

Universidade Federal de Juiz de Fora
Programa de Pós-Graduação em Química
Doutorado em Química

Lippy Faria Marques

**NOVOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS
CONTENDO ÂNIONS CARBOXILATOS E
LIGANTES NITROGENADOS: BUSCA POR
NOVOS DISPOSITIVOS MOLECULARES
CONVERSORES DE LUZ.**

Juiz de Fora

2014

Lippy Faria Marques

**NOVOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS
CONTENDO ÂNIONS CARBOXILATOS E
LIGANTES NITROGENADOS: BUSCA POR
NOVOS DISPOSITIVOS MOLECULARES
CONVERSORES DE LUZ.**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Professora Dr^a. Flávia Cavalieri Machado

Coorientador: Professor Dr. Sidney José Lima Ribeiro – IQ UNESP

Juiz de Fora

2014

*Dedico este trabalho a minha mãe, Leni Sousa Faria Marques,
ao meu pai, Lafontaine Risutti Marques e a minha esposa
Edilene Bolutari Baptista, pelo carinho e apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por tornar possível a conclusão deste trabalho;

À professora, orientadora e inestimável amiga *Flávia Cavalieri Machado*, por me aturar durante 10 anos em seu grupo de pesquisas, hoje o NEEM (Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular). Suas opiniões e ensinamentos, sempre muito valiosos e esclarecedores durante esse tempo contribuíram muito para minha formação na área da Química e como ser humano. Sentirei muita falta de nossos cafés vespertinos;

Ao meu coorientador Professor *Sidney José Lima Ribeiro* (IQ-UNESP), que muito me inspirou e que com grande solicitude me forneceu todas as ferramentas necessárias para o estudo fotofísico dos meus compostos. Deixo meu agradecimento pelas oportunidades concedidas e pelo meu aprendizado na área da Espectroscopia dos Lantanídeos;

Aos companheiros de laboratório: *Felipe Mageste Scaldini*, sempre contagiando a todos com seu excelente humor, *Victor Hugo Bernardes*, sempre descontraindo o ambiente com suas inigualáveis imitações e a *Lívia Lopes Escobar* com nossas conversas sempre lembrando o quão difícil é essa vida acadêmica;

Aos amigos pessoais do Departamento de Química da UFJF: *Humberto Costa Garcia*, companheiro de graduação, sempre muito prestativo e com um incrível talento para o *stand up comedy* (principalmente durante os almoços). Ao homem do gelo, *Douglas Fazza Franco* pela peregrinação de todas as manhãs no CECON, com seu humor extremamente ácido e seco que me tirava inúmeras risadas. Ao *Diego Fernandes Paschoal* (Sherek), dono de um imensurável ego, por nossas esbórnias durante a graduação. A grande amiga, *Charlane Cimini Córrea*, companheira de laboratório por muito tempo, e hoje professora do departamento, pelas inúmeras colaborações, sempre com muita competência nos seus afazeres. Ao *Gustavo Senra*, pelos conselhos e pelos inúmeros momentos de descontração com nossas esposas, quase sempre saindo para nos entupir em algum restaurante japonês.

Aos queridos companheiros do Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP (Araraquara) que me ampararam de uma forma da qual nunca esquecerei: *Róbson Rosa*, *Molília dos Santos*, *Denise de Salvi*, *Leandro Carneiro*, *Adriana*, *Hernane Barud*, *Daniele*, *Andréia* (Vorpa) e *Maurício Cavichiolli*. Também do IQ da UNESP, o companheiro *Marcelo Galindo Lahoud* pelas inúmeras discussões científicas, ao técnico Dr. *Sérgio Scarpari* (Serginho) sempre dando uma mão nas inúmeras medidas. Aos companheiros da república de Araraquara (Atrás da Moita), *Eduardo Küll* e *Carlos*.

Ao professor *Ricardo Oliveira Freire*, do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS) e ao seu aluno *Diogo Dutra* pela grande presteza e colaboração com os estudos teóricos.

Aos familiares: Dona *Edite* (sogra) e *Edmara* (cunhada) sempre satisfazendo todos os meus gostos de obeso, durante minhas visitas em suas casas. Ao sobrinho *Matheus* pelos jogos ultradisputados de Play Station.

Aos meus pais: *Lafontaine Risutti Marques* e *Leni Sousa Faria Marques*, que sempre se esforçaram para que eu chegasse até aqui. Palavras não são capazes de expressar meu amor e minha gratidão, mas devo a vocês TUDO o que sou hoje. Ao meu amado irmão *Lafontaine Risutti Marques Júnior* que mesmo de longe sempre me apoiou em todos os momentos da minha vida;

Ao meu querido avô *Adão Rodrigues Faria*, sempre presente na minha infância e adolescência e que se aqui estivesse, com certeza faria com que eu fosse um ser humano mais feliz;

A minha esposa *Edilene Bolutari Baptista*, uma pessoa corajosa, batalhadora, determinada e dona de um coração imensurável. Sempre sabendo como lidar com minha inesgotável ansiedade desde o mestrado. Esse trabalho certamente também é seu! Inquestionavelmente uma das mulheres mais fantásticas que já conheci em toda a minha vida e por isso ela se tornou a mulher da minha vida!

Ao meu gato *Ozzy*, que mesmo sem saber, contribuiu muito para a escrita dessa tese, fazendo com que até os meus momentos de estresse fossem mais suportáveis.

Às instituições: *Universidade Federal de Juiz de Fora* e *Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP- Araraquara)*.

Ao órgão de fomento CAPES, pela bolsa de doutoramento concedida.

“Existem dois mundos: O que podemos medir com régua e compasso e o que sentimos com nosso coração e imaginação”

LEIGH HUNT

“O tempo não se ocupa em realizar as nossas esperanças: faz o seu trabalho e voa”

EURÍPEDES BARSANULFO

RESUMO

O presente trabalho aborda a síntese e caracterização de complexos de lantanídeos (III) contendo os ânions 2,5-tiofenodicarboxilato (2,5-tdc²⁻) e hidrocinamato (cin⁻) e o ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina (bpy), com o intuito de investigar suas características químicas e estruturais e correlacioná-las com as propriedades fotoluminescentes. Duas séries de compostos obtidos com o ânion 2,5-tdc²⁻ foram formuladas como: [Ln₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂]·2dmf·H₂O (Ln = Dy **(1)**, Tb **(2)**, Eu **(3)**, Gd **(4)**, Er **(5)**), [Nd₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂]·dmf·H₂O **(7)** e {[Ln₂(2,5-tdc)₃(dmsO)₂]·H₂O}_n (Ln = Dy **(8)**, Tb **(9)**, Eu **(10)**, Gd **(11)**, Nd **(12)**, Sm **(13)**, Yb **(14)**, Ho **(15)**, Er **(16)**, Tm **(17)**, Pr **(18)**). Duas séries de compostos com o ligante cin⁻ foram obtidas e formuladas como: [Ln(cin)₃(H₂O)₃]·3Hcin (Ln = Dy **(19)**, Tb **(20)**, Eu **(21)**, Er **(22)** e Gd **(23)**) e [Ln₂(cin)₆(bpy)₂] (Ln = Tb **(24)**, Eu **(25)** e Gd **(26)**). Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de reflectância difusa (RD) e difração de raios X (policristal e monocristal). O estudo de suas propriedades ópticas foi obtido a partir dos espectros de emissão e excitação e pela curva de decaimento luminescente. Com base nos dados espectrais foram determinados os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4), coeficientes de emissão radiativa (A_{rad}) e não – radiativa (A_{nrad}) e a eficiência quântica de emissão (η) do nível ⁵D₀ do íon Eu(III). As estruturas cristalinas dos complexos **(7)**, **(8)** e **(9)** foram determinadas através da técnica de difração de raios X por monocristal, demonstrando a formação de redes metalo – orgânicas de lantanídeos porosas (LnMOFs). A atribuição dos estados tripleto (T₁) do ligante 2,5-tdc²⁻ foi feita a partir dos espectros de emissão dos respectivos complexos de Gd(III), mostrando a possibilidade de transferência de energia intramolecular nesses compostos. Todos os compostos contendo o ligante cin⁻ **(19)**-**(26)** tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X por monocristal. Apesar da possibilidade de ocorrência do efeito antena nos compostos **(19)**, **(20)** e **(21)**, a presença de três moléculas de água diretamente coordenadas aos íons lantanídeos (III), promovem uma supressão da luminescência. Para o complexo [Eu₂(cin)₆(bpy)₂] **(25)** foram obtidos os parâmetros de intensidades (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}), não – radiativo (A_{nrad}),

transferência de energia (W_{ET}), retro – transferência de energia (W_{BT}) e rendimento quântico. Esses dados se encontram em excelente acordo com dados experimentais com tal complexo possuindo uma eficiência quântica (η) de 67%, sugerindo que esse sistema pode ser excelente para o desenvolvimento de dispositivos luminescentes.

Palavras Chave: Lantanídeos. Ligantes Carboxilatos. Propriedades Fotoluminescentes.

ABSTRACT

The present work reports the synthesis and characterization of lanthanide (III) complexes containing 2,5-thiophenedicarboxylate ($2,5\text{-tdc}^{2-}$) and hydrocinnamate (cin^-) anions and nitrogen ligand 2,2'-bipyridine (bpy) in order to investigate its chemical and structural features and correlate with the photoluminescent properties. Two series of compounds obtained from the 2,5-thiophenedicarboxylate anion were formulated as: $[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Dy (**1**), Tb (**2**), Eu (**3**), Gd (**4**), Er (**5**)), $[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) and $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (**8**), Tb (**9**), Eu (**10**), Gd (**11**), Nd (**12**), Sm (**13**), Yb (**14**), Ho (**15**), Er (**16**), Tm (**17**), Pr (**18**)). Two series of compounds obtained from the cin^- ligand were formulated as: $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (Ln = Dy (**19**), Tb (**20**), Eu (**21**), Er (**22**) e Gd (**23**)) e $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (Ln = Tb (**24**), Eu (**25**) e Gd (**26**)). All synthesized compounds were characterized by elemental analysis (CHN), thermal analysis (TG/DTA), vibrational spectroscopy in the infrared region (IR), reflectance diffuse spectroscopy (DR) and X-ray diffraction (powder and single crystal). The study of their optical properties was obtained from the emission and excitation spectra and by the luminescent decay curve. Based on spectral data, the experimental intensity parameters (Ω_2 and Ω_4), radiative emission (A_{rad}) and non-radiative (A_{nrad}) coefficients and emission quantum efficiency (η) of the $^5\text{D}_0$ level the Eu(III) ion were determined. The crystal structures of complexes (**7**), (**8**) and (**9**) were determined using single crystal X-ray diffraction analysis, showing the formation of lanthanide (III) metal-organic porous frameworks (LnMOFs). The assignment of the triplet states (T_1) of the $2,5\text{-tdc}^{2-}$ ligand was taken from the emission spectra of the respective complexes of Gd(III), showing the possibility of intramolecular energy transfer in these compounds. All compounds containing the cin^- ligand (**19**)-(**26**) had their structures determined by single crystal X-ray diffraction analysis. Despite the possibility of the antenna effect of compounds (**19**), (**20**) and (**21**), the presence of three water molecules directly coordinated to lanthanide (III) ions, promotes the luminescence suppression. For $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**) complex, the intensity parameters (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), radiative decay (A_{rad}), non-radiative (A_{nrad}), energy transfer (W_{ET}), back energy transfer (W_{BT}) rates and quantum efficiency were obtained. These data are in excellent agreement with experimental data with such

complex having quantum efficiency (η) of 67% suggesting that this system can be excellent for the development of luminescent devices.

Keywords: Lanthanides. Carboxylate Ligands. Photoluminescent Properties.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 Superfície limite para os orbitais f (esquerda) e a distribuição espacial dos orbitais (direita). | 36 |
| Figura 2.2 Diagrama de níveis de energia mostrando algumas transições intraconfiguracionais dos íons Ln(III). | 38 |
| Figura 2.3 Diagrama de Jablonski evidenciando os diversos mecanismos de emissão de radiação. | 40 |
| Figura 2.4 Efeito Antena observado para os complexos de lantanídeos contendo ligantes carboxilatos. | 42 |
| Figura 2.5 Mecanismos de transferência de energia intramolecular ligante-íon Ln(III). | 43 |
| Figura 2.6 Diferenças de energia entre os níveis emissores dos íons Eu(III) e Tb(III) comparados com a diferença de energia dos modos vibracionais de O – H e C – H. | 45 |
| Figura 2.7 Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$. | 52 |
| Figura 2.8 Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas e cores da luz visível. (Adaptado do Programa Spectra-Lux). | 54 |
| Figura 2.9 Modos de coordenação do ligante carboxilato. | 55 |
| Figura 2.10 Representação da utilização de blocos construtores ou unidades secundárias de construção (SBUs) na formação de materiais com alta porosidade: (I) sítios metálicos, (II) ligante 1,4-benzenodicarboxilato, (III) SBU gerada e (IV) estrutura resultante da rede 2D. | 55 |
| Figura 2.11 Estrutura do ácido carboxílico 2,5-H ₂ tdc. | 56 |
| Figura 2.12 Estrutura química do ácido hidrocinâmico. | 57 |
| Figura 2.13 (a) Luminescência observada para a MOF de Tb(III); (b) Perda da Luminescência após a inclusão de ferroceno; (c) Luminescência novamente observada após a remoção do ferroceno. | 58 |
| Figura 2.14 (a) Rede MOF mostrando os sítios piridínicos dispostos para dentro dos poros da rede, aptos para reconhecimento de íons Cu ²⁺ ; (b) Intensidade de luminescência variando em função da incorporação do íon metálico. | 59 |
| Figura 2.15 (a) Diagrama ORTEP para o complexo $\{[La_2(tdc)_2(NO_3)(H_2O)_4](OH).5H_2O]\}_n$. (b) Cadeia polimérica 1D vista ao longo | 60 |

| | |
|--|----|
| do eixo cristalográfico <i>a</i> ; (c) rede MOF formada através da conexão com os ligantes 2,5-tdc ²⁻ . | |
| Figura 2.16 Estrutura molecular do complexo de Ho(III); (b) Rede MOF formada através da conexão dos ligantes 2,5-tdc ²⁻ . | 61 |
| Figura 3.1 Representação esquemática para a rota de síntese dos compostos (1) a (7). | 64 |
| Figura 3.2 Esquema representativo da rota sintética adotada para os complexos (8) – (18). | 65 |
| Figura 3.3 Representação esquemática da rota de síntese adotada para os complexos de (19) a (23). | 66 |
| Figura 3.4 Equipamentos utilizados na síntese hidro/solvotérmica. | 66 |
| Figura 3.5 Representação da rota sintética adotada para os complexos (24), (25) e (26). | 67 |
| Figura 4.1 Difractogramas de raios X obtidos para os complexos de (1) a (6). | 75 |
| Figura 4.2 Curvas TG para obtidas em atmosfera de N ₂ para os complexos de (1) a (6). | 76 |
| Figura 4.3 Curvas TG/DTA e DTG obtidas em atmosfera de N ₂ para o complexo de Nd(III). | 78 |
| Figura 4.4 Espectros de infravermelho do ácido 2,5-H ₂ tdc, do sal de sódio Na ₂ (2,5-tdc). | 80 |
| Figura 4.5 (a) Espectros de infravermelho para os complexos (1)-(6); (b) Porção ampliada obtida por deconvolução. | 81 |
| Figura 4.6 Modos de coordenação do ligante 2,5-tdc ²⁻ nos complexos estudados. | 82 |
| Figura 4.7 Espectro de infravermelho do complexo (7) obtido entre os números de onda de 4000 a 400 cm ⁻¹ . | 83 |
| Figura 4.8 Espectros de reflectância difusa do ligante 2,5-tdc ²⁻ . | 86 |
| Figura 4.9 Espectro de reflectância difusa do composto de Dy(III). | 86 |
| Figura 4.10 Espectro de reflectância difusa do composto de Tb(III). | 87 |
| Figura 4.11 Espectro de reflectância difusa do composto de Eu(III). | 87 |
| Figura 4.12 Espectro de reflectância difusa do composto de Gd(III). | 88 |
| Figura 4.13 Espectro de reflectância difusa do composto de Er(III). | 88 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.14 Espectro de reflectância difusa do composto de Tm(III). | 89 |
| Figura 4.15 Espectro de reflectância difusa do composto de Nd(III). | 89 |
| Figura 4.16 (a) Estrutura ORTEP para o complexo (7) ; (b) Poliedros de coordenação para os íons Nd1 e Nd2. As moléculas de dmf e água presentes na rede foram omitidas, para uma melhor visualização. | 90 |
| Figura 4.17 Representação das unidades SBUs vistas ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> . | 92 |
| Figura 4.18 (a) Representação da rede NdMOF simplificada pelo programa TOPOS; (b) Rede NdMOF (para fins de melhor visualização os átomos de hidrogênio foram omitidos). | 93 |
| Figura 4.19 Difratogramas dos complexos de (8) a (18) . | 95 |
| Figura 4.20 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) para o complexo (8) . | 97 |
| Figura 4.21 Curvas TG para os complexos de (9) a (18) , obtidas em atmosfera de N ₂ . | 99 |
| Figura 4.22 Espectros de absorção no infravermelho do ácido 2,5-H ₂ tdc, do sal Na ₂ (2,5-tdc) e dos complexos de (8) a (18) . | 100 |
| Figura 4.23 (a) Projeção ORTEP da unidade assimétrica da LnMOF de Dy(III); (b) Poliedros de coordenação dos íons Dy(III). Os átomos de hidrogênio assim como a molécula de água de hidratação foram omitidos para uma melhor visualização. | 103 |
| Figura 4.24 Representação da SBU em forma de uma haste helicoidal constituída por unidades DyO ₇ . | 105 |
| Figura 4.25 (a) Rede LnMOF evidenciando os canais rômnicos ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> ; (b) Visão ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> da rede simplificada produzida pelo programa TOPOS. Os átomos de hidrogênio e moléculas de água foram omitidos para uma melhor visualização. | 106 |
| Figura 5.1 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do composto de Eu(III) (21) . | 111 |
| Figura 5.2 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do composto de Dy(III) (19) . | 112 |
| Figura 5.3 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do composto de Tb. | 112 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.4 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do composto de Er(III) (22) . | 113 |
| Figura 5.5 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do composto de Gd(III) (23) . | 113 |
| Figura 5.6 Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido hidrocínâmico (Hcin), do respectivo sal de sódio (Nacin) e do complexo de Dy(III) destacando as principais atribuições. | 115 |
| Figura 5.7 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos de (20) a (23) . | 116 |
| Figura 5.8 Espectro de reflectância difusa do ácido Hcin. | 117 |
| Figura 5.9 Espectro de reflectância difusa do complexo de Dy(III), (19) . | 119 |
| Figura 5.10 Espectro de reflectância difusa do complexo de Tb(III), (20) . | 119 |
| Figura 5.11 Espectro de reflectância difusa do complexo de Eu(III), (21) . | 120 |
| Figura 5.12 Espectro de reflectância difusa do complexo de Er(III), (22) . | 120 |
| Figura 5.13 Figura ORTEP para o fragmento estrutural do complexo (21) . | 121 |
| Figura 5.14 Visão ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> da cadeia supramolecular 1D formada através de ligações de hidrogênio entre as unidades [Ln(cin) ₃ (H ₂ O) ₃]. Moléculas de ácido hidrocínâmico não coordenadas foram omitidas para uma melhor visualização. Visão da rede supramolecular 2D no plano cristalográfico <i>ab</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização. | 123 |
| Figura 5.15 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do complexo de Tb(III), (24) . | 125 |
| Figura 5.16 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do complexo de Eu(III), (25) . | 126 |
| Figura 5.17 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do complexo de Gd(III), (26) . | 126 |
| Figura 5.18 Espectros vibracionais na região do infravermelho para o ácido Hcin, o sal de sódio Nacin e do ligante nitrogenado bpy. | 127 |
| Figura 5.19 (a) Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos (24) , (25) e (26) . (b) Porção ampliada (1450 – 1750 cm ⁻¹) do espectro do complexo de Tb(III). | 128 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.20 (a) Diagrama ORTEP para [Eu ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂]. Códigos de simetria: $i = 1-x, -y, -z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização. (b) Geometria de coordenação dos íons Eu(III). Os poliedros são formados por unidades [EuO ₇ N ₂], sendo conectados por ânions cin ⁻ . | 130 |
| Figura 5.21 Modos de coordenação do ligante cin ⁻ nos complexos [Ln ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂], onde Ln = Tb (24), Eu (25) e Gd (26). | 131 |
| Figura 5.22 Extensão da cadeia supramolecular 1D através de ligações de hidrogênio, vista ao longo do eixo cristalográfico c . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização. | 133 |
| Figura 6.1 Fotoluminescência dos monocristais dos complexos (2) e (3) quando expostos à radiação ultravioleta. | 139 |
| Figura 6.2 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Dy(III), a 298K. | 140 |
| Figura 6.3 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Tb(III), a 298K. | 141 |
| Figura 6.4 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Eu(III), a 298K. | 142 |
| Figura 6.5 Espectro obtido em nitrogênio líquido (77K) do complexo de Eu(III). Inserido na figura encontra-se uma porção ampliada em torno da região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. | 143 |
| Figura 6.6 (a) Espectros de luminescência do complexo de Gd(III) no estado sólido, a 77K. (a) Espectro de excitação fixando-se a emissão na transição $T_1 \rightarrow S_0$ do ligante 2,5-tdc ²⁻ , em 525 nm; (b) Espectro de emissão monitorando-se a transição $S_0 \rightarrow S_1$, a 310 nm. | 145 |
| Figura 6.7 Diagrama esquemático de níveis de energia usado para representar o principal mecanismo de transferência de energia intramolecular ligante – Ln(III). | 146 |
| Figura 6.8 Curva de decaimento de luminescência para o complexo de Tb(III) a 298K. | 149 |
| Figura 6.9 Curva de decaimento de luminescência para o complexo de Eu(III) a 298K. | 149 |
| Figura 6.10 Curva de decaimento de luminescência para o composto de Tb(III). | 150 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.11 Curva de decaimento de luminescência para o complexo de Eu(III) a 77K. | 151 |
| Figura 6.12 Fotoluminescência das LnMOFs sob excitação de luz UV. | 152 |
| Figura 6.13 Espectros de excitação (a) e emissão (b), obtidos a 298K para o composto de Dy(III). | 153 |
| Figura 6.14 Espectros de excitação (a) e emissão (b), obtidos a 298K para o composto de Tb(III). | 154 |
| Figura 6.15 Espectro de emissão do complexo de Tb(III) no estado sólido, obtido em 77K. | 155 |
| Figura 6.16 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Eu(III), a 298K. | 156 |
| Figura 6.17 Espectro de emissão do composto (10) , a 77K, com algumas transições provenientes do nível 5D_1 aos níveis 7F_J do íon Eu(III). | 157 |
| Figura 6.18 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Sm(III), a 298K. | 161 |
| Figura 6.19 Tempos de vida de decaimento da luminescência do complexo (9) nas temperaturas de 298 K e 77 K. | 162 |
| Figura 6.20 Tempos de vida de decaimento da luminescência do complexo (10) nas temperaturas de 298 K e 77 K. | 163 |
| Figura 6.21 Espectro de excitação do complexo $\{[Gd_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, com emissão monitorada em 525 nm, registrado a 77 K. | 164 |
| Figura 6.22. Esquema representativo das curvas de energia potencial dos estados tripleto (T_1) e singlete (S_0) do ligante exemplificando uma transição 0 – 0 fônons. | 165 |
| Figura 6.23 Espectros de emissão no estado estacionário e resolvido no tempo para o complexo $\{[Gd_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, sob excitação em 310 nm. | 166 |
| Figura 6.24 Diagrama esquemático de níveis de energia usado para representar o principal mecanismo de transferência de energia intramolecular ligante – Ln(III). | 167 |
| Figura 6.25 Diagrama de cromaticidade para os compostos de Dy(III), Tb(III) e Eu(III) e Sm(III). | 169 |
| Figura 6.26 Código de barras espectroscópico. | 172 |
| Figura 6.27 Espectro de emissão do composto $[(Nd_{0,09}Er_{0,55}Yb_{0,36})_2(\text{pvdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{DMF}\cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$. | 173 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 6.28 | Espectro de excitação do complexo $\{[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7) obtido a 77 K. | 174 |
| Figura 6.29 | Espectro de emissão do complexo $\{[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7) obtido a 77K, sob excitação em 310 nm. | 174 |
| Figura 6.30 | Espectro de excitação do complexo de Ho(III), com emissão monitorada em torno de 661 nm, obtido a 77K. | 176 |
| Figura 6.31 | Espectros de emissão sob excitação em 313 nm do complexo de Ho(III) (a) região visível (Vis) e (b) região do infravermelho próximo (NIR). | 177 |
| Figura 6.32 | Espectros de excitação (a) e emissão (b) para complexo de Er(III) (16), a 77K. | 178 |
| Figura 6.33 | Espectros de excitação (a) e emissão (b), para o complexo de Pr(III), a 77K. | 179 |
| Figura 7.1 | Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Dy(III), a 298 K. | 185 |
| Figura 7.2 | Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Tb(III), a 298 K. | 186 |
| Figura 7.3 | Espectros de excitação (a) e emissão (b) do complexo de Eu(III), a 298 K. | 187 |
| Figura 7.4 | Espectro de fosforescência do complexo $[\text{Gd}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{Hcin}$ obtido na temperatura de 77K, sob excitação em 266 nm. | 188 |
| Figura 7.5 | Diagrama de níveis de energia mostrando o principal canal de transferência de energia intramolecular para os complexos de Tb(III), Dy(III) e Eu(III). | 189 |
| Figura 7.6 | Tempos de vida de luminescência dos complexos (20) e (21) obtidos na temperatura de 298 K. | 190 |

| | |
|--|-----|
| Figura 7.7 Espectros de excitação (a) e emissão (b) do complexo tratado termicamente (CTT) após exposição à temperatura de 90°C. | 191 |
| Figura 7.8 Curva de decaimento da luminescência para o complexo tratado termicamente (CTT). | 192 |
| Figura 7.9 Dados de fosforescência para o complexo $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$, obtido a 77 K, sob excitação em 322 nm, utilizando as técnicas (a) estado – estacionário e (b) resolvido no tempo. | 197 |
| Figura 7.10 Luminescência dos monocristais dos complexos de Tb(III) (24) e Eu(III) (25) quando irradiados com luz UV | 198 |
| Figura 7.11 Espectros de excitação normalizados dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (24) e $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (25) registrados na temperatura de 300K. | 199 |
| Figura 7.12 Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (24), registrado na temperatura de 77 K, após excitação em 322 nm. | 200 |
| Figura 7.13 Curva de decaimento de luminescência para o complexo (24), obtido na temperatura de 330 K, sob excitação em 322 nm. | 201 |
| Figura 7.14 Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (25), registrado na temperatura de 77 K, após excitação em 322 nm. | 202 |
| Figura 7.15 Curva de decaimento de luminescência para o complexo (25), obtido na temperatura de 330 K, sob excitação em 322 nm. | 203 |
| Figura 7.16 Exposição dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (25) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{Hcin}$ (21) sob luz UV, evidenciando a diferença na eficiência quântica de emissão em função da presença de moléculas de água coordenadas ao centro de Eu(III). | 205 |
| Figura 7.17 Diagrama de níveis de energia para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$. | 206 |
| (25) mostrando os mais prováveis canais para o processo de transferência de energia intramolecular. | 206 |

Figura 7.18 Diagrama de cromaticidade para os compostos de Dy(III) **(19)**, ²⁰⁷
Tb(III) **(20)** e **(24)** e Eu(III) **(21)** e **(25)**

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1.1 Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos Ln, de seus íons Ln(III) e valores dos raios iônicos dos Ln(III). | 31 |
| Tabela 2.1 Ordem cronológica da descoberta dos lantanídeos. | 34 |
| Tabela 2.2 Alguns processos de luminescência. | 39 |
| Tabela 3.1 Solventes e reagentes utilizados nos procedimentos experimentais. | 63 |
| Tabela 4.1 Resultados de análise elementar para os compostos de (1) a (6). | 73 |
| Tabela 4.2 Resultados de análise elementar para o composto (7). | 73 |
| Tabela 4.3 Transições $f-f$ para os compostos de (1) a (7). | 85 |
| Tabela 4.4 Resultados de análise elementar para os compostos de (8) a (18) e valores calculados para $\text{Ln}_2\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{15}\text{S}_3$. | 94 |
| Tabela 5.1 Resultados de análise elementar para os compostos (19)-(23) e valores calculados para $\text{LnC}_{54}\text{H}_{63}\text{O}_{15}$. | 110 |
| Tabela 5.2 Resultados de análise elementar para os complexos (24)-(26) e valores calculados para $\text{Ln}_2\text{C}_{74}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_{12}$. | 124 |
| Tabela 6.1 Parâmetros de intensidades experimentais $\Omega_{2,4}$, taxas de decaimento (A_{rad} , A_{nrad} e A_{tot}) e eficiência quântica de emissão para o complexo de Eu(III) | 147 |
| Tabela 6.2 Valores das energias (em cm^{-1}) das transições $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ aos níveis $^7\text{F}_j$, com suas respectivas componentes Stark. | 158 |
| Tabela 6.3 Parâmetros de intensidades experimentais $\Omega_{2,4}$, taxas de decaimento (A_{rad} , A_{nrad} e A_{tot}) e eficiência quântica de emissão para o complexo de Eu(III) | 168 |
| Tabela 6.4 Coordenadas das emissões dos complexos. | 170 |
| Tabela 7.1 Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$, razões entre as intensidades das bandas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,2}$, coeficientes de emissão espontânea de Einstein A, tempos de vida τ e eficiências quânticas de emissão η para os complexos $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (21) e (CTT). | 193 |

Tabela 7.2 Parâmetros de intensidades teóricas Ω_2 , Ω_4 and Ω_6 , taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não – radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) com valores obtidos a partir da estrutura molecular otimizada pelo Sparkle/PM3. Dados experimentais relacionados, incluindo o tempo de vida (τ) do nível emissor 5D_0 do íon Eu(III). 204

Tabela 7.3 Valores calculados das taxas de transferência de energia intramolecular (W_{ET}) e de retro - transferência (W_{BT}) para o complexo $[Eu_2(cin)_6(bpy)_2]$ (**25**). O parâmetro RL é a distância entre o estado doador (localizado nos ligantes orgânicos) e o núcleo do íon Eu(III). 205

Tabela 7.4 Coordenadas das emissões dos complexos. 207

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1D, 2D e 3D Uni, bi e tridimensional

2,5-H₂tdc Ácido 2,5-tiofenodicarboxílico

2,5-tdc²⁻ Ânion 2,5-tiofenodicarboxilato

ΔS Variação do número quântico de spin total

Δℓ variação do número quântico azimutal

ν_{asym}(COO⁻) Modo de estiramento assimétrico do grupo carboxilato

ν_{sym}(COO⁻) Modo de estiramento simétrico do grupo carboxilato

ν(C = O) Modo de estiramento do grupo C=O

ν(C – H) Modo de estiramento do grupo C – H

Ω₂, Ω₄ e Ω₆ Parâmetros de Intensidade (Parâmetros de Judd-Ofelt)

η Eficiência quântica de emissão

ω Frequência angular da transição

χ Fator de correção de campo local (Fator de Lorentz)

τ tempo de vida de decaimento de luminescência

AM1 *Austin Model 1*

A_{NRAD} Taxa de Decaimento Não-Radiativo

A_{RAD} Taxa de Decaimento Radiativo

A_{0→J} Coeficiente de emissão espontânea de Einstein

bpy 2,2'-bipiridina

%C, H e N Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

cin⁻ Ânion hidrocínato

CI Conversão Interna

CIE Comissão Internacional de l'Eclairage

CIS Cruzamento Intersistemas

CT Transferência de Carga

C_{nv}, C_n e C_s Grupos pontuais

dmf dimetilformamida

dmsO dimetilsulfóxido

DMCL Dispositivos Moleculares Conversores de Luz

DEF Dipolo Elétrico Forçado

EtOH Etanol

FTIR Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

INDO/S-CI *Intermediate neglect of differential overlap / spectroscopic-configuration interaction*

IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada

IV Infravermelho

J Número quântico momento angular total

L Número quântico momento angular orbital total

Ln(III) Representação geral para todos os íons lantanídeos trivalentes

LMCT Transferência de carga ligante-metal

LnMOFs Redes Metalo-orgânicas de Lantanídeos (*Lanthanide Metal-organic Frameworks*)

NaOH hidróxido de sódio

Na₂(2,5-tdc) sal de sódio derivado do ácido 2,5-tiofenodicarboxílico

NIR : Infravermelho próximo

OLEDs Diodos Orgânicos Emissores de Luz (*Organic Light-Emitting Diodes*)

PM1 *Parametric Model 1*

PM3 *Parametric Model 3*

Q Rendimento quântico teórico

R₂₁ Razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

RD Reflectância Difusa

S₀ Estado singleto fundamental

S₁ Estado singleto excitado

SBU Unidades Secundárias de Construção (*Secondary Building Units*)

SLMC/AM1 *Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes with Austin Model 1.*

SMAC *Sparkle Model for Actinide Complexes*

S Número quântico de spin total

T₁ Tripleto de mais baixa energia dos ligantes

TG/DTA Análise Termogravimétrica /Análise Térmica Diferencial

UV-Vis Ultravioleta/Visível

VUV Ultravioleta de vácuo

W_{ET} Taxa de transferência de energia

W_{BT} Taxa de retro-transferência de energia

SUMÁRIO

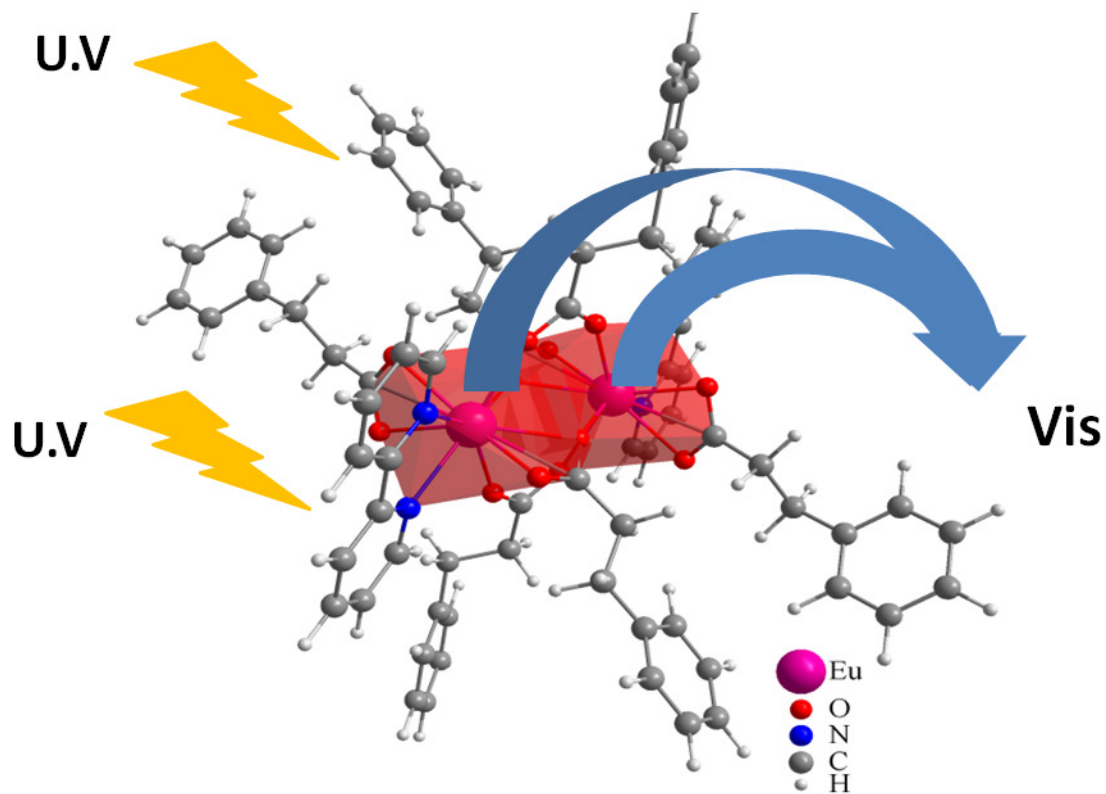
| | |
|--|-----------|
| 1 Introdução e Objetivos | 29 |
| 1.1 Introdução | 30 |
| 1.2 Objetivos | 32 |
| | |
| 2 Luminescência dos Íons Lantanídeos | 33 |
| 2.1 Considerações Gerais | 34 |
| 2.2 Estrutura Eletrônica e Comportamento Espectroscópico | 36 |
| 2.3 Luminescência: Conceitos Gerais | 38 |
| 2.4 Transferência Radiativa de Energia (O Efeito Antena) | 42 |
| 2.5 Fotoluminescência nos complexos com o íon Eu(III) | 45 |
| 2.5.1 Parâmetros de Intensidade Experimentais para o íons Eu(III) | 47 |
| 2.5.2 Tempos de vida de decaimento (τ) | 50 |
| 2.6 Fotoluminescência nos complexos com o íon Tb(III) | 51 |
| 2.7 Diagrama de Cromaticidade (CIE) | 52 |
| 2.8 Carboxilatos contendo íons lantanídeos | 54 |
| 2.8.1 Redes Metalo-orgânicas de lantanídeos (LnMOFs) | 57 |
| | |
| 3 Procedimentos Experimentais | 62 |
| 3.1 Reagentes e Solventes | 63 |
| 3.2 Síntese dos Complexos | 63 |
| 3.2.1 Síntese dos complexos $[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 63 |
| 3.2.2 Síntese dos complexos $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ | 64 |
| 3.2.3 Síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{Hcin})_3$ | 65 |
| 3.2.4 Síntese dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bipy})_2]$ | 67 |
| 3.3 Medidas Instrumentais | 68 |
| | |
| 4 Caracterização dos Complexos com o Ânion 2,5-tiofenodicarboxilato | 71 |
| 4 Caracterização dos Complexos com o Ânion 2,5-tiofenodicarboxilato | 72 |
| 4.1 Primeira Série: $\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 73 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.1.1 | Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (% C, H e N) | 73 |
| 4.1.2 | Difração de raios X por policristais | 74 |
| 4.1.3 | Análise Térmica | 75 |
| 4.1.4 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) | 79 |
| 4.1.5 | Espectroscopia de reflectância difusa (DR) | 83 |
| 4.1.6 | Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal para o complexo (7) | 90 |
| 4.2 | Segunda Série: $\{[Ln_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ | 94 |
| 4.2.1 | Análise elementar de Carbono e Hidrogênio (% C, e H) | 94 |
| 4.2.2 | Difração de raios X pelo método de pó | 95 |
| 4.2.3 | Análise Térmica | 96 |
| 4.2.4 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) | 99 |
| 4.2.5 | Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal para os compostos (8) e (9) | 102 |
| 4.3 | Resultados obtidos | 107 |
| 5 | Caracterização dos Complexos com o Ânion Hidrocinamato | 108 |
| 5 | Caracterização dos Complexos com o Ânion Hidrocinamato – Visão Geral | 109 |
| 5.1 | Primeira Série: $[Ln(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{Hcin}$ | 110 |
| 5.1.1 | Análise elementar de Carbono e Hidrogênio (% C e H) | 110 |
| 5.1.2 | Análise Térmica (TGA/DTA) | 110 |
| 5.1.3 | Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FTIR) | 114 |
| 5.1.4 | Espectroscopia de Reflectância Difusa (DR) | 117 |
| 5.1.5 | Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal | 121 |
| 5.2 | Segunda Série: $[Ln_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ | 124 |
| 5.2.1 | Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (% C, H e N) | 124 |
| 5.2.2 | Análise Térmica (TGA/DTA) | 124 |
| 5.2.3 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) | 127 |
| 5.2.4 | Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal | 129 |
| 5.3 | Resultados obtidos | 134 |

| | |
|---|------------|
| 6 Fotoluminescência dos Complexos Contendo o Ânion 2,5-tiofenodicarboxilato | 135 |
| 6 Espectroscopia de Fotoluminescência: Considerações Gerais | 137 |
| 6.1 Estudo fotoluminescente na região do visível dos complexos contendo o ânion 2,5-tiofenodicarboxilato (2,5-tdc ²⁻) | 139 |
| 6.1.1 Fotoluminescência dos complexos [Ln ₂ (2,5-tdc) ₃ (dmf) ₂ (H ₂ O) ₂].2dmf.H ₂ O, (Ln = Dy(III), Tb(III) e Eu(III)) | 139 |
| 6.1.2 Parâmetros de intensidade experimentais para o íon Eu(III) no composto (3) | 147 |
| 6.1.3 Tempos de vida de emissão dos complexos [Tb ₂ (2,5-tdc) ₃ (dmf) ₂ (H ₂ O) ₂].2dmf.H ₂ O (2) e [Eu ₂ (2,5-tdc) ₃ (dmf) ₂ (H ₂ O) ₂].2dmf.H ₂ O (3) | 148 |
| 6.1.4 Fotoluminescência dos complexos {[Ln ₂ (2,5-tdc) ₃ (dmsO) ₂].H ₂ O} _n , (Ln = Dy(III), Tb(III), Eu(III) e Sm(III)) | 151 |
| 6.1.5 Tempo de vida das emissões dos complexos {[Tb ₂ (2,5 tdc) ₃ (dmsO) ₂].H ₂ O} _n (9) {[Eu ₂ (2,5 tdc) ₃ (dmsO) ₂].H ₂ O} _n (10) | 162 |
| 6.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência do complexo {[Gd ₂ (2,5 tdc) ₃ (dmsO) ₂].H ₂ O} _n (11) | 163 |
| 6.1.7 Parâmetros de intensidade experimentais para o íon Eu(III) no composto (10) | 167 |
| 6.1.8 Diagramas de Cromaticidade (CIE) | 168 |
| 6.2 Estudo fotoluminescente de emissão no infravermelho próximo (NIR) | 170 |
| 6.3 Resultados obtidos | 179 |
| | |
| 7 Fotoluminescência dos Complexos com o Ânion Hidrocinamato | 182 |
| 7 Fotoluminescência dos Complexos com o Ânion Hidrocinamato – Considerações Gerais | 183 |
| 7.1 Estudo fotoluminescente dos complexos: [Ln(cin) ₃ (H ₂ O) ₃].3Hcin (Ln = Dy (19) , Tb (20) e Eu (21)) | 184 |
| 7.1.1 Tempos de vida de emissão dos complexos [Tb(cin) ₃ (H ₂ O) ₃].3Hcin (20) e [Eu(cin) ₃ (H ₂ O) ₃].3Hcin (21) | 189 |
| 7.1.2 Parâmetros de intensidades experimentais para o íon Eu(III) no complexo (21) | 192 |
| 7.2 Estudo fotoluminescente dos complexos [Ln ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂] | 194 |

| | |
|--|------------|
| (Ln = Tb (24), Eu (25) e Gd (26)) | |
| 7.2.1 Fosforescência do complexo [Gd ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂] (26) | 196 |
| 7.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência dos complexos [Ln ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂] (Ln = Tb(III) (24) e Eu(III) (25)) | 197 |
| 7.3 Diagramas de Cromaticidade (CIE) | 207 |
| 7.4 Resultados obtidos | 208 |
| 8 Conclusão e Perspectivas | 210 |
| 8.1 Conclusão | 211 |
| 8.2 Perspectivas | 213 |
| Referências Bibliográficas | 214 |
| Anexo A Propriedades Espectroscópicas | 225 |
| Anexo B Informações Cristalográficas | 233 |
| Anexo C Otimização da Geometria utilizando o Modelo Sparkle/PM3 | 246 |
| Anexo D Artigos Publicados | 250 |

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS



1.1 INTRODUÇÃO

1.2 OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

Os “terras-raras” compreendem os elementos Lantanídeos (Ln = Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) além dos três elementos Sc, Y e La. Esses 17 elementos químicos estão localizados no grupo 3 da tabela periódica possuindo propriedades químicas muito semelhantes. A expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos na forma de seus óxidos que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” também não está de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes do que muitos outros elementos. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) (GREENWOOD; EARSHAW, 1984; LEE, 1999). Nestes elementos químicos, o estado de oxidação mais estável é o trivalente (Ln^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+}), entretanto, o estado divalente (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) e o estado tetravalente (Ce^{4+} , Pr^{4+} e Tb^{4+}) podem ser encontrados. A configuração eletrônica dos íons Ln^{3+} pode ser representada por $[\text{Xe}] 4f^n$ ($n= 0$ a 14), com um aumento gradual do número dos elétrons n a medida que o número atômico aumenta (Tabela 1.1). Atualmente esses elementos encontram diversificada aplicação em inúmeras áreas como em craqueamento de petróleo, catalisadores automotivos, materiais magnéticos (ímãs), tubos de raios catódicos, lâmpadas fluorescentes, materiais luminescentes em amplificadores para comunicação óptica, OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*, Diodos Orgânicos Emissores de Luz), lasers, materiais bélicos, bioensaios, dentre outras (BLASSE; GRABMAIER, 1994; CARLOS *et al.*, 2009; EDELMANN, 2009; HARMA; SOUKKA; LOVGREN, 2001; QUIRINO *et al.*, 2008; HANNINEN; HARMA, 2011) Os elétrons $4f$ se encontram protegidos do ambiente químico pelas subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, sendo os responsáveis pelas características espectroscópicas nesses elementos.

Tabela 1.1 Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos Ln, de seus íons Ln(III) e valores dos raios iônicos dos Ln(III).

| Lantanídeo | Configuração do elemento | Configuração do íon trivalente | Raio iônico (pm) |
|------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|
| La | $5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$ | $4f^0 (^1S_0)$ | 116,0 |
| Ce | $4f^1 5d^1 6s^2 (^1G_4)$ | $4f^1 (^2F_{5/2})$ | 114,3 |
| Pr | $4f^3 6s^2 (^4I_{9/2})$ | $4f^2 (^3H_4)$ | 112,6 |
| Nd | $4f^4 6s^2 (^5I_4)$ | $4f^3 (^4I_{9/2})$ | 110,9 |
| Pm | $4f^5 6s^2 (^6H_{5/2})$ | $4f^4 (^5I_4)$ | 109,3 |
| Sm | $4f^6 6s^2 (^7F_0)$ | $4f^5 (^6H_{5/2})$ | 107,9 |
| Eu | $4f^7 6s^2 (^8S_{7/2})$ | $4f^6 (^7F_0)$ | 106,6 |
| Gd | $4f^7 5d^1 6s^2 (^9D_2)$ | $4f^7 (^8S_{7/2})$ | 105,3 |
| Tb | $4f^9 6s^2 (^6H_{15/2})$ | $4f^8 (^7F_6)$ | 104,0 |
| Dy | $4f^{10} 6s^2 (^5I_8)$ | $4f^9 (^6H_{15/2})$ | 102,7 |
| Ho | $4f^{11} 6s^2 (^4I_{15/2})$ | $4f^{10} (^5I_8)$ | 101,5 |
| Er | $4f^{12} 6s^2 (^3H_6)$ | $4f^{11} (^4I_{15/2})$ | 100,4 |
| Tm | $4f^{13} 6s^2 (^2F_{7/2})$ | $4f^{12} (^3H_6)$ | 99,4 |
| Yb | $4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$ | $4f^{13} (^2F_{7/2})$ | 98,5 |
| Lu | $4f^{14} 5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$ | $4f^{14} (^1S_0)$ | 97,7 |

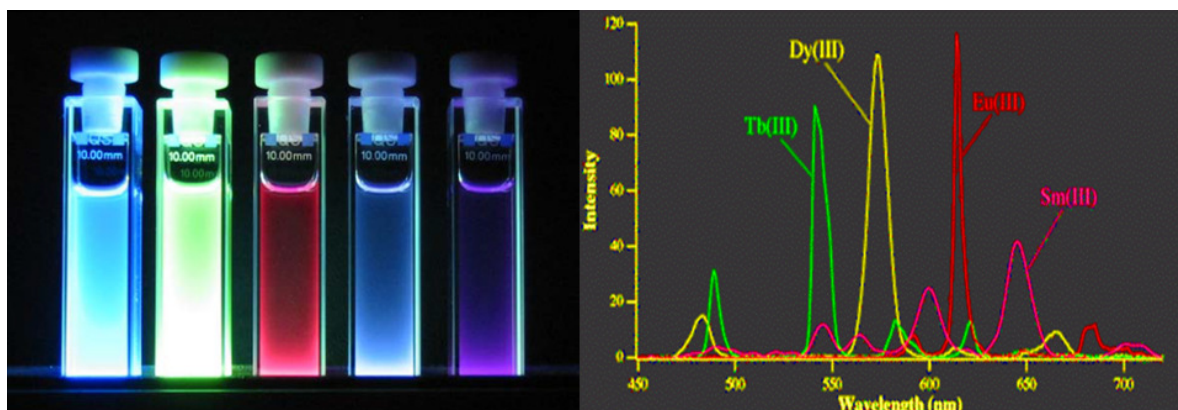
Tal fato faz com que esses elementos possuam propriedades espectroscópicas bem peculiares apresentando linhas de emissão e absorção finas, diferindo dos compostos de metais de transição do bloco d que apresentam bandas bem alargadas (DIEKE, 1968; CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1977; HOLSA; LAMMINMAKI, 1996). Assim, os espectros dos compostos contendo os íons Ln^{3+} no estado sólido, ou em solução, retêm o seu caráter atômico. Nas últimas décadas os íons lantanídeos vêm sendo amplamente aplicados como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL), com possíveis aplicações em diversificadas áreas, tais como dispositivos eletroluminescentes, marcadores na determinação direta de analitos orgânicos e ácidos nucléicos, como sondas luminescentes em imuno-diagnósticos, incorporadas em matrizes sólidas para aplicações ópticas. Para cada uma dessas aplicações, os complexos empregados devem apresentar algumas propriedades específicas, incentivando pesquisadores do mundo inteiro a trabalharem em seu design, síntese e caracterização.

1.1 OBJETIVOS

Os principais objetivos buscados com o desenvolvimento deste trabalho foram:

- Sintetizar complexos de íons Ln(III) contendo ânions carboxilatos e ligantes nitrogenados, que funcionem como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs) e que apresentem elevada luminescência;
- Caracterizar os complexos sintetizados pelas técnicas de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise térmica (TG/DTA), difração de raios X (por monocristal ou policristal) e espectroscopia eletrônica. Tais caracterizações visam obter informações dos complexos sobre dados relacionados à estequiometria, estrutura, modos de coordenação dos ligantes, estabilidade térmica e estrutura eletrônica;
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos carboxilatos de Ln(III) através dos seus respectivos espectros de absorção e emissão e determinar experimentalmente os valores de tempo de vida de decaimento, parâmetros de intensidades experimentais e eficiência quântica de emissão. O valor de energia do nível tripleto (T_1) dos respectivos ligantes carboxilatos serão obtidos à partir dos espectros de fosforescência na temperatura de 77 K para os carboxilatos de Gd(III).

2 LUMINESCÊNCIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS



2.1 Considerações Gerais.

2.2 Estrutura Eletrônica e Comportamento Espectroscópico.

2.3 Luminescência: Conceitos Gerais.

2.4 Transferência Radiativa de Energia (O Efeito Antena).

2.5 Fotoluminescência nos complexos com o íon Eu(III).

2.5.1 Parâmetros de Intensidades Experimentais para o íon Eu(III).

2.5.2 Tempo de vida de decaimento (τ).

2.6 Fotoluminescência nos complexos com o íon Tb(III).

2.7 Diagrama de Cromaticidade (CIE).

2.8 Carboxilatos contendo íons lantanídeos.

2.8.1 Redes Metal-orgânicas de lantanídeos (LnMOFs).

2.1 Considerações Gerais.

Dentre os lantanídeos, o primeiro elemento descoberto foi o cério, em 1751 pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt, quando obteve um mineral pesado, denominado cerita. Entretanto, existem divergências quanto a este fato e atribui-se ao ano de 1787, em Ytterby, uma pequena vila próxima a Estocolmo, na Suécia a origem da descoberta desses elementos químicos quando Carl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita (também conhecido como gadolinita). Um sumário cronológico da descoberta desses elementos é dado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Ordem cronológica da descoberta dos lantanídeos.

| Lantanídeos | Descobridor | Ano |
|------------------------|----------------------|------------|
| Cério | Cronstedt | 1751 |
| Lantânio | Mosander | 1839 |
| Térbio e Érbio | Mosander | 1843 |
| Itérbio | DeMarignac | 1878 |
| Túlio e Hólmio | Cleve | 1879 |
| Samário | De Boisbaudrau | 1879 |
| Disprósio | De Boisbaudrau | 1886 |
| Gadolínio | De Boisbaudrau | 1886 |
| Praseodímio e Neodímio | Von Welsbach | - |
| Európio | Demarcay | 1901 |
| Lutécio | Urbain, Von Welsbach | 1907 |
| Promécio | Marinsky and Coryell | 1948 |

Por constituírem uma família de elementos com propriedades químicas e físicas muito semelhantes, o trabalho para separá-los e obter espécies relativamente puras era imenso. Desta forma, tais elementos químicos foram muito pouco explorados durante anos e somente por volta de 1907 é que todos os elementos lantanídeos foram conhecidos (GSCHNEIDNER; IVANS, 1987; ZINNER, 1982; SINHA, 1966; MOELLER, 1975; SINHA, 1976; PEARSON, 1968). As similaridades observadas entre esses elementos se deve em grande parte à diminuição regular e muito pequena dos seus raios iônicos. A blindagem fraca de cada um dos elétrons f sobre os demais elétrons desta subcamada provoca uma diminuição do raio em torno de aproximadamente 20% do La ao Lu, tal fenômeno é conhecido como “contração lantanídica”. Os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros, segundo o princípio ácido-base de

Pearson (PEARSON, 1963). Assim, tais íons formam ligações mais fortes com as chamadas bases duras, aquelas que possuem átomos de oxigênio ou nitrogênio como sítio doador e ligações fracas com as chamadas bases macias que possuem átomos de enxofre ou fósforo. Muitos fatores podem afetar os números de coordenação dos complexos de lantanídeos. Estudos da determinação de constantes de estabilidade de complexos de lantanídeos com os ácidos nitriloacético (ANDEREGG *et al.*, 1959) e dietilenotriaminopentacético (ANDEREGG, 1960) sugeriram a tendência dos elevados números de coordenação para esses elementos. Outros estudos nessa mesma linha envolvendo ligantes multidentados e síntese de complexos *tetrakis* de β -dicetonas puderam também sugerir números de coordenação maiores que seis para os lantanídeos (MOEILER, 1965). Finalmente, Hoard e co-autores (HOARD; LEE; LIND, 1965) forneceram evidências conclusivas pelos seus estudos envolvendo estruturas cristalinas de complexos com fórmulas $\text{NH}_4\text{La}(\text{EDTA}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{HLa}(\text{EDTA}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que possuíam números de coordenação 9 e 10 para o lantânio, respectivamente. Entretanto, números de coordenação menores do que seis apesar de não serem comuns, podem ser encontrados para os complexos de íons Ln(III) e ocorrem somente com ligantes volumosos, sendo os números de coordenação 7, 8 e 9 os mais comuns para esses íons. Números de coordenação mais elevados também podem ser encontrados, como por exemplo, 10, 11 e 12 dependendo dos ligantes utilizados, resultando em uma grande variedade estereoquímica (JONES, 2002). A ausência de caráter direcional das ligações químicas faz com que a disposição dos ligantes dependa de alguns fatores tais como o raio dos íons Ln(III) e a repulsão entre os ligantes envolvidos na formação do composto. O fato de os orbitais atômicos 4f serem mais internos radialmente dos que os orbitais preenchidos $5s^2$ e $5p^6$ (Figura 2.1) conferem a estes elementos características químicas e físicas bem peculiares e distintas em relação aos outros metais. A incompleta camada de valência 4f é blindada da circunvizinhança pelas subcamadas cheias $5s^2$ e $5p^6$. Uma importante consequência, talvez a mais importante do ponto de vista químico, é que a interação com os átomos vizinhos tende a ser predominantemente iônica. Isto não quer dizer que não há certo grau de covalência, mas certamente muito menor do que, por exemplo, nos metais de transição do bloco d.

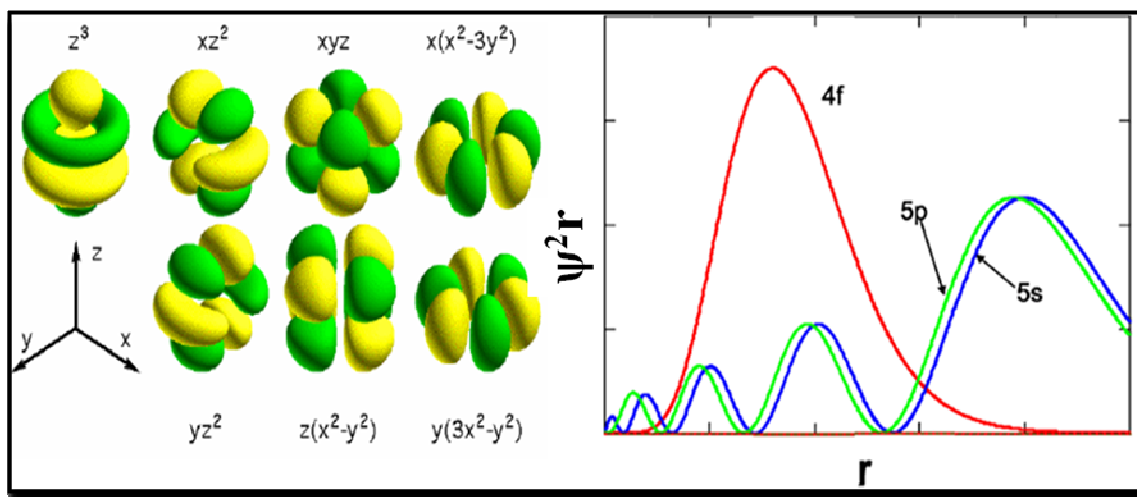


Figura 2.1 Superfície limite para os orbitais f (esquerda) e a distribuição espacial dos orbitais (direita).

2.2 Estrutura Eletrônica e Comportamento Espectroscópico.

Nem todos os íons lantanídeos possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir aos processos de excitação e emissão na região de ultravioleta e visível. Exemplos desses íons são os de configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^0$ e $[\text{Xe}]4f^{14}$ (La(III) e Lu(III)). Por outro lado, os íons compreendidos entre o Ce(III) ao Yb(III) exibem uma variedade de propriedades luminescentes, que vão desde a região do ultra-violeta/visível (UV-Vis) ao infravermelho (IV) próximo.

Dentro deste contexto, as transições eletrônicas $4f - 4f$ são proibidas pela Regra de Laporte ($\Delta\ell = \pm 1$), e, portanto resultam em baixos coeficientes de absorção ($\sim 1\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Adicionalmente, como já dito, os íons Ln(III) apresentam bandas finas de absorção, excitação e emissão considerando que os elétrons $4f^n$ são blindados pelos orbitais preenchidos $5s^2$ e $5p^6$, evidenciadas pela fraca perturbação do campo cristalino. Em particular, os espectros no estado sólido dos íons $4f$ retêm mais ou menos seu caráter atômico, que é bastante significativo na interpretação de sua estrutura eletrônica. No entanto, através da influência do ambiente químico gerado pelo ligante, os baricentros das transições $4f - 4f$ apresentam mínimos deslocamentos provocados pela pequena perturbação nos níveis de energia dos íons Ln(III) permitindo investigação da vizinhança química em torno deste íon, o qual pode atuar como sonda local (WYBOURNE, 1965; BJORKLUND; FILIPESC; MCAVOY, 1968; BUONO-CORE;

MARCINIAK, 1990; DALLARA; REID; RICHARDSON, 1984). O comportamento espectroscópico dos íons lantanídeos é regido pelos elétrons da configuração $4f^n$ ($n=1$ a 13), que possuem níveis de energia discretos caracterizados pelos seus respectivos termos espectroscópicos (Anexo A).

Tais características espectroscópicas únicas intrigaram muitos pesquisadores e como consequência esses elementos vem sendo estudados desde o início do século XX. No início de 1900 Bethe, Kramers e Bequerel sugeriram que estes dados espectrais poderiam ser atribuídos às transições intraconfiguracionais, ou seja, dentro da configuração $4f^n$ (Figura 2.2) Logo após esses trabalhos pioneiros, várias aplicações na área da espectroscopia de luminescência contendo íons lantanídeos foram reportadas. Além das transições intraconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^n$ para os sistemas com íon lantanídeos, também podem ser observadas transições interconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ e de transferência de carga (CT) (VAN PIETERSON, 2001; BATISTA, 2003). Contrastando com as transições $f-f$, essas últimas são permitidas por paridade, gerando absorções e emissões intensas e apresentando bandas alargadas, da ordem de 2000 cm^{-1} para as transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ e de 4000 cm^{-1} para o estado de transferência de carga LMCT. A dificuldade da investigação experimental sobre as transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ e de transferência de carga LMCT se deve ao fato dessas transições se localizarem na região do UV e ultravioleta de vácuo (VUV). Além disso, devida a uma maior relaxação no estado excitado nesses casos, a maior intensidade luminescente está nas bandas vibrônicas largas, tornando mais difícil a análise dos dados espectrais.

Nicolas Monardes, no século XVI, foi quem primeiro observou a luminescência de um material inorgânico que entrava na composição de uma tinta azul. Após aproximadamente 300 anos, em 1852, Stokes fez o primeiro experimento sobre fluorescência e introduziu o conceito de emissão de luz e formulando os princípios de espectroscopia que subsequentemente foram utilizados como poderosa ferramenta analítica. O termo “luminescência” é definido segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como: “*a emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado vibracionalmente ou eletronicamente excitado, em desequilíbrio térmico com seu ambiente*”. Dependendo da fonte de excitação da matéria, surgem diversas nomenclaturas para o processo de luminescência, como pode ser observado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Alguns processos de luminescência (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

| Fenômeno | Fonte de excitação |
|---------------------|---------------------------|
| Fotoluminescência | Absorção de fótons |
| Eletroluminescência | Campo elétrico |
| Quimiluminescência | Reação química |
| Sonoluminescência | Ultrassom |
| Triboluminescência | Atrito |

Uma vez que a espécie química seja excitada para um estado eletrônico de maior energia, podem existir diversos mecanismos de desativação, até que esta espécie química retorne novamente ao estado eletrônico de menor energia, denominado estado eletrônico fundamental. Tais mecanismos podem ser visualizados em um diagrama conhecido como Diagrama de Jablonski (ELUMALAI *et al.*, 2002; JABLONSKI, 1993) (Figura 2.3), que permite a obtenção de algumas informações importantes para diversos tipos de moléculas luminescentes. A absorção de energia promove uma molécula de um estado eletrônico fundamental (S_0), para um nível excitado rotacionalmente e vibracional de um estado eletrônico excitado (S_1). Geralmente o primeiro passo após essa absorção é a relaxação vibracional ao nível mais baixo de S_1 . Nessa transição não radiativa, a energia vibracional é transferida para outras moléculas (solvente ou a matriz, por exemplo), através de colisões (VILLATA *et al.*, 1998; HARRIS, 2001). O efeito final é converter parte da energia do fóton absorvido em calor, que é então

disseminado por todo o meio. No nível S_1 podem acontecer vários processos. A molécula pode sofrer relaxação para um nível vibracional S_0 altamente excitado, isto é chamado de Conversão Interna (CI). No estado excitado, a molécula pode relaxar voltando ao estado vibracional fundamental e transferir sua energia para as moléculas vizinhas através de colisões. De forma alternativa, a molécula pode passar de um estado singlete excitado S_1 para um nível vibracional excitado T_1 . Este fenômeno é conhecido como Cruzamento Intersistemas (CIS). A partir desse estado, a molécula pode sofrer um novo cruzamento intersistemas culminando no estado S_0 , seguido pela relaxação sem radiação. A transição radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ é chamada fluorescência, e a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é chamada de fosforescência. Tanto as transições correspondentes à fluorescência como da fosforescência podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais de S_0 e não apenas no estado fundamental. Podemos observar que a energia correspondente ao processo de fosforescência é menor do que a energia do processo correspondente de fluorescência, dessa forma a fosforescência é detectada em comprimentos de onda maiores do que a fluorescência.

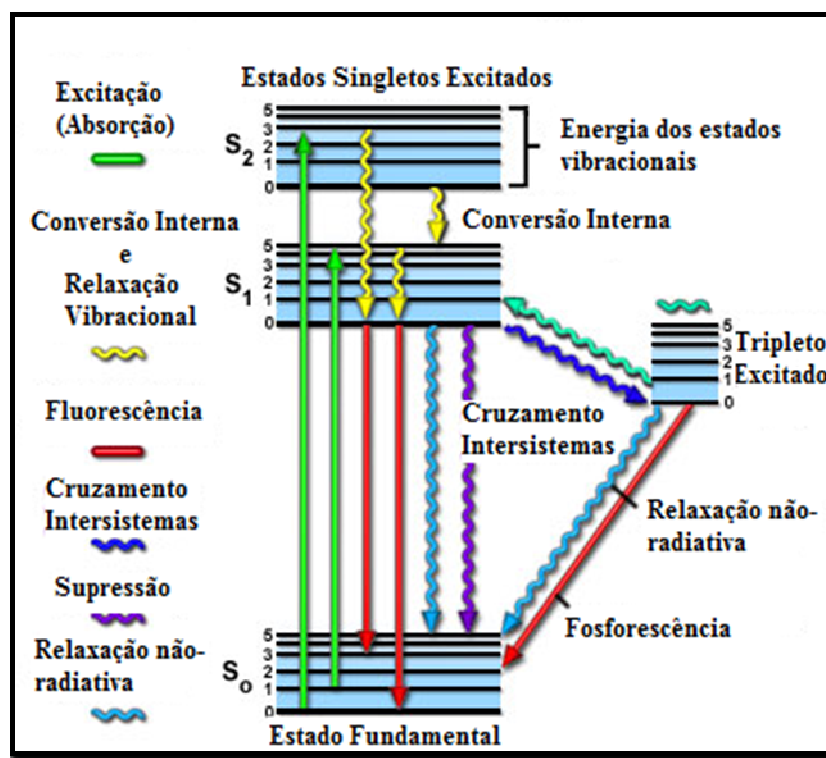


Figura 2.3 Diagrama de Jablonski evidenciando os diversos mecanismos de emissão de radiação.

Nos processos de desativação, uma molécula pode voltar ao seu estado fundamental por uma combinação de várias etapas. Conforme mostrado nas setas verticais na Figura 2.3, duas destas etapas envolvem a emissão de um fóton de radiação, já nas outras etapas de desativação (indicadas pelas flechas sinuosas) correspondem aos processos não radiativos. Alguns desses processos como relaxação vibracional, cruzamento intersistemas e conversão interna competem com o decaimento radiativo. A diminuição da intensidade de luminescência devido a tais fatores é comumente denominada de “quenching” da luminescência. Valem ressaltar, que os processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spins são sempre permitidos, mesmo aqueles que não sejam radiativos, enquanto que aqueles processos que envolvam estados com diferentes multiplicidades de spin são sempre proibidos. Neste contexto, o fenômeno denominado fluorescência é definido pela perda de energia por emissão espontânea de radiação quando um luminóforo retorna de um estado excitado para outro estado (que geralmente é o estado fundamental) com a mesma multiplicidade de spin, levando a $\Delta S = 0$. Por outro lado, na fosforescência o mesmo processo de relaxação ocorre, mas entre espécies de diferentes multiplicidades de spin ($\Delta S \neq 0$). Empiricamente, o processo onde a espécie emissora apresenta o estado excitado com maior tempo de vida (τ) (tipicamente $\tau = 10^{-6}$ a 1 segundo) é denominado fosforescência e, aquele com tempo de vida da ordem de $\tau = 10^{-10}$ até 10^{-7} segundo é atribuído ao fenômeno da fluorescência (BIRKS, 1970; PINTO, 2001). Para uma determinada molécula orgânica (ligante), a energia dos seus estados eletrônicos singleto (S) e tripleto (T), podem sofrer alterações de acordo com os efeitos indutivos e mesoméricos propiciados pelos substituintes na estrutura e pelo seu ambiente químico em questão. Por outro lado, o efeito do deslocamento das energias das emissões dos íons Ln(III), mesmo em diferentes ambientes químicos, é pouco atuante e assim uma das maiores vantagens no uso desses íons é que seus espectros de emissão são caracterizados por bandas extremamente finas (contrastando com os compostos contendo metais do bloco d), com comprimentos de onda bem definidos, implicando em emissões monocromáticas para um determinado íon, por exemplo, Eu(III) (vermelha), Tb(III) (verde) e Tm(III) (azul).

2.4 Transferência Radiativa de Energia (O Efeito Antena).

A intensidade de absorção das transições $f-f$ dos íons lantanídeos é extremamente pequena, refletida pelos seus baixos coeficientes de absorvidade molar. Uma maneira de aumentar a intensidade da luminescência é o de se utilizar ligantes orgânicos que atuem como sensibilizadores, tornando os complexos contendo os íons Ln(III) promissores Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs). A excitação é realizada diretamente na banda de absorção do ligante com esta energia sendo transferida para os níveis emissores $4f$ do íon lantanídeo, seguido da emissão de luz visível, característico de cada íon metálico. Jean Marie Lehn foi quem utilizou pela primeira vez o nome “*Efeito Antena*” (Figura 2.4) para descrever esse processo de transferência de energia intramolecular nos íon Ln(III) (LEHN, 1990; SABBATINI; GUARDIGLI, LEHN, 1993).

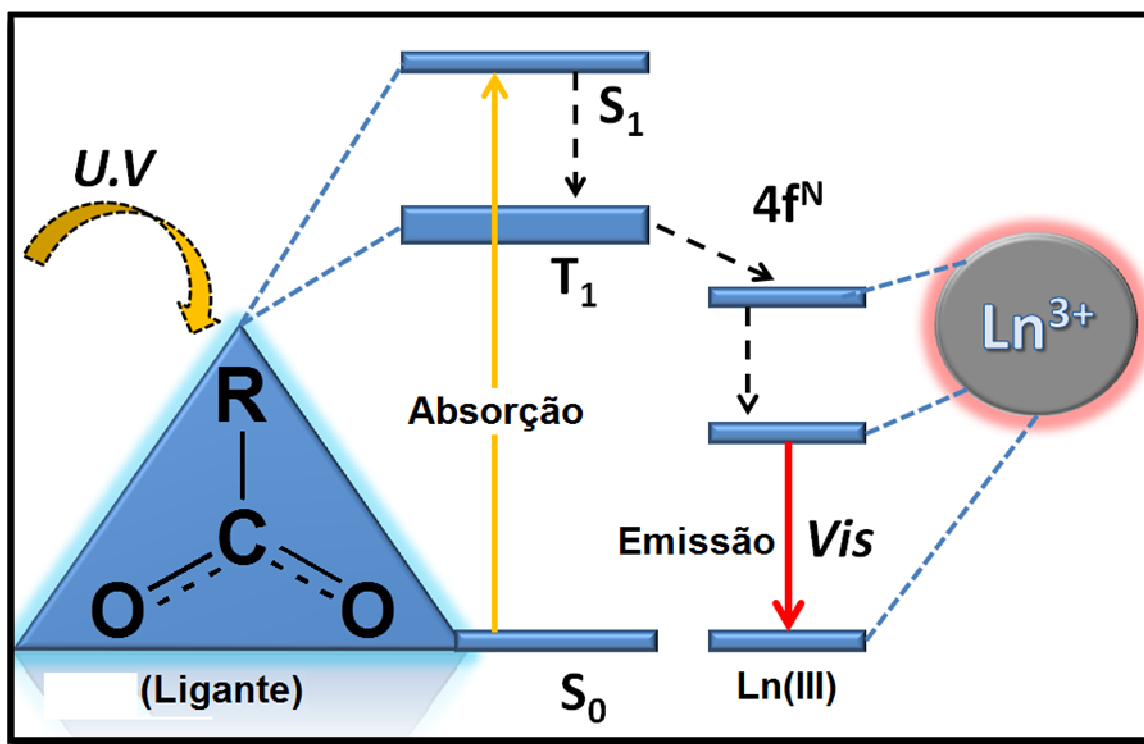


Figura 2.4 Efeito Antena observado para os complexos de lantanídeos contendo ligantes carboxilatos.

Mas foi Weissman, em 1942 quem primeiro observou o processo de transferência de energia em complexos de Eu(III) com ligantes β – dicetonatos e

salicilatos (WEISSMAN, 1942). Nestes estudos, ele observou que se excitando o complexo na banda de absorção do ligante, obtinha-se uma maior intensidade luminescente na região do vermelho, característica do íon Eu(III) , acompanhada da ausência da banda de emissão oriunda do ligante orgânico, que normalmente são observadas nos complexos de La(III) e Gd(III) . Os possíveis mecanismos de transferência de energia do ligante orgânico para o íon Ln(III) podem ocorrer de três maneiras [BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990; CROSBY; KASHA, 1958; CROSBY; WHAN; ALIRE, 1961; CROSBY, WHAN; FREEMAN, 1962), como exemplificado na Figura 2.5.

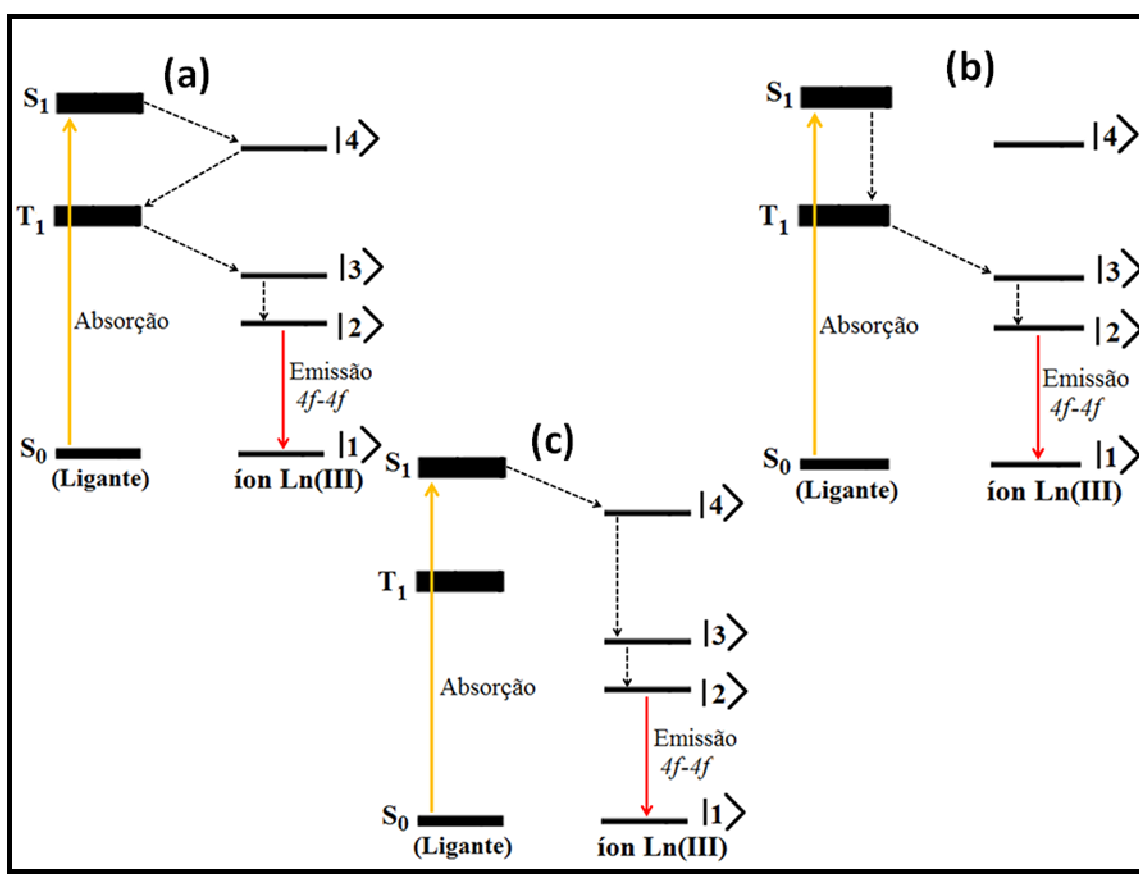


Figura 2.5 Mecanismos de transferência de energia intramolecular ligante-íon Ln(III) .

a) O estado singlete excitado S_1 do ligante transfere energia de forma não radiativa para um estado excitado $|4\rangle$ de maior energia do íon Ln(III) , que retro – transfere para o estado tripleto (T_1) de menor energia do ligante. Posteriormente este estado transfere energia para os estados excitados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ de mais baixas energias do íon Ln(III) , que então decaem radiativamente para o estado fundamental;

b) O estado singlete excitado S_1 do ligante, através do mecanismo de cruzamento intersistemas decai de forma não radiativa para o estado excitado T_1 de menor energia, que, por conseguinte transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ de mais baixas energias do íon Ln(III), decaindo de forma radiativa para o estado fundamental;

c) O estado singlete excitado S_1 do ligante transfere energia de forma não radiativa para um estado excitado $|4\rangle$ de maior energia do íon Ln(III), que decai não radiativamente populando o estado emissor de menor energia $|2\rangle$, que então decai radiativamente para o estado fundamental.

Vale ressaltar que, inúmeros dados experimentais constataam que o mecanismo de transferência de energia intramolecular (b) é o mais comumente observado em complexos de íon Eu(III) e Tb(III) (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990; CROSBY, 1966). Para popular um nível emissor de um determinado íon Ln(III), em um composto de coordenação, é requisito que o estado T_1 do ligante orgânico esteja localizado próximo, porém um pouco acima do nível emissor do íon lantanídeo. Se o estado T_1 estiver praticamente ressonante aos níveis $4f$ a retro – transferência é favorecida e assim podemos observar outros fenômenos como o de fosforescência e fluorescência atrasada (*delayed fluorescence*). Dessa forma, pelo prévio conhecimento da energia do estado T_1 de um ligante orgânico podemos fazer o planejamento de complexos de íons Ln(III) que possam vir a possuir intensa emissão luminescente. Entretanto, diversos processos de desativação da luminescência podem limitar severamente a intensidade de emissão em complexos de íons Ln(III), particularmente através do acoplamento vibrônico de moléculas de água (osciladores O – H) e outras moléculas (com osciladores N – H e C – H) coordenadas diretamente ao centro metálico (FAULKNER; RICHARDSON, 1978; SALAMA, RICHARDSON, 1980; RICHARDSON, 1982) (desativação por relaxação vibracional) (Figura 2.6). Um artifício muito utilizado para se tentar evitar esse “quenching” da luminescência é o de se sintetizar complexos que não possuam moléculas de água diretamente coordenadas ao íon Ln(III). Assim, para aumentar o processo de luminescência nesses complexos é preciso diminuir as perdas não – radiativas de energia, bem como a fluorescência e fosforescência do ligante. Neste sentido, ligantes β – dicetonatos, carboxilatos e até mesmo ligantes N – doadores que atuem de forma quelato podem oferecer tais vantagens, além reduzir o efeito da supressão da luminescência via acoplamento vibrônico com as moléculas de água.

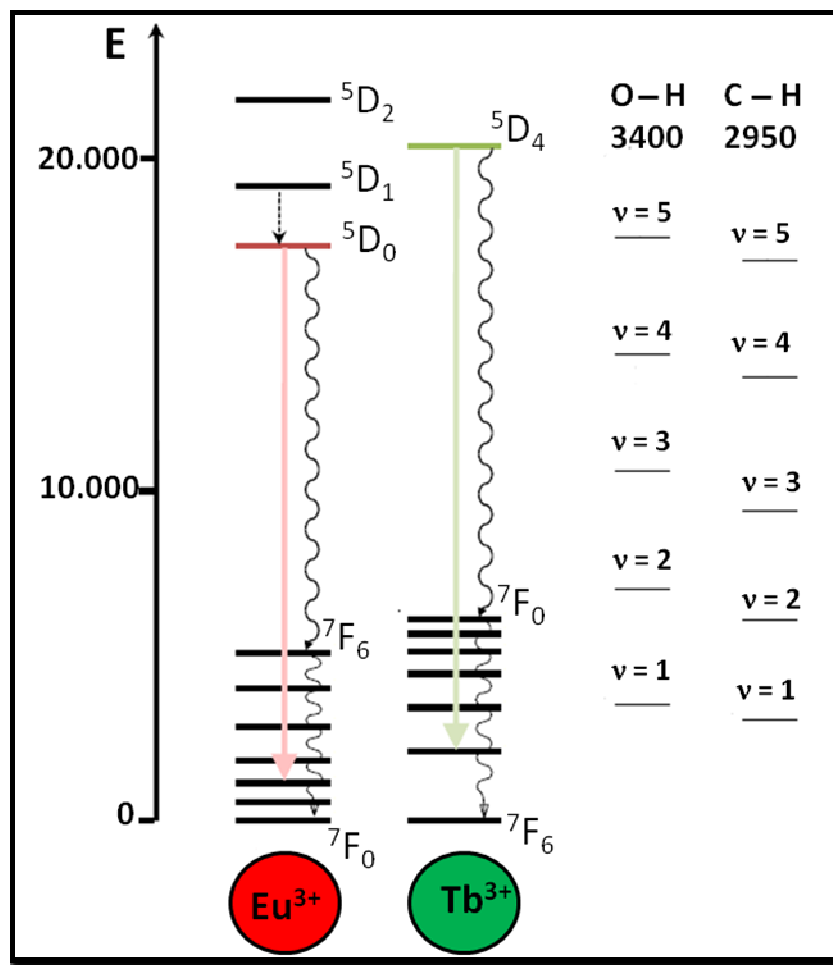


Figura 2.6 Diferenças parciais de energia entre os níveis emissores dos íons Eu(III) e Tb(III) comparados com a diferença de energia dos modos vibracionais de O – H e C – H.

2.5 Fotoluminescência nos complexos com o íon Eu(III).

Compostos contendo o centro emissor de Eu(III) tem sido extensivamente estudados por apresentarem alta emissão monocromática concentrada na região do vermelho e cujas transições eletrônicas características são do estado emissor 5D_0 aos estados 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). Tais transições possuem mecanismos particulares e regiões determinadas:

$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$: (577 – 581 nm): Transição não degenerada apresentando – se como um único pico não desdobrado, de baixa intensidade, permitida por dipolo elétrico, com número máximo de linhas igual a 1;

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$: (585 – 600 nm): *Transição permitida por dipolo magnético e portanto insensível ao ambiente químico, forte atividade óptica com número máximo de linhas igual a 3.;*

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$: (610 – 625 nm): *Transição hipersensível, intensidade variável de acordo com o ambiente químico (permitida por dipolo elétrico forçado), proibida pela regra de Laporte em compostos em que o íon se encontre em um centro de inversão, com número máximo de linhas igual a 5;*

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$: (640 – 655 nm): *Transição proibida, sempre pouco intensa e caráter permitido pela mistura de J's; com número máximo de linhas igual a 7;*

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$: (680 – 710 nm): *Sensível ao ambiente químico, ($\Delta J = 4$). Também pode ser de elevada intensidade quando há a formação de estruturas que se apresentem como dímeros, trímeros ou polímeros. O número máximo de linhas é 9;*

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$: (740 – 780): *Transição proibida, de baixa intensidade, com número máximo de linhas igual a 11;*

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$: (810 – 840 nm): *Transição raramente observada, com número máximo de linhas igual a 13.*

Na Tabela A1 (Anexo A) são apresentadas algumas transições a partir dos níveis de menor energia para o íon Eu(III) com seus respectivos valores em comprimentos de onda. Podemos fazer uma estimativa da intensidade da luminescência nos complexos de Eu(III) utilizando um artifício que é o de calcular a relação entre a área sob a curva de emissão da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ permitida por dipolo elétrico forçado e aquela transição permitida por dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Quanto maior o valor da razão $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, mais intensa será a cor vermelha da emissão, já que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a responsável pela cor vermelha da emissão. Quanto menor o valor dessa relação, maior deve ser o caráter centrossimétrico, sugerindo que o composto de Eu(III) se aproxima de uma simetria com centro de inversão (BUNZLI *et al.*, 1994; MALLANDRINO *et al.*, 2001; BRITO *et al.*, 2007). Vale também ressaltar que a intensidade da mesma também possui relação com a polarizabilidade do ambiente químico em torno do íon Eu(III).

2.5.1 Parâmetros de Intensidades Experimentais para o íon Eu(III).

A intensidade de emissão I é proporcional à superfície (área) sobre a curva de emissão das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) e pode ser expressa pela **Equação 1**:

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

onde $\hbar \omega_{0J}$ é a energia da transição, $A_{0 \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N_0 é a população do nível emissor 5D_0 e $S_{0 \rightarrow J}$ são as respectivas áreas das bandas de emissão correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Os coeficientes de emissão espontânea de Einstein podem ser determinados a partir do espectro de emissão considerando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência. Desta forma, os valores de $A_{0 \rightarrow J}$ para as transições de dipolo elétrico forçado, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ podem ser determinados de acordo com a **Equação 2**:

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

onde os termos $\sigma_{0 \rightarrow 1}$ e $\sigma_{0 \rightarrow J}$ correspondem aos baricentros de energia das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ respectivamente. De maneira similar, $S_{0 \rightarrow 1}$ e $S_{0 \rightarrow J}$ correspondem à área da curva de emissão correspondendo às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ respectivamente. Considerando que para o íon Eu(III) a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por dipolo magnético, sua taxa radiativa $A_{0 \rightarrow 1}$ é praticamente independente da influência do campo cristalino, o que permite o seu uso como transição de referência para as demais transições. Dessa forma, o coeficiente de emissão espontânea de Einstein para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pode ser dado por (DE SÁ *et al.*, 2000):

$$A_{0 \rightarrow 1} = 0,31 \cdot 10^{-11} \cdot n^3 \cdot \sigma^3 \quad (\text{Equação 3})$$

onde n é o índice de refração do meio, assumido como sendo igual a 1,5. Portanto, considera-se que o valor do coeficiente $A_{0 \rightarrow 1}$ é de aproximadamente 50 s^{-1} (BRITO, 2000). O somatório das contribuições $A_{0 \rightarrow J}$ de cada transição fornece a taxa total das contribuições radiativas A_{RAD} , ou seja, (WERTS; JUKES; VERHOEVEN, 2002):

$$A_{RAD} = \sum_{J=2,4,6} A_{0 \rightarrow J} \quad (\text{Equação 4})$$

Assim, de posse dos valores dos valores de A_{RAD} , podemos calcular a eficiência quântica (η) do nível emissor 5D_0 para o íon Eu(III), a qual é definida como a razão entre a taxa de decaimento radiativo (A_{RAD}) e da taxa de decaimento total ($A_{TOTAL} = A_{RAD} + A_{NRAD}$). Desta forma, a eficiência quântica pode ser determinada de acordo com a **Equação 5**:

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad (\text{Equação 5})$$

Tal parâmetro se refere à probabilidade de emissão do íon Ln(III) a partir do seu estado emissor, após a transferência de energia do ligante (efeito antena), ou ainda através da excitação direta do íon Ln(III), onde apenas as parcelas emitidas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4,5,6}$ são consideradas, não levando em consideração as outras propriedades luminescentes como fluorescência, fosforescência ou ainda bandas de transferências de carga. A eficiência quântica está diretamente relacionada com as taxas de decaimento radiativo A_{RAD} e não radiativo A_{NRAD} de acordo com a **Equação 5**. Os valores das taxas de

decaimento não radiativos A_{NRAD} são determinados a partir dos valores de tempo de vida de decaimento experimentais (τ):

$$\frac{1}{\tau} = A_{RAD} + A_{NRAD} \quad (\text{Equação 6})$$

Os parâmetros de intensidades experimentais das transições $4f - 4f$, denominados Ω_λ (para $\lambda = 2, 4$ e 6), também chamados de parâmetros de Judd – Ofelt (DE SÁ *et al.*, 2000; PAVITHRAN *et al.*, 2006) podem ser determinados por meio das intensidades das respectivas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4$ e 6) do íon Eu(III) (onde os mecanismos de dipolo elétrico forçado (DEF) e acoplamento dinâmico são considerados simultaneamente) utilizando os coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{0 \rightarrow J}$, de acordo com a **Equação 7**:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow J}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_J \parallel U^{(\lambda)} \parallel {}^5D_0 \rangle^2} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde χ é o termo de correção do campo local de Lorentz, dado por $\chi = \frac{n(n+2)^2}{9}$ e $\langle {}^7F_J \parallel U^{(\lambda)} \parallel {}^5D_0 \rangle^2$ são os elementos de matriz reduzidos com valores de $\langle {}^7F_2 \parallel U^{(2)} \parallel {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0032$ para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $\langle {}^7F_4 \parallel U^{(4)} \parallel {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0023$ para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e $\langle {}^7F_6 \parallel U^{(6)} \parallel {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0002$ para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$.

