UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ISRAEL PEREIRA DE ASSUNÇÃO

**O efeito *odd-even* dos ligantes dicarboxilatos
de cadeia alifática sobre a fotoluminescência
dos complexos de terras raras**

Versão corrigida da Tese conforme Resolução COPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

14/06/2017

ISRAEL PEREIRA DE ASSUNÇÃO

**O efeito *odd-even* dos ligantes dicarboxilatos
de cadeia alifática sobre a fotoluminescência
dos complexos de terras raras**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Química*

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

São Paulo

2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP

A851e Assunção, Israel Pereira de
O efeito odd-even dos ligantes dicarboxilatos de
cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos
complexos de terras raras / Israel Pereira de
Assunção. - São Paulo, 2017.
206 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.
Orientador: Brito, Hermi Felinto de

1. complexos dicarboxilatos alifáticos. 2.
terras raras. 3. efeito odd-even. 4.
fotoluminescência. 5. parâmetros de intensidade. I.
T. II. Brito, Hermi Felinto de, orientador.

*À Sophia, Clemencia e Cinthia, pelo amor e por uma
vida realmente feliz à despeito dos dissabores que ela
pode trazer.*

AGRADECIMENTOS

Ao único e grandioso Deus, meu Senhor, pelo seu amor e compaixão por toda uma vida nem sempre condizente com sua vontade, mas cuja existência se revela cada vez mais evidente à medida que tenho a oportunidade de avançar em minha carreira como cientista.

À minha filha Sophia, amor maior da minha vida, princesa linda e meu anjinho, por sua existência que a tudo traz sentido.

À minha mãe Clemencia, sem dúvida a mais linda, gentil, amável, abnegada, forte e melhor pessoa que já conheci.

À minha amada esposa Cinthia, amor forte, perene e incondicional, pelos anos de amizade desde os tempos de graduação até nossos dias como casal e por seu apoio e abnegação em prol dos meus sonhos.

Ao senhor Renato Maina (*in memoriam*) por tantos anos presente em minha vida e por sua participação decisiva na escolha de que tipo de homem eu gostaria de ser. Saudades.

À minha querida sogra, Maria Creuza (dona Creuza), mulher forte e sábia, por verdadeiras lições de humanidade, compaixão, caráter e desapego, enfim, usando suas palavras, alguém que “nasceu para ser gente”.

À minha cunhada Gislaine, seu marido Marcelo e meu sobrinho Gabriel por bons momentos e boas risadas.

Ao professor Dr. Hermi Felinto de Brito, por sua gentileza em me aceitar em seu laboratório e pelas valiosas lições muito além da ciência, mas também de paciência, caráter, humildade, retidão pessoal e profissional.

A professora Maria Cláudia Felinto pelas medidas de raios X em seu laboratório e por sua constante simpatia e gentileza, além de muitas risadas e diversão.

Aos amigos Thiago, Héber e Vicente, por muita diversão e uma grande ausência de minha parte durante esses anos de intenso estudo.

Aos amigos do Laboratório dos Elementos do Bloco f (LEB f), Andreza, Cássio, César, Helliomar, Ian, Ivan, Latif, Leonnam, Liana, Luiz, Pedro, Tiago, Zahid e Zé pela amizade e a grande troca de experiências científicas e pessoais durante estes anos.

Ao amigo e técnico César Guizzo, por sua eficiência e constante gentileza, me sendo muito útil, por vezes fazendo muito além de seu trabalho.

Ao professor Oscar Malta e seu grupo de pesquisa da UFPE pelas incontáveis e inestimáveis contribuições para a realização deste trabalho e em especial o último capítulo com a realização dos cálculos teóricos.

Ao professor Ércules Teotônio (UFPB) por contribuições de extrema relevância para a realização deste trabalho e por sua solicitude.

Aos colegas do curso e colégio Objetivo por anos de bons momentos e muitas risadas.

Aos colegas do Instituto Federal de São Paulo – Câmpus Suzano pela amizade e em especial a profa. Dra. Mônica Maria Biancolin (chefinha) por sua competência e dedicação à sua profissão e ao instituto como um todo.

À USP, pela oportunidade e pelas experiências vividas.

“O amor é mais forte do que a morte”

(Cântico dos Cânticos 8:6)

“- Você sabe o que eu queria ser? - perguntei a ela- Se pudesse fazer a porcaria da escolha?

- O que? Para de dizer nome feio. - Sabe aquela cantiga "Se alguém agarra alguém atravessando o campo de centeio? Eu queria...

-A cantiga é " Se alguém encontra alguém atravessando o campo de centeio". É dum poema de Robert Burns.

- Pensei que era " Se alguém agarra alguém"- falei. Seja lá como for, fico imaginado uma porção de garotinhos brincando de alguma coisa num baita campo de centeio e tudo. Milhares de garotinhos, e ninguém por perto. E eu fico na beirada de um precipício maluco. Sabe o que eu tenho que fazer? Tenho que agarrar todo mundo que vai cair no abismo.

Quer dizer, se um deles começar a correr sem olhar onde está indo, eu tenho de aparecer de algum canto e agarrar o garoto. Só isso que eu ia fazer o dia todo. Ia ser só o apanhador no campo de centeio e tudo. Sei que é maluquice, mas é a única coisa que eu queria fazer. Sei que é maluquice."

(O Apanhador no Campo de Centeio)

RESUMO

Assunção, I.P. **O efeito *odd-even* dos ligantes dicarboxilatos de cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos complexos de terras raras.** 2017. 206p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$ (Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) com os ligantes dicarboxilatos alifáticos OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD foram preparados pelo método de precipitação. Estes compostos de coordenação foram sintetizados em solução aquosa e com aquecimento ($\sim 80^\circ\text{C}$) e apresentaram-se na forma de pós brancos, cristalinos, não higroscópicos e insolúveis em solventes polares e apolares. A análise elementar (CHN) indicou a proporção molar M:L de 2:3 e o número de moléculas de H_2O dos complexos, que foi confirmado pelos dados de análise térmica (TG/DTG). A temperatura final de saída das moléculas de H_2O dos complexos apresentou um padrão em ziguezague em função do tamanho da cadeia carbônica dos ligantes, levando ao chamado efeito *odd-even*. As análises de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) confirmaram a efetiva coordenação dos ligantes já desprotonados aos íons TR^{3+} via modo misto de coordenação ponte-quelato, exceto no caso dos complexos $[\text{TR}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ que ocorre via ponte bidentada. Os difratogramas de raios-X pelo método do pó (XPD) indicam que os complexos apresentam elevada cristalinidade, pertencendo ao sistema cristalino monoclinico e que os complexos com o mesmo ligante e diferentes íons TR^{3+} são isomórficos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que os compostos apresentam diferentes morfologias tais como bastão, placas ou um misto de placas e cubos, como no caso dos complexos de Eu^{3+} com os ligantes OXA, SUC e DOD respectivamente. A investigação por espectroscopia de absorção dos sais sódicos dos ligantes (Na_2L) e a reflectância difusa, bem como o estudo fotoluminescente (espectros de excitação e emissão) dos complexos de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} foi realizada e discutida. O comportamento fotoluminescente dos complexos baseados nos tempos

de vida (τ) do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} , rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}) foram determinadas. Ademais, foi realizado o estudo sistemático teórico e experimental para calcular os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 . Os espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos de Gd^{3+} apresentaram bandas largas oriundas dos níveis tripleto (T_1) dos ligantes $\sim 22950\text{ cm}^{-1}$, mais próximos do nível emissor 5D_4 (Tb^{3+}) do que do nível 5D_0 (Eu^{3+}), sugerindo que a alta intensidade luminescente exibida pelos complexos de Tb^{3+} comparados com os complexos análogos de Eu^{3+} é devida à transferência de energia intramolecular mais eficiente. Os espectros de reflectância difusa confirmam a presença de bandas $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ e LMCT nos complexos de Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente. Os espectros de emissão dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} apresentaram bandas finas referentes a transições intraconfiguracionais $4f$, sendo que as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\sim 545\text{ nm}$) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\sim 611\text{ nm}$) foram as mais intensas, respectivamente. Os valores de rendimento quântico intrínseco Q_{Ln}^{Ln} dos complexos variaram entre 13 e 28%, dentro dos quais o composto $[Eu_2(SUC)_3 \cdot 2(H_2O)]H_2O$ apresentou o maior valor. Este comportamento espectroscópico mostra que as moléculas de H_2O atuam como um eficiente canal de supressão de luminescência. Os valores dos parâmetros de intensidade experimentais e teóricos (Ω_2 e Ω_4) apresentaram excelente concordância e mostraram o comportamento em *zigzag*. Isto sugere que o íon Eu^{3+} atua como uma poderosa sonda espectroscópica para o efeito *odd-even*. Os complexos de Gd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentaram cores de emissão azul, vermelha e verde, respectivamente, sugerindo que podem ser utilizados como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs).

Palavras-chave: complexos dicarboxilatos alifáticos, terras raras, efeito *odd-even*, fotoluminescência, parâmetros de intensidade.

ABSTRACT

Assunção, I.P. **O efeito *odd-even* dos ligantes dicarboxilatos de cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos complexos de terras raras.** 2017. 206p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The $[\text{RE}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$ complexes (RE^{3+} : Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+}) with the aliphatic dicarboxylates ligands OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD have been prepared by the precipitation method. These coordination compounds were synthesized in aqueous solution and heating ($\sim 80^\circ\text{C}$) and presented as white crystalline powder, non-hygroscopic and insoluble in both polar and nonpolar solvents. The elemental analysis (CHN) indicated the M:L molar ratio of 2:3 and the number of water molecules of the complexes, which were confirmed by thermal analysis (TG/DTG) data. The final evaporating temperature of the H_2O molecules of the complexes presented a zigzag pattern as a function of the carbon chain size of the ligands, leading to the so-called *odd-even* effect. The infrared absorption spectroscopy (FTIR) confirmed the effective coordination of the already deprotonated ligands to the RE^{3+} ions via the mixed mode of bridge-chelate coordination, except for the $[\text{RE}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]_4(\text{H}_2\text{O})$ complexes that occur via bidentate bridge mode. The X-ray powder diffraction (XPD) patterns indicate that the complexes present high crystallinity and the compounds with the same ligand and different RE^{3+} ions present isomorphic character. Scanning electron microscopy (SEM) images showed that the Eu^{3+} complexes with OXA, SUC and DOD ligands exhibited different morphologies such as rods, sheets or a mixture of sheets and cubes, respectively. The absorption spectroscopy investigation of the ligand sodium salts (Na_2L) and the diffuse reflectance as well as the luminescence study (excitation and emission spectra) for the Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} complexes have been performed and discussed. The photoluminescent behavior of the complexes based on the lifetime (τ) of the

5D_0 emitting level of the Eu^{3+} ion, intrinsic quantum yield (Q_{Ln}^{Ln}), radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nr}) were determined. In addition, the theoretical and experimental systematic study was carried out to calculate the intensity parameters Ω_2 and Ω_4 . The time resolved phosphorescence spectra of the Gd^{3+} complexes showed broad emission bands assigned to the triplet (T_1) states of the ligands at $\sim 22950\text{ cm}^{-1}$, closer to the 5D_4 emitting level (Tb^{3+}) than to the 5D_0 level (Eu^{3+}), suggesting that the higher luminescent intensity exhibited by the Tb^{3+} complexes compared to the Eu^{3+} analog complexes are due to a more efficient L-RE $^{3+}$ intramolecular energy transfer. The diffuse reflectance data confirmed the presence of $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ and LMCT absorption bands in the Tb^{3+} and Eu^{3+} complexes, respectively. The emission spectra of the Tb^{3+} and Eu^{3+} ions showed narrow bands due to the intraconfigurational 4f transitions, among them the $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\sim 545\text{ nm}$) and $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\sim 611\text{ nm}$) transitions were the most intense, respectively. The values of intrinsic quantum yield Q_{Ln}^{Ln} of the complexes ranged from 13 to 28%, in which the $[Eu_2(SUC)_3 \cdot 2(H_2O)]H_2O$ complex presented the highest value due to its lower number of H_2O molecules. This optical behavior shows that the H_2O molecules act as an efficient luminescence quenching channel. The values of experimental and theoretical intensity parameters (Ω_2 and Ω_4) presented excellent agreement which showed the *zigzag* behavior. These indicate that the Eu^{3+} ion acts as a powerful spectroscopic probe for the *odd-even* effect. The Gd^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes showed blue, red and green emission colors, respectively, suggesting that can be applied as light-converting molecular devices.

Keywords: aliphatic dicarboxylate complexes, rare earths, odd-even effect, photoluminescence, intensity parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Abundâncias relativas dos elementos terras raras e outros elementos na crosta terrestre.....	28
Figura 1.2	Reservas mundiais de TR em 10 ³ toneladas (a) e produção mundial de TR em toneladas (b) no ano de 2014.....	30
Figura 1.3	Produção global de terras raras no período de 1950 a 2000, em toneladas.....	31
Figura 1.4	Disposição espacial dos 7 orbitais 4f de um íon TR.....	32
Figura 1.5	Quatro primeiras energias de ionização dos íons TR ⁺ , TR ²⁺ , TR ³⁺ , TR ^{IV}	33
Figura 1.6	Densidade de probabilidade radial (Ψ^2) dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p.....	34
Figura 1.7	Diminuição dos raios dos Ln ³⁺ com o aumento do número atômico.....	35
Figura 1.8	Diagrama parcial de energia dos íons (a) Eu ³⁺ e (b) Tb ³⁺	40
Figura 1.9	Diagrama parcial dos níveis de energia ^{2S+1} L _J de íons TR ³⁺ baseado nos sistemas TROBr e TROCl.....	41
Figura 1.10	Esquema dos orbitais moleculares L-M, transferência de carga através da banda LMCT e o princípio elétron-buraco.....	43
Figura 1.11	Diagrama parcial de energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR ³⁺	45
Figura 1.12	Efeito antena nos complexos contendo íons TR ³⁺	48
Figura 1.13	Diagrama de níveis de energia ilustrando os possíveis mecanismos de transferência de energia L-TR ³⁺	50
Figura 1.14	Estrutura do ânion carboxilato com um eixo de simetria C _{2v} bisetando os átomos de carbono.....	51
Figura 1.15	Estruturas moleculares dos ligantes carboxilatos OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.....	52
Figura 1.16	Alguns dos possíveis modos de coordenação do grupo carboxilato ao centro metálico: a) monodentada, b) ponte bidentada, c) quelato bidentado e d) ponte/quelato.....	54
Figura 3.1	Fluxograma da síntese dos complexos [TR ₂ (L) ₃ ·x(H ₂ O)]y(H ₂ O) preparados pelo método de precipitação.....	71
Figura 4.1	Curvas de TG/DTG dos complexos [TR ₂ (L) ₃ ·x(H ₂ O)]y(H ₂ O) com L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU, e) ADP, f) PIM e TR: Eu ³⁺ , Gd ³⁺ e Tb ³⁺ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de 50 cm ³ ·min ⁻¹ e taxa de aquecimento de 3 °C·min ⁻¹ até 800°C.....	81
Figura 4.2	Temperatura final (°C) da perda de moléculas de H ₂ O em função do número de átomos de carbono do ligante.....	84
Figura 4.3	Temperatura inicial (°C) da decomposição da fração orgânica dos ligantes utilizados em função do número de átomos de carbono.....	86
Figura 4.4	Alguns dos possíveis modos de coordenação do grupo carboxilato ao centro metálico: a) monodentada, b) ponte bidentada, c) quelato bidentado e d) ponte/quelato.....	88

Figura 4.5	Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes, H_2L	89
Figura 4.6	Espectros de absorção no infravermelho dos complexos $[TR_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$, onde L: a) OXA, b) MAL e c) SUC e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} bem como do respectivo ligante puro e seu sal sódico.....	92
Figura 4.7	Espectro de absorção no infravermelho dos complexos $[Eu_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$, onde L representa todos os ligantes utilizados na síntese dos complexos.....	98
Figura 4.8	Condição para a reflexão de Bragg a partir de centros espalhadores em um conjunto de planos paralelos e equidistantes, onde θ é o ângulo de incidência entre o feixe e os planos de espalhamento e d_{hkl} é a distância interplanar.....	101
Figura 4.9	Difratograma de raios X pelo método do pó dos complexos $[Eu_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$	102
Figura 4.10	a) XPD dos complexos $[TR_2(OXA)_3 \cdot 6(H_2O)]4(H_2O)$ e do padrão $[Sm_2(OXA)_3 \cdot 6(H_2O)]4(H_2O)$ e b) Estrutura cristalina do complexo de Sm vista ao longo do eixo c.....	103
Figura 4.11	a) XPD dos complexos $[TR_2(MAL)_3 \cdot 6(H_2O)]$ e do padrão $[Eu_2(MAL)_3 \cdot 6(H_2O)]$ e b) Estrutura cristalina do complexo de Eu vista ao longo do eixo c.....	105
Figura 4.12	a) XPD dos complexos $[TR_2(ADP)_3 \cdot 4(H_2O)]H_2O$ e do padrão $[Tb_2(ADP)_3 \cdot 4(H_2O)]H_2O$ e b) Estrutura cristalina do complexo de Eu vista ao longo do eixo	106
Figura 4.13	a) XPD dos complexos $[TR_2(SUB)_3 \cdot 4(H_2O)]$ e do padrão $[Eu_2(SUB)_3 \cdot 4(H_2O)]$ e b) Estrutura cristalina do complexo de Eu vista ao longo do eixo c.....	107
Figura 4.14	a) XPD dos complexos $[TR_2(SEB)_3 \cdot 4(H_2O)]$ e do padrão $[Eu_2(SEB)_3 \cdot 4(H_2O)]$ e b) Estrutura cristalina do complexo de Eu vista ao longo do eixo c.....	108
Figura 4.15	a) XPD dos complexos $[TR_2(SUC)_3 \cdot 2(H_2O)]H_2O$ e do padrão monocristal $[Yb_2(SUC)_3 \cdot 2(H_2O)]H_2O$ e b) XPD dos complexos $[TR_2(GLU)_3 \cdot 6(H_2O)]$ e do padrão monocristal $[Nd_2(GLU)_3 \cdot 6(H_2O)]$	109
Figura 4.16	a) XPD dos complexos inéditos $[TR_2(L)_3 \cdot 4(H_2O)]$, onde L: a) PIM, b) AZL, c) UND e d) DOD.....	110
Figura 4.17	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos complexos: a) $Eu_2(OXA)_3 \cdot 6(H_2O)]4(H_2O)$, b) $[Eu_2(SUC)_3 \cdot 2(H_2O)](H_2O)$ e c) $[Eu_2(DOD)_3 \cdot 4(H_2O)]$	112
Figura 5.1	Espectros de absorção dos sais Na_2L , onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD registrados em solução aquosa ($\sim 50 \text{ mmol.L}^{-1}$) a 300 K no intervalo de 200-400 nm.....	120
Figura 5.2	Espectros de reflectância difusa dos complexos $[TR_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220-600 nm, onde TR: La^{3+} e Gd^{3+} e L: MAL e UND.....	121
Figura 5.3	Espectros de reflectância difusa do complexo $[La_2(SUB)_3 \cdot 4(H_2O)]$ e dos complexos $[Eu_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220-600 nm, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.....	123
Figura 5.4	Espectros de reflectância difusa do complexo $[La_2(SUB)_3 \cdot 4(H_2O)]$ e dos complexos $[Tb_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$ no estado sólido a 300K registrados no intervalo de 220-600 nm, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.....	125
Figura 5.5	Espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos $[Gd_2(TR)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$ sob 77K. L: a) OXA, b) MAL, c) SUC, d) GLU, e) ADP, f) PIM.....	128

Figura 5.6	Espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{TR})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ sob 77K. L: a) SUB, b) AZL, c) SEB, d) UND, e) DOD.....	129
Figura 5.7	Curvas de decaimento dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ registradas a 77 K com excitação ~ 295 nm.....	131
Figura 5.8	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU.....	134
Figura 5.9	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) ADP, b) PIM, c) SUB e d) AZL.....	135
Figura 5.10	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) SEB, b) UND e c) DOD.....	136
Figura 5.11	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ em torno de 369 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU. As figuras inseridas apresentam as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{2-0}$	138
Figura 5.12	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ em torno de 378 nm, onde L: a) ADP, b) PIM, c) SUB e d) AZL. As figuras inseridas apresentam as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{2-0}$	139
Figura 5.13	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ em torno de 378 nm, onde L: a) SEB, b) UND e c) DOD. As figuras inseridas apresentam as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{2-0}$	140
Figura 5.14	Curvas de decaimento dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ registradas a temperatura ambiente com excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ em $\lambda_{\text{exc.}} \sim 369$ nm para os ligantes de 2-5 átomos de carbono e $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ em $\lambda_{\text{exc.}} \sim 378$ nm para os demais ligantes.....	141
Figura 5.15	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a TA (linha vermelha) e 77K (linha preta), com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em torno de 615 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC.....	145
Figura 5.16	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a TA (linha vermelha) e 77K (linha preta), com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em torno de 615 nm, onde L: a) GLU, b) ADP, c) PIM.....	146
Figura 5.17	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a TA (linha vermelha) e 77K (linha preta), com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em torno de 615 nm, onde L: a) SUB, b) AZL, c) SEB.....	147
Figura 5.18	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a TA (linha vermelha) e 77K (linha preta), com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em torno de 615 nm, onde L: a) UND, b) DOD.....	148
Figura 5.19	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC. A figura inserida apresenta as transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$	150
Figura 5.20	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) GLU, b) ADP, c) PIM. A figura inserida apresenta as transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$	151

Figura 5.21	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) SUB, b) AZL, c) SEB. A figura inserida apresenta as transições ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$	152
Figura 5.22	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) UND, b) DOD. A figura inserida apresenta as transições ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$	153
Figura 5.23	Esquema do mecanismo de transferência de energia mais plausível para os complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$, onde TR: Eu^{3+} e Tb^{3+}	154
Figura 5.24	Esquema ilustrativo da replicação da célula unitária cristalográfica (a) utilizada para construir a célula unitária reduzida (b) usada nos cálculos (c) e (d) poliedro de coordenação.....	160
Figura 5.25	Relação entre os valores de Ω_2 e Ω_4 teóricos (linha vermelha) e experimentais (linha preta) com o número de átomos de C na cadeia dos ligantes, ilustrando o efeito <i>odd-even</i>	161
Figura 5.26	Acoplamento vibrônico entre os níveis vibracionais do grupo O-H e os níveis eletrônicos do íon Eu^{3+}	163
Figura 5.27	Curvas de decaimento dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ registradas a temperatura ambiente com excitação na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em ~ 394 nm.....	164
Figura 5.28	Relação entre o rendimento quântico intrínseco do nível emissor do íon Eu^{3+} (Q_{Ln}^{Ln}) e o número de átomos de C da cadeia dos ligantes.....	167
Figura 5.29	Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$	169
Figura 5.30	Diagrama de cromaticidade dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ exibindo as coordenadas de cores de emissão a temperatura ambiente. Fotografias dos complexos $[\text{TR}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ sob excitação na região do UV com lâmpada de mão, onde TR: a) Eu^{3+} , b) Gd^{3+} , c) Tb^{3+}	170
Figura A1.	Curvas de TG/DTG dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ com L: a) SUB, b) AZL, c) SEB e d) UND, e) DOD e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 800°C	182
Figura A2.	Espectros de absorção no infravermelho dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$, onde L: a) GLU, b) ADP e c) PIM e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} bem como do respectivo ligante puro e seu sal sódico.....	183
Figura A3.	Espectros de absorção no infravermelho dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$, onde L: d) SUB, e) AZL e f) SEB e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} bem como do respectivo ligante puro e seu sal sódico.....	184
Figura A4.	Espectros de absorção no infravermelho dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$, onde L: g) UND e h) DOD e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} bem como do respectivo ligante puro e seu sal sódico.....	185
Figura A5.	Espectros de reflectância difusa do complexo $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220-600 nm, onde TR: La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e L: a) OXA, b) SUC, c) GLU e d) ADP.....	187
Figura A6.	Espectros de reflectância difusa do complexo $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220-600 nm, onde TR: La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e L: a) PIM, b) SUB, c) AZL, d) SEB e e) DOD.....	188

Figura A7.	Espectros de reflectância difusa dos complexo $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220–600 nm, onde TR: La^{3+} (a), Gd^{3+} (b) e L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.....	189
Figura A8.	Espectros de reflectância difusa do complexo $[\text{Gd}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ e dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220–600 nm, onde TR: (a) Eu^{3+} , (b) Tb^{3+} e L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.....	189
Figura A9.	Espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{TR})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ a 300 K. L: a) OXA, b) MAL, c) SUC, d) GLU, e) ADP, f) PIM.....	190
Figura A.10	Espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{TR})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ a 300 K. L: g) SUB, h) AZL, i) SEB, j) UND, k) DOD.....	191
Figura A11.	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 300 K, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU.....	192
Figura A12.	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 300 K, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) ADP, b) PIM, c) SUB e d) AZL.....	193
Figura A13.	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 300 K, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) SEB, b) UND e c) DOD.....	194
Figura A14.	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 300 K, com excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ em torno de 369 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU. As figuras inseridas apresentam as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{2-0}$	195
Figura A15.	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ em torno de 378 nm, onde L: a) ADP, b) PIM, c) SUB e d) AZL. As figuras inseridas apresentam as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{2-0}$	196
Figura A16.	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ em torno de 378 nm, onde L: a) SEB, b) UND.....	197
Figura A17.	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 300 K, com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU. A figura inserida apresenta as transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$	198
Figura A18.	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 300 K, com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) ADP, b) PIM, c) SUB e d) AZL. A figura inserida apresenta as transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$	204
Figura A19.	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) SEB, b) UND e c) DOD. A figura inserida apresenta as transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$	205

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Abundâncias médias das TR na crosta terrestre (ppm)	27
Tabela 1.2	Configurações eletrônicas do nível fundamental e raios iônicos (RI) dos íons TR^{3+} com nº de coordenação 6,7,8 e 9.....	36
Tabela 1.3	Classificação dos tipos de luminescência.....	46
Tabela 1.4	Solubilidade dos diferentes ligantes carboxilatos utilizados em H_2O a uma dada temperatura e seus respectivos valores de pKa.....	53
Tabela 3.1	Fórmula molecular, procedência, pureza e CAS das substâncias químicas utilizadas na síntese dos complexos $[TR_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$	68
Tabela 4.1	Porcentagem em massa de C e H nos complexos $[TR_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$	78
Tabela 4.2	Temperatura inicial e final de perda das moléculas de H_2O e da decomposição dos ligantes e temperatura de formação dos óxidos de TR.....	83
Tabela 4.3	Frequências das bandas de absorção (cm^{-1}) dos ligantes livres (OXA, MAL SUC, GLU, ADP e PIM), sais sódicos e complexos de Eu^{3+} relativas aos estiramentos (ν) e deformações angulares (δ).....	96
Tabela 4.4	Frequências das bandas de absorção (cm^{-1}) dos ligantes livres livres (SUB, AZL SEB, UND e DOD), sais sódicos e complexos de Eu^{3+} relativas aos estiramentos (ν) e deformações angulares (δ).....	97
Tabela 5.1	Energia dos níveis tripletos dos ligantes (cm^{-1}) obtidas dos espectros de fosforescência dos complexos $[Gd_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$ registrados resolvidos no tempo a 77K, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.....	130
Tabela 5.2	Tempos de vida (ms) dos complexos $[Gd_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$ registrados a temperatura ambiente, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.....	131
Tabela 5.3	Tempos de vida (ms) do estado emissor dos complexos $[Tb_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$ registrados a temperatura ambiente, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.....	142
Tabela 5.4	Parâmetros de intensidade ($\Omega_{2,4}$) experimentais e teóricos (métodos A e B), coeficientes de emissão espontânea (A_{rad} , A_{nrad} e A_{total}), tempos de vida do nível emissor (τ), rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}) e número de moléculas de H_2O coordenadas a cada íon Eu^{3+} (q_{H_2O}) dos complexos $[Eu_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$	162
Tabela 5.5	Coordenadas das emissões dos complexos $[TR_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$	171
Tabela A.1	Sistema cristalino, grupo espacial, distância TR – TR, distância TR– O, distância TR– H_2O (coordenação), d_{hkl} do pico mais intenso (2θ) e distância interplanar dos complexos $[TR_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$, onde TR: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e L: OXA, MAL ADP, SUB e SEB. As distâncias são dadas em Å.....	186
Tabela A.2	Energias (em cm^{-1}) dos picos das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{0-6}$ do íon Tb^{3+} nos complexos $[Tb_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$ a 77 K, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP e PIM.....	198

Tabela A.3	Energias (em cm^{-1}) dos picos das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ do íon Tb^{3+} nos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ a 77 K, onde L: SUB, AZL, SEB, UND e DOD.....	199
Tabela A4.	Energias (em cm^{-1}) dos picos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ do íon Eu^{3+} nos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ a 77 K, onde L: OXA, MAL, SUC e GLU.....	200
Tabela A5.	Energias (em cm^{-1}) dos picos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ do íon Eu^{3+} nos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ a 77 K, onde L: ADP, PIM, SUB e AZL.....	201
Tabela A6.	Energias (em cm^{-1}) dos picos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ do íon Eu^{3+} nos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ a 77 K, onde L: SEB, UND e DOD.....	202

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Ångström
$A_{0 \rightarrow J}$	Coefficientes de emissão espontânea de Einstein
AD	Acoplamento dinâmico
ADP	Adipato
AZL	Azelato
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CHN	Análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i> (Comissão Internacional de l'Eclairage)
CI	Conversão interna
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CIS	Cruzamento intersistema
DE	Dipolo elétrico
DEF	Dipolo elétrico forçado
DFT	Teoria de densidade funcional
DM	Dipolo magnético
DMCLs	Dispositivos moleculares conversores de luz
DOD	Dodecanodioato
e	Carga elementar do elétron
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
GLU	Glutarato
ħ	Constante de Planck reduzida
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i> (Transferência de carga ligante-metal)
MAL	Malonato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NC	Número de Coordenação
OMLs	Orbitais moleculares localizados
OXA	Oxalato
PIM	Pimelato

Q_{Ln}^{Ln}	Rendimento quântico intrínseco
q_{H_2O}	Número de moléculas de H ₂ O de coordenação
R	Distância de ligação
$S_{0 \rightarrow J}$	Área sob a curva da banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (cm ⁻¹)
SEB	Sebacato
SUB	Suberato
SUC	Succinato
TE	Transferência de energia
TG/DTG	Análise Termogravimétrica/ Derivada da curva termogravimétrica
UND	Undecanodioato
Unid. Arb.	Unidades Arbitrárias
XPD	Difratometria de raios X pelo método do pó
λ	Comprimento de onda
τ	Tempo de vida do nível emissor
Ω_λ	Parâmetro de intensidade
$\sigma_{0 \rightarrow J}$	Energia do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (cm ⁻¹)
ρ_j	Integral de recobrimento
g_j	Fator de carga
α_{OP_j}	Polarizabilidade de recobrimento
α'_j	Polarizabilidade efetiva do ligante
$\Delta\varepsilon$	Primeira energia de excitação
ω	Frequência angular de determinada transição
Z^*	Carga nuclear efetiva

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
1.1. Terras raras	25
1.2. Aspectos Econômicos das terras raras	28
1.3. Considerações gerais sobre íons terras raras	32
1.4. Espectroscopia de íons terras raras	36
1.4.1. Íon livre	37
1.4.2. Regras de seleção	41
1.4.2.1. Transições de dipolo elétrico (DE)	41
1.4.2.2. Transições de dipolo magnético (DM)	42
1.4.2.3. Transições de transferência de carga Ligante-Metal (LMCT)	42
1.4.2.4. Transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d$	44
1.4.3. Luminescência de íons terras raras	45
1.5. Propriedades dos carboxilatos de TR^{3+}	51
Referências	55
2. OBJETIVOS	65
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	68
3.1. Reagentes e solventes	68
3.2. Síntese dos cloretos de terras raras	69
3.3. Síntese dos complexos carboxilatos de terras raras	69
3.4. Medidas Instrumentais	70
3.4.1. Análise elementar (CHN)	71
3.4.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG)	71
3.4.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	72
3.4.4. Difratomia de raios X - método do pó (XPD)	72
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	72
3.4.6. Espectroscopia fotoluminescente	72
Referências	74

4. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$	76
4.1. Estequiometria dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$	77
4.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG)	77
4.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	86
4.4. Difractometria de raios X pelo método do pó (XPD)	99
4.5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	111
Referências	113
5. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DOS COMPLEXOS $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$	119
5.1. Espectroscopia de absorção dos sais Na_2L e reflectância difusa dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$	119
5.1.1. Espectroscopia de absorção	119
5.1.2. Espectroscopia de reflectância difusa	121
5.2. Fotoluminescência dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$	126
5.3. Fotoluminescência dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$	132
5.4. Fotoluminescência dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$	142
5.5 Propriedades espectroscópicas dos complexos	155
5.5.1 Parâmetros de intensidade experimentais	155
5.5.2 Parâmetros de intensidade teóricos	157
5.5.3 Tempos de vida	163
5.5.4 Rendimento quântico intrínseco	165
5.5.5 Número de moléculas de água ($q_{\text{H}_2\text{O}}$) em função do tempo de vida do nível $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+}	167
5.6 Diagrama de Cromaticidade CIE	169
Referências	173
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	177
6.1. Conclusão	178
6.2. Perspectivas	180
APÊNDICE	181
ANEXO: Súmula curricular	206

Capítulo 1

Introdução

1.1. Terras Raras

1.2. Aspectos econômicos das terras raras

1.3. Considerações gerais sobre íons terras raras

1.4. Espectroscopia de íons terras raras

1.5. Propriedades dos carboxilatos de TR^{3+}

Referências

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (TR) possuem uma história que se estende por mais de 150 anos, desde o final do século XVIII, quando Carl Axel Arrhenius descobriu um mineral de cor escura, do qual mais tarde se isolou a primeira TR, o ítrio (Y) até o ano de 1947 com a descoberta do promécio (Pm), a última TR a ser identificada. Estes elementos possuem propriedades realmente fascinantes e Sir William Crookes não poderia ter escolhido palavras mais adequadas ao afirmar [1]: *“These elements perplex us in our researches, baffle us in our speculations and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us – mocking, mystifying and murmuring strange revelations and possibilities”*.

