

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

**Novos compostos de coordenação luminescentes
contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} e o estudos de suas propriedades
espectroscópicas**

Eclair Venturini Filho

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2016**

Eclair Venturini Filho

Novos compostos de coordenação luminescentes contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} e o estudos de suas propriedades espectroscópicas

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.

Orientadora: Profa. Dra. Priscilla
Paiva Luz

**VITÓRIA
2016**

Novos compostos de coordenação luminescentes contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} e o estudos de suas propriedades espectroscópicas

Eclair Venturini Filho

**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.**

Aprovado em 01/11/2016 por:

Profa. Dra. Priscilla Paiva Luz
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof. Dr. Pedro Mitsuo Takahashi
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho
Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de
Ribeirão Preto

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Novembro de 2016

Dedico este trabalho aos meus pais, Eclair e Rosi, pela motivação e apoio incondicional, me dando forças em todos os momentos. Pelo amor e paciência com meu estresse. Sou o que sou graças a vocês.

À minha irmã, Dryele, que apesar da dualidade entre brigas e carinhos, sempre me deu força e torceu por mim.

À minha namorada, Mayara, que esteve ao meu lado todo tempo, dedicando carinho, amor e paciência. Amo você.

AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente de agradecer a Deus, pois sem Ele nada seria possível em nossas vidas.

Aos meus pais, Eclair Venturini e Rosimeri Antônia Beniquio Venturini e à minha irmã Dryele Beniquio Venturini por todo apoio incondicional, sofrendo e lutando comigo nesta longa caminhada. Uma família meio louca, mas mesmo não parecendo sempre dão apoio uns aos outros, seja mordendo ou assoprando.

À minha namorada Mayara Modenesi Corti, que sempre esteve ao meu lado, dando carinho, conselhos e apoio moral. Sendo muito paciente com minhas loucuras e ajudando sempre no que foi necessário. Ainda na espera de certo pedido, rs.

À Professora Dra. Priscilla Paiva Luz, pela oportunidade fornecida para orientar esse que vos escreve. Sei que não sou uma personalidade das mais fáceis de lidar e por isso foi um belo esforço e demonstração de profissionalismo da minha orientadora.

Aos amigos que convivi no grupo de pesquisa LabSCAN (Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais), Dedel, Ramon, Karina, Carina, Carol, Ariel, Fernanda, Cristina, Ivan, Leonardo, Brendo e no laboratório de inorgânica, Vitor, Camila, Jeferson e Francine. Pelo incentivo constante, ideias, bom convívio, piadas (mesmo as ruins), por me aturarem também e acima de tudo pelas amizades construídas que nunca serão esquecidas.

Aos amigos do curso de química da UFES (Mestrado e Licenciatura) e agregados do sofá da Hebe, Betim, Gio, Dedel, Ramon, Bruno, Thales, Rodolfo, Júlia, Michel, Luciana, Thiago, Dani, Andressa, Carol(PN), Jean, Davi, Mari, Thamyres, Barrada, Laiza, Bárbara, Regina, Radigya, Pegoretti, Louise, Fogaça, Mayara Lobo e Fernanda. Pois me aturaram no convívio de laboratórios vizinhos, sala da pós (42), salas de aula e seminários eternos sempre com bom humor e amizade, compartilhando muitos momentos de alegria nas confraternizações, seja em churrascos loucos ou umas cervejas baratas.

Agradeço também, em especial, àqueles que ajudaram muito na realização deste trabalho, como o Prof. Dr. Warley de Souza Borges pelo apoio na aquisição dos metais, ao Prof. Dr. Sandro José Greco pelas discussões sobre os ligantes orgânicos fornecidos pelo Laboratório de Síntese Orgânica & Medicinal e pelo

espaço no mesmo laboratório para síntese de alguns dos ligantes utilizados neste trabalho. Aos amigos Rodolfo e Bárbara pela total liberdade concedida para utilização do espaço e pelos ligantes por eles sintetizados, bem como o aprendizado trocado nas nossas conversas. Aos técnicos, na época, Laiza, Mayara, Guto e Gustavo, pelas análises de Infravermelho e análise térmica. Ainda agradecendo aos apoios nas análises, não posso deixar de mencionar também às colegas Lilian e Heloá pelas análises no espectrômetro de massas e ao Paulinho pelos difratogramas de Raios-X, obviamente agradecendo também ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo por toda estrutura fornecida.

