

Universidade Federal de Juiz De Fora
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Eduarda Couto Queiroz

**Síntese e caracterização de complexos de Eu(III), Tb(III),
Sm(III) e Gd(III) com ligantes carboxilatos, betadicetonatos
e nitrogenados.**

Juiz de Fora

2019

Eduarda Couto Queiroz

**Síntese e caracterização de complexos de Eu(III), Tb(III),
Sm(III) e Gd(III) com ligantes carboxilatos, betadicetonatos
e nitrogenados.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
graduação em Química, da Universidade
Federal de Juiz de Fora como requisito para a
obtenção do grau de Mestre em Química. Área
de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Profa. Dra. Flávia Cavalieri Machado

Juiz de Fora

2019

Dedico esse trabalho aos meus pais, César e Dagmar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me sustentado até aqui.

Aos meus pais, César e Dagmar, pelo apoio nos melhores e piores momentos, sem eles nada disso seria possível. E principalmente pelo amor e carinho que me foi dado.

Aos meus primos, Ana Carolina, Isabella e Thales, que me apoiaram nessa jornada.

Aos meus amigos de graduação e pós-graduação, Moyra, Bismark, William, Jefferson, Filipe, Gabriel, Tamires e Bel.

Aos colegas de laboratório Kamilla e Caio.

A toda minha família.

A minha orientadora, Profa. Dra. Flávia Cavalieri Machado pela confiança.

A Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e a Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP- Araraquara).

Aos órgãos de fomento, CAPES, FAPEMIG e CNPQ.

No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho realizou-se a síntese e caracterização de novos complexos de lantanídeos, com ligantes betadicetonatos, carboxilatos e nitrogenados neutro, com possível atuação como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DCMLs). Foram obtidos quatro séries de compostos: os íons Tb(III), Eu(III) e Gd(III), com os ligantes 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (TFB) e ácido tereftálico (TPA), sendo que nesta síntese formaram-se dois complexos de Tb(III) e Gd(III) diferentes. Para o Tb(III) a coordenação ocorreu com apenas um dos ligantes e o Gd(III) complexou-se com os dois ligantes e formou monocristal com o TFB; enquanto que o complexo de Eu(III) foi formado com os dois ligantes. A outra série de complexos, com os ligantes 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA) e o ácido tereftálico com o Tb(III), apresentou coordenação apenas do TPA com o Tb(III). A terceira série de compostos foi obtida pela síntese do Eu(III), Tb(III), Sm(III) e Gd(III) com o ácido 2-furóico (ACF) e a 4,4-dimetil-2,2-bipiridina (DBP), de fórmula molecular $[Ln_2C_{44}H_{36}O_{18}N_6]$. E a última série de compostos foi adquirida pela coordenação entre os ligantes ácido 3-tiofeno acético (TIO) e a 4,4-dimetil-2,2-bipiridina com os íons Tb(III), Eu(III) e Gd(III) de fórmula molecular $[Ln_2C_{60}H_{60}O_{12}N_4S_6]$. Esses complexos foram caracterizados por espectroscopias no infravermelho e Raman, análise elementar e difração de Raios X por monocristal ou policristal. As suas propriedades luminescentes e os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (para os complexos de Eu(III)), tempo de vida, taxa de decaimento radiativo e não radiativo e eficiência quântica foram obtidos pelas curvas de decaimento radiativos e pelos espectros de emissão e excitação dos complexos. O estado tripleto, T_1 , dos ligantes, foi obtido pelo espectro de fosforescência resolvido no tempo dos complexos de Gd(III). Além disso, verificou-se que os complexos de $[Eu_2C_{44}H_{36}O_{18}N_6]$ e $[Eu_2C_{60}H_{60}O_{12}N_4S_6]$ apresentam eficiência quântica de 54,52 e 45,42%, respectivamente, sugerindo assim que esses complexos possam atuar como dispositivos luminescentes.

Palavras-chave: Lantanídeo. Ligantes carboxilatos. Ligantes betadicetonatos. Fotoluminescência.

ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization of new lanthanide complexes with betadiconates, carboxylates and neutral nitrogenous ligands, that can possible act as Light Converter Molecular Devices (DCMLs), were performed. Four series of compounds were obtained: Tb(III), Eu(III) and Gd(III) ions with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione (TFB) and terephthalic acid (TPA). These syntheses generated two different types of complexes: for Tb(III) the coordination occurred with only one of the ligands and Gd(III) complexed with the two ligands and then formed a monocrystal with the TFB. Using the Eu(III) ion, it was observed the formation of a complex with the two ligands. The other series of Tb(III) complexes synthesized with the ligands 2-tenoyltrifluoroacetone (HTTA) and terephthalic acid (TPA), presented coordination only with TPA. The third series of compounds that were obtained using Eu(III), Tb(III), Sm(III) and Gd(III) with 2-furoic acid (ACF) and 4,4-dimethyl-2,2-bipyridine (DBP) have a molecular formula of $[\text{Ln}_2\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{O}_{18}\text{N}_6]$. The last series of compounds obtained by the coordination of 3-thiophene acetic acid (TIO) and 4,4-dimethyl-2,2-bipyridine with the ions Tb(III), Eu(III) and Gd(III) presented a molecular formula of $[\text{Ln}_2\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{S}_6]$. These complexes were characterized by infrared, Raman, elemental analysis and single crystal or powder X-ray diffraction. The luminescent properties of the complexes synthesized as the intensity parameters of Judd-Ofelt (for Eu(III) complexes), lifetime, radiative and non-radiative decay rate, and quantum efficiency were obtained by radiative decay curves and by the emission and excitation spectra of the complexes. The triplet state, T_1 , of the ligands was obtained by the time resolved phosphorescence spectrum of each Gd(III) complex. In addition, it was observed that the $[\text{Eu}_2\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{O}_{18}\text{N}_6]$ and the $[\text{Eu}_2\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{S}_6]$ complexes have a quantum efficiency of 54.52 and 45.42%, respectively, suggesting that these complexes can act as luminescent devices.

Keywords: Lanthanides. Carboxylate ligands. Betadiconates ligands. Photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição radial dos orbitais 4f, 5s e 5p.....	19
Figura 2: Níveis Starks correspondente a simetria Oh do Eu(III).	21
Figura 3: Diagrama de níveis de energia dos Ln(III).	23
Figura 4: Diagrama de energia simplificado do complexo orgânico de lantanídeo.	25
Figura 5: Rotas alternativas do relaxamento do estado excitado do Tb(III) através da excitação de vibrações do grupo (1) O-H e grupo (2) O-D.	26
Figura 6: Diagrama de energia simplificado do complexo orgânico de lantanídeo.	31
Figura 7: Estrutura dos ligantes β-dicetonatos, carboxilatos e nitrogenados.	32
Figura 8: Esquema 1- Síntese dos complexos de Ln(III) com TFB e TPA.....	34
Figura 9: Esquema 2- Síntese dos complexos de Ln(III) com ACF e DBP.	36
Figura 10: Esquema 3- Síntese dos complexos de Ln(III) com TIO e DBP.	37
Figura 11: Espectro na região do infravermelho do tereftalato de sódio (NaTPA).....	39
Figura 12: Espectro na região do infravermelho do TFB.....	40
Figura 13: Espectros na região do infravermelho dos complexos TbpH1, TbpH2 e TbpH3...40	
Figura 14: Espectros na região do infravermelho dos complexos TbTPA(5), TbTPA(6) e TbTPA(2).	41
Figura 15: Espectros na região do infravermelho dos complexos TbTPA(4), TbTPA e TbTFBM.....	41
Figura 16: Modos de coordenação entre o metal e o grupo carboxilato.....	42
Figura 17: Espectro na região do infravermelho do complexo EuTPA.	43
Figura 18: Espectro na região do infravermelho do GdTPA.....	44
Figura 19: Espectro na região do infravermelho do GdTFBM.	45
Figura 20: Espectro Raman do NaTPA.	46
Figura 21: Espectro Raman do TFB.	46
Figura 22: Espectro Raman dos complexos TbpH2, TbpH1 e TbpH3.....	47
Figura 23: Espectro Raman dos complexos TbTPA(5), TbTPA(6) e TbTPA(2).....	47
Figura 24: Espectro Raman dos complexos TbTPA (4), TbTPA e TbTFBM.....	48
Figura 25: Espectro Raman do complexo EuTPA.	49
Figura 26: Espectro Raman do complexo GdTPA.	50
Figura 27: Espectro Raman do complexo GdTFBM.....	50
Figura 28: Estrutura obtida por difração de Raios X por monocristal do complexo de fórmula molecular [Tb ₂ (TPA) ₃ (H ₂ O) ₄].	52

Figura 29: Estrutura do complexo TbTFBM. Legenda: Tb-verde, O -vermelho, C- cinza, F- amarelo e H-azul claro.....	53
Figura 30: Poliedro de coordenação formado pela unidade [TbO ₈]. Legenda: Tb- verde, O- vermelho.....	55
Figura 31: Estrutura do complexo GdTFBM. Legenda: Gd- azul claro, O- vermelho, C- cinza, F-amarelo.....	55
Figura 32: Poliedros de coordenação formado pela unidade [GdO ₈].....	57
Figura 33: Espectros de (a) Excitação e (b) Emissão do TbTFBM.....	57
Figura 34: Espectros de (a) Excitação e (b) Emissão do TbTPA.....	58
Figura 35: Espectro de (a) Excitação e (b) Emissão do EuTPA.....	59
Figura 36: Espectro de Emissão do EuTPA da banda ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ a 77K.....	60
Figura 37: Espectro de fosforescência no (a) estado estacionário e (b) resolvido no tempo (0,01 ms) do GdTPA a 298 K.....	61
Figura 38: Espectro de fosforescência no (a) estado estacionário e (b) resolvido no tempo (0,1ms) do GdTFBM a 298 K.....	62
Figura 39: Curva de decaimento radiativo (τ) do TbTPA a 298K.....	63
Figura 40: Curva de decaimento radiativo (τ) do TbTFBM a 298K.....	63
Figura 41: Curva de decaimento radiativo (τ) do EuTPA a 298K.....	64
Figura 42: Espectro na região do infravermelho do HTTA.....	65
Figura 43: Espectro na região do infravermelho dos complexos TbHTTA.....	65
Figura 44: Espectro Raman dos complexos TbHTTA.....	66
Figura 45: Espectro na região do infravermelho do NaACF.....	67
Figura 46: Espectro na região do infravermelho do DBP.....	68
Figura 47: Espectros na região do infravermelho dos complexos SmACF, EuACF e TbACF.....	68
Figura 48: Espectros na região do infravermelho dos complexos SmACF, EuACF e TbACF na região de 1800-500 cm ⁻¹	69
Figura 49: Espectros na região do infravermelho do complexo GdACF (a) na região 4000-500 cm ⁻¹ e (b) de 1800-500 cm ⁻¹	69
Figura 50: Espectro Raman do ligante NaACF.....	71
Figura 51: Espectro Raman do ligante DBP.....	71
Figura 52: Espectro Raman dos complexos TbACF, SmACF e EuACF.....	72
Figura 53: Espectro Raman do complexo GdACF.....	72

Figura 54: (a) unidade assimétrica e (b) estrutura do complexo SmACF. Legenda: Sm-amarelo, O-vermelho, C- cinza, N-azul e H-branco.....	74
Figura 55: (a) unidade assimétrica e (b) estrutura do complexo TbACF. Legenda: Tb-verde, O-vermelho, C- cinza, N-azul e H-branco.....	76
Figura 56: Espectro de (a) excitação e (b) emissão do TbACF a 298 K.	78
Figura 57: Espectro de emissão do TbACF a 77 K.	78
Figura 58: Espectro de (a) excitação e (b) emissão do EuACF a 298 K.	79
Figura 59: Espectro de emissão da banda 5D4→7F0 do complexo EuACF a 77K.....	79
Figura 60: Espectro de emissão do SmACF a 298 K.	81
Figura 61: Espectros de fosforescência no (a) estado estacionário e (b) resolvido no tempo (0,1 ms) a 298 K do GdACF.....	82
Figura 62: Curva de decaimento radiativo do complexo TbACF.	83
Figura 63: Curva de decaimento radiativo do complexo EuACF.	83
Figura 64: Curva de decaimento radiativo do complexo SmACF.....	84
Figura 65: Espectro na região do infravermelho do TIO.	85
Figura 66: Espectros na região do infravermelho dos complexos TbTIO, EuTIO e GdTIO. ..	85
Figura 67: Espectro Raman do NaTIO.	87
Figura 68: Espectro Raman do complexo TbTIO.	87
Figura 69: Espectro Raman do complexo EuTIO.	88
Figura 70: Espectro Raman do complexo GdTIO.	88
Figura 71: (a) unidade assimétrica e (b) estrutura do complexo TbTIO. Legenda: Tb-verde, O-vermelho, C- cinza, S-amarelo, N-azul e H-branco.	90
Figura 72: Poliedros de coordenação formado pela unidade [TbO ₇ N ₂]. Legenda: Tb- verde, N-azul, O-vermelho.	92
Figura 73: (a) unidade assimétrica e (b) estrutura do complexo EuTIO. Legenda: Eu- rosa, O-vermelho, C- cinza, S-amarelo, N-azul e H-branco.	92
Figura 74: Poliedros de coordenação formado pela unidade [EuO ₇ N ₂]......	94
Figura 75: (a) unidade assimétrica e (b) estrutura do complexo GdTIO. Legenda: Gd-verde, O-vermelho, C- cinza, S-amarelo, N-azul e H-branco.	94
Figura 76: Poliedros de coordenação formado pela unidade [GdO ₇ N ₂]. Legendas: Gd- amarelo, N- azul, O- vermelho e C=cinza.....	96
Figura 77: Espectro de (a) excitação e (b) emissão do TbTIO a 298K.	96
Figura 78: Espectro de emissão do TbTIO a 77K.	97
Figura 79: Espectro (a) excitação e (b) emissão do EuTIO a 298K.	97

Figura 80: Espectro de emissão da banda $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ do EuTIO a 77K.	98
Figura 81: Espectro de fosforecência do GdTIO (a) no estado estacionário e (b) resolvido no tempo (0,1 ms).....	99
Figura 82: Curva de decaimento do complexo TbTIO a 298K.	100
Figura 83: Curva de decaimento do complexo EuTIO a 298K.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Número de níveis Starks versus o número quântico J.	22
Tabela 2: Regras de seleção para as transições f-f intraconfiguracionais.	24
Tabela 3: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho do tereftalato de sódio e dos tereftalatos de Térbio(III).	43
Tabela 4: Resultado espectroscópico obtido na região do infravermelho do complexo EuTPA.	44
Tabela 5: Resultado espectroscópico obtido na região do infravermelho do complexo GdTFB.	45
Tabela 6: Análise elementar dos complexos de Ln(III) com TFB e TPA.	51
Tabela 7: Dados cristalográficos do complexo TbTFBM.	53
Tabela 8: Distâncias de ligação entre o Tb(III) e os oxigênios coordenados.	54
Tabela 9: Ângulos de ligação entre o Tb(III) e os oxigênios coordenados.	54
Tabela 10: Dados cristalográficos do complexo GdTFBM.	56
Tabela 11: Distâncias de ligação entre o Gd(III) e os oxigênios coordenados.	56
Tabela 12: Ângulos de ligação entre o Gd(III) e os oxigênios coordenados.	56
Tabela 13: Energia das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	60
Tabela 14: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho do tereftalato de sódio e dos complexos TbHTTA.	66
Tabela 15: Análise elementar do complexo TbHTTA.	67
Tabela 16: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho do NaACF e dos complexos de SmACF, EuACF e TbACF.	70
Tabela 17: Resultados espectroscópicos obtidos pela espectroscopia Raman dos ligantes e dos complexos de SmACF, EuACF, TbACF e GdACF.	73
Tabela 18: Valores calculado e experimentais da porcentagem de C, H e N nos complexos TbACF, EuACF, SmACF e GdACF.	73
Tabela 19: Dados cristalográficos do complexo SmACF.	75
Tabela 20: Distâncias de ligação entre o Sm(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.	75
Tabela 21: Ângulos de ligação ($^\circ$) entre o Sm(III) e os oxigênio e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.	75
Tabela 22: Dados cristalográficos do complexo TbACF.	76

Tabela 23: Distâncias de ligação entre o Tb(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.....	77
Tabela 24: Ângulos de ligação (°) entre o Tb(III) e os oxigênio e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.....	77
Tabela 25: Energia das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	80
Tabela 26: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho do NaTIO, DBPe dos complexos de TbTIO, EuTIO e GdTIO.	86
Tabela 27: Resultados espectroscópicos obtidos pela espectroscopia Raman dos ligantes e dos complexos de TbTIO, EuTIO e GdTIO.....	89
Tabela 28: Valores calculado e experimentais da porcentagem de C, N e H nos complexos TbTIO, EuTIO, GdTIO.	89
Tabela 29: Dados cristalográficos do complexo TbTIO.	91
Tabela 30: Distâncias de ligação entre o Tb(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.....	91
Tabela 31: Ângulo de Ligação entre o Tb(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.....	91
Tabela 32: Dados cristalográficos do complexo EuTIO.	93
Tabela 33: Distâncias de ligação entre o Eu(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.....	93
Tabela 34: Ângulo de Ligação entre o Eu(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.....	93
Tabela 35: Dados cristalográficos do complexo GdTIO.	95
Tabela 36: Distâncias de ligação entre o Gd(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.....	95
Tabela 37: Ângulo de Ligação entre o Gd(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.....	95
Tabela 38: Energia das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	99
Tabela 39: Parâmetros de intensidade experimentais de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), taxa de emissão radiativa e não radiativa (A_{rad} e A_{Nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e R_{Eu} para os complexos EuTPA, EuACF e EuTIO.....	101
Tabela 40: Energias das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	102

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Ln(III)	Íon lantanídeo trivalente
DMCL	Dispositivos moleculares conversores de luz
MLCT	Transferência de carga metal-ligante
LMCT	Transferência de carga ligante-metal
DE	Dipolo elétrico
DM	Dipolo magnético
QE	Quadrupolar elétrico
A_{rad}	Taxas de decaimento radiativo
A_{Nrad}	Taxas de decaimento não radiativo
A_{Total}	Taxas de decaimento total
Ω_{λ}	Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt
H	Eficiência quântica
$A_{0 \rightarrow J}$	Coefficiente de emissão espontânea de Einstein
τ	Tempo de vida
I	Intensidade de emissão
t	Tempo
k_1	Constante de velocidade do processo de decaimento de energia
λ	Comprimento de onda
ΔE	Varição de energia
ω	Frequência angular da transição
χ	Fator de Lorentz
S_0	Estado singleto fundamental
S_1	Estado singleto excitado
T_1	Estado tripleto excitado
TFB	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona
TPA	Ácido tereftálico
HTTA	2-tenoiltrifluoroacetona
ACF	Ácido 2-furóico
TIO	Ácido 3-tiofeno acético
DBP	4,4-dimetil-2,2-bipiridina
DMF	N,N dimetilformamida
e	Carga do elétron

c	Velocidade da luz
\hbar	Constante de Planck reduzida
n	Índice de refração do meio
USP	Universidade de São Paulo
UNESP	Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 LANTANÍDEOS	19
1.2 LUMINESCÊNCIA.....	20
1.3 EFEITO ANTENA	24
1.4 PARÂMETROS DE INTENSIDADE EXPERIMENTAL PARA OS COMPLEXOS DE Eu(III).....	27
1.5 TEMPO DE VIDA DE DECAIMENTO.....	29
1.6 β -DICETONAS	29
1.7 CARBOXILATOS.....	30
2. OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVOS GERAIS:.....	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	33
3. METODOLOGIA.....	34
3.1 REAGENTES	34
3.2 SÍNTESES DOS COMPLEXOS	34
3.2.1 Síntese do complexo de Ln(III) com TFB e TPA	34
3.2.2 Síntese do complexo de Tb(III) com TFB e TPA alterando os solventes	35
3.2.3 Síntese do complexo de Tb(III) com TFB e TPA alterando o pH.....	35
3.2.4 Síntese do complexo de Tb(III) com TFB e TPA alterando a concentração.....	35
3.2.5 Síntese do complexo de Tb(III) com TFB e TPA alterando a adição dos ligantes.....	35
3.2.6 Síntese hidrotérmica do complexo de Tb(III) com TFB e TPA	35
3.2.7 Síntese do complexo de Tb(III) com HTTA e TPA	36
3.2.8 Síntese do complexo de Ln(III) com ACF e DBP.....	36
3.2.9 Síntese dos complexos de Ln(III) com TIO e DBP.....	36
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS	37

3.3.1	Espectroscopia de Infravermelho	37
3.3.2	Espectroscopia Raman.....	37
3.3.3	Difração de raios X por Monocristal	37
3.3.4	Difração de Raio X por Policristal	38
3.3.5	Análise Elementar.....	38
3.3.6	Espectros de fotoluminescência.....	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ln(III) COM TFB E TPA.....	39
4.1.1	Caracterização por espectroscopia no infravermelho	39
4.1.2	Caracterização por espectroscopia Raman	45
4.1.3	Análise Elementar.....	51
4.1.4	Difração de Raios X por Monocristal.....	52
4.1.5	Espectros de emissão e excitação	57
4.1.6	Perfil de decaimento da luminescência	62
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ln(III) COM HTTA E TPA.....	64
4.2.1	Caracterização por espectroscopia no infravermelho	64
4.2.2	Caracterização por espectroscopia Raman	66
4.2.3	Análise elementar	67
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ln(III) COM ACF E DBP	67
4.3.1	Caracterização por infravermelho	67
4.3.2	Caracterização por espectroscopia Raman	70
4.3.3	Análise Elementar.....	73
4.3.4	Difração de Raios X por policristal	74
4.3.5	Espectros de excitação e emissão	77
4.3.6	Perfil de decaimento da luminescência	82
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ln(III) COM TIO E DBP	84
4.4.1	Caracterização por infravermelho	84

4.4.2	Caracterização por espectroscopia Raman	86
4.4.3	Análise elementar	89
4.4.4	Difração de Raios X por monocristal	89
4.4.5	Espectro de excitação e emissão.....	96
4.4.6	Perfil de decaimento da luminescência	100
4.5	PARÂMETROS DE INTENSIDADE, TAXAS DE EMISSÃO RADIATIVA E EFICIÊNCIA QUÂNTICA PARA OS COMPLEXOS DE Eu(III).....	101
5.	CONCLUSÕES.....	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
	ANEXO.....	108

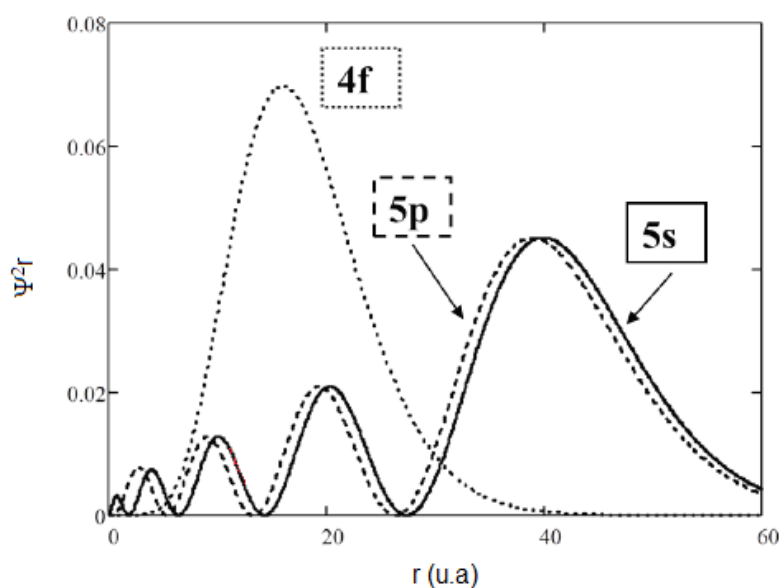
1. INTRODUÇÃO

1.1 LANTANÍDEOS

Os lantanídeos, estão compreendidos no sexto período e no grupo três da tabela periódica. Os elementos Ce, Pr, Nd, Pm Sm, Eu, Gd Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu unidos aos elementos Sc, Y e La também são conhecidos como terras raras (HASEGAWA et al, 2018). Como esses elementos estão localizados no mesmo grupo eles possuem propriedades químicas semelhantes (GREENWOOD; EARSHAW, 1984).

O estado de oxidação mais comum dos lantanídeos é o trivalente, porém, pode ser encontrado o estado divalente para o Sm(II), Eu(II), Tm(II) e Yb(II) e o estado tetravalente para o Ce(IV), Pr(IV) e Tb(IV) (MARQUES, 2014). Os íons lantanídeos com o estado de oxidação 3+ são caracterizados pela camada 4f incompleta, na qual, o estado fundamental desses íons está na forma $4f^x$, onde, $x=1$ para o Ce(III), 2 para o Pr(III) e assim sucessivamente (VAN VLECK, 1936). O orbital 4f é protegido dos arredores pelos orbitais 5s e 5p (Figura 1). Com isso, a influência do ambiente químico é pequena, e suas linhas de emissão e absorção são linhas finas, uma vez que a interação com o campo ligante tem pouca influência na energia dos elétrons do orbital 4f, resultando assim em uma cor de emissão altamente pura (MIYATA, 2014; MONTEIRO, 2005). Além disso, devido a essa blindagem pelos orbitais 5s e 5p, a interação entre o metal e o ligante é predominantemente iônica (MARQUES, 2014).

Figura 1: Distribuição radial dos orbitais 4f, 5s e 5p.



Fonte: MONTEIRO, 2005.

Os complexos de íons lantanídeos podem emitir uma luminescência característica baseada no íon lantanídeo emissor, podendo emitir na região do visível (400-800 nm) ou no infravermelho próximo (800-1700 nm). Eu(III), Tb(III) e Sm(III) emitem no visível na região do vermelho, verde e laranja, respectivamente. Já os íons Pr(III), Nd(III), Sm(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) e Yb(III) emitem na região do infravermelho próximo. Alguns íons podem emitir em uma região ou nas duas regiões (visível e infravermelho) como o Sm(III), Dy(III) e Tm(III) (FENG; ZHANG, 2013). Devido a essas características, os íons lantanídeos vêm sendo aplicados em dispositivos moleculares conversores de luz (DCMLs), principalmente o Eu(III) e o Tb(III), em sensores inteligentes para detecção de ânions, íons metálicos, pH, DNA, gás e temperatura, lasers, sondas e sensores para ciências médicas naturais (MARQUES, 2014; JIANG et al., 2013; AHMED et al., 2012).

1.2 LUMINESCÊNCIA

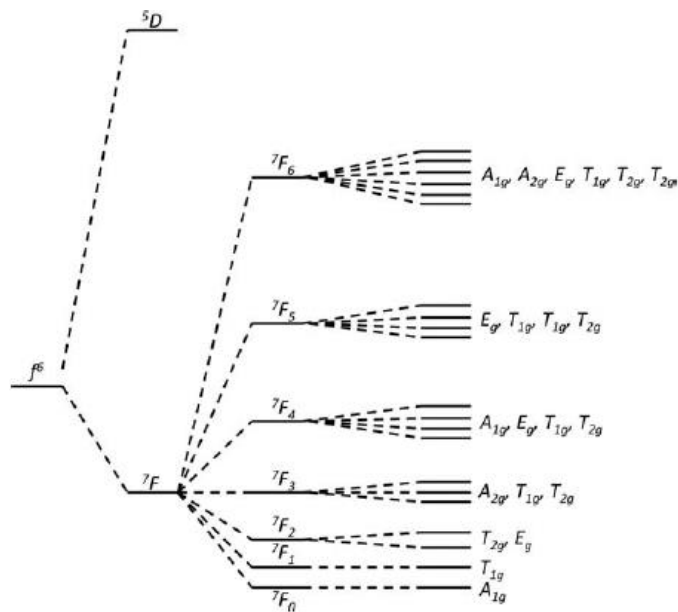
Como as transições dos lantanídeos $4f-4f$ são proibidas pela Regra de Laporte ($\Delta\ell = \pm 1$), uma vez que para esse sistema centrossimétrico não há mudança do número quântico ℓ , ou seja não a mudança de paridade, a excitação direta de elétrons em íons lantanídeos(III) é fraca. A emissão da radiação de luz vem principalmente da transição dipolo elétrica e essas transições ocorrem na parte interna dos íons livres e são proibidas uma vez que não ocorre mudança de paridade. Logo, uma maneira de aumentar a intensidade da luminescência é empregar ligantes que possam atuar como antena nos complexos de lantanídeos. A presença de um ligante causa um desdobramento do campo ligante, fazendo assim, com que as transições que são proibidas pela paridade ímpar tornem-se parcialmente permitidas pela mistura dos orbitais $4f$ e $5d$. Devido à blindagem do orbital $4f$ pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$, a influência do ligante nas transições ópticas é pequena, uma vez que os desdobramentos do campo ligante são na ordem de centenas de cm^{-1} , enquanto os metais de transição têm um desdobramento na ordem de milhares cm^{-1} . A partir desse pequeno desdobramento dos complexos de Ln(III), tem-se que as transições de emissão produzem linhas finas no espectro. (MIYATA, 2014; YIP et al., 2012).

Os níveis eletrônicos e os desdobramentos do campo ligante podem ser calculados a partir dos termos espectroscópicos. Esses termos são calculados a partir dos microestados, onde m_l é o número quântico magnético e m_s é o número quântico de spin. A partir da soma vetorial do m_l e m_s é possível calcular L (momento angular orbital total) e S (momento angular de spin total), respectivamente. Onde, S indica a multiplicidade de spin, $2S+1$. Em átomos pesados, como o caso do lantanídeo, o acoplamento spin-orbita é observado, e um número quântico

adicional, $J = (S+L)$, conhecido como acoplamento spin orbita ou número quântico Russel Saunders, é observado. Os termos simbólicos são descritos como $^{2S+1}L_J$.

Esses termos espectroscópicos são válidos para o Ln(III) livre. Quando o Ln(III) está na forma de complexo, a simetria esférica de sua estrutura eletrônica é destruída e o nível J é degenerado para $2J+1$ (Figura 2), e esse desdobramento depende da simetria exata do sítio metálico. O número máximo de subníveis do campo ligante (ou nível Stark) depende do grupo pontual de simetria versus o valor de J (Tabela 1) (BUNZLI & ELISEEVA, 2011).

Figura 2: Níveis Starks correspondente a simetria O_h do Eu(III).



Fonte: BETTENCOURT-DIAS, 2014.

Tabela 1: Número de níveis Starks versus o número quântico J.

Simetria	Sitio de simetria	Número de J inteiro									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Cubica	T, T_d, T_h, O, O_h	1	1	2	3	4	4	6	6	7	
Hexagonal	$C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}$	1	2	3	5	6	7	9	10	11	
Tetragonal	$C_4, S_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$	1	2	4	5	7	8	10	11	13	
Baixa	$C_1, C_s, C_2, C_{2h}, C_{2v}, D_2, D_{2h}$	1	3	5	7	9	11	13	15	17	
Simetria	Sitio e simetria	Número de J não inteiro									
		1/ 2	3/ 2	5/ 2	7/ 2	9/ 2	11/ 2	13/ 2	15/ 2	17/ 2	
Cubica	T, T_d, T_h, O, O_h	1	1	2	3	3	4	5	6	6	

Os íons lantanídeos possuem três tipos de transição eletrônicas entre seus níveis de energia (Figura 3), sendo essas transições intraconfiguracionais $4f-4f$, transições $4f-5f$ e as transições de transferência de carga, podendo ser metal-ligante, MLCT ou ligante-metal, LMCT).

de transições hipersensitivas, a partir dessas transições é possível investigar os arredores do Ln(III) (BUNZLI & ELISEEVA, 2011).

Tabela 2: Regras de seleção para as transições f-f intraconfiguracionais.