Em 2010, em uma área de disputa territorial nas ilhas Diaoyu entre China e Japão, a prisão do capitão de um barco pesqueiro chinês por autoridades japonesas culminou em um incidente diplomático entre as duas nações. Dois dias depois do incidente, o governo da China decidiu vetar as exportações de terras raras para o Japão, país que depende muito destes elementos para a fabricação de produtos de alta tecnologia. Este episódio internacional e, a princípio tão alheio aos interesses brasileiros, é significativo devido ao papel hegemônico da China, que detém mais de 90 % do mercado de TR no tocante às reservas e produção.

As propriedades espectroscópicas dos íons TR^{3+} se devem ao fato dos elétrons na subcamada 4f serem efetivamente blindados do ambiente químico pelas subcamadas preenchidas 5s² e 5p⁶. Desta forma os íons TR^{3+} apresentam propriedades bastante interessantes como espectros de absorção e emissão com linhas finas característicos de espectros atômicos, mesmo em sistemas sólidos e em solução. Além de tempos de vida dos seus níveis emissores relativamente longos podendo atingir a ordem de milissegundos [2–5].

Os compostos de coordenação derivados de carboxilatos exibem potencialidades excepcionais na formação de complexos devido à sua versatilidade apresentando diferentes modos de coordenação *e.g.* monodentado, quelato, ponte-quelato *etc.* Estas características

permitem a formação de uma grande variedade de estruturas tais como *clusters*, estruturas em gaiolas, estruturas porosas como as MOFs (*metal organic frameworks*), entre outras [6–8].

O estudo de complexos contendo íons TR^{3+} tem se intensificado nas últimas décadas devido às suas propriedades e estruturas eletrônicas bastante peculiares acarretando em variadas aplicações em áreas como catalisadores, materiais luminescentes, sondas estruturais, marcadores ópticos *etc* [9–13].

Vale ressaltar, entretanto, que os íons TR^{3+} apresentam baixos coeficientes de absortividade molar (ϵ) e com o objetivo de contornar esse problema, se torna muito útil o uso de ligantes que atuem como cromóforos e possam absorver e transferir energia para o íon terra rara de modo eficiente.

Neste sentido, este trabalho visa a síntese e caracterização de complexos contendo íons TR^{3+} ($\text{TR}^{3+} = \text{Eu, Gd e Tb}$) e íons dicarboxilatos alifáticos que diferem de 2 a 12 carbonos na cadeia do ligante mediante técnicas como análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X pelo método do pó (XPD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ademais, será realizado o estudo das propriedades fotoluminescentes dos complexos através dos espectros de absorção e emissão, bem como da determinação dos tempos de vida do nível emissor e rendimento quântico intrínseco (experimental) e dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 (teórico e experimental).

1.1. Terras raras

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os elementos de números atômicos 57 a 71 são denominados Lantanídeos (Ln) e vão do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu). Com a inclusão dos elementos Sc e Y cujos números atômicos são 21 e 39 respectivamente, a denominação recomendada é “terras raras” [14], totalizando 17 elementos com propriedades químicas de uma similaridade sem igual na tabela periódica.

O termo “terras raras”, no entanto não é uma nomenclatura muito adequada. “Terras” é uma nomenclatura antiga para se referir a elementos que eram isolados a partir de óxidos (tal como em metais alcalino-*terrosos*), e que tem origem no francês ou no alemão. Por exemplo, os óxidos de um certo elemento eram conhecidos em francês como “*terre*”, ou seja, a “terra” do elemento e no alemão como a “*erde*” do elemento, tendo o mesmo significado que no francês [15]. Por outro lado, o termo “raras” se deve à grande dificuldade de separação destes elementos, sendo que eles são também encontrados em baixas concentrações por toda a crosta terrestre e em altas concentrações em alguns minerais.

As TR mais abundantes La, Ce e Nd são mais abundantes do que elementos como Pb, Ni, Mo e As, enquanto que Tm e Lu, as menos abundantes, mesmo assim são encontradas em maior quantidade do que Au, Ag, Pt e I [16–18]. A [Tabela 1.1](#) apresenta as abundâncias médias das TR na crosta terrestre [19].

Uma vez que a gênese dos elementos químicos se deu pela fusão de átomos no núcleo das estrelas e, considerando que a formação de elementos mais pesados ocorreu sob condições mais vigorosas de pressão e temperatura, é bastante razoável que estes tenham sido mais difíceis de se formar. Diante deste fato, dois fatores chamam a atenção na [Tabela 1.1](#): *i*) as terras raras mais leves são mais abundantes em relação às mais pesadas e *ii*) as terras raras de número atômico par são mais abundantes do que as de número atômico ímpar.

Isto acarreta em uma abundância na crosta terrestre em forma de ziguezague entre os elementos de número atômico par e ímpar na série lantanídica, como ilustrado na [Figura 1.1](#) [20]. A [Figura 1.1](#) trata da chamada *regra de Oddo-Harkins* [17,21–23], mostrando que de maneira geral, elementos com número atômico par tendem a ser mais abundantes do que seus vizinhos de número atômico ímpar. Esse fenômeno expresso pela *regra de Oddo-Harkins*, pode ser explicado observando-se que elementos com número atômico ímpar tendem a possuir maior seção de choque e, portanto, maior capacidade de captura de nêutrons [17].

Tabela 1.1 Abundâncias médias das TR na crosta terrestre (ppm) [19].

Número Atômico (Z)	Nome	Símbolo	Abundância (ppm)
57	Lantânio	La	30
58	Cério	Ce	60
59	Praseodímio	Pr	6,5
60	Neodímio	Nd	27
61	Promécio	Pm	–
62	Samário	Sm	5,3
63	Európio	Eu	1,3
64	Gadolínio	Gd	4,0
65	Térbio	Tb	0,7
66	Disprósio	Dy	3,8
67	Hólmio	Ho	0,8
68	Érbio	Er	2,1
69	Túlio	Tm	0,3
70	Itérbio	Yb	2,0
71	Lutécio	Lu	0,4
21	Escândio	Sc	16
39	Ítrio	Y	24

Ao longo dos anos e devido ao seu comportamento singular em termos das semelhanças químicas, comportamento espectroscópico e magnético, as terras raras têm desempenhado papel fundamental em diversas áreas do cotidiano. Por exemplo, as TR são utilizadas em luminóforos em telas de TV, computadores, *tablets*, celulares, lâmpadas fluorescentes (Ce, Eu, Gd, Tb, Y) [24–29], aplicações médicas *e.g.* agentes de contraste em ressonância magnética por imagem (Gd) [22,24,27,30], vidros (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd) *etc.*, valendo ressaltar que Ce e Nd absorvem no ultravioleta enquanto La, Sm e Gd absorvem no infravermelho [20]. Ademais, as TR vêm sendo aplicadas como catalisadores no craqueamento de petróleo (La, Ce)

substituição de uma TR por outra em uma matriz [16,17] e isso pode explicar a grande dificuldade na separação destes elementos. Ainda que de maneira bastante rudimentar, as pequenas diferenças de solubilidade das TR permitiram as primeiras separações destes elementos a partir de seus minérios por meio de precipitações, cristalizações fracionadas e reações térmicas [18,37].

Atualmente são conhecidos mais de 250 minerais à base de fosfatos, carbonatos, silicatos, fluoretos *etc.*, dos quais se podem obter terras raras (onde as TR do La ao Sm correspondem a 98-99%) [38]. No entanto, as fontes mais importantes são de longe os minérios bastnasita, (La, Ce, Nd)CO₃F; monazita, (La, Ce, Th)PO₄ e xenotima, ou xenotímio (YPO₄) [39,40], muito embora estes minérios contenham também quantidades menos significativas de outras TR.

As maiores reservas mundiais de bastnasita encontram-se na China e nos EUA enquanto que as de monazita estão principalmente no Brasil, Austrália, Índia, África do Sul e Tailândia. O Brasil figura atualmente como a segunda maior reserva de TR do mundo (17%) [41] (Figura 1.2a), todavia, a mineração de TR no país ainda é pouco significativa *e.g.*, em 2014, o Brasil contribuiu com apenas 0,5% da produção mundial de TR [39], enquanto que a China responde por mais de 90% (Figura 1.2b) [39].

No tocante às terras raras, a China lidera o mercado mundial em termos de reservas, produção, consumo e exportação e o domínio chinês em relação a esses elementos certamente não é obra do acaso. O setor industrial de TR na China começou nos anos de 1950 e ao longo de vários anos, em especial entre 1960 e 1980, a China adotou políticas que colocaram esses elementos no centro dos esforços e recursos econômicos do país.

Essas medidas, que podem explicar as variações nos preços ocorridas nos últimos anos, incluem programas sistemáticos de exploração de minerais comercializáveis e estratégicos [42], restrições ao comércio de TR, aumento na tributação sobre os minérios, políticas restritivas às

exportações e incentivo à mineração em solo chinês, tudo sob a alegação da proteção ambiental e dos recursos naturais [42,43].

Figura 1.2 Reservas Mundiais de TR em 10³ toneladas (a) e Produção Mundial de TR em toneladas (b) no ano de 2014 [39].

Em 2009, o governo chinês anunciou uma redução de 35 mil toneladas nas cotas de exportação entre os anos de 2010 e 2015 e de fato, no ano seguinte houve uma redução de 30%. No final de 2010, a China anunciou uma redução de 35% nas cotas de exportação de terras raras para o ano de 2011 [43] e de 72% para as TR utilizadas especificamente em veículos híbridos (Nd, Dy), ímãs permanentes (Nd, Tb, Dy) e televisores (La, Eu, Gd, Y) [44]. Vale destacar a supervalorização sofrida nos últimos anos pelos óxidos contendo especificamente Dy, Eu e Tb em comparação às outras TR.

A Figura 1.3 ilustra a crescente produção de óxidos de terras raras nas últimas décadas [20] decorrente da infinidade de aplicações que as TR encontram, haja vista as cifras expressivas do mercado mundial de produtos contendo esses elementos, passando de US\$ 1 bilhão em 2009 para US\$ 11 bilhões em 2011 [45].

A relação do Brasil com as terras raras começa no final do século XIX, quando as camisas dos lampiões a gás eram produzidas a partir de óxidos de lantânio, ítrio e zircônio, sendo mais

tarde substituídas por óxidos de tório e cério. Isso tornou imprescindível a extração e o uso destes elementos e nessa época, uma fonte economicamente muito viável eram as areias monazíticas das praias de Prado (BA) [23,44,46–49], que já no ano de 1885 eram retiradas do solo nacional como lastro de navios, a princípio de graça e depois por menos de US\$ 10/tonelada [23].

Figura 1.3 Produção global de terras raras no período de 1950 a 2000, em toneladas (adaptado de [20]).

Vale lembrar que o Brasil já ocupou uma posição de destaque no cenário mundial em relação à produção de TR do final do século XIX até os primeiros anos do século XX, tendo chegado a ser líder no fornecimento de monazita de 1895 a 1913 atingindo mais de 85000 toneladas exportadas até 1949 [49]. A produção de terras raras no Brasil se iniciou no final dos anos 1940 através dos trabalhos da USAM – Usina Santo Amaro, pertencente à ORQUIMA – Indústrias Químicas Reunidas S/A, utilizando a monazita das praias de Buena no estado do Rio de Janeiro e mais tarde em outros estados como no Espírito Santo [50]. Nas décadas de 1940, 1950 até meados de 1960 o Brasil continuou como um dos principais fornecedores mundiais

até mesmo de TR de alta pureza ($\sim 99,99\%$), como as utilizadas na fabricação de Eu_2O_3 das barras metálicas presentes no primeiro submarino nuclear do mundo, o *Nautilus* [51].

1.3. Considerações gerais sobre íons terras raras

Os elementos TR (exceto Sc e Y) possuem configuração eletrônica geral $[\text{Xe}]4f^N 6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^{N-1} 5d^1 6s^2$ (La, Ce, Gd e Lu), onde N representa o número de elétrons no subnível 4f, porém devido aos seus baixos valores para os primeiros potenciais de ionização [16,17], o estado de oxidação predominante destes elementos é o trivalente ($3+$) [27,52–57]. Dessa forma, salvo em casos em que for mencionado, ao longo deste trabalho, a expressão “íons terras raras” refere-se especificamente ao estado trivalente (TR^{3+}) que, por sua vez possuem configuração $[\text{Xe}]4f^N$, com N variando de 1 – 14 do Ce^{3+} ao Lu^{3+} , respectivamente. Isso evidencia que os elétrons opticamente ativos são os do orbital “f” cujo arranjo espacial encontra-se na Figura 1.4 [58].

Figura 1.4 Disposição espacial dos 7 orbitais 4f de um íon TR [58].

Contudo, vale ressaltar que para alguns íons TR, os estados divalentes (*e.g.* Eu^{2+} e Yb^{2+}) e tetravalentes (*e.g.* Ce^{IV} e Tb^{IV}) podem ser encontrados com certa estabilidade, uma vez que estas espécies possuem subnível totalmente vazio (Ce^{IV}), semipreenchido (Eu^{2+} e Tb^{IV}) ou totalmente preenchido (Yb^{2+}) [59]. Não por acaso, estes íons possuem energias de ionização

mais altas para o processo $\text{TR}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$, no caso dos íons Eu^{2+} e Yb^{2+} e mais baixas para o processo $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{\text{IV}}$ para os íons Ce^{3+} e Tb^{3+} (Figura 1.5) [17].

Figura 1.5 Quatro primeiras energias de ionização dos íons TR^+ , TR^{2+} , TR^{3+} , TR^{IV} [17].

As propriedades ópticas e magnéticas dos íons TR^{3+} devem-se basicamente à sua estrutura eletrônica bastante singular que se caracteriza (com exceção dos elementos, Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+}) por um preenchimento sucessivo de elétrons no subnível 4f, que é mais interno com relação aos subníveis totalmente preenchidos $5s^2$ e $5p^6$ (Figura 1.6) [58,60].

Dessa forma, os elétrons $4f^N$ se encontram protegidos do ambiente químico devido à eficiente blindagem das subcamadas completas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ [17,22,52,57,61]. Esta característica acarreta em uma consequência importante em ligação química levando a uma pequena sobreposição entre os orbitais do íon TR^{3+} e os orbitais dos átomos ligantes e, portanto, as interações metal–ligante (M–L) apresentam caráter essencialmente iônico e não direcional.

Figura 1.6 Densidade de probabilidade radial (Ψ^2) dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p. O esquema à direita representa as subcamadas dos elementos Ln, mostrando a blindagem do ambiente químico sofrida pelos elétrons 4f [58,60].

Os raios dos íons Ln^{3+} decrescem regularmente do La^{3+} ao Lu^{3+} (em torno de 20%) devido ao aumento da carga nuclear efetiva (Z^*) evidenciada pela blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f [16,17,62]. Esse fenômeno é denominado *contração lantanídica* e está ilustrado na Figura 1.7 (onde NC = n° de coordenação) e na Tabela 1.2 que apresenta também as configurações eletrônicas do nível fundamental [7,63] dos íons TR^{3+} para NC = 6, 7, 8 e 9 [64–66].

Os efeitos da contração lantanídica não se resumem só a esta série de elementos, mas se estendem para os metais de transição do bloco *d* no 6° período e permitem a explicação de fenômenos interessantes que ocorrem entre alguns deles [59,62], por exemplo:

- A dificuldade de separação entre os pares de elementos Hf e Zr, Ta e Nb ou W e Mo;
- Os grandes valores para as densidades de elementos como Os e Ir;
- No decorrer de um grupo dos metais de transição *d*, o aumento do raio atômico não é tão regular como no caso dos elementos representativos, de modo que entre o 4° e o 5° período

ocorre um aumento no raio atômico, todavia, na passagem do 5º para o 6º período este aumento não é tão significativo como se poderia esperar.

Figura 1.7 Diminuição dos raios dos Ln^{3+} com o aumento do número atômico [64-66].

Por exemplo, a irregularidade na variação dos raios atômicos dos elementos da família 4 pode ser explicada percebendo-se que logo após o Lu ($Z = 71$) encontra-se o Hf ($Z = 72$) que já possui estrutura eletrônica contendo o subnível 4f totalmente preenchido. Entretanto, os elétrons mais externos do Hf sentem mais fortemente a atração nuclear efetiva, diminuindo seu raio atômico e tornando maior a semelhança entre Hf e Zr ($Z = 40$) do que entre Zr e Ti ($Z = 22$). Isso explica a grande semelhança no raio atômico e no comportamento químico que existe, por exemplo, entre o Hf e Zr (mas não entre Zr e Ti) a ponto de se ter levado mais de 100 anos para se perceber a presença do Hf como impureza em compostos de Zr [62].

Quanto ao comportamento ácido-base, os íons terras raras são classificados como ácidos duros segundo o conceito de Pearson [67] e dessa forma, esses íons interagem mais eficientemente com bases duras como átomos de F, O e N.

Tabela 1.2 Configurações eletrônicas do nível fundamental [7] e raios iônicos (RI) dos íons TR^{3+} com n° de coordenação 6, 7, 8 e 9 [64–66].

Ln^{3+}	Raio Iônico/Å (NC)				Configuração [Xe]4f ^N	Nível Fundamental
	(6)	(7)	(8)	(9)		
La	1,032	1,100	1,160	1,216	0	¹ S ₀
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1	² F _{5/2}
Pr	0,990	-	1,126	1,179	2	³ H ₄
Nd	0,983	-	1,109	1,163	3	⁴ I _{9/2}
Pm	0,970	-	1,093	1,144	4	⁵ I ₄
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132	5	⁶ H _{5/2}
Eu	0,947	1,010	1,066	1,120	6	⁷ F ₀
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107	7	⁸ S _{7/2}
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095	8	⁷ F ₆
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083	9	⁶ H _{15/2}
Ho	0,901	-	1,015	1,072	10	⁵ I ₈
Er	0,890	0,945	1,004	1,062	11	⁴ I _{15/2}
Tm	0,880	-	0,994	1,052	12	³ H ₆
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042	13	² F _{7/2}
Lu	0,861	-	0,977	1,032	14	¹ S ₀

Neste contexto, vários trabalhos têm sido reportados na literatura com o objetivo de sintetizar compostos à base de íons TR^{3+} com alta intensidade luminescente utilizando ligantes como β -dicetonas [61,68–70] e carboxilatos [71–75], que se coordenam via átomos de oxigênio. Além do mais, esses íons metálicos coordenam-se a ligantes via átomos de nitrogênio como os heteroaromáticos bipyridina (bipy), terpiridina (terpy) e 1,10-fenantrolina (phen) [76,77] ou a ambos os átomos [78–80]. Vale ressaltar que, os ligantes dicarboxilatos aromáticos e alifáticos são amplamente utilizados para formação de compostos com os íons TR^{3+} [81–91] e podem atuar como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) [92–95].

1.4. Espectroscopia de íons terras raras

A diferença entre os espectros de absorção e emissão de compostos envolvendo íons de metais do bloco *d* e do bloco *f* é notável devido ao fato dos íons TR^{3+} apresentarem bandas finas com caráter atômico. Os elétrons 4f^N opticamente ativos encontram-se blindados do ambiente

químico pelas camadas mais externas preenchidas 5s e 5p. Dessa forma, não ocorre uma sobreposição efetiva dos orbitais do metal com os do ligante e o caráter da interação M-L é predominantemente iônico, devido também a menor razão carga/raio e baixa habilidade polarizante [96].

No caso dos metais de transição, os elétrons encontram-se nos orbitais *d* mais externos e, portanto, podem sofrer maior influência dos orbitais dos átomos ligantes e isso confere um maior caráter covalente a esses compostos levando a ligações com caráter direcional. Todos estes fatores conduzem a bandas de absorção e emissão normalmente muito intensas, largas e com maiores desdobramentos do campo cristalino devido ao ambiente químico em torno do íon metálico *d*.

O número de coordenação e a geometria dos complexos de TR^{3+} são determinados mais por fatores estéricos apresentando interação M-L não direcional e com pouca influência do ambiente químico tanto nos espectros de excitação como de emissão [54,56,97–99]. Deve-se frisar que o desdobramento dessas bandas (número de picos) tem uma forte dependência do grupo pontual (ambiente químico) e, conseqüentemente, os íons terras raras podem atuar como sondas espectroscópicas.

1.4.1 Íon livre

Com relação ao íon livre, a mais forte das interações é a repulsão Coulombica entre os elétrons no subnível (*e.g.* 4f) que remove a degenerescência e dá origem aos termos espectroscópicos (^{2S+1}L), com desdobramento em torno de 10^4 cm^{-1} . O acoplamento spin-órbita, ou seja, a interação entre os momentos magnéticos de spin (momento angular de spin) e da órbita do elétron em torno do núcleo (momento angular orbital total) dá origem aos níveis, $^{2S+1}L_J$ [54,100,101] com desdobramento da ordem de 10^3 cm^{-1} .

Em um cristal, o íon metálico está sujeito à influência do campo cristalino gerado pela distribuição dos ligantes ao seu redor, o que remove a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ do íon

livre com energia da ordem de 10^2 cm^{-1} e dá origem aos subníveis (níveis Stark) $^{2S+1}L_{J(MJ)}$, no chamado *efeito Stark* [102].

Vale ressaltar que a grande diferença de energia entre as configurações $4f^N$ e $4f^{N-1}5d$ excitada é da ordem de 10^5 cm^{-1} e que o pequeno valor do desdobramento entre os subníveis $4f$ (10^2 cm^{-1}) reflete a baixa interação M-L. Isso comprova o caráter mais interno dos orbitais f e sua efetiva blindagem do ambiente químico pelo orbitais totalmente preenchidos $5s$ e $5p$.

Essas diferentes interações dão origem a diferentes níveis de energia que podem ser explicados em termos do íon livre, ou seja, efeitos intrainônicos bem como por interações adicionais com o campo ligante e podem ser descritas por um operador Hamiltoniano total (H_{tot}) que é dado pela [Equação 1.1](#):

$$H_{\text{tot}} = \underbrace{H_{\text{conf}} + H_{\text{RE}} + H_{\text{SO}} + H_{\text{CORR}}}_{H_{\text{IL}}} + H_{\text{CL}} \quad (1.1)$$

Onde H_{conf} representa o Hamiltoniano da energia cinética dos elétrons $4f$ e sua interação Coulombica com a carga nuclear efetiva (Z^*), sem remoção da degenerescência, H_{RE} corresponde às repulsões intereletrônicas, H_{SO} refere-se ao acoplamento spin-órbita, H_{CORR} é um termo da equação relacionado a correções de mais altas ordens e que podem ser estudadas em maiores detalhes com base na referência [101]. Por fim, o termo H_{IL} que engloba os quatro primeiros termos da [Equação 1.1](#) é referente ao Hamiltoniano do íon livre. O termo H_{CL} corresponde à interação do íon TR^{3+} com o ambiente químico em seu entorno devido ao campo eletrostático gerado pelos ligantes, ou seja, o Hamiltoniano do campo ligante.

Lembrando que um orbital f pode acomodar no máximo 14 elétrons cuja níveis de energia podem ser descritos pelos números quânticos: $n, S, L, J, \dots$ sendo que:

- $n = n^\circ$ quântico principal;
- $S =$ momento angular de spin total, dado por $S = \sum s_i$, onde s_i é o momento de spin de cada elétron);

- L = momento angular orbital total, dado por $L = \sum l_i$, onde l_i é o momento angular de cada elétron);

- J = momento angular total, dado pelo acoplamento entre L e S (acoplamento de Russell-Saunders ou acoplamento spin-órbita), que pode ter valores $|L-S| \leq J \leq L+S$.

No estado fundamental, os elétrons se distribuem de maneira a ter a máxima multiplicidade sendo dada por $2S+1$ e segundo a regra de Hund, o estado fundamental é definido como possuindo [17]:

- 1) O termo de maior multiplicidade;
- 2) No caso de mais de um termo com a máxima multiplicidade, geralmente o estado fundamental é o que possui o maior valor de L ;
- 3) Se houver mais de um termo com o mesmo valor de L , o estado fundamental é dado pelo:
 - 3.1) Menor valor de J , para n° elétrons $f < 7$;
 - 3.2) Maior valor de J , para n° elétrons $f > 7$.

Desta forma, os estados fundamentais dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são, respectivamente, 7F_0 e 7F_6 , uma vez que o íon európio trivalente tem configuração $[\text{Xe}]4f^6$ enquanto que o íon térbio trivalente possui configuração $[\text{Xe}]4f^8$, lembrando que o termo espectroscópico de J -estados é dado por $^{2S+1}L_J$ de acordo com o acoplamento spin-órbita.

Os desdobramentos oriundos das diferentes interações ocorridas nos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são mostrados na Figura 1.8 [103], respectivamente e em termos gerais as energias de desdobramento seguem a seguinte ordem de magnitude:

Configuração eletrônica (10^5 cm^{-1}) > Repulsão intereletrônica (10^4 cm^{-1}) > Acoplamento spin-órbita (10^3 cm^{-1}) > Campo ligante (10^2 cm^{-1})

Figura 1.8 Diagrama parcial de energia dos íons (a) Eu^{3+} e (b) Tb^{3+} [103].

Com base nos dados espectrais dos íons TR^{3+} se torna possível calcular as energias dos níveis fundamentais e excitados destes íons e construir diagramas como o da Figura 1.9 [104–105], obtido através de medidas sistemáticas em uma matriz de TROCl e TROBr . A análise desse diagrama permite a síntese de complexos com alta intensidade luminescente com base nas energias dos estados tripleto dos ligantes e estas devem estar ligeiramente acima dos níveis emissores dos íons TR^{3+} como será visto mais adiante.

Como se pode observar no diagrama, os valores de J também podem assumir valores semi-inteiros e isso só ocorre em elementos com número atômico ímpar nos chamados íons de Kramer. Em qualquer simetria abaixo da cúbica, esses íons formam espécies duplamente degeneradas para qualquer perturbação do campo cristalino [106,107] desde que não haja um campo magnético externo, dando um número máximo de componentes igual a $J + \frac{1}{2}$ [108], pois do contrário haverá o desdobramento dos níveis de energia destas espécies duplamente degeneradas por conta do chamado *efeito Zeeman*.

A mudança de um sistema, partindo de um estado inicial Ψ_i para um estado final Ψ_f requer o uso de um operador, sendo que os dois mais comuns que contribuem para as transições eletrônicas nos íons TR^{3+} são os de dipolo elétrico (DE) e dipolo magnético (DM).

Figura 1.9 Diagrama parcial dos níveis de energia $^{2S+1}L_J$ de íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROBr e TROCl [104,105].

1.4.2 Regras de seleção

1.4.2.1 Transições de dipolo elétrico (DE)

As transições onde não haja mudança de paridade, como as transições $d-d$ ou $f-f$ são proibidas pela chamada Regra de Laporte ($\Delta\ell = \pm 1$). Por outro lado, segundo a teoria desenvolvida por Judd e Ofelt [108,109] essa regra pode ser relaxada e transições eletrônicas entre estados de mesma paridade podem ser observadas mediante o mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF).

As regras de seleção para transições de dipolo elétrico estão sumarizadas a seguir [26,29]:

- $\Delta \ell = \pm 1$: As perturbações da configuração $f-f$ diferem somente por uma unidade (exemplo, interação de configuração $f-d$ ou $f-g$)
- $\Delta S = 0$: Geralmente relaxada devido a interação spin-órbita
- $\Delta L \leq 6$: Válida no caso de J ser um bom número quântico.
- $\Delta J \leq 6$: No caso de $J = 0 \rightarrow J' = 0$ a transição é proibida. Para transições onde $\Delta J = 2, 4$ e 6 .

1.4.2.2 Transições de dipolo magnético (DM)

As transições de dipolo magnético, cujas regras gerais são apresentadas a seguir [26,29], são permitidas por Laporte entre estados de mesma paridade, porém com intensidades muito baixas e comparáveis às de dipolo elétrico forçado [110].

- $\Delta \ell = 0$;
 - $\Delta S = 0$;
 - $\Delta L = 0$;
- } Válida desde que J seja um bom número quântico
- $\Delta J = 0, \pm 1$; Se $J = 0 \rightarrow J' = 0$ a transição também é proibida.

1.4.2.3 Transições de transferência de carga Ligante-Metal (LMCT)

Alguns compostos contendo íons terras raras podem apresentar o fenômeno de transferência de carga entre os orbitais moleculares (OM) do ligante e os OM do íon metálico [111–113], nas chamadas transferências de carga ligante-metal (LMCT, na sigla em inglês) que aparecem tipicamente na região do UV-Vis do espectro.

Tipicamente, essas bandas LMCT tem máximo de absorção em torno de 290 nm, mas sendo bandas largas podem se estender até por volta de 400 nm, como no caso do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$, onde acac = acetilacetato [114]. No caso de bandas de transferência de

carga, a interação M–L tende a ser mais intensa do que no caso de transições *f-d* [115] (item 1.4.2.4).

As bandas LMCT ocorrem devido à redistribuição eletrônica oriunda dos OM totalmente preenchidos com alto caráter do ligante para os OM parcialmente preenchidos com alto caráter do íon TR^{3+} em razão da absorção de fótons (Figura 1.10). Vale ressaltar que as transições de transferência de carga são transições permitidas pela regra de Laporte [27,102] e desta forma tendem a formar largas bandas espectrais, sendo observadas geralmente em altas energias.

Figura 1.10 Esquema dos orbitais moleculares L-M, transferência de carga através da banda LMCT e o princípio elétron-buraco.

A relaxação do estado excitado (níveis com alto caráter do íon metálico) para os níveis de menor energia (com alto caráter do ligante) é um processo muito rápido em razão do chamado par elétron-buraco que é metaestável. Este processo é normalmente não radiativo e a perda de energia é sob a forma de fônons.

Os principais fatores que afetam a energia das bandas de transferência de carga são:

- O poder oxidante do metal e o poder redutor do ligante. Um metal com alto potencial oxidante e um ligante com alto potencial redutor são fatores que favorecem a transferência de carga no sentido $L \rightarrow M$;

- A eletroafinidade dos íons TR. Uma transferência de carga $L \rightarrow M$, implica a entrada de um elétron em um orbital “f” semipreenchido. Se essa transferência favorecer a formação de um orbital semipreenchido ($4f^7$), totalmente vazio ($4f^0$) ou totalmente preenchido ($4f^{14}$) a energia para esta transferência será menor. Como exemplos típicos têm-se os íons Eu^{3+} ($4f^6$) e Yb^{3+} ($4f^{13}$) [27,29,112,113] (Figura 1.11).

1.4.2.4 Transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d$

As transições *f-d* são permitidas por paridade, geralmente de alta intensidade e tendem a apresentar bandas largas [113], no entanto, essas transições são normalmente menos intensas e não podem ser distinguidas de bandas de transferência de carga se estas estiverem sobrepostas [113]. Além disso as bandas *f-d* são menos largas do que as bandas de transferência de carga, com valores típicos de 1000 e 2000 cm^{-1} , respectivamente [115].

No caso de íons com baixas afinidades eletrônicas como os divalentes Eu^{2+} e Yb^{2+} ou os trivalentes Ce^{3+} ou Tb^{3+} , as transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ ocorrem em menores energias, porém para outros íons TR, estas transições ocorrem principalmente na região do UV-Vácuo [116,117] (Figura 1.11).

Uma vez que os orbitais 5d são mais externos, as transições envolvendo estes orbitais e elétrons 4f, ou seja, transições interconfiguracionais, bem como suas energias são fortemente influenciadas pelo campo ligante [118,119] e pelo efeito nefelauxético [115], e podem ter energias que variam em até 3 ordens de magnitude (cm^{-1}) [117] em contraste com as energias de transições intraconfiguracionais 4f -4f.

Figura 1.11 Diagrama parcial de energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} .

1.4.3 Luminescência de íons terras raras

No tocante à emissão de luz por íons TR^{3+} , o termo “luminescência” é utilizado com bastante frequência ao invés de termos como “fluorescência” e “fosforescência”, uma vez que estes últimos estão mais associados à emissão de luz por sistemas orgânicos. A *IUPAC* define estes e outros termos [120] que serão bastante comuns ao longo deste trabalho, como os apresentados mais genericamente na Tabela 1.3 [3,121] e alguns mais detalhadamente na sequência:

Tabela 1.3 Classificação dos tipos de luminescência [3,121].

Fenômeno	Comentário
Bioluminescência	Produzida por um ser vivo
Eletroluminescência	Conversão não térmica de energia elétrica em radiação óptica
Eletroquimiluminescência	Reação química entre espécies geradas por eletrólise
Fotoluminescência	Fotoexcitação direta da espécie emissora
Fluorescência	Sem inversão de spin ($\Delta S = 0$)
Fosforescência	Com inversão de spin ($\Delta S \neq 0$)
Quimiluminescência	Decorrencia de uma reação química
Radioluminescência	Excitação por partículas de alta energia ou radiação
Sonoluminescência	Produzida por ondas sonoras
Termoluminescência	Decorrencia de uma mudança de temperatura
Triboluminescência	Trituração ou fricção entre sólidos

- *Luminescência*: emissão espontânea de radiação de uma espécie excitada eletrônica ou vibracionalmente que não esteja em equilíbrio térmico com o ambiente;
- *Fluorescência*: Luminescência que ocorra essencialmente durante a irradiação de uma substância por radiação eletromagnética ($\Delta S = 0$), tempos de vida curtos (ns);
- *Fosforescência*: de um ponto de vista fenomenológico, esse termo é definido como a luminescência com tempo de vida (τ) longo e em termos de mecanismo fotoquímico, é um termo que designa a luminescência que envolva uma mudança de multiplicidade de spin, como tripleto (T) $\rightarrow$ singleto (S) ou vice-versa ($\Delta S \neq 0$);
- *Quenching*: Redistribuição não radiativa da energia de excitação via interação (energia eletrônica ou transferência de carga) entre uma espécie emissora e o desativador (*quencher*);

Vale ressaltar que em termos de τ , a literatura define o fenômeno da fosforescência como o processo no qual o tempo de vida do estado excitado tenha entre 10^{-6} e 1 segundo, enquanto que a fluorescência é caracterizada por tempos de vida mais curtos, da ordem de 10^{-10} até 10^{-7} segundos [121,122].

