Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Interação entre α -ciclodextrina e compostos de terras raras luminescentes”.

Anderson Orzari Ribeiro

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP,
como parte das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2002

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Interação entre α -ciclodextrina e compostos de terras raras luminescentes”.

Anderson Orzari Ribeiro

Orientador: Osvaldo Antonio Serra

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP,
como parte das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2002

Aos meus pais **Eurico e Maria José**,
pelo amor, pelo carinho, pela saúde,
pela amizade, pela saudade,
enfim... por tudo.
Inclusive por esta.

As minhas **Val e Amandinha**,
pelos momentos que passamos
e pelos muitos que ainda estão por vir.

“Não existe nada além de átomos e espaços vazios.
O resto não passa de opinião”
Demócrito

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Serra pela oportunidade que me deu e principalmente pela amizade ao longo desses anos todos.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Terras Raras por todos os trabalhos, festas, conversas e congressos que participamos juntos: Aninha, Calefi, Cinara, Cláudio, Cristiane, Janaína, Juliana, Luciana, Maria Elisa, Priscila e Simone.

Agradeço também a professora Yassuko pela ajuda em meus trabalhos e a todos os amigos do laboratório de Bioinorgânica: Alba, Ana Paula, Carla, Daniela, Fábio, Luciana, Marçal, Maria Silvia, Nalva, Patrícia, Paula, Rafael, Rebeca.

Um obrigado especial a minha vó Amélia, meu vô Joaquim (em memória), minha irmã Vanessa, meu irmão Robson e a todos os tios, tias, primos, primas e agregados.

Obrigado a FAPESP pela bolsa concedida, aos técnicos do Departamento pelas análises realizadas, ao Dias pelos xerox, e as meninas da secretaria pelo excelente trabalho.

Valeu Peteca, Amandinha, André - Débora, Faria - Carol, Rafa - Rê, Fábio - Carol, Fernanda, Jairo e todos os outros amigos.

Esse trabalho é um pouco de cada um de vocês.

ÍNDICE

	pg
Resumo	6
Abstract	7
b-dicetonas utilizadas	8
I – Introdução	9
II – Objetivo	15
III – Parte Experimental	17
IV – Resultados e Discussão	21
IV.1 – [Eu(fpa).2H₂O]	21
IV.2 – [Eu(fpa).phen]	26
IV.3 – [Eu(tta).2H₂O]	30
IV.4 – [Eu(bac).2H₂O]	34
IV.5 – [Eu(bfa).2H₂O]	38
IV.6 – [Eu(acac).2H₂O]	43
IV.7 – [Tb(fpa).2H₂O]	46
IV.8 – [Tb(fpa).phen]	51
V – Conclusões	55
VI – Referências	59

RESUMO

O estudo dos processos de transferência de energia por íons opticamente ativos em matrizes rígidas vem recebendo bastante atenção por parte de pesquisadores, devido a importância destes processos em dispositivos de estado sólido, tais como lasers e materiais ópticos e eletrônicos. Esses materiais luminescentes (luminóforos) em solução aquosa podem ainda ser muito úteis como sensores ou sondas para análises de biomateriais.

Neste contexto, íons de terras raras (TR) e as ciclodextrinas (CD) são muito importantes, já que podem participar no estado sólido e em solução. Algumas TRs – como o európio e o térbio – apresentam a propriedade da luminescência, enquanto que as CDs possuem uma cavidade apolar que pode incorporar moléculas (ou partes delas) em seu interior e protegê-las das moléculas do solvente, proporcionando assim uma matriz hidrofílica rígida em solução.

Neste trabalho foi realizado o estudo de complexos de íons terras raras incorporados na cavidade da α -CD e, posteriormente, o estudo desses compostos (TR/ α -CD) incorporados em matrizes inorgânicas através do método sol-gel. Inicialmente, foram sintetizados e caracterizados complexos de terras raras com β -dicetonas. A solubilização dos complexos em solução aquosa foi realizada pela incorporação destes na cavidade apolar da α -CD. Foram obtidos espectros de excitação, emissão e valores de tempo de vida do íon TR em ambiente aquoso. Observou-se que os íons apresentaram suas transições características no novo ambiente.

Posteriormente, os compostos de TR/ α -CD foram estudados em matrizes inorgânicas, obtidas através do método sol-gel. Após a dopagem, a estabilidade térmica do composto aumentou e as linhas espectrais dos íons TR apresentaram-se mais definidas.

ABSTRACT

“Luminescent Rare Earth compounds and α -cyclodextrin interaction”

In recent years, there has been considerable research on the study of energy transfer process by active optically ions due to their great importance in solid state devices, e.g., lasers and optic-electronic materials. These luminescent materials (phosphors) in aqueous solution can also be very useful as sensors or probe in biomaterials analysis. In this context, the interest on rare earth ion (RE), as well as cyclodextrin (CD) in such systems are increasing due to their compatibility with solid state and aqueous media. Some RE, like europium and terbium, present luminescent properties, while the CD's have an apolar/hydrophobic cavity that can incorporate molecules, protecting them from solvent entities and resulting in a rigid hydrophobic matrix in solution.

In the present work was performed the study of RE complexes incorporated into α -CD hydrophobic cavity, and then, the investigation on RE/ α -CD compounds incorporated in inorganic matrices through the sol-gel method. First, RE complexes with β -diketones were synthesized and characterized. The solubilization of these complexes in aqueous solution was achieved by their incorporation into α -CD hydrophobic cavity. Excitation and emission spectra as well as lifetime measurements were performed for RE ions in aqueous media. It was observed that the RE ions present their characteristic transitions in the new environment. Therefore, RE/ α -CD compounds in inorganic matrices obtained by sol-gel method were also studied. After doping, the thermal stability of these compounds increase and the detected RE ions emission lines presented a better definition than the ones in the α -CD incorporate RE/ β -diketones in aqueous medium.

Estrutura das β -dicetonas utilizadas

Fig 1: β -dicetonas utilizadas para formação de complexos com Eu^{3+} e Tb^{3+} .

I – INTRODUÇÃO

I.1 – Ciclodextrinas

As ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos formados por moléculas de D-glicose unidas através de ligações $\alpha(1-4)$. A primeira referência sobre ciclodextrinas foi publicada por Villiers em 1891 [1]. Villiers estava estudando a digestão do amido com o *Bacillus amylobacter* e isolou 3g de uma substância cristalina, de composição $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3H_2O$, a qual nomeou "celulosine", devido a sua semelhança com a celulose. Nos anos posteriores diversos grupos trabalharam na caracterização física e química das ciclodextrinas. O primeiro grupo foi o do pesquisador Schardinger no início deste século [2] e na década de 50 Cramer [3] direcionou os seus estudos para as propriedades dos complexos de inclusão formados com as ciclodextrinas. Estes estudos classificaram as ciclodextrinas em α , β e γ . As α -ciclodextrinas, ou ciclohexa-amilose, são ciclodextrinas formadas por seis unidades de D-glicose, as β -ciclodextrinas, ou ciclohepta-amilose, por sete unidades e as γ -ciclodextrinas, ou cicloocta-amilose, por oito unidades de D-glicose (Fig. 2)

Figura 2: Representação esquemática das ciclodextrinas α , β e γ .

As ciclodextrinas são moléculas cristalinas, homogêneas e não higroscópicas [4, 5]. Sua estrutura foi estabelecida por estudos de raios-X [6], através dos quais foi determinado que estas moléculas anulares possuem os grupos hidroxilas primários na parte mais estreita do cone (Fig.3), ao passo que os grupos hidroxilas secundários encontram-se na parte mais larga deste cone. Assim, as hidroxilas das extremidades tornam as ciclodextrinas solúveis em água. Por outro lado, o interior da cavidade apresenta caráter hidrofóbico devido ao alinhamento dos hidrogênios C(3)-H e C(5)-H e pela ligação éter entre carbono e oxigênio.

Figura 3: Sítios hidrofóbicos e hidrofílicos das ciclodextrinas.

Em um ambiente aquoso, as cavidades das CDs proporcionam uma matriz hidrofóbica em um ambiente hidrofílico. Assim, as CDs em solução aquosa podem formar complexos de inclusão de uma ampla variedade de moléculas, limitados apenas por restrições estereoquímicas de sua cavidade interna rígida. As dimensões da cavidade das ciclodextrinas, como diâmetro e volume, variam de acordo com o número de moléculas de D-glicose que as formam (Tab. 1) [7].

Tabela 1: Diâmetros internos (d)*, altura (h)* e volume (V) para α , β e γ CD [7].