Operador	Paridade	ΔS	ΔL	ΔJ^a
DE	Opostas	0	≤ 6	≤ 6 (J=2,4,6 ou J'=0)
DM	Mesma	0	0	0, ± 1
QE	Mesma	0	0, $\pm 1, \pm 2$	0, $\pm 1, \pm 2$

^a J=0 a J'=0 são sempre transições proibidas

1.3 EFEITO ANTENA

O complexo entre um íon lantanídeo e certos ligantes orgânicos aumentam a absorção de luz pelo “efeito antena”, essa absorção ocorre através do ligante orgânico, com subsequente transferência de energia para o Ln(III). Além disso, esses ligantes protegem os íons do acoplamento vibracional (FENG; SHANG, 2013).

Os mecanismos de transferência de energia para o íon lantanídeo podem ocorrer de três maneiras, sendo essas:

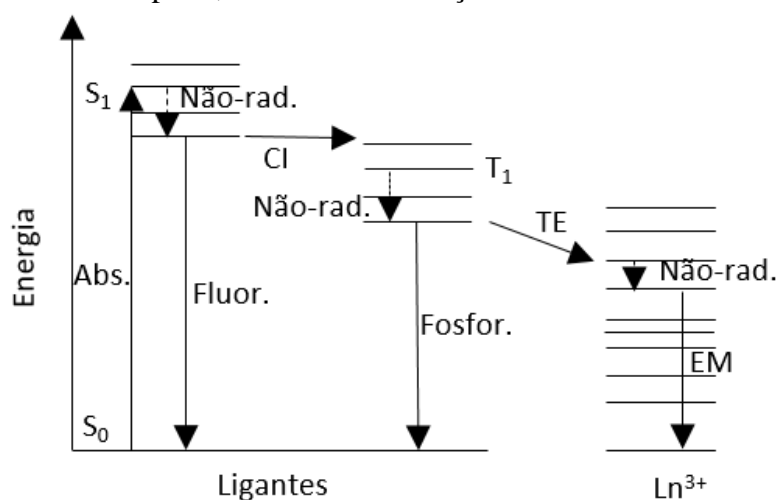
- a) (1) O complexo é excitado a partir do seu estado fundamental singleto S_0 para o estado excitado S_1 pela absorção de energia;
 - (2) O estado singleto excitado S_1 do ligante transfere energia de forma não radiativa para o estado excitado do íon lantanídeo, sendo este estado excitado de energia menor do que o estado singleto do ligante;
 - (3) o estado excitado do Ln(III) retro transfere energia para o estado tripleto (T_1) de menor energia do ligante;
 - (4) o estado tripleto do ligante transfere energia para os estados excitados de mais baixa energia do Ln(III) que decaem radiativamente para o estado fundamental (MARQUES,2014).
- b) (1) O complexo é excitado a partir do seu estado fundamental singleto S_0 para o estado excitado S_1 pela absorção de energia;
 - (2) o estado singleto excitado S_1 do ligante transfere energia de forma não radiativa para um estado excitado de mais alta energia do Ln(III);
 - (3) o estado excitado de mais alta energia do Ln(III) decai não radiativamente para um estado emissor de menor energia;
 - (4) ocorre o decaimento radiativo para o estado fundamental do Ln(III) (MARQUES,2014).

- c) (1) O complexo de lantanídeo é excitado a partir do seu estado fundamental singlete S_0 para o estado excitado S_1 pela absorção de energia;
- (2) a energia do estado excitado S_1 é transferida para o estado excitado do tripleto T_1 dos ligantes através do cruzamento intersistema;
- (3) há a transferência de energia do estado tripleto dos ligantes para um dos estados $4f$ excitados do Ln(III) ;
- (4) Ocorre o decaimento radiativo para o estado fundamental do Ln(III) (Figura 4) (FENG; SHANG,2013).

O mecanismo comumente aceito da luminescência para os íons Tb(III) e Eu(III) é o mecanismo (c) (FENG; SHANG, 2013).

Figura 4: Diagrama de energia simplificado do complexo orgânico de lantanídeo.

Legenda: Abs.= Absorção, Fluor.= Fluorescência, Phosph= Fosforecência, EM= Emissão dos íons lantanídeos, TE= Transferência de Energia, CI= Cruzamento intersistemas, S= Singlete, T= Tripleto, Não-rad.= Transições não radiativas



Fonte: Adaptado FENG; SHANG,2013.

As posições entre o estado singlete e tripleto são importantes e influenciam na eficiência do cruzamento intersistemas, na transferência de energia e na retro transferência. Latva et al., indicou que a posição mais baixa do estado tripleto em relação ao estado emissor do íon Ln(III) é um dos principais fatores para a eficiência da transferência de energia. Além disso, eles concluíram que para uma boa transferência de energia entre o Eu(III) e o estado tripleto do ligante o gap de energia (ΔE) deve estar em uma faixa de $2500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$, para uma eficiência de 15-38%. Para o Tb(III) o gap de energia deve estar em uma faixa de $2000\text{-}4300\text{cm}^{-1}$, para uma eficiência de 21-58%. Além disso, se $\Delta E \leq 1850\text{cm}^{-1}$ a retro transferência é

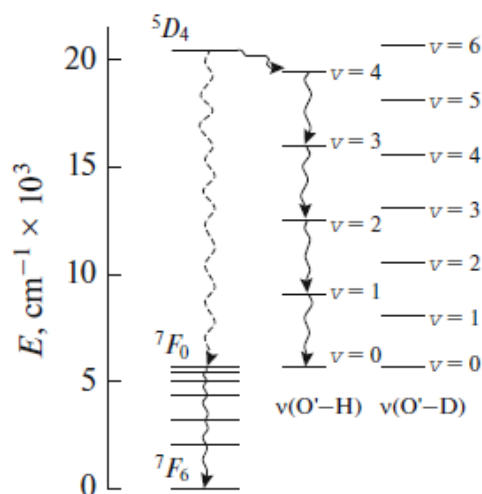
observada (BETTENCOURT-DIAS, 2014). Para o Gd(III) não se observa a transferência de energia entre o estado tripleto T_1 do ligante para o nível emissor do íon lantanídeo, isso ocorre, devido ao primeiro nível emissor do Gd(III) ter um valor de 32000 cm^{-1} . Com isso, é possível determinar a energia do estado tripleto T_1 dos ligantes a partir do complexos com o Gd(III) (FRANÇA, 2018).

Além da taxa de transferência ligante-lantanídeo, a intensidade da luminescência da transição $4f-4f$ nos complexos de lantanídeos depende do equilíbrio da forte absorção dos ligantes, dos decaimentos não radiativos e das taxas de emissão envolvidas. Desta forma, a emissão $4f$ é em geral muito mais eficiente do que pela excitação direta do íon lantanídeo (BRITO et al., 1997).

Como visto anteriormente, uma forma de evitar decaimentos não radiativos é complexar os íons lantanídeos com ligantes orgânicos que possuam nível tripleto de energia com valores próximos aos do nível emissor do Ln(III) (BETTENCOURT-DIAS, 2014).

Outra forma de diminuir esses decaimentos não radiativos é impedir a complexação direta dos íons lantanídeos com moléculas de água, devido à alta frequência da oscilação dos grupos OH, onde a energia do estado excitado do íon lantanídeo é transferida para o estado vibracional excitado da molécula de água e há um decaimento não radiativo pela desativação por relaxação vibracional (Figura 5). Além da água os grupos N-H e C-H diminuem a eficiência da luminescência devido ao acoplamento vibrônico dessas moléculas que possuem frequências vibracionais semelhantes à da água. (SALAMA; RICHARDSON, 1980).

Figura 5: Rotas alternativas do relaxamento do estado excitado do Tb(III) através da excitação de vibrações do grupo (1) O-H e grupo (2) O-D.



Fonte: UTOCHNIKOVA; KUZMINA, 2016.

1.4 PARÂMETROS DE INTENSIDADE EXPERIMENTAL PARA OS COMPLEXOS DE Eu(III)

Os parâmetros de intensidade experimental ou parâmetro de Judd-Ofelt, Ω_λ ($\lambda= 2,4$ e 6) são determinados por meio das intensidade das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2, 4$ e 6) do íon Eu(III), na qual os mecanismos de dipolo elétrico e acoplamento dinâmico ocorrem ao mesmo tempo. Como o acoplamento dinâmico depende da polarizabilidade, ele também será depende do ambiente químico do Eu(III) (GUEDES, 2007).

A partir dos espectros de emissão dos complexos de Eu(III), tem-se que a intensidade das transições são dadas pela Equação 1:

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar \omega_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 = S_{0 \rightarrow J} \quad \text{Equação 1}$$

Onde $\hbar \omega_{0 \rightarrow J}$ é a energia da transição, $A_{0 \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão de Einstein e N_0 é a população do nível emissor 5D_0 e $S_{0 \rightarrow J}$ são as áreas de emissão correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Os valores de $A_{0 \rightarrow J}$ podem ser determinados usando as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ obtidas nos espectros como referência. Com isso, os valores de $A_{0 \rightarrow J}$ para as transições de dipolo elétrico induzido (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$), podem ser determinados pela Equação 2:

$$A_{0 \rightarrow J(\text{exp})} = \left(\frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \right) \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, $\sigma_{0 \rightarrow J}$ é a média das frequências de emissão das transições, baricentro (NASSAR & SERRA).

Como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por dipolo magnético, sua taxa radiativa é praticamente independente da influência do campo cristalino, o que possibilita que essa transição possa ser usada como referência para as outras transições que possuem intensidades dependentes do ambiente químico (GUEDES, 2007). O coeficiente de emissão espontânea de Einstein para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é dado pela Equação 3:

$$A_{0 \rightarrow J} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 \sigma^3 \quad \text{Equação 3}$$

Onde n é o índice de refração do meio (1,5). A partir dessa equação tem-se que $A_{0 \rightarrow 1}$ é aproximadamente 50s^{-1} (GUEDES, 2007). O coeficiente de emissão espontânea de Einstein

para os níveis emissores ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2, 4$ e 6) podem ser obtidos pela teoria padrão das intensidades (De SÁ et al,2000), Equação 4:

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{4e^2 \varpi^3}{3\hbar c^3} \chi \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle \alpha J \| U^{(\lambda)} \| \alpha' J' \rangle^2 \quad \text{Equação 4}$$

Onde ϖ é a frequência angular da transição, e é a carga do elétron ($4,8063 \times 10^{-10}$ g.cm³.s⁻²), c é a velocidade da luz ($2,9979 \times 10^{10}$ cm.s⁻¹), \hbar é a constante de Planck reduzida ($1,05 \times 10^{-27}$ erg.s⁻¹), n é o índice de refração do meio (1,5), χ é o termo de correção de Lorentz para o campo local ($\chi = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$), Ω_{λ} é o parâmetro de intensidade experimental e os elementos de matriz reduzidos possuem valores de 0,0032 para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 0,0023 para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e 0,0002 para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (MONTEIRO, 2014).

A taxa total das contribuições radiativas A_{rad} é calculada pelo somatório das contribuições de $A_{0 \rightarrow J}$ (Equação 5) (MARQUES,2014).

$$A_{rad} = \sum J = 2,4,6 A_{0 \rightarrow J} \quad \text{Equação 5}$$

A taxa de decaimento total ($A_{rad} + A_{Nrad}$), pode ser calculada a partir dos valores de tempo de vida de decaimento experimentais (τ) (Equação 6):

$$\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{Nrad} \quad \text{Equação 6}$$

A partir das taxas de decaimento, pode-se calcular a eficiência quântica (η) nível emissor 5D_0 do Eu(III) (Equação 7).

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{Nrad}} \quad \text{Equação 7}$$

A eficiência quântica é um parâmetro que se refere à probabilidade de emissão do Ln(III) a partir do seu nível emissor (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), podendo ser essa emissão através da transferência de energia do ligante ou da excitação direta do íon lantanídeo. Esse parâmetro não considera as propriedades luminescentes da fosforescência e da fluorescência (MARQUES,2014)

1.5 TEMPO DE VIDA DE DECAIMENTO

O estado excitado dos íons lantanídeos tendem a relaxar para o estado fundamental através de decaimentos radiativos e não radiativos. Esses decaimentos apresentam comportamento cinético de primeira ordem ou de pseudo primeira ordem (FRANÇA, 2018). A taxa de decaimento é dada pela Equação 8:

$$\frac{dl}{dt} = -k_1 I \quad \text{ou} \quad \frac{dl}{l} = -k_1 dt \quad \text{Equação 8}$$

Onde k_1 é a constante de velocidade e i é a intensidade no tempo t . Integrando a Equação 8, tem-se a Equação 9:

$$I = I_0 e^{-kt} \quad \text{Equação 9}$$

Onde I_0 é a intensidade no tempo zero.

O tempo de vida é definido como o tempo médio no qual o sistema permanece no estado excitado. Além disso, τ representa o tempo para a população de um estado excitado decair $1/e$ da população inicial (GUEDES,2007; MARQUES2014). O tempo de vida pode ser calculado pela Equação 10:

$$\tau = \frac{1}{k_1} \quad \text{Equação 10}$$

1.6 β -DICETONAS

As β -dicetonas foram amplamente utilizadas na química dos lantanídeos, por vários motivos, sendo os principais: (i) eles proporcionam compostos fotoluminescentes voláteis termodinamicamente estáveis, (ii) possuem altos coeficientes de absorção na faixa do UV e (iii) os estados excitados possuem níveis de energia adequados para fornecer transferência de energia eficiente (ILMI & IFTIKHAR, 2012).

As β -dicetonas como o trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e o benzoil-trifluoroacetato, podem atuar como uma antena eficiente, uma vez que, em sua estrutura há o grupo fluorado (CF_3) que ajuda a reduzir a extinção não radiativa da luminescência dos lantanídeos, uma vez que possuem frequência vibracional de 1200 cm^{-1} , em oposição aos osciladores de frequência de energia mais alta, como os grupos C-H de 3000 cm^{-1} (MARQUES et al., 2017; MIYATA, 2014).

Esse tipo de complexo com lantanídeo apresenta baixa estabilidade em altas temperaturas, umidade e baixa resistência mecânica. Por isso, esses complexos devem ser incorporados em matrizes orgânicas ou inorgânicas para superar essas desvantagens. Os

métodos mais utilizados são o sol-gel e processos de síntese hidrotermal, além desses métodos, a incorporação dos complexos de lantanídeos em bases poliméricas aumentam sua resistência mecânica e sua flexibilidade (QUIAO & YAN, 2009).

As β -dicetonas exibem solubilidade e intensidade fluorescente mais forte dos que os carboxilatos, apesar disso, esses vem sendo muito utilizado nos últimos anos, devido a sua estabilidade e sua capacidade de formar complexos binucleares (ZHAO et al., 2007).

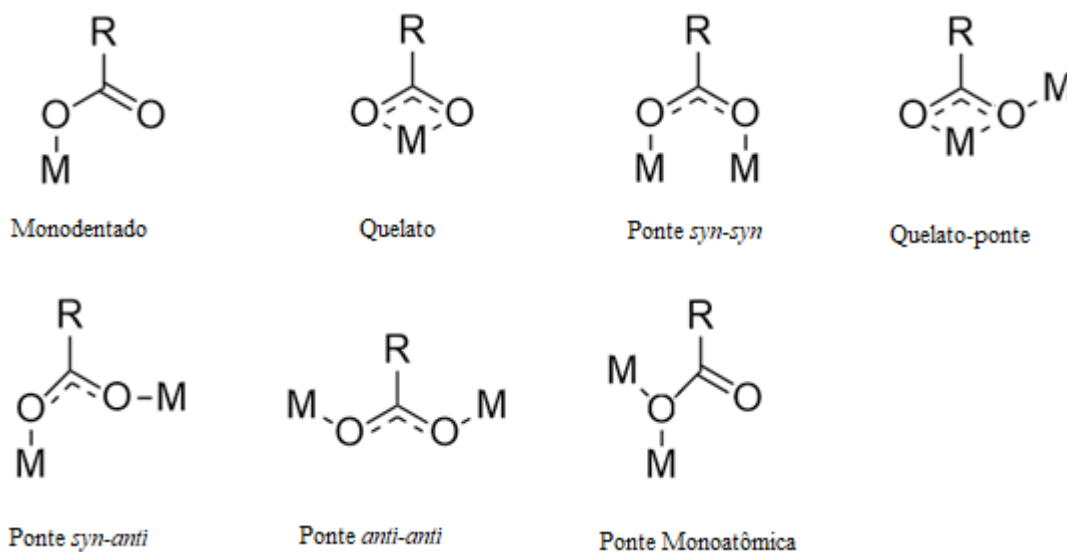
1.7 CARBOXILATOS

Os ânions carboxilatos aromáticos são moléculas constituídas por anéis aromáticos com um ou mais grupos carboxilas, eles fornecem a possibilidade de introdução de substituintes com natureza eletrônica diferente no anel e de heteroátomos no anel aromático, que afetam diretamente a estrutura e propriedades dos complexos formados.

Nos últimos anos os estudos sobre os ácidos carboxílicos aromáticos apresentaram novos compostos com estruturas fascinantes. Esses polímeros de coordenação possuem estruturas estendidas e podem ser de uma, duas ou três dimensões, e são atraentes pela sua diversa coordenação, porosidade e apresentam potenciais nas áreas de catálise, sorção e luminescência (THIRUMURUGAN & NATARAJAN, 2004). Além disso, esses ligantes apresentam as características necessárias para ser um ligante de complexos de lantanídeos com alta eficiência, uma vez que possuem:

- 1) Diferentes modos de coordenação, tais como: monodentado, bidentado quelato, quelato-ponte ou em ponte nas conformações *syn-syn*, *syn-anti* e *anti-anti*, e em ponte monoatômica (Figura 6).
- 2) O grupo carboxilato pode se coordenar fortemente aos íons lantanídeos pelo átomo de oxigênio.
- 3) Alta absorção no ultravioleta UV, devido as transições $\pi \rightarrow \pi^*$.
- 4) A robustez e o certo grau de rigidez desses ligantes dificultam o processo de decaimento não radiativo de luminescência (MARQUES, 2014).

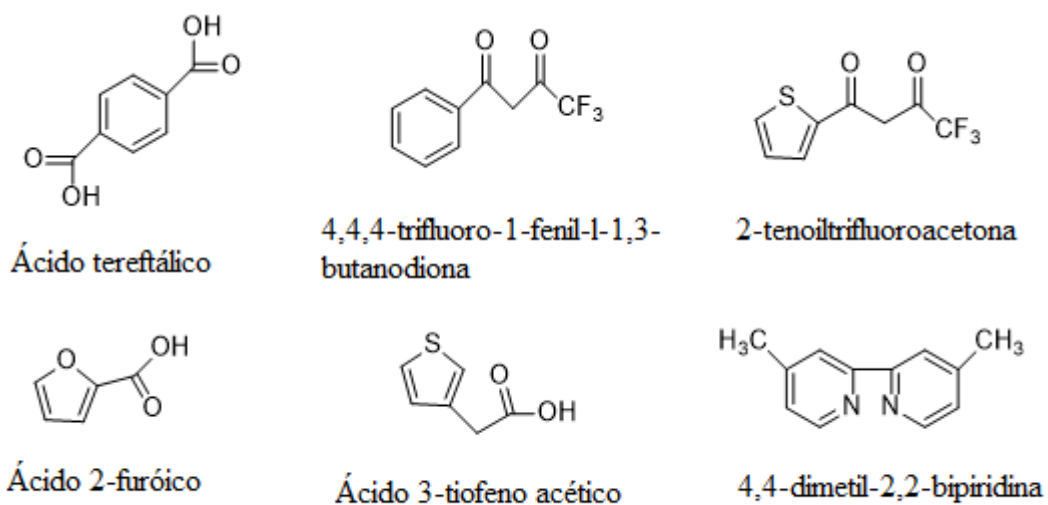
Figura 6: Modos de coordenação dos ácidos carboxílicos.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Uma outra forma de intensificar a luminescência dos complexos de lantanídeo é a introdução de um segundo ligante orgânico, como a bipyridina e a fenantrolina. Esse segundo ligante orgânico atua como um doador de energia e diminui a taxa de decaimento não radiativo (MARQUES et al., 2016). Além disso, esse ligante orgânico completa a esfera de coordenação do íon lantanídeo (CHAI et al., 2011).

Devido à capacidade dos ácidos carboxílicos e das β -dicetonas de formar compostos luminescentes com os íons lantanídeos e dos ligantes nitrogenados completarem a esfera de coordenação, evitando assim a coordenação da água com o centro metálico, melhorando assim a eficiência quântica desses complexos. Nesse trabalho foram sintetizados complexos com os íons európio, térbio e samário, devido a sua luminescência na região do visível, e do íon gadolínio, para determinar o estado tripleto (T_1) dos ligantes, com as β -dicetonas: 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (TFB) e 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA) e com o ácido tereftálico (TPA); e complexos com os ácidos carboxílicos: ácido 2-furóico (ACF) e ácido 3-tiofeno acético (TIO), com o ligante nitrogenado neutro: 4,4-dimetil-2,2-bipyridina (DBP) (Figura 7). Esses ligantes foram utilizados com o intuito de sintetizar complexos com alta luminescência e eficiência quântica, que possam ser usados em DMCLs.

Figura 7: Estrutura dos ligantes β -dicetonatos, carboxilatos e nitrogenados.

Fonte: Elaborado pela própria autora.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS:

- Sintetizar e caracterizar complexos de Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com ácido tereftálico (TPA) e 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (TFB).
- Sintetizar e caracterizar complexos de Tb(III) e Sm(III) com ácido tereftálico (TPA) e 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA).
- Sintetizar e caracterizar complexos de Eu(III), Tb(III), Sm(III) e Gd(III) com ácido 2-furóico (ACF) e 4,4-dimetil-2,2 bipyridina (DBP).
- Sintetizar e caracterizar complexos de Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com o ácido 3-tiofeno acético (TIO) e 4,4-dimetil-2,2 bipyridina (DBP).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Sintetizar os complexos dos íons Ln(III) com as β -dicetonas e com o ácido tereftálico e complexos de Ln(III) com os ácido carboxílicos e com a 4,4-dimetil-2,2 bipyridina, que possam atuar como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) e que apresentem alta luminescência;
- Caracterizar e determinar a estrutura dos complexos pelas técnicas: análise elementar (CHN), espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), espectroscopia Raman, difração de Raios X por monocristal ou policristal e espectroscopia eletrônica.
- Investigar as propriedades luminescentes dos complexos pelo seu espectro de emissão e determinar os valores de tempo de vida de decaimento, parâmetros de intensidade experimentais, taxa de decaimento radiativo e não radiativo e eficiência quântica.
- Determinar o valor de energia do estado tripleto (T_1) para os ligantes, através dos espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos de Gd(III).

3. METODOLOGIA

3.1 REAGENTES

Foram utilizados nos procedimentos experimentais os reagentes: ácido tereftálico (Sigma-Aldrich-98%), 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (Sigma-Aldrich-99%), 2-tenoiltrifluoroacetona (Sigma-Aldrich, 99%), ácido 2-furóico (Sigma-Aldrich-98%), ácido 3-tiofeno acético (Sigma-Aldrich-98%), 4,4-dimetil-2,2-bipiridina (Sigma-Aldrich-99%), nitrato de európio(III) pentahidratado (Sigma-Aldrich-99,9%), cloreto de térbio(III) hexahidratado (Sigma-Aldrich-99,9%), nitrato de térbio(III) pentahidratado (Sigma-Aldrich-99,9%), nitrato de samário(III) hexahidratado (Sigma-Aldrich-99,9%), cloreto de gadolínio(III) hexahidratado (Sigma-Aldrich-99,9%), hidróxido de sódio (NaOH) (Synth-97%), álcool etílico (Vetec- 96%), N,N dimetilformamida (DMF) (Cinética-99,8%) e água deionizada.

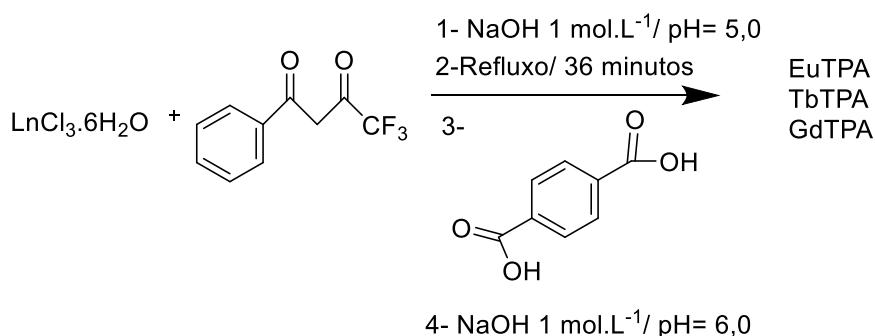
3.2 SÍNTESES DOS COMPLEXOS

3.2.1 Síntese do complexo de Ln(III) com TFB e TPA

O procedimento da síntese será o mesmo para o íons Eu(III), Tb(III) e Gd(III).

Pesou-se 1 mmol de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e solubilizou-se em 10 mL de etanol. O ligante TFB foi solubilizado em etanol e TPA foi solubilizado em água na proporção molar de 2:3. Em seguida, misturou-se o sal de térbio com o TFB na proporção de 1:2, o valor do pH foi ajustado para 5,0 com NaOH 1,0 mol.L⁻¹; manteve-se essa solução sob refluxo e agitação constante por 36 minutos. Adicionou-se o TPA a essa solução gota-a-gota, mantendo o pH em 6,0 com NaOH 1,0 mol.L⁻¹; manteve-se a solução sob refluxo e agitação constante até o aparecimento de um precipitado branco. Filtrou-se o sólido, e este foi lavado com etanol e água deionizada sucessivamente (ZHAO et al., 2007) (Figura 8).

Figura 8: Esquema 1- Síntese dos complexos de Ln(III) com TFB e TPA.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Devido à formação imediata de um precipitado branco, as suspensões foram filtradas e as soluções resultantes foram deixadas em repouso. Após três dias, cristais esverdeados em forma de agulha do complexo de Tb(III) (TbTFBM) e cristais do complexo de Gd(III) (GdTFBM) foram formados.

3.2.2 Síntese do complexo de Tb(III) com TFB e TPA alterando os solventes

O complexo TbTPA(2) foi sintetizado utilizando a mesma rota sintética do item 3.2.1. Porém, para solubilizar o TPA usou-se etanol a quente em vez de água deionizada. Após a adição do TPA houve a formação imediata de um precipitado branco. Este foi filtrado e lavado com etanol e água (ZHAO et al., 2007).

3.2.3 Síntese do complexo de Tb(III) com TFB e TPA alterando o pH

Os complexos TbpH(1), TbpH(2) e TbpH(3) foram sintetizados usando a mesma rota sintética do item 3.2.1, porém os pHs foram alterados, utilizando NaOH 1,0 mol.L⁻¹, de 6,0 para 7,0; 8,0 e 9,0, respectivamente. Após a adição do TPA houve a formação imediata de um precipitado branco. Este foi filtrado e lavado com etanol e água (ZHAO et al., 2007).

3.2.4 Síntese do complexo de Tb(III) com TFB e TPA alterando a concentração

O complexo TbTPA(4) foi sintetizado utilizando a mesma rota sintética do item 3.2.1, porém a proporção foi alterada de 1:2:3 para 1:1:4. Depois da adição do TPA houve a formação imediata de um sólido branco. Este foi filtrado e lavado com etanol e água (ZHAO et al., 2007).

3.2.5 Síntese do complexo de Tb(III) com TFB e TPA alterando a adição dos ligantes

O complexo TbTPA(5) foi sintetizado utilizando a mesma rota sintética do item 3.2.1, porém o solvente utilizado foi o etanol e foi adicionado ao refluxo os ligantes e o íon Tb(III) juntos. Houve a formação imediata de um sólido branco. Este foi filtrado e lavado com etanol e água (ZHAO et al., 2007).

3.2.6 Síntese hidrotérmica do complexo de Tb(III) com TFB e TPA

Solubilizou-se 1 mmol de TFB em 5 mL de etanol, 0,5 mmol de TPA em 5 mL de água e 0,5 mmol de TbCl₃.6H₂O em 5 mL de água e ajustou-se o pH para 6,0 com NaOH 1,0 mol.L⁻¹, essas soluções foram adicionadas em uma autoclave a qual, foi mantida na estufa por 3 dias

a 120°C. Filtrou-se e lavou-se o precipitado obtido (TbTPA6) com etanol e água deionizada (CLARK, 2013).

3.2.7 Síntese do complexo de Tb(III) com HTTA e TPA

O complexo TbHTTA foi sintetizado utilizando a mesma rota sintética do item 3.2.1, substituindo-se o TFB pelo HTTA. Após a adição do TPA houve a formação imediata de um sólido branco. Este foi filtrado e lavado com etanol e água (ZHAO et al., 2007).

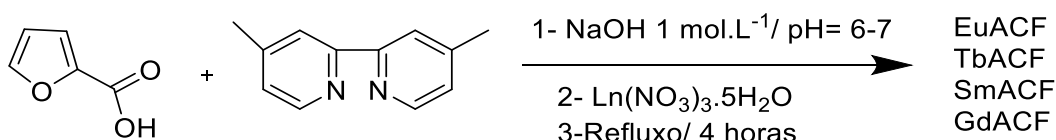
3.2.8 Síntese do complexo de Ln(III) com ACF e DBP

O procedimento da síntese será o mesmo para o íons Eu(III), Tb(III), Sm(III) e Gd(III).

Para a síntese com o gadolínio, adicionou-se NaNO_3 na solução de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ um dia antes de realizar a síntese.

Dissolveu-se 1,5 mmol de ACF em 15 mL de etanol e 1,0 mmol de DBP em 15 mL de etanol, o pH foi ajustado na faixa 6-7 com NaOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dissolveu-se 0,5 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de água destilada e adicionou-se essa solução a uma solução etanólica contendo o ACF e a DBP. Manteve-se a mistura sob refluxo e agitação constante durante 4 horas. Filtrou-se e lavou-se o precipitado branco obtido com etanol e água (Figura 9) (LI et al., 2000).

Figura 9: Esquema 2- Síntese dos complexos de Ln(III) com ACF e DBP.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

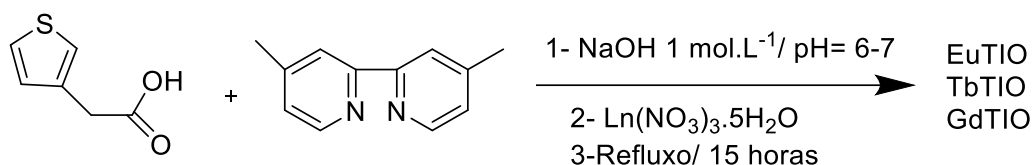
3.2.9 Síntese dos complexos de Ln(III) com TIO e DBP

O procedimento da síntese será o mesmo para o íons Eu(III), Tb(III) e Gd(III).

Dissolveu-se 1,0 mmol de TIO em 5 mL de etanol e 0,34 mmol de DBP em 5 mL de etanol, o pH foi ajustado na faixa 6-7 com NaOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dissolveu-se 0,34 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de água destilada e adicionou-se essa solução a uma solução etanólica contendo o TIO e a DBP. Manteve-se a mistura sob refluxo e agitação constante

durante 15 horas. A solução foi mantida em repouso e após um dia foi obtido monocristais em forma de agulha (Figura 10) (LIANG & SHANG, 2012).

Figura 10: Esquema 3- Síntese dos complexos de Ln(III) com TIO e DBP.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS

3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

As análises relativas a espectroscopia de Infravermelho, foram realizadas utilizando um espectrofotômetro FT-IR ATR da Bruker, modelo ALPHA. Os dados espectrais foram coletados utilizando 256 scans.

3.3.2 Espectroscopia Raman

As análises relativas a espectroscopia Raman, foram realizadas utilizando um espectrômetro FT-Raman da Bruker, modelo RFS/100. Para obtenção dos espectros utilizou-se a radiação excitante $\lambda_0 = 1064$ nm, com a potência do laser de 100 mW e 256 scans.