Não menos importantes foram as análises realizadas em outros estados, que por toda a dificuldade e paciência dos amigos distantes foram realizadas com sucesso. Agradeço em especial ao Dr. Cláudio Neri e ao Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho pelas análises de luminescência realizadas no Laboratório de Terras Raras e Bioinorgânica do Departamento de Química da FFCLRP. Onde, claro, tenho que fazer referência e agradecer por ser muito bem recebido quando estive lá, pelo Prof. Dr. Osvaldo Serra e aos amigos de laboratório, Isaltino, Leandro, Jader, Douglas, Fabrício, Ana Cecília, Alexandre, Lucas, Xicó. Em especial ao Fabrício e seu irmão Bruno pela hospitalidade como fui recebido em Ribeirão Preto. E por fim, tenho que agradecer também ao amigo de longa data Fabiano Gomes Ferreira de Paula (Bim) pela análise textural (BET) dos compostos e pelas discussões e conselhos que trocamos ao longo de nossa amizade, desde Viçosa.

E ao mencionar Viçosa, agradeço a todo o legado acadêmico que a UFV me proporcionou, com os amigos e professores que marcaram minha vida acadêmica, pois sem eles isso tudo não seria possível, Mayara, Bim, Biruba, Mayara Paulista, Baiano, Gio, Jessé, Édipo, Vitão, Tião, Ceará, João, K, Téio, Mari, Carol, Eder, Digão, Bola e outros que ajudaram muito na construção do meu caráter, e possibilitaram novas experiências de vida e que agora a UFES continua a me ensinar.

Aos meus familiares, minha avó Luiza e meus tios, Dudu, Silvio, Silvana, Junior, Zania, Ricardo e Rogério, meus primos Henrique, Victória, Jéssica, Yucklas, Miguel e Brian, ao meu irmão/primo Guilherme e minha sobrinha Manuela, que sempre proporcionam alegrias e diversão nas horas vagas e me apoiam nas dificuldades. Também aos familiares da minha namorada, Mayara, em destaque Alexandre e Marta que também me apoiam muito desde que nos conhecemos.

Aos Professores do curso de Química da UFES e da UFV que contribuíram substancialmente para minha formação, não só como aluno mas como pessoa. Em destaque os professores que me orientaram na UFV para construção do meu saber científico, Dr. José Roberto da Silveira Maia, Dr. Marcelo Ribeiro, Dra. Mayura Rubinger e Dr. Eder Tavares. E aos professores que tive o prazer de me aproximar mais tanto no meio acadêmico como nas horas vagas e contribuíram muito com conhecimentos em química e na vida: na UFES, Álvaro, Marquinho, Pedro, Sandro, Warley, Milton, Belô e na UFV os docentes e amigos, Totonho, Maria Eliana, Demuner, Elson, Róbson, Sergio, Dani, Márcio, Gurgel, Emilio e Vinícius Catão, além dos meus queridos orientadores já citados.

À banca examinadora pelo aceite do convite, Prof. Dr. Pedro Mitsuo Takahashi e Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho.

À UFES e ao Departamento de Química por possibilitarem a minha formação como profissional, bem como o desenvolvimento deste trabalho.

À FAPES e CAPES pelo incentivo ao desenvolvimento de pesquisas na área de Química e apoio financeiro.

E a todos que de alguma forma participaram da minha vida acadêmica e por descuido meu não foram nominalmente citados.

“Falou-lhes pois Jesus outra vez, dizendo: Eu sou a luz do mundo, quem me segue não andará em trevas, mas terá a luz da vida.”

João 8:12

“A escuridão não pode expulsar a escuridão, apenas a luz pode fazer isso. O ódio não pode expulsar o ódio, só o amor pode fazer isso.”