CD	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	h (Å)	V (mL) em 1 mol
α	5,6	4,2	8,8	7,8	104
β	6,8	5,6	10,8	7,8	157
γ	8,0	6,8	12,0	7,8	256

* d_1 , d_2 , d_3 e h estão representados na Fig. 4.

Figura 4: Representação dos diâmetros internos altura do tronco das CDs.

Devido a possibilidade de acomodação de moléculas e complexos apolares em sua cavidade, as CDs são muito utilizadas industrialmente, como por exemplo em produtos farmacêuticos, alimentícios e agrícolas. Nesses produtos, as CDs agem como veículos de solubilização, sendo incorporados em seu interior substâncias apolares que utilizam a parte exterior polar para a solubilização em água [8].

A formação de complexos de inclusão nas ciclodextrinas pode ser realizada em meio aquoso ou no estado sólido. Em meio aquoso, a cavidade interior das CDs é ocupada por moléculas de água através de uma interação

fraca, energeticamente desfavorável (interação polar - apolar), o que facilita a inclusão de moléculas menos polares que a água (Esq. 1).

Esquema 1: Exemplo da inclusão de uma molécula (p-xileno) na CD em meio aquoso.

A inclusão na matriz rígida das CDs geralmente proporciona às moléculas inseridas algumas mudanças em suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, mudanças na velocidade das reações de moléculas biológicas, agindo a CD como uma enzima artificial, ou alterações nas propriedades espectroscópicas da molécula incluída, modificando as intensidades de absorvância e de emissão e/ou deslocando bandas [9, 10].

Devido a presença de grupos hidroxilas externos, as ciclodextrinas apresentam um número muito grande de derivados, que podem ser utilizados em cromatografia, em catálise e como aditivos diversos [11, 12].

I.2 - Terras Raras

As Terras Raras são os elementos químicos dispostos na tabela periódica com número atômico variando de 57 a 71 (do lantânio ao lutécio), além do escândio (21) e do ítrio (39). O termo Terra Rara foi atribuído devido a uma

descoberta tardia, no final do século 18, de um mineral novo e incomum e às dificuldades iniciais na sua separação. Estes elementos não são escassos quando considerados em termos da abundância na crosta terrestre, pois o mais raro, o túlio, está presente em percentuais próximos ao da prata [13].

As TRs possuem uma estrutura eletrônica muito particular. Apesar da presença de três elétrons nas camadas mais externas, no decorrer da série ocorre o preenchimento das orbitais internas 4f, obtendo-se a configuração eletrônica (Xe) $4f^n 5d^1 6s^2$ ($0 < n < 14$). Os íons lantanídicos são na maioria trivalentes com raios de aproximadamente 1 Å, e números de coordenação entre 6 e 12. Algumas TRs apresentam a propriedade da luminescência, por exemplo o Eu^{3+} apresenta emissão mais intensa na região do vermelho, o Tb^{3+} na região verde e o Eu^{2+} na região do azul. Estas propriedades determinam importantes aplicações, dentre elas, destacam-se a televisão à cores e lâmpadas “fluorescentes” tricromáticas [14, 15].

As configurações eletrônicas $4f^n$ dos íons de TRs possuem vários níveis energéticos, com energias determinadas pela combinação de repulsão inter-eletrônica, acoplamento spin-orbita e o meio coordenante (campo cristalino) [16].

A relaxação de um estado excitado pode ocorrer por decaimentos radiativos e/ou não radiativos. O decaimento radiativo ocorre com uma transição eletrônica de um nível de maior energia para um de menor energia, sendo esta energia emitida como radiação. Decaimentos não radiativos ocorrem através de transições vibracionais, com a energia perdida para o ambiente. A eficiência do processo de emissão de radiação depende da diferença energética entre o estado excitado e fundamental e da energia vibracional do oscilador e da vizinhança ao redor do íon [15, 17].

Os íons TRs absorvem pouco na região espectral do visível e ultra-violeta, mas em quelatos a eficiência de absorção é aumentada. Quando um ligante

orgânico absorve radiação, há uma transição eletrônica do seu estado singlete fundamental para um estado singlete excitado, seguido de uma perda energética para um estado triplete excitado. Esta energia é transferida para o íon metálico (efeito antena) ou perdida através de decaimentos não radiativos. A eficiência deste processo de conversão de energia, ou seja, a seqüência absorção → transferência → emissão, depende da intensidade de absorção do ligante, da eficiência de energia ligante-metal e da eficiência de luminescência do metal [18].

Complexos de TRs são usados como marcadores luminescentes em imunologia (fluoroimunoanálise), em Ressonância Magnética (imagens), em cromatografia gasosa, em cromatografia líquida de adsorção, em análises espectrofotométricas e como antioxidantes [19-21].

I.3 - Processo Sol-Gel

Recentemente tem-se intensificado muito o interesse na incorporação de moléculas orgânicas em matrizes inorgânicas para fins tecnológicos. O processo sol-gel devido à sua simplicidade metodológica e grande aplicabilidade em materiais opto-eletrônicos e biosensores vem sendo um dos mais empregados para incorporações em matrizes [22, 23].

A hidrólise de precursores como tetraetoxisilano (TEOS) e tetrametoxisilano (TMOS) em solventes orgânicos leva a formação de produtos com a função silanol, os quais formam o sol por condensação e polimerização. A continuação deste processo origina o gel; esta transformação é denominada sol-gel (Esq. 2) [24].

Esquema 2: Processo sol-gel.

1 - Hidrólise/condensação; 2 - Transição sol-gel; 3 – secagem

A vantagem da utilização do processo sol-gel não é somente a homogeneidade do gel formado, mas também a possível modelagem desses géis em filmes, placas ou em revestimentos.

Através do processo sol-gel podemos obter materiais híbridos organo-inorgânicos, que se constituem em óxidos inorgânicos incluídos em polímeros orgânicos, ou por moléculas orgânicas incluídas em cadeias de óxidos inorgânicos. A introdução das moléculas orgânicas na rede inorgânica é feita pela dissolução do composto em um solvente, como o etanol, e adição deste à mistura polimerizante antes da gelação; ou ainda através de uma ligação covalente entre a molécula e um precursor alcóxido organicamente modificado capaz de condensar com o TEOS ou TMOS [25, 26]

II – OBJETIVO

O objetivo do trabalho é a síntese e caracterização de sistemas luminescentes eficientes em solução aquosa. A emissão dos íons Terras Raras em solução aquosa é bastante diminuída pelas perdas vibracionais de energia, do estado excitado dos íons TRs para as moléculas da água. Para a formação de um eficiente sistema luminescente de íons TRs em solução aquosa é necessário, então, um isolamento completo desses íons das moléculas do solvente. A inclusão na cavidade da α -CD proporciona a solubilização dos complexos e um isolamento do centro emissor das moléculas de água.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1- Solventes e Reagentes

- ❖ Dimetilformamida (DMF)
- ❖ Etanol (EtOH)
- ❖ Metanol (MeOH)
- ❖ Ácido Clorídrico (HCl)
- ❖ Hidróxido de Amônio (NH₄OH)
- ❖ Tetraetilortosilicato (TEOS)
- ❖ α-Ciclodextrina
- ❖ Óxido de Európio (Eu₂O₃)
- ❖ Óxido de Térbio (Tb₄O₇)
- ❖ 2,4-pentanodiona (acac)
- ❖ 3-fenil-2,4-pentanodiona (fpa)
- ❖ 1-fenil-1,3-butanodiona (bac)
- ❖ tetratrilfluoroacetona (tta)
- ❖ benzoiltrifluoroacetona (bfa)
- ❖ 1,10-fenantrolina (phen)

III.2 – *Infra-estrutura utilizada*

- ❖ Chapas de aquecimento e agitação magnética Cornig - Hot Plate Stirrer
- ❖ Agitador por ultra-som Minisom Thornton, Inpec Eletrônica S.A., frequência: 50-60 Hz
- ❖ Balança analítica eletrônica semi-micro Mettler AE 240.
- ❖ Espectrofluorímetro- SPEX FLUOROLOG 2
- ❖ Espectrofluorímetro –SPEX FLUOROLOG 3 Triax 550.
- ❖ Espectrofotômetro HP 8453 Diode Array
- ❖ Microcomputadores e periféricos com softwares adquiridos (Windows®, Origin®, etc.)