Em termos de propriedades luminescentes, os íons TR^{3+} podem ser classificados em 4 grupos distintos:

- I. $\text{Sc}^{3+} (3d^0)$, $\text{Y}^{3+} (4d^0)$, $\text{La}^{3+} (4f^0)$ e $\text{Lu}^{3+} (4f^{14})$: são íons que não apresentam luminescência por não possuírem elétrons opticamente ativos uma vez que possuem orbitais vazios ou totalmente preenchidos;
- II. $\text{Gd}^{3+} (4f^7)$: este íon constitui um caso especial, pois é altamente estável devido à camada semipreenchida. Seu primeiro nível excitado (${}^6\text{P}_{7/2}$) possui energia cerca de 32000 cm^{-1} acima de seu nível fundamental (${}^8\text{S}_{7/2}$), logo a transferência de energia intramolecular é muito improvável e este íon acaba sendo mais utilizado para obter informações espectroscópicas dos ligantes em compostos de coordenação.
- III. $\text{Sm}^{3+} (4f^5)$, $\text{Eu}^{3+} (4f^6)$, $\text{Tb}^{3+} (4f^8)$ e $\text{Dy}^{3+} (4f^9)$: apresentam seu primeiro nível excitado apenas um pouco abaixo dos níveis tripletos dos principais ligantes utilizados, fazendo com que esses íons apresentem normalmente alta intensidade luminescente. Além disso, possuem um *gap* de energia relativamente grande entre o nível eletrônico fundamental e os níveis eletrônicos do primeiro estado excitado e que corresponde à energia da radiação visível.
- IV. $\text{Ce}^{3+} (4f^1)$, $\text{Pr}^{3+} (4f^2)$, $\text{Nd}^{3+} (4f^3)$, $\text{Ho}^{3+} (4f^{10})$, $\text{Er}^{3+} (4f^{11})$, $\text{Tm}^{3+} (4f^{12})$ e $\text{Yb}^{3+} (4f^{13})$: a diferença de energia entre os níveis eletrônicos destes íons é muito pequena, o que favorece processos de decaimento não – radiativos por acoplamento com modos vibracionais dos ligantes. Sendo assim, a luminescência apresentada por estes íons é muito baixa.

As transições eletrônicas observadas nos compostos contendo íons TR^{3+} são extremamente fracas, com coeficiente de absortividade molar (ϵ) muito baixos ($\sim 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e são predominantemente intraconfiguracionais $4f^N-4f^N$, apresentando tempos de vida longos (da ordem de ms) e propriedades ópticas únicas. Todavia, esse tipo de transição, como dito anteriormente, é proibida por paridade, *i.e.* transições entre estados de mesma paridade, como as transições $d-d$ ou $f-f$ que possuem $\Delta\ell = 0$.

A *regra de Laporte* é obedecida sem exceções para íons em fase gasosa, ou seja, com simetria esférica, todavia, essas transições podem ser observadas devido a relaxação dessa regra de seleção. Um exemplo de relaxação da regra de Laporte é o íon metálico que se encontre em um ambiente químico que não possua centro de inversão [100,102], pois neste caso, ocorre uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas ($4f^N - 4f^{N-1}5d$, no caso dos íons TR^{3+}) e a transição ocorre via mecanismo de dipolo elétrico forçado [93].

Existem outros mecanismos que podem levar a relaxação da regra de Laporte, como por exemplo, *i*) a mistura de J 's que contenham mesmos L e S (J -mixing), tal como a mistura dos níveis 7F_0 e 7F_2 que possibilita a observação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para o íon Eu^{3+} ou *ii*) acoplamento vibrônico [29,100], todavia, esse mecanismo é muito mais significativo no caso de transições $d-d$ que também possuem interações metal-ligante mais pronunciadas devido a maior extensão de distribuição radial e menor blindagem sofrida pelos orbitais d em comparação aos orbitais f [123].

Desta forma, é interessante a utilização de ligantes que possam absorver e transferir eficientemente a energia para o íon terra rara (Figura 1.12), como reportado pela primeira vez por Weissman em 1942 [124].

Figura 1.12 Efeito antena nos complexos contendo íons TR^{3+} .

Uma vez que o ligante absorva a radiação incidente, podem ocorrer três mecanismos diferentes para a transferência de energia intramolecular não radiativa, populando os níveis emissores dos íons TR^{3+} [56,93,94,125,126], como ilustrado na Figura 1.13 [102,126], onde CI, CIS e TE representam os fenômenos de conversão interna, cruzamento intersistema e transferência de energia, respectivamente.

- i) O ligante absorve radiação e passa de um estado singlete fundamental $|\text{S}_0\rangle$ para um estado singlete excitado $|\text{S}_1\rangle$ e este transfere energia (TE) para um estado excitado de maior energia $|\text{4}\rangle$ do íon TR^{3+} que decai não radiativamente populando níveis emissores de menor energia como $|\text{3}\rangle$ e $|\text{2}\rangle$;
- ii) Ocorre retrotransferência do estado excitado $|\text{4}\rangle$ do íon TR^{3+} para um nível tripleto do ligante de mais baixa energia $|\text{T}_1\rangle$ que, por sua vez transfere energia para estados excitados de menor energia do íon terra rara como $|\text{3}\rangle$ e $|\text{2}\rangle$;
- iii) O estado singlete excitado do ligante, $|\text{S}_1\rangle$, decai não radiativamente para um nível tripleto de mais baixa energia $|\text{T}_1\rangle$ que então transfere a energia para um nível excitado de mais baixa energia do íon TR^{3+} .

Ainda é possível que ocorra a perda radiativa de energia do estado singlete excitado para o singlete fundamental (fluorescência) ou para o estado tripleto (fosforescência) do ligante. As evidências teóricas e experimentais sugerem que o mecanismo *iii* é predominante nos complexos contendo íons Eu^{3+} e Tb^{3+} [56,93,94,125], embora a literatura reporte casos em que o mecanismo *i* seja mais relevante [128]. Dessa forma, uma população eficiente do nível T_1 requer não somente um forte cruzamento intersistema, mas também uma população eficiente do nível singlete excitado, ou seja, um alto coeficiente de absorção, lembrando que a energia do nível singlete excitado define o λ de excitação.

Figura 1.13 Diagrama de níveis de energia ilustrando os possíveis mecanismos de transferência de energia L-TR³⁺, no qual as setas onduladas representam processos de decaimento não radiativos.

A desativação não radiativa dos íons terras raras é causada principalmente pelo acoplamento vibrônico entre estes íons e moléculas do ligante ou do solvente [60,129,130] como será melhor discutido no [item 5.5.3](#) na discussão sobre os tempos de vida do nível emissor. Sendo assim, com o intuito de diminuir as perdas não radiativas, é imprescindível uma escolha adequada dos ligantes, de modo que estes não só absorvam, mas também transfiram eficientemente a energia para o íon TR³⁺.

Idealmente, um nível excitado do ligante deve estar ligeiramente acima de um nível excitado do íon terra rara (nível emissor), que no caso dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺ se encontram em aproximadamente 17500 cm⁻¹ (⁵D₀) [131,132] e 20400 cm⁻¹ (⁵D₄) [9,102,132] respectivamente. Entretanto, caso a energia do estado T₁ do ligante esteja muito próxima do nível emissor do íon TR, pode ocorrer um fenômeno de retrotransferência, no qual o íon TR³⁺ transferiria novamente sua energia para o ligante que poderia então, apresentar fosforescência [121,130,134].

Os estudos realizados para uma série de complexos Eu-tris(β-dicetonatos) permitiram concluir, por exemplo, que existe uma diferença de energia ótima entre o estado T₁ do ligante e o nível emissor do íon Eu³⁺ de aproximadamente 1500 cm⁻¹ [134]. No caso do íon Eu³⁺, o

processo de transferência normalmente ocorre primeiro pela população do nível 5D_1 que então decai para o nível 5D_0 para finalmente atingir o estado fundamental 7F_1 [134].

1.5 Propriedades dos carboxilatos de TR^{3+}

O ânion carboxilato ($R-COO^-$) é formado pela desprotonação do grupo carboxila ($R-COOH$) e sofre estabilização por ressonância, no qual a carga negativa é homogeneamente distribuída entre os átomos de oxigênio, acarretando em ligações $C-O$ de mesmo comprimento. Este ânion se constitui em um híbrido de ressonância, formado por um sistema contendo 3 orbitais híbridos sp^2 e 1 orbital p não hibridizado (do átomo de C), bem como orbitais $2p$ dos dois átomos de oxigênio dentro dos quais os e^- se encontram deslocalizados. Os três orbitais p puros podem se sobrepor e formar um sistema π conjugado fazendo com que cada oxigênio possua uma carga negativa líquida de $-1/2$.

O ânion carboxilato pertence ao grupo pontual C_{2v} (Figura 1.14), contudo, vale ressaltar que, uma vez coordenado à um íon metálico esta simetria se altera e, conseqüentemente mudam também as frequências de vibração observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho, como de fato será visto em maiores detalhes no item 4.3.

Figura 1.14 Estrutura do ânion carboxilato com um eixo de simetria C_{2v} bissectando os átomos de carbono (esferas cinzas).

Neste trabalho serão utilizados dicarboxilatos alifáticos da série homóloga de fórmula geral $C_nH_{2n-2}O_4$, onde n compreende os valores entre 2 – 12 carbonos, correspondentes aos precursores dos ligantes oxalato (OXA; $n = 2$), malonato (MAL; $n = 3$), succinato (SUC; $n = 4$), glutarato (GLU; $n = 5$), adipato (ADP; $n = 6$), pimelato (PIM; $n = 7$), suberato (SUB; $n = 8$), azelato (AZL; $n = 9$), sebacato (SEB; $n = 10$), undecanodioato (UND; $n = 11$) e dodecanodioato (DOD; $n = 12$) e cujas estruturas dos precursores estão representadas a seguir (Figura 1.15). De acordo com a Figura 1.15, as estruturas moleculares dos ligantes diferem quanto ao número de carbonos que separam os grupos COO^- provocando diferenças em suas propriedades físicas tais como: solubilidade, valores de pK_a , ponto de fusão e constantes de estabilidade dos complexos [136].

Figura 1.15 Estruturas moleculares dos precursores dos ligantes dicarboxilatos alifáticos OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.

A Tabela 1.4 apresenta a relação entre o número de C das cadeias alifáticas dos ligantes carboxilatos e a solubilidade dos ácidos em meio aquoso em uma dada temperatura bem como os seus respectivos valores de pK_a [137–139]. Pode-se observar que para todos os ligantes em questão, os valores de pK_{a1} são maiores do que os correspondentes valores de pK_{a2} e à medida que aumenta a cadeia carbônica entre os grupos $COOH$, os valores de pK_a também aumentam.

Tabela 1.4 Solubilidade dos diferentes ligantes carboxilatos utilizados em H₂O a uma dada temperatura e seus respectivos valores de pK_a [137–139].

Nome do composto	Fórmula	Solubilidade (g·L ⁻¹)	Temperatura (°C)	pK _{a1}	pK _{a2}
Oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	69,8	15	1,271	4,272
Malônico	C ₃ H ₄ O ₄	702	15	2,826	5,696
Succínico	C ₄ H ₆ O ₄	48,43	15	4,207	5,635
Glutárico	C ₅ H ₈ O ₄	587	15	4,340	5,272
Adípico	C ₆ H ₁₀ O ₄	14,0	15	4,418	5,412
Pimélico	C ₇ H ₁₂ O ₄	50	15	4,484	5,424
Subérico	C ₈ H ₁₄ O ₄	1,40	15	4,512	5,404
Azeláico	C ₉ H ₁₆ O ₄	1,5	15	4,530	5,400
Sebácico	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	2,0	21	4,590	5,590
Undecanodióico	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	5,1	21	-	-
Dodecanodióico	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	0,70	21	4,638	-

As diferenças entre os valores de pK_{a1} e pK_{a2} podem ser explicadas lembrando-se que o grupo carboxilato é um grupo retirador de elétrons e, portanto, quando o primeiro próton é retirado esse efeito retirador estabiliza o íon monocarboxilato formado (base conjugada), além disso essa estabilização tende a diminuir com o aumento da cadeia, tornando cada vez menor a diferença dos valores de pK_{a1} entre um ligante e outro, bem como cada vez mais próximos os valores de pK_{a1} e pK_{a2} de um mesmo ligante. Outro dado interessante referente aos ligantes utilizados é o fato de que todos os componentes ímpares da série são mais solúveis do que os seus vizinhos com número par de carbonos e isso se deve ao chamado efeito *odd-even* [139,140].

Vale destacar dois fatores que contribuem para as estabilidades relativamente altas apresentadas pelos complexos carboxilatos de terras raras (sólidos), mesmo em solução [55], *viz.* *i)* a interação entre o ânion carboxilato e os íons TR^{3+} é de caráter fortemente iônico e *ii)* o chamado efeito quelato [53] que, além de fatores que envolvem a *entropia*, pode dar origem a anéis de 5 ou 6 membros (como no caso dos ligantes oxalato e malonato, respectivamente) que tendem a possuir grande estabilidade [142].

Desta forma, o processo de complexação de um íon TR^{3+} por ânions carboxilatos (especialmente policarboxilatos) é bastante favorável e isso pode ser entendido com base em argumentos entrópicos. O processo de desidratação de íon TR^{3+} é endotérmico, ou seja, ocorre com absorção de energia, todavia, com o desprendimento das moléculas de H_2O da esfera de coordenação do íon TR^{3+} há um maior número de partículas livres, aumentando a desordem do sistema, ou seja tornando o processo de complexação entropicamente favorável [53,142,143].

O grupo carboxilato pode se ligar ao íon metálico por diversas formas [144–146] (algumas das quais são apresentadas na Figura 1.16a, b, c) e o tamanho da cadeia parece também exercer influência sobre o modo de coordenação [147]. Como pode ser visto na Figura 1.16d, existem ainda outras possibilidades de coordenação metal-ligante que consistem em combinações das estruturas apresentadas, onde podem ocorrer variações com mais de um centro metálico [144].

Figura 1.16 Alguns dos possíveis modos de coordenação do grupo carboxilato ao centro metálico: a) monodentada, b) ponte bidentada, c) quelato bidentado e d) ponte/quelato [146,147].

Referências

1. Crookes, W. *Chemical news and journal of physical science*. London, 1887, 286p.
2. Hou, K.-L.; Bai, F.-Y.; Xing, Y.-H.; Wang, J.-L.; Shi, Z. A novel family of 3D photoluminescent lanthanide–bta–flexible MOFs constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and different spanning of dicarboxylate acid ligands. *CrystEngComm*, v. 13, p. 3884–3894, 2011.
3. Ding, Y.-B.; Shi, X.-H.; Cheng, Y.; Zhang, J.; Yin, Y.-G.; Gao, W.-H. Polycatenated (4,4) lanthanide(III) coordination networks based on apidate: Synthesis, structure and properties. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 12, n. 7, p. 695–697, 2009.
4. Lill, D.T. de; Bettencourt-Dias, A. de; Cahill, C.L. Exploring lanthanide luminescence in metal-organic frameworks: Synthesis, structure, and guest-sensitized luminescence of a mixed europium/terbium-adipate framework and a terbium-adipate framework. *Inorganic Chemistry*, v. 46, n. 10, p. 3960–3965, 2007.
5. Hong, Z.R.; Liang, C.J.; Li, R.G.; Li, W.L.; Zhao, D.; Fan, D.; Wang, D.Y.; Chu, B.; Zang, F.X.; Hong, L.-S.; Lee, S.-T. Rare earth complex as a high-efficiency emitter in an electroluminescent device. *Advanced Materials*, v. 13, n. 16, p. 1241–1245, 2001.
6. Gawryszewska, P.; Sokolnicki, J.; Legendziewicz, J. Photophysics and structure of selected lanthanide compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249, n. 21–22, p. 2489–2509, 2005.
7. Bünzli, J.-C.G.; Choppin, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical, and earth sciences: theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989, 448p.
8. Mustafa, D.; Silva, I.G.N.; Bajpe, S.R.; Martens, J.A.; Kirschhock, C.E.A; Breynaert, E.; Brito, H.F. Eu@COK-16, a host sensitized, hybrid luminescent metal–organic framework. *Dalton Transactions*, v. 43, n. 36, p. 13480–13484, 2014.
9. Choi, J.R.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. Europium-based metal-organic framework as a photocatalyst for the one-electron oxidation of organic compounds. *Langmuir*, v. 26, n. 13, p. 10437–10443, 2010.
10. Tan, X.; Che, Y.-X.; Zheng, J.-M. Two novel 1D lanthanide-carboxylate complexes: Syntheses, crystal structures, magnetic and luminescent properties. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 39, p. 110–113, 2014.
11. Zhang, X.-J.; Xing, Y.-H.; Han, J.; Zeng, X.-Q.; Ge, M.-F.; Niu, S.-Y. A series of novel Ln-succinate-oxalate coordination polymers : Synthesis, structure, thermal stability, and fluorescent properties. *Crystal Growth & Design*, v. 8, p. 3680–3688, 2008.
12. Parra, D.F.; Mucciolo, A.; Duarte, D.G.; Brito, H.F.; Lugão, A.B. Characterization and photoluminescence properties of diglycidyl methacrylic resin doped with the Eu³⁺-β-diketonate complex. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, n. 1, p. 406–412, 2006.
13. Souza, E.R.; Silva, I.G.N.; Teotonio, E.E.S.; Felinto, M.C.F.C.; Brito, H.F. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. *Journal of Luminescence*, v. 130, n. 2, p. 283–291, 2010.
14. Connelly, N.G.; Hartshorn, R.M.; Damhus, T.; Hutton, A.T. *Nomenclature of inorganic chemistry, IUPAC recommendations*. 2005, 366p.
15. Voncken, J.H.L. *The rare earth elements: An introduction*. Springer International Publishing, 2016, 127p.
16. Abrão, A. *Química e tecnologia das terras-raras*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994, 212p.

17. Cotton, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006, 263p.
18. Sastri, V.S.; Bünzli, J.-C.; Rao, V. R.; Rayudu, G.V.S.; Perumareddi, J.R. *Modern aspects of rare earths and their complexes*. 2003, 995p.
19. Wedepohl, K.H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 7, p. 1217–1232, 1995.
20. Haxel, G.B.; Hedrick, J.B.; Orris, G.J. *Rare earth elements — critical resources for high technology*. 2002, 4p.
21. Harkins, W.D. The evolution of the elements and the stability of complex atoms: A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 39, n. 5, p. 856–879, 1917.
22. Chakhmouradian, A.R.; Wall, F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, v. 8, n. 5, p. 333–340, 2012.
23. Evans, C.H. *Episodes from the history of the rare earth elements*. 1996, 241p.
24. Hatch, G.P. Dynamics in the global market for rare earths. *Elements*, v. 8, n. 5, p. 341–346, 2012.
25. Eliseeva, S.V.; Bünzli, J.-C.G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New Journal of Chemistry*, v. 35, n. 6, p. 1165–1176, 2011.
26. Bünzli, J.-C.G.; Eliseeva, S.V. *Comprehensive inorganic chemistry II*. Elsevier, v.8, 2013, 7544p.
27. Bünzli, J.-C.G.; Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, v. 34, n. 12, p. 1048–1077, 2005.
28. Gschneidner, K.A.; Capellen, J. *1787 -1987 - Two hundred years of rare earths*. Rare-earth Information Center, 1987, 32p.
29. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination chemistry reviews*, v. 295, p. 1–45, 2015.
30. Zhou, Z.; Lu, Z.-R. Gadolinium-based contrast agents for magnetic resonance cancer imaging. *Wiley interdisciplinary reviews. Nanomedicine and nanobiotechnology*, v. 5, n. 1, p. 1–18, 2013.
31. Tyler, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, v. 267, n. 1, p. 191–206, 2004.
32. Bauer, D.; Diamond, D.; Li, J.; Sandalow, D.; Telleen, P.; Wanner, B. *Critical Materials Strategy: U.S. Department of Energy*. 2010, 165p.
33. Sugimoto, S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 44, n. 6, p. 1–11, 2011.
34. Dickson, J.S. *Rare earth elements: Global market overview*. British Columbia Geological Survey Paper v. 2015-3, p. 5–11, 2015.
35. Bogaert, B. Van den; Havaux, D.; Binnemans, K.; Gervena, T.V. Photochemical recycling of europium from Eu/Y mixtures in red lamp phosphor waste streams. *Green Chemistry*, v. 17, n. 4, p. 2180–2187, 2015.
36. Sousa Filho, P.C. de; Serra, O.A. Rare earths in Brazil: historical aspects, production, and perspectives. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.
37. Spedding, F.H.; Wilhelm, H.A.; Keller, W.H.; Ahmann, D.H.; Daane, A.H.; Hach, C.C.; Ericson, R.P. Production of pure rare earth metals. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 44, n. 3, p. 553–

556, 1952.

38. Dent, P.C. Rare earth elements and permanent magnets (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 7, p. 1–7, 2012.
39. Gambogi, J. *Mineral commodities summaries*. 2015, 196p.
40. Andrade, R.H.P. *Sumário mineral (DNPM)*. 2014, 142p.
41. Gambogi, J. *Mineral commodities summaries*. 2016, 202p.
42. Mancheri, N.; Sundaresan, L.; Chandrashekar, S. *Dominating the world China and the rare earth industry*. 2013, 61p.
43. Rocio, M.A.R.; Silva, M.M.; Carvalho, P.S.L.; Cardoso, J.G.da R. *Terras-raras: situação atual e perspectivas*. BNDES Setorial, v. 35, p.369-420, 2012.
44. Lapidou-Loureiro, F.E. *O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras*, 2013, 204p.
45. Dobbs, R.; Oppenheim, J.; Thompson, F.; Brinkman, M.; Zornes, M. *Resource revolution: Meeting the world's energy, materials, food, and water needs*. McKinsey Global Institute, 2011, 224p.
46. Lainetti, P.E.O.; Freitas, A.A.; Mindrisz, Ana C. *Review of brazilian activities related to the thorium fuel cycle and production of thorium compounds at IPEN-CNEN/SP*, 2013.
47. Overstreet, W.C.; White, A.M.; Whitlow, J.W.; Theobald, P.K.; Caldwell, D.W.; Cuppels, N.P. *Fluvial monazite deposits in the southeastern United States*. Professional Paper, v. 568, 1968, 85p.
48. Kithil, K.L. *Monazite, thorium and mesothorium*, 1915, 33p.
49. Overstreet, W.C. *The geologic occurrence of monazite*. Professional Paper, v. 530, 1967, 327 p.
50. BRASIL, DOU, *Diário oficial da união*, Decreto Nº 38134, de 24 de Outubro de 1955. Autoriza Orquima, Indústrias Químicas Reunidas S.A. a lavrar ilmenita, monazita, zircônio e associados no município de Santa Cruz, Estado do Espírito Santo.
51. Serra, O.A. Rare Earths: Brazil x China. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 5, p. 811–812, 2011.
52. Bünzli, J.-C.G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. *Accounts of Chemical Research*, v. 39, n. 1, p. 53–61, 2006.
53. Armelao, L.; Quici, S.; Barigelletti, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M.; Tondello, E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 254, n. 5-6, p. 487–505, 2010.
54. Krupa, J.C. Spectroscopic properties of tetravalent actinide ions in solids. *Inorganica Chimica Acta*, v. 139, n. 1-2, p. 223–241, 1987.
55. Choppin, G.R. Structure and thermodynamics of lanthanide and actinide complexes in solution. *Pure and Applied Chemistry*, v. 27, n. 1-2, p. 23–42, 1971.
56. Buono-Core, G.E.; Li, H.; Marciniak, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 99, p. 55–87, 1990.
57. Blasse, G.; Grabmaier, B.C. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994, 242p.
58. Lucas, J.; Lucas, P.; Le Mercier, T.; Rollat, A.; Davenport, W. *Rare earths: science, technology, production and use*. Amsterdam: Elsevier, 2015, 370p.

59. Huang, C. *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*. 2010, 575p.
60. Crosby, G.A.; Whan, R.E.; Freeman, J.J. Spectroscopic studies of rare earth chelates. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 66, n. 12, p. 2493–2499, 1962.
61. Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 4283–4374, 2009.
62. Gupta, C.K.; Krishnamurthy, N. *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC Press, 2005, 462p.
63. Bünzli, J.-C.G.; Eliseeva, S.V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. *Chemical Science*, v. 4, n. 5, p. 1939, 2013.
64. Shannon, R.D.; Prewitt, C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 25, n. 5, p. 925–946, 1969.
65. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. SEP1, p. 751–766, 1976.
66. Giacomazzo, C.; Monaco, H.L.; Viterbo, D.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. *Fundamentals of crystallography*. v. 2, 1992.
67. Pearson, G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.
68. Brito, H.F.; Malta, O.L.; Alves de Carvalho, C.A.; Menezes, J.F.S.; Souza, L.R.; Ferraz, R. Luminescence behavior of Eu^{3+} with thenoyltrifluoroacetate, sulfoxides and macrocyclics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 275–277, p. 254–257, 1998.
69. Brito, H.F.; Malta, O.L.; Felinto, M.C.F.C.; Teotonio, E.E.S.; Menezes, J.F.S.; Silva, C.F.B.; Tomiyama, C.S.; Carvalho, C.A.A. Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, n. 1–2, p. 293–297, 2002.
70. Gago, S.; Fernandes, J.A.; Rainho, J.P.; Sá Ferreira, R.A.; Pillinger, M.; Valente, A.A.; Santos, T.M.; Carlos, L.D.; Ribeiro-Claro, P.J.A.; Gonçalves, I.S. Highly luminescent tris(β -diketonate)europium(III) complexes immobilized in a functionalized mesoporous silica. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 20, p. 5077–5084, 2005.
71. Amghouz, Z.; García-Granda, S.; García, J.R.; Ferreira, R.A.S.; Mafra, L.; Carlos, L.D.; Rocha, J. Series of metal organic frameworks assembled from Ln(III), Na(I), and chiral flexible-achiral rigid dicarboxylates exhibiting tunable uv–vis–ir light emission. *Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 3, p. 1703–1716, 2012.
72. Spichal, Z.; Pinkas, J.; Necas, M. Solvent-induced changes in dimensionality of praseodymium coordination polymers with diphenylphosphorylvalerate ligand. *Polyhedron*, v. 48, n. 1, p. 99–103, 2012.
73. Souza, E.R.; Silva, I.G.N.; Teotônio, E.E.S.; Felinto, M.C.F.C.; Brito, H.F. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. *Journal of Luminescence*, v. 130, n. 2, p. 283–291, 2010.
74. Wang, Y.; Wang, Z.; Yan, C.; Jin, L. Hydrothermal synthesis and structure of new lanthanide coordination polymers with dicarboxylic acid and 1,10-phenanthroline. *Journal of Molecular Structure*, v. 692, n. 1–3, p. 177–186, 2004.
75. Wang, Z.-M.; Burgt, L.J. van de; Choppin, G.R. Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta*, v. 293, n. 2, p. 167–177, 1999.

76. Jin, C.-W.; Shen, P.-P.; Ren, N.; Geng, L.-N.; Zhang, J.-J. Structure, luminescent and thermal properties of two novel lanthanide complexes with 3,4-diethoxybenzoic acid and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 40, n. 9, p. 999-1006, 2016.
77. Swavey, S. Synthesis and characterization of europium(III) and terbium(III) complexes: An advanced undergraduate inorganic chemistry experiment. *Journal of Chemical Education*, v. 87, n. 7, p. 727-729, 2010.
78. Reinhard, C.; Güdel, H.U. High-resolution optical spectroscopy of $\text{Na}_3[\text{Ln}(\text{dpa})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. *Inorganic Chemistry*, v. 41, n. 5, p. 1048-1055, 2002.
79. Yao, Y.; Che, Y.; Zheng, J. The coordination chemistry of benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid with Mn(II), Ni(II), and Ln(III) complexes ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$). *Crystal Growth & Design*, v. 8, n. 7, p. 2299-2306, 2008.
80. Brzyska, W.; Ożga, W. Preparation and properties of rare earth element complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid. *Thermochimica Acta*, v. 247, n. 2, p. 329-339, 1994.
81. Ollendorff, W.; Weigel, F. The crystal structure of some lanthanide oxalate decahydrates, $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, with $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$, and Nd . *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, v. 5, n. 4, p. 263-269, 1969.
82. Wendlandt, W.W. Thermal decomposition of rare earth metal oxalates. *Analytical Chemistry*, v. 31, n. 3, p. 408-410, 1959.
83. Nagase, K.; Yokobayashi, H.; Muraishi, K.; Kikuchi, M. Comparative studies between the thermal decomposition reactions of lanthanide(III) oxalates and malonates: Part I. The reaction processes of $\text{Eu}_2\text{Ox}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}_2\text{mal}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica Acta*, v. 177, p. 273-284, 1991.
84. Molina, M.H.-; Luis, P. L.-; Pérez, C.R.-; López, T.; Martín, I.R.; Anderson, K.M.; Orpen, A.G.; Bocanegra, E.H.; Lloret, F.; Julve, M. A phase transition in the novel three-dimensional compound $[\text{Eu}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ ($\text{H}_2\text{mal} = \text{malonic acid}$). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, v. 2, n. 18, p. 3462-3470, 2002.
85. Doreswamy, B.H.; Mahendra, M.; Sridhar, M.A.; Prasad, J.S.; Varughese, P.A.; Saban, K.V.; Varghese, G. Structural studies on praseodymium malonate hydrate. *Journal of Molecular Structure*, v. 659, n. 1-3, p. 81-88, 2003.
86. Liu, C.-B.; Wen, H.-L.; Tan, S.-S. First examples of ternary lanthanide succinate complexes: hydro-solvothermal syntheses and structures of lanthanide coordination polymers of succinic acid and 1,10-phenanthroline. *Journal of Molecular Structure*, v. 794, n. 1-3, p. 190-195, 2006.
87. Perles, J.; Iglesias, M.; Valero, C. R.-; Snejko, N. Rare-earths as catalytic centres in organo-inorganic polymeric frameworks. *Electronic Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 17, p. 2683-2689, 2004.
88. Zhang, L.-P.; Wan, Y.-H.; Ruiz-Valero, C.; Snejko, N.; Natalia. Hydrothermal synthesis and crystal structures of three novel lanthanide coordination polymers with glutarate and 1,10-phenanthroline. *Journal of Molecular Structure*, v. 646, n. 1-3, p. 169-178, 2003.
89. Kim, Y.J.; Suh, M.; Jung, D.Y. Crystal structure and spectroscopic study of novel two- and three-dimensional photoluminescent Eu(III)-Adipate compounds. *Inorganic Chemistry*, v. 43, n. 1, p. 245-250, 2004.
90. Wang, J.-L.; Bai, F.-Y.; Wang, Z.; Deng, Z.-Y.; Xing, Y.-H. Synthesis, crystal structures and luminescence of organic-lanthanide complexes with nicotinic acid and adipic acid ligands. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 22, n. 4, p. 807-815, 2012.
91. Huang, L.; Zhang, L.-P.; Jin, L.-P. Hydrothermal synthesis and structural characterization of new

- lanthanide coordination polymers with pimelic acid and 1,10-phenanthroline. *Journal of Molecular Structure*, v. 692, n. 1-3, p. 169–175, 2004.
92. Teotonio, E.E.S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. 2004, 268f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
 93. de Sá, G.F.; Malta, O.L.; Donegá, C. de Mello; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A.; da Silva Jr., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.
 94. Malta, O.L.; Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. *Journal of Luminescence*, v. 71, n. 3, p. 229–236, 1997.
 95. Borges, A.S.; Dutra, J.D.L.; Freire, R.O.; Moura Jr., R.T.; da Silva, J.G.; Malta, Oscar L.; Araujo, M.H.; Brito, H.F. Synthesis and characterization of the Europium(III) pentakis(picrate) complexes with imidazolium counteranions: Structural and photoluminescence study. *Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 23, p. 12867-12878, 2012.
 96. Karl A. Gschneidner *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Amsterdam: Elsevier, v. 3, 1979, 664p.
 97. Carnall, W.T.; Goodman, G.L.; Rajnak, K.; Rana, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
 98. Reyes, R.; Cremona, M.; Teotonio, E.E.S.; Brito, H.F.; Malta, O.L. Voltage color tunable OLED with (Sm,Eu)- β -diketonate complex blend. *Chemical Physics Letters*, v. 396, n. 1-3, p. 54–58, 2004.
 99. Faustino, W.M.; Nunes, L.A.; Terra, I.A.A.; Felinto, M.C.F.C.; Brito, H.F.; Malta, O.L. Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. *Journal of Luminescence*, v. 137, p. 269–273, 2013.
 100. Malta, O.L.; Carlos, L.D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 889–895, 2003.
 101. Liu, G.; Jacquier, B. *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. Springer-Verlag, 2005, 550p.
 102. Brito, H.F.; Malta, O.L.; Felinto, M.C.F.C.; Teotonio, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J., (ed.) *The chemistry of metal enolates*. England: John Wiley & Sons, 2009, p. 131–184.
 103. Caro, P. *Structure électronique des éléments de transition*. Presses Universitaires de France, 1976, 204p.
 104. Dieke G.H. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. New York: Interscience Publishers, 1968, 401p.
 105. Hölsä, J.; Lamminmäki, R.-J. Analysis of the $4f^N$ energy-level structure of the RE^{3+} ions in REOCl . *Journal of Luminescence*, v. 69, n. 5-6, p. 311–317, 1996.
 106. Martel, J.F.; Jandl, S.; Viana, B.; Vivien, D. Crystal-field study of Sm^{3+} ions in Sm_2O_3 , $\text{Sm}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 61, n. 9, p. 1455–1463, 2000.
 107. May, P.S.; Metcalf, D.H.; Richardson, F.S.; Carter, R.C.; Miller, C.E.; Palmer, R.A.; Measurement and analysis of excited-state decay kinetics and chiroptical activity in the $^6\text{H}_J \leftarrow ^4\text{G}_{5/2}$ transitions of

- Sm^{3+} in trigonal $\text{Na}_3[\text{Sm}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3] \cdot 2\text{NaClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Luminescence*, v. 51, n. 5, p. 249–268, 1992.
108. Judd, B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.
 109. Ofelt, G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.
 110. Walrand, C.G.-; Binnemans, K. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, v. 25, 1998, 492p.
 111. Jørgensen, C.K. Electron transfer spectra of lanthanide complexes. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, v. 5, n. 3, p. 271–277, 1962.
 112. Gérard, I.; Krupa, J.; Simoni, E.; Martin, P. Investigation of charge transfer $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ and $\text{F}^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ in $\text{LaF}_3:(\text{Ln}^{3+}, \text{O}^{2-})$ and $\text{YF}_3:(\text{Ln}^{3+}, \text{O}^{2-})$ systems. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 207–208, n. 5, p. 120–127, 1994.
 113. Krupa, J.C. Optical excitations in lanthanide and actinide compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 225, n. 1–2, p. 1–10, 1995.
 114. Napier, G.D.R.; Neilson, J.D.; Sheperd, T.M. Charge-transfer excited state in tris(acetylacetonato) europium(III). *Chemical Physics Letters*, v. 31, n. 2, p. 328–330, 1975.
 115. Blasse, G. *Structure and bonding*. Springer Berlin Heidelberg, v. 26, 1976, 146p.
 116. Ning, L.; Duan, C.; Xia, S.; Reid, M.F.; Tanner, P.A. A model analysis of $4f^N-4f^{N-1}5d$ transitions of rare-earth ions in crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 366, n. 1–2, p. 34–40, 2004.
 117. Dorenbos, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, v. 91, n. 3, p. 155–176, 2000.
 118. Rey, J.M.; Thorne, J.R.G.; Denning, R.G.; Bill, H. Inter- and intra-configurational transitions of europium (II) in $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, n. 12, p. 1861–1868, 2005.
 119. Dorenbos, P.; Loef, E.V.D. van; Vink, A.P.; Kolk, E. van der; Eijk, C.W.E. van; Krämer, K.W.; Güdel, H.U.; Higgins, W.M.; Shah, K.S. Level location and spectroscopy of Ce^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , and Eu^{2+} in LaBr_3 . *Journal of Luminescence*, v. 117, n. 2, p. 147–155, 2006.
 120. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Compendium of chemical terminology – Gold book 2014*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014, 1670p.
 121. Braslavsky, S.E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, v. 79, n. 3, p. 293–465, 2007.
 122. Valeur, B. *Molecular fluorescence: Principles and applications*. Wiley-VCH Verlag, 2001, 381p.
 123. Lourenço, A.V.S. *Partículas de sílica funcionalizadas contendo complexos de TR^{3+} para aplicação como marcadores em ensaios biológicos*. 2010, 210f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
 124. Weissman, S.I. Intramolecular energy transfer The fluorescence of complexes of europium. *The Journal of Chemical Physics*, v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942.
 125. Silva, F.R.G. e; Malta, O.L. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 250, n. 1–2, p. 427–430, 1997.