2.5.2 Tempo de vida de decaimento (τ).

Todo estado excitado, uma vez populado, tende a relaxar ao estado fundamental através de decaimentos radiativos e não radiativos (relaxação multifônica, cruzamento intersistemas, transferência de energia, etc). Os decaimentos radiativos obedecem, em princípio, a um comportamento cinético de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem, já que a intensidade de decaimento só depende da população inicial do estado. Desta forma, a taxa com que ocorre o decaimento da intensidade de emissão é dada pela **Equação 8**.

$$\frac{dI}{dt} = -k_1 \cdot I \text{ ou } \frac{dI}{I} = -k_1 \cdot dt \quad (\text{Equação 8})$$

Onde k_1 é a constante de velocidade e I é a intensidade no tempo t . Integrando ambos os lados da **Equação 8**, tem-se a **Equação 9**:

$$I = I_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (\text{Equação 9})$$

Em que I_0 é a intensidade num tempo $t=0$, evidenciando dessa forma, que o decaimento evolui com o tempo. Por definição, o recíproco do somatório das constantes de velocidade, que podem ser tomadas como probabilidade de transição, é chamado de tempo de vida médio (**Equação 10**).

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

sendo que τ representa o tempo para a população de um estado excitado decair $1/e$ da população inicial (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

2.6 Fotoluminescência dos complexos de Tb(III).

O íon Tb(III), de configuração eletrônica $[Xe]4f^8$ geralmente tem seus espectros de emissão oriundos de bandas correspondentes às transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ e 0). A transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, na faixa espectral de 545 a 555 nm é a hipersensitiva, sendo a responsável pela emissão de cor verde característica exibida por este íon. Em comparação com o íon Eu(III), o íon Tb(III) apresenta uma maior diferença de energia entre seu principal estado emissor 5D_4 e os níveis de menor energia ${}^7F_{0-6}$, com um *gap* de energia de 15.000 cm^{-1} entre o nível 5D_4 e seu estado fundamental 7F_6 . Esta maior diferença de energia entre o nível emissor e os níveis fundamentais diminuem a probabilidade de transição não-radiativa através do acoplamento com os modos vibracionais intermediários. De acordo com a degenerescência dos níveis de energia, o desdobramento máximo de cada estado é dado por $(2J+1)$ componentes, portanto, o nível emissor 5D_4 pode se desdobrar em até 9 subníveis e as bandas de emissão referente as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ apresentam um maior número de picos em comparação com as bandas observadas nos espectros do íon Eu(III) tornando complicada uma análise detalhada da estrutura dos níveis de energia para este íon, como é feita para o íon Eu(III). Ademais, como o íon Tb(III) não apresenta uma transição de referência semelhante ao íon Eu(III), as investigações fotoluminescentes dos compostos de Tb(III) no estado sólido são mais restritas. A respeito das transições a partir do principal estado emissor 5D_4 temos:

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$: (480 – 505): sensível ao ambiente químico;

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$: (545 – 555): sensível, forte atividade óptica, transição monitorada na aplicação como sondas;

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$: (580 – 600): sensível ao ambiente químico do íon Tb(III) , com moderada atividade óptica;

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$: (615 – 625): elevada atividade óptica;

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$: (640 – 655): sensível ao ambiente químico;

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$: (660 – 670): baixa intensidade;

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$: (675 – 680): baixa intensidade.

2.7 Diagrama de Cromaticidade (CIE).

O sistema sensorial mais bem desenvolvido nos seres humanos é o sistema visual. Uma das características desse sistema visual é a sua capacidade de discriminar comprimentos de onda de uma parte específica do espectro eletromagnético (aproximadamente de 400 a 700 nm), originando assim a visão de cores. Assim, o nosso órgão sensorial da visão, o olho, possui três tipos de cones sensitivos, que são as células fotorreceptoras responsáveis pela visão das cores. Baseando-se nesse fato, a resposta do olho é melhor descrita em função de “valores tri-estímulos”, indicados pelas variáveis X, Y e Z. A Comissão Internacional de *l’Eclairage* tem adotado um colorímetro padrão que apresenta os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Assim, a incidência da luz gera estímulos que podem ser representados pelas curvas $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$, como mostra a Figura 2.7. As cores do espectro visível podem ser pela combinação dessas três componentes monocromáticas.

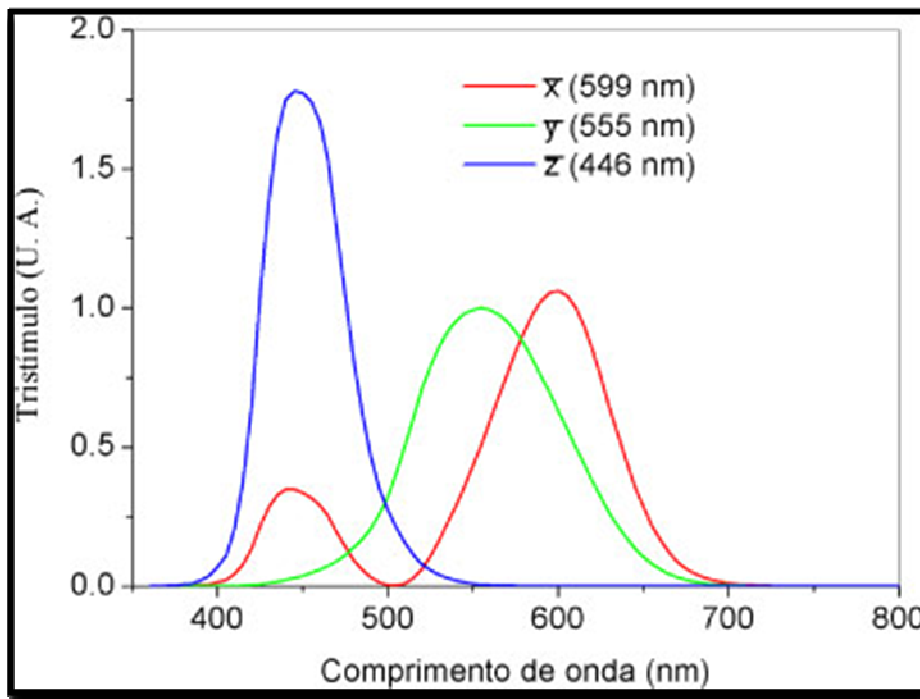


Figura 2.7 Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

As coordenadas de cores x, y e z (CIE) podem ser obtidas pelas seguintes relações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde X, Y e Z são obtidos pela integração sob as respectivas curvas de toda a região do espectro visível:

$$X = \int \phi(\lambda)x(\lambda)d(\lambda) \quad Y = \int \phi(\lambda)y(\lambda) \quad Z = \int \phi(\lambda)z(\lambda)d(\lambda)$$

(Equação 12)

Onde $\phi(\lambda)$ corresponde aqui, à curva de emissão fotoluminescente. Geralmente, com estas relações é possível excluir uma das componentes (geralmente o z), já que esse pode ser obtido a partir de x e y. Desta forma, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional em um plano xy que representa o mapeamento da percepção de cores pelo olho humano em termos dos parâmetros x e y (Figura 2.8). Vale ressaltar que quanto mais próximos da borda do diagrama de cromaticidade estiverem os pontos, mais puras serão essas cores, ao passo que, quanto mais distante da margem maior a mistura de cores presente naquela composição. Os carboxilatos de lantanídeos, especialmente os de Eu(III), apresentam emissões com elevado caráter monocromático, ideais para o uso em dispositivos “*full-colour display*”.

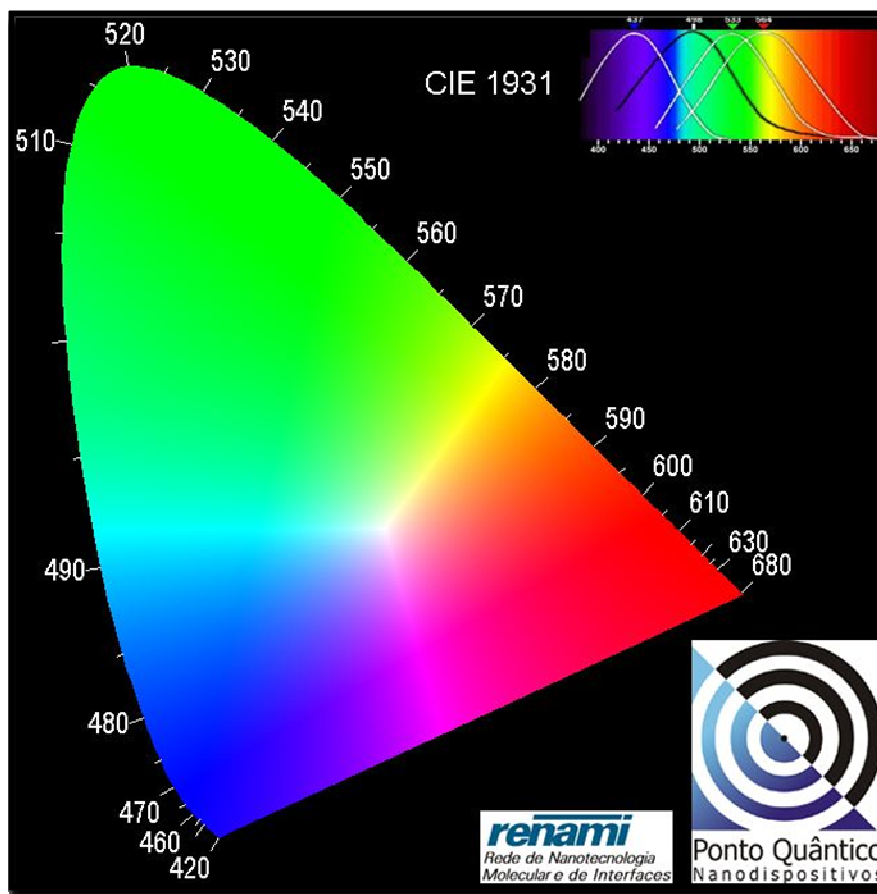


Figura 2.8 Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas e cores da luz visível. (Adaptado do Programa Spectra-Lux) (SANTA-CRUZ; TELES, 2003).

2.8 Carboxilatos contendo íons lantanídeos.

Ligantes carboxilatos são bastante versáteis, pois podem adotar diferentes modos de coordenação frente a cátions metálicos, tais como, monodentado, bidentado-quelato ou bidentado em ponte $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ nas conformações *syn-syn*, *syn-anti* e *anti-anti*. Outro tipo de coordenação exibido é a ponte monoatômica, no qual dois sítios metálicos estão conectados através de um único átomo de oxigênio do grupo carboxilato. Essa diversidade nos modos de coordenação pode ser observada na Figura 2.9.

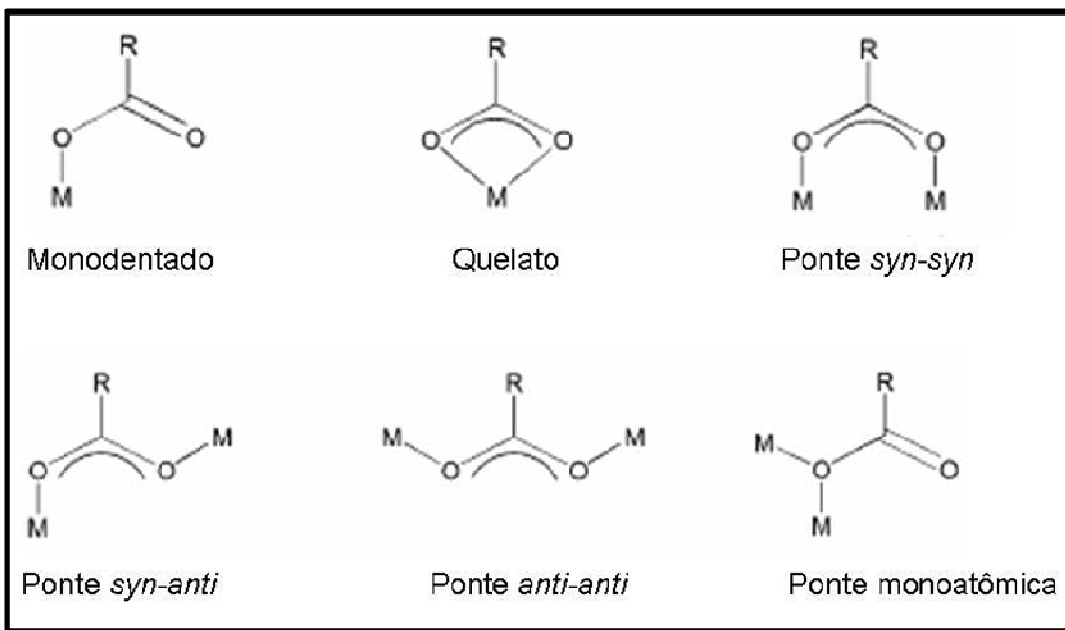


Figura 2.9 Modos de coordenação do ligante carboxilato.

Os ligantes carboxilatos têm sido amplamente aplicados como blocos construtores na obtenção de redes poliméricas de coordenação (EDDAUOUDI *et al.*, 2001) como exemplificado na Figura 2.10.

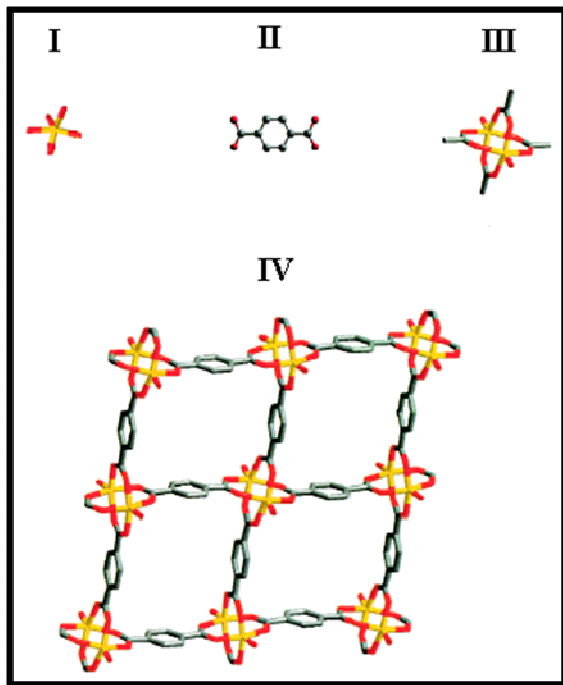


Figura 2.10 Representação da utilização de blocos construtores ou unidades secundárias de construção (SBUs) na formação de materiais com alta porosidade: (I) sítios metálicos, (II) ligante 1,4-benzenodicarboxilato, (III) SBU gerada e (IV) estrutura resultante da rede 2D.

O primeiro ligante carboxilato utilizado neste trabalho é o ácido 2,5-tiofenodicarboxílico (2,5-H₂tdc – Figura 2.11), um ligante multidentado pertencente à classe dos ácidos heterocíclicos. Tal ácido apresenta elevada conectividade podendo estabelecer pontes entre vários centros metálicos (YESILEL, *et al.*, 2012; MARQUES, *et al.*, 2012), adotando diversos modos de coordenação e produzindo redes multidimensionais, incluindo estruturas 2D e 3D.

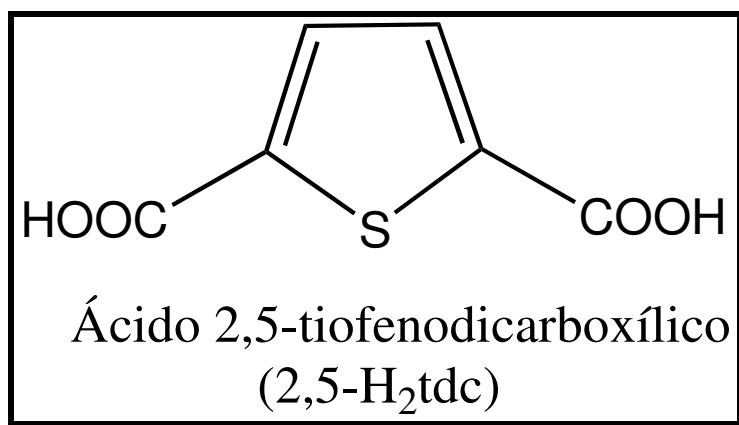


Figura 2.11 Estrutura do ácido carboxílico 2,5-H₂tdc.

O emprego desse ligante carboxilato na síntese de complexos de lantanídeos tem-se mostrado muito interessante devido, sobretudo, a algumas características estruturais inerentes de tal ligante, como: (a) o grupo carboxilato pode se coordenar facilmente aos íons lantanídeos devido à forte afinidade entre os átomos de oxigênio (bases duras) e os íons lantanídeos (ácidos duros); (b) as intensas absorções na região do UV (devido às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$) podem promover uma eficiente sensibilização de emissão nos íons lantanídeos através do processo de transferência de energia intramolecular (efeito antena); (c) a robustez e o certo grau de rigidez deste ligante dificulta o processo de decaimento não radiativo de luminescência para os complexos contendo íons lantanídeos.

O outro ligante utilizado neste trabalho é o ácido 3-fenilpropanóico (Figura 2.12) pertencente à classe dos fenilpropanóides, também conhecido como ácido hidrocinâmico (Hcin), que é um análogo do aminoácido fenilalanina (MOSS, 1970) e pode ser sintetizado a partir do cinamaldeído ou pela reação de hidrogenação do ácido cinâmico.

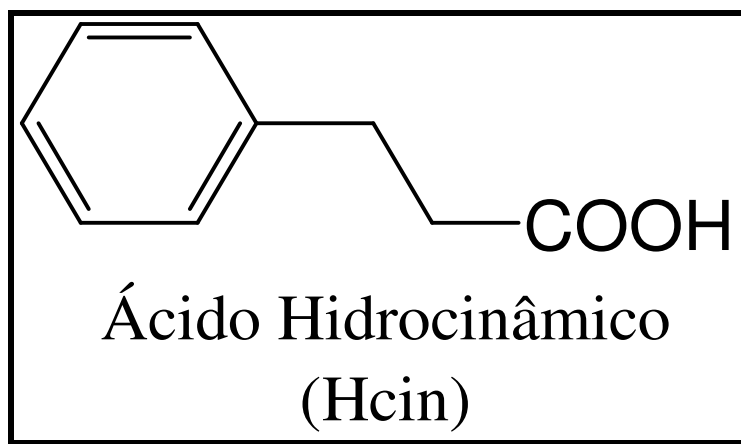


Figura 2.12 Estrutura química do ácido hidrocinnâmico.

No caso de complexos de lantanídeos com ligantes monocarboxilatos, tais grupos podem se coordenar ao íon lantanídeo de forma monodentada, em ponte e bidentada gerando estruturas binucleares, mononucleares e polímeros de coordenação. Apesar de sua simplicidade estrutural, são poucos os exemplos de complexos com o ligante Hcin (NAJJAR; DE OLIVEIRA; CARDUCCI, 1989; DUBLER *et al.*, 1984), a nesta tese foram obtidos as primeiras estruturas cristalinas de hidrocinamatos de lantanídeos. Conseqüentemente, nenhum estudo prévio relacionando estrutura às propriedades fotofísicas são encontrados.

2.8.1 Redes metalo-orgânicas de lantanídeos (LnMOFs).

O ligante 2,5-tdc²⁻ é muito utilizado na formação de redes metalo-orgânicas, amplamente conhecidas como MOFs e no caso específico dos íons lantanídeos, LnMOFs. Segundo uma recomendação provisória da IUPAC (BATTEN *et al.*, 2013) para a terminologia MOF: “MOF é um polímero de coordenação (ou alternativamente rede de coordenação) contendo espaços vazios (poros)”. Tais materiais têm atraído considerável atenção tanto na área científica como industrial atuando como sistemas multifuncionais para aplicações em armazenamento de gases (ZHAO; YUAN; ZHOU, 2008), processos de separações (CHEN *et al.*, 2006), catálise (ALKORDI *et al.*, 2008), magnetismo (BISWAS *et al.*, 2007) e ainda apresentando a possibilidade de sinergia

entre algumas propriedades (como a fotoluminescência e a porosidade) criando dessa forma uma riqueza de possibilidades presentes em poucas classes de materiais. Dessa forma, uma das propriedades mais buscadas para as MOFs contendo íons lantanídeos é na construção de possíveis sensores químicos. Para uma MOF atuar com um sensor ela deve possuir características tais como: (a) algum grau de porosidade (para permitir a incorporação de moléculas), (b) deve exibir alguma mudança em resposta a uma interação (especificidade) com um analito de interesse e (c) tal mudança deve ser detectável. Diversos exemplos de reconhecimento molecular e sensoriamento de pequenas moléculas, cátions e ânions por LnMOFs tem sido reportadas na literatura. Um exemplo é a LnMOF mesoporosa de Tb(III) com triazino-1,3,5-(4,4',4''-trisbenzoato) e dimetilacetamida (PARK *et al.*, 2007). A presença de poros permite a inclusão de ferroceno na estrutura. A mudança de coloração e perda da luminescência (correspondente aos íons Tb(III)) (Figura 2.13b) são indicativos da inclusão do ferroceno, como pode ser observado na Figura 2.13.

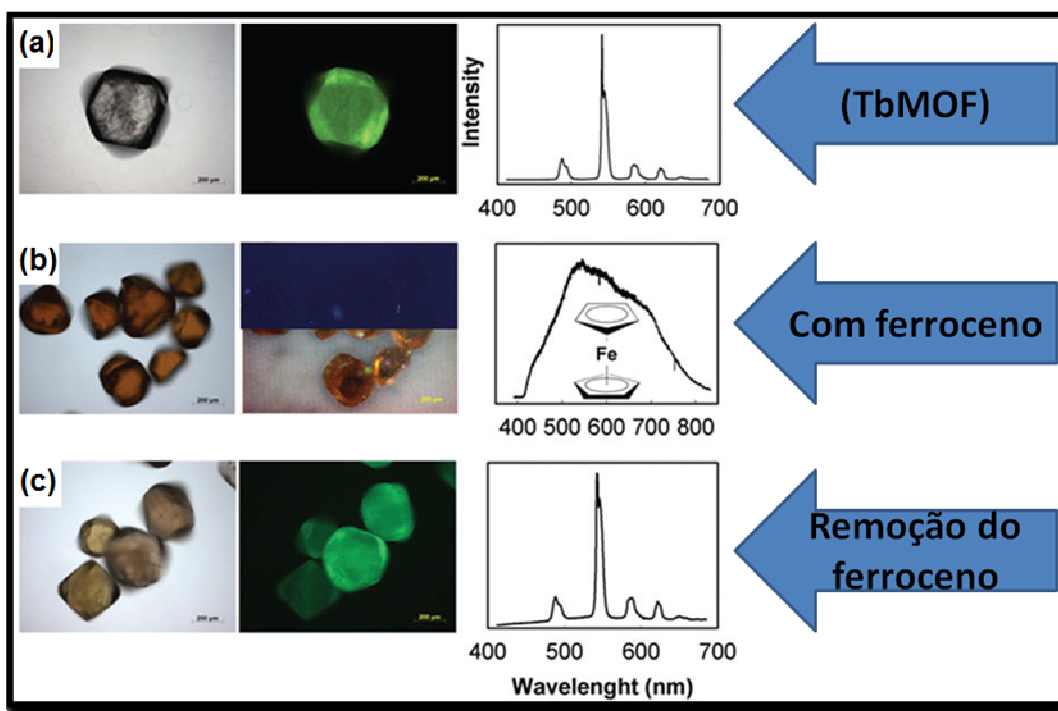


Figura 2.13 (a) Luminescência observada para a MOF de Tb(III); (b) Perda da Luminescência após a inclusão de ferroceno; (c) Luminescência novamente observada após a remoção do ferroceno.

Chen *et al.* preparou a LnMOF [Eu(pdc)_{1.5}(DMF)]0.5DMF.0.5H₂O (onde pdc = ânion 3,5-piridinodicarboxilato e DMF = dimetilformamida) (CHEN *et al.*, 2009) com o íon Eu(III) se ligando preferencialmente aos átomos de oxigênio do ligante pdc e sítios básicos piridínicos livres voltados para dentro dos poros da rede (Figura 2.14a). Tais grupos atuam como sítios de reconhecimento específico para diversos íons metálicos com a intensidade da luminescência sendo monitorada em função da incorporação desses diversos íons metálicos (Figura 2.14b).

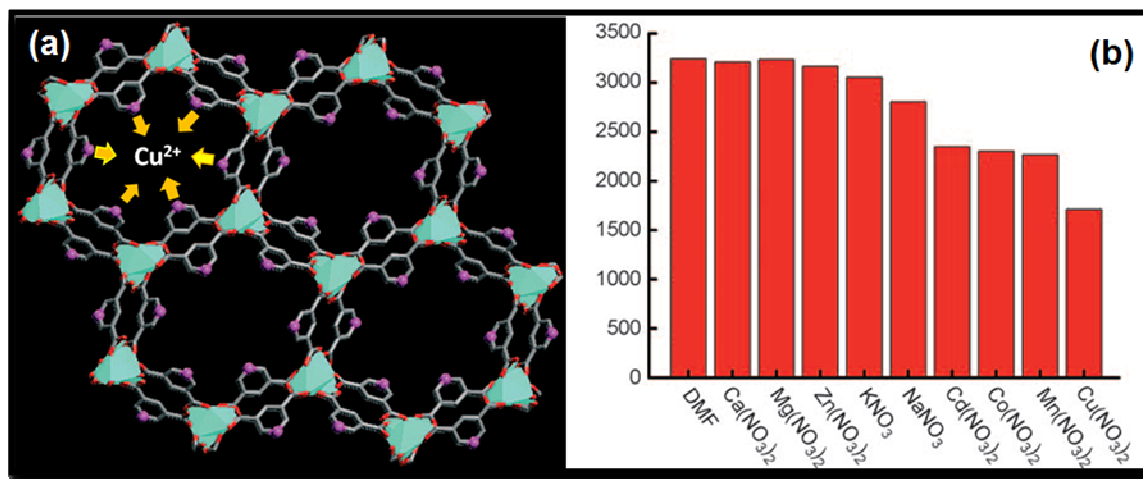


Figura 2.14 (a) Rede MOF mostrando os sítios piridínicos dispostos para dentro dos poros da rede, aptos para reconhecimento de íons Cu²⁺; (b) Intensidade de luminescência variando em função da incorporação do íon metálico.

No que se diz respeito às características estruturais e topológicas das redes LnMOFs, podemos encontrar uma imensa variedade estrutural reportadas na literatura. Isso é devido, sobretudo aos diversos modos de coordenação que podem ser adotados pelos ligantes, aliados aos elevados números de coordenação dos lantanídeos. Várias estruturas de LnMOFs de íons lantanídeos com o ligante 2,5-tdc²⁻ estão presentes na literatura, sendo observados diversos modos de coordenação em ponte para o ânion carboxilato, como por exemplo, os modos de coordenação $(\kappa^2-\kappa^1-\mu_2)-(\kappa^2)-\mu_3$, $(\kappa^2)-(\kappa^1-\kappa^1)-\mu_3$ para o complexo $\{[La_2(tdc)_2(NO_3)(H_2O)_4](OH).5H_2O\}_n$ (SUM, 2011) onde os ligantes nitrato (NO₃⁻) são responsáveis pela formação de uma cadeia polimérica 1D (Figura 2.15a). Tais cadeias são por sua vez conectadas através dos ligantes 2,5tdc²⁻ gerando redes poliméricas 2D e 3D (Figuras 2.15b e 2.15c).

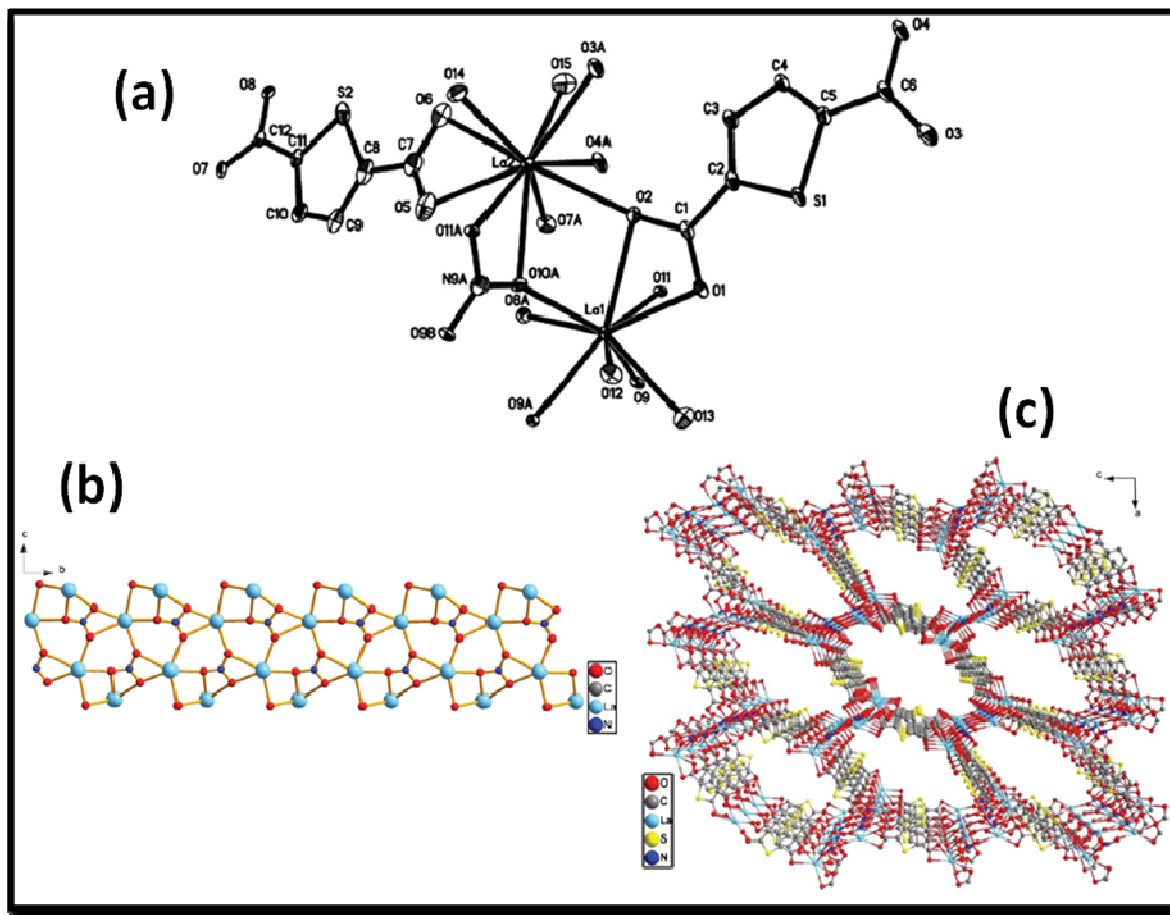


Figura 2.15 (a) Diagrama ORTEP para o complexo $\{[La_2(tdc)_2(NO_3)(H_2O)_4](OH).5H_2O\}_n$. (b) Cadeia polimérica 1D vista ao longo do eixo cristalográfico a ; (c) rede MOF formada através da conexão com os ligantes 2,5- tdc^{2-} .

Um terceiro modo de coordenação, muito comum na literatura é o modo $(\kappa^1\kappa^1)-(\kappa^1-\kappa^1)-\mu_4$, como observado no complexo $[Ho(tdc)(NO_3)(H_2O)]_n$ (Figura 2.16a) (SUM, 2011). Neste caso, cada grupo carboxilato se coordena a quatro sítios metálicos de Ho(III) formando um polímero de coordenação 3D (Figura 2.16b).

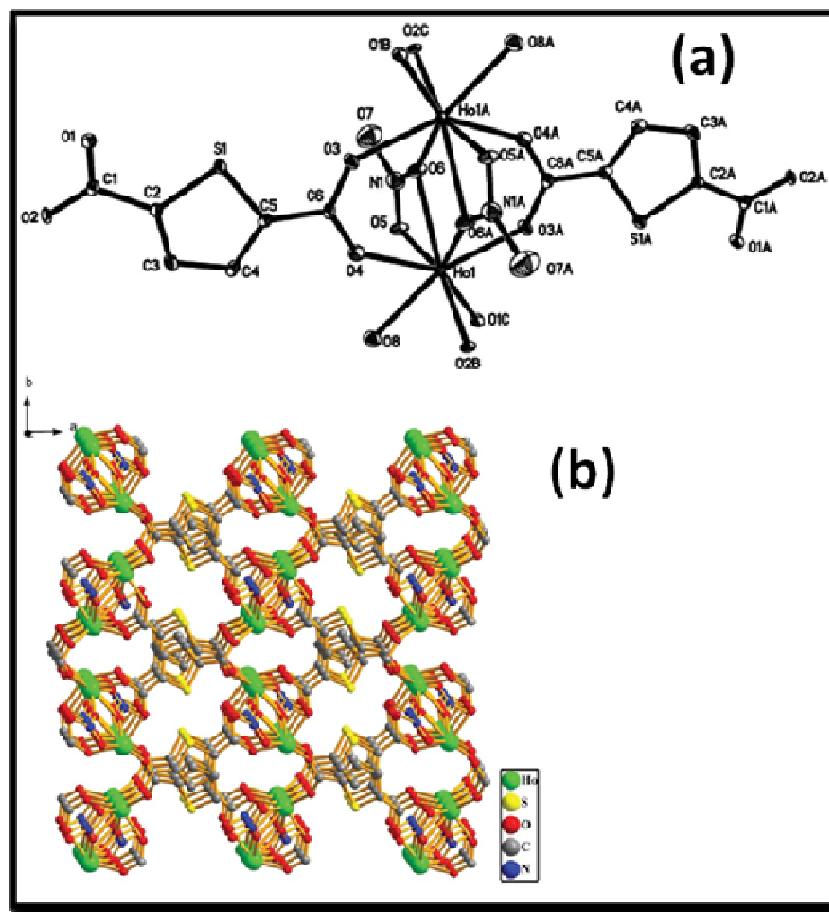
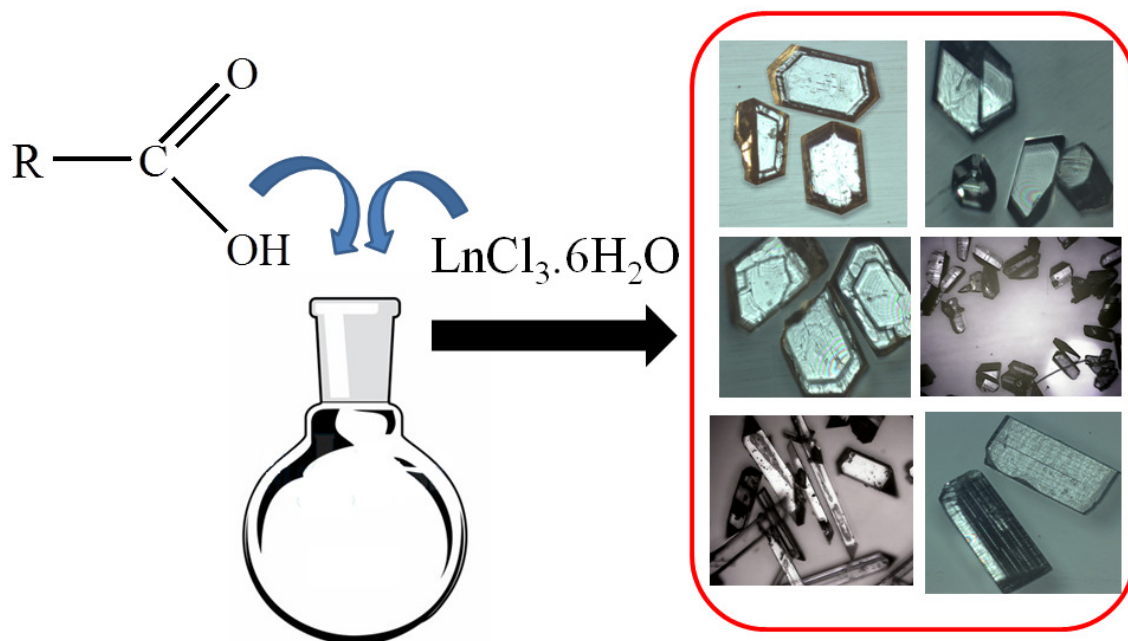


Figura 2.16 (a) Estrutura molecular do complexo de Ho(III); (b) Rede MOF formada através da conexão dos ligantes 2,5-tdc²⁻.

Apesar de serem conhecidas várias estruturas de complexos de lantanídeos com este ligante, a literatura discute de forma muito superficial as propriedades fotoluminescentes desses materiais (WANG *et al.*, 2008), não trazendo informações acerca do nível de energia do estado tripleto de tal ligante nem valores de eficiências quânticas e das taxas de decaimentos radiativo e não radiativo. Assim, nesta tese, faremos um estudo mais completo acerca das propriedades fotoluminescentes destes complexos.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS



3.1 Reagentes e Solventes.

3.2 Síntese dos Complexos.

3.2.1 Síntese dos complexos $[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.2.2 Síntese dos complexos $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

3.2.3 Síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{Hcin})_3$.

3.2.4 Síntese dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bipy})_2]$.

3.3 Medidas Instrumentais.

3.1 Reagentes e Solventes.

Todos os reagentes e solventes empregados neste trabalho foram adquiridos de fontes comerciais e foram utilizados sem tratamento prévio. A Tabela 3.1 apresenta a sua relação e suas procedências.

Tabela 3.1 Solventes e reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.

| Substâncias | Procedência |
|---|-----------------|
| Ácido 2,5-tiofenodicarboxílico (2,5-H ₂ tdc) | Sigma – Aldrich |
| Ácido hidrocínâmico (Hcin) | Sigma – Aldrich |
| 2,2'-bipiridina (bipy) | Sigma – Aldrich |
| Cloretos de Ln(III) hexahidratados (Ln = Eu, Tb, Dy, Nd, Sm, Ho, Er, Yb, Gd e Pr) | Sigma – Aldrich |
| Nitrato de Túlio pentahidratado | Sigma – Aldrich |
| Etanol (EtOH) | Vetec |
| Dimetilsulfóxido (dmso) | Vetec |
| Dimetilformamida (dmf) | Vetec |
| Etanol | Vetec |
| Água destilada | DQ-UFJF |

3.2 Síntese dos complexos.

3.2.1 Síntese dos complexos [Ln₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂]·2dmf·H₂O (Ln = Dy (**1**), Tb (**2**), Eu (**3**), Gd (**4**), Er (**5**), Tm (**6**)) e [Nd₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂]·dmf·H₂O (**7**).

O procedimento de síntese foi comum para os sete complexos e será descrito a seguir. De uma maneira geral a rota sintética adotada pode ser dividida em duas etapas. Na primeira etapa foi preparada uma suspensão aquosa com volume final de 10 mL contendo 34 mg (0,20 mmol) do ácido 2,5-H₂tdc, sendo posteriormente neutralizada pela adição de 0,40 mL de uma solução de NaOH (1 mol/L). O sistema foi mantido em

agitação até que se observasse a total solubilização do ácido 2,5-H₂tdc. A solução resultante foi transferida para um tubo de ensaio, sobre a qual foram adicionados lentamente, pelas paredes do tubo, 10 mL de uma solução de dimetilformamida (dmf) contendo 50 mg (0,13 mmol) dos respectivos cloretos de Ln (Ln = Dy, Tb, Eu, Gd, Er, Tm e Nd). Devido à imediata formação de um precipitado branco, a suspensão foi filtrada e a solução resultante foi deixada em repouso. Após três semanas monocristais incolores susceptíveis à determinação estrutural por difração de raios X foram obtidos com rendimentos de 31% para **(1)**, 35% para **(2)**, 38% para **(3)**, 35% para **(4)**, 38% para **(5)**, 32% para **(6)** e 35% para **(7)**. A Figura 3.1 representa o procedimento sintético descrito anteriormente.

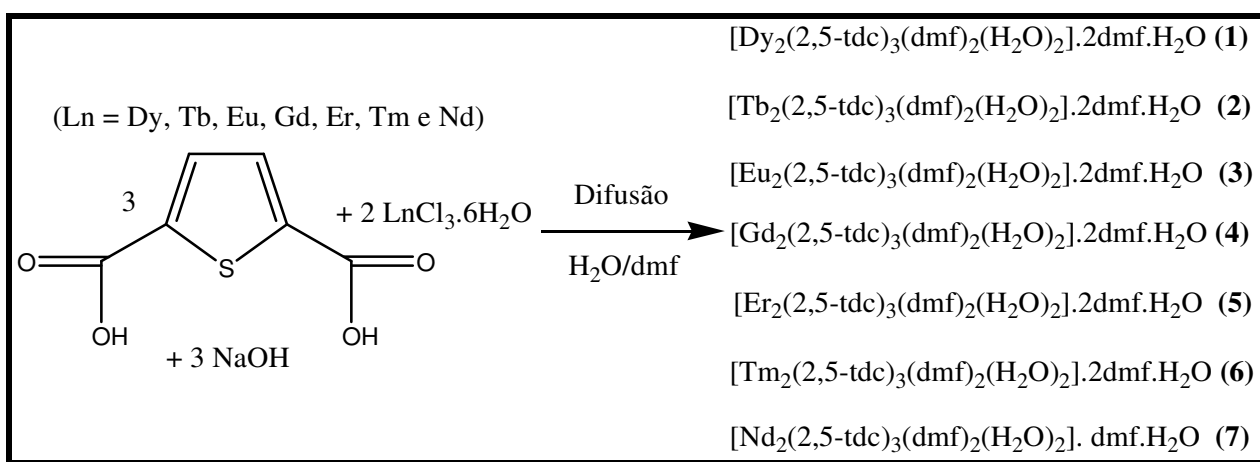


Figura 3.1 Representação esquemática para a rota de síntese dos compostos **(1)** a **(7)**.

3.2.2 Síntese dos complexos $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy **(8)**, Tb **(9)**, Eu **(10)**, Gd **(11)**, Nd **(12)**, Sm **(13)**, Yb **(14)**, Ho **(15)**, Er **(16)**, Tm **(17)**, Pr **(18)**).

O processo de síntese (Figura 3.2) foi comum para os complexos de **(8)** a **(18)**. Inicialmente foram solubilizados 34 mg (0,20 mmol) do ácido 2,5-H₂tdc em uma mistura de dimetilsulfóxido (dmsO) e dimetilformamida (dmf) (1:1) alcançando um volume final de 10 mL. Em seguida 10 mL de uma solução etanólica contendo 50 mg (0,13 mmol) dos respectivos cloretos de Ln (Ln = Dy, Tb, Eu, Gd, Nd, Sm, Yb, Ho, Er, Tm e Pr) hexahidratados foram adicionados lentamente, pela parede do tubo, sobre a solução do ácido 2,5-H₂tdc, não havendo formação de precipitado. As soluções resultantes foram mantidas em repouso e após aproximadamente dois meses foram obtidos monocristais susceptíveis para determinação estrutural por difração de raios X,

sendo incolores para os complexos **(8)** (Rendimento: 35%), **(9)** (Rendimento: 38%), **(10)** (Rendimento: 32%), **(11)** (Rendimento: 37%) e **(12)** (Rendimento: 34%) amarelo pálido para os complexos **(4)** (Rendimento: 37%) e **(8)** (Rendimento: 35%), roxo claro para o complexo **(7)** (Rendimento: 36%), rosa para o complexo **(11)** (Rendimento: 41%), laranja para o complexo **(10)** (Rendimento: 34%), verde para o complexo **(13)** (Rendimento: 35%).

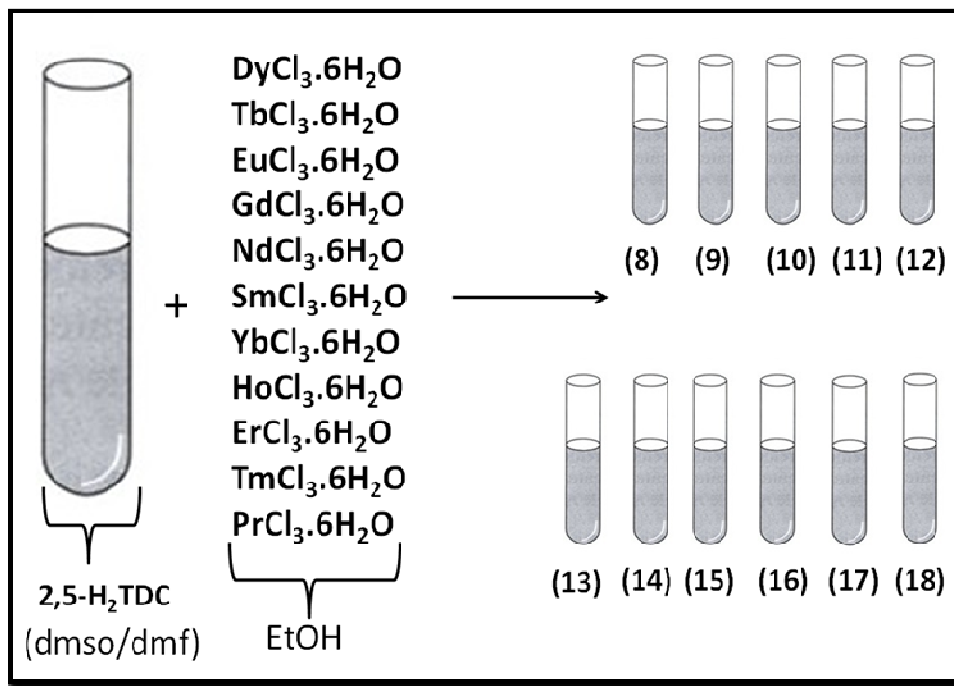


Figura 3.2 Esquema representativo da rota sintética adotada para os complexos **(8)** – **(18)**.

3.2.3 Síntese dos complexos $[Ln(cin)_3(H_2O)_3] \cdot (Hcin)_3$ (Ln= Dy **(19)**, Tb **(20)**, Eu **(21)**, Er **(22)**, Gd **(23)**).

O processo de síntese, representado na Figura 3.3, foi comum para os complexos de **(19)** a **(23)** onde inicialmente foi preparada uma suspensão aquosa com volume final de 10 mL contendo 60 mg (0,40 mmol) do ácido Hcin, sendo posteriormente neutralizada pela adição de 0,40 mL de uma solução de NaOH (1 mol/L). O sistema foi mantido em agitação até que se observasse a total solubilização do ácido Hcin. Sobre a solução resultante foi adicionada uma solução aquosa contendo 50 mg (0,13 mmol) dos respectivos cloretos de Ln (Ln = Dy, Tb, Eu, Er e Gd), observando-se a imediata

formação de um precipitado branco. A mistura reacional foi transferida para um recipiente apropriado de Teflon e selado em uma autoclave, onde permaneceu no interior de uma estufa, sob uma condição hidrotérmica apropriada de 160°C por três dias e uma taxa de resfriamento de 3,7°C por hora (Figura 3.4). Após a abertura da autoclave, a suspensão foi filtrada e após aproximadamente uma semana monocristais incolores foram obtidos para os complexos **(19)** (Rendimento: 51%), **(20)** (Rendimento: 47%), **(21)** (Rendimento: 54%) e **(22)** (Rendimento: 45%) e rosa – claro para o complexo **(23)** (Rendimento: 52%).

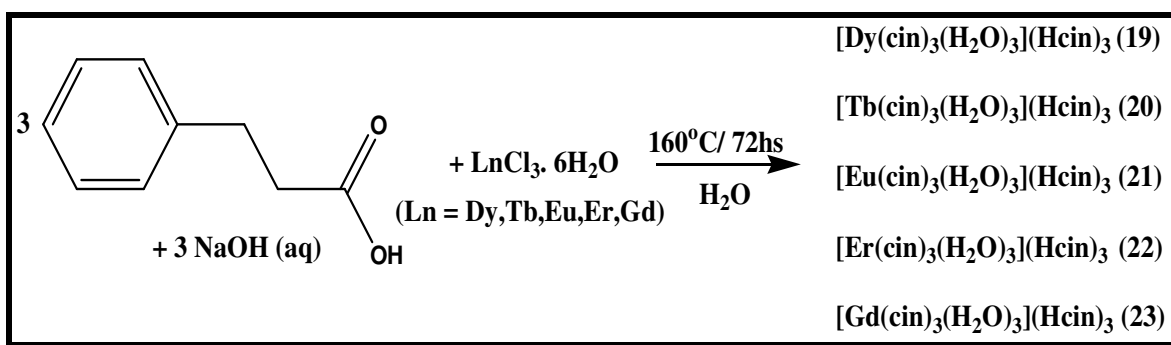


Figura 3.3 Representação esquemática da rota de síntese adotada para os complexos de **(19)** a **(23)**.



Figura 3.4 Equipamentos utilizados na síntese hidro/solvotérmica.

3.2.4 Síntese dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bipy})_2]$. ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (24), Eu (25) e Gd (26)).

O processo de síntese, ilustrado na Figura 3.5, foi comum para os complexos (24), (25) e (26) onde inicialmente foi preparada uma suspensão aquosa com volume final de 10 mL contendo 60 mg (0,40 mmol) do ácido Hcin, sendo posteriormente neutralizada pela adição de 0,40 mL de uma solução de NaOH (1 mol/L). O sistema foi mantido em agitação até que se observasse a total solubilização do ácido Hcin. Sobre a solução resultante foi adicionada uma solução aquosa contendo 50 mg (0,13 mmol) dos respectivos cloretos de Ln ($\text{Ln} = \text{Tb}$, Eu e Gd), observando-se a imediata formação de um precipitado branco. Em seguida foi adicionada uma solução etanólica contendo 21 mg (0,13 mmol) do ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina (bipy), sem alteração na cor do precipitado inicial. A mistura reacional foi transferida para um recipiente apropriado de Teflon e selado em uma autoclave, onde permaneceu no interior de uma estufa, sob uma condição solvotérmica apropriada de 160°C por três dias e uma taxa de resfriamento de 3,7°C por hora. Após a abertura da autoclave, a suspensão foi filtrada e após aproximadamente uma semana monocristais de coloração amarelo claro foram obtidos para os complexos (24) (Rendimento: 34%), (25) (Rendimento: 45%) e (26) (Rendimento: 36%).

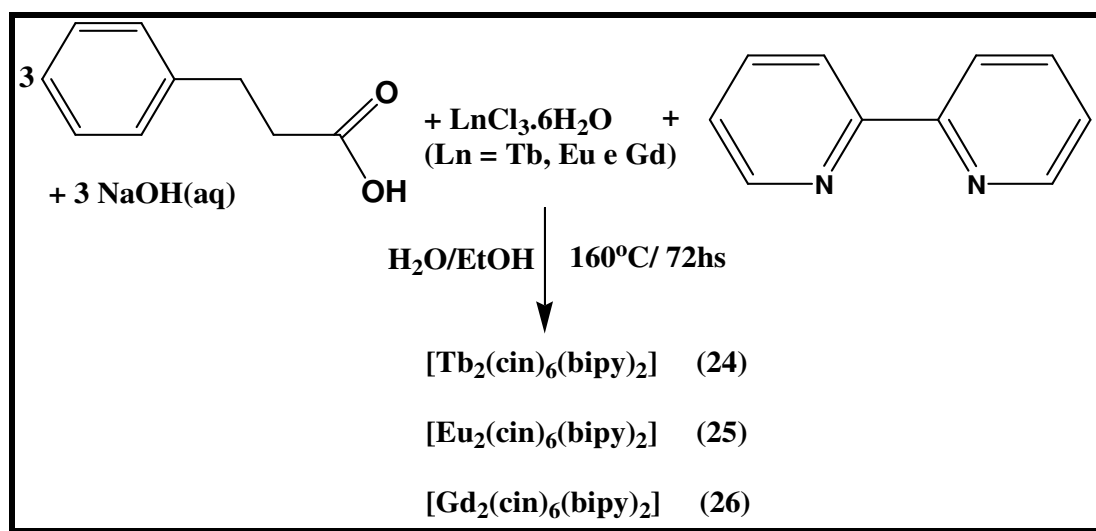


Figura 3.5 Representação da rota sintética adotada para os complexos (24), (25) e (26).

3.3 Medidas Instrumentais.

3.3.1 Análise Elementar (% C, H e N).

As análises dos teores percentuais de C, H e N foram realizados em um aparelho Perkin Elmer modelo 2400, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3.2 - Análise Térmica (TG/DTA).

Os dados das análises termogravimétricas (TG/DTA) foram obtidos através de um equipamento Shimadzu TG-60 com termo balança. As amostras em geral foram aquecidas na taxa de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 900°C (para a maioria das amostras), utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 100 mL/min.

3.3.3 Espectroscopia Vibracional na Região do IV.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Bomem MB-102, na região compreendida entre 4000 – 400 cm⁻¹; utilizando-se como suporte pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos com uma média de 128 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm⁻¹.

3.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa.

Os espectros de Reflectância Difusa (RD) foram obtidos com o espectrofotômetro Cary 500 na região de 200 a 1500 nm, com resolução espectral de 1 nm. O equipamento utilizado pertence ao grupo de Físico-Química de materiais do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho de Araraquara, UNESP.

3.3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência.

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos em um espectrofluorímetro Jobin-Yvon modelo Fluorolog FL3-22 equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e uma lâmpada de xenônio (450 W) como fonte de excitação, monocromadores duplos TRIAX 320 na excitação e na emissão. As medidas de decaimento de emissão foram obtidas com os mesmos monocromadores utilizando-se a lâmpada de xenônio pulsada (5mJ/pulso de 3 μ s). A fenda de excitação foi ajustada em 1nm e a de emissão em 0,1 nm para todas as medidas. O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho de Araraquara, UNESP.

3.3.6 Difração de raios X por policristais.

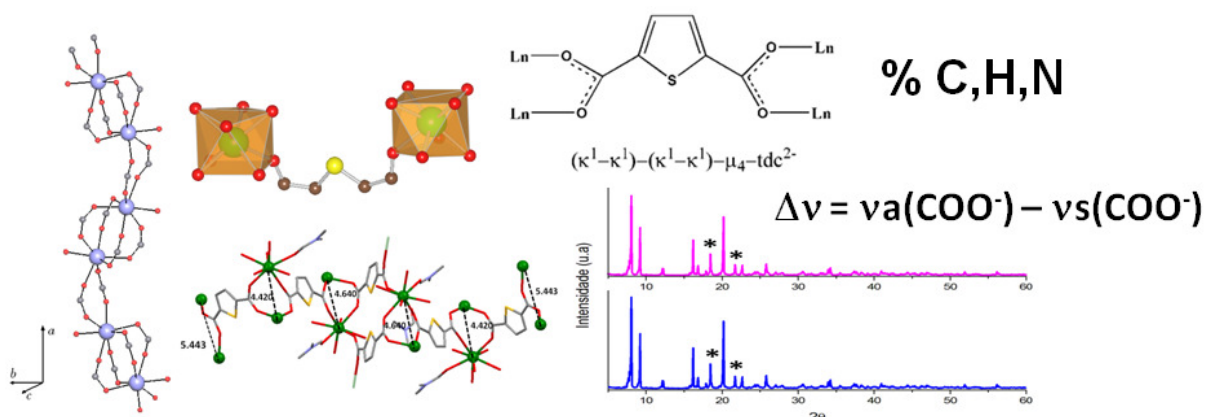
Os dados de difração de raios X por policristais foram obtidos em um difratômetro Rigaku RINT2000, utilizando tubo de Cu, com radiação Cu K α de $\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$. O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Físico – Química do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho de Araraquara, UNESP.

3.3.7 Difração de raios X por monocristal.

As medidas de difração de raios X por monocristal para os compostos (4) e (5) foram realizadas em um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD com radiação MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Os dados foram coletados da temperatura ambiente (298K) e os parâmetros da célula unitária foram baseados nas reflexões totais. Os dados coletados foram feitos usando o programa COLLECT (ENRAF-NONIUS; 1997-2000); as integrações das reflexões foram feitos com sistema de programas HKL Denzo-Scalepack (OTWINOWSKI; MINOR; DENZO, 1997). As correções de absorção foram realizadas utilizando o método GAUSSIAN (COPPENS; LEISEROWITZ; RABINOVICH, 1965). As estruturas foram resolvidas pelo método direto com SHELXS-97 (SHELDRICK, 1997) e o modelo foi refinado pelas matrizes dos mínimos

quadrados em F^2 utilizando o SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997). Os complexos sintetizados foram desenhados pelos programas ORTEP-3 (FARRUGIA, 1997) para o Windows e Mercury (MACRAE, *et al.*, 2006). Estas medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP-São Carlos), com a colaboração do Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano. Já para os compostos (7), (19), (20), (21), (22), (23), (24), (25) e (26) tais medidas foram realizadas em um difratômetro Gemini A Ultra com radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) para os compostos (7), (19), (20), (21), (22), (24), (25) e (26) e $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) para o composto (23). Os dados foram coletados a temperatura de 150 K para os complexos (7) e (21), a 120 K para o complexo (24), a temperatura ambiente (298 K) para os complexos (19), (20), (22) e (23), a 270 K para o complexo (25) e a 293 K para o complexo (26). A coleta de dados, redução e refinamento da célula foram obtidos utilizando-se o programa CrysAlis RED, Oxford Diffraction – Ltda, versão 1.171.32.38 (V1. 171. 32, CrysALIS 171, 2008). As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando-se SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997). Tais estruturas foram desenhadas utilizando-se os programas ORTEP-3 (FARRUGIA, 1997) para Windows e Mercury (MACRAE, *et al.*, 2006). Um parâmetro empírico de extinção isotrópico x foi refinado, de acordo com o método descrito por Larson (LARSON, 1970). Essas medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) com a colaboração da professora Dra. Charlane Cimini Correa do departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS COM O ÂNION 2,5-TIOFENODICARBOXILATO



4.1 Primeira Série: $[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- 4.1.1 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (% C, H e N).
- 4.1.2 Difração de raios X pelo método de pó.
- 4.1.3 Análise Térmica.
- 4.1.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).
- 4.1.5 Espectroscopia de reflectância difusa (DR).
- 4.1.6 Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal para o complexo (7).

4.2 Segunda Série: $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

- 4.2.1 Análise elementar de Carbono e Hidrogênio (% C, e H).
- 4.2.2 Difração de raios X pelo método de pó.
- 4.2.3 Análise Térmica.
- 4.2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).
- 4.2.5 Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal para os compostos (8) e (9).

4.3 Conclusões.

4 Caracterizações dos complexos com o ácido 2,5-tiofenodicarboxílico – Visão Geral.

Este capítulo consiste na caracterização de 18 compostos contendo o ácido 2,5-tiofenodicarboxílico (2,5-H₂tdc). Os compostos foram denominados [Ln₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂].2dmf.H₂O (Ln = Dy (1), Tb (2), Eu (3), Gd (4), Er (5)), [Nd₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂].dmf.H₂O (7) e {[Ln₂(2,5-tdc)₃(dmsO)₂].H₂O}_n (Ln = Dy (8), Tb (9), Eu (10), Gd (11), Nd (12), Sm (13), Yb (14), Ho (15), Er (16), Tm (17), Pr (18)). Tais compostos foram obtidos de acordo com os procedimentos descritos nas seções 4.2.1 e 4.2.2 envolvendo o método de síntese por difusão. O estudo de caracterização será dividido em duas seções: a seção 5.1 relacionada à caracterização dos compostos de fórmula geral [Ln₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂].2dmf.H₂O e o composto [Nd₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂].dmf.H₂O (7) e a seção 5.2 que trará os resultados de caracterização para os compostos de fórmula geral {[Ln₂(2,5-tdc)₃(dmsO)₂].H₂O}_n. Para a caracterização desses compostos foram utilizadas as técnicas de análise elementar (%C, H e N), análise térmica (TGA/DTA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia por reflectância difusa (RD). As estruturas cristalinas dos compostos (7), (8) e (9) foram determinadas através da técnica de difração de raios X por monocristal e também serão discutidas em detalhe.

4.1 Primeira Série: $[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4.1.1 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (% C, H e N).

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos sintetizados. Através dos valores encontrados verificamos que todos os compostos apresentaram desvios entre os valores experimentais e os calculados, dentro de uma faixa de erro menor que 5%.

Tabela 4.1 Resultados de análise elementar para os compostos de (1) a (6).

| Composto | (1)-Dy | | (2)-Tb | | (3)-Eu | |
|----------|--------|------|--------|------|--------|------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| %C | 30,4 | 31,0 | 30,6 | 31,1 | 31,0 | 31,0 |
| %H | 3,41 | 3,38 | 3,43 | 3,31 | 3,47 | 3,38 |
| %N | 4,74 | 4,71 | 4,77 | 4,77 | 4,83 | 4,81 |
| Composto | (4)-Gd | | (5)-Er | | (6)-Tm | |
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| %C | 30,7 | 30,5 | 30,2 | 30,4 | 30,1 | 30,7 |
| %H | 3,44 | 3,41 | 3,38 | 3,43 | 3,37 | 3,34 |
| %N | 4,78 | 4,75 | 4,70 | 4,68 | 4,69 | 4,66 |

Tabela 4.2 Resultados de análise elementar para o composto (7).

| Composto | (7)-Nd | |
|----------|--------|------|
| | Calc. | Exp. |
| %C | 30,2 | 31,0 |
| %H | 3,10 | 3,13 |
| %N | 3,92 | 3,93 |

Dessa forma, podemos perceber que os valores experimentais e os calculados estão totalmente de acordo com a estrutura proposta para os compostos. A Tabela 4.1 remonta que os complexos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** e **(6)** sintetizados apresentam a mesma fórmula molecular, sugerindo uma relação estequiométrica 2: 3: 4, ou seja, dois íons Ln(III) reagindo com três ânions 2,5-tdc²⁻ e quatro moléculas de dmf; além disso, percebe-se a mesma quantidade de moléculas água de hidratação para os compostos. Diferentemente, no complexo **(7)**, podemos observar um diferente valor nas porcentagens dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio (Tabela 4.2), sugerindo uma relação estequiométrica 2: 3: 3, ou seja, dois íons Nd(III) reagindo com três ânions 2,5-tdc²⁻ e três moléculas de dmf. Dessa forma, podemos notar que a diferença entre as formulações dos complexos de **(1)-(6)** com o **(7)** é a presença de uma molécula de dmf adicional.

4.1.2 Difração de raios X por policristais.

Os compostos obtidos pela reação do ligante 2,5-tdc²⁻ e os íons Ln(III) tendem a formar espécies de elevada cristalinidade, com consequente determinação estrutural pelo método de difração de raios X por monocristal de acordo com diversos exemplos já reportados na literatura (MARQUES *et al.*, 2012; ZHAN; WANG; ZHANG, 2012; WANG *et al.*, 2008, SUN *et al.*, 2011). Entretanto, no presente caso, uma grande desordem estrutural foi observada não sendo, portanto possível construir um modelo cristalográfico para refinamento nos complexos de **(1)-(6)**. Por esta razão, padrões de difração obtidos pela técnica de difração de raios X pelo método de pó foram obtidos, sendo possível obter informações sobre isomorfismo e grau de cristalinidade dos compostos sintetizados. A partir dos padrões exibidos na Figura 4.1, uma elevada cristalinidade pode ser observada para os complexos. Tais dados mostram que os complexos **(2)** Tb(III), **(3)** Eu(III) e **(4)** Gd(III) são isomorfos, enquanto os difratogramas dos compostos **(1)** Dy(III), **(5)** Er(III) e **(6)** Tm(III) apresentam basicamente dois picos em 18,45° e 21,72° (marcados com asterisco) que estão ausentes nos outros padrões. Embora a proposta da formulação dos compostos seja igual, a estrutura cristalina nem sempre é análoga. Esta variação de estrutura originando dois tipos diferentes de difratogramas é certamente consequência da contração lantanídica (XU; CHENG; HONG, 2011). Certas diferenças encontradas nas correspondentes intensidades relativas em uma série isomorfa podem ser atribuídas à granulação não uniforme da amostra.

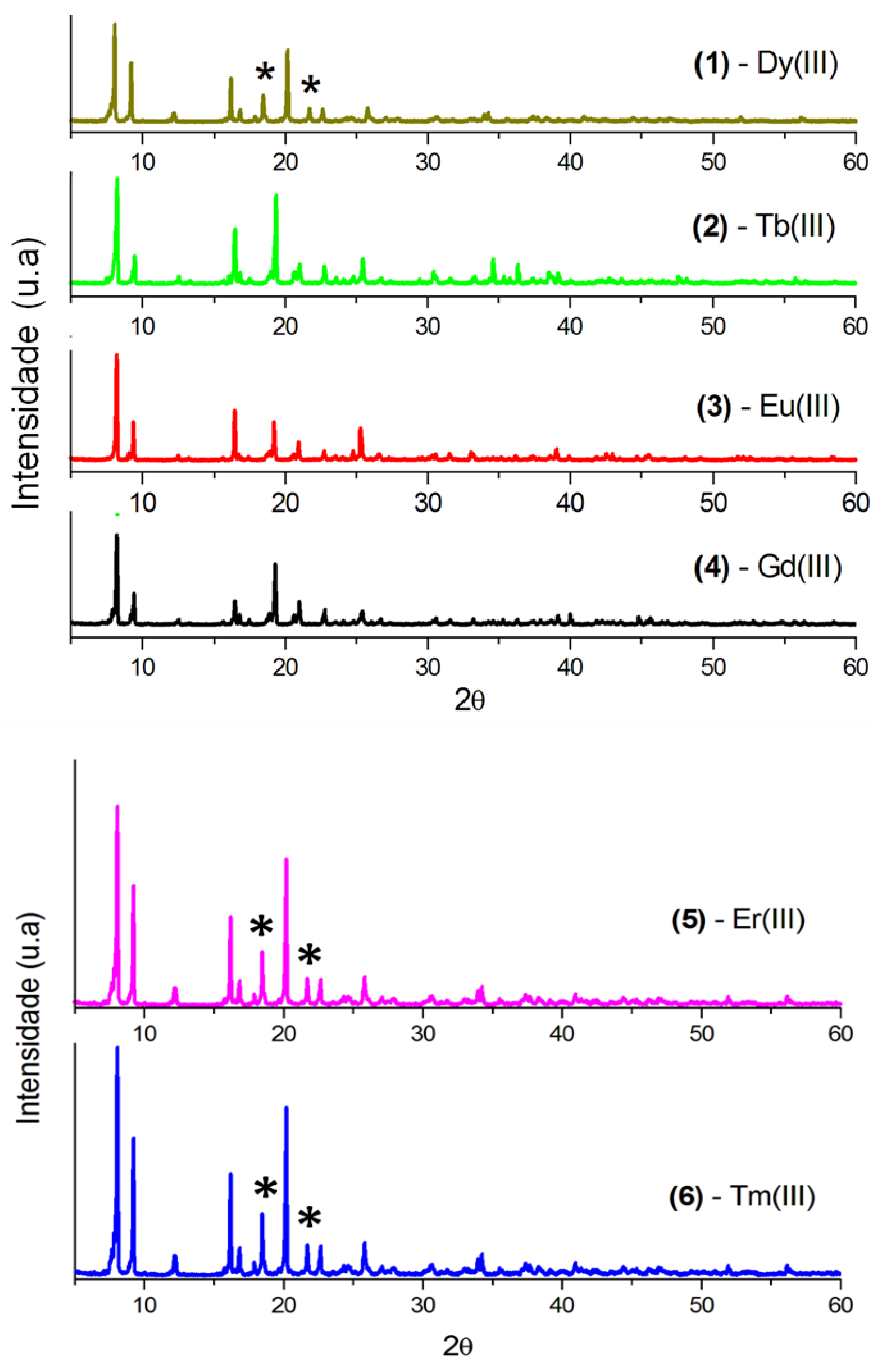
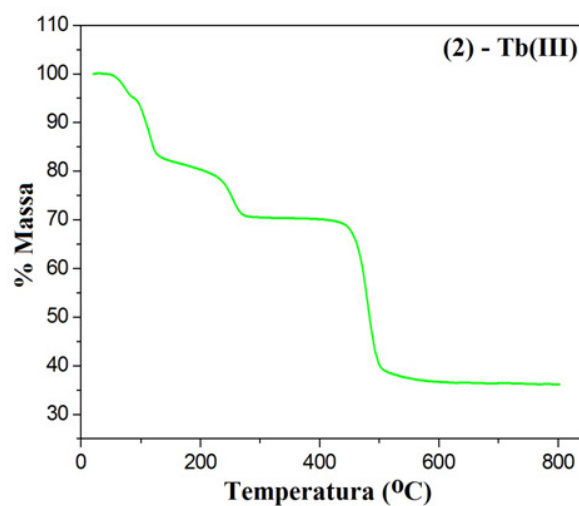
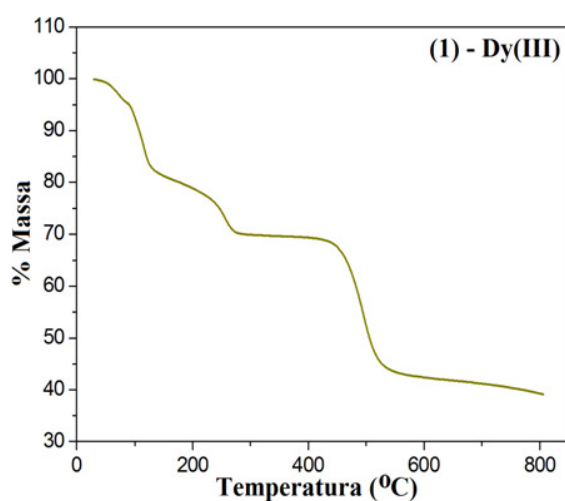
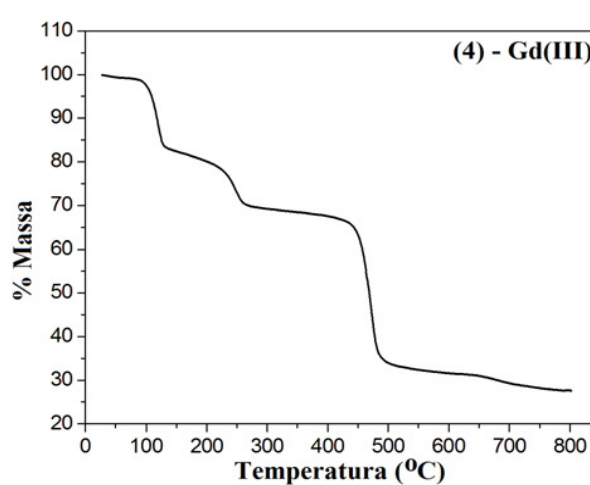
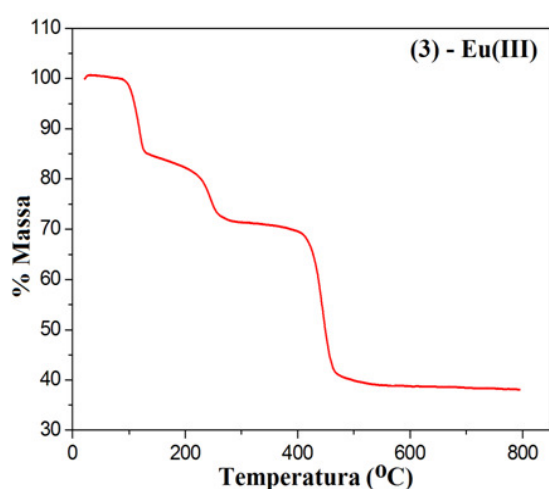


Figura 4.1 Difratomogramas de raios X obtidos para os complexos de (1) a (6). Os asteriscos (*) demonstram picos adicionais presentes nos difratogramas

4.1.3 Análise Térmica.

As curvas termogravimétricas dos complexos deste trabalho foram obtidas no intervalo de 27 a 800°C em atmosfera de N₂, com as respectivas amostras

policristalinas. Vale ressaltar que os eventos indicados pelas curvas TG confirmam os graus de hidratação indicados pelas análises elementares de todos os compostos sintetizados. A Figura 4.2 exibe as curvas termogravimétricas para os complexos (1) a (6), enquanto a Figura 4.3 traz as curvas TG/DTA e DTG para o complexo (7). Analisando-se as curvas TG dos complexos (1) a (6) podemos notar um perfil muito similar como esperado, dando indícios de uma mesma formulação para tais compostos. Assim, apenas a curva TG do complexo (2) será discutida em detalhe como exemplo representativo desse grupo.



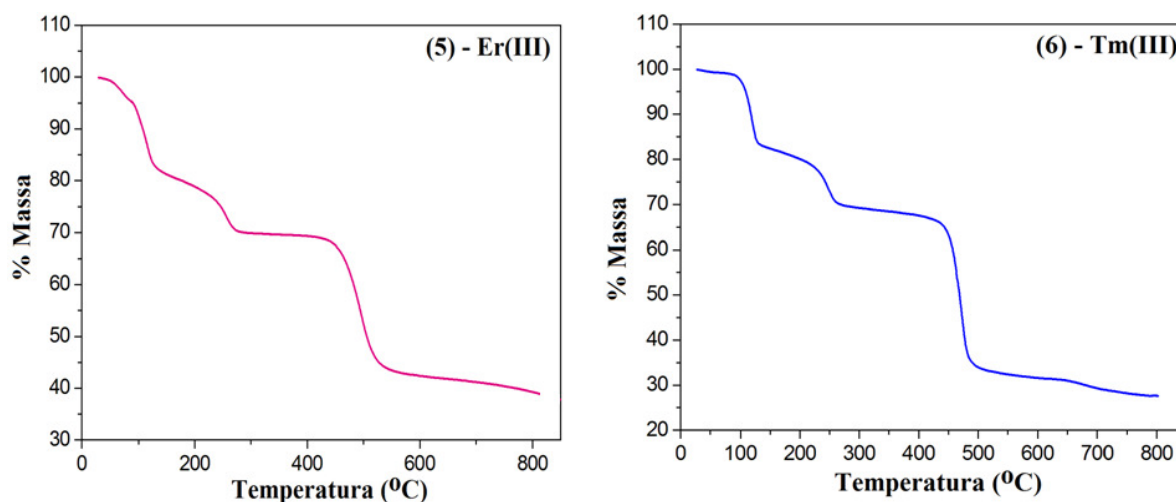


Figura 4.2 Curvas TG para obtidas em atmosfera de N_2 para os complexos de (1) a (6).

Três eventos bem definidos de perda de massa podem ser observados nas curvas TG. O primeiro, entre 50 e 77 °C, corresponde à perda de uma molécula de água de hidratação por fórmula unitária (obs. 1,63%, calc. 1,58%). O segundo evento, observado na faixa de temperatura de 80 a 129 °C é consistente com a perda de duas moléculas de dmf e uma molécula de água de coordenação (obs. 14,69%, calc. 14,19%). Seguidamente, uma perda de massa de aproximadamente 13,05% é atribuída a saída de duas moléculas de dmf coordenadas ao íon Tb(III) (calc. 12,83%). Na faixa de temperatura de 419 a 650 °C ocorre a decomposição dos ligantes 2,5-tdc²⁻ (obs. 37,57%, calc. 38,34%). Finalmente, em 800 °C podemos observar uma porcentagem residual de massa de 33,04% que está consistente com $\frac{1}{2}$ mol de Tb₄O₇ (calc. 32,33%). A Figura 4.3 traz as curvas TG/DTA e DTG para o complexo [Nd₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂]·dmf·H₂O (7). Nesse caso a técnica de análise térmica foi de grande utilidade, pois além de prever o grau de hidratação do composto foi capaz de mostrar a sutil diferença na formulação entre o composto (7) e os demais compostos da série, visto que a diferença entre eles é a presença de uma molécula de dmf adicional na estrutura desses últimos complexos.

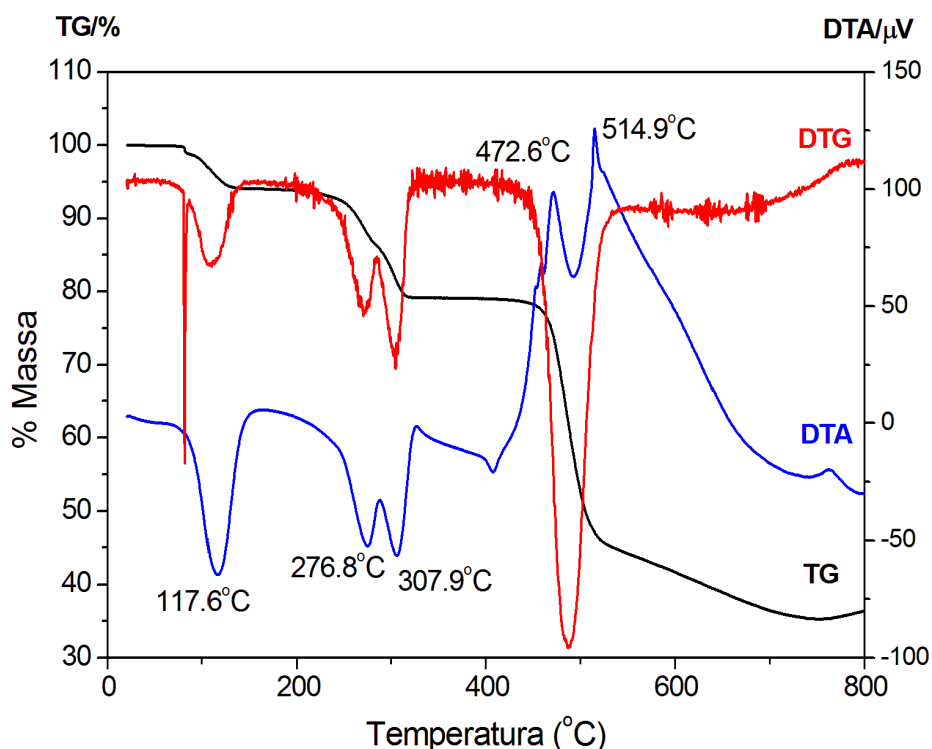


Figura 4.3 Curvas TG/DTA e DTG obtidas em atmosfera de N_2 para o complexo de Nd(III).

De acordo com a curva DTA, pelo menos cinco eventos bem definidos de perda de massa podem ser observados. A primeira delas, de aproximadamente 1,74% corresponde à perda de uma molécula de água de hidratação ocorrendo na faixa de temperatura de 79 a 90°C com um pico máximo na curva DTG em 84,8°C (calc. 1,68%). Nesse caso, a perda de massa é rápida, e a curva DTA é provavelmente sobreposta pelo largo pico correspondente ao primeiro evento endotérmico, centrado em 117,6°C. Esse pico corresponde à perda de uma molécula de dmf e de uma molécula de água coordenada (obs. 8,23, calc. 8,48%). Dois eventos de perda de massa consecutivos (eventos endotérmicos centrados em 276,8 e 307,9°C) estão em perfeito acordo com a saída de duas moléculas de dmf (obs. 15,05%, calc. 15,29%). Dois eventos exotérmicos centrados em 472,6 e 514,9°C estão associados a uma perda de massa de aproximadamente 42,68%, e podem ser atribuídos à termodecomposição de três ligantes 2,5-tdc²⁻ (calc. 41,22%). Ao final do experimento, em 800°C, uma porcentagem residual de aproximadamente 32,4% está consistente com a formação de 1 mol de Nd_2O_3 (calc. 31,3%).

4.1.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).

A similaridade entre os espectros vibracionais dos complexos de (1) a (6) confirmam os resultados obtidos a partir do método de difração de raios X de pó. Os espectros do ácido 2,5-H₂tdc, do sal de sódio Na₂(2,5-tdc) e dos complexos de fórmula geral [Ln₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂]·2dmf·H₂O são mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5. No espectro de todos os complexos podemos observar uma larga banda centrada em aproximadamente 3425 cm⁻¹ e que pode ser atribuída ao modo de estiramento ν(O – H) das moléculas de água presentes na estrutura dos complexos, corroborando os dados obtidos pela análise térmica. Bandas de fraca intensidade em aproximadamente 2930 e 2867 cm⁻¹ são atribuídas ao modo de estiramento ν(C – H) dos grupos metil provenientes das moléculas de dimetilformamida. Adicionalmente, uma banda em 1664 cm⁻¹ corresponde ao modo de estiramento ν(C = O), confirmando a presença das moléculas de dimetilformamida nas referidas estruturas (MACNEILL, *et al.*, 2010). A ausência das bandas de absorção correspondentes ao modo ν(C – OH) presentes no espectro do ácido 2,5-H₂tdc na região de 1271 a 1292 cm⁻¹, indica a completa desprotonação do ligante após a coordenação aos centros metálicos. O aspecto mais relevante dos espectros FTIR estudados consiste nos valores das frequências dos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos carboxilatos. Nessa classe de compostos, a diferença (Δ) entre ν_{asym}(COO⁻) e ν_{sym}(COO⁻) em comparação com o referente valor da espécie iônica sugere o modo de coordenação do grupo carboxilato. De acordo com a literatura (DEACON; PHILLIPS, 1980), valores de Δ muito maiores do que o valor observado para as espécies iônicas sugerem o modo de coordenação monodentado para o grupo carboxilato, ao passo que, valores de Δ muito menores indicam uma coordenação no modo bidentado quelato. Por outro lado, se os valores de Δ do complexo e do composto iônico são relativamente próximos, pode-se inferir a existência do modo de coordenação em ponte entre dois centros metálicos. O espectro FTIR do ligante 2,5-tdc²⁻ em sua forma iônica apresenta intensas bandas em 1572 e 1382 cm⁻¹, que são atribuídas aos modos ν_{asym}(COO⁻) e ν_{sym}(COO⁻), respectivamente, resultando em um Δ = 190 cm⁻¹. Os espectros dos complexos mostram um desdobramento da banda atribuída ao modo vibracional ν_{asym}(COO⁻) em 1568 e 1545 cm⁻¹, que pode ser melhor vista em uma porção ampliada (1620 a 1450 cm⁻¹) na Figura 4.5b (onde as linhas pontilhadas são as respectivas bandas obtidas por deconvolução),

enquanto que o modo de estiramento $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ permanece o mesmo (1383 cm^{-1}). Esses dados resultam em dois valores de $\Delta\nu$, de 185 e 162 cm^{-1} , sugerindo dois diferentes modos de coordenação dos grupos carboxilatos, os modos bidentado em ponte e quelato, respectivamente. A Figura 4.6 mostra os possíveis modos de coordenação dos grupos carboxilatos aos íons lantanídeos.

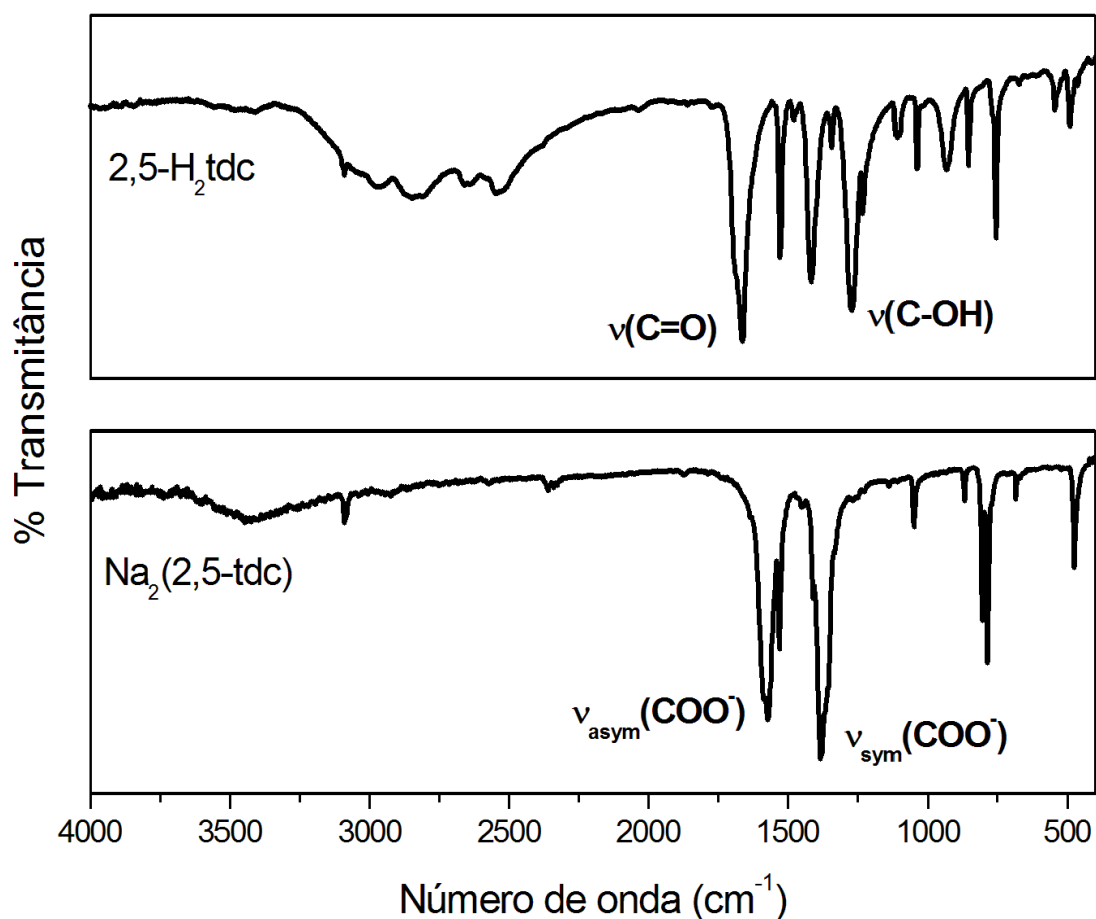


Figura 4.4 Espectros de infravermelho do ácido $2,5\text{-H}_2\text{tdc}$, do sal de sódio $\text{Na}_2(2,5\text{-tdc})$.