Estrutura disponível no departamento:

- ❖ Espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer FT-IR 1600
- ❖ Análises termogravimétricas no DTA/TGA - SDT 2960 TA Instruments
- ❖ Análise Elementar no Carlo Erba CE Instruments EA 1110

III.3 – Procedimento Experimental

III.3.1 – Obtenção de complexos de Terras Raras com b-dicetonatos

Os cloretos de Eu^{3+} e Tb^{3+} foram obtidos pela reação entre os respectivos óxidos e HCl em excesso. O excesso de HCl foi utilizado para aumentar a velocidade da reação, e foi retirado por evaporações sucessivas com adição de água (sem que a secagem ocorra, evitando a formação de oxicloreto).

III.3.1.1 - Com o ligante fpa foram sintetizados complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} . Sob agitação, foram adicionados lentamente 20,0 mL de $\text{TRCl}_3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (0,2 mmol) a aproximadamente 20 mL de uma solução água/metanol (1:1) contendo 175 mg de Hfpa (1mmol). O pH foi mantido entre 6,5 e 7,0 (com HCl ou NH_4OH) durante a adição [27].

Os complexos mistos entre TR-fpa e phen foram obtidos adicionando-se 0,2 mmol de phen durante o procedimento descrito anteriormente. Após 24 horas sob agitação, os precipitados foram filtrados à pressão reduzida. A formação dos complexos foi confirmada por infravermelho, análise elementar e termogravimetria.

Foram obtidos espectros de luminescência e tempo de vida dos complexos sólidos sintetizados para comparação com os espectros dos compostos de inclusão formados com α -CD em solução aquosa e no estado sólido.

III.3.1.2 - Com os ligantes tta, bac e bfa foram sintetizados complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Sob agitação, foram adicionados lentamente 20,0 mL de $\text{TRCl}_3 - 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (0,2 mmol) a aproximadamente 20 mL de uma solução água/metanol (1:1) contendo 1mmol do ligante. O pH foi mantido entre 6,5 e 7,0 durante a adição. Após 24 horas sob agitação, os precipitados foram filtrados à pressão reduzida. A formação dos complexos foi confirmada por infravermelho, análise elementar e termogravimétrica. Foram obtidos espectros de luminescência e tempo de vida dos complexos sólidos sintetizados.

III.3.1.2 - Com o ligante acac foram sintetizados complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Sob agitação, foram adicionados lentamente 122,0 mg de acetilacetato de sódio (1 mmol) a 20,0 mL (0,2 mmol) de solução aquosa de $\text{TRCl}_3 - 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, com pH mantido entre 6,5 e 7,0. O precipitado foi filtrado e seco a vácuo. A formação do complexo foi confirmada por infravermelho e análise elementar.

III.3.2 - Obtenção dos compostos de inclusão em α -Ciclodextrina

Os compostos de inclusão foram obtidos em solução aquosa. Em 5,0 mL de solução aquosa de $\alpha\text{-CD} - 5 \text{ mmol.L}^{-1}$, foram adicionados os complexos sólidos de Eu^{3+} e Tb^{3+} em duas proporções molares diferentes: 1:10 e 1:20, de complexo para $\alpha\text{-CD}$. Após uma semana de agitação, a temperatura ambiente, obteve-se uma solução homogênea, com os complexos de TRs parcialmente hospedados na cavidade da $\alpha\text{-CD}$.

Para o estudo dos compostos de inclusão no estado sólido, as soluções foram deixadas a temperatura ambiente até a completa evaporação da água.

Os compostos de inclusão Tb(fpa)₃/α-CD e Tb(fpa)₃phen/α-CD no estado sólido foram estudados também quando dopados em uma matriz rígida de sílica, obtida pelo método sol-gel. Para a obtenção desta matriz, 15 mg do complexo de inclusão foram adicionados a 2,0 mL de TEOS, 2,0 de etanol, 750 μL de H₂O e 250 μL de HCL – 1,0 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada por 1 hora e deixada em repouso à temperatura ambiente. Após uma semana obteve-se uma matriz sólida vítrea.

III.3.3 - Estudo dos compostos de inclusão

Os compostos de inclusão em solução aquosa foram analisados por espectroscopia absorção, excitação e emissão na região do UV/Vis. Foram obtidos os espectros e também determinados os tempos de vida para os compostos de Eu³⁺ e Tb³⁺.

Os compostos de inclusão de Eu³⁺ no estado sólido foram estudados por espectroscopia de infravermelho e medidas de luminescência. Foram obtidos espectros de excitação, emissão e tempo de vida a temperatura ambiente (298 K) e espectros de emissão a 77K (N₂ líquido). Os mesmos experimentos foram realizados para os compostos de Tb(fpa)₃/α-CD e Tb(fpa)₃phen/α-CD sólidos e como dopantes na matriz sol-gel.

Os compostos de inclusão entre α-CD e os ligantes fpa, acac, tta, bac, bfa e phen, em solução aquosa, foram estudados por espectroscopia absorção no UV/Vis. Foram obtidos espectros de absorção da solução em pHs variados, com a adição de HCl ou NH₄OH. Os ligantes também foram estudados no estado sólido dispersos em Fluorolube[®].

III.3.3.1 - Obtenção das curvas de decomposição térmica

As análises termogravimétricas foram realizadas no analisador térmico SDT 2690 Simultaneous DTA/TGA TA Instruments, com atmosfera de ar sintético e velocidade de aquecimento de 10 °C/minuto.

III.3.3.2 - Espectros no Infravermelho

Os espectros de absorção no IV foram obtidos utilizando-se o aparelho Perkin Elmer FT-IR 1600 (departamento de química), em pastilhas de KBr.

III.3.3.3 - Espectros de Absorção no Ultravioleta/Visível

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8452 Diode Array UV-Vis. Os espectros das soluções foram realizados em uma cubeta de quartzo de 1,00 cm caminho óptico. Os espectros dos sólidos foram realizados em placas quartzo de 0,1 mm de caminho óptico, através da emulsão dos sólidos em Fluorolube®.

III.3.3.4 - Espectros de Luminescência (excitação, emissão) e medidas de tempo de vida.

Os espectros foram obtidos no espectrofluorímetro SPEX – FLUOROLOG II, a temperatura ambiente e a 77 K. As medidas de tempo de vida foram realizadas no SPEX – FLUOROLOG III TRIAX 550, acessório 1934D, a temperatura ambiente. Os decaimentos exponenciais de primeira e/ou segunda ordem foram analisados através do programa computacional Origin 5.0®.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - $\text{Eu}(\text{fpa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O complexo foi sintetizado pela adição de 20,0 mL de $\text{EuCl}_3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a uma solução água/metanol com 175 mg de fpa. A proporção de 1:5 em mols, com excesso de ligante, foi utilizada para a garantia da formação do complexo $\text{Eu}(\text{fpa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1:3).

A formação do complexo foi confirmada pelo deslocamento da banda relativa ao estiramento C=O da fpa no infravermelho [28]. A banda original da fpa em 1600 cm^{-1} apresentou-se deslocada para 1586 cm^{-1} . A análise elementar do composto mostrou uma quantidade de carbono (55,02%) e hidrogênio (6,03%) que nos leva a fórmula $[\text{Eu}(\text{fpa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (calculada: C = 55,44% e H = 5,3%). A decomposição termogravimétrica (TGA) indicou 20,9% de Eu (calculada: Eu = 21,32%). Os espectros de luminescência do complexo apresentaram as transições características do Eu^{3+} , com máximo de excitação em 353 nm e emissão 611 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), respectivamente.

Figura 5: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$) do $\text{Eu}(\text{fpa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Os complexos de inclusão em ciclodextrina foram preparados agitando-se 1mg de $\text{Eu}(\text{fpa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólido em 2,8 mL e 5,6 mL de solução aquosa de $\alpha\text{-CD}$ 5,0 mmol.L^{-1} , para uma proporção em mols de 1:10 e 1:20, respectivamente. Foi adicionada água até um volume final de 10,0 mL nos dois os casos.

Após a inclusão do complexo sólido (de coloração amarelada) no hospedeiro, a solução ficou transparente. Os espectros de excitação dos compostos de inclusão em solução aquosa (Figura 6) apresentaram um máximo em 340 nm, observando-se assim um deslocamento de 11 nm com relação ao máximo de excitação do complexo sólido. Os espectros de emissão dos compostos apresentaram a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} com pouca definição (banda larga) e deslocada para 614 nm. É possível observar no espectro uma banda larga, de 573 a 600 nm, com dois picos, que envolve as bandas relativas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. O espectro apresentou ainda as bandas relativas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ em 652 e 700 nm, respectivamente (Fig. 6).

Figura 6: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$) do $\text{Eu}(\text{fpa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\alpha\text{-CD}$, (—) 1:10 e (—) 1:20, em solução aquosa.

