexes containing terpyridine, acetylacetonate, and nitrate ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 527–533, 2002.
 22. Fu Y. J.; Wong T. K. S.; Yan Y. K.; Hu X. Syntheses, structures and luminescent properties of Sm(III) and Eu(III) chelates for organic electroluminescent device applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 358, p. 235–244, 2003.
 23. Júnior F. A. S.; Nascimento H. A.; Pereira D. K. S.; Teotonio E. E. S.; Brito H. F.; Felinto M. C. F.; 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, p. 601–608, 2013.
 24. Pereira D. K. S. Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos. Dissertação de mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, 2014.
 25. Gschneidner K. A. J.; Bunzli J-C. G.; Pecharsky K. V. Handbook on the physics and chemistry of rare earths, 37th ed. Elsevier, North-Holland, 2007.
 26. Wybourne B. G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.
 27. Parr R. G.; Pearson R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, v. 105, p. 7512–7516, 1983.
 28. Regulacio M. D.; Pablico M. H.; Vasquez J. A.; Myers P. N.; Gentry S.; Prushan M.; Stoll S. L. Luminescence of Ln(III) Dithiocarbamate Complexes (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). *Inorganic Chemistry*, v. 47, p. 1512–1523, 2008.
 29. Thompson L. C. Complexes. In: Gscheidner KA, Eyring L (eds) Handb. Phys. Chem. Rare Earths. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, p. 210–290, 1976.
 30. Malta O. L.; Carlos L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Química Nova*, v. 26, p. 889–895, 2003.
 31. Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, v. 127, p. 750–761, 1962.

32. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, p. 511–520, 1962.
33. Krupa J. C. Spectroscopic properties of tetravalent actinide ions in solids. *Inorganica Chimica Acta*, v. 139, p. 223–241, 1987.
34. Rajnak K.; Wybourne B. G. Configuration Interaction Effects in I^N Configurations. *Physical Review*, v. 132, p. 280–290, 1963.
35. Judd B. R. Three-Particle Operators for Equivalent Electrons. *Physical Review*, v. 141, p. 4–14, 1966.
36. Crosswhite H.; Crosswhite H. M.; Judd B. R. Magnetic Parameters for the Configuration f^3 . *Physical Review*, v. 174, p. 89–94, 1968.
37. Judd B. R.; Crosswhite H. M.; Crosswhite H. Intra-Atomic Magnetic Interaction for f Electrons. *Physical Review*, v. 169, p. 130–138, 1968.
38. Teotonio E. E. S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2004.
39. Gschneidner K. A. J.; Bunzli J.-C. G.; Pecharsky K. V. Lanthanide near-infrared Luminescence in molecular probes and devices. In: EYRING L (ed) *Handb. phys. Chem. rare earths*, 37th ed. Elsevier, North-Holland, p 218–457, 2007.
40. Li W.; Li J.; Li H.; Yan P.; Hou G.; Li G. NIR luminescence of 2-(2,2,2-trifluoroethyl)-1-indone (TFI) neodymium and ytterbium complexes. *Journal of Luminescence*, v. 146, p. 205–210, 2014.
41. Platt A. W. G. Lanthanide Phosphine Oxide Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 3, 2016.
42. Qian G.; Yang Z.; Wang M. Time-resolved spectroscopic study of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ chelate in situ synthesized in vinyltriethoxysilane-derived sol-gel-processed glass. *Journal of Luminescence*, v. 96, p. 211–218, 2002.
43. Júnior F. A. S. Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos. Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2011.
44. Ohwada K. Infra-red spectra of thenoytrifluoroacetone (HTTA) and its complexes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 29, p. 833–836,

1967.

45. Teotonio E. E. S.; Fett G. M.; Brito H. F.; Faustino W. M.; de Sá G. F.; Felinto M. C. F. C.; Santos R. H. A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *Journal of Luminescence* v. 128, p. 190–198, 2008.
46. 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*, p. 3019–3027, 2015.
47. Goodgame D. M. L.; Cotton F. A. Phosphine Oxide Complexes. Part IV. Tetrahedral, Planar, and Binuclear Complexes of Copper(II) with Phosphine Oxide, and Some Arsine Oxide Analogues. *Journal of the Chemical Society*, v. 3735, p. 2298–2305, 1960.
48. Vandegans J.; Duyckaerts G. Etude par spectrometrie infra-rouge des complexes des terres rares avec L'oxyde de tri-n-butylphosphine a l'etat solide. *Analytica Chimica Acta*, v. 66, p. 179–185, 1973.
49. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry, 6^o. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
50. Rodley G. A.; Goodgame D. M. L.; Cotton F. A. Infrared Spectra (100-200 cm⁻¹) of Some Transition-metal Complexes with Tertiary Arsine Oxides. *Journal Chemical Society*, p. 1499–1505, 1965.
51. Jensen K. A.; Nielses P. H. Infrared Spectra of Some Organic Compounds of Group VB Elements. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 17, p. 1875–1885, 1963.
52. Lever A. B. P.; Mantovani E.; Ramaswamy B. S. Infrared combination frequencies in coordination complexes containing nitrate groups in various coordination environments. A probe for the metal–nitrate interaction. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 49, p. 1957–1964, 1971.
53. Ahmed Z.; Aderne R. E.; Kai J.; Resende J. A. L. C.; Cremona M. Synthesis of a low-coordinate erbium(III) β -diketonate complex assembled by optoelectronically active 1,3-diphenyl-1,3-propanedione and triphenylphosphine

- oxide ligands. *Polyhedron*, v. 119, p. 412–419, 2016.
54. Sastri V. S.; Bünzli J-C.; Rao V. R.; Rayudu G. V. S.; Perumareddi J. R. *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complex*, 1^o. Elsevier B. V., Amsterdam, 2003.
 55. Sastri V. S.; Bünzli J-C. G.; Ramachandra Rao V.; Rayudu G. V. S.; Perumareddi J. R. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. Elsevier B. V., Amsterdam, The Northlands, 2003.
 56. Ahmed Z.; Iftikhar K. Sensitization of Visible and NIR Emitting Lanthanide(III) Ions in Noncentrosymmetric Complexes of Hexa *f*' uoroacetylacetonate and Unsubstituted Monodentate Pyrazole. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 117, p. 11183–11201, 2013.
 57. Sun L. N.; Yu J. B.; Zheng G. L.; Zhang H. J.; Meng Q. G.; Peng C. Y.; Fu L. S.; Liu F. Y.; Yu Y. N. Syntheses, structures and near-IR luminescent studies on ternary lanthanide (ErIII, HoIII, YbIII, NdIII) complexes containing 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-(2-thienyl)hexane-1,3-dione. *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 3962–3973, 2006.
 58. Sun L. N.; Zhang H. J.; Meng Q. G.; Liu F. Y.; Fu L. S.; Peng C. Y.; Yu J. B.; Zheng G. L.; Wang S. Bin. Near-infrared luminescent hybrid materials doped with lanthanide (Ln) complexes (Ln = Nd, Yb) and their possible laser application. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 6174–6182, 2005.
 59. Sun L.; Qiu Y.; Liu T.; Feng J.; Deng W.; Shi L. Visible-near-infrared luminescent lanthanide ternary complexes based on beta-diketone using visible-light excitation. *Luminescence*, v. 30, p. 1071–1076, 2015.
 60. Pushkarev A. P.; Yablonskiy A. N.; Yunin P. A.; Burin M. E.; Andreev B. A.; Bochkarev M. N.; Features of spectral properties of Sm³⁺ complexes with dithia- and diselenophosphinate ligands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 163, p. 134–139, 2016.
 61. Sun L.; Zhang Y.; Yu J.; Peng C.; Zhang H. Ternary lanthanide (Er³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺) complex-functionalized mesoporous SBA-15 materials that emit in the near-infrared range. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 199, p. 57–63, 2008.
 62. Teotonio E. E. S.; Fett G. M.; Brito H. F.; Faustino W. M.; de Sá G. F.; Felinto M. C. F. C.; Santos R. H. A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *Journal of Luminescence*,

- v. 128, p. 190–198, 2008.
63. de Sá G. F.; Malta O. L.; de Mello Donegá C.; Simas A. M.; Longo R. L.; da Silva Jr. E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, p. 165–195, 2000.
 64. Carnall W. T.; Crosswithe H. Energy Level Structure and transition probabilities of the Trivalent Lanthanide in LaF₃. Argonne National Lab., Argonne Illinois, 1977.
 65. Sá Ferreira R. A.; Nobre S. S.; Granadeiro C. M.; Nogueira H. I. S.; Carlos L. D.; Malta O. L. A theoretical interpretation of the abnormal ⁵D₀→⁷F₄ intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆]·14H₂O polyoxometalate. *Journal of Luminescence*, v. 121, p. 561–567, 2006.
 66. Ahmed Z, Dar W. A.; Iftikhar K. Synthesis and luminescence study of a highly volatile Sm(III) complex. *Inorganica Chimica Acta*, v. 392, p. 446–453, 2012.
 67. Ahmed Z.; Iftikhar K.; Variant coordination sphere, for efficient photo- and electroluminescence of 0.4-1.8 μm, of lanthanide(III) complexes containing a β-diketone ligand with low vibrational frequency C-F bonds and a flexible 2,2'-bipyridine ligand. *Polyhedron*, v. 85, p. 570–592, 2015.