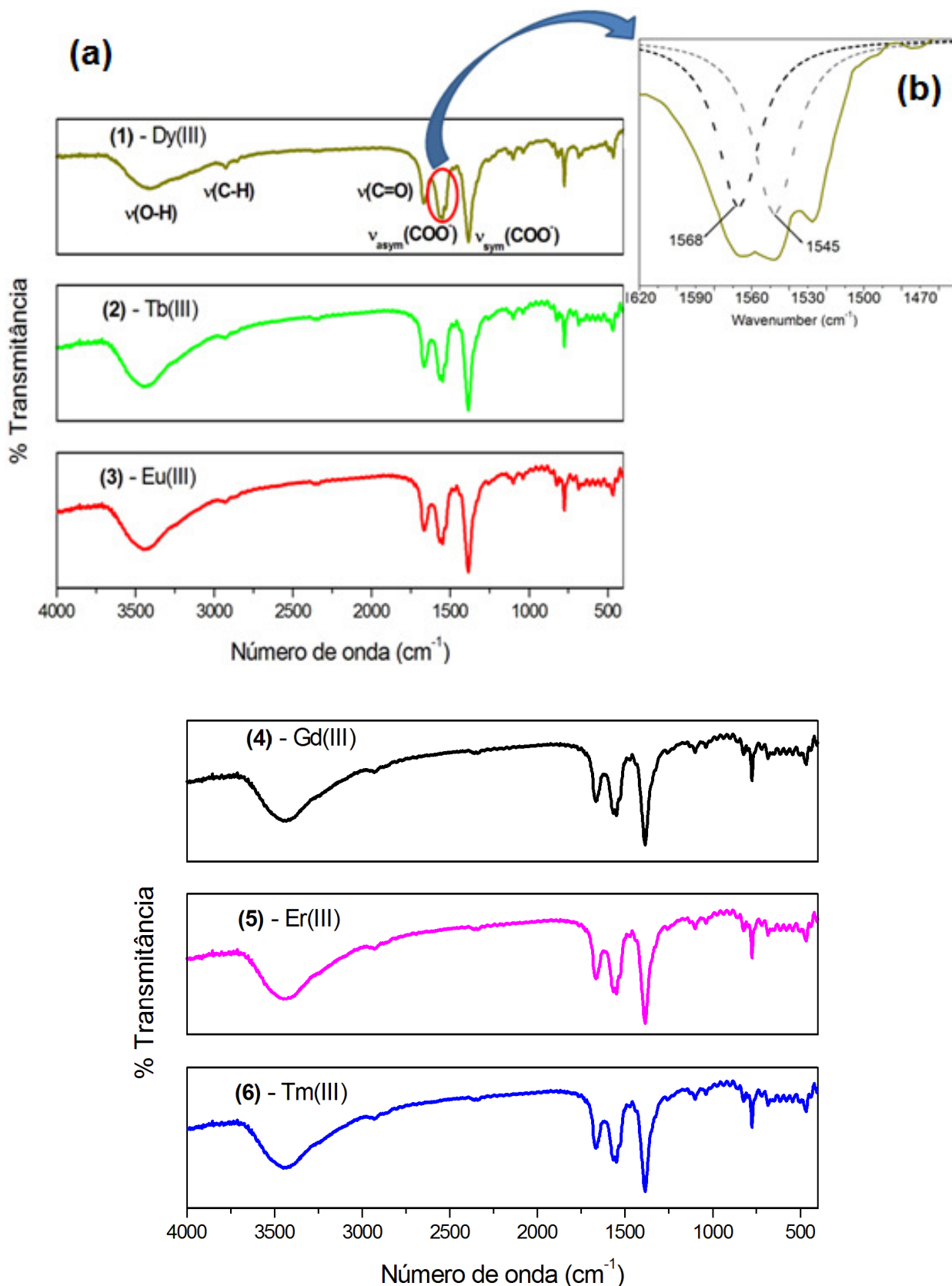


Figura 4.5 (a) Espectros de infravermelho para os complexos (1)-(6); (b) Porção ampliada obtida por deconvolução.

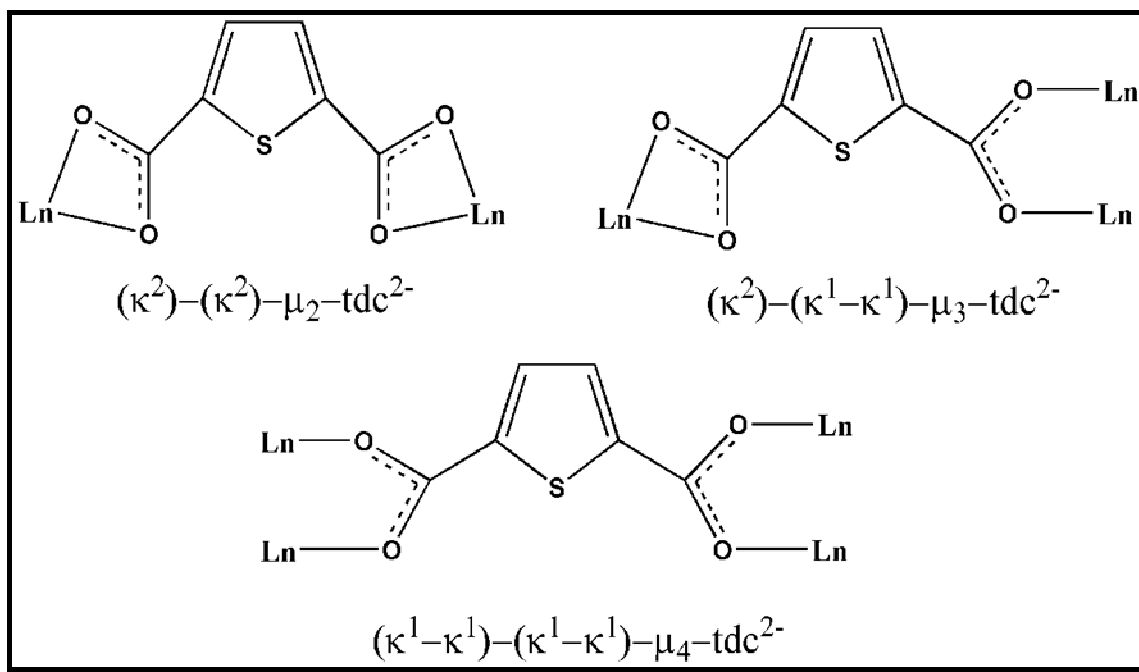


Figura 4.6 Modos de coordenação do ligante 2,5-tdc²⁻ nos complexos estudados.

A Figura 4.7 mostra o espectro vibracional na região do IV para o complexo (7) onde podemos observar uma banda centrada em 3471 cm⁻¹ referente ao modo de estiramento $\nu(\text{O} - \text{H})$ das moléculas de água presentes na estrutura do complexo, corroborando os dados obtidos pela análise térmica. Uma banda de baixa intensidade centrada em 2928 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo de estiramento $\nu(\text{C} - \text{H})$ dos grupos metil provenientes das moléculas de dmf. Adicionalmente, confirmando a presença das moléculas de dmf na estrutura do composto podemos observar uma banda em 1670 cm⁻¹ correspondente ao modo de estiramento $\nu(\text{C} = \text{O})$ (MACNEILL, *et al.*, 2010). O complexo (7) de Nd(III) difere dos demais complexos por meio de uma molécula de dmf e apesar do espectro de absorção na região do infravermelho deste composto ser bastante semelhante aos dos complexos de (1) a (6) outras possíveis diferenças (como por exemplo o modo de coordenação dos grupos carboxilatos) podem ser observadas por comparação entre esses espectros. Para o complexo (7) apenas uma banda de absorção em 1566 cm⁻¹, referente ao modo vibracional $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ pode ser observada, enquanto uma intensa banda em 1382 cm⁻¹ é atribuída ao modo vibracional $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$. Portanto, um único valor de $\Delta\nu$ (184 cm⁻¹), aproximadamente da mesma ordem do valor de $\Delta\nu$ para o respectivo composto

iônico (190 cm^{-1}) sugere apenas o modo de coordenação em ponte bidentada para os grupos carboxilatos presentes no complexo (7).

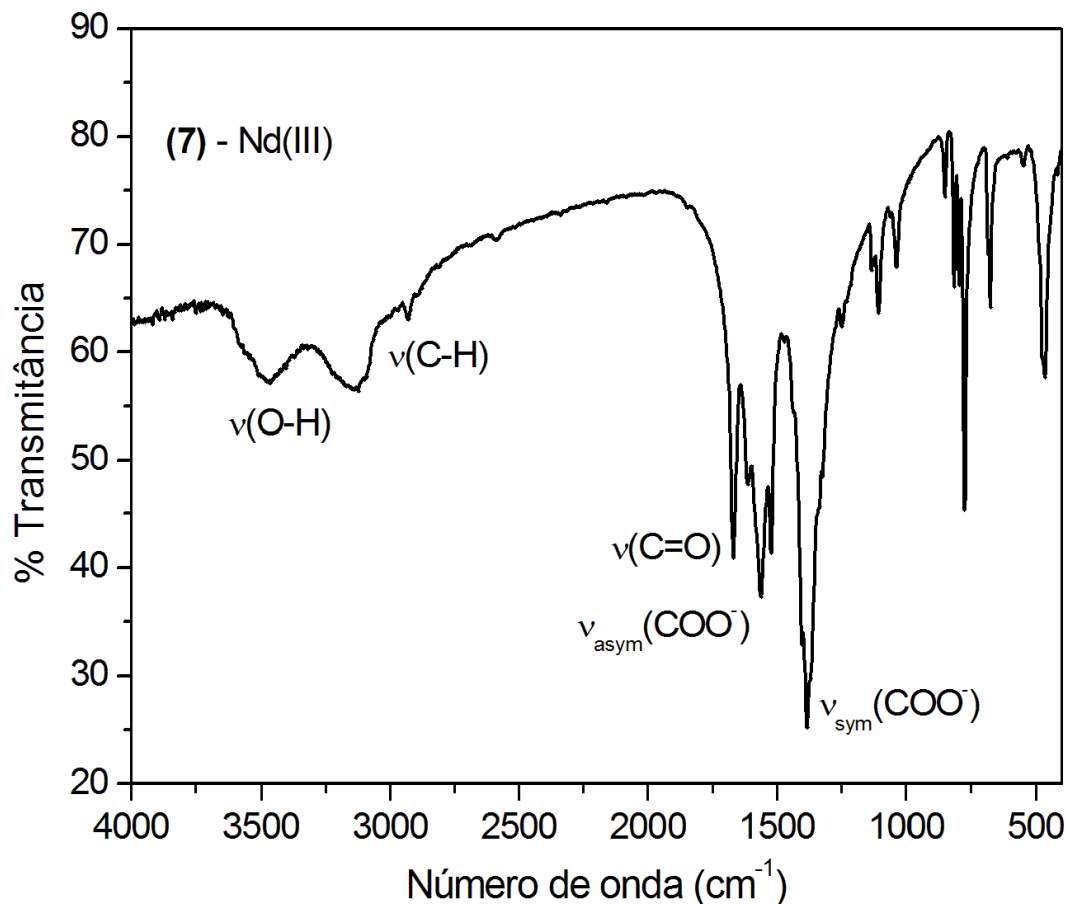


Figura 4.7 Espectro de infravermelho do complexo (7) obtido entre os números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

5.1.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DR).

A reflexão difusa ocorre em superfícies não totalmente planas, podendo o substrato ser contínuo ou fragmentado (moído). A energia radiante incidente penetra na amostra interagindo com as substâncias em seu interior e retorna à superfície após a absorção parcial e múltiplos espalhamentos. Na reflexão difusa a energia é atenuada depois de entrar em contato diversas vezes com as partículas da amostra, fornecendo muitas informações analíticas sobre a mesma. Os espectros de absorção dos complexos de lantanídeos são alvos de intenso estudo, mas quando feitos em solução, o efeito do solvente dificulta muito o estudo dos níveis de energia em tais complexos. Esta

dificuldade pode ser contornada pelo estudo dos espectros de reflectância difusa (RD) permitindo a identificação das bandas de absorção dos ligantes assim como as finas transições $f - f$ dos íons Ln(III). Os espectros de reflectância difusa do ácido 2,5-H₂tdc e dos complexos [Ln₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)].2dmf.H₂O Ln = Dy (**1**), Tb (**2**) e Eu (**3**), Gd (**4**), Er (**5**), Tm (**6**) e Nd (**7**) podem ser observados na Figuras de 4.8 a 4.15. Primeiramente, podemos observar no espectro referente ao ligante 2,5-tdc²⁻ livre uma larga banda entre 200 e 325 nm atribuída da à transição $S_0 \rightarrow S_1$ da porção aromática. Em todos os espectros dos complexos observa-se uma banda larga na região de 200 – 320 nm, a qual pode ser atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel tiofeno, confirmando a coordenação do ligante 2,5-tdc²⁻ aos íons metálicos. Por exemplo, tal banda apresenta-se deslocada (309 nm para os complexos de Dy(III) e Eu(III)) e (304 nm para o complexo de Tb(III)), quando comparada à banda proveniente no ligante livre (centrada em 280 nm). No espectro do complexo (**1**) as bandas de absorção características devido à transição do estado fundamental aos estados excitados do íon Dy(III) são observadas, onde os picos em 352, 363, 388, 424, 453, 474, 755, 804, 906, 1102 e 1287 nm são atribuídos às transições ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2} + {}^6P_{7/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{19/2} + {}^4M_{21/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} + {}^6H_{9/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$, respectivamente. As bandas de absorção características do íon Tb(III), no complexo (**2**) não foram observadas, onde a larga banda do ligante encobre algumas transições características desse íon e devido à escassez de amostra para a medida do espectro. O espectro de reflectância difusa do complexo (**3**) exhibe três bandas (393, 464 e 533 nm) devido às transições do estado fundamental 7F_0 aos estados excitados 5L_6 , 5D_2 e 5D_1 do íon Eu(III). Outras finas bandas de absorção, características dos íons Ln(III), devido às transições dos estados fundamentais aos estados excitados dos metais são observadas em todos os espectros, sendo listadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Transições f – f para compostos $[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ln = Dy (1), Tb (2) Eu (3), Er (5), Tm (6) e Nd (7).

| Composto | Transições (nm) |
|----------|---|
| (1) | ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$ (352), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (363), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2} + {}^4\text{M}_{21/2}$ (388), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ (424), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (453), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ (474), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$ (755), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ (804), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ (906), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{H}_{9/2}$ (1102) e ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$ (1287). |
| (2) | Não observadas. |
| (3) | ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (393), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (464), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (533). |
| (5) | ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{7/2}$ (355), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{K}_{15/2}$ (365), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ (377), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2} + {}^4\text{F}_{9/2}$ (405), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ (443), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ (448), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ (487), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ (519), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$ (543), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ (650), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (794) e ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (974). |
| (6) | ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ (472), ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ (662), ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ (687), ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (794) e ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ (1208) |
| (7) | ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ (430), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ (462), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{9/2}$ (475), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$ (511), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$ (524), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$ (583), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ (628), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ (683), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$ (746), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$ (798) e ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ (869). |

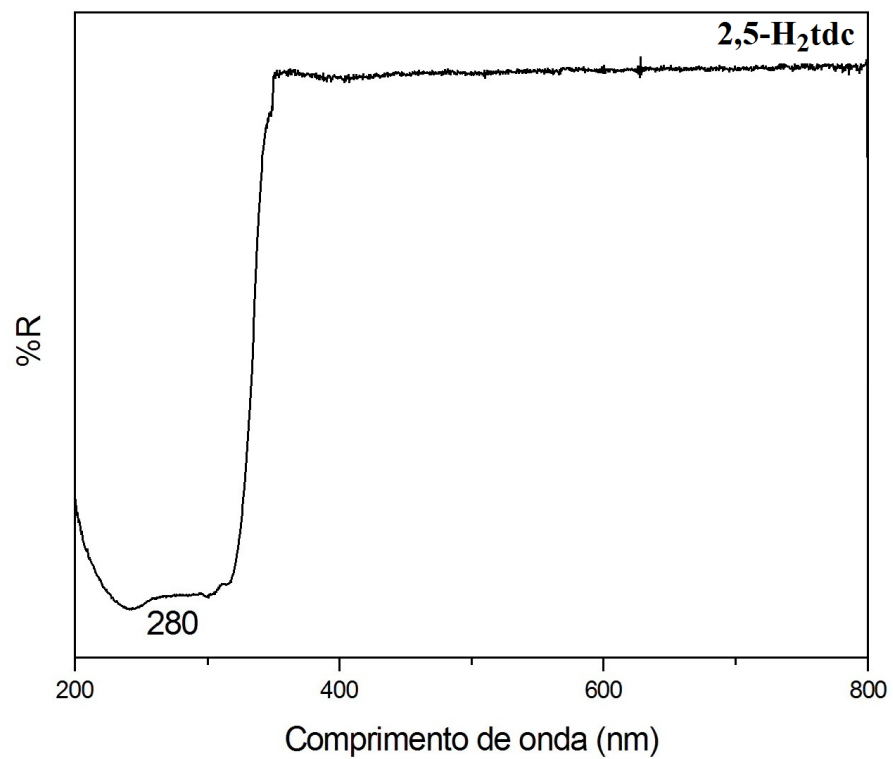


Figura 4.8 Espectros de reflectância difusa do ligante 2,5-tdc²⁻.

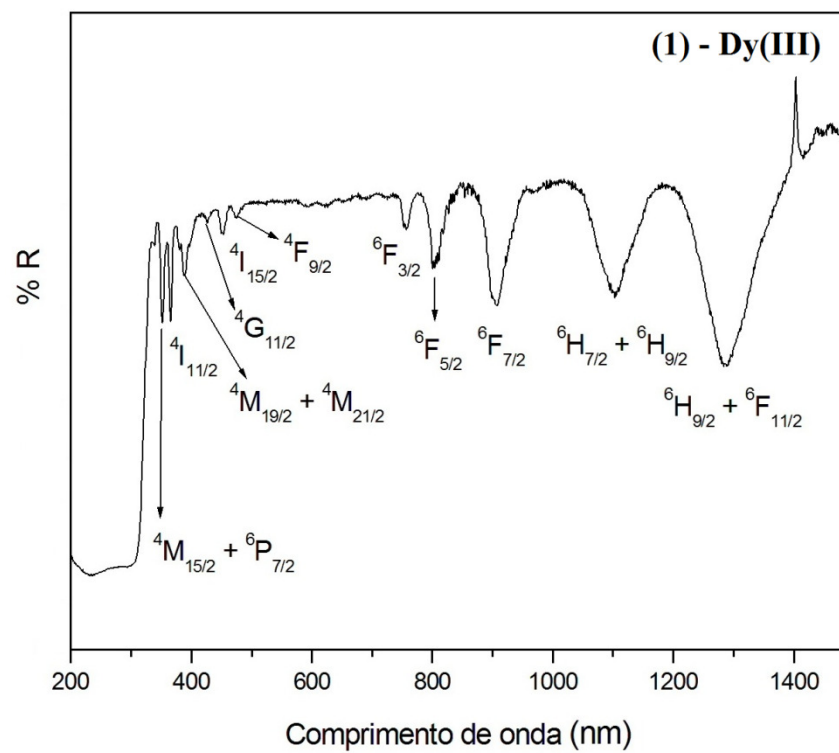


Figura 4.9 Espectro de reflectância difusa do composto de Dy(III).

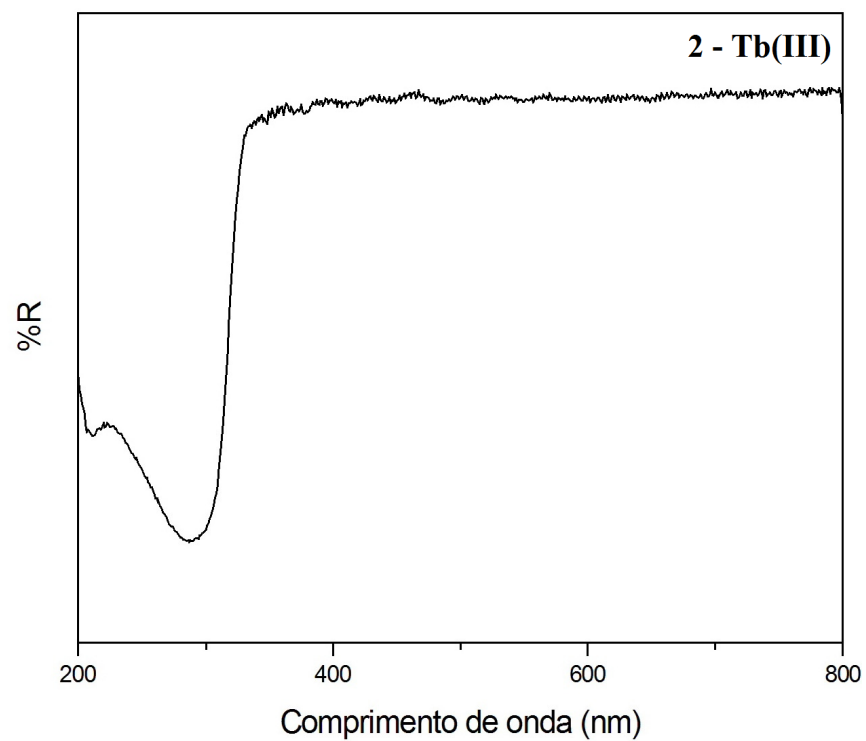


Figura 4.10 Espectro de reflectância difusa do composto de Tb(III).

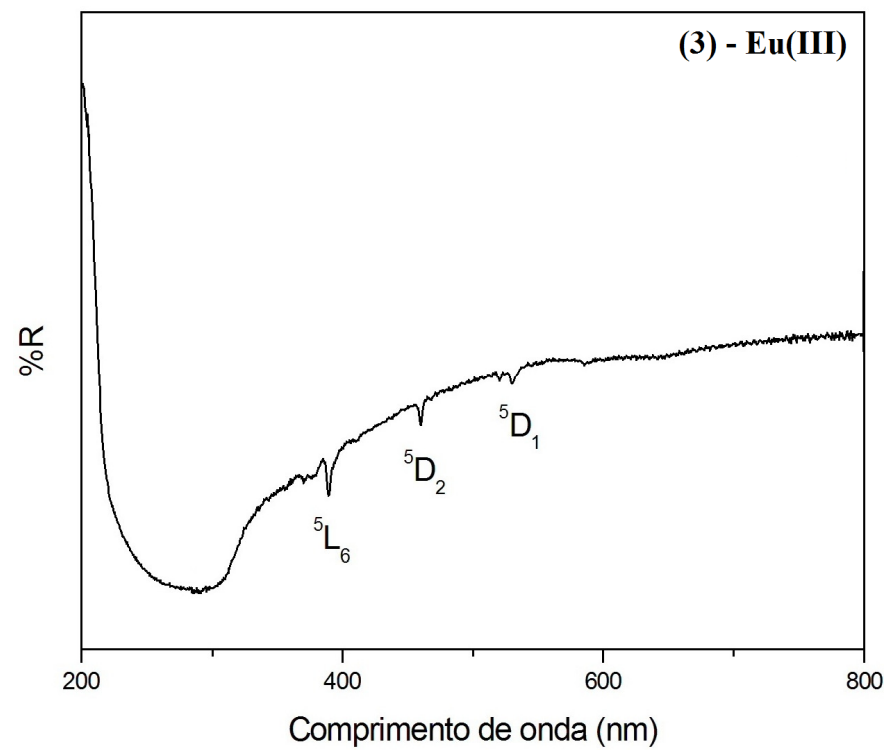


Figura 4.11 Espectro de reflectância difusa do composto de Eu(III).

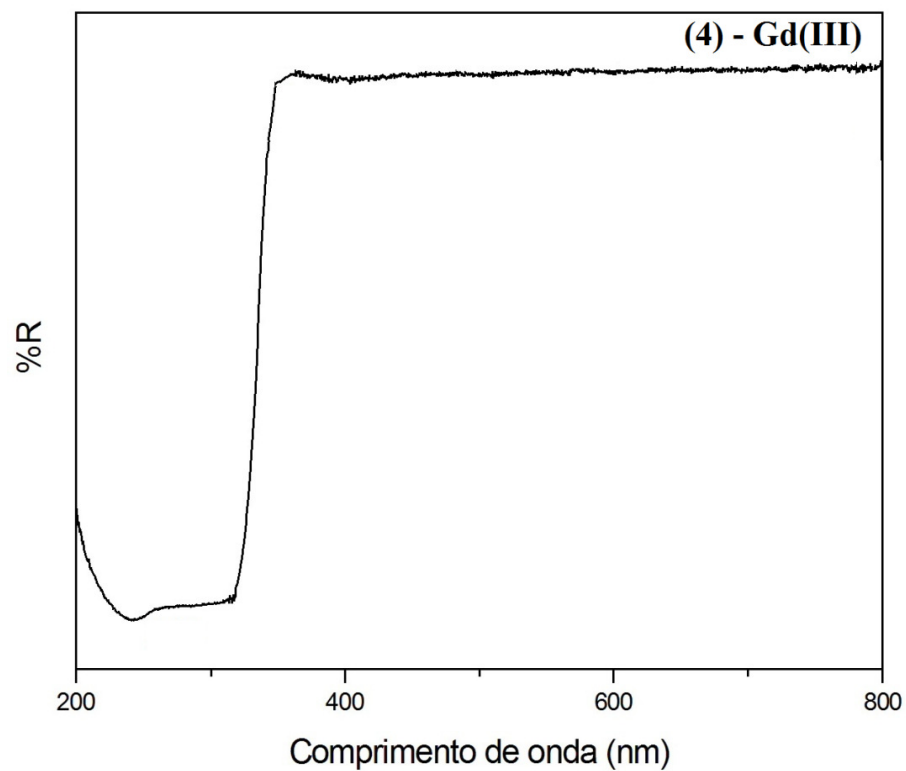


Figura 4.12 Espectro de reflectância difusa do composto de Gd(III).

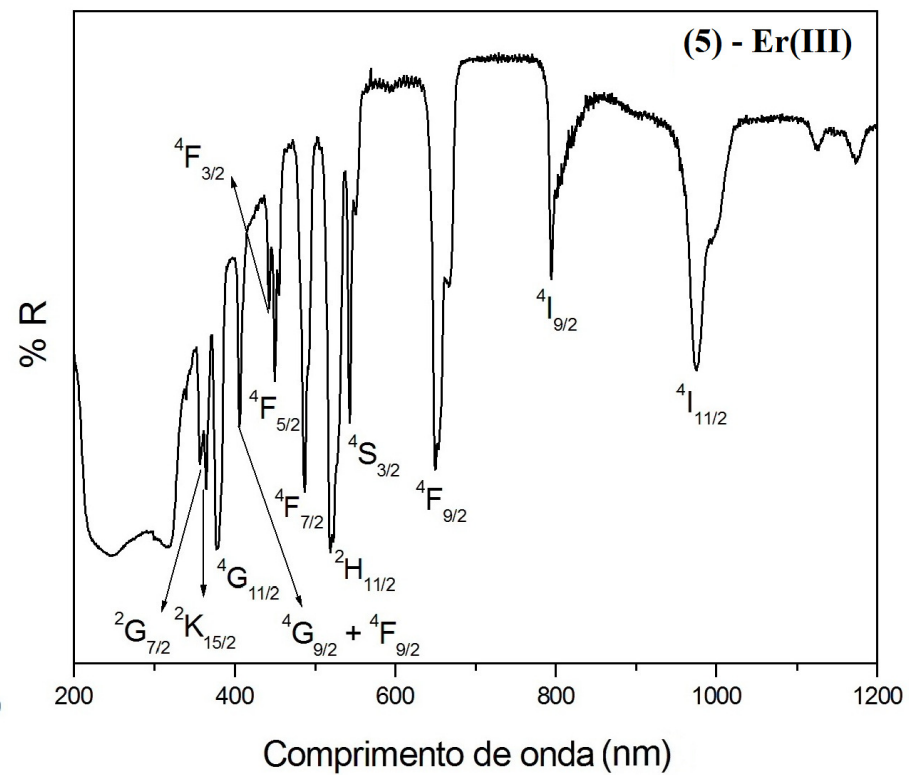


Figura 4.13 Espectro de reflectância difusa do composto de Er(III).

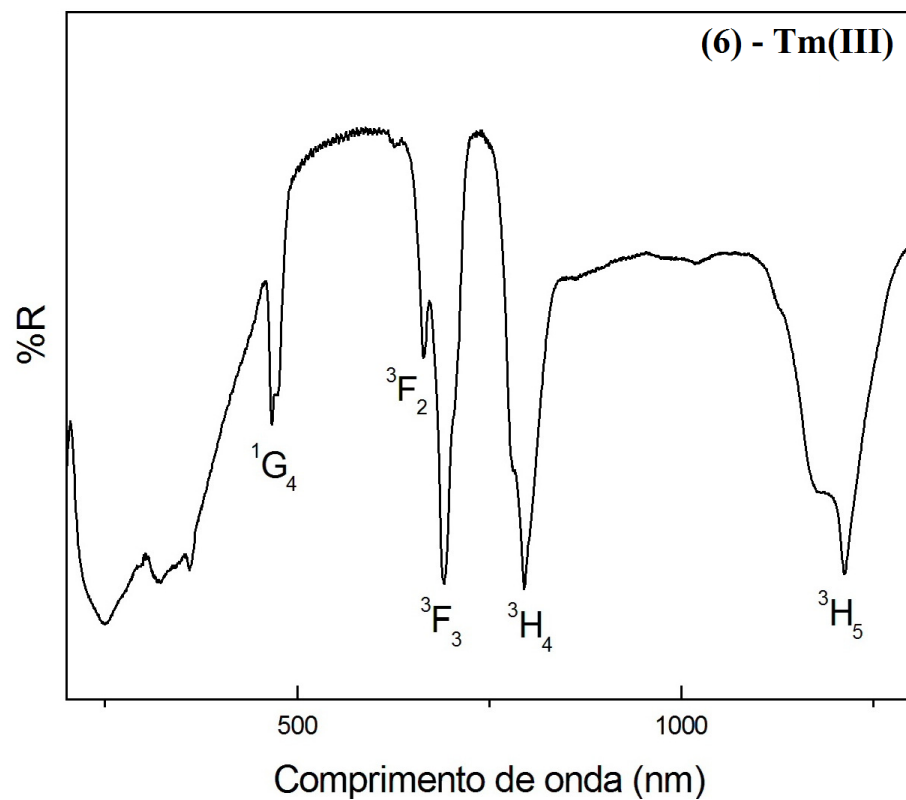


Figura 4.14 Espectro de reflectância difusa do composto de Tm(III).

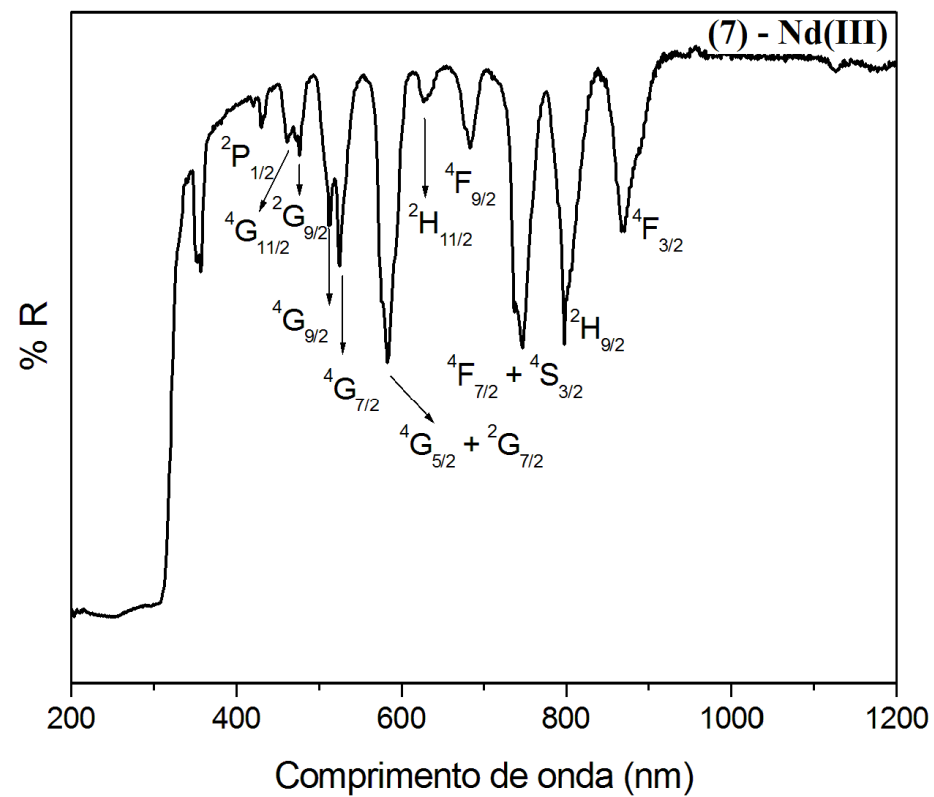


Figura 4.15 Espectro de reflectância difusa do composto de Nd(III).

4.1.6 Determinação Estrutural por Difração de Raios X para o complexo (7).

O complexo (7) teve sua estrutura determinada por difração de raios X por monocristal, e os conjuntos de resultados analíticos e espectroscópicos apresentados para o complexo de Nd(III) estão em perfeito acordo com a estrutura molecular e cristalina. Os principais parâmetros cristalográficos e informações relativas à coleta de dados e refinamentos da estrutura do composto (7) estão dispostos na Tabela B1 no Anexo B dessa tese. Os estudos cristalinos revelam que o composto se cristaliza no sistema triclinico e grupo espacial *P-1*. Na Figura 4.16a encontra-se o diagrama ORTEP para um fragmento estrutural do complexo $\{[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, enquanto a Tabela B2 (Anexo B) traz alguns comprimentos de ligação e ângulos selecionados para o composto. O complexo é formado por dois íons neodímios (Nd1 e Nd2) cristalograficamente independentes, três ânions 2,5-tdc²⁻, duas moléculas de dmf coordenadas, duas moléculas de água coordenadas, uma molécula de dmf presente na rede e uma molécula de água de hidratação.

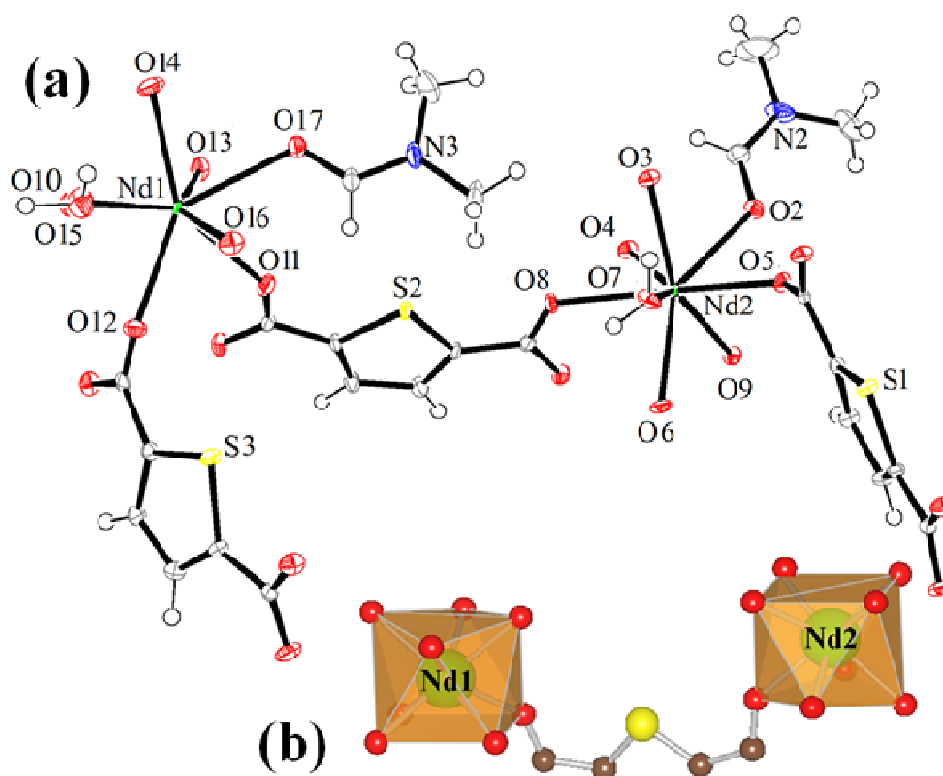


Figura 4.16 (a) Estrutura ORTEP para o complexo (7); (b) Poliedros de coordenação para os íons Nd1 e Nd2. As moléculas de dmf e água presentes na rede foram omitidas, para uma melhor visualização.

Os centros metálicos de Nd1 e (Nd2) são octacoordenados por seis átomos de oxigênios O1, O2, O4, O6, O7 e O8 (O9, O11, O12, O13, O14 e O16) de seis diferentes ânions 2,5-tdc²⁻, um átomo de oxigênio O3 (O10) de uma molécula de dimetilformamida e um átomo de oxigênio O5 (O15) proveniente de uma molécula de água. Os comprimentos das ligações Nd – O estão entre 2,368(8) e 2,592(9) Å, sendo comparáveis com outras distâncias de ligação Nd – O reportadas na literatura (AN *et al.*, 2009; NONAT *et al.*, 2009; GUANGXIANG, 2012). A geometria em torno de ambos os íons Nd1 e Nd2 pode ser descrita como um prisma trigonal bicapuzado distorcido, onde os átomos de oxigênios das moléculas de água e dmf são adicionados às faces retangulares formando os dois capuzes (Figura 4.16b). A literatura reporta LnMOFs similares como as estruturas {[La₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)]·dmf}_n e [Gd₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)]_n [6] que são ligeiramente diferentes entre si devido a presença de uma molécula de dmf no composto de La(III). Adicionalmente, nesses exemplos, pelo menos um dos ligantes 2,5-tdc²⁻ atuam em um modo de coordenação quelato aos íons lantanídeos octacoordenados. No composto descrito aqui, todos os grupos carboxilatos atuam em ponte entre os centros de Nd1 e Nd2 nos modos *syn, syn-η¹η¹:μ₂* e *syn, anti-η¹η¹:μ₂*, tornando possível a coordenação de uma molécula de água adicional aos íons Nd(III). De fato, cada anion 2,5-tdc²⁻ se coordena a quatro centros de Nd(III) adotando o modo de coordenação $(\kappa^1 - \kappa^1) - (\kappa^1 - \kappa^1) - \mu_4$, gerando um polímero de coordenação 3D. A descrição da topologia da rede LnMOF pode ser obtida em termos de unidades secundárias de construção (SBUs – *Secondary Building Units*) (EDDAOUDI *et al.*, 2001). De acordo com essa aproximação, existem duas SBUs equivalentes que consistem de bastões infinitos (Nd – O – C) que se estendem ao longo do eixo cristalográfico *a* (Figura 4.17).

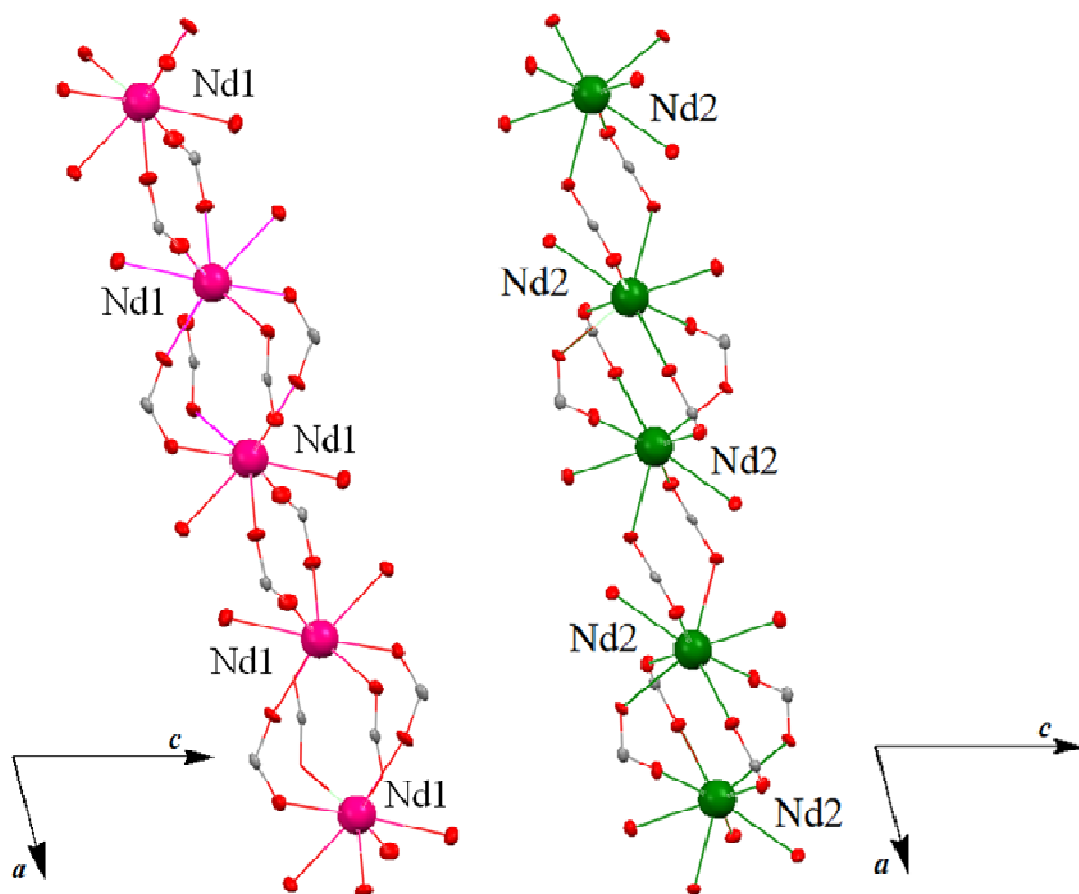


Figura 4.17 Representação das unidades SBUs vistas ao longo do eixo cristalográfico b .

Esses bastões são formados por unidades $[\text{NdO}_8]$ que se encontram conectados a cada outro pelos grupos carboxilatos em ponte. O complexo estudado aqui é o único exemplo obtido pelo método sintético de difusão, propiciando uma rota de síntese mais simples e menos sujeita a degradações proporcionada pelo método de síntese hidro/solvotérmica frequentemente observada na literatura (WANG *et al.*, 2008; SUN *et al.*, 2011; XU; CHENG; HONG, 2011; MACNEILL *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2009; HE *et al.*, 2011, REN *et al.*, 2012, CALDERONE *et al.*, 2013). Por fim, as unidades SBUs são conectadas pelos anéis tiofeno dos ânions $2,5\text{-tdc}^{2-}$ resultando em uma rede 3D com canais rômnicos que podem ser observados ao longo do eixo cristalográfico a , como pode ser visto pela Figura 4.18a. Nesse caso, os canais estão parcialmente ocupados por moléculas de dmf coordenadas. Uma aproximação topológica pode fornecer mais detalhes sobre a natureza desta rede, uma vez que pode simplificar estruturas multidimensionais a nós e conectores. Essa aproximação pode ser feita utilizando-se o programa TOPOS (BLATOV, V.A.), lançando mão do método

simplificado que consiste em descartar as moléculas de dmf e água coordenadas e considerar as unidades $\text{Nd}_2(\text{COO})_6$ como nós e os anéis tiofeno do ânion 2,5-tdc²⁻ como conectores. Assim, a rede porosa 3D pode ser descrita como um sistema uninodal 6-conectado com símbolo de Schläfli ($4^{12}6^3$) que representa uma rede **pcu**. A Figura 4.18b mostra a rede simplificada, onde os canais rômnicos podem ser observados.

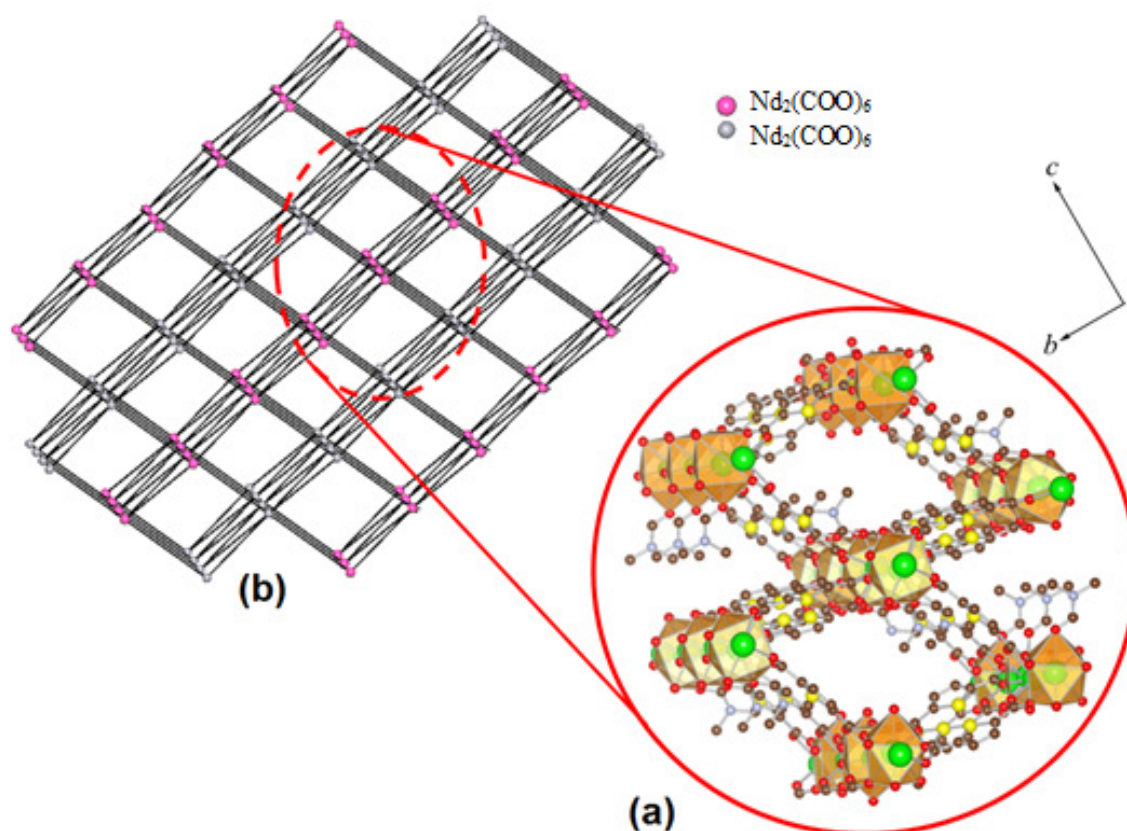


Figura 4.18 (a) Representação da rede NdMOF simplificada pelo programa TOPOS; (b) Rede NdMOF (para fins de melhor visualização os átomos de hidrogênio foram omitidos).

4.2 Segunda Série: {[Ln₂(2,5-tdc)₃(dmsO)₂]·H₂O}_n.

4.2.1 Análise elementar de Carbono e Hidrogênio (% C e H).

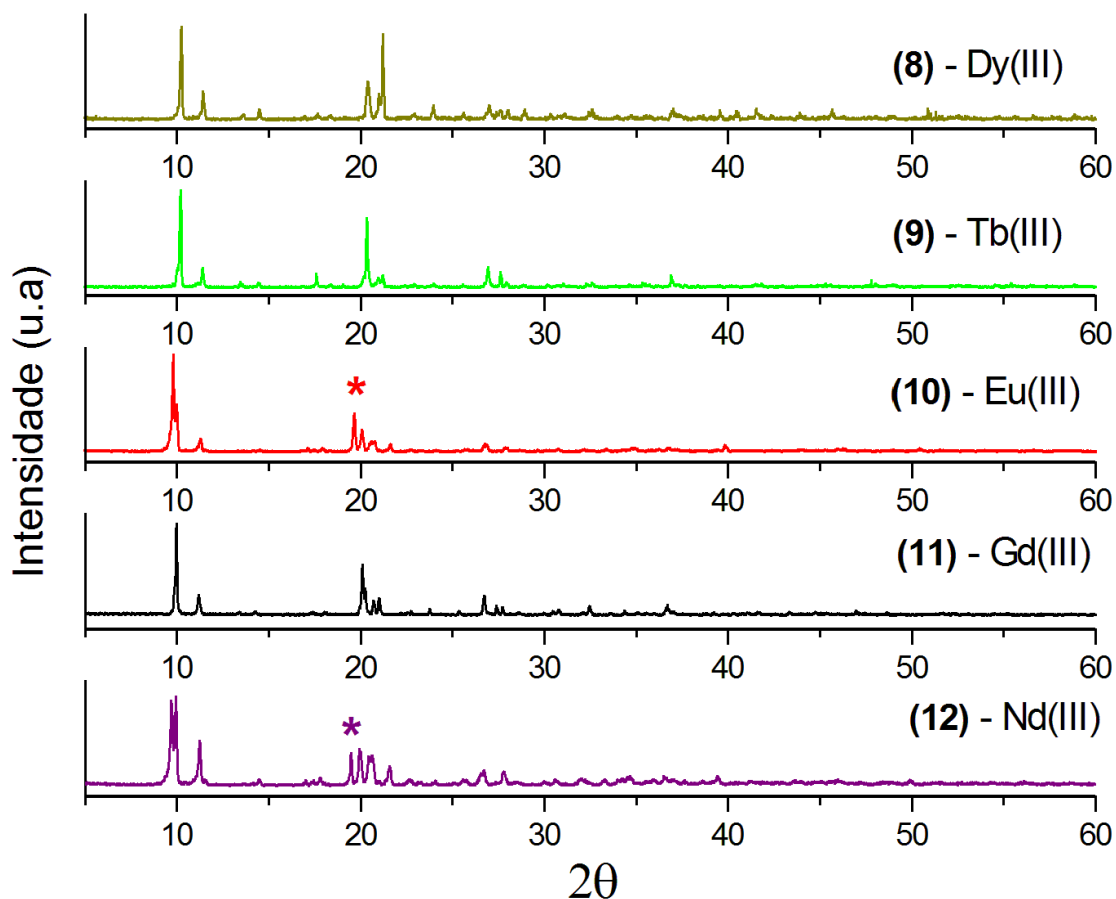
A Tabela 4.4 apresenta as porcentagens de carbono e hidrogênio experimentais dos complexos sintetizados e calculados para a fórmula mínima Ln₂C₂₂H₂₀O₁₅S₃. Os dados de análise elementar para os complexos (8)-(18) mostram que os complexos sintetizados possuem a estequiometria (2: 3: 2: 1)/(Ln(III):2,5-tdc²⁻:dmsO:H₂O) sugerindo a mesma fórmula mínima [Ln₂(2,5-tdc)₃(dmsO)₂]·H₂O para os complexos. Através dos valores encontrados verificamos que todos os compostos apresentaram desvios entre os valores experimentais e os calculados, dentro de uma faixa de erro menor que 5%.

Tabela 4.4 Resultados de análise elementar para os compostos de (8) a (18) e valores calculados para Ln₂C₂₂H₂₀O₁₅S₃.

| Composto | (8)-Dy | | (9)-Tb | | (10)-Eu | | (11)-Gd | | (12)-Nd | |
|----------|---------|------|---------|------|---------|------|---------|------|---------|------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| %C | 27,9 | 27,4 | 26,3 | 26,9 | 26,7 | 26,9 | 26,4 | 26,1 | 27,1 | 26,8 |
| %H | 2,13 | 2,15 | 2,01 | 2,05 | 2,04 | 2,03 | 2,02 | 2,01 | 2,07 | 2,04 |
| Composto | (13)-Sm | | (14)-Yb | | (15)-Ho | | (16)-Er | | (17)-Tm | |
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| %C | 26,8 | 27,1 | 25,6 | 25,4 | 26,0 | 25,8 | 25,9 | 26,1 | 25,8 | 25,8 |
| %H | 2,05 | 2,07 | 1,96 | 1,93 | 1,99 | 1,97 | 1,98 | 2,01 | 1,97 | 1,96 |
| Composto | (18)-Pr | | | | | | | | | |
| | Calc. | Exp. | | | | | | | | |
| %C | 27,3 | 27,1 | | | | | | | | |
| %H | 2,09 | 2,06 | | | | | | | | |

4.2.2 Difração de raios X pelo método de pó.

Os difratogramas dos complexos (Figura 4.19) de fórmula geral $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, Ln = Dy (**8**), Tb (**9**), Eu (**10**), Gd (**11**), Nd (**12**), Sm (**13**), Yb (**14**), Ho (**15**), Er (**16**), Tm (**17**) e Pr (**18**) mostraram que os complexos (**8**), (**9**), (**11**), (**14**)-(**18**) são isomórficos, ao passo que um nítido pico em aproximadamente $19,60^\circ$ (marcado com asterisco) diferencia os complexos (**10**), (**12**) e (**13**), os quais sugerem uma outra série de compostos isomorfos. Novamente, embora a proposta da formulação dos compostos seja a mesma, a estrutura cristalina nem sempre é análoga. Comparando-se os difratogramas dos complexos isomórficos verificamos que seus picos de difração apresentam ínfimos deslocamentos (de aproximadamente $0,1^\circ$), em consequência da diferença entre os raios dos elementos, formando cristais com diferentes valores de volumes das células unitárias bem como de distâncias interatômicas. Adicionalmente, podemos notar, como esperado, uma elevada cristalinidade em todas as amostras evidenciada pelos finos picos de difração.



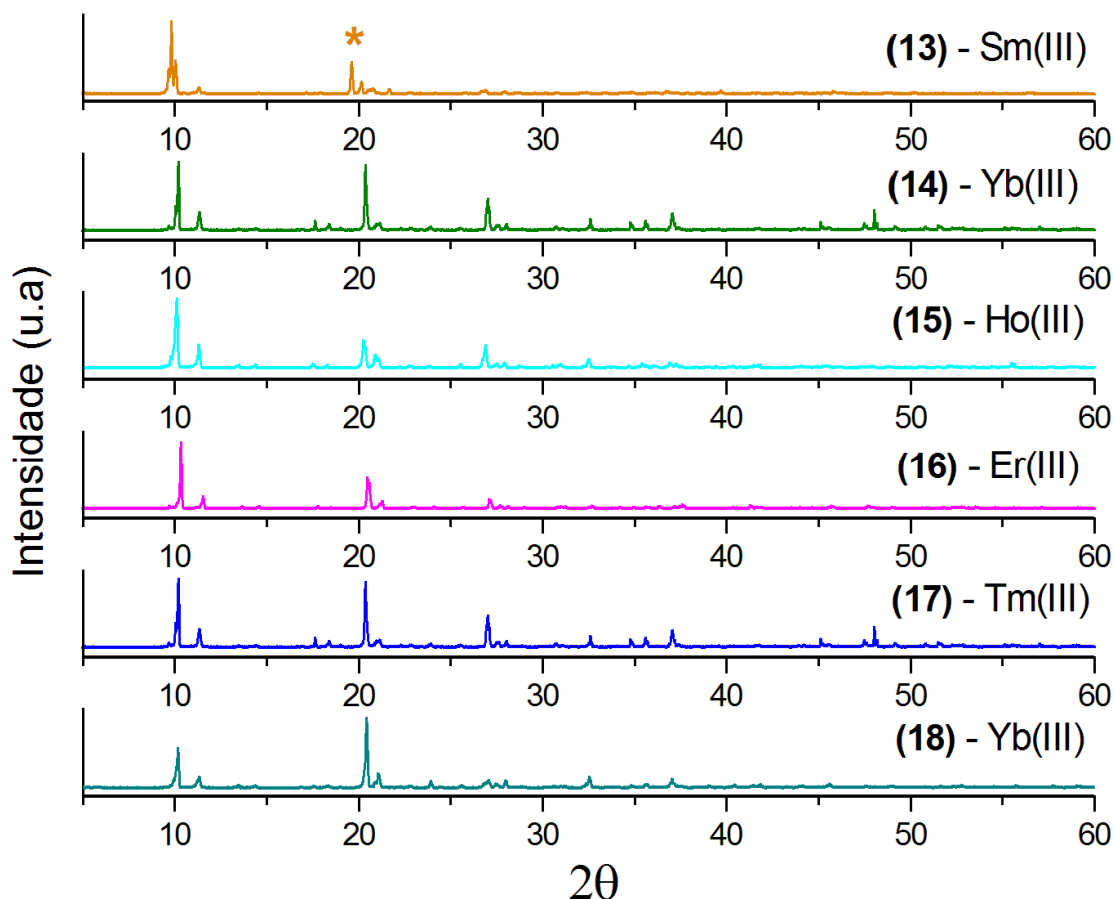


Figura 4.19 Difratogramas dos complexos de **(8)** a **(18)**. Os asteriscos (*) apresentam picos adicionais nos difratogramas.

4.2.3 Análise Térmica.

As curvas de análise térmica dos complexos de **(8)** a **(18)** foram obtidas no intervalo de aproximadamente 25°C a 800°C em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) (Figuras 4.20 e 4.21). Novamente, os complexos desta série exibem um comportamento térmico muito similar, dando indícios de que esses compostos sejam isoestruturais, como comprovado pela análise por difração de raios X de monocristal para os complexos de Dy(III) **(8)** e Tb(III) **(9)**. Assim, apenas as curvas TG/DTA do complexo **(8)** (Figura 4.20) serão discutidas em detalhe como exemplo representativo desse grupo. O primeiro evento endotérmico (centrado em 166°C) é relativo a uma perda de massa correspondendo à saída de uma molécula de água de hidratação (Obs. 1,91%;

Calc.1,90%), estando em perfeito acordo com os dados obtidos pela análise elementar discutido anteriormente. Seguidamente, dois eventos consecutivos de perda de massa (relativos a dois eventos endotérmicos centrados em 318°C e 348°C) podem ser observados de 276 a 353°C, correspondendo à saída de duas moléculas de dmsO (Obs. 16,60%; Calc. 16,51%). Três eventos endotérmicos finos e bem definidos em 469°C, 507°C e 538°C podem ser atribuídos à decomposição dos ligantes orgânicos 2,5-tdc²⁻. Em 800°C, a porcentagem residual está consistente com a formação de um mol de Dy₂O₃ (Obs. 39,30%; Calc. 39,46%). Vale ressaltar que, devido ao fato de todos os complexos possuírem a mesma proposta de formulação, e curvas termogravimétricas (TG) muito semelhantes, tal técnica (como já era de se esperar) não permite a distinção entre alguns compostos dessa série, como discutido na seção 4.2.2.

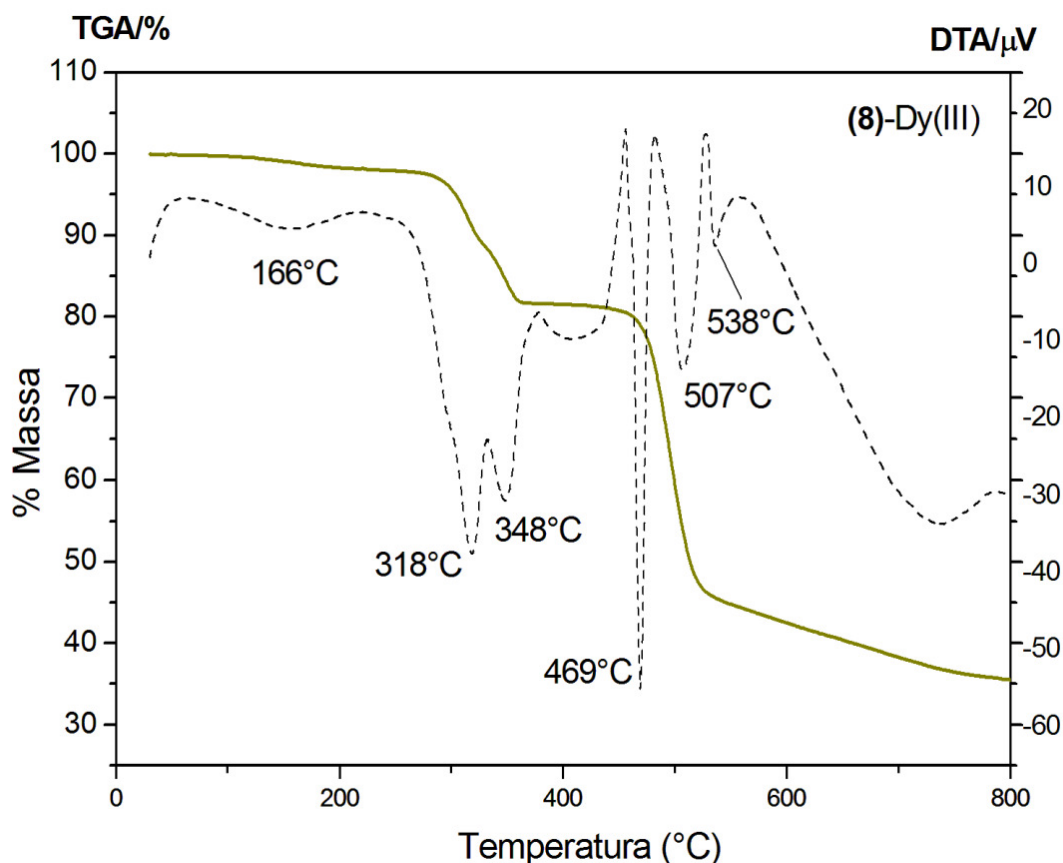
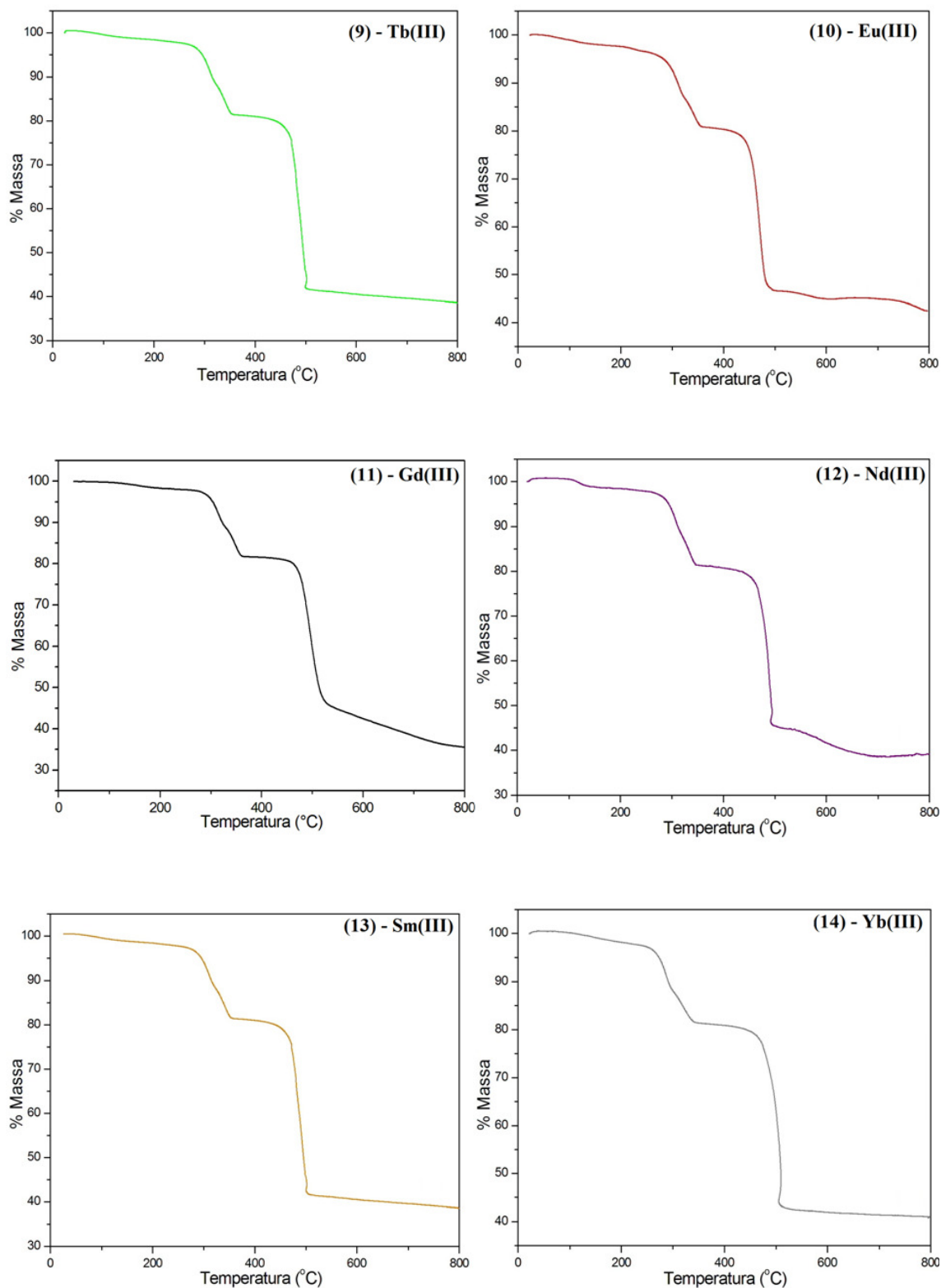


Figura 4.20 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) para o complexo (8).



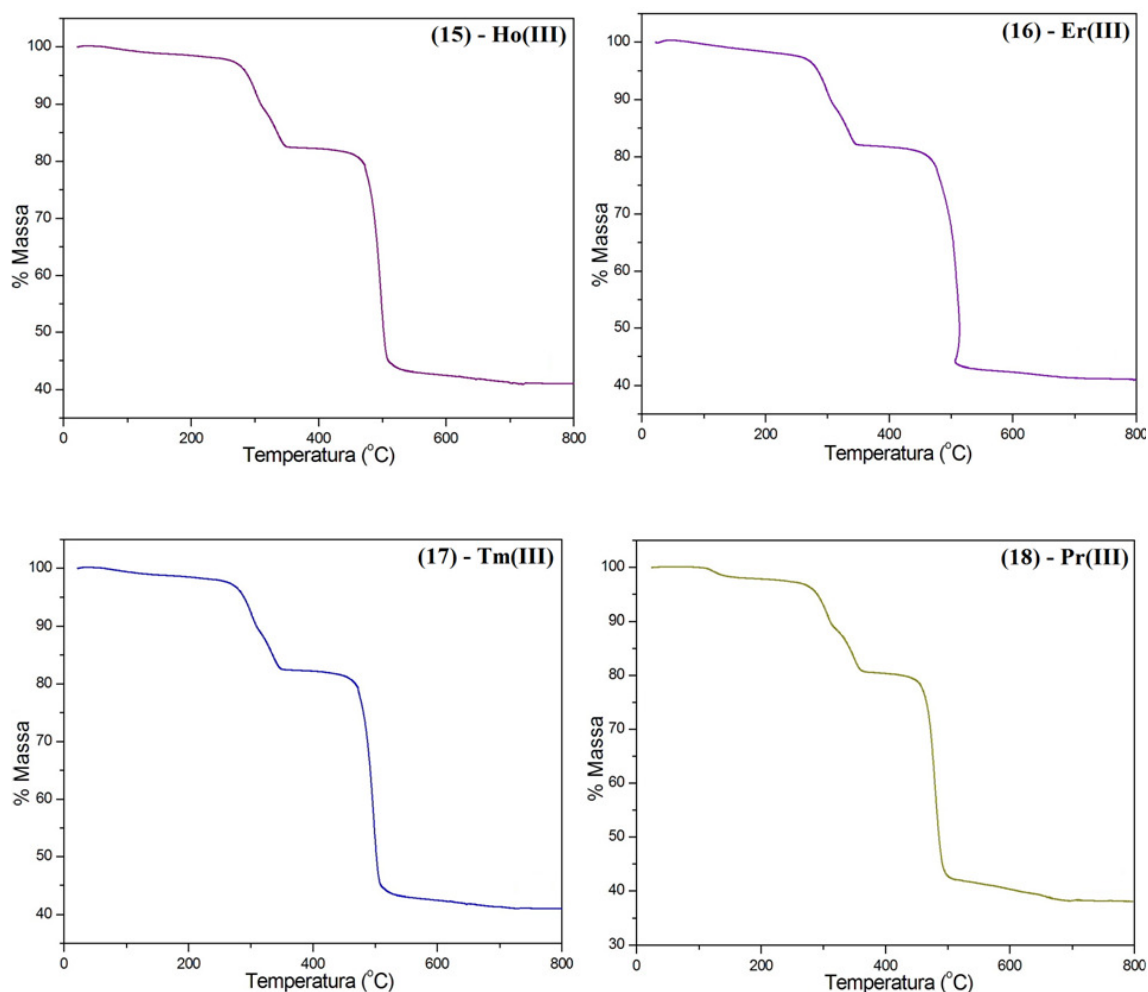
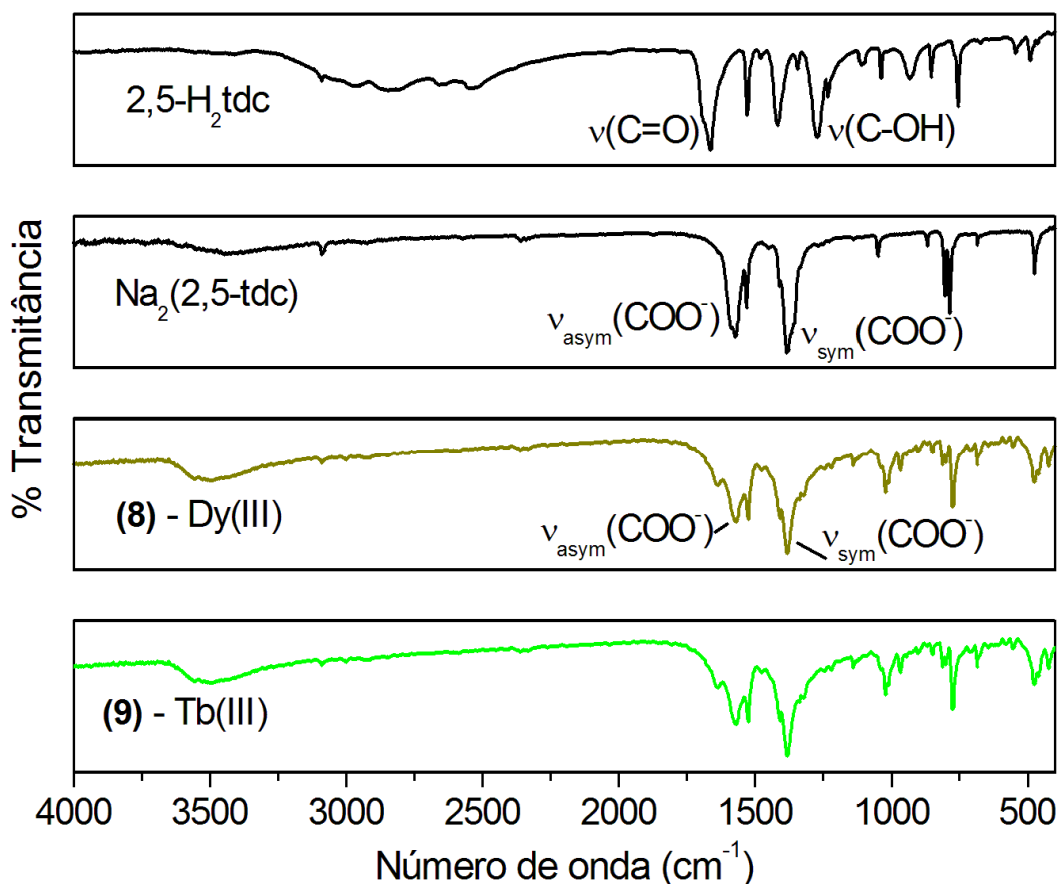


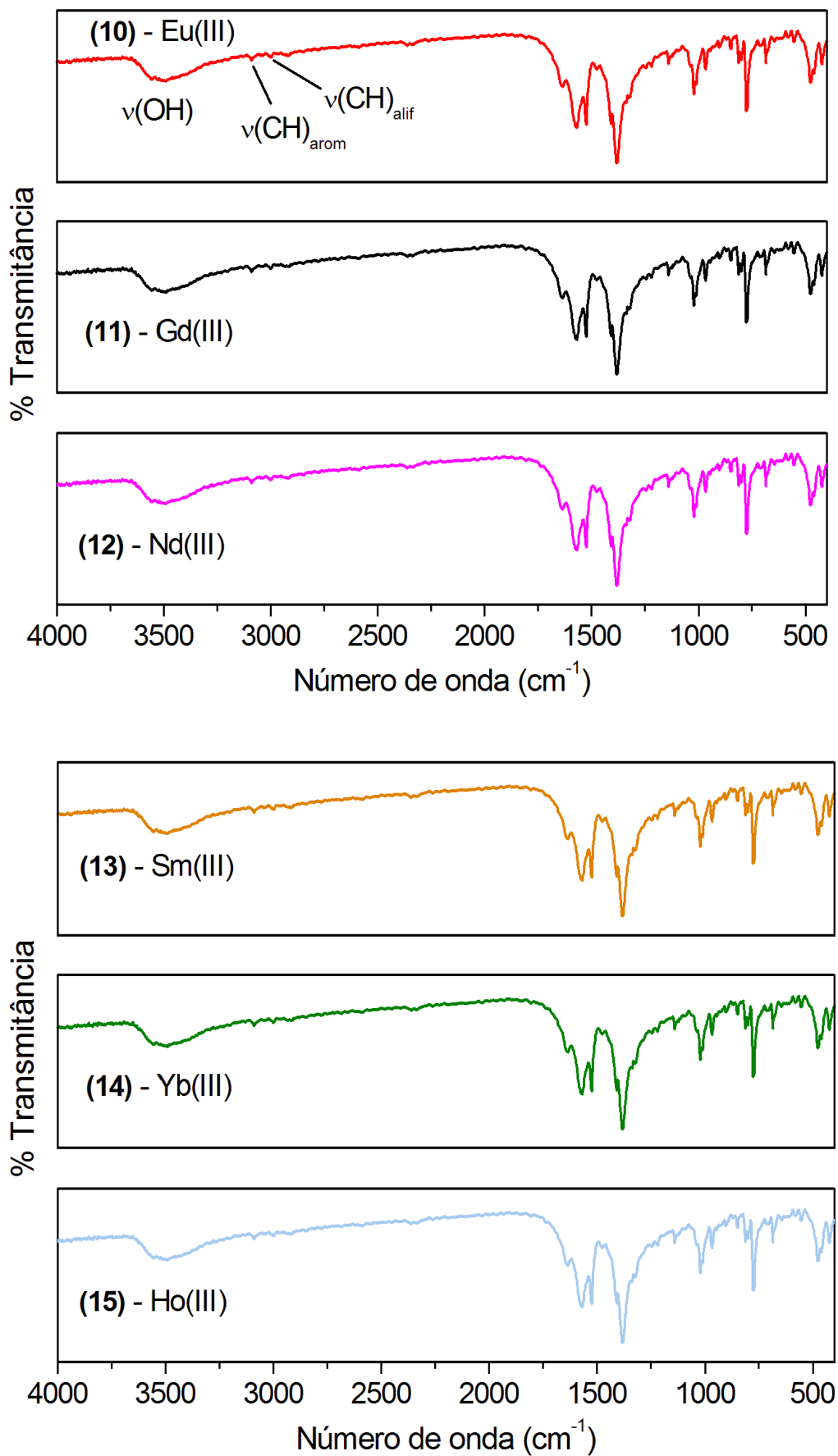
Figura 4.21 Curvas TG para os complexos de (9) a (18), obtidas em atmosfera de N₂.

4.2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).

Os dados espectrais do ácido 2,5-H₂tdc, do sal de sódio Na₂(2,5-tdc) diferem dos espectros dos seus complexos {[Ln₂(2,5-tdc)₃(dmsO)₂]·H₂O}_n no que diz respeito às bandas de absorção atribuídas ao grupo carboxilato, como pode ser visto na Figura 4.22. As bandas de estiramento ν(C – OH) (1277 cm⁻¹) e ν(C = O) (1664 cm⁻¹) do ácido desaparecem nos espectros dos complexos, e surgem as bandas de estiramento assimétrico (ν_aCOO⁻) e estiramento simétrico (ν_sCOO⁻) do grupo carboxilato, que apresentam valores 1572 cm⁻¹ e 1382 cm⁻¹, respectivamente, para todos os complexos. O valor de Δ encontrado em todos os casos foi de 189 cm⁻¹, da mesma ordem de

grandeza do valor do Δ encontrado para a espécie iônica (190 cm^{-1}), sugerindo a coordenação em ponte dos grupos carboxilatos. Uma larga banda de absorção na faixa de $3300 - 3650\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento $\nu(\text{OH})$ das moléculas de água de hidratação, como comprovado nos resultados de análise térmica. Duas bandas de baixa intensidade em aproximadamente 3093 cm^{-1} e 2934 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento $\nu(\text{CH})$ do anel tiofeno e dos grupos metil das moléculas de dmsu. Adicionalmente, uma banda em 1020 cm^{-1} , o qual foi atribuído ao modo de estiramento $\nu(\text{SO})$ indicando dessa forma, a presença de moléculas de dmsu coordenadas (ABBASI *et al.* 2007). As ligações metal – ligante ($\text{Ln} - \text{O}$) em consequência da elevada massa dos íons lantanídeos apresentam baixas frequências de vibração, normalmente ocorrendo abaixo de 400 cm^{-1} (NAKAMOTO, 1968). Como existem nessa região espectral, bandas de absorção no espectro do ácido 2,5- H_2tdc e a faixa espectral analisada compreendeu apenas energias acima de 400 cm^{-1} , não foi possível atribuir as bandas referentes à ligação $\text{Ln} - \text{O}$.





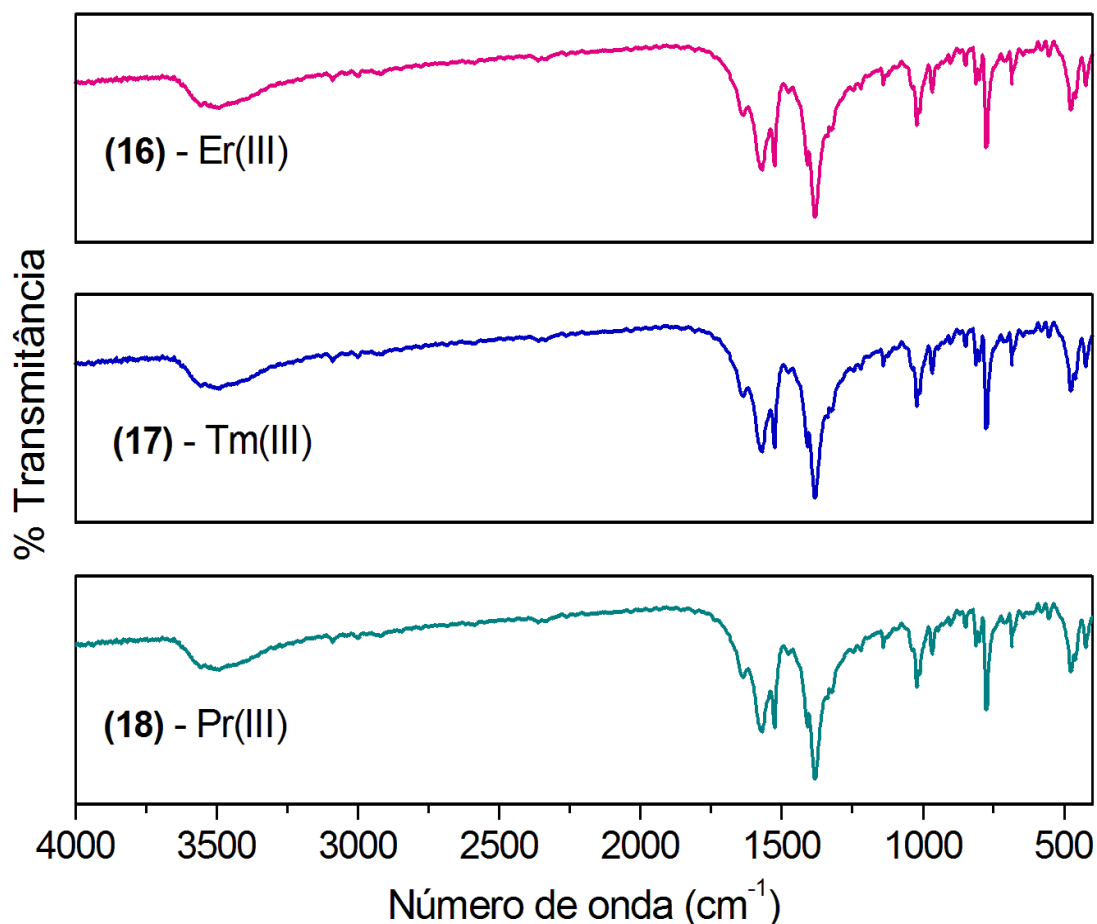


Figura 4.22 Espectros de absorção no infravermelho do ácido 2,5-H₂tdc, do sal Na₂(2,5-tdc) e dos complexos de (8) a (18).

4.2.5 Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal.

Os compostos de Dy(III) (8) e Tb(III) (9) tiveram suas estruturas elucidadas por difração de raios X por monocristal. Essa técnica revela que ambos os compostos são isoestruturais e se cristalizam no grupo espacial Pna_21 . Dessa forma, somente a estrutura cristalina do complexo (8) será descrita aqui como um exemplo representativo. A Figura 4.23a mostra a projeção ORTEP da unidade assimétrica. A Tabela B3 (Anexo B) mostra os principais parâmetros cristalográficos e informações relativas à coleta de dados e refinamentos das estruturas (8) e (9). A estrutura estendida é construída de íons Dy(III) ligados por ânions 2,5-tdc²⁻. Na unidade assimétrica (Figura 4.23a) existem dois íons de disprósio cristalograficamente independentes (Dy1 e Dy2), três ligantes 2,5-tdc²⁻, duas moléculas de dmsu e uma molécula de água de hidratação. O íon Dy1 se encontra

coordenado a seis átomos de oxigênio (O12, O14, O22, O24, O32 e O33) provenientes de seis diferentes ligantes 2,5-tdc²⁻ e um átomo de oxigênio (O51) da molécula de dmsu. Os comprimentos das ligações Dy – O estão na faixa de 2,222(7) a 2,370(6) Å, estando de acordo com outras distâncias Dy – O reportadas na literatura (SHAN; YAN; WENG, 2007). As Tabelas B4 e B5 (Anexo B) trazem algumas distâncias e ângulos de ligação selecionados para os compostos (8) e (9), respectivamente. O ambiente de coordenação em torno do íon Dy2 consiste de seis átomos de oxigênio de seis ligantes 2,5-tdc²⁻ (O11, O13, O21, O23, O31 e O34) com comprimentos de ligação entre 2,274(8) a 2,402(7) Å, e um átomo de oxigênio (O51) de uma molécula de dmsu.

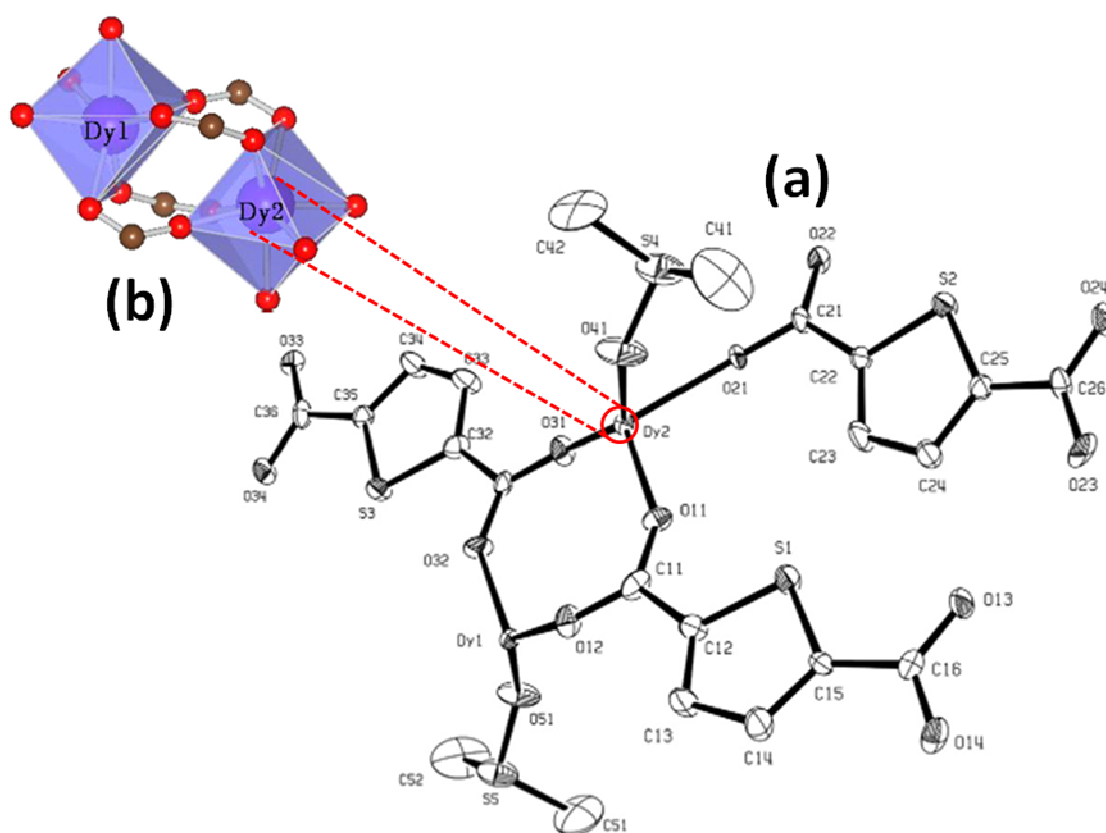


Figura 4.23 (a) Projeção ORTEP da unidade assimétrica da LnMOF de Dy(III); (b) Poliedros de coordenação dos íons Dy(III). Os átomos de hidrogênio assim como a molécula de água de hidratação foram omitidos para uma melhor visualização.

A literatura reporta uma rede metalo – orgânica tridimensional $[\text{Dy}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (WANG *et al.*, 2008)] em que o íon Dy(III) está coordenado por átomos de oxigênio de quatro ligantes 2,5-tdc²⁻ através dos grupos carboxilatos em ponte, um ligante 2,5-tdc²⁻ através do grupo carboxilato bidentado quelato e duas

moléculas de água, resultando em um número de coordenação oito para formar um poliedro de coordenação descrito por um dodecaedro triangular distorcido. No composto descrito neste trabalho, o número de coordenação do íon Dy(III) é sete e a geometria pode ser descrita como um prisma trigonal monoencapuzado (Figura 4.23b).

Todos os grupos carboxilatos atuam em um modo de coordenação em ponte (*syn, syn- $\eta^1:\eta^1:\mu_2$* e *syn, anti- $\eta^1:\eta^1:\mu_2$*) entre os centros de Dy1 e Dy2, resultando em duas diferentes distâncias $d(\text{Dy1}\cdots\text{Dy2}) = 4,151(3)$ e $d(\text{Dy1}\cdots\text{Dy2}\#4) = 5,259(7)$ Å (Código de simetria: #4 = $(-x+1/2, y-1/2, z)$). De fato, cada ânion 2,5-tdc²⁻ conecta quatro centros de Dy(III), adotando o modo de coordenação $(\kappa^1 - \kappa^1) - (\kappa^1 - \kappa^1) - \mu_4$ gerando um polímero de coordenação 3D. A topologia da rede MOF pode (como feito para o complexo (7)) ser descrita em termos de SBUs. De acordo com essa aproximação, as SBUs consistem de infinitas hastes (Dy – O – C) que se estendem na direção do eixo cristalográfico *a* (Figura 4.24). Essas hastes estão por sua vez, conectadas umas as outras por grupos carboxilatos em ponte, formando hélices do tipo 4₁. Unindo tais hélices através dos anéis tiofeno do ligante 2,5-tdc²⁻, uma rede 3D (LnMOF) é obtida, onde podem ser observados canais rômnicos (parcialmente obstruídos por moléculas de dmsó) ao longo do eixo cristalográfico *a* (Figura 4.25a). A mesma análise topológica feita para o complexo de Nd(III) (7), utilizando o programa TOPOS (BLATOV, V.A) foi realizada também nesse caso. Assim, o método simplificado empregado para o composto em estudo consiste em descartar as moléculas de dmsó e de água e considerar o cluster Dy₂(COO)₆ como nó e os anéis tiofenos como os respectivos conectores. Assim, uma rede 3D uninodal 8-conectada com símbolo de Schläfli (3⁶ 4¹³ 5⁹) foi obtida. A Figura 4.25b mostra a rede simplificada, na qual canais rômnicos podem ser observados. Uma das principais utilidades das redes MOFs se encontra no fenômeno de armazenamento e separação de gases, fato esse propiciado devido à presença de poros nesses materiais. Tal propriedade de adsorção de gases tem atraído um grande interesse tanto na área acadêmica como em indústrias. Devido à presença de canais na estrutura, a rede LnMOF está sendo submetida à testes de adsorção de gases, em especial o H₂, à temperatura ambiente e sendo aquecida na faixa de 276 a 353°C a fim de remover as moléculas de dmsó que obstruem tais canais.