Pôde-se observar em um estudo da absorção do composto de inclusão formado entre o ligante fpa e α -CD, em pHs variados, que o máximo de absorção da fpa sofre uma variação de 285 nm para 305 nm para soluções com pH maiores que 7. O máximo de absorção da fpa sólida é igual a 285 nm, mesmo valor do máximo de absorção da fpa/ α -CD em pHs menores que 7. Esse fato evidencia que mesmo após a inclusão na cavidade da CD, o ligante está suscetível a uma protonação/desprotonação provocada pelo meio, ou seja, que os grupos carbonílicos (polares) não estão no interior da cavidade apolar.

As soluções aquosas dos complexos 1:10 e 1:20 foram secas a ao ar em temperatura $\sim 30^{\circ}\text{C}$, para o estudo dos compostos de inclusão no estado sólido. O espectro dos compostos na região do infravermelho mostrou uma diminuição na área das bandas de absorção relativa aos modos vibracionais $-\text{OH}$ ($\sim 3500\text{cm}^{-1}$ [28]) da água em relação ao espectro da α -CD pura, o que evidencia a saída dessas moléculas da cavidade do hospedeiro após a inclusão. Observou-se também um pequeno deslocamento das bandas relativas as vibrações do anel aromático da fpa como consequência da interação com a cavidade da CD. Os estiramentos em 1370 cm^{-1} e 696 cm^{-1} do anel aromático no complexo $\text{Eu}(\text{fpa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentaram-se em 1381 cm^{-1} e 704 cm^{-1} , respectivamente, após a inclusão na ciclodextrina (Figura 7).

Figura 7: Espectro no IV do composto $\text{Eu(fpa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$, 1:20.

Os compostos no estado sólido apresentaram máximos de excitação e emissão semelhantes ao do complexo de Eu^{3+} original. Os picos de emissão apresentaram-se bastante alargados, mesmo a baixa temperatura (77 K). A Figura 8 apresenta os espectros de excitação e emissão dos compostos no estado sólido.

Figura 8: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$) emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) do $\text{Eu(fpa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$, (—) 1:10 e (—) 1:20, no estado sólido.

Os tempos de vida dos compostos de inclusão no estado sólido foram semelhantes ao do complexo original. Em solução aquosa, os valores de tempo de vida sofreram uma redução, devido à falta de rigidez e a perda de energia através dos níveis vibracionais das moléculas de água.

A Figura 9 apresenta os decaimentos radiativos das emissões originadas em 5D_0 do composto 1:20, em solução aquosa e no estado sólido, e a tabela 2, os dados obtidos para as situações estudadas.

Figura 9: Decaimentos radiativos das emissões originadas em 5D_0 do composto $\text{Eu}(\text{fpa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$, 1:20, em solução aquosa e no estado sólido. (—) Decaimento exponencial calculado.

Tabela 2: Valores de $\lambda_{\text{max}}(\text{exc/em})$ e tempos de vida (τ) do $\text{Eu}(\text{fpa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$.

$\text{Eu}(\text{fpa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	λ_{max} excitação	λ_{max} emissão	τ (ms)
Sólido	353 nm	611 nm	0,38
$\alpha\text{-CD}$ 1:10 sol. aq.	340 nm	614 nm	0,28
$\alpha\text{-CD}$ 1:20 sol. aq.	342 nm	614 nm	0,26
$\alpha\text{-CD}$ 1:10 sólido	357 nm	615 nm	0,40
$\alpha\text{-CD}$ 1:20 sólido	355 nm	614 nm	0,41

O complexo de $\text{Eu}(\text{fpa})_3$ também foi estudado com 1,10–fenantrolina (phen) completando a esfera de coordenação.

IV.2 - *Eu(fpa)₃.phen*

O complexo foi sintetizado pela adição de 20,0 mL de $\text{EuCl}_3 \cdot 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a uma solução água/metanol com 175 mg de fpa e 40 mg de phen. A formação do complexo foi confirmada através de IV, análise elementar e TGA.

A análise elementar mostrou uma quantidade de carbono (62,44%), hidrogênio (5,53%) e nitrogênio (3,33%) que leva a uma fórmula $[\text{Eu}(\text{fpa})_3.\text{phen}]$ (calculada: C=62,45%, H=5,53% e N=3,32%). Os espectros de luminescência apresentaram as transições características do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$), com picos máximos em 350 nm e 611 nm para excitação e emissão. A figura 10 apresenta os espectros de excitação e emissão obtidos para o complexo sintetizado.

Figura 10: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{exc}} = 611\text{nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{em}} = 350\text{nm}$) do $\text{Eu}(\text{fpa})_3.\text{phen}$ sólido.

Os compostos de inclusão em α -ciclodextrina foram preparados pela adição de 1mg de $\text{Eu}(\text{fpa})_3.\text{phen}$ sólido em 2,4 mL e 4,8 mL de solução aquosa de α -CD $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, para as proporções de 1:10 e 1:20 em mol. O volume de ambas as soluções foi completado para 10,0 mL.

Os espectros dos compostos de inclusão, em solução aquosa, apresentaram um deslocamento de aproximadamente 15 nm no máximo de excitação, em relação ao complexo original. O máximo de excitação em 350 nm no complexo sólido passou para ~335 nm nos compostos de inclusão (Figura 11) em solução, deslocamento equivalente ao observado para o complexo de $\text{Eu(fpa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os espectros de emissão mostraram as transições do Eu^{3+} bem definidas, com alta intensidade. O máximo observado, referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, apresentou-se em 611 nm, sendo possível observar um desdobramento em três picos (Fig. 11).

Figura 11: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$) do $[\text{Eu(fpa)}_3.\text{phen}]:\alpha\text{-CD}$, (—) 1:10 e (—) 1:20, em meio aquoso.

Para o estudo dos compostos de inclusão no estado sólido as soluções aquosas dos complexos 1:10 e 1:20 foram deixadas secar a temperatura ambiente. A inclusão do complexo na cavidade da $\alpha\text{-CD}$ foi confirmada através de espectros de absorção no infravermelho. As bandas relativas ao anel aromático da fpa apresentaram-se deslocadas após a inclusão, o que indica a inclusão do complexo na ciclodextrina através do fenil.

No estado sólido os máximos de excitação apresentaram-se ainda mais deslocados para o UV, sendo igual a 328 nm nas duas proporções estudadas. É possível observar as bandas relativas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$ bem definidas, com máximos em, respectivamente, 579, 592, 615, 651 e 695 nm.

Mesmo nos espectros de emissão dos complexos a baixa temperatura (77 K), não foi possível observar os desdobramentos da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} (Figura 12).

Figura 12: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 328 \text{ nm}$) do $[\text{Eu}(\text{fpa})_3.\text{phen}]:\alpha\text{-CD}$, (—) 1:10 e (—) 1:20, no estado sólido.

Os valores de tempo de vida obtidos foram um pouco maiores para os compostos de inclusão do que para o $\text{Eu}(\text{fpa})_3.\text{phen}$ sólido. Este aumento no tempo de vida pode evidenciar uma relação entre o convidado e o hospedeiro que aumente a rigidez do complexo de Eu^{3+} , proporcionando uma interação dos estados eletrônicos da CD com o centro emissor. A Figura 13 apresenta os decaimentos obtidos para o composto 1:20.

Figura 13: Decaimentos radiativos das emissões originadas em 5D_0 do complexo $\text{Eu(fpa)}_3\cdot\text{phen}:\alpha\text{-CD}$ 1:20 em solução aquosa e sólido. (—) Decaimento exponencial.

A Tabela 3 apresenta os valores de máximos de excitação e emissão e os tempo de vida obtidos para todos os compostos estudados.

Tabela 3: Valores de λ_{max} (exc/em) e tempos de vida (τ) do $\text{Eu(fpa)}_3\cdot\text{phen}:\alpha\text{-CD}$.

$\text{Eu(fpa)}_3\cdot\text{phen}$	λ_{max} excitação	λ_{max} emissão	τ (ms)
Sólido	350 nm	611 nm	0,51
$\alpha\text{-CD}$ 1:10 sol. aq.	335 nm	614 nm	0,61
$\alpha\text{-CD}$ 1:20 sol. aq.	335 nm	614 nm	0,56
$\alpha\text{-CD}$ 1:10 sólido	328 nm	615 nm	0,61
$\alpha\text{-CD}$ 1:20 sólido	328 nm	615 nm	0,57

IV.3 - $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O complexo foi sintetizado pela adição de 20,0 mL de $\text{EuCl}_3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a uma solução água/metanol com 219 mg de tta. O complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é bastante luminescente e pouco solúvel em água. A inclusão do complexo em CD visa o estudo do comportamento das suas propriedades fotofísicas em solução aquosa, já que o estudo no estado sólido já foi relatado na literatura [29-31]. No entanto, o estudo do complexo sólido foi necessário para uma comparação – e entendimento – das mudanças advindas do encapsulamento em ciclodextrina.

