

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Efeito dos substituintes *p*-fenil nas propriedades
luminescentes de novos complexos de európio(III) e
gadolínio(III) com hidrazidas**

**Effect of *p*-phenyl substituents on the luminescence of novel europium(III) and
gadolinium(III) hydrazide complexes**

Samira Gomes Brandão

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2019**

Samira Gomes Brandão

Efeito dos substituintes *p*-fenil nas propriedades luminescentes de novos complexos de európio(III) e gadolínio(III) com hidrazidas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Priscilla Paiva Luz

**VITÓRIA
2019**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

B817e Brandão, Samira Gomes, 1988-
Efeito dos substituintes p-fenil nas propriedades luminescentes de novos complexos de európio(III) e gadolínio(III) com hidrazidas / Samira Gomes Brandão. - 2019.
71 f. : il.

Orientadora: Priscilla Paiva Luz.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Metais de terras raras. 2. Fotoluminescência. 3. Európio. 4. Gadolínio. I. Luz, Priscilla Paiva. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Efeito dos substituintes *p*-fenil nas propriedades luminescentes de novos complexos de európio(III) e gadolínio(III) com hidrazidas

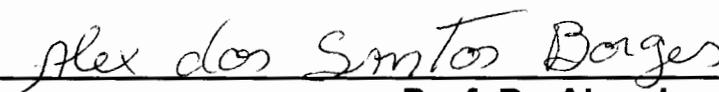
Samira Gomes Brandão

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 17/05/2019 por:



Prof^a. Dr^a. Priscilla Paiva Luz
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora



Prof. Dr. Alex dos Santos Borges
Instituto Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Marcos Antonio Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo

AGRADECIMENTOS

A complexidade da jornada desta pesquisa foi notória e assim, muitos agradecimentos são requeridos, sem esses aqui citados a realização deste trabalho e a força para que eu chegasse até o final não seria possível.

Sendo assim, agradeço primeiramente a Deus, que esteve presente em minhas preces e que me acalentou em todo meu caminho me dando forças para continuar mesmo com cada barreira que surgiu sendo elas esperadas ou impensáveis.

Agradeço a minha mãe Ilma e meu pai Mario que viveram uma grande batalha junto comigo, perdemos muito nesse período, mas ganhamos apoio mútuo nessa estrada. O que foi perdido não terá volta, mas acredito na nossa “pequena” esperança que retornará.

Agradeço ao meu marido Ricardo que ficou ao meu lado me apoiando mesmo nos piores momentos. A estrada até esse momento foi longa e árdua, mas, sobrevivemos. Além de sempre editar minhas imagens sempre que necessário, o melhor editor, diga-se de passagem.

Agradeço a todos os meus amigos, em especial Paola e Sheila que ouviram todas as minhas reclamações e frustrações e vibraram com cada vitória, a força que vocês me deram foi fundamental. São 12 anos de muitas histórias e vocês não poderiam faltar em mais esse capítulo.

Agradeço a minha orientadora Priscilla pela oportunidade de trabalharmos juntas. Você me transmitiu muito conhecimento, confiança e suporte para que esse trabalho fosse possível.

Agradeço ao IFES campus Vitória pelo espaço e pela oportunidade de conseguir o título de mestre, e também aos meus colegas de trabalho do Laboratório de Análise Química, Cristiane, Kinglston, Eduardo e Jullia, pelo apoio e por entenderem meus horários loucos nos últimos 2 anos.

Agradeço ao IQ da UNICAMP nos nomes do professor Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho, a técnica do Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA) Milene Heloisa Martins, ao aluno de doutorado Rafael Perrella, pela colaboração nas análises de luminescência. Fui muito bem recebida por todos, o Rafael dispôs de 3 dias de muito trabalho. O professor Paulo Cesar disponibilizou

seu tempo para realizar discussões a respeito do trabalho, essa ajuda enriqueceu muito a pesquisa. A Milene fez todo o possível para que minhas análises fossem todas feitas no tempo disponível do equipamento.

Esta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta operada pelo Centro Brasileiro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC). Agradeço à equipe da linha de luz nos nomes de Andrey F. Z. Nascimento e Ana C. M. Zeri reconhecendo sua assistência durante os experimentos para análise do monocristal.

Agradeço ao técnico do laboratório de Raios-X, Paulo, pelas análises de DRX de pó dos meus complexos.

Agradeço as minhas amigas da pós-graduação Aislana e Patrícia por dividirem as angústias e vitórias desse processo que estamos passando juntas. Não está sendo nada fácil, mas, o companheirismo de vocês ajuda muito nesse processo.

Agradeço ao Max, Penny e Raul por toda atenção dedicada sem nenhuma cobrança, por me fazerem sentir amada e feliz.

Agradeço a banca examinadora por aceitarem o convite para participarem da defesa, Prof. Dr. Alex dos Santos Borges e Prof. Dr. Marcos Antonio Ribeiro.

Agradeço ao departamento de química da UFES pela oportunidade e por possibilitar o desenvolvimento deste trabalho.

A humanidade necessita de homens práticos, que tirem o maior proveito do seu trabalho, sem se esquecerem do interesse geral: salvaguardar os seus próprios interesses. Contudo, a humanidade, também, necessita de sonhadores, para quem o realizar de uma tarefa seja tão cativante, que a impossibilite de dar atenção ao seu próprio benefício.

Marie Curie

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estrutura da benzilhidrazida	18
FIGURA 2 - Terras raras na tabela periódica	20
FIGURA 3 – Contração lantanídica: relação do aumento do número atômico com a redução do tamanho do raio iônico dos íons Ln^{3+}	21
FIGURA 4 – Comparação entre os espectros eletrônicos de elementos do bloco <i>d</i> e <i>f</i>	23
FIGURA 5 – Diagrama parcial de energia para o íon Eu^{3+}	25
FIGURA 6 – Níveis de energia para os íons Ln^{3+} em LaF_3	26
FIGURA 7 – Fluorescência e fosforescência do ligante	29
FIGURA 8 - Mecanismos propostos para transferência de energia entre o ligante orgânico e o íon Ln^{3+}	30
FIGURA 9 – Transferência de energia no íon Eu^{3+}	31
FIGURA 10 – Estrutura dos ligantes e seus complexos com oxovanádio (IV).....	36
FIGURA 11 – Estrutura do cátion $[\text{Co}(\text{L})_3]^{2+}$	37
FIGURA 12 – Estrutura de $[\text{Co}(\text{L})_3]((\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_3\text{Ssal})$	37
FIGURA 13 – Estrutura química dos complexos de benzilhidrazida e Cu^{2+}	38
FIGURA 14 - Estrutura molecular do cristal do complexo nitrato de diaquatris(benzilhidrazida- $\kappa^2\text{N},\text{O}$)(isofalato- κO)samário(III)	39
FIGURA 15 – Geometria trigonal prismática triencapuzada distorcida do complexo nitrato de diaquatris(benzilhidrazida- $\kappa^2\text{N},\text{O}$)(isofalato- κO)samário(III)	39
FIGURA 16 – Estrutura formada pelas interações moleculares $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ e $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ligações de hidrogênio.....	40
FIGURA 17 – Rede de Bravais	41
FIGURA 18 – Cristais do complexo Gd-amino	44
FIGURA 19 - Espectros IV dos ligantes amino (a), hidroxí (b), tolúil (c) e benz (d) em comparação com os complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+}	48

FIGURA 20 – Representação da estrutura química do complexo $[\text{Gd}(\text{amino})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	51
FIGURA 21 – Representação da estrutura de canais formada pelas ligações de hidrogênio	53
FIGURA 22 – Representação da estrutura de canais formados pelas ligações de hidrogênio com mais moléculas	54
FIGURA 23 – Espectro de fosforescência, a 77 K, dos complexos de hidrazida com o íon Gd^{3+}	55
FIGURA 24 – Espectros de excitação, a 77 K, dos complexos de hidrazida com o íon Eu^{3+} sintetizados	56
FIGURA 25 – Espectros de emissão dos complexos de hidrazida sintetizados com o íon Eu^{3+}	57
FIGURA 26 – Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$	60
FIGURA 27 – Coordenadas de cromaticidade obtidas para os complexos do íon Eu^{3+} (emissor vermelho)	61

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Número de publicações nos últimos dez anos relacionados com terras raras.....	18
TABELA 2 – Estruturas idealizadas para NC 2-12 e 14 e exemplos das geometrias	22
TABELA 3 – Configuração eletrônica dos íons Tr^{3+} no estado fundamental, momento angular de spin (S), momento angular orbital (L) momento angular total (J) e níveis de energia $^{2S+1}L_J$	23
TABELA 4 – Alguns fenômenos luminescentes	27
TABELA 5 – Luminescência característica das transições $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ para complexos do íon Eu^{3+}	33
TABELA 6 – Teste de solubilidade dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+}	44
TABELA 7 - Dados de análise elementar CHN (calculado e experimental) para os complexos Eu-toluil e Gd-amino.....	46
TABELA 8 – Bandas atribuídas por meio dos espectros de infravermelho (cm^{-1}) para os ligantes livres e complexos dos íons Eu^{3+} e Gd^{3+}	49
TABELA 9 – Dados de refinamento da estrutura do monocristal Gd-amino.....	51
TABELA 10 – Parâmetros de ligação de hidrogênio selecionadas do cristal Gd-amino [Å e $^\circ$]	54
TABELA 11 – Dados de fotoluminescência dos complexos de hidrazida sintetizados com o íon Eu^{3+}	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Amino - 4-Aminobenzilhidrazida
- ATR – Reflectância total atenuada
- Benz - Benzilhidrazida
- CC – Campo central
- CCDC - Cambridge Crystallographic Data Center
- CHN – Análise de Carbono, hidrogênio e enxofre
- CIE - Comissão Internacional de l'Eclairage
- CL – Campo ligante
- H₃Ssal – Ácido sulfosalicílico
- Hidroxi - 4-Hidroxibenzilhidrazida
- HOMO - Highest occupied molecular orbital
- IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
- IV - Infravermelho
- Ln - Lantanídeos
- Ln³⁺ - Íons lantanídeos trivalentes
- LUMO - Lowest unoccupied molecular orbital
- LUMPAC – Luminescence Package
- MM – Massa molecular
- NC – Número de coordenação
- RI – Repulsões intereletrônicas
- SO ou LS – Acoplamento spin-órbita
- Toluil - *p*-Toluilhidrazida
- Tr³⁺ - Terra rara trivalente
- Z_{ef} – Carga nuclear efetiva
- UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

IQ – Instituto de Química

LISTA DE SÍMBOLOS

Å - Angstrom

θ – Ângulo de difração de Bragg

cm - Centímetro

A_{rad} - Coeficiente de emissão espontânea radiativa

λ – Comprimento de onda

λ_{exc} – Comprimento de onda de excitação

A_{total} – Decaimento total

δ - Deformação

Δ_0 – Delta de energia do desdobramento dos orbitais d

η – Eficiência quântica

S_0 – Estado singleto fundamental

ν - Frequência de estiramento

ν_{ass} - Frequência de estiramento assimétrico

ν_s - Frequência de estiramento simétrico

g - gerade

° - Grau

°C – Grau celsius

K - Kelvin

mL – Mililitro

mPa – Mili pascal

ms - Milisegundos

L - Momento angular

S – Momento angular de spin

J - Momento angular total

nm - Nanômetro

Ω – Parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt

S_1 – Primeiro estado singleto excitado

T_1 – Primeiro estado tripleto

keV – Quilo eletrovolts

s - Segundos

A_{nrad} – Taxa de decaimento não-radiativo

τ – Tempo de vida

u - Ungerade

RESUMO

Novos complexos de lantanídeos (Eu^{3+} e Gd^{3+}) com hidrazidas foram sintetizados com sucesso e o efeito do substituinte *p*-fenil dos ligantes nas propriedades luminescentes do íon Eu^{3+} foi avaliado. Foi obtido cristal do complexo Gd-amino e sua estrutura foi elucidada por difratometria de raio-X em monocristal, revelando que o íon Gd^{3+} está centrado em uma geometria molecular trigonal prismática triencapuzada distorcida. A espectroscopia na região do infravermelho e a estrutura elucidada confirmaram hidrazidas atuando como ligantes bidentados ligando-se aos íons Ln^{3+} através do oxigênio do grupo carbonila e do nitrogênio da amina terminal, formando um anel de cinco membros. O CHN indicou as fórmulas moleculares $[\text{Gd}(\text{amino})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ e $[\text{Eu}(\text{toluic})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3$, sendo que o complexo de Gd^{3+} teve sua estrutura confirmada pela difração de raio-X em monocristal. Foram observadas energias de T_1 mais baixas para ligantes *p*-substituídos por grupos com maior capacidade de doação de elétrons e maior força de oscilador, tais como *p*-OH e *p*-NH₂. Em contraste, maiores tempos de vida e eficiências quânticas foram obtidos para os complexos do íon Eu^{3+} com substituintes *p*-H e *p*-CH₃, que não são grupos desativadores e nem fortes osciladores.

Palavras-chave: Lantanídeos. Hidrazida. Efeito do substituinte. Fotoluminescência. Európio. Gadolínio.

ABSTRACT

New lanthanides (Eu^{3+} and Gd^{3+}) complexes with hydrazides were successfully synthesized and the effect of the *p*-phenyl substituent on the Eu^{3+} luminescent properties was evaluated. Crystals of Gd-amino was obtained and its structure was elucidated by single-crystal X-ray diffraction, revealing Gd^{3+} centered in a distorted tricapped trigonal-prismatic molecular geometry. IR spectroscopy and the elucidated structure confirmed hydrazides acting as bidentate ligands binding to Ln^{3+} ions through the oxygen of carbonyl group and the nitrogen of terminal amine, forming a five-membered ring. The CHN indicated the molecular formulas $[\text{Gd}(\text{amino})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ and $[\text{Eu}(\text{toluic})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3$, the Gd^{3+} complex had its structure also confirmed by X-ray diffraction in single crystal. Lower T_1 state energies were observed for ligands *p*-substituted with higher electron donating capacity groups and higher oscillator strength, such as *p*-OH and *p*- NH_2 . In contrast, higher lifetimes and quantum efficiencies were obtained for Eu-complexes with *p*-H and *p*- CH_3 substituents, which are not deactivator groups and weaker oscillators.

Keywords: Lanthanide. Hydrazide. Substituent effect. Photoluminescence. Europium. Gadolinium.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Motivação	17
1.2 Referencial Teórico	19
1.2.1 Química das TR	19
1.2.2 Comportamento espectroscópico dos íons Ln³⁺	22
1.2.3 Luminescência dos íons Ln³⁺	26
<i>1.2.3.1 Luminescência dos complexos de Eu³⁺</i>	32
<i>1.2.3.2 Parâmetros de intensidade experimental para o íon Eu³⁺</i>	33
<i>1.2.3.3 Desativadores do efeito antena (grupos osciladores)</i>	34
1.2.4 Ligantes para íons Ln³⁺	35
1.2.5 Determinação de estrutura cristalina	40
2 OBJETIVOS	42
2.1 Objetivo geral	42
2.2 Objetivos específicos	42
3 PARTE EXPERIMENTAL	43
3.1 Reagentes	43
3.2 Síntese dos complexos de Eu³⁺ e Gd³⁺	43
3.3 Solubilidade dos complexos	44
3.4 Técnicas para caracterização e determinação das atividades luminescentes	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Caracterização	46
4.1.1 Análise elementar CHN e rendimento	46
4.1.2 Espectroscopia IV	47

4.1.3 DRX em monocristal	50
4.2 Estudos fotoluminescentes	54
4.2.1 Fosforescência dos complexos do íon Gd³⁺	54
4.2.2 Fotoluminescência dos complexos do íon Eu³⁺	56
5 CONCLUSÃO	62
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A história das terras raras (TR) é rica em inovação e esses elementos químicos têm sido objeto de estudo de vários cientistas. São usadas praticamente em quase todos os aspectos da vida e estas aplicações são devido às suas propriedades notáveis, principalmente espectroscópicas e magnéticas. Na indústria, as aplicações são muitas, como em catálise, luminóforos, magnetismo, vidro e lasers. Nos sistemas biológicos são usadas, como sondas luminescentes na investigação de sítios de ligação em proteínas, em imunoenaios e em métodos não invasivos.¹

As TR são ácidos de Lewis e classificados como ácidos duros de Pearson ligando-se preferencialmente a moléculas que contenham oxigênio, nitrogênio e menos frequente o enxofre. Neste sentido, hidrazidas aparecem como um promissor ligante para esses elementos, levando em consideração a presença de grupos quelantes contendo N e O como átomos doadores de elétrons, os quais são classificados como bases duras de Pearson. E se possuírem energia de estado tripleto (T_1) adequada, as hidrazidas podem sensibilizar a luminescência das terras raras.²⁻⁵

Além de conter bases duras de Pearson como átomos doadores, as hidrazidas são importantes precursores de produtos farmacêuticos e surfactantes, sendo associadas a atividades antibacteriana, antifúngica, anti-helmíntica e anticonvulsivante.³⁻⁵ Dessa forma, o estudo de complexos de TR com ligante hidrazida se faz importante, e esta importância é reforçada, pela existência de apenas uma publicação utilizando hidrazida com amina terminal não substituída coordenada à uma TR foi publicado.

Trata-se do trabalho de Theppitak et al,⁶ que sintetizaram um complexo de uma TR, o samário, com benzilhidrazida. Eles obtiveram o complexo nitrato de diaquatris(benzilhidrazida- κ^2 N,O)(isofalato- κ O)samário(III), cujo monocristal foi obtido e a estrutura cristalina foi analisada, porém nenhum estudo luminescente foi realizado.⁶

A benzilhidrazida é uma hidrazida que contém um anel aromático ligado a carbonila (figura 1), o substituinte ligado à carbonila ou ao anel aromático podem influenciar em vários aspectos, referentes às propriedades das hidrazidas como ligantes. Desde

a capacidade coordenativa do ligante, a solubilidade do complexo e também a energia do estado T_1 , essencial para a sensibilização da TR.⁷

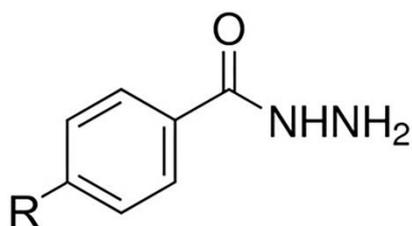


Figura 1. Estrutura da benzilhidrazida

Pensando na importância do estudo da luminescência de novos complexos de terras raras com hidrazidas, e o efeito da influência dos substituintes dos ligantes, foi realizada uma pesquisa nos periódicos da *ScienceDirect*, no período de 2009 a 2018, usando como termos de busca, *rare earth; luminescence; photoluminescence; e effect of substituent*. O quantitativo de trabalhos encontrado para cada termo está mostrado na tabela 1.