3.3.3 Difração de raios X por Monocristal

As medidas de difração de raios X foram obtidas em colaboração com o grupo de pesquisa GPQMAP da Profa. Dra. Charlane Cimini Correa do Departamento de Química da UFJF. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Bruker, modelo Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, com micro fonte de radiação X de Mo e Cu e sistema de medidas à baixa temperatura utilizando N₂ líquido.

Resolução e Refinamento das Estruturas

As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando o programa Olex2 como interface e o SHELX-2014, que utiliza os métodos de Patterson e Diretos para resolução e dos mínimos quadrados para refinamento. As estruturas e seus fragmentos mostrados nas figuras foram desenhados utilizando os programas Mercury e Topos 4.0.

3.3.4 Difração de Raio X por Policristal

As medidas de difração de raios X por policristal foram obtidas pelo Prof. Dr. Alexandre Cuin do Departamento de Química da UFJF. Os difratogramas foram adquiridos em um equipamento Bruker, modelo AXS D8 da Vinci diffractometer, equipped with Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), a Lynxeye linear position-sensitive detector and the following optics: primary beam Soller slits (2.94°), fixed divergence slit (0.3°) and receiving slit (10 mm).

3.3.5 Análise Elementar

As análises da porcentagem de C, H e N nos complexos foram obtidas pelo equipamento Perkin Elmer modelo 2400, na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP.

3.3.6 Espectros de fotoluminescência

Os espectros de excitação e emissão dos complexos foram obtidos em um espectrofluorímetro Jobin-Yvon modelo Fluorolog FL3-22 equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e uma lâmpada de xenônio (450 W) como fonte de excitação monocromadores duplos TRIAX 320 na excitação e na emissão. Para os complexos de Eu(III) utilizou-se filtros monocromáticos de 495 e 590 nm para os espectros de emissão e excitação, respectivamente; para os complexos de Tb(III) utilizou-se filtros monocromáticos de 370 e 495 nm para os espectros de emissão e excitação, respectivamente; para os complexos de Sm(III) utilizou-se filtros monocromáticos de 450 e 610 nm para os espectros de emissão e excitação. Para o espectro de fosforescência do Gd(III) utilizou-se o filtro monocromático de 450 nm. As medidas de decaimento de emissão foram obtidas com os mesmos cromadores utilizando lâmpada de xenônio pulsada. As fendas foram ajustadas para cada complexo. O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho de Araraquara, UNESP.

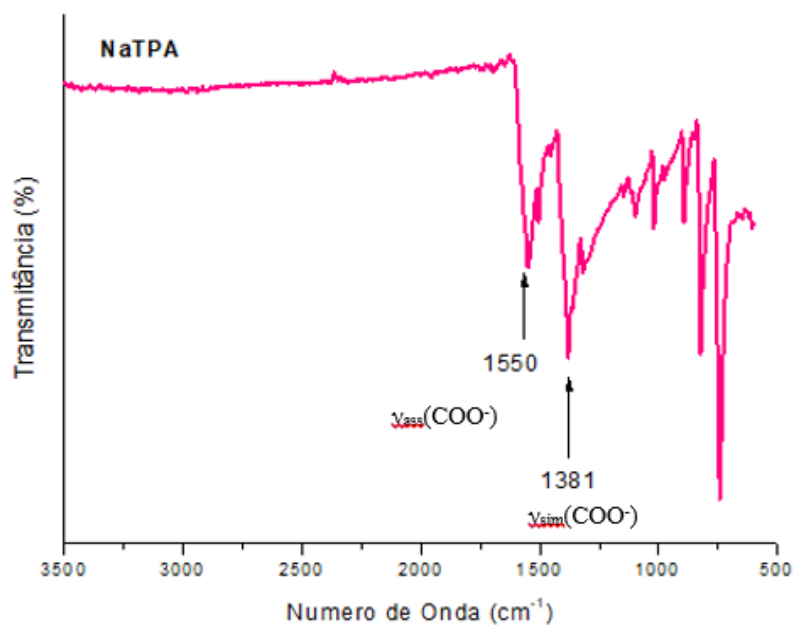
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ln(III) COM TFB E TPA

4.1.1 Caracterização por espectroscopia no infravermelho

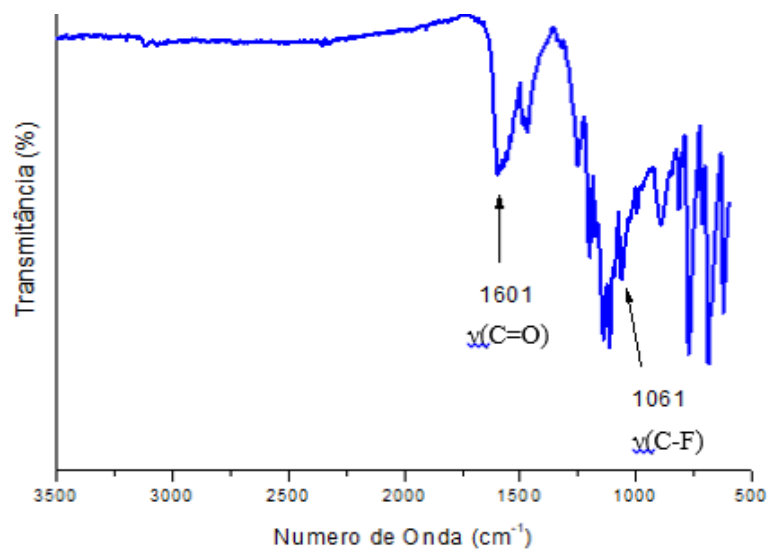
Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos de Tb(III) com TFB e TPA, do tereftalato de sódio e do TFB são mostrados nas Figuras 11-15.

Figura 11: Espectro na região do infravermelho do tereftalato de sódio (NaTPA).



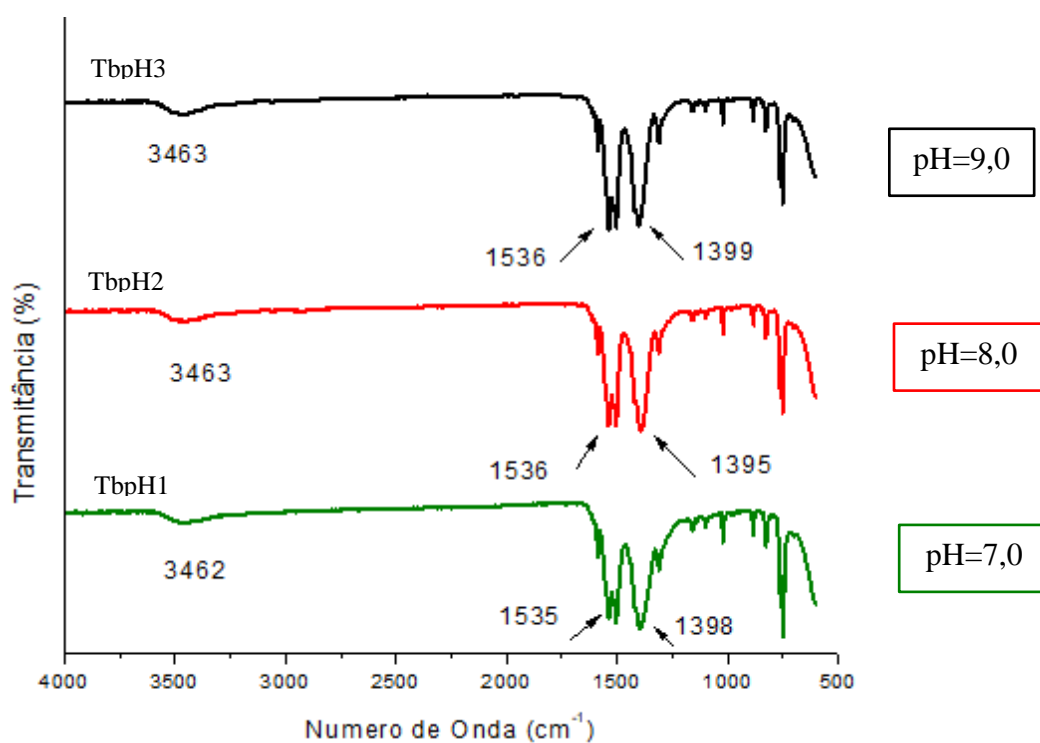
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 12: Espectro na região do infravermelho do TFB.



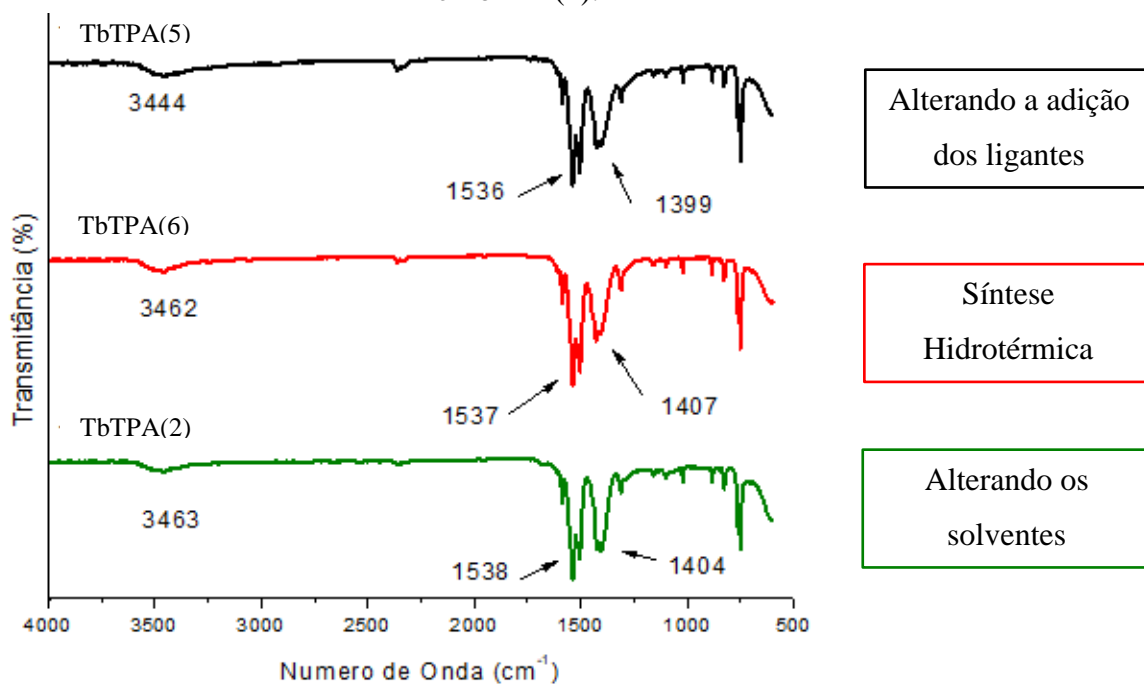
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 13: Espectros na região do infravermelho dos complexos TbpH1, TbpH2 e TbpH3.



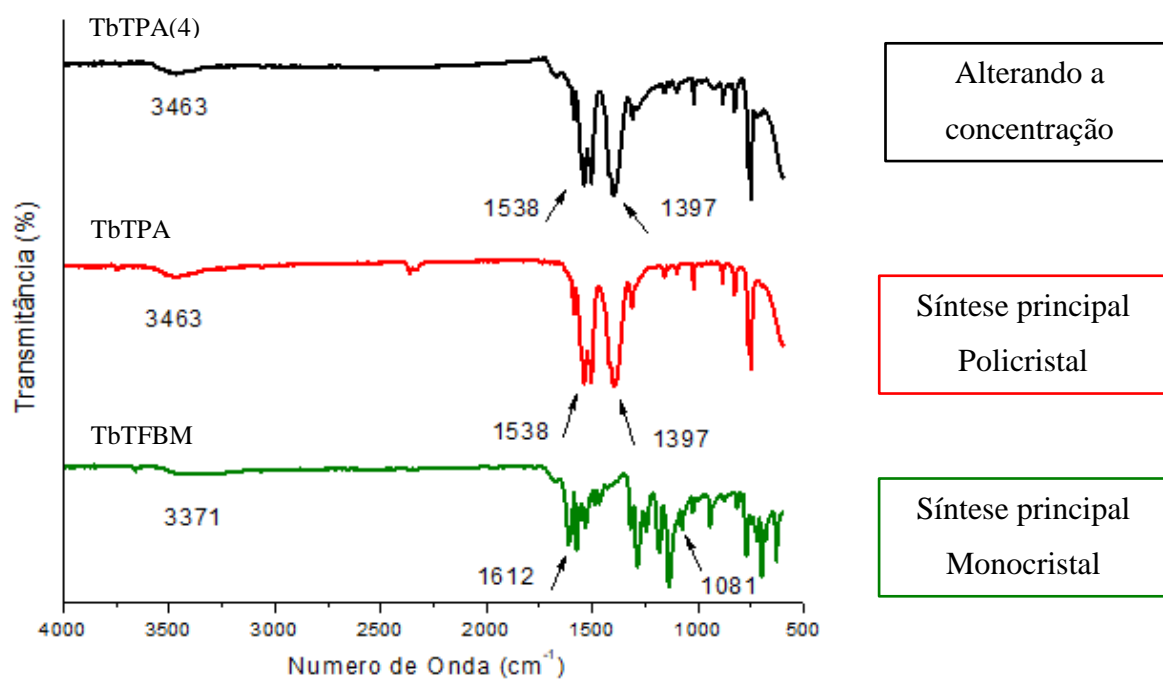
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 14: Espectros na região do infravermelho dos complexos TbTPA(5), TbTPA(6) e TbTPA(2).



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 15: Espectros na região do infravermelho dos complexos TbTPA(4), TbTPA e TbTFBM.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A partir dos espectros da Figura 11, pode-se observar as bandas em 1550 e 1381 cm^{-1} referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato. Além disso, a região entre 2400- 3400 cm^{-1} referente à vibração O-H não apresenta nenhuma banda, indicando a total desprotonação do ácido carboxílico TPA com hidróxido de sódio (QIN; TRIPATHI; SCHULER, 1989), dando origem ao carboxilato de sódio NaTPA.

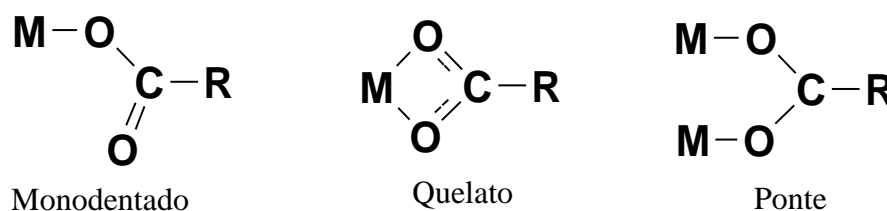
Na Figura 12, pode-se observar as bandas em 1601 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ e a banda em 1061 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C}-\text{F})$ (MARQUES et al., 2017) do ligante TFB.

Observando-se os espectros apresentados nas Figuras 13, 14 e 15 (complexo TbTPA(4) e TbTPA), pode-se inferir que esses complexos de Tb(III) contém apenas um dos ligantes o íon tereftalato. Apenas o complexo TbTFBM (Figura 15) apresentou complexação com o β -dicetona (TFB). Nesse complexo, pode-se observar o deslocamento das bandas 1601 e 1061 cm^{-1} para 1612 e 1081 cm^{-1} indicando a coordenação do íon lantanídeo com o ligante TFB. Além disso, pode-se observar uma banda larga em 3371 cm^{-1} , que sinaliza a presença de água coordenada nesse complexo (MARQUES et al., 2017).

Nos demais complexos, tem-se o deslocamento das bandas de estiramento assimétrico e simétrico do ácido carboxílico, indicando assim, que o grupo carboxilato do íon tereftalato coordenou-se ao centro metálico, além disso, todos apresentam bandas em torno de 2400-3400 cm^{-1} o que aponta a presença de água nos complexos sintetizados (PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004).

Os carboxilatos apresentam diferentes modos de coordenação ao centro metálico, sendo os mais comuns do tipo monodentado, quelato e em ponte (Figura 16).

Figura 16: Modos de coordenação entre o metal e o grupo carboxilato.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Pode-se inferir o modo de coordenação entre o íon metálico e o ácido carboxílico, através da diferença entre os estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato [$\Delta\nu = \nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$]. Se o valor encontrado no complexo para $\Delta\nu$ for maior do que o valor do $\Delta\nu$ do sal, sugere-se a coordenação monodentada, enquanto que se o valor for menor do que

o do sal, sugere-se a coordenação quelato e se o valor for muito próximo do observado no sal, propõem-se a coordenação em ponte (PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004).

Os cálculos dos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos estão dispostos na Tabela 3.

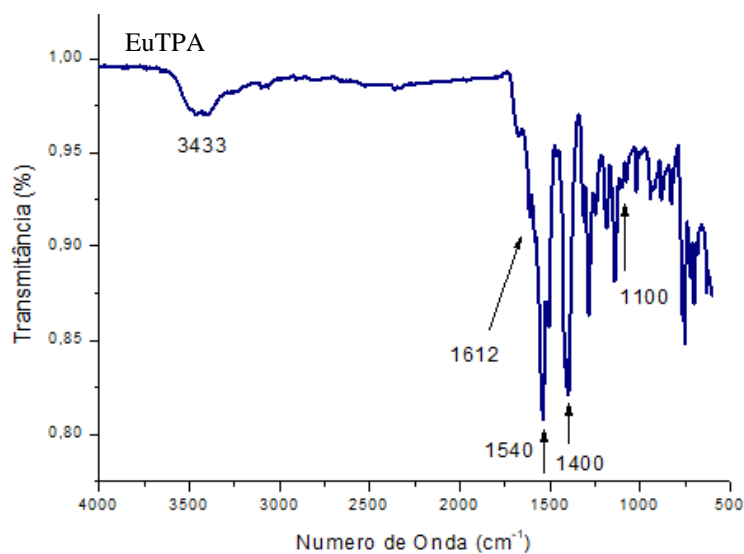
Tabela 3: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho do tereftalato de sódio e dos tereftalatos de Térbio(III).

Compostos	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$	$\Delta\nu$
NaTPA	1550	1381	169
TbTPA(4)	1538	1397	141
TbTPA	1538	1397	141
TbpH1	1535	1398	137
TbpH2	1536	1395	141
TbpH3	1536	1399	137
TbTPA(5)	1536	1399	137
TbTPA(6)	1537	1407	130
TbTPA(2)	1538	1404	134

Com base na Tabela 3, tem-se que os valores de $\Delta\nu$ dos complexos são menores do que o valor do $\Delta\nu$ para o sal do ligante, sugerindo assim, que a coordenação do lantanídeo(III) com o ligante carboxilato é do tipo quelato.

Na Figura 17, tem-se o espectro vibracional na região do infravermelho do complexo EuTPA.

Figura 17: Espectro na região do infravermelho do complexo EuTPA.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Baseado no espectro da Figura 17, pode-se observar as bandas em 3433, 1612, 1540, 1400 e 1100 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$ e $\nu(\text{C-F})$, respectivamente. Com base nesses dados, pode-se inferir que o complexo de Eu(III) apresenta coordenação com o ligante TFB e TPA (Tabela 4) (MARQUES et al., 2017; PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004).

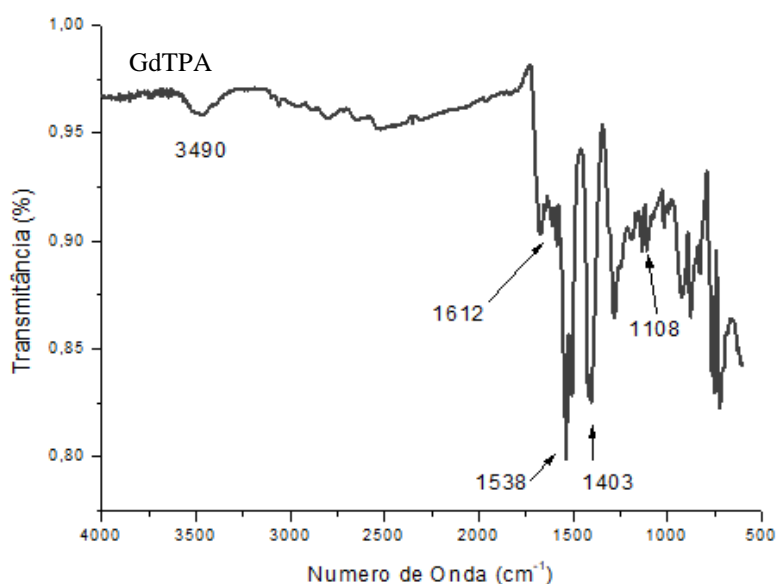
Tabela 4: Resultado espectroscópico obtido na região do infravermelho do complexo EuTPA.

Complexo	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
EuTPA	1540	1400	140	1612

Com base na Tabela 4, pode-se sugerir a coordenação quelato do ácido tereftálico com o Eu(III) (PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004).

Nas Figuras 18 e 19, tem-se os espectros vibracionais na região do infravermelho do o complexo GdTPA e GdTFBM, respectivamente.

Figura 18: Espectro na região do infravermelho do GdTPA.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

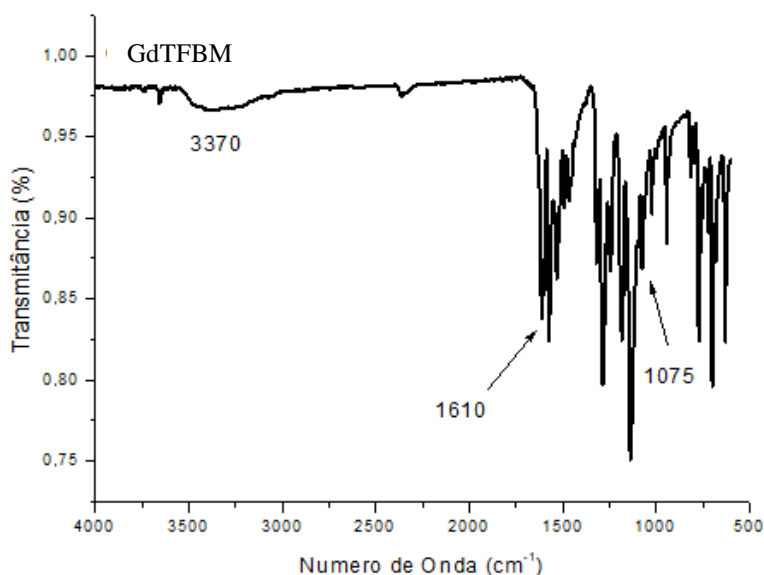
Com base no espectro do GdTPA, pode-se observar as bandas em 3472, 1612, 1538, 1403 e 1108 cm^{-1} referente aos modos vibracionais $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$ e $\nu(\text{C-F})$. A partir desses dados, pode-se inferir que o complexo GdTPA apresenta coordenação com o tereftalato de sódio (Tabela 5), com o TFB e com a água. Além disso, esse espectro indica que a amostra está impura, possivelmente pela presença de ácido livre no complexo.

Tabela 5: Resultado espectroscópico obtido na região do infravermelho do complexo GdTFB.

Composto	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$	$\Delta\nu$
GdTFB	1538	1403	135

A partir dos dados da Tabela 5, tem-se que os valores de $\Delta\nu$ dos complexos são menores do que o valor do $\Delta\nu$ para o sal do ligante, sugerindo assim, que a coordenação do lantanídeo(III) com o ligante carboxilato é do tipo quelato (PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004).

Figura 19: Espectro na região do infravermelho do GdTFBM.



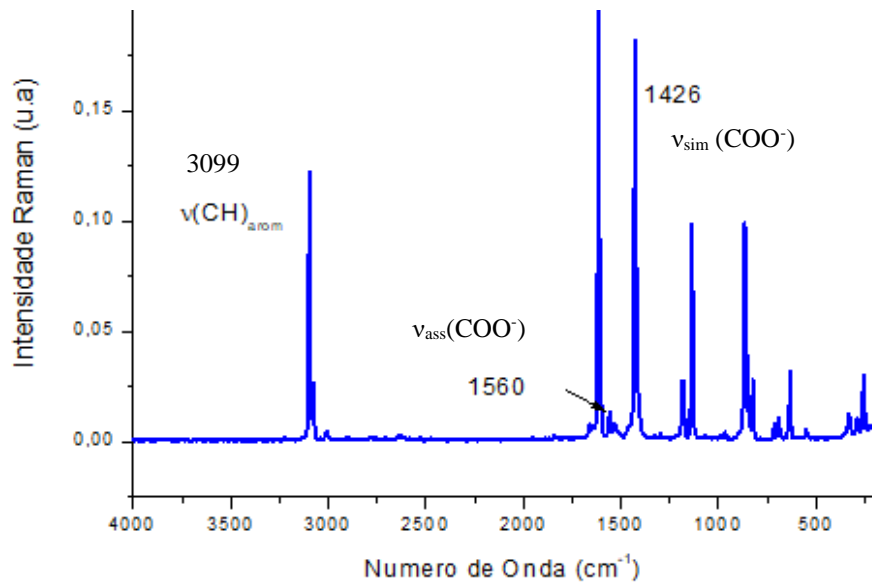
Fonte: Elaborado pela própria autora.

A partir do espectro da Figura 19, pode-se observar a presença das bandas em 3370, 1610 e 1075 referentes aos modos vibracionais $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C-F})$, respectivamente. Esses dados indicam a complexação do ligante TFB e da água com o íon Gd(III).

4.1.2 Caracterização por espectroscopia Raman

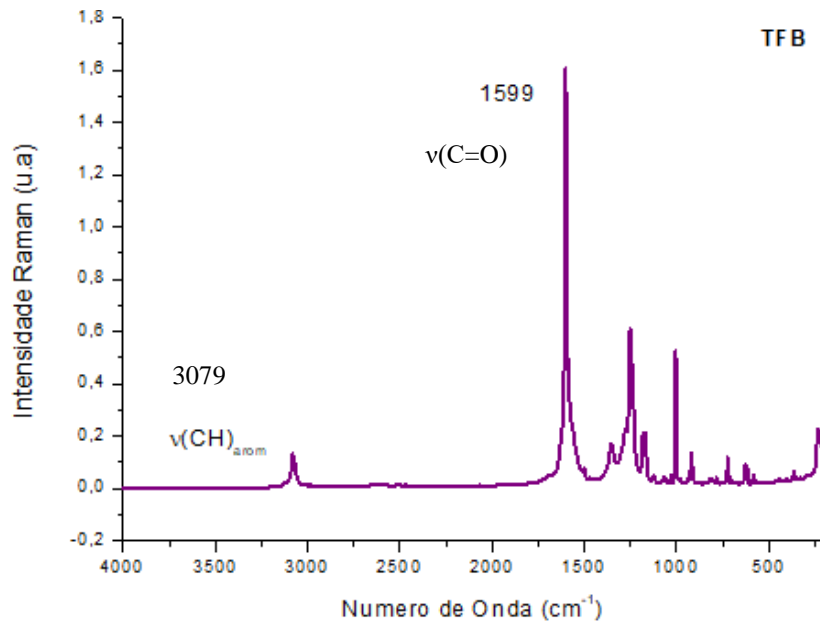
Nas Figuras 20-24, são exibidos os espectros Raman dos ligantes e dos complexos de Tb(III).

Figura 20: Espectro Raman do NaTPA.



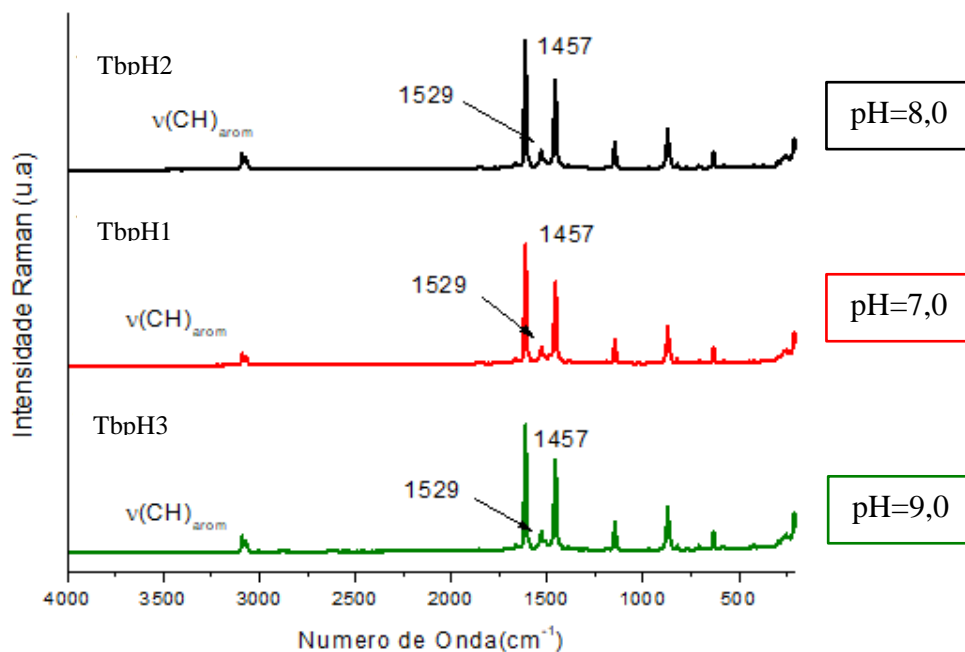
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 21: Espectro Raman do TFB.



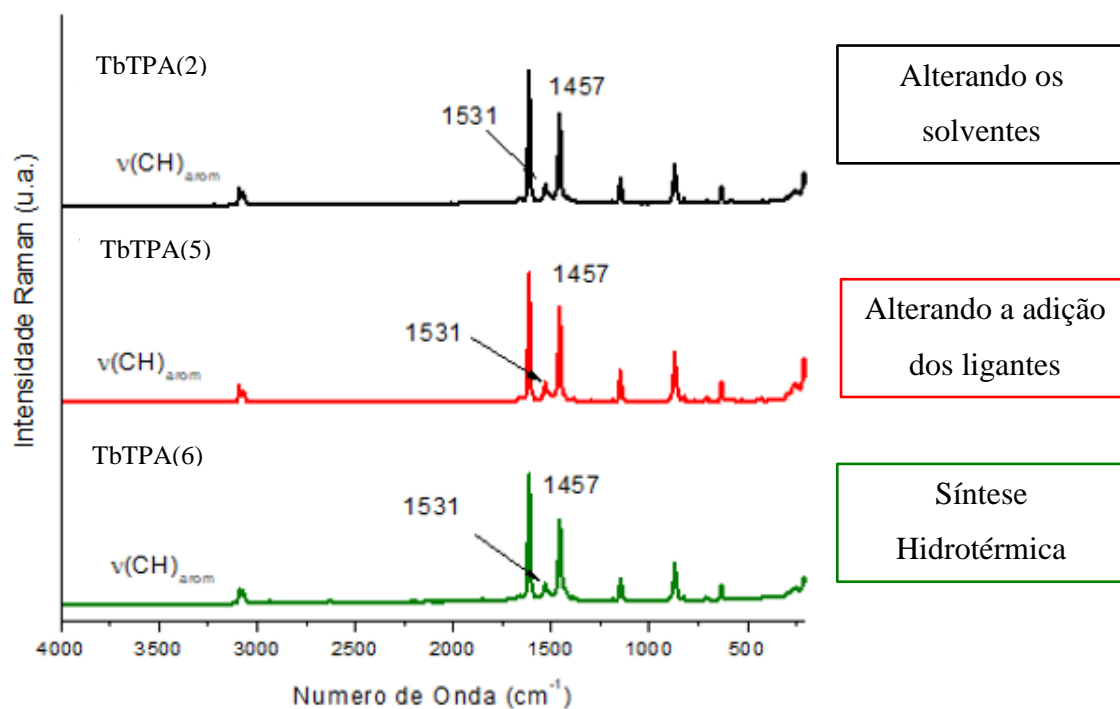
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 22: Espectro Raman dos complexos TbpH2, TbpH1 e TbpH3.