A análise elementar do tenoiltrifluoroacetato de európio apresentou uma quantidade de carbono (31,59%), hidrogênio (1,53%) e enxofre (9,65%) que leva a fórmula $[\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (calculada: C-32,8%; H-1,88%; S-11,2%). A análise termogravimétrica resultou em 17,40% de európio no complexo, o que está de acordo com a estequiometria proposta (calculada: Eu = 18,05%). O espectro de infravermelho do complexo apresentou um deslocamento na banda relativa ao estiramento C=O, confirmando que a ligação entre o európio e a tta ocorre pela carbonila. O estiramento observado em 1660 cm^{-1} na Htta apresentou-se deslocado para 1604 cm^{-1} no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Os espectros de excitação do complexo sólido apresentou máximo em 373 nm. O espectro de emissão apresentou as transições características do európio bastante desdobradas, com máximo referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 611 nm (Figura 14).

Figura 14: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 611\text{nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 373\text{nm}$) do $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólido.

O composto de inclusão 1:20 foi obtido agitando-se 1 mg do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com 4,8 mL de $\alpha\text{-CD}$ $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

O espectro de excitação do composto de inclusão em solução aquosa apresentou máximo deslocado em aproximadamente 13 nm para o UV (maior energia) em relação ao complexo original.

O espectro de emissão apresentou bandas características do Eu^{3+} intensas, mesmo em solução aquosa. O espectro mostra as bandas relativas as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,4}$ sem desdobramentos, localizadas em 577, 590, 614 e 697 nm, respectivamente. A banda referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ apresentou-se com baixa intensidade.

A Figura 15 mostra os espectros obtidos para os compostos em solução.

Figura 15: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 614$ nm) e emissão ($\lambda_{ex} = 360$ nm) do $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$, 1:20, em solução aquosa.

O espectro de IV do composto sólido apresentou um pequeno deslocamento nas bandas relativas aos estiramentos C=C e C-S-C, confirmando a formação do composto através da inclusão do anel tenoil na cavidade da $\alpha\text{-CD}$.

O composto de inclusão no estado sólido apresentou um máximo de excitação ainda mais deslocado para a região do ultravioleta ($\lambda_{max} = 340$ nm) que em solução aquosa. O espectro de emissão apresentou a banda característica do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) um pouco alargada, em 615 nm, desdobrada em dois picos (Figura 16).

Figura 16: Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex}=340 \text{ nm}$ -77 K) do $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\alpha\text{-CD}$, 1:20, sólido.

O tempo de vida no composto de inclusão (0,24 ms) é bem menor que o tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,93 ms). O tempo de vida diminui mais ainda no composto de inclusão no estado sólido (0,18 ms). Os valores para o tempo de vida e para os espectros de luminescência estão apresentados na tabela 4. Os decaimentos radiativos das emissões originadas em $^5\text{D}_0$ do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{CD}$, 1:20, em solução aquosa e no estado sólido, são apresentados na Figura 17.

Figura 17: Decaimentos radiativos das emissões originadas em 5D_0 do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$, 1:20, em solução aquosa e sólido. (—) Decaimento exponencial.

Tabela 4: Valores de λ_{max} (exc/em) e tempos de vida (τ) do $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$.

$\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	λ_{max} excitação	λ_{max} emissão	τ (ms)
Sólido	373 nm	611 nm	0,93
$\alpha\text{-CD}$ 1:20 sol. aq.	360 nm	614 nm	0,24
$\alpha\text{-CD}$ 1:20 sólido	340 nm	614 nm	0,18

IV.4 – $[\text{Eu}(\text{bac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

O benzoilacetato de európio foi preparado pela adição lenta de 20,0 mL de solução de $\text{EuCl}_3 - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a aproximadamente 20 mL de solução água/metanol contendo 162 mg de bac. O precipitado foi filtrado e seco a vácuo. A fórmula $[\text{Eu}(\text{bac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (calculada: C=52,25% e H=4,64%) foi definida através dos resultados obtidos nas análises elementar e térmica (carbono - 52,99% e Hidrogênio - 4,91%) do composto.

O complexo apresentou máximo de excitação em 368 nm e bandas de emissão bem definidas, sendo a mais intensa em 611 nm, desdobrada em 5 picos (Figura 18). A banda referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, em 578 nm, apresentou um único pico, o que indica a presença de apenas um centro emissor.

Figura 18: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 611\text{nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 368\text{nm}$) do $[\text{Eu}(\text{bac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O composto de inclusão 1:20 foi preparado agitando-se 1 mg de $\text{Eu}(\text{bac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 4,8 mL de $\alpha\text{-CD}$ $5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Após inclusão completa, a solução apresentou-se transparente. Em solução aquosa, pode-se observar que a intensidade da excitação diminuiu bastante em relação ao complexo inicial. O máximo de excitação observado foi 346 nm, deslocado portanto em aproximadamente 20 nm para a região do UV, em relação ao máximo do $[\text{Eu}(\text{bac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sólido. O espectro de emissão apresentou as transições características do Eu^{3+} , porém bem menos definida que no complexo original. A Figura 19 apresenta os espectros de excitação e emissão dos compostos de inclusão em solução aquosa.

Figura 19: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 614$ nm) e emissão ($\lambda_{ex} = 346$ nm) $\text{Eu}(\text{bac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$, 1:20, aquoso.

O composto de inclusão no estado sólido apresentou máximo de excitação em 360 nm, valor mais próximo do máximo do complexo original, 368 nm. O espectro de emissão apresentou as transições característica do Eu^{3+} em bandas um pouco alargadas, sendo possível a observação do desdobramento nos picos (Figura 20). A formação do composto de inclusão ocorreu através do anel aromático do ligante bac, e foi confirmada pela diminuição das bandas relativa aos estiramentos deste grupo no infravermelho.

Figura 20: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 615$ nm) e emissão ($\lambda_{ex} = 346$ nm-77 K) do $\text{Eu}(\text{bac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$, 1:20, sólido.

Os valores de tempo de vida da emissão apresentaram-se maiores nos compostos de inclusão. Este aumento no tempo de vida pode evidenciar novamente uma relação entre a β -dicetona e o hospedeiro que aumente a rigidez do complexo, diminuindo as perdas vibracionais. No estado sólido, o decaimento do tempo é mais bem ajustado por uma curva biexponencial, o que indicaria a existência de mais de um sítio de simetria para o Eu^{3+} (Figura 21). Na Tabela 5, podemos encontrar os valores para excitação, emissão e tempos de vida nos compostos estudados.

Figura 21: Curvas de tempo de vida para $\text{Eu}(\text{bac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$, sol. aq. e sol. (—) Decaimento 1ª ordem (—) Decaimento 2ª ordem.

Tabela 5: Valores de $\lambda_{\text{max}}(\text{exc/em})$ e tempo de vida (τ) do $\text{Eu}(\text{bac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$.

$\text{Eu}(\text{bac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	λ_{max} excitação	λ_{max} emissão	τ (ms)
Sólido	368 nm	612 nm	0,19
$\alpha\text{-CD}$ 1:20 sol. aq.	346 nm	614 nm	0,26
$\alpha\text{-CD}$ 1:20 sólido	360 nm	615 nm	0,34 (63%) 0,91 (36%)

IV.5 - $\text{Eu}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O $\text{Eu}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi preparado pela adição lenta de 20,0 mL de solução de $\text{EuCl}_3 - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a aproximadamente 20 mL de solução água/metanol contendo 216 mg de benzoiltrifluoroacetona (bfa). O precipitado foi filtrado e seco a vácuo. O espectro no infravermelho apresentou a banda relativa ao estiramento C=O em 1615 cm^{-1} . Através da análise elementar foi determinado a porcentagem de carbono (44,24%) e hidrogênio (2,725%) no complexo, compatíveis com a fórmula $[\text{Eu}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (Calculada: C = 43,22% e H = 2,60%).

O complexo apresentou uma alta intensidade de luminescência, com máximo de excitação em 371 nm. O espectro de emissão apresentou as bandas referentes as transições do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$) bem definidas e desdobradas, com pico máximo em 612 nm (Figura 22).