Tabela 1. Número de publicações nos últimos dez anos relacionados com terras raras (março/2019).

Ano	Rare Earth	Luminescence	Photoluminescence	Effect of substituent
2009	7523	1190	664	14
2010	7511	1211	701	13
2011	8098	1404	846	21
2012	9166	1451	871	18
2013	10737	1755	1101	35
2014	11273	1993	1217	27
2015	12129	1980	1306	25
2016	12254	2120	1416	33
2017	13337	2280	1557	36
2018	14804	2413	1719	46

Os números demonstram um crescimento nas pesquisas para todos os termos pesquisados, porém os estudos do efeito do substituinte relacionados a fotoluminescência ainda são proporcionalmente pequenos, apenas 2,31% (média dos dez anos pesquisados) dos trabalhos sobre fotoluminescência são destinados

ao estudo do efeito dos substituintes dos ligantes nessa propriedade.

Relacionado a isso, outra pesquisa foi realizada em relação aos ligantes. As β -dicetonas são ligantes muito conhecidos e utilizados para a síntese de complexos de TR por serem excelentes sensibilizadores de sua luminescência. Utilizando também o *ScienceDirect*, e o termo de busca *rare earth and b-diketone* foram encontrados 1850 trabalhos de 1995 a 2019, já utilizando o termo de busca *rare earth and hydrazide*, foram encontrados 670 trabalhos no mesmo período. Observa-se que a quantidade de trabalhos publicados com hidrazidas não alcança 1/3 dos trabalhos utilizando β -dicetonas como ligantes.

Dada a habilidade das hidrazidas de atuarem como ligantes bidentado, tendo como átomos coordenantes o N e O, o baixo número de trabalhos dedicados a complexos de terras raras com hidrazidas, e poucos trabalhos que estudam o efeito dos substituintes é importante a síntese de complexos com esses materiais para realização de estudos luminescentes e estudo da influência da características dos ligantes sobre essa propriedade.

1.2 Referencial Teórico

1.2.1 Química das TR

As TR (figura 2) de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) compreendem o Lantânio, a série dos lantanídeos (Ln): Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Ytérbio (Yb) e Lutécio (Lu). E incluem também o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y).^{1,8-11}

Sc	Terras Raras													
Y	Lantanóides													
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Figura 2. TR na tabela periódica.¹²

Os Ln, como todos os elementos de transição, são metais e, portanto são bons condutores de calor e eletricidade. Reagem com ácidos inorgânicos formando sais e possuem um estado trivalente dominante em suas propriedades químicas devido ao elevado gasto energético para remover um quarto elétron deste átomo. Dessa forma, o La, Ce, Gd e Lu possuem configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$, enquanto os outros lantanóides possuem configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{n-1}6s^2$.¹⁰ Alguns de seus íons contêm números ímpares de elétrons, levando seus compostos a possuírem propriedades paramagnéticas (Gd^{3+} utilizado para aumentar o contraste das imagens obtidas por ressonância magnética). Quando possuem a subcamada f semipreenchidas podem absorver luz emitindo no visível e são quimicamente semelhantes aos metais da família 1A e 2A.¹⁰

Em relação ao raio, geralmente os raios iônicos dos elementos de transição diminuem com o aumento do número atômico no período. Porém, para os lantanóides trivalentes (Ln^{3+}) os raios diminuem gradualmente com o número atômico devido à blindagem imperfeita de um elétron $4f$ sobre outro elétron $4f$, elevando a carga nuclear efetiva sentida no decorrer da série dos Ln^{3+} , o que leva a uma atração nuclear maior do que o esperado. O resultado é um raio atômico menor que o esperado ao longo da série dos Ln^{3+} e essa redução do raio abaixo do esperado é chamada de contração lantanídica (figura 3). Além disso, com o aumento do número atômico, ocorre um aumento da massa do átomo e essa condição leva a um efeito relativístico, podendo chegar a uma redução de 20% do valor do raio.¹³ Os

valores observados (número de coordenação 6) vão de 116 pm para o La^{3+} e chega a 97,7 pm para o Lu^{3+} . Esse fenômeno também ocorre para o bloco d para os metais do terceiro período (que vem após os lantanóides na tabela periódica) que os torna semelhantes ao segundo período quanto ao tamanho do raio iônico.^{11,14}

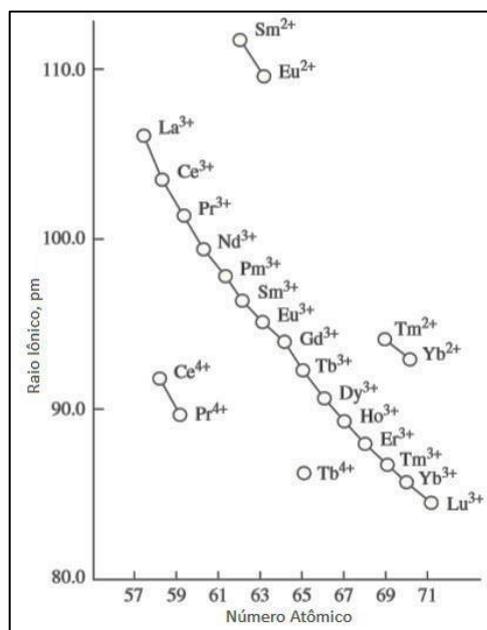


Figura 3. Contração lantanídica: relação do aumento do número atômico com a redução do tamanho do raio iônico dos íons Ln^{3+} .¹⁵

Além disso, nos íons Ln^{3+} os orbitais $4f$ encontram-se na parte interna do átomo e observa-se que os elétrons dos orbitais $5s$ e $5p$ os protegem fortemente do ambiente químico, e dessa forma, possuem extensão radial deficiente e não fazem parte das ligações, havendo apenas pouca interação com os orbitais ligantes. Assim, os íons Ln^{3+} tendem a formar compostos de coordenação com alto caráter iônico, havendo interações eletrostáticas dos íons Ln^{3+} com os ligantes. Já os orbitais $3d$ dos metais do primeiro período do bloco d são menos internos e interagem mais fortemente com os ligantes por meio de sobreposição efetiva entre os orbitais dos ligantes e centro metálico.¹

Dessa maneira, os números de coordenação (NC) 7, 8 e 9 são os mais comuns, para os complexos de Ln^{3+} , mas complexos com NC de 10 até 14 também podem ser observados.¹⁰ Os NC para estes íons dependem da natureza do ligante complexado ao íon Ln^{3+} , ocasionando o aumento da diversidade estereoquímica. Como os orbitais f tendem a ser mais internos há uma redução da preferência

direcional na ligação, dessa forma as estruturas geométricas dos complexos de lantanídeos são determinadas pelas interações entre os ligantes, o que às vezes leva a algumas distorções nas geometrias esperadas (por fatores estéreos, por exemplo). As geometrias relacionadas ao NC (bloco *f*) podem ser observadas na tabela 2.^{1,10}

Tabela 2. Estruturas idealizadas para NC 7-10 e 12 e exemplos das geometrias.^{10,13,16}

NC	Geometria	Representação	Poliedro	Exemplo
7	Bipiramidal pentagonal			[Eu(Dipivaloilmetanato)·DMSO]
8	Dodecaédrica			[Y(OH ₂) ₈] ³⁺
9	Prisma trigonal tri-encapuzado	-		Eu(OH ₂)Cl ₃
10	Antiprisma quadrático biencapuzado	-		[Th(ox) ₄ (OH ₂) ₂] ⁴⁺
12	Icosaedro	-		[Ce(NO ₃) ₆] ³⁻

1.2.2 Comportamento espectroscópico dos íons Ln³⁺.

O efeito do campo cristalino não é significativo nos compostos de coordenação dos íons Ln³⁺, dessa forma, os espectros de transição *f-f* (onde um elétron é excitado de um orbital *f*, com certa energia, para um outro orbital *f*, com energia mais elevada) podem ser interpretados a partir dos termos espectroscópicos do íon livre, ou seja,

as transições nesses complexos apresentam comportamento quase que atômico. Além disso, a baixa interferência do campo cristalino faz com que os espectros dos complexos de Ln^{3+} mostrem pouco alargamento vibracional exibindo assim, bandas finas e com larguras típicas. Na figura 4 é possível observar as diferenças entre os espectros para complexos com íons metálicos do bloco d (em que o efeito do desdobramento do campo cristalino é grande apresentando assim bandas com alto alargamento vibracional) e complexos com íons metálicos do bloco f .^{10,17}

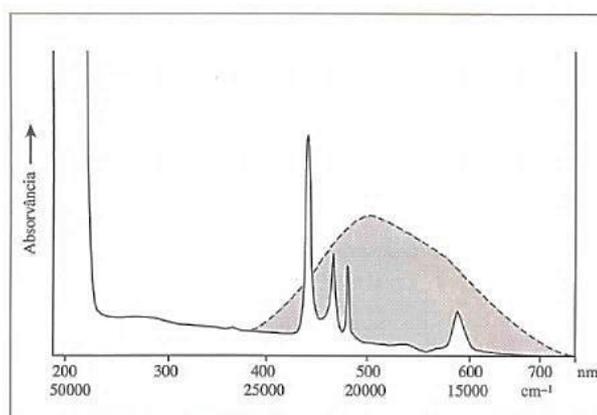


Figura 4. Comparação entre os espectros eletrônicos de elementos do bloco d e f .¹⁰ Espectro eletrônico do Pr^{3+} (linha cheia - bloco f) e $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. (linha pontilhada – bloco d).

Os níveis energéticos são caracterizados pelos números quânticos: momento angular (L); momento angular de spin (S); e momento angular total (J) que corresponde ao acoplamento dos números quânticos L e S ($||L-S|| \leq J \leq ||L+S||$), representado pelo símbolo $^{2S+1}L_J$. A tabela 3 resume as configurações eletrônicas dos íons Tr^{3+} , S , L , J e os níveis de energia no estado fundamental ($^{2S+1}L_J$).¹⁸

Tabela 3. Configuração eletrônica dos íons Tr^{3+} no estado fundamental, momento angular de spin (S), momento angular orbital (L) momento angular total (J) e níveis de energia $^{2S+1}L_J$.¹⁹

Íon Ln^{3+}	Elétrons $4f$	S	L	J	Configuração Eletrônica	$^{2S+1}L_J$
^{21}Sc		0	0	0	$[\text{Ar}]3d^0$	1S_0
^{39}Y		0	0	0	$[\text{Kr}]4d^0$	1S_0
^{57}La		0	0	0	$[\text{Xe}]4f^0$	1S_0
^{58}Ce	↑	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	$[\text{Xe}]4f^1$	$^2F_{5/2}$
^{59}Pr	↑ ↑	1	5	4	$[\text{Xe}]4f^2$	3H_4

Íon Ln ³⁺	Elétrons 4f	S	L	J	Configuração Eletrônica	^{2S+1} L _J
⁶⁰ Nd	↑ ↑ ↑	3/2	6	9/2	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}
⁶¹ Pm	↑ ↑ ↑ ↑	2	6	4	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄
⁶² Sm	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	5/2	[Xe]4f ⁶	⁶ H _{5/2}
⁶³ Eu	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	0	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀
⁶⁴ Gd	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	7/2	0	7/2	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}
⁶⁵ Tb	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	6	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₆
⁶⁶ Dy	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	15/2	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}
⁶⁷ Ho	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	8	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈
⁶⁸ Er	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3/2	6	15/2	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
⁶⁹ Tm	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	1	5	6	[Xe]4f ¹²	³ H ₆
⁷⁰ Yb	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	1/2	3	7/2	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}
⁷¹ Lu	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0	0	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

O ambiente químico em que se encontram os íons Ln³⁺ gera desdobramento dos níveis de energia J conforme simetria da vizinhança ao redor do íon. Assim, entende-se que o campo ligante atua quebrando a degenerescência do número quântico J. Esse efeito é conhecido com Stark levando o número de subníveis a se desdobrar em no máximo 2J + 1 (para J's inteiros) e J + 1/2 (para J's semi-inteiros).¹⁸

Além disso, as configurações 4fⁿ dos íons Ln³⁺ dão origem a termos espectroscópicos cujos componentes possuem a seguinte ordem energética: campo central (10⁵ cm⁻¹) > repulsões intereletrônicas (10⁴ cm⁻¹) (relacionadas às interações dos diferentes elétrons no orbital 4f) > acoplamento spin-órbita (10³ cm⁻¹) (resultado da interação entre o momento do spin magnético do elétron e o campo magnético criado pelo movimento dos elétrons em volta do núcleo) > efeito do campo ligante (10² cm⁻¹) (resultado da interação dos elétrons 4f e os elétrons do ligante) (figura 5). Analisando-se esses valores, observa-se que as interações spin-órbita são dominantes em relação às interações eletrostáticas do campo ligante, porém a atuação dessas interações é de extrema importância para a especificidade dos espectros de emissão para cada composto e esses dois efeitos possibilitam a interpretação dos espectros. Os desdobramentos do campo cristalino (Δ_o) causado

pelos ligantes nos metais do bloco *d* para o primeiro período apresentam valores típicos de Δ_o na faixa de 10000-30000 cm^{-1} e no segundo período valores na faixa de 20000-40000 cm^{-1} , comparando com o valor de 10^2 cm^{-1} para o bloco *f* observa-se que para o bloco *d* o efeito do campo ligante é muito mais expressivo (principalmente no 1º período).^{10,20,21}

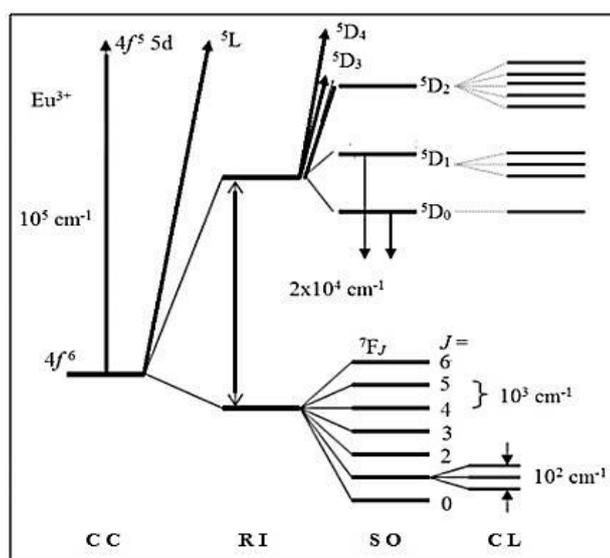


Figura 5. Diagrama parcial de energia para o íon Eu^{3+} .²² CC: campo central; RI: repulsões intereletrônicas; SO: acoplamento spin-órbita; CL: efeitos do campo ligante.

Quanto às interpretações dos espectros de absorção e emissão dos íons Ln^{3+} são geralmente fundamentadas nos diagramas de Dieke e Carnall (figura 6), feito por medidas sistemáticas em uma matriz de haleto de lantânio que permite observar a energia dos estados $^{2S+1}L_J$.^{22,23}

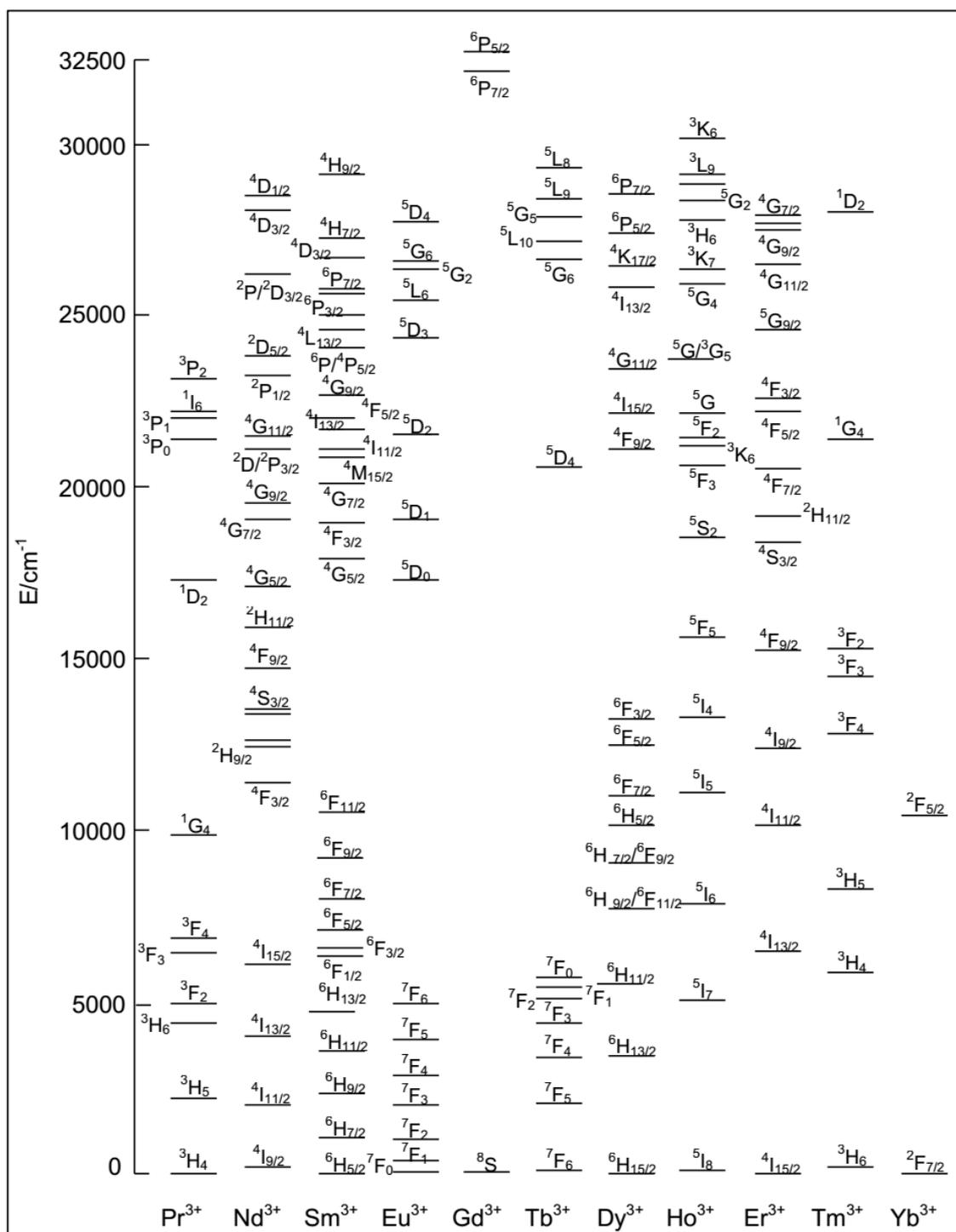


Figura 6. Níveis de energia para os íons Ln^{3+} em LaF_3 .^{22,23}

1.2.3 Luminescência dos íons Ln^{3+}

Segundo a IUPAC, luminescência é definida como a emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado eletrônico ou vibracional excitado, em desequilíbrio térmico com o seu ambiente. De acordo com o método de

excitação da matéria utiliza-se uma nomenclatura diferenciada para comportamento luminescente (tabela 4).²⁴⁻²⁷

Tabela 4. Alguns fenômenos luminescentes.²⁶

Fenômeno	Fonte de excitação
Fotoluminescência	Fótons
Catodoluminescência	Raios catódicos
Eletroluminescência	Campo elétrico
Triboluminescência	Ruptura mecânica
Quimiluminescência	Reações químicas
Bioluminescência	Reações bioquímicas

O processo luminescente envolve (1) absorção de energia; (2) excitação e (3) emissão de energia, geralmente na forma de radiação da porção visível do espectro. Os materiais luminescentes podem ser considerados como transformadores de energia, fótons do ultravioleta para fótons de menor energia.²⁶

Quando se fala a respeito de suas propriedades luminescentes na região do visível, os íons terras raras podem ser divididos em três grupos:^{13,27}

- Íons que não possuem luminescência (La^{3+} e Lu^{3+} , o primeiro por possuir o subnível $4f^0$ com $n = 0$ e o segundo por apresentar o mesmo subnível com $n = 14$) e os íons que possuem nível emissor muito energético superando o estado singleto excitado (S_1) do ligante apresentando fraco efeito luminescente (Gd^{3+});
- Íons com intensa luminescência, com uma ampla diferença energética entre nível emissor e o estado fundamental, e que possuem a energia do nível emissor abaixo de T_1 de grande parte dos ligantes (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+});
- Íons que possuem baixa luminescência devido a pequena diferença energética entre o nível emissor e o estado fundamental (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}).