126. Malta, O.L.; Silva, F.R.G. e A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 54, n. 11, p. 1593–1599, 1998.
127. Borges, A. dos S. *Preparação, caracterização, estudo fotoluminescente e cinético dos complexos de terras raras coordenados a picratos com contra cátions imidazólicos*. 2013, 207f, Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2013.
128. Alaoui, I.M. Nonparticipation of the ligand's first triplet state in intramolecular energy transfer in Eu^{3+} and Tb^{3+} ruthemann's purple complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 35, p. 13280–13282, 1995.
129. Crosby, G.A.; Whan, R.E.; Alire, R.M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. role of the triplet state. *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 3, p. 743–748, 1961.
130. Whan, R.E.; Crosby, G.A. Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetonate and dibenzoylmethide chelates. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 8, n. 1-6, p. 315–327, 1962.
131. Kodaira, C.A. *Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstato e íons terras raras*. 2003, 156f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
132. Biju, S.; Reddy, M.L.P.; Freire, R.O. 3-phenyl-4-aryol-5-isoxazolonate complexes of Tb^{3+} as promising light-conversion molecular devices. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 10, n. 4, p. 393–396, 2007.
133. Demas, J.N.; Crosby, G.A. The Measurement of photoluminescence quantum yields. A Review. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 75, n. 8, p. 991–1024, 1971.
134. Sato, S.; Wada, M. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketone chelates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 43, n. 7, p. 1955–1962, 1970.
135. Wang, Z.M.; Burgt, L.J. van de; Choppin, G.R. Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with aliphatic dicarboxylic acids. *Inorganica chimica acta*, v. 310, p. 248–256, 2000.
136. Yalkowsky, S.H.; He, Y.; Jain, P. *Handbook of aqueous solubility data*. 2.ed. CRC Press, 2010, 1608.
137. George Gokel, P. *Dean's handbook of organic chemistry*. 2.ed. McGraw Hill, 2004, 1043p.
138. Davies, M.; Griffiths, D.M.L. The solubilities of dicarboxylic acids in benzene and aqueous solutions. *Transactions of the Faraday Society*, v. 49, p. 1405–1410, 1953.
139. Burrows, H.D. Studying odd-even effects and solubility behavior using α , ω -dicarboxylic acids. *Journal of Chemical Education*, v. 69, n. 1, p. 69–73, 1992.
140. Rozaini, M.Z.H.; Brimblecombe, P. The odd–even behaviour of dicarboxylic acids solubility in the atmospheric aerosols. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 198, n. 1-4, p. 65–75, 2009.
141. Hancock, R.D.; Martell, A.E. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. *Chemical Reviews*, v. 89, n. 8, p. 1875–1914, 1989.
142. Forsberg, J.H. Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 10, n. 1-2, p. 195–226, 1973.
143. Bünzli, J.C.G.; Piguet, C. Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 6, p. 1897–1928, 2002.

144. Deacon, G. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 33, n. 3, p. 227–250, 1980.
145. Souza, E.R. *Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes*. 2008, 128 f, Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
146. Kopel, P.; Kameníček, J.; Petříček, V.; Kurečka, A.; Kalinska, B.; Mrozinski, J. Syntheses and study on nickel and copper complexes with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. Crystal and molecular structure of $[\text{Cu}_3(\text{mdpta})_3(\text{btc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Polyhedron*, v. 26, n. 3, p. 535–542, 2007.
147. Barthelemy, P.P.; Choppin, G.R. Luminescence study of complexation of europium and dicarboxylic acids. *Inorganic Chemistry*, v. 28, n. 17, p. 3354–3357, 1989.

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a preparação de complexos de fórmula geral $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$, onde TR representa os íons terras raras trivalentes Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} e L representa ligantes carboxilatos de cadeia alifática contendo de 2 a 12 átomos de carbono, bem como o estudo de suas propriedades espectroscópicas. Os ligantes utilizados na preparação dos compostos de coordenação foram: oxalato (OXA), malonato (MAL), succinato (SUC), glutarato (GLU), adipato (ADP), pimelato (PIM), suberato (SUB), azelato (AZL), sebacato (SEB), undecanodioato (UND) e dodecanodioato (DOD). Portanto, os objetivos específicos são:

- Caracterizar os complexos pelas técnicas de análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X pelo método de pó (XPD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização visa obter informações sobre dados estequiométricos, estabilidade térmica, modos de coordenação, informações estruturais e morfologia dos complexos.
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos complexos através dos seus espectros de excitação e emissão e determinar experimentalmente os valores de tempo de vida (τ), parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4), rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}), coeficiente de emissão espontânea (A_{ij}) e coordenadas de cores CIE (x,y). Investigar as propriedades luminescentes dos ligantes a partir dos espectros de fosforescência dos ligantes nos complexos de Gd^{3+} .
- Determinar, como base em cálculos teóricos, os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 e correlacioná-los aos valores experimentais e ao tamanho da cadeia carbônica dos ligantes.

– Estudar o efeito das propriedades luminescentes em função do tamanho da cadeia carbônica dos ligantes carboxilatos utilizados. Ademais, será considerado o efeito da supressão de luminescência dos compostos contendo o íon Eu^{3+} em função do número de moléculas de H_2O presentes na estrutura. Por fim, avaliar as potenciais aplicações dos complexos sintetizados como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs).

Capítulo 3

Procedimento experimental

3.1. Reagentes e Solventes

3.2. Síntese dos cloretos de Terras Raras

3.3. Síntese dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$

3.4. Medidas Instrumentais

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados na síntese dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ apresentados neste trabalho foram utilizados sem prévia purificação e estão listados na [Tabela 3.1](#). Esta também apresenta a procedência, graus de pureza e seus respectivos CAS.

Tabela 3.1 Fórmula molecular, procedência, pureza e CAS das substâncias químicas utilizadas na síntese dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)	CAS [1]
Hidróxido de sódio	NaOH	Merck	98	1310-73-2
Ácido clorídrico	HCl	Vetec	37	7647-01-0
Óxido de európio	Eu_2O_3	CSTARM	99,99	1308-96-9
Óxido de gadolínio	Gd_2O_3	CSTARM	99,99	12064-62-9
Óxido de térbio	Tb_4O_7	Rhodia	99,99	12037-01-3
Ácido oxálico dihidratado ($\text{H}_2\text{OXA} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Alfa Aesar	98	6153-56-6
Ácido malônico (H_2MAL)	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	Sigma Aldrich	99	141-82-2
Ácido succínico (H_2SUC)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	Alfa Aesar	99	110-15-6
Ácido glutárico (H_2GLU)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	Sigma Aldrich	99	110-94-1
Ácido adípico (H_2ADP)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	Alfa Aesar	99	124-04-9
Ácido pimélico (H_2PIM)	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	Alfa Aesar	98	111-16-0
Ácido subérico (H_2SUB)	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$	Alfa Aesar	99	505-48-6
Ácido azeláico (H_2AZL)	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$	Alfa Aesar	98	123-99-9
Ácido sebácico (H_2SEB)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Alfa Aesar	98	111-20-6
Ácido undecanodióico (H_2UND)	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$	Sigma Aldrich	97	1852-04-6
Ácido dodecanodióico (H_2DOD)	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Alfa Aesar	99	693-23-2

3.2. Síntese dos cloretos de terras raras

Os cloretos de terras raras hidratados foram preparados segundo procedimento descrito na literatura [2–4]. Primeiro, uma suspensão aquosa de óxido de európio (Eu_2O_3), gadolínio (Gd_2O_3) ou térbio (Tb_4O_7) foi mantida sob agitação com aquecimento em torno de 80 °C. Depois foi adicionado, gota a gota, HCl concentrado até um pH de aproximadamente 6 (Equação 3.1), de modo que o óxido fosse digerido até a obtenção de uma solução aquosa na qual podem ainda conter resíduos de óxido em suspensão:

Vale destacar que, uma vez que o óxido de térbio se trata de um óxido misto, sua conversão ao respectivo cloreto necessita o acréscimo de H_2O_2 simultaneamente ao HCl com o objetivo de reduzir o Tb^{IV} à Tb^{3+} como mostra a Equação 3.2:

A mistura foi então filtrada para a retirada do pouco excesso de óxido e a solução resultante foi então aquecida em banho-maria para a evaporação do solvente, dando origem a um sólido branco cristalino de fórmula geral $[\text{TRCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ (onde TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}).

3.3. Síntese dos complexos carboxilatos de terras raras

A preparação dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]$ (L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM SUB, AZL, SEB, UND e DOD) envolveu a conversão dos ligantes ácidos sob a forma sólida e protonada em sua espécie iônica mediante reação com hidróxido de sódio. Este procedimento visa facilitar sua interação com o íon metálico central e no caso dos ácidos de 8 a 12 carbonos viabilizar sua dissolução em H_2O , o que é feito de acordo com a Equação 3.3 a seguir:

O pH deve ser controlado para valores entre 6 e 7 para obter: a) maior rendimento das espécies desprotonadas dos ligantes, b) evitar valores de pH maiores que 7, pois isso acarretaria na precipitação de hidróxidos de terras raras do tipo $\text{TR}(\text{OH})_3$.

A proporção molar entre o íon TR^{3+} e os ligantes foi de 2:3 de acordo com a estequiometria. A solução de TR^{3+} é gotejada sobre a solução aquosa do sal sódico do ligante sob agitação e aquecimento ($\sim 80^\circ\text{C}$), observando-se a formação de um precipitado branco e cristalino referente ao complexo em questão. A reação de complexação está apresentada na [Equação 3.4](#), onde $x = 2, 4$ ou 6 enquanto $y = 0, 1, 2$ ou 4 .

A solução resultante foi então mantida sob agitação e aquecimento por cerca de 1 hora. Posteriormente, a solução foi filtrada sob pressão reduzida e acondicionada em dessecador a vácuo por 24 h, com rendimentos $\sim 90\%$. Todos os compostos foram obtidos sob a forma de um pó fino, cristalino e branco, bem como todos são não higroscópicos e insolúveis em uma série de solventes tais como: água, etanol, isopropanol, acetona, clorofórmio, benzeno, n-hexano, DMSO, DMF. A [Figura 3.1](#) apresenta um esquema geral da preparação dos complexos sintetizados.

3.4. Medidas Instrumentais

Com o objetivo de obter informações como fórmula molecular, modos de coordenação, estabilidade térmica, estrutura cristalina e morfologia das partículas, os complexos sintetizados foram caracterizados mediante as técnicas: análise elementar (CHN), espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (TG/DTG), difratometria de raios X pelo método do pó (XPD) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). O estudo da fotoluminescência foi realizado através da espectroscopia de reflectância

difusa na região do UV – Vis e espectroscopia eletrônica de excitação e emissão bem como dos tempos de vida de emissão do estado excitado.

Figura 3.1 Fluxograma da síntese dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$ preparados pelo método de precipitação.

3.4.1. Análise elementar (CHN)

A análise percentual dos teores de carbono e hidrogênio nos compostos foi determinada utilizando um aparelho Perkin-Elmer CHN2400 disponibilizado pelo Laboratório de Análise Elementar da Central Analítica do Instituto de Química – Universidade de São Paulo (IQ-USP).

3.4.2. Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas TG e DTG foram obtidas em uma termobalança do equipamento Hi-RES TGA 2950 TA Instruments, pertencente à Central Analítica do Instituto

de Química – Universidade de São Paulo (IQ-USP), sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), razões de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de 25 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho dos complexos foram registrados na faixa de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ em pastilhas de KBr. Neste caso foi utilizado um espectrofotômetro Bomen Model MB-102, pertencente ao Laboratório de Espectrofotometria da Central Analítica do Instituto de Química – Universidade de São Paulo (IQ-USP).

3.4.4. Difratometria de raios X - método do pó

Os dados de raios X de pó dos complexos sintetizados foram obtidos em um equipamento Rigaku Miniflex II pertencente ao Laboratório de Nanotecnologia Molecular e Marcadores Integrados – Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) utilizando radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (λ : $1,5406 \text{ \AA}$) em um intervalo de 2θ entre 3 e 60° .

3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio *Field Emission Scanning Electrons Microscope* da JEOL, modelo JSM 7401F, equipado com microsonda de energia dispersiva de raios X (EDS) da *NORAN Instruments Model System SIX*, pertencente a Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP). Os materiais foram dispersos em isopropanol, tratados em ultrassom por cerca de 30 minutos sendo, por fim, depositados em porta amostras de carbono (*stubs*) previamente lixados.

3.4.6. Espectroscopia fotoluminescente

Os espectros de absorção e refletância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 equipado com esfera integradora que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas, disponíveis no LEBf, IQ - USP. Como padrão de reflectância difusa foi utilizado o BaSO₄.

Os espectros fotoluminescentes de excitação e de emissão dos complexos de Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺ foram registrados sob temperatura ambiente (~ 300 K) e de nitrogênio líquido (~ 77 K), em intervalos específicos para cada amostra. Foi utilizado um espectrofluorímetro HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-2 com monocromadores duplos SPEX 1680, uma fotomultiplicadora e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Por fim, os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (*front face*). Vale ressaltar que as fendas de excitação e de emissão foram utilizadas com aberturas entre 0,5 e 2,0 mm e que os diagramas de cromaticidade foram obtidos com base nos espectros de emissão à temperatura ambiente (Eu³⁺ e Tb³⁺) e a 77 K (Gd³⁺) com auxílio do software *SpectraLux 2.0* [5]. As medidas de luminescência (espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de luminescência) foram registradas nos equipamentos pertencentes ao *Laboratório dos Elementos do Bloco f* do Instituto de Química da USP - São Paulo.

Referências

1. Yaws, C.L. *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals*. Elsevier, 2015, 828p.
2. Kai, J. *Desenvolvimento de Sistemas Luminescentes à Base dos Polímeros PHB e PMMA Dopados com Complexos de Terras Raras*, 2009, 192f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
3. 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, 148f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
4. Brito, H.F.; Malta, O.L.; Alves de Carvalho, C.A.; Menezes, J.F.S.; Souza, L.R.; Ferraz, R. Luminescence behavior of Eu^{3+} with thenoyltrifluoroacetate, sulfoxides and macrocyclics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 275-277, p. 254–257, 1998.
5. Santa-Cruz, P.A.; Teles, F.S. *Spectra Lux Software v.2.0*, Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

Capítulo 4

Caracterização dos Complexos

4.1. Estequiometria dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$

4.2. Análise termogravimétrica

4.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho

4.4. Difratometria de raios X

4.5. Microscopia eletrônica de varredura

Referências

4. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$

De maneira geral, todos os complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$ (L: OXA, MAL SUC, GLU, ADP, PIM SUB, AZL, SEB, UND e DOD) foram sintetizados em solução aquosa. Os compostos apresentaram-se sob a forma de um pó branco cristalino, não higroscópico e insolúvel em todos os solventes polares e apolares testados tais como: água, etanol, isopropanol, acetona, clorofórmio, benzeno, n-hexano, DMSO, DMF *etc.* A baixa solubilidade apresentada pelos compostos de coordenação pode ser devida ao caráter polimérico dos complexos com ligantes de número de carbonos entre 4 e 12 oriundas das interações intermoleculares.

Vale ressaltar que todos os complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$ foram sintetizados sob as mesmas condições experimentais: temperatura, pH do meio reacional, a base utilizada para desprotonar os ligantes, intensidade e tempo de agitação *etc.*, uma vez que a mudança em algum dos parâmetros mencionados poderia conduzir à produtos diferentes como reportado por diversos autores [1–4].

Os complexos carboxilatos de TR^{3+} (alifáticos e saturados) são preparados principalmente via método hidrotérmico [5–11] e difusão em gel [12–16]. No entanto, neste trabalho o método utilizado para a síntese dos complexos foi o de complexação por precipitação [17–20] que apresenta vantagens como sua relativa facilidade de preparação e altos rendimentos (~ 90%).

Uma solução aquosa de íons TR^{3+} foi gotejada lentamente sobre a solução contendo o ligante dicarboxilato (L^{2-}) sob agitação e aquecimento. Contudo, é interessante destacar que o tempo de formação do precipitado do complexo é maior à medida que aumenta a cadeia carbônica do ligante. Isto ocorre porque, com a dissolução, as cadeias dos ligantes tendem a sofrer um processo de empacotamento, de modo que os grupos carboxilatos interajam com as moléculas do solvente e as cadeias carbônicas interajam entre si através de forças de London que vão se tornando mais intensas à medida que a cadeia carbônica aumenta.

4.1. Estequiometria dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$

Os dados de análise elementar (CHN) revelaram o caráter hidratado dos compostos obtidos e que estes apresentam fórmula geral $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$, onde $x = 2, 4$ ou 6 e $y = 0, 1, 2$ ou 4 (Tabela 4.1). O fato da razão molar metal:ligante (M:L) ser de 2:3 evidencia a completa desprotonação das carboxilas levando a efetiva coordenação ao íon metálico. Ademais, os dados de CHN indicam que complexos de TR^{3+} contendo o mesmo ligante e diferentes íons TR^{3+} possuem o mesmo número de moléculas de H_2O (Tabela 4.1).

Os complexos com diferentes ligantes apresentam diferenças entre os números de moléculas de H_2O . Desta forma, é possível inferir que há dois fatores que determinam o número de moléculas de H_2O na estrutura: i) o impedimento estérico gerado pelos ligantes em torno do íon TR^{3+} e ii) uma característica de maior ou menor hidrofobicidade adquirida pelo complexo. Nota-se que os compostos contendo ligantes com número de carbonos ≥ 6 (ADP) apresentam um padrão regular mostrando 4 moléculas de H_2O na primeira esfera de coordenação (Tabela 4.1). Os complexos $[\text{TR}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]_4(\text{H}_2\text{O})$ contendo o menor número de carbonos apresentam o maior número de moléculas de H_2O , devido ao menor impedimento estérico e, portanto, menor caráter hidrofóbico.

4.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A análise térmica compreende um conjunto de técnicas que fornece informações acerca de aspectos físicos e químicos à medida que estas propriedades são monitoradas em função da temperatura enquanto a substância em análise é submetida a um programa controlado de tempo ou temperatura sob determinada atmosfera [21]. É possível ainda um estudo mais detalhado das etapas de decomposição térmica pelo uso de espectrômetros de massa ou espectrofotômetros de absorção no infravermelho acoplados à saída de gás do equipamento [22,23]. Existem vários

fatores que influenciam os dados de TG, tais como: massa de amostra, razão de aquecimento, natureza do gás sobre a amostra e até mesmo a composição e geometria do porta amostra [24].

Tabela 4.1 Porcentagem em massa de C e H nos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$

Composto	%C		%H	
	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.
$[\text{Eu}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$	9,63	9,64	2,69	2,76
$[\text{Gd}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$	9,50	9,49	2,66	2,71
$[\text{Tb}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$	9,46	9,49	2,65	2,73
$[\text{Eu}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	15,05	15,01	2,53	2,62
$[\text{Gd}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	14,83	14,31	2,49	2,91
$[\text{Tb}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	14,77	14,82	2,48	2,67
$[\text{Eu}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	20,41	19,55	2,57	3,07
$[\text{Gd}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	20,11	19,32	2,53	3,10
$[\text{Tb}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	20,01	19,21	2,52	2,94
$[\text{Eu}_2(\text{GLU})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	22,46	22,05	3,77	4,00
$[\text{Gd}_2(\text{GLU})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	22,16	21,64	3,72	3,93
$[\text{Tb}_2(\text{GLU})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	22,07	21,53	3,70	3,78
$[\text{Eu}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	26,16	25,78	4,15	4,33
$[\text{Gd}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	25,83	25,36	4,09	4,31
$[\text{Tb}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	25,73	25,37	4,08	4,25
$[\text{Eu}_2(\text{PIM})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	29,66	29,36	4,50	4,57
$[\text{Gd}_2(\text{PIM})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	29,29	28,69	4,45	4,64
$[\text{Tb}_2(\text{PIM})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	29,18	31,31	4,43	4,17
$[\text{Eu}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	32,30	31,96	4,97	5,04
$[\text{Gd}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	31,92	31,38	4,91	4,97
$[\text{Tb}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	31,80	31,43	4,89	5,04
$[\text{Eu}_2(\text{AZL})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	34,70	34,73	5,39	5,55
$[\text{Gd}_2(\text{AZL})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	34,31	34,38	5,33	5,31
$[\text{Tb}_2(\text{AZL})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	34,19	34,26	5,31	5,39
$[\text{Eu}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	36,89	36,77	5,78	5,71
$[\text{Gd}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	36,50	36,54	5,72	5,87
$[\text{Tb}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	36,37	36,38	5,70	5,65
$[\text{Eu}_2(\text{UND})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	38,91	38,81	6,13	6,05
$[\text{Gd}_2(\text{UND})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	38,51	37,96	6,07	5,82
$[\text{Tb}_2(\text{UND})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	38,38	38,41	6,05	5,82
$[\text{Eu}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	40,76	38,43	6,46	5,72
$[\text{Gd}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	40,36	40,17	6,40	6,37
$[\text{Tb}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	40,23	40,05	6,38	6,18

No estudo termogravimétrico de compostos de coordenação é possível obter informações valiosas acerca de número de moléculas de H_2O na estrutura sejam de coordenação ou de hidratação, produtos de decomposição e possivelmente seu mecanismo. Ademais, a análise termogravimétrica fornece informações referentes à pontos de fusão e sublimação dos compostos utilizando a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os principais tipos de análise termogravimétrica são [25]: a) Termogravimetria isotérmica, na qual a massa da amostra é monitorada em função do tempo sob temperatura constante; b) Termogravimetria quasi-isotérmica, onde a amostra é aquecida, enquanto sua massa permanece constante, porém quando é detectada uma variação de massa, a temperatura é mantida fixa até que haja um novo intervalo de massa constante e c) Termogravimetria dinâmica, na qual a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo ou da temperatura através do controle de um programa que comanda o aquecimento ou resfriamento, preferencialmente sob velocidade constante e pré-determinada.

Neste trabalho, foi empregada a técnica termogravimetria dinâmica, uma vez que esta é particularmente útil no estudo do comportamento térmico de complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ por permitir a obtenção do número de ligantes liberados em determinada etapa, o número de moléculas de H_2O presentes na estrutura e a estimativa do resíduo final do processo de decomposição. Para determinação mais acurada dos eventos ocorridos, foram plotadas também as curvas derivadas (DTG), que fornecem a taxa de variação de massa em função do tempo ou da temperatura e oferece a vantagem de determinar com mais detalhes o início e o fim de determinado evento e resolver eventos sobrepostos [24,26].

As curvas TG e DTG dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD) foram registradas utilizando uma massa de ~ 10 mg de amostra, no intervalo entre 25 e 800 $^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar sintético, com fluxo de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e uma razão de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (Figuras 4.1 e A1).

Com auxílio das curvas DTG, é possível observar que os complexos contendo os ligantes OXA, SUC e ADP possuem tanto moléculas de H₂O de coordenação como de hidratação em sua estrutura, enquanto que aqueles contendo os ligantes MAL, GLU e PIM apresentam apenas moléculas de coordenação em número de 6, 6 e 4 moléculas de H₂O de coordenação respectivamente. Vale ressaltar também que, genericamente os complexos contendo o íon Eu³⁺ apresentaram uma temperatura de decomposição do complexo anidro um pouco menor do que os outros complexos análogos de Gd³⁺ e Tb³⁺, refletindo a interação mais fraca deste íon com o ligante devido ao seu caráter menos duro comparativamente aos outros íons TR³⁺ utilizados.

Os complexos [TR₂(OXA)₃·6(H₂O)]4(H₂O) (Figura 4.1a) possuem um comportamento térmico bastante distinto comparados aos complexos sintetizados com os demais ligantes. Os três primeiros eventos são relativos à saída de moléculas de água: i) entre 50-110 °C correspondente à 5 moléculas de H₂O, sendo 4 de hidratação e 1 correspondente à uma molécula de H₂O fracamente coordenada; ii) o evento ocorre entre 110-160 °C e corresponde à perda de 2 moléculas de H₂O de coordenação e iii) observa-se a perda de 3 moléculas de H₂O no intervalo entre 160-230 °C referente a moléculas de H₂O de coordenação. Em 300 °C tem início a decomposição do ligante oxalato que se estende até aproximadamente 600 °C com a formação de TR₂O₂CO₃ como intermediário e finalmente, forma-se o óxido de terra rara.

Nos complexos [TR₂(MAL)₃·6(H₂O)] (Figura 4.1b), embora haja apenas moléculas de H₂O de coordenação, o processo de desidratação ocorre em duas etapas, sendo que a primeira ocorre entre 60 e 140 °C, correspondendo a saída de 2 moléculas de água de coordenação e o segundo evento tem início em 140 °C, se estendendo até 250 °C sendo atribuído à perda de outras 4 moléculas de H₂O de coordenação. Por fim, ocorre a decomposição do ligante MAL que tem início por volta de 335 °C e se estende até 670 °C.

Figura 4.1 Curvas de TG/DTG dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ com L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU, e) ADP, f) PIM e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 800°C .

As curvas TG dos complexos de succinatos $[\text{TR}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ mostram um único evento referente à perda de 2 moléculas de H_2O de coordenação e 1 de hidratação no intervalo de temperatura de 130 a 190 °C (Figura 4.1c). Além do mais, observa-se um patamar de grande estabilidade térmica do sistema anidro (190 – 360 °C) até que a fase orgânica se decompõe de maneira semelhante para os complexos com diferentes íons TR^{3+} , em um único e agudo evento em torno de 360 °C.

A Figura 4.1d apresenta o comportamento térmico dos complexos $[\text{TR}_2(\text{GLU})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ nos quais as moléculas de H_2O são perdidas em um evento que se estende de 60 a 135 °C. Por outro lado, estes complexos podem apresentar a fórmula $[\text{TR}_2(\text{GLU})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]2(\text{H}_2\text{O})$, de modo que a distinção entre os tipos de moléculas de H_2O (hidratação e coordenação) só será possível com auxílio dos valores dos tempos de vida do nível emissor como será discutido em detalhes no item 5.5.5. No intervalo de 120 a 330 °C (exceto para os complexos com Eu^{3+}) ocorre estabilidade térmica do complexo anidro. A decomposição do ligante GLU acontece no intervalo de temperatura de 330 a 700 °C levando ao produto final, TR_2O_3 (onde TR: Eu^{3+} e Gd^{3+}) ou Tb_4O_7 .

Os complexos contendo o ligante ADP, de fórmula geral $[\text{TR}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ apresentam dois eventos de desidratação, sendo que o primeiro se estende da temperatura ambiente até ~ 70 °C referente à perda de 1 molécula de H_2O de hidratação e de 70 a 150 °C ocorre a saída de 4 moléculas de H_2O de coordenação. A fração orgânica do complexo se decompõe em 2 eventos: o primeiro e mais intenso, tem início a 310 °C para os complexos de Tb^{3+} e Gd^{3+} e terminam por volta de 355 e 375 °C respectivamente, já o segundo vai de aproximadamente 380 a 540 °C (Figura 4.1e).

Os complexos contendo os ligantes (L) PIM (Figura 4.1f), SUB, AZL, SEB, UND e DOD (Figura A1) apresentam a mesma estequiometria $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$, onde TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} . Neste caso, as quatro moléculas de H_2O são perdidas no intervalo de 50 a 160 °C. A

decomposição dos ligantes (L) acontece no intervalo de 215 a 790 °C levando ao óxido como produto final em temperaturas entre 610 e 790 °C (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 Temperatura inicial e final de perda das moléculas de H₂O e da decomposição dos ligantes e temperatura de formação dos óxidos de TR.

Complexo	Intervalo de T (°C) de H ₂ O	Intervalo de T (°C) da decomposição do ligante	T (°C) de formação do Eu ₂ O ₃
[Eu ₂ (OXA) ₃ ·6(H ₂ O)]4(H ₂ O)	45 – 160	305 – 640	640
[Eu ₂ (MAL) ₃ ·6(H ₂ O)]	55 – 240	290 – 730	730
[Eu ₂ (SUC) ₃ ·2(H ₂ O)]H ₂ O	130 – 195	360 – 610	610
[Eu ₂ (GLU) ₃ ·6(H ₂ O)]	60 – 140	290 – 725	725
[Eu ₂ (ADP) ₃ ·4(H ₂ O)]H ₂ O	70 – 150	305 – 540	540
[Eu ₂ (PIM) ₃ ·4(H ₂ O)]	65 – 105	280 – 730	730
[Eu ₂ (SUB) ₃ ·4(H ₂ O)]	70 – 120	270 – 790	790
[Eu ₂ (AZL) ₃ ·4(H ₂ O)]	50 – 100	240 – 740	745
[Eu ₂ (SEB) ₃ ·4(H ₂ O)]	55 – 110	260 – 675	675
[Eu ₂ (UND) ₃ ·4(H ₂ O)]	55 – 100	260 – 625	625
[Eu ₂ (DOD) ₃ ·4(H ₂ O)]	56 – 105	230 – 650	650

A Figura 4.2 mostra um padrão em ziguezague observado para a temperatura final de saída das moléculas de água dos complexos [TR₂(L)₃·x(H₂O)]y(H₂O) contendo os ligantes de 4 a 12 átomos de carbono, corroborando com o chamado *efeito odd-even*. Este efeito está bem estabelecido na literatura na elucidação das diferenças nos pontos de fusão [27] e na solubilidade em solventes orgânicos ou em água [28–31]. O decréscimo da temperatura de desidratação dos complexos pode ser explicado pelo aumento contínuo do caráter hidrofóbico dos complexos à medida que aumenta a cadeia carbônica do ligante.

O comportamento em ziguezague das temperaturas de saída das moléculas de H₂O dos complexos de TR³⁺ contendo ligantes dicarboxilatos alifáticos é reportado pela primeira vez

por meio deste estudo sistemático. Para os complexos contendo ligantes com número de carbonos ≥ 4 (a partir do SUC), que se organizam formando um polímero de coordenação [32], os resultados obtidos sugerem que as cadeias dos ligantes pares possuem uma interação intermolecular mais intensa do que os complexos com ligantes de número ímpar de carbonos. Embora haja de maneira geral um decréscimo das temperaturas de saída das moléculas de H_2O devido ao aumento do caráter hidrofóbico, o efeito *odd-even* observado é explicado devido ao empacotamento mais denso que ocorre nos complexos com ligantes pares e que torna as temperaturas de desidratação destes, mais altas do que de seus vizinhos de número ímpar de carbonos.

Figura 4.2 Temperatura final (°C) da perda de moléculas de H_2O em função do número de átomos de carbono do ligante.

Vale destacar que os complexos contendo os ligantes com 2 e 3 átomos de C, $[\text{TR}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{TR}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$, adotam estruturas diferentes, que contêm anéis de 5 e 6 membros respectivamente (como será visto em maiores detalhes no [item 4.3](#)) que são bastante estáveis e cuja formação é favorecida pelo efeito quelato [33], devido ao

aumento de entropia [33,34]. Os complexos com maior número de átomos de C (SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD) não formam anéis superiores devido à variação negativa de entropia associada à formação dessas estruturas segundo a referência [35].

Uma vez que os íons TR^{3+} são classificados como ácidos duros [36], sua interação é mais eficiente com bases duras como ligantes contendo átomos de oxigênio, tal como os carboxilatos. Desta forma, um aumento da constante de estabilidade de um complexo com o aumento do valor de pKa do ligante é bastante razoável, ou seja, o aumento do pKa acarreta no aumento da basicidade e, portanto, ocorre uma interação mais eficiente com o íon TR^{3+} . Este comportamento é de fato observado para monocarboxilatos alifáticos [35] e policarboxilatos aromáticos [37], todavia, no caso dos complexos dicarboxilatos alifáticos de TR^{3+} observa-se a tendência oposta.

A Figura 4.3 apresenta a temperatura inicial de decomposição da fração orgânica de cada ligante em função do número de átomos de C. Observa-se que, para os complexos que formam um polímero de coordenação, ou seja aqueles que contém ligantes com número de C ≥ 4 , ocorre uma diminuição progressiva da temperatura inicial de decomposição da fase orgânica, refletindo a diminuição da estabilidade dos complexos à medida que aumenta o valor da $\Sigma(\text{pKa})$, com exceção dos complexos contendo SEB e UND.

Uma explicação é que, com a perda das moléculas de H_2O , ocorre uma reorganização das moléculas de ligante em torno do íon TR^{3+} , formando uma estrutura menos estável à medida que aumenta a cadeia carbônica do ligante. Além do mais, como será visto no item 4.3, referente à espectroscopia vibracional FTIR, alguns dos complexos contêm moléculas de H_2O que realizam ligações de hidrogênio com outras moléculas de H_2O de coordenação e hidratação ou com os átomos de oxigênio carboxílicos contribuindo para a estabilidade dos compostos de coordenação.

Figura 4.3 Temperatura inicial (°C) da decomposição da fração orgânica dos ligantes utilizados em função do número de átomos de carbono.