Figura 22: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 371\text{nm}$) do $\text{Eu}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O composto de inclusão 1:20 foi obtido agitando-se 1 mg do complexo em 4,7 mL de $\alpha\text{-CD}$ $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. A solução não apresentou coloração após a inclusão. Mesmo em solução aquosa, as intensidades de excitação e emissão do európio foram altas. O composto de inclusão formado apresentou um máximo de excitação em 365 nm. Apesar de ser bem próximo ao máximo de excitação do complexo sólido, o pico encontra-se, como nos demais compostos de $\text{Eu}^{3+}/\beta\text{-dicetona}/\alpha\text{-CD}$, deslocado para a região do UV/Vis. O espectro de emissão apresentou as bandas características do európio com menor definição dos desdobramentos dos picos (Figura 23).

Figura 23: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) $[\text{Eu}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]:\alpha\text{-CD}$, 1:20, em solução aquosa.

A análise de IV mostrou do composto de inclusão no estado sólido, apresentou uma diminuição na intensidade das bandas referentes as vibrações do anel aromático na região de $570 \text{ a } 800 \text{ cm}^{-1}$ e de $1450 \text{ a } 1550 \text{ cm}^{-1}$. As bandas relativas os estiramentos C–F foram menos afetadas, o que indica que a interação entre o complexo e a $\alpha\text{-CD}$ ocorre pelo anel aromático e não pelo carbono fluorado, devido a maior polaridade deste grupo. Pode-se observar ainda que não houve alteração na posição da banda referente ao estiramento C=O, em 1615 cm^{-1} (Figura 24).

Figura 24: Espectro no IV do composto $\text{Eu(bfa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$, 1:20, sólido.

O composto sólido apresentou uma alta intensidade de luminescência. O máximo de excitação em 360 nm está um pouco mais deslocado para a região do UV do que quando em solução aquosa. O espectro de emissão apresentou as transições características ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$) do Eu^{3+} (Figura 25).

Figura 25: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}}=615 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{ex}}=360 \text{ nm}$ -77 K) do $\text{Eu(bfa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$, 1:20, sólido.

Os valores de tempo de vida foram bem semelhantes para o complexo sólido de $[\text{Eu}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e para o composto de inclusão $[\text{Eu}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]:\alpha\text{-CD}$ em solução aquosa e no estado sólido. Observou-se uma pequena diminuição do tempo de vida do composto de inclusão no estado sólido em relação à solução aquosa. A Figura 26 apresenta os espectros de tempo de vida obtidos para os compostos de inclusão em solução aquosa e no estado sólido.

Figura 26: Decaimentos radiativos das emissões originadas em $^5\text{D}_0$ do complexo $\text{Eu}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\alpha\text{-CD}$, 1:20, em solução aquosa e sólido.

Tabela 6: Valores de $\lambda_{\text{max}}(\text{exc/em})$ e tempo de vida (τ) do $\text{Eu}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\alpha\text{-CD}$.

$\text{Eu}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	λ_{max} excitação	λ_{max} emissão	τ (ms)
Sólido	371 nm	612 nm	0,36
$\alpha\text{-CD}$ 1:20 sol. aq.	365 nm	612 nm	0,34
$\alpha\text{-CD}$ 1:20 sólido	360 nm	615 nm	0,33

IV.6 - $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O acetilacetonato de európio foi preparado pela adição lenta de 122 mg de acetilacetonato de sódio a 20,0 mL de solução aquosa de $\text{EuCl}_3 - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, com pH mantido entre 6,5 e 7,0. O precipitado foi filtrado e seco a baixa pressão. O complexo apresentou uma fraca luminescência, com máximo de excitação em 362 nm e espectro emissão com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} (611 nm) bem mais intensa que as demais transições (figura 27).

Figura 27: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 611\text{nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 362\text{ nm}$) do $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O composto de inclusão 1:20 foi preparado pela mistura de 1 mg de $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 8,4 mL de solução de $\alpha\text{-CD}$ $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. A inclusão deste complexo durou cerca de 3 semanas, sendo mais demorada que a dos outros complexos (1 semana). Após a inclusão a solução apresentou-se um pouco turva. O máximo de excitação observado em 362 nm é igual ao do complexo sólido, porém a banda apresentou-se bem mais alargada.

O espectro de emissão apresentou as bandas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ do Eu^{3+} , sendo a banda em 611 nm bastante alargada (aproximadamente 25 nm). O espectro de emissão apresentou baixa intensidade, não tornando possível o cálculo do(s) tempo(s) de vida.

A Figura 28 mostra os espectros da solução aquosa obtidos a temperatura ambiente.

Figura 28: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 611\text{nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 362\text{ nm}$) $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\alpha\text{-CD}$, 1:20, aquoso.

O composto de inclusão no estado sólido apresentou uma intensidade de emissão um pouco maior, com máximos de excitação e emissão respectivamente em 370 nm e 616 nm. O espectro de emissão é bem semelhante ao da solução aquosa, porém a banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresentou-se um pouco mais estreita ($\sim 15\text{ nm}$).

Figura 29: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 611\text{nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 362\text{ nm}$) do $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\alpha\text{-CD}$, 1:20, sólido.

O valor do tempo de vida para o composto de inclusão no estado sólido é menor que o do complexo sólido $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Para o composto $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\alpha\text{-CD}$ em solução aquosa não foi possível obtenção do valor do tempo de vida devido a baixa intensidade da emissão.

Figura 30: Decaimentos radiativos das emissões originadas em $^5\text{D}_0$ do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\alpha\text{-CD}$, 1:20, sólido.

A Tabela 7 apresenta os valores para os máximos de excitação e emissão, e tempo de vida para o complexo Eu/acac/ α -CD.

Tabela 7: Valores de λ_{max} (exc/em) e tempo de vida (τ) do Eu(acac)₃.2H₂O: α -CD.

Eu(acac)₃.2H₂O	λ_{max} excitação	λ_{max} emissão	τ (ms)
Sólido	362 nm	611 nm	0,86
α -CD 1:20 sol. aq.	362 nm	612 nm	—
α -CD 1:20 sólido	370 nm	616 nm	0,40

IV.7 - Tb(fpa)₃.2H₂O

O complexo foi sintetizado pela adição de 20,0 mL de TbCl₃-1.10⁻² mol.L⁻¹ a uma solução água/metanol (1:1) com 175 mg de fpa. O complexo Tb(fpa)₃.2H₂O foi filtrado e seco à baixa pressão.

O infravermelho confirmou a formação do complexo com o estiramento C=O em 1590 cm⁻¹ e do anel aromático em 1366-1450 cm⁻¹ [28]. A análise elementar mostrou uma porcentagem de carbono de 53,85% e hidrogênio 5,40%, compatível com a fórmula [Tb(fpa)₃.2H₂O].H₂O (Calculada: C = 53,65% e H = 5,28%).

O complexo apresentou uma alta intensidade de luminescência, com máximo de excitação em 340 nm. O espectro de emissão apresentou as transições característica do Tb³⁺ (⁵D₄ → ⁷F_{6,5,4,3}), com máximo em 545 nm (Figura 31).

Figura 31: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$) do $\text{Tb(fpa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O composto de inclusão 1:6 foi preparado pela mistura de 1 mg de $\text{Tb(fpa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 4,2 mL de solução de $\alpha\text{-CD}$ $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. O volume da solução foi completado para 10,0 mL.

O máximo de excitação do composto em solução aquosa foi 324 nm. Esse máximo está deslocado em aproximadamente 15 nm em relação ao complexo sólido, semelhante ao observado para o complexo de Eu^{3+} com o mesmo ligante. O espectro de emissão apresentou as transições características do Tb^{3+} um pouco alargadas, com máximo em 544 nm, referente a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$.

Figura 32: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 544$ nm) e emissão ($\lambda_{ex} = 324$ nm) do $Tb(fpa)_3 \cdot 2H_2O : \alpha\text{-CD}$, 1:6, aquoso.

O espectro de excitação do composto de inclusão no estado sólido apresentou máximo mais próximo do complexo original, em 337 nm. As bandas de emissão apresentaram-se um pouco mais afinadas, mas ainda sem a definição dos desdobramentos das transições (Figura 33). O comportamento observado para o complexo de Tb/fpa é semelhante ao comportamento do Eu/fpa. Em ambos os casos, após a inclusão do complexo em $\alpha\text{-CD}$, observou-se um deslocamento no máximo de excitação, em solução aquosa, de aproximadamente 15 nm para a região do UV/vis, quando comparado com o complexo original. O estudo dos compostos de inclusão no estado sólido mostrou características semelhantes aos dos complexos sem a presença de α -ciclodextrina.