A luminescência percebida nos complexos de íons Ln^{3+} é bem suscetível à energia de T_1 do ligante em relação à energia do nível emissor do íon Ln^{3+} , e pode ser ajustada com a variação dos ligantes ou alteração de substituintes dos mesmos.

Logo, para que a energia chegue ao nível emissor do íon Ln^{3+} é imprescindível que T_1 do ligante tenha energia próxima, porém superior a este nível. Se T_1 do ligante apresentar uma energia muito próxima ou menor que a do nível emissor do íon Ln^{3+} a retro-transferência de energia é privilegiada, tornando a transferência de energia ineficiente.²⁸⁻³⁴

E se a energia de T_1 do ligante estiver muito abaixo da energia do nível emissor do íon Ln^{3+} , não há transferência de energia do ligante para o íon metálico. Nesse caso pode-se observar a fluorescência ou fosforescência do ligante ou nenhuma emissão de luz.²⁸⁻³⁴

Para garantir que o ligante utilizado terá T_1 superior ao nível emissor do íon Ln^{3+} , sintetiza-se primeiramente o complexo do ligante de interesse com o íon Gd^{3+} . Isso é feito porque o Gd^{3+} se assemelha quimicamente ao centro emissor das outras terras raras (principalmente Eu, Sm, Tb e Dy) e, além disso, a maioria dos ligantes orgânicos possui T_1 abaixo do nível emissor do Gd^{3+} que é em torno de 32000 cm^{-1} . O Gd^{3+} leva a uma emissão mais intensa de T_1 dos ligantes a ele coordenados descobrindo-se assim a fosforescência do ligante e a energia desse nível. A determinação da fosforescência é realizada à baixa temperatura, preferencialmente à 77 K , para reduzir as energias vibracionais.³⁵

Em relação ao ligante existem dois processos importantes para a luminescência dos íons Ln^{3+} , que são a fluorescência e a fosforescência. Primeiramente, a figura 7, permite ilustrar o que é um estado singleto e um estado tripleto. No estado singleto não há alteração a multiplicidade de spin, com resultante $\Delta S = 0$, e a multiplicidade em um nível de energia é dada por $2S + 1$, aplicando-se nesse caso obtém-se o valor 1, e por isso recebe-se o nome de singleto.¹⁶ Já para o estado tripleto há uma alteração na multiplicidade do spin e $\Delta S \neq 0$, nesse caso igual a 1, aplicando-se a equação da multiplicidade tem-se uma resultante igual a 3, e por essa razão recebe o nome tripleto.¹⁶ A fluorescência ocorre por perda de energia por emissão espontânea de radiação quando o luminóforo regressa de um estado excitado para outro estado (geralmente o fundamental) com mesma multiplicidade de *spin*, sendo uma transição permitida por *spin* ($S_{\text{exc.}} \rightarrow S_0$).^{19,24,25,28} Já a fosforescência trata-se do mesmo processo, porém ocorre entre espécies de multiplicidades diferentes de *spin*, sendo uma transição proibida por *spin* ($T_{\text{exc.}} \rightarrow S_0$) e, por esse motivo, tende a ser mais lenta e menos intensa que a fluorescência (figura 7). A intensidade das bandas

proibidas por spin aumenta à medida que o número atômico aumenta, porque a força do acoplamento spin-órbita (LS) é maior para átomos pesados do que para átomos leves. O relaxamento da regra de seleção de *spin* pelo acoplamento spin-órbita é chamada de efeito de átomo pesado.¹⁶

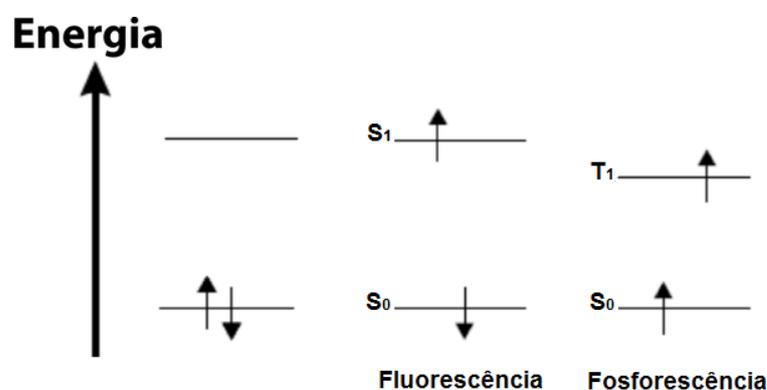


Figura 7. Fluorescência e fosforescência do ligante.

Como abordado, a luminescência dos complexos dos íons Ln^{3+} é bem dependente da energia de T_1 do ligante. Isso ocorre pelo fato dos íons Ln^{3+} apresentarem baixos coeficientes de absorvidade molar ($<10 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), consequência da proibição das transições eletrônicas do tipo $4f-4f$, conforme a regra de seleção de Laporte. Por esta regra, as transições com mesma paridade (u-u e g-g; u=ungerade, ímpar; g=gerade, par) são proibidas. As transições $4f-4f$ são do tipo u-u, sendo assim proibidas, podendo-se concluir que transições que não tenham $\Delta l = \pm 1$ são proibidas por Laporte. Isso leva a pensar que o uso de íons Ln^{3+} para fins luminescentes seria restrito. Contudo, um estudo de Weissman (1942)²⁴ declarou uma intensa emissão do íon európio trivalente (Eu^{3+}) quando excitado por radiação ultravioleta. Como já era conhecida a baixa absorvidade molar do íon metálico central, atribuiu-se tal processo luminescente a transferência intramolecular de energia do ligante (cromóforo) para o íon Eu^{3+} (emissor) e dessa maneira, a eficiência do processo dependeria do ligante utilizado.^{18,24,36,37} Esse processo de transferência de energia foi denominado efeito antena e consiste na excitação na banda de absorção do ligante, transferência desta energia para os níveis $4f$ dos íons Ln^{3+} e, em seguida, a liberação dessa energia em forma de luz na região do visível, característica desses íons (figura 8).^{18,28,37-39}

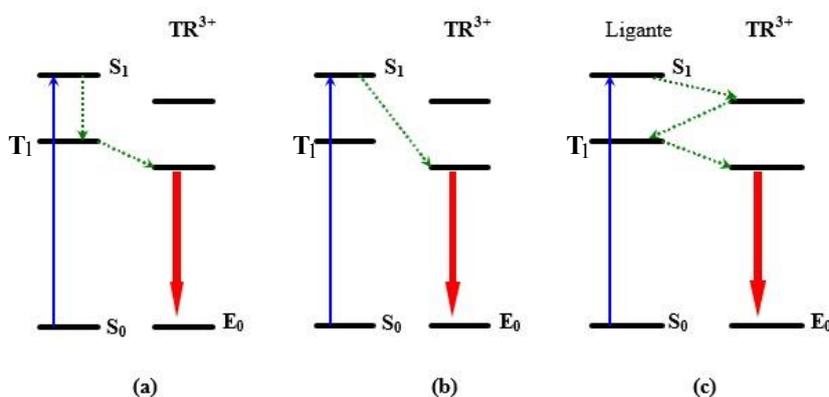


Figura 8. Mecanismos propostos para transferência de energia entre o ligante orgânico e o íon Ln^{3+} .¹³

Analisando os três modelos, apresentados na figura 8, é possível observar que existem três mecanismos de transferência de energia do ligante para o íon Ln^{3+} : **(a)** transferência de energia de S_1 do ligante para seu estado T_1 , seguida da transferência de energia de T_1 para o nível emissor do íon Ln^{3+} e, por fim, emissão de luz através das transições energéticas intraconfiguracionais $4f^n$;²⁸ **(b)** transferência de energia de S_1 do ligante para o nível emissor do íon Ln^{3+} , seguida da emissão de luz por meio das transições energéticas intraconfiguracionais $4f^n$. Não há a participação de T_1 do ligante.³¹; **(c)** envolve a participação de um outro estado excitado do íon Ln^{3+} além do nível emissor, que possui energia superior ao T_1 do ligante. Dessa forma, há uma transferência de energia de S_1 do ligante para este estado mais energético do íon Ln^{3+} , seguida de transferência de energia do íon Ln^{3+} para o T_1 do ligante, posterior transferência de energia do T_1 do ligante para o nível emissor do íon Ln^{3+} e, por fim, emissão de luz como observado nos outros mecanismos.²⁸

Nos íons Eu^{3+} observa-se por meio de evidências teóricas (baixo tempo de vida do nível emissor 5D_1) e experimentais que o mecanismo **(a)** é dominante. Buono-Core, Li e Marciniak,¹⁷ citam um experimento em que foi feita a análise de emissão fixando a excitação em 365 nm de uma solução contendo os complexos $[\text{La}(\text{DBM})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3]$. Conforme havia um incremento na fração molar de $[\text{Eu}(\text{DBM})_3]$, observava-se uma redução da intensidade da fosforescência do ligante, enquanto havia um aumento na intensidade de emissão do Eu^{3+} na mesma proporção. Assume-se assim, que houve uma transferência direta de energia de T_1 de $[\text{La}(\text{DBM})_3]$ para o T_1 de $[\text{Eu}(\text{DBM})_3]$. Dessa forma, pode-se especificar o mecanismo

de transferência de energia para o íon Eu^{3+} conforme ilustrado na figura 9.^{17,24,40,41}

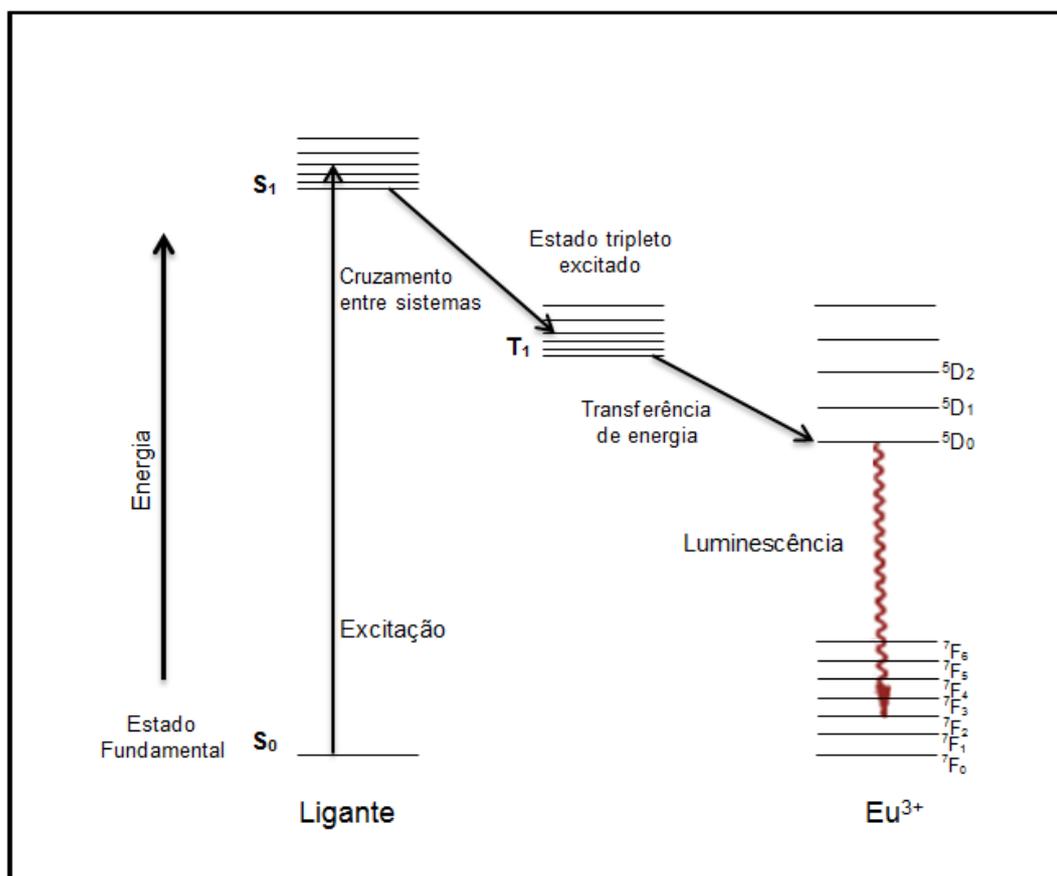


Figura 9. Transferência de energia no íon Eu^{3+} .¹⁰

Analisando o modelo apresentado na figura 9, observa-se que:^{17,29-32}

- Após ser submetido à radiação ultravioleta, um estado fundamental (S_0) do ligante orgânico complexado ao íon Eu^{3+} é promovido para um nível vibracional de maior energia primeiro estado singleto excitado ($S_0 \rightarrow S_1$);
- A molécula orgânica passa por uma conversão interna rápida para níveis vibracionais menos energéticos de estado S_1 e a partir destes dois processos podem ocorrer: (i) decaimento radiativo do estado S_1 para o estado S_0 (fluorescência molecular); (ii) cruzamento intersistema não-radiativo do estado S_1 para um estado T_1 de menor energia ($S_1 \rightarrow T_1$);
- Seguindo o mecanismo (ii) ($S_1 \rightarrow T_1$), o estado T_1 pode decair radiativamente para o estado S_0 , pela transição proibida por spin (fosforescência molecular), ou pode ocorrer transferência de energia intramolecular por transição não-radiativa do estado T_1 para o nível emissor do íon Eu^{3+} ;

- Depois da excitação indireta do íon Eu^{3+} manifesta-se a luminescência por meio de transições radiativas intraconfiguracionais $4f-4f$, podendo ser desativada por processos não radiativos.

1.2.3.1 Luminescência dos complexos de Eu^{3+}

Os compostos que possuem o Eu como metal emissor são conhecidos pela luminescência vermelha. Os espectros de emissão desses complexos revelam informações importantes sobre o desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do nível emissor. As transições eletrônicas características desses compostos encontram-se descritas a seguir:²⁸

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$: transição proibida pela teoria de Judd-Ofelt e só pode ser observada pela mistura dos J's por contribuição dos estados $J = 2, 4$ e 6 . Essa transição também é utilizada na determinação da presença de mais de um sítio metálico no complexo ou determinação do número de diferentes espécies do íon Eu^{3+} no complexo. Assim, a observação de mais de um pico na região espectroscópica dessa transição é esperada quando existe mais de um sítio metálico ou espécies do íon Eu^{3+} presentes;

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$: transição é amplamente independente do ambiente químico do íon Eu^{3+} ;

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$: transição hipersensível, o que significa que sua intensidade é mais influenciada pela simetria local do íon Eu^{3+} e pela natureza do ligante do que as outras transições. Está ausente em compostos com elevada simetria, os que possuem centro de inversão, como o octaedro perfeito, sendo mais intensa quanto mais assimétrica for a geometria do complexo. É responsável pela cor vermelha característica do íon Eu^{3+} ;

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$: transição proibida, pouco intensa; a mistura J e S gera um caráter permitido;

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$: sensível ao ambiente, como fatores simétricos e composição química da matriz estudada;

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$: transição proibida, raramente observada;

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$: raramente observada;

Na tabela 5 é possível observar as transições, a faixa de comprimento de onda e a intensidade, características da fotoluminescência do Eu.

Tabela 5. Luminescência característica das transições ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_J$ para complexos do íon Eu^{3+} .²⁸

Transição	Dipolo	Faixa (nm)	Intensidade
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	DE	570 – 585	Pouco intensa
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	DM	585 – 600	Intensa
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	DE	610 – 630	Intensa a muito intensa
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	DE	640 – 660	Pouco intensa
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	DE	680 – 710	Média
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$	DE	740 – 770	Pouco intensa
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	DE	810 – 840	Pouco intensa

DE: dipolo elétrico, DM: dipolo magnética.