Os dados de TG e DTG dos complexos em questão apresentaram boa conformidade com técnicas como a análise elementar no tocante à confirmação da estequiometria dos compostos e também com a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com relação ao caráter hidratado dos complexos, como discutido a seguir.

4.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

A radiação na região do infravermelho corresponde à uma faixa ampla do espectro eletromagnético compreendida entre o fim da região do visível (~ 700 nm) até o início da região das micro-ondas (~ 0,2 mm) cuja unidade mais comum e que é utilizada neste trabalho é o número de onda que é dado em centímetros recíprocos (cm^{-1}). A radiação no infravermelho pode ainda ser subdividida em três regiões: *i*) infravermelho próximo ($12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$); *ii*) infravermelho médio ($4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$); *iii*) infravermelho distante ($650\text{-}100\text{ cm}^{-1}$) [38].

As moléculas, bem como as ligações entre seus átomos, estão em constante movimento e possuem modos de vibração (modos vibracionais). A incidência de radiação com comprimento

de onda que corresponda ao *gap* de energia entre dois níveis vibracionais faz com que a molécula absorva esta radiação e amplifique essa vibração. Desta forma as ligações químicas podem ser interpretadas como um sistema massa–mola e suas interações podem, por aproximação, obedecer à lei de Hooke que estabelece que $F = -k.\Delta x$, onde k é a constante de elasticidade da mola e Δx é o deslocamento da mola a partir de sua posição de repouso.

A frequência (ν) da vibração depende intimamente da massa dos átomos e da constante de força, de modo que ligações entre átomos leves tendem a aparecer em frequências mais altas (maior energia), por exemplo no caso do estiramento das ligações O-H presentes na estrutura ($\sim 3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), e de maneira análoga, os estiramentos envolvendo espécies mais pesadas (como os íons TR^{3+}) tendem a aparecer em frequências mais baixas ($\sim 600\text{--}450\text{ cm}^{-1}$). A frequência de absorção entre dois átomos A e B com massas m_A e m_B é dada pela [Equação 4.1 \[39\]](#), onde k é a constante de força e μ é um parâmetro denominado massa reduzida.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (4.1)$$

As vibrações associadas às ligações entre átomos podem ser classificadas, entre outros, em estiramentos (ν), que envolvem extensões e contrações das distâncias de ligações interatômicas e deformações (δ) sendo que, a constante de força dos estiramentos é em torno de uma ordem de magnitude maior que as deformações e são menos sensíveis ao ambiente químico [\[38\]](#).

Considerando uma molécula com N átomos, há $3N-6$ modos vibracionais para moléculas não lineares (levando-se em conta 3 modos translacionais e 3 rotacionais) e $3N-5$ modos vibracionais para moléculas lineares (3 translacionais e 2 rotacionais, pois a rotação em torno do eixo de ligação pode ser desprezada), todavia, nem todos os modos de vibração tem atividade no infravermelho, pois a condição para tal, é que haja uma variação no momento de dipolo

elétrico da molécula. Ademais podem ocorrer ainda a presença de modos de vibração degenerados, ou seja, com a mesma energia.

Como mencionado no [item 1.5](#), o grupo carboxilato (COO^-) possui simetria C_{2v} ([Figura 1.14](#)), evidenciando a indistinguibilidade dos átomos de oxigênio devido à ressonância. No entanto, quando este grupo se encontra coordenado ao íon metálico, ocorre a quebra da simetria entre os oxigênios devido ao modo de coordenação e, conseqüentemente, variação nas frequências de vibração. É digno de nota o grande número de modos de coordenação exibido pelo grupo carboxilato, como já apontado pela [Figura 1.15a-c \[40–42\]](#), como: a) monodentado, b) ponte bidentada, c) quelato bidentado e d) ponte/quelato. A [Figura 1.15d](#) apresenta outras possibilidades de coordenação metal-ligante que consistem em combinações das estruturas apresentadas, onde podem ocorrer variações com mais de um centro metálico [\[41\]](#).

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados com as amostras em estado sólido em pastilhas de KBr sob temperatura ambiente no intervalo de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Os dados obtidos permitem obter informações acerca da interação metal-ligante (M–L), bem como o modo como esta ocorre e confirmar a presença de moléculas de H_2O , como apontado por outras técnicas. É válido, entretanto, salientar a dificuldade quanto à interpretação dos espectros de FTIR obtidos uma vez que se tratam de sistemas contendo um grande número de átomos.

A semelhança quanto ao aspecto vibracional é notável entre todos os precursores (H_2L) dos ligantes, exceto o primeiro da série, OXA, visto ser o único a não possuir o grupo metileno (CH_2) como mostra a [Figura 4.5](#), além disso, este ligante se apresenta na forma diidratada, enquanto os demais são anidros. Todos os precursores dos ligantes dicarboxilatos alifáticos apresentam-se na forma de dímeros devido às fortes interações de hidrogênio, o que pode ser constatado pela observação de um pico em torno de 1700 cm^{-1} oriundo do estiramento

carbonílico (C=O) em um dímero, uma vez que o ácido monomérico apresenta esta mesma banda em energias mais altas ($\sim 1760 \text{ cm}^{-1}$) [43].

Figura 4.5 Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes, H_2L .

Ademais, os precursores livres possuem outros estiramentos e deformações características, como uma forte absorção na região entre $1440\text{--}1395 \text{ cm}^{-1}$ e outra entre $1320\text{--}1280 \text{ cm}^{-1}$, devido à combinação do estiramento da ligação C–O com uma deformação no plano da ligação C–O–H [43–45] e uma banda relativamente larga em torno de $955\text{--}915 \text{ cm}^{-1}$ devido à deformação fora do plano da interação OH---O [44].

No caso dos complexos de carboxilatos alifáticos de TR^{3+} existem três regiões de grande interesse quando se realiza a análise dos espectros de FTIR, como: os estiramentos dos grupos metilênicos e dos grupos carboxilatos e as vibrações das moléculas de H_2O eventualmente presentes.

Os valores obtidos para os estiramentos do grupo carbonila (C=O) nos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ possuem menor energia do que este mesmo estiramento nos ligantes livres o que se constitui em mais um indício da coordenação efetiva do ligante dicarboxilato ao íon TR^{3+} . O espectro vibracional de todos os complexos, apresentou bandas referentes aos estiramentos simétricos ($\nu_s \text{COO}^-$) em $1470\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ e assimétricos ($\nu_{as} \text{COO}^-$) em $1580\text{--}1540 \text{ cm}^{-1}$ dos grupos carboxilatos. Além disso, exceto pelos complexos contendo o ligante OXA, todos os complexos apresentaram um desdobramento da banda de absorção referente ao estiramento assimétrico ($\nu_{as} \text{COO}^-$).

O modo de coordenação do grupo COO^- a um íon metálico pode ser inferido calculando-se a diferença nos valores do estiramento simétrico e assimétrico ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) dos complexos e comparando esses valores com um padrão que pode ser um sal de sódio ou potássio do ligante correspondente [41] de maneira que:

- *Coordenação monodentada:* Os complexos apresentam um aumento nos valores de ν_{as} e uma diminuição nos valores de ν_s , acarretando em valores de $\Delta\nu$ muito maiores do que os correspondentes valores dos sais sódicos.
- *Coordenação via quelato bidentado:* Os complexos apresentam valores de $\Delta\nu$ muito menores do que os correspondentes sais sódicos, sendo que um aumento no valor de ν_{as} é indicativo de ponte, enquanto que uma diminuição de ν_{as} é indicativo de quelato.
- *Coordenação via ponte bidentada:* Os valores de $\Delta\nu$ dos complexos são muito próximos dos sais sódicos e os valores dos estiramentos tanto simétricos quanto assimétricos são deslocados no mesmo sentido, seja para maior ou menor energia.

É importante salientar que, no que se refere ao comportamento *vibracional* dos complexos obtidos, estes podem ser agrupados em três grupos distintos e serão representados pelos complexos $[\text{TR}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{TR}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{TR}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, sendo que o complexo contendo o ligante SUC representa todos os complexos contendo um

ligante com número de carbonos ≥ 4 . Desta forma, os espectros de absorção FTIR ([Figuras 4.6 a-c](#)) foram selecionados de forma a representar o comportamento vibracional dos compostos obtidos.

A [Figura 4.6 a-c](#) e [A.2,3 a-c](#) e [A.4a,b](#) apresentam os espectros de absorção FTIR dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , bem como dos sais sódicos dos ligantes correspondentes e os respectivos ácidos precursores. A análise dos dados espectrais de FTIR, permite observar que todos os compostos de TR^{3+} contendo o mesmo ligante apresentam perfis espectrais muito próximos. Este resultado é devido à semelhança nos modos de coordenação, bem como na massa e no raio dos íons TR^{3+} empregados de modo que os estiramentos TR–O, tipicamente na região entre $600\text{--}450\text{ cm}^{-1}$, não sofrem grandes deslocamentos.

Figura 4.6 Espectros de absorção no infravermelho dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, onde L: a) OXA, b) MAL e c) SUC e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} bem como do respectivo ligante puro e seu sal sódico, Na_2L .

Todos os complexos apresentam uma banda larga e intensa na região entre 3800-3000 cm^{-1} com absorção máxima $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento da ligação O-H das moléculas de H_2O presentes na estrutura, o que corrobora com dados de CHN e análise térmica [46]. Vale destacar que alguns dos complexos sintetizados apresentam moléculas de H_2O de coordenação e hidratação cujas bandas de absorção na região do infravermelho aparecem em torno de ~ 3600 (fina) e 3300 cm^{-1} (larga), respectivamente [2,47–50], todavia, os espectros de absorção FTIR dos compostos obtidos neste trabalho não permitem distinguir com clareza os dois tipos de moléculas de H_2O , e dessa forma, são utilizados os dados de análise térmica (item 4.2) e dos tempos de vida do nível emissor (item 5.5.5). Todos os complexos, exceto aqueles contendo o ligante OXA, apresentam picos de absorção em torno de $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento da ligação C-H da cadeia carbônica que se tornam mais intensos à medida que a cadeia carbônica aumenta.

No caso dos complexos $[\text{TR}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ são observados dois picos em 1320 e 1625 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo COO^- , respectivamente (Figura 4.6a). Desta forma, os complexos apresentam o valor de $\Delta\nu = 307 \text{ cm}^{-1}$ que é diferente daquele do sal sódico, Na_2OXA ($\Delta\nu = 319 \text{ cm}^{-1}$), evidenciando que o íon oxalato encontra-se coordenado ao íon TR^{3+} via ponte bidentada. Ademais, é observado um pico de absorção em torno de 490 cm^{-1} atribuído ao estiramento da ligação $\text{TR}-\text{O}$ e que varia muito pouco em relação aos íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} .

Quanto à banda atribuída ao $\nu(\text{O}-\text{H})$ dos complexos $[\text{TR}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$, é válido ressaltar que sua grande largura e intensidade se devem ao maior número de moléculas de H_2O presentes na estrutura e que os estiramentos simétricos e assimétricos se encontram sobrepostos (Figura 4.6b).

O valor encontrado para o estiramento da ligação O-H das águas de hidratação, sugere que estas estão envolvidas em ligações de hidrogênio [51]. A presença de moléculas de H_2O na

estrutura também pode ser corroborada pela presença de uma banda intensa em torno de 1700 cm^{-1} referente à deformação angular da ligação O-H [51,52] e que não deve ser confundida com o estiramento da ligação C=O do grupo COOH do ligante livre.

A banda referente ao ν_{as} do grupo carboxilato nos complexos $[\text{TR}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$, apresenta-se desdobrada e portanto, possui dois valores de $\Delta\nu$ (266 e 189 cm^{-1}), enquanto que para o sal Na_2MAL o valor de $\Delta\nu$ é de 204 cm^{-1} o que, segundo os trabalhos de Deacon e Phillips [41], mostram que o íon malonato se coordena aos íons TR^{3+} por um modo misto ponte-quelato.

De acordo com os valores de $\Delta\nu$ dos complexos é observado que um dos valores é muito próximo e outro muito discrepante dos $\Delta\nu$ para o sal sódico, o que, de acordo com os estudos de Robinson e Uttley [53], permite inferir a existência de respectivamente um anel quelato de quatro e outro de seis membros formando a estrutura dos complexos, como corroborado por dados de difração de raios X (item 4.4). Por fim, a banda de absorção bastante fraca presente em 455 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação M-OH₂ [51] reiterando a presença de moléculas de H₂O de coordenação nos complexos.

A Figura 4.6c apresenta os espectros FTIR dos complexos $[\text{TR}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, com um perfil espectral semelhante aos complexos contendo os ligantes com número de C ≥ 4 (SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD). Também, a Figura 4.6c exibe uma banda de absorção larga e intensa no intervalo de 3040 a 3760 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H nas moléculas de H₂O que compõem o material e que contém sobrepostos, picos de absorção referentes a moléculas de H₂O de hidratação e de coordenação e, portanto, a distinção entre os dois tipos de moléculas de H₂O presentes é feita com base na análise térmica.

Observa-se também dois picos de absorção no infravermelho de intensidades diferentes e máximos em 2927 e 2852 cm^{-1} referentes, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H presente nos grupos metilênicos da cadeia do ligante. As bandas referentes ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato se encontram desdobradas e podem

ser observadas em 1580 e 1530 cm^{-1} (ν_{as}), enquanto a energia do estiramento ν_s do grupo COO^- é 1435 cm^{-1} .

O Na_2SUC apresenta o valor de $\Delta\nu = 131 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que os complexos de TR^{3+} contendo o ligante SUC apresentam valores médios de $\Delta\nu = 146$ e 98 cm^{-1} sugerindo que existe um valor de $\Delta\nu$ semelhante e outro inferior em relação ao Na_2SUC . Esses valores, aliados ao desdobramento dos picos referentes aos estiramentos do grupo COO^- coordenado ao íon metálico evidenciam um modo misto de coordenação ponte-quelato bastante comum em complexos dicarboxilatos de terras raras [2,50,54,55].

A Tabela 4.3 apresenta os valores de alguns modos vibracionais encontrados nos ligantes livres bem como nos respectivos sais sódicos e nos complexos de Eu^{3+} com cada ligante utilizado neste trabalho, sendo que os complexos com Gd^{3+} e Tb^{3+} apresentam valores semelhantes. De maneira geral, é possível observar que, com exceção dos complexos $[\text{TR}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$, todos os complexos se coordenam ao íon TR^{3+} por um modo misto de coordenação ponte-quelato, uma vez que apresentam dois valores de $\Delta\nu$, sendo um muito próximo e outro muito abaixo do valor de $\Delta\nu$ calculado para os respectivos sais sódicos.

São observados também os picos de absorção no infravermelho referentes às deformações angulares (δ) no plano das ligações OCO do grupo carboxilato e C-H dos grupos metilênicos na cadeia do ligante. Estes se encontram desdobrados devido às diferentes conformações que o grupo CH_2 pode assumir pela livre rotação em torno dos carbonos sp^3 [54], como já reportado na literatura envolvendo complexos deste ligante e uma série de metais. Ademais, um pico de absorção de baixa intensidade ($\sim 430 \text{ cm}^{-1}$) é atribuído ao estiramento da ligação TR-O [56].

Tabela 4.3 Frequências das bandas de absorção (cm^{-1}) dos ligantes livres, sais sódicos e complexos de Eu^{3+} relativas aos estiramentos (ν) e deformações angulares (δ).

Composto	ν (Ligante livre/dímero)	ν_s (C-H)	ν_{as} (C-H)	δ (C-H)	ν (O-H)	ν_s (COO-)	ν_{as} (COO-)	$\Delta\nu$ (COO-)
H_2OXA	1689	-	-	-	-	-	-	-
Na_2OXA	-	-	-	-	-	1321	1640	319
$[\text{Eu}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	3373	1321	1628	307
H_2MAL	1706	-	-	-	-	-	-	-
Na_2MAL	-	2964	3003	-	-	1383	1587	204
$[\text{Eu}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	-	2912	2992	1452	3339	1384	1383, 1450	190, 231
H_2SUC	1691	-	-	-	-	-	-	-
Na_2SUC	-	2950	2974	-	-	1435	1566	131
$[\text{Eu}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	-	2852	2928	1407	3390	1435	1533, 1581	97, 124
H_2GLU	1696	-	-	-	-	-	-	-
Na_2GLU	-	2928	2951	-	-	1459	1579	120
$[\text{Eu}_2(\text{GLU})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	-	2956	2978	1431	3380	1460	1538, 1577	78, 117
H_2ADP	1693	-	-	-	-	-	-	-
Na_2ADP	-	2858	2951	-	-	1452	1573	121
$[\text{Eu}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	-	2868	2954	1411	3329	1460	1537, 1573	77, 113
H_2PIM	1696	-	-	-	-	-	-	-
Na_2PIM	-	2858	2935	-	-	1429	1578	149
$[\text{Eu}_2(\text{PIM})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	-	2864	2938	1427	3379	1450	1552, 1582	102, 132

Tabela 4.4 Frequências das bandas de absorção (cm^{-1}) dos ligantes livres, sais sódicos e complexos de Eu^{3+} relativas aos estiramentos (ν) e deformações angulares (δ).

Composto	ν (Ligante livre/dímero)	ν_s (C-H)	ν_{as} (C-H)	δ (C-H)	ν (O-H)	ν_s (COO-)	ν_{as} (COO-)	$\Delta\nu$ (COO-)
H ₂ SUB	1696	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ SUB	-	2862	2941	-	-	1446	1560	114
[Eu ₂ (SUB) ₃ ·4(H ₂ O)]	-	2852	2932	1412	3356	1456	1547, 1574	91, 118
H ₂ AZL	1698	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ AZL	-	2847	2919	-	-	1433	1573	140
[Eu ₂ (AZL) ₃ ·4(H ₂ O)]	-	2852	2926	1428	3386	1467	1550, 1583	83, 116
H ₂ SEB	1697	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ SEB	-	2852	2852	2852	2852	1443	1563	120
[Eu ₂ (SEB) ₃ ·4(H ₂ O)]	-	2850	2922	1412	3362	1464	1556, 1583	92, 119
H ₂ UND	1693	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ UND	-	2848	2918	-	-	1431	1578	147
[Eu ₂ (UND) ₃ ·4(H ₂ O)]	-	2850	2920	1429	3391	1468	1549, 1583	81, 115
H ₂ DOD	1697	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ DOD	-	2851	2924	-	-	1416	1561	145
[Eu ₂ (DOD) ₃ ·4(H ₂ O)]	-	2849	2918	1412	3371	1466	1549, 1584	83, 118

Por fim, todos os complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ sintetizados neste trabalho apresentam, de forma geral, perfil espectral semelhante na região de absorção de radiação no infravermelho, como na [Figura 4.7](#) que apresenta os complexos de Eu^{3+} com todos os ligantes utilizados. Observa-se uma grande quantidade de picos de absorção em regiões entre 1500–600 cm^{-1} de difícil atribuição, devido aos modos mistos de coordenação encontrados nesses compostos [\[2,4\]](#).

Figura 4.7 Espectro de absorção no infravermelho dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, onde L representa todos os ligantes utilizados na síntese dos complexos.

Desta forma, torna-se difícil atribuir com precisão a posição dos picos referentes à absorção metal–ligante, mas genericamente, estas tendem a ocorrer em regiões de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}) [39], devido à elevada massa dos íons terras raras trivalentes. Ocorre também, como esperado no caso dos complexos contendo o ligante SUC ou aqueles com maior número de carbonos, uma diminuição no valor de $\nu(\text{M-L})$.

4.4. Difratometria de raios X pelo método do pó (XPD)

O material no estado sólido pode ser classificado em dois tipos: amorfo ou cristalino. Neste trabalho serão discutidos muito brevemente alguns aspectos teóricos relacionados apenas aos sistemas cristalinos, devido ao fato de possuírem um arranjo atômico ou molecular definido e que se repete de forma periódica.

A estrutura cristalina é formada por uma unidade que se repete ao longo do espaço e que é denominada *célula unitária* e a união de diversas dessas estruturas forma a *rede cristalina*. Há 7 tipos diferentes de sistemas cristalinos (triclínico, monoclínico, ortorrômbico, cúbico, tetragonal, trigonal e hexagonal) que são distinguidos com base em seus parâmetros de rede que são: a , b e c , indicando o comprimento dos 3 eixos (x , y , z) e α , β e γ que são os ângulos entre os 3 eixos.

Existem uma série de técnicas que utilizam os raios X, tais como, a absorção de raios X, fluorescência de raios X, estudos de superfícies de materiais, mas a mais difundida e importante é sem dúvida a difração de raios X. Para que haja um padrão de difração das ondas que passam através de fendas, é necessário que a largura das fendas seja da mesma ordem de magnitude que o comprimento de onda (λ) da radiação incidente (experimento de Young) e neste fato residia um grande problema para uma utilidade prática dos raios X.

Em 1912, com base nos experimentos prévios de Wilhelm Conrad Röntgen (Nobel de física em 1901), o alemão Max Von Laue (Nobel de física em 1914) sugeriu que uma rede

cristalina composta por átomos teria dimensões ideais para atuar como uma rede de difração quando um feixe de raios X fosse incidido sobre esta. Sabe-se que as dimensões de uma rede cristalina são da ordem de alguns Angstrom (Å) e que são perfeitamente compatíveis com o λ dessa radiação que também possuem esta ordem magnitude. No entanto, no tocante à aplicação da difração de raios X em termos de elucidação estrutural, talvez nenhum outro nome seja tão destacado quanto os de William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg (ambos laureados com o prêmio Nobel de física em 1915).

Em uma rede cristalina, os átomos estão arranados como mostrado na [Figura 4.8 \[57\]](#). A distância d_{hkl} é da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda dos raios X incidentes e, supondo dois feixes (denotados como 1 e 2) que incidam sobre o plano de átomos, estes podem interferir destrutiva ou construtivamente um com o outro. Para que haja interferência construtiva é necessário que o caminho percorrido pelo feixe inferior (feixe 2) seja um múltiplo inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente, todavia, é possível observar que o feixe inferior percorre $2d\sin\theta$ a mais que o feixe superior (feixe 1). Desta forma, a condição para interferência construtiva pode ser dada pela [Equação 4.2](#) a seguir, que é a chamada *Lei de Bragg*, na qual o valor de n é comumente adotado como sendo igual a 1:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.2)$$

O resultado gráfico da difração de raios X sobre um material é chamado de difratograma e é geralmente expresso como a intensidade dos raios X plotada em função de 2θ . Conhecendo-se o comprimento de onda da radiação incidente (que depende do metal utilizado na geração da radiação: Mo, Fe, Cu, *etc*) e monitorando-se os ângulos θ para os quais ocorre difração, os chamados máximos de Bragg, pode-se então calcular a distância entre dois planos paralelos (d_{hkl}).

Figura 4.8 Condição para a reflexão de Bragg a partir de centros espalhadores em um conjunto de planos paralelos e equidistantes, onde θ é o ângulo de incidência entre o feixe e os planos de espalhamento e d_{hkl} é a distância interplanar [57].

Os difratogramas de raios X pelo método do pó (XPD) dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$, L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} foram registrados no intervalo de 3 a 60° com um passo de $0,05^\circ$. De modo geral, os complexos apresentam picos de difração muito intensos, finos e predominantemente a baixos ângulos e esses fatos apontam para materiais altamente cristalinos e com tamanhos de cristalito relativamente grandes. Além do mais, os complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ são nonacoordenados, pertencem ao sistema monoclinico e são isomórficos quando se considera um mesmo ligante com diferentes íons TR^{3+} . A distância interplanar em sistemas monoclinicos pode ser calculada utilizando a Equação 4.3 [58,59].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac} \right) \quad (4.3)$$

Os difratogramas XPD dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ apresentam perfis diferentes, para cada conjunto ou família de complexos contendo um determinado ligante (Figuras 4.9). O mesmo comportamento é observado para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$, onde TR: Gd^{3+} e Tb^{3+} .

Alguns dos difratogramas apresentam excelente concordância com padrões de difração já reportados na literatura (OXA, MAL, ADP, SUB e SEB). Vale frisar, no entanto, que os complexos $[\text{TR}_2(\text{PIM})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{TR}_2(\text{AZL})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{TR}_2(\text{UND})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{TR}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ não foram reportados na literatura.

A presença dos picos de difração dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ predominantemente a baixos ângulos indicam distâncias interplanares relativamente grandes (Figura 4.9). Além do mais, é observado um deslocamento destes picos para regiões de mais baixos ângulos com o aumento da cadeia carbônica dos ligantes dicarboxilatos alifáticos, o que aponta para um aumento da distância interplanar seguindo esta mesma tendência. Estes resultados sugerem que a presença de moléculas de água, bem como sua estabilidade na estrutura dependem não somente do caráter hidrofóbico da cadeia carbônica, como já corroborado pelos dados de análise térmica, mas também de fatores estéricos, ou seja, do espaço entre as cadeias dos ligantes.

Figura 4.9 Difratograma de raios X pelo método do pó dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$.

Com os dados cristalográficos de monocristal dos complexos com os ligantes ADP, SUB e SEB reportados na literatura e a semelhança quanto à organização polimérica dos complexos contendo um ligante com número de carbonos ≥ 4 , ou seja, a partir daqueles contendo o ligante SUC, é possível inferir que os planos cristalográficos destes complexos são coincidentes, por exemplo, o primeiro máximo de Bragg desses complexos, que ocorre sempre em valores de $2\theta < 10^\circ$, corresponde ao plano (100) ou (200).

Baseado nos dados de DRX de monocristal do complexo $[\text{Sm}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ preparado via método hidrotérmico [60], foi possível confirmar o modo de coordenação deste ligante nos compostos $[\text{TR}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ sintetizados neste trabalho (Figura 4.10a). Cada um dos íons oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) se coordena a dois íons TR^{3+} de forma bidentada, porém não no mesmo carboxilato, mas através de carbonos vicinais (Figura 4.10b). A estrutura cristalina

Figura 4.10 a) XPD dos complexos $[\text{TR}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ e do padrão $[\text{Sm}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ e b) Estrutura cristalina do complexo de Sm vista ao longo do eixo c. A estrutura foi gerada a partir dos dados CIF da referência [60] utilizando o software Mercury [61].

do complexo de Sm foi gerada a partir dos dados CCDC 816524 [60] utilizando o software Mercury [61]. Estes complexos apresentam caráter cristalino (sistema monoclinico, $P2_1/c$) e isomórfico, sendo que são observadas apenas pequenas diferenças na posição dos picos de difração, atribuídas aos valores de raios iônicos muito próximos dos íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} .

Nestes complexos, os íons TR^{3+} são nonacoordenados formando um arranjo prisma trigonal triencapuzado [60] onde cada íon metálico é coordenado por 6 átomos de oxigênio (2 de cada ligante OXA) e 3 das moléculas de H_2O . O complexo $[\text{Sm}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ apresenta a distância média de ligação entre dois íons Sm^{3+} adjacentes de 6,417 Å, a distância média para as ligações Sm-O (OXA) é de 2,465 Å e para as ligações Sm-O (H_2O) o valor é de 2,460 Å [60] como pode ser visto também na Tabela A1.

A Tabela A1 apresenta também os valores referentes ao sistema cristalino, grupo espacial, distância média TR – TR, TR – O(ligante), TR – O(H_2O), índices de Miller (d_{hkl}) do pico mais intenso, bem como sua posição e a distância interplanar para os complexos contendo os ligantes OXA, MAL, ADP, SUB e SEB cujos padrões de difração foram encontrados na literatura. Lembrando que todos os valores de distância são dados em Å.

Devido à contração lantanídica, os raios dos íons Eu^{3+} (1,120 Å), Gd^{3+} (1,107 Å) e Tb^{3+} (1,095 Å) são sucessivamente menores do que dos íons Sm^{3+} (1,132 Å) [62,63] e desta forma, é bastante razoável assumir que para compostos isomórficos, as distâncias de ligação apresentadas acima possuam valores maiores do que para os complexos sintetizados.

Observa-se um deslocamento de picos para menores valores de 2θ na ordem $\text{Sm}^{3+} < \text{Eu}^{3+} < \text{Gd}^{3+} < \text{Tb}^{3+}$, o que indica uma diminuição progressiva dos valores das distâncias interplanares com a diminuição dos raios iônicos. Com base no difratograma padrão de Sm^{3+} e no plano correspondente ao pico mais intenso, no caso, (11 $\bar{1}$) em 13,55°, a distância interplanar calculada de acordo com a Equação 4.3 é de 4,822 Å (Tabela A1).

É importante destacar que todos os complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ pertencem ao sistema cristalino monoclinico, são nonacoordenados, altamente cristalinos e são isomórficos quando se considera um mesmo ligante com diferentes íons TR^{3+} .

O estudo de XPD dos complexos de malonato $[\text{TR}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ (Figura 4.11a), onde TR : Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , sugere uma estrutura cristalina pertencente ao sistema monoclinico com grupo espacial $\text{I}2/a$, corroborando com os dados estruturais de monocristal reportado na referência [12]. Como esperado, é possível observar um deslocamento dos picos para maiores ângulos à medida que o raio iônico do íon TR^{3+} diminui, o que implica em maiores valores de distância interplanar (d_{hkl}), que para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ é de 6,779 Å (Tabela A1), com base no pico mais intenso (002). A estrutura do complexo é formada por um arranjo tridimensional (Figura 4.11b) no qual os íons TR^{3+} são nonacoordenados e cujo modo de coordenação dos ligantes é do tipo misto ponte-quelato, porém de duas formas diferentes.

Figura 4.11 a) XPD dos complexos $[\text{TR}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ e do padrão $[\text{Eu}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ e b) Estrutura cristalina do complexo de Eu vista ao longo do eixo c. A estrutura foi gerada a partir dos dados CIF da referência [12] utilizando o software Mercury [61].

Os dados estruturais do complexo $[\text{TR}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$, tais como grupo espacial, distância de ligação TR–TR, TR–O (L), TR–O (H_2O), distância interplanar, posição do pico mais intenso e o d_{hkl} , estão disponibilizados na [Tabela A1](#). Deve-se considerar que 6 átomos de oxigênio são provenientes dos ligantes MAL e outros 3 oxigênios pertencentes às 3 moléculas de H_2O de coordenação, semelhantemente aos complexos contendo o ligante OXA.

Os dados de XPD ([Figura 4.12a](#)) dos complexos $[\text{TR}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ foram comparados com aqueles do $[\text{Tb}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ (grupo espacial C2/c) preparado via síntese hidrotérmica cujo padrão de CCDC 721892 pode ser encontrado na referência [\[64\]](#), apresentando apenas pequenos deslocamentos nas posições dos picos de difração devido à alterações nos parâmetros de rede. Os dados estruturais dos complexos em questão estão apresentados na [Tabela A1](#).

Figura 4.12 a) XPD dos complexos $[\text{TR}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ e do padrão $[\text{Tb}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ e b) Estrutura cristalina do complexo de Eu vista ao longo do eixo c. A estrutura foi gerada a partir dos dados CIF da referência [\[64\]](#) utilizando o software Mercury [\[61\]](#).

Com base no pico de difração mais intenso (200) em $7,85^\circ$ a distância interplanar é de 11,286 Å. Neste caso, o sistema nonacoordenado contém 7 oxigênios oriundos dos ligantes ADP e 2 oxigênios provenientes das moléculas de H_2O . O ligante ADP se coordena ao íon TR^{3+} através do modo misto ponte-quelato. Ademais os complexos se organizam de modo a formar um polímero de coordenação no qual existem moléculas de H_2O presas via ligações de hidrogênio no interior das cavidades formadas (Figura 4.12b).

As Figuras 4.13a e 4.14a apresentam os difratogramas dos complexos $[\text{TR}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{TR}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ e um padrão de difração reportado na literatura com os CCDC 700675 e 745638, respectivamente. Estes complexos apresentam apenas pequenos deslocamentos nas posições dos picos de difração devido a alterações nos parâmetros de rede quando comparados aos dados de difração de monocristal dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ obtidos por síntese hidrotérmica e reportados nas referências [65] e [66], respectivamente e lembrando que os seus dados estruturais encontram-se na Tabela A1.

Figura 4.13 a) XPD dos complexos $[\text{TR}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ e do padrão $[\text{Eu}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ e b) Estrutura cristalina do complexo de Eu vista ao longo do eixo c. A estrutura foi gerada a partir dos dados CIF da referência [65] utilizando o software Mercury [61].

Os complexos com os ligantes SUB e SEB pertencem ao grupo espacial $P2_1/c$ e sua primeira esfera de coordenação é formada por 7 átomos de oxigênio dos ligantes e 2 átomos de oxigênio das moléculas de H_2O de coordenação. Por fim, as distâncias interplanares com base no pico de difração mais intenso que é (100) em ambos, são de 13,235 e 15,664 Å respectivamente. As Figuras 4.13b e 4.14b foram geradas utilizando o software Mercury [61] e mostram a estrutura do polímero de coordenação desses complexos, semelhantemente a dos complexos com o ligante ADP.

Figura 4.14 a) XPD dos complexos $[TR_2(SEB)_3 \cdot 4(H_2O)]$ e do padrão $[Eu_2(SEB)_3 \cdot 4(H_2O)]$ e b) Estrutura cristalina do complexo de Eu vista ao longo do eixo c. A estrutura foi gerada a partir dos dados CIF da referência [66] utilizando o software Mercury [61].

No caso dos complexos $[\text{TR}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{TR}_2(\text{GLU})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ cujos difratogramas de pó encontram-se nas Figuras 4.15 a-b respectivamente, convém ressaltar que, embora sejam compostos já sintetizados [9,67–69], os picos de difração de monocristal reportados [67,69] não coincidem com o dos complexos sintetizados neste trabalho. Não obstante, os dados de XPD dos compostos obtidos indicam que ambos possuem alta cristalinidade e são isomórficos para um mesmo ligante.

Figura 4.15 a) XPD dos complexos $[\text{TR}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ e do padrão monocristal $[\text{Yb}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ [67] e b) XPD dos complexos $[\text{TR}_2(\text{GLU})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ e do padrão monocristal $[\text{Nd}_2(\text{GLU})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ [69]. Os padrões de difração de monocristal foram obtidos utilizando o software Mercury [61].

A partir deste ponto será apresentado o estudo de XPD dos complexos de fórmula geral $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ preparados neste trabalho contendo os ligantes PIM, AZL, UND e DOD que não foram reportados na literatura e, portanto, são compostos de coordenação inéditos.

Figura 4.16 a) XPD dos complexos inéditos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$, onde L: a) PIM, b) AZL, c) UND e d) DOD.