Apêndice

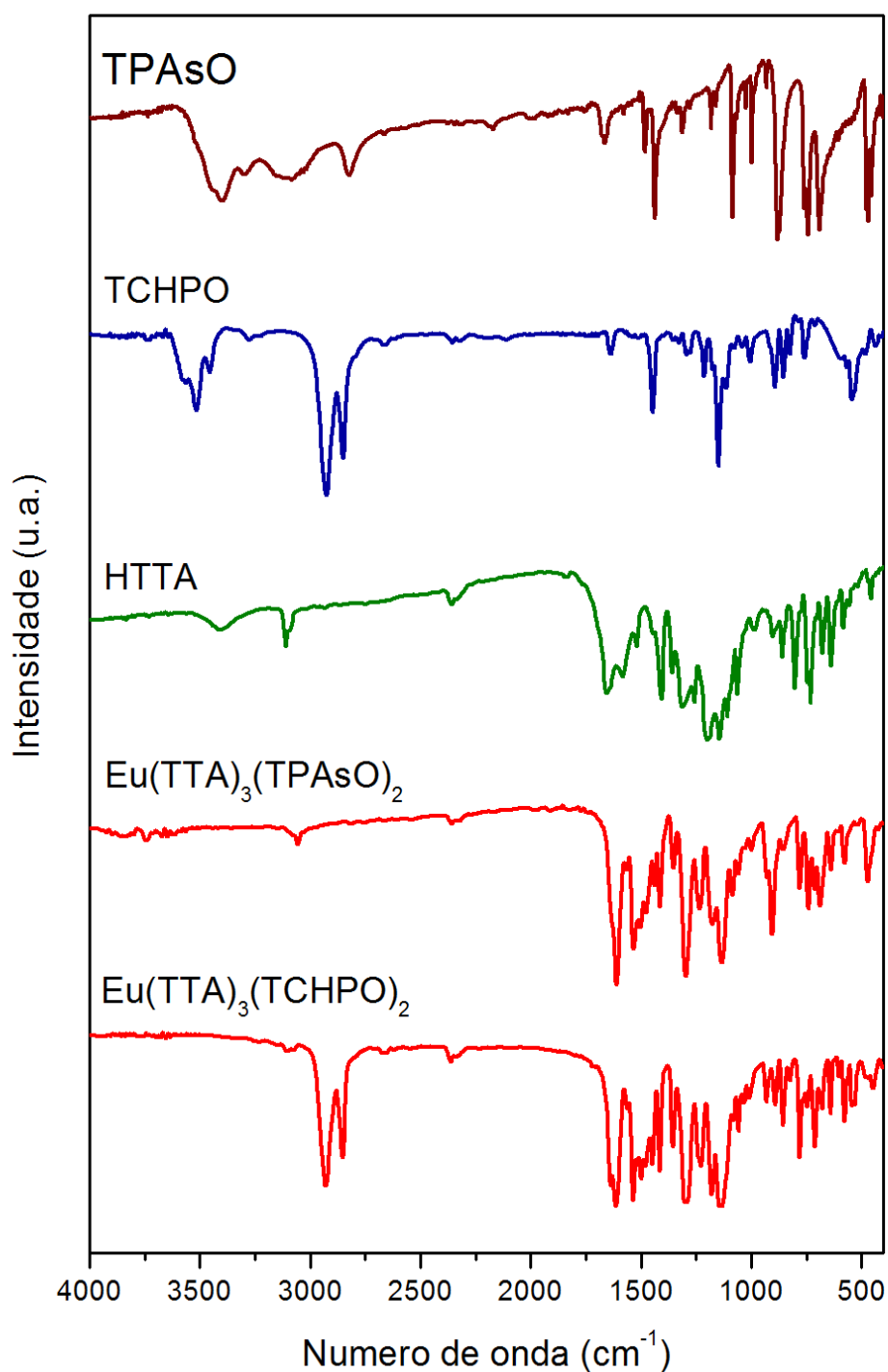


Figura A.1 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}_2$, em que $\text{L} = \text{TPAsO}$ ou TCHPO .

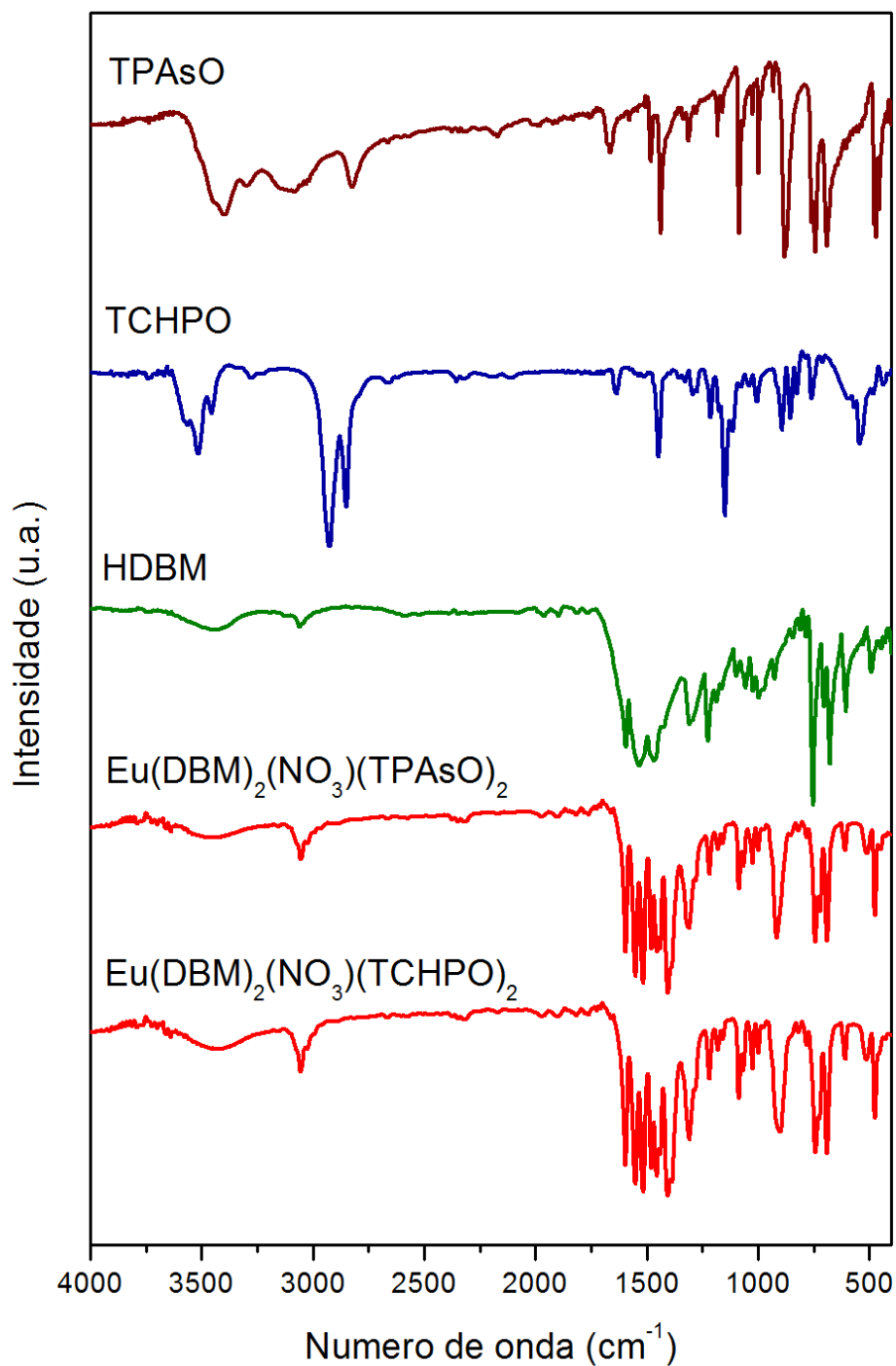


Figura A.2 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$, em que $\text{L} = \text{TPAsO}$ ou TCHPO .

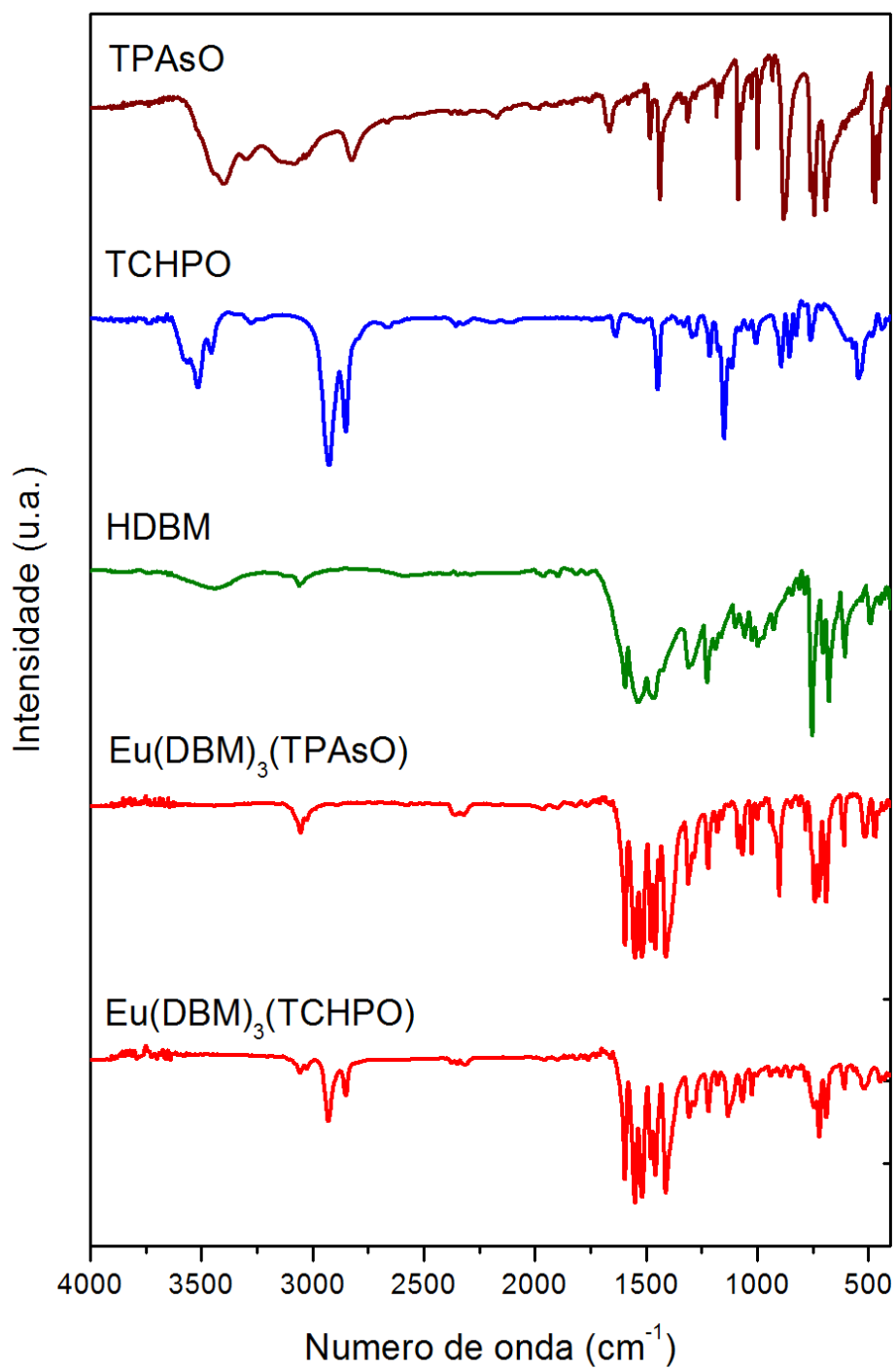


Figura A.3 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L}$, em que $\text{L} = \text{TPAsO}$ ou TCHPO .