As transições que são permitidas por dipolo elétrico (DE) (7F_J com $J = 0, 2, 3, 4, 5$ e 6), seguem algumas regras de seleção, $\Delta J = 0, \pm 1$ (exceto quando $J = 0 \leftrightarrow 0$), $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1$ (exceto quando $L = 0 \leftrightarrow 0$) e houver mudança de paridade do spin. Já a transição 7F_J com $J = 1$, é permitida por dipolo magnético (DM) de acordo com as seguintes regras, $\Delta J = 0, \pm 1$ (exceto quando $J = 0 \leftrightarrow 0$), $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$ e não pode ocorrer alteração da paridade do spin.⁴⁵

1.2.3.2 Parâmetros de intensidade experimental para o íon Eu^{3+}

Os parâmetros de intensidade experimental para o íon Eu^{3+} são determinados pelas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ e são chamados também de parâmetros de Judd-Ofeld e medem a intensidade das transições $4f-4f$ e são representados por Ω (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6). Eles podem ser calculados experimentalmente por meio do espectro de emissão, utilizando a área de cada transição. O programa LUMPAC (Luminescence Package) (Lanthanide Luminescence – version 1.0 – 2014)⁴⁶ realiza esses cálculos com base nos espectros de emissão e tempo de vida. O programa LUMPAC calcula também o coeficiente de emissão espontânea radiativa (A_{rad}), que expressa a emissão de fótons das transições $4f-4f$, e com esse valor aplicado à

equação (1), são estipuladas as perdas pelas emissões não-radiativas (A_{nrad}) (transferência de energia, cruzamento intersistema, retrodoação dos ligantes, supressão por acoplamento com o ligante “ressonância”, etc.) e a emissão total com a utilização do valor experimental de tempo de vida.⁴⁶

$$\boxed{A_{total} = 1/\tau = A_{rad} + A_{nrad}}$$
(1)

Por fim, encontrado os coeficientes de emissão espontânea é possível calcular a eficiência quântica (η), que se trata da probabilidade da emissão do íon Ln^{3+} a partir do seu estado emissor após transferência de energia do ligante pelo efeito antena ou por meio da excitação direta do íon Ln^{3+} , em que só a energia liberada pelas transições é contabilizada não considerando fosforescência, fluorescência, entre outras perdas de energia, relacionando-se diretamente com A_{rad} e A_{nrad} , por meio da equação (2).^{13,19,25}

$$\boxed{\eta = A_{rad} / (A_{rad} + A_{nrad}) = A_{rad} / A_{total}}$$
(2)

A eficiência quântica de emissão do nível emissor (5D_0) resulta da competição dos processos radiativos com os não-radiativos. Esse último ocorre por vários motivos, os principais seriam: retrodoação para os ligantes, supressão durante a transferência de energia e vibrações na matriz.^{32,42}

1.2.3.3 Desativadores do efeito antena (grupos osciladores)

A desativação da luminescência dos íons Ln^{3+} excitados ocorre por meio de um processo de transferência de energia vibracional envolvendo vibrações de alta energia de moléculas de solvente (IV) (caso o complexo esteja em solução) ou do ligante coordenado (solução ou estado sólido). Investigações de relaxamento não-radiativo em sistemas de lantanídeos procuraram identificar a natureza e a importância relativa dessas interações. Estes estudos revelaram que os osciladores OH, e em moléculas de água ligadas, foram os desativadores mais eficazes tanto no estado sólido e em solução. Outros osciladores foram menos eficientes, mas evidências claras para o efeito de desativação de harmônicos mais altos das vibrações de alongamento NH, CH e C=O foram fornecidas. Verificou-se também

que a extensão da desativação de luminescência pelas moléculas de água foi inversamente proporcional ao intervalo de energia entre o estado emissor e o estado fundamental, e que cada oscilador desativou o estado excitado independentemente. A diferença de energia entre o estado luminescente e o estado fundamental é de aproximadamente 10200 cm^{-1} para Yb^{3+} , 12000 cm^{-1} para Eu^{3+} e 15000 cm^{-1} para Tb^{3+} . O acoplamento relativamente eficiente dos estados excitados Yb^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} , ocorre no terceiro harmônico dos osciladores de OH ($\nu\text{OH} \sim 3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) para os dois primeiros, e no quarto harmônico para o último.⁴⁷

Outras relações mais empíricas foram propostas para classes específicas de ligantes na tentativa de quantificar o efeito de desativação dos osciladores NH da amina em complexos de poliamina de Eu^{3+} e Tb^{3+} . Neste caso, o efeito de desativação de um oscilador NH em complexos de Eu^{3+} foi estimado em 1,5 vezes maior do que para um OH, e para os osciladores de NH de amônia e Tb^{3+} foi supostamente metade tão eficaz quanto OH na desativação.⁴⁷

1.2.4 Ligantes para íons Ln^{3+}

Como dito anteriormente, os íons Ln^{3+} tendem a formar complexos com ligantes contendo átomos doadores $\text{O} > \text{N} > \text{S}$ nesse grau de preferência devido à dureza do metal. Dessa forma, existem vários grupos de ligantes apropriados para a formação de complexos com íons Ln^{3+} , levando a seguinte classificação: complexos com oxigênio coordenante, complexos com nitrogênio coordenante e complexos com oxigênio e nitrogênio coordenantes. A coordenação por ligantes com enxofre como doador é mais difícil de ocorrer devido à característica mais mole desse átomo.¹³

As hidrazidas são ligantes que geram complexos com oxigênio e nitrogênio coordenantes. Elas são compostos derivados de oxiácidos ($\text{R}_x\text{E}=\text{O}/\text{OH}$; E: C, S, P) substituindo o grupo $-\text{OH}$ por $-\text{NRNR}_2$ (R comumente é H), como as carbohidrazidas, $\text{RC}(=\text{O})\text{NRNR}_2$, sulfonohidrazidas, $\text{RS}(=\text{O})\text{NRNR}_2$, e fosfônico dihidrazida, $\text{RP}(=\text{O})(\text{NRNR}_2)_2$.⁴⁸

Hidrazidas do tipo $\text{RC}(=\text{O})\text{ONHNH}_2$ e seus derivados contêm N e O doadores, sendo potenciais ligantes para os íons Ln^{3+} . Além disso, vem sendo estudadas devido as suas atividades coordenativas e biológicas bem como seu uso em química analítica como agente extrator de metais. É um importante precursor em produtos

farmacêuticos e surfactantes. É associada a atividades antibacteriana, antifúngica, anti-helmíntica e anticonvulsivante.³⁻⁵

Existem muitos trabalhos utilizando o ligante hidrazida substituídos coordenado a metais dos blocos *d* ou *f*. Porém, existem poucos trabalhos utilizando o ligante hidrazida, quando este apresenta a amina terminal não substituída. Dessa forma, quatro trabalhos envolvendo os ligantes do tipo hidrazida, com amina terminal não substituída, serão apresentados para representar as publicações com esse tipo de material. Um destes trabalhos envolve o uso Ln^{3+} e os outros três utilizam metais do bloco *d*.

No trabalho de Ashiq et al foram sintetizados complexos de vanádio(IV) e ligantes do tipo hidrazida, benzilhidrazida, 2-clorobenzilhidrazida, 3-clorobenzilhidrazida, 4-clorobenzilhidrazida, 2-metoxibenzilhidrazida, 4-metoxibenzilhidrazida, 4-aminobenzilhidrazida, 2-iodobenzilhidrazida, 3-iodobenzilhidrazida, 4-iodobenzilhidrazida. A figura 10 mostra a estrutura sugerida para esses complexos.⁴⁹

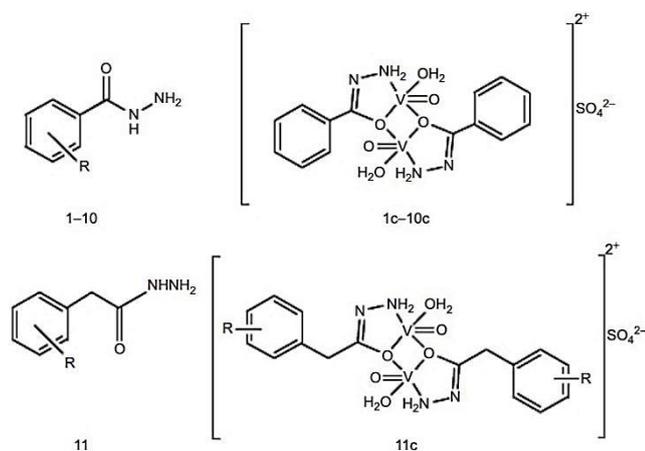


Figura 10. Estrutura dos ligantes e seus complexos com oxovanádio (IV).⁴⁹ 1, 1c R=3-Cl; 2, 2c R=4-Cl; 3, 3c R=2-I; 4/, 4c R=3-I; 5, 5c R=4-I; 6, 6c R=H; 7, 7c R=2-Cl; 8, 8c R=2-OCH₃; 9, 9c R=4-OCH₃; 10, 10c R=4-NH₂.

O objetivo do trabalho de Ashiq et al foi investigar as propriedades espectroscópicas, inibição enzimática e eliminação de radicais livres dos complexos sintetizados. Os autores observaram que essas propriedades biológicas foram mais elevadas que o sal de oxovanádio(IV) puro.⁴⁹

Antsyshkina et al sintetizaram complexos com cobalto(II), ligante hidrazida benzilhidrazida (L) e ácido sulfosalicílico (H₃Ssal). Os cristais obtidos eram laranja e o sistema cristalino era triclinico. A estrutura encontrada para o cátion $[\text{Co}(\text{L})_3]^{2+}$ está

representada na figura 11 e a estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{L})_3][(\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_3\text{Ssal}]$ é mostrada na figura 12.⁵⁰

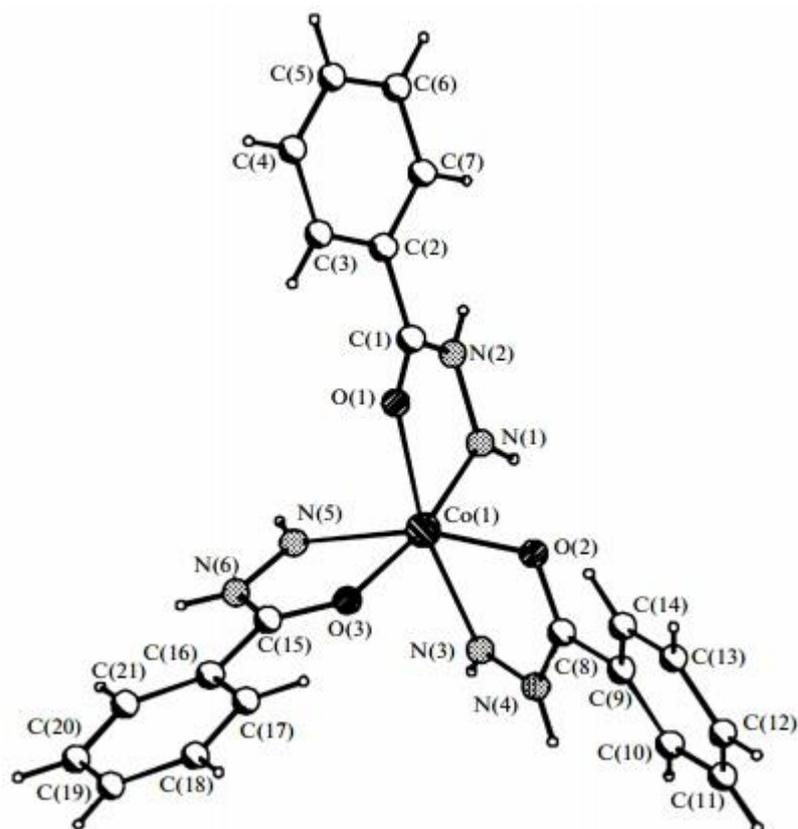


Figura 11. Representação da estrutura do cátion $[\text{Co}(\text{L})_3]^{2+}$.⁵⁰

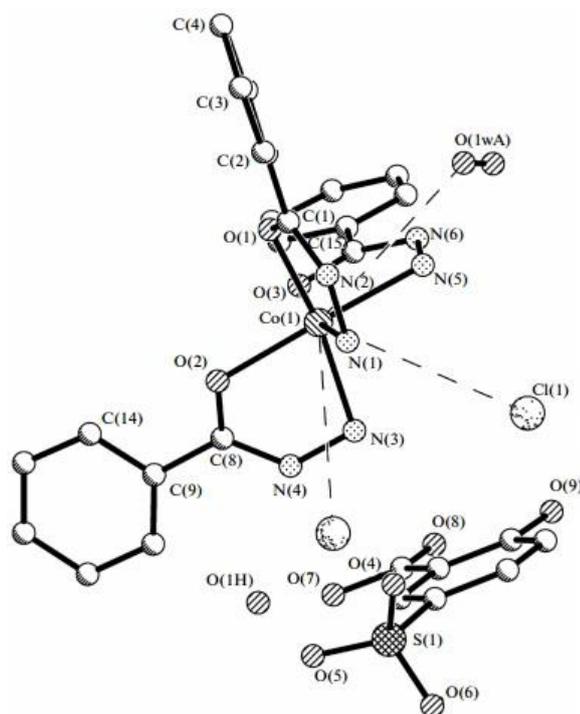


Figura 12. Representação da estrutura de $[\text{Co}(\text{L})_3][(\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_3\text{Ssal}]$.⁵⁰

Joshi et al sintetizaram nove complexos com Cu^{2+} e benzilhidrazida monossustituída com diferentes grupos nas posições *orto* (-OH, $-\text{NO}_2$ e $-\text{Cl}$), *meta* (-OH e $-\text{NO}_2$) e *para* (-OH, $-\text{NO}_2$ e $-\text{Cl}$). O objetivo era medir o caráter iônico dos complexos, os autores observaram que há um aumento desse caráter com os substituintes na posição *para*>*meta*>*orto*. A figura 13 mostra a estrutura química dos complexos.⁵¹

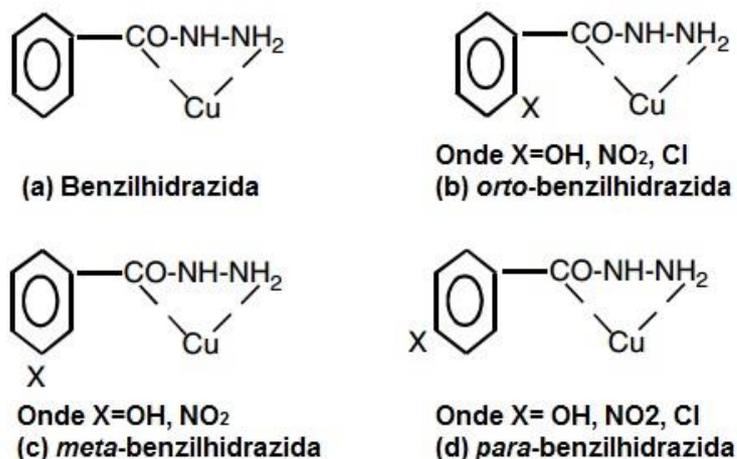


Figura 13. Representação da estrutura química dos complexos de benzilhidrazida e Cu^{2+} .⁵¹

Theppitak et al sintetizaram o nitrato de diaquatris(benzilhidrazida- κ^2N,O)(isoftalato- κO)samário(III), o sistema cristalino é triclinico, a geometria molecular é trigonal prismática triencapuzada distorcida. O íon Sm^{3+} está nonacoordenado por três oxigênios e três nitrogênios de três diferentes ligantes benzilhidrazidas, um oxigênio de um isoftalato desprotonado e dois oxigênios de duas moléculas de água. As figuras 14, 15 e 16 mostram a estrutura molecular do cristal do complexo nitrato de diaquatris(benzilhidrazida- κ^2N,O)(isoftalato- κO)samário(III), a geometria molecular e as interações intermoleculares entre as moléculas dos complexos, respectivamente.⁶

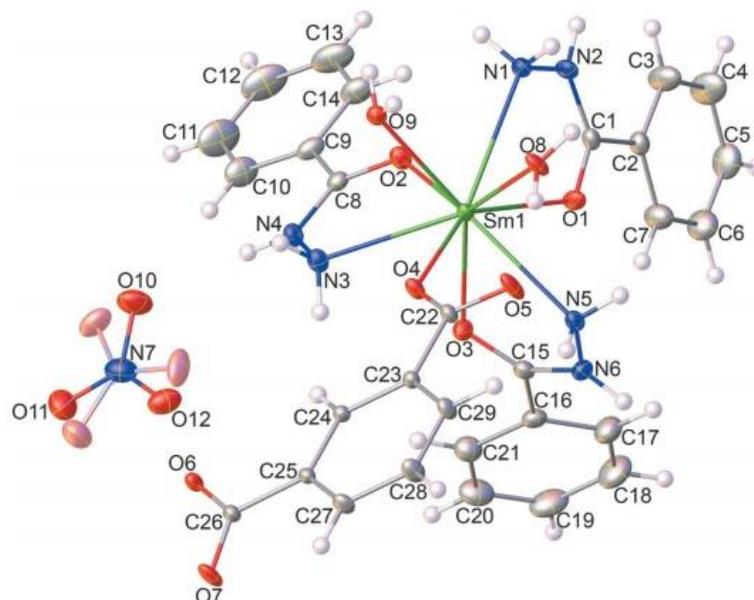


Figura 14. Representação da estrutura molecular do cristal do complexo nitrato de diaquatris(benzilhidrazida- κ^2N,O)(isofalato- κO)samário(III).⁶

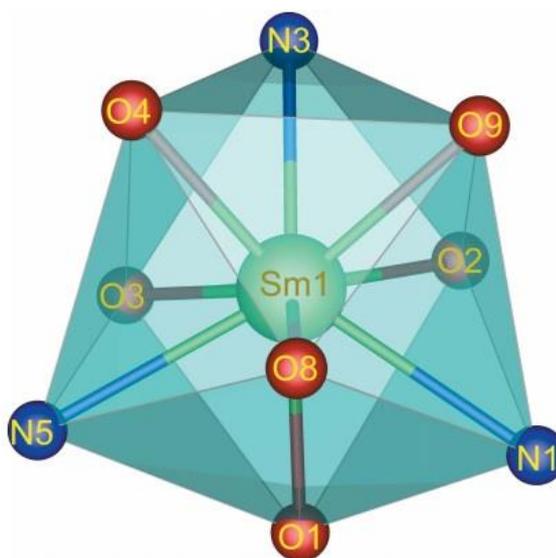


Figura 15. Geometria trigonal prismática triencapuzada distorcida do complexo nitrato de diaquatris(benzilhidrazida- κ^2N,O)(isofalato- κO)samário(III).⁶

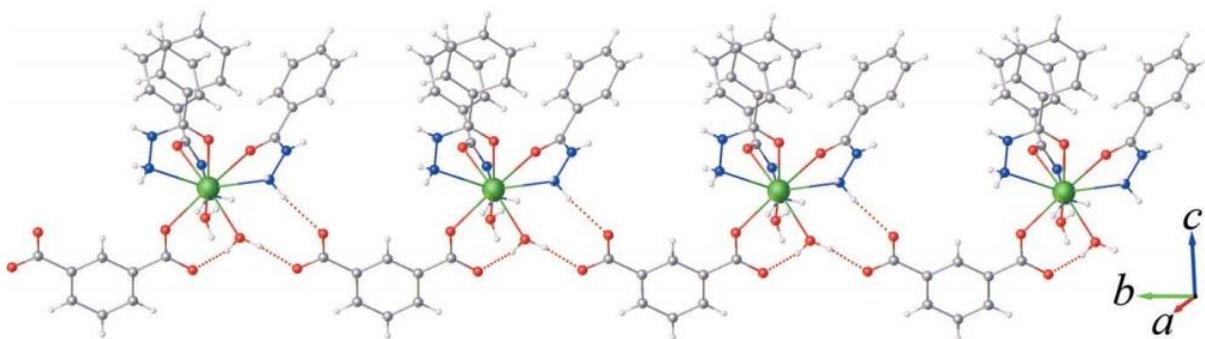


Figura 16. Representação da estrutura formada pelas interações intermoleculares O-H...O e N-H...O ligações de hidrogênio.⁶ Vermelho = oxigênio; azul = nitrogênio; cinza = carbono; branco = hidrogênio, verde = samário.