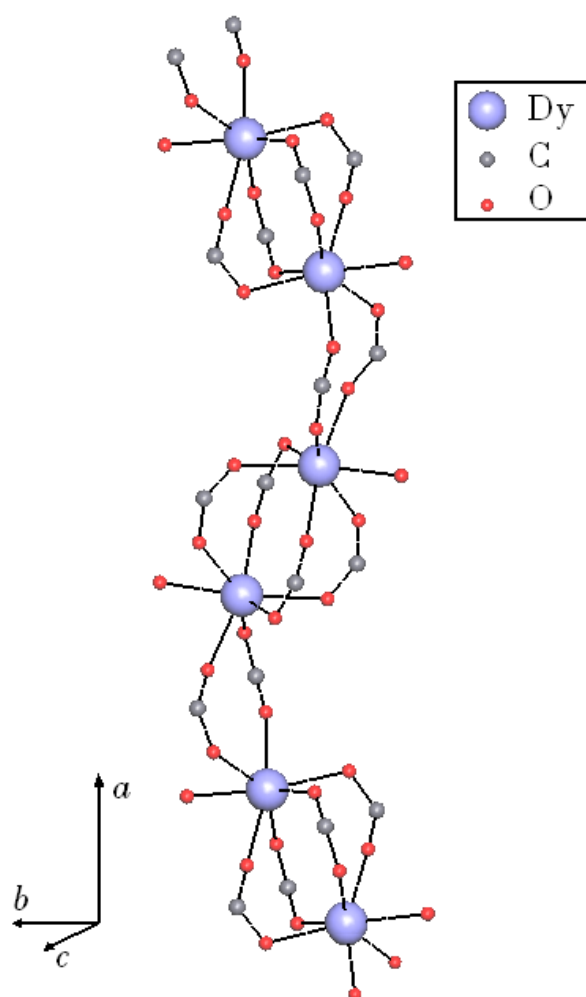


Figura 4.24 Representação da SBU em forma de uma haste helicoidal constituída por unidades DyO_7 .

A literatura reporta outras estruturas semelhantes contendo o ânion 2,5- tdc^{2-} e íons lantanídeos como $[\text{Tb}(\text{tdc})(\text{NO}_3)(\text{dmf})_2]$ (SHAN; YAN; WENG, 2007) $[\text{Eu}_2(\text{tdc})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})]$ e $[\text{Yb}_2(\text{tdc})_3(\text{dmf})(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$ (HUANG *et al.*, 2009), entretanto, o número de coordenação 7 jamais foi encontrado em nenhuma dessas.

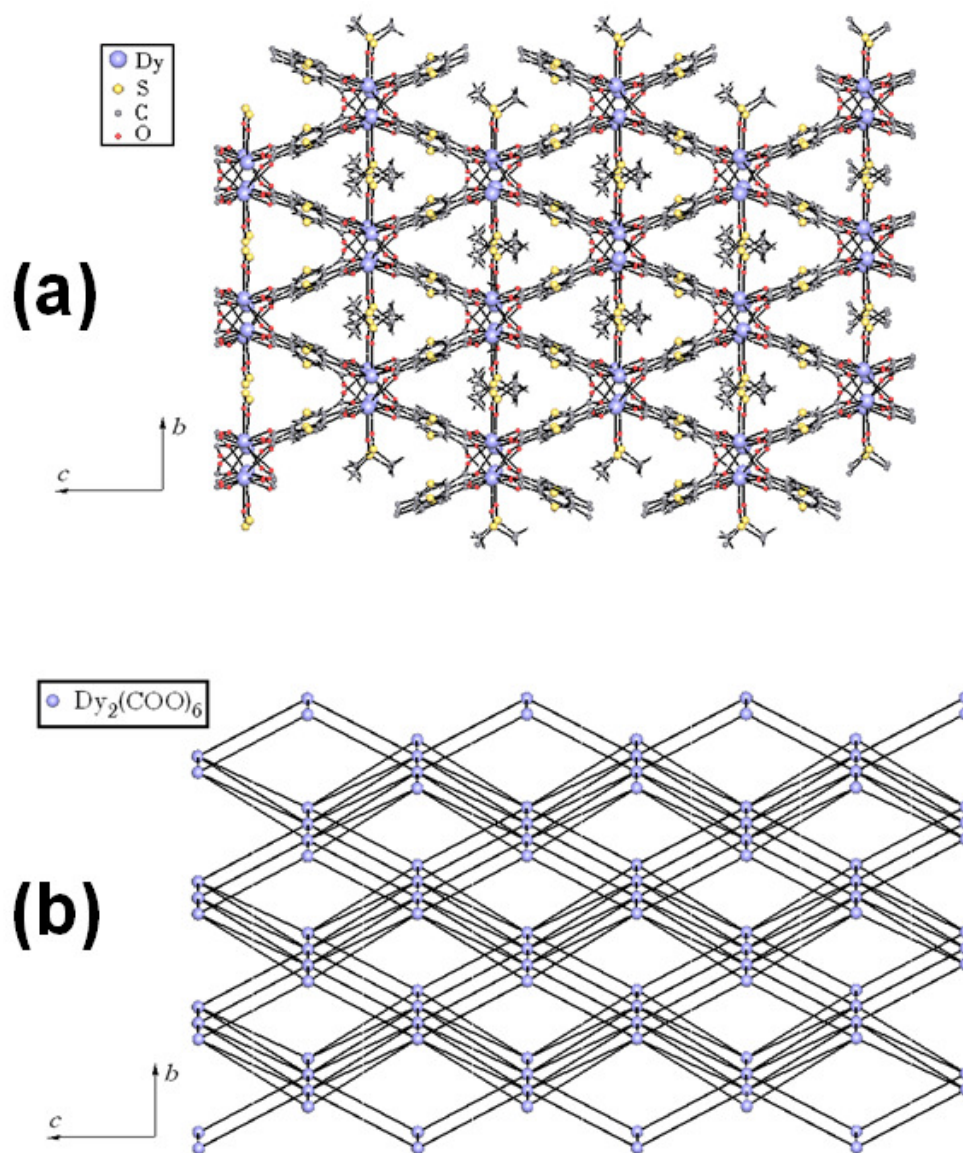
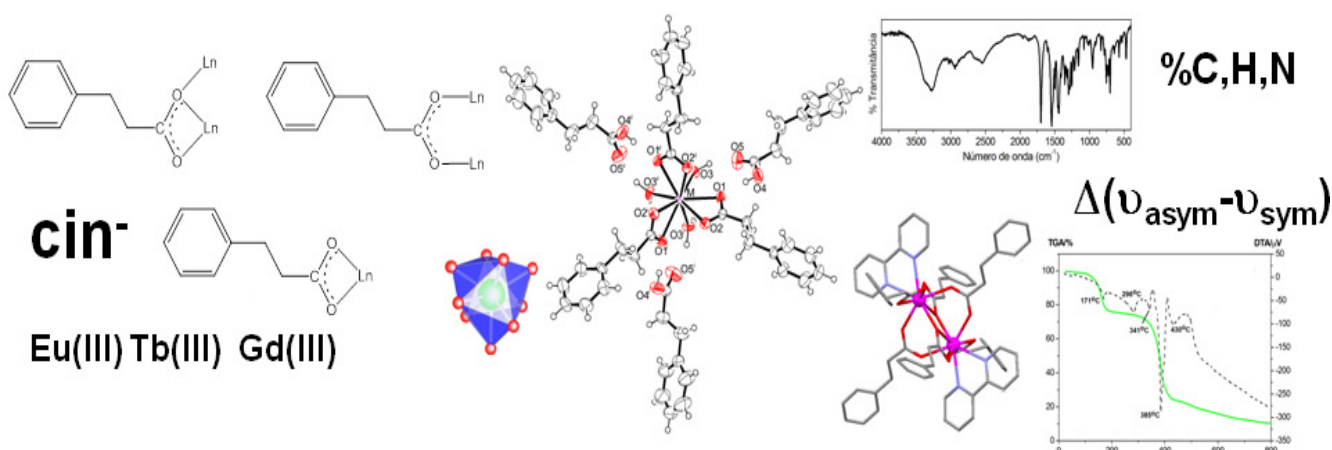


Figura 4.25 (a) Rede LnMOF evidenciando os canais rômnicos ao longo do eixo cristalográfico a ; (b) Visão ao longo do eixo cristalográfico a da rede simplificada produzida pelo programa TOPOS. Os átomos de hidrogênio e moléculas de água foram omitidos para uma melhor visualização.

4.2.6 Resultados obtidos.

Foram sintetizadas e caracterizadas duas séries de compostos de lantanídeos com o ligante 2,5-tiofenodicarboxilato (2,5-tdc²⁻), totalizando 18 novos compostos. O método de síntese adotado para esses compostos foi o método da difusão. Tal metodologia, além de muito simples, tem propiciado resultados satisfatórios na síntese de compostos de coordenação. Adicionalmente, devido ao fato do sistema ser mantido em repouso uma consequência é a formação de monocristais regulares e geralmente com uma boa qualidade para medidas cristalográficas. Como abordado, apesar de tais compostos terem sido obtidos pelo mesmo método de síntese, a utilização de diferentes solventes pode levar a distintas estruturas cristalinas, como por exemplo, entre o complexo **(7)** $\{[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ e os complexos **(8)** $\{[\text{Dy}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ e **(9)** $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. Este fato pode ser justificado pela coordenação das moléculas de solventes (dmf e dmsO) aos íons Ln(III), resultando em diferentes estruturas. A formação de redes poliméricas 3D porosas (denominadas LnMOFs) para estes complexos está intrinsecamente relacionada ao tipo de ligante utilizado e aos elevados números de coordenação dos íons Ln(III). Nesse caso, o ligante utilizado, um dicarboxilato, pode adotar diversos modos de coordenação aos centros de lantanídeos permitindo a formação de redes de coordenação tridimensionais. Devido ao fato de possuírem poros em suas estruturas, alguns desses compostos estão sendo submetidos a testes de adsorção (principalmente H₂), buscando dessa forma materiais que possam atuar no estoque e liberação de gases.

5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS COM O ÂNION HIDROGINAMATO



5.1 Primeira Série: $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$.

- 5.1.1 Análise elementar de Carbono e Hidrogênio (% C e H).
- 5.1.2 Análise Térmica (TGA/DTA).
- 5.1.3 Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FTIR).
- 5.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DR).
- 5.1.5 Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal.

5.2 Segunda Série: $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$.

- 5.2.1 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (% C, H e N).
- 5.2.2 Análise Térmica (TGA/DTA).
- 5.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).
- 5.2.4 Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal.

5.3 Conclusões.

5 Caracterização dos Complexos com o Ânion Hidrocinamato - Visão Geral.

Este capítulo consiste na caracterização de cinco compostos contendo o ânion hidrocinamato (cin^-) e de três compostos contendo além deste carboxilato, o ligante nitrogenado bidentado 2,2'-bipiridina (bpy), totalizando 8 novos compostos. Os compostos foram denominados $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{Hcin}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (**19**), Tb (**20**), Eu (**21**), Er (**22**) e Gd (**23**)) e $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**24**), Eu (**25**) e Gd (**26**)). Tais compostos foram obtidos de acordo com os procedimentos descritos nas seções **3.2.3** e **3.2.4** envolvendo a metodologia de síntese hidro/solvotérmica. O estudo de caracterização desses compostos será dividido em duas seções: **5.1** relacionada à caracterização dos compostos hidratados de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{Hcin}$, a seção **5.2** que trará os resultados de caracterização para os compostos binucleares contendo o ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$. Para a caracterização desses compostos foram utilizadas as técnicas de análise elementar (%C, H e N), análise térmica (TG/DTA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa (RD) e difração de raios X por monocristal para todos os 8 compostos.

5.1 Primeira Série: $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$.

5.1.1 Análise elementar de Carbono e Hidrogênio (% C e H).

Os dados das porcentagens elementares de carbono e hidrogênio apresentados na Tabela 5.1 sugerem a formação de complexos com a mesma fórmula mínima: $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{Hcin})_3$, onde Ln = Dy **(19)**, Tb **(20)**, Eu **(21)**, Er **(22)** e Gd **(23)**.

Tabela 5.1 Resultados de análise elementar para os compostos **(19)**-**(23)** e valores calculados para $\text{LnC}_{54}\text{H}_{63}\text{O}_{15}$.

| Composto | (19) | | (20) | | (21) | | (22) | | (23) | |
|----------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| %C | 52,9 | 52,3 | 53,1 | 53,6 | 53,6 | 53,9 | 52,6 | 53,1 | 58,4 | 58,5 |
| %H | 5,67 | 5,71 | 5,70 | 5,53 | 5,75 | 5,78 | 5,64 | 5,73 | 5,72 | 5,76 |

5.1.2 Análise Térmica (TG/DTA).

As curvas de análise térmica (TG/DTA) dos complexos **(19)**-**(23)** foram obtidas no intervalo de aproximadamente 25°C a 800°C em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) e se encontram representadas pelas Figuras 5.1 a 5.5. Tais complexos exibem um comportamento térmico muito similar, dando indícios de que esses compostos sejam isoestruturais, como comprovado pela análise por difração de raios X de monocristal para todos esses complexos. Assim, apenas as curvas TG/DTA do complexo **(21)** serão discutidas em detalhe como exemplo representativo desse grupo. Como mostrado pela Figura 5.1, pelo menos três eventos bem definidos de perda de massa podem ser evidenciados na curva TG. O primeiro evento endotérmico centrado em aproximadamente 70°C condiz com um processo de desidratação, obtido pela perda de três moléculas de água coordenadas ao íon Eu(III) (Obs. 5,01% ; Calc. 4,90%). Ambos segundo e terceiro eventos endotérmicos (centrados em 116,5°C e 170,9°C)

correspondem à perda de três moléculas de ácido hidrocínâmico não coordenadas (Obs. 40,3% e Calc. 40,5%). A decomposição dos ligantes orgânicos pode ser observada em três eventos exotérmicos consecutivos (centrados em 393,3°C, 446,9°C e 487,9°C) sendo atribuída a decomposição de três ligantes hidrocinamatos (Obs. 37,1%; Calc. 37,3%). Ao final do experimento, em 800°C um resíduo de 17,4% está em perfeito acordo com a formação de $\frac{1}{2}$ mol de Eu_2O_3 (Calc. 16,8%).

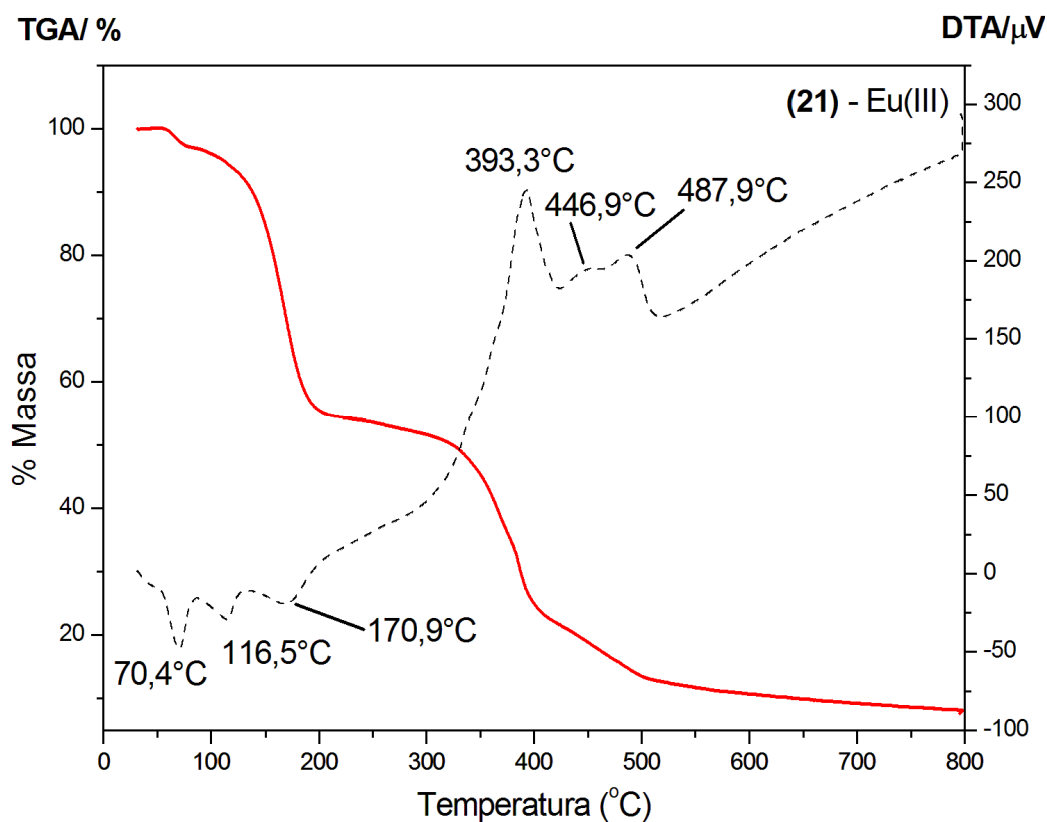


Figura 5.1 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do composto de Eu(III) (21).

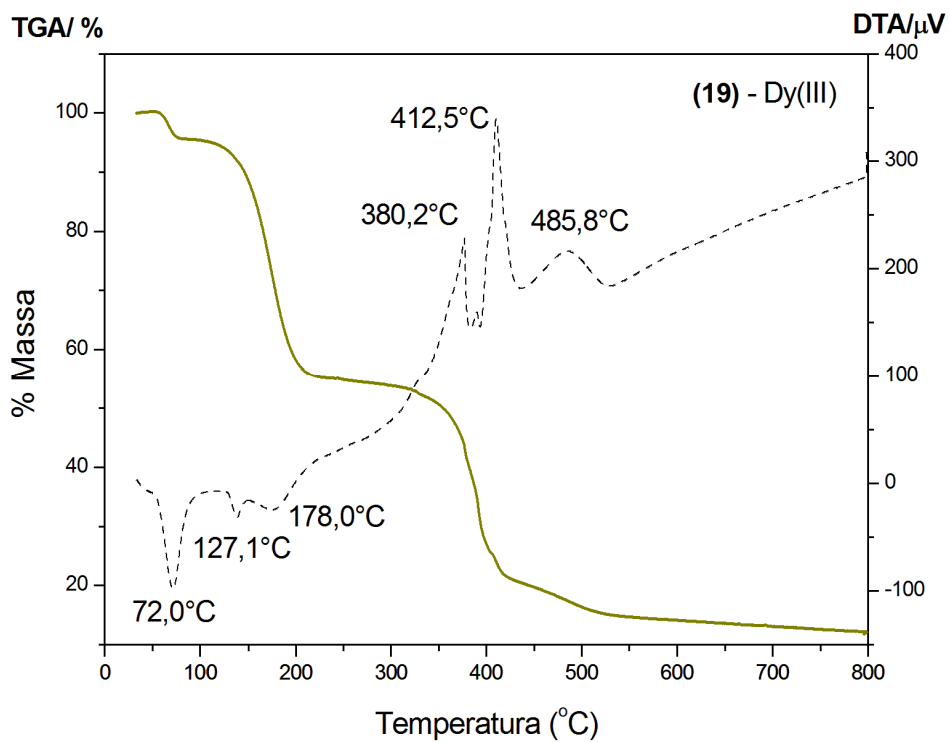


Figura 5.2 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do composto de Dy(III) (19).

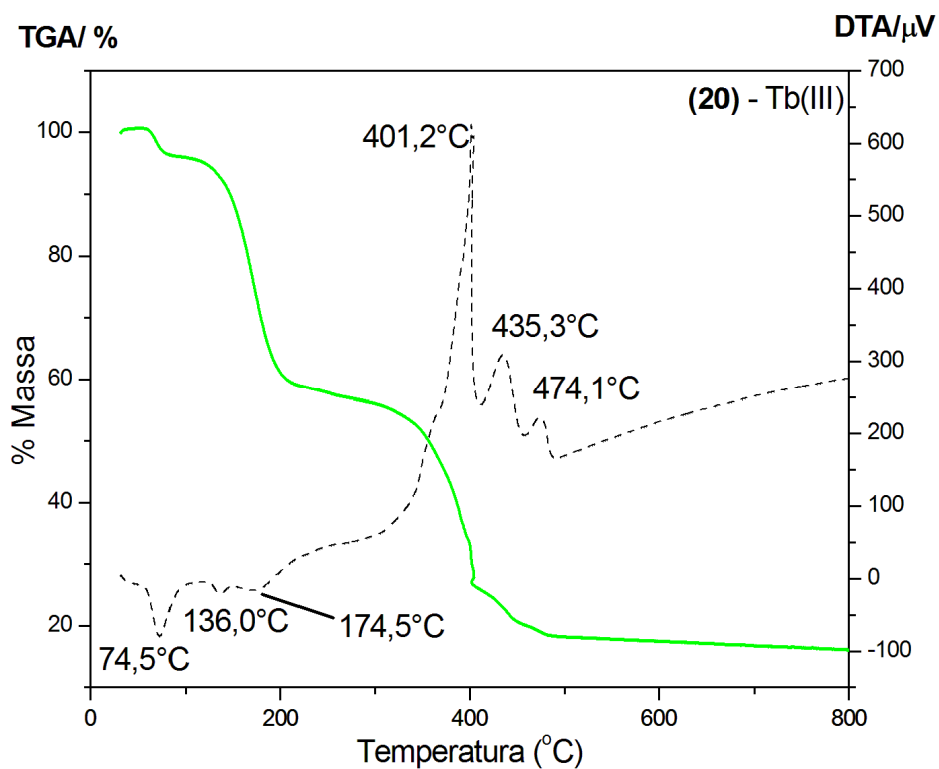


Figura 5.3 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do composto de Tb(III) (20).

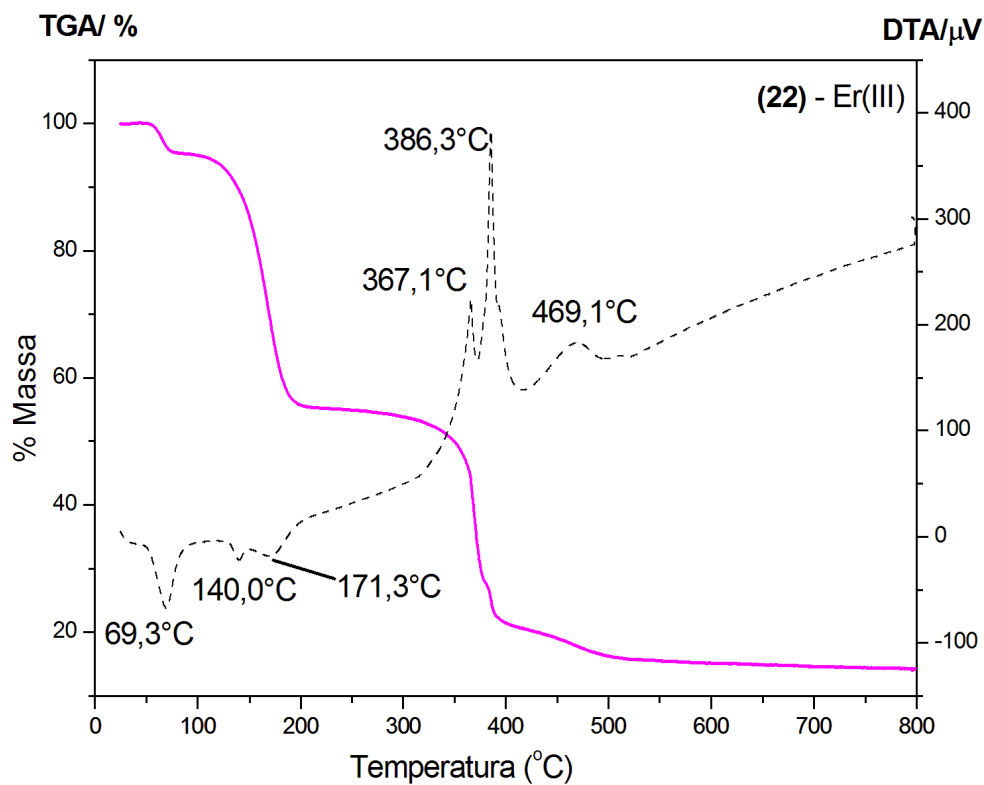


Figura 5.4 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do composto de Er(III) (22).

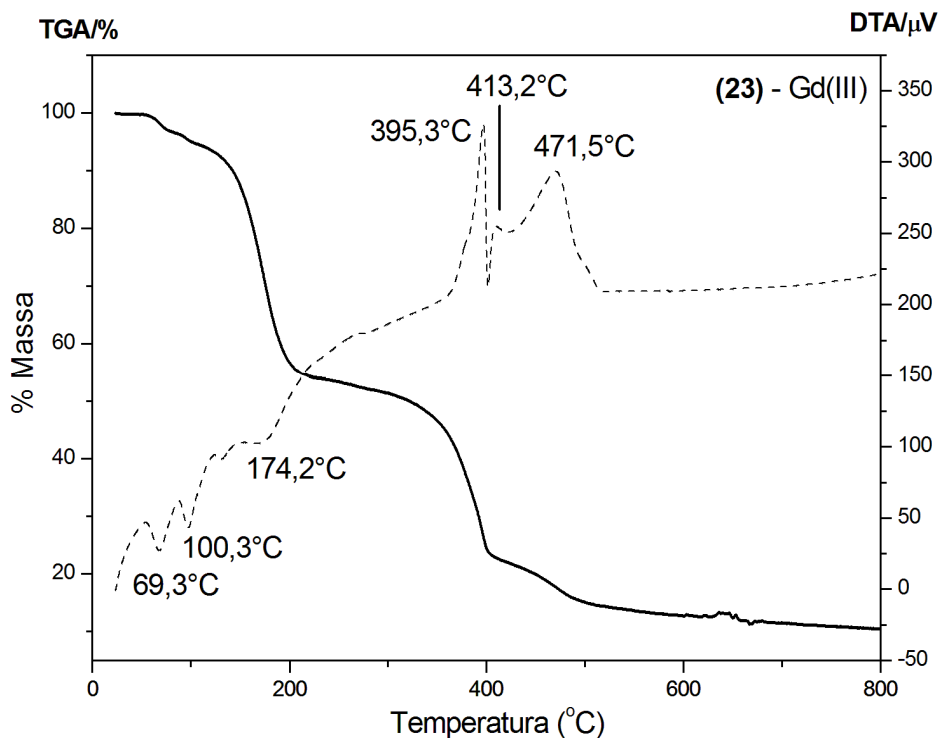


Figura 5.5 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do composto de Gd(III) (23).

5.1.3 Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FTIR).

A similaridade entre os espectros de infravermelho dos complexos (19) - (23) dão evidências de que os compostos sintetizados sejam isoestruturais, como comprovado pelo resultado da análise por difração de raios X por monocristal para todos esses complexos. A característica mais interessante nos espectros dados pelas Figuras 5.6 e 5.7 dos complexos se refere às frequências de absorção correspondentes aos modos de estiramento assimétrico ($\nu_{\text{asym}}\text{COO}^-$) e simétrico ($\nu_{\text{sym}}\text{COO}^-$) do grupo carboxilato. Os espectros de todos os compostos exibem bandas de absorção em 1544 e 1442 cm^{-1} atribuídas aos modos ($\nu_{\text{asym}}\text{COO}^-$) e ($\nu_{\text{sym}}\text{COO}^-$), respectivamente, resultando em um $\Delta\nu = 102 \text{ cm}^{-1}$, menor do que o valor encontrado para o sal de sódio precursor ($\nu_{\text{asym}}\text{COO}^- = 1554 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sym}}\text{COO}^- = 1419 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu = 135 \text{ cm}^{-1}$), indicando que o grupo carboxilato atua em um modo de coordenação quelato aos centros metálicos (DEACON; PHILLIPS, 1980). Uma banda larga é observada na região de 3500 – 3200 cm^{-1} e pode ser atribuída ao modo de estiramento (νOH), indicando a presença de moléculas de água nos referidos compostos, em concordância com os resultados de análise térmica. Bandas de absorção de baixa intensidade observadas entre 3097 cm^{-1} e 2924 cm^{-1} , são atribuídas aos modos de estiramento (νCH) do anel aromático e à cadeia alifática do ligante hidrocinaurato. No espectro do ácido Hcin livre (Figura 5.6) são observadas bandas em aproximadamente 1280 e 1698 cm^{-1} as quais são atribuídas aos modos de estiramento ($\nu\text{C} - \text{OH}$) e ($\nu\text{C} = \text{O}$), respectivamente. Essas mesmas bandas estão presentes nos espectros dos complexos em 1282 e 1698 cm^{-1} , indicando a possibilidade da presença de moléculas de ácidos não coordenados nas estruturas dos complexos.

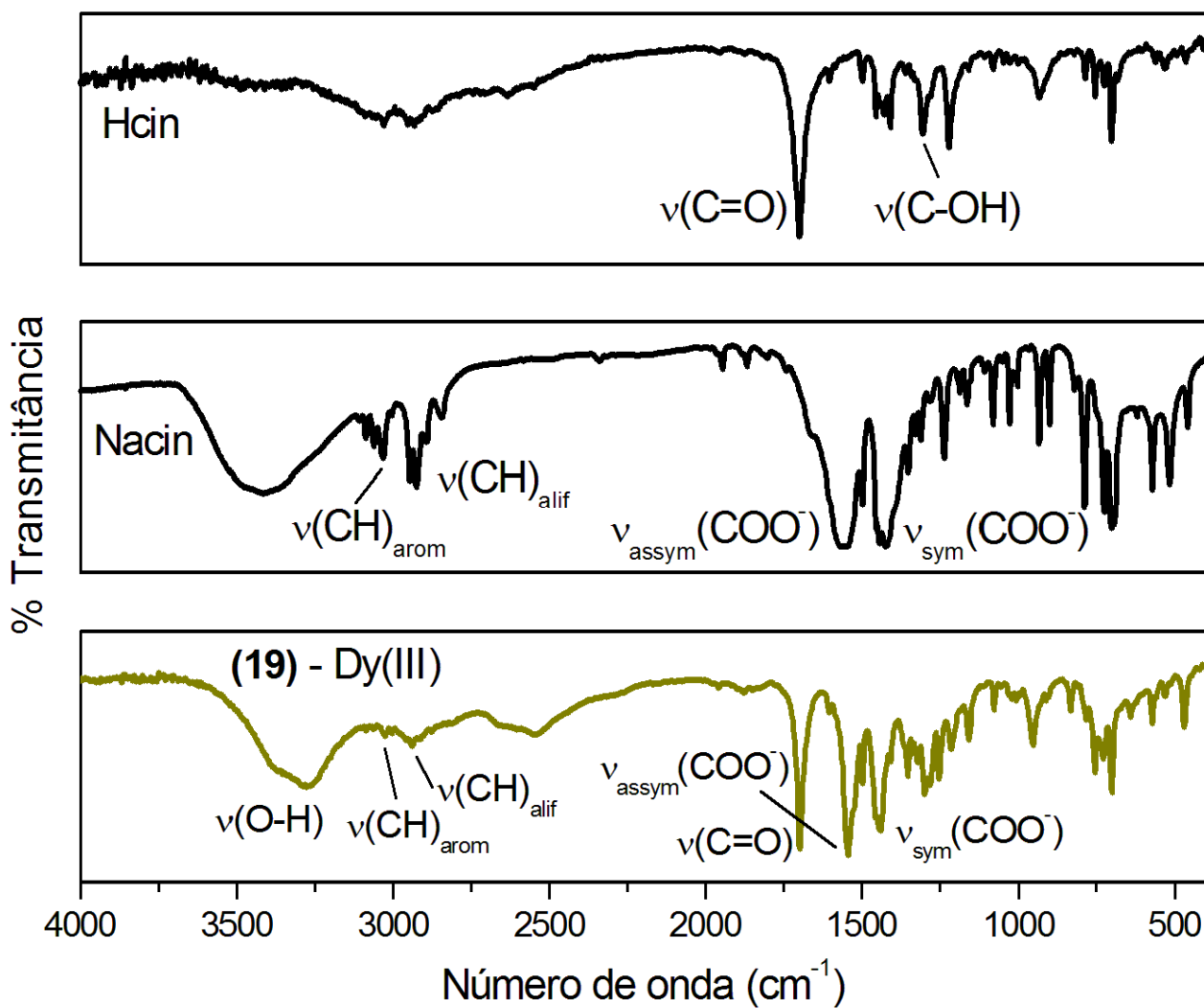


Figura 5.6 Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido hidrocinâmico (Hcin), do respectivo sal de sódio (Nacin) e do complexo de Dy(III) destacando as principais atribuições.

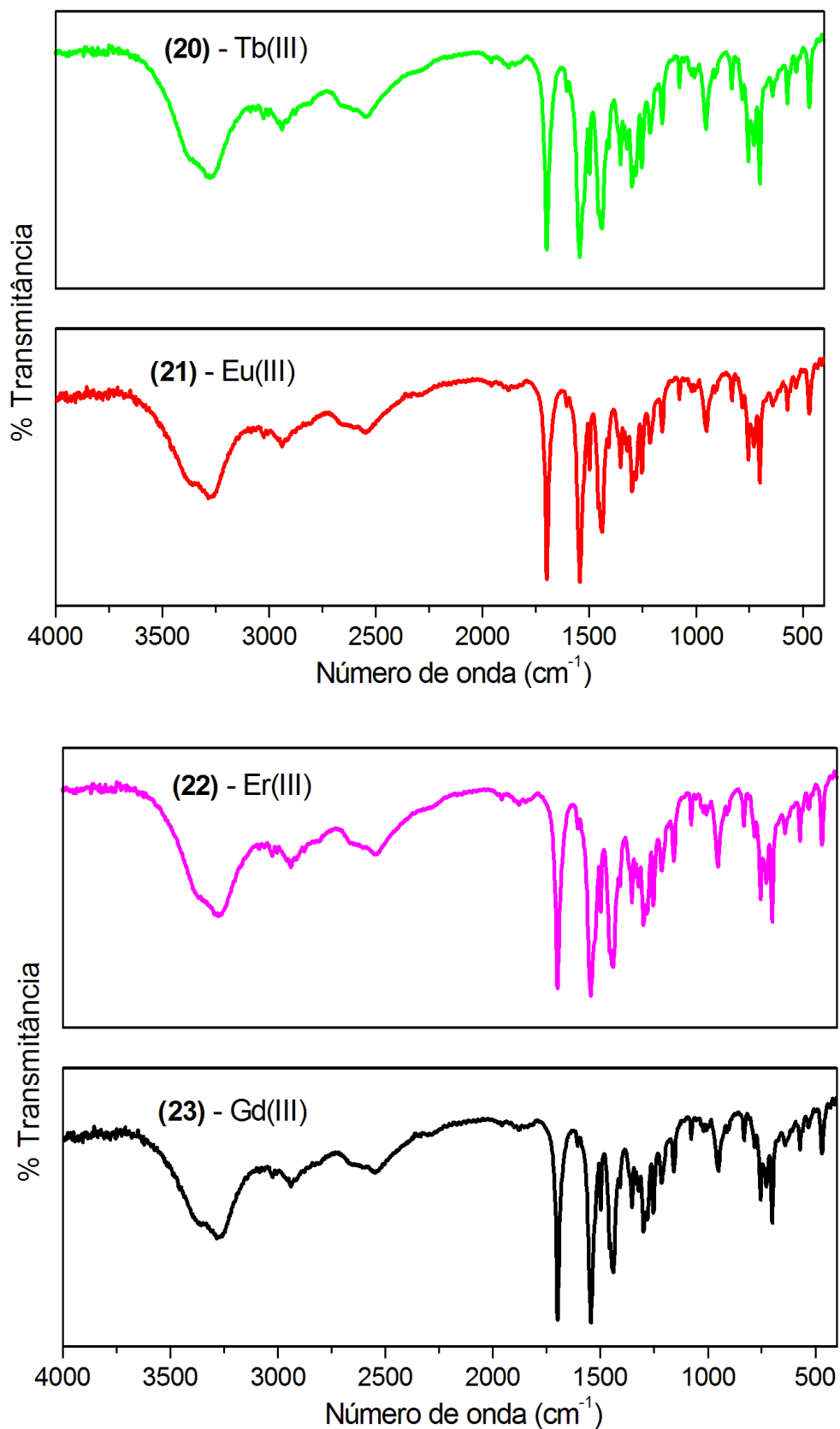


Figura 5.7 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos de (20) a (23).

5.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (RD).

Os espectros de reflectância difusa do ligante livre (Hcin) e dos complexos $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{Hcin})_3$, Ln = Dy (**19**), Tb (**20**), Eu (**21**) e Er (**22**) são mostrados nas Figuras 5.8 a 5.12, respectivamente.

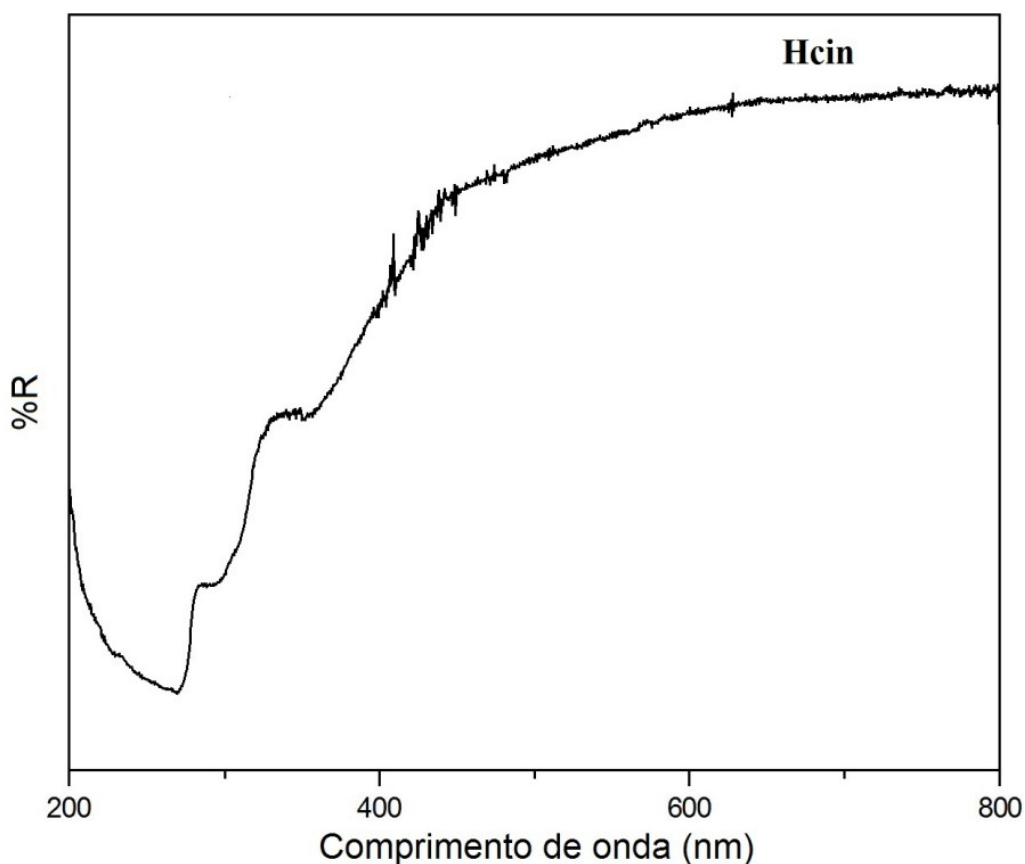


Figura 5.8 Espectro de reflectância difusa do ácido Hcin.

Podemos observar no espectro do ligante uma banda de absorção centrada em 268 nm referente à transição $(\pi) S_0 \rightarrow (\pi^*) S_1$ do anel aromático. Adicionalmente, observamos uma banda em 292 nm referente à uma transição $n \rightarrow \pi^*$ característica do grupo carbonila presente no ligante. Na região do UV (200 – 340 nm) dos espectros de todos os complexos é observada a larga banda de absorção atribuída às transições eletrônicas do estado fundamental $(\pi) S_0$ ao estado excitado $(\pi^*) S_1$ do ligante cin^-

levemente deslocada para menores comprimentos de onda (263 nm para o complexo de Dy(III) e Er(III), 265 nm para o complexo de Tb(III) e 264 nm para o complexo de Eu(III)), dando claro indício da coordenação desse ligante aos centros metálicos. Podemos também observar no espectro dos complexos que a banda em 292 nm, se mantém no mesmo comprimento de onda daquela observada no ligante livre, sugerindo a presença de moléculas de ácido Hcin não coordenadas. Bandas de absorção características do íon Dy(III) devido às transições do estado fundamental aos estados excitados são observadas, onde os picos em: 351, 363, 389, 428, 451, 476, 755, 805, 905, 1103 e 1292 nm são referentes às transições ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2} + {}^4\text{M}_{21/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$ respectivamente. A larga banda de absorção do ligante no espectro do complexo (20) encobre algumas bandas de absorção correspondentes às características transições do íon Tb(III), como as transições ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{H}_6$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_8$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_9$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_5$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$. Entretanto, uma banda em 488 nm pode ser observada, correspondendo à transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, característica do íon Tb(III). O espectro de reflectância difusa do complexo (21) exhibe três bandas de absorção (393, 464 e 536 nm) devido às transições do estado fundamental ${}^5\text{D}_0$ aos estados excitados ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_2$ e ${}^5\text{D}_1$ do íon Eu(III), respectivamente. As bandas de absorção características devido às transições do estado fundamental aos estados excitados do íon Er(III) também foram observadas. Esses picos relativos às transições f – f centradas em 363, 378, 408, 452, 488, 521, 546, 650, 798 e 973 nm correspondem às transições ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{K}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{9/2} + {}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ respectivamente.

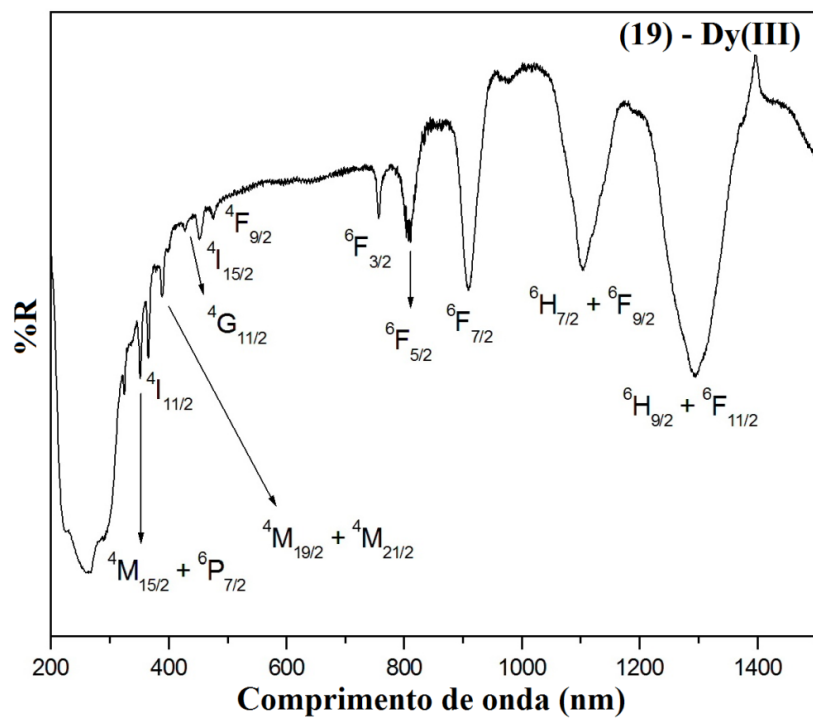


Figura 5.9 Espectro de reflectância difusa do complexo de Dy(III), (19).

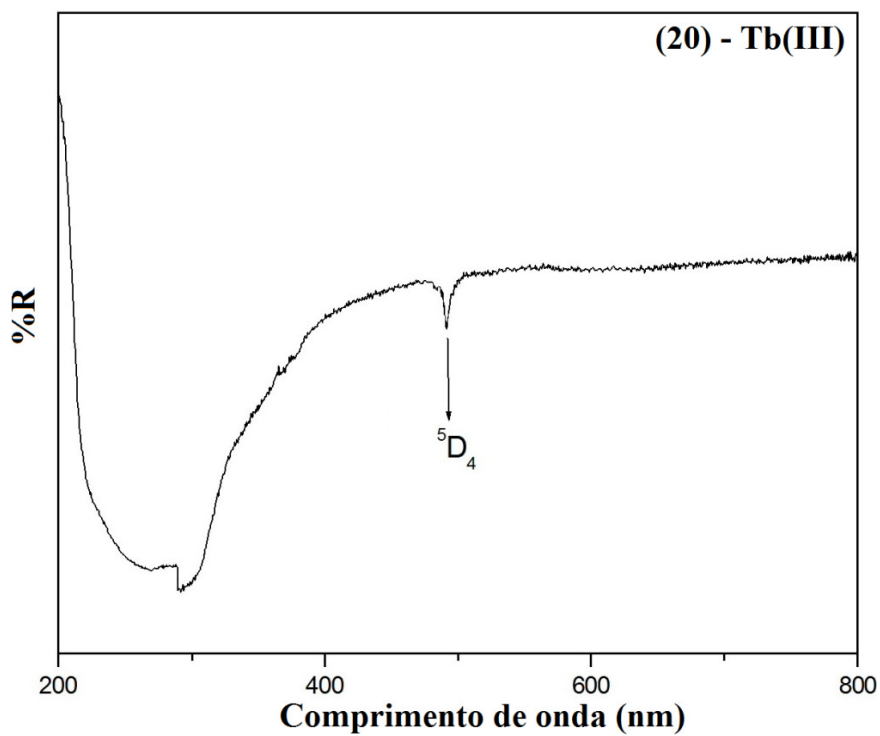


Figura 5.10 Espectro de reflectância difusa do complexo de Tb(III), (20).

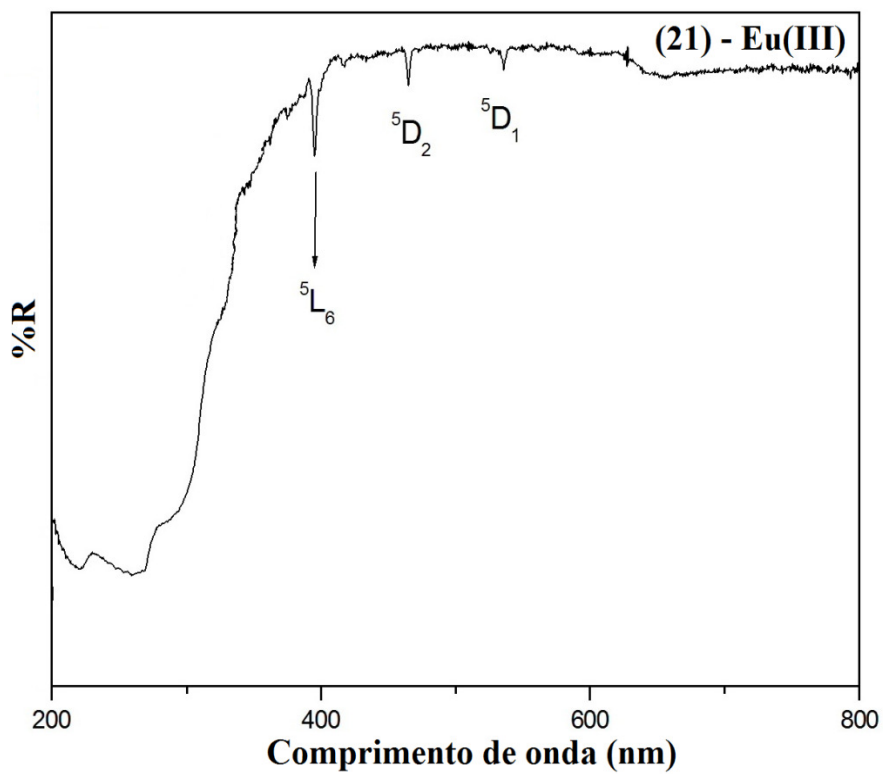


Figura 5.11 Espectro de reflectância difusa do complexo de Eu(III), (21).

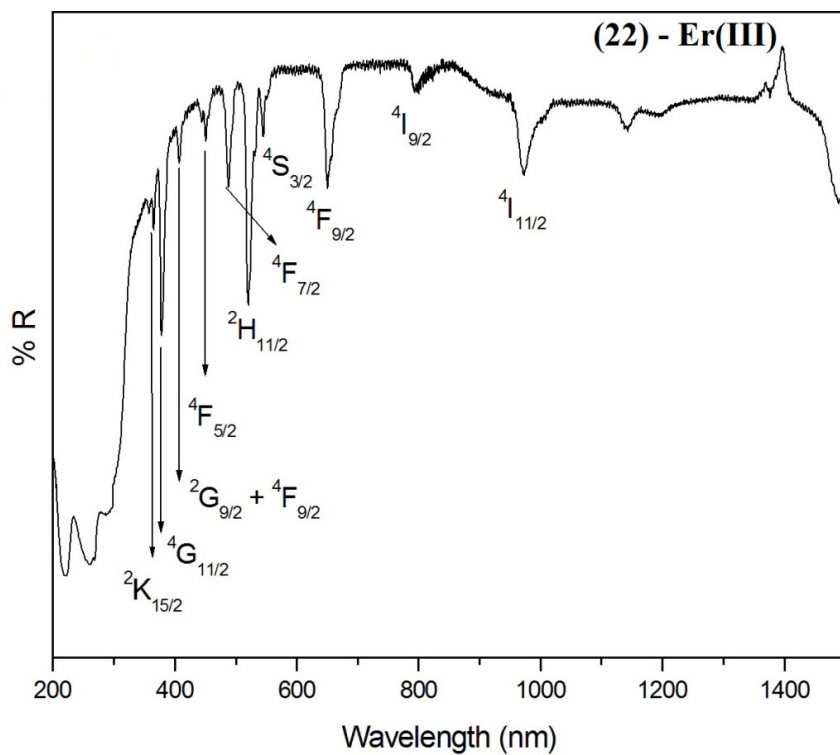


Figura 5.12 Espectro de reflectância difusa do complexo de Er(III), (22).

5.1.5 Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal.

Os complexos (19)-(23) tiveram suas estruturas determinadas pelo método de difração de raios X por monocristal, e os dados analíticos e espectroscópicos apresentados estão em perfeito acordo com a estrutura molecular desses complexos. A Tabela B6 (Anexo B) mostra os principais parâmetros cristalográficos e informações relativas à coleta de dados e refinamento das cinco estruturas. O estudo de difração revelou que os cinco compostos são isoestruturais, cristalizando-se no sistema romboédrico e grupo espacial $R\bar{3}$. Desta forma, somente a estrutura cristalina do complexo de Eu(III) será aqui descrita sendo um exemplo representativo para esse grupo de complexos. A projeção ORTEP do fragmento estrutural de $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ é mostrada na Figura 5.13, enquanto uma seleção de ângulos e comprimentos de ligação para todos os complexos são mostrados na Tabela B7 (Anexo B).

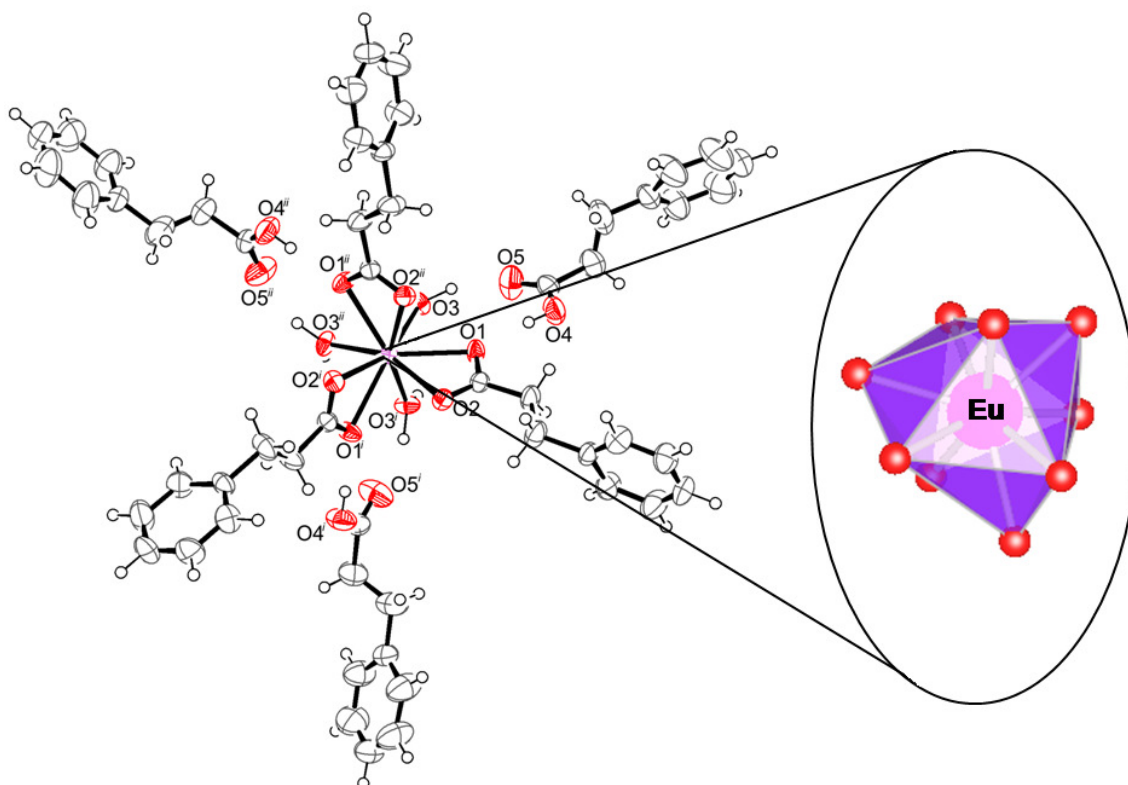


Figura 5.13 Figura ORTEP para o fragmento estrutural do complexo (21).

Todos os complexos são formados por um íon lantanídeo, três ligantes cin^- , três ligantes *aqua* e três moléculas de ácido hidrocínâmico (Hcin) não coordenadas. Os ânions hidrocínamato atuam em um modo de coordenação quelato, como indicado pelos resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O íon Eu(III) se encontra coordenado a seis átomos de oxigênio (O1, O2, O1ⁱ, O2ⁱ, O1ⁱⁱ e O2ⁱⁱ) provenientes de três ligantes cin^- e três átomos de oxigênio (O3, O3ⁱ e O3ⁱⁱ) (Código de simetria $i(1-y, -1+x-y, z)$ e $ii(2-x+y, 1-x, z)$) de três moléculas de água. A geometria de coordenação do íon Eu(III) nonacoordenado pode ser descrita como um prisma trigonal triencapuzado distorcido (Figura 5.13), em que os átomos O2, O2ⁱ e O2ⁱⁱ atuam como os capuzes nas faces retangulares do prisma. As distâncias de ligação Eu – O variam de 2,41131(18) a 2,5152(19) Å, sendo similares a outras distâncias de ligação Eu – O reportadas na literatura (LIU *et al.*, 2008; CAI *et al.*, 2012). Dados referentes à síntese e estruturas cristalinas de complexos contendo o ânion hidrocínamato são muito escassos na literatura (NAJJAR; CARDUCCI, 1989; DUBLER *et al.*, 1984). Entretanto, alguns exemplos de cinamatos de lantanídeos são reportados (DEACON *et al.*, 2008; BUKVETSKII; KALINOVSKAYA, 2011) como o complexo $[\text{Eu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_3]_n$ ($\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2^-$ = ânion cinamato) no qual pelo menos um dos ligantes cinamatos atua em um modo de coordenação em ponte entre os sítios metálicos gerando um polímero de coordenação 1D, no qual os íons Eu(III) são nonacoordenados resultando em uma geometria prismática trigonal triencapuzada distorcida. Diferentemente, nos compostos descritos nessa tese, todos os ligantes carboxilatos atuam em um modo de coordenação quelato formando uma unidade discreta $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$. Esses são os primeiros exemplos de estruturas cristalinas envolvendo o ligante hidrocínamato e íons lantanídeos. As unidades $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ são conectadas através de ligações de hidrogênio envolvendo os átomos de oxigênios (O3, O3ⁱ e O3ⁱⁱ) das moléculas de água coordenadas e os átomos de oxigênios (O2, O2ⁱ e O2ⁱⁱ) dos grupos carboxilatos ($d(\text{O3} \cdots \text{O2}^{iv}) = 2.7591(3)$ Å) dando origem a uma cadeia supramolecular unidimensional (1D) que se estende ao longo do eixo cristalográfico *c*, como mostra a Figura 5.14. As moléculas de ácido hidrocínâmico não coordenadas são conectadas através de ligações de hidrogênios não clássicas do tipo (CH \cdots O) entre o átomo de oxigênio (O5) de um grupo carbonila e grupos CH provenientes do anel aromático (Figura 5.14). Os parâmetros geométricos de ligações de hidrogênio são mostrados na Tabela B8 (Anexo B).

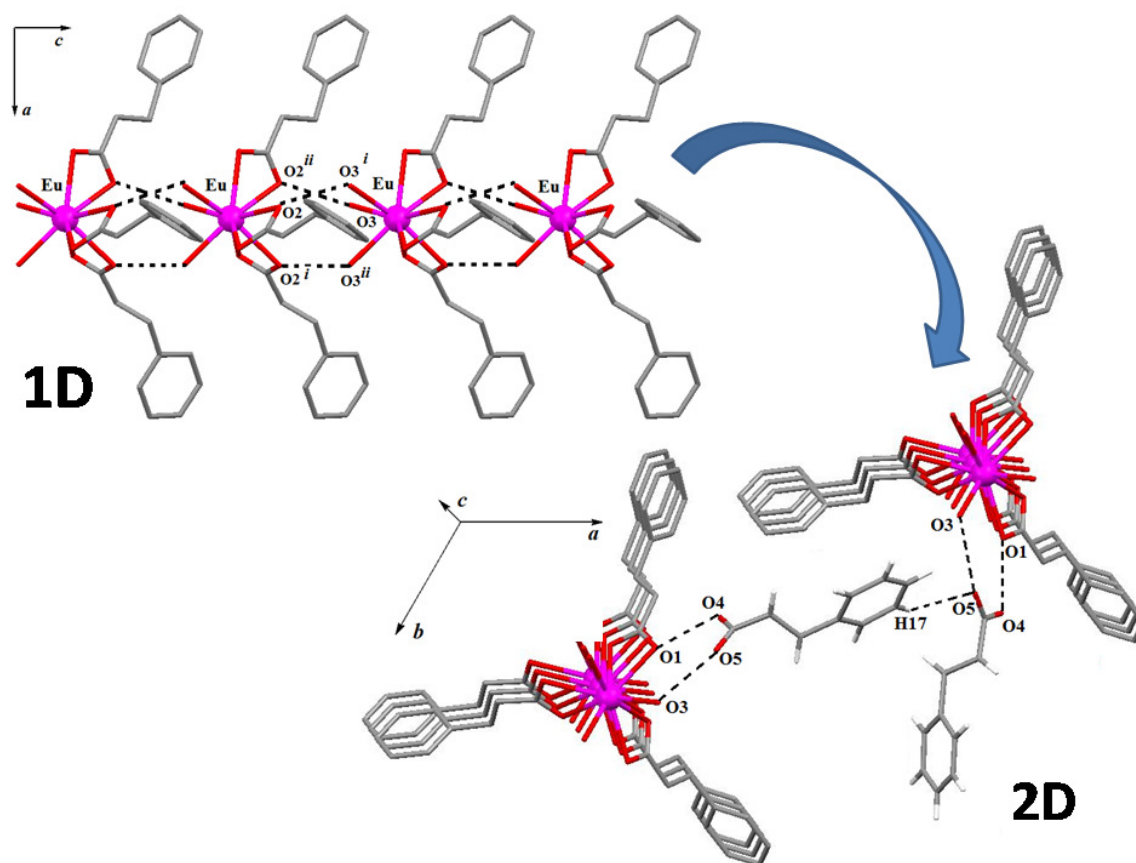


Figura 5.14 Visão ao longo do eixo cristalográfico b da cadeia supramolecular 1D formada através de ligações de hidrogênio entre as unidades $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Moléculas de ácido hidrocinâmico não coordenadas foram omitidas para uma melhor visualização. Visão da rede supramolecular 2D no plano cristalográfico ab . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

Essas moléculas também estão envolvidas em ligações de hidrogênio entre átomos de oxigênios (O4 e O5) de um grupo carboxila com átomos de oxigênio (O1) provenientes dos grupos carboxilatos dos ligantes cin^- e com átomos de oxigênios (O3) de moléculas de água ($d(\text{O4}\cdots\text{O1}^{iii}) = 2.6156(3) \text{ \AA}$ e $d(\text{O3}\cdots\text{O5}^v) = 2.7676(4) \text{ \AA}$), evidenciando a formação de um arranjo supramolecular 2D, como mostrado na Figura 5.14. Essas mesmas ligações de hidrogênio descritas acima são responsáveis pela formação de uma rede supramolecular tridimensional (3D) e apesar dessas ligações serem mais fracas do que as ligações covalentes (de coordenação) elas assumem uma importância essencial na construção de redes supramoleculares multidimensionais no estado sólido, como no presente caso.

5.2 Segunda Série: $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$.

5.2.1 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (% C, H e N).

A Tabela 5.4 apresenta as porcentagens de carbono e hidrogênio e nitrogênio dos complexos sintetizados. Através dos valores encontrados verificamos que todos os compostos apresentaram desvios entre os valores experimentais e os calculados, dentro de uma faixa de erro menor que 5% sugerindo a formação de complexos com a mesma fórmula mínima: $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$, onde Ln = Tb (**24**), Eu (**25**) e Gd (**26**).

Tabela 5.2 Resultados de análise elementar para os complexos (**24**)-(26) e valores calculados para $\text{Ln}_2\text{C}_{74}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_{12}$

| Composto | (24) | | (25) | | (26) | |
|----------|-------|------|-------|------|-------|------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| %C | 58,2 | 58,3 | 58,8 | 58,2 | 58,4 | 58,1 |
| %H | 4,63 | 4,61 | 4,67 | 4,70 | 4,64 | 4,66 |
| %N | 3,67 | 3,70 | 3,71 | 3,70 | 3,68 | 3,65 |

5.2.2 Análise Térmica (TG/DTA).

As curvas de análise térmica (TG/DTA) dos complexos de Tb(III) (**24**), Eu(III) (**25**) e Gd(III) (**26**) foram obtidas no intervalo de aproximadamente 25°C a 800°C em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) e estão representadas pelas Figuras 5.15 a 5.17. Como nos casos anteriores, tais complexos exibem um comportamento térmico muito similar, dando indícios de que esses compostos sejam isoestruturais, como comprovado pela análise por difração de raios X de monocristal para esses complexos. Assim, apenas as curvas TG/DTA do complexo (**25**) serão discutidas em detalhe como exemplo representativo desse grupo. Como pode ser evidenciado pelas curvas TG/DTA os compostos são estáveis a até aproximadamente 160°C indicando assim a ausência de

moléculas de água na estrutura, em plena concordância com os resultados de análise elementar discutidos anteriormente. Pelo menos três eventos bem definidos de perda de massa podem ser notados nas curvas TG/DTA. O primeiro evento endotérmico (centrado em 171°C) concorda com a perda de duas moléculas do ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina (bpy) (Obs. 20,1%; Calc. 20,2%). Seguidamente, duas perdas consecutivas de massa acompanhadas por dois eventos endotérmicos (centrados em 389°C e 438°C) correspondem a aproximadamente seis ligantes hidrocinaamatos (cin⁻) (Obs. 57,2%; Calc. 59,1%). Ao final do experimento, em 800°C a porcentagem residual é consistente com 1 mol de Eu₂O₃ (Obs. 22,7% ; Calc. 23,2%).

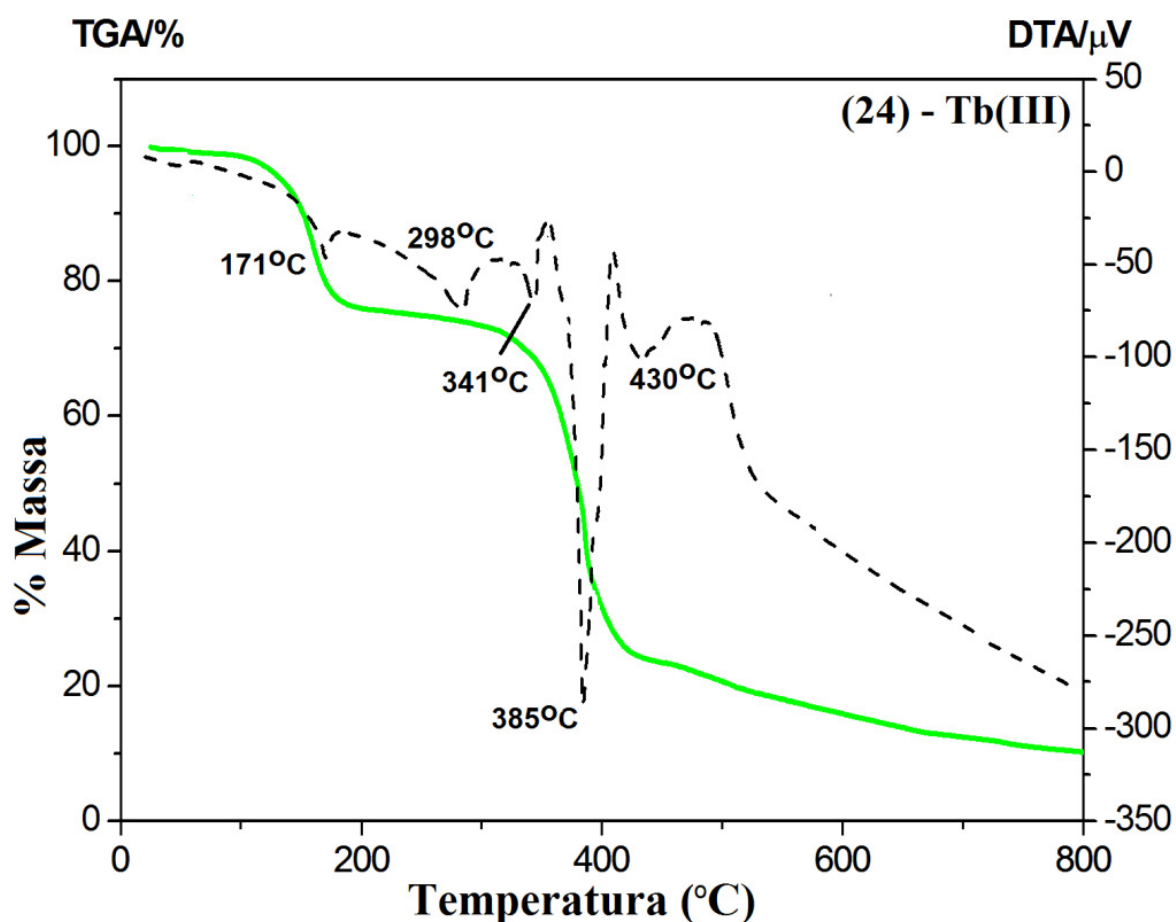


Figura 5.15 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do complexo de Tb(III), (24).

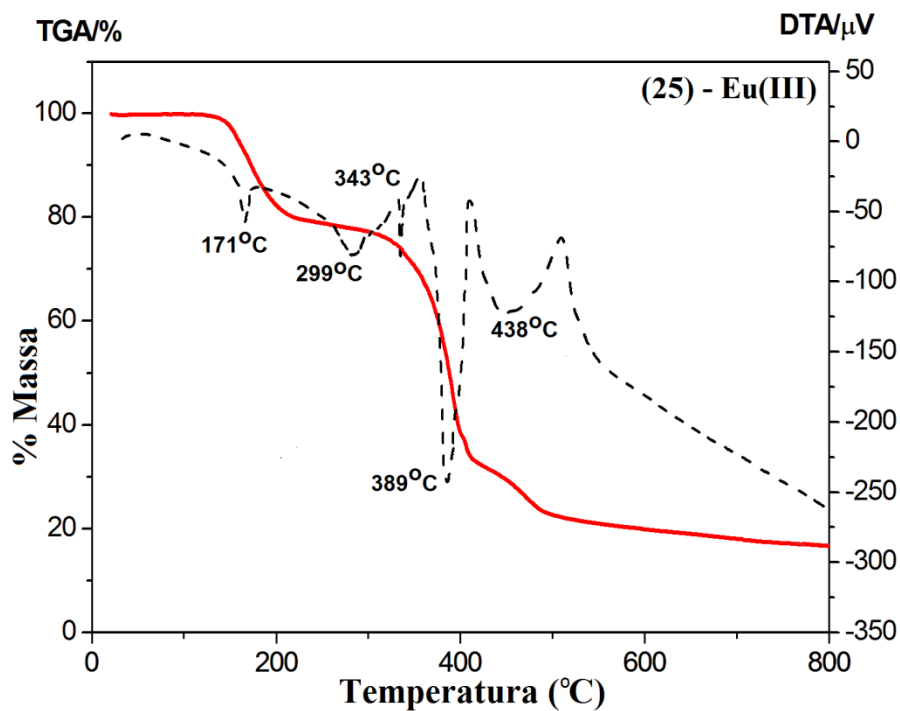


Figura 5.16 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do complexo de Eu(III), (25).

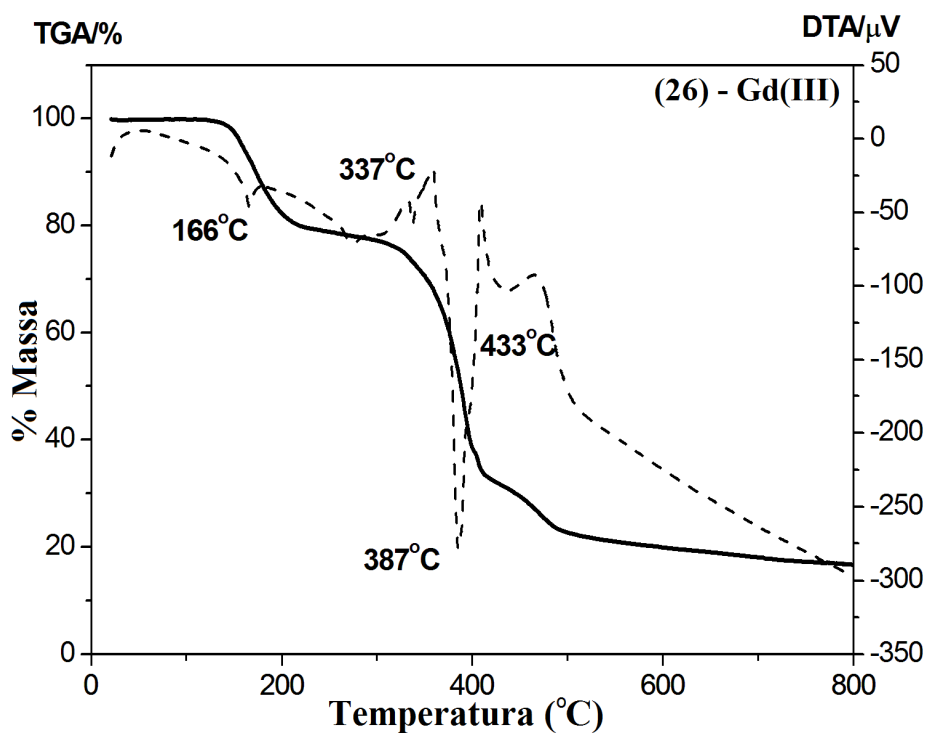


Figura 5.17 Curvas TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do complexo de Gd(III), (26).

5.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).

Como já era de se esperar, os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) para os complexos de Tb(III) (**24**), de Eu(III) (**25**) e de Gd(III) (**26**) são muito similares, fornecendo mais um indício de que os compostos sintetizados sejam isoestruturais. A Figura 5.18 exibe os espectros vibracionais do ácido hidrocinâmico (Hcin), do sal de sódio (Nacin) e do ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina (bpy). Bandas de fraca intensidade centradas em 3074 cm^{-1} e 2916 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento $\nu(\text{C} - \text{H})$ do anel aromático e da cadeia alifática do ligante hidrocinamato, respectivamente. A ausência da banda referente ao modo vibracional $\nu(\text{C} - \text{OH})$ do Hcin na região de $1274 - 1298\text{ cm}^{-1}$ no espectro dos complexos (Figura 5.19), indica a completa desprotonação desse ligante após a coordenação aos centros de lantanídeos.

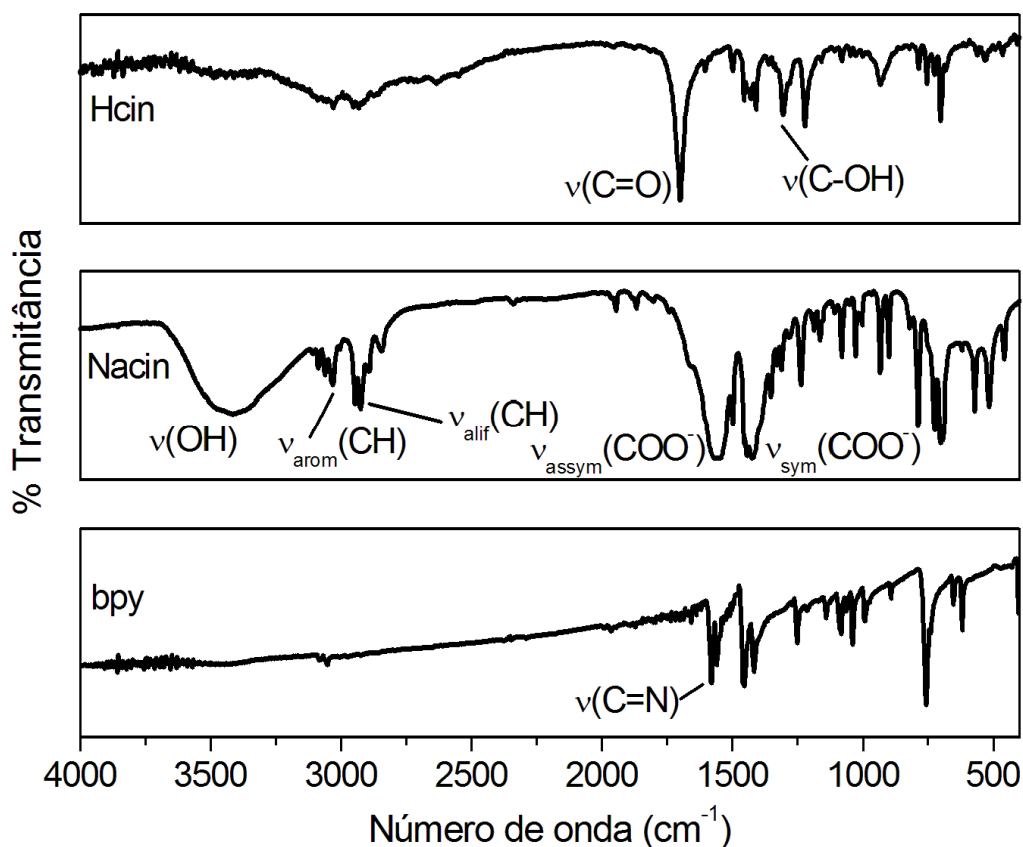


Figura 5.18 Espectros vibracionais na região do infravermelho para o ácido Hcin, o sal de sódio Nacin e do ligante nitrogenado bpy.

O modo de coordenação do grupo carboxilato pode ser inferido analisando-se algumas frequências vibracionais deste ânion nos espectros dos complexos e da

respectiva espécie iônica (DEACON; PHILLIPS, 1980). O espectro vibracional do ligante cin^- em sua forma iônica (Nacin) apresenta bandas intensas em 1553 e 1418 cm^{-1} atribuídos aos modos de estiramento simétrico ($\nu_{\text{assym}}(\text{COO}^-)$) e simétrico ($\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$) do grupo carboxilato, respectivamente, resultando em um $\Delta\nu = 135\text{ cm}^{-1}$. Os espectros dos complexos mostram um desdobramento da banda atribuída ao modo vibracional $\nu_{\text{assym}}(\text{COO}^-)$ em 1571 e 1530 cm^{-1} , enquanto que o $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ apresenta-se deslocado para maiores números de onda, em 1436 cm^{-1} , como pode ser visto por uma porção ampliada no espectro do complexo de Tb(III) (Figura 5.19b).

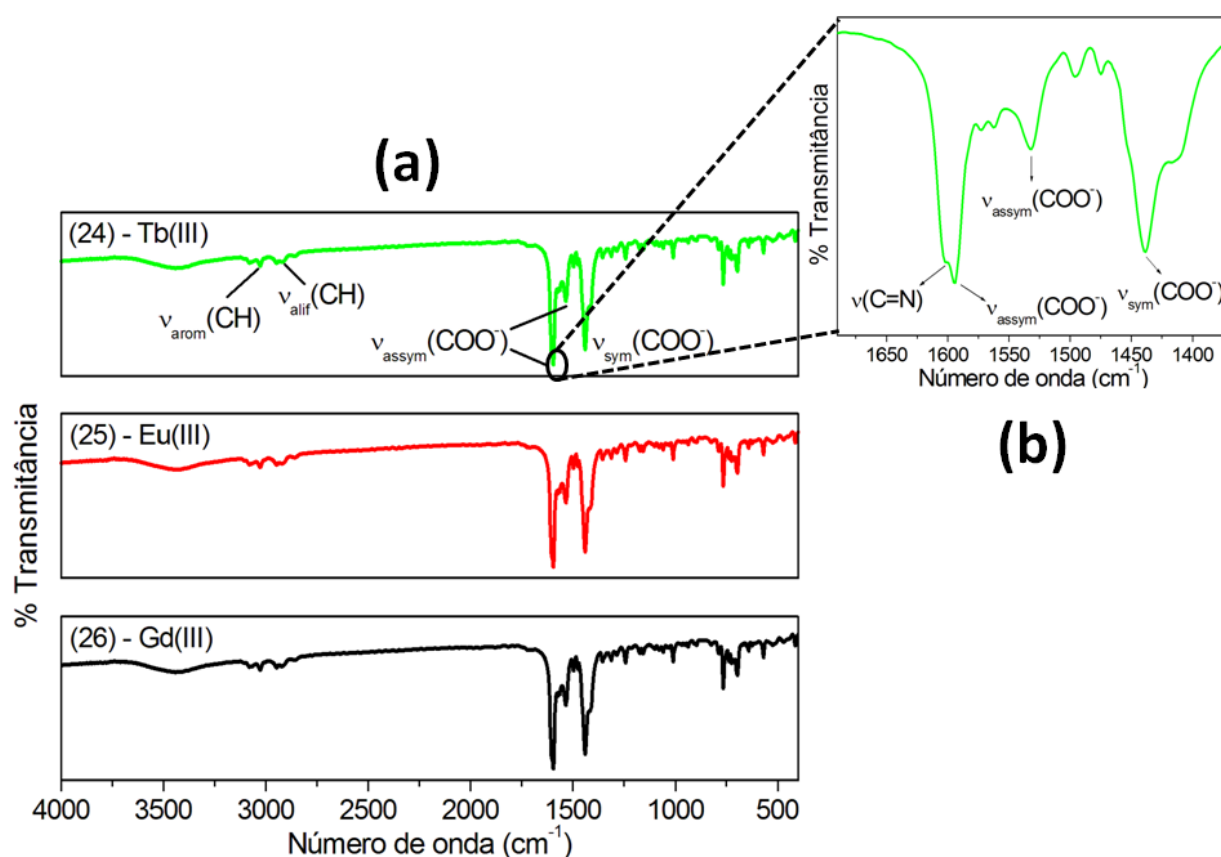


Figura 5.19 (a) Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos (24), (25) e (26). (b) Porção ampliada ($1450 - 1750\text{ cm}^{-1}$) do espectro do complexo de Tb(III).

Esses dados resultam em dois valores para $\Delta\nu$ de 135 e 94 cm^{-1} , sugerindo dois diferentes modos de coordenação do grupo carboxilato: em ponte e bidentado quelato, respectivamente. Adicionalmente, a banda relativa ao modo de estiramento $\nu(\text{CC/CN})$, originalmente em 1592 cm^{-1} no espectro da bpy livre encontra-se deslocada para

maiores números de onda (1615 cm^{-1}) nos espectros de todos os complexos. Isso é um indicativo da coordenação do ligante nitrogenado aos centros de lantanídeos através dos átomos de nitrogênios piridínicos, como observado para compostos previamente caracterizados contendo anéis piridínicos (MARQUES *et al.*, 2011). A ausência da larga banda de absorção na faixa de $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$ sugere fortemente que todos os complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ não se apresentam hidratados ou que não há ligantes *aqua* nas estruturas, como previamente discutido nos resultados de análise térmica.

5.2.4 Determinação estrutural por difração de raios X por monocristal.

O estudo por difração de raios X por monocristal revela que os compostos de Tb(III) (**24**), de Eu(III) (**25**) e de Gd(III) (**26**) são isoestruturais, se cristalizando no sistema triclinico e grupo espacial *P-1*. Assim, somente a estrutura cristalina do complexo de Eu(III) será descrita como um exemplo representativo desses complexos. Como pode ser visto pela Figura 5.20a, a estrutura cristalina do complexo consiste de uma molécula homobimetálica neutra discreta, $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$. É interessante observar que o dímero de Eu(III) possui um centro de inversão (*i*), indicando que ambos os íon Eu(III) estão em ambientes de coordenação equivalentes. Cada centro de Eu(III) é nonacoordenado por sete átomos de oxigênios provenientes dos ligantes cin^- e dois átomos de nitrogênios (N1 e N2) dos ligantes bpy. A geometria de coordenação pode ser descrita como um prisma trigonal triencapuzado distorcido (Figura 5.20b), em que os átomos O4, O5 e N1 atuam como átomos formadores dos capuzes. As distâncias Eu – O variam de $2.3769(18)$ a $2.5424(17)\text{ \AA}$ enquanto das distâncias Eu – N são mais longas ($d(\text{Eu} - \text{N1}) = 2.6410(2)\text{ \AA}$ e $d(\text{Eu} - \text{N2}) = 2.5980(2)\text{ \AA}$) sendo todos esses resultados comparáveis a valores encontrados em outros complexos de lantanídeos com modo de coordenações similares (LIANG *et al.*, 2002; OUCHI; SUZUKI; KOIZUMI, 1988).

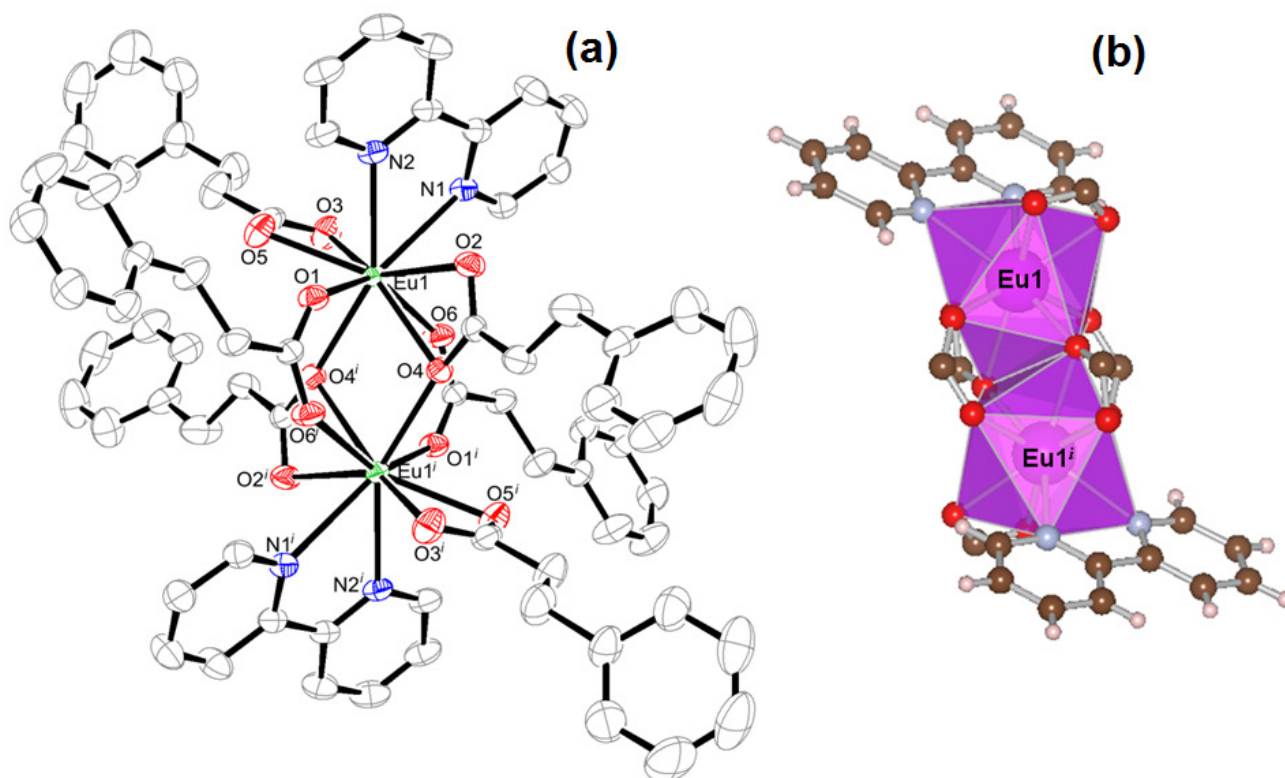


Figura 5.20 (a) Diagrama ORTEP para $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$. Códigos de simetria: $i = 1-x, -y, -z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização. (b) Geometria de coordenação dos íons $\text{Eu}(\text{III})$. Os poliedros são formados por unidades $[\text{EuO}_7\text{N}_2]$, sendo conectados por ânions cin^- .

A Tabela B9 (Anexo B) mostra os principais parâmetros cristalográficos e informações relativas à coleta de dados e refinamento das três estruturas, já a Tabela B10 (Anexo B) mostra alguns valores selecionados de ângulos e comprimentos de ligação para os complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$.

Os grupos carboxilatos provenientes de seis ligantes cin^- cristalograficamente independentes apresentam três diferentes modos de coordenação, como mostrado na Figura 5.21.

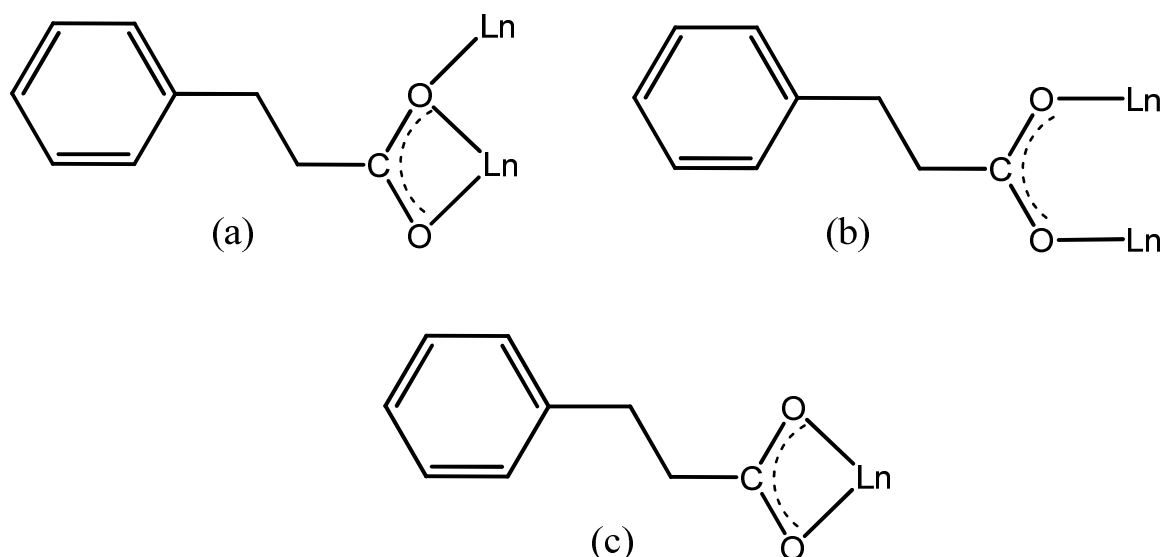


Figura 5.21 Modos de coordenação do ligante cin^- nos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$, onde $\text{Ln} = \text{Tb}$ (**24**), Eu (**25**) e Gd (**26**).