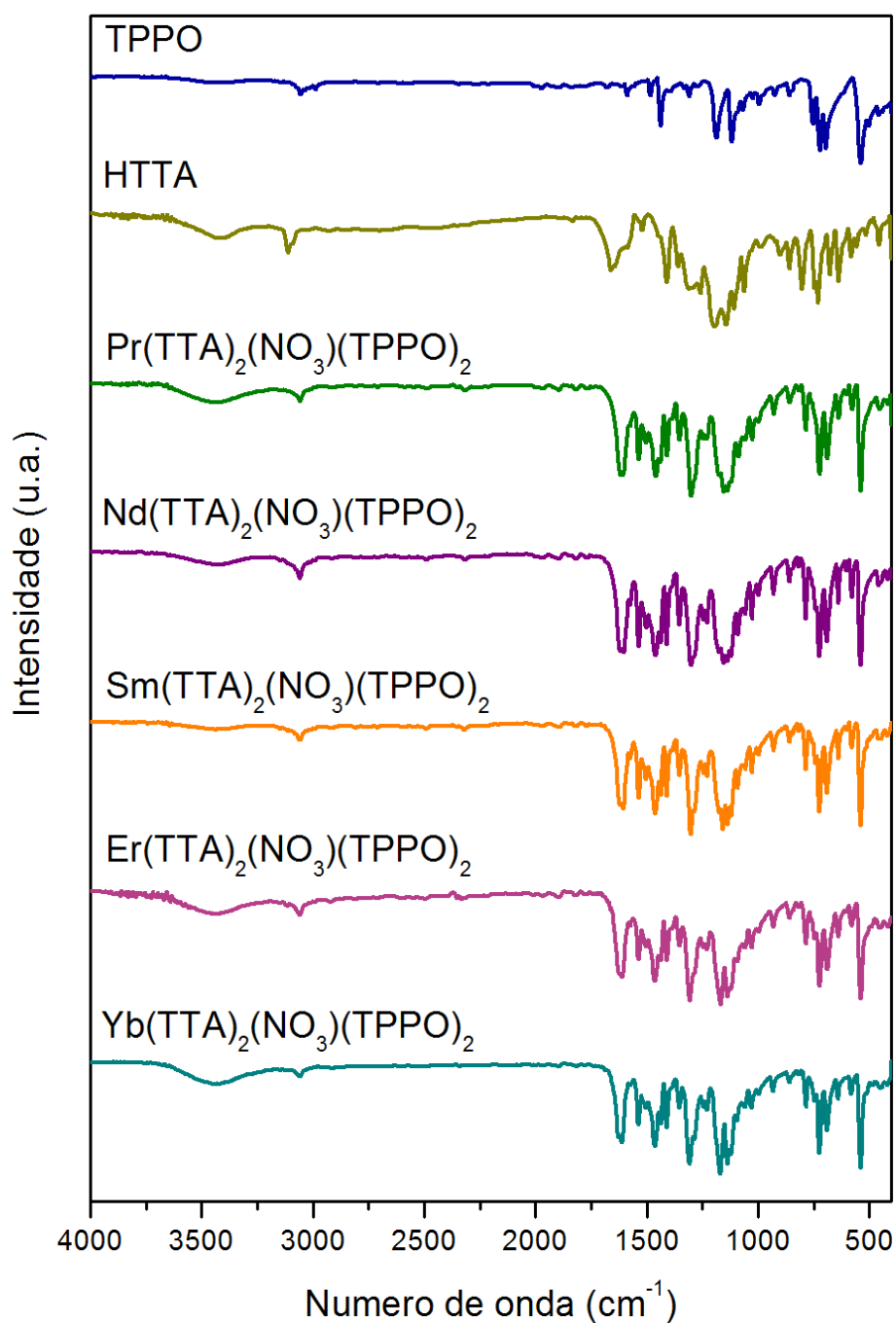


Figura A.4 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} .

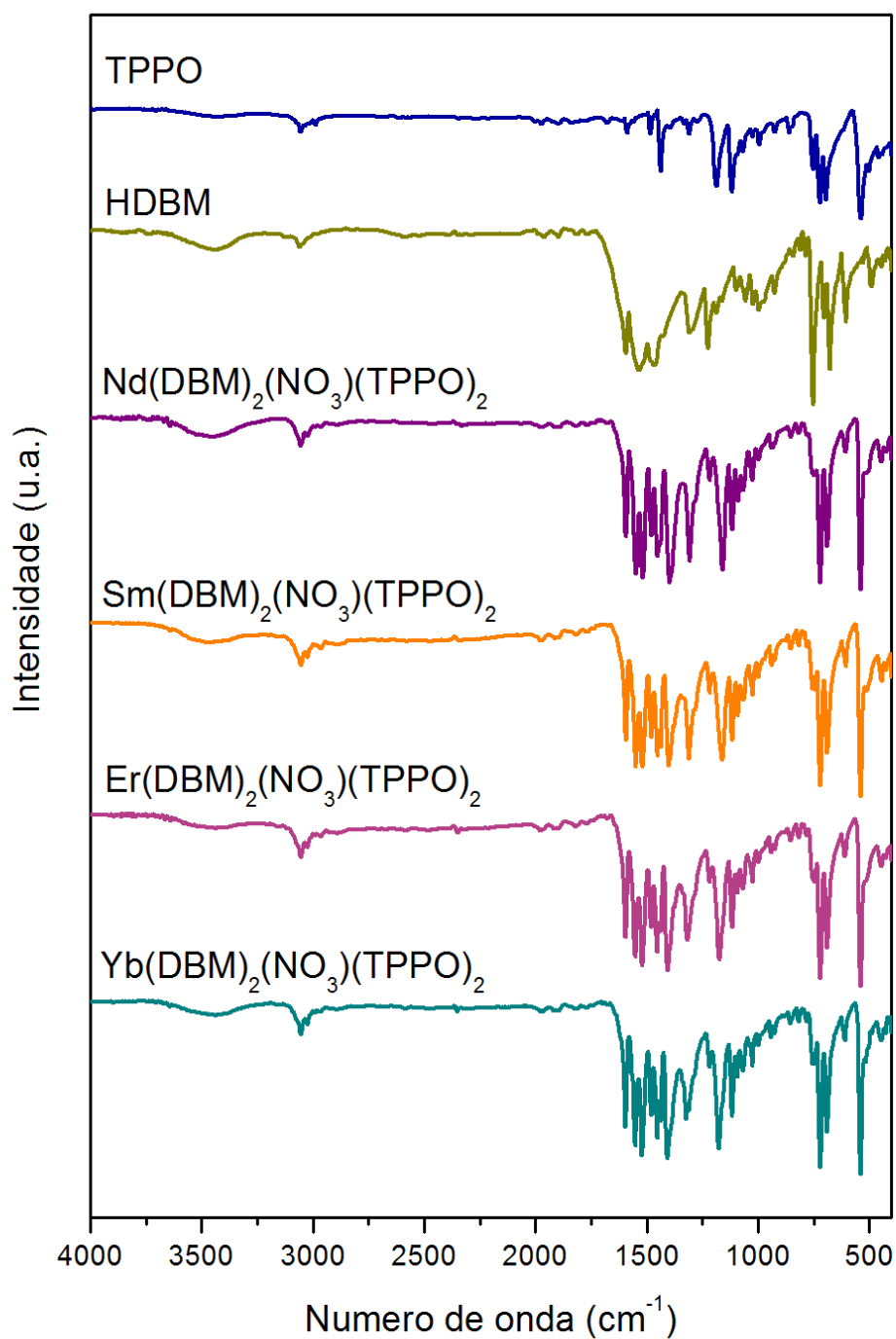


Figura A.5 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} .