1.2.5 Determinação de estrutura cristalina

Na obtenção de novos compostos, a confirmação da estrutura química obtida ao redor do íon metálico central, bem como a disposição espacial, dos átomos, íons e moléculas presentes no sólido e as interações entre estas espécies, são obtidas através da técnica de difração de raio x de monocristal, como pode ser visualizado nas Figuras 14 e 16. Pode-se considerar que o monocristal de um elemento ou um composto é construído a partir de elementos estruturais que se repetem regularmente, os quais podem ser átomos, moléculas ou íons.^{16,52,53}

A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto da rede e o padrão formado é usado para representar as posições desses elementos estruturais que se repetem.^{16,52,53}

A célula unitária do cristal é uma região de lados paralelos, a partir do qual o cristal inteiro pode ser construído por deslocamentos puramente translacionais, essas células se encaixam juntas perfeitamente, sem excluir qualquer espaço.^{16,52,53}

Em duas dimensões, os grupos pontuais estão associados com cinco tipos diferentes de redes. Em três dimensões, os grupos de simetria pontuais necessitam de 14 tipos diferentes de redes (rede de Bravais), sendo um geral e 13 especiais (figura 17). Os 14 tipos de rede de Bravais estão agrupados em sete sistemas cristalinos de acordo com os sete tipos convencionais de células unitárias: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. Os eixos a , b e c e os ângulos α , β e γ usados para definir o tamanho e forma de uma célula unitária são os parâmetros de rede.^{16,52,53}

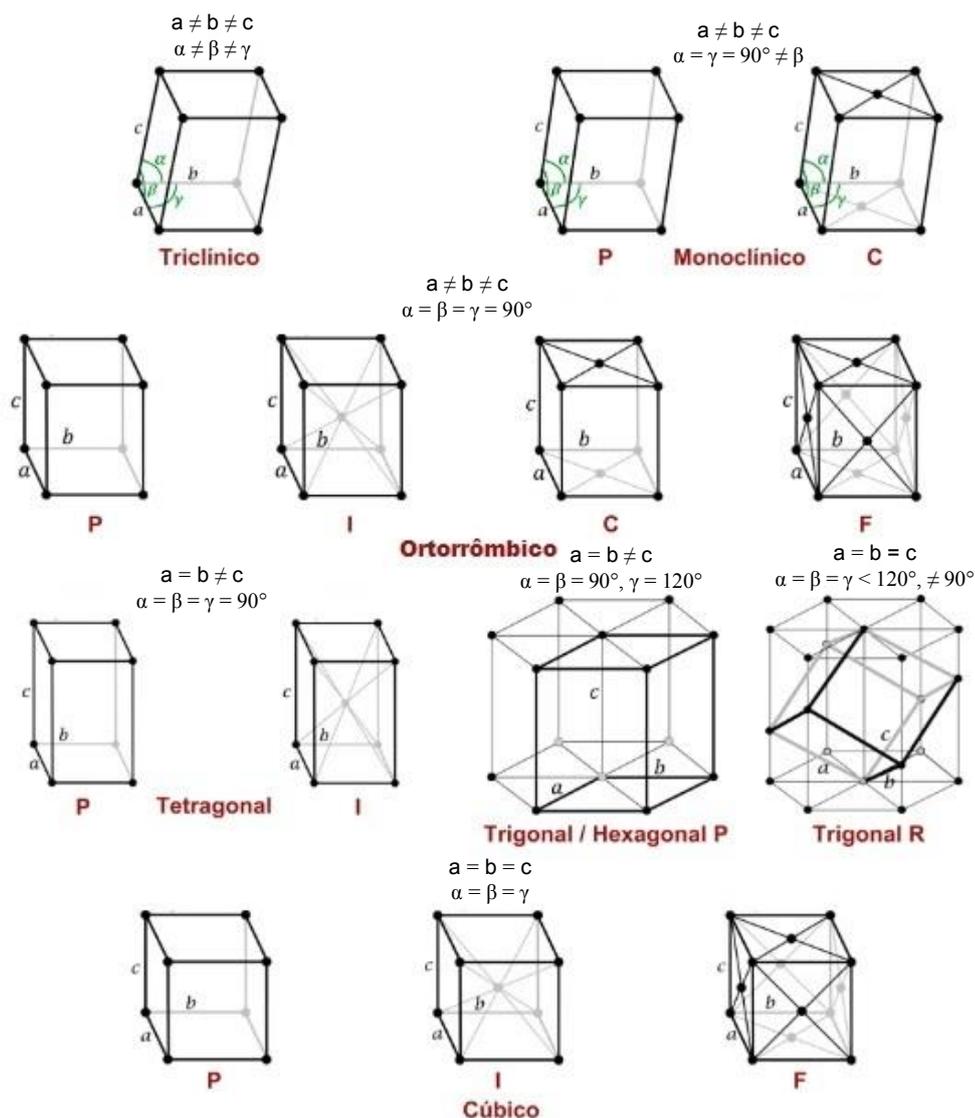


Figura 17. Rede de Bravais. P – rede cúbica simples; F – rede cúbica de face centrada; I – rede cúbica de corpo centrado.^{16,52,53,54}

A difração de Raio-X de monocristal é uma técnica em que um feixe de Raios-X passa pelo cristal da substância analisada. O feixe se propaga em várias direções por conta da simetria do cristal. Por difração origina um padrão de intensidades que pode ser interpretado pela distribuição dos átomos no cristal, podendo-se descobrir várias informações sobre a estrutura atômica e molecular. Os Raios-X são usados porque possuem comprimento de onda de 1 a 100 Å, tendo mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas, levando a geração de difrações significantes.⁵⁵

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência do substituinte na posição *para* (-H, -CH₃, -OH e -NH₂) do ligante da classe das hidrazidas nas propriedades fotoluminescentes dos complexos sintetizados.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar complexos de Eu³⁺ e Gd³⁺ com os ligantes: benzilhidrazida, *p*-toluilhidrazida, 4-hidroxibenzilhidrazida e 4-aminobenzilhidrazida;
- Elucidar a estrutura molecular dos complexos sintetizados por meio de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (análise elementar CHN), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (espectroscopia IV) e difração de raios-X (monocristal);
- Determinar a energia do estado T₁ dos quatro ligantes utilizados por meio de análise de fosforescência dos complexos de Gd³⁺;
- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos complexos de Eu³⁺, por meio dos espectros de emissão e excitação, tempo de vida e eficiência quântica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os sais utilizados foram o nitrato de európio(III) pentahidratado ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 99,9% Sigma Aldrich[®]) e nitrato de gadolínio(III) hexahidratado ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 99,9% Sigma Aldrich[®]). Os ligantes utilizados foram benzilhidrazida (benz) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$ - 98% Sigma Aldrich[®]), *p*-toluilhidrazida (toluil) ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ - 99% Sigma Aldrich[®]), 4-hidroxibenzilhidrazida (hidroxi) ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ - 97% Sigma Aldrich[®]) e 4-aminobenzilhidrazida (amino) ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ - 95% Sigma Aldrich[®]). E os solventes utilizados foram etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – 99,8% Vetec[®]) e metanol (CH_3OH - 99,8%. Vetec[®]). Todos os reagentes foram utilizados sem uma purificação prévia.

3.2 Síntese dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+}

As sínteses foram do tipo *one-pot*, onde o $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mmol) e cada ligante (0,9 mmol) foram transferidos para um balão de fundo redondo e adicionou-se 25 mL de etanol absoluto. Os sistemas reacionais ficaram sob agitação por duas horas e à temperatura ambiente. Os complexos obtidos eram solúveis no meio reacional, com exceção da síntese com o ligante toluil que formou um sólido branco, o qual foi centrifugado e lavado por diversas vezes com etanol absoluto. Para isolar os complexos obtidos, o solvente foi evaporado em dessecador (com sílica gel) e os sólidos resultantes foram secos em estufa a vácuo (0,1 mPa), a 60°C, por 4 horas. Os sólidos obtidos foram nomeados: Eu-benz (amarelo claro), Eu-toluil (branco), Eu-hidroxi (amarelo claro) e Eu-amino (marrom).

Os mesmos procedimentos experimentais foram repetidos para as sínteses dos complexos com o íon Gd^{3+} . Os complexos obtidos eram solúveis no meio reacional, com exceção da síntese com o ligante amino, na qual cristais de cor marrom (figura 18) foram formados. Os sólidos obtidos foram nomeados: Gd-benz (amarelo claro), Gd-toluil (branco), Gd-hidroxi (amarelo claro) e Gd-amino (marrom).

Solvente	Benz	Eu- benz	Gd- benz	Toluil	Eu- toluil	Gd- toluil	Hidroxi	Eu- hidroxi	Gd- hidroxi	Amino	Eu- amino	Gd- amino
DMF	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X
Clorofórmio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

X: solúvel, -: não solúvel.

3.4 Técnicas para caracterização e determinação das atividades luminescentes

Os complexos Eu-toluil e Gd-amino, únicos complexos insolúveis no meio reacional foram caracterizados por análise elementar CHN. A difração de raio-X (DRX) do monocrystal foi realizada para o Gd-amino e as análises de espectroscopia IV e fotoluminescência foram realizadas para todos os complexos.

A espectroscopia IV foi realizada no espectrômetro Agilent Technologies - FT-IR Cary 630 em reflectância total atenuada (ATR) com 64 scans, na faixa de 650-4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

A fotoluminescência foi realizada usando o espectrofotômetro modular Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon - FL3-22-iHR320), à 77 K. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) coordenadas de cromaticidade dos complexos foram obtidas pelo software Spectra Lux 2.0 para o respectivo espectro de emissão dos complexos do íon Eu^{3+} obtidos à 77 K.⁵⁶

O CHN foi realizado no analisador elementar PerkinElmer®-2400, os resultados são uma média de duas medidas.

A difração de raio-X de monocrystal Gd-amino foi realizada na linha de luz MX2⁵⁷ da fonte brasileira de luz Síncrotron. A linha é operada em um *wiggler* híbrido de 30 polos de 2.0 T e seu layout ótico incluía espelho de colimação, monocromador de cristal duplo Si(111) e espelho dobrável toroidal. A linha de luz MX2 forneceu ampla sintonização entre 5 e 15 keV com fluxo máximo a 8,5 keV e foi equipada com detector PILATUS2M da Dectris e um goniômetro mini-kappa da Arinax. Foram coletados 360 quadros utilizando *phi-scans* ($1^\circ/\text{frame}$, 30 s de exposição por *scan*, kappa 0°) e 180 *frames* adicionais foram coletados usando *sci-scans* com eixo kappa 45° . Ambas as varreduras foram realizadas com um comprimento de onda de 0,82664 Å e os cristais foram mantidos a 100 ± 2 K durante todo o experimento. A

indexação da reflexão, o refinamento dos parâmetros de célula unitária, a integração e as correções foram realizadas por XIA2 0.5.653-g9f819c0c-dials-1.11,⁵⁸ XDS.⁵⁹ A fusão de dados e a escala foram realizadas usando reflexões XSCALE e Pointless.⁶⁰ 54708 medidas de reflexão ($1,92^\circ \leq 2\theta \leq 62,82^\circ$), 4919 únicos ($R_{int} = 0,035$, $R_{\sigma} = 0,1025$) que foram usados em todos os cálculos.

Utilizando-se o Olex2,⁶¹ a estrutura foi resolvida com o programa ShelXT⁶² utilizando o Intrinsic Phasing e os parâmetros foram refinados com o pacote XL⁶³ usando a minimização de mínimos quadrados. A posição de todos os átomos não hidrogenóides foi refinada anisotropicamente. Os átomos de hidrogênio no composto foram adicionados na estrutura em posições idealizadas e posteriormente refinados de acordo com o modelo de equitação. $U_{iso}(H) = 1,5$ Ueq (C) para carbonos aromáticos e CH_2 . $U_{iso}(H) = 1,2$ Ueq (C) para grupos metil e N. Coordenadas atômicas, parâmetros térmicos, comprimentos de ligação e ângulos foram depositados no Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). Qualquer solicitação ao CCDC para este material deve citar a citação completa da literatura e o número de referência CCDC 1895732.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

4.1.1 Análise elementar CHN e rendimento

Os dados de análise elementar CHN (média de duas medidas para os valores experimentais) dos complexos Eu-toluil e Gd-amino estão relacionados na tabela 7.

Tabela 7. Dados de análise elementar CHN (calculado e experimental) para os complexos Eu-toluil e Gd-amino.

Complexo	%C			%H			%N		
	Calculado	Experimental	Erro (%)	Calculado	Experimental	Erro (%)	Calculado	Experimental	Erro (%)
Eu-toluil	34,19	35,76	4,39	4,27	4,01	6,48	14,96	15,33	2,41
Gd-amino	32,14	31,86	0,88	4,99	4,38	13,92	18,75	18,10	3,59

Os valores calculados foram baseados na fórmula molecular $[Eu(toluil)_3(H_2O)_3](NO_3)_3$ para o Eu-toluil ($MM = 842,50 \text{ g mol}^{-1}$) e

[Gd(Amino)₄(H₂O)](NO₃)₃·(C₂H₅OH) para o Gd-amino (MM = 1120,05 g mol⁻¹). Analisando os resultados observa-se que os valores calculados são bem próximos aos experimentais, podendo assim, sugerir que a proposição estequiométrica acima pode ser considerada como apropriada para descrever os complexos sintetizados.

Os rendimentos das sínteses para Eu-toluil e Gd-amino foram 81,23% e 79,71%, respectivamente. O que são valores elevados levando em consideração ao tipo de síntese utilizado e o tempo necessário para obter os complexos.

4.1.2 Espectroscopia IV

A espectroscopia IV foi técnica inicialmente utilizada para avaliar a ocorrência da coordenação das hidrazidas aos íons Ln³⁺, e os respectivos modos de coordenação, bem como elucidar as possíveis esferas de coordenação e fórmula molecular dos complexos formados.

É sabido que os ligantes do tipo hidrazida tendem a formar anéis de cinco membros com os centros metálicos, através dos átomos de oxigênio da carbonila e o nitrogênio terminal da porção amina. Essa hipótese é fundamentada pelos resultados das análises de IV realizadas por ASHIQ e colaboradores;⁴⁸ ZHOU e colaboradores;⁴ SINGH; TIWARI; MISHRA.⁶³ Esses pesquisadores observaram que houve um deslocamento das bandas referentes à carbonila (ν - estiramento) e ao NH₂ (ν_{ass} - estiramento assimétrico, ν_{s} - estiramento simétrico e δ - deformação), o que pra eles, evidenciou a formação de um anel de cinco membros com o íon metálico. A formação deste anel de cinco membros aparentemente também ocorreu nos complexos sintetizados no presente trabalho, conforme será demonstrado ainda no item 4.1.2.^{4,48,63}

Os espectros na região do IV dos complexos de Eu na região entre 4000 e 650 cm⁻¹ foram analisados em comparação aos ligantes livres. A seguir os espectros IV do ligante amino e os complexos Eu-amino e Gd-amino (a); ligante hidroxí e o complexo Eu-hidroxí (b); ligante toluil e o complexo Eu-toluil (c); e ligante benz e complexo Eu-benz (d) são apresentados na figura 19. A tabela 8 traz as atribuições de bandas dos ligantes livres e complexos com o íon Eu³⁺ e o complexo isolado do íon Gd³⁺, o Gd-amino.

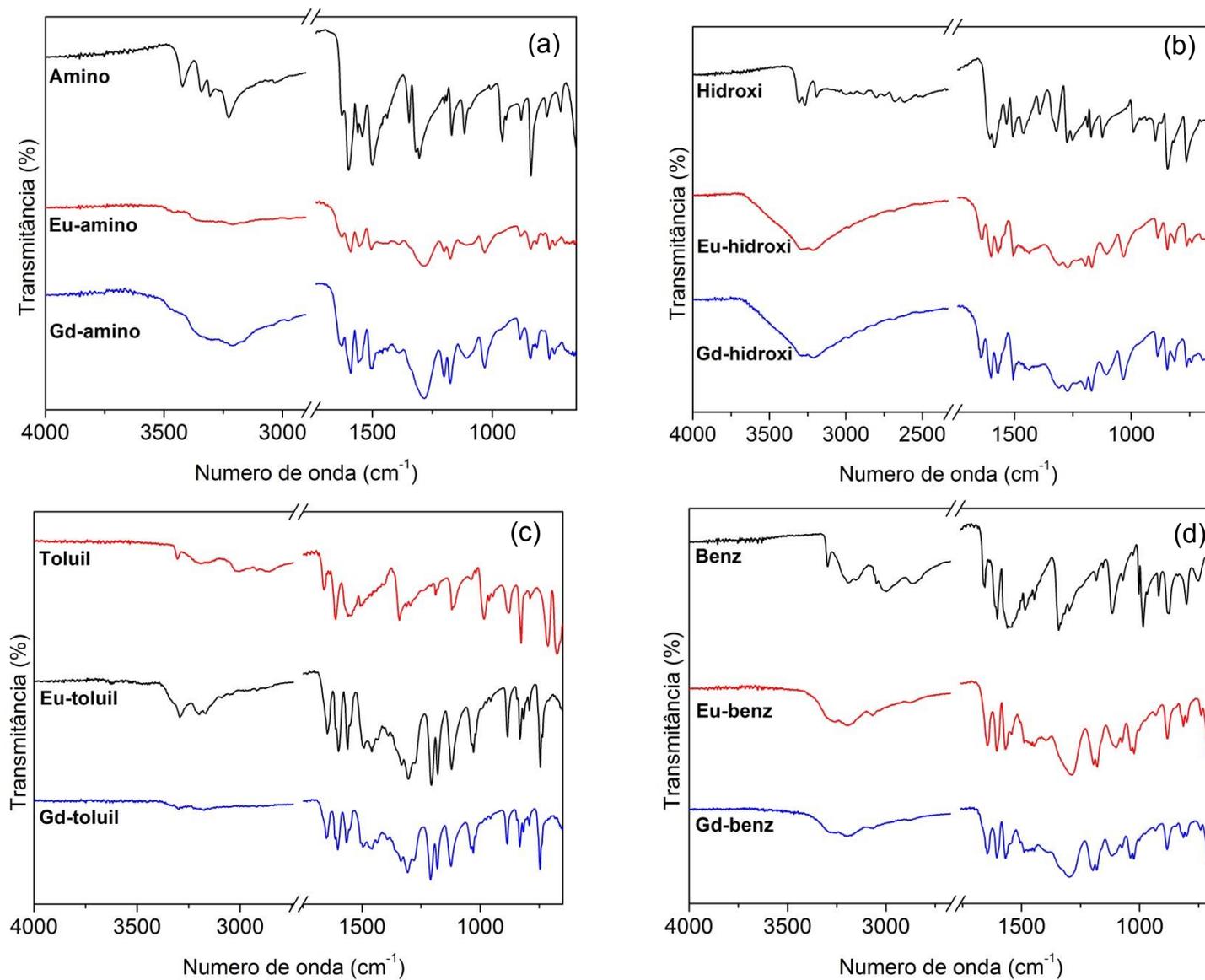


Figura 19. Espectros na região IV dos ligantes amino (a), hidroxi (b), toluil (c) e benz (d) em comparação com os complexos de Eu³⁺ e Gd³⁺.