No modo de coordenação (a) os átomos de oxigênios do carboxilato atuam como bidentado quelato, entretanto, um dos átomos de oxigênio O5 (ou O5^i) se encontra coordenado a outro íon Eu(III) formando uma ponte monoatômica ou uma ponte μ -oxo. Em (b) o grupo carboxilato forma uma ponte entre um par de íons Eu(III) em um modo de ponte bidentado $\text{syn, syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$, com duas distâncias C – O praticamente equivalentes ($d(\text{C11} - \text{O1}) = 1.256 \text{ \AA}$ e $d(\text{C11} - \text{O2}) = 1.258 \text{ \AA}$). A distância $\text{Eu(1)} \cdots \text{Eu(1)}$ de $3.951(1) \text{ \AA}$ é ligeiramente maior do que a distâncias $\text{Gd(1)} \cdots \text{Gd(1)}$ de $3.946(2)$ e $\text{Tb(1)} \cdots \text{Tb(1)}$ de $3.924(4)$, como um resultado de suas posições na série dos lantanídeos (raio iônico de $0,95 \text{ \AA}$ para o íon Eu(III) contra raios iônicos de $0,94 \text{ \AA}$ para o íon Gd(III) e $0,92 \text{ \AA}$ para o íon Tb(III)). No modo de coordenação (c), o ânion hidrocinaurato atua como um ligante quelato bidentado a um centro de Eu(III) através de dois átomos de oxigênios (O3 e O4) ou (O3^i e O4^{ii}). Esses dados cristalinos corroboram com os dados obtidos pela espectroscopia no infravermelho, indicando três diferentes modos de coordenação para o ligante cin^- ao íon Eu(III) . Geralmente, os complexos de lantanídeos derivados de monoácidos formam polímeros de coordenação com grupos com os grupos carboxilatos em ponte. Exemplos incluindo os ânions cinamato (LAW *et al.*, 2010), nitrobenzoato [(de BITTENCOURT-DIAS; VISWANATHAN, 2006), 2,3-dimetoxibenzoatos (LI *et al.*, 2004)] e 2-tiofenoacetato

(CAI *et al.*, 2004) são reportados na literatura. Por outro lado, os complexos de lantanídeos envolvendo monocarboxilatos e ligantes nitrogenados como a 2,2'-bipiridina (bpy) e 1,10-fenantrolina (phen) são tipicamente diméricos com os grupos carboxilatos atuando em ponte, como exemplificado pelos complexos $\{[\text{Eu}_2(2\text{-BrBA})_6(\text{bpy})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\}$ (2-BrBA = 2-bromobenzoato) (XIAO; YANBIN; XIA, 2009) e $[\text{Eu}_2(3,4\text{-DMBA})(\text{phen})_2]$ (3,4-DMBA = 3,4 – dimetilbenzoato) (WANG *et al.*, 1999). Como comentando anteriormente, dados em síntese e estruturas cristalinas de complexos com o ânion hidrocinaurato são muito escassos na literatura, entretanto, mais uma vez, além dos complexos **(19)-(23)** do tipo $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{Hcin})_3$ (MARQUES *et al.*, 2013) discutidos na seção anterior, os adutos nitrogenados contendo o ânion hidrocinaurato e íons lantanídeos aqui apresentados são os primeiros a terem suas estruturas cristalinas determinadas. As unidades $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ são conectadas por fracas ligações de hidrogênio não clássicas do tipo (C – H...O) entre o átomo de oxigênio (O3) do grupo carboxilato e o grupo CH provenientes do ligante bpy ($d(\text{C}2 \cdots \text{O}3) = 3.426(4) \text{ \AA}$, gerando uma cadeia supramolecular 1D, que se estende ao longo do eixo cristalográfico *a*, como mostra a Figura 5.22. Essas mesmas ligações de hidrogênio descritas acima são responsáveis pela formação de uma rede supramolecular 3D. A Tabela B11 (Anexo B), mostra alguns parâmetros selecionados para essas ligações de hidrogênio.

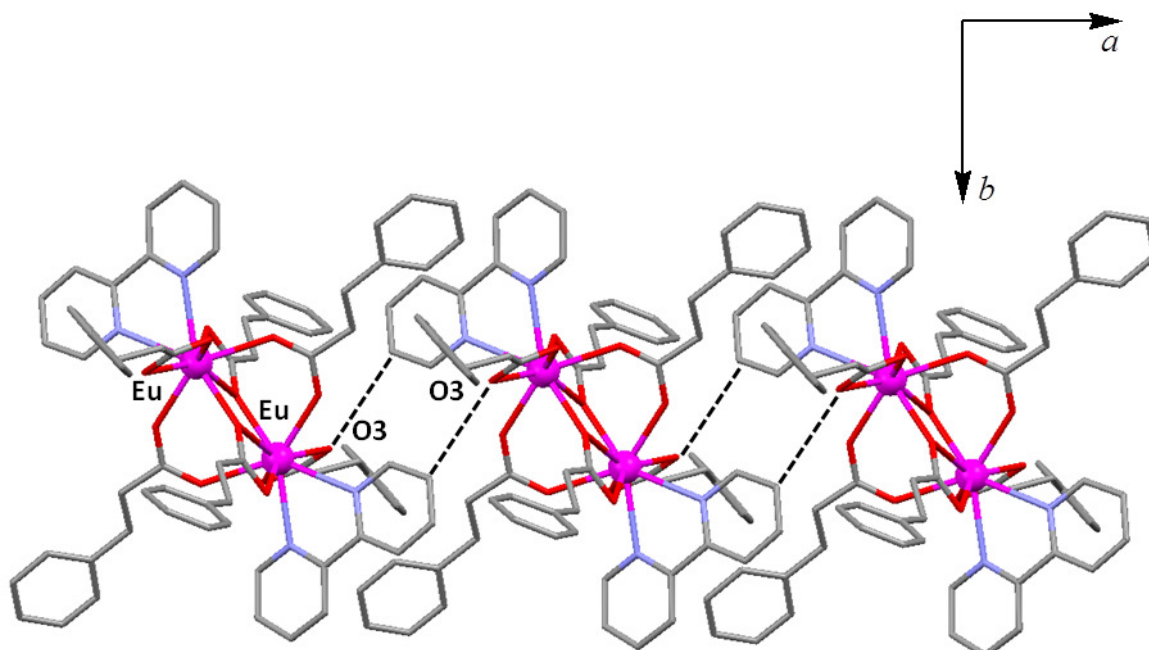
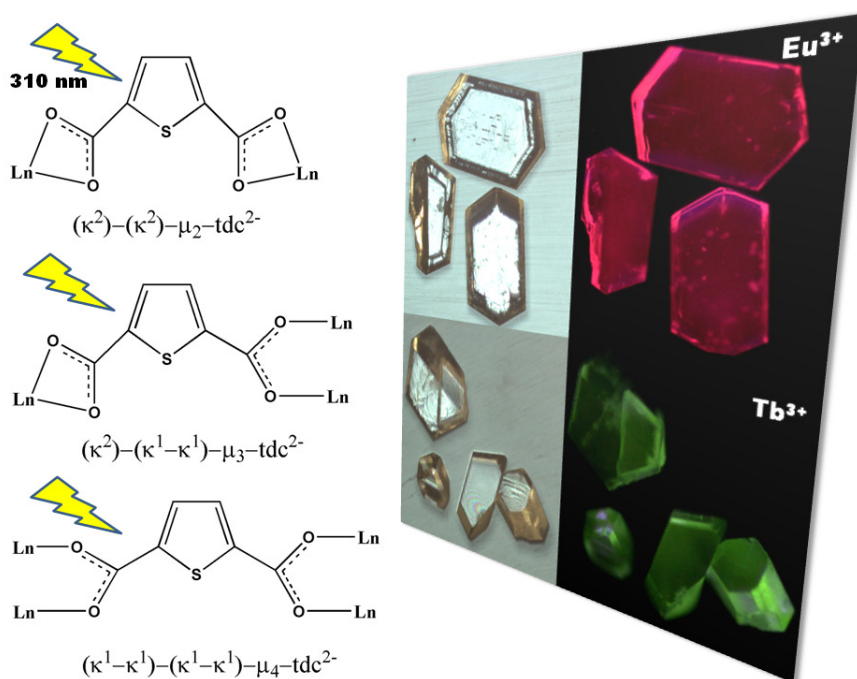


Figura 5.22 Extensão da cadeia supramolecular 1D através de ligações de hidrogênio, vista ao longo do eixo cristalográfico *c*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

5.3 Resultados obtidos.

Foram sintetizados e caracterizados cinco novos compostos contendo o ânion hidrocínato, de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ ($\text{Ln} = \text{Dy(III)}$ (**19**), Tb(III) (**20**), Eu(III) (**21**), Er(III) (**22**) e Gd(III) (**23**)) e três novos compostos contendo o ânion hidrocínato juntamente com o ligante 2,2'-bipiridina de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb(III)}$ (**24**), Eu(III) (**25**) e Gd(III) (**26**), totalizando 8 novos compostos. Os métodos de caracterização empregados, como análise elementar (%C, H e N), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia por reflectância difusa (RD) estão em pleno acordo com as formulações propostas. Todos os oito complexos tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X por monocristal. A síntese dos complexos (**19**)-(**23**) foi efetuada sob condições hidrotérmicas. Esses complexos são formados por unidades discretas do tipo $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ que se interagem através de ligações de hidrogênio formando um sistema supramolecular. Já os complexos (**24**)-(**26**) foram obtidos sob condições solvotérmicas, apresentando-se como compostos homobimetálicos, com uma molécula do ligante 2,2'-bipiridina se ligando de forma bidentada quelato a cada um dos centros metálicos, caracterizando um aduto nitrogenado. Vale ressaltar que, os compostos (**19**) a (**23**) caracterizam os primeiros exemplos de hidrocínatos de lantanídeos, enquanto os complexos (**24**) a (**26**) são os primeiros exemplos de adutos nitrogenados envolvendo o ânion hidrocínato e o ligante 2,2'-bipiridina.

6 FOTOLUMINESCÊNCIA DOS COMPLEXOS CONTENDO O ÂNION 2,5-TIOFENODICARBOXILATO



6 Espectroscopia de Fotoluminescência – Considerações Gerais.

6.1 Estudo fotoluminescente na região do visível dos complexos contendo o ânion 2,5-tiofenodicarboxilato (2,5-tdc²⁻).

6.1.1 Fotoluminescência dos complexos $[Ln_2(2,5-tdc)_3(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 2dmf \cdot H_2O$, (Ln = Dy(III), Tb(III) e Eu(III)).

6.1.2 Parâmetros de intensidade experimentais para o íon Eu(III) no composto (3).

6.1.3 Tempos de vida de emissão dos complexos $[Tb_2(2,5-tdc)_3(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 2dmf \cdot H_2O$ (2) e $[Eu_2(2,5-tdc)_3(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 2dmf \cdot H_2O$ (3)

6.1.4 Fotoluminescência dos complexos $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$,
(Ln = Dy(III), Tb(III), Eu(III) e Sm(III)).

6.1.5 Tempo de vida das emissões dos complexos $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(9)**
 $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(10)**.

6.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência do complexo
 $\{[\text{Gd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(11)**.

6.1.7 Parâmetros de intensidade experimentais para o íon Eu(III) no composto **(10)**.

6.1.8 Diagramas de Cromaticidade (CIE).

6.2 Estudo fotoluminescente de emissão no infravermelho próximo (NIR).

6.3 Conclusões.

6 Espectroscopia de Fotoluminescência – Considerações Gerais.

As informações sobre as estruturas eletrônicas dos átomos e das moléculas, interações intermoleculares e até mesmo propriedades nucleares podem ser obtidas através do emprego da espectroscopia usada como ferramenta química e abrange desde as espectroscopias de absorção e emissão, consideradas as mais simples até fenômenos mais complexos, como por exemplo, a espectroscopia obtida pelo efeito SERS (SANTOS et al., 2006). As medidas de fotoluminescência são imprescindíveis no estudo fotofísico dos complexos contendo íons Ln(III). Tais medidas se baseiam na análise da luz que é emitida pelo material analisado (complexo), quando este é submetido a uma excitação. Esta absorção, proveniente de uma radiação que opera de modo contínuo (lâmpada de Xe – 450 W), faz com que os elétrons da amostra, absorvendo energia, sejam levados a um nível de energia mais elevado. Os elétrons excitados tendem a voltar ao estado de menor energia (estado fundamental) e de acordo com o esquema cinético proposto por Birks (KARPLUS; PORTER, 1970; BIRKS, 1970) uma vez que uma molécula passe para um estado eletrônico excitado, existem diversos mecanismos de desativação, até que a mesma retorne ao estado eletrônico de menor energia, emitindo luz (processo radiativo) ou calor (processo não radiativo). O espectrofluorímetro é o instrumento que permite o registro dos sinais de intensidade de emissão em cada comprimento de onda, e a isto se dá o nome de espectro de emissão. Para se obter o espectro de emissão, costuma-se escolher como comprimento de onda para excitação, aquele coincidente com o máximo comprimento de onda de absorção (relacionado à banda de absorção do ligante orgânico). A energia da radiação emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. A quantidade de luz emitida depende da contribuição relativa ao processo radiativo. Existem dois tipos de processos radiativos de emissão: a fluorescência e a fosforescência. Denomina-se fluorescência ao processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins e de fosforescência o que envolve estados de multiplicidades de spins diferentes. Assim, este capítulo consiste no estudo das propriedades fotoluminescentes dos compostos contendo o ânion 2,5-tiofenodicarboxilato ($2,5\text{-tdc}^{2-}$) até aqui caracterizados. Este estudo será dividido basicamente em duas seções: A seção 6.1 trará o estudo da emissão no visível dos

complexos de Eu(III), Tb(III), Dy(III) contendo o ligante 2,5-tiofenodicarboxilato (2,5-tdc²⁻), bem como os compostos contendo o íon Gd(III). Nesse contexto, também serão obtidos alguns dos mais importantes parâmetros de luminescência (parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2 e Ω_4), eficiência quântica de emissão (η), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não – radiativo (A_{nrad})), dos respectivos complexos de Eu(III), obtidos a partir dos espectros de emissão desses compostos, bem como os valores dos tempos de vida de decaimento dos estados emissores (τ). Finalizando o capítulo, na seção 6.2, serão mostradas algumas propriedades fotoluminescentes dos complexos com esse mesmo ligante (Nd(III), Er(III), Yb(III) e Pr(III)) que exibem emissão na região do infravermelho próximo (NIR). Tais abordagens permitem uma relação estrutura – luminescência buscando compostos que atuem de forma mais eficiente como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).

6.1 Estudo fotoluminescente na região do visível dos complexos contendo o ânion 2,5-tiofenodicarboxilato (2,5-tdc²⁻).

6.1.1 Fotoluminescência dos complexos $[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Ln = Dy(III) (1), Tb(III) (2) e Eu(III) (3)).

Devido às excelentes propriedades fotoluminescentes dos íons Tb(III), Eu(III) e Dy(III), a fotoluminescência dos compostos (1), (2) e (3) foram investigadas. Os complexos contendo os íons Eu(III) e Tb(III) apresentaram elevada emissão nas cores vermelho e verde, respectivamente, quando expostos a radiação ultravioleta, como pode ser visto pela Figura 6.1.

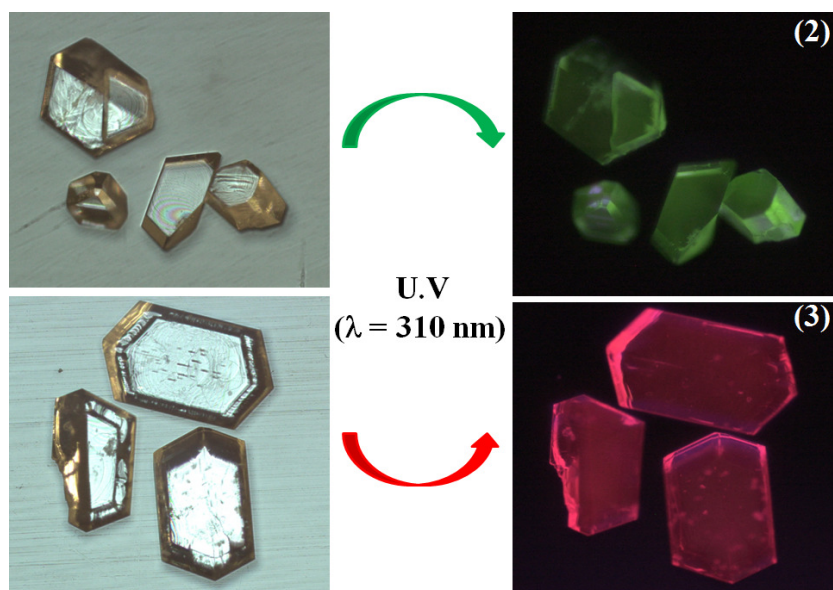


Figura 6.1 Fotoluminescência dos monocristais dos complexos (2) e (3) quando expostos à radiação ultravioleta.

O espectro de excitação do complexo $[\text{Dy}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) foi registrado no intervalo de 250 – 450 nm, a 298K (Figura 6.2a) com emissão monitorada na transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (573 nm). Este espectro apresenta uma banda larga de alta intensidade oriunda do ligante, com máximo em torno de 310 nm e

também os picos correspondentes às seguintes transições intraconfiguracionais: ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$ (323 nm); ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^4\text{D}_{5/2}$ (336 nm); ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$ (349 nm); ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (363 nm); ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2}$ (377 nm); ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2} + {}^4\text{M}_{21/2}$ (386 nm) e ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ (449 nm) que estão em plena concordância com o espectro de reflectância difusa discutido anteriormente para tal complexo. O espectro de emissão (Figura 6.2b) do complexo foi registrado no intervalo de 400 – 750 nm, a 298K, com excitação na banda do ligante (310 nm), no qual podemos notar as linhas de emissão características do íon Dy(III), que consiste da transição de dipolo magnético, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (480 nm), a transição hipersensível, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (573 nm) e uma transição de baixa intensidade ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ (663 nm).

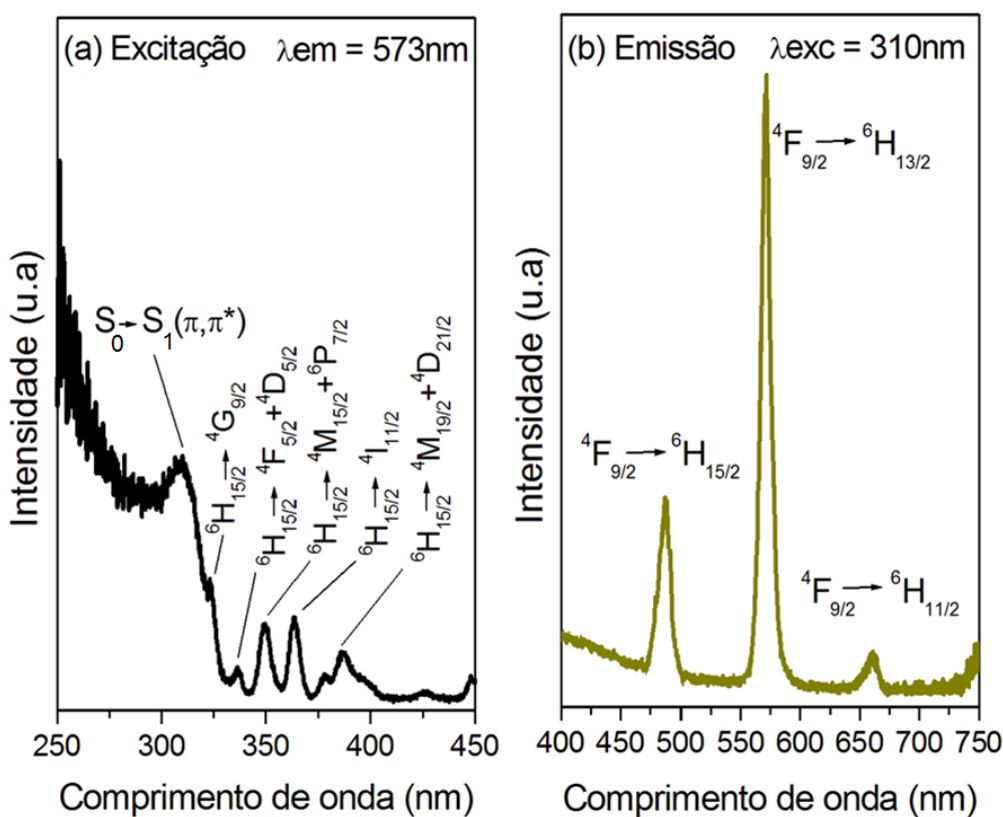


Figura 6.2 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Dy(III), a 298K.

A Figura 6.3a mostra o espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), registrado na temperatura de 298K, na faixa espectral de 250 – 500 nm com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ em 545 nm. Como apresentado para o complexo de Dy(III), o espectro de excitação do complexo de Tb(III) apresenta uma banda larga com máximo de intensidade em 310 nm atribuída a

transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante 2,5-tdc²⁻. Adicionalmente, também são observadas bandas finas provenientes das transições 4f – 4f do nível fundamental 7F_6 aos estados excitados 5L_6 (339 nm), 5L_9 (351 nm), $^5L_{10}$ (368 nm), 5G_6 (376 nm) e 5D_4 (484 nm). O espectro de emissão (Figura 6.3b) foi registrado no intervalo de 400 a 750 nm, à 298K, com excitação na banda do ligante (310 nm). Neste espectro são observadas as características linhas de emissão do íon Tb(III) em 490 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 582, 587 e 590 nm referentes à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, 619 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_2$) e 697 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_1$). O composto também foi excitado em 350 nm, correspondente a transição ($^7F_6 \rightarrow ^5L_9$), mas não houve mudança no perfil do espectro de emissão.

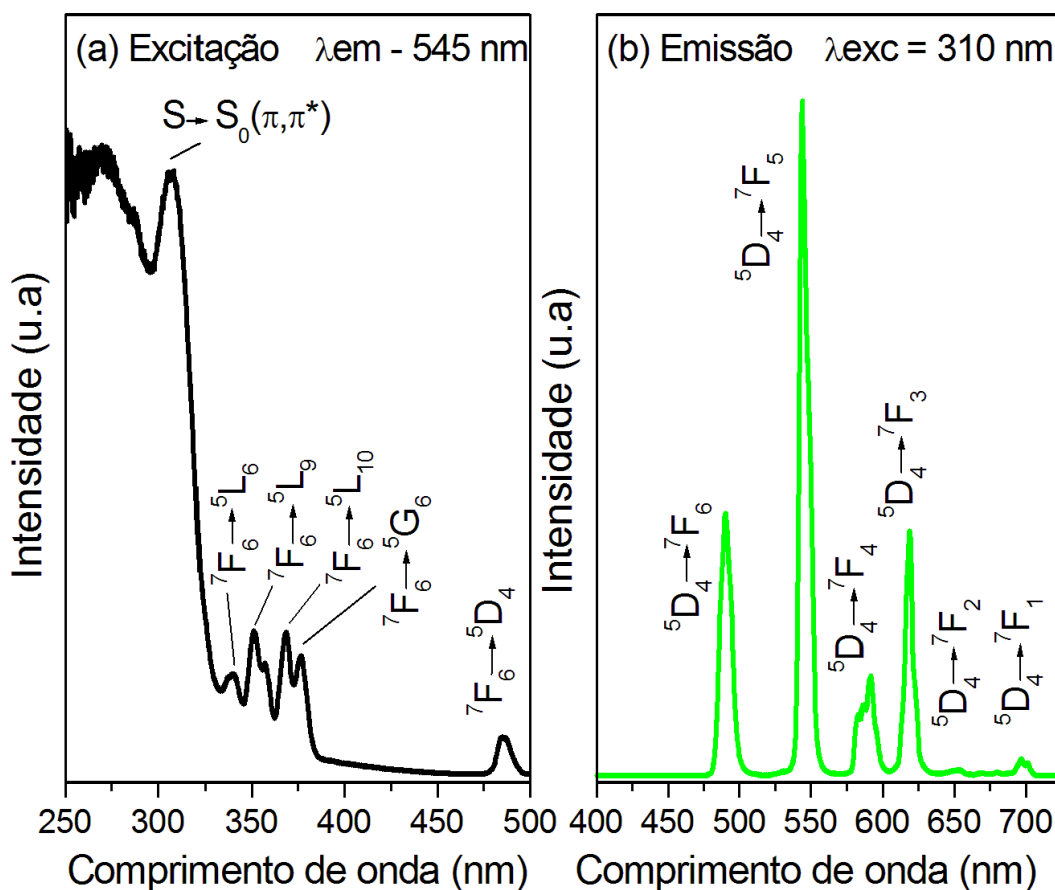


Figura 6.3 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Tb(III), a 298K.

O espectro de excitação do complexo $[Eu_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), obtido à 298K, na faixa espectral de 250 a 550 nm com emissão monitorada em torno da intensa transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (613 nm) pode ser visualizado na Figura 6.4a. Além da larga banda (centrada em 310 nm) atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante 2,5-tdc²⁻ podemos observar uma série de finas bandas decorrentes das transições intraconfiguracionais 4f – 4f, que são:

${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$ (361 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$ (375 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ (380 nm), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$ (384 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (415 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (534 nm) do íon Eu(III).

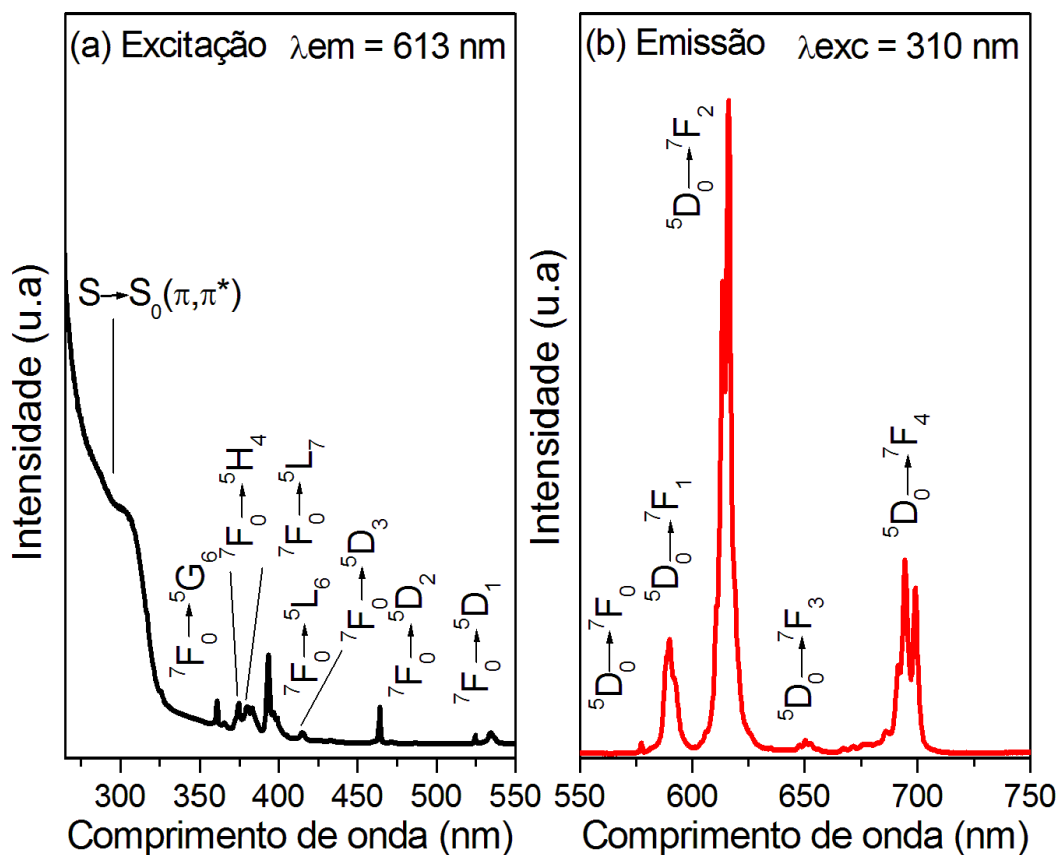


Figura 6.4 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Eu(III), a 298K.

Nos complexos **(1)** a **(3)** as transições $4f - 4f$ (ver espectros de excitação) são menos intensas do que a transição atribuída ao ligante, o que prova que sensibilização da luminescência é mais eficiente do que a direta excitação nos níveis de absorção dos respectivos íons lantanídeos. Vale ressaltar que os picos de excitação do íon Tb(III) são mais largos que os picos de excitação do íon Eu(III) porque tanto o nível fundamental 7F_6 do íon Tb(III) (que pode desdobrar-se em até 13 subníveis $M_J = 2 \times 6 + 1 = 13$), quanto o nível excitado 5D_4 ($M_J = 2 \times 4 + 1 = 9$) são degenerados. O complexo $[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(3)** exibe diversas bandas de emissão características ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0 - 4$), após excitação na banda de absorção do ligante em 310 nm (Figura 6.4b). O íon Eu(III) possui particularidades que o tornam especialmente útil como sonda espectroscópica. O principal nível emissor 5D_0 é não degenerado, o que torna possível o estudo da simetria ao redor do íon em função dos desdobramentos dos níveis 7F_J em subníveis ${}^7F_{J(M_J)}$. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (580 nm) consiste de apenas um pico, dando

uma forte indicação de que todos os íons Eu(III) ocupam sítios de mesma simetria e portanto todos os íons Eu(III) sofrem a mesma força do campo cristalino. Para confirmar esses resultados, um espectro de emissão a baixa temperatura (77K) foi feito e nenhum desdobramento dessa banda foi observado, como mostrado na Figura 6.5. Podemos notar que uma elevação na temperatura revela uma diminuição da resolução dos picos de emissão, como observado quando os espectros de emissão a 298K e 77K do complexo $[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) são comparados. Isso é devido ao aumento das contribuições vibracionais, que às vezes provocam ligeiras modificações nas energias dos níveis emissores e fundamentais. A banda ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ possui uma largura a meia altura de aproximadamente 22 cm^{-1} sugerindo novamente a presença de um único ambiente químico em torno dos íons Eu(III) (CARLOS *et al.*, 2009). A relação entre as intensidades da transição permitida por dipolo elétrico (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) e da transição permitida por dipolo magnético (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), dão indícios sobre o ambiente de simetria ao qual o íon Eu(III) está inserido. Desta forma, essa razão $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ está em torno de 5,4, sugerindo que o íon Eu(III) se encontra em um ambiente não – centrossimétrico.

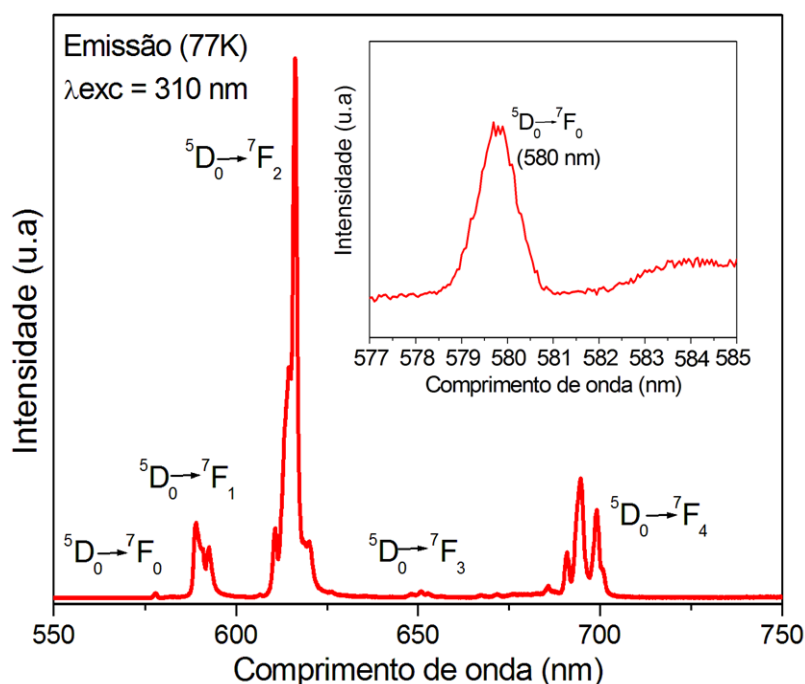


Figura 6.5 Espectro obtido em nitrogênio líquido (77K) do complexo de Eu(III). Inserido na figura encontra-se uma porção ampliada em torno da região da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Adicionalmente, a presença da intensa transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ pode ser atribuída à rigidez do sistema, sugerindo a formação de uma rede metalo – orgânica (LnMOF). As propriedades fotofísicas dos estados doadores do ligante 2,5-tdc²⁻ nos complexos de Dy(III) (**1**), Tb(III) (**2**) e Eu(III) (**3**), podem ser investigadas com base no espectro de fosforescência do complexo de Gd(III) (**4**), que são frequentemente utilizados para se obter tais informações, visto que é praticamente impossível haver transferência de energia ligante – metal nesses sistemas, pois o nível emissor de mais baixa energia no íon Gd(III) ($^6P_{7/2}$), apresenta energia em torno de 32.000 cm⁻¹, que está localizado em energia mais elevada que o primeiro estado excitado tripleto (T₁) da maioria dos ligantes orgânicos. A Figura 6.6a mostra o espectro de excitação do complexo [Gd₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂]·2dmf·H₂O (**4**), na região espectral de 250 – 400 nm, a 77K. Uma banda com máximo em 310 nm pode ser atribuída a transição S₀→S₁ (π,π*) proveniente do ligante 2,5-tdc²⁻. O espectro de emissão desse complexo (Figura 6.6b) obtido sob excitação em 310 nm, na região de 400 – 700 nm exibe uma intensa banda com máximo em torno de 525 nm, atribuída a fosforescência (T₁→S₀) do ligante 2,5-tdc²⁻. Dessa forma, com base no espectro de fosforescência do complexo de Gd(III), o nível de energia tripleto (T₁) do ligante 2,5-tdc²⁻ correspondente à transição 0 – 0 fônons aparece em torno de 22.123 cm⁻¹ (452) nm (Figura 6.6b). O nível tripleto do ligante possui uma maior energia do que os respectivos estados emissores 5D_0 do íon Eu(III), 5D_4 do íon Tb(III) e $^4F_{9/2}$ do íon Dy(III), indicando que o ligante atua como uma antena para a fotossensibilização dos íons Ln(III), absorvendo energia UV e transferindo – a em um processo não - radiativo através do estado T₁ aos estados excitados desses íons lantanídeos (FAUSTINO *et al.*, 2013).

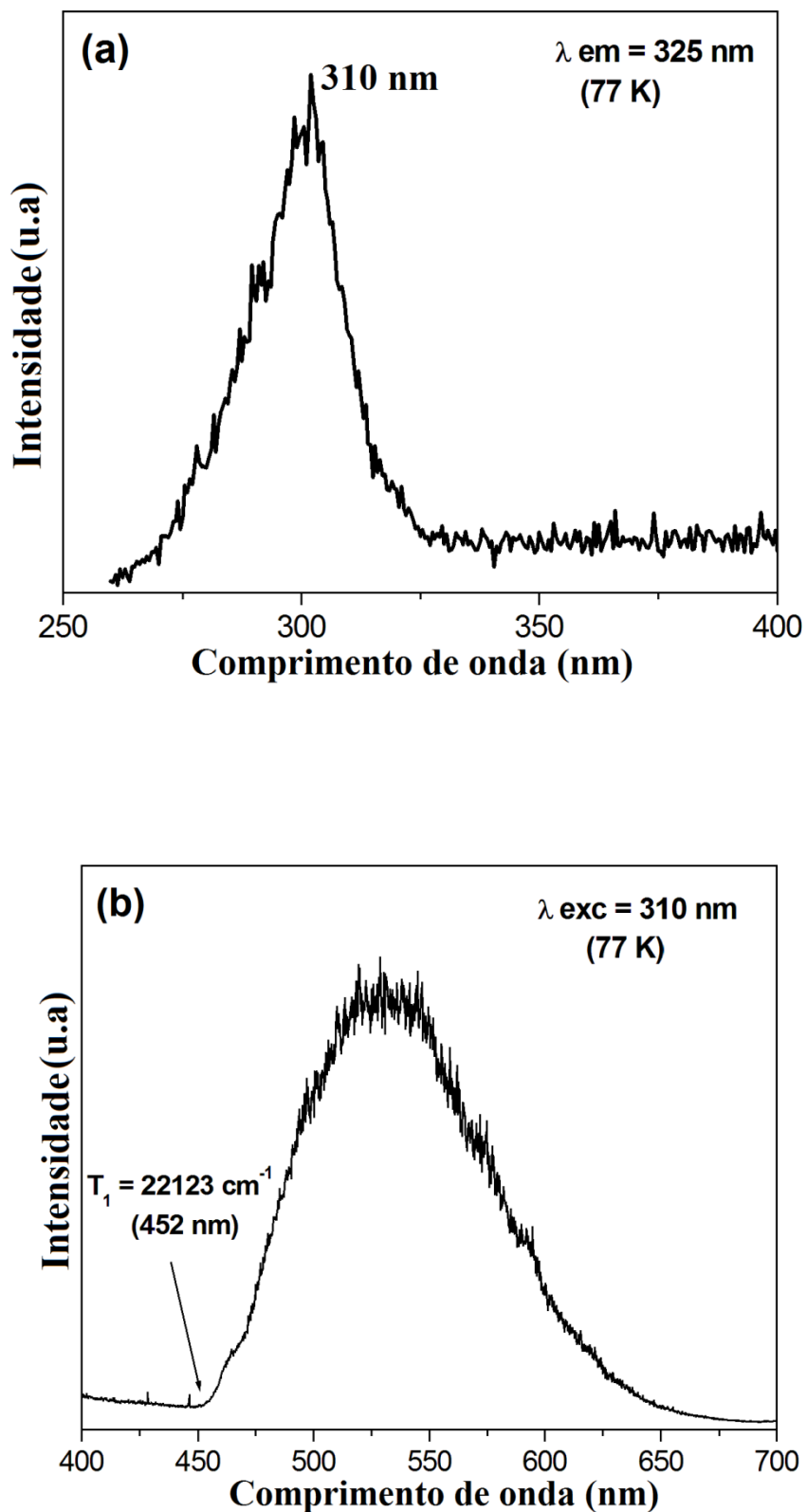


Figura 6.6 (a) Espectros de emissão do complexo de Gd(III) no estado sólido, a 77K. (a) Espectro de excitação fixando-se a emissão na transição $T_1 \rightarrow S_0$ do ligante 2,5-tdc²⁻, em 525 nm; (b) Espectro de emissão monitorando-se a transição $S_0 \rightarrow S_1$, a 310 nm.

Um diagrama esquemático de níveis de energia baseado na discussão anterior é apresentado na Figura 6.7. Tal diagrama mostra o principal mecanismo de transferência de energia intramolecular entre o ligante 2,5-tdc²⁻ e os íons Eu(III), Tb(III) e Dy(III).

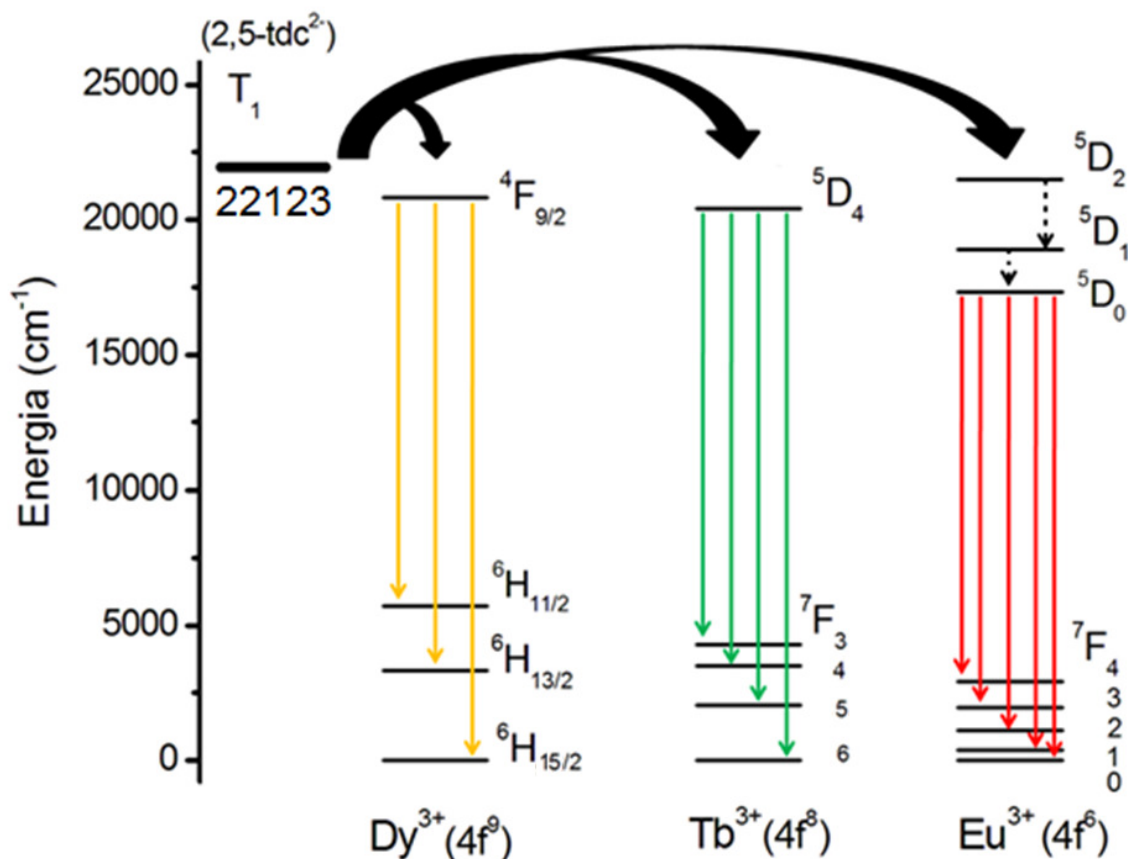


Figura 6.7 Diagrama esquemático de níveis de energia usado para representar o principal mecanismo de transferência de energia intramolecular ligante – Ln(III).

É bem conhecido que o *gap* de energia entre o estado tripleto do ligante (T_1) e os estados 5D_J dos íons Ln(III) é um dos parâmetros que governam a eficiência da luminescência nesses compostos. Nesse contexto, o processo de retro – transferência de energia (quando o estado tripleto doa uma parcela da energia recebida pelo íon lantanídeo) é um dos maiores mecanismos de supressão da luminescência em complexos de Tb(III) (LIMA; MALTA; ALVES-Jr, 2005). Checando a energia dos estados tripletos de diversos ligantes Latva e colaboradores (LATVA *et al.*, 1997) concluiu que o processo de retro – transferência é efetivo quando $\Delta E = ({}^3\pi\pi - {}^5D_4) <$

1850 cm^{-1} . No complexo $[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**) esse *gap* de energia é menor (1715 cm^{-1}) e apesar do processo de transferência de energia ligante – metal ser ainda efetivo, o processo de retro – transferência de energia ocorre (como um processo não radiativo) diminuindo a intensidade de luminescência para tal composto.

6.1.2 Parâmetros de intensidade experimentais para o íon Eu(III) no composto (3).

A teoria de Judd – Ofelt é uma poderosa ferramenta para analisar as intensidades das transições $4f - 4f$ (WERTS *et al.*, 2002). Parâmetros de interação do campo ligante podem ser dados pelos parâmetros de Judd – Ofelt, Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6). A maior contribuição do parâmetro Ω_2 vem das transições intraconfiguracionais $4f - 4f$ hipersensíveis ao ambiente local em torno do centro metálico. A literatura reporta que os compostos com maior grau de covalência na ligação metal – ligante apresentam valores maiores deste parâmetro. Apesar de pouca discussão sobre os parâmetros de intensidades Ω_4 e Ω_6 , alguns trabalhos tem associado às magnitudes desses parâmetros com os modos vibracionais localizados envolvendo o íon lantanídeo (REISFELD; JORGENSEN, 1987). Assim, ambientes químicos com maior rigidez refletem valores maiores desses parâmetros. É importante ressaltar que o parâmetro Ω_6 não é usualmente determinado devido a fraca intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$. Os valores dos parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}), não – radiativo (A_{nrad}), total (A_{tot}) e eficiência quântica de emissão (η) para o complexo contendo o íon Eu(III) $[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**) são mostrados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Parâmetros de intensidades experimentais $\Omega_{2,4}$, taxas de decaimento (A_{rad} , A_{nrad} e A_{tot}) e eficiência quântica de emissão para o complexo de Eu(III).

| Composto | $\Omega_2 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$ | $A_{\text{nrad}}(\text{s}^{-1})$ | $A_{\text{tot}}(\text{s}^{-1})$ | $\eta (\%)$ |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------|
| (3) | 13,60 | 11,80 | 512 | 1146 | 1658 | 32 |

O elevado valor do parâmetro de intensidade Ω_2 é refletido pela elevada intensidade da transição hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, sugerindo que o mecanismo de

acoplamento dinâmico pode ser operativo e o ambiente químico em torno do íon Eu(III) é altamente polarizável, provavelmente devido a forte deslocalização de elétrons π , provenientes do modo de coordenação quelato dos carboxilatos do ligante 2,5-tdc²⁻. Esse valor de Ω_2 ($13,60 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) é relativamente baixo se comparado diretamente com aqueles valores para os complexos Eu – β – dicetonatos indicando uma redução do grau de covalência na ligação metal – ligante. (PAVITHRAN et al., 2006; MALTA et al., 1997). Como podemos ver na Tabela 6.1, o valor da eficiência quântica ($\% \eta$) de emissão para o complexo $[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) de aproximadamente 32% é devido à elevada taxa de decaimento não – radiativo ($A_{\text{nrad}} = 1146 \text{ cm}^{-1}$) propiciada pela presença de osciladores do tipo O – H de duas moléculas de água coordenadas diretamente ao íon Eu(III). Adicionalmente, a presença de moléculas de dimetilformamida no complexo também pode promover uma supressão do processo de luminescência pelas elevadas frequências de vibração dos grupos C – H.

6.1.3 Tempos de vida de emissão dos complexos $[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) e $[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

Os tempos de vida de decaimento radiativo dos complexos de Tb(III) (**2**) e Eu(III) (**3**) foram obtidas a 298K sob excitação em 310 nm, com as emissões fixadas nas transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ para o complexo de Tb(III) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ para o complexo de Eu(III). Cada uma dessas curvas (Figuras 6.8 e 6.9) possui um comportamento monoexponencial, consistente com a presença de apenas um tipo de sítio emissor em ambos os complexos. Vale notar que este resultado está em pleno acordo com os dados obtidos pelo espectro de emissão para o complexo de Eu(III). Os valores dos tempos de vida (τ) foram de 0,719 ms para o complexo $[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) e de 0,639 ms para o complexo $[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**).

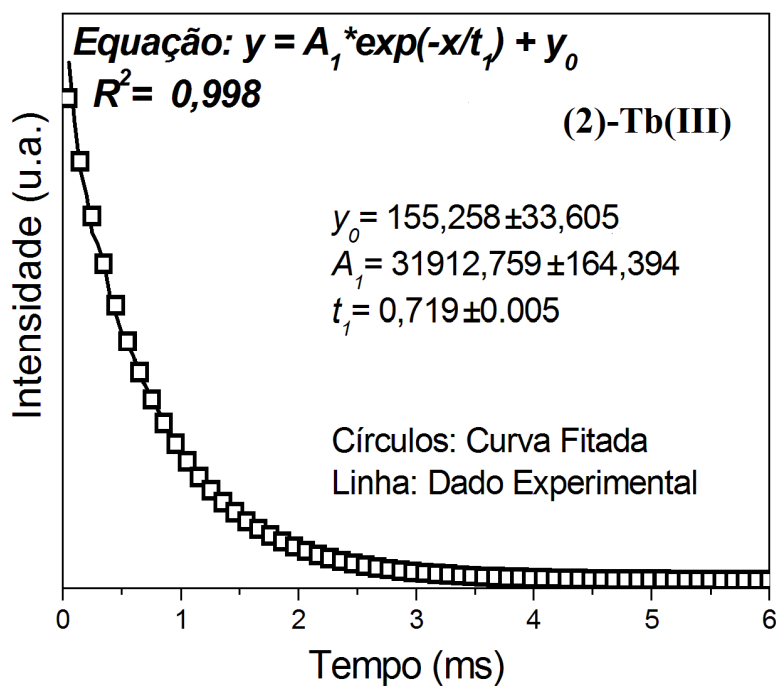


Figura 6.8 Curva de decaimento de luminescência para o complexo de Tb(III) a 298K.

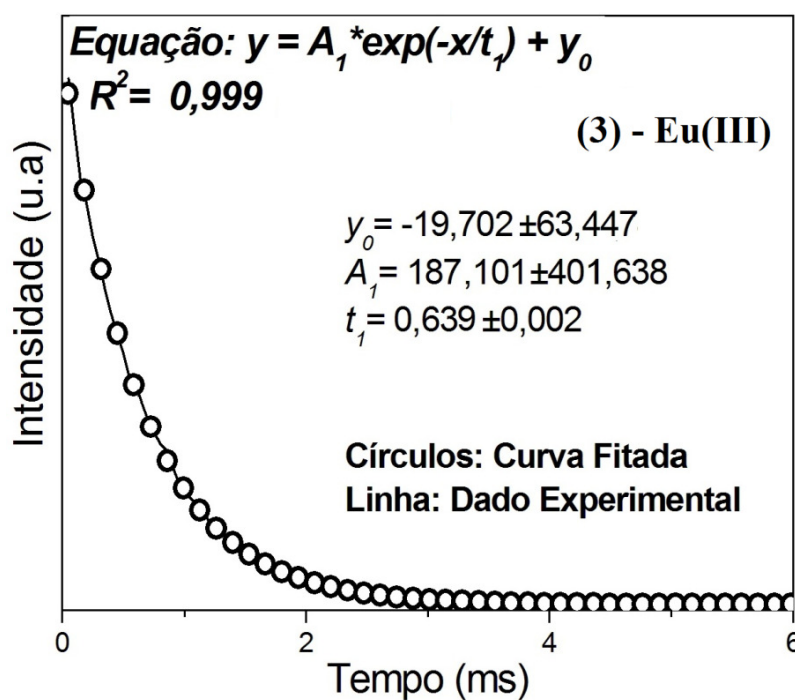


Figura 6.9 Curva de decaimento de luminescência para o complexo de Eu(III) a 298K.

As curvas de decaimento dos níveis emissores 5D_4 e 5D_0 dos íons Tb(III) e Eu(III), respectivamente, foram também registradas à temperatura do N_2 líquido (77K) e

são mostradas nas Figura 6.10 e 6.11 respectivamente. Os valores dos tempos de vida encontrados foram 0,959 ms para o composto de Tb(III) e 0,879 ms para o complexo de Eu(III). Como podemos observar nas curvas de decaimento luminescentes registradas à temperatura ambiente temos uma considerável diminuição do tempo de vida de emissão de ambos os complexos. Isto é ocasionado pelo aumento das contribuições vibracionais que causa a diminuição da população do nível emissor e conseqüentemente a diminuição das intensidades das emissões. Este efeito é bem mais pronunciado em complexos formados por ligantes de menor rigidez estrutural que o $2,5\text{-tdc}^{2-}$ e em complexos com elevado grau de hidratação.

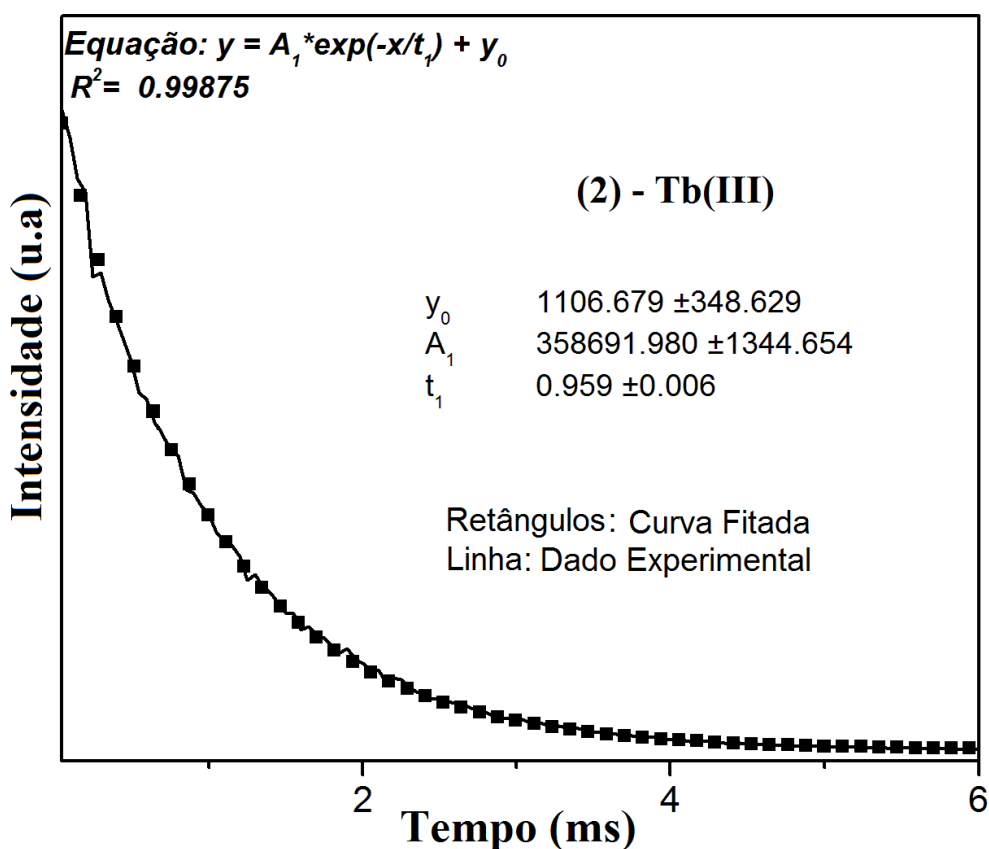


Figura 6.10 Curva de decaimento de luminescência para o composto de Tb(III) a 77K.

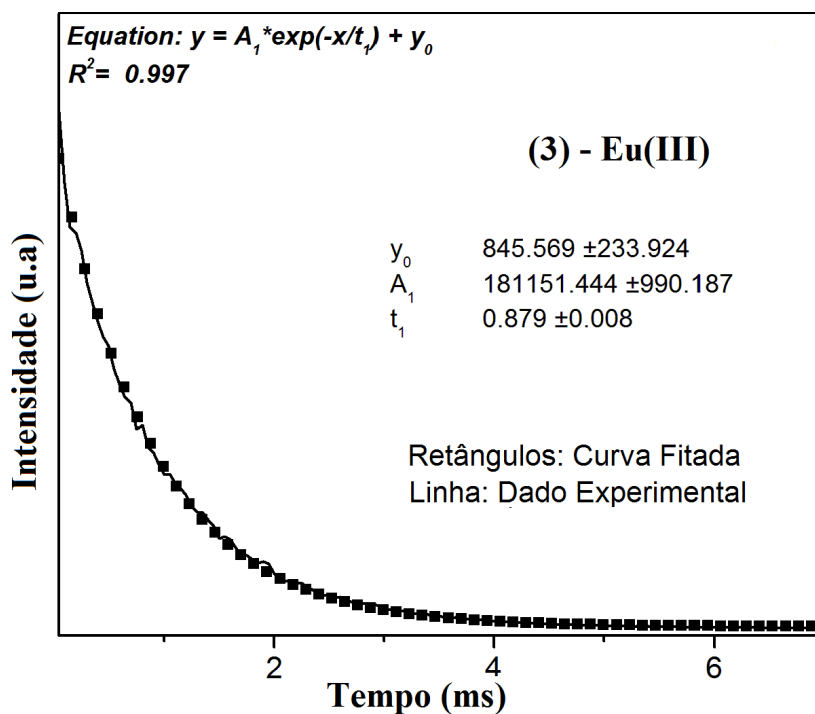


Figura 6.11 Curva de decaimento de luminescência para o complexo de Eu(III) a 77K.

Em um mesmo sistema, os valores de τ para os complexos de Tb(III) são maiores do que aqueles valores para os complexos de Eu(III), devido a maior diferença de energia entre os estado fundamental 7F_6 e o estado excitado 5D_4 do íon Tb(III) (14.800 cm^{-1}) comparado com a diferença de energia para os respectivos estados de energia para o íon Eu(III) (12.300 cm^{-1}).

6.1.4 Fotoluminescência dos complexos $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, (Ln = Dy(III), Tb(III), Eu(III) e Sm(III)).

Inicialmente iremos discutir o estudo fotofísico das LnMOFs que possuem emissão na região visível do espectro eletromagnético. Os compostos **(8)**, de Tb(III) e **(9)** de Eu(III) apresentaram intensa luminescência correspondentes às cores verde e vermelha respectivamente, quando expostos a radiação ultravioleta, como pode ser visto pela Figura 6.12.

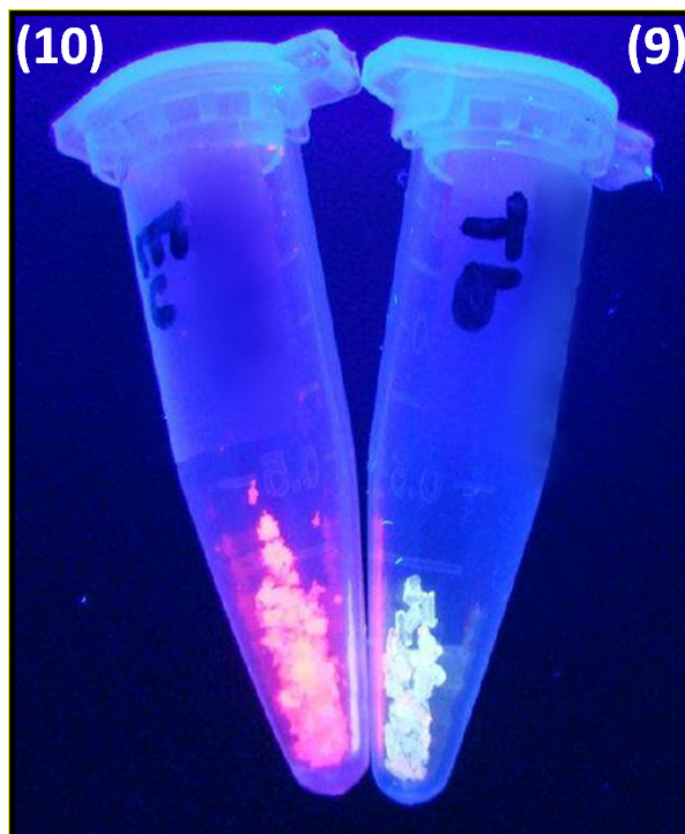


Figura 6.12 Fotoluminescência das LnMOFs sob excitação de luz UV.

Os espectros de excitação (Figura 6.13a) e emissão (Figura 6.13b) no estado sólido do complexo $\{[\text{Dy}_2(2,5\text{ tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**) foram estudados a temperatura ambiente. Uma larga banda de absorção na região de 290 a 345 nm, centrada em 310 nm foi observada, e pode ser atribuída à transição eletrônica do estado fundamental S_0 (π) ao estado excitado S_1 (π^*) do ligante 2,5-tdc²⁻. Adicionalmente, as transições $f-f$ proibidas por Laporte, na região de 350 a 400 nm correspondem às características transições do íon Dy(III): ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$ (349 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (363 nm) e ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2} + {}^4\text{M}_{21/2}$ (387 nm). O espectro de emissão após excitação mediada na banda de absorção do ligante (310 nm), exibe as principais linhas de emissão do íon Dy(III), que consistem da transição de dipolo magnético ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ em 479 e 485 nm (azul), a transição hipersensitiva, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ em 575 nm (amarelo) e a transição de baixa intensidade ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ em 665 nm. A transição responsável pela emissão amarela (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) é muito mais intensa do que a intensidade da transição responsável pela emissão azul (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$), indicando que o ligante 2,5-tdc²⁻ é um bom sensibilizador para a luminescência amarela do íon Dy(III).

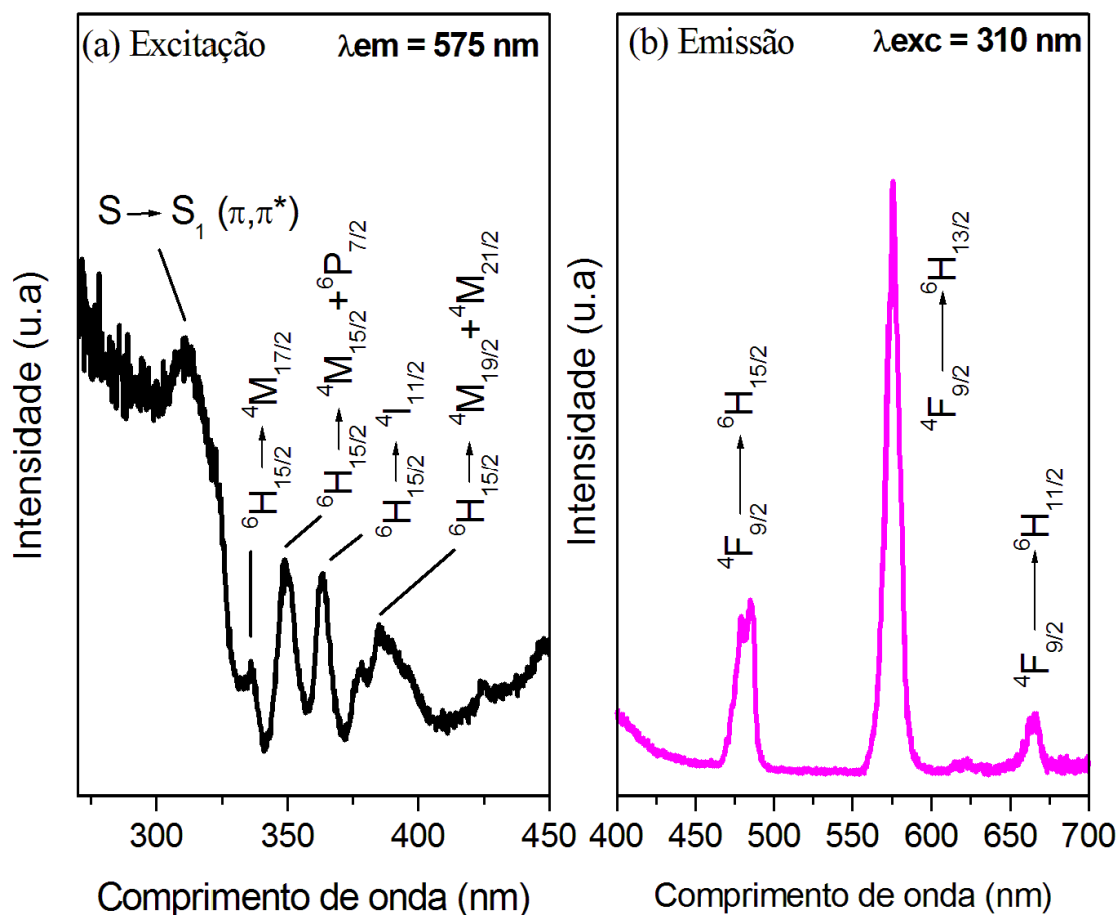


Figura 6.13 Espectros de excitação (a) e emissão (b), obtidos a 298K para o composto de Dy(III).

O espectro de excitação do complexo $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**), obtido à temperatura ambiente e monitorado em torno da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb(III) é mostrado na Figura 6.14a. Tal espectro exibe uma larga banda entre 290 e 325 nm que é atribuída à transição $\text{S}_0(\pi) \rightarrow \text{S}_1(\pi^*)$ do anel aromático do ligante 2,5-tdc²⁻. Adicionalmente, uma série de bandas finas decorrentes das transições $f-f$ características das transições do íon Tb(III) são observadas em 340 nm ($^7\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{L}_6$), 351 nm ($^7\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{L}_9$), 368 nm ($^7\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$), 377 nm ($^7\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{G}_6$) e 486 nm ($^7\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{D}_4$). Entretanto essas transições são menos intensas do que a larga banda atribuída à transição do ligante, o que prova que a sensibilização da luminescência via ligante é mais eficiente do que a direta excitação nos níveis de absorção do íon Tb(III). Após excitação no estado singlete do ligante 2,5-tdc²⁻, em 310 nm, o espectro de emissão do complexo (**9**) (Figura 6.14b) exibe as principais linhas de emissão características do íon Tb(III) correspondentes às transições: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (488 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (543 e 548 nm),

$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (584 e 592 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (621 nm). O composto foi também excitado na transição $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ (351nm), mas nenhuma mudança no perfil das transições $4f-4f$ foi observada.

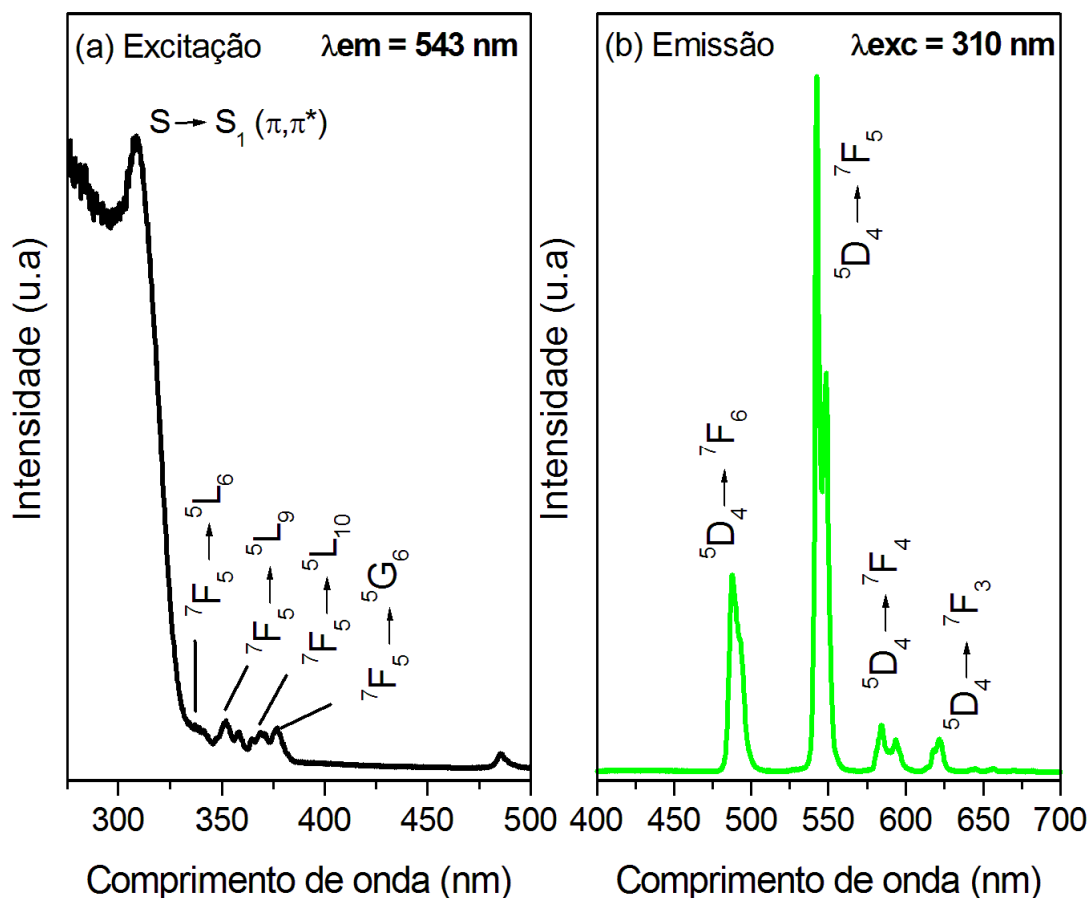


Figura 6.14 Espectros de excitação (a) e emissão (b), obtidos a 298K para o composto de Tb(III).

O espectro de emissão obtido à temperatura ambiente do composto **(9)** apresenta a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ fina e pouco desdobrada, o que é uma característica bastante interessante para aplicação em marcadores ópticos, uma vez que em tais marcadores uma característica fundamental é a pureza em sua cor de emissão (monocromaticidade). O espectro de emissão do composto **(9)** foi também registrado na temperatura de 77K (Figura 6.15), com excitação na banda de absorção do ligante 2,5-tdc²⁻. Neste espectro podemos observar uma melhor resolução dos picos de emissão, fato esse devido a uma diminuição das contribuições vibracionais, promovendo o alargamento de tais picos. Adicionalmente, podem ser observados os picos de baixa intensidade referentes às transições do estado emissor 5D_4 aos estados de menor energia 7F_J ($J = 2, 1$ e 0).

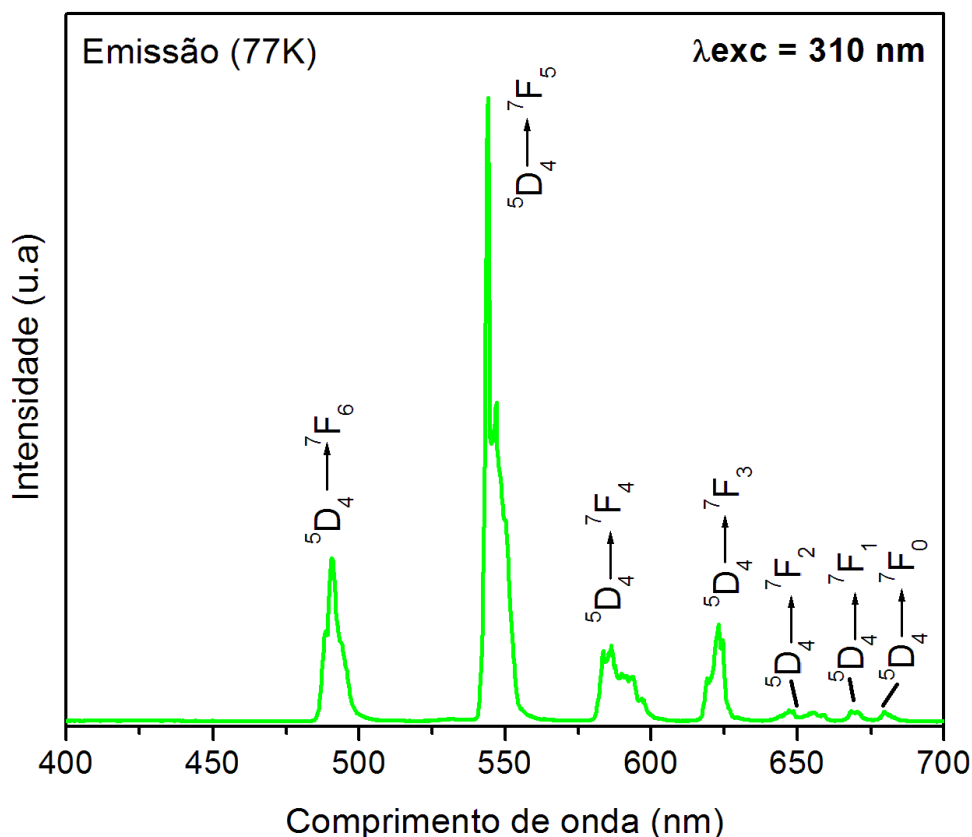


Figura 6.15 Espectro de emissão do complexo de Tb(III) no estado sólido, obtido em 77K.

O espectro de excitação para o complexo $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**) foi registrado no intervalo de 250 a 550 nm, a 298K (Figura 6.16a), com emissão monitorada na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (613 nm). Tal espectro exibe uma intensa e larga banda na região de 250 a 350 nm, atribuída à transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ (π,π^*) do ligante 2,5-tdc²⁻, bem como as transições $f-f$ características do íon Eu(III) em: 360 nm, 374 nm, 393 nm, 415 nm, 464 nm e 533 nm atribuídas às transições do estado fundamental ${}^7\text{F}_0$ aos estados excitados ${}^5\text{G}_6$, ${}^5\text{H}_4$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$ e ${}^5\text{D}_1$ do íon Eu(III) respectivamente. Após excitação no comprimento de onda de absorção do ligante (310 nm) o espectro de emissão do complexo (**10**) (Figura 6.16b) exibe as intensas linhas de emissões características do íon Eu(III) na região do visível: 579 nm, 590 nm, 613 e 619 nm, 650 nm e 698 nm que podem ser atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$), respectivamente. A presença da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ para este complexo como um único pico em 579 nm indica a existência de um único sítio de simetria em torno do íon Eu(III). De acordo com a regra de seleção por simetria, essa transição só é permitida quando o íon Eu(III) é classificado nos grupos pontuais C_{nv} , C_n ou C_s (BRITO *et al.*,

2005). A emissão de maior intensidade em 613 nm apresenta-se desdobrada e é atribuída à transição de dipolo elétrico induzido (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), que é sensível ao ambiente de coordenação do íon Eu(III) sendo a responsável pela intensa emissão na região do vermelho do complexo (**10**) quando irradiado por luz UV.

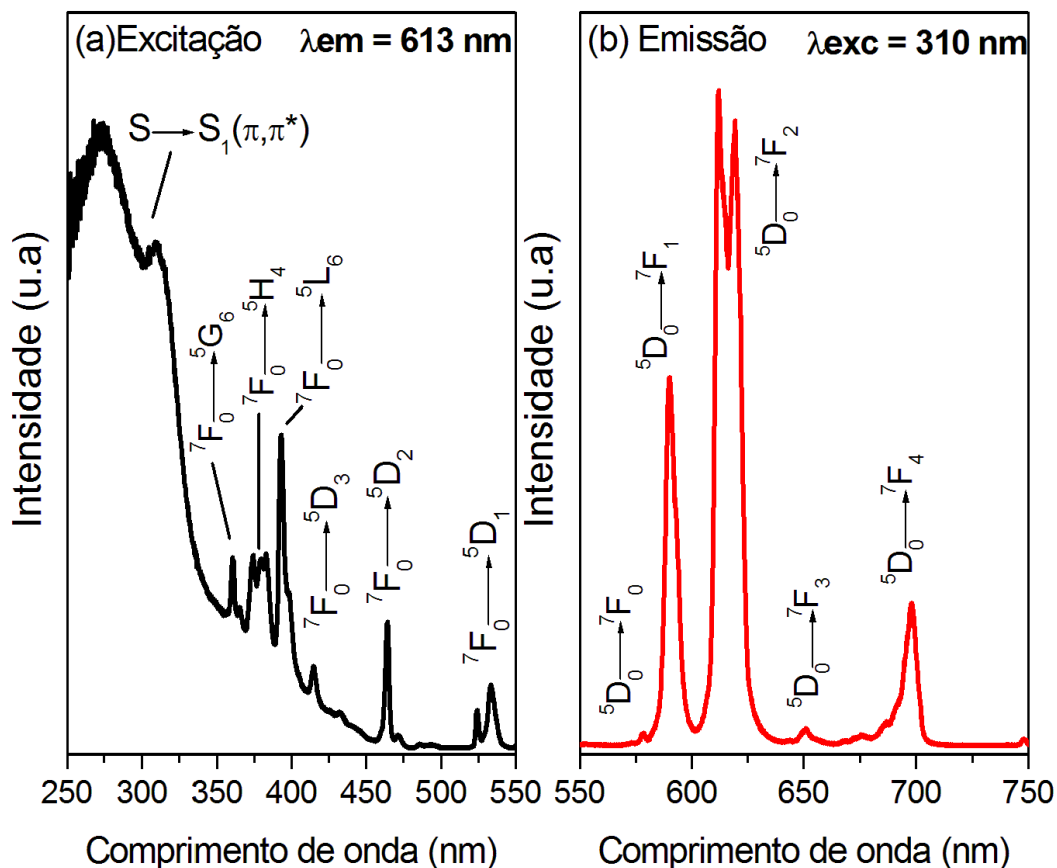


Figura 6.16 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Eu(III), a 298K.

O valor de R_{21} para o composto é de aproximadamente 3,26 sugerindo que a simetria do sítio de Eu(III) é baixa e que tais íons estão localizados em um ambiente sem centro de inversão, estando de acordo com a formulação proposta para o complexo. Adicionalmente, o aparecimento da banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (686 a 704 nm) com intensidade relativamente alta, indica que existem centros luminescentes próximos, outro indicativo de um complexo polimérico. Comparando-se os espectros de emissão do complexo de Eu(III) registrado a temperatura ambiente (298K) e do nitrogênio líquido (77K) (Figura 6.17) podemos observar perfis espectrais semelhantes, porém com uma melhor resolução espectral para o complexo obtido em baixa temperatura, devido à menor contribuição vibrônica.

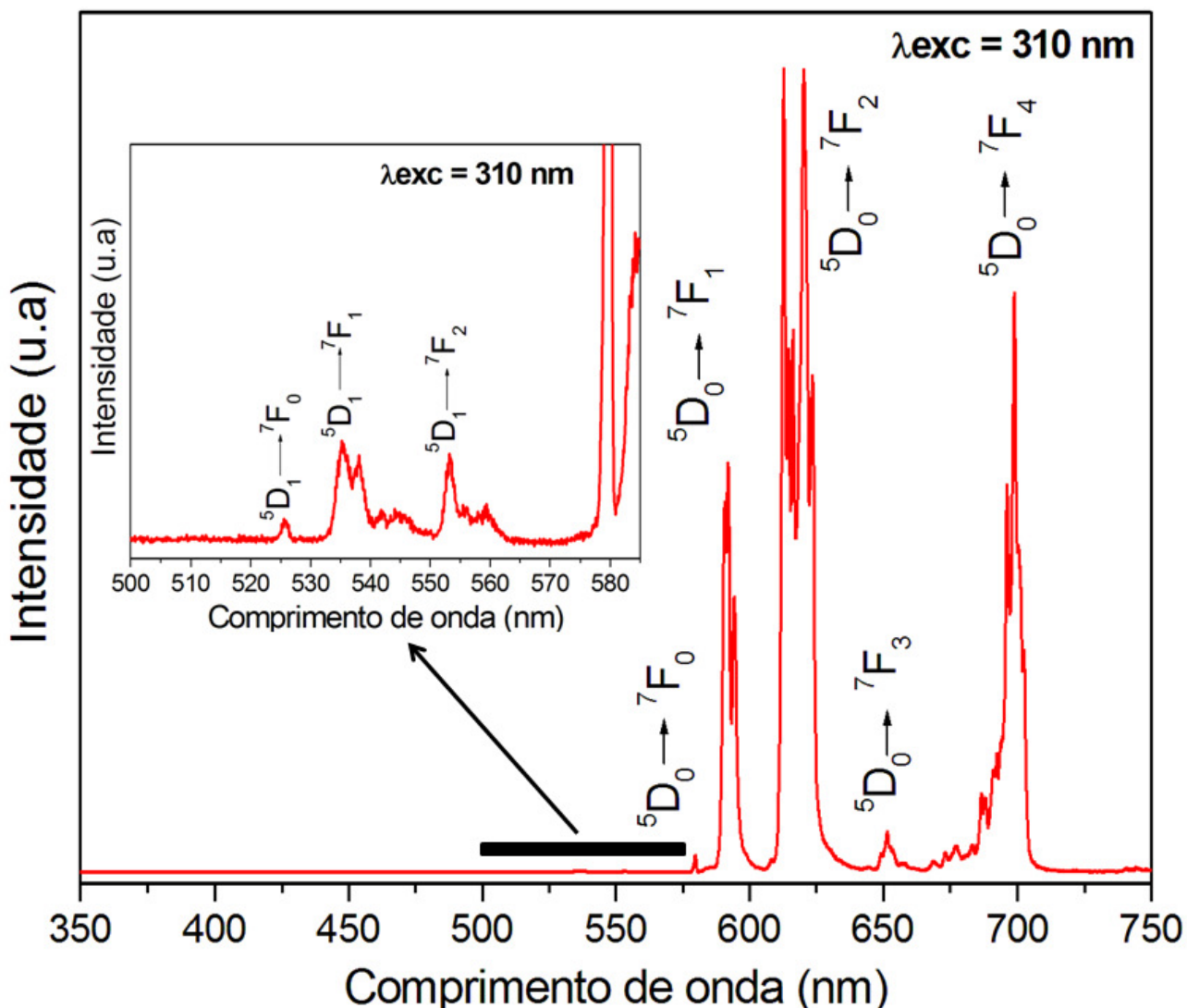


Figura 6.17 Espectro de emissão do composto **(10)**, a 77K, com algumas transições provenientes do nível 5D_1 aos níveis 7F_J do íon Eu(III).

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0 - 4$) apresentam um desdobramento máximo de $(2J+1)$ componentes (componentes Stark) como pode ser visto pelo espectro obtido a baixa temperatura. Tal fato sugere apenas que neste complexo os íons Eu(III) estão inseridos em somente um sítio de simetria. A Tabela 6.2 traz a energia (em cm^{-1}) dos picos de emissão do complexo $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ **(10)**.

Tabela 6.2 Valores das energias (em cm^{-1}) das transições ${}^5\text{D}_0$ e ${}^5\text{D}_1$ aos níveis ${}^7\text{F}_j$, com suas respectivas componentes Stark, para o composto (10).

| Transições | Energia (cm^{-1}) |
|---|---|
| ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ | 18975 |
| ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ | 18691 18587 |
| ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ | 17985 17953 17889 17882 |
| ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ | 17271 |
| ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ | 16949 16891 16835 |
| ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ | 16339 16286 16233 16129 16051 |

| | |
|-------------------------------|-------|
| ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ | 15408 |
| | 15360 |
| | 15313 |
| ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ | 14641 |
| | 14577 |
| | 14534 |
| | 14471 |
| | 14430 |
| | 14367 |
| | 14326 |
| | 14285 |
| | 14245 |

O íon samário(III) possui emissão na região do laranja do espectro eletromagnético, quando exposto à radiação ultravioleta, sendo características para esse íon as transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$). Tal íon possui uma configuração eletrônica com um número ímpar de elétrons ($4f^5$) sendo, portanto, classificado como um íon de Kramer pelo fato de seus níveis eletrônicos serem duplamente degenerados pela interação com o campo ligante (MAY et al., 1992; MARTEL et al., 2000). O número máximo de desdobramentos Stark para os íons de Kramer com estado ${}^{2S+1}L_J$ é de $(J+1/2)$ componentes, para qualquer simetria não cúbica. O nível emissor (${}^4G_{5/2}$) do íon Sm(III) que possui energia de aproximadamente 18021 cm^{-1} se encontra em ressonância com o estado tripleto de inúmeros ligantes orgânicos permitindo desta maneira uma eficiente transferência de energia intramolecular Ligante (T_1) – Sm(III). Devido ao fato da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (~560 nm) apresentar um forte caráter de dipolo magnético e a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (~645 nm) ser dominada pelo mecanismo

de dipolo elétrico forçado, a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ pode ser utilizada como referência na determinação de um parâmetro de intensidade experimental denominado ($R_{Sm(III)}$). O parâmetro $R_{Sm(III)}$ (BRITO *et al.*, 2002) é definido como:

$$R_{Sm(III)} = \frac{I^{{}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}}}{I^{{}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}}} \quad (\text{Equação 15})$$

Esta relação mostra o quanto o mecanismo de dipolo elétrico forçado predomina sobre o mecanismo de dipolo magnético. Para grandes valores dessa relação o ambiente químico ao redor do íon Sm(III) é altamente polarizável, predominando assim no espectro a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ em relação as demais. Já para baixos valores desse parâmetro há um ambiente de baixa polarizabilidade ao redor do íon Sm(III) ou então uma elevada simetria, predominando no espectro a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$. Resumindo, tal parâmetro relaciona a influência dos ligantes orgânicos sobre o ambiente químico do íon metálico refletindo nas propriedades espectroscópicas dos complexos. No caso de complexos de Sm(III) com β -dicetonatos o valor de $R_{Sm(III)}$ é elevado, da ordem de aproximadamente 11,0 (LUNSTROOT, 2008), o que evidencia a elevada polarizabilidade do ligante. No presente caso, o valor de $R_{Sm(III)}$ obtido para o complexo $\{[Sm_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot H_2O\}_n$ (**13**) é de aproximadamente 1,82 refletindo um ambiente de polarizabilidade não muito elevada em torno do íon Sm(III), com um ambiente de simetria elevada sendo o espectro de emissão dominado pela transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, que corresponde a cerca de 59,9% do espectro. O espectro de excitação do complexo $\{[Sm_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot H_2O\}_n$ (**13**), obtido à 298 K e monitorado em torno da transição ${}^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ do íon Sm(III) é mostrado na Figura 6.18a.

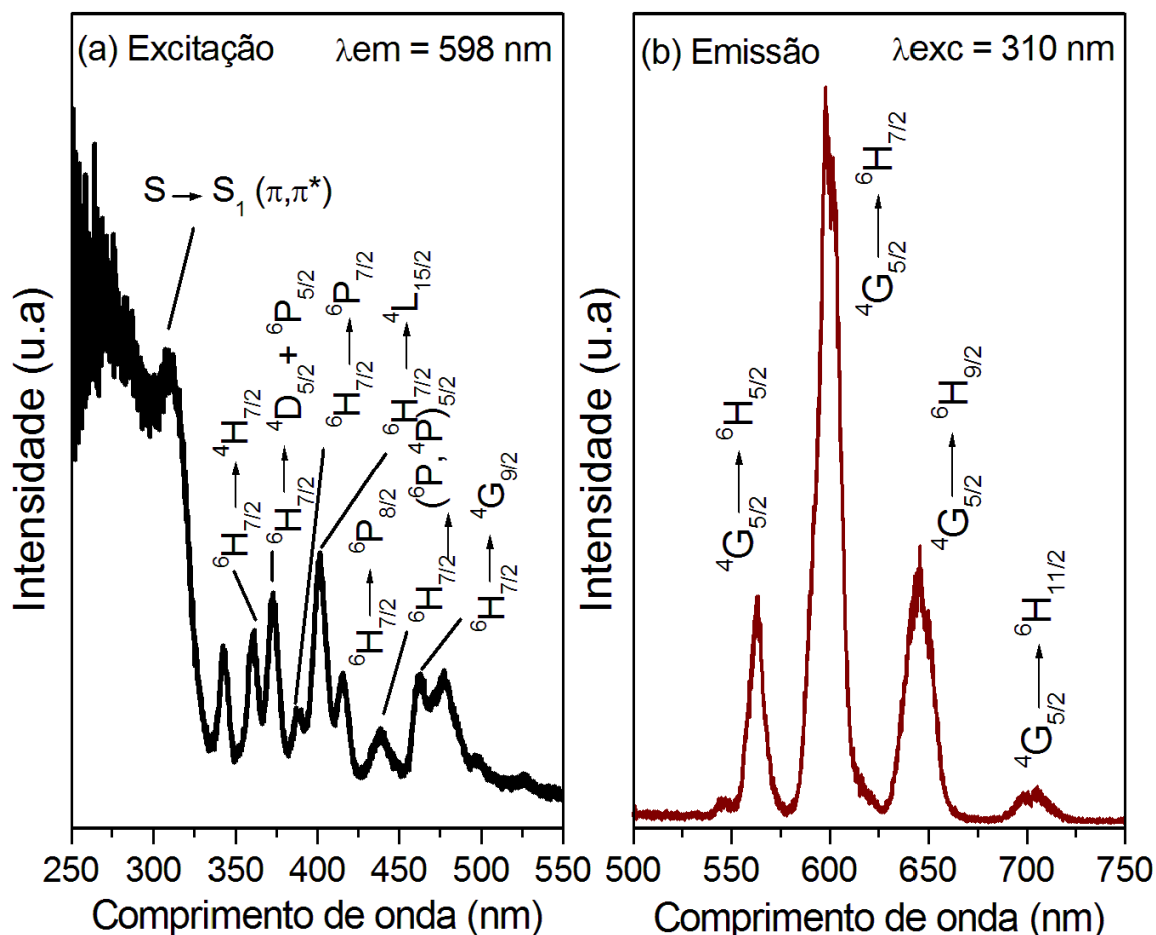


Figura 6.18 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Sm(III), a 298K.