Martin Luther King

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Equações das reações que ocorrem durante a “ <i>sweet corrosion</i> ”. Ilustração retirada da referência 10.	25
Figura 2: Número de homicídios por AF no Brasil entre os anos de 1980 e 2014. Ilustração retirada da referência 11.	26
Figura 3: Tabela periódica dos elementos químicos com destaque para os metais terras raras.....	28
Figura 4: Relação do número atômico com o raio iônico (Contração Lantanídica). 18,20,21	29
Figura 5: (a) Principais aplicações das TR e seus percentuais utilizados em termos de (b) volume e (c) valor. ¹⁹	31
Figura 6: Espectros de emissão dos íons lantanídeos Tb ³⁺ , Dy ³⁺ , Eu ³⁺ e Sm ³⁺ . As cores das linhas são correspondentes às cores emitidas por cada íon.	32
Figura 7: Curvas das cores padrões CIE para x(λ), y(λ) e z(λ).	36
Figura 8: Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas de cores da região espectral visível (adaptado do programa <i>Spectra-lux</i>).	36
Figura 9: Representação das superfícies limites dos orbitais 4f para um átomo hidrogenóide.	39
Figura 10: Espectro de emissão do complexo [Eu(TLA)(H ₂ O) ₄], ilustrando a quebra de degenerescência (efeito Stark – 2J + 1) causado pelo ambiente químico dos ligantes.	40
Figura 11: Diagramas parciais de energia dos íons TR com efeitos do campo central, repulsões inter-eletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo ligante.	41
Figura 12: Estrutura dos níveis de energia de alguns TR baseado nas energias de campo cristalino dopados com matrizes de LaF ₃ . ³⁸	41
Figura 13: Demonstração simples do efeito antena nos complexos contendo íons TR ³⁺	42
Figura 14: Diagrama de Jablonski com mecanismos luminescentes dos complexos de TR. ^{18,26,31}	44
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura da amostra Diaquabis(fenantrolina)tris(furan-2,5-dicarboxilato)europio ³⁺ ítrio ³⁺ [(Y _{1.9} ,Eu _{0.1})(phen) ₂ (fdc) ₃ (H ₂ O) ₂] mostrando a morfologia do cristal. ⁷⁴	47

Figura 16: Representação dos modos de coordenação do íon acetato: (a) monodentado, (b) bidentado e (c) em ponte.....	48
Figura 17: Estruturas químicas das triazinas: (a) 1,3,5-triazina ou s-triazina, (b) 1,2,4-triazina e (c) 1,2,3-triazina.....	49
Figura 18: 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina ou cloreto cianúrico.	50
Figura 19: Imagens dos RAF de ensaios forense com compostos luminescentes. ¹²	51
Figura 20: Estruturas químicas gerais de (1) triazinas, (2) piridinas, (3) imidazóis e (4) tiazóis.....	52
Figura 21: Espectros de absorção no infravermelho do ligante AAT e complexos derivados.....	58
Figura 22: Ampliação dos espectros de IV do ligante AAT e complexos derivados.	59
Figura 23: Espectros de absorção no infravermelho do ligante PAT e complexos derivados.....	60
Figura 24: Ampliação dos espectros de IV do ligante PAT e complexos derivados.	61
Figura 25: Espectros de absorção no infravermelho do ligante BAT e complexos derivados.....	61
Figura 26: Ampliação dos espectros de IV do ligante BAT e complexos derivados...	62
Figura 27: Espectros de absorção no infravermelho do ligante TZC e complexos derivados.....	63
Figura 28: Ampliação dos espectros de IV do ligante TZC e complexos derivados...	64
Figura 29: Espectros de absorção no infravermelho do ligante SPT e complexos derivados.....	64
Figura 30: Ampliação dos espectros de IV do ligante SPT e complexos derivados, a) (1400-1000cm ⁻¹) $\nu(\text{R-SO}_3^-)$ e b) (1800-1450cm ⁻¹) ($\nu\text{C=N}$, $\nu\text{C=C}$).....	65
Figura 31: Espectros de absorção no infravermelho do ligante TBZ e complexos derivados.....	66
Figura 32: Ampliação dos espectros de IV do ligante TBZ e complexos derivados, a) (1600-1400cm ⁻¹) νNO_3^- , b) (1700-1500cm ⁻¹) ($\nu\text{C=N}$ e $\nu\text{C=C}$) e c) (4000-2500cm ⁻¹) $\nu\text{N-H}$	67
Figura 33: Curvas TGA/DTA do ligante a)AAT e complexos b)AATEu, c)AATTb e d)AATGd. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.	69