Tabela 8. Bandas atribuídas por meio dos espectros de infravermelho (cm^{-1}) para os ligantes livres e complexos dos íons Eu^{3+} e Gd^{3+} .^{3,64-70}

Amostra	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
Benz	1662	3298	3198	1602	-
Eu-benz	1647	3287	3203	1606	1388
Gd-benz	1638	3289	3198	1602	1388
Toluil	1660	3306	3186	1612	-
Eu-toluil	1649	3294	3200	1603	1388
Gd-toluil	1647	3298	3185	1602	1388
Hidroxi	1619	3306	3194	1589	-
Eu-hidroxi	1645	3300	3205	1604	1388
Gd-hidroxi	1643	3287	3216	1599	1388
Amino	1630	3306	3227	1599	-
Eu-amino	1643	3349	3211	1600	1388
Gd-amino	1655	3306	3205	1592	1388

A respeito dos dois complexos que foram isolados (Gd-amino e Eu-toluil) e seus ligantes livres, observou-se, que a banda de $\nu(\text{C=O})$ de amida para o ligante livre foi de 1630 cm^{-1} para o ligante amino e 1660 cm^{-1} para o ligante toluil. Já para os complexos Gd-amino e Eu-toluil os valores foram de 1655 e 1649 cm^{-1} respectivamente.^{65,70} Em relação ao grupo NH_2 , o ligante amino exibiu as bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{NH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ e $\delta(\text{NH}_2)$ em 3306 , 3227 e 1599 cm^{-1} , respectivamente.^{4,6} O complexo Gd-amino exibiu os valores 3306 (ν_{ass}), 3205 (ν_{s}) e 1592 cm^{-1} (δ). Para o ligante toluil os valores foram 3006 (ν_{ass}), 3186 (ν_{s}) e 1612 cm^{-1} (δ).^{4,6} Já para o Eu-toluil os valores foram 3294 (ν_{ass}), 3200 (ν_{s}) e 1603 cm^{-1} (δ).^{4,6} Os deslocamentos observados para os grupos C=O e NH_2 indicam coordenação das hidrazidas aos íons Gd^{3+} e Eu^{3+} através destes grupos formando anéis de cinco membros. Essa informação está de acordo com a literatura que relata que a coordenação das hidrazidas ocorre pelo átomo de oxigênio do grupo carbonila e átomo de nitrogênio do grupo amina terminal.^{5,6,50,63,65}

O IV também mostrou a presença de íons nitrato livres em todos os complexos analisados, com a presença de uma banda em 1388 cm^{-1} atribuída a $\nu_s(\text{NO}_2)$.⁶⁹

Resultados similares foram observados para os complexos Eu-benz, Eu-hidroxi, Eu-amino, Gd-benz, Gd-hidroxi e Gd-toluil. Assim, pode-se sugerir que os complexos pertencentes ao mesmo íon Ln^{3+} possuem a mesma esfera de coordenação.

4.1.3 DRX em monocristal

O complexo Gd-amino exibiu uma estequiometria metal:ligante de 1:4 e o íon Gd^{3+} está nonacoordenado. A unidade assimétrica compreendeu um íon Gd^{3+} , duas moléculas de ligante amino, uma molécula de água coordenada, um e meio íon NO_3^- e meia molécula de etanol. O ligante amino atuou como ligante bidentado, coordenando com o íon Gd^{3+} pelo oxigênio do grupo carbonila e pelo nitrogênio do grupo amina terminal, formando um anel de cinco membros, conforme inicialmente previsto pelos resultados de IV.

A coordenação ocorreu por quatro átomos de oxigênio dos grupos carbonilas (O1, O1', O2, O2') e quatro átomos de nitrogênios de grupos amina (N1, N1', N2, N2') de quatro diferentes ligantes amino, em modo bidentado $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ e um átomo de oxigênio (O3) da água coordenada (onde, $i = 1-x, y, 1-z$). Os íons Gd^{3+} estão centrados em uma geometria molecular distorcida trigonal prismática triencapuzada; e possui sistema cristalino monoclinico. A figura 20 mostra a estrutura do complexo Gd-amino e os dados de refinamento da estrutura do monocristal encontram-se na tabela 9.

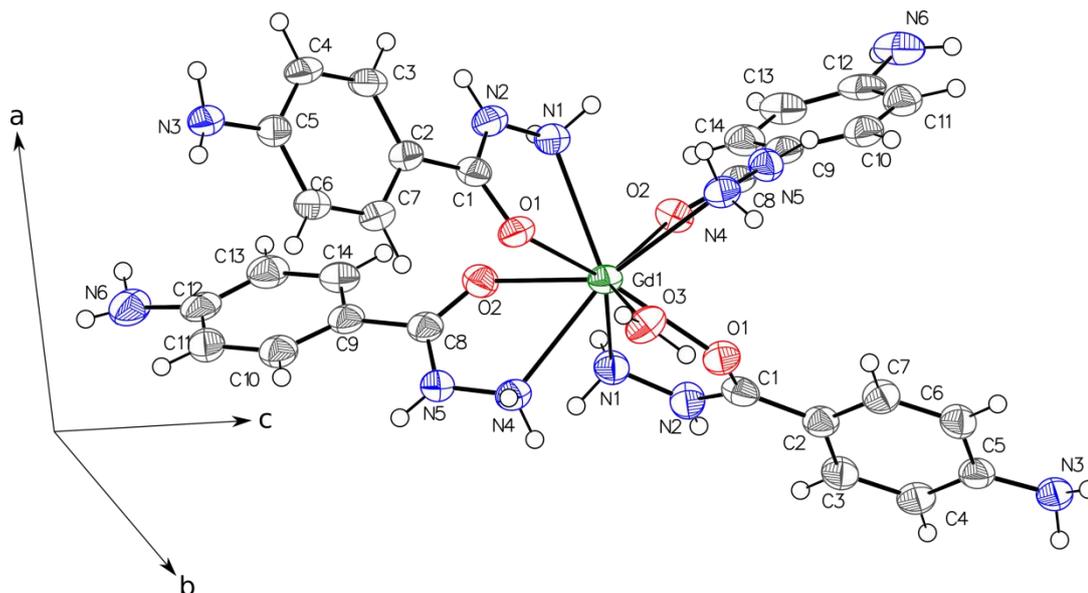


Figura 20. Representação da estrutura química do complexo $[Gd(amino)_4(H_2O)](NO_3)_3 \cdot (C_2H_5OH)$. Os íons NO_3^- e a molécula de etanol foram omitidos para uma visão mais clara. As elipsóides de deslocamento foram traçadas com nível de 80% de probabilidade para todos os átomos não hidrogenóides.

Tabela 9. Dados de refinamento da estrutura do monocristal Gd-amino.

Dados do cristal	
Fórmula química	$C_{28}H_{38}GdN_{12}O_5 \cdot 0.5(C_4H_{12}O_2) \cdot 3(NO_3)$
M_r	1012,05
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/m$
Temperatura (K)	100
a, b, c (Å)	18,27000 (18), 24,6600 (3), 12,1100 (2)
α (°)	90
β (°)	100,070(1)
γ (°)	90
Z	4
Tipo de radiação	Síncrotron, $\lambda = 0,82664$ Å
μ (mm ⁻¹)	1,94
Dimensão do cristal (mm)	0,3 × 0,2 × 0,1
Difratômetro	Linha de luz MX2/LNLS

Dados do cristal	
Número de reflexões medidas, independentes e observadas [$I > 2\sigma(I)$]	54708, 4919, 4766
R_{int} , $(\text{sen } \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0,035; 0,630
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,028; 0,079; 1,11
Número de reflexões, parâmetros e restrições	4919, 302, 4
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e } \text{\AA}^{-3}$)	1.04, -1.27

As distâncias Gd-O1 e Gd-O2 são, respectivamente, 2,33937 Å (1) e 2,3950 Å (1), enquanto Gd-O3 (2,3691 Å (1)) é a menor dessas distâncias devido às características soltas da molécula de água na estrutura cristalina quando comparado com a molécula de ligante. Um levantamento foi realizado na CCDC em todas as estruturas nonacoordenadas do íon Gd^{3+} com cinco oxigênios e quatro nitrogênios na esfera de coordenação. As estruturas exibiram fator-r menor que 0,10 em um total de 93 entradas e, como o fator-r mostra um erro relativo entre as estruturas observada e calculada, quanto menor seu valor, mais próximas as duas estruturas se encontram. Para moléculas grandes usualmente encontra-se um intervalo para o fator-r de 0,2 a 0,6, para moléculas pequenas esse valor pode ser bem menor, no CCDC, 95% de estruturas cristalinas de moléculas pequenas possuem fator-r menor que 0,15. As médias das distâncias Gd-O e Gd-N são 2,474 Å (5) e 2,477 Å (5), respectivamente. Assim, o composto Gd-amino exibiu menores distâncias entre o íon central e o oxigênio do que a média encontrada no CCDC. Por outro lado, os valores para ligação Gd-N no composto Gd-amino, Gd-N1 2,576 Å (2) e Gd-N4 2,581 Å (2) são maiores do que os habituais no CCDC. Esses resultados podem estar associados à formação de anel de cinco membros entre o íon e o ligante coordenado, além da flexibilidade característica do ligante. As distâncias de ligação N-N da hidrazida do Gd-amino estão intimamente relacionadas com aquelas encontradas em 49 ocorrências no CCDC. Foi realizada uma busca por todas as estruturas de benzilhidrazida sem metal. Estes resultados indicaram o maior caráter iônico da ligação de coordenação entre o ligante e o lantanídeo em comparação aos complexos de metais de transição, uma vez que o caráter covalente maior significaria um desvio mais expressivo da distância de ligação N-N.

Na estrutura Gd-amino, a molécula de água completou a esfera de coordenação, conectando também duas moléculas complexas adjacentes formando ligações de hidrogênio com a molécula de etanol. Estas são as ligações de hidrogênio mais curtas encontradas na estrutura cristalina, O3-H3A...O10 e O3-H3B...O10. Além disso, o íon NO_3^- atuou como um acceptor de ligação de hidrogênio em cinco interações principais, quatro delas com o grupo amina. Todas as ligações de hidrogênio e os canais formados por elas são demonstradas nas figura 21 e 22 e os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio são apresentados na tabela 10.

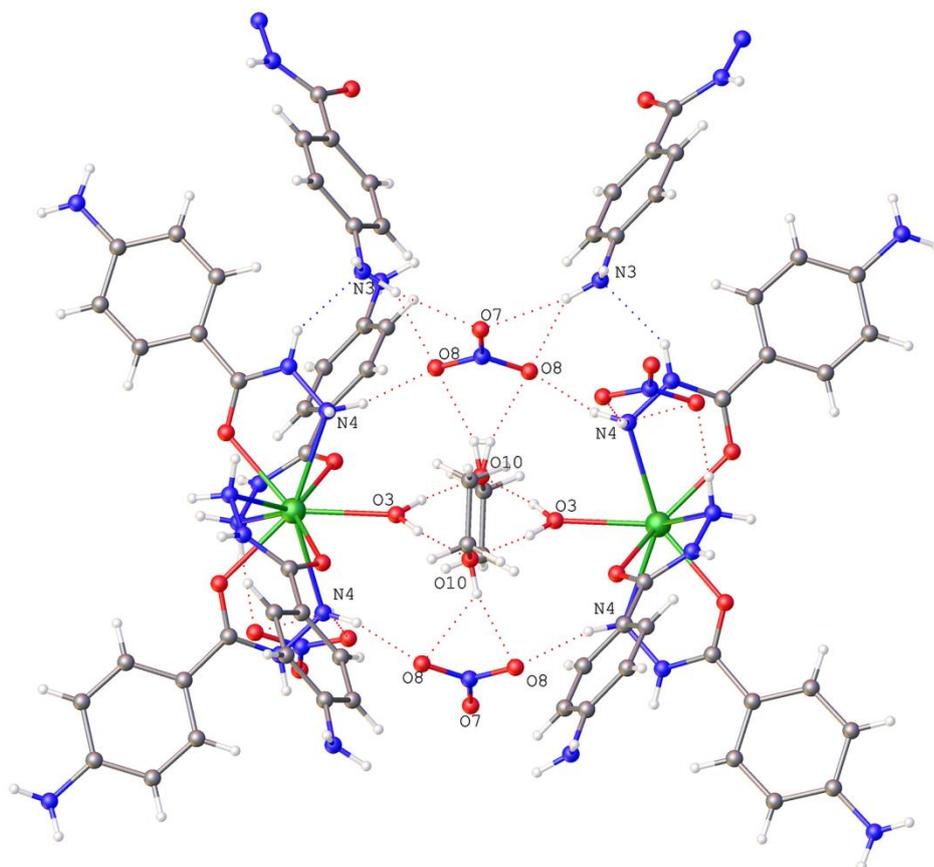


Figura 21. Representação da estrutura de canais formada pelas ligações de hidrogênio.

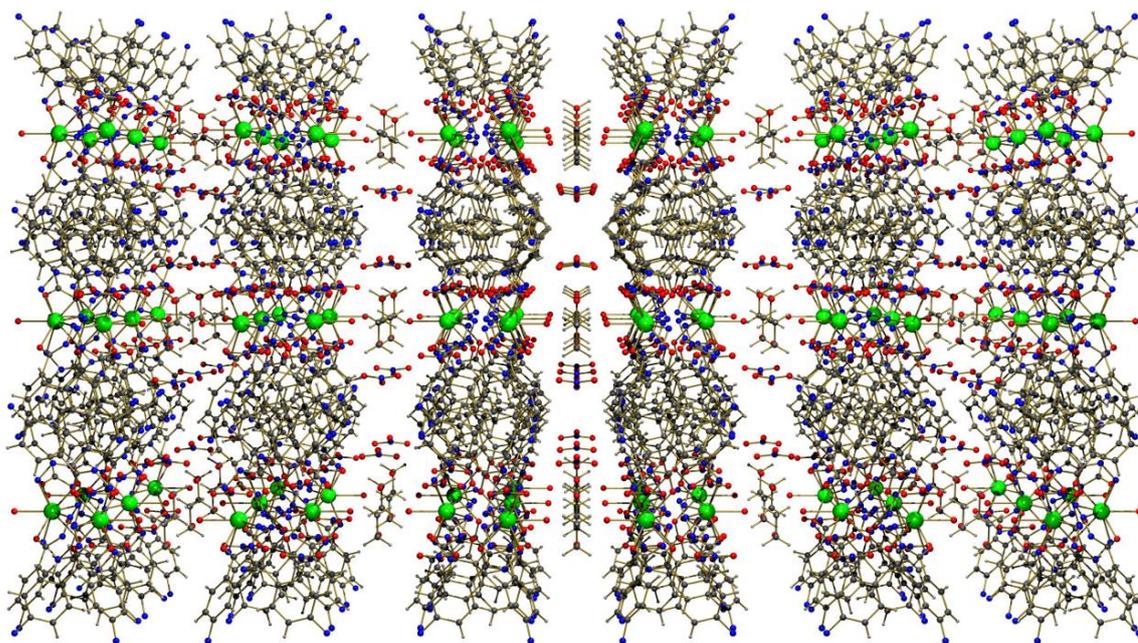


Figura 22. Representação da estrutura de canais formados pelas ligações de hidrogênio com mais moléculas. Vermelho = oxigênio; azul = nitrogênio; cinza = carbono; branco = hidrogênio; verde = gadolínio.

Tabela 10. Parâmetros de ligação de hidrogênio selecionadas do cristal Gd-amino [Å e °].

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O3—H3A \cdots O10	0,88	1,85	2,726 (3)	173
O3—H3B \cdots O10 ⁱ	0,88	1,85	2,726 (3)	173
O10—H10A \cdots O8 ⁱⁱ	0,82	2,34	2,926 (3)	129
O10—H10A \cdots O8 ⁱ	0,82	2,17	2,926 (3)	153
N4—H4B \cdots O8	0,89	2,13	2,994 (3)	165
N3—H3C \cdots O7 ^{vi}	0,91 (2)	2,16 (2)	3,057 (3)	171 (5)

Códigos de simetria: (i) $-x+1, y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y, z-1$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (v) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (vi) $x, y, z+1$.