Os complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$, são isomórficos quando se considera um mesmo ligante, porém com diferentes íons terras raras (Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) além de apresentarem picos de alta intensidade e pouco alargados, sugerindo um caráter altamente cristalino (Figura 4.16 a-d). Os picos de difração destes complexos com os diferentes íons TR^{3+} apresentam valores de 2θ muito próximos, havendo apenas pequenos deslocamentos devido às diferenças nos raios iônicos dos íons TR^{3+} causando alterações nos parâmetros de rede.

4.5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Um microscópio eletrônico utiliza um feixe acelerado de elétrons, baseando-se na dualidade onda-partícula proposta por de Broglie em 1925, o que permite que haja um maior poder de resolução. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) é extremamente útil na elucidação morfológica de materiais e se baseia na interação desse feixe de elétrons de alta energia com o material. Vale destacar dois tipos de sinais que podem ser detectados para a composição da imagem, como elétrons secundários (gerados próximos à superfície da amostra e com energia mais baixa) e elétrons retroespalhados que podem fornecer informações topográficas e possui menor poder de resolução do que os elétrons secundários.

Com o intuito de obter informações acerca da morfologia dos complexos sintetizados, foram registradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos sistemas $[\text{Eu}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Eu}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ ilustradas pelas Figuras 4.17 a, b e c, respectivamente.

As imagens de MEV dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ indicam uma morfologia de bastão, enquanto que os complexos $[\text{Eu}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ apresentaram-se na forma de placas, diferentemente de outros compostos succinatos de terras raras reportados na literatura contendo por exemplo o íon Tm^{3+} , embora cristalize também no sistema monoclínico [50]. Por sua vez, as micrografias das partículas dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ revelaram duas morfologias distintas, sob a forma de placas e cubos.

É interessante observar que os complexos, apesar de possuírem morfologias diferentes, pertencem ao mesmo sistema cristalino: monoclinico. As diferenças observadas em termos de dimensões das partículas e eventualmente em suas morfologias podem ser atribuídas a variações no tamanho das cadeias carbônicas dos ligantes bem como no número de moléculas de H₂O presentes nos compostos.

Figure 4.17 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos complexos: a) $\text{Eu}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$, b) $[\text{Eu}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ e c) $[\text{Eu}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$.

Referências

1. Seguatni, A., Fakhfakh, M., Vauley, M.J., Jouini, N. Synthesis, structure, and characterization of hybrid materials: $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]_3$ and $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *J. Solid State Chem*, v. 177, p. 3402–3410, 2004.
2. Perles, J., Iglesias, M., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. Rare-earths as catalytic centres in organo-inorganic polymeric. *J. Mater. Chem*, v. 14, p. 2683–2689, 2004.
3. Bernini, M.C., Snejko, N., Gutierrez-Puebla, E., Brusau, E. V., Narda, G. E., Monge, M.A. Structure-directing and template roles of aromatic molecules in the self-assembly formation process of 3D holmium-succinate MOFs. *Inorg. Chem*, v. 50, p. 5958–5968, 2011.
4. Cui, G.-H., Li, J.-R., Zhang, R.-H., Bu, X.-H. Hydrothermal synthesis, crystal structures and luminescent properties of two new Ln(III)–succinate (Ln=Eu, Tb) complexes exhibiting three dimensional networks. *J. Mol. Struct*, v. 740, p. 187–191, 2005.
5. Duan, L.M., Xu, J.-Q., Xie, F.-T., Liu, Y.-B., Ding, H. A novel three-dimensional open framework constructed from infinite chains of edge-sharing $\text{CeO}_8(\text{H}_2\text{O})$ polyhedron: $[\text{Ce}_2(\text{ad})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. *Inorg. Chem. Commun*, v. 7, p. 216–219, 2004.
6. Kim, Y.J., Suh, M., Jung, D.-Y. Crystal structure and spectroscopic study of novel two-and three-dimensional photoluminescent Eu(III)–adipate compounds. *Inorg. Chem*, v. 43, p. 245–250, 2004.
7. Lill, D.T. de, Brennessel, W.W., Borkowski, L.A., Gunning, N.S., Cahill, C.L. Poly[(μ_3 -n-hexane-1,6-dicarboxylato)dysprosium(III)]. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, v. 61, m1343–m1345, 2005.
8. Borkowski, L.A., Cahill, C.L. Two novel three-dimensional Nd-adipates: Influence of hydrothermal reaction temperature on framework topology. *Inorg. Chem. Commun*, v. 7, p. 725–728, 2004.
9. Antic-Fidancev, E., Serpaggi, F., Férey, G. Optical study of praseodymium dicarboxylate $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Alloys Compd*, v. 340, p. 88–94, 2002.
10. Zhang, L.-P., Wan, Y.-H., Jin, L.-P. Hydrothermal synthesis and crystal structures of three novel lanthanide coordination polymers with glutarate and 1,10-phenanthroline. *J. Mol. Struct*, v. 646, p. 169–178, 2003.
11. Huang, L., Zhang, L.-P., Jin, L.-P. Hydrothermal synthesis and structural characterization of new lanthanide coordination polymers with pimelic acid and 1,10-phenanthroline. *J. Mol. Struct*, v. 692, p. 169–175, 2004.
12. Hernández-Molina, M., Lorenzo-Luis, P., Ruiz-Pérez, C., López, T., Martín, I.R., Anderson, K.M., Orpen, A.G., Bocanegra, E.H., Lloret F., Julve, M. A phase transition in the novel three-dimensional compound $[\text{Eu}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (H_2mal = malonic acid). *J. Chem. Soc., Dalton. Trans*, v.2, p. 3462–3470, 2002.
13. Hernández-Molina, M., Lorenzo-Luis, P.A., López, T., Ruiz-Pérez, C., Lloret F., Julve, M. Generation of lanthanide coordination polymers with dicarboxylate ligands: synthesis, structure, thermal decomposition and magnetic properties of the two-dimensional triaquatris(malonato)dipraseodymium(III) dihydrate $\{[\text{Pr}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$. *CrystEngComm*, v. 31, p. 169–173, 2000.
14. Shah, M.D., Want, B. Enhanced luminescence of rare-earth Tb (III) obtained by mixing of Gd (III) in a fumarate complex and intra-molecular energy transfer. *Mater. Sci.*, v.33, p. 685–691, 2015.

15. Cañadillas-Delgado, L., Fabelo, O., Cano, J., Pasán, J., Delgado, F.S., Lloret, F., Julve, M., Ruiz-Pérez, C. Dinuclear and two- and three-dimensional gadolinium(III) complexes with mono- and dicarboxylate ligands: synthesis, structure and magnetic properties. *CrystEngComm*, v.11, p. 2131-2142, 2009.
16. Daiguebonne, C., Deluzet, A., Camara, M., Boubekeur, K., Audebrand, N., Gérault, Y., Baux, C., Guillou, O. Lanthanide-Based Molecular Materials: Gel Medium Induced Polymorphism. *Cryst. Growth & Des.*, v. 3, n. 6, p. 1015–1020, 2003.
17. Nagase, K., Yokobayashi, H., Muraishi, K., Kikuchi, M. Comparative studies between the thermal decomposition reactions of lanthanide(III) oxalates and malonates. *Thermochim. Acta*, v. 177, p. 273-284, 1991.
18. Muraishi, K., Nagase, K., Kikuchi, M., Sone, K., Tanaka, N. Influences of the lanthanoid contraction on the thermal dehydration reactions of lanthanoid(III) malonate hydrates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 55, p. 1845-1849, 1982.
19. Glasner, A., Steinberg, M. Thermal decomposition of the light rare earth oxalates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 22, p. 39-48, 1961.
20. Dabkowska, M. Thermal behaviour of hydrated lanthanide complexes with heptanedioic acid. *J. Therm. Anal.*, v. 36, p. 1319-1330, 1990.
21. Mackenzie, R.C. Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochimica Acta*, v. 28, p. 1-6, 1979.
22. Arii, T., Otake, S., Study on thermal decomposition of polymers by evolved gas analysis using photoionization mass spectrometry (EGA-PIMS). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p.419-426, 2008.
23. Wu, Q., Pan, N., Deng, K., Pan, D., Thermogravimetry-mass spectrometry on the pyrolysis process of Lyocell fibers with and without catalyst. *Carbohydrate Polymers*, v. 72, p. 222-228, 2008.
24. Sorensen, O.T., Rouquerol, J., *Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 253p.
25. Wendlandt, W.W. *Thermal Analysis*. John Wiley & Sons, 1986, 814p.
26. Haines, P.J., *Thermal Methods of Analysis: principles, applications and problems*. Blackie Academic & Professional, 1995, 272p.
27. Thalladi, V.R., Nusse, M., Boese, R., The Melting Point Alternation in α,ω -Alkanedicarboxylic Acids, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 122, p. 9227-9236, 2000.
28. Zhang, H., Yin, Q., Liu, Z., Gong, J., Bao, Y., Zhang, M., Hao, H., Hou, B., Xie, C., An odd-even effect on solubility of dicarboxylic acids in organic solvents. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 77, p. 91-97, 2014.
29. Zhang, H., Xie, C., Liu, Z., Gong, J., Bao, Y., Zhang, M., Hao, H., Hou, B., Yin, Q. Identification and Molecular Understanding of the Odd–Even Effect of Dicarboxylic Acids Aqueous Solubility. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, p. 18458–18465, 2013.
30. Burrows, H.D., Studying odd-even effects and solubility behavior using α,ω -dicarboxylic acids. *J. Chem. Educ.*, v. 69, p. 69-73, 1992.
31. Rozaini, M.Z.H., Brimblecombe, P., The odd-even behaviour of dicarboxylic acids solubility in the atmospheric aerosols. *Water. Air. Soil Pollut.*, v. 198, p. 65-75, 2009.

32. Batten, S.R., Champness, N.R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Ohrstrom, L., O'Keeffe, M., Suh, M.P., Reedijk, J., Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.*, v. 85, p. 1715–1724, 2013.
33. Armelao, L., Quici, S., Barigelletti, F., Accorsi, G., Bottaro, G., Cavazzini, M., Tondello, E., Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 254, p. 487-505, 2010.
34. Forsberg, J.H., Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 10, p. 195-226, 1973.
35. Huang, C.-H., *Rare Earth Coordination Chemistry – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2010, 575p.
36. Pearson, R.G., Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 85, p. 3533-3539, 1963.
37. Wang, Z.-M., de Burgt, L.J., Choppin, G.R., Spectroscopic study of lanthanide (III) complexes with carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta*, v. 293, p. 167-177, 1999.
38. Rao, C.N.R., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. New York, 1963, 681p.
39. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part B*, John Wiley & Sons, 2008, 484p.
40. Souza, E.R., *Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes*. 2008. 131f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
41. Deacon, G., Phillips, R.J., Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 33, p. 227-250, 1980.
42. Kopel, P., Kameníček, J., Petříček, V., Kurečka, A., Kalinska, B., Mrozinski, J., Syntheses and study on nickel and copper complexes with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. Crystal and molecular structure of $[\text{Cu}_3(\text{mdpta})_3(\text{btc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Polyhedron*, v. 26, p. 535-542, 2007.
43. Stuart, B.H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2004, 203p.
44. Socrates, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, John Wiley & Sons, 2001, 347p.
45. Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, 2005, 502p.
46. Holly, S., Sohar, P., *Absorption spectra in the infrared region 1975: theoretical and technical introduction*, Budapest 1975.
47. Cui, G.H., Li, J.-R., Zhang, R.-H., Bu, X.-H., Hydrothermal synthesis, crystal structures and luminescent properties of two new Ln(III)-succinate (Ln = Eu, Tb) complexes exhibiting three dimensional networks. *Journal of Molecular Structure*, v. 740, p. 187-191, 2005.
48. Panyushkin, V.T., Storozhenko, T.P., Zelenov, V.I., Shabanova, I. V., Standard enthalpies of formation of hydrated and anhydrous succinates of some rare-earth elements. *Russian Journal of General Chemistry*, v. 73, n. 7, p. 1005-1009, 2003.
49. De Oliveira, C.A.F., Silva, F.F. Da, Malvestiti, I., Malta, V.R.S., Dutra, J.D.L., da Costa Jr., N.B.,

- Freire, R.O., Alves Júnior, S., Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide [Ce(III) or Yb(III)] and succinate ions. *Journal of Molecular Structure*, v. 1041, p. 61-67, 2013.
50. De Oliveira, C.A.F., Silva, F.F. Da, Malvestiti, I., Malta, V.R.S., Dutra, J.D.L., da Costa Jr., N.B., Freire, R.O., Alves Júnior, S., Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 197, p. 7-13, 2013.
 51. Doreswamy, B.H., Mahendra, M., Sridhar, M.A., Shashidara Prasad, J., Varughese, P.A., Saban, K.V., Varghese, G., Structural studies on praseodymium malonate hydrate. *Journal of Molecular Structure*, v. 659, p. 81-88, 2003.
 52. Brusau, E.V., Pedregosa, J.C., Narda, G.E., Ayala, E.P., Oliveira, E.A., Vibrational and thermal study of hexaaquatriss (malonato) dieuropium (III) dihydrate. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, v. 92, n. 1/3, p.43-52, 2004.
 53. Robinson, S.D., Uttley, M.F. Complexes of the platinum metals. Part II. Carboxylato (triphenylphosphine) Derivatives of Ruthenium, Osmium, Rhodium, and Iridium *J.C.S. Dalton*, p. 1912-1920, 1972.
 54. Bernini, M.C., Gándara, F., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., Brusau, E.V., Narda, G.E., Monge, M.A. Reversible breaking and forming of Metal-Ligand coordination bonds: Temperature-Triggered Single-Crystal to Single-Crystal transformation in a Metal-Organic framework. *Chem. Eur. J.*, v. 15, p. 4896-4905, 2009.
 55. Lima, L.S., Caires, F.J., Carvalho, C.T., Siqueira, A.B., Ionashiro, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of light trivalent lanthanide succinates. *Thermochimica Acta*, v. 501, p. 50-54, 2010.
 56. Bernini, M.C., Garro, J.C., Brusau, E.V., Narda, G.E., Varetto, E.L. Experimental and theoretical vibrational study of tetraaquatriss(succinate)diholmium(III) hexahydrate, a bidimensional hybrid coordination polymer. *Journal of Molecular Structure*, v. 888, p. 113-123, 2008.
 57. Garland, C.W., Nibler, J.W., Shoemaker, D.P., *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill Higher Education, 2008, 734p.
 58. Waseda, Y., Matsubara, E.S., Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography - Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, 310p.
 59. Cullity, B.D., Stock, S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2010, 649p.
 60. Liu, T.-F., Zhang, W., Sun, W.-H., Cao, R. Conjugated ligands modulated sandwich structures and luminescence properties of lanthanide metal-organic frameworks. *Inorg. Chem.*, v. 50, p. 5242-5248, 2011.
 61. Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J., Wood, P.A. Mercury CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Cryst.*, v. 41, p. 466-470, 2008.
 62. Shannon, R.D., Prewitt, C.T., Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.*, v. B25, p. 925-946, 1969.
 63. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, v. A32, p. 751-767, 1976.
 64. Ding, Y.-B., Shi, X.-H., Cheng, Y., Zhang, J., Yin, Y.-G., Gao, W.-H. Polycatenated (4, 4)

- lanthanide(III) coordination networks based on apidate: Synthesis, structure and properties. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 12, p. 695-697, 2009.
65. de Lill, D.T., Tareila, A.M., Cahill, C.L., Synthesis, structure, and luminescence of a two-dimensional lanthanide(III)-suberate coordination polymer resulting from dimeric secondary building units. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 12, p. 191-194, 2009.
 66. Xie, Y., Bai, F.Y., Xing, Y.H., Wang, Z., Pu, Z.F., Ge, M.F. Lanthanide(III) coordination polymers with longer-spanning flexible ligand: Synthesis, crystal structure and luminescence property. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, v. 20, p. 258-263, 2010.
 67. De Oliveira, C.A.F., da Silva, F.F., Jimenez, G.C., da S. Neto, J.F., de Souza, D.M.B., de Souza, I.A., Alves Júnior, S. MOF@activated carbon: a new material for adsorption of aldicarb in biological systems. *Chem. Commun.*, v. 49, p. 6486-6488, 2013.
 68. Amaral, E.C.C., de Carvalho, R.A.G. *Glutarates and perfluoroglutarates of rare earth and yttrium – I* - preparation, composition and solubilities*, v. 31, 2695-2704, 1969.
 69. Serpaggi, F., Férey, G. Hybrid open frameworks (MIL-n). Part 4 Synthesis and crystal structure of MIL-8, a series of lanthanide glutarates with an open framework, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Mater. Chem.*, v. 8, p. 2737-2741, 1998.

Capítulo 5

Espectroscopia eletrônica dos complexos dicarboxilatos alifáticos de terras raras

Estudo espectroscópico dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$

5.1. Espectroscopia de absorção dos sais Na_2L e reflectância difusa dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$

5.2. Fotoluminescência dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$

5.3. Fotoluminescência dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$

5.4. Fotoluminescência dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$

5.5. Propriedades espectroscópicas dos complexos

Referências

5. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DOS COMPLEXOS $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$

Neste capítulo será reportado o estudo de espectroscopia eletrônica baseado nos espectros de reflectância difusa, excitação e emissão dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD e TR: La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} no estado sólido, na região do UV-Vis. Também foram registrados os espectros de absorção dos sais sódicos dos ligantes em solução aquosa. Por fim, serão propostos os processos de transferência de energia intramolecular ligante- TR^{3+} considerando as transições intraconfiguracionais 4f, LMCT (Eu^{3+}), interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ (Tb^{3+}) e intraligantes ($\text{S}_{1,2}$ e T_1).

De maneira geral, os complexos contendo o íon Eu^{3+} apresentaram emissão na região do vermelho, aqueles contendo o íon Tb^{3+} emissão na região do verde e os complexos de íon Gd^{3+} apresentaram fosforescência na região do UV-Vis. Como esperado, os espectros de reflectância difusa dos complexos contendo os íons La^{3+} e Gd^{3+} , bem como os espectros de absorção dos sais Na_2L , só apresentaram bandas de absorção referentes as transições eletrônicas intraligantes.

5.1. Espectroscopia de absorção dos sais Na_2L e reflectância difusa dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$

5.1.1. Espectroscopia de absorção

Os espectros de absorção dos sais sódicos dos ligantes, Na_2L (Figura 5.1) foram registrados em solução aquosa ($\sim 50 \text{ mmol.L}^{-1}$) no intervalo de 200 a 400 nm e mostraram bandas largas na faixa espectral de 200 a 240 nm ($\lambda_{\text{máx.}} \sim 47400 \text{ cm}^{-1}$) para o nível excitado S_2 e de 240 a 310 nm para o nível S_1 ($\lambda_{\text{máx.}} \sim 37740 \text{ cm}^{-1}$) ambos centrados nos ligantes dicarboxilatos alifáticos. Os valores dos níveis S_1 em cm^{-1} foram 38314 (OXA), 37736 (MAL), 37742 (SUC), 37081 (GLU), 37736 (ADP), 37742 (PIM), 37762 (SUB), 38185 (AZL), 37080 (SEB), 37080 (UND) e 37080 (DOD).

Embora a faixa espectral das bandas de absorção dos níveis singletos varie ligeiramente com a mudança dos ligantes, todos estes apresentam um perfil espectral bastante semelhante, com exceção do Na_2OXA que apresenta a banda atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_1$ na forma de um ombro.

Esta observação corrobora com o fato de que, dentre a série de ligantes utilizados neste trabalho, o ligante OXA é o único a apresentar um modo de coordenação diferente dos demais como indicado pelos dados de espectroscopia de absorção no infravermelho (item 4.3). Além do mais, o ligante OXA é o mais distinto dentre os ligantes, devido ao fato de não possuir o grupo CH_2 e pela maior proximidade entre os grupos COO^- .

Figura 5.1 Espectros de absorção dos sais Na_2L , onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD registrados em solução aquosa ($\sim 50 \text{ mmol.L}^{-1}$) a 300 K no intervalo de 200-400 nm.

A alta energia dos estados S_1 e S_2 é coerente com a ausência de ligações π conjugadas dos ligantes utilizados [1,2] e desta forma, as transições eletrônicas centradas nos ligantes tendem a ocorrer em altas energias, como ilustrado na Figura 5.1.

5.1.2. Espectroscopia de reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ (TR: La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) foram registrados na região do UV-Vis, a temperatura ambiente no intervalo de 220-600 nm (Figura 5.2a-b e A5,6). O objetivo principal da utilização desta técnica é obter informações acerca das bandas provenientes do estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT) envolvendo o íon Eu^{3+} e dos níveis de energia das transições interconfiguracionais $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do íon Tb^{3+} .

Figura 5.2 Espectros de reflectância difusa do complexo $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220-600 nm, onde TR: La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e L: a) MAL e b) UND.

Os perfis dos espectros de reflectância difusa dos complexos contendo os diferentes ligantes e os íons La^{3+} (Figuras 5.2a-b) e Gd^{3+} (Figura A7) são semelhantes. Observa-se que a única diferença é que os espectros dos complexos de Gd^{3+} apresentam picos de baixas intensidades em altas energias provenientes das transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{11/2}$ e $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ [3] em torno de 274 e 311 nm, respectivamente.

De uma maneira simplificada, a utilização dos íons La^{3+} e Gd^{3+} é devida ao fato do íon La^{3+} não apresentar transições eletrônicas e o Gd^{3+} só apresentar transições 4f-4f em torno de 311 nm [3]. Além do mais, o íon Gd^{3+} (1,107 Å) apresenta o valor de raio iônico muito próximo ao dos íons Eu^{3+} (1,120 Å) e Tb^{3+} (1,095 Å) [4,5]. Esse fato evidencia que os íons La^{3+} e Gd^{3+} podem atuar como “um branco” na região do UV-Vis e do visível, respectivamente.

Em materiais tais como $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ou $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba e TR^{3+} : Eu, Gd e Tb), a posição da banda LMCT pode ser determinada com base nos espectros de excitação [6,7]. Todavia, o estudo para determinar a posição da banda LMCT em complexos através dos espectros de excitação é mais trabalhoso e essa dificuldade, geralmente é devida ao fato de que em complexos, existe uma forte contribuição dos estados singletos oriundos dos ligantes.

Desta forma, como os complexos sintetizados não são solúveis em nenhum solvente, a técnica de reflectância difusa na região do UV-Vis se mostra bastante útil, pois permite inferir a existência da banda LMCT nos complexos de Eu^{3+} através da comparação dos espectros de reflectância destes com os respectivos complexos contendo os íons La^{3+} (Figura 5.3, linha tracejada) ou Gd^{3+} (Figura A8, linha tracejada) [8].

Os espectros de reflectância dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD, foram registrados no intervalo de 220 a 600 nm a 300 K (Figura 5.3). Nota-se que os espectros de reflectância de todos os complexos de európio apresentam uma banda larga em torno de 240 nm ($\sim 41660 \text{ cm}^{-1}$) atribuídas a bandas LMCT relativas à transferência de carga em alta energia do tipo $\text{L} \rightarrow \text{TR}^{3+}$

(Figura 5.3). Também são observadas bandas estreitas relativas à transições intraconfiguracionais 4f-4f dos íons Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_{2,5,6}$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$).

Figura 5.3 Espectros de reflectância difusa do complexo $[\text{La}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ e dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220–600 nm, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.

Considerando que os complexos $[\text{La}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$ apresentaram um perfil espectral bastante semelhante (Figura A9a), bem como os complexos análogos contendo o íon Gd^{3+} (Figura A9b), apenas um dos complexos de La^{3+} e Gd^{3+} , no caso aqueles contendo o ligante SUB, foram utilizados na comparação com os complexos de Eu^{3+} .

A [Figura 5.3](#) mostra que na região entre 220 e 300 nm é observada a banda LMCT nos complexos de Eu^{3+} . Por outro lado, quando se comparam os espectros de Eu^{3+} com os de La^{3+} , a banda LMCT não é observada nos complexos com o íon La^{3+} (semelhantemente ao íon Gd^{3+}), como de fato, já seria esperado [\[8\]](#).

Outro fator que contribui para o aumento da energia da banda LMCT é o fato dos ligantes utilizados neste trabalho serem todos saturados, não permitindo, portanto, ressonância e deslocalização dos elétrons π do grupo COO^- , o que reduziria a energia das transições intraligantes. Este argumento pode ser sustentado pelo fato das energias dos níveis singleto (S_n) e tripleto (T_n) dos ligantes também se encontrarem em altas energias, diferente de outros sistemas carboxilatos encontrados na literatura [\[9,10\]](#), porém contendo grupos aromáticos como os benzenotricarboxilatos. Desta forma, é possível inferir que a banda LMCT encontra-se acima, porém muito próxima ao estado S_1 dos ligantes.

Uma característica interessante acerca do perfil espectral de reflectância dos complexos de Eu^{3+} contendo diferentes ligantes é o fato de que todos são muito semelhantes. Por outro lado, é observado que a energia da banda LMCT varia em função do ambiente químico no entorno do íon Eu^{3+} .

No caso dos espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD, estes foram registrados também no intervalo de 220 – 600 nm a 300 K e comparados com o complexo $[\text{La}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ ([Figura 5.4](#)) e $[\text{Gd}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ ([Figura A8b](#)).

A [Figura 5.4](#) apresenta bandas largas de alta intensidade oriundas da transição *interconfiguracional* $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do íon Tb^{3+} na região entre 220 e 330 nm [\[11\]](#) que estão sobrepostas a bandas estreitas oriundas das transições $4f^8 - 4f^8$ do íon Tb^{3+} ($^7F_6 \rightarrow ^5I_{7,8}$, $^7F_6 \rightarrow ^5H_{6,7}$, $^7F_6 \rightarrow ^5L_{6,9,10}$, $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$, $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$) [\[12\]](#).

Figura 5.4 Espectros de reflectância difusa do complexo $[\text{La}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ e dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300K registrados no intervalo de 220-600 nm, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.

A transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ presente nos complexos com o íon Tb^{3+} pode ser detectada devido à diferença no perfil espectral do complexo $[\text{La}_2\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (tomado aqui como exemplo do comportamento análogo de todos os complexos contendo o íon La^{3+}), pois a diferença de energia entre os espectros dos complexos de La^{3+} e Tb^{3+} nestes complexos, sugere a presença de uma banda referente à transições interconfiguracionais.

É interessante notar que os perfis espectrais de reflectância dos compostos de Tb^{3+} relativos à transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ não são semelhantes. Essa diferença quanto ao comportamento espectroscópico pode ser entendida lembrando-se que esta transição além dos

orbitais 4f, envolve também os orbitais 5d e estes são mais externos do que os 4f, de modo que a interação com o campo ligante é mais acentuada e isso torna a energia da banda *f-d* mais sensível a variações no ambiente químico em torno do íon Tb^{3+} .

5.2. Fotoluminescência dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$

Com base nos espectros de excitação dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ e na estrutura dos níveis de energia do íon Gd^{3+} dopado na matriz LaF_3 [12], observa-se um grande *gap* de energia entre o nível fundamental, $^8\text{S}_{7/2}$ e o primeiro nível excitado, $^6\text{P}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} ($\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$). Este fato inviabiliza a transferência de energia intramolecular da maioria dos ligantes orgânicos para esse íon. Dessa forma, a síntese de complexos contendo o íon gadolínio trivalente é muito útil para fornecer informações acerca da posição dos níveis tripleto (T_1) dos ligantes [13].

Além do mais, a utilização do íon Gd^{3+} ($4f^7$) possui vantagens com relação aos íons terras raras Y^{3+} ($4f^0$), La^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$) que também poderiam ser utilizados como um “branco” devido ao fato de não possuírem elétrons opticamente ativos. Considerando que o raio iônico do íon Gd^{3+} é bastante semelhante aos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , o gadolínio se torna um excelente mimetizador do ambiente químico destes íons em compostos [9,14]. Também, o íon Gd^{3+} possui 7 elétrons desemparelhados com elevado paramagnetismo, o que favorece o cruzamento intersistema de um estado singleto excitado para um estado tripleto ($\text{S}_n \rightarrow \text{T}_1$), por conta da maior mistura de estados de diferentes multiplicidades (efeito paramagnético). Neste caso, deve-se considerar também a influência do efeito do átomo pesado dos íons TR^{3+} [15-19].

É de fundamental importância no *design* de compostos de coordenação luminescentes que se conheça a posição dos níveis tripleto (T_1) dos ligantes. Portanto, normalmente se utilizam os espectros de emissão dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ a baixas temperaturas para obter a posição do estado tripleto baseado na fosforescência dos ligantes. Como já mencionado, a

maioria dos ligantes orgânicos possui o seu primeiro estado excitado T_1 muito abaixo do primeiro nível excitado do íon gadolínio trivalente (${}^6P_{7/2}$), que se encontra em torno de 32000 cm^{-1} acima de seu nível fundamental (${}^8S_{7/2}$).

Com o objetivo de eliminar possíveis contribuições vibrônicas e da transição $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescência), que pode mascarar o início da banda de fosforescência atribuída a transição $S_1 \rightarrow T_1$, os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} (fosforescência dos ligantes) foram registrados resolvidos no tempo.

Os espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos de Gd^{3+} foram obtidos com excitação em 295 nm no intervalo de 330 a 580 nm a temperatura ambiente (Figuras A10) e a 77K (Figuras 5.5 a-f e 5.6 a-e). Estes espectros apresentam bandas de emissão largas oriundas dos ligantes que, de forma geral, mostram perfis espectrais semelhantes.

A Tabela 5.1 apresenta os intervalos espectrais das bandas de fosforescência resolvida no tempo dos ligantes nos complexos de Gd^{3+} bem como os valores dos níveis tripletos obtidos a 77 K. Os ligantes dicarboxilatos alifáticos utilizados neste trabalho apresentaram um valor do nível tripleto entre $17240 - 30300\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 5.1), de modo que o valor médio do baricentro está em torno de 22950 cm^{-1} .

O valor médio para a energia do baricentro do estado T_1 dos ligantes encontra-se em energia acima dos níveis tripletos de ligantes carboxilatos aromáticos [9,20], porém em boa concordância com trabalhos com ligantes carboxilatos alifáticos e saturados [21]. Os valores dos estados tripletos encontrados (Tabela 5.1) podem ser explicados pela ausência de ligações π na cadeia alifática [2,22].

Figura 5.5 Espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ sob 77K. L: a) OXA, b) MAL, c) SUC, d) GLU, e) ADP, f) PIM.

Figura 5.6 Espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos [Gd₂(L)₃·x(H₂O)]y(H₂O) sob 77K. L: a) SUB, b) AZL, c) SEB, d) UND, e) DOD.

Tabela 5.1 Energia dos níveis tripletos dos ligantes (cm^{-1}) obtidas dos espectros de fosforescência dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ registrados resolvidos no tempo a 77K, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.

Ligante	Intervalo	$T_1 (\text{cm}^{-1})$
	$T_1 (\text{nm})$	(Baricentro)
Oxalato (OXA)	334 - 579	23138
Malonato (MAL)	331 - 580	22322
Succinato (SUC)	332 - 579	22869
Glutarato (GLU)	352 - 579	22351
Adipato (ADP)	336 - 579	23406
Pimelato (PIM)	333 - 579	23481
Suberato (SUB)	333 - 578	22350
Azelato (AZL)	331 - 580	22430
Sebacato (SEB)	332 - 578	23714
Undecanodioato (UND)	332 - 572	23203
Dodecanodioato (DOD)	330 - 579	23140

A [Figura 5.7](#) apresenta as curvas de decaimento no processo de fosforescência nos complexos contendo o íon Gd^{3+} . As curvas foram obtidas a 77 K, monitorando-se a excitação em $\lambda_{\text{exc.}} \sim 295 \text{ nm}$. Por fim, a [Tabela 5.2](#) permite observar que, de modo geral, os valores dos tempos de vida dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ são maiores do que os respectivos complexos de Eu^{3+} .

Figura 5.7 Curvas de decaimento dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ registradas a temperatura ambiente com excitação ~ 295 nm.

Tabela 5.2 Tempos de vida (ms) dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ registrados a temperatura ambiente, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.

Complexo	Tempo de Vida (ms)
$[\text{Gd}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$	0,628
$[\text{Gd}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	1,459
$[\text{Gd}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	1,493
$[\text{Gd}_2(\text{GLU})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]2(\text{H}_2\text{O})$	1,963
$[\text{Gd}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	0,764
$[\text{Gd}_2(\text{PIM})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	1,607
$[\text{Gd}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	1,00
$[\text{Gd}_2(\text{AZL})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,924
$[\text{Gd}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,436
$[\text{Gd}_2(\text{UND})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,965
$[\text{Gd}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,233

5.3. Fotoluminescência dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$

O estado de oxidação mais comum do íon térbio é o trivalente, sendo que este íon possui configuração $[\text{Xe}]4f^8$ e pela regra de Hund apresenta nível fundamental $^7\text{F}_6$ com degenerescência de 13 componentes, enquanto que seu nível excitado de menor energia é o $^5\text{D}_4$ que possui degenerescência igual a 9 de acordo com a regra de $2J+1$. Os espectros de emissão dos compostos de Tb^{3+} apresentam normalmente picos referentes às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6 - 0$) sendo a mais intensa para a maioria dos compostos a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 545 nm, responsável pela característica emissão verde de compostos contendo este íon.

Dois pontos merecem ser ressaltados acerca das transições eletrônicas 4f-4f do íon Tb^{3+} :

i) diferentemente do que será visto para o íon Eu^{3+} , a interpretação dos dados espectrais do íon Tb^{3+} é mais difícil em razão da alta degenerescência de seu principal nível emissor ($^5\text{D}_4$) [23]. Os nove subníveis estão separados por uma diferença de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, que é pequena o bastante para haver população térmica e levando a incertezas na atribuição dos subníveis de partida. Este problema pode ser resolvido registrando os espectros de emissão a temperatura de 4K e ii) o íon Tb^{3+} não apresenta uma transição de referência, que seja praticamente insensível ao ambiente químico, como a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ [24] do íon Eu^{3+} , limitando as informações que podem ser obtidas a partir dos espectros de emissão do íon Tb^{3+} .

Quanto ao fenômeno de emissão por parte do íon Tb^{3+} , alguns pontos merecem destaque:

- com exceção da transição $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (UV-próximo), todas as transições envolvendo os subníveis $^5\text{D}_{3,4} \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ estão localizadas na região visível do espectro eletromagnético devido ao *gap* de energia existente entre o nível $^7\text{F}_0$ e os níveis $^5\text{D}_4$ e $^5\text{D}_3$ (~ 14000 e 20000 cm^{-1} , respectivamente) [25]. Os processos de sensibilização dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são semelhantes, Todavia, vale destacar que, o nível tripleto do ligante deve estar ligeiramente acima do nível emissor do íon metálico, $^5\text{D}_4$ ($\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$) no caso do Tb^{3+} [23].