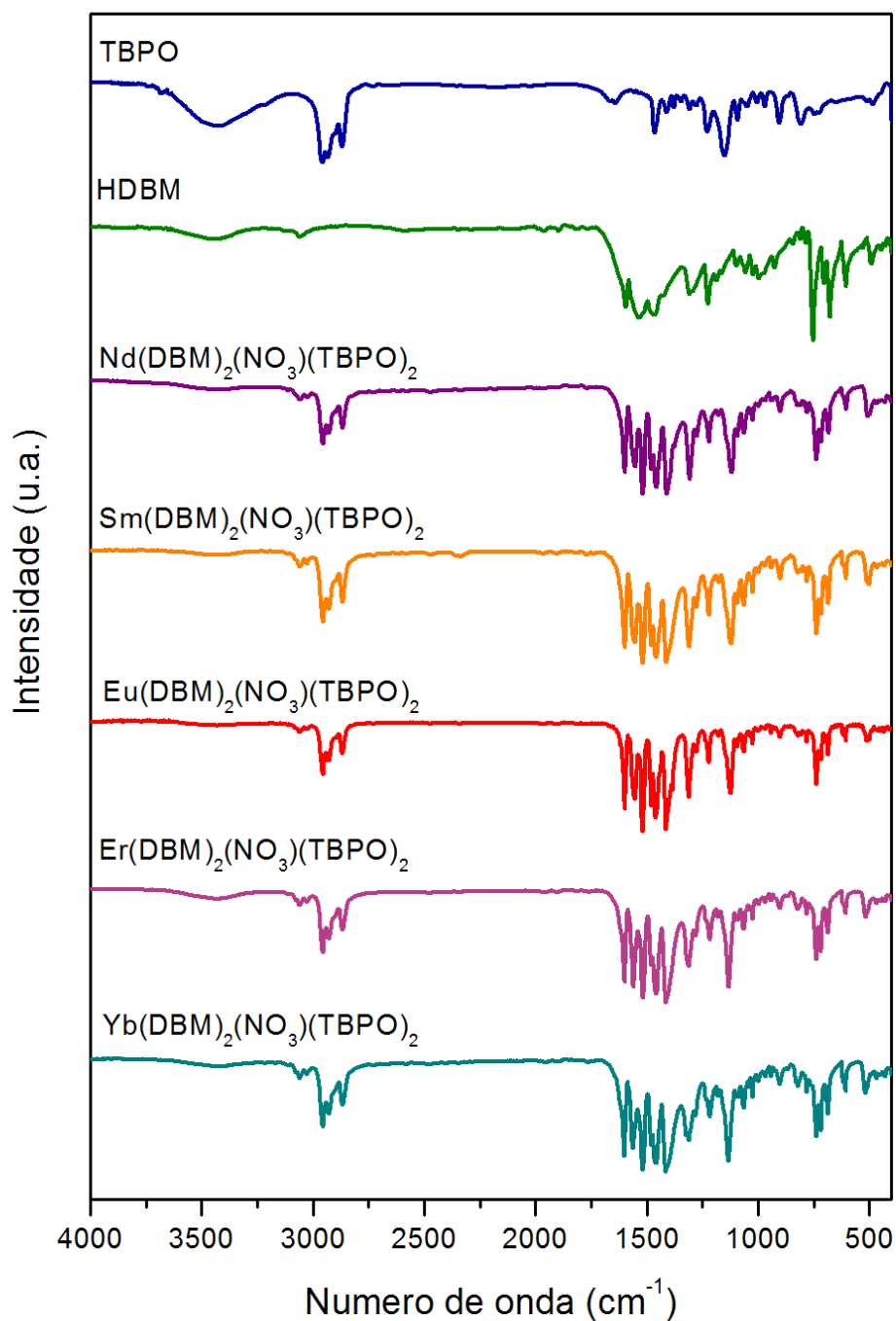


Figura A.6 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} .

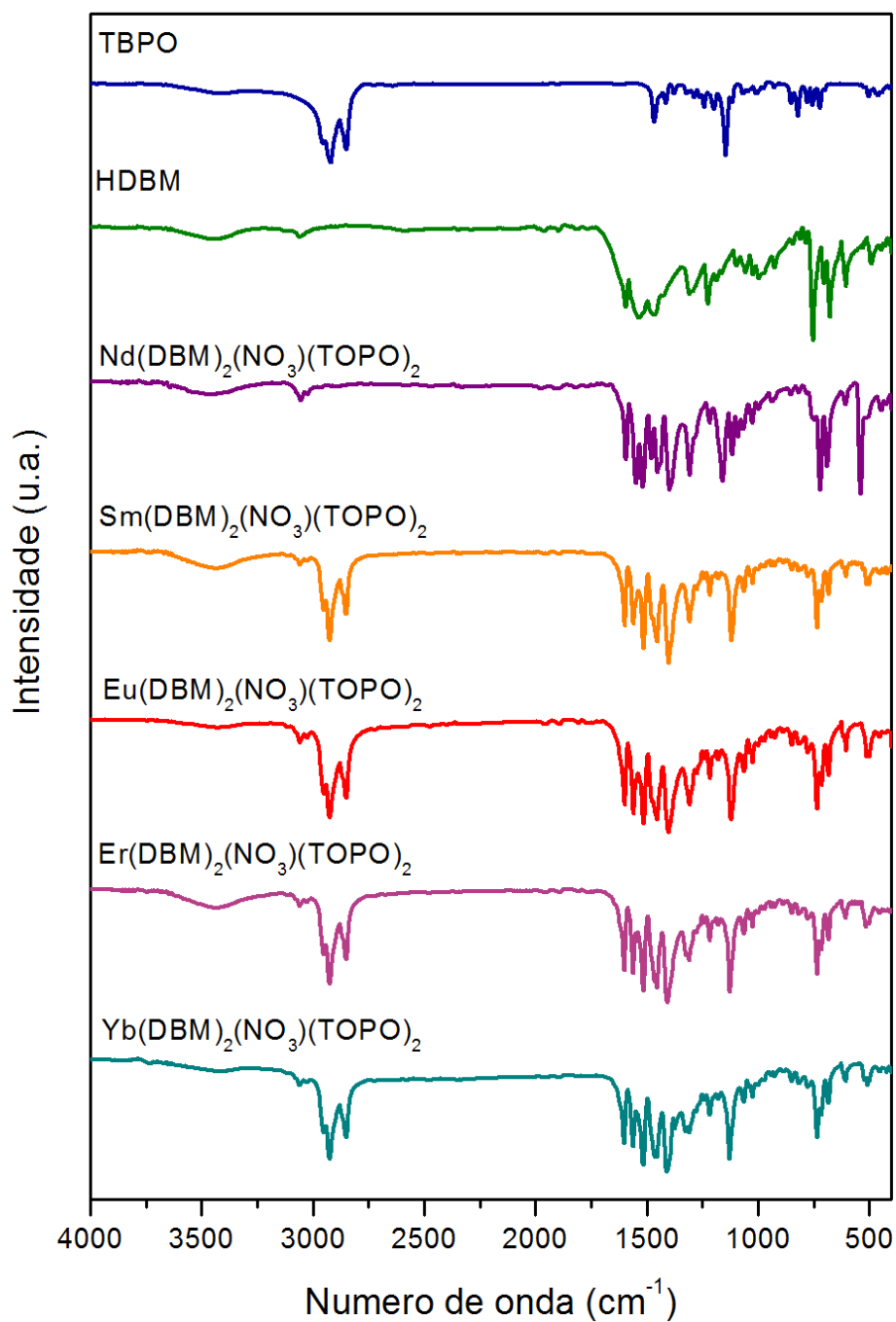


Figura A.7 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} .

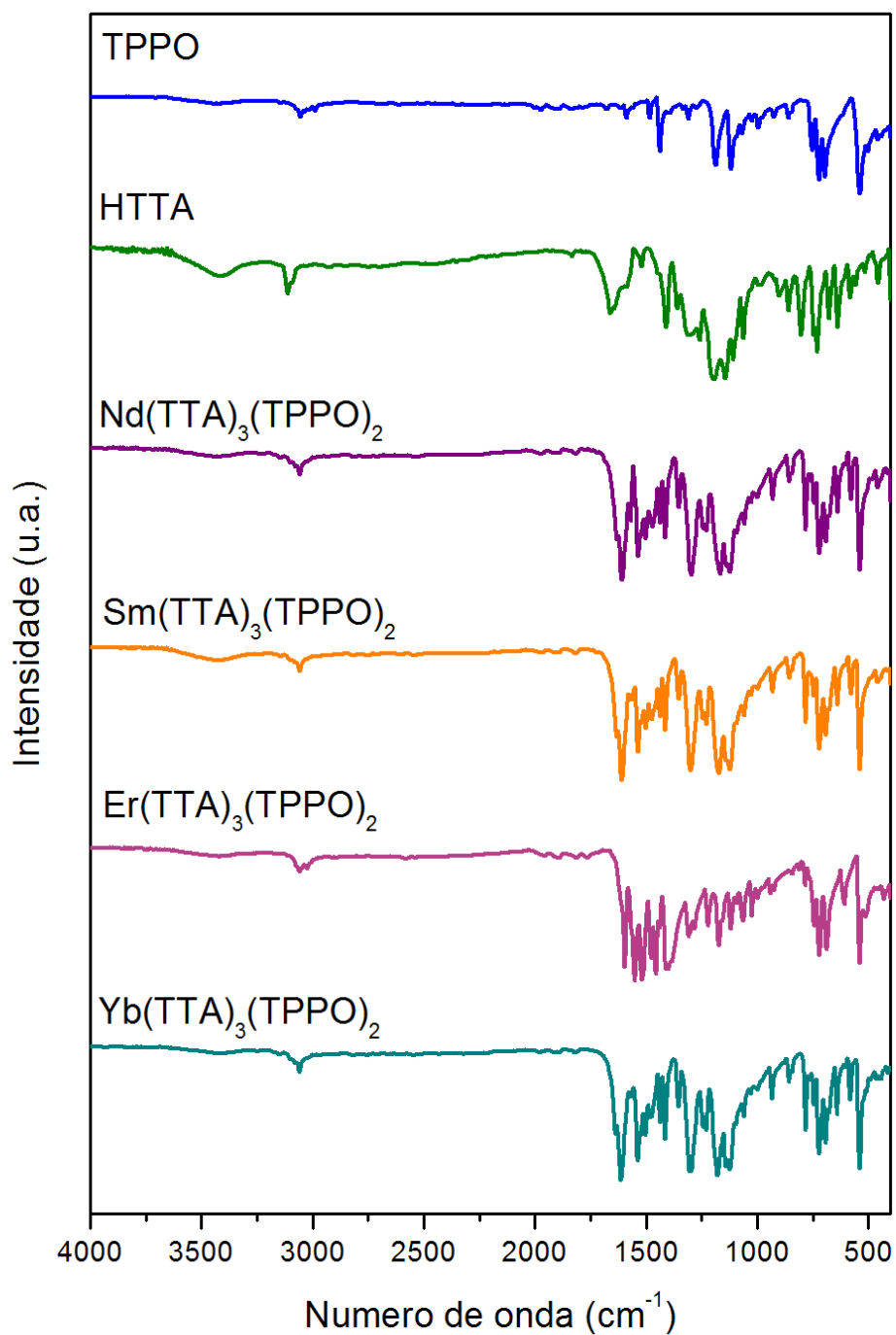


Figura A.8 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} .