4.2 Estudos fotoluminescentes

4.2.1 Fosforescência dos complexos do íon Gd^{3+}

Complexos de Gd^{3+} são normalmente estudados para determinar a energia de T_1 dos ligantes orgânicos, uma vez que, suas energias são usualmente mais baixas que o primeiro estado excitado do íon Gd^{3+} (${}^6P_{7/2}$), fazendo com que a transferência

de energia dos ligantes para o íon Gd^{3+} não ocorra. Nesse sentido, a determinação da energia de T_1 das hidrazidas utilizadas foi realizada pela aquisição do espectro de fosforescência (transições $T_1 \rightarrow S_0$) dos respectivos complexos com o íon Gd^{3+} a 77 K para evitar a desativação não-radiativa de T_1 pela vibração de N-H e O-H (figura 23).⁷⁸ A energia de T_1 para os ligantes amino, hidroxi, toluil e benz foi 23529, 25641, 26315 e 28571 cm^{-1} , respectivamente. Os valores de energia de T_1 aumentaram conforme a capacidade de doação de elétrons do substituinte *p*-fenil diminuiu. A capacidade de doação de elétrons do grupo NH_2 parece mais forte quando comparado com a do grupo OH, o que concorda com Förner e Badawi⁷² que sugeriram a orientação dos orbitais contendo os pares isolados de elétrons dos grupos OH e NH_2 em relação aos orbitais *p* dos anéis fenílicos como razão para essa diferença.⁷²

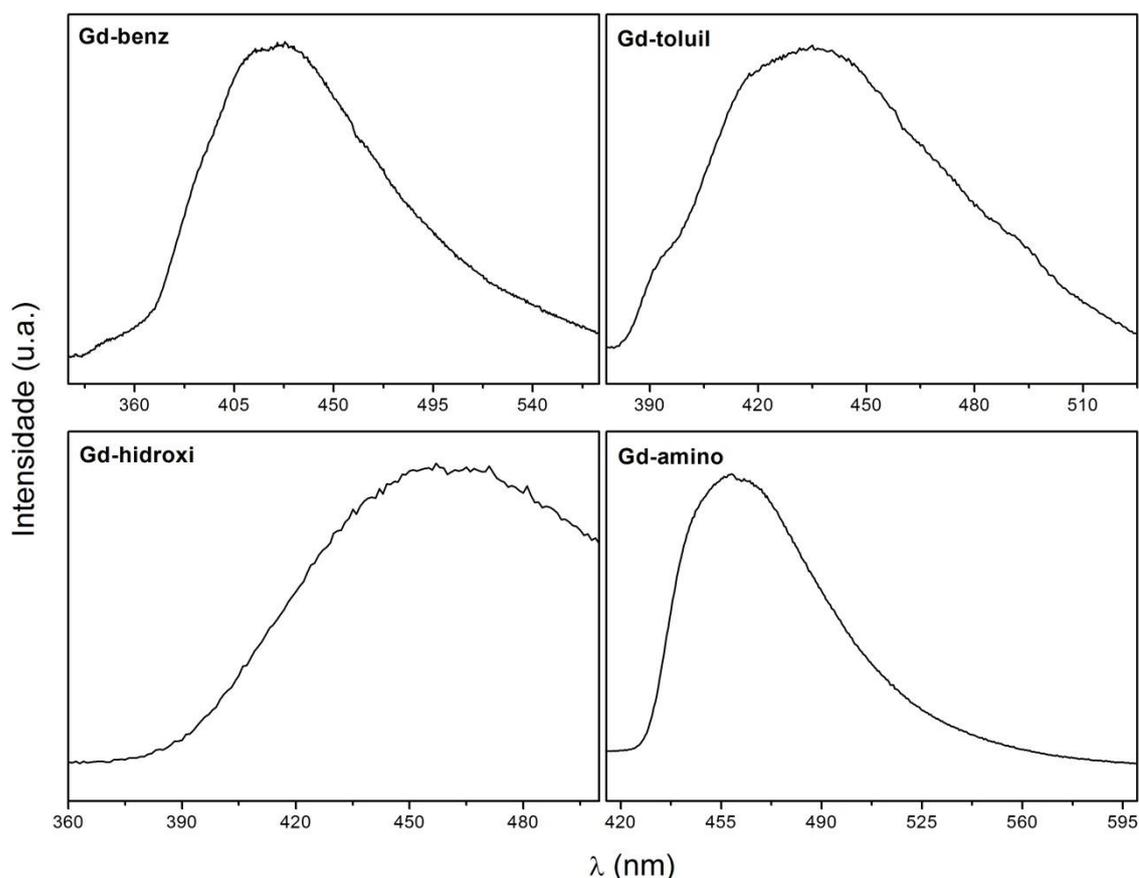


Figura 23. Espectro de fosforescência, a 77 K, dos complexos de hidrazida com o íon Gd^{3+} sintetizados.

4.2.2 Fotoluminescência dos complexos com o íon Eu^{3+}

Os espectros de excitação dos complexos do íon Eu^{3+} estão apresentados na figura 24. Os resultados mostram a dependência entre a energia das bandas de absorção e a natureza dos *p*-substituintes do anel aromático. Com o aumento da capacidade doadora de elétrons dos *p*-substituintes, a banda centrada no ligante deslocou para o vermelho (deslocamento batocrômico), o que indica uma diminuição na separação de energia HOMO-LUMO (HOMO – orbital molécula ocupado mais alto, mais energético; LUMO – orbital molecular não ocupado mais baixo, menos energético, e a diferença de energia de HOMO-LUMO pode servir como uma medida de excitabilidade da molécula). Esses dados concordam com o estudo do efeito do substituinte na energia do orbital molecular desenvolvido por Ma e colaboradores.⁷² Há várias bandas correspondentes a excitação das transições *4f-4f* do íon Eu^{3+} , tais como, $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$, sendo a transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ a mais intensa, exceto para Eu-amino, onde a excitação do ligante sobrepõe a maior parte destas bandas, sendo observada somente a $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$.^{21,74}

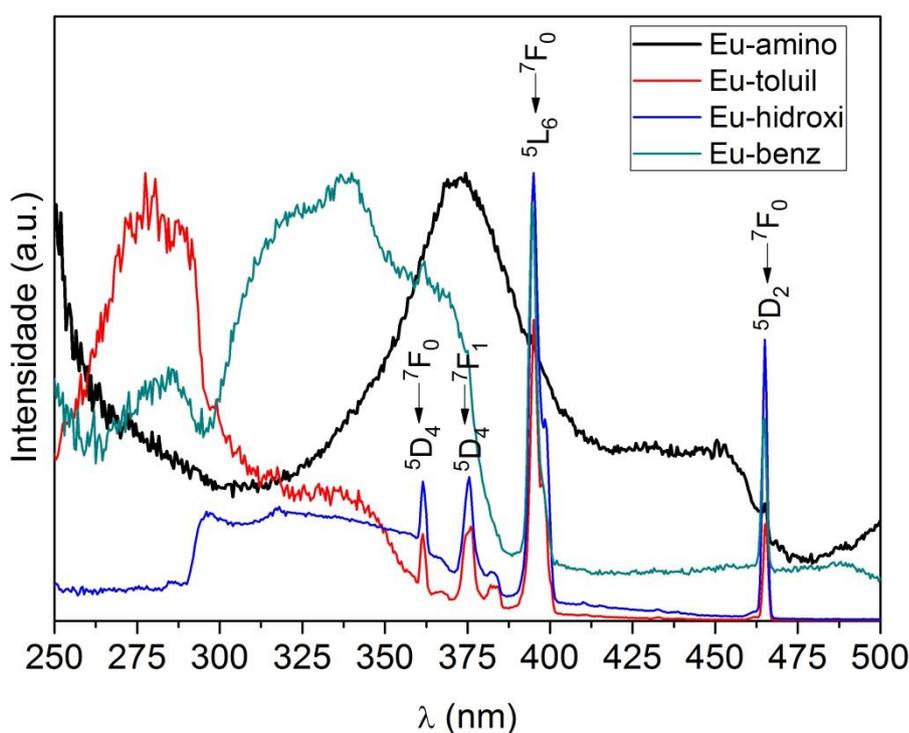


Figura 24. Espectros de excitação, a 77 K, dos complexos de hidrazida com o íon Eu^{3+} sintetizados.

Os espectros de emissão dos complexos com o íon Eu^{3+} encontram-se na figura 25. As emissões características do íon Eu^{3+} atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1,$

2, 3 e 4) foram observadas para todos os complexos, com a exceção do Eu-amino que não apresentou a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$,⁷³ e os perfis espectrais sugeriram ocupação de baixa simetria pelo íon Eu^{3+} nos diferentes complexos.⁷³

A transição hipersensível, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, responsável pela cor vermelha observada nos compostos do íon Eu^{3+} , foi a transição mais intensa em todos os complexos, e a elevada diferença entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ indicaram que o dipolo elétrico e os mecanismos de acoplamento dinâmico foram predominantemente sobre o dipolo magnético, confirmando que o íon Eu^{3+} está localizado em um local de baixa simetria.^{76,77}

Uma última observação a respeito da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (cujo número de desdobramentos está relacionado com a assimetria do ambiente ao redor do íon Ln^{3+}) é que esta apresentou uma forma não resolvida, exceto para o complexo Eu-toluil. Isto é uma provável consequência da ocupação de sítios com ângulos e distâncias de ligação ligeiramente diferentes, que resultou nos múltiplos sítios para os íons Eu^{3+} .^{21,75,78}

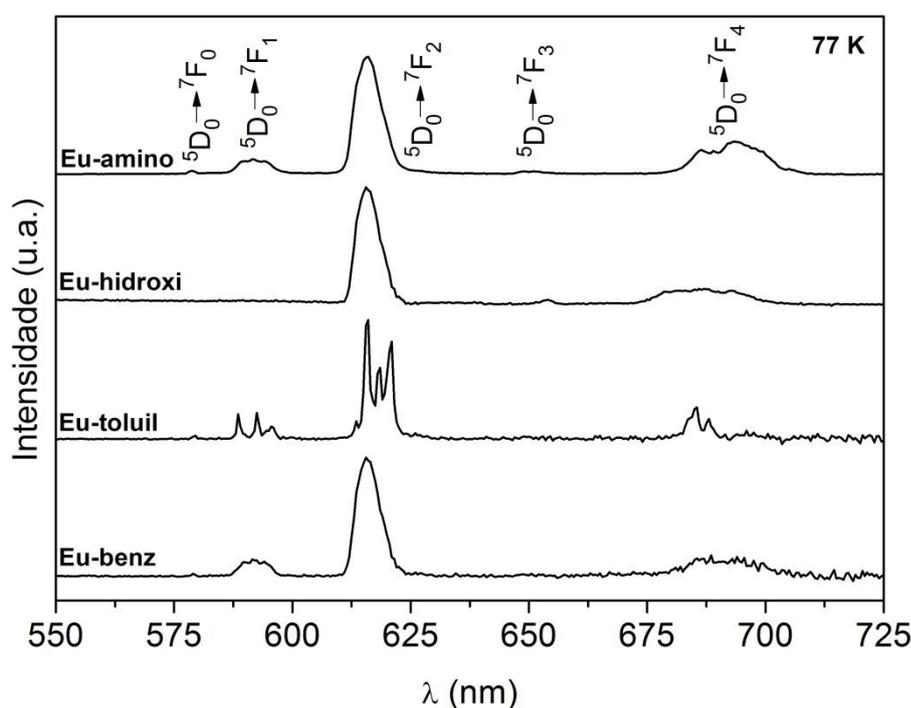


Figura 25. Espectros de emissão dos complexos de hidrazida sintetizados com o íon Eu^{3+} . Dados: Eu-amino: $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm; Eu-hidroxi: $\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm; Eu-toluil: $\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm; Eu-benz: $\lambda_{\text{exc}} = 336$ nm.

O parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 foi avaliado e seus valores correspondem a uma média estatística de todos os sítios ocupados pelos íons Ln^{3+} . Parâmetros Ω_2 mais altos são geralmente associados a distorções angulares na esfera de coordenação em torno dos íons Eu^{3+} .⁷⁶ Eu-toluil e Eu-benz apresentaram os maiores valores para o parâmetro de intensidade Ω_2 o que significa que o íon Eu^{3+} está situado em um sítio de menor simetria e mais distorcido quando comparado aos complexos Eu-amino e Eu-hidroxi.

As taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, A_{rad} e A_{nrad} , também foram analisadas. A_{nrad} aumentou na ordem Eu-benz ~ Eu-toluil < Eu-hidroxi < Eu-amino, mas A_{rad} foi muito semelhante entre os complexos, com exceção do Eu-hidroxi, que apresentou menor valor de A_{rad} . Estas observações podem ser explicadas pela presença ou ausência de grupos desativadores nos ligantes. É bem conhecido que moléculas orgânicas contendo osciladores X-H (X = C, O ou N) tendem a suprimir ou diminuir a emissão de íons Eu^{3+} , uma vez que esses osciladores podem eficientemente despovoar não-radiativamente o estado excitado $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} .²¹ Eu-benz, Eu-toluil, Eu-hidroxi e Eu-amino contêm, respectivamente, -H, -CH₃, -OH e -NH₂ como fenil *p*-substituídos, cuja energia de vibração é 3080, 2950, 3450 e 3400-3300 cm^{-1} .^{21,69} Quanto menor o número de energia vibracional requerida para atingir a diferença de energia entre $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_6$, que é cerca de 12300 cm^{-1} , mais efetivo será a extinção da emissão do íon Eu^{3+} .²¹ Nesse sentido, os ligantes hidroxi e amino são melhores supressores da luminescência do que os ligantes benz e toluil. De fato, os complexos Eu-benz e Eu-toluil apresentaram os menores valores de A_{nrad} , e Eu-amino e Eu-hidroxi os valores mais altos, confirmando a capacidade de desativação dos ligantes causada por seus grupos fenil *p*-substituídos.^{32,37,46,77-88}

Eficiência quântica (η) é definida como a razão entre A_{rad} e A_{total} e, como esperado pela força dos osciladores, este parâmetro aumentou na ordem Eu-amino < Eu-hidroxi < Eu-toluil ~ Eu-benz.^{32,37,46,77-88}

Uma influência final dos osciladores X-H está no tempo de vida (τ), e quanto mais forte o oscilador, menor o valor de τ , já que o oscilador pode diminuir significativamente o τ do estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , especialmente quando átomos de N ou O dos osciladores são coordenados aos íon Eu^{3+} .²¹ Como consequência, τ aumentou na mesma ordem que η . Complexos descritos na literatura sem fortes osciladores X-H apresentam maiores valores de τ e η . Como

exemplo, Luz e colaboradores⁸⁹ relataram um complexo de Eu^{3+} e 2,6-piridinadicarboxilato e atingiram τ e η igual a 1,75 ms e 50%, respectivamente.⁸⁹ A tabela 11 mostra os valores de Ω_2 , A_{rad} , A_{nrad} , A_{total} , τ e η .

Tabela 11. Dados de fotoluminescência dos complexos de hidrazida sintetizados com o íon Eu^{3+} .

Complexo	τ (ms)	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{total} (s^{-1})	η (%)
Eu-amino	0,0568	9,00	530,17	17075,46	17605,63	3,01
Eu-hidroxi	0,1584	8,34	399,12	5914,01	6313,13	6,32
Eu-toluil	0,2506	12,06	534,58	3455,85	3990,43	13,40
Eu-benz	0,2671	10,39	521,34	3222,58	3743,92	13,92

A Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ (figura 26), os quais são visíveis devido à incidência de luz. A curva $z(\lambda)$, por exemplo, corresponde à resposta fotônica pelo olho humano da cor azul e também compreende toda a região do visível, esta curva é normalizada em um pico em 450 nm.^{19,75,90,91}

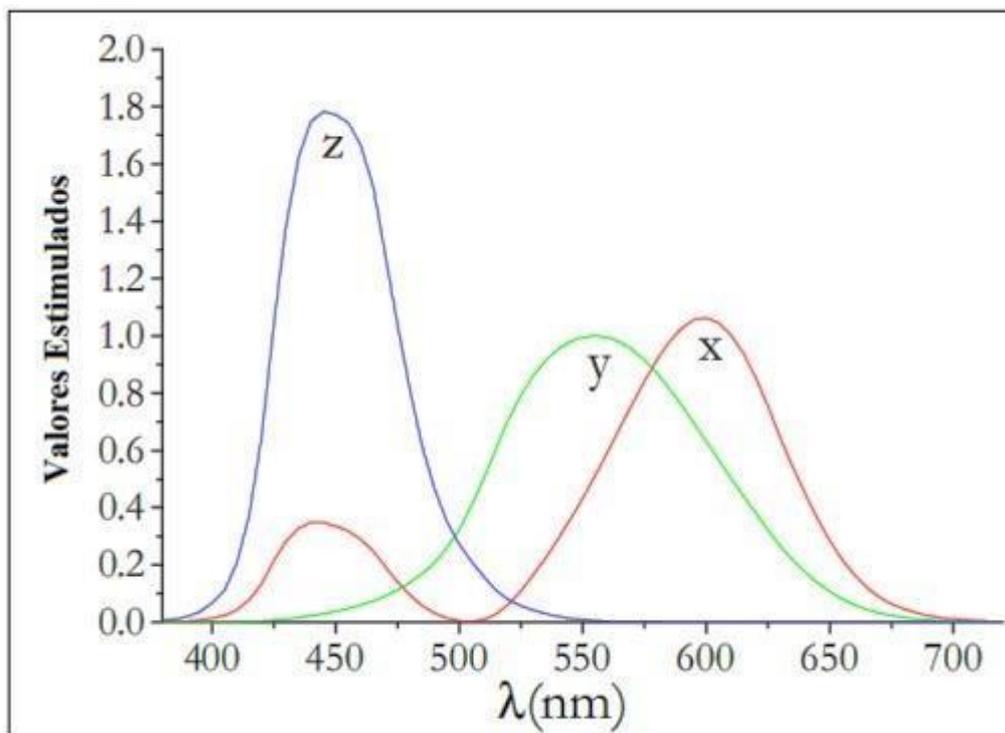


Figura 26. Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.^{19,75}

As coordenadas x , y , e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações (Equação 3).^{19,75,90,91}

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (3)$$

Normalmente, identificam-se apenas os valores de x e y , já que z pode ser determinado a partir de x e y . O mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional num plano xy .^{19,75,90,91}

Todas as cores do espectro visível podem ser representadas neste diagrama através da determinação dos valores de x e y e para dispositivos como “full-colour display” é necessário que os pontos calculados a partir da emissão se encontrem nos vértices do triângulo CIE, que correspondem às cores primárias vermelho, verde e azul.^{19,75,90,91}

Coordenadas de cromaticidade do CIE foram geradas a partir dos espectros de emissão dos complexos de hidrazida sintetizados com o íon Eu^{3+} usando o software Spectra Lux 2.0.⁵⁶ Os valores encontrados para Eu-amino, Eu-hidroxi, Eu-toluil e Eu-

benz foram $x = 0,69$, $y = 0,33$; $x = 0,56$, $y = 0,41$; $x = 0,68$, $y = 0,32$ e $x = 0,67$, $y = 0,33$, respectivamente. Esses valores são muito próximos àqueles necessários para o padrão de vermelho ($x = 0,64$, $y = 0,33$).^{75,86,87,92,93} As cores associadas com essas emissões podem /ser vistas na figura 27.