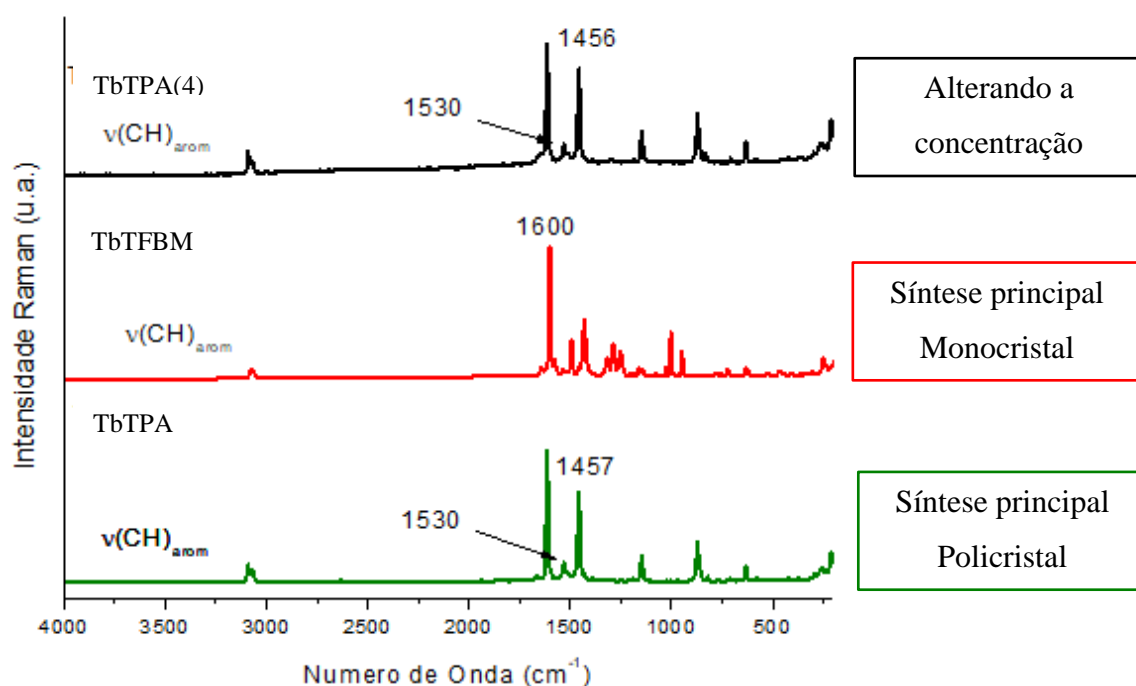
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 23: Espectro Raman dos complexos TbTPA(5), TbTPA(6) e TbTPA(2).



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 24: Espectro Raman dos complexos TbTPA (4), TbTPA e TbTFBM.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

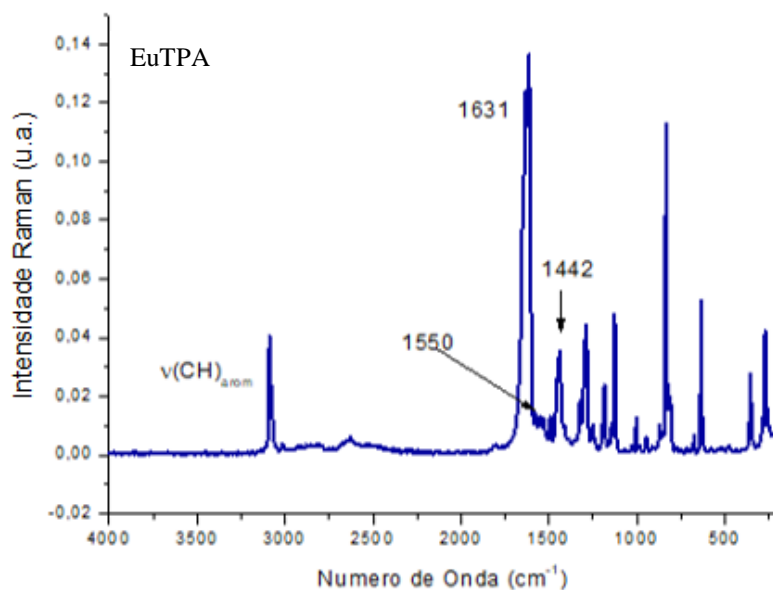
A partir do espectro da Figura 20, pode-se observar as bandas em 1560 e 1426 cm^{-1} referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato. Além disso, pode-se observar em 3099 cm^{-1} o estiramento C-H de aromáticos (MARCHEWKA; DROZD, 2012).

Na Figura 21, pode-se observar as bandas em 1599 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ e a banda em 3079 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aromáticos}}$ (MARQUES et al., 2017).

Com base nos espectros Raman dos complexos, pode-se inferir que os complexos de Tb(III) sintetizados apresentam apenas um dos ligantes, o ácido tereftálico. Esse fato pode ser observado pelo deslocamento das bandas de estiramento assimétrico para números de ondas menores e do estiramento simétrico para números de onda maiores (PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004). Apenas o complexo TbTFBM apresentou a complexação com o TFB, sendo esta observada pela presença da banda em 1600 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$. Esses dados corroboram com os dados obtidos no infravermelho.

Na Figura 25, tem-se o espectro Raman do complexo EuTPA

Figura 25: Espectro Raman do complexo EuTPA.

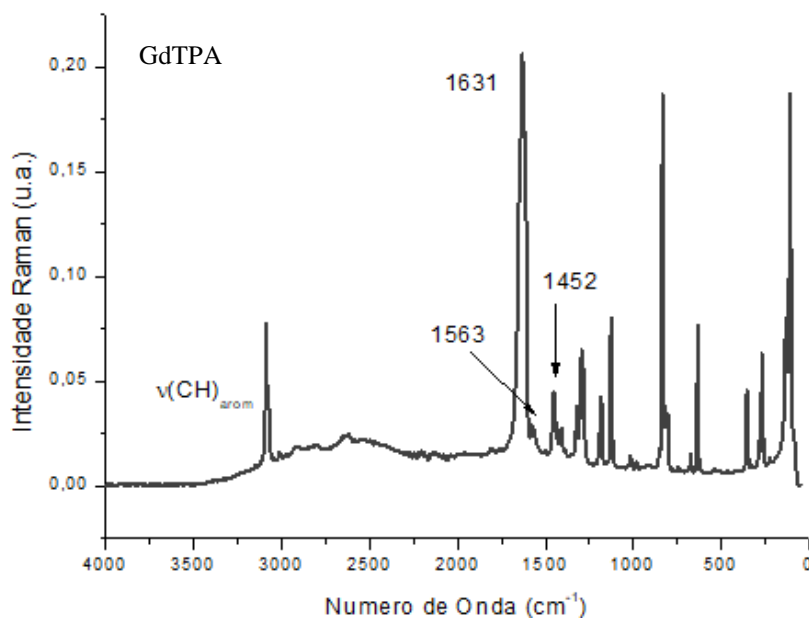


Fonte: Elaborado pela própria autora.

Com base nos dados obtidos no espectro Raman do complexo EuTPA, pode-se inferir que TPA se coordena ao centro metálico através grupo carboxilato, isso é mostrado no espectro pela presença das bandas em 1550 [$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$] e 1442 cm^{-1} [$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$]. Além da complexação do TPA com o Eu(III), pode se observar que o TFB também se coordena com o íon Eu(III), isso é mostrado no espectro da Figura 25 pela presença da banda em 1631 [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. Esses dados coincidem com os dados obtidos no infravermelho.

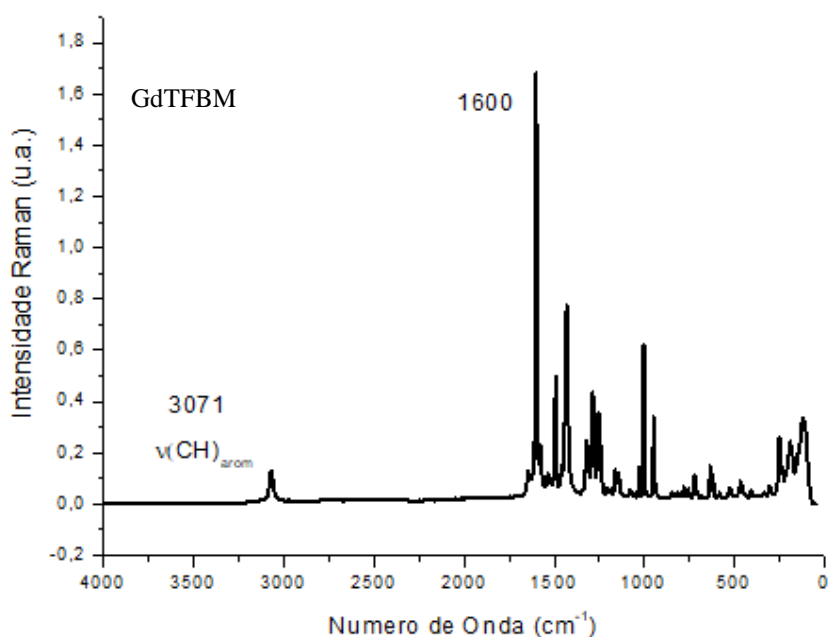
Na Figura 26 e 27, tem-se os espectros Raman dos complexos GdTPA e GdTFBM.

Figura 26: Espectro Raman do complexo GdTPA.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 27: Espectro Raman do complexo GdTFBM.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Com base nos dados obtidos no espectro Raman do complexo GdTPA, pode-se inferir que TPA e o TFB se coordenam ao centro metálico, isso é mostrado no espectro pela presença das bandas em 1631 [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1553 [$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$] e 1442 cm^{-1} [$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$].

A partir dos dados obtidos no espectro da Figura 27, pode-se indicar a coordenação do ligante TFB com o íon Gd(III), devido a presença das bandas em 3071 e 1600 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$, respectivamente.

4.1.3 Análise Elementar

Os complexos TbTPA, TbTPA(2), TbpH(1, 2 e 3), TbTPA(4), TbTPA(5) e TbTPA(6), apresentaram coordenação apenas com o ácido tereftálico, com isso a análise elementar foi realizada apenas para um dos complexos, sendo este o TbTPA.

Os dados obtidos pela análise elementar dos complexos de TbTPA, TbTFBM, EuTPA, GdTPA e GdTFBM estão dispostos na Tabela 6.

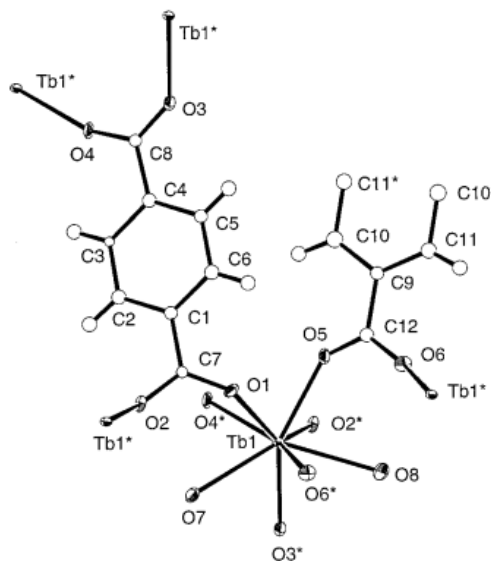
Tabela 6: Análise elementar dos complexos de Ln(III) com TFB e TPA.

Complexo	C(%)_{exp.}	H(%)_{exp.}	N(%)_{exp.}	C(%)_{calc.}	H(%)_{calc.}	N(%)_{calc.}
TbTFBM (TbC₃₀H₂₂O₈F₉)	46,61	2,79	0,06	42,97	2,63	0
TbTPA (Tb₂C₂₄O₁₆H₂₀)	33,51	2,34	0,12	32,67	2,28	0
EuTPA	53,65	3,29	0	-	-	-
GdTFBM (GdC₃₀H₂₂O₈F₉)	42,97	2,26	0	42,96	2,64	0
GdTPA	53,92	3,32	0,05	-	-	-

Os valores obtidos pela análise elementar para os complexos TbTFBM e GdTFBM, indicam que a fórmula proposta $[\text{Ln}(\text{TFB})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, pode ser a dos complexos, e esses dados corroboram com os dados obtidos pela espectroscopia Raman e no infravermelho. Como houve um erro de 4% de carbono entre o valor calculado e a medida experimental, sugere-se que o monocristal estava com alguma impureza em sua superfície.

A partir dos dados obtidos pela análise elementar para o TbTPA, pode se indicar que o complexo tem fórmula molecular: $[\text{Tb}_2(\text{TPA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$. Os dados experimentais obtidos sugerem que a estrutura do complexo TbTPA é a mesma do complexo sintetizado por Reineke et al. (Figura 28).

Figura 28: Estrutura obtida por difração de Raios X por monocristal do complexo de fórmula molecular $[\text{Tb}_2(\text{TPA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$.



Fonte: Reineke et al, 1999.

Pela estrutura obtida na literatura, tem-se que o modo de coordenação entre o TPA e o Tb(III) é em ponte, com isso tem-se que o modo obtido no infravermelho não é o modo de coordenação correto.

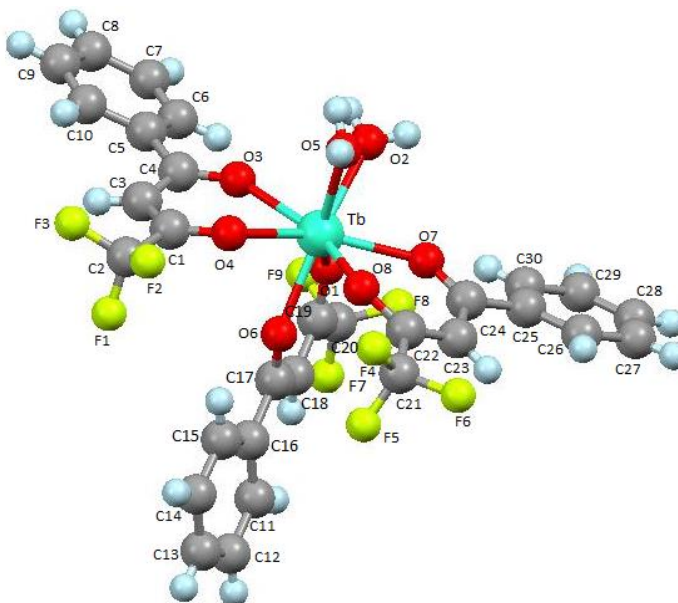
Nesse complexo tem-se o Tb(III) está coordenado a seis átomos de oxigênio do grupo carboxilato do TPA e a duas moléculas de água (Reineke et al., 1999).

Para os complexos EuTPA e GdTPA, tem-se que esses dois complexos contêm coordenação com os ligantes TFB e TPA, porém suas estruturas ainda não foram determinadas por difração de Raios X em pó, e não obteve-se monocristais nessas sínteses.

4.1.4 Difração de Raios X por Monocristal

Na Figura 29, tem-se a estrutura do complexo TbTFBM determinada por difração de Raios X por monocristal.

Figura 29: Estrutura do complexo TbTFBM. Legenda: Tb-verde, O -vermelho, C-cinza, F-amarelo e H-azul claro.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A difração de Raios X revelou que o complexo é formado por um centro metálico e três ligantes TFB com uma carga negativa cada e dois ligantes *aqua*, fazendo assim, com que o complexo seja neutro. A coordenação entre o TFB e o Tb(III) é do tipo quelato, confirmando assim as informações obtidas pelos espectro infravermelho e Raman. Esse complexo cristaliza-se no sistema ortorrômbico e o grupo espacial é o $P2_12_12_1$.

A Tabela 7 mostra os dados cristalográficos e as Tabelas 8 e 9 as distâncias e ângulos do complexo TbTFBM.

Tabela 7: Dados cristalográficos do complexo TbTFBM.

Fórmula	TbC₃₀H₂₂F₉O₈
Massa molar/g mol⁻¹	839,81
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
a/ Å	10,7731(3)
b/ Å	13,1753(5)
c/ Å	22,8740(9)
α	90
β	90
γ	90
V/ Å³	3246,71

Tabela 8: Distâncias de ligação entre o Tb(III) e os oxigênios coordenados.

Distância de Ligação (Å)	
Tb-O1	2,427(3)
Tb-O2	2,397(4)
Tb-O3	2,311(4)
Tb-O4	2,377(4)
Tb-O5	2,427(4)
Tb-O6	2,274(4)
Tb-O7	2,312(4)
Tb-O8	2,371(3)

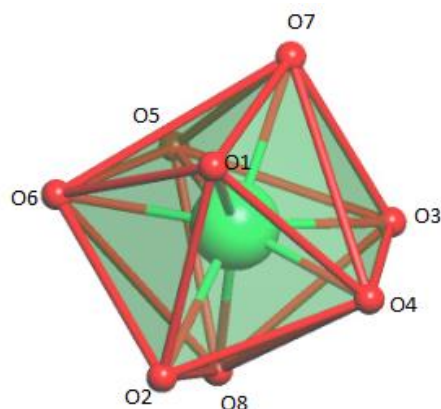
Tabela 9: Ângulos de ligação entre o Tb(III) e os oxigênios coordenados.

Ângulos de Ligação (°)			
O1-Tb-O8	127,4(1)	O5-Tb-O1	145,8(1)
O2-Tb-O8	152,3(1)	O5-Tb-O2	67,9(1)
O3-Tb-O8	150,3(1)	O5-Tb-O3	95,6(1)
O4-Tb-O8	78,6(1)	O5-Tb-O4	75,9(1)
O5-Tb-O8	72,0(2)	O5-Tb-O6	142,7(2)
O6-Tb-O8	76,0(1)	O5-Tb-O7	95,6(2)
O7-Tb-O8	71,6(1)	O4-Tb-O1	129,0(1)
O3-Tb-O1	75,4(1)	O4-Tb-O2	126,0(1)
O3-Tb-O2	73,5(1)	O4-Tb-O3	71,8(1)
O3-Tb-O6	98,1(1)	O4-Tb-O6	75,8(1)
O3-Tb-O7	138,0(1)	O4-Tb-O7	150,2(1)
O2-Tb-O1	78,0(1)	O1-Tb-O6	71,4(1)
O2-Tb-O6	149,4(1)	O1-Tb-O7	72,7(1)
O2-Tb-O7	73,7(1)	O6-Tb-O7	96,9(2)

A geometria para esse complexo com número de coordenação igual a 8 pode ser descrita como prisma trigonal biencauzado (Figura 30) (PORAI-KOSHITS; ASLANOV, 1972). Esse complexo, apresenta fórmula molecular: $[\text{Tb}(\text{TFB})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Figura 30: Poliedro de coordenação formado pela unidade $[\text{TbO}_8]$.

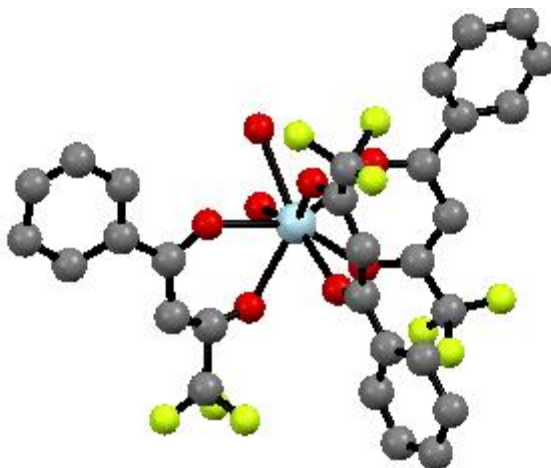
Legenda: Tb- verde, O-vermelho.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Como a estrutura do complexo GdTFBM estava descrita na literatura por Junhu W. e colaboradores, tem-se na Figura 31 a estrutura desse complexo obtida com base na literatura.

Figura 31: Estrutura do complexo GdTFBM. Legenda: Gd- azul claro, O- vermelho, C- cinza, F- amarelo.



Fonte: JUNHU et al., 2007.

A difração de Raios X por monocristal mostrou que o complexo é formado por um centro metálico e três ligantes TFB com uma carga negativa cada e dois ligantes *aqua*. A coordenação entre o TFB e o Gd(III) é do tipo quelato. Esse complexo cristaliza-se no sistema ortorrômbico e o grupo espacial é o $P2_12_12_1$.

A Tabela 10 mostra os dados cristalográficos e as Tabelas 11 e 12 as distâncias e ângulos do complexo GdTFBM.

Tabela 10: Dados cristalográficos do complexo GdTFBM.

Fórmula	GdC₃₀H₂₂F₉O₈
Massa molar/g mol⁻¹	838,73
Sistema cristalino	Ortorrombico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/ Å	13,22(1)
b/ Å	22,95(1)
c/ Å	10,786(8)
α	90
β	90
γ	90
V/ Å³	3272,46

Tabela 11: Distâncias de ligação entre o Gd(III) e os oxigênios coordenados.

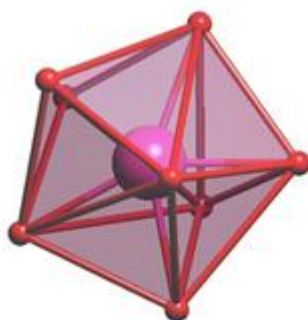
Distância de Ligação (Å)	
Gd-O1	2,427(3)
Gd-O2	2,397(4)
Gd-O3	2,311(4)
Gd-O4	2,377(4)
Gd-O5	2,427(4)
Gd-O6	2,274(4)
Gd-O7	2,312(4)
Gd-O8	2,371(3)

Tabela 12: Ângulos de ligação entre o Gd(III) e os oxigênios coordenados.

Ângulos de Ligação (°)			
O1-Gd-O8	149,0(4)	O5-Gd-O1	75,7(4)
O2-Gd-O8	78,5(4)	O5-Gd-O2	126,5(4)
O3-Gd-O8	126,0(4)	O5-Gd-O3	78,6(4)
O4-Gd-O8	74,7(4)	O5-Gd-O4	149,4(4)
O5-Gd-O8	125,5(4)	O5-Gd-O6	72,6(4)
O6-Gd-O8	72,8(4)	O5-Gd-O7	76,1(4)
O7-Gd-O8	68,1(4)	O4-Gd-O1	97,5(4)
O3-Gd-O1	76,5(4)	O4-Gd-O2	76,4(4)
O3-Gd-O2	129,1(4)	O4-Gd-O3	70,7(4)
O3-Gd-O6	151,2(4)	O4-Gd-O6	138,0(4)
O3-Gd-O7	74,8(4)	O4-Gd-O7	94,7(4)
O2-Gd-O1	70,5(4)	O1-Gd-O6	96,8(4)
O2-Gd-O6	71,7(4)	O1-Gd-O7	142,9(4)
O2-Gd-O7	146,5(4)	O6-Gd-O7	97,2(4)

A geometria para esse complexo com número de coordenação igual a oito pode ser descrita como prisma trigonal bicapuzado (Figura 32) (PORAI-KOSHITS; ASLANOV, 1972).

Figura 32: Poliedros de coordenação formado pela unidade $[\text{GdO}_8]$.
 Legendas: Gd- rosa, O- vermelho.



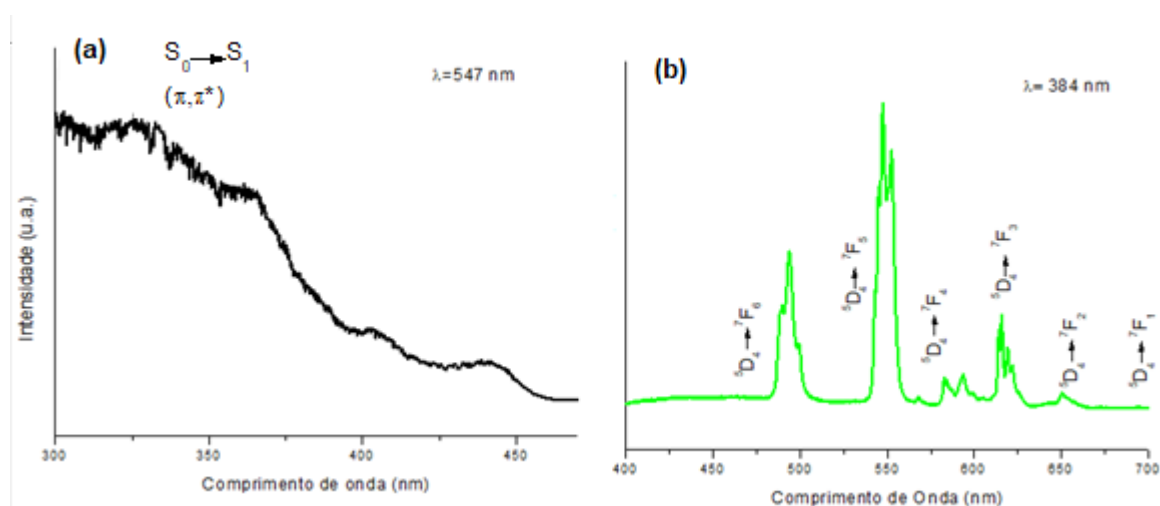
Fonte: Elaborado pela própria autora.

4.1.5 Espectros de emissão e excitação

Para investigar o processo de transferência de energia dos ligantes para o íon Ln(III) , foram realizados os espectros de emissão e excitação a 248 K para os complexos de Tb(III) e Eu(III) .

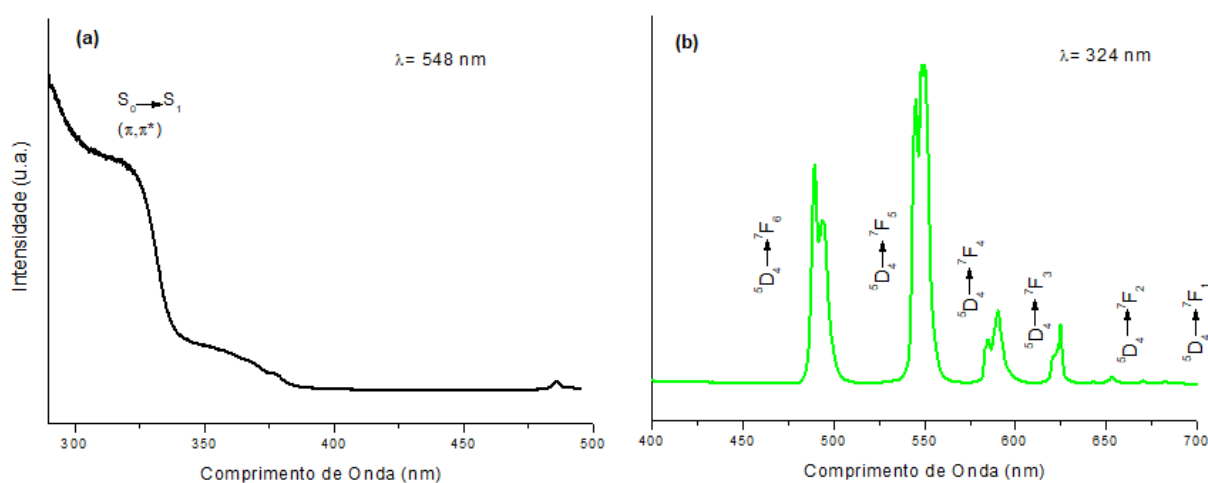
Como os complexos de Tb(III) com os ligantes TFB e TPA, apresentaram coordenação com apenas um dos ligantes, o estudo das propriedades luminescentes foi realizado com apenas dois dos complexos, TbTFBM e o TbTPA (Figura 33 e 34).

Figura 33: Espectros de (a) Excitação e (b) Emissão do TbTFBM .



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Figura 34: Espectros de (a) Excitação e (b) Emissão do TbTPA.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

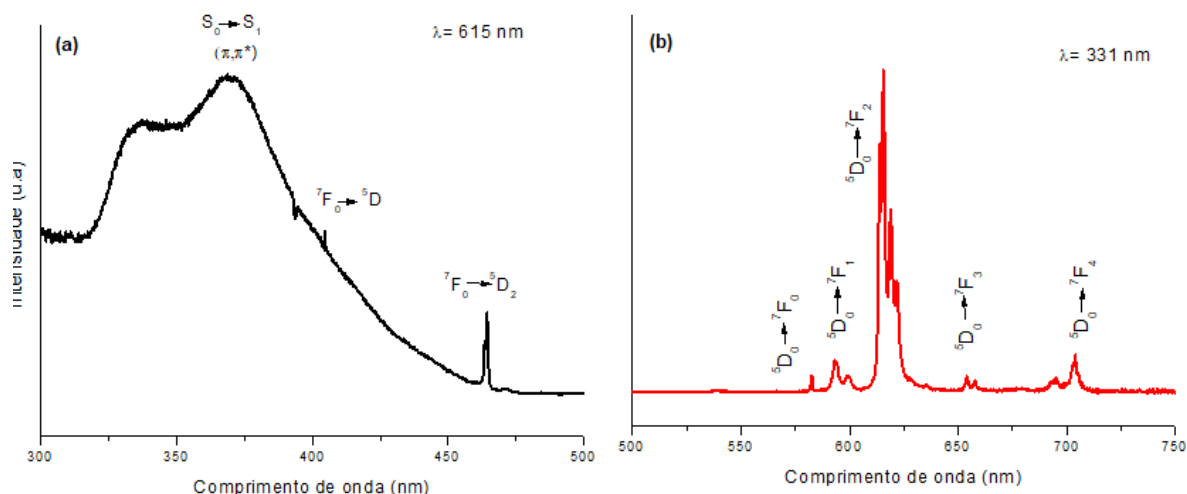
No espectro de excitação do complexo TbTFBM e TbTPA pode-se observar a presença de bandas largas, atribuídas a transição $S_0 \rightarrow S_1$ referente porção aromática dos ligantes, em 325 nm para o TbTFBM e 320 nm para o complexo TbTPA. Pode-se observar alguns picos com intensidade menor do que a banda atribuída ao ligante, essas bandas são referentes as transições intraconfiguracionais do estado fundamental 7F_6 para os estados excitados do íon Tb(III): $^5L_{10}$ (367 nm), 5D_3 (404 nm) e 5D_4 (485 nm) para o TbTFBM e $^5L_{10}$ (362 nm) e 5D_4 (486 nm) para o TbTPA. Como essas bandas tem intensidade menor do que a banda do ligante, tem-se que a sensibilização através do ligante é mais eficiente do que a excitação direta do íon Ln(III).

Os espectros de emissão dos complexos TbTFBM e TbTPA exibem as características transições intraconfiguracionais $4f-4f$ típicas desse íon, sendo essas $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3, 2$ e 1) em aproximadamente 490, 548, 586, 616, 650 nm, respectivamente. A transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ geralmente não é observada, devido a sua baixa intensidade (FRANÇA, 2018).

Esses complexos não apresentaram uma banda larga característica da fosforescência dos ligantes orgânicos, indicando assim, uma eficiente transferência de energia do estado excitado tripleto do ligante para o íon lantanídeo (FRANÇA, 2018).

Na Figura 35, tem-se os espectros de emissão e excitação do complexo EuTPA a 248 K. Uma vez que o nível emissor 5D_0 do Eu(III) não sofre desdobramento pelo efeito do campo ligante, o seu espectro fornece informações importantes sobre o ambiente químico ao redor do íon Eu(III).

Figura 35: Espectro de (a) Excitação e (b) Emissão do EuTPA.



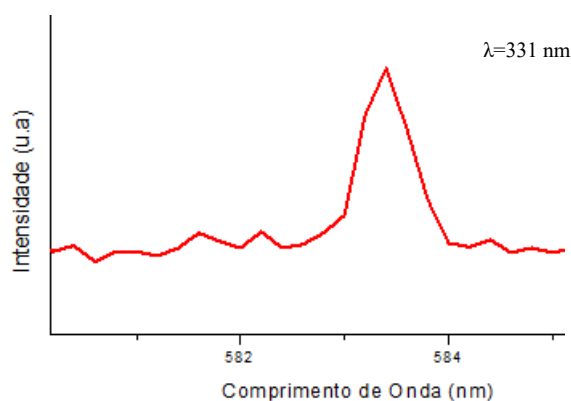
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Nos espectros de excitação do Eu(III), observa-se a presença de uma banda larga referente a transição $S_0 \rightarrow S_1$ referente a porção aromática dos ligantes, e bandas de pico finos referente as transições $4f-4f$. Essas bandas são transições do estado fundamental, 7F_0 , para os estados excitados 5D_3 (404 nm) e 5D_2 (465 nm). Como essas transições são menos intensas do que a transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante, tem-se que a sensibilização através do ligante é mais eficiente que a transição direta do Eu(III).