Figura 34: Curvas TGA/DTA do ligante a)PAT e complexos b)PATEu, c)PAT Tb e d)PATGd. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.	71
Figura 35: Curvas TGA/DTA do ligante a)BAT e complexos b)BATEu, c)BAT Tb e d)BATGd. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.	72
Figura 36: Curvas TGA/DTA do ligante a)TZC e complexos b)TZCEu, c)TZC Tb e d)TZCGd. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.	74
Figura 37: Curvas TGA/DTA do ligante a)SPT e complexos b)SPTEu, c)SPT Tb e d)SPTGd. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.	75
Figura 38: Curvas TGA/DTA do ligante a)TBZ e complexos b)TBZEu, c)TBZ Tb e d)TBZGd. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.	77
Figura 39: (a) ESI(-)-FT-ICR MS do complexo SPT Tb e (b) expansão da área onde foi detectado o ânion $[TbSPT_2]^{3-}$ e o correspondente padrão isotópico.	79
Figura 40: (a) ESI(-)-FT-ICR MS do complexo SPTGd e (b) expansão da área onde foi detectado o ânion $[GdSPT_2]^{3-}$ e o correspondente padrão isotópico.	80
Figura 41: (a) ESI(-)-FT-ICR MS do complexo SPTEu e (b) expansão da área onde foi detectado o ânion $[EuSPT_2]^{3-}$ e o correspondente padrão isotópico.	81
Figura 42: (a) ESI(+)-FT-ICR MS do complexo TBZ Tb e (b) expansão da área onde foi detectado o cátion $[TbTBZ_2(NO_3)_2]^+$ e o correspondente padrão isotópico.	82
Figura 43: (a) ESI(+)-FT-ICR MS do complexo TBZGd e (b) expansão da área onde foi detectado o cátion $[GdTBZ_2(NO_3)_2]^+$ e o correspondente padrão isotópico.	83
Figura 44: a) ESI(+)-FT-ICR MS do complexo TBZEu e (b) expansão da área onde foi detectado o cátion $[EuTBZ_2(NO_3)_2]^+$ e o correspondente padrão isotópico.	84
Figura 45: Espectro de excitação registrado no intervalo de 280 a 380 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 500 nm.	85
Figura 46: Espectro de fosforescência do AATGd no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 340 nm.	86
Figura 47: Espectro de excitação registrado no intervalo de 250 a 400 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 425 nm.	87

Figura 48: Espectro de fosforescência do PATGd no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 280 nm.	87
Figura 49: Espectro de excitação registrado no intervalo de 300 a 450 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 470 nm.	88
Figura 50: Espectro de fosforescência do BATGd no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 350 nm.	89
Figura 51: Espectro de excitação registrado no intervalo de 270 a 400 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 435 nm.	90
Figura 52: Espectro de fosforescência do TZCGd no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 290 nm.	90
Figura 53: Espectro de excitação registrado no intervalo de 250 a 350 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 420 nm.	91
Figura 54: Espectro de fosforescência do SPTGd no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 290 nm.	92
Figura 55: Espectro de excitação registrado no intervalo de 260 a 400 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 480 nm.	92
Figura 56: Espectro de fosforescência do TBZGd no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 310 nm.	93
Figura 57: Espectros de emissão dos complexos a) AATEu, b)PATEu, c)BATEu, d)TZCEu, e)SPTEu e f)TBZEu, à 77K sob excitação nas respectivas bandas dos ligantes, no intervalo de 500 a 770 nm.	95
Figura 58: Espectros de emissão dos complexos a) AATTb, b)PATTb, c)BATTb, d)TZCTb, e)SPTTb e f)TBZTb, nas respectivas bandas dos ligantes, no intervalo de 450 a 700 nm.	97
Figura 59: Curvas de decaimento da luminescência dos complexos: a) AATEu, b)PATEu, c)BATEu, d)TZCEu, e)SPTEu e f)TBZEu, nas respectivas bandas dos ligantes, no intervalo de pelo menos 0,0 a 4,0 ms.	98
Figura 60: Curvas de decaimento da luminescência dos complexos: a) AATTb, b)PATTb, c)BATTb, d)TZCTb, e)SPTTb e f)TBZTb, nas respectivas bandas dos ligantes, no intervalo de pelo menos 0,0 a 4,0 ms.	99
Figura 61: Coordenadas cromáticas dos espectros de emissão dos complexos TR3+ (TR3+ = Eu, Tb e Gd).	106