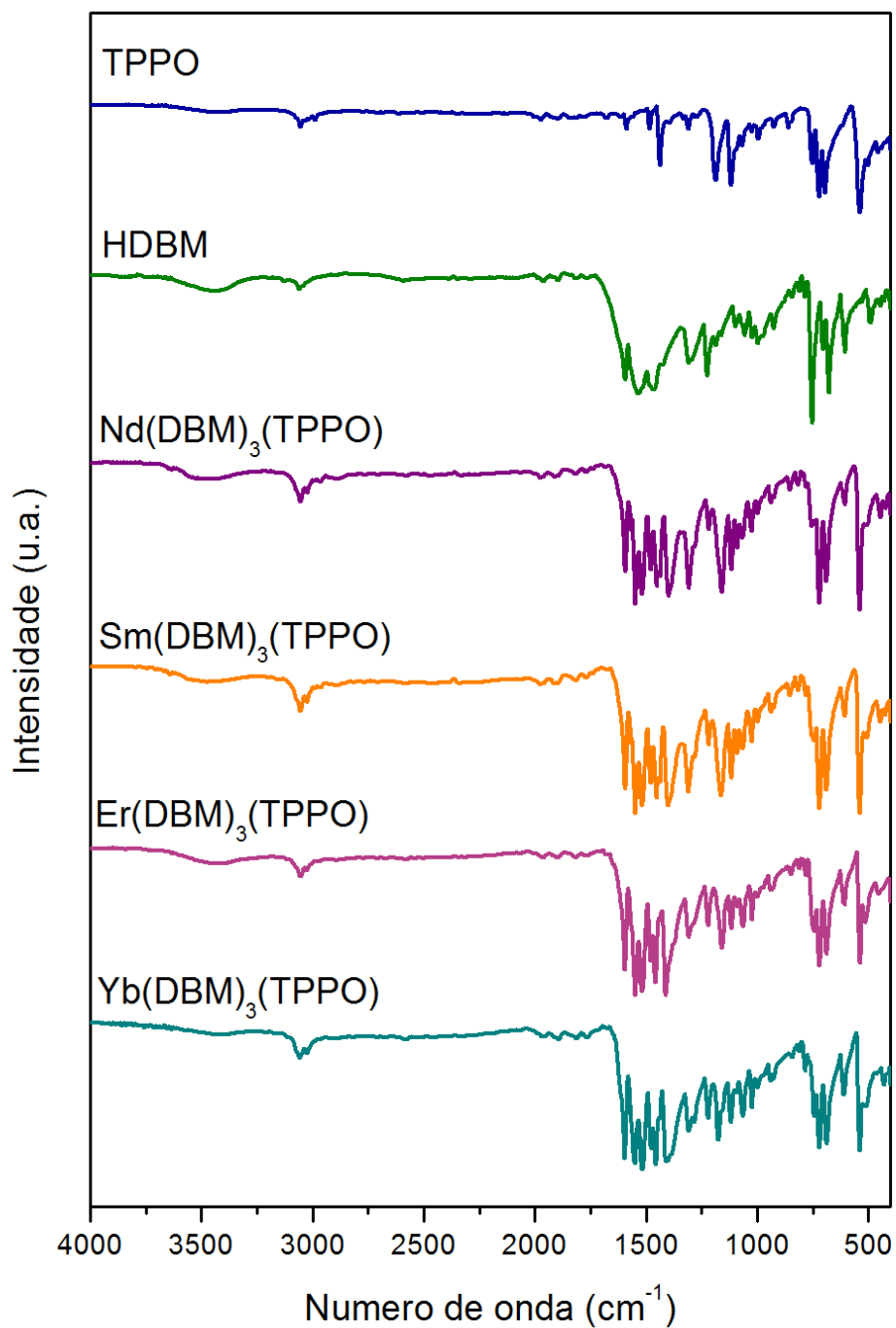


Figura A.9 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ou Yb^{3+} .

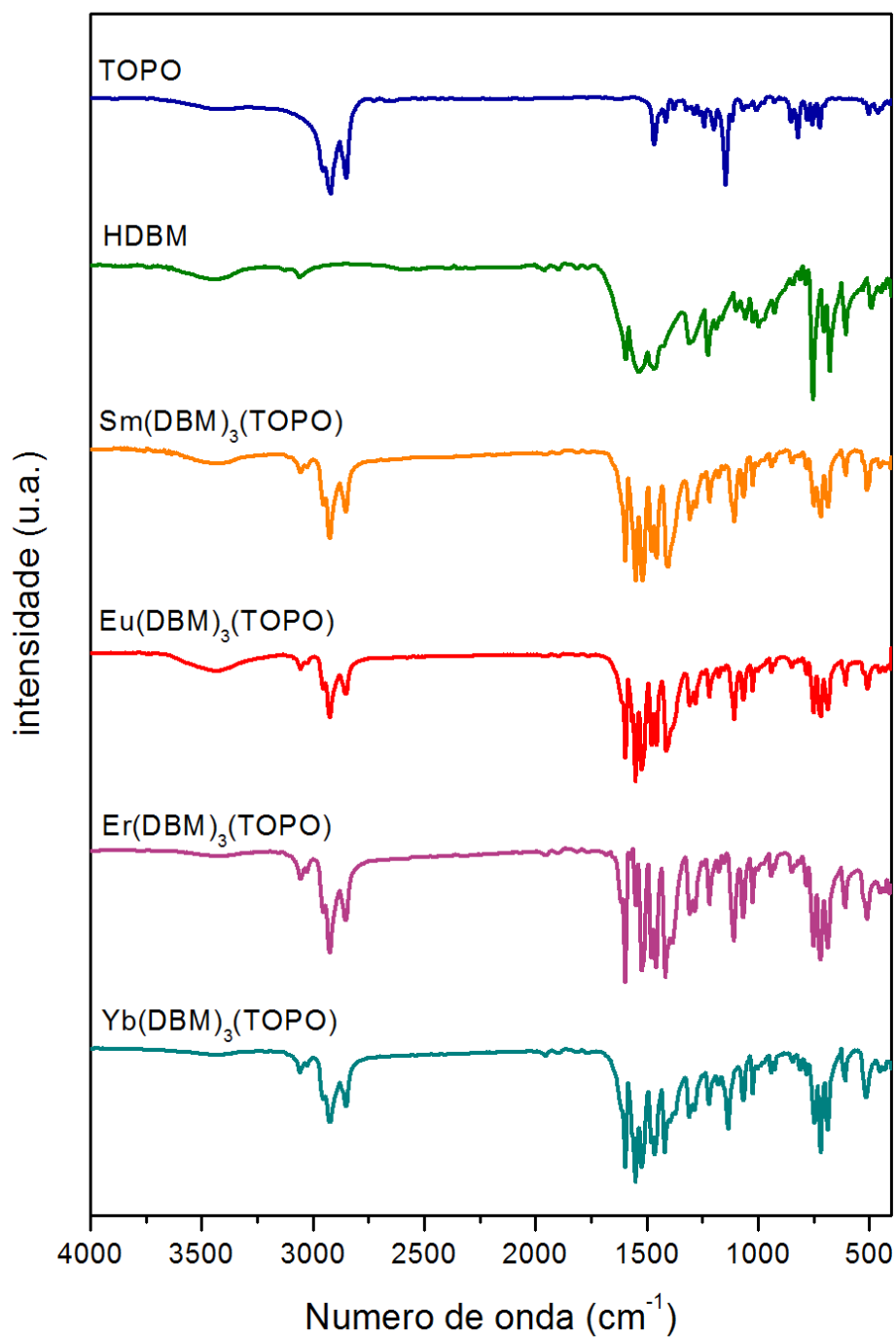


Figura A.10 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{TOPO})$, em que $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ e Er^{3+} ou Yb^{3+} .

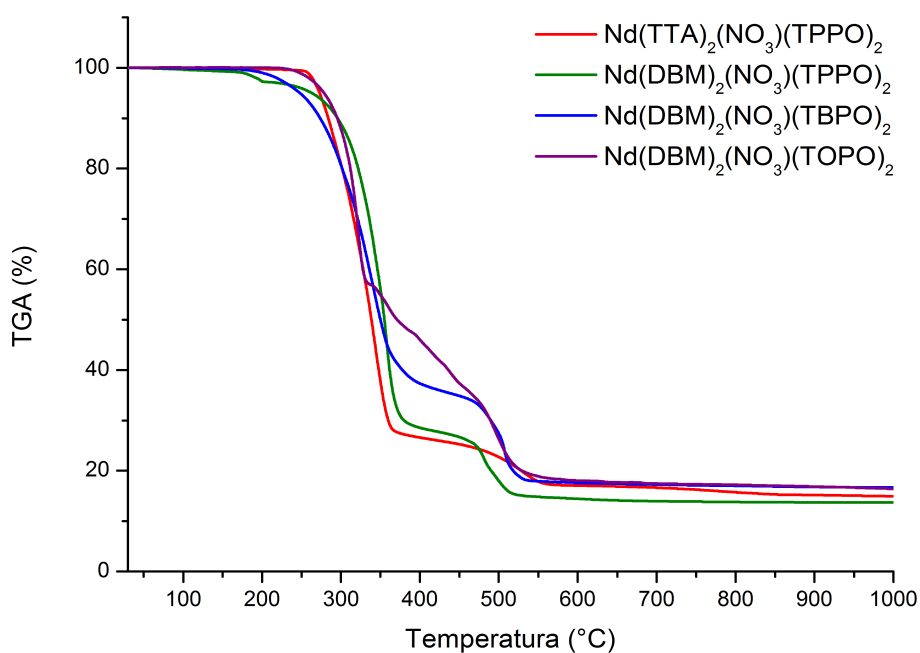
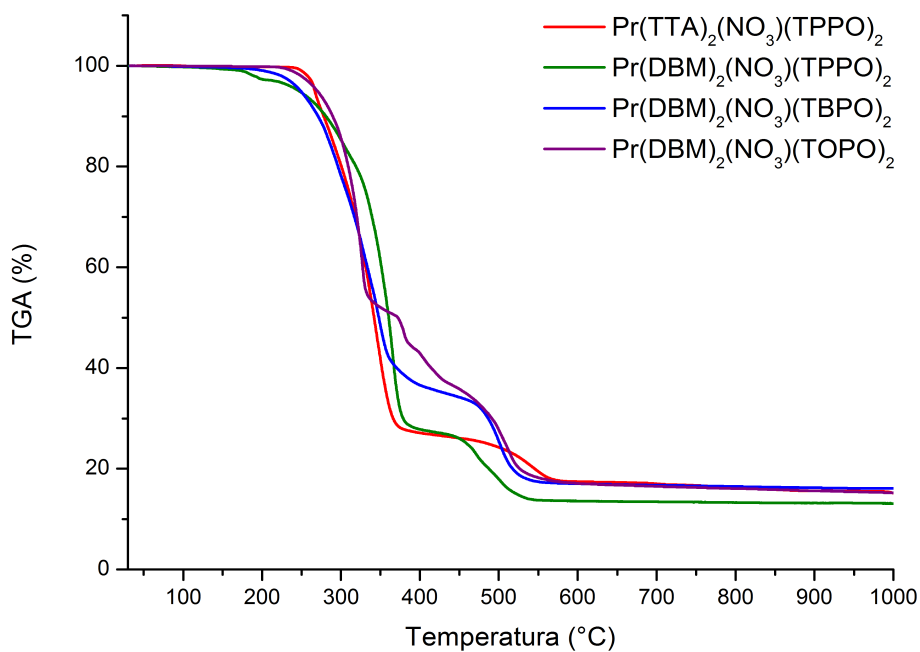