O espectro de emissão mostram as transições características do Eu(III), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é mais intensa que a banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, sugerindo que o mecanismo de dipolo elétrico induzido e acoplamento dinâmico é mais forte do que o dipolo magnético, isso ocorre pois o Eu(III) está localizado em um sítio de baixa simetria. A transição em 580 nm, referente a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, sugere que o Eu(III) está em um sítio de baixa simetria, uma vez que essa banda não aparece em sistemas altamente simétricos. Além disso, essa transição consiste em apenas um pico, sugerindo assim, que todos os íons Eu(III) ocupam sítios de mesma simetria (FRANÇA, 2018). Esse resultado é confirmado pela emissão desse complexo a 77 K (Figura 36), uma vez que essa temperatura diminui as contribuições dos níveis vibracionais, que podem modificar os picos de emissão.

A emissão em 615 nm aparece desdobrada, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, esta transição é responsável pela intensa emissão na região do vermelho desse complexo.

Figura 36: Espectro de Emissão do EuTPA da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ a 77K.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

O espectro de emissão da Figura 36, mostra a presença de apenas um pico na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, confirmando assim, que todos os íons Eu(III) ocupam sítios de mesma simetria.

Para calcular a intensidade de emissão do íon Eu(III), usou-se a Equação 11, uma vez que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de dipolo magnético e não sofre influência do ambiente químico ao redor do Eu(III) (MARQUES,2014).

$$R_{Eu} = \frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)} \quad \text{Equação 11}$$

O valor obtido de R_{Eu} para esse complexo é de 9,03, indicando assim que esse complexo não é centrossimétrico.

Na Tabela 13, tem-se a energia dos picos de emissão do complexo EuTPA a 77K para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Tabela 13: Energia das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

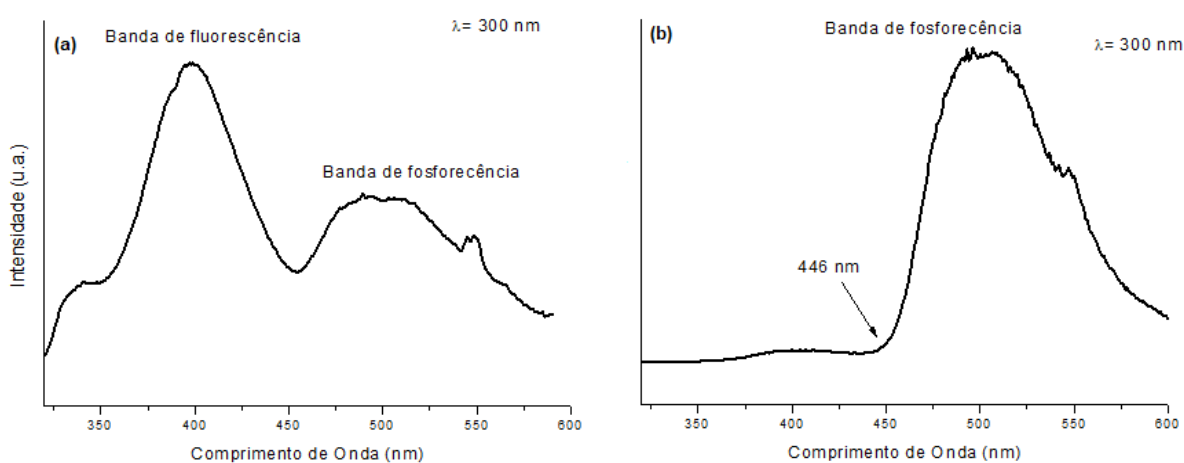
Transições	Energia (cm ⁻¹)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17152,7
	16286,6
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16233,8
	16155,1
	16077,2

O espectro de emissão do Gd(III) permite a informação do estado tripleto, T_1 , do ligante. Uma vez que o seu estado excitado se encontra a 32000 cm⁻¹ acima do seu estado fundamental. Devido a esse alto valor de energia, não ocorre a transferência de energia do estado tripleto do ligante para o nível emissor do Gd(III), fazendo assim com que essa energia

decaia como fosforescência. O estado tripleto é obtido através do espectro de fosforescência resolvido no tempo, onde se aplica um *delay* de microssegundos entre a excitação e a detecção. Esse *delay* é aplicado para que não haja interferência da banda de fluorescência, uma vez que a fluorescência é um processo mais rápido do que a fosforescência (MARQUES,2014).

Nas Figuras 37 e 38, tem-se os espectros de fosforescência no estado estacionário e resolvido no tempo para os complexos GdTPA e GdTFBM.

Figura 37: Espectro de fosforescência no (a) estado estacionário e (b) resolvido no tempo (0,01 ms) do GdTPA a 298 K.

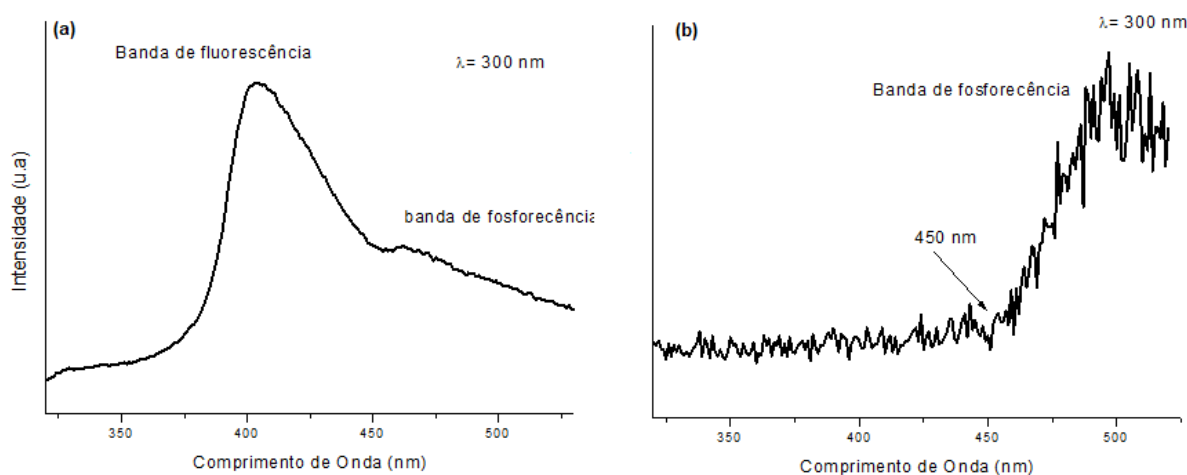


Fonte: Elaborado pela própria autora.

Com base no espectro de fosforescência Figura 37 (b) do GdTPA, tem-se que o nível de energia do estado tripleto, T_1 , para esse complexo corresponde a 22421 cm^{-1} (446 nm), essa energia é considerada a partir do menor comprimento de onda na base da banda de emissão resolvida no tempo, transição 0-0 fônons.

Essa energia é maior do que a dos estados emissores 5D_0 ($\sim 17300\text{ cm}^{-1}$) do Eu(III), indicando assim que esse ligante atua como antena na fotossensibilização dos íons Ln(III). A banda em 501 nm é atribuída a fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$ do ligante.

Figura 38: Espectro de fosforescência no (a) estado estacionário e (b) resolvido no tempo (0,1ms) do GdTFBM a 298 K.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

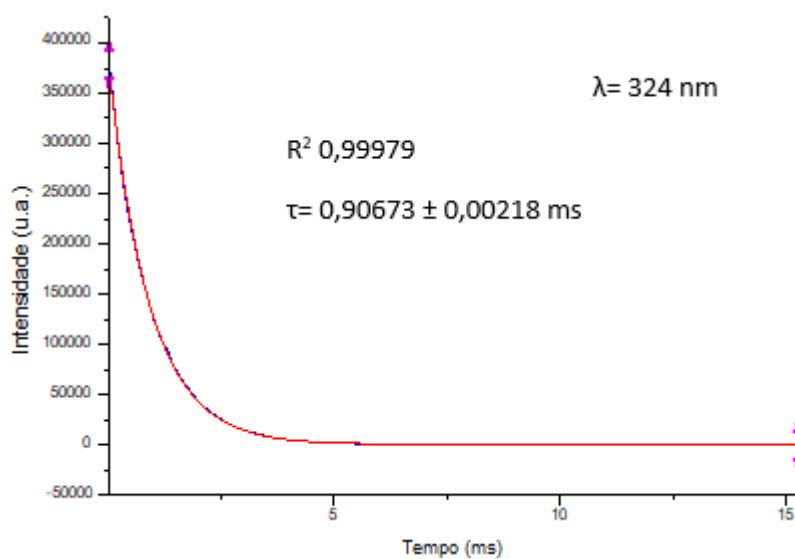
A partir do espectro de fosforescência Figura 37 (b) do GdTFM, tem-se que o nível de energia do estado tripleto, T_1 , para esse complexo corresponde a 22222 cm^{-1} (450 nm). Essa energia é maior do que a do estado emissor 5D_4 ($\sim 20400\text{ cm}^{-1}$) do Tb(III), indicando que esse ligante atua como antena na fotossensibilização do complexo TbTFBM. Como $\Delta E = 1822\text{ cm}^{-1}$, tem-se que a retro transferência é observada, uma vez que esse ocorre com $\Delta E \leq 1850\text{ cm}^{-1}$.

Como o TbTPA, contém apenas o ligante TPA, tem-se na literatura que o valor do estado tripleto desse ligante é de aproximadamente 23300 cm^{-1} (UTOCHNIKOVA & KUZMINA, 2016), indicando assim que ele é um bom fotossensibilizador. Para esse complexo o $\Delta E = 2900\text{ cm}^{-1}$, com isso a retro transferência não é observada.

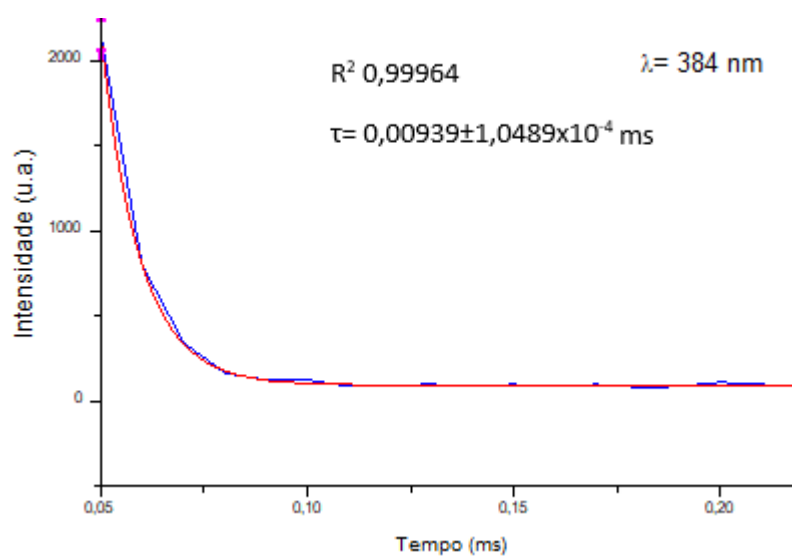
4.1.6 Perfil de decaimento da luminescência

Nas Figuras 39-41, tem-se as curvas de decaimento radiativo (τ) para os complexos de TbTPA, TbTFBM e EUTPA. A curva de decaimento radiativo segue a Equação 12.

$$y = A_i \exp^{-x/t_1} + y_0 \quad \text{Equação 12}$$

Figura 39: Curva de decaimento radiativo (τ) do TbTPA a 298K.

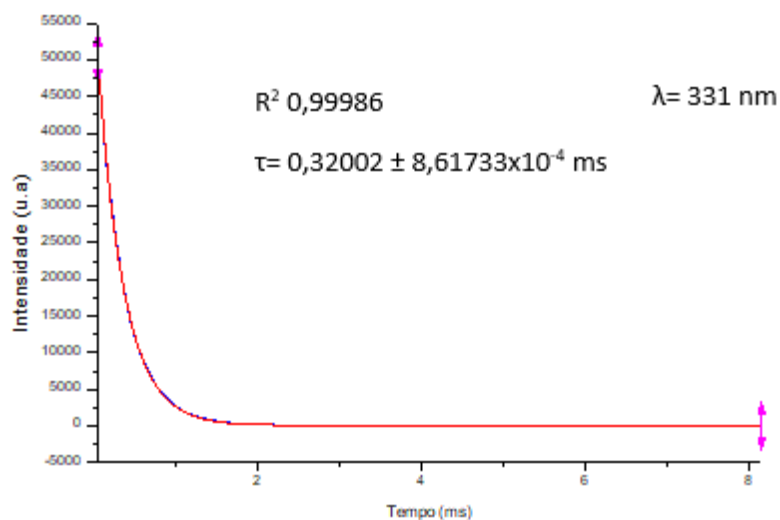
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 40: Curva de decaimento radiativo (τ) do TbTFBM a 298K.

Fonte: Elaborado pela própria autora.

A partir das curvas de tempo de vida para os complexos TbTPA e TbTFBM, pode-se observar que o tempo de vida do complexo TbTPA é aproximadamente cem vezes maior do que o tempo de vida do TbTFBM, isso ocorre, devido a presença de água na molécula de TbTFBM e a retro transferência observada nesse complexo.

Figura 41: Curva de decaimento radiativo (τ) do EuTPA a 298K.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

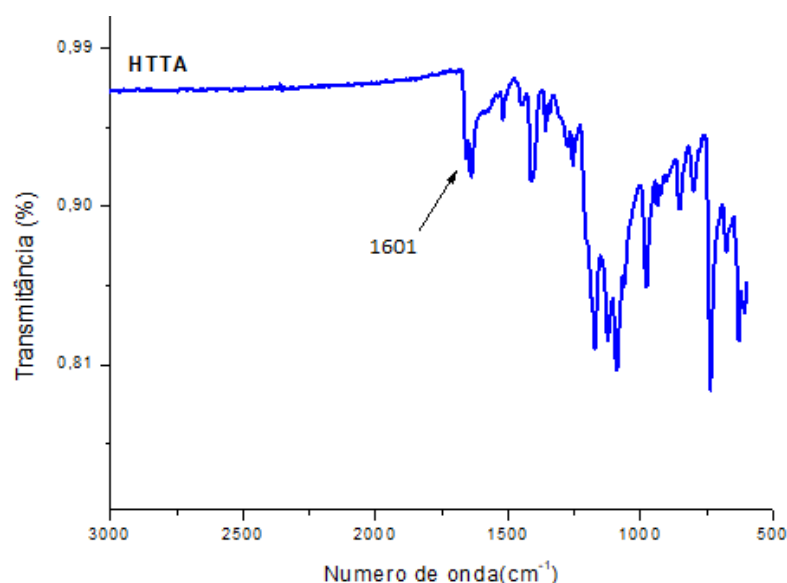
O decaimento para o Eu(III) é maior do que para os complexos com Tb(III), uma vez que a energia entre o estado excitado e fundamental do Tb(III), é aproximadamente 2500 cm^{-1} maior do que o do Eu(III), fazendo assim com que o decaimento do Eu(III) seja mais rápido. Além disso, o tempo de vida do EuTPA, está de acordo com os complexos na literatura que apresentam duas moléculas de água em sua esfera de coordenação ($\sim 0,39$ ms) o que indica a complexação do Eu(III) com a água (ARNAUD & GEORGES, 2002).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ln(III) COM HTTA E TPA

4.2.1 Caracterização por espectroscopia no infravermelho

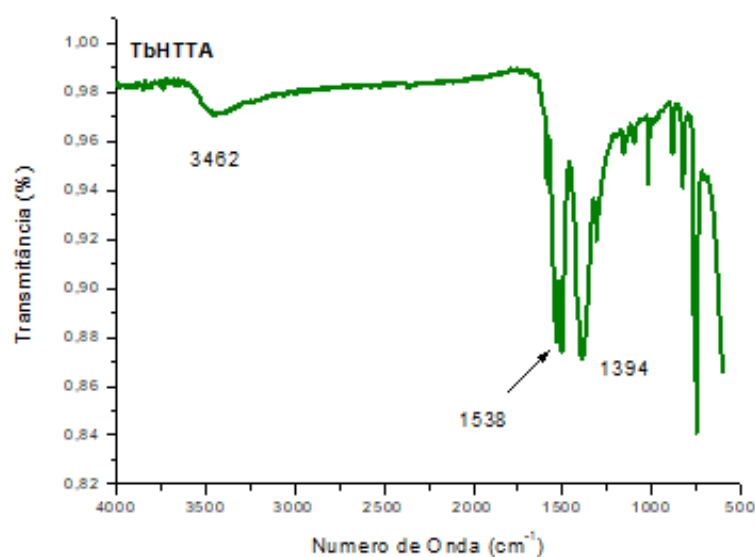
As Figuras 42-43 mostram os espectros do ligante HTTA e do complexo de Tb(III) com HTTA e TPA.

Figura 42: Espectro na região do infravermelho do HTTA.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 43: Espectro na região do infravermelho dos complexos TbHTTA.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Com base nos espectros de infravermelho da Figura 43, constata-se que o complexo TbHTTA apresenta bandas em 1538 [$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$] e 1394 cm^{-1} [$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$] e o complexo. A partir dessas bandas, pode-se inferir que houve a coordenação ao íon metálico com apenas um dos ligantes, o íon tereftalato (Tabela 14). Além disso, as bandas em 3462 e 3476 cm^{-1} , sugerem a presença de água nos complexos.

Tabela 14: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho do tereftalato de sódio e dos complexos TbHTTA.

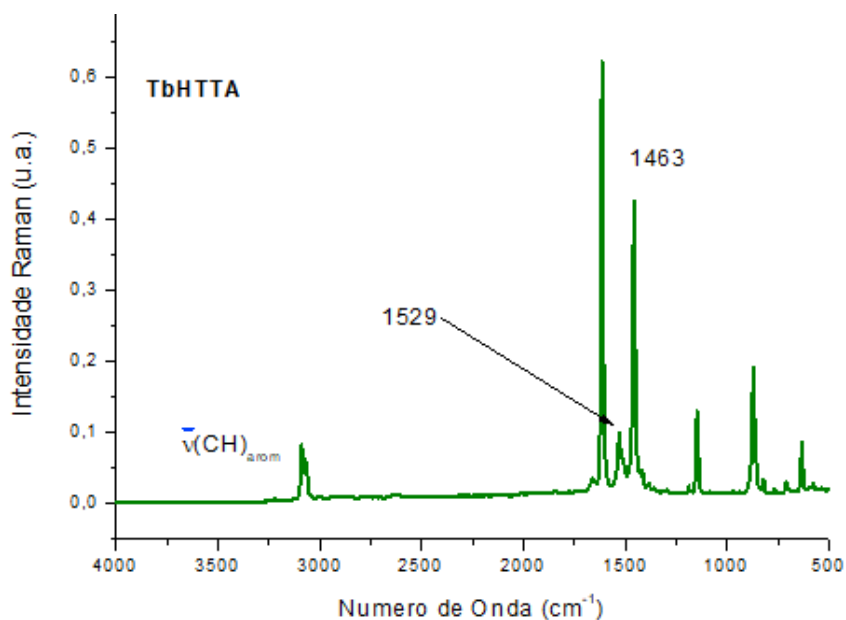
Composto	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$	$\Delta\nu$
NaTPA	1550	1381	169
TbHTTA	1538	1394	144

A Tabela 14, mostra que os valores de $\Delta\nu$ para o complexo TbHTTA são menores do que o $\Delta\nu$ do sal, o que sugere a coordenação quelato. Esses dados indicam que mesmo trocando a β -dicetona TFB pela HTTA, tem-se que os sólidos formados na síntese apresentam o mesmo tipo de ligação entre o metal e o TPA.

4.2.2 Caracterização por espectroscopia Raman

Na Figura 44, tem-se o espectro Raman do complexo TbHTTA.

Figura 44: Espectro Raman dos complexos TbHTTA.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A partir da Figura 44, observa-se o deslocamento das bandas do ligante tereftalato de 1560 para 1529 cm^{-1} e de 1426 para 1463 cm^{-1} , respectivamente, referentes aos estiramentos

assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, indicando que o complexo de Tb(III) contém apenas o íon tereftalato.

4.2.3 Análise elementar

Na tabela 15, tem-se os dados obtidos pela análise elementar dos complexos TbHTTA.

Tabela 15: Análise elementar do complexo TbHTTA.

Composto	C(%) _{exp.}	H(%) _{exp.}	N(%) _{exp.}	C(%) _{calc.}	H(%) _{calc.}	N(%) _{calc.}
TbHTTA	30,49	2,51	0,43	32,67	2,28	0
Tb₂C₂₄O₁₆H₂₀						

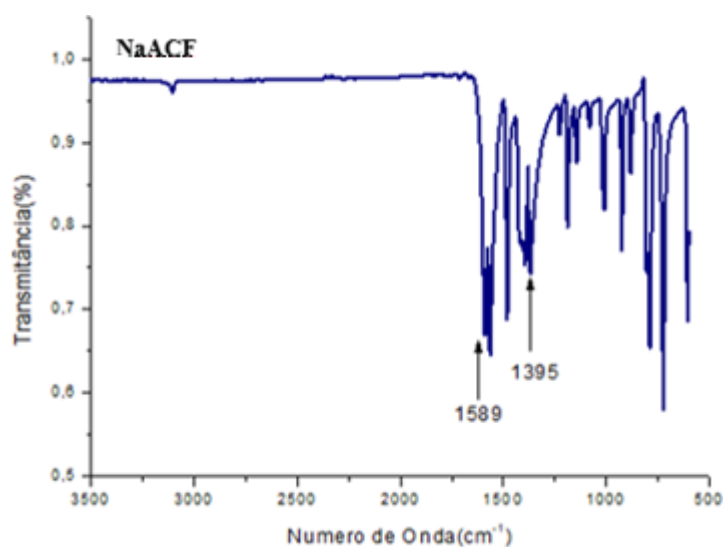
A partir dos valores obtidos na análise elementar, pode-se inferir que os complexos TbHTTA e TbTPA possuem a mesma fórmula mínima. Assim, os espectros de emissão e excitação foram realizados apenas para o TbTPA.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE LN(III) COM ACF E DBP

4.3.1 Caracterização por infravermelho

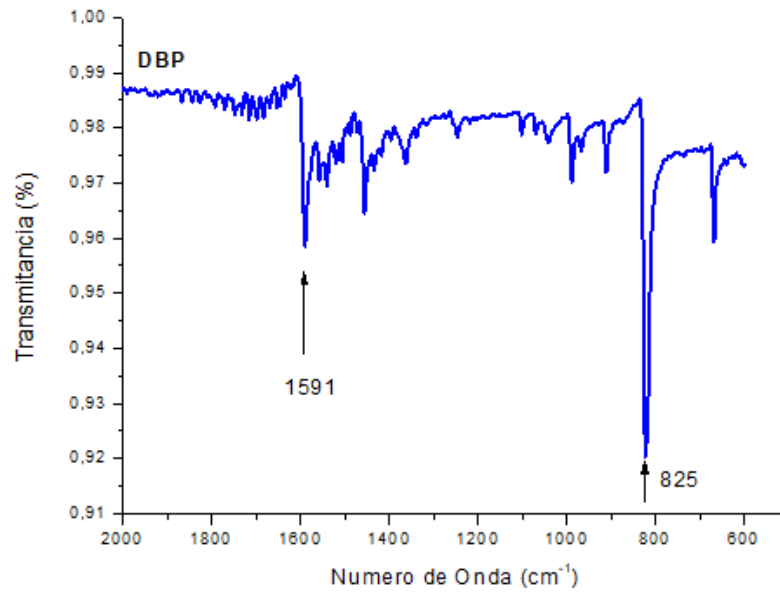
Nas Figuras 45-49, tem-se os espectros na região do infravermelho do ligantes NaACF e DBP e dos complexos de Eu(III), Tb(III) e Sm(III).

Figura 45: Espectro na região do infravermelho do NaACF.



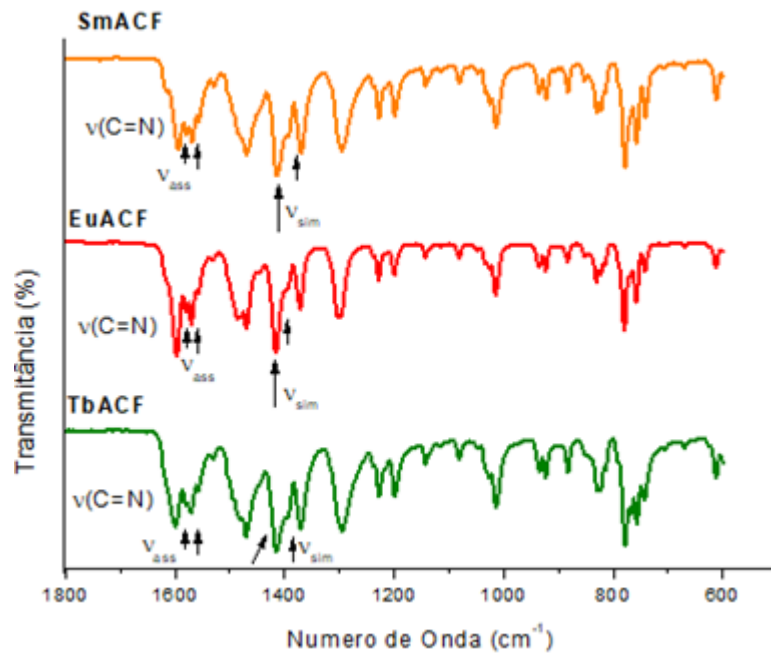
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 46: Espectro na região do infravermelho do DBP.



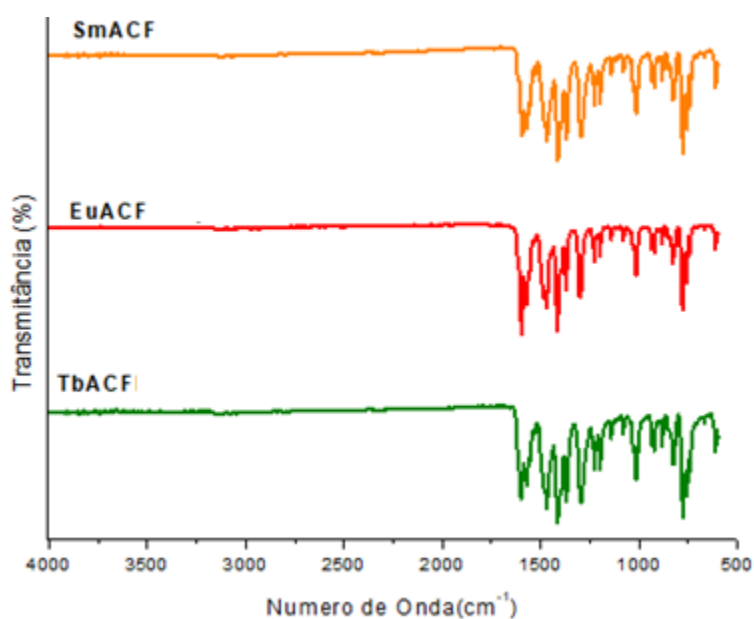
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 47: Espectros na região do infravermelho dos complexos SmACF, EuACF e TbACF.



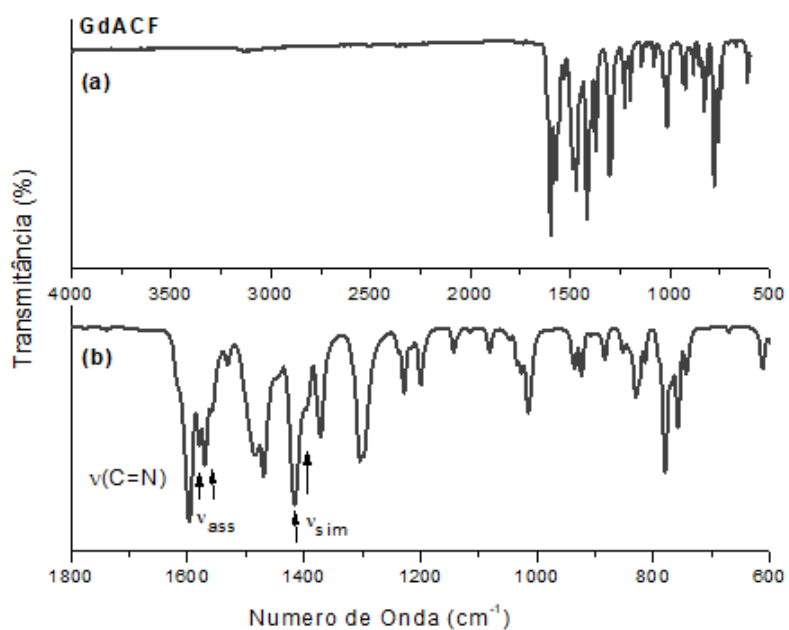
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 48: Espectros na região do infravermelho dos complexos SmACF, EuACF e TbACF na região de 1800-500 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 50: Espectros na região do infravermelho do complexo GdACF (a) na região 4000-500 cm^{-1} e (b) de 1800-500 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pela própria autora.

No espectro do NaACF, observa-se uma banda em 1598 cm^{-1} [$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$] e uma banda em 1395 cm^{-1} [$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$]. Além disso, a banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} [$\nu(\text{OH})$] não é observada, o que indica que todo ACF foi desprotonado. O espectro do DBP apresenta uma banda em 1591 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C}=\text{N})$ e uma banda em 825 cm^{-1} referente ao anel aromático para-substituído.

Nos espectros dos complexos SmACF, EuACF, TbACF, e GdACF observa-se um desdobramento das bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, dando origem a dois valores de $\Delta\nu$ (Tabela 16) (FRANÇA, 2018).

Tabela 16: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho do NaACF e dos complexos de SmACF, EuACF e TbACF.

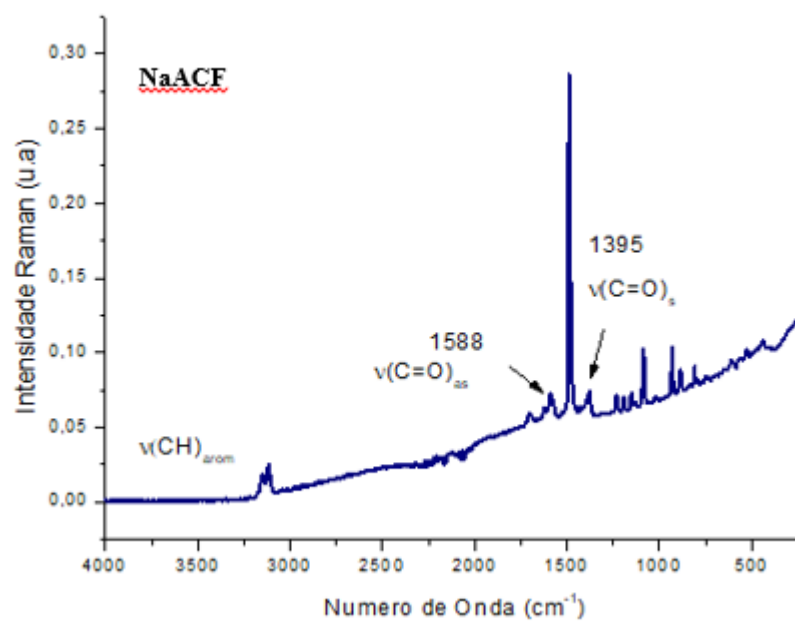
Composto	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
NaACF	1589	1395	194
SmACF	1578	1393	185
	1568	1413	155
EuACF	1579	1393	186
	1569	1415	154
TbACF	1579	1393	186
	1571	1415	156
GdACF	1579	1398	181
	1569	1415	154

A partir dos valores obtidos para $\Delta\nu$ dos complexos, tem-se que esse ligante se coordena ao íon através de dois modos de coordenação distintos, sendo estes: em ponte ($\Delta\nu_{\text{comp}} \sim \Delta\nu_{\text{sal}}$) e quelato ($\Delta\nu_{\text{comp}} < \Delta\nu_{\text{sal}}$). Além disso, pode-se observar a banda referente ao $\nu(\text{C}=\text{N})$ do ligante DBP, deslocada de 1591 cm^{-1} no ligante livre para 1595 (SmACF), 1596 (EuACF), 1599 (TbACF) e 1596 cm^{-1} (GdACF), indicando a coordenação do nitrogênio ao Ln(III).