Figura 62: Imagens dos compostos a)AATEu, b)PATEu, c)PATTb, d)BATTb, e)TBZTb e f)SPTEu sob radiação UV-Vis (366 e 254 nm).....	107
Figura 63: Tipos de isothermas de acordo com a teoria BET. ¹⁰⁶	108
Figura 64: Isotherma de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N ₂ à 77K das amostras a)AAT; b)AATTb.	109
Figura 65: Distribuição do volume em relação ao tamanho de poros da amostra AATTb.....	110
Figura 66: Isotherma de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N ₂ à 77K das amostras a)BAT; b)BATGd.....	110
Figura 67: Distribuição do volume em relação ao tamanho de poros da amostra BATGd.....	111
Figura 68: Isotherma de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N ₂ à 77K das amostras a)PAT; b)PATEu.	111
Figura 69: Distribuição do volume em relação ao tamanho de poros da amostra PATEu.	112
Figura 70: Propostas estruturais de acordo com os resultados de caracterização obtidos dos compostos derivados dos ligantes a)AAT, b)PAT, c)BAT e d)TZC.	113
Figura 71: Propostas estruturais de acordo com os resultados de caracterização obtidos dos compostos derivado do ligante SPT, a)Rede, b)Coordenação via O, c)Coordenação via N.	115
Figura 72: Proposta estrutural de acordo com os resultados de caracterização obtidos dos compostos derivado do ligante TBZ.....	116
Figura 73: Difratoograma do resíduo dos complexos de Tb ³⁺ e seu respectivo óxido encontrado no banco de dados, 13-387 do Search-Match.....	125
Figura 74: Difratoograma do resíduo dos complexos de Eu ³⁺ e seu respectivo óxido encontrado no banco de dados, 43-1008 do Search-Match.	125
Figura 75: Difratoograma do resíduo dos complexos de Gd ³⁺ e seu respectivo óxido encontrado no banco de dados, 43-1014 do Search-Match.	126

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Representação esquemática das sínteses dos complexos com ligantes derivados da triazina, AAT, PAT, BAT e TZC.	56
Esquema 2: Representação esquemática das sínteses dos complexos com o ligante SPT.	57
Esquema 3: Representação esquemática das sínteses dos complexos com o ligante TBZ.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos fenômenos de luminescência segundo o tipo de excitação e exemplos para cada tipo de fenômeno.....	33
Tabela 2: Raio iônico, número de elétrons no subnível 4f, números quânticos, configuração eletrônica e níveis de energia dos TR^{3+}	38
Tabela 3: Dados de análise elementar dos compostos derivados dos ligantes SPT e TBZ.	68
Tabela 4: Tempos de vida (τ) dos estados emissores $^5\text{D}_j$ dos íons TR^{3+} para os complexos à 77K.	100
Tabela 5: Número de moléculas de água nos complexos de Eu^{3+} obtidos através da luminescência (tempo de vida radiativo e não radiativo).	102
Tabela 6: Parâmetros espectroscópicos calculados para os complexos: coeficiente de emissão espontânea (A_{rad}), coeficiente de emissão espontânea não-radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q_{exp}).	104
Tabela 7: Valores de energias dos estados T1 dos ligantes utilizados.	105
Tabela 8: Coordenadas das emissões dos complexos.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAT - 2,2',2''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(azanedil)triacetato de sódio

AF - Armas de fogo

ASE – Área Superficial Específica

ATR - Reflectância Total Atenuada

BAT - 2,2',2''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(azanedil)tribenzoato de sódio

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CCS - Carbon Capture and Storage

COO⁻ - Carboxilato

CI - Conversão interna

CIE - Comissão Internacional de l'Eclairage

CIS - Cruzamento intersistema

CMCL - Compostos moleculares conversores de luz

czb - 4-(9H-carbazol-9-il)benzoico

DABCO - 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano

DRX – Difração de raios-X

DTA – Análise Térmica Diferencial

ESI - *Eletrospray*

ESI-FT-ICR - Ionização por *eletrospray* com Transformada de Fourier por Ressonância Ciclotrônica de Íons