Tal espectro exibe uma larga banda entre 250 e 335 nm que é atribuída à transição $S_0 (\pi) \rightarrow S_1 (\pi^*)$ do anel aromático do ligante 2,5-tdc²⁻. Adicionalmente, uma série de bandas finas decorrentes das transições $f-f$ características das transições do íon Sm(III) são observadas em 363 nm (${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^4H_{7/2}$), 373 nm (${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^4D_{5/2} + {}^6P_{5/2}$), 387 nm (${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$), 403 nm (${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^4L_{15/2}$), 418 nm (${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^6P_{8/2}$), 438 nm (${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2} + {}^4P_{5/2}$), 463 nm (${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$), 478 nm (${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$), 497 nm (${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) e 526 nm (${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$). Entretanto essas transições são menos intensas do que a larga banda atribuída à transição do ligante, o que prova que a sensibilização da luminescência é mais eficiente do que a direta excitação nos níveis de absorção do íon Sm(III). Após excitação no estado singlete do ligante 2,5-tdc²⁻, em 310 nm, o espectro de emissão do complexo **(13)** (Figura 6.18b) exibe as principais linhas de emissão características do íon Sm(III) correspondentes às transições: ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (562 nm), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (601 nm), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (646 nm) e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (704 nm). A menor intensidade de luminescência dos compostos de Sm(III) em comparação aos complexos

de Eu(III) é devida a uma menor diferença de energia entre o nível emissor e o próximo nível de mais baixa energia. No caso dos complexos de Sm(III) ($\sim 7500 \text{ cm}^{-1}$) do que no caso dos complexos de Eu(III) ($\sim 12500 \text{ cm}^{-1}$). Isso resulta em uma mais eficiente supressão do estado excitado no caso dos complexos de Sm(III) em comparação aos de Eu(III). Contudo a intensidade de luminescência do samário(III) é, como para todos os íons Ln(III), também limitada por seus baixos coeficientes de absorvidade molar.

6.1.5 Tempo de vida das emissões dos complexos $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (9) $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10).

As curvas de decaimento dos níveis emissores $^5\text{D}_4$ e $^5\text{D}_0$ dos íons Tb(III) e Eu(III), respectivamente, foram registradas à temperatura ambiente (298K) e à temperatura do N_2 líquido (77K) e são mostradas na Figura 6.19 e 6.20. Para tais medidas utilizou-se a excitação de 310 nm e sua emissão foi monitorada em 543 nm para o complexo (9) e em 613 nm para o complexo (10).

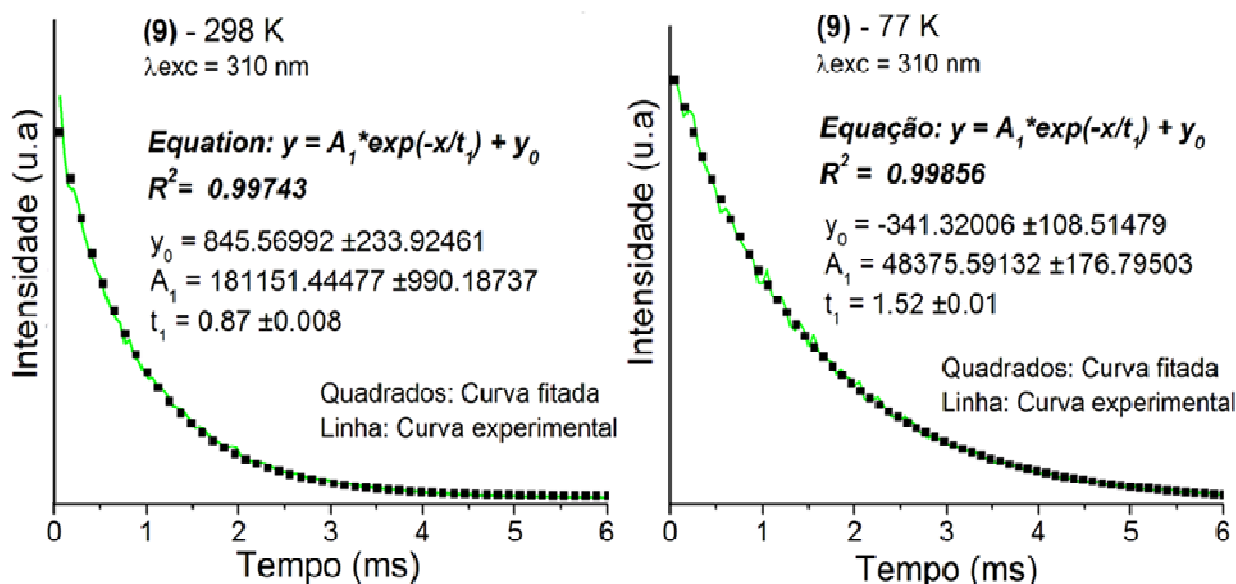


Figura 6.19 Tempos de vida de decaimento da luminescência do complexo (9) nas temperaturas de 298 K e 77 K.

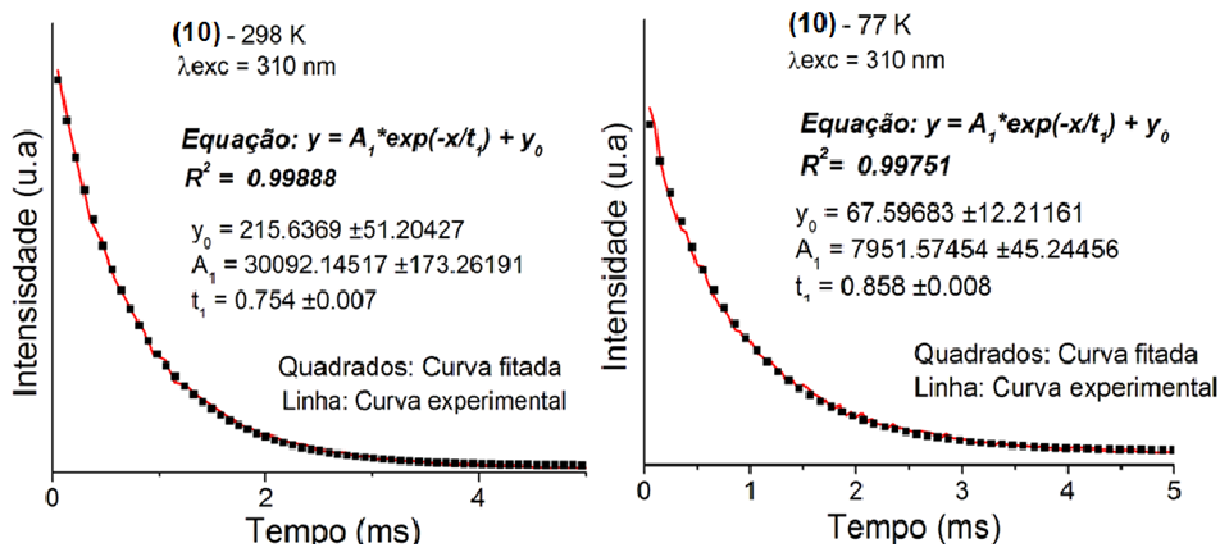


Figura 6.20 Tempos de vida de decaimento da luminescência do complexo **(10)** nas temperaturas de 298 K e 77 K.

Tais curvas foram ajustadas a um decaimento monoexponencial, confirmando a presença de um único sítio emissor de Tb(III) e Eu(III) nos referidos complexos. Tal dado está em perfeito acordo como previsto pela análise do espectro de emissão do complexo $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**). Como podemos observar pelas curvas de decaimento radiativo, o tempo de vida do complexo $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**) é menor que o tempo de vida do complexo $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**). Tal fato decorre porque a diferença entre o nível emissor ($^5\text{D}_0$) e fundamental ($^7\text{F}_0$) do íon Eu(III) é menor do que para o íon Tb(III) ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$) (BUNZLI, 1989).

6.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência do complexo $\{[\text{Gd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11**).

Para o estudo da posição dos níveis de energia tripleto (T_1) do ligante 2,5-tdc²⁻ com conseqüente racionalização do processo de transferência de energia para os íons lantanídeos, os espectros de excitação e emissão para o respectivo complexo de Gd(III) foram obtidos a baixa temperatura. O espectro de excitação do complexo $\{[\text{Gd}_2(2,5\text{-$

$\text{tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ foi registrado na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), com emissão monitorada na banda de emissão do ligante em 525 nm (transição $T_1 \rightarrow S_0$), e encontra-se ilustrado na Figura 6.21.

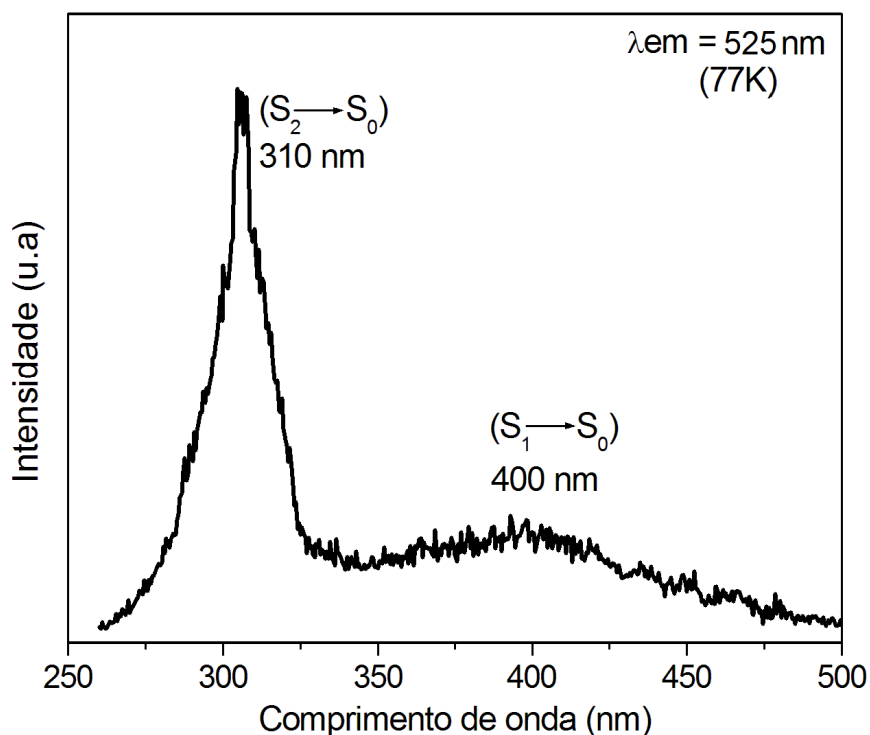


Figura 6.21 Espectro de excitação do complexo $\{[\text{Gd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, com emissão monitorada em 525 nm, registrado a 77 K.

O espectro de excitação (Figura 6.21) mostra duas bandas de maior intensidade na região de 250 a 500 nm, com máximo em 310 e 400 nm, as quais foram atribuídas às transições de estados singletos do ligante (WAGENKNECHT; FORD, 2011; GACOIN, 1972). Conforme já amplamente discutido, para que a transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo seja possível, é necessário que o nível emissor de menor energia do ligante apresente uma energia maior e em ressonância com os níveis emissores dos íons lantanídeos. De uma forma geral, os estados S_1 dos ligantes transferem a energia preferencialmente para o estado T_1 do que diretamente ao íon lantanídeo. A fosforescência de menor comprimento de onda no espectro obtido na temperatura do nitrogênio líquido (77K) corresponde à transição entre o nível vibracional mais baixo do estado T_1 para o nível vibracional mais baixo do estado S_1 (transição 0 – 0 fônons), como exemplificado na Figura 6.22.

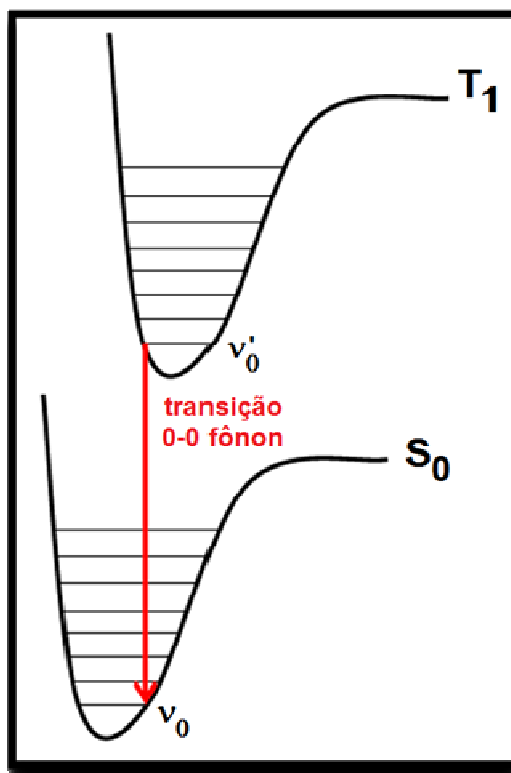


Figura 6.22 Esquema representativo das curvas de energia potencial dos estados tripleto (T_1) e singlete (S_0) do ligante exemplificando uma transição 0 – 0 fônons.

No entanto, observa-se que a presença da banda de fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$ nos espectros de emissão pode interferir na medida do estado T_1 , mascarando o início da banda de fosforescência. Por outro lado, quando os espectros de emissão são resolvidos no tempo, ou seja, com um retardo entre a excitação e a detecção, a banda de fluorescência atribuída à transição $S_n \rightarrow S_0$ é suprimida. Sendo a fluorescência um processo de 10^2 a 10^6 vezes mais rápido do que a fosforescência, um atraso na faixa de 0,1 a 1 ms entre a excitação e a detecção é capaz de eliminar no espectro de emissão a banda de fluorescência. Assim, para uma medida mais precisa do estado T_1 do ligante faz-se necessária a obtenção dos espectros resolvidos no tempo. Os espectros de emissão (no estado estacionário e resolvidos no tempo) foram registrados na temperatura do N_2 líquido e na faixa espectral de 325 a 600 nm (Figura 6.23).

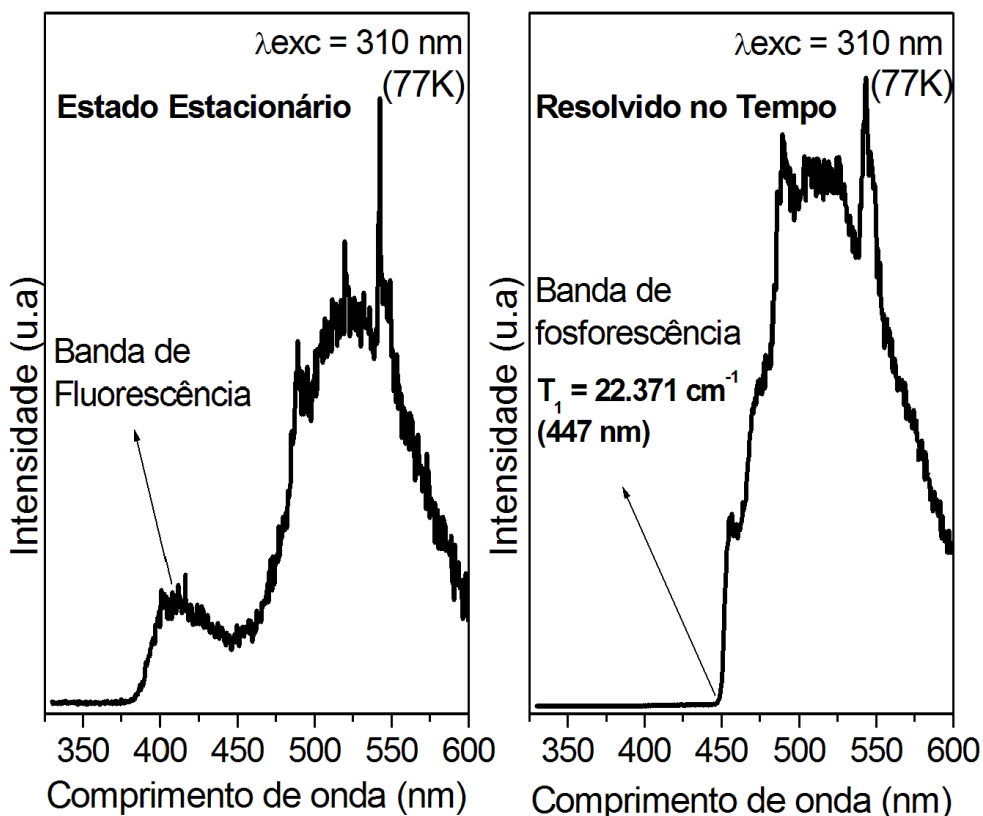


Figura 6.23 Espectros de emissão no estado estacionário e resolvido no tempo (delay de 0,5 ms) para o complexo $\{[\text{Gd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, sob excitação em 310 nm.

De acordo com os espectros de emissão obtidos a 77 K, podemos evidenciar um forte cruzamento intersistemas (CIS) do estado singleto excitado de menor energia (S_1) para o estado tripleto de menor energia (T_1), pois a banda de emissão do estado T_1 (fosforescência) é muito mais intensa do que a do estado S_1 (fluorescência). No espectro de emissão obtido no estado estacionário (à esquerda na Figura 6.23) podemos observar a presença de duas bandas centradas (em 409 e 525 nm). A primeira banda é atribuída a fluorescência do ligante 2,5-tdc²⁻, refletindo em uma perda parcial na eficiência da transferência de energia $T_1 \rightarrow \text{Ln(III)}$ devido a esse mecanismo de fluorescência atribuído ao ligante. Em outras palavras, quanto menor for a fluorescência do ligante nos complexos de Gd(III) maior será a eficiência de transferência de energia ligante – metal ($T_1 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$) nos complexos com os íons Tb(III) e Eu(III). A segunda banda é atribuída ao processo de fosforescência desse ligante. Ao efetuarmos um atraso (*delay*) de 0,5 ms, obtendo o espectro resolvido no tempo, o processo de fluorescência é eliminado e o estado tripleto do ligante (T_1) é determinado a partir da transição 0 – 0 fônons em 447 nm (22.371 cm^{-1}). Como podemos observar o estado T_1 se encontra em uma maior energia quando comparado com os níveis emissores dos íons Dy(III),

Tb(III), Eu(III) e Sm(III) sendo possível a ocorrência do chamado efeito antena em tais complexos. Assim, um diagrama demonstrando o principal canal de transferência de energia intramolecular entre o ligante 2,5-tdc²⁻ e os íons Eu(III), Tb(III) e Dy(III) pode ser visualizado na Figura 6.24.

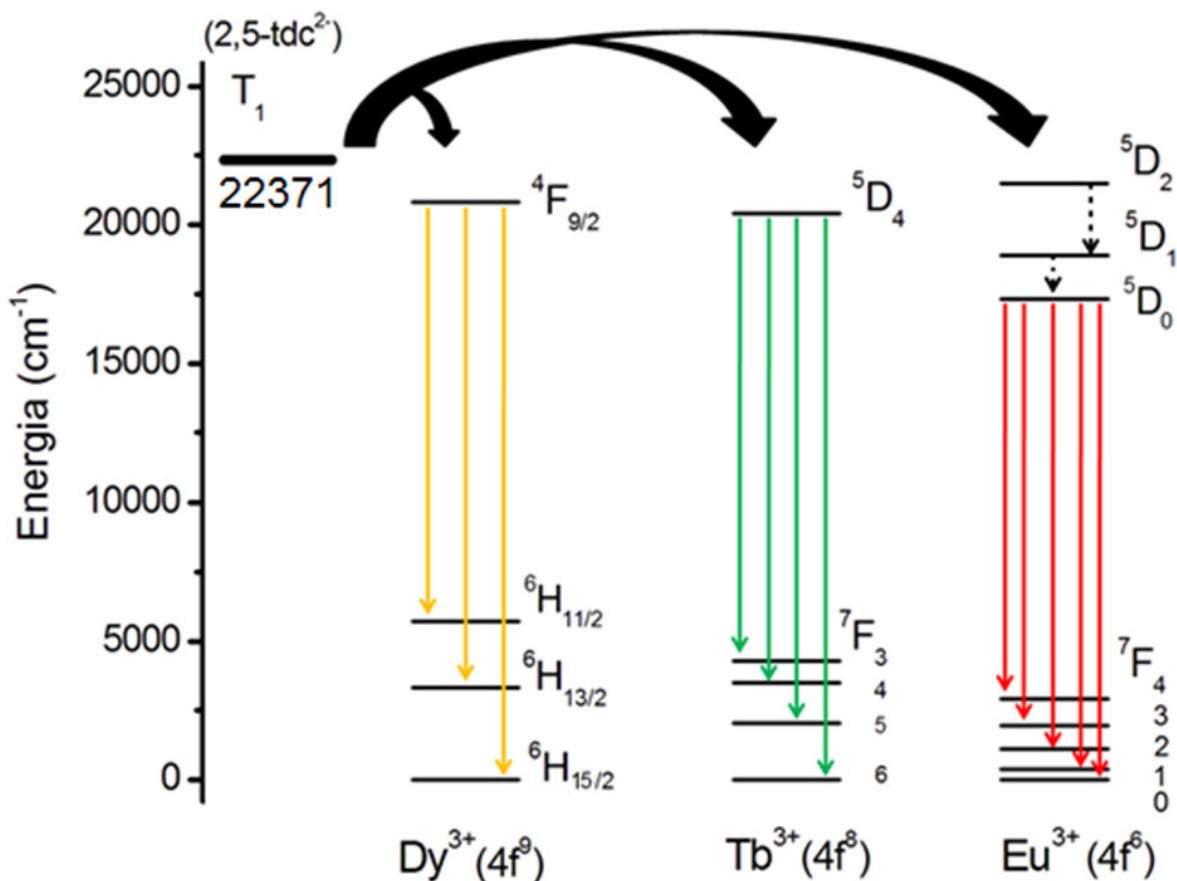


Figura 6.24 Diagrama esquemático de níveis de energia usado para representar o principal mecanismo de transferência de energia intramolecular ligante – Ln(III).

6.1.7 Parâmetros de intensidade experimentais para o íon Eu(III) no composto (10).

A partir dos respectivos dos respectivos espectros de emissão dos complexos de Eu(III) é possível obter os coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{0 \rightarrow j}$ das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$. Como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por dipolo magnético a sua

intensidade praticamente não varia em função do ambiente químico ao redor do íon Eu(III), e devido a isto os coeficientes de emissão espontânea das demais transições são calculadas em função de suas intensidade, como já discutido. A Tabela 6.3 apresenta os valores dos parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2 , Ω_4), os valores das taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}) e não radiativo (A_{NRAD}), o tempo de vida de decaimento de luminescência (τ) e a eficiência quântica de emissão para o nível emissor 5D_0 .

Tabela 6.3 Parâmetros de intensidades experimentais $\Omega_{2,4}$, taxas de decaimento (A_{rad} , A_{nrad} e A_{tot}) e eficiência quântica de emissão para o complexo de Eu(III).

| Composto | $\Omega_2 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $A_{rad}(s^{-1})$ | $A_{nrad}(s^{-1})$ | $A_{tot}(s^{-1})$ | $\eta (\%)$ |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------|
| (10) | 30,50 | 11,21 | 472 | 861 | 1333 | 35 |

Como podemos ver na Tabela 6.3, o valor da eficiência quântica ($\% \eta$) de emissão para o complexo $\{[Eu_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot H_2O\}_n$ (10) de aproximadamente 35% pode ser justificado pelo fato da taxa de decaimento não – radiativo ($A_{nrad} = 861 \text{ s}^{-1}$) ser quase o dobro do valor da taxa de decaimento radiativo ($A_{rad} = 472 \text{ s}^{-1}$) sendo tal fato justificado pela presença de osciladores do tipo C – H de duas moléculas de dimetilsulfóxido coordenadas diretamente ao íon Eu(III), causando uma supressão no processo de luminescência. O elevado valor do parâmetro Ω_2 evidencia a elevada intensidade da transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e ainda sugere que o íon európio esteja em um ambiente químico de elevada polarizabilidade, fato esse propiciado pelos ligantes carboxilatos.

6.1.8 Diagramas de Cromaticidade (CIE).

A cor de emissão dos complexos (1), (2), (3), (8), (9), (10) e (13) foi avaliada utilizando-se o diagrama de cromaticidade CIE (Commission Internationale l'Eclairage). As cores possíveis de serem geradas por um dispositivo luminescente dependem intrinsecamente das cores emitidas pelos compostos luminescentes utilizados para tal fim. A pureza (monocromaticidade) de uma emissão pode ser avaliada por esse

diagrama (Figura 6.25), de tal modo que quanto mais pura for uma emissão, mais próximos dos vértices do diagrama se encontrarão os seus pontos correspondentes.

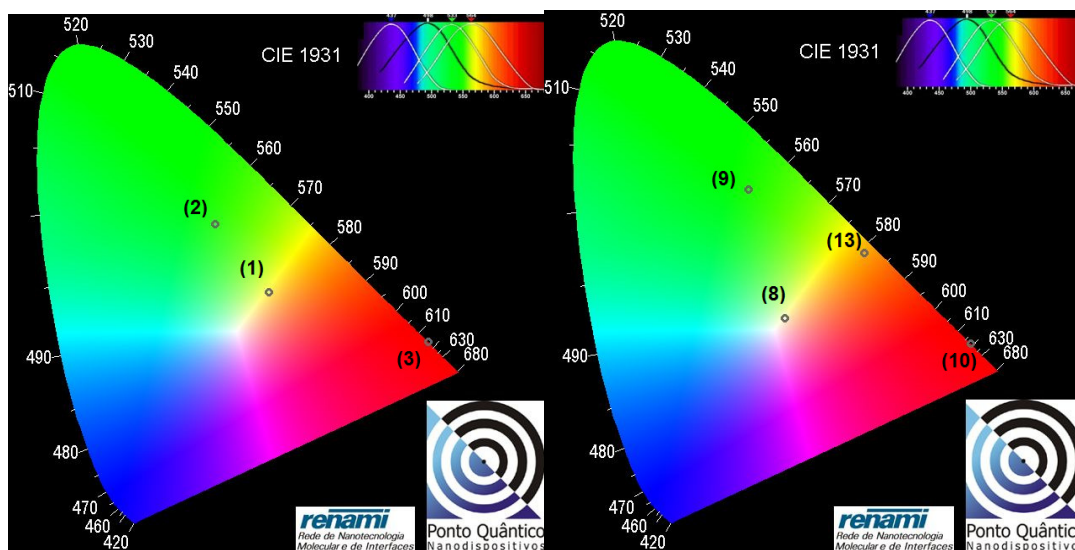


Figura 6.25 Diagrama de cromaticidade para os compostos de Dy(III), Tb(III) e Eu(III) e Sm(III).

Os diagramas de cromaticidades revelam que os compostos de Eu(III), $[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) e $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**), apresentam emissões com caráter monocromáticas, uma vez que suas respectivas coordenadas de cromaticidade (apresentadas na Tabela 6.4) se encontram muito próximas das bordas dos diagramas. Ao se comparar tais complexos podemos notar que o complexo (**10**) se encontra mais próximo do vértice do vermelho no diagrama evidenciando uma maior pureza em sua emissão. Ambos os complexos de Eu(III) apresentaram um bom perfil de luminescência para serem utilizados como marcadores ópticos. Por outro lado, o complexo de Sm(III), $\{[\text{Sm}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**13**), apresentou luminescência na região do laranja, se encontrando levemente deslocado da borda do diagrama. Ademais os complexos contendo o íon Tb(III), $[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) e $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**) apresentaram emissões de cor verde, com o complexo (**2**) apresentando esta cor verde levemente deslocada para a região do amarelo devido a maior intensidade proporcional das bandas de emissão ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{4,3}$ em relação com as bandas ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{5,6}$. Por fim, o diagrama também exhibe as respectivas emissões para os complexos de Dy(III), $[\text{Dy}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) e $\{[\text{Dy}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**), com o complexo (**1**) possuindo uma maior luminescência na

região do amarelo, uma vez que a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (responsável pela emissão no amarelo) é mais intensa nesse composto do que no composto (8).

Tabela 6.4 Coordenadas das emissões dos complexos.

| Complexo | Coordenadas do diagrama de cromaticidade (CIE) | |
|--|--|-----------|
| [Dy ₂ (2,5tdc) ₃ (dmf) ₂ (H ₂ O) ₂]·2dmf·H ₂ O (1) | X = 0,405 | Y = 0,402 |
| [Tb ₂ (2,5-tdc) ₃ (dmf) ₂ (H ₂ O) ₂]·2dmf·H ₂ O (2) | X = 0,313 | Y = 0,519 |
| [Eu ₂ (2,5-tdc) ₃ (dmf) ₂ (H ₂ O) ₂]·2dmf·H ₂ O (3) | X = 0,682 | Y = 0,316 |
| {[Dy ₂ (2,5-tdc) ₃ (dmsO) ₂]·H ₂ O} _n (8) | X = 0,367 | Y = 0,354 |
| {[Tb ₂ (2,5-tdc) ₃ (dmsO) ₂]·H ₂ O} _n (9) | X = 0,304 | Y = 0,576 |
| {[Eu ₂ (2,5-tdc) ₃ (dmsO) ₂]·H ₂ O} _n (10) | X = 0,687 | Y = 0,310 |
| {[Sm ₂ (2,5-tdc) ₃ (dmsO) ₂]·H ₂ O} _n (13) | X = 0,504 | Y = 0,466 |

6.2 Estudo fotoluminescente de emissão no infravermelho próximo (NIR).

Historicamente, os íons lantanídeos como Eu(III) e Tb(III) tem sido extensivamente estudados devido as suas finas e intensas linhas de emissão e elevados tempos de vida na região visível do espectro eletromagnético. Tais fatos os tornaram promissores em diversas aplicações, como por exemplo, em ensaios biológicos (BATTERSBY; TRAU, 2007; MEDINTZ *et al.*, 2005) e constituintes de dispositivos que compõem telas de aparelhos eletrônicos (REYES, *et al.*, 2002; HERRERA *et al.*, 2006). Entretanto, em um fator de comparação, outros íons lantanídeos como o Nd(III), Er(III), Ho(III) e Pr(III) tem sido pouco estudados, apesar de suas emissões na região do infravermelho próximo (NIR). O interesse pelo íon Nd(III) deve-se ao fato desse elemento possuir uma configuração eletrônica envolvendo o nível $4f$ com transições de elevada eficiência quântica e emissão de luz em aproximadamente 1,06 μm (atribuída à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). Devido a isso o neodímio é considerado um dos elementos de maior interesse na produção de materiais aplicados à fabricação de dispositivos para

emissão laser, sendo o primeiro íon Ln(III) utilizado para construção de um laser. Dentre o grande número de materiais cristalinos dopados com neodímio, destaca-se o (Nd:YAG – Granada de Ytrio Alumínio dopado com Nd), de estrutura cúbica, sendo o mais antigo e comumente usado, por causa de sua boa qualidade óptica, alta condutividade térmica e dureza. O íon Er(III) tem atraído muita atenção devido ao fato de sua emissão ser aplicável para amplificadores ópticos planares em telecomunicações operando em torno de 1,50 μm (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) assim como para diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Semelhantemente ao íon Er(III), as emissões na região do NIR para os compostos contendo o íon Ho(III) que resultam das transições entre os inúmeros níveis de energia localizados abaixo dos níveis ${}^5\text{F}_4$ e ${}^5\text{S}_2$, tem se tornado um assunto muito atraente devido as suas potenciais aplicações em sistemas de telecomunicações.

A pesquisa em LnMOFs segue este mesmo caminho, enquanto que o estudo de emissão na região do infravermelho próximo (NIR) destes compostos (mais usualmente: Nd(III), Yb(III) e Er(III)) são pouco estudados principalmente pelos motivos:

- (i) – A maioria dos ligantes não são bons sensibilizadores dos íons Nd(III), Yb(III) e Er(III), com coeficientes de absorvidade molares tipicamente menores do que 10 L. mol⁻¹.cm⁻¹ e,
- (ii) – A diferença de energia (*gap*) entre o primeiro estado emissor excitado e o estado fundamental é muito pequena (~ 5400 e 6500 cm⁻¹ para os íons Nd(III) e Er(III), respectivamente) e são facilmente desativados por canais não radiativos, promovidos pelas vibrações dos grupos C – H, C = C, O – H e N – H da rede metalo-orgânica.

Existem na literatura diversos exemplos de LnMOFs e seus estudos fotofísicos de emissão na região do NIR. Herrera e colaboradores (HERRERA *et al.*, 2006) tem pesquisado uma extensa família de materiais (cadeias helicoidais 1D, folhas 2D e redes 3D) possuindo pontes Ru – CN – Ln, (onde: Ln = Nd(III), Yb(III) e Er(III)) em que a luminescência na região do NIR pode ser eficientemente sensibilizada devido a uma transferência de energia Ru \rightarrow Ln. Adicionalmente, White *et al.* prepararam a rede porosa [Yb₂(pvdc)₃(H₂O)₂].6DMF.8,5H₂O (WHITE *et al.*, 2009), na qual o ligante pvdc foi utilizado para uma eficiente sensibilização da emissão do íon Yb(III) em aproximadamente 1000 nm. Quando tais materiais são co-dopados com diversos íons Ln(III), as LnMOFs podem ser utilizadas como emissoras de luz bimodais (ou

multicoloridas). Uma emissão bimodal (ou multicolorida) pode ser aplicada na detecção e imagem de células terapêuticas, *in vitro* e *in vivo* (quando uma específica imagem de fluorescência pode ser selecionada por um filtro óptico específico) (LIM *et al.*, 2009). Uma aplicação foi reportada por White *et al.* que propôs uma aproximação para a criação dos sistema de “códigos de barras luminescentes”, que se baseia em uma MOF contendo múltiplos íons Ln(III) emissores no NIR, como mostra a Figura 6.26.

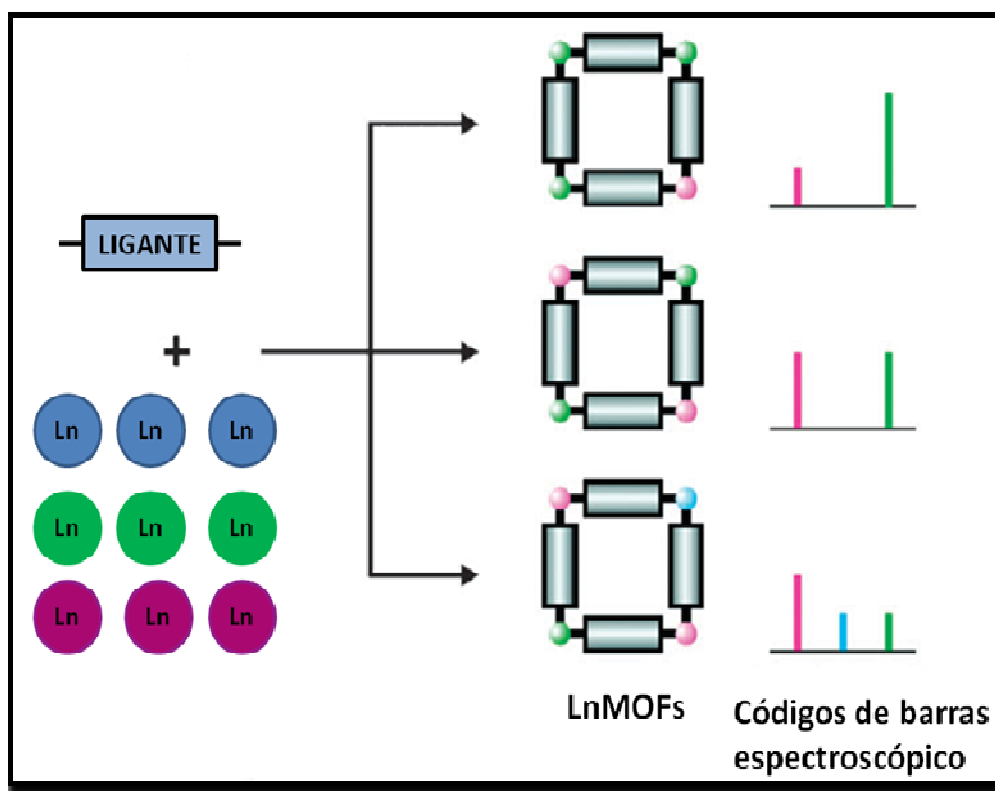


Figura 6.26 Código de barras espectroscópico (WHITE *et al.*, 2009).

O composto $[(Er_xYb_{1-x})_2(pvdc)_3(H_2O)_2] \cdot 6DMF \cdot 8,5H_2O$ (com $x = 0,32 ; 0,58 ; 0,70$ e $0,81$) possuindo diferentes quantidades de Er(III) e Yb(III) são excitados pelo mesmo cromóforo orgânico e a intensidade relativa das emissões dos íons Yb(III) e Er(III) são linearmente correlacionadas as suas respectivas quantidades no material. Dessa forma, temos uma relação entre a composição dos íons lantanídeos e a respectiva emissão dos íons Er(III)/Yb(III), promovendo uma espécie de impressão digital para os códigos de barras. Inúmeros e diversos sistemas desse tipo que funcionam como códigos de barras luminescentes podem ser construídos pelo uso de diferentes

quantidades de íon Ln(III) ou pelo uso de diferentes íons. Essa ideia foi demonstrada com o composto $[(\text{Nd}_{0,09}\text{Er}_{0,55}\text{Yb}_{0,36})_2(\text{pvdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{DMF} \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$, como pode ser visto pelo seu espectro de emissão na Figura 6.27.

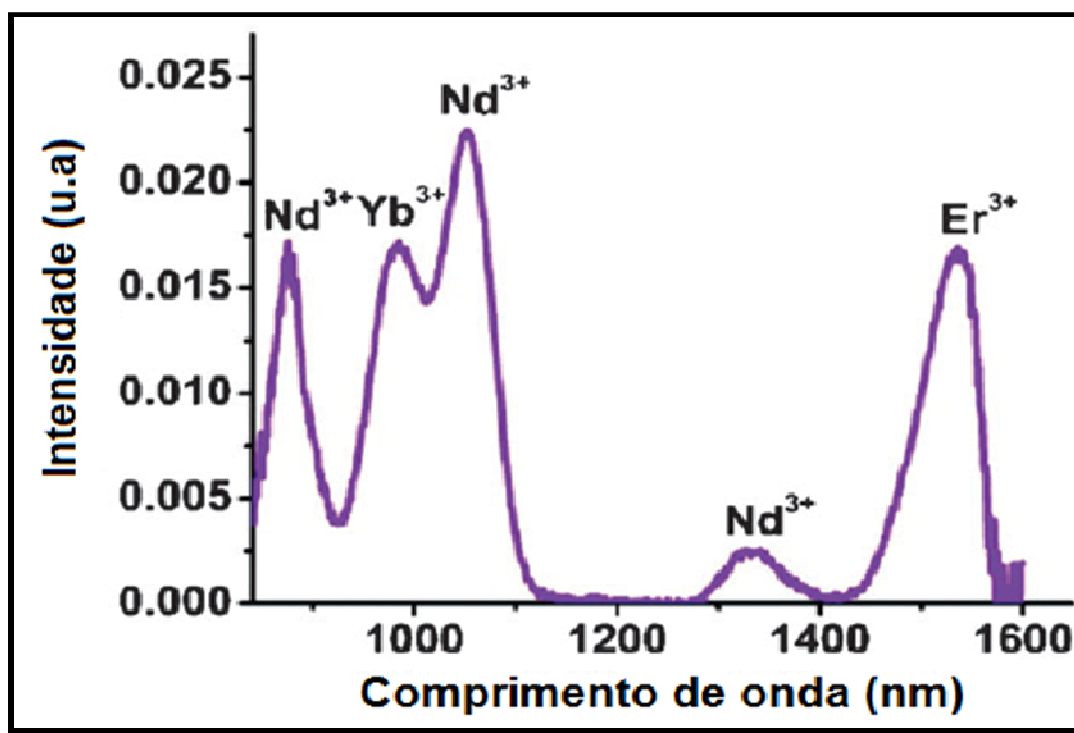


Figura 6.27 Espectro de emissão do composto $[(\text{Nd}_{0,09}\text{Er}_{0,55}\text{Yb}_{0,36})_2(\text{pvdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{DMF} \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$.

De acordo com esse contexto, foram obtidos os espectros de excitação e emissão dos compostos de Nd(III), Er(III), Pr(III) e Ho(III), capazes de emitir radiação na região do infravermelho próximo (NIR). O espectro de excitação para o complexo $\{[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (7) foi obtido a 77K e monitorado em torno da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do íon Nd(III). Esse espectro exibe uma larga banda de absorção entre 290 a 340 nm, que é atribuída a transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ (π, π^*) do anel tiofeno pertencente ao ligante 2,5-tdc²⁻ e uma série de bandas correspondentes às transições intraconfiguracionais $4f-4f$ do estado fundamental ${}^4\text{I}_{9/2}$ aos estados excitados ${}^4\text{D}_{1/2}$ (350 nm), ${}^2\text{P}_{1/2}$ (429 nm), ${}^4\text{G}_{11/2}$ (458 nm), ${}^2\text{G}_{9/2}$ (511 nm), ${}^4\text{G}_{7/2}$ (522 nm), ${}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$ (579 nm) e ${}^2\text{H}_{11/2}$ (621 nm) (Figura 6.28).

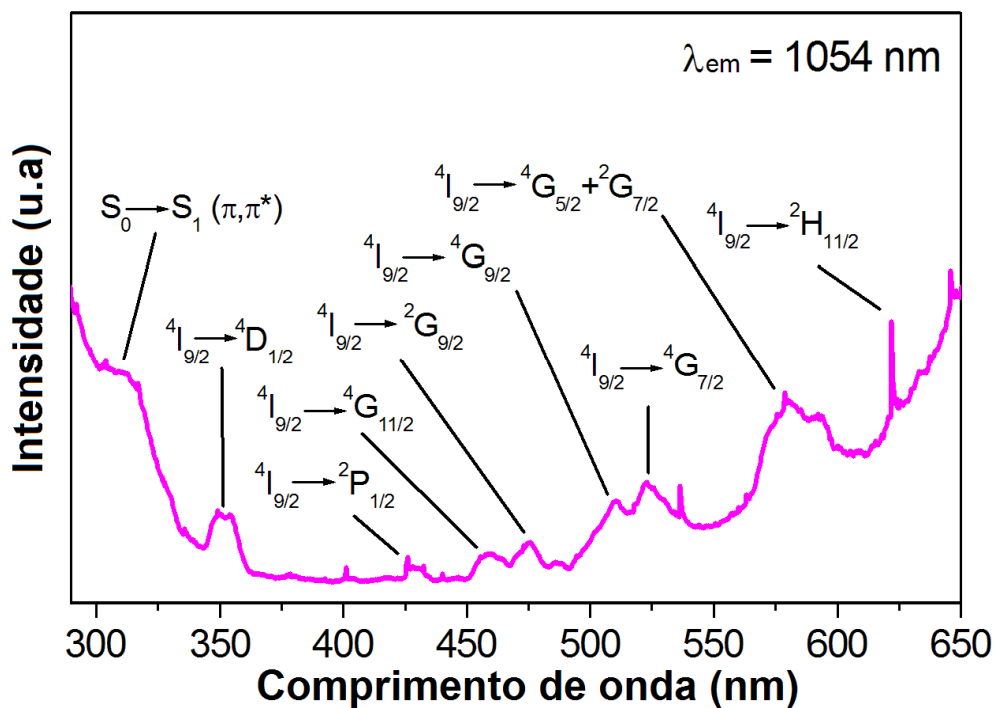


Figura 6.28 Espectro de excitação do complexo $\{[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**) obtido a 77 K.

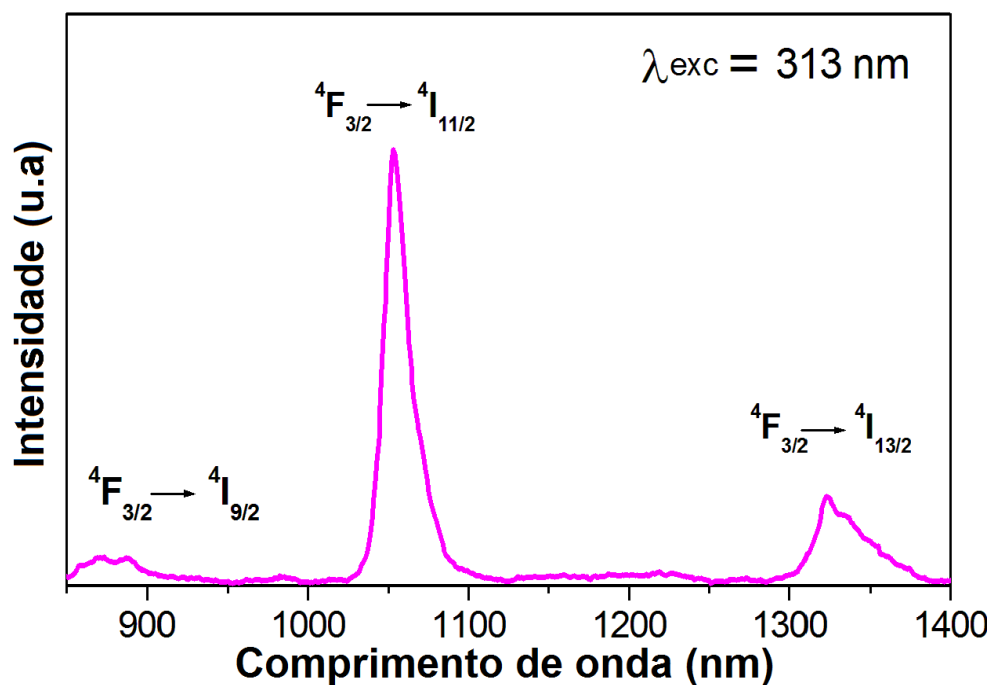


Figura 6.29 Espectro de emissão do complexo $\{[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**) obtido a 77K, sob excitação em 310 nm.

Após excitação na banda de absorção do ligante 2,5-tdc²⁻, em 313 nm, o espectro de emissão (Figura 6.29) do complexo {[Nd₂(2,5-tdc)₃(dmf)₂(H₂O)₂].dmf.H₂O}_n (7) exibe as principais bandas na região do NIR referentes ao íon Nd(III) e correspondem as transições ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2} (887 nm), ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} (1054 nm) e ⁴F_{3/2}→⁴I_{13/2} (1322 nm). Isso indica que o ligante 2,5-tdc²⁻ atua como uma antena para a sensibilização da luminescência na região do NIR no complexo contendo o íon Nd(III). Mesmo não sendo de alta intensidade, é importante notar essa emissão, uma vez que é comum em matrizes orgânicas essa emissão ser suprimida devido à grande quantidade de modos vibracionais que podem desativar os estados excitados do íon Nd(III). Tal fato faz do presente composto um possível candidato a dispositivo emissor na região do infravermelho, dentre os quais se destacam diversos complexos de Nd(III) contendo ligantes β-dicetonas com aplicações em telecomunicações e diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (PITOIS, 2003; SILVA *et al.*, 2006). Ao se utilizar uma fonte de excitação mais potente como o laser (100 mW – 370 J), também observamos as mesmas linhas de emissão do íon Nd(III).

O íon hólmio(III), com configuração eletrônica [Xe] 4f¹⁰6s² possui 47 termos multipletos e 107 níveis com diferentes valores de J ocasionado pelo acoplamento spin – órbita. O seu estado fundamental é o ⁵I₈, e apesar dos seus espectros serem complexos sua análise teórica foi realizada e encontra-se presente na literatura (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968). A intensidade das bandas de absorção do íon Ho(III) também se encontra discutida em alguns trabalhos (STEPHENS; REID; RICHARDSON, 1984; HUSSAIN; ANSARI; IFTIKHAR, 2004). Na Figura 6.30, vê-se o espectro de excitação do complexo {[Ho₂(2,5-tdc)₃(dmsO)₂].H₂O}_n (15), obtido na região de 250 a 600 nm, a 77K, com emissão monitorada em 661 nm. Uma larga banda compreendida entre 250 – 325 nm pode ser atribuída à transição eletrônica S₀→S₁ do anel tiofeno pertencente ao ligante 2,5-tdc²⁻. Adicionalmente, uma série de bandas correspondentes às transições intraconfiguracionais 4f – 4f características do íon Ho(III) do estado fundamental (⁵I₈) aos estados excitados ³K₆ (328 nm), ⁵G₃ (345 nm), ³G₆ (361 nm), ³K₇ + ⁵G₄ (386 nm), ⁵G₅ (417 nm), ⁵G₆ + ⁵F₁ (453 nm), ³K₈ (473 nm), ⁵F₃ (485 nm) e ⁵F₄ (535 nm) são observadas no espectro, estando em completo acordo com o espectro de reflectância difusa discutido para esse composto.

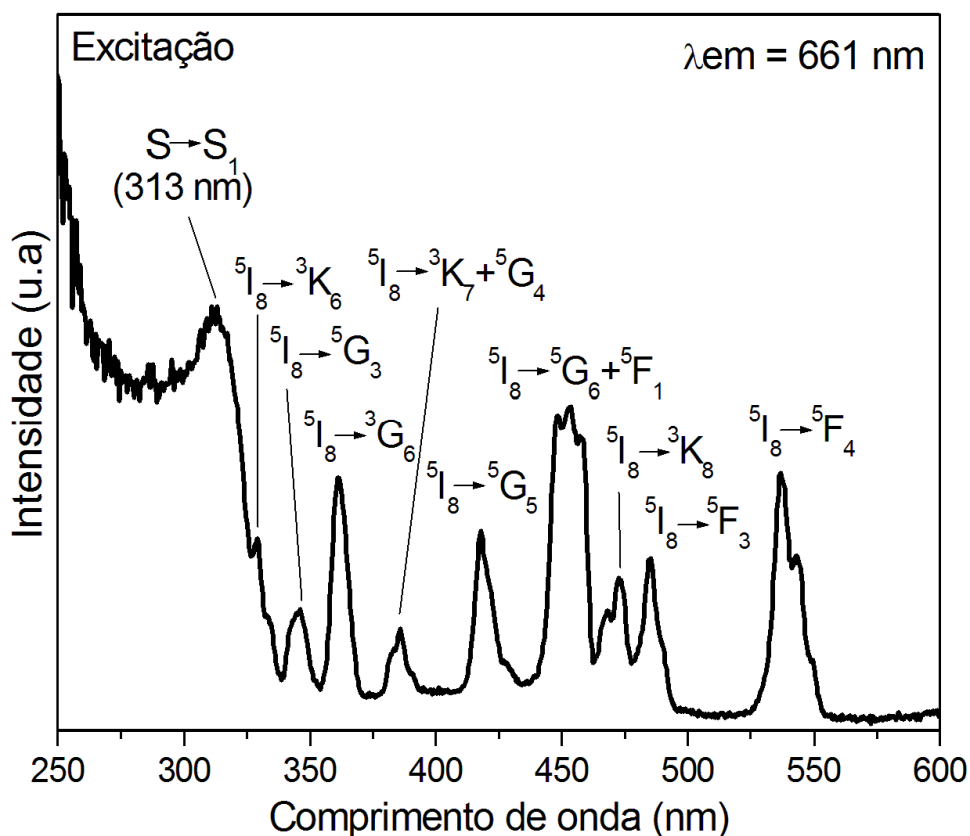


Figura 6.30 Espectro de excitação do complexo de Ho(III), com emissão monitorada em torno de 661 nm, obtido a 77K.

Ao se excitar o complexo na banda de absorção do ligante 2,5-tdc²⁻ (em 313 nm), observamos as características transições referentes ao íon Ho(III), tanto na região visível (Figura 6.31a) quanto na região do infravermelho próximo (Figura 6.31b) do espectro eletromagnético. Duas bandas centradas em 580 nm e 661 nm são atribuídas às transições eletrônicas dos estados excitados $^5S_2 + ^5F_4$ e 5F_5 ao estado fundamental 5I_8 , respectivamente. Uma intensa linha de emissão na região do NIR, centrada em 980 nm pode ser atribuída à transição $^5F_5 \rightarrow ^5I_7$. O composto foi também excitado diretamente nas transições eletrônicas referentes ao íon Ho(III), e o perfil nos espectros de emissão (visível e NIR) não foi alterado.

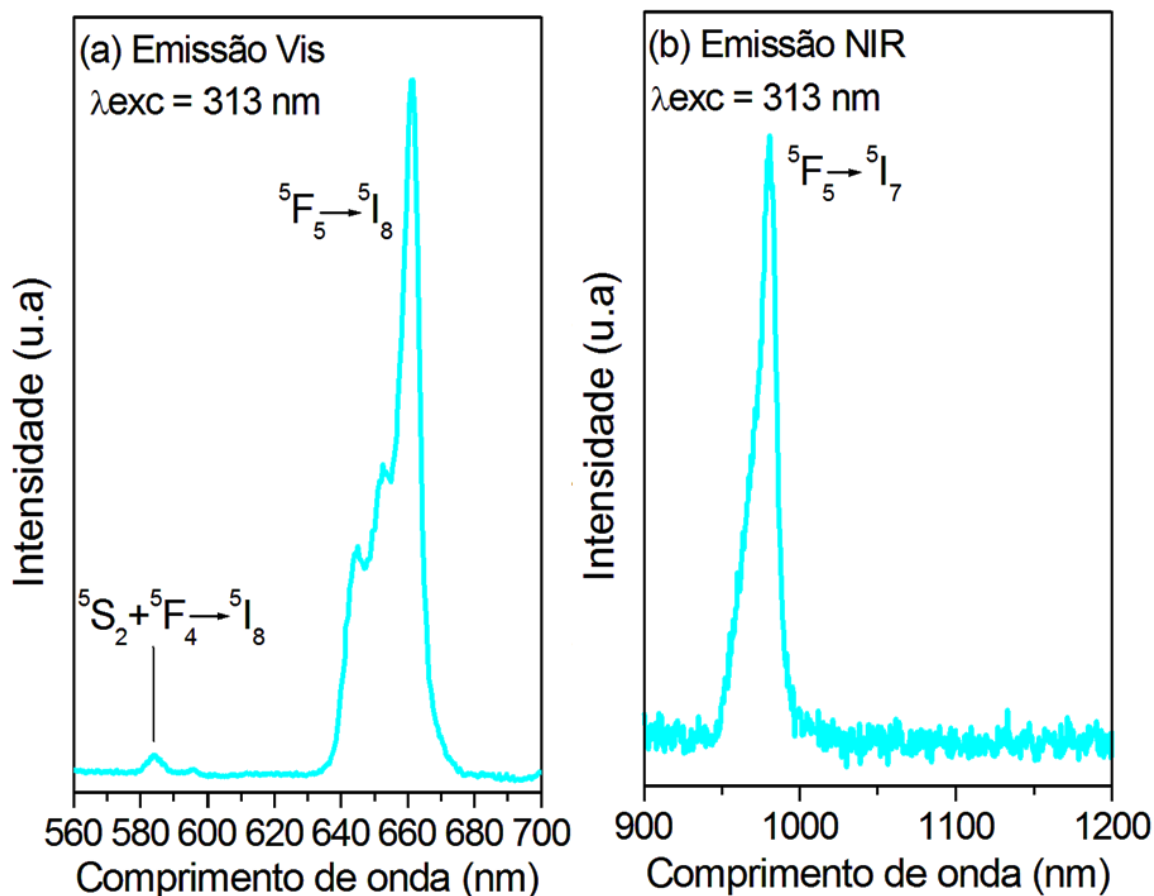


Figura 6.31 Espectros de emissão sob excitação em 313 nm do complexo de Ho(III) (a) região visível (Vis) e (b) região do infravermelho próximo (NIR).

O espectro de excitação para o complexo $\{[\text{Er}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**16**) foi registrado no intervalo de 250 a 600 nm, a 77K (Figura 6.32a), com emissão monitorada na transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1532 nm). Tal espectro exibe uma intensa e larga banda na região de 250 a 350 nm, atribuída à transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ (π, π^*) do ligante 2,5-tdc²⁻, bem como as transições $f-f$ características do íon Er(III) em: 363 nm, 378 nm, 407 nm, 453 nm, 488 nm, 521 nm e 547 nm, atribuídas às transições do estado fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ aos estados excitados ${}^2\text{K}_{15/2}$, ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^2\text{G}_{9/2} + {}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$, respectivamente. Após excitação no comprimento de onda de absorção do ligante (313 nm) o espectro de emissão do complexo (**16**) (Figura 6.32b) exibe a característica emissão na região do infravermelho próximo em 1541 nm relativa à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ pertencente ao íon Er(III).

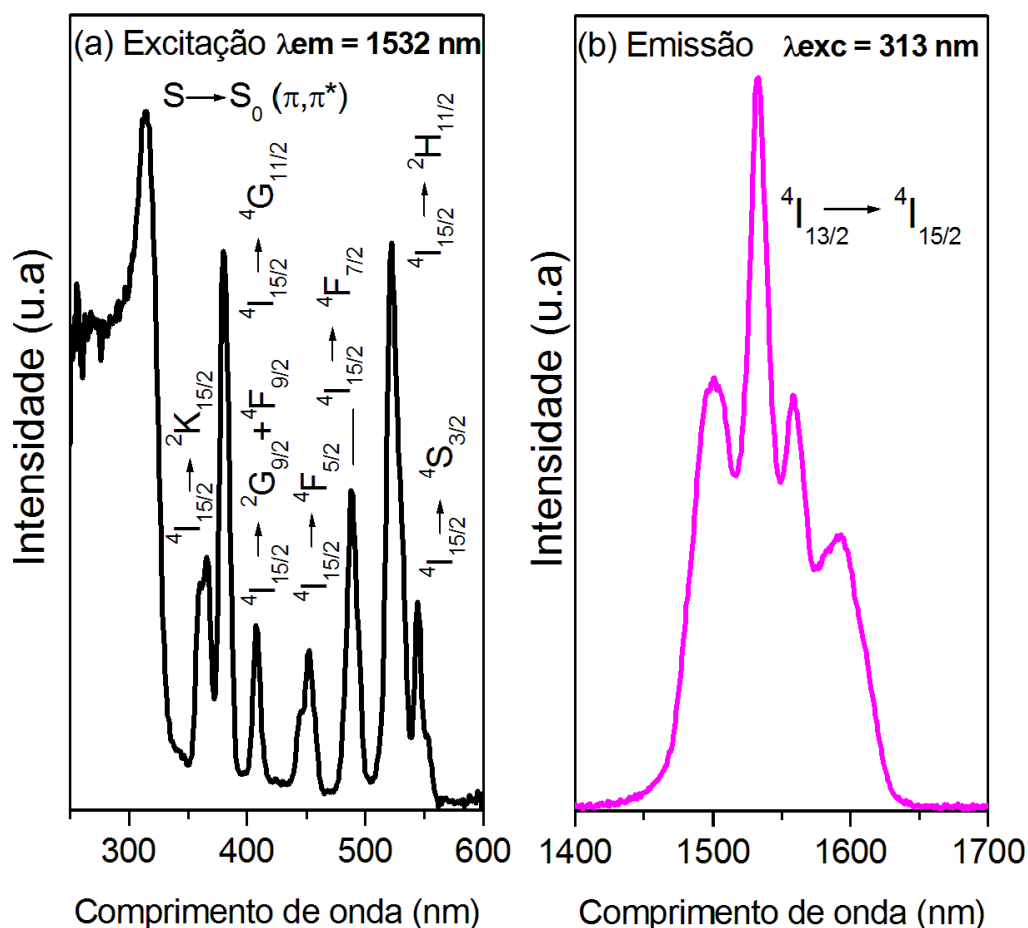


Figura 6.32 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para complexo de Er(III) (**16**), a 77K.

O espectro de excitação para o complexo $\{[\text{Pr}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**18**) foi obtido a 77 K e monitorado em torno da transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2$ do íon Pr(III). Esse espectro exibe uma banda larga entre 250 a 350 nm, que é atribuída à transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ (π, π^*) do anel tiofeno pertencente ao ligante 2,5-tdc². Adicionalmente, três picos correspondentes às transições intraconfiguracionais $4f - 4f$ do estado fundamental $^3\text{H}_4$ aos estados excitados $^3\text{P}_2$ (448 nm), $^1\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$ (471 nm) e $^1\text{D}_2$ (591 nm) são observados (Figura 6.33a). O espectro de emissão (Figura 6.33b) do complexo foi registrado no intervalo de 900 – 1200 nm, a 77K, com excitação na banda do ligante (322 nm), no qual podemos notar a linha de emissão na região do NIR característica do íon Pr(III), que consiste da transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2$ (1032 nm), comprovando a transferência de energia intramolecular ligante – íon Ln(III).

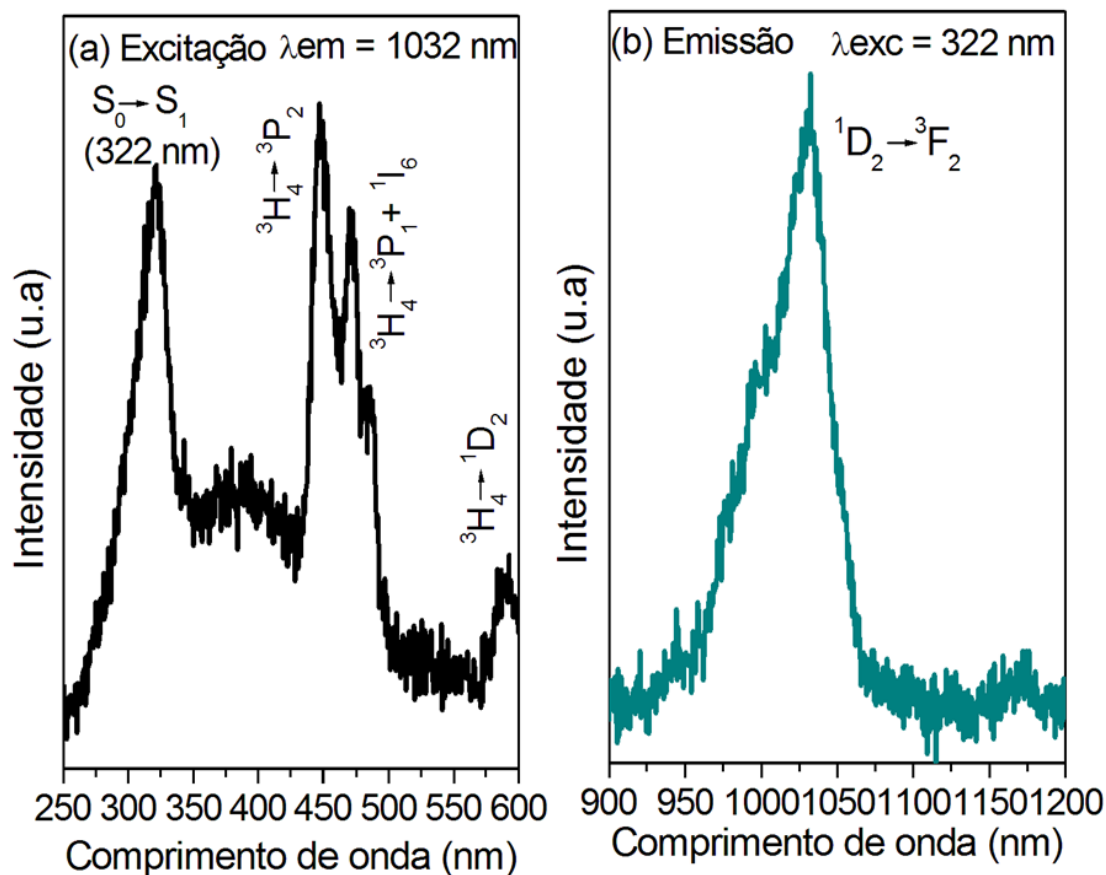


Figura 6.33 Espectros de excitação (a) e emissão (b), para o complexo de Pr(III), a 77K.

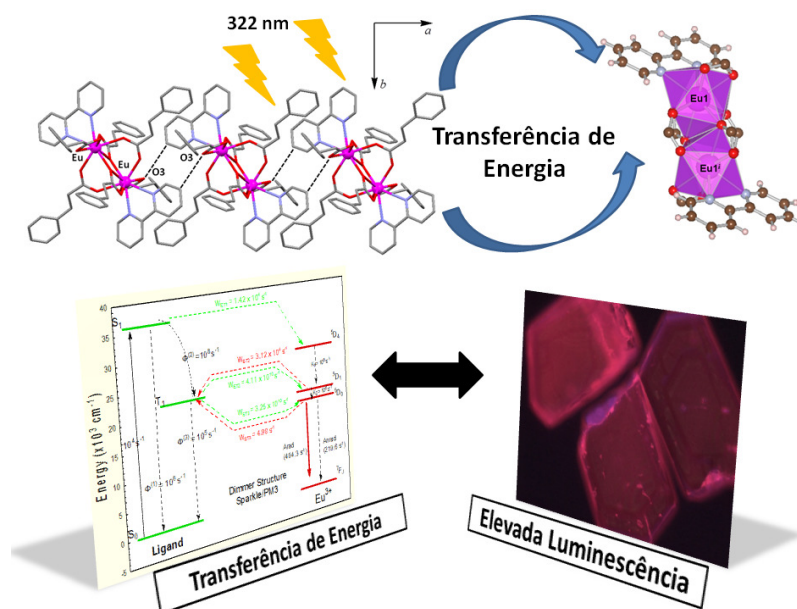
6.3 Resultados obtidos.

Nesse capítulo foram apresentados o estudo fotofísico na região do visível de duas séries de compostos contendo o ânion 2,5-tiofenodicarboxilato, denominados $[Ln_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($Ln = \text{Dy}$ (**1**), Tb (**2**), Eu (**3**) e Gd (**4**)) e $\{[Ln_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($Ln = \text{Dy}$ (**8**), Tb (**9**), Eu (**10**), Gd (**11**) e Sm (**13**)). As energias dos estados tripletos (T_1) do ligante 2,5- tdc^{2-} foram determinadas a partir dos respectivos complexos de Gd(III) (complexos (**4**) e (**11**)) e se mostraram bastante próximas em seus valores de energia, como já era de se esperar. Tais valores de energia se encontram acima dos valores de energia dos respectivos estados emissores ${}^4F_{9/2}$, do íon Dy(III), 5D_4 do íon Tb(III) e 5D_0 do íon Eu(III) tornando possível o processo de transferência de energia intramolecular, resultando em fortes emissões na região do verde e vermelho para os complexos contendo os íons Tb(III) e Eu(III),

respectivamente. Comparando-se a intensidade da transição hipersensitiva ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (responsável pela emissão de cor verde) dos complexos **(2)** e **(9)** podemos notar uma maior intensidade desta transição no complexo $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(9)** evidenciando uma maior intensidade de luminescência nesse composto quando comparado ao composto $[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(2)**. De acordo com os diagramas de cromaticidade, a emissão no composto **(2)** se encontra levemente deslocada para a região do amarelo quando comparada com a emissão no complexo **(9)**. O número de osciladores de tipo O – H (provenientes das moléculas de água) e C – H (provenientes das moléculas de dmsO e dmf) presentes nas estruturas dos complexos influenciam de forma direta os valores dos tempos de vida de decaimento dos seus estados emissores (5D_4). Assim, o complexo $[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(2)** possui um maior número de osciladores O – H (provenientes das duas moléculas de água coordenadas diretamente ao térbio) demonstrando menores valores de tempos de vida (a 298 e 77K) em relação ao complexo $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(9)**. A mesma linha de raciocínio pode ser aplicada aos respectivos complexos de Eu(III): $[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(3)** e $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(10)**. A presença de osciladores do tipo O – H no complexo **(3)** é refletida no maior valor da taxa de decaimento não radiativo ($A_{\text{NRAD}} = 1146 \text{ s}^{-1}$) nesse complexo do que no complexo **(10)** ($A_{\text{NRAD}} = 861 \text{ s}^{-1}$). Tais parâmetros afetam os valores dos tempos de vida de decaimento do estado emissor (5D_0) desses complexos, resultando por fim em uma maior eficiência quântica para o complexo **(10)** ($\eta = 35\%$) quando comparado com a eficiência quântica ($\eta = 32\%$) no complexo **(3)**. Tanto nos espectros de emissão dos compostos contendo o íon Tb(III) quanto o dos compostos contendo o íon Eu(III) não são observadas as bandas de fosforescência dos ligantes $2,5\text{-tdc}^{2-}$, revelando uma eficiente transferência de energia ligante – Ln(III), o que evidencia que tais compostos funcionam como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL's). Adicionalmente, os complexos contendo o íon Tb(III) possuem a transição hipersensitiva ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ bastante fina, o que é uma característica bastante interessante para aplicação como marcador óptico. Por fim, os espectros de excitação e emissão dos compostos $\{[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(7)** e $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Ho **(15)**, Er **(16)** e Pr **(18)**), emissores na região do infravermelho próximo, foram feitos e podemos observar que ao se excitar tais compostos na banda de máxima absorção do ligante $2,5\text{-tdc}^{2-}$ (em 313 nm para os complexos **(7)**, **(15)** e **(16)** e 322 nm para o complexo **(18)**), observamos as respectivas

emissões características de tais íons lantanídeos. Tal fato demonstra que o efeito antena também é operativo nesses compostos.

7 FOTOLUMINESCÊNCIA DOS COMPLEXOS COM O ÂNION HIDROGINAMATO.



7 Fotoluminescência dos Complexos com o Ânion Hidrocinamato - Considerações Gerais.

7.1 Estudo fotoluminescente dos complexos $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (Ln = Dy (19), Tb (20) e Eu (21)).

7.1.1 Tempos de vida de emissão dos complexos $[\text{Tb}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (20) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (21).

7.1.2 Parâmetros de intensidades experimentais para o íon Eu(III) no complexo (21).

7.2 Estudo fotoluminescente dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (Ln = Tb (24), Eu (25) e Gd (26)).

7.2.1 Fosforescência do complexo $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (26).

7.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (Ln = Tb(III) (24) e Eu(III) (25)).

7.3 Diagramas de Cromaticidade (CIE).

7.4 Conclusão

7 Fotoluminescência dos Complexos com o Ânion Hidrocinamato - Considerações Gerais.

Neste capítulo trataremos o estudo fotofísico de emissão na região do visível dos complexos contendo o ânion hidrocinamato (cin^-). Este capítulo será dividido em duas seções. Na seção 7.1 trataremos o estudo fotoluminescente dos compostos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (**19**), Tb (**20**), Eu (**21**) e Gd (**23**)). Já na seção 7.2 serão apresentadas as propriedades fotoluminescentes dos compostos contendo o ânion hidrocinamato e o ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina (bpy), de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**24**), Eu (**25**) e Gd (**26**)). Adicionalmente, aliado aos dados experimentais, será exibido para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**) um estudo teórico (envolvendo a determinação da geometria do estado fundamental, cálculos dos parâmetros de intensidades teóricas (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), valores das taxas de transferências de energias (W_{ET} e W_{BT}), cálculo dos rendimento e eficiência quânticas) sendo então possível elucidar de uma forma mais completa os processos de transferência de energia para esse complexo, que se apresentou com uma elevada eficiência quântica de emissão, podendo se tornar esse sistema promissor para aplicações no campo de eficientes dispositivos luminescentes. Tal estudo teórico foi feito com a colaboração do professor Dr. Ricardo Oliveira Freire, do departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

7.1 Estudo fotoluminescente dos complexos $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{Hcin}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (19), Tb (20) e Eu (21)).

Devido às excelentes propriedades fotoluminescentes dos íons Dy(III), Tb(III) e Eu(III) as propriedades fotofísicas dos complexos (19), (20) e (21) foram estudadas. O espectro de excitação no estado sólido, na temperatura de 298 K para o complexo contendo o íon Dy(III) (Figura 7.1a) exibe uma larga banda na região de 250 a 300 nm que corresponde à transição eletrônica $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ da porção aromática do ligante cin. Diversas transições intraconfiguracionais $4f - 4f$ na região de 350 a 400 nm correspondentes às características transições do íon Dy(III) são observadas. Tais transições $f - f$ são atribuídas: ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{17/2}$ (323 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$ (349 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (363 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2} + {}^4\text{M}_{21/2}$ (387 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (397 nm) and ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ (426 nm), que estão em concordância com o espectro de reflectância difusa discutido para o complexo. O espectro de emissão do complexo (Figura 7.1b) após excitação no comprimento de onda de máxima absorção do ligante (262 nm), exibe as principais linhas de emissão do íon Dy(III), como finas bandas correspondendo às transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (474 nm e 482 nm), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (572 nm) e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ (661 nm). Esse complexo apresenta a linha de emissão mais intensa com $\Delta J = 2$ e conectada à transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$. Essa linha de emissão hipersensitativa em 572 nm é afetada pelo ambiente químico do íon Dy(III) (KUANG *et al.*, 2006). A emissão amarela que é muito mais intensa do que a azul foi observada no estado sólido.

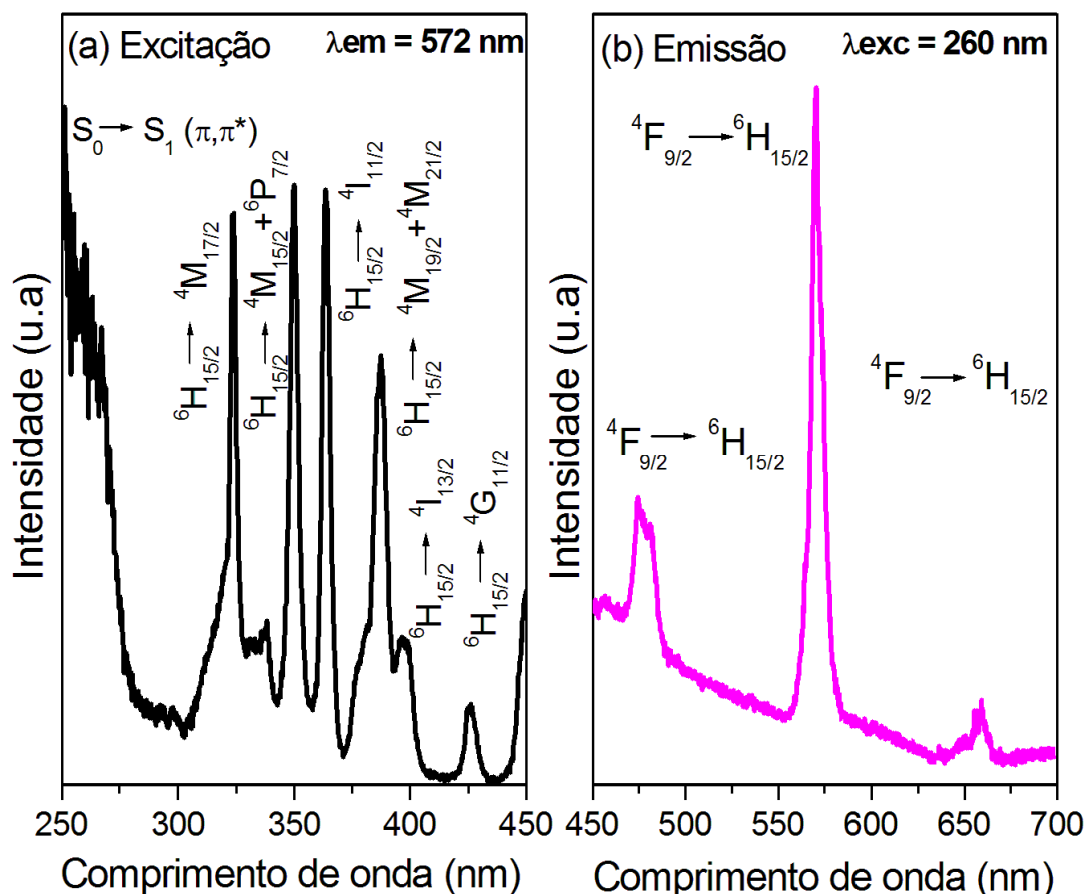


Figura 7.1 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Dy(III), a 298 K.

O espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**20**) na temperatura de 298 K é mostrado na Figura 7.2a, e de maneira similar ao espectro de excitação do complexo (**19**), observamos uma banda larga, na região de 250 a 300 nm, centrada em 263 nm, correspondente à transição do estado fundamental S_0 ao estado excitado S_1 do ligante orgânico. Adicionalmente, podemos observar uma série de bandas finas decorrente das transições $4f - 4f$ do íon Tb(III) atribuídas à transição do estado fundamental 7F_5 aos estados excitados 5D_0 (317 nm), 5L_6 (340 nm), 5L_9 (351 nm), $^5L_{10}$ (368 nm), 5G_6 (378 nm) and 5D_4 (486 nm). O composto (**20**) exibe as principais linhas de emissão características do íon Tb(III), quando excitado no comprimento de onda de absorção do ligante em 263 nm. O espectro de emissão (Figura 7.2b), realizado na temperatura de 298 K na faixa de 400 a 700 nm é formado pelas transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (488 e 491 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543 e 549 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (583 e 588 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (622 nm). O composto foi também excitado na transição $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ (351 nm), mas nenhuma diferença no perfil das transições $4f - 4f$ foi observado.

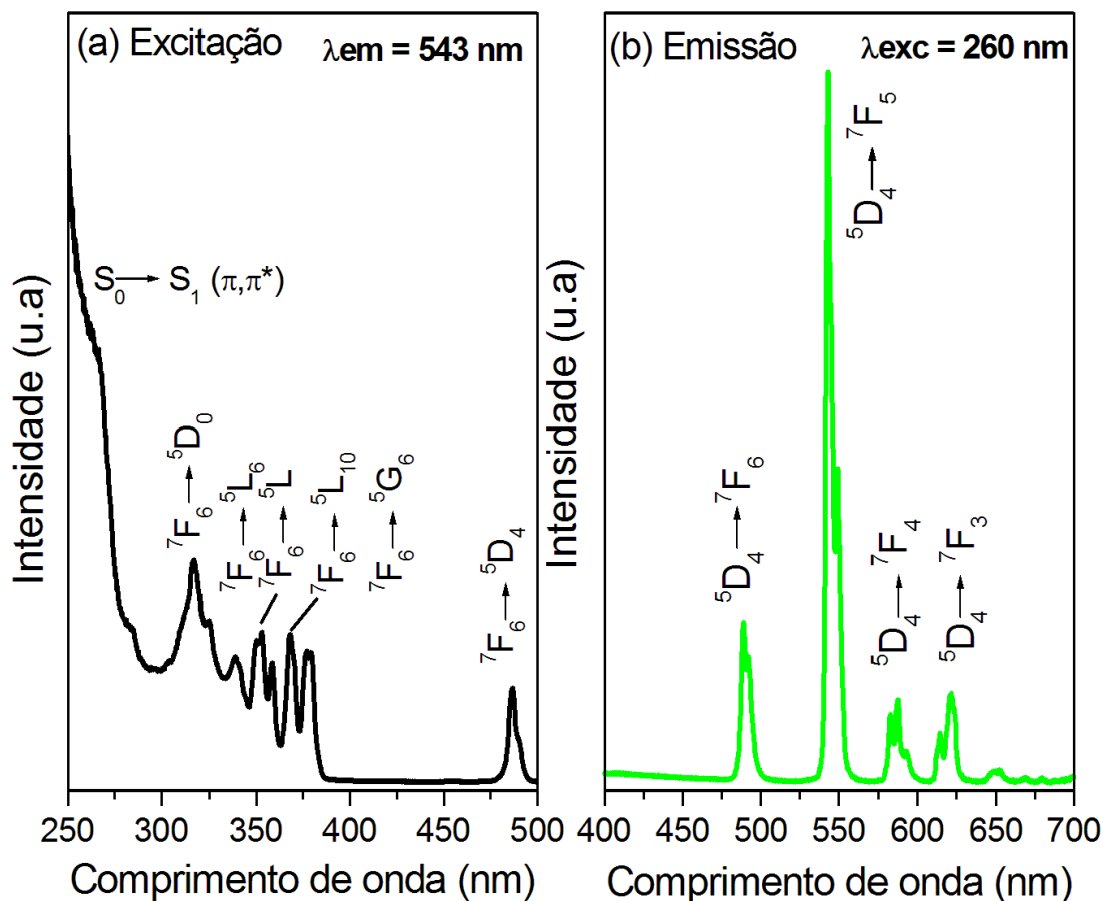


Figura 7.2 Espectros de excitação (a) e emissão (b) para o complexo de Tb(III), a 298 K.

O espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**) foi obtido na temperatura de 298K e na faixa espectral de 250 a 550 nm, com a emissão monitorada na transição hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 613 nm (Figura 7.3a). Esse espectro exibe uma intensa e larga banda entre 250 a 340 nm que é atribuída à transição eletrônica $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ (π, π^*) do ligante cin^- e diversas bandas finas que são atribuídas às transições intraconfiguracionais $4f^6$ do estado fundamental $^7\text{F}_0$ para os estados excitados do íon Eu(III): $^5\text{G}_6$ (360 nm), $^5\text{H}_4$ (374 nm), $^5\text{L}_6$ (393 nm), $^5\text{D}_3$ (414 nm), $^5\text{D}_2$ (464 nm) e $^5\text{D}_1$ (533 nm). A Figura 7.3b mostra o espectro de emissão do complexo em estudo obtido na região de 550 a 750 nm, sob excitação no comprimento de onda de absorção do ligante cin^- (278 nm), a 298K.

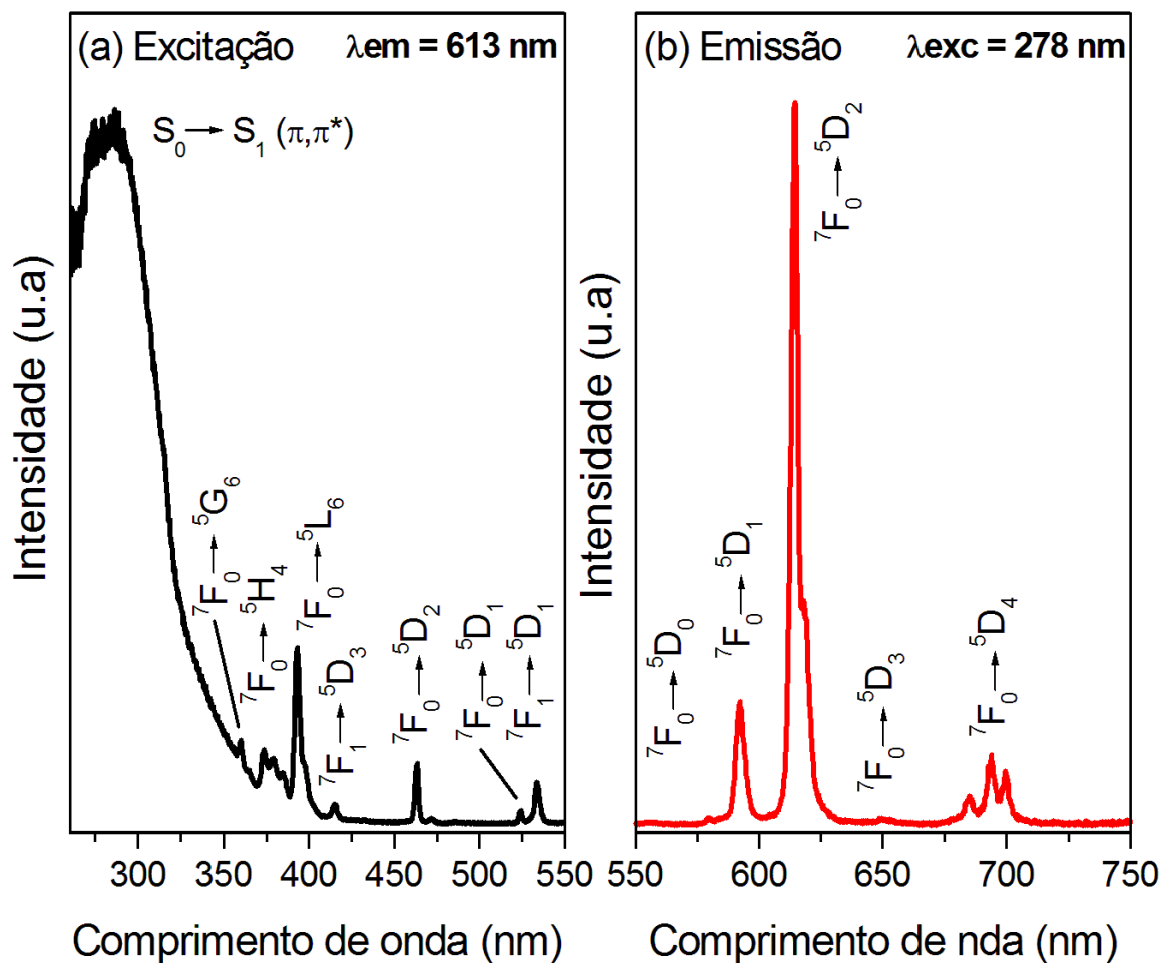


Figura 7.3 Espectros de excitação (a) e emissão (b) do complexo de Eu(III), a 298 K

A fim de racionalizar o processo de transferência de energia do ligante cin^- para os íons Dy(III), Tb(III) e Eu(III), foi obtido o espectro de emissão na temperatura de 77K do respectivo complexo de Gd(III) (Figura 7.4), onde se verifica a energia do nível tripleto (T_1) do ligante a partir da banda 0 – 0 fônon, situada em 459 nm (27855 cm^{-1}). Podemos observar que o nível tripleto do ligante cin^- está situado acima dos níveis emissores 5D_4 do íon Tb(III), $^4F_{9/2}$ do íon Dy(III) e 5D_0 do íon Eu(III) indicando que o ligante atua como uma “antena” fotossensibilizando os íons Ln(III) mencionados anteriormente, como pode ser visualizado no diagrama de energia representado na Figura 7.5.