Figura A.11 Curvas TG dos complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}$ e Nd^{3+}), no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético.

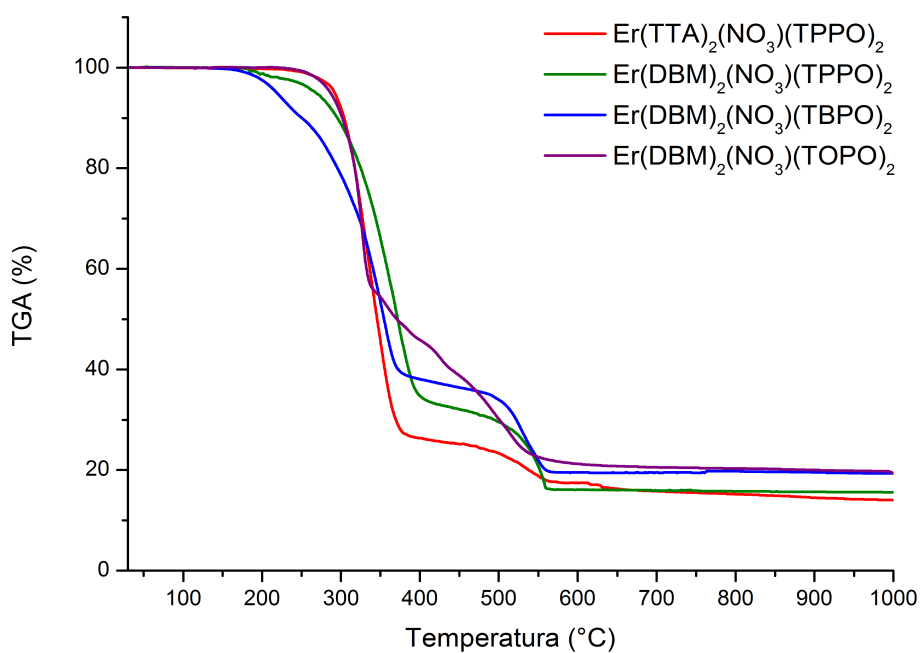
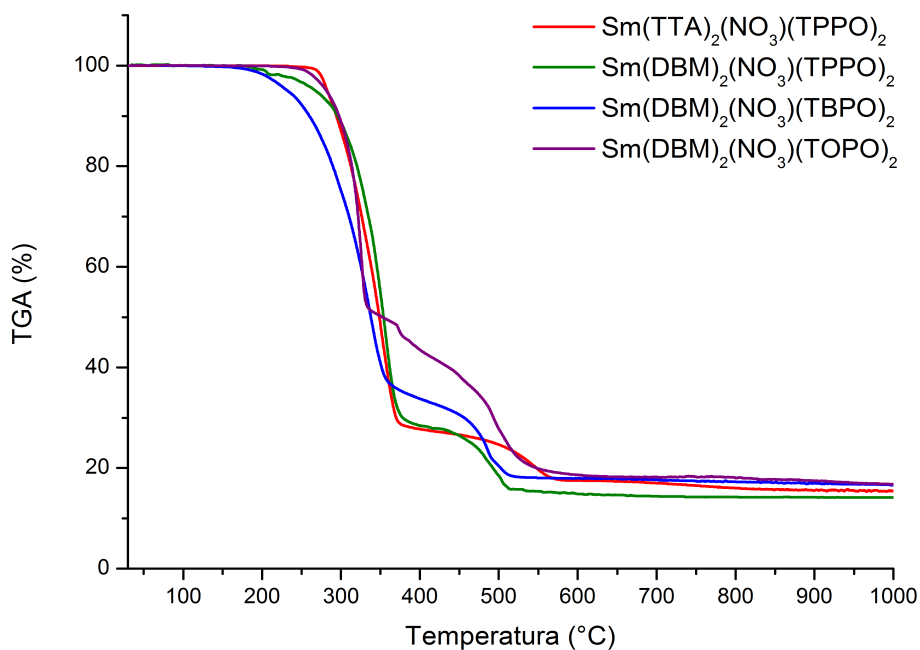


Figura A.12 Curvas TG dos complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$ e Er^{3+}), no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético.

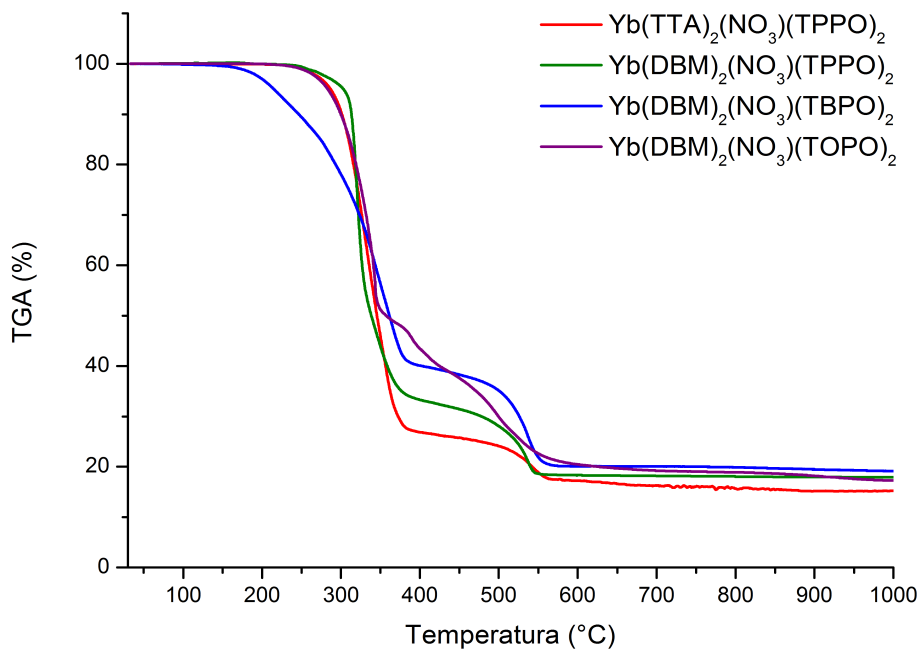


Figura A.13 Curvas TG dos complexos $\text{Yb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$, $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ e $\text{Yb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TOPO})_2$, no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético.

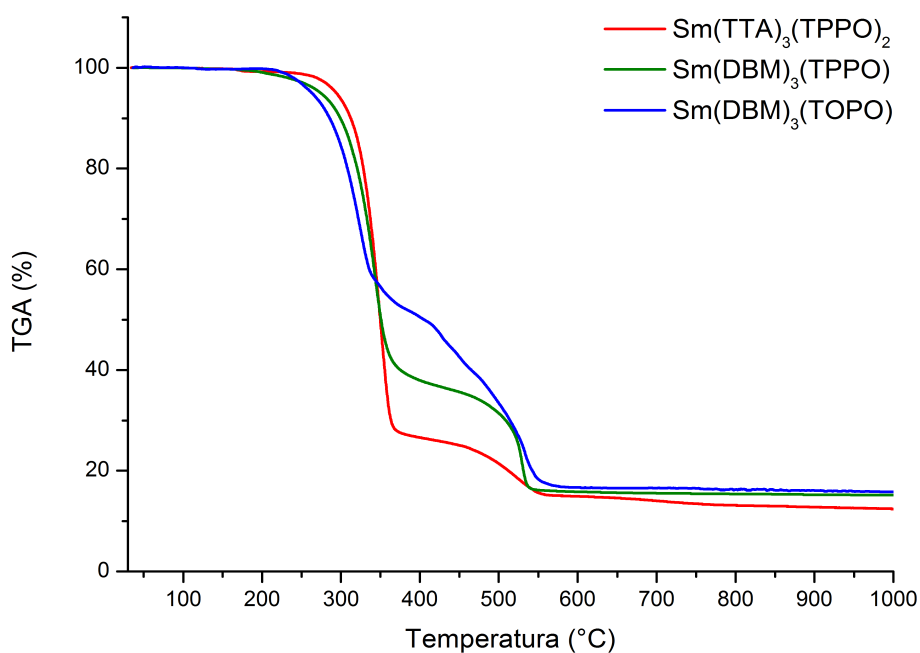
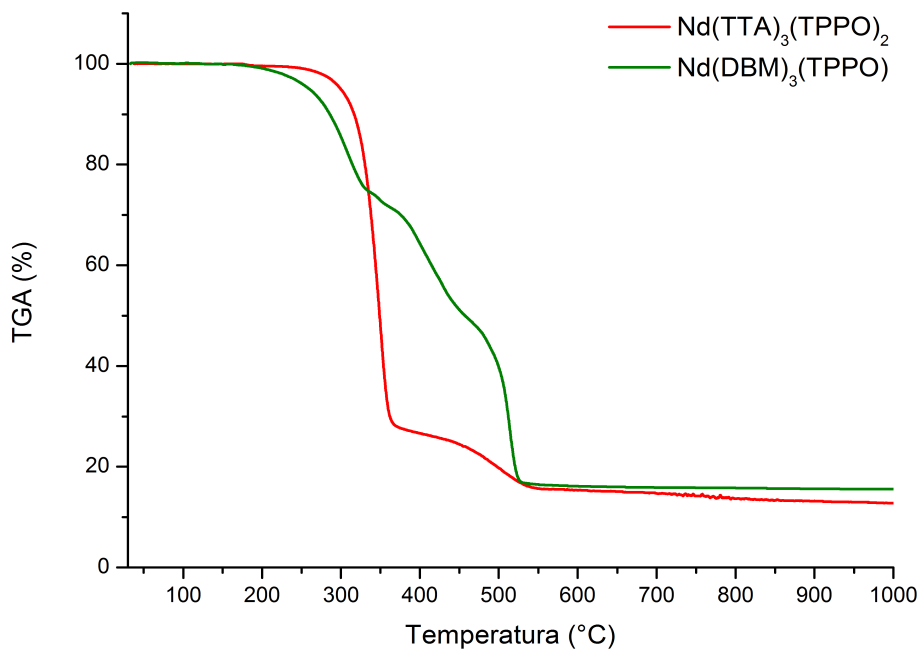