- O processo de cruzamento intersistema (CIS) é mais eficiente para um *gap* de energia em torno de 5000 cm^{-1} entre o nível singlete (S_1) e o nível tripleto (T_1) [15,26] e, no caso específico do íon Tb^{3+} , a transferência de energia intramolecular mais eficiente $L \rightarrow \text{TR}^{3+}$ ocorre quando o nível tripleto do ligante encontra-se em torno de 2000 cm^{-1} acima do nível $^5\text{D}_4$ do íon metálico [20], pois para valores abaixo deste, aumentam as chances de ocorrer retrotransferência, $^5\text{D}_4 \rightarrow T_1$ (processo não radiativo) e consequente supressão da luminescência do íon Tb^{3+} .
- A degenerescência elevada apresentada tanto pelo nível excitado de menor energia $^5\text{D}_4$ como pelo nível fundamental $^7\text{F}_{6-0}$ acarreta em bandas de emissão mais alargadas do que as observadas nos complexos análogos de Eu^{3+} , semelhantemente ao que se observa nos espectros de excitação.

Os espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD foram registrados a temperatura ambiente (Figuras A12, A13 a-d e A14 a-c) e do nitrogênio líquido (77 K) (Figuras 5.8 e 5.9 a-d e 5.10 a-c), no intervalo de 225–500 nm, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ($\sim 543\text{ nm}$) de maior intensidade. A maioria dos espectros de excitação apresentou bandas de absorção largas com máximos entre 280–300 nm atribuídas à transição $S_0 \rightarrow S_2$ oriundas dos ligantes dicarboxilatos alifáticos.

Essas bandas encontram-se sobrepostas à algumas bandas finas e características das transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} tais como: $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{K}_9$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{F}_1$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{I}_{4-8}$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_{5-7}$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_1$. Na região de 300 a 500 nm, são observados também, bandas finas de absorção provenientes das transições eletrônicas $4f^8 - 4f^8$: $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{8,9}$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_{3-6}$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ e $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ [3]. Como esperado, as bandas de absorção dos complexos de Tb^{3+} mostraram-se mais alargadas do que as de Eu^{3+} (item 5.4) devido à maior degenerescência do estado fundamental $^7\text{F}_6$ do íon Tb^{3+} comparado ao nível fundamental $^7\text{F}_0$ (não degenerado) do íon Eu^{3+} [23].

Figura 5.8 Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU

Figura 5.9 Espectros de excitação dos complexos $[Tb_2(L)_3 \cdot x(H_2O)]y(H_2O)$ no estado sólido registrados a 77K, com emissão monitorada na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) ADP, b) PIM, c) SUB e d) AZL

Figura 5.10 Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) SEB, b) UND e c) DOD.

Os complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ apresentaram qualitativamente maior intensidade luminescente (irradiado com lâmpada de mão) do que seus complexos análogos de Eu^{3+} . Esse fato é decorrente da maior proximidade entre o nível T_1 dos ligantes e do primeiro nível excitado do íon Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$) do que do primeiro nível excitado do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$), o que facilita a transferência de energia $\text{L} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$.

Os espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ foram registrados no intervalo de 450 a 700 nm a temperatura de 300 (Figuras A15,16 a-d e A17a-c) e de 77 K (Figuras 5.11 e 5.12 a-d e 5.12 a-c), com excitação em 369 nm para os ligantes contendo de 2-5 carbonos e 378 nm para os demais ligantes. As Figuras 5.11 e 5.12 a-d e 5.12 a-c e as Figuras A15,16 a-d e A17a-c não apresentam bandas largas de emissão provenientes da fosforescência dos ligantes relativa as transições $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$, sugerindo uma eficiente transferência de energia entre os ligantes dicarboxilatos alifáticos e o íon Tb^{3+} . Este dado fotoluminescente indica que estes compostos de coordenação podem atuar como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs).

Os espectros obtidos a temperatura ambiente (Figuras A15,16 a-d e A17a-c) e do nitrogênio líquido (Figuras 5.11 e 5.12 a-d e 5.12 a-c) são semelhantes, diferindo apenas na resolução das bandas de emissão que é maior a baixa temperatura devido à menor contribuição vibrônica. Portanto, os espectros de emissão registrados a baixa temperatura mostram as bandas relativas as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ mais estreitas facilitando as suas atribuições comparado com os espectros obtidos a 300 K.

Por fim, as energias (em cm^{-1}) relativas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ observadas à baixas temperaturas são apresentadas nas Tabelas A2,3 para os complexos contendo os ligantes OXA, MAL, SUC, GLU e ADP, PIM (Tabelas A2) e SUB, AZL, SEB, UND e DOD (Tabelas A3).

Figura 5.11 Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ em torno de 369 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU. As figuras inseridas apresentam as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{2-0}$.

Figura 5.12 Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $7\text{F}_6 \rightarrow 5\text{L}_{10}$ em torno de 378 nm, onde L: a) ADP, b) PIM, c) SUB e d) AZL. As figuras inseridas apresentam as transições $5\text{D}_4 \rightarrow 7\text{F}_{2-0}$.

Figura 5.13 Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ em torno de 378 nm, onde L: a) SEB, b) UND e c) DOD. As figuras inseridas apresentam as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{2-0}$.

As curvas de decaimento do nível emissor dos complexos de Tb^{3+} (Figura 5.14) foram registradas a temperatura ambiente, monitorando-se a excitação no íon Tb^{3+} em $\lambda_{\text{exc.}} \sim 369 \text{ nm}$ para os ligantes contendo de 2-5 átomos de carbono ou $\lambda_{\text{exc.}} \sim 378 \text{ nm}$ para os demais ligantes. Por sua vez, a Tabela 5.3 apresenta os valores experimentais dos tempos de vida para cada complexo de Tb^{3+} .

Figura 5.14 Curvas de decaimento dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ registradas a temperatura ambiente com excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ em $\lambda_{\text{exc.}} \sim 369 \text{ nm}$ para os ligantes de 2-5 átomos de carbono e $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ em $\lambda_{\text{exc.}} \sim 378 \text{ nm}$ para os demais ligantes.

A Figura 5.14 e os dados da Tabela 5.3 permitem observar que os complexos $[\text{Tb}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Tb}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ possuem os menores tempos de vida. Este fato se deve ao maior número de moléculas de H_2O presentes na estrutura destes complexos (3 moléculas de H_2O coordenadas a cada íon TR^{3+}), por outro lado, o maior tempo de vida foi registrado para o complexo $[\text{Tb}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, o que se justifica pelo fato deste complexo apresentar o menor número de moléculas de H_2O coordenadas ao íon metálico. Estes

dados experimentais demonstram que as moléculas de H₂O presentes na estrutura contribuem eficientemente para a supressão da luminescência do íon Tb³⁺ nestes sistemas.

Tabela 5.3 Tempos de vida (ms) do estado emissor dos complexos [Tb₂(L)₃·x(H₂O)]y(H₂O)] registrados a temperatura ambiente, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.

Complexo	Tempo de Vida (ms)
[Tb ₂ (OXA) ₃ ·6(H ₂ O)]4(H ₂ O)	0,845
[Tb ₂ (MAL) ₃ ·6(H ₂ O)]	0,969
[Tb ₂ (SUC) ₃ ·2(H ₂ O)]H ₂ O	1,471
[Tb ₂ (GLU) ₃ ·4(H ₂ O)]2(H ₂ O)	0,953
[Tb ₂ (ADP) ₃ ·4(H ₂ O)]H ₂ O	1,030
[Tb ₂ (PIM) ₃ ·4(H ₂ O)]	1,060
[Tb ₂ (SUB) ₃ ·4(H ₂ O)]	1,056
[Tb ₂ (AZL) ₃ ·4(H ₂ O)]	1,080
[Tb ₂ (SEB) ₃ ·4(H ₂ O)]	1,089
[Tb ₂ (UND) ₃ ·4(H ₂ O)]	1,053
[Tb ₂ (DOD) ₃ ·4(H ₂ O)]	1,126

5.4. Fotoluminescência dos complexos [Eu₂(L)₃·x(H₂O)]y(H₂O)

O estudo fotoluminescente de compostos contendo íons Eu³⁺ é particularmente interessante e vem crescendo continuamente nos últimos anos devido a sua estrutura dos níveis de energia, apresentando um caráter singular de seus espectros de absorção e emissão [1]. A partir dos dados espectrais é possível obter informações acerca de processos de desdobramento do campo ligante, transferência de energia, tempos de vida do nível emissor (⁵D₀), rendimento quântico intrínseco, grupo pontual, parâmetros de intensidade etc [1]. Os espectros de emissão

deste íon apresentam, normalmente, bandas finas oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), sendo que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{3,5,6}$ são geralmente as menos intensas. Vale destacar a importância do íon Eu^{3+} como sonda espectroscópica em complexos devido a fatores como [27]:

- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ocorre entre estados não degenerados e, desta forma, no caso de haver apenas um único sítio de simetria e na ausência de impurezas, a tendência é que seja observado apenas um único pico para esta transição no caso das simetrias C_s , C_n ou C_{nv} ;
- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por dipolo magnético (DM) e sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} . Esta característica permite que esta transição seja utilizada como padrão interno no cálculo do coeficiente de emissão espontânea de Einstein e, portanto, dos parâmetros de intensidade experimental.
- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, principal responsável pela característica emissão de cor vermelha de compostos contendo íons Eu^{3+} , se dá via mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) e é estritamente proibida em sistemas contendo centro de inversão.
- O *gap* de energia entre o estado excitado, 5D_0 e os estados fundamentais 7F_J ($J = 0-6$) são relativamente grandes ($\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$);

Neste trabalho, os espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD foram registrados a 77 e 300 K (Figuras 5.15 – 5.17 a-c e 5.18 a,b, linhas pretas e vermelhas, respectivamente) no intervalo de 225 a 590 nm com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em torno de 615 nm. A maioria dos complexos sintetizados apresenta uma banda de absorção larga e de baixa intensidade a 77 K na região de 250 – 350 nm atribuída aos ligantes sobre a qual estão sobrepostas transições 4f-4f características do íon Eu^{3+} , com exceção dos complexos contendo os ligantes MAL, SUB e DOD (Figuras 5.15b, 5.17a e 5.18b).

Além dos mais, os espectros de excitação dos complexos de Eu^{3+} apresentaram, em ambas as temperaturas, bandas finas características das transições intraconfiguracionais $4f^6$ do íon Eu^{3+} : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{I}_{5-8}$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_{2,4}$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_{2,5,6}$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (mais intensa) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ [1,3].

O processo de transferência de energia L - Eu^{3+} mostra-se menos eficiente do que o processo L- Tb^{3+} como já reportado para outros carboxilatos alifáticos e saturados [21]. Este comportamento mostra excelente concordância baseado nos dados de fosforescência dos complexos análogos de Gd^{3+} que indicaram que, de maneira geral, o baricentro da energia do nível T_1 dos ligantes está em torno de 22950 cm^{-1} (Tabela 5.1), ou seja, aproximadamente 5700 cm^{-1} acima do nível ${}^5\text{D}_1$ do íon Eu^{3+} , porém apenas $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível ${}^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} .

Entretanto, é válido salientar que nos espectros de excitação registrados a temperatura ambiente podem ser observadas bandas finas oriundas das transições ${}^7\text{F}_{1,2} \rightarrow {}^5\text{D}_{1,2}$ que, de modo geral, não são observadas nos respectivos espectros a baixa temperatura.

Este comportamento, pode ser atribuído à pequena diferença de energia entre os níveis ${}^7\text{F}_1$ e ${}^7\text{F}_2$ cuja diferença energética para o nível fundamental ${}^7\text{F}_0$ é em torno de 380 e 1040 cm^{-1} , respectivamente [1] podendo ocorrer população térmica desses níveis. Portanto, os complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ podem atuar como sensores de temperatura. Por fim, as intensidades relativamente altas das transições a partir de 325 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$) indicam que nestes sistemas, a presença da banda LMCT encontra-se em uma região de energia mais alta confirmando os dados obtidos por meio da técnica de reflectância difusa na região do UV-Vis.

Figura 5.15 Espectros de excitação dos complexos [Eu₂(L)₃·x(H₂O)]_y(H₂O) no estado sólido registrados a TA (linha vermelha) e 77K (linha preta), com emissão monitorada na transição hipersensível ⁵D₀ → ⁷F₂ em torno de 615 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC.

Figura 5.18 Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a TA (linha vermelha) e 77K (linha preta), com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em torno de 615 nm, onde L: a) UND, b) DOD.

Os espectros de emissão dos complexos contendo o íon Eu^{3+} também foram registrados a 77K (Figuras 5.19 – 5.21 a-c e 5.22 a,b) e a temperatura ambiente (Figuras A18,19 a-d e A20 a-c) no intervalo de 525 a 750 nm com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} , em torno de 395 nm. Os espectros não apresentaram bandas largas relativas ao ligante, mas revelaram picos finos bastante característicos em sistemas contendo o íon Eu^{3+} que são oriundos das transições intraconfiguracionais entre os níveis $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (transição hipersensível) é a mais intensa em todos os complexos seja a temperatura ambiente ou a 77K. Ademais, nos espectros são observados picos de emissão oriundos das transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$, todavia, com uma intensidade muito baixa, registrados a 77 K (Figuras 5.19 – 5.21 a-c e 5.22 a,b, inseridas) e 300 K (Figuras A18,19 a-d e A20 a-c, inseridas).

A baixa intensidade de emissão das transições oriundas do nível $^5\text{D}_1$ deve-se à energia muito próxima entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ de modo que a transferência de energia $^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ é mais favorável em relação às transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$. Ademais, como se pode observar nos espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_{3 \cdot x}(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$, as bandas de emissão apresentam-se desdobradas como consequência da simetria local no entorno do íon Eu^{3+} .

As energias (em cm^{-1}) relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$, bem como às transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ observadas à baixas temperaturas para os complexos contendo os ligantes OXA, MAL, SUC, GLU e ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD encontram-se nas Tabelas A4-6.

Figura 5.19 Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC. A figura inserida apresenta as transições ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$.

Figura 5.20 Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) GLU, b) ADP, c) PIM. A figura inserida apresenta as transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$.

Figura 5.21 Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) SUB, b) AZL, c) SEB. A figura inserida apresenta as transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$.

Figura 5.22 Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) UND, b) DOD. A figura inserida apresenta as transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$.

De acordo com os dados espectrais da fotoluminescência, é possível propor um mecanismo de luminescência para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ como a seguir e que também pode ser ilustrado pela [Figura 5.23](#): i) o ligante absorve radiação na região do ultravioleta e é excitado de seu estado singlete fundamental S_0 para um estado singlete excitado S_2 ; ii) a partir do estado S_2 e por meio da conversão interna (CI), ocorre um decaimento não radiativo para o estado S_1 , de menor energia; iii) por meio de um cruzamento intersistema (CIS), o estado S_1 transfere energia não radiativamente para um estado tripleto excitado de menor energia (T_1); iv) ocorre uma nova transferência de energia (TE) do nível T_1 do ligante para o nível de energia excitado $^5\text{D}_1$ do íon Eu^{3+} que então decai para o nível $^5\text{D}_0$. v) por fim, o nível emissor de menor energia do íon metálico decai radiativamente para um nível fundamental $^7\text{F}_J$.

Figura 5.23: Esquema do mecanismo de transferência de energia mais plausível para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$. Os tempos de vida das transições não radiativas podem ser encontrados na referência [28].

5.5 Propriedades espectroscópicas dos complexos

Neste item será abordado o estudo espectroscópico sistemático dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ mediante a determinação dos parâmetros de intensidade experimentais e teóricos (Ω_2 e Ω_4), coeficientes de emissão espontânea de Einstein ($A_{0 \rightarrow J}$), tempos de vida (τ) do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} e rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}). Ademais, foi determinado o número de moléculas de H_2O de coordenação dos complexos de Eu^{3+} com diferentes ligantes, utilizando os dados de tempos de vida.

5.5.1 Parâmetros de intensidade experimentais

A determinação dos parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ onde $\lambda = 2$ e 4) é realizada com base nas intensidades ($I_{0 \rightarrow J}$) das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ do íon Eu^{3+} [29]. Neste caso, os mecanismos de dipolo elétrico forçado (DEF) e acoplamento dinâmico (AD) são considerados simultaneamente [13]. Ademais, as intensidades são dadas pela Equação 5.1 na qual $A_{0 \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N_0 é a população do principal nível emissor do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$) e os termos $\hbar$ e ω correspondem respectivamente à constante de Planck reduzida e a frequência angular de determinada transição. Desta forma, o termo $\hbar\omega_{0 \rightarrow J}$ possui dimensão de energia e se refere à uma determinada transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ [30-32].

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar\omega_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \quad (5.1)$$

Os valores de $A_{0 \rightarrow J}$ podem ser calculados a partir dos espectros de emissão do íons Eu^{3+} tomando-se a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ como referência [13] uma vez que esta transição é permitida por DM e praticamente insensível ao ambiente químico em torno do íon metálico, tendo valor aproximado de 50 s^{-1} [32].

Os valores de $A_{\text{rad}(0 \rightarrow J)}$ são calculados com base na Equação 5.2 [13,32], na qual $\sigma_{0 \rightarrow 1}$ e $\sigma_{0 \rightarrow J}$ correspondem a energia dos baricentros das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$,

respectivamente. Os valores de $S_{0 \rightarrow 1}$ e $S_{0 \rightarrow J}$ se referem às áreas sob as curvas das bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (cm^{-1}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (cm^{-1}), respectivamente [33].

$$A_{0 \rightarrow J} = \left(\frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad (5.2)$$

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt a Equação 5.3 fornece uma forma alternativa de calcular o valor de $A_{0 \rightarrow J}$.

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{4e^4 \omega^3}{3\hbar c^3} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left\langle ^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^5D_0 \right\rangle^2 \quad (5.3)$$

onde e representa a carga elementar do elétron; ω é a frequência angular da transição; $\hbar$ é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$); $\left\langle ^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^5D_0 \right\rangle^2$ são os quadrados dos elementos de matriz reduzidos com valores 0,0032 e 0,0023 para $\lambda = 2$ e 4, respectivamente [33]; χ é o fator de correção de Lorentz cujo valor é dado por $n(n^2 + 2)^2/9$. Neste trabalho, não será considerado o valor de Ω_6 , uma vez que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não foi registrada devido a limitações instrumentais.

Estudos anteriores consideravam que o parâmetro de intensidade Ω_2 era normalmente associado ao caráter covalente da ligação metal-ligante ($\text{TR}^{3+}\text{-L}$). No entanto, as expressões teóricas dos Ω_2 mostraram que este não é mais o caso, visto que Judd já chamava a atenção sobre este assunto em 1979 [34]. Recentemente, Malta e colaboradores [35,36] mostraram que pequenas variações angulares afetam principalmente o parâmetro Ω_2 e essa é certamente uma das razões por trás da chamada transição hipersensível.

Além do mais, o cálculo dos harmônicos esféricos nas expressões teóricas dos parâmetros de intensidade Ω_{λ} mostra que os parâmetros de postos mais altos ($\lambda = 4$ e 6) são menos sensíveis

a variações angulares. Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são, no entanto, muito mais sensíveis à distância entre o íon metálico e o ligante doador [35,36].

5.5.2 Parâmetros de intensidade teóricos

No caso de compostos de Eu^{3+} que não apresentam centro de inversão, os dois principais mecanismos que contribuem para a descrição dos coeficientes de emissão espontânea em transições f-f são os mecanismos de dipolo elétrico forçado (DEF) e o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD). Na teoria de Judd-Ofelt, os parâmetros de intensidade teóricos Ω_λ também dependem do ambiente químico e do íon terra rara de acordo com as Equações 5.4-5.7 [35,36].

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)} \quad (5.4)$$

onde

$$B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{\text{FED}} + B_{\lambda tp}^{\text{DC}} \quad (5.5)$$

$$B_{\lambda tp}^{\text{FED}} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \Theta(t, \lambda) \gamma_p^t \quad (5.6)$$

$$B_{\lambda tp}^{\text{DC}} = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \langle f || C^{(\lambda)} || f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1} \quad (5.7)$$

onde t e p sendo os postos que definem os complexos conjugados dos harmônicos esféricos γ_p^{t*} na expressão de $B_{\lambda tp}$. As quantidades γ_p^{t*} (campo ligante) e Γ_p^t (recobrimento de ligação e termos de polarizabilidade do ligante, α_{Op} e α') são dependentes da ligação química, da estrutura e da natureza do ambiente químico do íon lantanídeo. Essas expressões são baseadas no modelo simples de recobrimento (*Simple Overlap Model*) e no modelo de polarizabilidade de sobreposição de ligação [35]. As partes correspondentes ao ambiente químico são dadas pelas Equações 5.8 e 5.9 [36],

$$\gamma_p^t = e^2 \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j \rho_j g_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j)}{R_j^{t+1}} \quad (5.8)$$

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j \left[(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OP_j} + \alpha_j' \right] \frac{Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j)}{R_j^{t+1}} \quad (5.9)$$

onde e é a carga do elétron. As quantidades associadas a ligação química Eu–Lj são ρ_j (integrais de recobrimento), g_j (fatores de carga) e α_{OP_j} (polarizabilidades de recobrimento). As polarizabilidades efetivas dos ligantes são consideradas em α_j' . A referência [35] permite obter mais detalhes acerca da descrição dos parâmetros de intensidade Ω_λ .

Os valores de polarizabilidade na [Equação 5.9](#) são relacionados à capacidade de polarização de cada recobrimento de ligação química de valência Eu–Lj e cada ligante interagindo pontualmente com o íon Eu^{3+} (α'). A polarizabilidade de recobrimento ([Equação 5.10](#)) [37] da ligação Eu–Lj pode ser expressa em função de suas distâncias de ligação R , primeira energia de excitação $\Delta\varepsilon$ e de suas integrais totais de recobrimento, ρ_j , calculadas entre os orbitais de valência dos íons Eu^{3+} e dos átomos dos ligantes. A polarizabilidade de recobrimento α_{OP} pode ser calculada pela expressão a seguir,

$$\alpha_{OP} = \frac{e^2 \rho^2 R^2}{2\Delta\varepsilon} \quad (5.10)$$

onde e é a carga do elétron, R é a distância de ligação química e $\Delta\varepsilon$ corresponde a primeira energia de excitação associada à ligação química e depende da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO ou pode ser calculado diretamente em uma molécula diatômica do tipo A–B.

De maneira geral, existe um consenso de que a distribuição de carga localizada na ligação química e nos grupos substituintes no ambiente do ligante contribuem significativamente para

o potencial do campo ligante em compostos de Eu^{3+} [38]. Neste trabalho, foi utilizado o conceito de orbitais moleculares localizados (OMLs) para estimar a polarizabilidade efetiva do ligante α'_j . A localização dos orbitais moleculares canônicos pode ser feita por diferentes procedimentos, sendo que a abordagem de Pipek-Mezey [39] se mostra apropriada e bastante satisfatória em fornecer os OMLs dos ligantes em questão.

As estruturas moleculares dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ foram otimizadas utilizando a teoria de densidade funcional (DFT) no Gaussian 09 incluindo *condições periódicas de fronteira*. O detalhamento teórico e os programas computacionais utilizado estão reportados nas referências [38,39].

Os dados cristalográficos experimentais foram utilizados com o objetivo de gerar células unitárias reduzidas que simulem o sistema como um todo, de acordo com a Figura 5.24. Esse procedimento foi realizado replicando a célula unitária de modo que esta tivesse um tamanho tal que permitisse obter a estrutura total de todos os ligantes para ambos os íons Eu^{3+} (Figura 5.24a).

Posteriormente, a estrutura de uma unidade do complexo $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ (Figura 5.24b) foi isolada de modo a construir uma célula unitária apropriada que foi utilizada em todas as otimizações de geometria usando *condições periódicas de fronteira*. Com base nas estruturas otimizadas, foram tomadas geometrias dos ligantes para calcular suas polarizabilidades efetivas. Para cada ligante foi definida uma região espacial de acordo com a distância $\text{Eu}^{3+} - \text{L}$.

Os dados espectroscópicos e estruturais supracitados para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD permitem observar uma excelente correlação entre os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 experimentais e teóricos para cada sistema (Figura 5.25a,b e Tabela 5.4).

Figura 5.24. Esquema ilustrativo da replicação da célula unitária cristalográfica (a) utilizada para construir a célula unitária reduzida (b) usada nos cálculos (c) e (d) poliedro de coordenação.

Os valores teóricos e experimentais dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , apresentaram ainda um comportamento em ziguezague em decorrência do efeito *odd-even* (Capítulo 1), semelhantemente ao efeito *odd-even* observado em outras propriedades dos ligantes dicarboxilatos tais como solubilidade e ponto de fusão.

Este efeito das cadeias carbônicas dos ligantes já é bem conhecido na literatura nas variações observadas na solubilidade ou no ponto de fusão [40-44] de certos compostos orgânicos e até em complexos com metais como Au, Ag e Ni [45]. Por outro lado, o estudo deste efeito considerando as propriedades fotoluminescentes de complexos desta natureza é reportado pela primeira vez através trabalho.

Lembrando que os ligantes dicarboxilatos em sua forma livre também sofrem o efeito *odd-even* [40-42,46], a tendência em ziguezague observada nos valores de Ω_2 e Ω_4 reforça o papel do íon Eu^{3+} como sonda espectroscópica e este comportamento óptico é devido às particularidades de cada um desses parâmetros de intensidade.

Figura 5.25. Relação entre os valores de Ω_2 e Ω_4 teóricos (linha vermelha) e experimentais (linha preta) com o número de átomos de C na cadeia dos ligantes, ilustrando o efeito *odd-even*.

Uma vez que o parâmetro Ω_2 é mais sensível à parte angular (simetria) e o Ω_4 às informações mais relacionadas à polarizabilidade (distâncias de ligação), pode-se inferir que as interações intra e intermoleculares presentes entre as cadeias dos ligantes nos complexos são sentidas pelo íon Eu^{3+} e se refletem como os valores em ziguezague observados experimentalmente. Portanto, o íon Eu^{3+} atua como uma eficiente sonda espectroscópica.

Dentre os complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ sintetizados, aquele contendo o ligante OXA foi o que apresentou o maior valor de Ω_2 , sugerindo que o ambiente químico no entorno do íon Eu^{3+} neste complexo é o mais sensível à variações angulares.

Os valores do parâmetro Ω_2 ($\sim 9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) indicam a alta intensidade da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ quando comparada com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e estes são apresentados na [Tabela 5.4](#). A tabela apresenta também os valores de A_{rad} , A_{nrad} , A_{total} , tempos de vida, rendimento quântico intrínseco e número de moléculas de H_2O coordenadas ao íon metálico em função do tempo de vida, sendo que os três últimos serão discutidos a seguir.

Tabela 5.4 Parâmetros de intensidade ($\Omega_{2,4}$) experimentais e teóricos (métodos A e B), coeficientes de emissão espontânea (A_{rad} , A_{nrad} e A_{total}), tempos de vida do nível emissor (τ), rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}) e número de moléculas de H₂O coordenadas a cada íon Eu³⁺ (q_{H2O}) [1, 47] dos complexos [Eu₂(L)₃·x(H₂O)]y(H₂O).

<i>Complexo</i>	$\Omega_2(\text{exp.})$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	$\Omega_2(\text{teór. A})$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	$\Omega_2(\text{teór. B})$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	$\Omega_4(\text{exp.})$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	$\Omega_4(\text{teór. A})$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	$\Omega_4(\text{teór. B})$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	A_{total} (s ⁻¹)	τ (ms)	Q_{Ln}^{Ln} (%)	q_{H2O}
[Eu ₂ (OXA) ₃ ·6(H ₂ O)]4(H ₂ O)	12,5	12.50	12,50	9,7	9.67	9,70	572	2675	3247	0,308	18	2,8
[Eu ₂ (MAL) ₃ ·6(H ₂ O)]	6,5	7.77	6,50	10,6	10.01	6,42	418	2915	3333	0,300	13	3,0
[Eu ₂ (SUC) ₃ ·2(H ₂ O)]H ₂ O	8,2	8.20	8,20	9,4	9.40	6,92	446	1119	1565	0,639	28	1,2
[Eu ₂ (GLU) ₃ ·4(H ₂ O)]2(H ₂ O)	11,3	12.52	13,46	11,1	10.75	8,35	570	2247	2817	0,355	20	2.3
[Eu ₂ (ADP) ₃ ·4(H ₂ O)]H ₂ O	8,5	8.50	10,21	8,6	8.60	7,14	448	2163	2611	0,383	17	2.3
[Eu ₂ (PIM) ₃ ·4(H ₂ O)]	9,3	9.30	10,24	10,3	10.30	7,26	509	2180	2689	0,372	19	2,3
[Eu ₂ (SUB) ₃ ·4(H ₂ O)]	8,6	8.60	9,71	9,1	9.10	7,03	461	2256	2717	0,368	17	2,4
[Eu ₂ (AZL) ₃ ·4(H ₂ O)]	9,6	9.60	10,60	10,1	10.10	7,38	511	2259	2770	0,361	18	2,4
[Eu ₂ (SEB) ₃ ·4(H ₂ O)]	8,9	8.90	10,30	9,1	9.10	7,27	466	2222	2688	0,372	17	2,3
[Eu ₂ (UND) ₃ ·4(H ₂ O)]	9,2	9.20	10,37	10,0	10.00	7,24	561	1983	2544	0,393	19	2,2
[Eu ₂ (DOD) ₃ ·4(H ₂ O)]	9,2	9.20	10,19	10,0	10.00	7,11	495	2089	2584	0,387	19	2,2

5.5.3 Tempos de vida

O tempo de vida do nível emissor de um íon TR^{3+} é definido como o tempo necessário para reduzir a população do nível emissor à razão de $1/e$ da população inicial. A população do nível emissor, $N(t)$, pode ser expressa em função do tempo utilizando com base na expressão $N(t) = N_i e^{-A_{\text{tot}} t}$, onde N_i é população inicial do nível emissor e A_{rad} é o coeficiente de emissão de Einstein do complexo. Por fim, o tempo de vida do nível emissor é dado por $\tau = 1/A_{\text{tot}}$.

As medidas dos tempos de vida do estado emissor são normalmente menores do que os valores esperados devido à processos de decaimento *não radiativos*. Alguns agrupamentos atômicos como O-H, N-H ou mesmo C-H possuem energia vibracional bastante elevada e essa energia pode coincidir justamente com o *gap* de energia entre o estado fundamental e um nível emissor de um íon TR^{3+} fornecendo um canal não radiativo para o decaimento, atenuando ou mesmo suprimindo completamente a luminescência.

Com base na [Figura 5.26](#), cabe salientar que i) cada oscilador age individualmente na supressão da luminescência e ii) a intensidade do *quenching* (supressão) de luminescência é inversamente proporcional ao *gap* entre o nível emissor e fundamental do íon metálico.

Figura 5.26 Acoplamento vibrônico entre os níveis vibracionais do grupo O-H e os níveis eletrônicos do íon Eu^{3+} .

As curvas de decaimento do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} nos complexos dicarboxilatos alifáticos foram registradas a temperatura ambiente, monitorando-se a excitação no íon em torno de 394 nm.

A [Figura 5.27](#) apresenta as curvas de decaimento luminescente do estado emissor 5D_0 do íon terra rara nos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, enquanto que a [Tabela 5.4](#) apresenta os valores experimentais dos tempos de vida para cada complexo. É possível observar que os complexos $[\text{Eu}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ possuem os menores tempos de vida, 0,308 e 0,300 ms, respectivamente ([Tabela 5.4](#)).

Figura 5.27 Curvas de decaimento dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ registradas a temperatura ambiente com excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ em ~ 394 nm.

Isto se deve ao fato destes compostos apresentarem o maior número de moléculas de H_2O em sua estrutura (3 moléculas de H_2O por íon Eu^{3+}), enquanto que o maior tempo de vida (0,639 ms) pertence ao complexo $[\text{Eu}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, uma vez que este complexo apresenta o

menor número de moléculas de H₂O coordenadas ao íon metálico. Estes dados demonstram que as moléculas de H₂O atuam como um canal eficiente para a supressão de luminescência nestes materiais.

Os valores dos tempos de vida dos complexos de Eu³⁺ com os ligantes OXA e MAL são bastante semelhantes entre si, devido ao fato de que estes complexos se coordenam de maneira semelhante na forma de anéis de 5 e 6 membros (Figuras 4.11b e 4.12b, respectivamente). Por outro lado, os complexos contendo ligantes com número de carbonos ≥ 4 se organizam de modo a formar polímeros de coordenação (Figuras 4.13b-4.15b). Além disso, as curvas de decaimento luminescente mostraram um excelente ajuste às curvas exponenciais de primeira ordem, o que corrobora com os dados dos espectros de emissão e apontam que os íons Eu³⁺ encontram-se em um único sítio de simetria. Uma vez que os dados de difração de raios X apontaram que os complexos contendo um mesmo ligante e diferentes íons TR³⁺ são isomórficos (Figuras 4.11a-4.15a e 4.16a,b e 4.17a-d), é razoável admitir que nos complexos [TR₂(L)_{3-x}(H₂O)]_y(H₂O), onde TR: Gd³⁺ e Tb³⁺ também haja apenas um único sítio de simetria.

5.5.4 Rendimento quântico intrínseco

A rendimento quântico intrínseco (também chamada de eficiência quântica de emissão), era anteriormente denotada pela letra grega *eta* (η), porém, atualmente é mais recomendado o uso do símbolo Q_{Ln}^{Ln} , no qual “Ln” em subscrito e sobrescrito indica que a determinação deste parâmetro é normalmente realizada sob excitação diretamente no íon Eu³⁺ [11]. Esta recomendação tem como objetivo evitar ambiguidade com relação ao termo rendimento quântico de emissão, o qual também pode ser determinado, porém com a excitação feita no ligante e desta forma seu símbolo mais adequado é Q_{Ln}^L , ao invés da representação q .

O valor de Q_{Ln}^{Ln} fornece uma relação entre os processos de decaimentos radiativos e não radiativos subsequentes ao processo de excitação e pode ser determinado, de acordo com a relação a seguir (Equação 5.11):

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (5.11)$$

O valor de A_{rad} independe da temperatura, ao passo que há diferentes fatores que contribuem para o aumento de A_{nrad} tais como retrodoação do íon TR^{3+} para o ligante, vibrações da matriz e acoplamento com osciladores por exemplo em grupos N-H, C-H e O-H [13,48], o que explica o caráter supressor de luminescência de moléculas de H_2O presentes na estrutura dos complexos. A taxa não-radiativa A_{nrad} será determinada através da relação entre o tempo de vida do nível emissor e a taxa de decaimento total, $A_{tot} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad}$, medido experimentalmente, onde $A_{rad} = \sum A_{0 \rightarrow J}$.