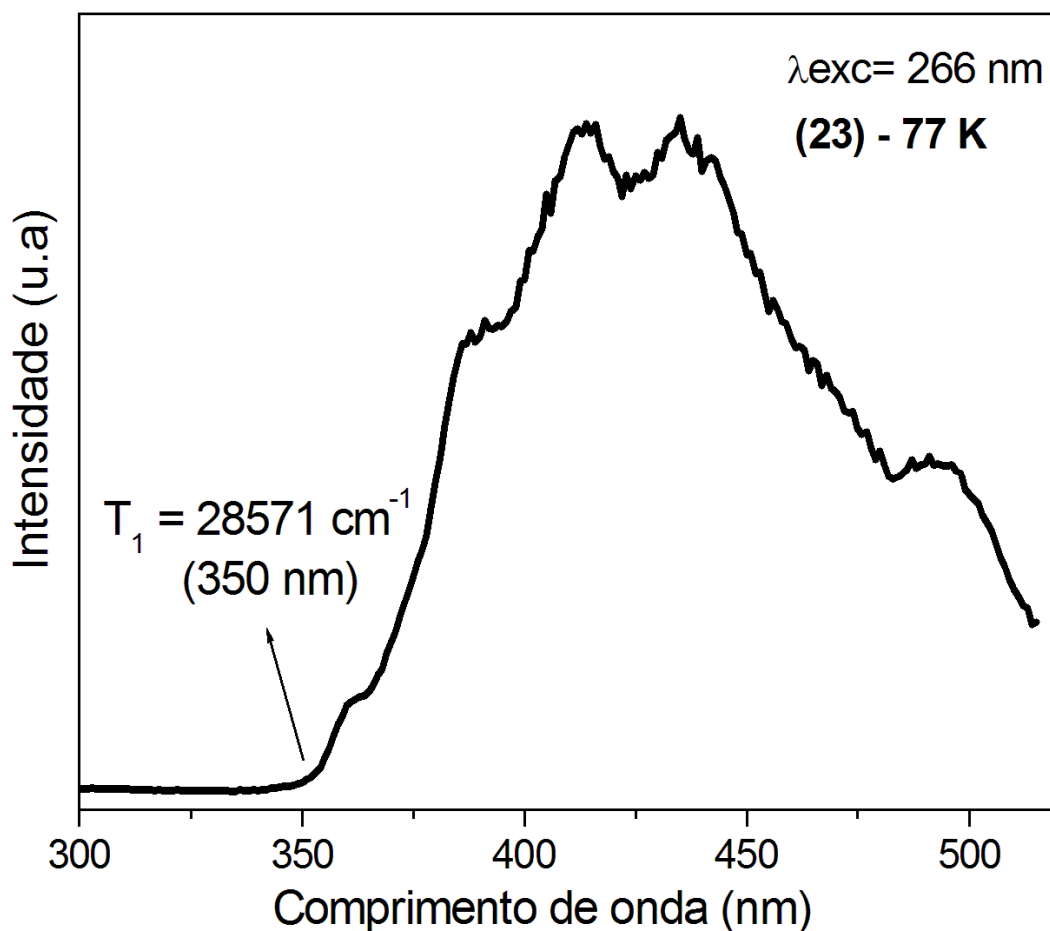


Figura 7.4 Espectro de fosforescência do complexo $[\text{Gd}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ obtido na temperatura de 77K, sob excitação em 266 nm.

Apesar da possibilidade de transferência de energia intramolecular as moléculas de água coordenadas aos íons metálicos diminuem a intensidade de luminescência dos complexos. Outro fator desfavorável ao processo da luminescência são os ácidos Hcin livres na rede dos compostos que são bastante flexíveis devido à cadeia alifática ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$) podendo aumentar o valor das taxas de decaimento não radiativas não contribuindo também no processo de transferência de energia intramolecular, já que não se encontram coordenados diretamente aos íons metálicos.

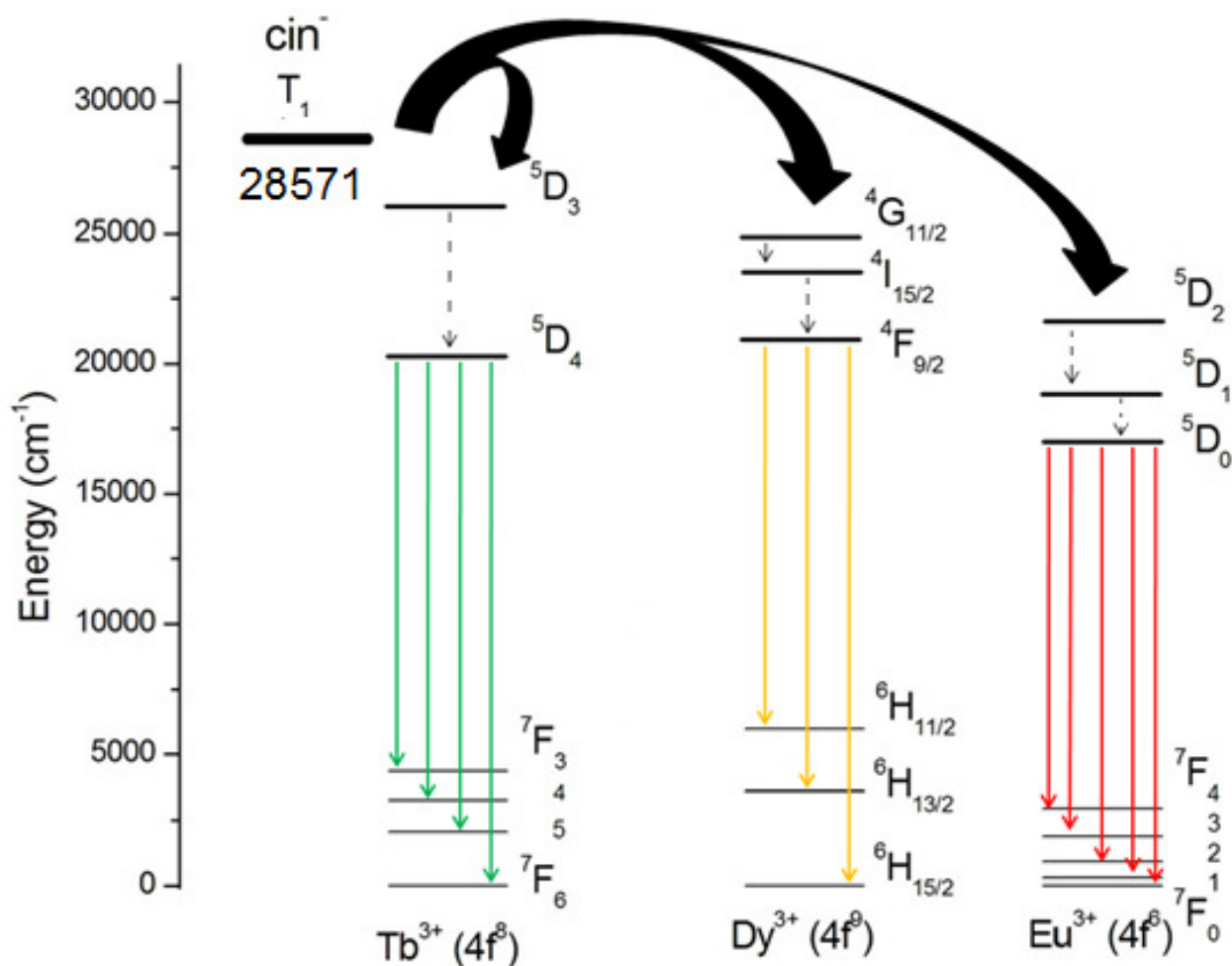


Figura 7.5 Diagrama de níveis de energia mostrando o principal canal de transferência de energia intramolecular para os complexos de Tb(III), Dy(III) e Eu(III).

7.1.1 Tempos de vida de emissão dos complexos [Tb(cin)₃(H₂O)₃]₃·3Hcin (20) e [Eu(cin)₃(H₂O)₃]₃·3Hcin (21).

Para a determinação dos tempos de vida das emissões dos complexos Tb(III) e Eu(III) foram obtidas as curvas de decaimento de luminescência (Figura 7.6) dos estados emissores ⁵D₄ e ⁵D₀, respectivamente. Tais complexos foram excitados nos comprimentos de onda de absorção do ligante - 260 nm para o complexo (20) e 278 nm para o complexo (21) - e suas emissões foram monitoradas no comprimento de onda de máxima emissão.

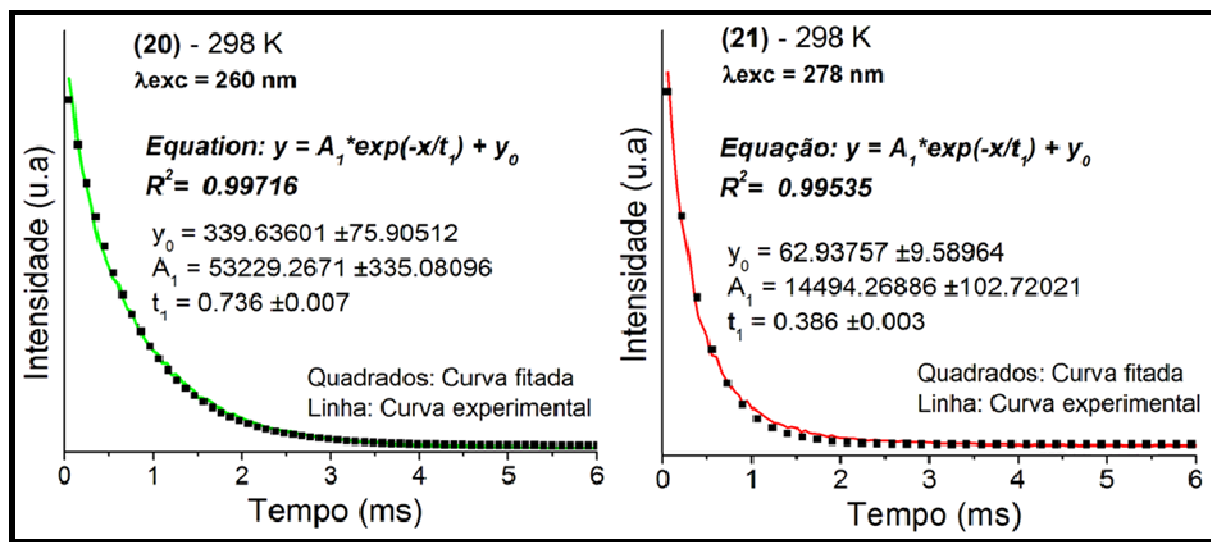


Figura 7.6 Tempos de vida de luminescência dos complexos **(20)** e **(21)** obtidos na temperatura de 298 K.

Como já era de se esperar, pelas curvas de decaimento radiativo, o tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ **(21)** é menor que o tempo de vida do complexo $[\text{Tb}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ **(20)**. Tal fato decorre porque a diferença entre o nível emissor ($^5\text{D}_0$) e fundamental ($^7\text{F}_0$) do íon Eu(III) é menor do que para o íon Tb(III) ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$) (BUNZLI; CHOPPIN, 1989). As curvas de decaimento foram ajustadas a uma equação monoexponencial, evidenciando a presença de somente um sítio metálico emissor. Outro fator que influencia o tempo de vida é o número de moléculas de água coordenadas ao íon central, que promovem a diminuição de população do nível emissor. Tal fato pode ser observado pelo curto tempo de vida da emissão do complexo de Eu(III) que, de acordo com os dados de difração de raios X por monocristal possuem três moléculas de água coordenadas aos íons centrais. No intuito de se obter uma maior intensidade de luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ **(21)**, tal composto foi submetido a uma temperatura de aproximadamente 90°C , durante o tempo de 2 horas, a fim de se retirar as moléculas de água de coordenação. A escolha dessa temperatura foi obtida pela análise conjunta das curvas TGA e DTA para o complexo em questão. Dessa forma, novos espectros de excitação e emissão para o complexo tratado termicamente (CTT) foram obtidos na temperatura de 298 K, como pode ser visto pela Figura 7.7 abaixo. O tempo de vida de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ também foi obtido para o complexo. A Figura 7.8, exibe a curva de decaimento,

registrada na temperatura ambiente (298 K), sob excitação no estado singlete excitado (S_1) do ligante cin^- (276 nm).

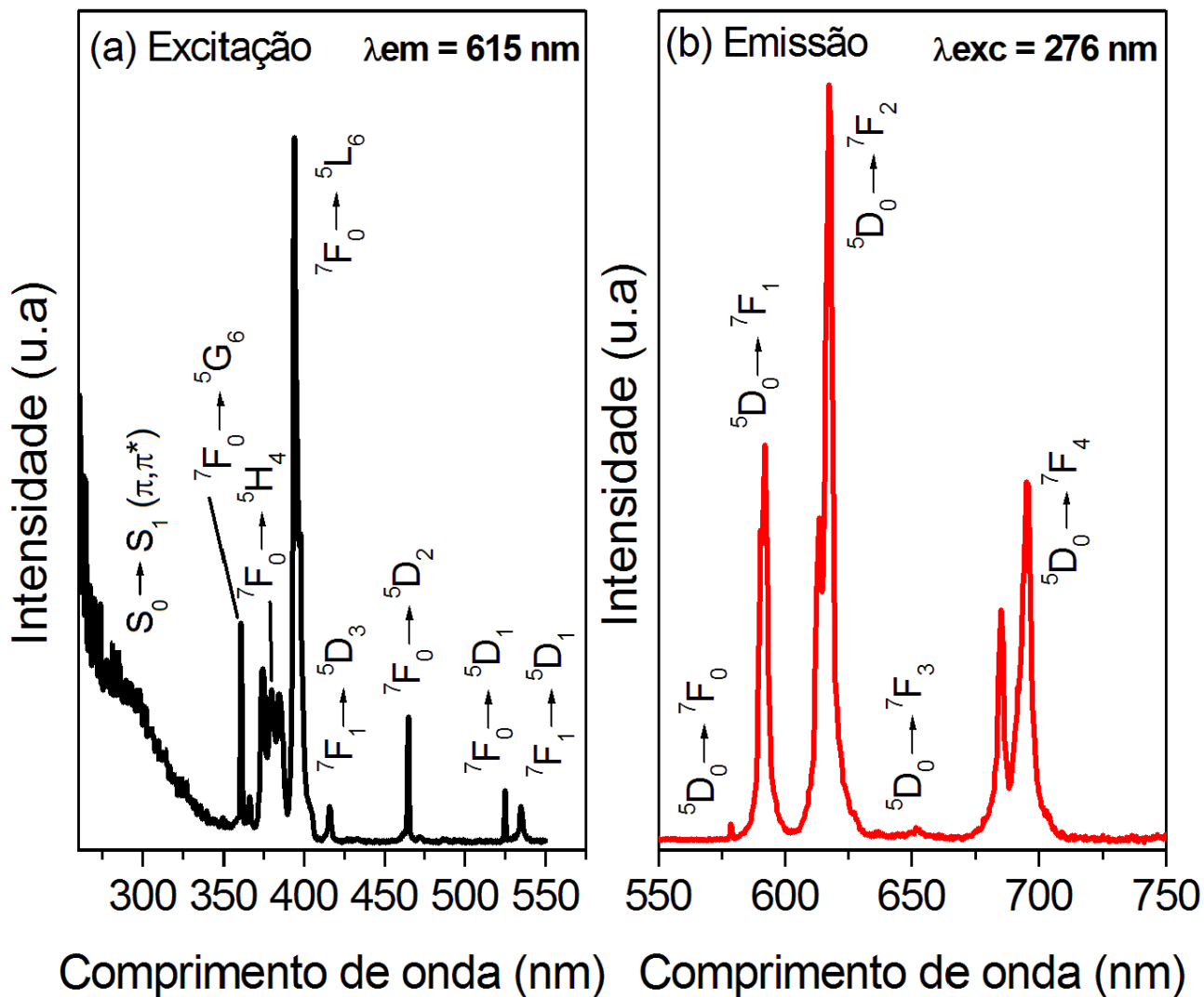


Figura 7.7 Espectros de excitação (a) e emissão (b) do complexo (21) tratado termicamente (CTT) após exposição (por 2 horas) à temperatura de 90°C .

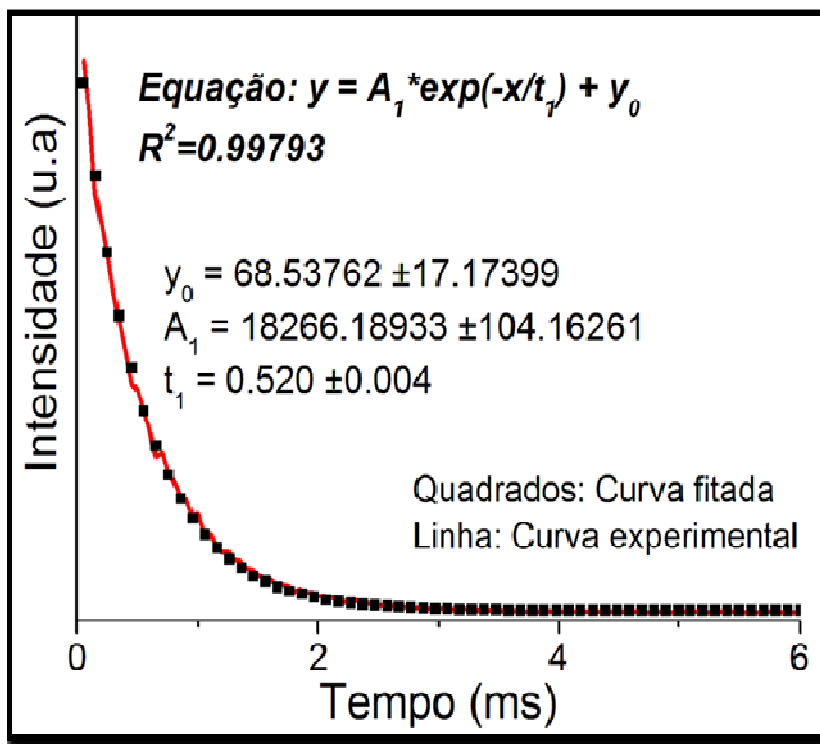


Figura 7.8 Curva de decaimento da luminescência para o complexo tratado termicamente (CTT).

O valor do tempo de decaimento do complexo tratado termicamente (CTT) é maior ($\tau = 0,520$ ms) quando comparado com o tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**) ($\tau = 0,386$ ms), sugerindo que tais moléculas de água de coordenação tenham sido efetivamente retiradas da estrutura do complexo, causando um possível rearranjo estrutural no complexo, já que tais moléculas se encontravam diretamente coordenadas ao íon Eu(III). Os parâmetros de luminescência do complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**) bem como os do complexo tratado termicamente (CTT) são dados na seção a seguir.

7.1.2 Parâmetros de intensidades experimentais para o íon Eu(III) no complexo (21).

A partir dos espectros de emissão dos complexos de Eu(III) é possível obter os coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{0 \rightarrow j}$ das respectivas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$. A Tabela 7.1 apresenta os valores dos parâmetros de intensidades experimentais

(Ω_2 e Ω_4), os valores das taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}), o tempo de vida de decaimento de luminescência (τ) e as eficiências quânticas de emissão para o nível emissor 5D_0 para o complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**) assim como para o complexo tratado termicamente (**CTT**).

Tabela 7.1 Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$, razões entre as intensidades das bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2}$, coeficientes de emissão espontânea de Einstein A, tempos de vida τ e eficiências quânticas de emissão η para os complexos $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**) e (**CTT**).

| Complexo | Ω_2 (10^{20}cm^2) | Ω_4 (10^{20}cm^2) | A_{rad} (s^{-1}) | A_{nrad} (s^{-1}) | A_{tot} (s^{-1}) | τ (ms) | η (%) |
|-------------|--|--|---|--|---|----------------|---------------|
| (21) | 39,04 | 5,49 | 292,74 | 2530,30 | 2823,04 | 0,386 | 11,3 |
| CTT | 20,72 | 12,22 | 392,30 | 1550,68 | 1942,98 | 0,520 | 20,4 |

Como podemos observar pelos valores dos principais parâmetros de luminescência dados na Tabela 7.1, a retirada das moléculas de água coordenadas ao íon Eu(III) no complexo (**21**) leva a formação de um complexo (**CTT**), com menor taxa de decaimento não-radiativo (A_{nrad}) e com maior taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) quando comparado com o complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**). Tais fatos resultam em um maior valor de eficiência quântica de emissão para o complexo (**CTT**).

Os dados de emissão (Figura 7.3b) mostram finas bandas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0 - 4$), evidenciando a transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 613 nm. A ocorrência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ revela que o íon Eu(III) no complexo (**21**) ocupa um sítio de baixa simetria sem um centro de inversão. Essa transição consiste de um único pico, que sugere fortemente que todos os íons Eu(III) ocupam um mesmo tipo de sítio de simetria. O valor do parâmetro R_{21} ($R_{21} = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$) calculado com base na espectroscopia de luminescência foi de 5,9 sugerindo que o íon Eu(III) se encontra em um ambiente não centrossimétrico. Tais dados obtidos a partir dos espectros de luminescência estão em plena concordância com a estrutura determinada por difração de raios X de monocristal para o complexo.

7.2 Estudo fotoluminescente dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (24), Eu (25) e Gd (26)).

Nesta seção serão apresentadas as propriedades fotoluminescentes dos compostos contendo o ânion hidrocínato e o ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina (bpy), de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (24), Eu (25) e Gd (26)). Adicionalmente, aliado aos dados experimentais, será exibido para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (25) um estudo teórico (envolvendo a determinação da geometria do estado fundamental, cálculos dos parâmetros de intensidades teóricas (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), valores das taxas de transferências de energias (W_{ET} e W_{BT}), cálculo dos rendimento e eficiência quânticas) sendo então possível elucidar de uma forma mais completa os processos de transferência de energia para esse complexo, que se apresentou com uma elevada eficiência quântica de emissão, podendo se tornar esse sistema promissor para aplicações no campo de eficientes dispositivos luminescentes. Cabe aqui, portanto, uma pequena introdução sobre os cálculos semi – empíricos onde serão abordados de uma forma bem simples alguns conceitos sobre o método SPARKLE utilizado para tais cálculos teóricos.

- **Cálculos Semi – Empíricos.**

Devido às dificuldades encontradas no uso dos métodos *ab – initio* para o tratamento de sistemas moleculares que contem uma grande quantidade de átomos, ou ainda calcular algumas propriedades que demandam grande esforço computacional, foram desenvolvidos métodos que utilizam o formalismo da mecânica quântica, porém introduzindo parâmetros ajustados a dados empíricos, estes são chamados de métodos semi – empíricos. O principal objetivo desses métodos é desenvolver um tratamento quantitativo de propriedades moleculares com uma boa exatidão, confiabilidade e ainda aliando um baixo custo computacional. Os métodos semi – empíricos são utilizados essencialmente para o cálculo de um número muito grande de moléculas pequenas, como por exemplo, no projeto de um fármaco ou ainda para moléculas com outras diversas funcionalidades. Os métodos AM1 e PM3 são os mais populares dentre os métodos semi – empíricos devido à disponibilidade de algoritmos que permitem a inclusão de efeitos de solvatação. Soma-se a isso o fato da inclusão deste em diversos

programas de cálculos em química computacional (STEWART, 1989). Estes dois métodos são intensivamente aplicados principalmente na modelagem de sistemas que contenham moléculas orgânicas. O método PM3 utiliza as mesmas equações que o método AM1, sendo que a diferença entre eles está no conjunto de parâmetros que compõem o modelo. No método PM3 todos os parâmetros são ajustados de forma a reproduzir os dados experimentais, enquanto o método AM1 alguns parâmetros são derivados diretamente de dados experimentais com outros parâmetros sendo baseados apenas na intuição química (YOUNG, 2001). Em média, o PM3 prediz energias e comprimentos de ligação mais exatos que AM1 (LEACH, 2001) Ele é também, mais exato que o AM1 para os cálculos dos ângulos de ligações de hidrogênio, porém menos exato do que o AM1 para as energias de ligação de hidrogênio. Dada a importância da predição estrutural de complexos de lantanídeos, em 1994, foi introduzido na literatura o modelo SMLC/AM1 (*Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes with Austin Model 1*), (DE ANDRADE *et al.*, 1994) o qual foi parametrizado especificamente para complexos de Eu(III). No decorrer dos estudos de modelagem molecular dos complexos de Eu(III), surgiu a 2ª versão do SMLC/AM1 (1998) e a 3ª versão em 2002, com a grande novidade do desenvolvimento do SMAC (*Sparkle Model for Actinide Complexes*), particularmente para o íon Th(IV). Em 2005, surgiu o Sparkle/AM1, não apenas com novas implementações para os complexos de Eu(III), mas com parametrização para todos os Ln(III). O Sparkle/PM3 surgiu em 2009 e o Sparkle/PM6 em 2010, também, com parametrização para todos os lantanídeos. A cada intervenção, o Sparkle tornou-se mais preciso, permitindo-se reproduzir estruturas cristalográficas cada vez mais complexas e com melhores resultados. No entanto, para que não haja confusão nas expressões, é importante destacar a diferença que há no método AM1, no método SMCL/AM1 e no método Sparkle/AM1. O método AM1 trata moléculas que contenham os átomos mais comuns, tais como: C, O, N, P, S, Haletos, entre outros. No caso do SMCL/AM1 (*Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes with Austin Model 1*), toda a parte do complexo que envolve os ligantes, compostas por interações dos átomos citados é tratada pelos parâmetros do AM1, entretanto, as interações átomo ligante – Eu(III) são tratadas pelos parâmetros do Sparkle. Porém, o Sparkle/AM1, inclui parâmetros para todos os lantanídeos, inclusive novos parâmetros para o Eu(III), com novos algoritmos de minimização, nova função resposta, assim como conjuntos de parametrização muito mais completos do que na versão pioneira. Estes modelos foram pioneiros para cálculos quânticos de complexos

de lantanídeos com ligantes orgânicos volumosos. As geometrias dos complexos otimizadas com o modelo Sparkle são utilizadas na predição de propriedades espectroscópicas, tais como, posição dos níveis excitados, singletos e tripletos, além de espectros eletrônicos de complexos com os íons lantanídeos, (ROCHA *et al.*, 1999; ALBUQUERQUE *et al.*, 2000; FREIRE *et al.*, 2007) através do método INDO/S-CI (intermediate neglect of differential overlap / spectroscopic-configuration interaction) implementado no programa ZINDO, (DE SÁ *et al.*, 2000) possibilitando estimar as taxas de transferência de energia do ligante orgânico para o íon TR(III), permitindo o cálculo do rendimento quântico dos complexos de Terras Raras.

De forma simples, no modelo Sparkle, o íon lantanídeo é representado por um potencial eletrostático, correspondente a uma carga pontual indicada pelo seu estado de oxidação, sobre um potencial exponencial repulsivo, ambos centrados na posição do núcleo do íon lantanídeo.

7.2.1 Fosforescência do complexo $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**26**).

O espectro de fosforescência do complexo de Gd(III) permite a identificação do estado tripleto (T_1) de mais baixa energia nos complexos. E usualmente, os complexos de Gd(III) são amplamente utilizados para esse propósito, devido a sua similaridade estrutural com os complexos de Eu(III) e Tb(III). A Figura 7.9a exibe o espectro de fosforescência no estado estacionário do complexo $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**26**) obtido em nitrogênio líquido (77 K) na faixa espectral de 350 a 650 nm sob excitação em 322 nm. Esse espectro mostra duas largas bandas sobrepostas que são atribuídas à fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) (centrada em 411 nm) e a fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$) (centrada em 519 nm). Vale ressaltar que esse comportamento tem sido observado para outros carboxilatos de lantanídeos reportados na literatura (TEOTÔNIO *et al.*, 2004). A fim de se determinar de forma não equivocada a energia atribuída à transição 0 – 0 fônons no complexo de Gd(III) um espectro de fosforescência resolvido no tempo (Figura 7.9b) foi obtido a 77K com excitação e emissão monitoradas em 322 e 495 nm, respectivamente, utilizando um atraso (*delay*) de 0,5 ms. O estado tripleto (T_1) de energia mais baixa foi estimado a partir do início da banda de emissão (0 – 0 fônons) e aparece em aproximadamente em 22.573 cm^{-1} (443 nm). Como pode ser notado, esse estado tripleto possui uma energia mais elevada do que os principais estados emissores do Eu(III) (5D_0)

e Tb(III) (5D_4), indicando a possibilidade de transferência de energia intramolecular para esses íons.

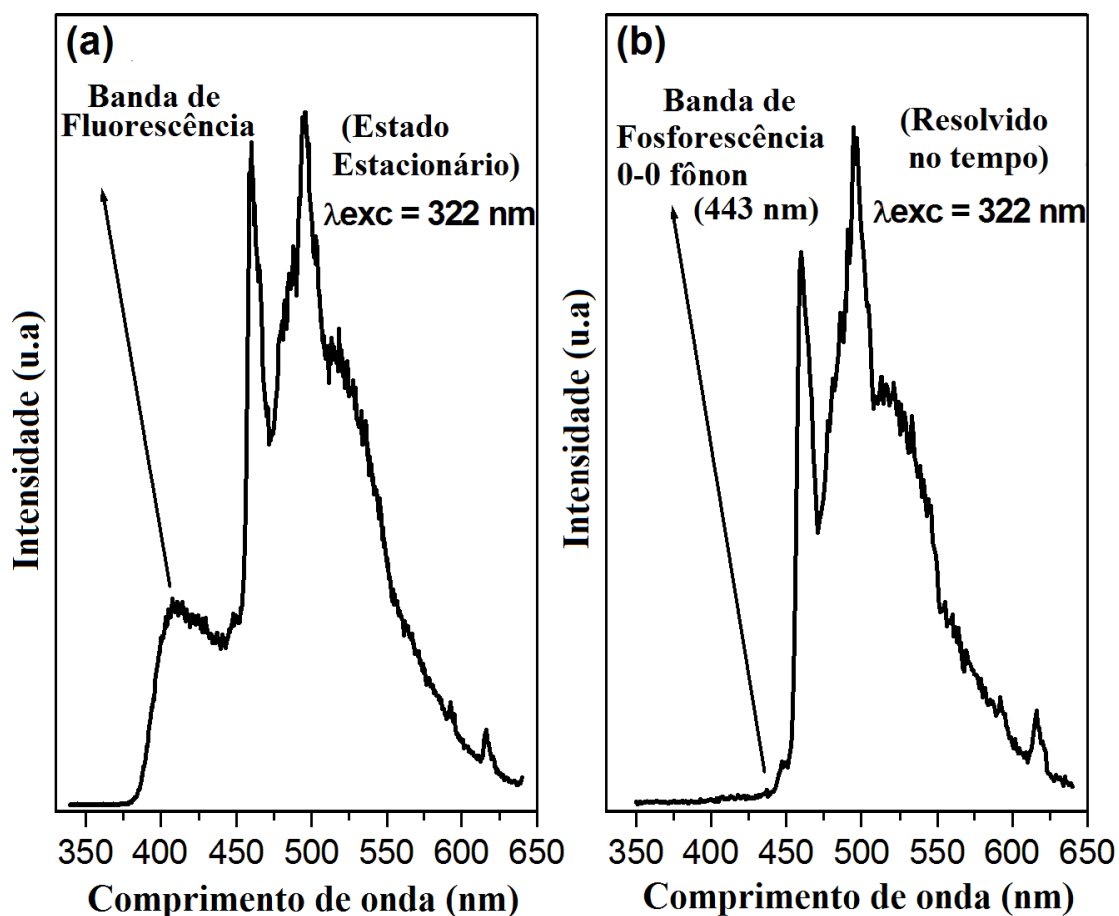


Figura 7.9 Dados de fosforescência para o complexo $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$, obtido a 77 K, sob excitação em 322 nm, utilizando as técnicas (a) estado – estacionário e (b) resolvido no tempo (delay 0,5 ms).

7.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (Ln = Tb(III) (24) e Eu(III) (25)).

Os monocristais dos complexos de Tb(III) (24) e Eu(III) (25) exibiram intensa luminescência nas cores primárias verde e vermelha, respectivamente, quando expostos sob irradiação UV, como pode ser visto pela Figura 7.10.

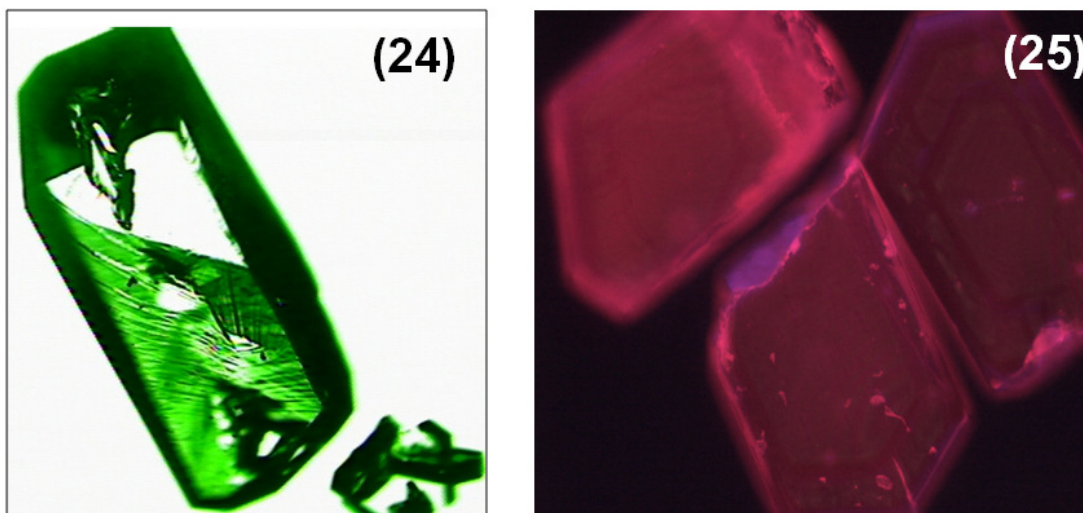


Figura 7.10 Luminescência dos monocristais dos complexos de Tb(III) **(24)** e Eu(III) **(25)** quando irradiados com luz UV.

A Figura 7.11 exibe os espectros de excitação normalizados dos complexos $[\text{Tb}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ **(24)** e $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ **(25)** registrados na temperatura de 300 K, nas regiões espectrais de 250 – 500 nm e 250 – 550 nm monitorando-se as emissões dos íons Tb(III) e Eu(III) em 543 nm e 613 nm, respectivamente. Ambos os espectros exibem uma larga banda centrada em 322 nm que pode ser atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ da porção aromática dos ligantes.

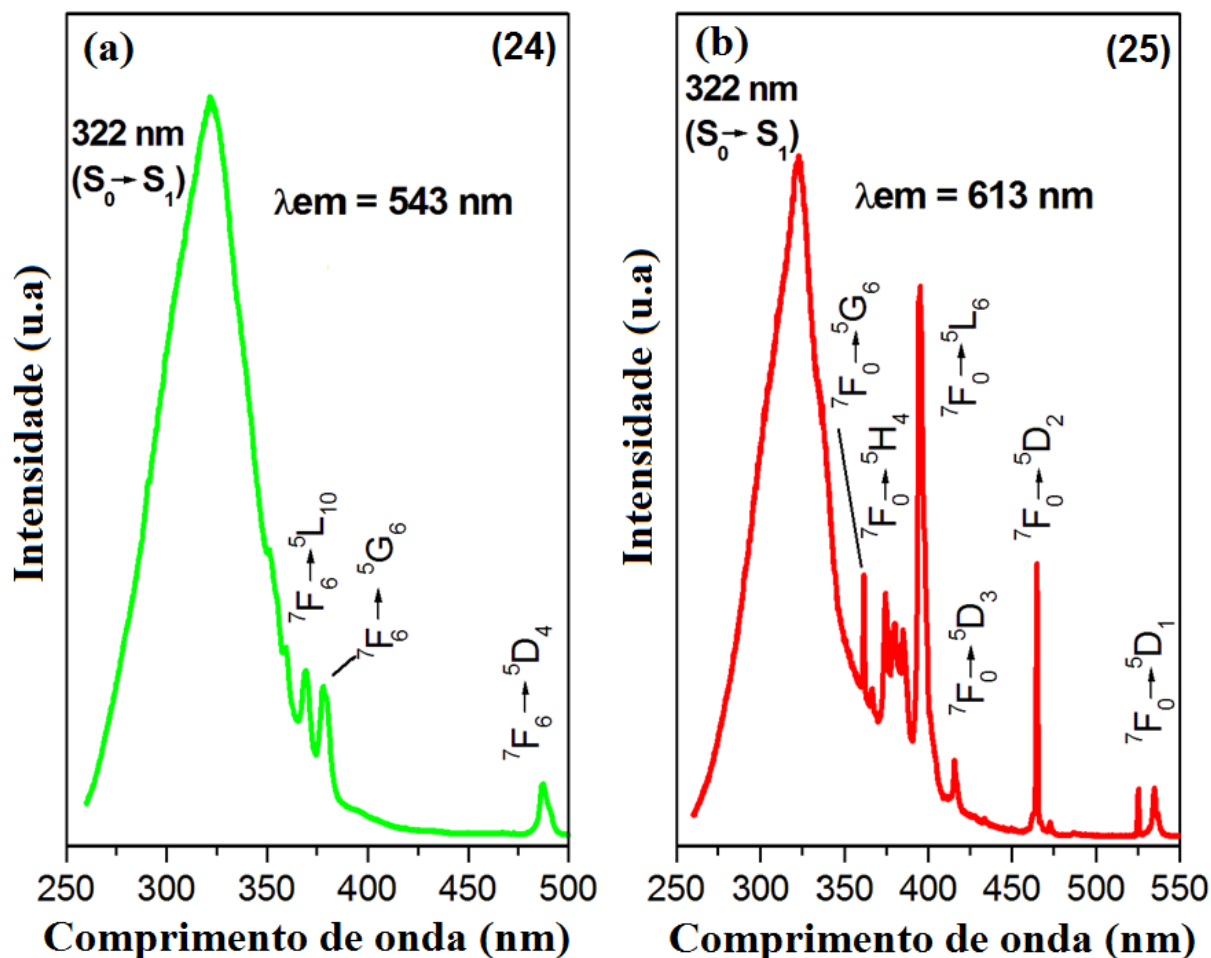


Figura 7.11 Espectros de excitação normalizados dos complexos $[Tb_2(cin)_6(bpy)_2]$ (24) e $[Eu_2(cin)_6(bpy)_2]$ (25) registrados na temperatura de 300 K.

Adicionalmente, diversas bandas finas são também observadas e podem ser atribuídas as transições intraconfiguracionais $4f^6$ do estado fundamental 7F_0 aos respectivos estados excitados do íon Eu(III): 5G_6 (361 nm), 5H_4 (374 nm), 5L_6 (394 nm), 5D_3 (415 nm), 5D_2 (464 nm) e 5D_1 (534 nm). No complexo (24), essa larga banda de absorção sobrepõem algumas bandas de absorção correspondentes as características transições do íon Tb(III), como por exemplo as transições ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$. Entretanto, algumas características bandas provenientes do estado fundamental aos estados excitados do íon Tb(III) podem ser observados no espectro de excitação, onde os picos em 369, 379 e 488 nm são atribuídas as transições ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$, respectivamente. Essas transições são menos intensas do que a larga banda atribuída à transição eletrônica do ligante, comprovando que a sensibilização da luminescência através do ligante é mais

eficiente do que a direta excitação nos níveis de absorção do íon Tb(III). Entretanto, as bandas de absorção $4f - 4f$ nesse complexo é muito menos intensa do que no análogo complexo de Eu(III) (**25**), indicando uma excitação direta mais efetiva (nos níveis de absorção do íon Ln(III)) nesse último composto. Uma característica importante observada nos dados de fotoluminescência dos complexos de Tb(III) e Eu(III), é que em seus respectivos espectros de emissão não foi observada a larga banda de fosforescência atribuída aos ligantes (ver Figura 7.9), indicando uma eficiente transferência de energia ligante - Ln(III). A Figura 7.12 exibe o espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**24**), obtido na temperatura de 77 K, após excitação em 322 nm.

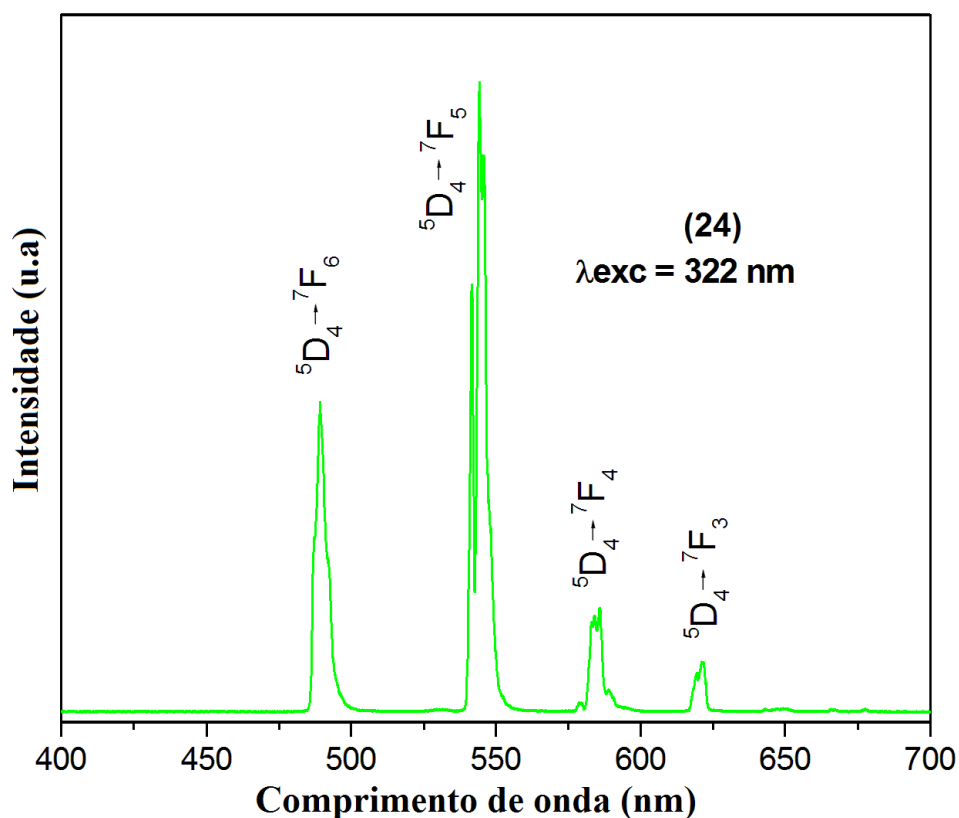


Figura 7.12 Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**24**), registrado na temperatura de 77 K, após excitação em 322 nm.

Tal espectro é formado pelas características linhas de emissão do íon Tb(III), correspondendo às transições: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (490 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (541 e 543 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (583 e 585 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (621 nm). Tal composto foi também excitado em 350

nm (transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9$), mas nenhuma diferença no perfil de emissão $4f - 4f$ foi observado. Como já abordado, um dos maiores mecanismos de supressão de luminescência nos complexos de Tb(III), é o processo de retro – transferência de energia. Segundo Latva *et al* (LATVA *et al.*, 1997) o processo de retro – transferência é significativo quando $(T_1 - {}^5D_4) < 1850 \text{ cm}^{-1}$ e no complexo (24), a diferença de energia entre o nível ${}^3\pi\pi$ do ligante e o principal nível emissor (5D_4) é 2173 cm^{-1} . Assim, o processo de retro – transferência de energia provavelmente não assume significativa importância no mecanismo de transferência de energia ligante – Ln(III) no complexo (24) sugerindo um caminho plausível pra justificar o elevado tempo de vida de decaimento de $\tau = 1,76 \text{ ms}$ (Figura 7.13) obido para o complexo contendo o íon Tb(III).

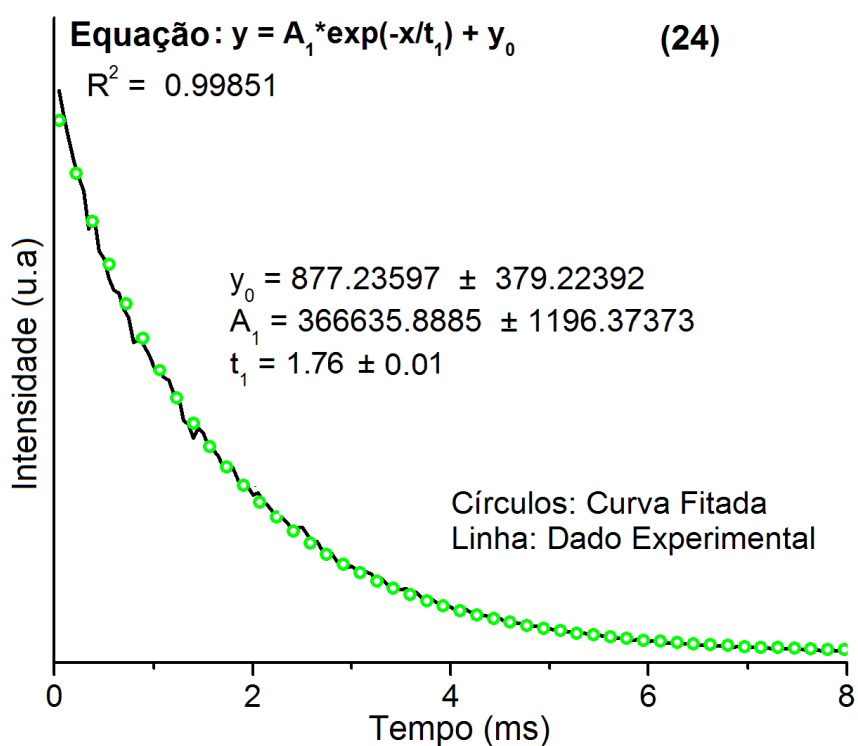


Figura 7.13 Curva de decaimento de luminescência para o complexo (24), obtido na temperatura de 330 K, sob excitação em 322 nm.

O espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (25) (Figura 7.14), foi registrado na faixa espectral de 500 – 750 nm, a 77 K, com excitação em 322 nm, no qual podemos notar as finas linhas de emissão características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (

onde $J = 0,1,2,3$ e 4) do íon Eu(III) , com uma elevada intensidade da transição hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 614 nm.

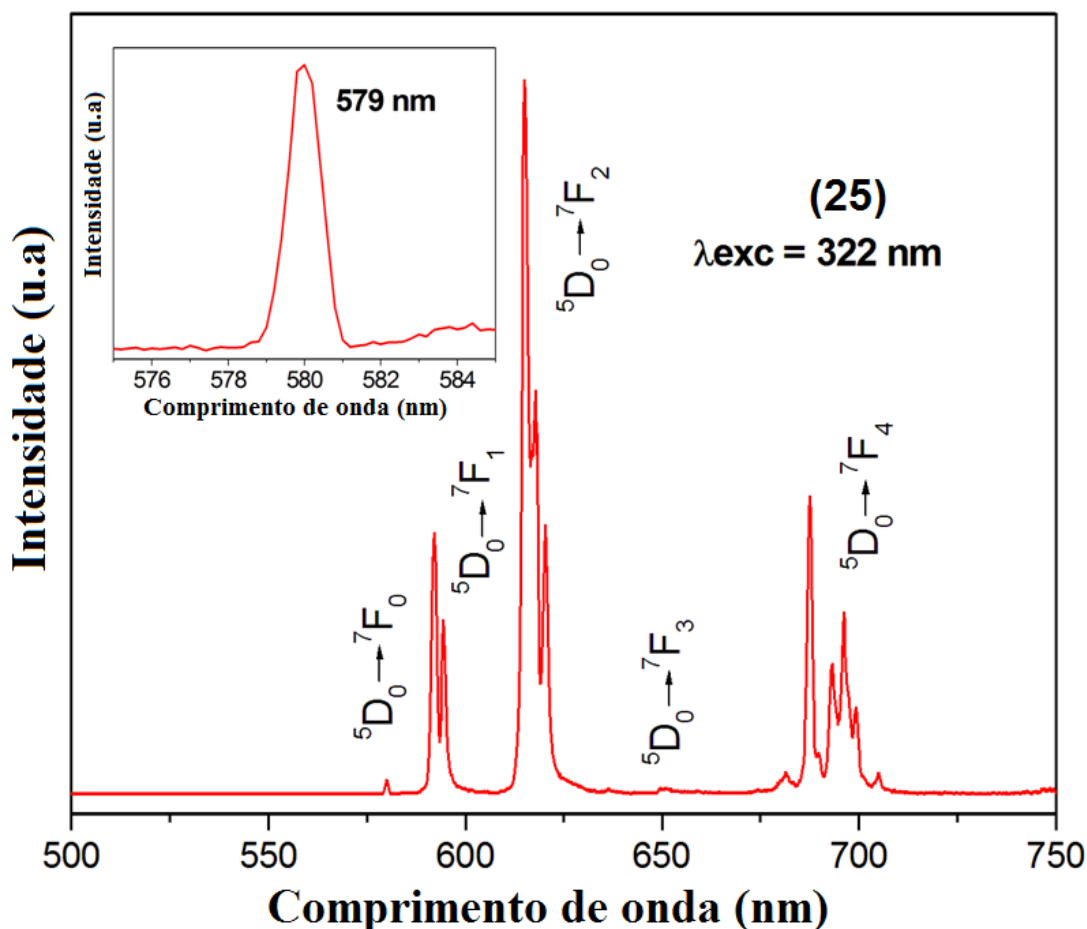


Figura 7.14 Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**), registrado na temperatura de 77 K, após excitação em 322 nm.

As intensidades relativas bem como os desdobramentos das bandas de emissão são particularmente influenciadas pela simetria da primeira esfera de coordenação do íon metálico (BUNZLI, CHOPPIN, 1989). Neste contexto, o espectro de emissão possui um pico não desdobrado (centrado em 579 nm) relativo à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e que pode ser melhor visualizado na porção ampliada (de 575 a 585 nm) na Figura 7.14, indicando que todos os íons Eu(III) ocupam sítios de mesma simetria e que todos esses íons experimentam a mesma força do campo cristalino corroborando os dados estruturais. Adicionalmente, devido ao fato do nível ${}^7\text{F}_0$ do íon Eu(III) ser não degenerado e o campo dos ligantes não poder desdobrar tal nível, um único pico em

579 nm indica que há somente um tipo de sítio emissor de Eu(III) no composto **(25)** (KLINK *et al.*, 2000). Isso é confirmado pelo fato do tempo de vida de decaimento do estado excitado 5D_0 ($\tau = 1,62$ ms) ter sido obtido por um decaimento monoexponencial (Figura 7.15), estando novamente em acordo com os dados obtidos por difração de raios X por monocristal.

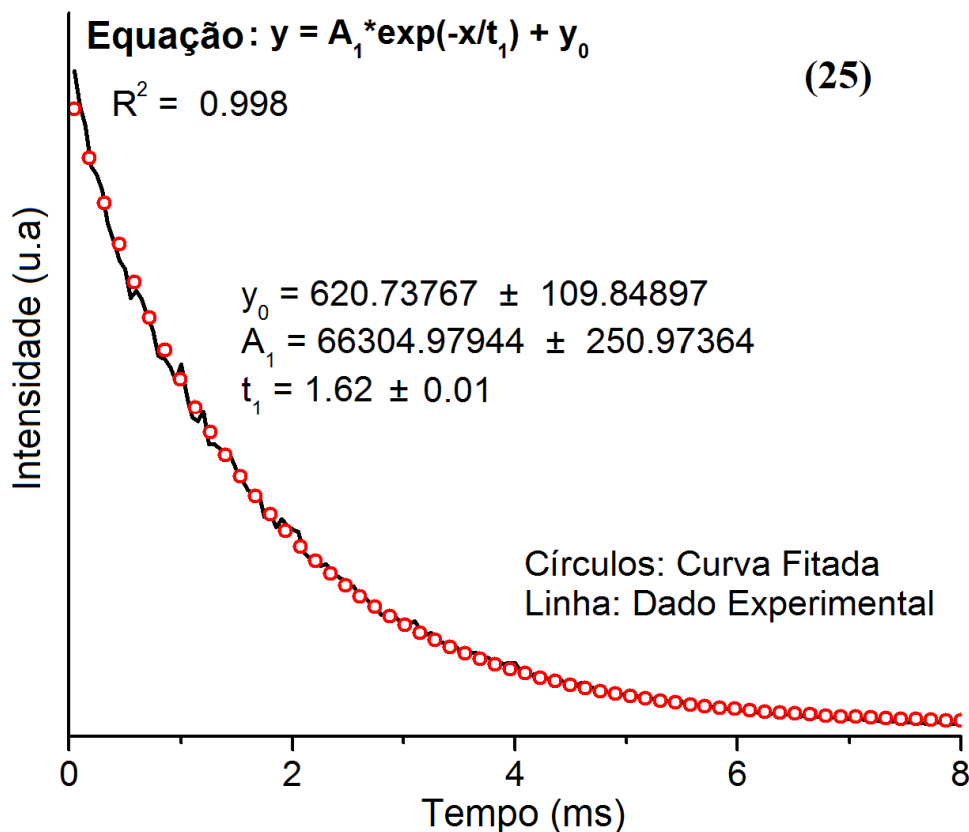


Figura 7.15 Curva de decaimento de luminescência para o complexo **(25)**, obtido na temperatura de 330 K, sob excitação em 322 nm.

Além disso, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é permitida apenas para ambientes nos quais o íon Eu(III) se encontre com as simetrias C_s , C_n ($n = 1 - 6$) e C_{nv} ($n = 2 - 6$), de acordo com a regra de seleção de dipolo elétrico (CARLOS; VIDEIRA, 1994). A intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (permitida por dipolo elétrico) é maior do que a da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (permitida por dipolo magnético), resultando em uma razão $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ de 3,65 que sugere que os íons Eu(III) no composto $[Eu_2(cin)_6(bpy)_2]$ **(25)** possuem um ambiente de coordenação não centrossimétrico. Tal fato também está de acordo com os dados estruturais obtidos por difração de raios X por monocristal. A Tabela 7.2 exhibe

os valores experimentais e teóricos dos parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), taxas de decaimento radiativo e não – radiativo (A_{rad} e A_{nrad} , respectivamente), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) de emissão para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**). Vale ressaltar que os valores desses respectivos parâmetros teóricos foram obtidos considerando a estrutura molecular otimizada do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**) pelo Sparkle/PM3 (Anexo C).

Tabela 7.2 Parâmetros de intensidades teóricas Ω_2 , Ω_4 and Ω_6 , taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não – radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) com valores obtidos a partir da estrutura molecular otimizada pelo Sparkle/PM3. Dados experimentais relacionados, incluindo o tempo de vida (τ) do nível emissor $^5\text{D}_0$ para o composto $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**).

| Dados ópticos | Ω_2 | Ω_4 | Ω_6 | τ (ms) | A_{rad} (s^{-1}) | A_{nrad} (s^{-1}) | η (%) | q (%) |
|---------------|------------|------------|------------|-------------|-------------------------------|--------------------------------|------------|---------|
| Experimental | 7,17 | 8,96 | ---- | 1,62 | 412,5 | 204,7 | 67 | ---- |
| Sparkle/PM3 | 7,30 | 8,80 | 0,32 | ---- | 404,3 | 211,8 | 65,6 | 65 |

Os valores dos parâmetros de intensidade são apresentados em 10^{-20}cm^2 .

Os valores dos parâmetros teóricos apresentados na Tabela 7.2 estão em excelente concordância com os valores experimentais, demonstrando o ótimo desempenho do método Sparkle/PM3. Como mostrado anteriormente (seção 7.1), o complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{Hcin}$ (**21**) possui uma baixa eficiência quântica de emissão (η) de 11% e uma elevada taxa de decaimento não radiativo ($A_{nrad} = 2530\text{ s}^{-1}$) sendo tal fato justificado pela presença de osciladores do tipo O – H provenientes das três moléculas de água na primeira esfera de coordenação. Comparando esse complexo (**21**) com o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**), a eficiência quântica aumenta consideravelmente para 67% enquanto que a taxa de decaimento não – radiativo diminui para um valor de $A_{nrad} = 204,7\text{ s}^{-1}$ (Figura 7.16). Apesar do composto $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**) ser um dímero esses resultados são provavelmente uma consequência da substituição das três moléculas de água coordenadas no composto $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{Hcin}$ (**21**) pelo ligante 2,2'-bipiridina. A Tabela 7.3 mostra os valores

das taxas de transferência (W_{ET}) e retro – transferência (W_{BT}) de energia intramolecular para o complexo de Eu(III).

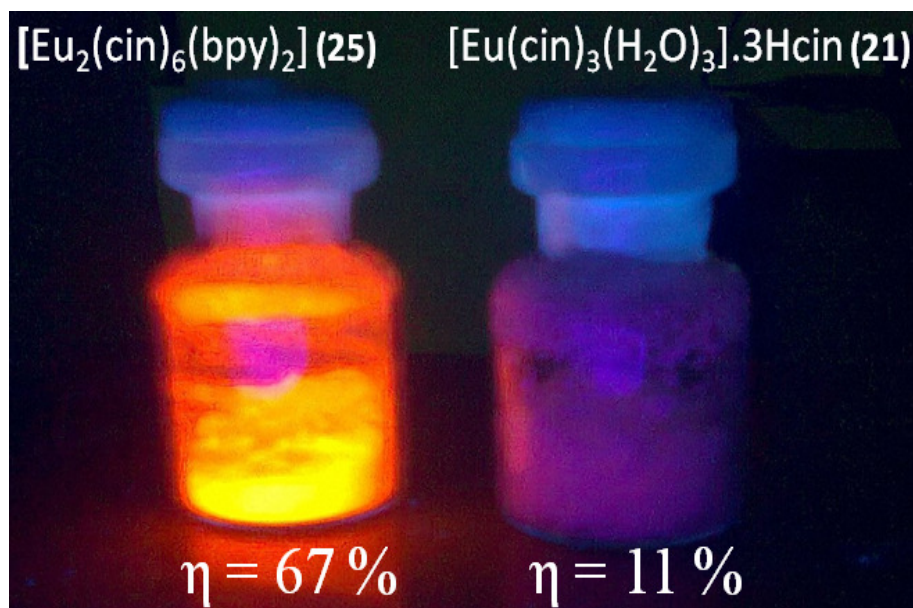


Figura 7.16 Exposição dos complexos $[Eu_2(cin)_6(bpy)_2]$ (**25**) e $[Eu(cin)_3(H_2O)_3].3Hcin$ (**21**) sob luz UV, evidenciando a diferença na eficiência quântica de emissão em função da presença de moléculas de água coordenadas ao centro de Eu(III).

Tabela 7.3 Valores calculados das taxas de transferência de energia intramolecular (W_{ET}) e de retro - transferência (W_{BT}) para o complexo $[Eu_2(cin)_6(bpy)_2]$ (**25**). O parâmetro RL é a distância entre o estado doador (localizado nos ligantes orgânicos) e o núcleo do íon Eu(III).

| Complexo (25) | Estado Ligante \rightarrow Estado 4f (cm^{-1}) | $R_L(\text{Å})$ | $W_{ET} (s^{-1})$ | $W_{BT} (s^{-1})$ |
|------------------------|--|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| | Singlete (32140,4) \rightarrow 5D_4 (27586) | 5,29 | $8,29 \times 10^3$ | $2,75 \times 10^{-6}$ |
| | Triplete (22001,6) \rightarrow 5D_1 (19027) | 3,43 | $7,39 \times 10^{10}$ | $5,61 \times 10^4$ |
| | Triplete (22001,6) \rightarrow 5D_0 (17293) | 3,43 | $5,85 \times 10^{10}$ | 8,95 |

Como podemos observar pelos dados apresentados na Tabela 7.3 os principais canais de transferência de energia são: Triplete \rightarrow 5D_1 e Triplete \rightarrow 5D_0 , considerando apenas o valor de W_{ET} . As taxas de retro – transferência de energia mostram-se elevadas no caso do Triplete \rightarrow 5D_1 e Triplete \rightarrow 5D_0 comparado com os valores do Singlete \rightarrow

5D_4 e isso sugere uma maior ressonância entre os estados tripleto e 5D_1 . Esses resultados concordam com o experimentalmente observado na eficiência quântica e na posição do estado tripleto (sendo este último valor obtido a partir do espectro de fosforescência do complexo de Gd(III)). O pequeno valor do parâmetro R_L (3,43 Å), que é a distância entre o estado doador localizado nos ligantes orgânicos e o íon Eu(III), promovem os elevados valores das taxas de transferência de energia, explicando também o alto valor da eficiência quântica de emissão para o complexo $[Eu_2(cin)_6(bpy)_2]$ (**25**). A Figura 7.17 mostra o diagrama de energia proposto para esse complexo, onde as setas cheias correspondem aos processos de transições radiativas, enquanto as linhas pontilhadas estão associados aos processos de transições não – radiativas. As setas curvas estão relacionadas às taxas de transferência de energia Ligante – Ln(III) ou retro – transferência de energia. As taxas de transferência de energia do estado tripleto dos ligantes (T_1) aos níveis 5D_1 e 5D_0 assim como os valores de energia dos estados singlete e tripleto se encontram na Tabela 7.3.

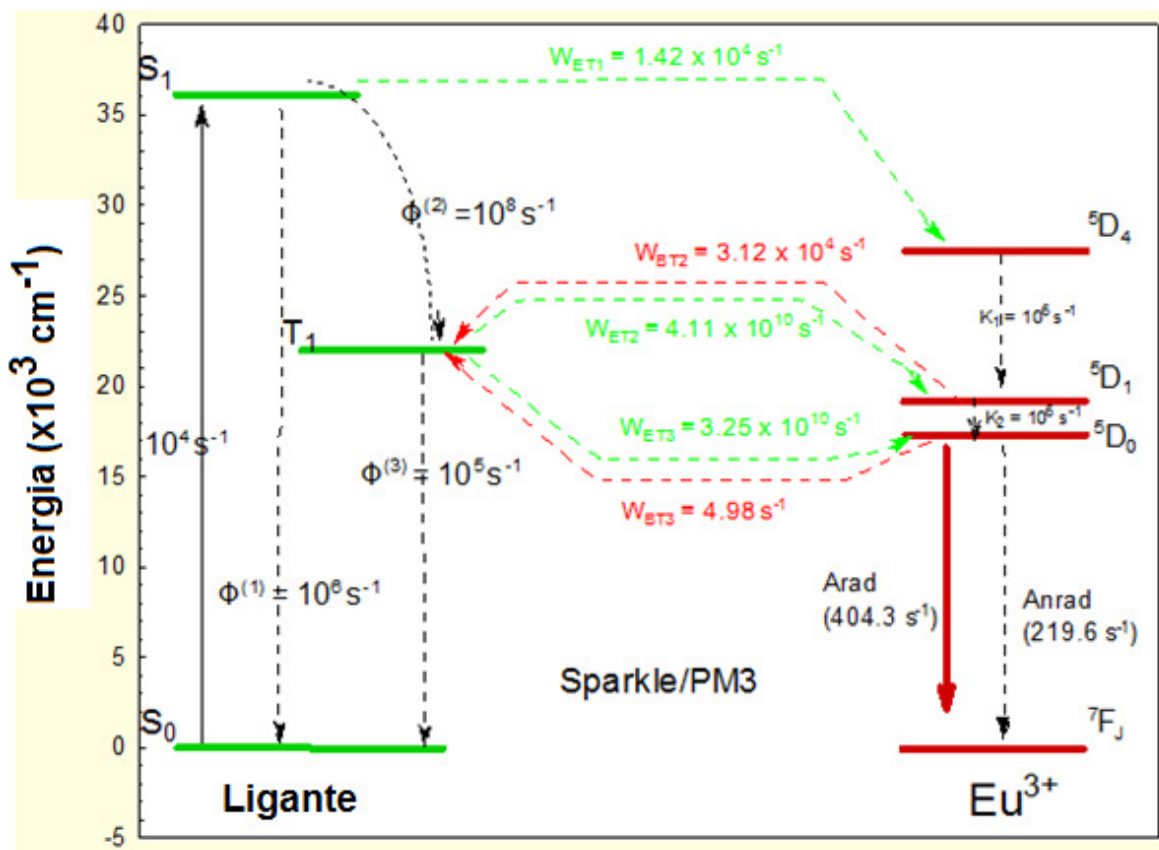


Figura 7.17 Diagrama de níveis de energia para o complexo $[Eu_2(cin)_6(bpy)_2]$ (**25**) mostrando os mais prováveis canais para o processo de transferência de energia intramolecular.

7.3 Diagramas de Cromaticidade (CIE).

As cores de emissão dos complexos **(19)**, **(20)**, **(21)**, **(24)** e **(25)** foram avaliadas utilizando-se o diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale l'Eclairage*), como pode ser visto na Figura 7.18, enquanto as coordenadas de cromaticidade para todos os complexos se encontram na Tabela 7.4.

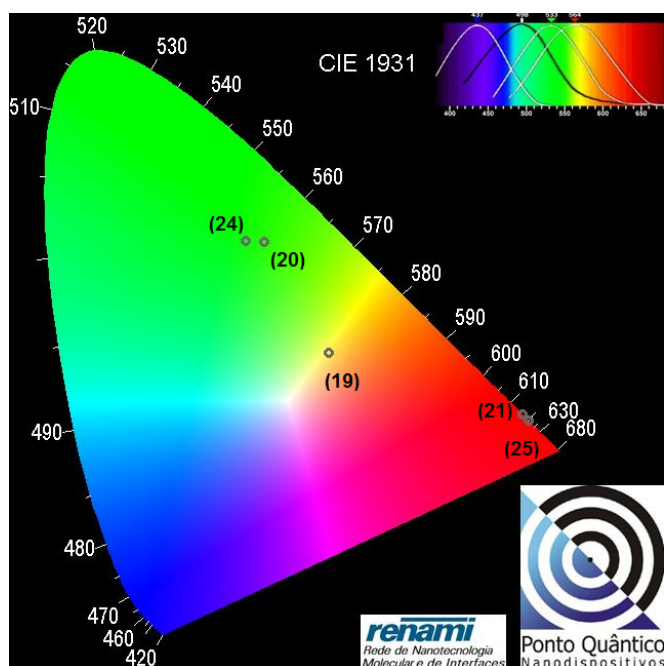


Figura 7.18 Diagrama de cromaticidade para os compostos de Dy(III) **(19)**, Tb(III) **(20)** e **(24)** e Eu(III) **(21)** e **(25)**.

Tabela 7.4 Coordenadas das emissões dos complexos.

| Complexo | Coordenadas do diagrama de cromaticidade (CIE) | |
|---|--|-----------|
| [Dy(cin) ₃ (H ₂ O) ₃].3Hcin (19) | X = 0,407 | Y = 0,403 |
| [Tb(cin) ₃ (H ₂ O) ₃].3Hcin (20) | X = 0,315 | Y = 0,559 |
| [Eu(cin) ₃ (H ₂ O) ₃].3Hcin (21) | X = 0,682 | Y = 0,315 |
| [Tb ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂] (24) | X = 0,289 | Y = 0,561 |
| [Eu ₂ (cin) ₆ (bpy) ₂] (25) | X = 0,691 | Y = 0,307 |

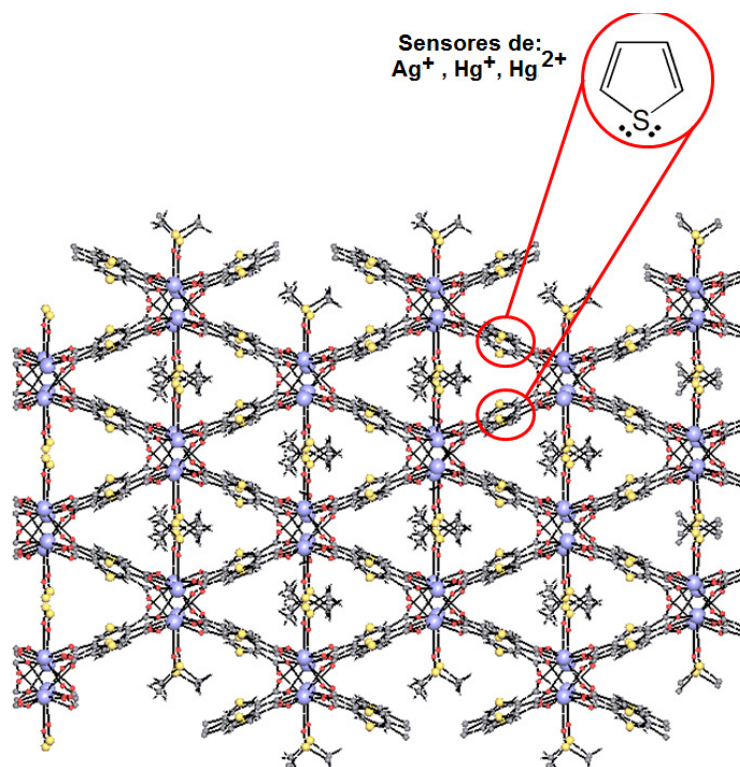
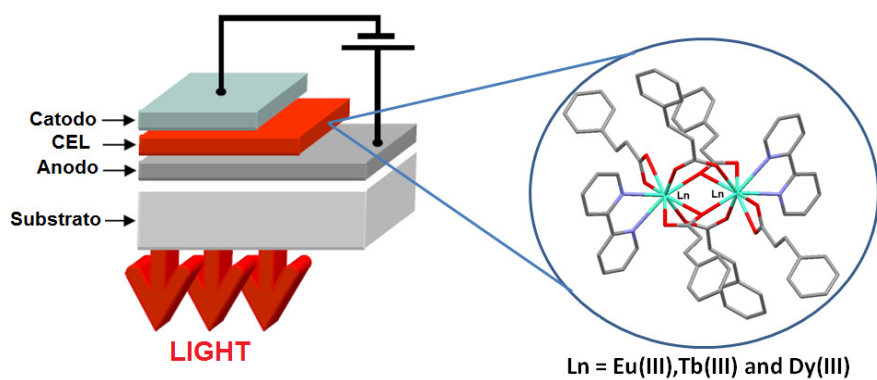
Os diagramas de cromaticidades revelam que os compostos de Eu(III), $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**) e $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**), apresentam emissões com caráter monocromáticas, uma vez que suas respectivas coordenadas de cromaticidade (apresentadas na Tabela 7.4) se encontram muito próximas das bordas dos diagramas. Ao se comparar tais complexos podemos notar que o complexo (**25**) se encontra mais próximo do vértice do vermelho no diagrama evidenciando uma maior pureza em sua emissão. Apesar destas características, o complexo (**21**) possui uma baixa eficiência quântica de emissão sendo um fraco candidato para a formação de um dispositivo luminescente. Ademais os complexos contendo o íon Tb(III), $[\text{Tb}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**20**) e $[\text{Tb}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**24**) apresentaram emissões de cor verde, com suas coordenadas de cromaticidade ligeiramente deslocadas, resultando em uma ligeira diferença de tonalidade de emissão verde. Por fim, o diagrama também exibe as respectiva emissão para o complexo de Dy(III), $[\text{Dy}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**19**) possuindo uma sensibilização da luminescência na região do amarelo, uma vez que a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (responsável pela emissão no amarelo) é mais intensa do que a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (localizada no azul) nesse composto.

7.4 Resultados obtidos.

Neste capítulo foi apresentado o estudo fotofísico na região do visível de duas séries de compostos. A primeira série possui fórmula geral $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ ($\text{Ln} = \text{Dy(III)}$ (**19**), Tb(III) (**20**), Eu(III) (**21**) e Gd(III) (**22**)). A respectiva energia do estado tripleto (T_1) do ligante cin^- , obtida a partir do espectro de fosforescência do complexo $[\text{Gd}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**22**), se mostrou em condições favoráveis para a transferência de energia intramolecular nos complexos de Dy(III) (**19**), Tb(III) (**20**) e Eu(III) (**21**). Entretanto, devido à presença de três moléculas de água coordenadas diretamente aos íons lantanídeos aliada a presença de três moléculas de ácido hidrocínâmico (Hcin) não coordenadas promovem uma supressão da luminescência em tais complexos, podendo ser claramente comprovado pelo baixo valor da eficiência quântica de emissão ($\eta = 11\%$) e elevado valor da taxa de decaimento não radiativo ($A_{\text{nrad}} = 2530,30 \text{ s}^{-1}$) para o

complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**). Na segunda série de compostos de formulação $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb(III)}$ (**24**), Eu(III) (**25**) e Gd(III) (**26**)) podemos observar um aumento significativo na eficiência quântica de emissão ($\eta = 67\%$) quando comparado ao complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**). Tal resultado é provavelmente uma consequência da substituição das três moléculas de água coordenadas no composto $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**) pelo ligante 2,2'-bipiridina. Adicionalmente, foi obtido o estudo teórico (envolvendo a determinação da geometria do estado fundamental, cálculos dos parâmetros de intensidades teóricos (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), valores das taxas de transferências de energias (W_{ET} e W_{BT}), cálculo dos rendimento e eficiência quânticas) para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**) sendo então possível elucidar de uma forma mais completa os processos de transferência de energia para esse complexo, que se apresentou com uma elevada eficiência quântica de emissão, podendo se tornar esse sistema promissor para aplicações no campo de eficientes dispositivos luminescentes. Os resultados teóricos se encontraram em excelente acordo com os resultados experimentais demonstrando a eficácia do método Sparkle/PM3 no tratamento das propriedades espectroscópicas dos complexos de íons Ln(III) .

8 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS



8.1 CONCLUSÃO

8.2 PERSPECTIVAS

8.1 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados 2 novas séries de compostos de íons lantanídeos com o ânion 2,5-tiofenodicarboxilato ($2,5\text{-tdc}^{2-}$), os quais foram devidamente caracterizados e discutidos nessa tese como tendo as fórmulas gerais: $[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (1), Tb (2), Eu (3), Gd (4), Er (5)), $[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) e $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (8), Tb (9), Eu (10), Gd (11), Nd (12), Sm (13), Yb (14), Ho (15), Er (16), Tm (17), Pr (18)). Através da determinação estrutural por difração de raios X por monocristal para os compostos (7), (8) e (9), observou-se a formação de redes metalo-orgânicas de lantanídeos (LnMOFs), nos quais suas descrições topológicas foram feitas em termos de unidades secundárias de construção (SBUs - *Secondary Building Units*) e através do programa TOPOS, evidenciando em todas as estruturas a presença de poros, que se encontram parcialmente obstruídos por moléculas de solvente. Os respectivos compostos de Tb(III) e Eu(III) se mostraram altamente fotoluminescentes e o estudo de fosforescência dos respectivos complexos de Gd(III) evidenciaram que o primeiro estado T_1 do ligante $2,5\text{-tdc}^{2-}$, localiza-se acima dos estados emissores desses íons, ocorrendo uma eficiente transferência de energia intramolecular, o que ficou comprovado pela ausência da banda de emissão do ligante $2,5\text{-tdc}^{2-}$ nos espectros de emissão dos complexos. Os complexos $[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) e $\{[\text{Eu}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (10) apresentaram valores de eficiência quântica de 32 e 35%, respectivamente, valor este que decresce com o aumento do número de moléculas de água diretamente coordenadas aos íons Eu(III), evidenciando o seu caráter supressor da luminescência. Os complexos de Eu(III) e Tb(III) exibiram praticamente as mesmas cores de emissão, segundo os diagramas de cromaticidade. Assim, tais complexos além de se comportarem como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs) também apresentam emissão de luz de caráter monocromático. Duas séries de compostos obtidos com o ligante cin^- foram sintetizados e devidamente caracterizados através de técnicas analíticas e espectroscópicas sendo formulados como: $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (19), Tb (20), Eu (21), Er (22) e Gd (23)) e $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (24), Eu (25) e Gd (26)). Os dados de difração de raios X por monocristal mostraram que os compostos $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ apresentam-se

como unidades discretas que se encontram conectadas através de ligações de hidrogênio formando uma estrutura supramolecular 1D. Ligações de hidrogênio entre as moléculas de ácido hidrocínâmico não coordenadas e essas unidades discretas dão origem a um arranjo supramolecular 2D. Já nos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ os dados de difração de raios X por monocristal revelaram a natureza bimetálica desses compostos, com um ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina (bpy) coordenado a cada centro metálico e os grupos carboxilatos adotando três modos distintos de coordenação. Vale ressaltar que tais estruturas são os primeiros exemplos de complexos de lantanídeos com o ligante hidrocínâmato (cin^-) e assim não se conheciam estudos prévios de fotoluminescência de hidrocínamatos de lantanídeos. Em ambas as séries de complexos com esse ligante, os estados tripleto (T_1) de menor energia dos ligantes localizam-se acima dos estados emissores dos íons Dy(III), Tb(III) e Eu(III), promovendo uma eficiente transferência de energia intramolecular. Apesar disso, os complexos $[\text{Tb}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**20**) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$ (**21**) possuem uma fraca fotoluminescência. O complexo de Eu(III), por exemplo, apresenta baixa eficiência quântica de emissão ($\eta = 11\%$). Tal fato pode ser justificado pela presença de canais de supressão de luminescência causada pelas moléculas de água diretamente coordenadas ao centro de Eu(III). Um aumento bastante considerável na intensidade de emissão foi observado nos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ em comparação com os complexos $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Hcin}$, e isso se deve provavelmente devido a substituição das moléculas de água nesses últimos complexos pelos ligantes nitrogenados bpy. A fim de se elucidar de forma mais clara o mecanismo de transferência de energia nessa segunda série de complexos, um estudo teórico detalhado foi aliado aos dados experimentais de fotoluminescência do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**). Os valores teóricos se encontram em excelente concordância com os valores experimentais, sugerindo a eficácia do método Sparkle/PM3 no tratamento das propriedades espectroscópicas. O valor de eficiência quântica (η) para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**) é de aproximadamente 67%, sugerindo que esse sistema pode ser excelente para o desenvolvimento de dispositivos luminescentes.

8.2 PERSPECTIVAS

Este trabalho produziu resultados interessantes sobre os sistemas lantanídeos-2,5-tdc²⁻ e hidrocinamatos de lantanídeos abrindo a possibilidade de vários estudos e projetos futuros como:

- Preparar os complexos de lantanídeos altamente fotoluminescentes da série $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ que possuam luminescência na região do infravermelho próximo (NIR), e estudar sua fotoluminescência;
- Proceder ao estudo fotoluminescente (experimental e teórico) dos complexos (já sintetizados) de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{phen})_2]$ e $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ com os ligantes nitrogenados 1,10'-fenantrolina (phen) e 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (bath);
- Verificar a aplicabilidade dos complexos como camada emissora em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs);
- Verificar a aplicabilidade dos complexos de fórmula geral $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy(III) **(8)** Tb(III),**(9)** Eu(III) **(10)**) como possíveis sensores para detecção dos cátions Ag^+ , Hg^+ e Hg^{2+} , bem como dar prosseguimento aos estudos de adsorção de gases. Tais redes metalo-orgânicas possuem poros, com grupos tiofênicos livres orientados para dentro desses poros, podendo se ligar aos cátions supracitados, permitindo a identificação seletiva desses. Tal identificação poderá ser feita pela modulação da intensidade de fotoluminescência em função da especificidade e concentração dos cátions metálicos a serem detectados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASI, A.; RISBERG, E.D.; ERIKSSON, L.; MINK, J.; PERSSON, I.; SANDSTROM, M.; SIDOROV, Y.V.; SKRIPKIN, M.Y.; ULLSTROM, A.-S. *Inorg. Chem.*, v. 46, 7731 – 7741, 2007.
- ALBUQUERQUE, R. Q.; ROCHA, G. B.; MALTA, O. L.; PORCHER, P. *Chem. Phys. Lett.*, v. 331, n. 5-6, 519 – 525, 2000.
- ALKORDI, M.H.; LIU, Y.L.; LARSEN, R.W.; EUBANK, J.F.; EDDAOUDI, M. J. *Am. Chem. Soc.*, v. 130, 12639 – 12641, 2008.
- AN, B.-L.; SONG, J.; CHEAH, K.-W.; REN, Y.-Y.; CHENG, Z.-X. *Inorg. Chim. Acta*, v. 362, 3196 – 3200, 2009.
- ANDEREGG, G. *Helvet. Chim. Acta*, 43, 825, 1960.
- ANDEREGG, G.; NAGELI, P.; MULLER, F.; SCHWARZENBACH, G. *Helvet. Chim. Acta*, v. 42, 827, 1959.
- ANDRADE, A. V. M. de; COSTA, N. B. da; SIMAS, A. M.; DESA, G. F. *Chem. Phys. Lett.*, v. 227, n. 3, 349 – 353, 1994.
- ARAUJO, A. A. S.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MATOS, J. R.; TEOTONIO, E. E. S.; STORPIRTIS, S.; IZUMI, C. M. S. *J. Inorg. Biochem.*, v. 88, n. 1, 87-93, 2002.
- BATISTA, H.J. “Novos Desenvolvimentos e Aplicações de Química Quântica para Compostos de Coordenação com íons Lantanídeos, Tese de doutorado, Recife, 2003.
- BATTEN, S.R.; CHAMPNESS, N.R.; CHEN, X.-M.; MARTINEZ, J.G.; KITAGAWA, S.; OHRSTROM, L.; O’KEEFFE, M.; SUH, M.P. AND REEDIJK, J. *Terminology of Metal – Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Provisional Recommendation)*.
- BATTERSBY, B.J.; TRAU, M. *Australian Journal of Chemistry*, v.60, 343 – 353, 2007.
- BERLIN HEIDELBERG. New York, 1994.
- BETTENCOURT-DIAS, A. de; VISWANATHAN, S. *Dalton Trans.*, v. 34, 4093–4103, 2006.

BIRKS, J.B. “*Photophysics of Aromatic Molecules*” Wiley Interscience, London, 1970.

BISWAS, C.; MUKHERJEE, P.; DREW, M.G.B.; GOMEZ-GARCIA, C.J.; CLEMENTE-JUAN, J.M.; GHOSH, A. *Inorg. Chem.*, v. 46, 10771 – 10780, 2007.

BJORKLUND, S.; FILIPESC, N.; MCAVOY, N. *J. Phys. Chem.*, v. 72, n. 3, 970 – 978, 1968.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials. Heidelberg: Springer*, 1994.

BLATOV, V.A. Disponível em: <http://www.topos.ssu.samara.ru/>.

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. *J. Alloys Compd.*, v. 344, 293-297, 2002.

BRITO, H.F. “*Propriedades Luminescentes do Bloco-f*” Tese de Livre Docência, IQ-USP, São Paulo, 2000.

BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTÔNIO, E. E.S. “*The Chemistry of Metal Enolate*”, Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 2005.

BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. “*Luminescence phenomena involving metal enolates*” in *The Chemistry of Metal Enolates*, John Willey & Sons Ltd, 2007.

BUKVETSKII, B.V.; KALINOVSKAYA, I.V. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v. 56, 726–728, 2011.

BUNZLI, J. C. G.; PIGUET, C. *Coord. Chem. Rev.*, v. 34, n. 12, 1048-1077, 2005.

BUNZLI, J.C.G.; MORET, E.; FOIRET, V.; SCHENK, K. J.; WANG, M.Z.; JIN, L.P. *J. Alloys Compd.*, v. 207, 107 – 111, 1994.

BUNZLI, J-C.G.; CHOPPIN, G.R. “*Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences.*” New York, Elsevier Science Publishers, 1989.

BUONO-CORE, G.E.; LI, H.; MARCINIAK, B. *Coord. Chem. Rev.*, v. 99, 55 – 87, 1990.

CAI, B.; REN, Y.; JIANG, H.; ZHENG, D.; SHI, D.; QIAN, Y.; HU, H. *Inorg. Chem. Comm.*, v. 15, 159–162, 2012.

CAI, L.-Z.; CHEN, W.-T.; WANG, M.-S.; GUO, G.-C.; HUANG, J.-S. *Inorg. Chem. Commun.*, v. 7, 611–613, 2004.

CALDERONE, P.J.; PLONKA, A.M.; BANERJEE, D.; NIZAMI, Q.A.; PARISE, J.B. *Solid State Sciences*, v. 15, 36 – 41, 2013.

CARLOS, L.D.; FERREIRA, R.A.S.; BERMUDEZ, V.Z.; RIBEIRO, S.J.L. *Advanced Materials*, v.21, n.5, 509 – 534, 2009.

CARLOS, L.D.; VIDEIRA, A. L. L. *Phys. Rev. B.*, v. 49, 11721 – 11728, 1994.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. *J. Chem. Phys.*, v. 49, n. 10, 4450-4455, 1968.

CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K.; RANA, R. S. *J. Chem. Phys.*, v. 90, n.7, 3443 – 3457, 1989.

CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H.M. *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*. Argonne: Argonne National Laboratory, IL, 1977.

CHEN, B.; WANG, L.; XIAO, Y.; FROCZEK, F.R.; XUE, M.; CUI, Y.; QIAN, G. *ANGEW. Chem. Int. Ed.*48, 500 – 503, 2009.

CHEN, B.; LIANG, C.; YANG, J.; CONTRERAS, D.S.; CLANCY, Y.L.; LOBKOVSKY, E.B.; YAGHI, O.M.; DAI, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 45, 1390 – 1393, 2006.

COPPENS, P.; LEISEROWITZ, L.; RABINOVICH, D. *Acta Cryst.*, v.18, 1035, 1965.

CROSBY, G. A. *Mol. Cryst.*, v. 1, n. 1, 37-81, 1966.

CROSBY, G. A.; KASHA, M. *Spectrochim. Acta*, v. 10, n. 4, 377-382, 1958.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. *J. Chem. Phys.*, v. 34, n. 3, 743-749, 1961.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; FREEMAN, J. J. *J. Chem. Phys.*, v. 66, n. 12, 2493-2499, 1962.

DALLARA, J.J.; REID, M.F.; RICHARDSON, F.S. *J. Phys. Chem.*, v. 88, n. 16, 3587 – 3594, 1984.

DEACON, G.B.; FORSYTH, C.M.; JUNK, P.C.; HILDER, M.; LEARY, S.G.; PANTENBURG, C.B.I.; MEYER, G.; SKELTON, B.W.; WHITE, A.H. *Z. Anorg. Allgemeine Chemie*, v. 634, 91–97, 2008.

DEACON, G.B.; PHILLIPS, R.J. *Coord. Chem. Rev.*, v. 33, 227 – 250, 1980.

DIEKE, G.H. *Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals*. Nova York: Wiley Interscience, 1968.

DUBLER, E.; HARING, U.K.; BALTZER, P.; SIGEL, H. *Inorg. Chem.*, v. 23, 3785 – 3792, 1984.

EDDAOUDI, M.; MOLER, D.; LI, H.; CHEN, B.; REINEKE, T.M.; O'KEEFFE, M. YAGHI, O.M. *Acc. Chem. Res.*, v. 34, 319 – 330, 2001.

EDELMANN, F.K. *Coord. Chem. Rev.*, v. 253, n. 21/22, 2515 – 2587, 2009.

ELUMALAI, P., ATKINS, P., PAULA, J. de. *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2002. [ISBN 0-19-879285-9](#).

ENRAF-NONIUS (1997–2000), COLLECT, Nonius BV, Delft, The Netherlands.

FARRUGIA, L. J. *Journal of Applied Crystallography*, v. 30, 565 – 566, 1997.

FAULKNER, T.R.; RICHARDSON, F.S. *Molecular Physics*, v. 35, n. 4, 1141 – 1161, 1978.

FAUSTINO, W. M.; ROCHA, G. B.; SILVA, F. R. G. E.; MALTA, O. L.; SA, G. F. de; SIMAS, A. M. *J. Mol. Struct.-Theochem*, v. 527, n.1-3, 245 – 251, 2000.

FAUSTINO, W.M.; NUNES, L.A.; TERRA, I.A.A.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L. *J. Lumin.*, 2013, *in press*.

FORSBERG, J. H. *Coord. Chem. Rev.*, v. 10, n. 1-2, 195-226, 1973.

FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; SANTOS, M. A. C. dos; COSTA, N. B. da. *Chem. Phys. Lett.*, v. 442, n. 4-6, 488 – 491, 2007.

GACOIN, P. *Journal Chemical Physics*, v. 57, 1418 – 1425, 1972.

GEENWOOD, N.M.; EARSHAW, A. *Chemistry of the Elements, Ed. Pergamon Press, Grã Bretanha*, 1984.

GSCHNEIDNER Jr., K. A.; IVANS; C. H. Em *Two Hundred Years of Rare Earths*; GSCHNEIDNER Jr., K. A.; CAPELLEN, J. Ed. North — Holland: Amsterdam, 1987.

GUANGXIANG, L. *J. Rare Earths*, v. 30, n. 7, 716 –720, 2012.

HANNINEN, P.; HARMA, H. Eds. *Lanthanide luminescence: Photophysical, analytical and biological aspects. Heidelberg: Springer*, 2011.

HARMA, H.; SOUKKA, T.; LOVGREN, T. *Clinical Chemistry*, v.43, n.3, 561 – 568, 2001.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa. 5ª edição*, Rio de Janeiro, LTC, 2001.