Figura A.14 Curvas TG dos complexos Nd(TTA)₂(TPPO)₂, Nd(DBM)₃(TPPO) e Sm(TTA)₂(TPPO)₂ e Sm(DBM)₃(TOPO) no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético.

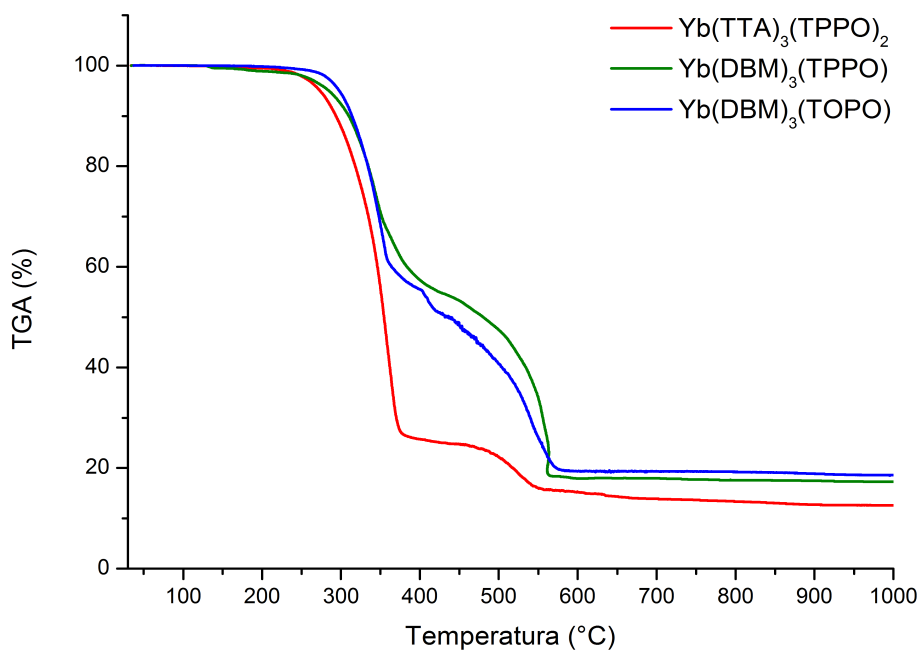
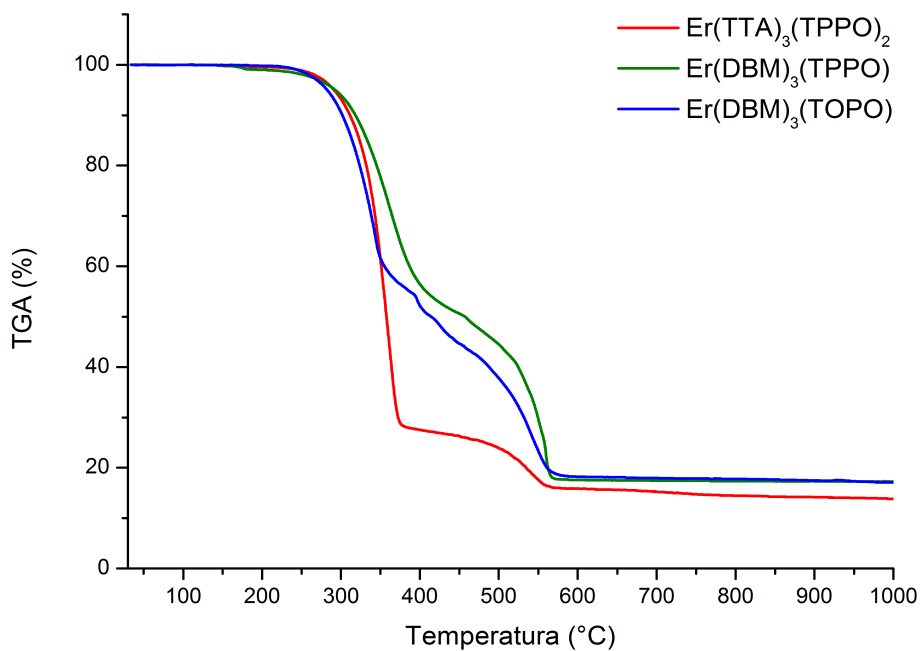


Figura A.15 Curvas TG dos complexos Er(TTA)₂(TPPO)₂, Er(DBM)₃(TPPO) e Er(DBM)₃(TOPO), Yb(TTA)₃(TPPO)₂, Yb(DBM)₃(TPPO) e Yb(DBM)₃(TOPO), no intervalo de 30 a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético.

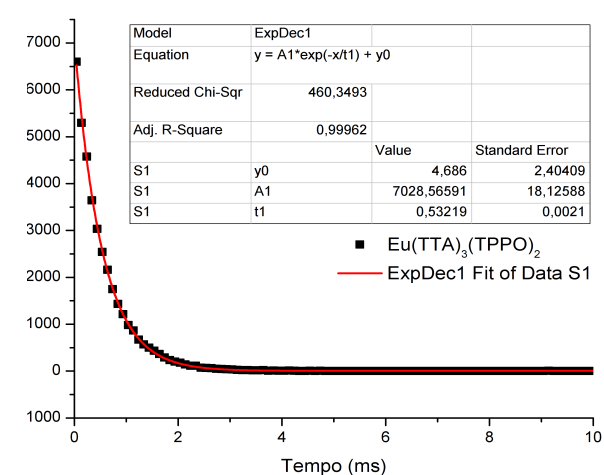
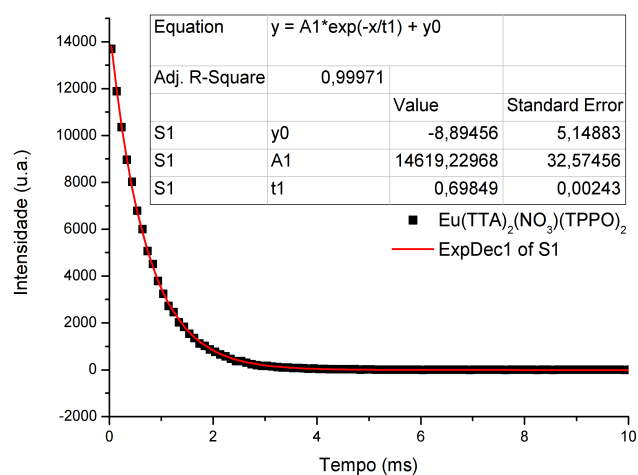
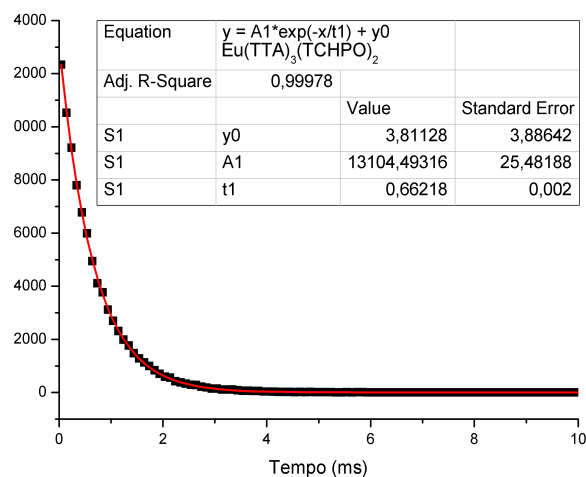
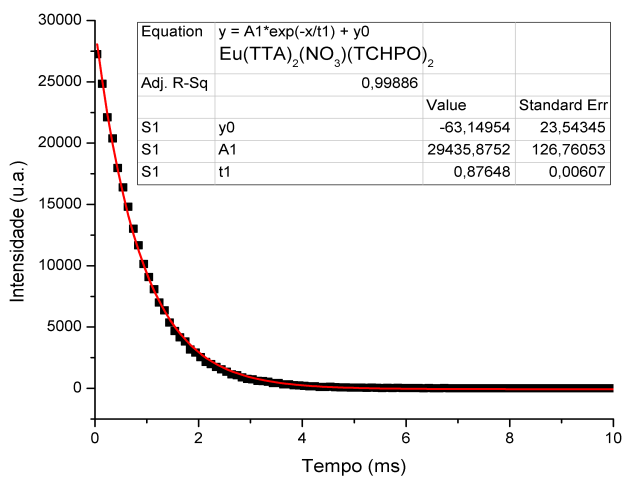
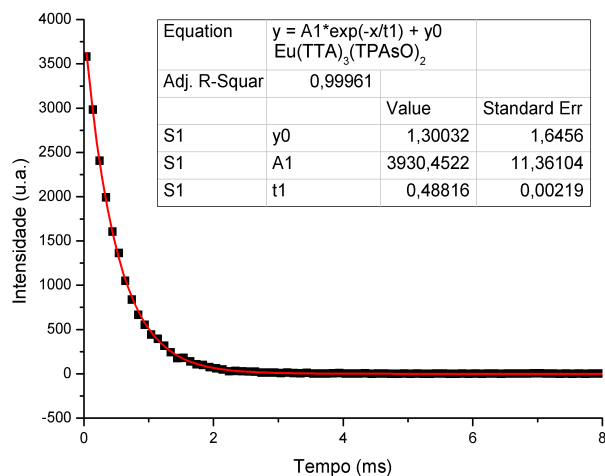
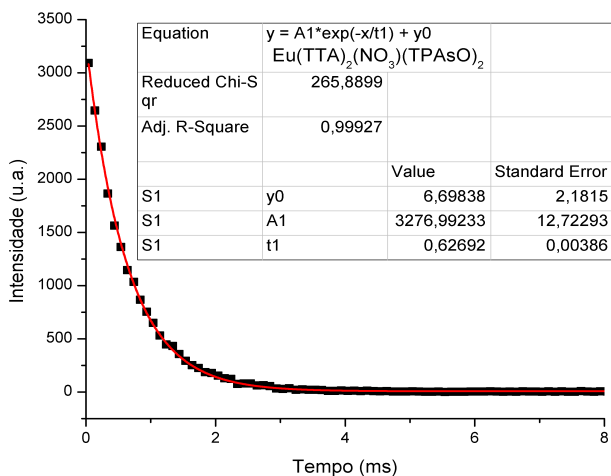