4.3.2 Caracterização por espectroscopia Raman

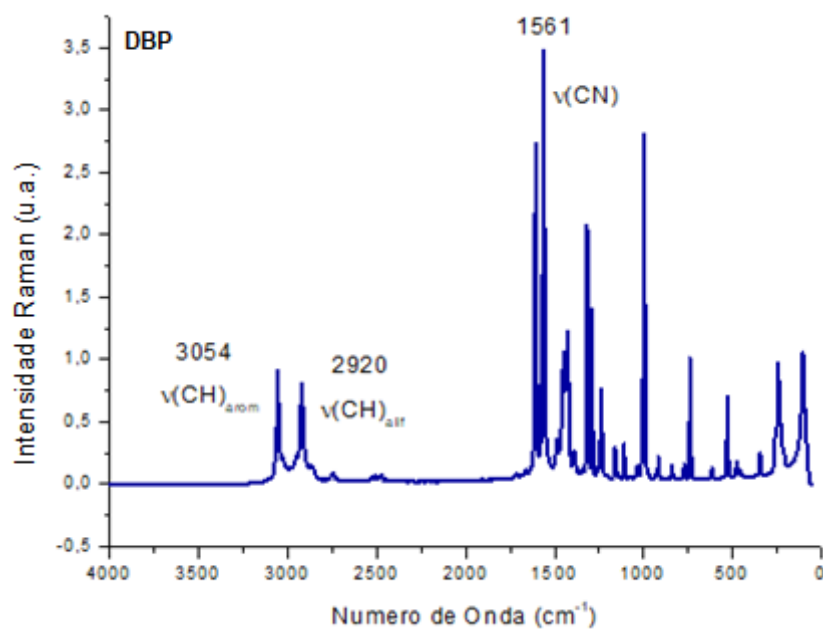
As Figuras 50-53 mostram os espectros Raman dos ligantes NaACF e DBP e dos complexos TbACF, SmACF, EuACF e GdACF.

Figura 5250: Espectro Raman do ligante NaACF.



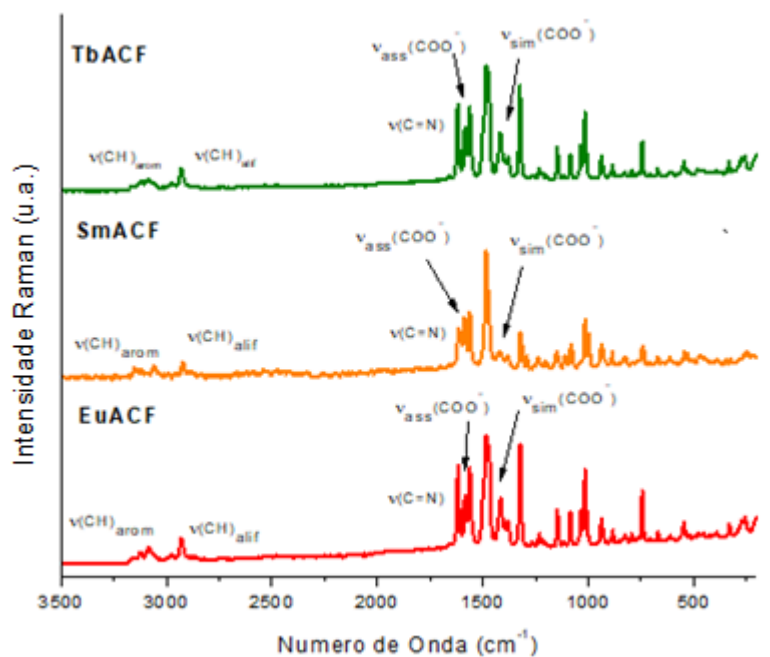
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 5354: Espectro Raman do ligante DBP.



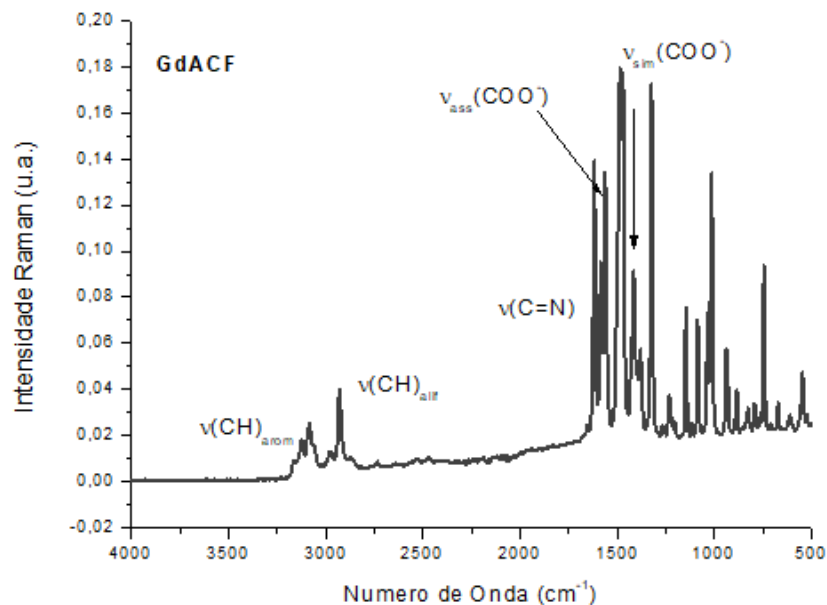
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 52: Espectro Raman dos complexos TbACF, SmACF e EuACF.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 57: Espectro Raman do complexo GdACF.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Através da análise dos espectros Raman dos complexos, pode-se inferir que houve a coordenação com os dois ligantes, pela presença das bandas em 2920 [$\nu(\text{CH})_{\text{alif}}$], pelo deslocamento da banda de 1561 para aproximadamente 1617 cm^{-1} nos complexos, referente ao

estiramento C=N e ao deslocamento das bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo COO⁻ e seu desdobramento para aproximadamente 1587-1560 e 1419-1378 cm⁻¹ (Tabela 17) (MARQUES,2017).

Tabela 17: Resultados espectroscópicos obtidos pela espectroscopia Raman dos ligantes e dos complexos de SmACF, EuACF, TbACF e GdACF.

Composto	v(C=N)	v_{ass}(COO⁻)	v_{sim} (COO⁻)
NaACF	-	1589	1395
DBP	1561	-	-
TbACF	1617	1583 1562	1415 1380
EuACF	1617	1583 1562	1415 1379
SmACF	1614	1587 1560	1419 1378
GdACF	1617	1585 1562	1415 1380

Os dados da espectroscopia Raman corroboram com os dados obtidos na espectroscopia de infravermelho.

4.3.3 Análise Elementar

Na Tabela 18, tem-se os dados obtidos pela análise elementar dos complexos TbACF, EuACF, SmACF e GdACF.

Tabela 18: Valores calculado e experimentais da porcentagem de C, H e N nos complexos TbACF, EuACF, SmACF e GdACF.

Composto	C(%)_{exp.}	H(%)_{exp.}	N(%)_{exp.}	C(%)_{calc.}	H(%)_{calc.}	N(%)_{calc.}
TbACF Tb₂C₄₄H₃₆O₁₈N₆	42,07	2,93	6,53	42,12	2,89	6,69
EuACF Eu₂C₄₄H₃₆O₁₈N₆	42,95	3,06	6,66	42,59	2,92	6,77
SmACF Sm₂C₄₄H₃₆O₁₈N₆	42,81	2,92	6,70	42,70	2,93	6,79
GdACF Gd₂C₄₄H₃₆O₁₈N₆	42,38	2,00	6,55	42,23	2,90	6,72

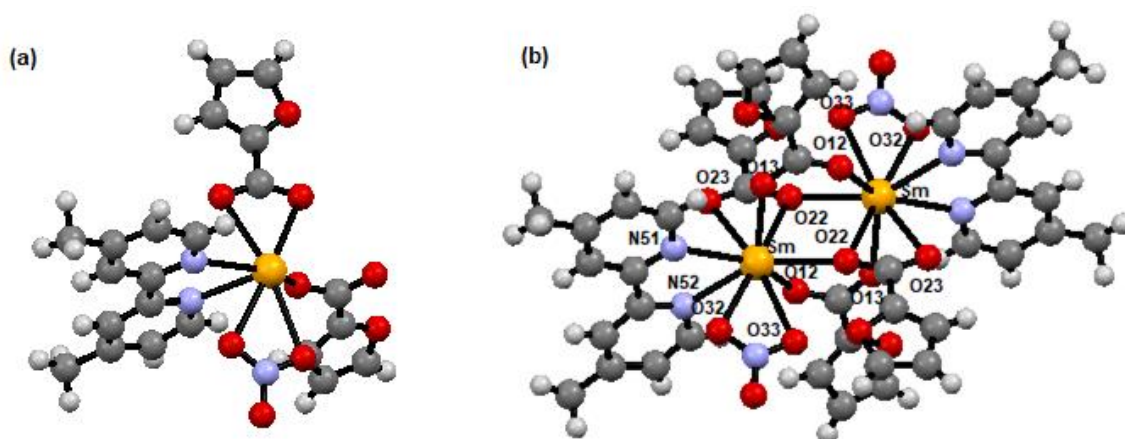
Os dados de CHN experimental e calculado estão de acordo, indicando assim a fórmula proposta para esses complexos $[\text{Ln}_2(\text{ACF})_4(\text{DBP})_2(\text{NO}_3)_2]$.

4.3.4 Difração de Raios X por policristal

Como os complexos de Ln(III) com o ACF e a DBP, não formaram monocristais, utilizou-se a técnica de difração de Raios X por policristal, para obter informações inequívocas sobre a estrutura dos complexos.

Na Figura 54 tem-se a estrutura do complexo SmACF obtida pela difração de Raios X.

Figura 594: (a) unidade assimétrica e (b) estrutura do complexo SmACF. Legenda: Sm-amarelo, O-vermelho, C- cinza, N-azul e H-branco.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A difração de Raios X por policristal revelou que o complexo é formado por dois centros metálicos e quatro ligantes ACF e dois ligantes NO_3^- com uma carga negativa cada e dois ligantes neutros DBP, fazendo assim, com que o complexo seja neutro. Sendo seu número de coordenação igual a nove. A coordenação entre o ACF e o Sm(III) é do tipo quelato-ponte e em ponte *syn-syn*. Esse complexo está no sistema triclinico e o grupo espacial é o $P\bar{1}$.

A Tabela 19 mostra os dados cristalográficos e as Tabelas 20 e 21 as distâncias e ângulos do complexo SmACF.

Tabela 19: Dados cristalográficos do complexo SmACF.

Fórmula	Sm₂C₄₄H₃₆O₁₈N₆
Massa molar/g mol⁻¹	1237,51
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
a/ Å	10,79687
b/ Å	10,93487
c/ Å	11,26005
α	87,24374
β	68,3873
γ	68,32082
V/ Å³	1142,53

Tabela 20: Distâncias de ligação entre o Sm(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.

Distâncias de Ligação (Å)			
O33-Sm	2,6810	O22-Sm	2,7056
O32-Sm	2,6076	O23-Sm	2,6885
O12-Sm	2,4853	N52-Sm	2,5507
N51-Sm	2,6357		

Tabela 21: Ângulos de ligação (°) entre o Sm(III) e os oxigênio e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.

Ângulos de Ligação (°)			
O23-Sm-N51	73,78	N52-Sm-O32	60,99
O23-Sm-N52	71,76	N52-Sm-O33	93,15
O23-Sm-O32	125,21	N52-Sm-O12	84,01
O23-Sm-O33	162,59	N52-Sm-O22	110,61
O23-Sm-O12	86,41	O32-Sm-O33	48,31
O23-Sm-O22	50,25	O32-Sm-O12	113,05
N51-Sm-N52	61,78	O32-Sm-O22	170,92
N51-Sm-O32	60,72	O33-Sm-O12	83,32
N51-Sm-O33	107,24	O33-Sm-O22	132,98
N51-Sm-O12	144,23	O12-Sm-O22	60,77
N51-Sm-O22	119,68		

Na Figura 55 tem-se a estrutura do complexo TbACF obtida pela difração de Raios X por policristal.

Tabela 23: Distâncias de ligação entre o Tb(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.

Distâncias de Ligação (Å)			
O33-Tb	2,570	O22-Tb	2,328
O32-Tb	2,60	O23-Tb	2,59
O12-Tb	2,42	N52-Tb	
N51-Tb	2,70		

Tabela 24: Ângulos de ligação (°) entre o Tb(III) e os oxigênio e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.

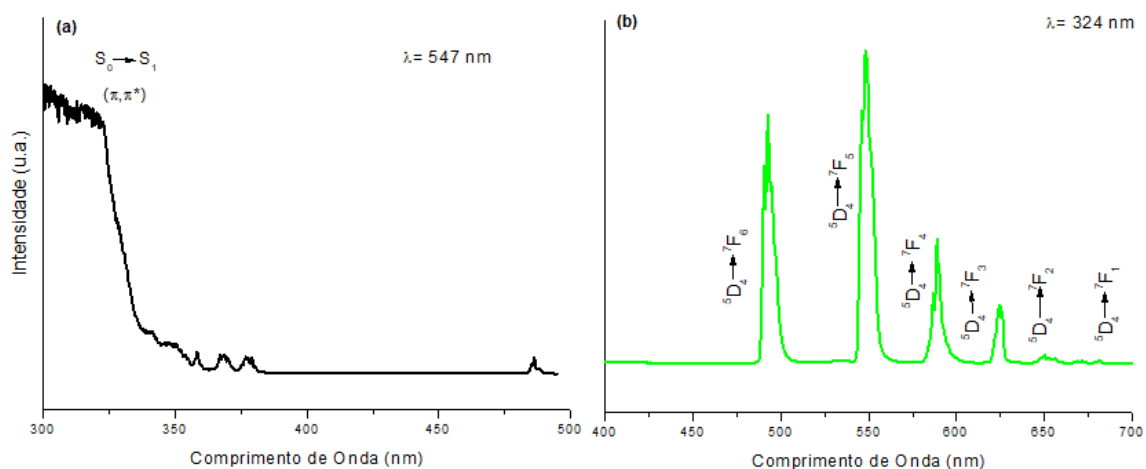
Ângulos de Ligação (°)			
O22-Tb-O23	53,9	O23-Tb-O32	134,6
O22-Tb-N51	118,4	O23-Tb-O33	149,7
O22-Tb-N52	115,1	O23-Tb-O12	95,5
O22-Tb-O32	164,6	N51-Tb-N52	60,7
O22-Tb-O33	132,3	N51-Tb-O32	64,0
O22-Tb-O12	68,5	N51-Tb-O33	109,1
O23-Tb-N51	71,9	N51-Tb-O12	150,5
O23-Tb-N52	69,5	N52-Tb-O32	79,8
N52-Tb-O33	84,4	O32-Tb-O33	49,5
N52-Tb-O12	90,1	O33-Tb-O12	68,5
O32-Tb-O12	117,7		

Os complexos EuACF e GdACF, são isoestruturais aos complexos SmACF e TbACF, segundo a difração de Raios X por policristal. O EuACF e GdACF são formados por dois Ln(III) e quatro ligantes ACF e dois ligantes NO₃⁻ e DBP, e seu número de coordenação é igual a nove.

4.3.5 Espectros de excitação e emissão

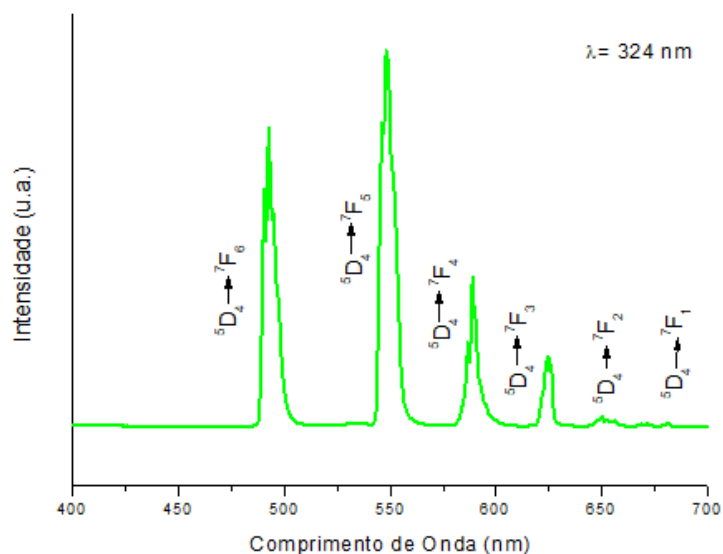
Na Figura 56, tem-se o espectro de excitação e emissão dos TbACF a 298 K e na Figura 57 o espectro de emissão a 77 K.

Figura 64: Espectro de (a) excitação e (b) emissão do TbACF a 298 K.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Figura 6768: Espectro de emissão do TbACF a 77 K.



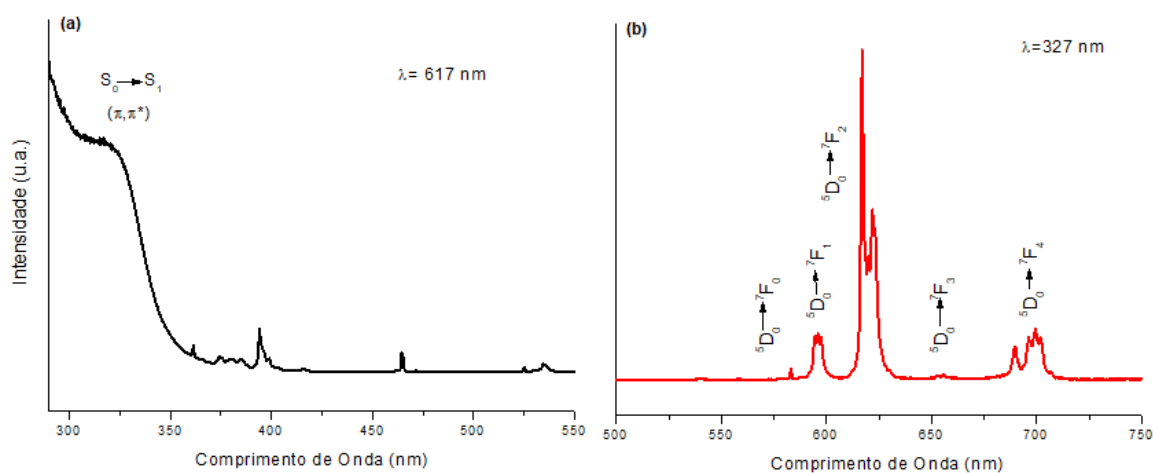
Fonte: Elaborada pela própria autora.

No espectro de excitação do complexo TbACF pode-se observar a presença de bandas largas, atribuídas a transição $S_0 \rightarrow S_1$ da porção aromática dos ligantes, em 316 nm. Pode-se observar alguns picos com intensidade menos do que a banda atribuída ao ligante, essas bandas são referentes as transições intraconfiguracionais do estado fundamental 7F_6 para os estados excitados.

O espectro de emissão do complexo TbACF exibe as características transições intraconfiguracionais $4f-4f$ típicas desse íon, sendo essas $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3, 2$ e 1) em aproximadamente 492, 548, 589, 625, 682 nm, (FRANÇA, 2018).

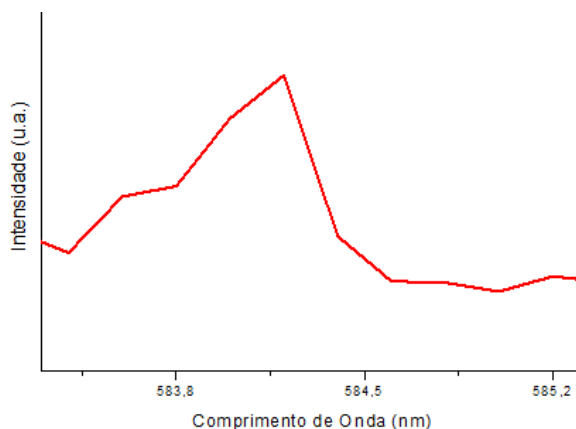
Na Figura 58, tem-se os espectros de (a) excitação e (b) emissão do EuACF a 298 K e na Figura 59 o espectro de emissão a 77 K.

Figura 6970: Espectro de (a) excitação e (b) emissão do EuACF a 298 K.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Figura 72: Espectro de emissão da banda $5D_4 \rightarrow 7F_0$ do complexo EuACF a 77K.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

No espectro de excitação do Eu(III), observa-se a presença de uma banda larga referente a transição $S_0 \rightarrow S_1$ da porção aromática dos ligantes em 316 nm, e bandas de pico

finos referente as transições $4f-4f$. Essas bandas são transições do estado fundamental 7F_0 , para os estados excitados 5L_9 (361 nm), 5H_4 (372 nm), 5L_7 (380 nm), 5L_6 (393 nm) e 5D_2 (463 nm).

O espectro de emissão mostra as transições características do Eu(III), $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $J=0, 1, 2, 3$ e 4). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é mais intensa que a banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. A transição em 580 nm, referente a $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, consiste em um pico desdobrado (Figura 58), sugerindo assim, a presença de mais de um íon Eu(III) emissor, ou seja, os íons Eu(III) ocupam sítios de diferente simetria, porém como a diferença desses picos é de $0,6 \text{ cm}^{-1}$, sugere que os íons Eu(III) estão em sítios muito similares. Pela difração de Raios X pode se observar que a molécula apresenta um centro de inversão e a partir desse desdobramento pode se indicar que a molécula possui um centro de inversão levemente distorcido.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ depende da mistura das funções J 's proporcionada pela parte do Hamiltoniano do campo ligante e sua intensidade é influenciada pela presença de um centro de inversão. No espectro de emissão do EuACF, pode-se observar que esta transição apresenta baixa intensidade, uma vez que este composto apresenta um centro de inversão.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 617,6 nm é responsável pela intensa emissão na região do vermelho desse complexo.

O valor obtido de R_{Eu} para esse complexo é de 5,77, indicando assim que esse complexo não é centrossimétrico. Esse valor é menor do que o valor do complexo de EuTPA, insinuando assim que o complexo EuACF é mais simétrico do que o EuTPA (9,03).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, é uma transição dipolo elétrico e depende do ambiente químico. O complexo EuACF apresentou uma intensidade relativamente alta para essa transição, em razão da formação de dímero nesse complexo.

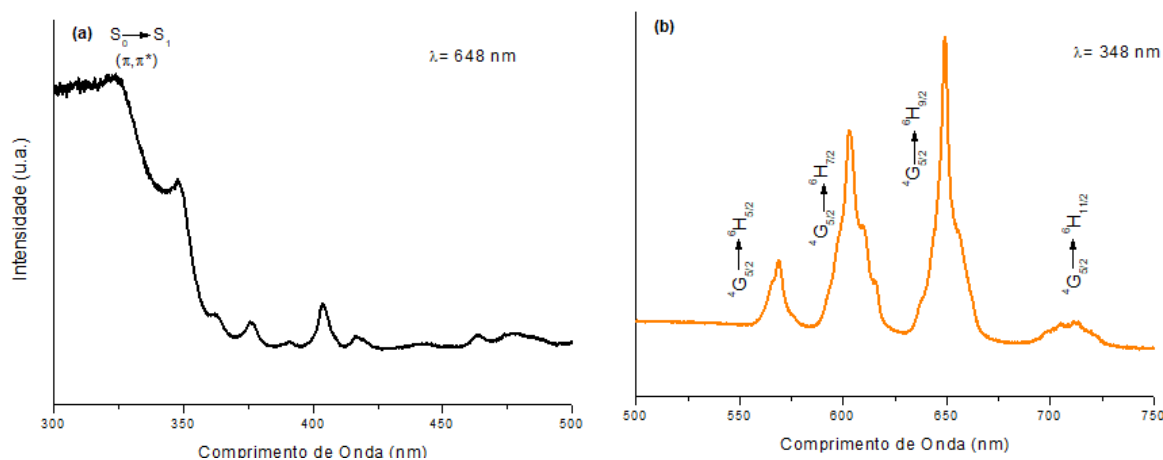
Na tabela 25, tem-se a energia dos picos de emissão do complexo EuACF a 77K para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Tabela 25: Energia das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Transições	Energia (cm^{-1})
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17123,3
	16207,5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16155,1
	16129
	16077,2
	16025,6

Na Figura 60, tem-se o espectro de excitação e emissão do SmACF a 298 K.

Figura 7374: Espectro de emissão do SmACF a 298 K.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

O Sm(III) tem configuração eletrônica ímpar, $4f^5$, seus níveis eletrônicos são duplamente degenerados, pela interação com o campo ligante ($2J+1/2$), uma vez que este é um íon de Kramer. Este íon não é duplamente degenerado quando a sua geometria é cúbica (MAY et al, 1992).

A partir do espectro de excitação (b), pode-se observar uma banda em 322 nm, referente a transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante orgânico. Além disso, pode se observar picos de menor intensidade referente as transições interconfiguracionais $4f-4f$ do estado fundamental ${}^6H_{7/2}$ para os estados excitados: ${}^4H_{7/2}$ (363 nm), ${}^4D_{5/2} + {}^6P_{5/2}$ (376 nm), ${}^6P_{7/2}$ (391 nm), ${}^4L_{15/2}$ (404 nm), ${}^6P_{8/2}$ (417 nm), ${}^4G_{9/2}$ (464 nm) e ${}^4F_{5/2}$ (479 nm).

O complexo SmHTTA, apresentou bandas referentes a transição ${}^4G_5 \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) (Figura 60 b). A transição ${}^4G_5 \rightarrow {}^6H_{9/2}$ é a mais intensa. Esta transição é de natureza dipolar elétrica, isto é, depende fortemente do ambiente em torno do íon Sm(III). Esta intensidade relativamente alta é representativa da baixa simetria em torno no íon Sm(III). A transição ${}^4G_5 \rightarrow {}^6H_{5/2}$ é dipolar magnética e é insensível aos arredores do íon metálico (ZUCCHI; LE GOFF, 2012). Com isso, essa banda permite correlacionar a intensidade experimental do Sm(III) pela Equação 13.

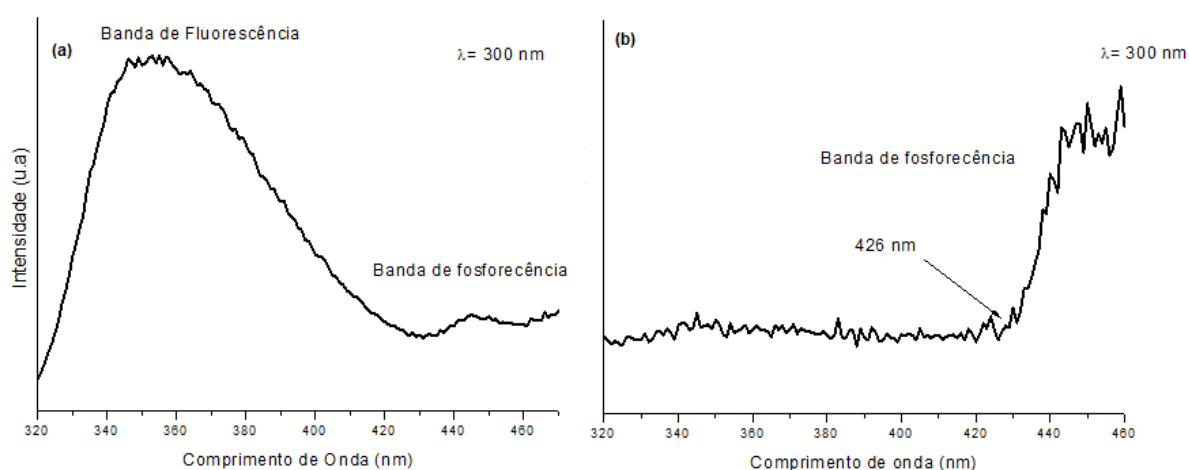
$$R_{Sm} = \frac{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})}{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2})} \quad \text{Equação 13}$$

O valor de R_{Sm} para esse complexo é de 2,90, o que indica que ele está em um ambiente pouco polarizado, uma vez que os complexos com ligantes betadiconatos possuem valores em torno de 11,0.

O nível emissor do Sm(III), $^4G_{5/2}$, possui energia de aproximadamente 17700 cm^{-1} , ou seja, se encontra em ressonância com o estado tripleto da maioria dos ligantes orgânicos, o que permite uma eficiente transferência de energia do estado tripleto do ligante para o Sm(III). Porém, seus complexos apresentam luminescência menor do que os complexos de Eu(III), isso se deve a menor energia entre o nível emissor e o próximo nível de mais baixa energia (7500 cm^{-1}), resultando assim, em uma supressão do estado excitado (MARQUES, 2014).

Na Figura 61, tem-se os espectros de fosforescência no estado estacionário e resolvido no tempo para os complexos GdACF.

Figura 75: Espectros de fosforescência no (a) estado estacionário e (b) resolvido no tempo (0,1 ms) a 298 K do GdACF.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

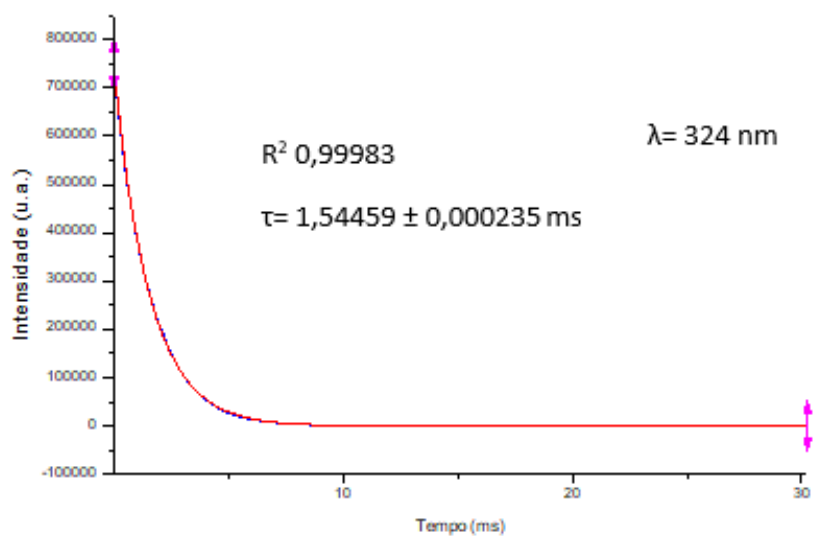
Com base no espectro de fosforescência Figura 61 (b) do GdACF, tem-se que o nível de energia do estado tripleto, T_1 , do complexo corresponde a 23474 cm^{-1} (426 nm).

Essa energia é maior do que a dos estados emissores 5D_0 ($\sim 17300\text{ cm}^{-1}$) do Eu(III), 5D_4 ($\sim 20400\text{ cm}^{-1}$) do Tb(III) e $^4G_{5/2}$ (17700 cm^{-1}) do Sm(III) possui energia de aproximadamente 17700 cm^{-1} , indicando assim que esse ligante atua como antena na fotossensibilização dos íons Ln(III). Como $\Delta E = 3074\text{ cm}^{-1}$ para o Tb(III), tem-se que a retro transferência não é observada. A banda em aproximadamente 452 nm é atribuída a fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$ do ligante.