HE, H.X.; HUANG, C.-C.; WANG, J.-G.; LIU, D.-S.; SUN, R.-Q. *Chinese. J. Struct. Chem.*, v. 28, 1367 – 1372, 2011.

HERRERA, J.-M.; POPE, S. J. A.; ADAMS, H.; FAULKNER, S.; WARD, M. D. *Inorg. Chem.*, v. 45, 3895–3904, 2006.

HOARD, J.L.; LEE, B.; LIND, M.D. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 87, 1611 - 1612, 1965.

HOLSA, J.; LAMMINMAKI, R.J. *Journal of Luminescence*, v.69, n.5/6, 311 – 317, 1996.

HUANG, W.; WU, D.; ZHOU, P.; YAN, W.; GUO, D.; DUAN, C.; MENG, Q. *Cryst. Growth & Design*, v. 9, 1361 – 1369, 2009.

HUSSAIN, H.A.; ANSARI, A.A.; IFTIKHAR, K. *Spectrochim. Acta, Part A*, v. 60, 873 – 884, 2004.

JABŁOŃSKI, A. "Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes" *Nature*, v. 131, 839 – 840, 1933.

- JONES, C. J. A *Química dos Elementos dos Blocos d e f* 1^a ed.; Bookman: 2002.
- KARPLUS, M.; PORTER, R.N. “*Atoms and Molecules – An Introduction for Students of Physical Chemistry*” The Benjamin, London, 1970.
- KLINK, S. I.; GRAVE, I.; REINHOUDT, D. N.; VAN VEGGEL, F. C. J. M.; WERTS, M. H. V.; GEURTS, F. A. J.; HOFSTRAAT, J. W. J. *Phys. Chem. A*, v. 104, 5457 – 5468, 2000.
- KUANG, J.; LIU, Y.; ZHANG, J. *Solid State Chem.*, v.179, 266 – 269, 2006.
- LARSON, A.C. “*Crystallography Computational*”, 1970, 291–294.
- LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKKALA, V.L.; MATACHESCU, C.; RODRIGUEZ-UBIS, J.C.; KANKARE, J. J. *Lumin.*, v. 75, 149 – 169, 1997.
- LAW, G.-L.; WONG, K.-L.; LAU, K.-K.; LAP, S.-T.; TANNER, P.A.; KUO, F.; WONG, W.-T. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, 4074–4079, 2010.
- LEACH, A. R. *Molecular Modeling: Principles and Applications*. Pearson Education: New York, 2001.
- LEE, J.D. *Química Inorgânica Não tão Concisa*, tradução: Ed. Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1999.
- LEHN, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 29, n. 11, 1304, 1990.
- LI, X.; ZOU, Y.Q.; ZHENG, B.; HU, H.M. *Acta Crystallogr. Sect. C*, v. 60, 197–199, 2004.
- LIANG, L.; PENG, G.; LI, G.; LAN, Y.; POWEL, A.K.; DENG, H. *Dalton Trans.*, v. 41, 5816 – 5823, 2002.
- LIM, Y. T. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, 17145–17154, 2009.
- LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES-JR, S. *Química Nova*, v. 28, 805 – 808, 2005.
- LIU, G.-X.; CHEN, H.; ZHU, K.; REN, X.-M. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, v. 18, 457–462, 2008.

LUNSTROOT, K. “*Spectroscopy of Lanthanides in Ionic Liquids*” Tese de Doutorado, Faculdade Wetenschappen, Departement Chemie, Leuven, 24 september, 2008.

MA, Y.; WANG, Y. *Coord. Chem. Rev.*, v. 254, n. 9-10, 972-990, 2010.

MACNEILL, C.M.; DAY, C.S.; GAMBOA, S.A.; LACHGAR, A.; NOFTLE, R.E. *J. Chem. Crystallogr.*, v. 40, 222 – 230, 2010.

MACRAE, C.F.; EDGINGTON, P.R.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; SHIELDS, G.P.; TAYLOR, R.; TOWLER, M.; VAN DE STREEK, J. *Journal of Applied Crystallography*, v. 39, 453–457, 2006.

MALLANDRINO, G.; BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A.; FRAGALA, I. *Eur. J. Inorg. Chem.*, v. 4, 1039 – 1044, 2001.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. *Quimica Nova*, v. 26, n. 6, 889-895, 2003.

MALTA, O. L.; GONÇALVES E SILVA, F. R. *Spectrochim. Acta, Part A*, v. 54, n. 11, 1593-1599, 1998.

MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; GONÇALVES E SILVA, F.R.; ALVES-JR, S.; FARIAS, F.S.; ANDRADE, A.V.M. de. *J. Lumin.*, v. 75, 255 – 347, 1997.

MARQUES, L.F.; JUNIOR, A.A.B.C.; CORREA, C.C.; LAHOUD, M.G.; SILVA, R.R. da; RIBEIRO, S.J.L.; MACHADO, F.C. *J. Photochem. Photobiol. A*, v. 252, 69 – 76, 2013.

MARQUES, L.F.; MARINHO, M.V.; CORREA, C.C.; SPEZIALI, N.L.; DINIZ, R.; MACHADO, F.C. *Inorg. Chim. Acta*, v. 368, 242 – 246, 2011.

MARQUES, L.F.; SANTOS, M.V. dos; Ribeiro, S.J.L.; CASTELLANO, E.E.; MACHADO, F.C. *Polyhedron*, v. 38, 149 – 156, 2012.

MARTEL, J. F.; JANDL, S.; VIANA, B.; VIVIEN, D. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 61, n. 9, 1455-1463, 2000.

MAY, P. S.; METCALF, D. H.; RICHARDSON, F. S.; CARTER, R. C.; MILLER, C. E.; PALMER, R. A. *J. of Lumin.*, v. 51, n. 5, 249-268, 1992.

MEDINTZ, I.L.; UYEDA, H.T.; GOLDMAN, E.R.; MATTOUSSI, H. *Nature Materials*, v.4, 435 – 446, 2005.

MOEILER, T. *Chem. Rev.* 1, 1965.

MOELLER, T. *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, v. 26, 1975.

MOSS, C.W. *et al. Applied Microbiology*, v. 19, n. 2, 375 – 378, 1970.

NAJJAR, R.; OLIVEIRA, W. de; CARDUCCI, J.B. *Polyhedron*, v. 8, 1157–1161, 1989.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, New York, Wiley, 1968.

NONAT, A.; IMBERT, D.; PÉCAUT, J.; GIRAUD, M.; MAZZANTI, M. *Inorg. Chem.*, v. 48, 4207– 4218, 2009.

OTWINOWSKI, Z.; MINOR, W.; DENZO, H.K.L. 1997, In: Carter CWJr, Sweet RM (eds) *Methods in Enzymology*, v. 276, Academic Press, New York.

OUCHI, A.; SUZUKI, Y.; KOIZUMI, Y. *Coord. Chem. Rev.*, v. 92, 29 – 43, 1988.

PARK, Y. K. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 46, 8230–8233, 2007.

PAVITHRAN, R.; KUMAR, N.S.S.; BIJU, S.; REDDY, M.L.P.; JÚNIOR, S.A.; FREIRE, R.O. *Inorg. Chem.*, v. 45, 2184 – 2192, 2006.

PEARSON, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 85, n. 22, 3533-3539, 1963.

PEARSON, R. G. *Journal Chemical Education*, v. 45, 581 – 587, 1968.

PINTO, M. R.; TAKAHATA, Y.; ATVARIS, T. D. Z. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, v. 143, 119 – 127, 2001.

PITOIS, C.; VESTBERG, R.; RODLERT, M. *Opt. Mat.*, v. 21, 499 – 506, 2003.

QUIRINO, W.G.; LEGNANI, C.; DOS SANTOS, R.M.B.; TEIXEIRA, K.C.; CREMONA, M.; GUEDES, M.A.; BRITO, H.F. *Thin Solid Films*, v.517, n.3, 1096 – 1100, 2008.

REISFELD, R.; JORGENSEN, C.K. “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*”, v. 58, n. 9, Science Publishers, 1987.

REN, J.; LIU, Y.; CHEN, Z.; XIONG, G.; ZHAO, B. *Science China Chemistry*, v. 55, 1073 – 1078, 2012.

REYES, R. *et al. Brazilian Journal of Physics*, v.32, 2B, 535 – 539, 2002.

REYES, R.; HERING, E.N.; CREMONA, M.; SILVA, C.F.B. da; BRITO, H.F.; ACHETE, C.A. *Thin Solid Films*, v.420-421, 23 – 29, 2002.

RICHARDSON, F.S. *Chem. Rev.*, v. 82, n. 5, 541 – 552, 1982.

ROCHA, G. B.; MESQUITA, M. E. de; SIMAS, A. M.; SA, G. F. de. *Rare Earths*, v. 98, n. 315-317, 400 – 406, 1999.

SA, G. F. de; MALTA, O. L.; DONEGA, C. D.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA, E.F. da. *Coord. Chem. Rev.*, v. 196, 165 – 195, 2000.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J.-M. *Coord. Chem. Rev.*, v.123, n. 1-2, 201-228, 1993.

SALAMA, S.; RICHARDSON, F.S. *J. Phys. Chem.*, v. 84, n. 5, 512 – 517, 1980.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. *Spectra Lux Software v.2.0*, Ponto Quântico Nanodispositivos: 2003.

SANTOS JR, V.O.; ALVES, M.B.; CARVALHO, M.S.; SUARES, P.A.Z.; RUBIM, J.C. *J. Phys.Chem. B*, v.110, 20379 – 20385, 2006.

SATO, S.; WADA, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 43, 1955 – 1962, 1970.

SHAN, Y.; YAN, B.; WENG, L.-H. *Polyhedron*, v. 26, 4591 – 4601, 2007.

SHELDRICK, G.M.; 1997, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Gottingen, Gottingen, Germany.

SILVA, M.C.; CRISTOVAN, F.H.; RUGGIERO, R.; CRUZ, W.O.; MARLETTA, A. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, 499 – 500, 2006.

SINHA, S. P. *Complexes of the Rare Earths*, Pergamon Press: New York, 1966.

SINHA, S. P. *Struct. Bonding*, v. 25, 69 – 154, 1976.

SMENTEK, L.; JÚNIOR, B. A. H. *J. Alloys and Comp.*, v.300/301, 165, 2000.

STEPHENS, E.M.; REID, M.F.; RICHARDSON, F.S. *Inorg. Chem.*, v. 23, 4607 – 4611, 1984.

STEWART, J. J. P. *J. Comput. Chem.*, v. 10, n. 2, 209 – 220, 1989.

SUN, Y.-G.; JIANG, B.; CUI, T.-F.; XIONG, G.; SMET, P.F.; DING, F.; GAO, E.-J.; LV, T.-Y, DEN EECKHOUT, K.V.; POELMAN, D.; VERPOORT, F. *Dalton Trans.* v. 40, 11581 – 11590, 2011.

TEOTÔNIO, E. E. S.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F.; MALTA, O.L.; TRINDADE, A.C.; NAJJAR, R.; STREK, W. *Inorg. Chim. Acta*, v. 357, 451 – 460, 2004.

TOBITA, S.; ARAKAWA, M.; TANAKA, I. *J. Phys. Chem.*, v. 88, 2697 – 2702, 1984.

V.1. 171. 32. 3. (release 17-11-2008 Oxford Diffraction Ltd., 13:58:09) CrysAlis171. NET. (Compiled November 17, 2008 13:58:09).

VAN PIETERSON, L. “*Charge-Transfer and $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ -Luminescence of Lanthanide Ions*”, Tese de doutorado, Netherlands, 2001.

VILLATA, L.S. *et al. J. Photochem. and Photobiol. A:Chemistry*, v. 115, 185 – 189, 1998.

WAGENKNECHT, P.S.; FORD, P.C. *Coord. Chem. Rev.*, v. 255, 591 – 616, 2011.

WANG, J.-G.; HUANG, C.-C.; HUANG, X.-H.; LIU, D.-S. *Cryst. Growth & Desig.*, v. 8, 795 – 798, 2008.

WANG, L.Y.; ZHENG, X.J.; JIN, L.P.; LU, S.; LU, S.Z. *Chem. J. Chin. Univ.*, v. 20, 1110–1114, 1999.

WEISSMAN, S. I. *J. Chem. Phys.*, v.10, n. 4, 214-217, 1942.

WERTS, M.H.V.; JUKES, R.T.F.; VERHOEVEN, J.W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 4, 1542, 2002.

WHAN, R. E.; CROSBY, G. A. *Journal Molecular. Spectroscopy*, v. 8, n. 1-6, 315-327, 1962.

WHITE, K. A.; CHENGELIS, D. A.; ZELLER, M.; GEIB, S. J.; SZAKOS, J.; PETOUD, S.; ROSI, N. L. *Chem. Commun.*, 4506–4508, 2009.

WHITE, K. A.; CHENGELIZ, D. A.; GOGICK, K. A.; STEHMAN, J.; ROSI, N. L.; PETOUD, S. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, 18069–18071, 2009.

WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, New York : John Wiley & Sons, 1965.

XIAO, Q.I.U.; YANBIN, Z.; XIA, L. *Journal of Rare Earths*, v. 27, n. 5, 797 – 800, 2009.

XU, J.; CHENG, J.; SU, W.; HONG, M. *Cryst. Growth & Des.*, v.11, 2294 – 2301, 2011.

YESILEL, O.Z.; ILKER, I.; SOYLU, M.S.; DARCAN, C.; SUZEN, Y. *Polyhedron*, v. 39, 14 – 24, 2012.

YOUNG, D. C. *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real-worldproblems*. John Wiley & Sons, New York: 2001.

ZHAN C.-H.; WANG, F.; ZHANG, J. *Inorg. Chem.*, v. 51, 523 – 530, 2012.

ZHAO, D.; YUAN, D.Q.; ZHOU, H.C. *Energy & Environmental Science*, v. 1, 222 – 235, 2008.

ZINNER, L. B. *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*, 1982.

Anexo A

Propiedades Espectroscópicas

2.2 Estrutura Eletrônica e Comportamento Espectroscópico.

O comportamento espectroscópico dos íons lantanídeos é regido pelos elétrons da configuração $4f^n$ ($n=1$ a 13), que possuem níveis de energia discretos caracterizados pelos números quânticos:

- Momento Angular Orbital Total (L), onde $L = \sum l_i$ (l_i é o momento angular de cada elétron).
- Momento Angular de Spin Total (S), onde $S = \sum s_i$ (s_i é o momento de spin de cada elétron).
- Momento Angular Total (J), que é obtido pelo acoplamento dos números quânticos L e S ($|L - S| \leq J \leq |L + S|$), descritos pelo símbolo espectroscópico completo $^{2S+1}L_J$. O número J compõe um multipletto de degenerescência $2J+1$.

O estado fundamental do átomo ou do íon lantanídeo é determinado pela Regra de Hund, que diz: (i) O termo com maior multiplicidade de spin, dado por $(2S+1)$, ou seja, o maior número de elétrons desemparelhados representa o estado fundamental; (ii) se existirem vários termos com a mesma multiplicidade de spin $(2S+1)$, o estado com o valor mais alto de momento angular orbital total L (L_{max}) deverá ser o estado de menor energia; (iii) o nível de menor energia tem o menor valor de J se o seu subnível possui menos da metade de elétrons preenchidos e maior valor de J para subníveis com mais da metade de elétrons preenchidos. Assim sendo, para os íons lantanídeos tem-se do Ce(III) ao Eu(III): $J = L - S$, pois o número de elétrons 4f é menor do que 7, já do Tb(III) ao Yb(III): $J = L + S$, pois o número de elétrons 4f é maior do que 7. Em princípio, isto é apenas uma aproximação grosseira para os íons lantanídeos, cujos seus níveis de energia são mais adequadamente descritos com base no esquema de acoplamento $j - j$ que leva em conta uma maior interação spin - órbita do que a repulsão intereletrônica. Entretanto, o esquema de Russel - Saunders ainda pode representar uma conveniente maneira para se descrever os níveis de energia de um íon Ln(III) e assim os níveis de energia individuais dos íons Ln(III) representados nos diagramas de energia

paridade em relação a um centro de inversão ($u \rightarrow u$). Assim, devido às mesmas paridades entre os estados iniciais e finais e sendo o operador de transição de DE ímpar, a transição é proibida (Regra de Laporte). No caso das transições de DM, tal operador é par e a transição se torna permitida. Entretanto, o que se observa é que as transições permitidas por DM são menos intensas do que as transições permitidas por DE. Quando o íon Ln(III) está localizado dentro de um cristal, o campo elétrico dos átomos circunvizinhos (ligantes), remove a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ do íon Ln(III) livre em $^{2S+1}L_{J(MJ)}$. A magnitude do desdobramento de um nível J foi primeiro parametrizado assumindo uma maneira mais simples que é a geração de um campo elétrico pelos átomos vizinhos. Tal interação do campo cristalino provoca um desdobramento dos níveis de energia da ordem de 10^2 cm^{-1} (níveis Stark). De acordo com a degenerescência dos níveis de energia, o desdobramento máximo de cada estado é dado por $(2J+1)$ componentes para valores de J inteiro e $(J+1/2)$ componentes para valores de J semi – inteiro, fornecendo importantes informações sobre o sistema em questão. Desta forma, as interações com os campos cristalinos dos ligantes levam à mistura de estados eletrônicos de diferentes paridades nas funções de onda 4f. Desta forma, as transições eletrônicas entre os diferentes níveis nos íon Ln(III) não obedecem rigorosamente às regras de seleção estabelecidas para as transições de dipolo elétrico e dipolo magnético, relaxando tais regras (MALTA; CARLOS,2003; MA; WANG, 2010). A Figura A2 exemplifica o desdobramento dos subníveis promovido pelo efeito Stark através do espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (ARAÚJO *et al.*, 2002). A Figura A3 mostra um esquema das interações intrainiônicas e do campo cristalino (que dão origem aos termos espectroscópicos) sobre os níveis de energia dos íons lantanídeos, obedecendo à seguinte ordem de magnitude de energia:

$$\text{Campo Central } (H_0) (10^5 \text{ cm}^{-1}) > \text{Repulsões Intereletrônicas } (H_c) (10^4 \text{ cm}^{-1}) > \\ \text{Aoplamento Spin Órbita } (10^3 \text{ cm}^{-1})(H_{SO}) > \text{Campo Cristalino } (H_{CL})(10^2 \text{ cm}^{-1}).$$

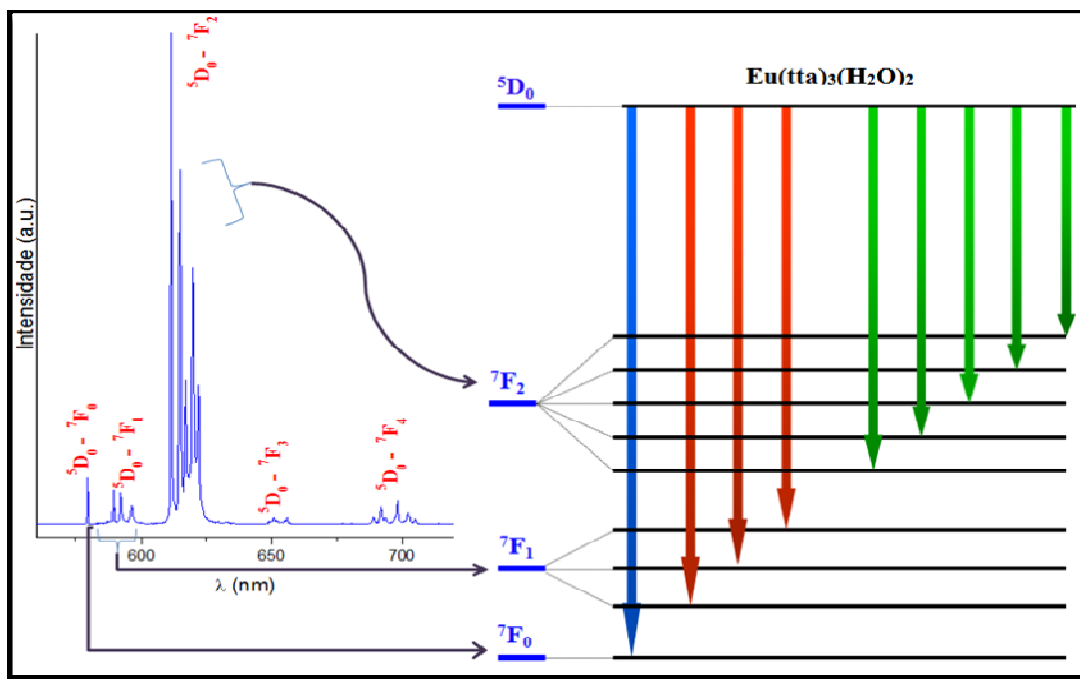


Figura A2 Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ evidenciando os níveis Stark $(2J+1)$ promovido pela quebra da degenerescência em função do campo promovido pelos ligantes.

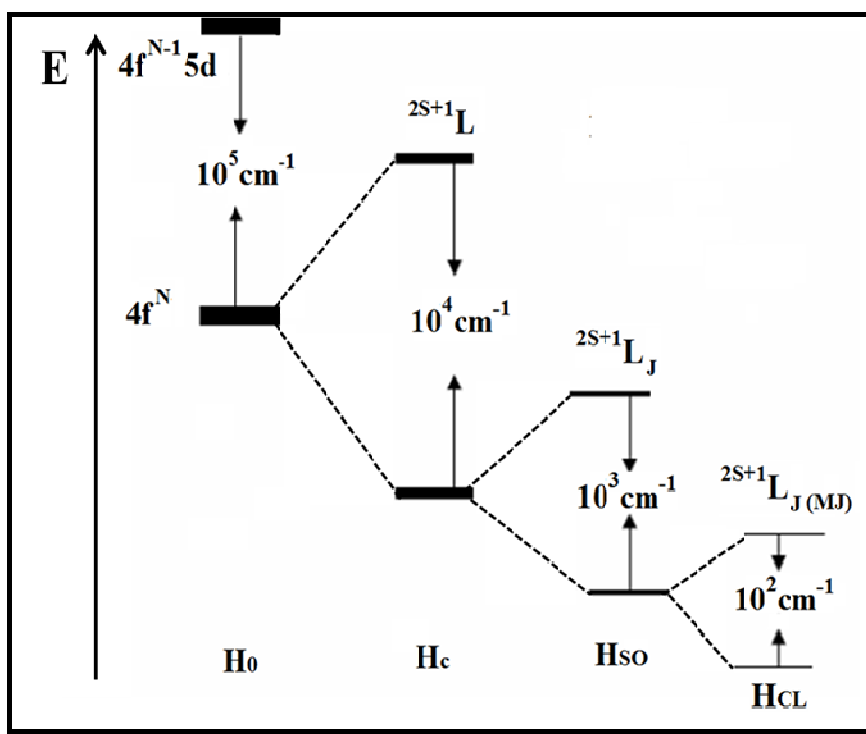


Figura A3 Representação dos níveis de energia de um íon $\text{Ln}(\text{III})$ desdobrados pelas interações intrainiônicas e pelo campo cristalino.

2.6 Fotoluminescência nos complexos com o íon Eu(III).

Tabela A1 Transições e respectivos comprimentos de onda para o íon Eu(III)_(aq) (CARNALL *et al.*, 1989).

| Eu(III) (aq) | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Transição | λ (nm) | | Transição | λ (nm) |
| ${}^7F_0 \rightarrow$ | 5D_0 | 575,9 | ${}^7F_1 \rightarrow$ | 5D_0 | 588,4 |
| | 5D_1 | 525,0 | | 5D_1 | 535,4 |
| | 5D_2 | 466,0 | | 5D_2 | 474,1 |
| | 5D_3 | 411,6 | | 5D_3 | 417,9 |
| | 5L_6 | 395,5 | | 5L_6 | 401,3 |
| | 5G_2 | 381,2 | | 5G_2 | 386,7 |
| | 5L_7 | 379,6 | | 5L_7 | 385,0 |
| | 5G_3 | 378,0 | | 5G_3 | 383,3 |
| | 5G_4 | 376,2 | | 5G_4 | 381,4 |
| | 5G_5 | 375,3 | | 5G_5 | 380,6 |
| | 5G_6 | 374,9 | | 5G_6 | 380,2 |
| | 5L_8 | 366,5 | | 5L_8 | 371,5 |
| | 5D_4 | 363,7 | | 5D_4 | 368,6 |
| | 5L_9 | 356,2 | | 5L_9 | 360,9 |
| | ${}^7F_2 \rightarrow$ | 5D_0 | | 611,7 | ${}^7F_3 \rightarrow$ |
| 5D_1 | | 554,6 | 5D_1 | 581,7 | |
| 5D_2 | | 489,1 | 5D_2 | 510,1 | |
| 5D_3 | | 429,5 | 5D_3 | 445,6 | |
| 5L_6 | | 412,0 | 5L_6 | 426,8 | |
| 5G_2 | | 396,6 | 5G_2 | 410,3 | |
| 5L_7 | | 394,8 | 5L_7 | 408,4 | |
| 5G_3 | | 393,1 | 5G_3 | 406,5 | |
| 5G_4 | | 391,1 | 5G_4 | 404,4 | |
| 5G_5 | | 390,2 | 5G_5 | 403,5 | |
| 5G_6 | | 389,9 | 5G_6 | 403,0 | |
| 5L_8 | | 380,7 | 5L_8 | 393,3 | |
| 5D_4 | | 377,6 | 5D_4 | 390,0 | |
| 5L_9 | | 369,6 | 5L_9 | 381,4 | |
| ${}^7F_4 \rightarrow$ | | 5D_0 | 687,7 | ${}^7F_5 \rightarrow$ | |
| | 5D_1 | 616,3 | 5D_1 | | 420,8 |
| | 5D_2 | 536,5 | 5D_2 | | 419,8 |
| | 5D_3 | 465,6 | 5D_3 | | 419,3 |
| | 5L_6 | 445,1 | 5L_6 | | 408,8 |
| | 5G_2 | 427,2 | 5G_2 | | 405,2 |
| | 5L_7 | 425,1 | 5L_7 | | 396,0 |

2.5 Complexos com o íon Gd(III): Determinação do estado tripleto (T_1).

Como amplamente conhecido, a posição dos estados tripletos (T_1) dos ligantes exercem um papel preponderante na luminescência dos complexos de íons lantanídeos, e assim, através da escolha de um ligante apropriado, pode-se projetar compostos que atuem como eficientes DMCLs. Uma forma de se determinar os estados tripletos (T_1) dos ligantes é através da obtenção dos espectros de emissão dos mesmos quando se encontram complexados ao íon Gd(III), a baixa temperatura ($N_{2(\text{líquido})} = 77\text{K}$ ou $He_{(\text{líquido})} = 4\text{K}$). A maioria dos ligantes orgânicos possuem estado T_1 abaixo do nível emissor do íon Gd(III), (${}^6P_{7/2}$), que se encontra em aproximadamente 32000 cm^{-1} impossibilitando a transferência de energia para este íon, sendo então observada a fosforescência do ligante ($T_1 \rightarrow S_0$). Assim, os espectros de fosforescência dos complexos de Gd(III) exibem fundamentalmente bandas largas de emissão, na região do visível, correspondentes aos ligantes. Por sua vez, os espectros de excitação fornecem informações sobre as frequências de absorção dos respectivos ligantes coordenados ao íon Gd(III). De forma análoga podemos também utilizar os complexos de Y(III), La(III) e Lu(III) na determinação dos estados tripletos, uma vez que tais íons não apresentam transições intraconfiguracionais $4f - 4f$. Mas a vantagem de se utilizar complexos de Gd(III) é que tal íon induz um forte cruzamento intersistemas dos estados singletos excitados para o estado tripleto ($S_1 \rightarrow T_1$) em seus ligantes, por apresentar um elevado paramagnetismo (sete elétrons desemparelhados no subnível $4f$), e conseqüentemente emissão mais intensa do respectivo estado Tripleto (Fosforescência). Tal fenômeno foi denominado “*Efeito do Íon Pesado*” (TOBITA *et al.*, 1984; SATO; WADA, 1970). Adicionalmente, as propriedades físico-químicas do íon Gd(III) são muito semelhantes a dos outros lantanídeos mais estudados como Eu(III), Tb(III) e Sm(III) tornando-se um bom mimetizador desses compostos. É importante ainda ressaltar que a baixas temperaturas as contribuições dos modos vibracionais dessas moléculas são minimizadas, aumentando deste modo a população eletrônica do estado T_1 , e conseqüentemente as contribuições radiativas do sistema. No entanto, quando a transferência de energia intramolecular ligante-metal via T_1 não é eficiente, frequentemente podemos observar tanto as bandas largas de emissão do ligante quanto

às bandas finas de emissão relativas aos íons lantanídeos (WHAN; CROSBY, 1962; CROSBY, 1966; MALTA, GONÇALVES, 1998).

Anexo B

Informações Cristalográficas

Tabela B1 Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto (7).

| Composto | (7) |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| Fórmula empírica | $C_{27}H_{31}N_3Nd_2O_{18}S_3$ |
| Peso molecular / $g.mol^{-1}$ | 1070.21 $g.mol^{-1}$ |
| Temperatura / K | 149.90 K |
| Comprimento de onda / Å | 0.71073 |
| Sistema cristalino | triclínico |
| Grupo espacial | P-1 |
| a / Å | 9.8035(3) |
| b / Å | 10.9423(4) |
| c / Å | 19.4289(6) |
| α / ° | 85.596(3) |
| β / ° | 75.686(3) |
| Volume / Å ³ | 1807.91(10) |
| Z | 2 |
| Densidade / $g.cm^{-3}$ | 1.966 |
| Tamanho do cristal / mm ³ | 0.40 x 0.09 x 0.06 |
| Refleções coletadas | 9464 |
| Refleções independentes | 1758 |
| S | 1.14 |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | 0.034 |
| wR | 0.100 |

Tabela B2 Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (7).

| Bond lengths (Å) | | | | | |
|----------------------------|-----------|----------------------------|------------|-----------------------|-----------|
| Nd2—O9 ⁱ | 2.368 (8) | Nd2—O6 | 2.387 (8) | Nd2—O5 | 2.453 (8) |
| Nd2—O3 | 2.384 (8) | Nd2—O4 | 2.446 (8) | Nd2—O8 | 2.475 (8) |
| Nd2—O7 | 2.534 (9) | Nd1—O14 | 2.393 (9) | Nd1—O10 ⁱⁱ | 2.404 (9) |
| Nd2—O2 | 2.558 (9) | Nd1—O13 | 2.402 (9) | Nd1—O16 | 2.412 (8) |
| Nd1—O11 | 2.432 (8) | Nd1—O15 | 2.553 (15) | Nd1—O17 | 2.592 (9) |
| Nd1—O12 | 2.446 (9) | | | | |
| Angles (°) | | | | | |
| O9 ⁱ —Nd2—O3 | 147.8 (3) | O9 ⁱ —Nd2—O6 | 72.8 (3) | | |
| O3—Nd2—O6 | 138.5 (3) | O9 ⁱ —Nd2—O4 | 80.3 (3) | | |
| O6—Nd2—O4 | 121.3 (3) | O3—Nd2—O5 | 86.9 (3) | | |
| O3—Nd2—O4 | 85.0 (3) | O9 ⁱ —Nd2—O5 | 85.4 (3) | | |
| O6—Nd2—O5 | 90.6 (3) | O4—Nd2—O5 | 138.3 (3) | | |
| O3—Nd2—O8 | 81.9 (3) | O4—Nd2—O8 | 74.0 (3) | | |
| O9 ⁱ —Nd2—O8 | 120.4 (3) | O6—Nd2—O8 | 76.5 (3) | | |
| O5—Nd2—O8 | 144.7 (3) | O9 ⁱ —Nd2—O7 | 134.0 (3) | | |
| O6—Nd2—O7 | 68.7 (3) | O5—Nd2—O7 | 70.9 (3) | | |
| O3—Nd2—O7 | 71.4 (3) | O4—Nd2—O7 | 142.2 (3) | | |
| O8—Nd2—O7 | 73.8 (3) | O9 ⁱ —Nd2—O2 | 75.6 (3) | | |
| O6—Nd2—O2 | 143.0 (3) | O5—Nd2—O2 | 68.1 (3) | | |
| O3—Nd2—O2 | 72.6 (3) | O4—Nd2—O2 | 70.5 (3) | | |
| O8—Nd2—O2 | 137.5 (3) | O14—Nd1—O13 | 84.4 (3) | | |
| O13—Nd1—O10 ⁱⁱ | 74.3 (3) | O7—Nd2—O2 | 125.8 (3) | | |
| O14—Nd1—O10 ⁱⁱ | 82.7 (3) | O14—Nd1—O16 | 100.2 (3) | | |
| O13—Nd1—O16 | 144.9 (3) | O10 ⁱⁱ —Nd1—O16 | 140.7 (3) | | |
| O13—Nd1—O11 | 75.3 (3) | O10 ⁱⁱ —Nd1—O11 | 119.3 (3) | | |
| O14—Nd1—O11 | 143.3 (3) | O16—Nd1—O11 | 81.1 (3) | | |
| O14—Nd1—O12 | 142.9 (3) | O13—Nd1—O12 | 119.4 (3) | | |
| O16—Nd1—O12 | 76.9 (3) | O14—Nd1—O15 | 71.5 (4) | | |
| O10 ⁱⁱ —Nd1—O12 | 77.9 (3) | O11—Nd1—O12 | 73.4 (3) | | |
| O13—Nd1—O15 | 141.1 (4) | O10 ⁱⁱ —Nd1—O15 | 72.8 (4) | | |
| O11—Nd1—O15 | 140.1 (4) | O14—Nd1—O17 | 74.6 (3) | | |
| O16—Nd1—O15 | 71.2 (4) | O12—Nd1—O15 | 72.8 (4) | | |
| O13—Nd1—O17 | 76.7 (3) | O10 ⁱⁱ —Nd1—O17 | 144.7 (3) | | |
| O11—Nd1—O17 | 71.2 (3) | O15—Nd1—O17 | 122.7 (4) | | |
| O16—Nd1—O17 | 71.2 (3) | O12—Nd1—O17 | 135.1 (3) | | |

Tabela B3 Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura dos compostos (8) e (9).

| Composto | (8) | (9) |
|--------------------------------|--|--|
| Fórmula empírica | C ₂₂ H ₂₀ O ₁₅ S ₅ Tb ₂ | C ₂₂ H ₂₀ Dy ₂ O ₁₅ S ₅ |
| Fórmula molecular | 1002.52 | 1009.68 |
| Temperatura | 296(2) K | 296(2) |
| Comprimento de onda | 0.71073 Å | 0.71073 Å |
| Sistema cristalino | Orthorômbico | Orthorômbico |
| Grupo espacial | Pna21 | Pna21 |
| Dimensões da célula unitária | a = 17.4400(4) Å b = 10.1537(3) Å c = 17.6594(5) Å | a = 17.4356(5) Å b = 10.1537(3) Å c = 17.6594(5) Å |
| Volume | 3136.46(14) Å ³ | 3126.35(16) Å ³ |
| Z | 4 | 4 |
| Densidade (calculada) | 2.123 Mg/m ³ | 2.145 Mg/m ³ |
| Coefficiente de absorção | 4.873 mm ⁻¹ | 5.145 mm ⁻¹ |
| Correção de absorção | Gaussian | Gaussian |
| F(000) | 1928 | 1936 |
| Tamanho do cristal | 0.228 x 0.075 x 0.036 mm ³ | 0.175 x 0.049 x 0.044 mm ³ |
| Refleções coletadas | 20287 | 23861 |
| Refleções independentes | 6386 [R(int) = 0.0656] | 6122 [R(int) = 0.0908] |
| Data / restraints / parameters | 6386 / 25 / 402 | 6122 / 268 / 401 |
| Índice R final [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0411, wR2 = 0.0979 | R1 = 0.0427, wR2 = 0.0932 |
| Índice R (dados totais) | R1 = 0.0495, wR2 = 0.1028 | R1 = 0.0576, wR2 = 0.0997 |
| Parâmetro de Estrutura | 0.476(16) | 0.502(17) |

Tabela B4 Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para $\{[\text{Dy}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$
(8).

| Comprimento de ligação (Å) | | | |
|----------------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Dy(2)-O(23)#1 | 2.271(8) | Dy(1)-O(14)#3 | 2.226(7) |
| Dy(2)-O(21) | 2.274(8) | Dy(1)-O(33)#2 | 2.254(7) |
| Dy(2)-O(31) | 2.297(8) | Dy(1)-O(12) | 2.328(7) |
| Dy(2)-O(11) | 2.327(7) | Dy(1)-O(32) | 2.335(7) |
| Dy(2)-O(41) | 2.338(8) | Dy(1)-O(51) | 2.353(6) |
| Dy(2)-O(13)#1 | 2.373(8) | Dy(1)-O(24)#1 | 2.368(8) |
| Dy(2)-O(34)#2 | 2.401(7) | Dy(1)-O(22)#4 | 2.371(6) |
| Ângulos de ligação (°) | | | |
| O(23)#1-Dy(2)-O(21) | 165.5(3) | O(23)#1-Dy(2)-O(13)#1 | 87.3(3) |
| O(23)#1-Dy(2)-O(31) | 76.4(3) | O(21)-Dy(2)-O(13)#1 | 83.9(3) |
| O(21)-Dy(2)-O(31) | 112.6(3) | O(31)-Dy(2)-O(13)#1 | 76.8(3) |
| O(23)#1-Dy(2)-O(11) | 78.3(3) | O(11)-Dy(2)-O(13)#1 | 148.4(3) |
| O(21)-Dy(2)-O(11) | 103.5(3) | O(41)-Dy(2)-O(13)#1 | 76.4(4) |
| O(31)-Dy(2)-O(11) | 125.4(3) | O(23)#1-Dy(2)-O(34)#2 | 123.2(3) |
| O(23)#1-Dy(2)-O(41) | 83.6(4) | O(21)-Dy(2)-O(34)#2 | 70.8(3) |
| O(21)-Dy(2)-O(41) | 83.0(3) | O(31)-Dy(2)-O(34)#2 | 79.6(3) |
| O(31)-Dy(2)-O(41) | 147.1(4) | O(11)-Dy(2)-O(34)#2 | 75.3(3) |
| O(11)-Dy(2)-O(41) | 74.2(4) | O(41)-Dy(2)-O(34)#2 | 133.3(4) |
| O(13)#1-Dy(2)-O(34)#2 | 135.0(3) | O(12)-Dy(1)-O(51) | 146.8(4) |
| O(14)#3-Dy(1)-O(33)#2 | 159.1(3) | O(32)-Dy(1)-O(51) | 72.4(4) |
| O(14)#3-Dy(1)-O(12) | 113.6(3) | O(14)#3-Dy(1)-O(24)#1 | 74.7(3) |
| O(12)-Dy(1)-O(32) | 128.7(3) | O(33)#2-Dy(1)-O(24)#1 | 125.8(3) |
| O(14)#3-Dy(1)-O(51) | 80.4(3) | O(12)-Dy(1)-O(24)#1 | 78.7(3) |
| O(33)#2-Dy(1)-O(51) | 81.0(3) | O(32)-Dy(1)-O(24)#1 | 76.2(3) |
| O(51)-Dy(1)-O(24)#1 | 134.4(4) | S(5)-O(51)-Dy(1) | 128.4(4) |
| O(14)#3-Dy(1)-O(22)#4 | 80.3(3) | S(4)-O(41)-Dy(2) | 130.9(5) |
| O(33)#2-Dy(1)-O(22)#4 | 86.1(3) | O(24)-C(26)-O(23) | 121.7(11) |
| O(12)-Dy(1)-O(22)#4 | 76.8(3) | O(31)-C(31)-O(32) | 128.0(10) |
| O(32)-Dy(1)-O(22)#4 | 147.6(3) | O(33)#2-Dy(1)-O(12) | 78.2(3) |
| O(51)-Dy(1)-O(22)#4 | 76.2(4) | O(14)#3-Dy(1)-O(32) | 101.7(3) |
| O(24)#1-Dy(1)-O(22)#4 | 133.9(3) | O(33)#2-Dy(1)-O(32) | 81.4(3) |
| O(11)-C(11)-O(12) | 126.2(11) | | |

Operações de simetria geradas para gerar os átomos equivalentes: #1 $-x, -y+1, z+1/2$, #2 $-x, -y, z-1/2$, #3 $-x-1/2, y-1/2, z+1/2$, #4 $x-1/2, -y+1$.

Tabela B5 Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**)

| Comprimentos de ligação (Å) | | | |
|-----------------------------|----------|-----------------------|----------|
| O(11)-Tb(1) | 2.409(6) | O(24)-Tb(2)#3 | 2.340(7) |
| O(12)-Tb(2) | 2.257(7) | O(31)-Tb(2) | 2.369(6) |
| O(13)-Tb(2)#1 | 2.352(6) | O(32)-Tb(1) | 2.290(7) |
| O(14)-Tb(1)#1 | 2.310(7) | O(33)-Tb(2)#4 | 2.374(6) |
| O(21)-Tb(1) | 2.376(7) | O(34)-Tb(1)#3 | 2.280(7) |
| O(22)-Tb(2)#2 | 2.242(6) | O(41)-Tb(2) | 2.361(6) |
| O(23)-Tb(1)#3 | 2.335(6) | O(51)-Tb(1) | 2.347(7) |
| Ângulos de ligação (°) | | | |
| S(4)-O(41)-Tb(2) | 128.6(4) | O(23)#5-Tb(1)-O(21) | 147.9(3) |
| S(5)-O(51)-Tb(1) | 130.9(4) | O(51)-Tb(1)-O(21) | 76.3(4) |
| O(34)#5-Tb(1)-O(32) | 165.2(3) | O(34)#5-Tb(1)-O(11) | 70.7(3) |
| O(34)#5-Tb(1)-O(14)#6 | 113.3(3) | O(32)-Tb(1)-O(11) | 123.3(3) |
| O(32)-Tb(1)-O(14)#6 | 76.2(3) | O(14)#6-Tb(1)-O(11) | 79.9(3) |
| O(34)#5-Tb(1)-O(23)#5 | 102.6(2) | O(23)#5-Tb(1)-O(11) | 75.6(3) |
| O(32)-Tb(1)-O(23)#5 | 78.7(2) | O(51)-Tb(1)-O(11) | 133.0(4) |
| O(34)#5-Tb(1)-O(51) | 82.4(3) | O(21)-Tb(1)-O(11) | 135.2(3) |
| O(32)-Tb(1)-O(51) | 83.9(3) | O(22)#7-Tb(2)-O(12) | 159.0(3) |
| O(14)#6-Tb(1)-O(51) | 147.0(4) | O(22)#7-Tb(2)-O(24)#5 | 114.5(3) |
| O(23)#5-Tb(1)-O(51) | 73.6(3) | O(12)-Tb(2)-O(24)#5 | 77.7(3) |
| O(34)#5-Tb(1)-O(21) | 84.2(3) | O(22)#7-Tb(2)-O(13)#6 | 100.6(2) |
| O(32)-Tb(1)-O(21) | 87.2(3) | O(12)-Tb(2)-O(13)#6 | 82.1(2) |
| O(14)#6-Tb(1)-O(21) | 76.7(3) | O(24)#5-Tb(2)-O(13)#6 | 128.9(2) |
| O(22)#7-Tb(2)-O(41) | 80.0(3) | O(13)#6-Tb(2)-O(31) | 76.3(3) |
| O(12)-Tb(2)-O(41) | 81.0(3) | O(41)-Tb(2)-O(31) | 135.0(4) |
| O(24)#5-Tb(2)-O(41) | 146.0(4) | O(22)#7-Tb(2)-O(33)#8 | 80.4(2) |
| O(13)#6-Tb(2)-O(41) | 73.0(3) | O(12)-Tb(2)-O(33)#8 | 86.3(2) |
| O(22)#7-Tb(2)-O(31) | 74.3(3) | O(13)#6-Tb(2)-O(33)#8 | 147.9(2) |
| O(12)-Tb(2)-O(31) | 126.2(3) | O(41)-Tb(2)-O(33)#8 | |
| O(24)#5-Tb(2)-O(31) | 78.9(3) | | |

Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: #1 $-x+1, -y+2, z-1/2$, #2 $x+1/2, -y+3/2, z$, #3 $-x+1, -y+1, z+1/2$, #4 $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$, #5 $-x+1, -y+1, z-1/2$, #6 $-x+1, -y+2, z+1/2$, #7 $x-1/2, -y+3/2, z$, #8 $-x+1/2, y+1/2, z-1$.

Tabela B6 Dados cristalinos dos complexos [Ln(cin)₃(H₂O)₃].3Hcin, onde: Ln = Tb(III), Dy(III), Er(III), Eu(III) e Gd(III).

| Composto | (19) | (20) | (21) | (22) | (23) |
|-------------------------------------|--|--|--|--|--|
| Fórmula Empírica | C ₅₄ H ₆₃ O ₁₅ Dy | C ₅₄ H ₆₃ O ₁₅ Tb | C ₅₄ H ₆₃ O ₁₅ Eu | C ₅₄ H ₆₃ O ₁₅ Er | C ₅₄ H ₆₃ O ₁₅ Gd |
| Peso Molecular /g.mol ⁻¹ | 1154.54 | 1110.54 | 1104.00 | 1119.30 | 1109.29 |
| Temperatura / K | 298(2) | 298(2) | 150(2) | 298(2) | 298(2) |
| Comp. Onda / Å | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 1.5418 |
| Sistema Cristalino | Romboédrico | Romboédrico | Romboédrico | Romboédrico | Romboédrico |
| Grupo Espacial | R3 | R3 | R3 | R3 | R3 |
| a / Å | 27.3455(2) | 27.3686(6) | 27.3703(4) | 27.3680(13) | 27.3771(2) |
| b / Å | 27.3455(2) | 27.3686(6) | 27.3703(4) | 27.3680(13) | 27.3771(2) |
| c / Å | 6.0384(10) | 6.0525(2) | 6.0693(10) | 6.0247(5) | 6.06150(10) |
| α / ° | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β / ° | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| γ / ° | 120.00 | 120.00 | 120.00 | 120.00 | 120.00 |
| Volume / Å ³ | 3910.43(8) | 3926.18(18) | 3937.57(10) | 3908.0(4) | 3934.46(8) |
| Z | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Densidade / gcm ⁻³ | 1.420 | 1.410 | 1.397 | 1.427 | 1.405 |
| Cristal / mm ³ | 0.30 x 0.19 x 0.16 | 0.47 x 0.18 x 0.16 | 0.17 x 0.16 x 0.13 | 0.32 x 0.18 x 0.11 | 0.27 x 0.19 x 0.12 |
| Reflexões Coletadas | 58394 | 20737 | 30274 | 16409 | 55536 |
| Reflexões Independentes | 4675 | 4321 | 3576 | 3541 | 3106 |
| S | 0.982 | 1.044 | 1.064 | 0.998 | 1.075 |
| R [I>2sigma(I)] | 0.0208 | 0.0320 | 0.0205 | 0.0444 | 0.0266 |
| wR | 0.0449 | 0.541 | 0.0497 | 0.0699 | 0.0670 |

Tabela B7 Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para os complexos de **(19)** a **(23)**.

| (19) | | | | | |
|-------------------------------------|------------|--------------------------------------|-------------|---------------------------------------|------------|
| Distâncias de ligação (Å) | | | | | |
| Dy-O1 | 2.445(2) | Dy-O2 | 2.479(2) | Dy-O3 | 2.376(2) |
| Ângulos de ligação (°) | | | | | |
| O1 -Dy-O2 | 52.37(6) | O1-Dy-O3 | 141.26(6) | O1-Dy-O1 ⁱ | 118.71(7) |
| O1 -Dy-O2 ⁱ | 77.43(7) | O1-Dy-O2 ⁱⁱ | 125.90(6) | O1-Dy-O3 ⁱⁱ | 68.38(7) |
| O2-Dy-O3 | 157.39(7) | O2-Dy-O2 ⁱ | 75.78(7) | O2-Dy-O3 ⁱ | 92.69(7) |
| O2-Dy-O3 ⁱⁱ | 120.75(7) | O3- Dy- O3 ⁱ | 76.37(8) | O1 ⁱⁱ - Dy-O3 | 80.13(7) |
| (20) | | | | | |
| Distâncias de ligação (Å) | | | | | |
| Tb-O1 | 2.456(2) | Tb-O2 | 2.492(2) | Tb-O3 | 2.385(2) |
| Ângulos de ligação (°) | | | | | |
| O3-Tb-O3 ⁱⁱ | 76.19(11) | O3 ⁱ -Tb-O1 ⁱⁱ | 80.65(9) | O3-Tb-O1 ⁱⁱ | 68.18(9) |
| O3 ⁱ -Tb-O1 ⁱ | 141.14(9) | O1 ⁱⁱ -Tb-O1 ⁱ | 118.669(19) | O3-Tb-O1 | 141.14(9) |
| O3-Tb-O2 | 158.08(8) | O3-Tb-O2 ⁱ | 92.99(8) | O3 ⁱⁱ -Tb-O2 ⁱ | 120.23(8) |
| O1 ⁱ -Tb-O2 | 77.62(8) | O1-Tb- O2 | 52.04(7) | O1- Tb-O1 ⁱ | 125.73(7) |
| O2 ⁱ -Tb-O2 | 75.84(8) | | | | |
| (21) | | | | | |
| Distâncias de ligação (Å) | | | | | |
| Eu-O1 | 2.4753(18) | Eu-O2 | 2.5152(19) | Eu-O3 | 2.4131(18) |
| Ângulos de ligação (°) | | | | | |
| O3-Eu-O3 ⁱ | 76.11(8) | O3 ⁱ -Eu-O1 ⁱⁱ | 76.11(8) | O3-Eu-O1 ⁱ | 68.11(6) |
| O3-Eu-O1 | 81.02(7) | O3 ⁱⁱ -Eu-O1 | 141.16(7) | O1-Eu-O1 ⁱ | 118.61(2) |
| O3 ⁱ -Eu-O2 ⁱ | 93.19(6) | O3-Eu-O2 ⁱ | 158.75(6) | O3 ⁱⁱ -Eu-O2 ⁱ | 119.63(6) |
| O1- Eu- O2 ⁱ | 77.93(7) | O1 ⁱ -Eu- O2 ⁱ | 51.53(6) | O1 ⁱⁱ - Eu-O2 ⁱ | 125.51(6) |

| (22) | | | | | |
|---------------------------|------------|--------------------------|------------|--------------------------------------|------------|
| Distâncias de ligação (Å) | | | | | |
| Er-O1 | 2.425(3) | Er-O2 | 2.466(3) | Er-O3 | 2.352(3) |
| Ângulos de ligação (°) | | | | | |
| O1 -Er-O2 | 52.69(10) | O1-Er-O3 | 68.26(11) | O1-Er-O1 ⁱ | 118.76(3) |
| O1 -Er-O2 ⁱ | 126.33(11) | O1-Er-O3 ⁱ | 79.96(12) | O1-Er-O2 ⁱⁱ | 77.15(11) |
| O1-Er-O3 ⁱⁱ | 141.22(12) | O2-Er-O3 | 120.95(11) | O2-Er-O2 ⁱ | 76.04(12) |
| O2- Er- O3 ⁱ | 92.31(11) | O2- Er- O3 ⁱⁱ | 156.94(10) | O3- Er- O3 ⁱ | 76.50(15) |
| (23) | | | | | |
| Distâncias de ligação (Å) | | | | | |
| Gd-O1 | 2.469(3) | Gd-O2 | 2.508(3) | Gd-O3 | 2.402(3) |
| Ângulos de ligação (°) | | | | | |
| O1-Gd-O2 | 51.67(8) | O1-Gd-O3 | 68.42(10) | O1-Gd-O1 ⁱ | 118.63(9) |
| O1-Gd-O2 ⁱ | 125.63(9) | O1-Gd-O3 ⁱ | 80.51(10) | O1-Gd-O2 ⁱⁱ | 77.84(11) |
| O1-Gd-O3 ⁱⁱ | 141.31(10) | O2-Gd-O2 ⁱ | 76.01(10) | O2-Gd-O3 ⁱ | 92.89(10) |
| O2- Gd-O3 ⁱⁱ | 158.14(8) | O3-Gd- O3 ⁱ | 76.22(10) | O2 ⁱ - Gd-O3 ⁱ | 120.08(11) |

Códigos de simetria: Para **(19)** $i(-y, x-y, z)$, $ii(-x+y, -x, z)$; **(20)** $i(-y, x-y, z)$, $ii(-x+y, -x, z)$; **(21)** $i(-y, x-y, z)$, $ii(-x+y, -x, z)$; **(22)** $i(-y, x-y, z)$, $ii(-x+y, -x, z)$; e **(23)** $i(-y, x-y, z)$, $ii(-x+y, -x, z)$.

Tabela B8 Parâmetros das ligações de hidrogênio selecionadas para [Eu(cin)₃(H₂O)₃].3Hcin.

| Ligações de hidrogênio | | | | | |
|---------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| D...A (Å) | | | | | |
| O4...O1 ⁱⁱⁱ | 2.6156(3) | O3...O2 ^{iv} | 2.7591(3) | O3...O5 ^v | 2.7676(4) |
| C17...O5 | 3.4887 (5) | | | | |
| D-H...A (°) | | | | | |
| O4-H4...O1 ⁱⁱⁱ | 173.00 | O3-H3w1...O2 ^{iv} | 168(4) | O3-H3w2...O5 ^v | 156(5) |
| C17-H17...O5 | 116.81(3) ^{vi} | | | | |

Códigos de simetria: *iii*(-x+y, 1-x, z); *iv*(x, y 1+z, v(x, y, z) and *vi* (1.67-y, 1.33+x-y, -0.67+z).

Tabela B9 Dados cristalinos dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$, onde $\text{Ln} = \text{Tb}$ (**24**), Eu (**25**) e Gd (**26**).

| Composto | (24) | (25) | (26) |
|---|--|--|--|
| Formula | $\text{C}_{74}\text{H}_{70}\text{Tb}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$ | $\text{C}_{74}\text{H}_{70}\text{Eu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$ | $\text{C}_{74}\text{H}_{70}\text{Gd}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$ |
| Massa molar/ g mol^{-1} | 1525.18 | 1511.26 | 1521.80 |
| Temperatura/K | 120(2) | 270(2) | 293(2) |
| Sistema cristalino | Triclínico | Triclínico | Triclínico |
| Grupo espacial | <i>P-1</i> | <i>P-1</i> | <i>P-1</i> |
| $a/\text{Å}$ | 10.3332(3) | 10.3478(2) | 10.3660(11) |
| $b/\text{Å}$ | 11.9853(3) | 11.9873(3) | 12.0498(12) |
| $c/\text{Å}$ | 13.3911(4) | 13.3743(3) | 13.4216(14) |
| α | 87.209(2) | 87.045(2) | 87.118(8) |
| β | 77.637(3) | 77.170(2) | 77.466(9) |
| γ | 88.978(2) | 88.614(2) | 88.599(9) |
| $V/\text{Å}^3$ | 1618.02(8) | 1615.27(6) | 1634.3(3) |
| Z | 1 | 1 | 1 |
| Cristal /mm | 0.30 x 0.19 x 0.06 | 0.73 x 0.40 x 0.31 | 0.37 x 0.21 x 0.07 |
| $D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$ | 1.565 | 1.554 | 1.546 |
| $\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$ | 2.240 | 1.990 | 2.078 |
| Fatores de Transmissão (min/max) | 0.616/0.869 | 0.906/0.954 | 0.588/0.859 |
| Reflexões medidas/únicas | 170876/6601 | 42264/6597 | 11282/6665 |
| Reflexões observadas | 5823 | 6087 | 5290 |
| Nº. de parâmetros refinados | 416 | 416 | 416 |
| $R[F_o > 2\sigma(F_o)]$ | 0.0290 | 0.02910 | 0.0509 |
| $wR[F_o > 2\sigma(F_o)^2]$ | 0.0820 | 0.0640 | 0.1078 |
| S | 1.200 | 1.230 | 1.024 |
| RMS peak/ | 0.130 | 0.135 | 0.178 |

Tabela B10 Parâmetros geométricos selecionados de $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$, onde Ln = Tb (24), Eu(25) e Gd (26).

| Compostos | (24) | (25) | (26) |
|---------------------------|------------|------------|------------|
| Distâncias de ligação (Å) | | | |
| Ln–O5 | 2.337(3) | 2.5424(17) | 2.358(4) |
| Ln–O2 | 2.348(3) | 2.3769(18) | 2.369(4) |
| Ln–O1 | 2.377(3) | 2.4070(17) | 2.402(4) |
| Ln–O4 | 2.410(3) | 2.4340(2) | 2.427(5) |
| Ln–O3 | 2.448(3) | 2.4733(19) | 2.474(4) |
| Ln–O6 | 2.499(3) | 2.5314(18) | 2.521(4) |
| Ln –N1 | 2.614(3) | 2.6410(2) | 2.632(5) |
| Ln –N2 | 2.573(3) | 2.5980(2) | 2.600(4) |
| Ângulos de ligação (°) | | | |
| O5– Ln –O2 | 74.94(9) | 74.66(6) | 74.78(14) |
| O1– Ln –O5 | 71.91(9) | 71.98(6) | 75.23(13) |
| O2– Ln –O1 | 137.70(9) | 137.54(6) | 137.51(13) |
| O5– Ln –O4 | 79.82(10) | 80.13(7) | 80.11(15) |
| O2– Ln –O4 | 127.55(11) | 126.94(7) | 127.42(15) |
| O1– Ln –O4 | 74.96(10) | 75.28(6) | 75.13(14) |
| O3– Ln –O5 | 148.93(10) | 149.14(7) | 149.13(13) |
| O2– Ln –O3 | 80.47(11) | 80.30(7) | 80.60(15) |
| O1– Ln –O3 | 127.96(10) | 127.82(7) | 127.69(16) |
| O4– Ln –O3 | 53.40(11) | 52.97(7) | 53.01(15) |
| O2– Ln –O6 | 95.50(10) | 96.36(7) | 95.74(15) |
| O1– Ln –O6 | 76.38(10) | 75.87(6) | 76.36(15) |
| O4– Ln –O6 | 136.50(10) | 136.26(7) | 136.36(14) |
| O3– Ln –O6 | 146.38(10) | 146.89(7) | 146.61(16) |
| O5– Ln –O5 | 72.88(9) | 72.93(6) | 73.08(15) |
| O6– Ln –O5 | 51.51(8) | 51.09(6) | 51.26(12) |
| O2– Ln –N2 | 137.32(10) | 137.09(7) | 137.05(16) |
| O1– Ln –N2 | 79.54(9) | 80.26(6) | 80.09(14) |
| O4– Ln –N2 | 72.80(11) | 72.91(7) | 72.85(17) |
| O3– Ln –N2 | 90.03(11) | 89.63(7) | 89.85(15) |
| O6– Ln –N2 | 70.33(10) | 70.36(7) | 70.23(14) |
| O5– Ln –N2 | 119.21(9) | 119.23(6) | 119.09(13) |
| O2– Ln –N1 | 75.33(9) | 75.63(6) | 75.52(14) |
| O1– Ln –N1 | 136.35(9) | 136.37(6) | 136.47(13) |
| O4– Ln –N1 | 109.52(10) | 109.42(7) | 109.23(16) |
| O3– Ln –N1 | 74.79(10) | 75.08(7) | 74.97(16) |
| O6– Ln –N1 | 71.93(9) | 72.22(6) | 72.01(14) |

| | | | |
|------------|-----------|-----------|------------|
| O5– Ln –N1 | 108.26(9) | 107.76(6) | 108.00(14) |
| N2– Ln –N1 | 62.05(10) | 61.49(7) | 61.58(15) |

Tabela B11 Alguns parâmetros selecionados para as ligações de hidrogênio presentes nos compostos **(24)**, **(25)** e **(26)**.

| | $D \cdots A / \text{Å}$ | | |
|-------------------|-------------------------|-------------|-------------|
| | (24) | (25) | (26) |
| C1–H1 \cdots O2 | 2.980(3) | 2.976(7) | 2.951(5) |
| C2–H2 \cdots O3 | 3.426(4) | 3.430(8) | 3.428(6) |

Anexo C

Otimização da Geometria
utilizando o Modelo Sparkle/PM3

A geometria do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**) no estado fundamental foi otimizada utilizando o modelo Sparkle/PM3 implementado no programa MOPAC2009. A geometria otimizada para o complexo foi utilizada para a determinação dos estados excitados. Nestes cálculos, o íon Ln(III) foi substituído por um ponto de carga +3. A Figura C1 mostra o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**) com a geometria otimizada e a Tabela C1 exibe alguns valores selecionados de comprimentos e ângulos de ligações do ambiente de coordenação do íon Eu(III) provenientes dos dados de difração de raios X por monocristal e do modelo Sparkle/PM3.

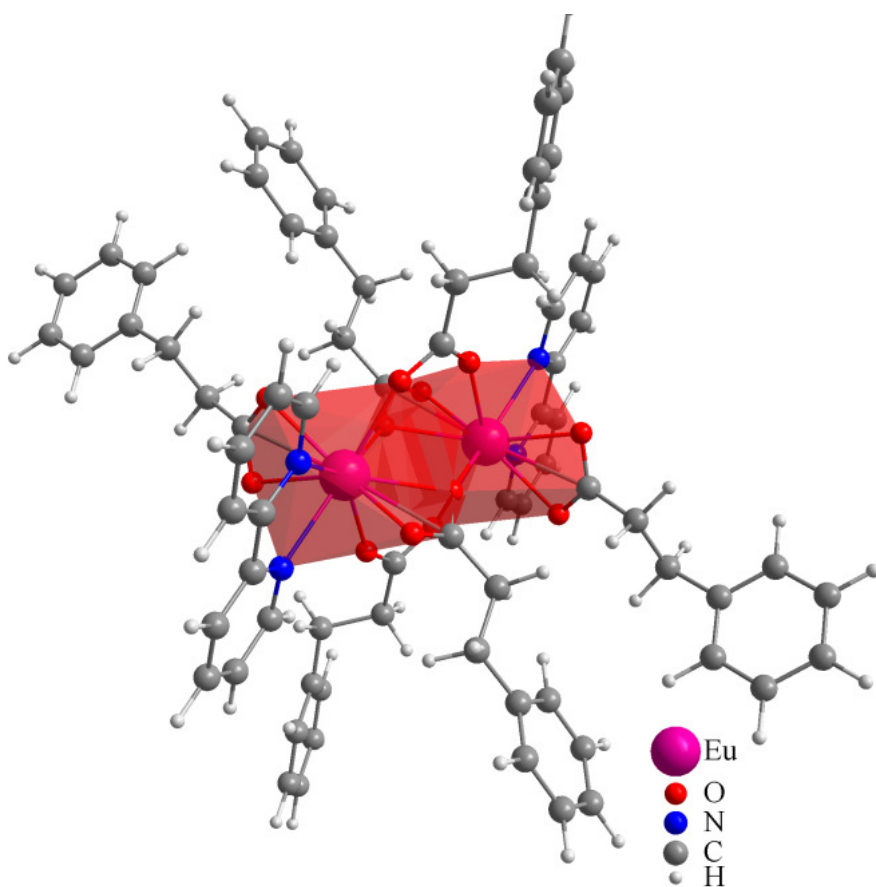


Figura C1 Geometria do estado fundamental calculada para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (**25**) utilizando o modelo Sparkle/PM3.

Tabela C1 Comprimentos de ligação selecionados para o complexo [Eu₂(cin)₆(bpy)₂] (25)

| | Distância de ligação / Å | |
|--------|--------------------------|-------------|
| | Raios X | Sparkle/PM3 |
| Eu–O5 | 2.5424(17) | 2.4106 |
| Eu–O2 | 2.3769(18) | 2.4512 |
| Eu–O1 | 2.4070(17) | 2.4602 |
| Eu–O4 | 2.4340(2) | 2.3954 |
| Eu–O3 | 2.4733(19) | 2.3962 |
| Eu–O6 | 2.5314(18) | 2.4048 |
| Eu –N1 | 2.6410(2) | 2.5612 |
| Eu –N2 | 2.5980(2) | 2.5593 |

A média dos valores das distâncias de ligação Eu – O e Eu – N previstas a partir do Sparkle/PM3 são 2,42 e 2,56, respectivamente, concordando assim com os resultados obtidos a partir do estudo de cristalografia. As coordenadas esféricas atômicas para o poliedro de coordenação do Eu(III) obtidas a partir do modelo Sparkle/PM3 são dadas na Tabela C2.

Tabela C2 Coordenadas esféricas atômicas para o poliedro de coordenação Sparkle/PM3 do composto [Eu₂(cin)₆(bpy)₂] (25), fatores de carga (g^a) e a polarizabilidade (α^a) dos átomos coordenados.

| Atom | $R/\text{Å}$ | $\theta/^\circ$ | $\phi/^\circ$ | g^a | α^a |
|------------|--------------|-----------------|---------------|--------|--------------------------|
| O (type 1) | 2.40503 | 162.521 | 116.568 | 0.0101 | 6.4923×10^{-24} |
| O (type 1) | 2.46020 | 110.495 | 297.520 | 0.1599 | 4.7039×10^{-24} |
| O (type 1) | 2.45118 | 81.936 | 163.848 | 0.1599 | 4.7039×10^{-24} |
| N (type 1) | 2.55924 | 109.378 | 22.867 | 1.4465 | 6.4347×10^{-24} |
| N (type 1) | 2.56124 | 92.574 | 86.724 | 1.4465 | 6.4347×10^{-24} |
| O (type 2) | 2.39540 | 45.573 | 343.225 | 0.0101 | 6.4923×10^{-24} |
| O (type 2) | 2.39618 | 22.595 | 85.427 | 0.0101 | 6.4923×10^{-24} |
| O (type 3) | 2.45223 | 67.269 | 238.898 | 0.1565 | 4.0244×10^{-24} |

| | | | | | |
|------------|---------|---------|---------|--------|--------------------------|
| O (type 3) | 2.41054 | 131.172 | 215.027 | 0.1565 | 4.0244×10^{-24} |
|------------|---------|---------|---------|--------|--------------------------|

Anexo D

Artigos Publicados



Terbium(III) and dysprosium(III) 8-connected 3D networks containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion: Crystal structures and photoluminescence studies

Lippy F. Marques^a, Molíria V. dos Santos^b, Sidney J.L. Ribeiro^b, Eduardo Ernesto Castellano^c, Flávia C. Machado^{a,*}

^a Departamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora, MG, Brazil

^b Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, 14801-970 Araraquara, SP, Brazil

^c Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 December 2011

Accepted 29 February 2012

Available online 8 March 2012

Keywords:

Coordination polymer

2,5-Thiophenedicarboxylic acid

Lanthanides

ABSTRACT

Two novel coordination polymers with the formula $\{[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Tb(III)}$ for (1) and Dy(III) for (2)), ($2,5\text{-tdc}^{2-} = 2,5\text{-thiophenedicarboxylate}$ and $\text{dmsO} = \text{dimethylsulfoxide}$) have been synthesized by the diffusion method and characterized by thermal analysis, vibrational spectroscopy and single crystal X-ray diffraction analysis. Structure analysis reveals that $2,5\text{-tdc}^{2-}$ play a versatile role toward different lanthanide ions to form three-dimensional metal-organic frameworks (MOFs) in which the lanthanide ions are heptacoordinated. Photophysical properties were studied using excitation and emission spectra, where the photoluminescence data show the high emission intensity of the characteristic transitions ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 6, 5, 4$ and 3) for (1) and ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$ ($j = 15/2, 13/2$ and $11/2$) for (2), indicating that $2,5\text{-tdc}^{2-}$ is a good sensitizer.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The rational design and synthesis of coordination polymers have recently attracted much attention for their varied topologies and potential applications [1–3]. So far many works have been focused on coordination polymers containing lanthanide ions [4–11]. For these purposes, many ligand classes have been studied including different heterocyclic carboxylic acids, such as pyridinecarboxylic acids [12], pyrazinecarboxylic acids [13], imidazolecarboxylic acids [14], S-heterocyclic acids [15] and their crystal structures have been determined by single crystal X-ray diffraction analysis.

Carboxylate anions exhibit a versatile coordination behavior displaying distinct bonding modes toward metal cations. Lanthanide carboxylates show an intriguing variety of crystal structures due to the usually high coordination number of metal ions. Dimeric and polymeric forms are most frequently observed for these compounds [16–19].

According to O’Keeffe, metal-organic frameworks (MOFs) can be defined as crystalline organic-inorganic hybrid with frameworks built by linking polyatomic metal clusters entirely by strong

covalent interactions [20,21]. Among these, a particular class of materials is LnMOFs (MOFs containing Ln^{3+} ions) in which both metal and linker can be used to give rise to luminescence (through antenna effect) increasing brightness and emission quantum yield [22]. These compounds can be used as starting materials in a wide range of applications in materials science including superconductors, magnetic materials, catalysts and luminescent materials used for various optical applications, including lasers [23], cathode ray tubes [24], dosimeters [25], imaging agents [26], lighting systems [27] and display applications [28]. In special, many lanthanide complexes containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion ($2,5\text{-tdc}$) have been described in the literature and all of them present at least one of the properties mentioned above [29–31].

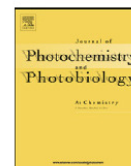
The broad range of application in optical devices is related to the unique photophysical properties lanthanide ions display. They are narrow band emitters and furthermore their emission lines are invariable and therefore almost independent of crystal field effects, resulting in very pure emission colours. The 2,5-thiophenedicarboxylic acid (H_2tdc), a multidentate ligand, belong to heterocyclic acids and some papers have discussed the structures for some lanthanide complexes [32]. In this paper the synthesis, photophysical study and crystal structures of the coordination polymers $\{[\text{Tb}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) and $\{[\text{Dy}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion ($2,5\text{-tdc}^{2-}$) are described.

* Corresponding author. Tel.: +55 32 32293310; fax: +55 32 32293314.
E-mail address: flavia.machado@ufjf.edu.br (F.C. Machado).



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

First crystal structures of lanthanide-hydrocinnamate complexes: Hydrothermal synthesis and photophysical studies

Lippy Faria Marques^a, Anderson A.B. Cantaruti Júnior^a, Charlane Cimini Correa^b,
Marcelo Galindo Lahoud^c, Robson Rosa da Silva^c, Sidney José Lima Ribeiro^c,
Flávia Cavalieri Machado^{a,*}

^a Departamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Pampulha, Belo Horizonte, MG 30123-970, Brazil

^c Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista-UNESP, Araraquara, SP 14801-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 September 2012

Received in revised form 24 October 2012

Accepted 24 November 2012

Available online xxx

Keywords:

Lanthanides

Hydrocinnamic acid

Photophysical studies

ABSTRACT

Five new lanthanide(III) complexes of hydrocinnamic acid (Hcin), [Ln(cin)₃(H₂O)₃].3Hcin (Ln = Tb(III) (1), Dy(III) (2), Er(III) (3), Eu(III) (4) and Gd(III) (5)) have been synthesized and characterized. The X-ray structures of 1–5 reveal that all compounds are isostructural and that each lanthanide ion is nine-coordinated by oxygen atoms in an overall distorted tricapped trigonal-prismatic geometry. Six oxygen atoms are provided by carboxylate moieties, and the other three by water molecules. The supramolecular architectures of 1–5 show the presence of uncoordinated hydrocinnamic acid molecules which induce the formation of numerous hydrogen bonds. The photophysical properties of these complexes in the solid state at room temperature were studied using diffuse reflectance (DR), fluorescence excitation and emission spectra. An energy level diagram was used to establish the most relevant channels involved in the ligand-to-metal energy transfer, indicating that cin[−] ligands can act as intramolecular energy donors for Tb(III), Dy(III) and Eu(III) ions.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Although the sensitized emission of lanthanide chelates was first observed in 1942 [1], they are still in the front of the investigation and development. Photoluminescence of lanthanide metal complexes has been the subject of intensive investigation due to unique photophysical features such as narrow emission bands, large Stokes shift, and long decay time [2,3]. These highly desirable properties are actively sought for numerous applications, including display devices, chemical and biological sensors, and optical communications [4–6]. However, the usual impediment to the use of such lanthanide ions systems is that the direct absorption of the f–f excited states is very inefficient. In the case of the lanthanide ions, the f–f transitions are parity forbidden which results in very low absorption coefficients. In order to overcome this drawback, suitable chromophores have been employed as antennas or sensitizers that have the capability of transferring energy indirectly to the lanthanide ions [7]. The photophysical properties of Ln(III) ions therefore depend critically on their ligand environments. In this context, numerous ligands have been shown to serve as “antenna” and the list includes β-diketones [8–11] and

aromatic carboxylic acids [12–14]. In the recent past, the lanthanide compounds containing carboxylate groups, constitute an important family since they combine supramolecular chemistry principles. [15] In the case of lanthanide monocarboxylate complexes, the carboxylate groups can bind to the lanthanide ion in monodentate, chelating, bridging, and bridging–chelating modes. As a consequence, such complexes can exhibit mononuclear, dinuclear, polymeric chain, or network structures. In especial, the 3-phenylpropanoic acid also known as hydrocinnamic acid (Hcin) is an analog of phenylalanine [16] and can be synthesized from cinnamaldehyde [17]. Despite its structural simplicity, there are very few studies of complexes with the hydrocinnamic acid [18,19]. To gain more knowledge about the hydrocinnamate complexes chemistry, we describe the hydrothermal synthesis, crystal structures and photophysical studies of five hydrocinnamate lanthanide complexes [Ln(cin)₃(H₂O)₃].3Hcin; (Ln = Tb(III) (1), Dy(III) (2), Er(III) (3), Eu(III) (4) and Gd(III) (5) and Hcin = hydrocinnamic acid).

2. Experimental

2.1. Materials and measurements

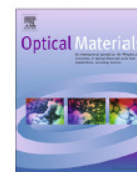
All synthetic work was performed in air and at room temperature. LnCl₃·6H₂O (Ln = Tb, Dy, Er and Gd) and hydrocinnamic acid (Hcin) were obtained either from Aldrich® or Fluka® and used

* Corresponding author. Tel.: +55 32 21023310; fax: +55 32 21023314.
E-mail address: flavia.machado@ufjf.edu.br (F.C. Machado).



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Synthesis, structural characterization and photophysical properties of highly photoluminescent crystals of Eu(III), Tb(III) and Dy(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate



Lippy F. Marques^a, Anderson A.B. Cantaruti Júnior^a, Sidney J.L. Ribeiro^b, Felipe M. Scaldini^a, Flávia C. Machado^{a,*}

^aDepartamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil

^bInstitute of Chemistry, São Paulo State Univ., UNESP, CP 355, Araraquara, SP 14801-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 February 2013

Received in revised form 15 March 2013

Accepted 18 June 2013

Available online 11 July 2013

Keywords:

Photoluminescence

2,5-Thiophenedicarboxylic acid

Lanthanides

ABSTRACT

Lanthanide compounds of general formula $[\text{Ln}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu(III) (1), Tb(III) (2), Gd(III) (3) and Dy(III) (4), dmf = N,N-dimethylformamide and 2,5- tdc^{2-} = 2,5-thiophenedicarboxylate anion) were synthesized and characterized by elemental analysis, X-ray powder diffraction patterns, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. Phosphorescence data of Gd(III) complex showed that the triplet states (T_1) of 2,5- tdc^{2-} ligand have higher energy than the main emitting states of Eu(III), Tb(III) and Dy(III), indicating that 2,5- tdc^{2-} ligand can act as intramolecular energy donor for these metal ions. An energy level diagram was used to establish the most relevant channels involved in the ligand-to-metal energy transfer. The high value of experimental intensity parameter Ω_2 for the Eu(III) complex indicate that the europium ion is in a highly polarizable chemical environment. The emission quantum efficiency (η) of the $^5\text{D}_0$ emitting level of Eu(III) was also determined. The complexes act as possible light conversion molecular devices (LCMDs).

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lanthanide coordination compounds with organic ligands are attractive systems to study. They can be used as active centers of luminescent materials [1–3] or as structural probes for a variety of chemical and biological studies [4,5]. Moreover, lanthanides long excited-state lifetimes and their high chromaticity are also pertinent to applications in the domain of solid-state photonic materials. For instance, Eu(III), Tb(III), Dy(III) and Tm(III) cations are used as red, green, yellow and blue emitters, respectively, in multicolor displays and organic light-emitting diodes (OLEDs) [6,7]. However, the use of such lanthanide ions systems with direct absorption of the f excited states is very inefficient because the f - f transitions are parity forbidden, resulting in very low absorption coefficients. In order to overcome this drawback, suitable chromophores have been employed as antennas (or sensitizers) that have the capability of transferring energy indirectly to lanthanide ions [8]. Therefore, over the past few years, efforts have been made to augment the absorption coefficients and thereby obtain significantly more intense lanthanide ion emissions. Fortunately, this objective can be accomplished by prudent selection of organic

ligands that can serve as “antenna” and the list includes β -diketones [9–12] and aromatic carboxylic acids [13–15] among others. In particular, when aromatic carboxylic acids are employed as antenna ligands, the coordinated lanthanide ions exhibit higher luminescent stabilities than those ligated with other organic ligands [16–18]. 2,5-thiophenedicarboxylic acid (H_2tdc), a multidentate ligand that belongs to heterocyclic acids class, presents high connectivity that can establish bridges among several metal centers [19–22], adopts several coordination modes, and produces multidimensional networks, including 2D and 3D structures. In addition, 2,5- tdc^{2-} ligand also draw attention to their inherent chemical features: (a) carboxyl group can readily coordinate to lanthanide ions because of the strong affinity between oxygen atoms and lanthanide ions; (b) the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the organic ligand cause strong absorption in the UV region, which is efficient to sensitize lanthanide emissions through energy transfer in terms of the ligand ($S_1 \rightarrow \text{Ligand } (T_1) \rightarrow \text{Ln}^*$); (c) the robustness and certain degree of rigidity to the framework provided by the aromaticity in the organic backbone hinder the nonradiative deactivation process. It is important to emphasize that previous reports of Metal-Organic Frameworks (MOFs) with this ligand, discuss briefly the photophysical investigations [23–25]. Hence, to date, a more detailed study of photoluminescent properties of functional compounds with 2,5- tdc^{2-} will be presented. Given the important po-

* Corresponding author. Tel.: +55 32 21023310; fax: +55 32 21023314.
E-mail address: flavia.machado@ufjf.edu.br (F.C. Machado).



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganic Chemistry Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/inoche

Structure, characterization and near-infrared emission of a novel 6-connected uninodal 3D network of Nd(III) containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion



Lippy F. Marques^a, Charlane C. Corrêa^a, Róbson Rosa da Silva^b, Molíria Vieira dos Santos^b, Sidney J.L. Ribeiro^b, Flávia C. Machado^{a,*}

^a Departamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, 36036-330, Brazil

^b Institute of Chemistry, São Paulo State Univ - UNESP, CP 355 Araraquara-SP, 14801-970 Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 June 2013

Accepted 23 September 2013

Available online 26 September 2013

Keywords:

Coordination polymer, Photoluminescence

2,5-Thiophenedicarboxylic acid

Lanthanides

ABSTRACT

The novel coordination polymer with the formula $\{[Nd_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($2,5\text{-tdc}^{2-} = 2,5\text{-thiophenedicarboxylate anion}$ and $\text{dmf} = \text{dimethylformamide}$) has been synthesized and characterized by thermal analysis (TG/DTA), vibrational spectroscopy (FTIR) and single crystal X-ray diffraction analysis (XRD). Structure analysis reveals that Nd(III) ions show dicapped trigonal prism coordination geometry. The $2,5\text{-tdc}^{2-}$ ligands connect four Nd(III) centers, adopting $(\kappa^2 - \kappa^1) - (\kappa^1 - \kappa^1) - \mu_4$ coordination mode, generating an interesting 6-connected uninodal 3D network. Photophysical properties were studied using diffuse reflectance spectroscopy (DR) and excitation/emission spectra. The photoluminescence data show the near infrared emission (NIR) with the characteristic ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_j$ ($j = 9/2, 11/2$ and $13/2$) transitions of Nd(III) ion, indicating that $2,5\text{-tdc}^{2-}$ is able to act as a sensitizer for emission in NIR region.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

The design of metal – organic framework (MOF) is one of the most active materials research areas, attracting great attention from both academia and industry because of their potential applications in a wide variety of fields such as magnetism [1], catalysis [2], gas storage [3] and molecular separation [4]. Compared to first-row transition metals, lanthanide ions have larger coordination spheres and more flexible coordination geometries. These characteristics make it difficult to control and prepare lanthanide complexes or even to predict the final topology of a lanthanide metal – organic framework (LnMOF) [5]. Currently, there is a great interest in the synthesis of MOFs using lanthanide ions owing to their unique optical and magnetic properties. Lanthanide complexes usually exhibit intense luminescence and are potentially applicable for sensors, lightning and optical devices [6]. Different from other metal ions and molecular species, the lanthanide ions have a narrow absorbance and emission band with high quantum yields when excited via antenna effect [7]. In this paper, we chose the rigid ligand 2,5-thiophenedicarboxylic acid ($2,5\text{-H}_2\text{tdc}$) to promote the formation of extended LnMOFs structures. As well known, lanthanide ions have a high affinity for hard donor atoms and ligands containing oxygen atoms. Especially, multicarboxylate ligands, which exhibit high connectivity, stabilize bridges among several metal centers [8], adopting several coordination modes, and producing multidimensional networks, including 2D and 3D structures. Given the important potential applications, we describe the synthesis, characterization, crystal

structure and NIR luminescence properties of metal – organic framework $\{[Nd_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion ($2,5\text{-tdc}^{2-}$). Pale lilac block crystals suitable for single crystal X-ray diffraction analysis were obtained from the reaction between $\text{NdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 2,5-thiophenedicarboxylic acid. [9]. FTIR spectra of $2,5\text{-H}_2\text{tdc}$, $\text{Na}_2(2,5\text{-tdc})$ sodium salt and $\{[Nd_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ complex are shown in Fig. A.1 of Supporting Material. A broad band centered at 3471 cm^{-1} may be assigned to $\nu(\text{O} - \text{H})$ stretching vibrations, suggesting the presence of water molecules in the structure in accordance to the thermal analysis results discussed below. The weak band near 2928 cm^{-1} was assigned to $\nu(\text{C} - \text{H})$ stretching modes of methyl groups from dimethylformamide. In addition, the band at 1670 cm^{-1} corresponds to $\nu(\text{C} = \text{O})$ stretching mode, confirming the presence of dimethylformamide molecules in the complex structure [10]. The absence of $\nu(\text{C} - \text{OH})$ absorption bands of $2,5\text{-H}_2\text{tdc}$ at $1271 - 1292\text{ cm}^{-1}$ range in the complex spectrum, indicate the complete deprotonation of this ligand upon coordination to Nd(III) centers. The coordination mode of $2,5\text{-tdc}^{2-}$ ligand to lanthanide ion was investigated comparing the complex and sodium salt ($\text{Na}_2\text{-}2,5\text{tdc}$) infrared spectra as suggested by Deacon and Phillips [11]. The FTIR spectrum of $2,5\text{-tdc}^{2-}$ ligand in ionic form presents strong bands at 1572 and 1382 cm^{-1} , which are attributed to $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ stretching modes, respectively, providing $\Delta\nu = 190\text{ cm}^{-1}$. For the FTIR spectrum of Nd(III) complex absorption bands are observed at 1566 and 1382 cm^{-1} assigned to $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ stretching modes, respectively, giving $\Delta\nu = 184\text{ cm}^{-1}$. Comparing the $\Delta\nu$ values, one can

* Corresponding author. Tel.: +55 32 21023310; fax: +55 32 21023314.
E-mail address: flavia.machado@ufjf.edu.br (F.C. Machado).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,2'-bipyridine ligand



Lippy F. Marques^a, Charlane C. Correa^a, Humberto C. Garcia^a, Thiago Martins Francisco^b, Sidney J.L. Ribeiro^c, José Diogo L. Dutra^d, Ricardo O. Freire^d, Flávia C. Machado^{a,*}

^a Departamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG 36036-330, Brazil

^b Departamento de Física-ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Pampulha, Belo Horizonte-MG 30123-970, Brazil

^c Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-UNESP, CP 355, Araraquara-SP 14801-970, Brazil

^d Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE 49100-000, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 October 2013

Received in revised form

4 December 2013

Accepted 7 December 2013

Available online 16 December 2013

Keywords:

Lanthanides

Hydrocinnamic acid

Photophysical studies

ABSTRACT

In this paper, the synthesis of three new binuclear lanthanide (III) complexes $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$ (1), Tb (2), Gd (3), cin=hydrocinnamate anion; bpy=2,2'-bipyridine), and their complete characterization, including single crystal X-ray diffraction, FTIR spectroscopy and thermal analysis (TGA/DTA) are reported. In especial, photophysical properties of Eu(III) complex have been studied in detail via both theoretical and experimental approaches. Crystal structures of 1–3 reveal that all compounds are isostructural and that each lanthanide ion is nine-coordinated by oxygen and nitrogen atoms in an overall distorted tricapped trigonal-prismatic geometry. Eu(III) complex structure was also calculated using the Sparkle model for lanthanide complexes and the intensity parameters (Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6), calculated from the experimental data and from Sparkle/PM3 model. The theoretical emission quantum efficiencies obtained for Sparkle/PM3 structures are in excellent agreement with the experimental values, clearly attesting to the efficacy of the theoretical models. The theoretical procedure applied here shows that the europium binuclear compound displays a quantum yield about 65% suggesting that the system can be excellent for the development of efficient luminescent devices.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The $f-f$ transitions in trivalent lanthanide ions, Ln^{3+} , lead to interesting luminescent properties. These ions have therefore been widely studied for applications such as optical signal amplifiers [1,2] and electroluminescent devices [3–9]. In fact, the chemistry and spectroscopy of these ions differ considerably from d -shell transition metal ions. In lanthanide ions the shielding of $4f$ orbitals by filled $5s^25p^6$ subshells results in special optical features with characteristic narrow line, like optical pure color emissions that are nearly unaffected by the ligand field [10–11]. These spectroscopic features make the Ln^{3+} ions potential local luminescent probes for diagnostic application in biological systems [12–14]. However, the intraconfigurational $4f-4f$ transitions are parity forbidden and the corresponding emission and absorption spectra exhibit weak intensity under excitation monitored on $^{25+1}L_j$ levels of Ln^{3+} ion. Fortunately, the introduction of some organic ligands function as chromophores to absorb light

and transfer this energy to the excited states of the central Ln^{3+} ion, which is so-called 'antenna effect', plays a notable role in the emission efficiency improvement [15–16]. As a consequence, a number of chromophoric antenna ligands, like β -diketonate [17–18] and carboxylate ligands [19–21], have been developed in an effort to achieve brighter lanthanide luminescence. In special, the 3-phenylpropanoic acid also known as hydrocinnamic acid (Hcin) is an analog of phenylalanine [22] and can be synthesized from cinnamaldehyde [23]. Despite its structural simplicity, there are very few studies of complexes with the hydrocinnamic acid [24–26]. In a complex, the stoichiometric ratio between the metal ion and the ligands is an important factor in new light conversion molecular devices (LCMDs) design since the higher the ligand ratio that efficiently transfer energy to the lanthanide ion, the greater the probability of light emission by the ion. Complexes with a ligand:metal molar ratio of 3:1 (LnL_3 complex) or 4:1 (LnL_4 -complex) are good examples reported in the literature [27]. In $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complexes, the water molecules can be substituted by additional bidentate nitrogen ligands as 2,2'-bipyridine (bpy) or 1,10-phenanthroline (phen) [28] increasing the luminescence efficiency. Additionally, the bipyridine and phenanthroline, can serve as co-chelating and co-sensitizing ligands, and also circumvent the

* Corresponding author. Tel.: +55 32 21023310; fax: +55 32 21023314.
E-mail address: flavia.machado@ufjf.edu.br (F.C. Machado).