Figura 33: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 545$ nm) e emissão ($\lambda_{ex} = 337$ nm) do $Tb(fpa)_3 \cdot 2H_2O : \alpha\text{-CD}$, 1:6, sólido.

Os valores de tempo de vida apresentaram-se bem altos, tanto em solução aquosa como no estado sólido, sendo que o valor do tempo de vida do composto de inclusão no estado sólido foi maior que do complexo $Tb(fpa)_3 \cdot 2H_2O$ sintetizado originalmente (Tabela 8).

Foi obtida uma matriz de sol-gel dopada com o composto de inclusão $Tb(fpa)_3 \cdot 2H_2O : \alpha\text{-CD}$. Para a obtenção desta matriz, foram misturados 15,0 mg do composto de inclusão sólido com 2,0 mL de TEOS, 2,0 mL de etanol, 750 μL de água e 250 μL de $\text{HCl} - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Após agitar por 1 hora, a solução foi deixada em repouso à temperatura ambiente e após 1 semana foi obtida uma matriz sólida. Foram obtidos espectros de excitação, emissão e os decaimentos emissivos do material formado. Foi realizada também uma análise termogravimétrica para estudar a estabilidade térmica do composto na matriz.

A formação da matriz foi confirmada por infravermelho, através do aparecimento das bandas relativas ao estiramento Si-O-Si, na região de 1100 a 1200 cm^{-1} (Figura 34).

Figura 34: Infravermelho do composto $\text{Tb(fpa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD}$ sólido (—) e da matriz sol-gel sintetizada (—).

Os espectros de excitação e emissão, obtidos a 77 K, estão apresentados na Figura 38. O máximo de excitação dos compostos na matriz sólida foi 332 nm. Este valor é próximo do máximo de excitação do composto de inclusão no estado sólido e aproximadamente 10 nm deslocado para a região do UV/Vis em relação ao complexo de Térbio original. O espectro de emissão apresentou máximo em 545 nm, sendo esta uma banda larga desdobrada em dois picos.

Figura 35: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 332 \text{ nm}$) do sol-gel $\text{Tb(fpa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \alpha\text{-CD/TEOS}$ (77 K).

A estabilidade térmica do composto aumentou após sua inclusão na matriz. A decomposição do complexo $\text{Tb(fpa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ocorre entre 200 e 400 °C, sendo esta a mesma faixa de temperatura de decomposição para o composto de inclusão formado com α -CD. A decomposição na matriz ocorreu entre 250 e 600 °C, tendo como produtos finais os óxidos de silício e de térbio. O tempo de vida da emissão do térbio na matriz foi 0,77 m(s). Este valor é maior que o tempo de vida da emissão do complexo sólido original e um pouco menor que o tempo de vida do composto de inclusão obtido no estado sólido.

Tabela 8: Valores de λ_{max} (exc/em), tempos de vida (τ) e temperatura de decomposição obtidos para o composto $\text{Tb(fpa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\alpha\text{-CD}$.

$[\text{Tb(fpa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	λ_{max} exc.	λ_{max} emi.	τ (ms)	Decomposição °C
Sólido	340 nm	545 nm	0,64	200 – 400
α -CD 1:6 sol. aq.	324 nm	544 nm	0,61	—
α -CD 1:6 sol.	337 nm	545 nm	0,81	250 – 420
α -CD/TEOS sol-gel	332 nm	544 nm	0,77	250 – 550
Tb^{3+} /aq.	369 nm	545 nm	0,48	—
$\text{Tb}^{3+}/\alpha\text{-CD-aq.}$	369 nm	545 nm	0,43	—

IV.8 - $\text{Tb(fpa)}_3 \cdot \text{phen}$

O complexo foi sintetizado pela adição de 20,0 mL de $\text{TbCl}_3 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a uma solução água/metanol com 175 mg de fpa e 40 mg de phen. O complexo $\text{Tb(fpa)}_3 \cdot \text{phen}$ foi filtrado e seco à vácuo.

A análise elementar do complexo sintetizado mostrou uma porcentagem de carbono (62,57%), hidrogênio (5,51%) e nitrogênio (3,23%) que nos leva a fórmula $[\text{Tb(fpa)}_3 \cdot \text{phen}]$ para o complexo (Calculada: C = 62,04%, H = 4,70% e N=3,29%).

A formação foi confirmada pela presença das bandas relativas aos estiramentos C=N (phen) e do anel aromático da fpa no espectro de infravermelho.

O complexo sólido apresentou máximo de excitação em 362 nm. No espectro de emissão pode-se observar as bandas referentes as transições do Tb^{3+} bem definidas e bastante desdobradas (Figura 36).

Figura 36: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 545$ nm) e emissão ($\lambda_{ex} = 362$ nm) do $Tb(fpa)_3.phen$.

O composto de inclusão 1:20 foi preparado pela mistura de 1 mg de $Tb(fpa)_3.phen$ em 4,5 mL de solução de α -CD $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. O espectro de excitação apresentou máximo em 302 nm, ou seja, um máximo deslocado em aproximadamente 60 nm para o UV-vis em relação ao complexo original. O espectro de emissão apresentou as transições do Tb^{3+} bem intensas (Figura 37).

Figura 37: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 302 \text{ nm}$) do $\text{Tb(fpa)}_3\text{.phen}:\alpha\text{-CD}$, 1:20, aquoso.

O espectro de excitação no estado sólido apresentou um máximo em 328 nm. Esse valor é um intermediário entre o máximo de excitação do complexo sintetizado (366 nm) e do composto de inclusão em solução aquosa (302 nm). O espectro de emissão apresentou as transições do térbio um pouco mais estreitas que em solução aquosa (Figura 38).

Figura 38: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 328 \text{ nm}$) $\text{Tb(fpa)}_3\text{.phen}:\alpha\text{-CD}$, 1:20, sólido.

A matriz sol-gel com o composto de inclusão $\text{Tb(fpa)}_3\text{.phen}:\alpha\text{-CD}$ foi obtida de maneira similar a matriz dopada com $\text{Tb(fpa)}_3\text{.H}_2\text{O}:\alpha\text{-CD}$. Na matriz, o espectro de excitação apresentou-se parecido com o espectro do composto de inclusão no estado sólido. O espectro de emissão a baixa temperatura apresentou a banda da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} em 542 nm, desdobrada em dois picos (Figura 39). Os valores de tempo de vida foram mais altos para o composto de inclusão do que para o complexo $[\text{Tb(fpa)}_3\text{.phen}]$ sintetizado inicialmente. O tempo de vida do composto de inclusão sólido diminuiu quando na matriz de sol-gel.

A estabilidade térmica do composto aumentou após sua inclusão na matriz. A decomposição da matriz ocorreu entre 250 e 650 °C enquanto que o composto de inclusão $\text{Tb(fpa)}_3\text{.phen}:\alpha\text{-CD}$ se decompõe entre 270 e 400 °C. A tabela 9 apresenta os dados referentes as diferentes situações estudadas.

Figura 39: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 329 \text{ nm}$) do $\text{Tb(fpa)}_3\text{.phen}:\alpha\text{-CD/TEOS}$, sol-gel, a 77 K.

Tabela 9: Valores de $\lambda_{\max}(\text{exc/em})$, tempos de vida (τ) e temperatura de decomposição obtidos para o composto $\text{Tb(fpa)}_3\cdot\text{phen}:\alpha\text{-CD}$.

$[\text{Tb(fpa)}_3\cdot\text{phen}]$	$\lambda_{\max}$ exc.	$\lambda_{\max}$ emi.	τ (ms)	Decomposição ($^{\circ}\text{C}$)
Sólido	362 nm	545 nm	0,24	250 – 400
$\alpha\text{-CD}$ 1:6 sol. aq.	302 nm	545 nm	0,30	—
$\alpha\text{-CD}$ 1:6 sólido	328 nm	545 nm	0,69	270 – 400
$\alpha\text{-CD/TEOS}$ sol-gel	329 nm	542 nm	0,48	250 – 600

V - CONCLUSÕES

No esquema 3 estão representados os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} estudados e seus compostos de inclusão em $\alpha\text{-CD}$.

Esquema 3: Representação da inclusão dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} / $\alpha\text{-CD}$.

A Figura 40 mostra as medidas do diâmetro interno e externo, a altura e o volume formado pela cavidade da α -ciclodextrina. As medidas foram calculadas através de raios-X e estão relatadas na literatura [7].

	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	h (Å)	V (mL) em 1 mol
α - CD	5,6	4,2	8,8	7,8	104

Figura 40: Medidas internas e externas da α -CD.