Figura A.16 Curvas de decaimento de luminescência para os compostos de Eu^{3+} com emissão em 612 nm.

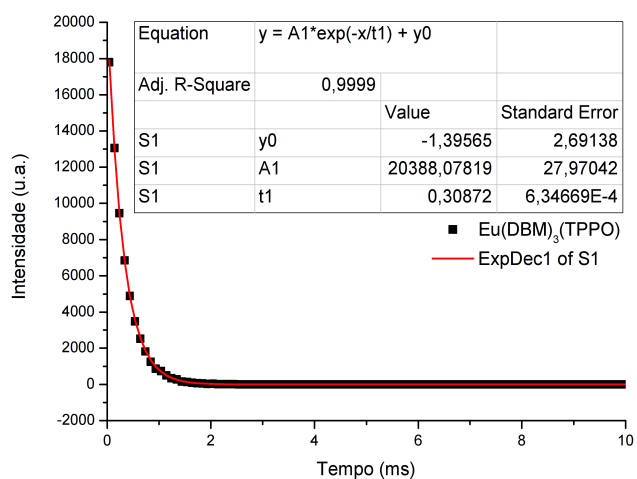
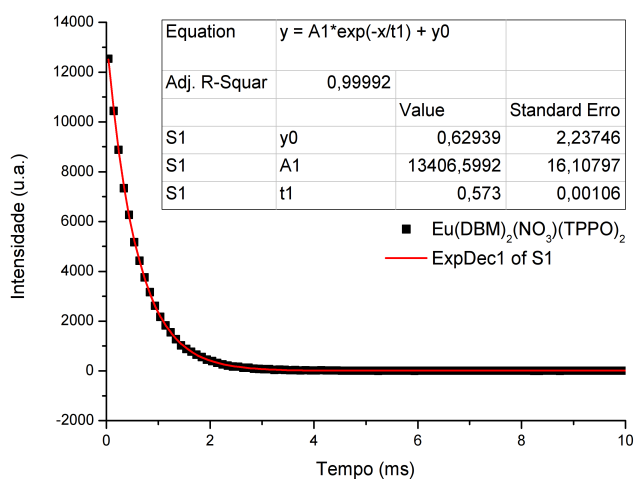
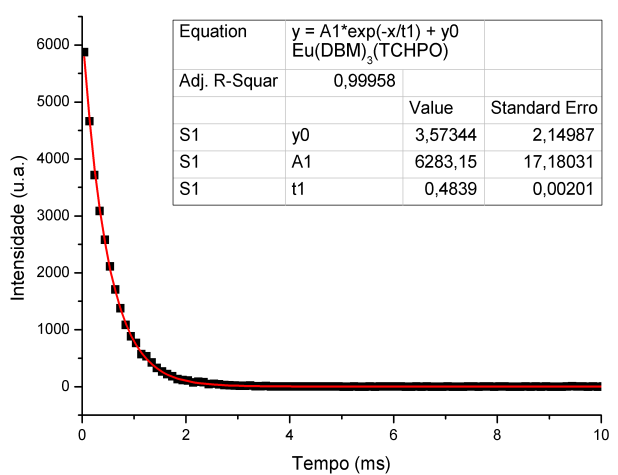
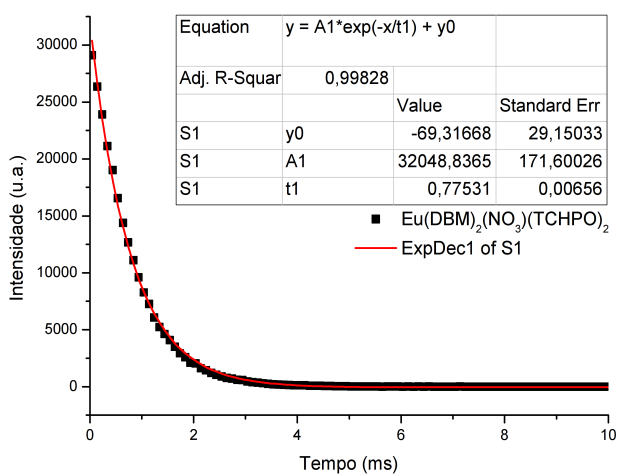
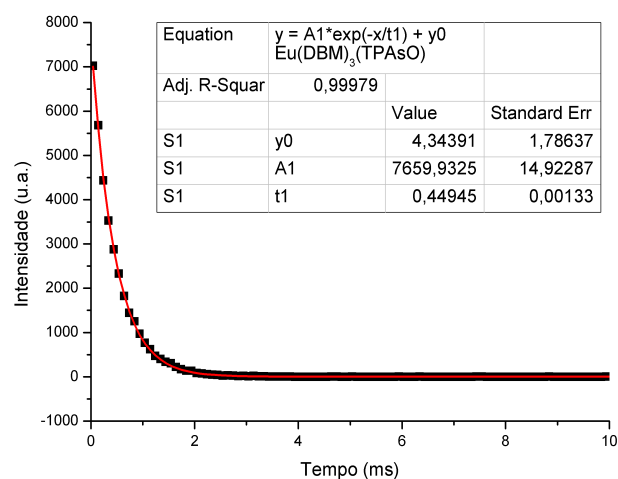
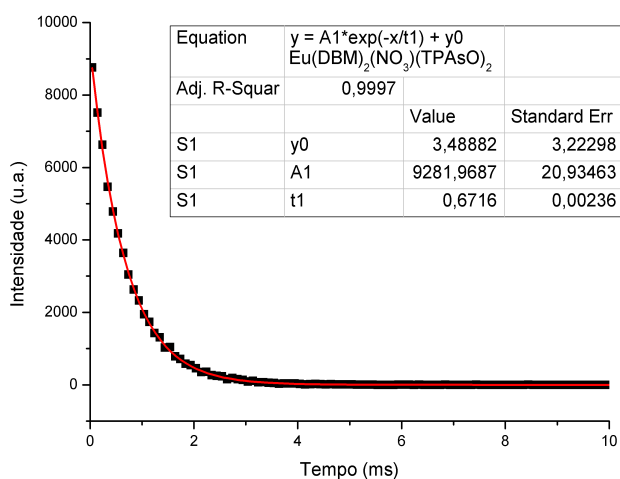


Figura A.17 Curvas de decaimento de luminescência para os compostos de Eu³⁺ com emissão em 612 nm.

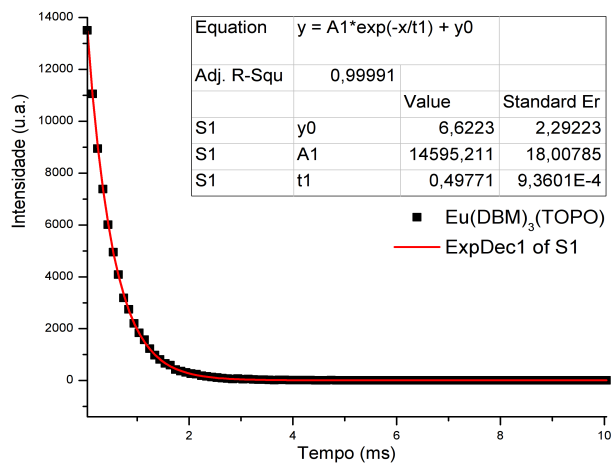
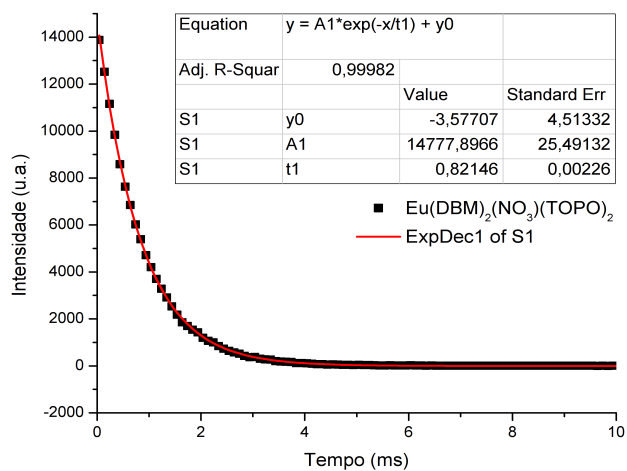


Figura A.18 Curvas de decaimento de luminescência para os compostos de Eu³⁺ com emissão em 612 nm.