4.3.6 Perfil de decaimento da luminescência

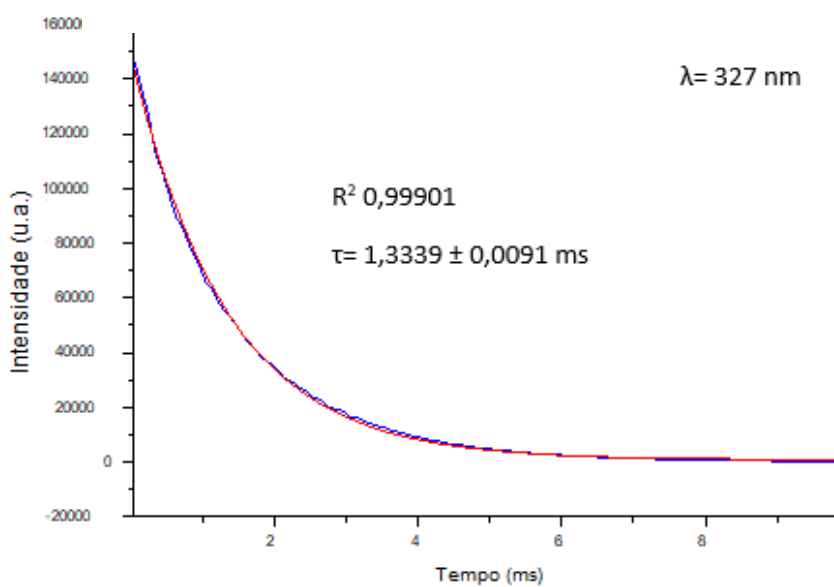
Na Figura 62-64, tem-se as curvas de decaimento não radiativo para os complexos TbACF, EuACF e SmACF.

Figura 77: Curva de decaimento radiativo do complexo TbACF.



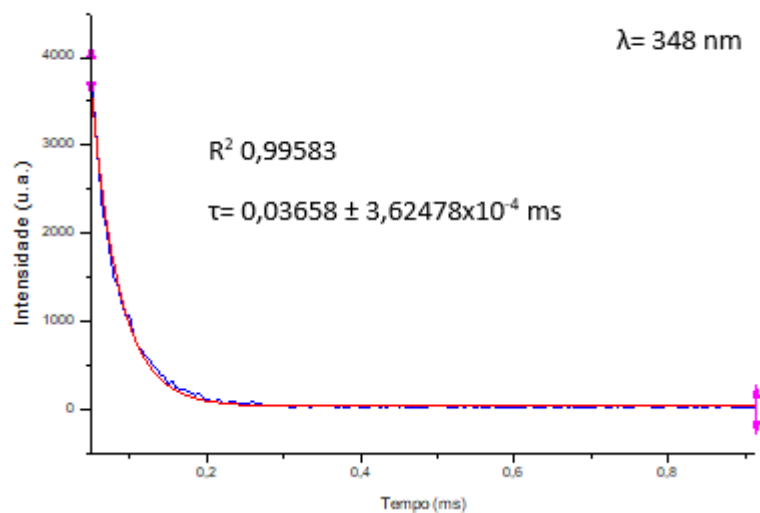
Fonte: Elaborada pela própria autora.

Figura 79: Curva de decaimento radiativo do complexo EuACF.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 82: Curva de decaimento radiativo do complexo SmACF.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Os tempos de vida para os complexos TbACF, EuACF e SmACF, mostram que o complexo de Tb(III) tem o maior tempo de vida, isso era esperado uma vez que seu gap de energia entre o estado excitado e fundamental é maior do que o do Eu(III) e Sm(III) (Figura 3).

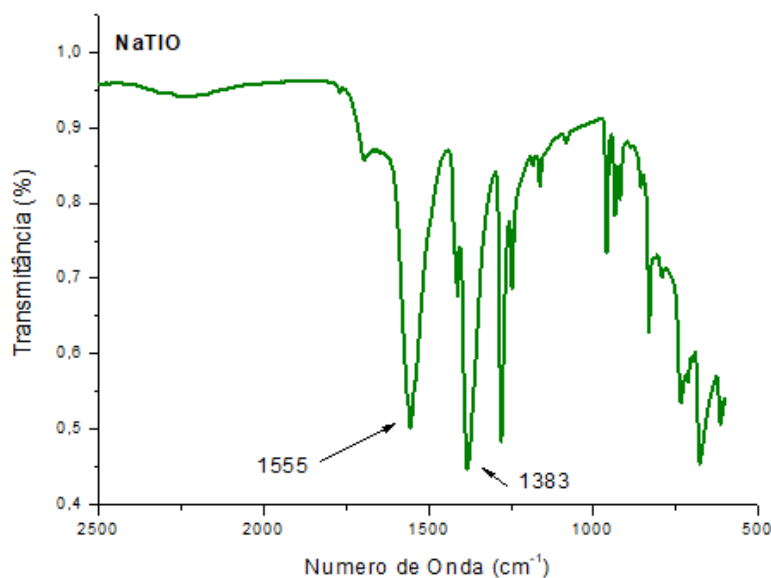
O complexo de Sm(III), Tb(III) e Eu(III) apresentam um tempo de vida maior do que os complexos TbTFBM, TbTPA e EuTPA, isso ocorre pela ausência de água coordenada ao Ln(III) nos complexos com o ACF.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ln(III) COM TIO E DBP

4.4.1 Caracterização por infravermelho

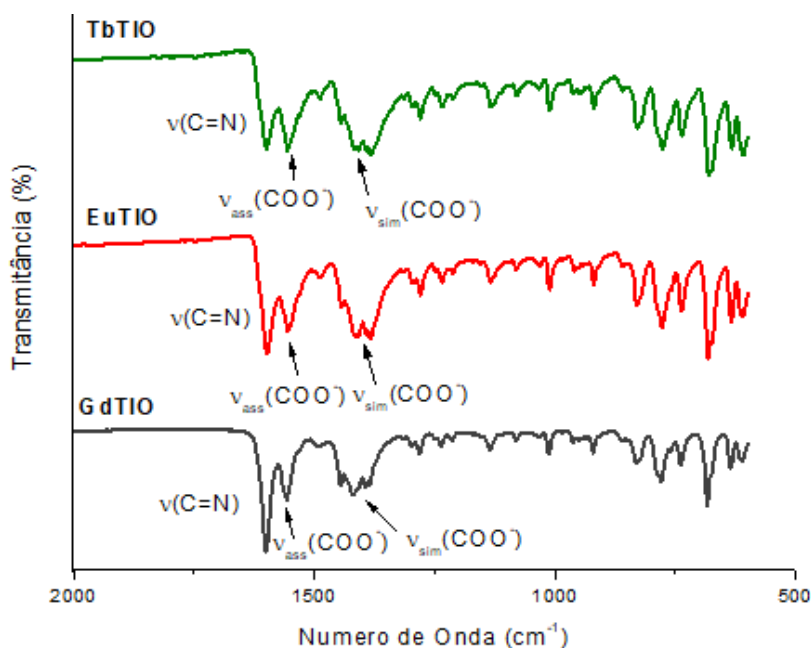
As Figuras 65-66, mostra os espectros na região do infravermelho do TIO e dos complexos TbTIO, EuTIO e GdTIO.

Figura 84: Espectro na região do infravermelho do TIO.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Figura 8687: Espectros na região do infravermelho dos complexos TbTIO, EuTIO e GdTIO.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Na Figura 65, pode-se observar as bandas em 1555 e 1383 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato do íon TIO.

Os complexos (Figura 66), apresenta uma banda em 1600 cm^{-1} , referente ao $\nu(\text{C}=\text{N})$, indicando a complexação entre a DBP (Figura 46) e o Ln(III). Além disso, pode-se observar

bandas em aproximadamente 1557 [$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$] e 1415 cm^{-1} [$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$], sugerindo a coordenação com o TIO (Tabela 26). Os espectros dos complexos não apresentaram bandas na região entre 4000-2000.

Tabela 26: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho do NaTIO, DBPe dos complexos de TbTIO, EuTIO e GdTIO.

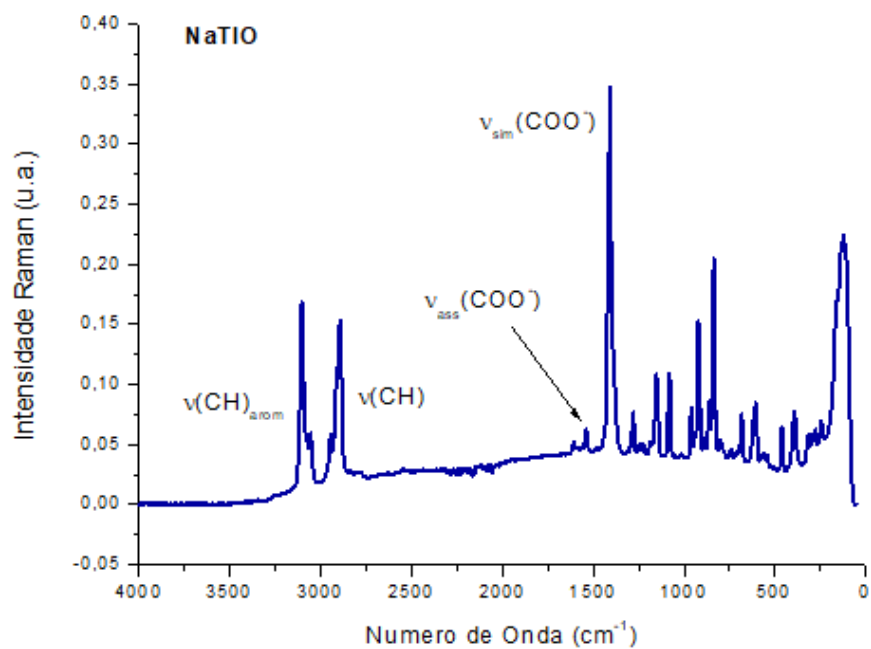
Composto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
NaTIO	-	1555	1383	172
DBP	1561	-	-	-
TbTIO	1601	1555	1412	143
EuTIO	1598	1553	1413	140
GdTIO	1601	1555	1416	139

Com base na Tabela 26, tem-se que os valores de $\Delta\nu$ dos complexos são menores do que o valor do $\Delta\nu$ para o sal do ligante, indicando que a coordenação do lantanídeo(III) com o ligante carboxilato é do modo quelato.

4.4.2 Caracterização por espectroscopia Raman

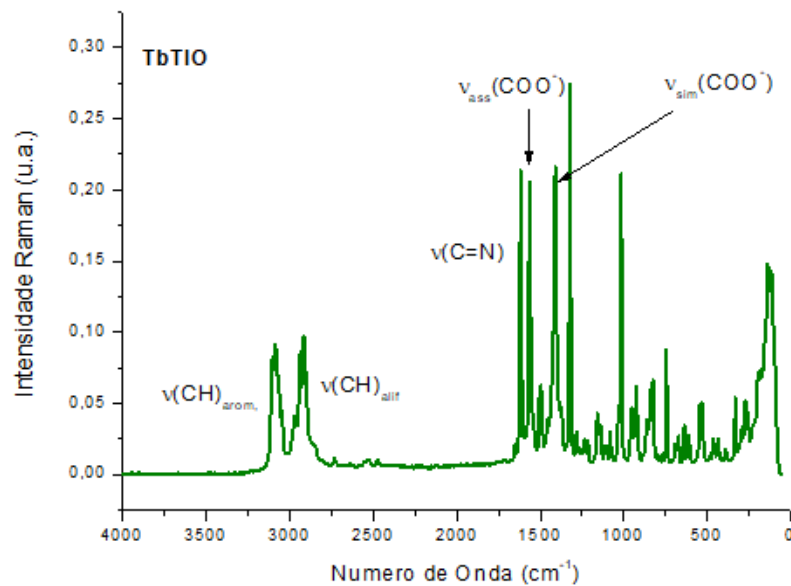
As Figuras 67-70 mostram os espectros Raman NaTIO e dos complexos TbTIO, EuTIO e GdTIO.

Figura 89: Espectro Raman do NaTIO.



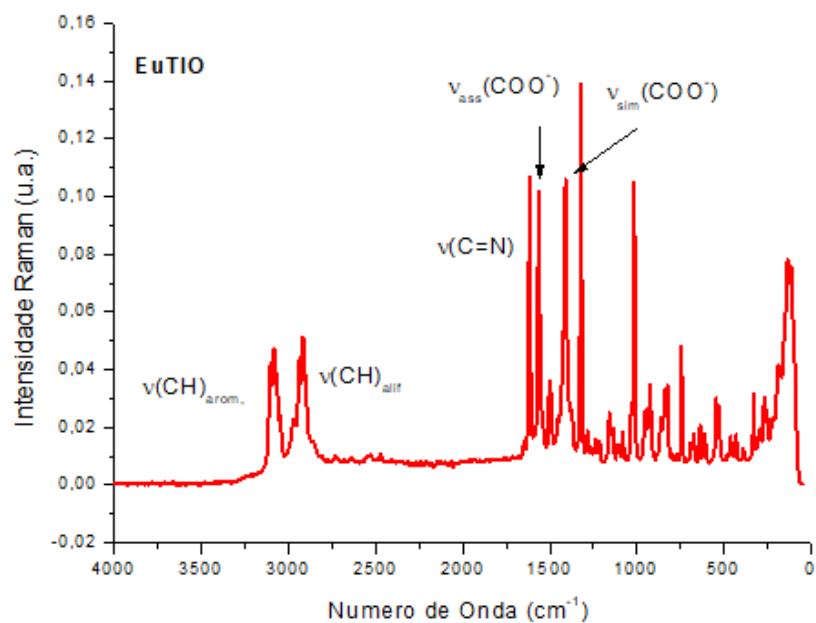
Fonte: Elaborada pela própria autora

Figura 9192: Espectro Raman do complexo TbTIO.



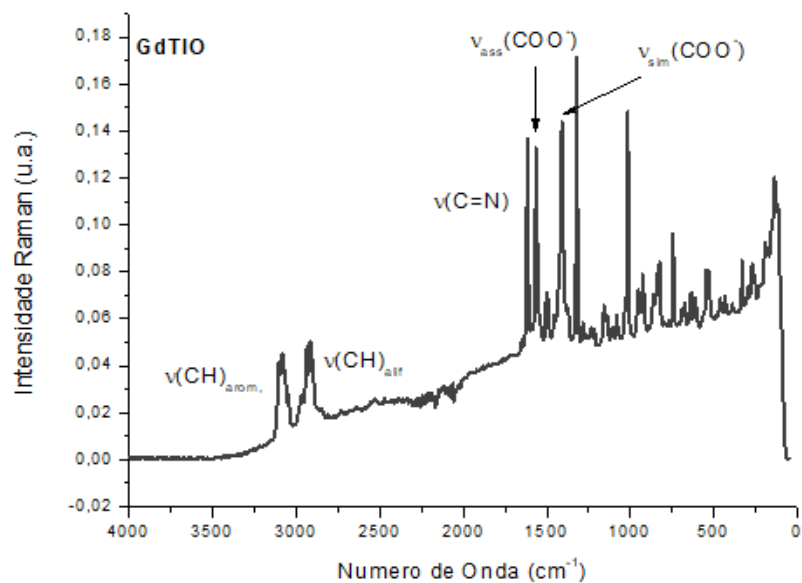
Fonte: Elaborada pela própria autora.

Figura 9495: Espectro Raman do complexo EuTIO.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Figura 70: Espectro Raman do complexo GdTIO.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Na Tabela 27, tem-se os resultados dos complexos e dos ligantes NaTIO e DBP.

Tabela 27: Resultados espectroscópicos obtidos pela espectroscopia Raman dos ligantes e dos complexos de TbTIO, EuTIO e GdTIO.

Composto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$
NaTIO	-	1540	1409
DBP	1561	-	-
TbTIO	1616	1563	1409
EuTIO	1616	1562	1409
GdTIO	1616	1563	1409

A partir dos dados obtidos pela espectroscopia Raman, pode-se inferir que os ligante DBP e TIO se coordenam ao Ln(III), pela presença das bandas referentes aos modos vibracionais: $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$. Esses dados estão em concordância com os dados obtidos na espectroscopia na região do infravermelho.

4.4.3 Análise elementar

Na Tabela 28, tem-se os dados obtidos pela análise elementar dos complexos TbTIO, EuTIO e GdTIO.

Tabela 28: Valores calculado e experimentais da porcentagem de C, N e H nos complexos TbTIO, EuTIO, GdTIO.

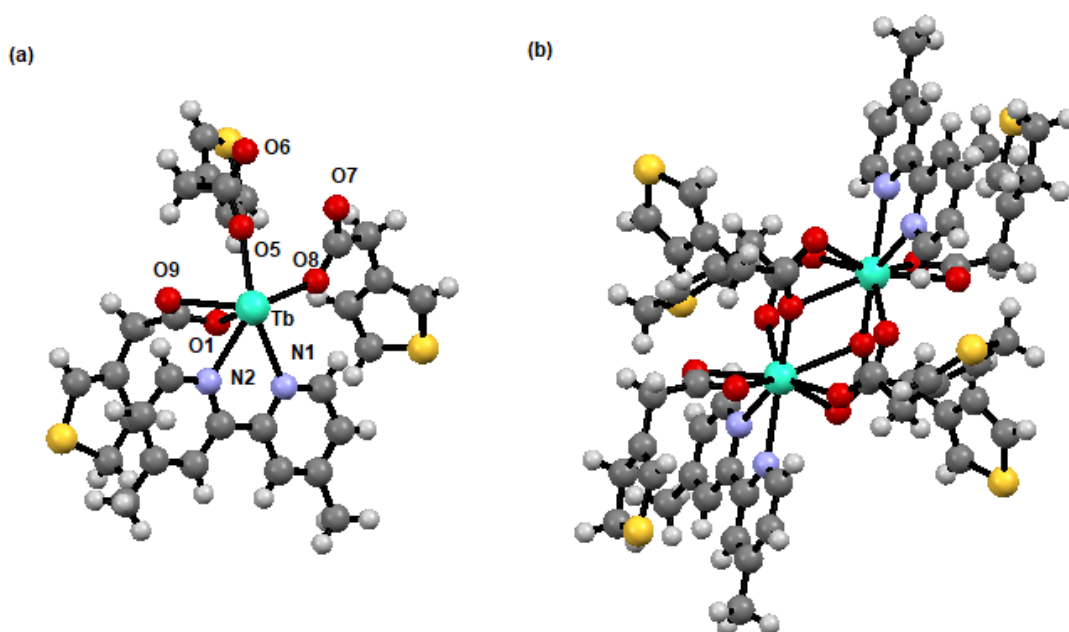
Composto	$\text{C}(\%)_{\text{exp.}}$	$\text{H}(\%)_{\text{exp.}}$	$\text{N}(\%)_{\text{exp.}}$	$\text{C}(\%)_{\text{calc.}}$	$\text{H}(\%)_{\text{calc.}}$	$\text{N}(\%)_{\text{calc.}}$
TbTIO	45,91	3,47	3,71	46,81	3,93	3,64
Tb₂C₆₀H₆₀N₄O₁₂S₆						
EuTIO	46,22	3,19	3,79	47,24	3,96	3,67
Eu₂C₆₀H₆₀N₄O₁₂S₆						
GdTIO	47,11	3,55	3,59	46,91	3,94	3,65
Gd₂C₆₀H₆₀N₄O₁₂S₆						

Os dados de CHN experimental e calculado estão de acordo, indicando assim, que a estrutura proposta para esses complexos $[\text{Ln}_2(\text{TIO})_6(\text{DBP})_2]$, pode ser a estrutura do complexo.

4.4.4 Difração de Raios X por monocristal

Na Figura 71, tem-se a estrutura do complexo TbTIO determinada por difração de Raios X de monocristal.

Figura 71: (a) unidade assimétrica e (b) estrutura do complexo TbTIO. Legenda: Tb-verde, O -vermelho, C- cinza, S-amarelo, N-azul e H-branco.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A difração de Raios X por monocristal revelou que o complexo é formado por um centro metálico e seis ligantes TIO com uma carga negativa cada e dois ligantes DBP, fazendo assim, com que o complexo seja neutro. A coordenação entre o TIO e o Tb(III) é do tipo quelato, quelato-ponte e em ponte *syn-syn*, pelo infravermelho foi possível determinar apenas o modo de coordenação quelato. Esse complexo cristaliza-se no sistema triclinico o e o grupo espacial é o $P\bar{1}$.

A Tabela 29 mostra os dados cristalográficos e as Tabelas 30 e 31 as distâncias e ângulos do complexo TbTIO.

Tabela 29: Dados cristalográficos do complexo TbTfO.

Fórmula	Tb₂C₆₀H₆₀O₁₂N₄S₆
Massa molar/g mol⁻¹	1539,38
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
a/ Å	11,9017(2)
b/ Å	11,9438(2)
c/ Å	12,2958(3)
α	69,241(2)
β	69,889(2)
γ	83,248(2)
V/ Å³	1534,72

Tabela 30: Distâncias de ligação entre o Tb(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.

Distâncias de Ligação (Å)			
Tb-O5	2,329(3)	Tb-N2	2,541(4)
Tb-O9	2,487(4)	Tb-N1	2,580(3)
Tb-O1	2,445(4)	Tb-O8	2,353(3)

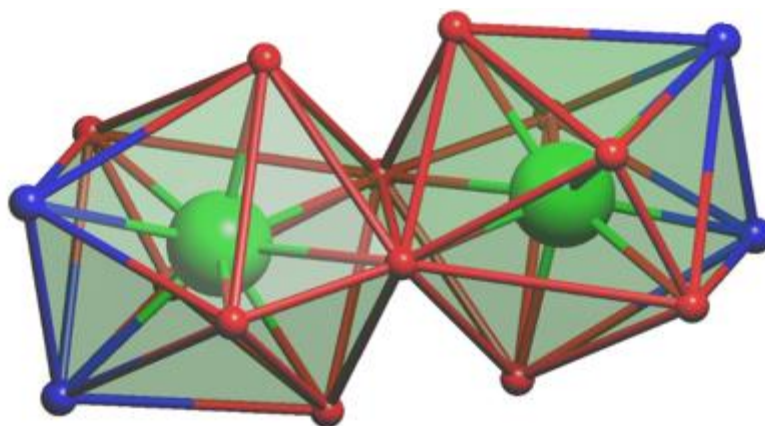
Tabela 31: Ângulo de Ligação entre o Tb(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.

Ângulos de Ligação (°)			
O5-Tb-O8	73,9(1)	O8-Tb-N1	79,7(1)
O5-Tb-N1	149,6(1)	O8-Tb-N2	142,9(1)
O5-Tb-N2	140,6(1)	O8-Tb-O1	83,2(1)
O5-Tb-O1	90,3(1)	O8-Tb-O9	125,0(1)
O5-Tb-O9	75,5(1)	N2-Tb-O1	83,7(1)
N1-Tb-N2	63,2(1)	N2-Tb-O9	70,0(1)
N1-Tb-O1	71,5(1)	O1-Tb-O9	52,4(1)
N1-Tb-O9	108,9(1)		

A geometria para esse complexo com número de coordenação igual a nove pode ser descrita como prisma trigonal triencapuzado (Figura 72).

Figura 98: Poliedros de coordenação formado pela unidade $[\text{TbO}_7\text{N}_2]$.

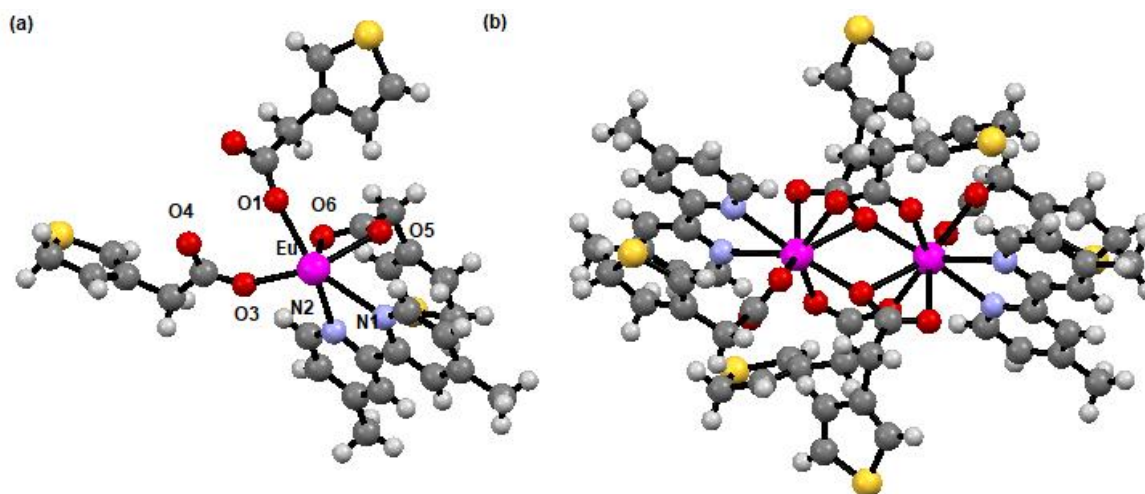
Legenda: Tb- verde, N- azul, O-vermelho.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Na Figura 73, tem-se a estrutura do complexo EuTIO determinada por difração de raios X de monocristal.

Figura 100101: (a) unidade assimétrica e (b) estrutura do complexo EuTIO. Legenda: Eu- rosa, O-vermelho, C- cinza, S-amarelo, N-azul e H-branco.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A difração de Raios X por monocristal apresentou a coordenação de seis ligantes TIO e dois ligantes DBP ao Eu(III). A coordenação entre o TIO e o Eu(III) é do tipo quelato, quelato-ponte e em ponte *syn-syn*. Sendo o número de coordenação igual a nove. Esse complexo cristaliza-se no sistema triclinico e o grupo espacial é o $P\bar{1}$.

A Tabela 32 mostra os dados cristalográficos e as Tabelas 33 e 34 as distâncias e ângulos do complexo EuTIO.

Tabela 32: Dados cristalográficos do complexo EuTIO.

Fórmula	Eu₂C₆₀H₆₀O₁₂N₄S₆
Massa molar/g mol⁻¹	1525,46
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
a/ Å	11,9491(3)
b/ Å	11,9617(3)
c/ Å	12,3027(19)
α	69,865(12)
β	69,268(12)
γ	83,173(9)
V/ Å³	1544,06

Tabela 33: Distâncias de ligação entre o Eu(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.

Distâncias de Ligação (Å)			
O3-Eu	2,330(9)	O5-Eu	2,45(1)
N2-Eu	2,57(2)	O6-Eu	2,51(1)
N1-Eu	2,61(1)	O1-Eu	2,34(1)

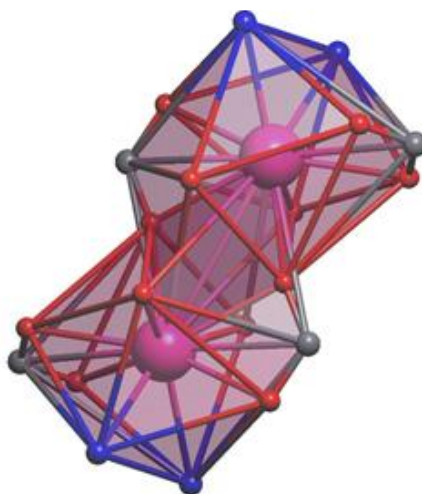
Tabela 34: Ângulo de Ligação entre o Eu(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.

Ângulos de Ligação (°)			
O3-Eu-N2	78,4(4)	N2-Eu-N1	62,8(4)
O3-Eu-N1	133,8(4)	N2-Eu-O5	83,5(5)
O3-Eu-O5	130,3(4)	N2-Eu-O6	69,5(4)
O3-Eu-O6	77,9(4)	N2-Eu-O1	140,5(4)
O3-Eu-O1	76,4(4)	O5-Eu-O6	52,5(4)
N1-Eu-O5	71,3(4)	O5-Eu-O1	90,2(4)
N1-Eu-O6	108,2(4)	O6-Eu-O1	75,8(4)
N1-Eu-O1	149,8(4)		

A geometria para esse complexo com número de coordenação igual a nove pode ser descrita como prisma trigonal triencapuzado (Figura 74).

Figura 103104: Poliedros de coordenação formado pela unidade [EuO7N2].

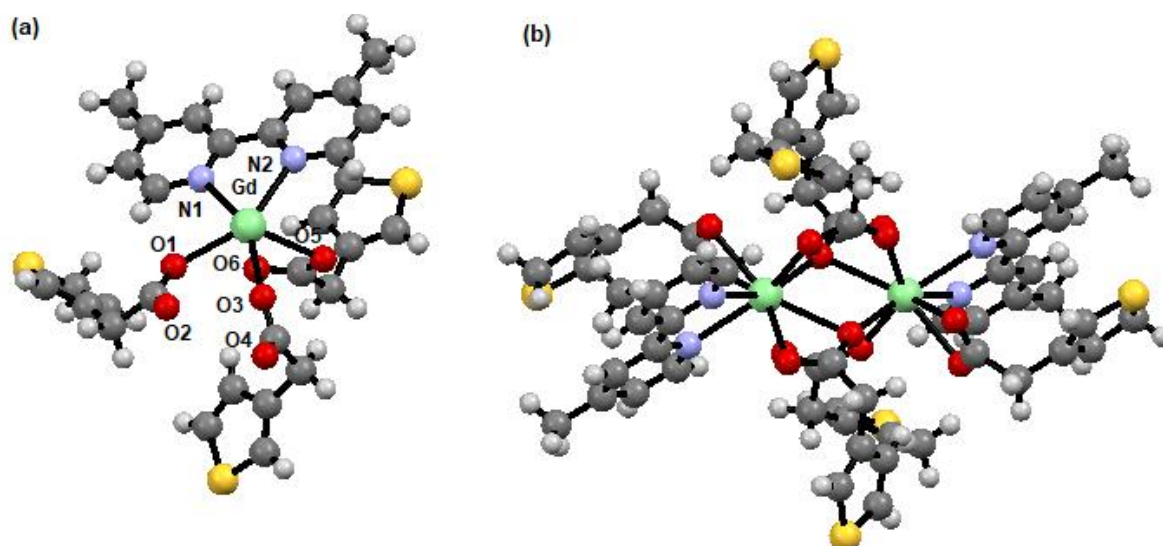
Legenda: Eu- rosa, N- azul, O- vermelho, C- cinza.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Na Figura 75, tem-se a estrutura do complexo GdTIO determinada por difração de Raios X de monocristal.

Figura 106: (a) unidade assimétrica e (b) estrutura do complexo GdTIO. Legenda: Gd-verde, O-vermelho, C- cinza, S-amarelo, N-azul e H-branco.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A difração de Raios X por monocristal mostrou que o complexo é formado por um centro metálico e seis ligantes TIO com uma carga negativa cada e dois ligantes DBP, fazendo

assim, com que o complexo seja neutro. A coordenação entre o TIO e o Gd(III) é do tipo quelato, quelato-ponte e em ponte *syn-syn*. Esse complexo cristaliza-se no sistema triclinico e o grupo espacial é o $P\bar{1}$.

A Tabela 35 mostra os dados cristalográficos e as Tabelas 36 e 37 as distâncias e ângulos do complexo GdTIO.

Tabela 35: Dados cristalográficos do complexo GdTIO.

Fórmula	Gd₂C₆₀H₆₀O₁₂N₄S₆
Massa molar/g mol⁻¹	1536,03
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a/ Å	11,9406(5)
b/ Å	11,9487(7)
c/ Å	12,3042(8)
α	69,236(5)
β	69,868(5)
γ	83,150(4)
V/ Å³	1541,18

Tabela 36: Distâncias de ligação entre o Gd(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.