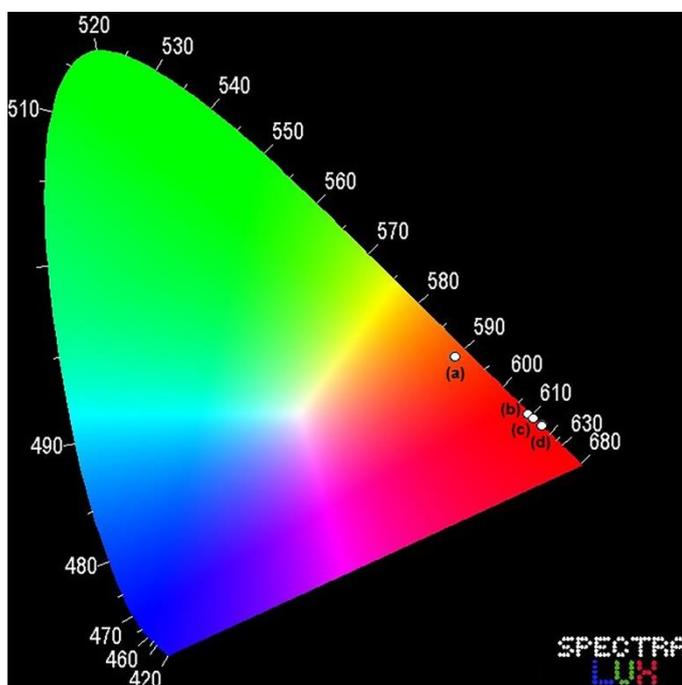


Figura 27. Coordenadas de cromaticidade obtidas para os complexos do íon Eu^{3+} (emissor vermelho). Dados: (a) Eu-hidroxi, (b) Eu-amino, (c) Eu-benz e (d) Eu-toluil.

5 CONCLUSÃO

A síntese de novos complexos com os íons Eu^{3+} e Gd^{3+} com ligantes hidrazida amino, hidroxil, toluil e benz foi realizada com sucesso. Quanto a elucidação da estrutura dos complexos, foram obtidos cristais do complexo Gd-amino em que o íon Gd^{3+} encontra-se centrado em uma geometria molecular distorcida trigonal prismática triencapuzada com fórmula química $[\text{Gd}(\text{amino})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$. Para o outro complexo isolado, Eu-toluil o CHN sugeriu a fórmula química $[\text{Eu}(\text{toluil})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3$, e, através dos dados de espectroscopia IV, sugeriu-se que os demais complexos do íon Eu^{3+} possuem a esfera de coordenação semelhante e, dessa forma, a fórmula molecular esperada para estes é $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3$ (L = amino, hidroxil, toluil e benz). As energias T_1 foram determinadas e concluiu-se que os *p*-substituintes dos grupos fenil afetaram as propriedades luminescentes. Os substituintes *p*-OH e *p*-NH₂ são os melhores doadores de elétrons e, dessa forma, as respectivas hidrazidas apresentaram menores energias T_1 , 23529 e 25641 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, *p*-OH e *p*-NH₂ são fortes osciladores, conseqüentemente os complexos do íon Eu^{3+} com as respectivas hidrazidas apresentaram baixos valores de τ e η . Como resultado, as hidrazidas *p*-OH e *p*-NH₂ substituídas não foram apropriadas como sensibilizadores para o íon Eu^{3+} . Em contraste, as hidrazidas *p*-CH₃ e *p*-H apresentaram energias T_1 , 26315 e 28571 cm^{-1} , respectivamente, e os complexos com o íon Eu^{3+} apresentaram os maiores valores de τ e η , sendo melhores sensibilizadores para o íon Eu^{3+} .

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**. v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
2. PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, **Journal of the American Chemical Society**. v.85, p. 3533-3539, 1963.
3. ARJUNAN, V., et al. Synthesis, FTIR, FT-Raman, UV-visible, ab initio and DFT studies on benzohydrazide. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 79, p. 486-496, 2011.
4. ZHOU, Y. X., et al. Complexes on unsymmetric bis-hydrazide ligands: crystal structures and properties. **Journal of Coordination Chemistry**. v.65, p. 3133-3146, 2012.
5. AL-SAADY, A. A. Conformational analysis and vibrational assignments of benzohydroxamic acid and benzohydrazide. **Journal of Molecular Structure**. v.1023, p. 115-122, 2012.
6. THEPPITAK, C.; KIELAR, F.; CHAINOK, K. Crystal structure of diaquatris(benzohydrazide- κ^2 N,O)(isophthalato- κ O)samarium(III) nitrate. **Acta Crystallographica**. v. E74, p. 1691-1694, 2018.
7. BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. In: GSCHNEIDNER, K. A.; BUNZLI, J. C. G.; PECHARSKY, V. K. (Org.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. v. 35, p. 111-247, 2005.
8. BASSETT, H. et al. Nomenclature of inorganic chemistry. **Journal of American Chemical Society**. (IUPAC), v. 82, n. 21, p. 5523-5544, 1960.
9. CONNELLY, N. G. Et al. **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations**. Cambridge: British Library, 2005.
10. JONES, C. J. **A química do bloco d e f**. 1ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
11. ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**. v. 35, n. 6, p. 1165-1176, 2011.
12. SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**. v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
13. HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Química inorgânica**. 4ªed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
14. TEOTONIO, E. P. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**. São Paulo: USP,

2004. 221 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Programa de pós-graduação em química, Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo, 2004.
15. HUANG, C.; BIAN, Z. Introduction. In: HUANG, C. (Org.). **Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications**. Singapore: Wiley, 2010. p. 1-39.
16. SHIRIVER, D. F. et al. **Química inorgânica**. 4ªed. São Paulo: Bookman, 2008.
17. BUONO-CORE, G. E.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by Lanthanide ions and chelates in solution. **Coordination Chemistry Review**. v. 99, p. 55-87, 1990.
18. BÜNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds. In: REEDIJK, J.; KENNETH, P. **Comprehensive Inorganic Chemistry II**, v. 8. Oxford: **Elsevier**; 2013. p. 339-398.
19. BORGES, A. S. **Preparação, caracterização, estudo fotoluminescente e cinético dos complexos de terras raras coordenados a picratos com contra cátions imidazólicos**. Belo Horizonte: UFMG, 2013. 151 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
20. MEDIAVILLA, M. et al. Influence of the acid sites density in the acetone transformation over bifunctional Pt/H[Ga]ZSM5 catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 102, n. 1-3, p. 86-94, 2007.
21. BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 295, p. 1-45, 2015.
22. DIEKE, G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. **Interscience Publishers**. New York, 3rd. ed., 1972.
23. CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. **The Journal of Chemical Physics**. v. 90, n. 7, p. 3443-3457, 1988.
24. WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. **The Journal of Chemical Physics**. v. 10, n. 4, p. 214-217, 1942.
25. GUEDES, M. A. **Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos tetrakis(β-dicetonatos) de íons terras raras – Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺**. São Paulo: USP, 2007. 148 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Programa de pós-graduação em química, Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São

Paulo, 2007.

26. LUMINESCENCE. In: CONSIDINE, G. D. **Van Nonstrand's Encyclopedia of chemistry**. Hoboken: Wiley, 2005. p. 946.

27. ENGELMANN, K. **Síntese de nanomarcadores luminescentes contendo íons terras raras para aplicação em testes de diagnóstico para a doença de chagas**. São Paulo: IPEN, 2012. 140 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

28. BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**. v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009.

29. CROSBY, G. A.; KASHA, M. Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates. **Spectrochimica Acta**. v. 10, n. 4, p. 377-382, 1958.

30. CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. **The Journal of Chemical Physics**. v. 31, n. 3, p. 743-749, 1961.

34. CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; FREEMAN, J. J. Spectroscopy studies of rare earth chelates. **The Journal of Chemical Physics**. v. 66, n. 12, p. 2493-2499, 1962.

32. WHAN, R. E.; CROSBY, G. A. Luminescence studies of rare earth complexes: benzoyl-acetonate and dibenzoylmethide chelates. **Journal of Molecular Spectroscopy**. v. 8, n. 1-6, p. 315-327, 1962.

33. CROSBY, G. A.; DEMAS, J. N. The measurement of photoluminescence quantum yields. A review. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 75, n. 8, p. 991-1024, 1971.

34. CARNALL, W. T. A Systematic analysis of the spectra of trivalent actinide chlorides in D_{3h} site symmetry. **The Journal of Chemical Physics**. v. 96, n. 12, p. 8713-8726, 1992.

35. SATO, S.; WADA, M. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketone chelates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. v. 43, n. 7, p. 1955-1962, 1970.

36. FORSBERG, J. H. Complexes of Lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 10, n. 1-2, p. 195-226, 1973.

37. BÜNZLI, J. C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Review**. v. 34, n. 12, p. 1048-1077, 2005.

38. SABBATINI, N.; GUARDGLI, M.; LEHN, J. M. Luminescent lanthanide complexes

as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 123, n. 1-2, p. 201-228, 1993.

39. CHEN, Z.; XU, H. Near-Infrared (NIR) luminescence from lanthanide(III) complexes. In: HUANG, C. (Org.). **Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications**. Singapore: Wiley, 2010. p. 473-527.

40. ALAOUI, I. M. Nonparticipation of the ligand's first triplet state in intramolecular energy transfer in Eu^{3+} and Tb^{3+} ruhemann's purple complexes. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 99, n. 35, p. 13280-13282, 1995.

41. MALTA, O. L.; GONÇALVES E SILVA, F. R. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 54, n. 11, p. 1593-1599, 1998.

42. MALANDRINO, G. et al. Europium "second generation" precursors for metal-organic chemical vapor deposition: characterization and optical spectroscopy. **European Journal of Inorganic Chemistry**. v. 2001, n. 4, p. 1039-1044, 2001.

43. WANG, K.; GAO, L.; HUANG, C. Optical properties of the highly ordered Langmuir–Blodgett film of a strongly luminescent Eu(III) complex. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 156, n. 1-3, p. 39-43, 2003.

44. BRITO, H. F. et al. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J. (Org.). **The chemistry of Metal Enolates: Part 2**. Chichester: Wiley, 2009. 131-184.

45. SOUZA FILHO, P. C. **Estudo sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo**. Ribeirão Preto: USP, 2013. 260 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de pós-graduação em química, Universidade de São Paulo – Departamento de Química, Ribeirão Preto, 2013.

46. DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC Lanthanide luminescence software: efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**. v. 35, n. 10, p. 772-775, 2014.

47. BEEBY, A., et al. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. **Journal of the Chemical Society**. v. 2, p. 493-504, 1999.

48. HYDRAZIDES. In: McNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2006.
49. ASHIQ, U. et al. Enzyme inhibition, radical scavenging, and spectroscopic studies of vanadium (IV)-hydrazide complexes. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**. v. 24, n. 6, p. 1336-1343, 2009.
50. ANTSYSHKINA, A. S., et al. Crystal and molecular structure of $[\text{Co}(\text{L})_3](\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_3\text{Ssal}\cdot\text{H}_2\text{O}$, where L is benzhydrazide and H_3Ssal is 5-sulfosalicylic acid. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**. v. 59, p. 1417-1423, 2014.
51. JOSHI, S. K., et al. Xanes studies of monosubstituted benzhydrazide complexes of copper. **X-ray Spectrometry**. v. 33, p. 466-470, 2004.
52. KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 5ªed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1978.
53. ALCÁCER, L. **Física do estado sólido**. IST, 2013.
54. Simetría de los cristales. Representacion de las redes de Bravais. CSIC – Departamento de cristalografía e biologia estrutural. Madrid. Disponível em: <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_4.html>. Acesso em: 27 mai. 2019.
55. VIEIRA, M. R. **Desenvolvimento de um sistema de monocromatização versátil para Raios-X**. Rio de Janeiro: PUC, 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.
56. SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. Spectra Lux Software v.2.0. **Ponto Quântico Nanodispositivos**: 2003.
57. GUIMARAES, B. G., et al. The MX2 macromolecular crystallography beamline: a wiggler X-ray source at the LNLS. **Journal of Synchrotron Radiation**. v.16, p. 69-75, 2009.
58. WINTER, G. *Xia2*: an expert system for macromolecular crystallography data reduction. **Journal of Applied Crystallography**. v. 43, p. 186-190, 2010.
59. KABSCH, W.; XDS. **Acta Crystallographica**. v. D66, p. 125-132, 2010.
60. EVANS, P. Scaling and Assessment of Data Quality. **Acta Crystallographica**. v. D62, p. 72-82, 2006.
61. DOLOMANOV, O. V., et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and

- analysis program. **Journal of Applied Crystallography**. v. 42, p. 339-341, 2009.
62. SHELDRIK, G. M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica**. v. A71, p. 3-8, 2015.
63. SINGH, V. P.; TIWARI, K.; MISHRA, M. Synthesis, spectral and thermal studies of some polymeric mixed ligand uracil-hydrazide complexes with transition metal ions. **Designed Monomers and Polymers**. v. 16, n. 5, p. 456-464, 2013.
64. LI, Y.; YANG, Z. Y. Rare earth complexes with 3-carbaldehyde chromone-(Benzoyl) Hydrazone: Synthesis, characterization, DNA binding studies and antioxidant activity. **Journal of Fluorescence**. v. 20, p. 329-342, 2010.
65. WANG, B. D. et al. Synthesis, structure, infrared and fluorescence spectra of new rare earth complexes with 6-hydroxy chromone-3-carbaldehyde benzoyl hydrazone. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 63, p. 213-219, 2006.
66. BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho**. 1ª ed. Viçosa: Editora UFV, 2007.
67. WANG, Q. et al. Synthesis, crystal structure, antioxidant activities and DNA-binding studies of the Ln (III) complexes with 7-methoxychromone-3-carbaldehyde-(4'-hydroxy) benzoyl hydrazone. **European Journal of Medicinal Chemistry**. v. 44, p. 2425-2433, 2009.
68. LIU, Y. C.; YANG, Z. Y. Crystal structures, antioxidant and DNA binding properties of Eu (III) complexes with Schiff-base ligands derived from 8-hydroxyquinoline-2-carboxyaldehyde and three arylhydrazines. **Journal of Inorganic Biochemistry**. v. 103, p. 1014-1022, 2009.
69. PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4ª ed. Rio de Janeiro: Cengage Learning, 2010.
70. RAJA, K.; SUSEELAMMA, A.; REDDY, K. H. Synthesis, spectral properties and DNA binding and nuclease activity of Lanthanide (III) complexes of 2-benzoylpyridine benzhydrazone: X-ray Crystal structure, Hirshfeld studies and nitrate- π interactions of cerium (III) complex. **Journal of Chemical Sciences**. v. 128, n. 1, p. 23-35, 2016.
71. MOMMA, K., IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**. v. 44, p. 1272-1276, 2017.
72. FÖRNER, W.; BADAWI, H. M. A DFT analysis of the molecular structures and vibrational spectra of 4,4'-sulfonyldiphenol. **Journal of Theoretical and**

Computational Chemistry. v. 11, p. 821-832, 2012.

73. MA, R., et al. Substituent effect on the meso-substituted porphyrins: theoretical screening of sensitizer candidates for dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry A**. v. 113, p. 10119-10124, 2009.

74. PUNTUS, L. N., et al. Charge transfer bands in the Eu^{3+} luminescence excitation spectra of isomeric europium pyridine-dicarboxylates. **Physics of the Solid State**. v. 44, p. 1380-1384, 2002.

75. VENTURINI FILHO, E., et al. New luminescent lanthanide-based coordination compounds: synthesis, studies of optical properties and application as marker for gunshot residues. **Journal of Luminescence**. v. 202, p. 89-96, 2018.

76. TANNER, P. A. Some misconception concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. **Chemical Society Reviews**. v. 42, p. 5090-5101, 2013.

77. MONTEIRO, J. H. S. K., et al. The effect of 4-halogenobenzoate ligands on luminescence and structural properties of lanthanide complexes: experimental and theoretical approaches. **New Journal of Chemistry**. v. 39, p. 1883-1891, 2015.

78. TSARYUK, V., et al. Structures and manifestation of *ortho*-, *meta*-, and *para*- NH_2 -substitution in the optical spectra of europium and terbium aminobenzoates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**. v. 285, p. 52-61, 2014.

79. OZEROV, R. P.; VOROBYEV, A. A. Physics for chemists. 1sted., Moscou: **Elsevier Science**, 2007.

80. KROPP, J. L.; WINDSOR, M. W. Luminescence and energy transfer in solutions of rare earth complexes. I. Enhancement of fluorescence by deuterium substitution. **The Journal of Chemical Physics**. v. 42, p. 1599-1608, 1965.

81. LIS, S.; KIMURA, T.; YOSHIDA, Z. Luminescence lifetime of Lanthanide(III) ions in aqueous solution containing azide ion. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 323-324, p. 125-127, 2001.

82. LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; JÚNIOR, S. A. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**. v. 28, p. 805-808, 2005.

83. BÜNZLI, J. C. G., et al. Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: role of the radiative lifetime. **Coordination Chemical Reviews**. v. 254, p. 2623-2633, 2010.

84. BÜNZLI, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes.

Coordination Chemical Reviews. v. 293-294, p. 19-47, 2015.

85. MONTEIRO, J. H. S. K., et al. Selective cytotoxicity and luminescence imaging of cancer cells with a dipicolinato-based Eu^{III} complex. **Chemical Communications**. v. 53, p. 11818-11821, 2017.

86. FONSECA, R. R. F., et al. Photoluminescent Tb^{3+} -based metal-organic framework as a sensor for detection of methanol in ethanol fuel. **Journal of Rare Earths**. v. 37, p. 225-231, 2019.

87. SOUZA, E. R., et al. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. **Journal of Luminescence**. v. 130, p. 283-291, 2010.

88. WEI, C., et al. Evaporable luminescent lanthanide complexes based on novel tridentate ligand. **Journal of Rare Earths**. v. 35, p. 7-14, 2017.

89. LUZ, P. P.; PIRES, A. M.; SERRA, O. A. Europium luminescent polymeric microspheres fabricated by spray drying process. **Journal of Fluorescence**. v. 18, p. 695-700, 2008.

90. ONO, Y. A. **Electroluminescent Display**. World Scientific: Singapore, 1995.

91. WYSZECKI, G.; STILES, W. S. **Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae**. Nova York: Wiley, 2000.

92. VIMAL, G., et al. Synthesis and spectroscopic investigation of nanostructured europium oxalate: a potential red emitting phosphor. **Solid State Science**. v. 48, p. 112-119, 2015.

93. WANG, D.; TIE, S.; WAN, X. White light emitting from $\text{YVO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} composite phosphors for UV light-emitting diodes. **Ceramics International**. v. 41, p. 7766-7772, 2015.