O complexo $[Eu_2(SUC)_3 \cdot 2(H_2O)]H_2O$ apresenta o maior valor de rendimento quântico intrínseco (28 %), corroborando com o menor número de moléculas de H_2O de coordenação neste complexo comparado aos demais componentes da série (Tabela 5.4). Além disso, este ligante possui poucos osciladores C-H oriundos de seus dois grupos metileno. Nota-se também que todos os complexos contendo ligantes com número de carbonos ≥ 5 , *i.e.* a partir do ligante GLU apresentam valores de Q_{Ln}^{Ln} muito semelhantes, como consequência das contribuições de A_{rad} e A_{nrad} também muito semelhantes (Tabela 5.4).

Desta forma, é possível inferir que embora haja um aumento de osciladores C-H com o aumento da cadeia carbônica do ligante, estes canais de supressão não são tão eficientes como os osciladores O-H das moléculas de H_2O diretamente coordenadas ao íon Eu^{3+} , como esperado. Ademais, como o número de moléculas de H_2O coordenadas é o mesmo para os complexos contendo um ligante de 5 a 12 átomos de carbono, as pequenas diferenças entre os valores de Q_{Ln}^{Ln} podem ser atribuídas a diferenças estruturais entre os complexos.

A Figura 5.28 mostra a relação entre os valores experimentais de rendimento quântico intrínseco e o número de carbonos na cadeia dos ligantes de modo que, novamente é possível observar um padrão em *zigzag* que é mais evidente a partir dos complexos com o ligante

GLU. Este comportamento óptico evidencia que o rendimento quântico intrínseco apresenta características semelhantes aos parâmetros de intensidade teórico e experimentais com relação ao efeito *odd-even* oriundo do número de átomos de carbono par-ímpar.

Figura 5.28 Relação entre o rendimento quântico intrínseco do nível emissor do íon Eu^{3+} (Q_{Ln}^{Ln}) e o número de átomos de C da cadeia dos ligantes.

5.5.5 Número de moléculas de água (q_{H_2O}) em função do tempo de vida do nível 5D_0 do Eu^{3+}

Os tempos de vida (τ) também podem ser utilizados na determinação do número de moléculas de H_2O presentes na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} ou seja, seu grau ou número de hidratação, q_{H_2O} [1]. Neste caso, é utilizada a Equação 5.12 desenvolvida por Barthelemy e Choppin. Vale ressaltar que esta equação fornece valores com erro estimado de $\pm 0,5$ molécula de H_2O por íon Eu^{3+} [1,48].

$$q_{H_2O} = 1,05 \frac{1}{\tau} - 0,70 \quad (5.12)$$

O número de moléculas de H₂O coordenadas ao íon Eu³⁺ calculado pela [Equação 5.12](#), normalmente apresentam valores fracionários e que são maiores do que os obtidos experimentalmente. Esta característica pode ser devida a diferentes fatores, como a presença de outros grupos contendo osciladores além do O-H que podem diminuir o tempo de vida do estado emissor do íon Eu³⁺ via acoplamento vibrônico (como os osciladores C-H) e também pela influência da segunda esfera de coordenação que também pode causar uma diminuição no valor do tempo de vida do nível emissor ⁵D₀ [49].

Com base na [Equação 5.12](#), os complexos [Eu₂(L)₃·x(H₂O)]y(H₂O) apresentaram número de moléculas de H₂O (por íon Eu³⁺) 2,8; 3,0; 1,2; 2,3; 2,3; 2,3; 2,4; 2,4; 2,3; 2,2 e 2,2 para os ligantes OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD, respectivamente ([Tabela 5.4](#)). Como esperado, estes resultados são maiores (~10%) do que os valores do número de moléculas de H₂O obtidos experimentalmente. Portanto, o número de moléculas de H₂O na primeira esfera de coordenação do íon Eu³⁺ obtidas através da [Equação 5.12](#) se mostrou em excelente concordância com valores obtidos por meio das técnicas de caracterização como análise elementar e termogravimetria, confirmando os graus de hidratação propostos na estequiometria dos complexos.

É interessante destacar que se possa recorrer a utilização de dados espectroscópicos, nesse caso os tempos de vida, para elucidação estrutural e estequiométrica de compostos. Por exemplo, no caso específico dos complexos [TR₂(GLU)₃·4(H₂O)]2(H₂O), a distinção entre moléculas de H₂O de coordenação e de hidratação se mostrou muito difícil baseado na análise da curva TG/DTG do complexo ([Figura 4.1d](#)), pois a curva derivada apresenta um pico bastante homogêneo, o que poderia sugerir que as 6 moléculas de H₂O fossem todas de coordenação. Desta forma, os dados de tempo de vida também auxiliaram na distinção entre os tipos de moléculas de H₂O.

5.6 Diagrama de Cromaticidade CIE

As cores de emissão na região do visível do espectro eletromagnético podem ser reproduzidas através da combinação de três componentes monocromáticas (azul, verde e vermelho). Desta forma, outro parâmetro importante na avaliação dos compostos, bem como em suas eventuais aplicações é a cor resultante emitida pelos materiais sintetizados. A chamada *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) adotou um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama de cores (Figuras 5.29 e 5.30).

Figura 5.29 Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

As coordenadas de cores x , y , e z podem ser definidas pela [Equação 5.13](#) dada a seguir:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (5.13)$$

Na [Equação 5.13](#) os valores de x , y , e z são calculados pela integração sob a curva do espectro de emissão em toda a região do espectro visível. Desde que a soma dos valores de x , y e z é igual a um, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional no plano xy , uma vez que z pode ser determinado facilmente a partir de x e y .

As características monocromáticas de compostos com determinada emissão podem ser mensuradas através do diagrama de cromaticidade, sendo que a pureza da emissão é tanto maior quanto mais próximo do vértice do diagrama estiver o ponto (x,y) correspondente. Neste trabalho, as coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade foram determinadas com base nos espectros de emissão dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD e TR: Eu^{3+} , Tb^{3+} a temperatura ambiente e a 77 K para complexos de Gd^{3+} (Figura 5.30 e Tabela 5.5) utilizando-se o *software* SpectraLux [50].

Figura 5.30 Diagrama de cromaticidade [50] dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ exibindo as coordenadas de cores de emissão a temperatura ambiente. Fotografias dos complexos $[\text{TR}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ sob excitação na região do UV com lâmpada de mão, onde TR: a) Eu^{3+} , b) Gd^{3+} , c) Tb^{3+} .

Tabela 5.5 Coordenadas das emissões dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$.

Coordenadas no Diagrama de Cromaticidade CIE			
	Complexo	x	y
1	$[\text{Eu}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$	0,68	0,31
2	$[\text{Eu}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	0,68	0,31
3	$[\text{Eu}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	0,68	0,31
4	$[\text{Eu}_2(\text{GLU})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]2(\text{H}_2\text{O})$	0,68	0,31
5	$[\text{Eu}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	0,68	0,31
6	$[\text{Eu}_2(\text{PIM})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,68	0,32
7	$[\text{Eu}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,67	0,31
8	$[\text{Eu}_2(\text{AZL})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,68	0,32
9	$[\text{Eu}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,68	0,31
10	$[\text{Eu}_2(\text{UND})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,60	0,32
11	$[\text{Eu}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,66	0,31
12	$[\text{Gd}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$	0,15	0,26
13	$[\text{Gd}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	0,14	0,17
14	$[\text{Gd}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	0,13	0,41
15	$[\text{Gd}_2(\text{GLU})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]2(\text{H}_2\text{O})$	0,13	0,38
16	$[\text{Gd}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	0,14	0,42
17	$[\text{Gd}_2(\text{PIM})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,14	0,27
18	$[\text{Gd}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,14	0,26
19	$[\text{Gd}_2(\text{AZL})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,15	0,24
20	$[\text{Gd}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,14	0,17
21	$[\text{Gd}_2(\text{UND})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,14	0,30
22	$[\text{Gd}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,14	0,25
23	$[\text{Tb}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]4(\text{H}_2\text{O})$	0,38	0,47
24	$[\text{Tb}_2(\text{MAL})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$	0,38	0,49
25	$[\text{Tb}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	0,38	0,47
26	$[\text{Tb}_2(\text{GLU})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]2(\text{H}_2\text{O})$	0,39	0,47
27	$[\text{Tb}_2(\text{ADP})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	0,39	0,46
28	$[\text{Tb}_2(\text{PIM})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,38	0,48
29	$[\text{Tb}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,38	0,46
30	$[\text{Tb}_2(\text{AZL})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,38	0,46
31	$[\text{Tb}_2(\text{SEB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,38	0,48
32	$[\text{Tb}_2(\text{UND})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,38	0,47
33	$[\text{Tb}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$	0,39	0,46

O diagrama CIE dos complexos de Eu^{3+} apresenta os pontos correspondentes muito próximos ao vértice (Figura 5.30). Este resultado mostra o alto caráter monocromático vermelho dos complexos dicarboxilatos alifáticos de európio, de modo que estes podem ser aplicados como marcadores ópticos e em camadas emissoras de dispositivos eletroluminescentes.

Os complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, por sua vez apresentaram uma emissão na região do verde, com exceção dos complexos contendo os ligantes MAL e ADP onde houve um deslocamento das coordenadas de cores para a região do amarelo. Esta característica é devida a maior contribuição das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{4,3}$ comparadas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5}$ como já observado em complexos contendo o íon Tb^{3+} , porém com ligantes carboxilatos aromáticos [9].

As coordenadas de cores (x,y) dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ apresentaram-se mais afastadas do vértice correspondente a cor azul do diagrama devido ao perfil espectral e da posição da banda de emissão oriunda da fosforescência dos ligantes e variaram do verde a azul.

Referências

1. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, p. 1-45, 2015.
2. Filipescu, N.; W. F. Sager; Serafin, F.A. Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer . II. Fluorescence Spectra of Europium and Terbium β -Diketone Chelates, *The Journal of Physical Chemistry*, v, 68, p. 3324–3346, 1964.
3. Carnall, W.T.; Goodman, G.L.; Rajnak, K.; Rana, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 , *The Journal of Physical Chemistry*, v, 90, p. 3443–3457, 1989.
4. Shannon, R.D.; Prewitt, C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 25, n. 5, p. 925-946, 1969.
5. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. SEP1, p. 751–766, 1976.
6. Silva, I.G.N.; Rodrigues, L.C.V.; Souza, E.R.; Kai, J.; Felinto, M.C.F.C.; Hölsä, J.; Brito, H.F. Low temperature synthesis and optical properties of the $\text{R}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors ($\text{R}^{3+}:\text{Y}$, Gd and Lu) using TMA complexes as precursors, *Optical Materials*, v.40, p. 41–48, 2015.
7. Barbosa, H.P.; Kai, J.; Silva, I.G.N.; Rodrigues, L.C.V.; Felinto, M.C.F.C.; Hölsä, J.; Malta, O.L.; Brito, H.F. Luminescence investigation of R^{3+} -doped alkaline earth tungstates prepared by a soft chemistry method, *Journal of Luminescence*, v. 170, p. 736–742, 2016.
8. Carlos, L.D.; Fernandes, J.A.; Sá Ferreira, R.A.; Malta, O.L.; Gonçalves, I.S.; Ribeiro-Claro, P. Emission quantum yield of a europium(III) tris- β -diketonate complex bearing a 1,4-diaza-1,3-butadiene: Comparison with theoretical prediction, *Chemical Physics Letters*, v. 413, p. 22–24, 2005.
9. Souza, E.R.; Silva, I.G.N.; Teotonio, E.E.S.; Felinto, M.C.F.C.; Brito, H.F. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds, *Journal of Luminescence*, v. 130, p. 283–291, 2010.
10. Silva, I.G.N.; Mustafa, D.; Andreoli, B.; Felinto, M.C.F.C.; Malta, O.L.; Brito, H.F. Highly Luminescent Eu^{3+} -doped benzenetricarboxylate based materials, *Journal of Luminescence*, v. 170, Part. 2, p. 364–368, 2016.
11. Bünzli, J.-C.G.; Eliseeva, S.V. *Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds. Comprehensive Inorganic Chemistry II*, v. 8. Oxford, 2013.
12. Carnall, W.T.; Crosswhite, H.; Crosswhite, H.M. *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3* . 1978.
13. Brito, H.F.; Malta, O.L.; Felinto, M.C.F.C.; Teotonio, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J., (ed.) *The chemistry of metal enolates*. England: John Wiley & Sons, 2009, p. 131–184.
14. Souza, E.R. *Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes*. 2008, 128 f, Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

15. Bhaumik, M.L.; El-Sayed, M.A. Mechanism and Rate of the Intramolecular Energy Transfer Process in Rare-Earth Chelates, *The Journal of Chemical Physics*, v. 42, p. 787-788, 1965.
16. Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I. The Paramagnetic Metal Effect on the Ligand Localized S_1-T_1 Intersystem Crossing In the Rare-Earth-Metal Complexes with Methyl Salicylate, *The Journal of Chemical Physics*, v. 89, p. 5649-5654, 1985.
17. Kunkely, H.; Pawlowski, V.; Strasser, A.; Vogler, A. Intraligand fluorescence and phosphorescence of tris(pyrazolyl) hydridoborate complexes, *Inorganic chemistry communications*, v. 11, p. 415-417, 2008.
18. Streck, W.; Wierzchaczewski, M. External heavy atom effect on radiative spin-forbidden transitions, *Chemical Physics*, v. 58, p. 185-193, 1981.
19. Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I. Electronic relaxation processes of rare earth chelates of benzoyltrifluoroacetone, *The Journal of Chemical Physics*, v. 88, p. 2698-2702, 1984.
20. Latva, M.; Takalo, H.; Mikkilä, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J.C.; Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *Journal of Luminescence*, v. 75, p. 149-169, 1997.
21. Silva, I.G.N.; Brito, H.F.; Souza, E.R.; Mustafa, D.; Felinto, M.C.F.C.; Carlos, L.D.; Malta, O.L. Red (Eu^{3+}), Green (Tb^{3+}) and Ultraviolet (Gd^{3+}) Emitting Nitrilotriacetate Complexes Prepared by One-step Synthesis, *Zeitschrift Für Naturforsch. B.* v. 69b, p. 231-238, 2013.
22. Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 4283-4374, 2009.
23. Richardson, F.S. Terbium (III) and Europium (III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems, *Chemical Reviews*, v. 82, p. 541-552, 1982.
24. Görller-Walrand, C.; Fluyt, L.; Ceulemans, A.; Carnall, W.T. Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra *The Journal of Chemical Physics*, v. 95, p.3099-3106, 1991.
25. Antic-Fidancev, E.; Hölsä, J.; Krupa, J.-C.; Lastusaari, M. Crystal fields in ROF:Tb^{3+} ($\text{R} = \text{La, Gd}$), *Journal of Alloys and Compounds*, v. 380, p. 303-309, 2004.
26. Steemers, F.J.; Verboom, W.; Reinhoudt, D.N.; Vandertol, E.B.; Verhoeven, J.W. New Sensitizer-Modified Calix[4]Arenes Enabling near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions, *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, p. 9408-9414, 1995.
27. Bünzli, J.-C.G.; Choppin, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical, and earth sciences: theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989, 448p.
28. McGlynn, S.P.; Azumi, T.; Kinoshita, M. *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*. New Jersey, Prentice-Hall, 1969.
29. Blasse, G.; Grabmaier, B.C. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994, 242p.
30. Brito, H.F.; Malta, O.L.; Menezes, J.F.S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 303-304, p. 336-339, 2000.

31. Malta, O.L.; Brito, H.F.; Menezes, J.F.S.; Silva, F.R.G.E.; Alves, S.; Farias, F.S.; de Andrade, A. V.M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model, *Journal of Luminescence*, v. 75, p. 255–268, 1997.
32. de Sá, G.F.; Malta, O.L.; Donegá, C. de Mello; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A.; da Silva Jr., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.
33. Teotonio, E.E.S.; Fett, G.M.; Brito, H.F.; Faustino, W.M.; de Sá, G.F.; Felinto, M.C.F.C.; Santos, R.H.A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior, *Journal of Luminescence*, v. 128, p. 190–198, 2008.
34. Judd, B.R. Ionic transitions hypersensitive to environment, *The Journal of Chemical Physics*, v. 70 p. 4830–4833, 1979.
35. Moura, R.T.; Carneiro Neto, A.N.; Longo, R.L.; Malta, O.L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability, *Journal of Luminescence*, v. 170, p. 420-430, 2015.
36. Shyichuk, A.; Moura, R.T.; Neto, A.N.C.; Runowski, M.; Zarad, M.S.; Szczeszak, A.; Lis, S.; Malta, O.L. Effects of Dopant Addition on Lattice and Luminescence Intensity Parameters of Eu(III)-Doped Lanthanum Orthovanadate, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, p. 28497–28508, 2016.
37. Malta, O.L.; Batista, H.J.; Carlos, L.D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds, *Chemical Physics*, v. 282, p. 21–30, 2002.
38. Dallara, J.J.; Reid, M.F.; Richardson, F.S. Anisotropic ligand polarizability contributions to intensity parameters for the trigonal Eu(ODA)₃- and Eu(DBM)₃H₂O systems, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 90, p. 4916–4926, 1984.
39. Pipek, J.; Mezey, P.G. A fast intrinsic localization procedure applicable for *ab initio* and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions, *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, p. 4916–4926, 1989.
40. Zhang, H., Yin, Q., Liu, Z., Gong, J., Bao, Y., Zhang, M., Hao, H., Hou, B., Xie, C., An odd-even effect on solubility of dicarboxylic acids in organic solvents. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 77, p. 91-97, 2014.
41. Zhang, H., Xie, C., Liu, Z., Gong, J., Bao, Y., Zhang, M., Hao, H., Hou, B., Yin, Q. Identification and Molecular Understanding of the Odd–Even Effect of Dicarboxylic Acids Aqueous Solubility. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, p. 18458–18465, 2013.
42. Burrows, H.D. Studying odd-even effects and solubility behavior using α , ω -dicarboxylic acids. *Journal of Chemical Education*, v. 69, n. 1, p. 69-73, 1992.
43. Thalladi, V.R., Nüsse, M., Boese, R., The Melting Point Alternation in α,ω -Alkanedicarboxylic Acids, *Journal of American Chemical Society*, v. 122, p. 9227-9236, 2000.
44. Wang, Z.; Chen, J.; Oyola-Reynoso, S.; Thuo, M.; The Porter-Whitesides Discrepancy: Revisiting Odd-Even Effects in Wetting Properties of n-Alkanethiolate SAMs, *Coatings*, v. 5, p. 1034–1055,

2015.

45. Saeki, M.; Dai, K.; Ichimura, S.; Tamaki, Y.; Tomono, K.; Miyamura, K. Five types of odd–even effect and crystal structure changes brought about by ω -phenylalkyl group in [Ni(dmit)₂] complex salts, *Dalton Transactions*, v. 43, p. 17067–17074, 2014.
46. Rozaini, M.Z.H., Brimblecombe, P., The odd-even behaviour of dicarboxylic acids solubility in the atmospheric aerosols. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 198, p. 65-75, 2009.
47. Supkowski, R.M.; Horrocks, W.D. On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes, *Inorganica Chimica Acta*, v. 340, p. 44–48, 2002.
48. Barthelemy, P.P.; Choppin, G.R. Luminescence study of complexation of europium and dicarboxylic acids. *Inorganic Chemistry*, v. 28, n. 17, p. 3354–3357, 1989.
49. Whan, R.E.; Crosby, G.A. Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 8, n. 1-6, p. 315–327, 1962.
50. Santa-Cruz, P.A.; Teles, F.S. *Spectra Lux Software v.2.0*, Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas

6.1. Conclusão

6.2. Perspectivas

6.1 Conclusão

Os complexos de fórmula geral $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$, onde TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND, e DOD foram preparados por um método simples via precipitação em meio aquoso com altos rendimentos ($\sim 90\%$).

Os dados de análise elementar revelaram uma proporção de 2:3 entre os íons TR^{3+} e os ligantes dicarboxilatos alifáticos além de corroborarem com os dados de análise térmica quanto à estequiometria e ao caráter hidratado dos compostos. Além do mais, a técnica de análise térmica revelou que a temperatura final de desidratação dos complexos alterna em um padrão *zigzag*, obedecendo ao efeito *odd-even* onde as moléculas de H_2O dos complexos ímpares são liberadas em temperaturas mais baixas dos que seus vizinhos pares. Isto evidencia que o empacotamento dos ligantes de número par de átomos de carbono nos complexos é mais denso do que naqueles com os ligantes ímpares.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho apresentaram bandas de absorção atribuídas à presença de moléculas de H_2O nos compostos. Os espectros de FTIR também revelaram que os ligantes encontram-se efetivamente coordenados ao íon metálico via modo misto de coordenação ponte quelato, exceto pelos complexos $[\text{TR}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]_4(\text{H}_2\text{O})$ no qual o ligante OXA se coordena via ponte bidentada.

Os difratogramas de raios X pelo método do pó indicaram que os complexos sintetizados são todos cristalinos e pertencentes ao sistema monoclinico, de acordo com dados CIF da literatura. Observou-se também que os complexos contendo um mesmo ligante e diferentes íons TR^{3+} são isomórficos. Os dados de MEV mostraram que, embora todos os complexos cristalizem no sistema monoclinico, suas morfologias são diferentes apresentando formas de bastão, placas ou placas e cubos, por exemplo no caso dos complexos $[\text{TR}_2(\text{OXA})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]_4(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{TR}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{TR}_2(\text{DOD})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ respectivamente.

Os espectros de absorção dos sais sódicos indicaram que os ligantes dicarboxilatos alifáticos possuem um nível S_1 em alta energia ($\sim 37600 \text{ cm}^{-1}$). A partir dos espectros de reflectância difusa dos complexos de La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} foram determinadas as energias das bandas LMCT do íon Eu^{3+} e $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do Tb^{3+} , as quais se encontram sobrepostas a bandas de absorção oriundas dos ligantes.

O estudo fotoluminescente dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ sintetizados permitiram a determinação dos estados T_1 dos ligantes com valores de energia em torno de 22950 cm^{-1} . Estes valores indicam que todos os ligantes possuem seu nível tripleto acima dos principais níveis emissores dos íons 5D_0 (Eu^{3+}) e 5D_4 (Tb^{3+}).

As energias dos estados T_1 dos ligantes encontram-se $\sim 2550 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} nos complexos, de modo que a transferência de energia L-M é bastante favorecida, também evidenciada pela ausência da banda larga referente aos ligantes nos espectros de emissão desses complexos. Ademais, os complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ apresentaram intensa luminescência de cor verde ou verde amarelada oriunda das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$.

Por fim, a emissão do íon Eu^{3+} nos complexos sintetizados apresentou caráter mais monocromático do que os complexos análogos com íons Gd^{3+} e Tb^{3+} de modo que suas coordenadas de cores no diagrama CIE estão posicionadas mais próximas ao vértice do diagrama correspondente ao vermelho.

Os valores dos parâmetros de intensidade teóricos e experimentais Ω_2 e Ω_4 apresentaram excelente concordância entre si. A dependência dos valores de Ω_2 e Ω_4 com o efeito *odd-even* mostrou a alta sensibilidade do íon Eu^{3+} à parte angular da ligação M-L, bem como da polarizabilidade, respectivamente. Essa característica espectroscópica sugere que os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 atuam como eficientes sondas espectroscópicas.

O complexo $[\text{Eu}_2(\text{SUC})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ tem o maior valor de rendimento quântico intrínseco ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = 28\%$) por apresentar menor número de moléculas de H_2O de coordenação.

Por outro lado, os demais complexos de Eu^{3+} apresentaram um valor de $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ em torno de 19%, confirmando que as moléculas de H_2O atuaram como um eficiente canal de supressão de luminescência. Vale ressaltar que os valores de $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ em função do número de átomos de C na cadeia do ligante também apresentaram comportamento em ziguezague de acordo com o efeito *odd-even*.

6.2 Perspectivas

- Sintetizar os complexos dicarboxilatos alifáticos de TR^{3+} na forma anidra.
- Estudar o efeito da substituição das moléculas de H_2O de coordenação nos complexos dicarboxilatos alifáticos de TR^{3+} por outros tipos de ligantes.
- Preparar monocristais dos complexos dicarboxilatos alifáticos de TR^{3+} não reportados na literatura.
- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos compostos supracitados.

Apêndice

Figura A1. Curvas de TG/DTG dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$ com L: a) SUB, b) AZL, c) SEB e d) UND, e) DOD e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 800°C .

Figura A2. Espectros de absorção no infravermelho dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]\text{y}(\text{H}_2\text{O})$, onde L: a) GLU, b) ADP e c) PIM e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} bem como do respectivo ligante puro e seu sal sódico.

Figura A3. Espectros de absorção no infravermelho dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, onde L: a) SUB, b) AZL e c) SEB e TR: Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} bem como do respectivo ligante puro e seu sal sódico.

Figura A4. Espectros de absorção no infravermelho dos complexos [TR₂(L)₃·x(H₂O)]y(H₂O), onde L: a) UND e b) DOD e TR: Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺ bem como do respectivo ligante puro e seu sal sódico.

Tabela A1. Sistema cristalino, grupo espacial, distância TR – TR, distância TR– O, distância TR– H₂O_(coordenação), d_{hkl} do pico mais intenso (2θ) e distância interplanar dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$, onde TR: Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e L: OXA, MAL ADP, SUB e SEB. As distâncias são dadas em Å. Os dados foram obtidos com base nos difratogramas de monocristal obtidos das referências no [item 4.4](#). As distâncias interplanares foram calculadas com base na [Equação 4.3](#).

Complexo	Sistema Cristalino	Grupo espacial	Distância TR – TR (Å)	Distância TR – O (Ligante / Å)	Distância TR – O (H ₂ O coordenação / Å)	d_{hkl} do pico mais intenso	Posição do pico mais intenso (2θ)	Distância interplanar (Å)
[Sm ₂ (OXA) ₃ ·6(H ₂ O)]4(H ₂ O)	Monoclínico	P21/c	6,417	2,465	2,460	11-1	13,55	4,822
[Eu ₂ (MAL) ₃ ·6(H ₂ O)]	Monoclínico	I2/a	6,957	2,440	2,497	002	13,05	6,779
[Tb ₂ (ADP) ₃ ·4(H ₂ O)]H ₂ O	Monoclínico	C2/c	10,134	2,458	2,354	200	7,85	11,286
[Eu ₂ (SUB) ₃ ·4(H ₂ O)]	Monoclínico	P21/c	11,646	2,478	2,375	100	6,69	13,235
[Eu ₂ (SEB) ₃ ·4(H ₂ O)]	Monoclínico	P21/c	13,928	2,456	2,348	100	5,63	15,664

Figura A5. Espectros de reflectância difusa do complexo $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220-600 nm, onde TR: La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e L: a) OXA, b) SUC, c) GLU e d) ADP.

Figura A6. Espectros de reflectância difusa do complexo $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220-600 nm, onde TR: La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e L: a) PIM, b) SUB, c) AZL, d) SEB e e) DOD.

Figura A7. Espectros de reflectância difusa dos complexo $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220–600 nm, onde TR: La^{3+} (a), Gd^{3+} (b) e L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.

Figura A8. Espectros de reflectância difusa do complexo $[\text{Gd}_2(\text{SUB})_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ e dos complexos $[\text{TR}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido a 300 K registrados no intervalo de 220–600 nm, onde TR: (a) Eu^{3+} , (b) Tb^{3+} e L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP, PIM, SUB, AZL, SEB, UND e DOD.

Figura A9. Espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{TR})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ a 300 K. L: a) OXA, b) MAL, c) SUC, d) GLU, e) ADP, f) PIM.

Figura A10. Espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos complexos $[\text{Gd}_2(\text{TR})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ a 300 K. L: a) SUB, b) AZL, c) SEB, d) UND e e) DOD.

Figura A11. Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 300 K, com emissão monitorada na transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU

Figura A13. Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 300 K, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em torno de 543 nm, onde L: a) SEB, b) UND e c) DOD.

Figura A14. Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 300 K, com excitação na transição $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ em torno de 369 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU. As figuras inseridas apresentam as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{2-0}$.

Figura A15. Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $7F_6 \rightarrow 5L_{10}$ em torno de 378 nm, onde L: a) ADP, b) PIM, c) SUB e d) AZL. As figuras inseridas apresentam as transições $5D_4 \rightarrow 7F_{2-0}$.

Figura A16. Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $7\text{F}_6 \rightarrow 5\text{L}_{10}$ em torno de 378 nm, onde L: a) SEB, b) UND e c) DOD.

Tabela A2. Energias (em cm^{-1}) dos picos das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ do íon Tb^{3+} nos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ a 77 K, onde L: OXA, MAL, SUC, GLU, ADP e PIM.

<i>Ligante</i>	<i>Transições</i>						
	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$
OXA	20546	18520	17330	16208	15554	15041	14779
	20540	18422	17155	16168	15438	15035	
		18359	17063	16144	15418	15024	
		18316	16973	16112	15412	14992	
					15406	14981	
MAL	20665	18554	17271	16246	15624	15064	14795
	20525	18443	17168	16139	15446	14977	
	20442	18333	17132	16106	15393	14972	
	20392	18256	17115	16068	15376		
	20348	18206	17057	16038	15368		
	20244		17001		15359		
SUC			16947				
	20535	18510	17271	16246	15560	15064	14796
	20459	18477	17239	16213	15506	14995	14786
	20381	18442	17202	16182	15445	14989	14769
	20239	18336	17168	16139	15423	14977	14727
		18256	17130	16106	15394	14972	14681
GLU		18213	17115	16067	15376		
			17057	16037	15368		
	20532	18493	17287	16255	15503	15038	14783
	20442	18389	17202	16183	15477	15006	14776
	20432	18353	17119	16157	15447	14995	14766
	20378	18248	17016	16147	15422	14961	14760
ADP	20305		16937	16118	15336	14956	
	20278			16092		14947	
	20539	18462	17295	16151	15512	15038	14834
	20456	18407	17280	16141	15500	15024	14796
	20441	18397	17265	16131	15490	15015	14789
	20430	18340	17254	16112	15445	15007	14774
PIM		18332	17178	16105	15437		
		18289	17142		15398		
			17118				
	20511	18480	17310	16157	15545	15035	14801
	20500	18405	17284	16136	15446	15018	14793
	20409	18297	17186	16108	15434	15012	14782
		18289	17175		15407	14955	14768
			17167		15379		
			17048				

Tabela A3. Energias (em cm^{-1}) dos picos das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ do íon Tb^{3+} nos complexos $[\text{Tb}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ a 77 K, onde L: SUB, AZL, SEB, UND e DOD.

<i>Ligante</i>	<i>Transições</i>						
	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$
SUB	20500	18488	17318	16170	15533	15267	14796
	20480	18468	17299	16141	15509	15012	14782
	20468	18436	17268	16118	15491	15004	14765
	20393	18388	17171	16089	15438	14972	
		18323	17145		15388		
		18315	17056		15344		
		18310	17026				
AZL	20532	18497	17328	16161	15548	15041	14804
	20521	18476	17290	16154	15533	15035	14793
	20505	18414	17276		15455		14784
	20498	18298	17175		15447		
	20394		17056		15438		
			16997		15414		
SEB	20473	18471	17265	16141	15542	15038	14796
	20388	18388	17145	16131	15536	15004	14790
		18276	17030		15494		14779
					15432		14765
					15426		14754
					15411		
UND	20473	18471	17265	16141	15542	15038	14812
	20404	18414	17291	16118	15503	15009	14796
		18298	17171		15494		14784
			17048		15441		14779
					15432		14774
					15423		
					15414		
DOD	20516	18475	17269	16144	15551	15041	14801
	20468	18400	17257	16134	15536	15001	14784
		18280	17175	16128	15488	14972	14765
		18272	17152	16099	15473		14754
			17034		15456		
			16975		15432		

Tabela A4. Energias (em cm^{-1}) dos picos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ do íon Eu^{3+} nos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ a 77 K, onde L: OXA, MAL, SUC e GLU.

[illegible]

Figura A17. Espectros de emissão dos complexos [Eu₂(L)₃·x(H₂O)]y(H₂O) no estado sólido registrados a 300 K, com excitação na transição $7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) OXA, b) MAL, c) SUC e d) GLU. A figura inserida apresenta as transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$.

Figura A18. Espectros de emissão dos complexos [Eu₂(L)₃·x(H₂O)]y(H₂O) no estado sólido registrados a 300 K, com excitação na transição ⁷F₀ → ⁵L₆ em torno de 395 nm, onde L: a) ADP, b) PIM, c) SUB e d) AZL. A figura inserida apresenta as transições ⁵D₁ → ⁷F_{0,1,2}.

Figura A19. Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{L})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]y(\text{H}_2\text{O})$ no estado sólido registrados a 77K, com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em torno de 395 nm, onde L: a) SEB, b) UND e c) DOD. A figura inserida apresenta as transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$.

Anexo

Súmula curricular

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Israel Pereira de Assunção

Local e Data de nascimento: São Paulo, SP – 15 de Abril de 1985

2. EDUCAÇÃO

Ano	Atividade	Instituição
2003–2008	Licenciatura em Química	Universidade Estadual Paulista (UNESP), Câmpus Presidente Prudente, Presidente Prudente - SP
2012	Doutorado em Química	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química (IQ), São Paulo-SP

3. OCUPAÇÃO

Ano	Atividade	Instituição
2005-2005	Plantonista	Projeto Dia D – Tira dúvidas - Biblioteca Municipal de Presidente Prudente - SP
2005-2006	Professor	Cursinho LEM – Exatas - Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Presidente Prudente - SP
2006-2008	Professor EM	Colégio Visão – Regente Feijó - SP
2006-2008	Professor EM	Colégio Adventista - Presidente Prudente - SP
2007-2008	Professor	Cursinho IDEAL - Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Presidente Prudente - SP
2009-2015	Professor EM	Curso e Colégio Objetivo – São Paulo - SP
2011-2013	Professor EM	Secretaria Estadual de Educação – São Paulo - SP
2014-2014	Monitoria (1º/2º Semestres)	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química (IQ), QFL-0606/0605
2015	Professor EBTT	Instituto Federal de São Paulo – Suzano - SP