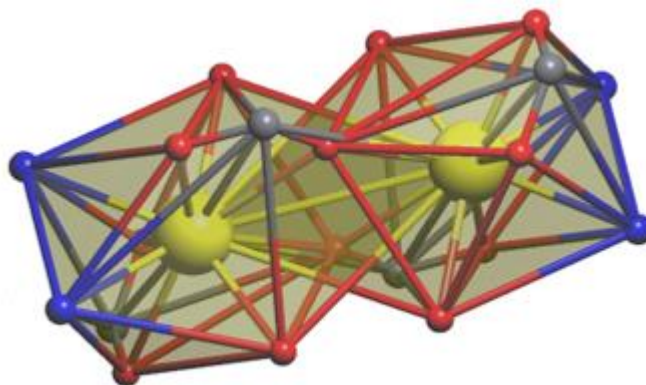
Distâncias de Ligação (Å)			
O1-Gd	2,367(3)	O5-Gd	2,500(4)
O3-Gd	2,345(3)	N2-Gd	2,562(4)
O6-Gd	2,461(4)	N1-Gd	2,596(3)

Tabela 37: Ângulo de Ligação entre o Gd(III) e os oxigênios e nitrogênios coordenados da célula assimétrica.

Ângulos de Ligação (°)			
O1-Gd-O3	73,8(1)	O3-Gd-N1	149,8(1)
O1-Gd-O6	83,4(1)	O6-Gd-O5	52,2(1)
O1-Gd-O5	125,0(1)	O6-Gd-N2	83,4(1)
O1-Gd-N2	124,8(1)	O6-Gd-N1	71,7(1)
O1-Gd-N1	80,0(1)	O5-Gd-N2	70,0(1)
O3-Gd-O6	90,5(1)	O5-Gd-N1	108,8(1)
O3-Gd-O5	75,7(1)	N2-Gd-N1	62,9(1)
O3-Gd-N2	140,8(1)		

A geometria para esse complexo com número de coordenação igual a nove pode ser descrita como prisma trigonal triencapuzado (Figura 76).

Figura 108109: Poliedros de coordenação formado pela unidade [GdO₇N₂]. Legendas: Gd- amarelo, N- azul, O- vermelho e C=cinza.

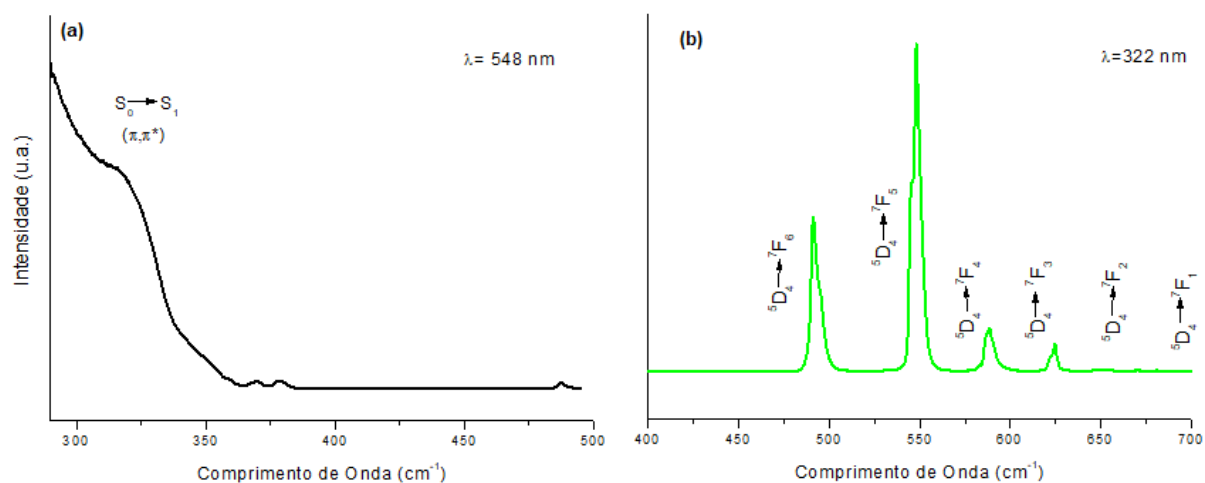


Fonte: Elaborado pela própria autora.

4.4.5 Espectro de excitação e emissão

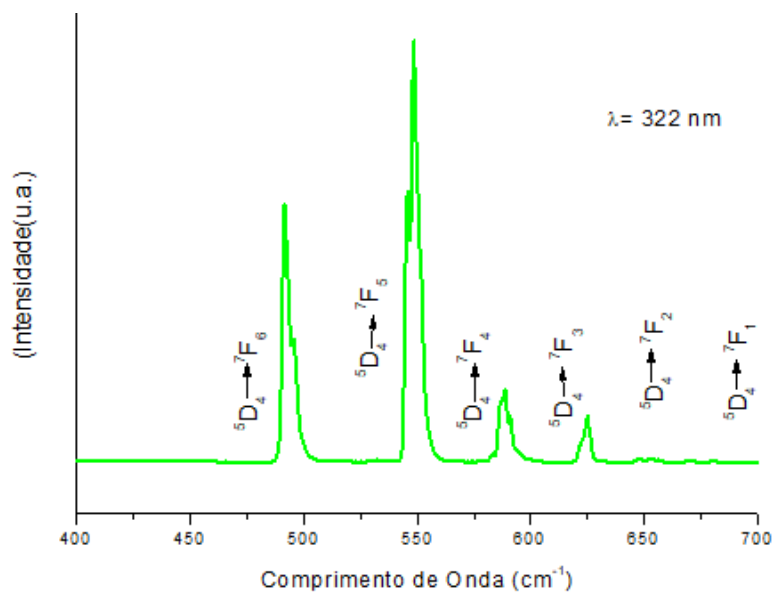
Nas Figuras 77-80, tem-se os espectros de excitação e emissão dos complexos TbTIO e EuTIO.

Figura 11112: Espectro de (a) excitação e (b) emissão do TbTIO a 298K.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 114: Espectro de emissão do TbTIO a 77K.

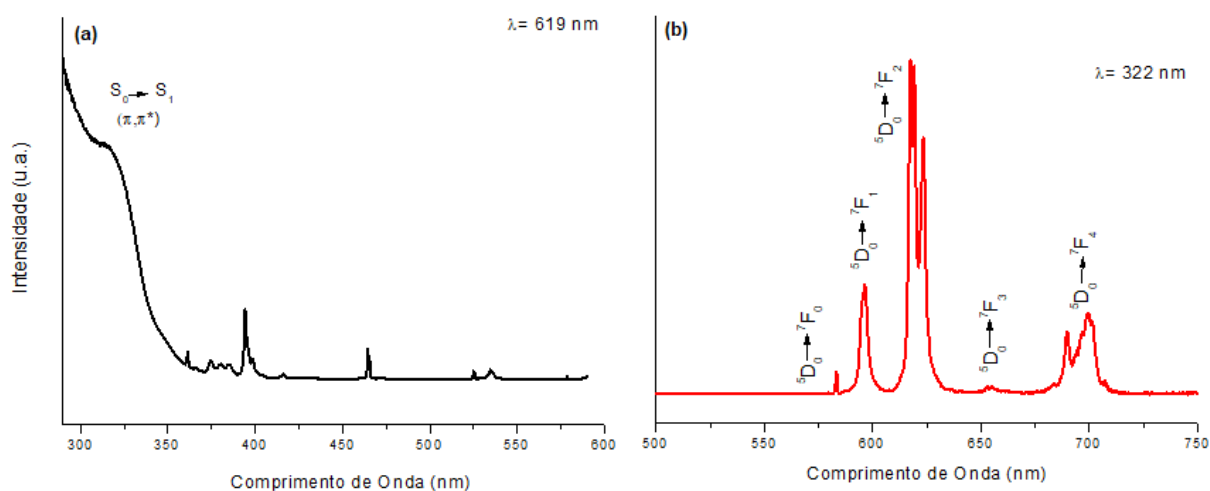


Fonte: Elaborado pela própria autora.

No espectro de excitação do TbTIO, pode-se observar uma banda larga em 315 nm, referente a transição $S_0 \rightarrow S_1$ do TIO, e alguns picos de pequena intensidade referente as transições $4f-4f$.

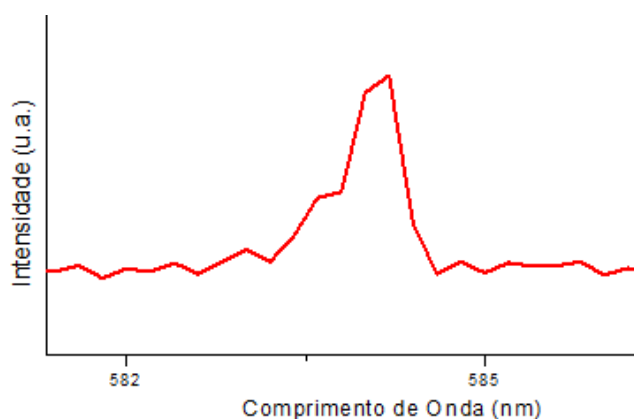
Os espectros de emissão, mostra as transições características do Tb(III), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3, 2$ e 1) em $491, 548, 589$ e 625 cm^{-1} , respectivamente. As transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$, não foram observadas nesse espectro.

Figura 116: Espectro (a) excitação e (b) emissão do EuTIO a 298K.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 11880: Espectro de emissão da banda ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ do EuTIO a 77K.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

No espectro de excitação do Eu(III), observa-se a presença de uma banda larga referente a transição $S_0 \rightarrow S_1$ do anel aromático dos ligantes em 315 nm, e bandas de pico finos referente as transições $4f-4f$. Essas bandas são transições do estado fundamental 7F_0 , para os estados excitados 5L_9 (362 nm), 5H_4 (375 nm), 5L_7 (381 nm), 5L_6 (394 nm) e 5D_2 (464 nm).

O espectro de emissão mostram as transições características do Eu(III), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é mais intensa que a banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, porém a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é bem alta, indicado assim, que esse complexo é mais simétrico, o que é confirmado pela difração de Raios X por monocristal.

A transição em 584 nm, referente a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, apresenta um desdobramento de pico (Figura 79), sugerindo assim, que há mais de um íon Eu(III) emissor. Como a diferença entre os picos dessa transição é de $0,6 \text{ cm}^{-1}$, tem-se que esses íons estão em sítios semelhantes. Pela difração de Raios X tem-se que essa molécula apresenta centro de inversão, e a partir dos dados do espectro de emissão pode-se indicar que essa molécula apresenta centro de inversão levemente distorcido.

O valor obtido de R_{Eu} para esse complexo é de 4,23, indicando assim que esse complexo não é centrossimétrico. Esse valor é menor do que o valor do complexo de EuTPA, indicando assim que o complexo EuTIO é mais simétrico do que o EuTPA (9,03).

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, apresentou uma intensidade relativamente alta para essa transição, devido a formação de dímero nesse complexo.

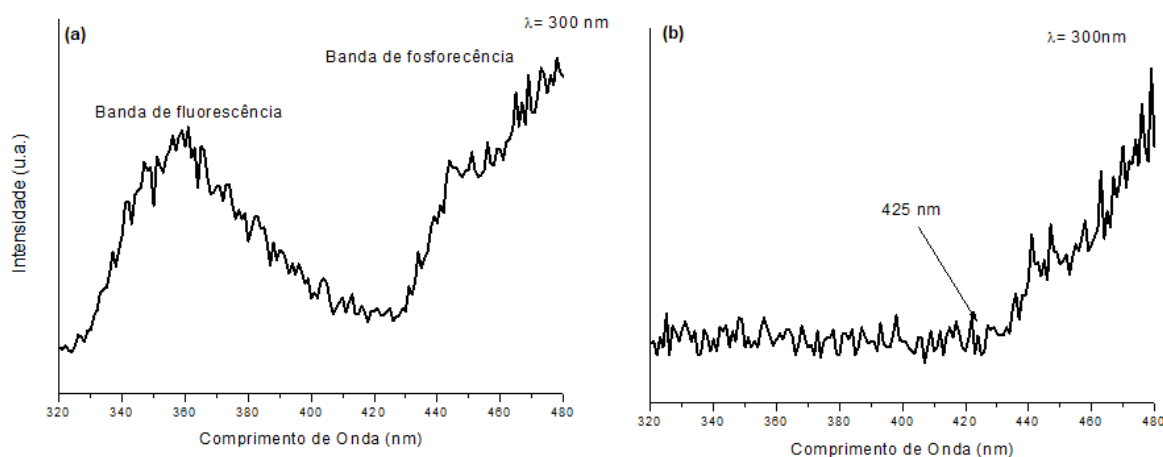
Na Tabela 38, tem-se a energia dos picos de emissão do complexo EuTIO a 77K para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Tabela 38: Energia das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Transições	Energia (cm ⁻¹)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17123,3
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16207,5
	16155,1
	16025,6

Na Figura 81, tem-se o espectro de fosforescência do GdTIO no estado estacionário e resolvido no tempo.

Figura 11981: Espectro de fosforescência do GdTIO (a) no estado estacionário e (b) resolvido no tempo (0,1 ms).



Fonte: Elaborado pela própria autora.

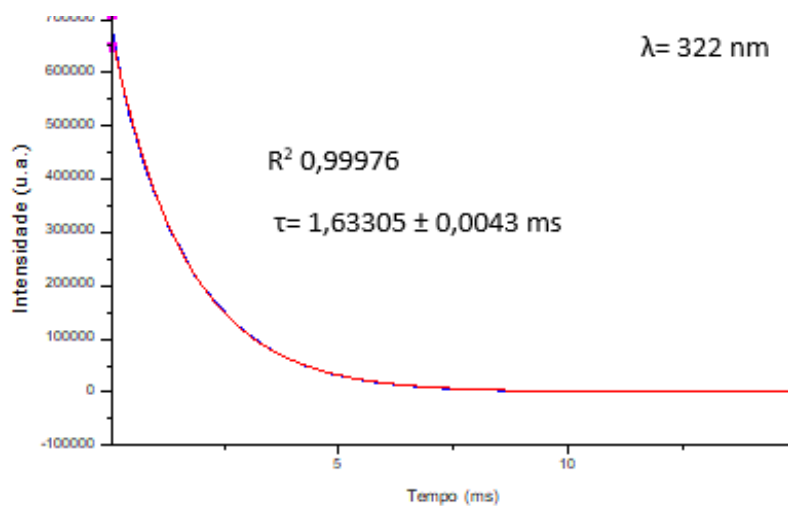
Com base no espectro de fosforescência Figura 81 (b) do GdTIO, tem-se que o nível de energia do estado tripleto, T_1 , do complexo corresponde aproximadamente a 23529 cm^{-1} (425 nm).

Essa energia é maior do que a dos estados emissores 5D_0 ($\sim 17300 \text{ cm}^{-1}$) do Eu(III), 5D_4 ($\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$) do Tb(III) e $^4G_{5/2}$ (17700 cm^{-1}) do Sm(III) possui energia de aproximadamente 17700 cm^{-1} , indicando assim que esse ligante atua como antena na fotossensibilização dos íons Ln(III). A banda em aproximadamente 359 nm é atribuída à fluorescência. Como $\Delta E = 3129 \text{ cm}^{-1}$ para o Tb(III), tem-se que a retro transferência não é observada.

4.4.6 Perfil de decaimento da luminescência

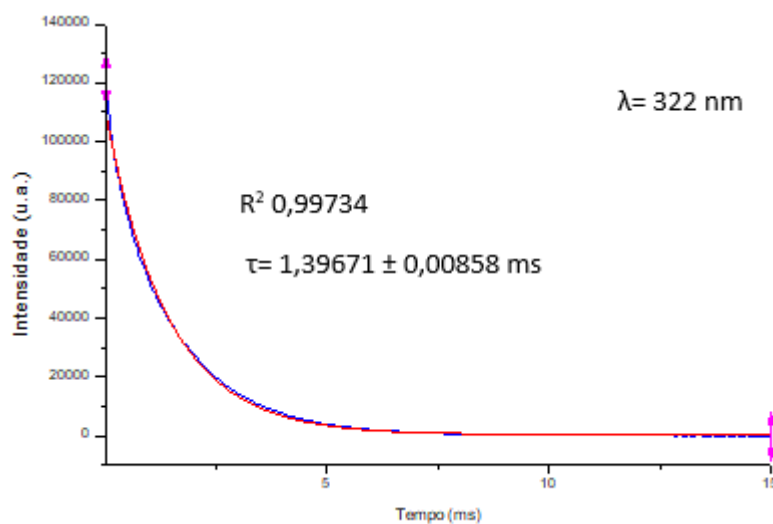
Nas Figuras 82 e 83, tem-se as curvas de decaimento radiativo (τ) para os complexos de TbTIO e EuTIO.

Figura 121122: Curva de decaimento do complexo TbTIO a 298K.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Figura 83: Curva de decaimento do complexo EuTIO a 298K.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Nesses complexos a esfera de coordenação é completa pelo ligante nitrogenado neutro, que impede a coordenação da água ao centro metálico. Como não ocorre a coordenação com a

água tem-se que o tempo de vida para esses complexos é mais alto do que para os complexos que apresentam coordenação direta com a água.

4.5 PARÂMETROS DE INTENSIDADE, TAXAS DE EMISSÃO RADIATIVA E EFICIÊNCIA QUÂNTICA PARA OS COMPLEXOS DE Eu(III)

Na Tabela 39, tem-se os parâmetros de intensidade experimentais de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), taxa de emissão radiativa e não radiativa (A_{rad} e A_{Nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e R_{Eu} para os complexos EuTPA, EuACF e EuTIO. Como o Tb(III), não possui uma transição puramente dipolo magnético, não é possível calcular os seus parâmetros de intensidade, a emissão radiativa e não radiativa e a eficiência quântica.

Tabela 39: Parâmetros de intensidade experimentais de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), taxa de emissão radiativa e não radiativa (A_{rad} e A_{Nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e R_{Eu} para os complexos EuTPA, EuACF e EuTIO.

Complexo	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{Nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	R_{Eu}
EuTPA	16,2	4,55	547,82	2576,95	0,32	17,53	9,03
EuACF	10,35	7,10	408,76	340,92	1,33	54,52	5,77
EuTIO	7,62	6,86	325,21	390,76	1,40	45,42	4,23

A partir dos dados da Tabela 39, tem-se que os maiores valores de Ω_2 estão relacionados aos maiores valores de R_{Eu} , ou seja, o parâmetro Ω_2 está relacionado a simetria pontual do complexo. Quanto mais simétrico o complexo, menor será o R_{Eu} , uma vez que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, depende do ambiente químico ao redor do Ln(III) (FERREIRA et al.,2006). O complexo EuTIO, é o mais simétrico uma vez que seu Ω_2 e R_{Eu} possui o menor valor, além disso o seu espectro de emissão apresentou menos desdobramento de níveis Starks do que os complexos EuTPA e EuACF.

O parâmetro Ω_4 é influenciado pela simetria do grupo pontual e se relaciona com os efeitos de rigidez (FERREIRA et al.,2006).

O complexo EuACF também apresenta alta simetria, uma vez que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, possui baixa intensidade.

O complexo EuTPA, tem o menor tempo de vida, isso se deve, a presença de água coordenada ao Eu(III), que aumenta os processos de decaimento não radiativo (A_{Nrad}), gerando um *quenching* da luminescência. O complexo EuTIO, apresenta o maior tempo de vida, esse

valor pode ser atribuído a elevada simetria desse complexo. Como o EuACF também possui um tempo de vida próximo ao EuTIO, pode-se inferir que este complexo é altamente simétrico, esses dados foram confirmados pela difração de Raios X (MIYATA,2014).

A taxa de emissão radiativa aumenta com a diminuição da simetria ao redor do Eu(III) e a taxa não radiativa aumenta com a presença de moléculas de água na esfera de coordenação. Esses dois parâmetros são os responsáveis pela eficiência quântica do complexo. O complexo EuTPA possui a menor simetria entre os complexos sintetizados, porém a presença de água coordenada eleva sua taxa não radiativa, com isso sua eficiência quântica é baixa, 17,53%. O complexo EuTIO possui o menor valor de A_{rad} , devido a sua alta simetria, e um valor de A_{Nrad} menor do que o valor do EuTPA, uma vez que este não possui coordenação com a água, e possui uma eficiência quântica de 45,42%. O complexo EuACF apresentou o melhor valor de eficiência quântica, 54,52%, uma vez que este não possui água de coordenação e é menos simétrico que o complexo EuTIO, esse fato pode ser resultante da presença de dois ligantes para o complexo EuTIO e três para o EuACF (MONTEIRO, 2014).

Na Tabela 40, tem se as energias em cm^{-1} das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Tabela 40: Energias das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Complexo	Energia (cm^{-1})
EuTPA	17152,7
EuACF	17123,3
EuTIO	17123,3

A partir da Energia da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, pode-se determinar o grau de covalência das ligações entre o Eu e os ligantes. Quanto menor o valor da energia maior será o grau de covalência da ligação.

Complexos que se ligam unicamente a grupos carboxilatos apresentam ligações com maior caráter iônico, uma vez que os átomos de oxigênio são átomos duros. A presença das ligações Eu-N aumentam o caráter covalente das ligações, devido ao N ser um átomo mais mole que o oxigênio, segundo Pearson (MONTEIRO, 2014). O complexo EuACF e EuTIO, possuem grau de covalência maior do que o complexo EuTPA, devido as ligações entre o Eu-N.

5. CONCLUSÕES

Esse trabalho apresentou uma série de complexos luminescentes de Sm(III), Tb(III) e Eu(III) com ligantes β -dicetonatos, carboxilatos e nitrogenados. Os complexos de TbTFBM, SmHTTAM e GdTFBM já são descritos na literatura, uma vez que esses metais complexaram com apenas um dos ligantes. Entretanto, o complexo EuTPA e GdTFB, contém os dois ligantes e é inédito. Além disso, duas novas séries de complexos com o Tb(III), Eu(III), Sm(III) e Gd(III) foram sintetizadas com ácido 2-furóico e 4,4-dimetil 2,2-bipiridina e o Tb(III), Eu(III) e Gd(III) foram sintetizados com o ácido 3-tiofeno acético e 4,4-dimetil 2,2-bipiridina.

Esses complexos foram caracterizados por espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman), análise elementar e difração de raios X por monocristal/policristal. Suas propriedades luminescentes foram estudadas através da obtenção do espectro de excitação e emissão dos complexos. Seus parâmetros de intensidade, taxas de decaimentos radiativos e não radiativos e eficiência quântica foram calculados através do espectro de emissão dos complexos de Eu(III). Além disso, o estado tripleto dos ligantes foram obtidos pelo espectro de fosforescência resolvido no tempo dos complexos de Gd(III). Os estudos das propriedades luminescentes, mostram que as transferências de energia entre o ligante e o estado tripleto são eficientes para todos os complexos estudados. Além disso, os complexos de EuACF e EuTIO apresentam eficiência quântica de 54,52 e 45,42%, respectivamente, indicando que esses complexos podem ser usados em dispositivos luminescentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, Z. et al. Synthesis and spectroscopic studies of volatile low symmetry lanthanide(III) complexes with monodentate 1 H-indazole and fluorinated β -diketone. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 65, n. 22, p. 3932-3948, 2012.
- ARNAUD, N.; GEORGES, J. Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of Eu^{3+} and Tb^{3+} chelated with various ligands in aqueous solutions: influence of the synergic agent, the surfactant and the energy level of the ligand triplet. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p. 1829-1840, 2003.
- BETTENCOURT-DIAS, A., **Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials**. Nevada: Ed. Wiley, 2014.
- BRITO, H. F. et al. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v. 75, p. 255–268, 1997.
- BUNZLI, J.C.G.; ELISEEVA, S.. V. **Lanthanide Luminescence photophysical, analytical and biological aspect**. Berlim: Ed. Springer, 2011.
- CHAI, W. J. et al. Fluorescence enhancement of lanthanide(III) perchlorate by 1,10-phenantroline in bis(benzoylmethyl)sulfoxide complexes and luminescence mechanism. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 225-230, 2011.
- CLARK, J. M. **Synthesis and photophysical measurements of a serie of lanthanide-benzenedicarboxylic coordination polymers**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química), The Charles E. Schmidt College of Science, Florida Atlantic University, Boca Raton.
- COSTA, B. A. **Síntese, caracterização e estudos termoanalítico dos tereftalados de Térbio (III), Disprósio (III), Hólmio (III), Érbio (III), Túlio (III), Itérbio (III), Lutécio (III) e Ítrio (III)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiás.
- De SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- FRANÇA, T. C. O. **Síntese, caracterização e estudos das propriedades fotoluminescentes de carboxilatos de lantanídeos derivados do anti-inflamatório ibuprofeno**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: A review. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 1, p. 387–410, 2013.

- FERREIRA, R. A. S. et al. A theoretical interpretation of the abnormal $5D_0 \rightarrow 7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. **Journal of Luminescence.**, v. 121, n. 2, p. 561-567, 2006.
- GREENWOOD, N.M; EARSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Grã Bretanha: Ed. Pergamon Press, 1984.
- GUEDES, M. A. **Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos tetrakis(β -dicetonatos) de íons terras raras - Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}** . 2007. Dissertação (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- HASEGAWA, Y. et al. Effective photosensitized, elerosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes. **NPG Asia Materials**, v. 10, p. 52-70, 2018.
- ILMI, R.; IFTIKHAR, K. Luminescence nine-coordinate lanthanide complexes derived from fluorinated β -diketone and 2,4,6-*tris*(2-pyridyl)-1,3,5-triazine. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 65, n. 3, p. 403-419, 2012.
- JIANG, L. et al. Arginine-responsive terbium luminescent hybrid sensors triggered by two crown ether carboxylic acids. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 8, p. 5090–5094, 2013.
- JUNHU, W. et al. Structure and bonding in some Gd(III) metal complexes studied by three-dimensional X-Ray analysis and Gd Mossbauer spectroscopy. **Journal of Rare Earths**, v.25, p. 647-653, 2007.
- LI, X. et al. Crystal Structure and Luminescence of a Europium Nitrate Complex with Furancarboxylic Acid and 2,2'-Bipyridine. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 115–123, 2000.
- LIANG, C.; ZHANG, L. Synthesis and characterization of the binary and ternary complexes of rare earth with 3-thiopheniacetic acid and 1,10-phenanthroline. **Guangxi Kexue**, v. 19, n.1, p. 64-68, 2012.
- MARCHEWKA, M. K.; DROZD, M. Ethylenediammonium dication: H-bonded complexes with terephthalate, chloroacetate, phosphite, selenite and sulfamate anions. Detailed vibrational spectroscopic and theoretical studies of ethylenediammonium terephthalate. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 99, p. 223–233, 2012.
- MARQUES, L.F. **Novos complexos de lantanídeos contendo ânions carboxilatos ligantes nitrogenados: busca por novos dispositivos moleculares conversores de luz**. 2014. Dissertação (Doutorado em Química), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.
- MARQUES, L. F. et al. Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly

luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,2'-bipyridine ligand. **Journal of Luminescence**, v. 148, p. 307-316, 2014.

MARQUES, L. F. et al. New photo/electroluminescent europium(III) β -diketonate complex containing a p,p'-disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies. **Inorganica Chimica Acta**, v. 458, p. 28–38, 2017.

MIYATA, K. **Highly luminescent lanthanide complexes with specific coordination structures**. Japão: Ed. Springer Japan, 2014.

MONTEIRO, J. H. S. K. **Propriedades fotofísicas de complexos de íons lantanídeos no estado sólido e em solução aquosa**: imageamento e atividade citotóxica. 2014. Dissertação (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A. Troca iônica no estado sólido de európio³⁺ em zeólita Y: Influência do tempo de reação. **Química Nova**, v.21, n.2, p. 121-124, 1998.

PALACIOS, E. G. et al. Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. **Hydrometallurgy**, v. 72, n. 1–2, p. 139–148, 2004.

PORAI-KOSHITS, M. A.; ASLANOV, L. A. Some aspects of the stereochemistry of eight-coordinate complexes. **Journal of Structural Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 244–253, 1972.

QIN, L. et al. Time-resolved resonance Raman studies of terephthalic acid anion radicals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 14, p. 5432–5437, 1989.

QIAO, X. F.; YAN, B. Luminescent polymeric hybrids functionalized by β -diketone with silicon-oxygen networks and carbon chains: Assembly and characterization. **European Polymer Journal**, v.45, p. 2002–2010, 2009.

REINEKE, T. M. et al. From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 1651-1657, 1999.

SALAMA, S.; RICHARDSON, F. S. Influence of ligand N-H oscillators vs. water O-H oscillators on the luminescence decay constante of terbium(III) complexes in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 84, n. 5, p. 517- 520, 1980.

THIRUMURUGAN, A.; NATARAJAN, S. Yttrium coordination polymers with layered structures. **Solid State Sciences**, v. 6, p. 599–604, 2004.

UTOCHNIKOVA, V. V.; KUZMINA, N. P. Photoluminescence of lanthanide aromatic carboxylates. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 42, n. 10, p. 679–694, 2016.

WANG, D. et al. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent trinuclear europium complexes with tris- β -diketone ligand. **Journal of Alloys and Compounds**, v.613, p.13-17, 2014.

YIP, Y. W. et al. Increased antenna effect of the lanthanide complexes by control of a number of terdentate n-donor pyridine ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 13, p. 7013–7015, 2012.

ZHAO, X. H. et al. Synthesis and luminescent properties of complexes of Eu(III) with 2-thienyltrifluoroacetate, terephthalic acid and phenanthroline. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 9, p. 1674–1680, 2007.

ZUCCHI, G.; LE GOFF, X. F. Magneto-structural and photophysical investigations on a dinuclear Sm(III) complex featuring 2,2'-bipyrimidine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 380, n. 1, p. 354–357, 2012.

ANEXO- Informações cristalográficas

Tabela A - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para o composto GdTIO.

	GdTIO
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₂₉ GdN ₂ O ₆ S ₃
Massa molar / g mol ⁻¹	766,73
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo Kα
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	11,9491(13)
b / Å	11,9617(13)
c / Å	12,3027(19)
α / °	69,865(12)
β / °	69,268(12)
γ / °	83,173(9)
V / Å ³	1541,18
Z	2
Reflexões medidas / únicas	5562/5072
^a R _{int}	0,033
^b R[F ² > 2σ(F ²)]	0,1078
wR(F ²)	0,080
^c (GOOF) sobre F ²	1,09

Legenda: ${}^a R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$, ${}^b R_w = \left[\frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$, ${}^c S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$

onde: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]^{-1}$, $a = 1 \times 10^{-1}$, $P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$

Tabela B - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para o composto EuTIO.

	EuTiO
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₃₀ EuN ₂ O ₆ S ₃
Massa molar / g mol ⁻¹	763,73
Comprimento de onda / Å	1,54184 Cu Kα
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	11,9491(4)
b / Å	11,9617(4)
c / Å	12,3027(4)
α / °	69,865(4)
β / °	69,268(3)
γ / °	83,173(3)
V / Å ³	1541,18
Z	2
Reflexões medidas / únicas	5562/3285
^a R _{int}	0,166
^b R[F ² > 2σ(F ²)]	0,108
wR(F ²)	0,291
^c (GOOF) sobre F ²	1,00

Tabela C - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para o composto TbTIO.

	TbTiO
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₃₀ TbN ₂ O ₆ S ₃
Massa molar / g mol ⁻¹	769,05
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo Kα
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	11,9017(2)
b / Å	11,9438(2)
c / Å	12,2958(3)
α / °	69,241(2)
β / °	69,889(4)
γ / °	83,248 (2)
V / Å ³	1534,72 (6)
Z	2
Reflexões medidas / únicas	5546/5241
^a R _{int}	0,035
^b R[F ² > 2σ(F ²)]	0,028
wR(F ²)	0,075
^c (GOOF) sobre F ²	1,07

Tabela D - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para o composto TbTFBM.

	TbTFBM
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₂₂ TbO ₆ F ₉
Massa molar / g mol ⁻¹	808,05
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo K α
Sistema cristalino	ortorrômbico
Grupo espacial	P-1
a / Å	10,7731(3)
b / Å	13,1753 (5)
c / Å	22,8740
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
V / Å ³	3246,7
Z	4
Reflexões medidas / únicas	8557/7936
^a R _{int}	0,05
^b R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,033
wR(F ²)	0,07
^c (GOOF) sobre F ²	1,04