O radical fenil tem como medida de diagonal maior 7,969 Å e largura 2,985 Å. O radical etil tem uma largura plana equivalente a 4,490 Å na fpa (Figura 41). O acetilacetato (acac), tem medidas equivalentes a 5,717 Å de largura, 8,274 Å de comprimento e volume igual a 79,834 cm³/mol [32]. Isso nos leva a crer que apenas a parte do complexo de európio referente aos grupamentos fenil ou etil dos ligantes é que poderia se acomodar na cavidade da ciclodextrina (exceto no caso do complexo com acac, em que o ligante poderia se acomodar inteiramente na CD).

A inclusão da ciclodextrina através do grupo etil do ligante fpa, por exemplo, é dificultada pelo impedimento estérico imposto pelo anel aromático, e também, pela maior densidade eletrônica deste grupo, devido a proximidade com os oxigênios carbonílicos. A inclusão do composto, então, é realizada preferencialmente pelo grupo fenil das β -dicetonas. Isso pode ser evidenciado através do estudo de absorção no ultravioleta da solução aquosa dos ligantes incluídos em ciclodextrina e pelos espectros de infravermelho dos compostos de inclusão no estado sólido.

A variação nos máximos de absorção dos compostos de inclusão entre β -dicetonas e α -CD, observada com a variação de pH, evidencia que a inclusão em ciclodextrina não impossibilita a protonação/desprotonação desses ligantes. Este fato, nos leva a concluir que mesmo após a inclusão os ligantes estariam estericamente favoráveis a formação de complexos com íons terras raras. Podemos também considerar que a inclusão do complexo em ciclodextrina se daria por uma região do ligante que não aquela de ligação com o TR^{3+} . Essa inclusão pouco modificaria portanto o ambiente ao redor do cátion terra rara (Fig. 41).

Essa hipótese pôde ser comprovada pelos espectros de infravermelho dos compostos de inclusão no estado sólido. Em todos os casos foi observada uma modificação na intensidade das bandas relativas as vibrações do anel aromático, o que indica uma interação deste anel com a cavidade. Foi possível observar também que os grupos polares ($-\text{CF}_3$) dos complexos de TR com tta e bfa não apresentaram modificação espectral no infravermelho, indicando que não interagem diretamente com a CD, ficando assim fora da cavidade.

Figura 41: Representação das medidas dos grupos da fpa e da inclusão do complexo de $\text{TR}(\text{fpa})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em ciclodextrina.

De acordo com o observado nos espectros de luminescência, a inclusão do radical fenil no interior da cavidade provoca uma mudança nas interações eletrônicas entre a β -dicetona e o íon TR. Essa mudança poderia ser provocada por uma leve torção do grupo para uma melhor acomodação no interior da cavidade da CD. Essa alteração, pela diferença de posição do radical na cadeia do ligante β -dicetona, afetaria a interação dos níveis de energia diferentemente nos complexos estudados, o que foi de fato observado no estudo realizado com os 6 complexos de európio e 2 de térbio aqui apresentados.

Em geral, a presença da CD não provocou modificações relevantes na primeira esfera de coordenação dos íons. Os espectros de excitação indicam sempre que os ligantes tiveram participação nos processos fotofísicos, embora em meio aquoso (tempos de vida menores) se constate a presença de maior número de moléculas de água. As matrizes vítreas representaram um aumento na estabilidade térmica dos compostos. As propriedades fotofísicas mantiveram-se iguais à dos compostos no estado sólido, com uma melhor definição das bandas espectrais do Tb^{3+} . Observou-se um aumento do tempo de vida da emissão do íon devido a maior rigidez e menor quantidade de água no novo material.

VI – REFERÊNCIAS

- [1] Villiers, A.; *Compt. Rend* **1891**, 112, 536.
- [2] Schardinger, F.; *Wien. Klin. Wochenshr* **1904**, 17, 207.
- [3] Cramer, F.; *Einschlussverbindungen* (Inclusion Compounds) Springer-Verlag, Berlin, **1954**.
- [4] Szejtli, J.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1743.
- [5] Brito, H. F.; Carvalho, C. A. A.; Malta, O. L.; Passos, J. J.; Menezes, J. F. S.; Sinisterra, R. D.; *Spectrochimica Acta A* **1999**, 55, 2403.
- [6] Lindner, K.; Saenger, W.; *Carbohydrate Res.*, **1982**, 99, 103.
- [7] Ferreira, L. F. V.; Lemos, M.; *Química Nova*, **1999**, 22 (4), 522.
- [8] Hedges, A. R.; *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2035.
- [9] Fatin-Rouge, N.; Bünzli, G. J.; *Inorg. Chem. Acta* **1999**, 293, 53.
- [10] Hikida, T.; Matsushita, Y.; *Chem. Physics Letters*, **1999**, 313, 85.
- [11] Loftsson, T.; Masson, M.; *Intern. J. of Pharmaceutics*, **2001**, 225, 15.
- [12] Clarot, I.; Clédât, D.; Battu, S.; Cardot, P. J. P.; *J. of Chromatography A*, **2000**, 903, 67.
- [13] Sá, G.F., Malta, O.L., Donegá, C.M., Simas, A.M., Longo, R.L., Santa-Cruz, Silva Jr., E.F., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 165.
- [14] Dejneka, M.; Snitzer, E.; Riman, R. E.; *J. of Luminescence*, **1995**, 65, 227
- [15] Serra, O. A., Nassar, E.J., Calefi, P. S.; Rosa, I.L.V., *J. Alloys Comp.* **1998**, 275-277, 838.
- [16] Sabatini, N.; Guardigli, M.; Manet, I.; Ungaro, R.; Casnati, A.; Ziessel, R.; Uldrich, G; Asfari, Z. and Lehn, J. M.; *Pure & Appl. Chem*, **1995**, 67, 135.
- [17] Porcher, P.; R. Saez; P. Caro; eds. *Rare Earths (Complut, Madrid, 1998)* 3.
- [18] Reisfeld, R.; *Structure and Bonding* 22, Springer-Verlag, New York, **1975**.
- [19] Hemmilä, I.; *J. of Alloys Comp.*, **1995**, 225, 480.
- [20] Prata, M. I. M.; Santos, A. C.; Geraldés, C. F. G.; Lima, J. J. P.; *J. of Inorg. Biochemistry*, **2000**, 79, 359.

- [21] Maestro, P.; *Materials "Today and Tomorrow" Rhône - Poulenc Ed.*, Paris, **1991**, 301.
- [22] a) Brinker, C.J.; Schere, G.W. *Sol-Gel Sciencie: The physics and chemistry of Sol-Gel Processing* academic Press, san Diego, **1990**; b) Hench, L.L.; West, J.K.; *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33; c) Chandler, C.D.; Roger, C.; Hampden-Smith, M.J.; *Chem. Rev.*, **1995**, 93, 1205.
- [23] Biazotto, J. C.; Sacco, H. C.; Ciuffi, K. J.; Neri, C. R.; Iamamoto, Y.; Serra, O. A.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, 247, 134.
- [24] Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Química Nova*, **1995**, 18 (2), 171.
- [25] Wallington, S. A.; Pilon, C. Wright, J. D.; *J. Sol-Gel Sc. Tech.*; **1997**, 4 (1-3), 1127.
- [26] Matsui, K.; Kanelo, T.; Yaginuma, Y.; Ryu, M.; *J. Sol-Gel Sc. Tech.*; **1997**, 9 (3), 273.
- [27] a) Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; Neri, C. R.; Serra, O. A.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, 247, 120. b) Serra, O. A.; Rosa, I. V. L.; Nassar, E. J.; Calefi, P. S.; Cardoso, P. C.; *J. of Alloys and Compounds*, **1997**, 249, 178.
- [28] Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley, New York, **1986**.
- [29] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Alves de Carvalho, C. A.; Menezes, J. F. S.; Souza, L. R., Ferraz, R.; *J Alloys and Comp.*, 275-277, **1998**, 257.
- [30] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Menezes, J. F. S.; *J Alloys and Comp.*, 303-304, **2000**, 336.
- [31] Silva, F.R.G.E.; Menezes J.F.S.; Rocha G.B.; Alves S.; Brito H.F.; Longo R.L.; Malta O.L.; *J Alloys and Comp.*, 303-304, **2000**, 364.
- [32] Valores obtidos por Valéria Rustici, do laboratório de modelagem molecular do DQ-FFCLRP, sob coordenação do Prof. Dr. Sérgio Galembeck (valores não publicados).