FL - Espectroscopia de fotoluminescência

H3BTC - ácido benzenotricarboxílico

H3BTB - ácido benzeno tribenzóico

H3TATB - ácido 4,4',4''-s-triazina-2,4,6-triiltribenzóico

Hhpa - 3-hidroxipicolinamida

HPOA - ácido fenoxiacético

IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IV – Infravermelho

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

LCD – Tela de cristal liquid (*Liquid crystal display*)

LEDs - Diodo emissor de luz (*Light-emitting diodes*)

Ln – Lantanídeo

MOFs - *Metal organic frameworks*

MS - Espectrometria de massas

NaTFA - trifluoroacetato de sódio

NC - Numero de coordenação

NCQP - Núcleo de Competências em Química do Petróleo

NLDFT - Teoria de função densidade não local Non-Local Density Functional Theory

OLEDs - Diodo emissor de luz orgânico (Organic light-emitting diodes)

PAT - 2,2',2''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(azanediil)tripropionato de sódio

RAF - Resíduo de arma de fogo

RD – Reflectância Difusa

RE - Rare earth

SEM-EDS - Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de fluorescência de raios-x por energia dispersiva

T - Temperatura

TBZ - 4-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)tiazol

TE - Transferência de energia

TGA – Análise Termogravimétrica

tpip - tetrafenilimidodifosfinato

TR - Terra rara

TZC - 2,2',2''-(1,3,5-triazinana-1,3,5-triil)triacetato de sódio

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

UV-Vis - Ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{rad} - Taxa de decaimento radiativo

A_{nrad} - Taxa de decaimento não radiativo

A_{tot} - Decaimento total

$\Delta\Phi_{\text{ST}}$ - Fluxo de fótons integrado do padrão

$\Delta\Phi_{\text{x}}$ - Fluxo de fótons integrado da amostra

I - Intensidade

J - Numero quântico de Momento angular total

L - Numero quântico de Momento angular orbital total

φ_{EM} - Fluxo de fótons emitidos pelo sistema

φ_{AB} - Fluxo de fótons absorvidos pelo o sistema

λ – Comprimento de onda

m/m - Razão massa/massa

m/v - Razão massa/volume

m/z - Razão massa/carga

η – Eficiência quântica

ν_{ass} – Frequência de estiramento assimétrico

ν_{s} – Frequência de estiramento simétrico

ν – Frequência de estiramento

q - Rendimento quântico

q_{st} - Rendimento quântico da substância fosforescente padrão

R - Coeficiente de correlação

r_{st} - Radiação refletida pelo padrão

r_{x} - Radiação refletida pela amostra

R_{02} - Razão entre as intensidade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$

S - Numero quântico de Momento angular de spin total

S_0 – Estado fundamental singleto

S^* – Estado singleto excitado

T_1 – Estado tripleto

t - Tempo

τ – Tempo de vida

θ – Ângulo de difração de Bragg

RESUMO

Foram sintetizados novos compostos de coordenação de terras raras luminescentes contendo ligantes triazinas, piridinas, imidazóis e triazóis. Após o isolamento, os complexos de európio, térbio e gadolínio foram caracterizados por análise elementar (C, H, N, S), espectrometria de massas acoplada com ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho e de luminescência (emissão, excitação, tempo de vida e cromaticidade). Os complexos apresentaram coordenação via sítios oxigenados e nitrogenados nos respectivos ligantes e as composições moleculares foram calculadas através das análises de composição. Dados de fosforescência dos complexos de Gd^{3+} mostraram que os estados de tripleto dos ligantes têm energias adequadas em relação aos principais estados emissores dos íons Eu^{3+} (5D_0) e Tb^{3+} (5D_4), indicando que tais ligantes podem atuar como doadores de energia através do efeito antena para estes íons metálicos. Foram também determinadas as eficiências e rendimentos quânticos de emissão do nível emissor do Eu^{3+} . Em relação aos compostos de Tb^{3+} , os dados de fotoluminescência mostraram alta intensidade de emissão das transições características $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$), confirmando que os ligantes investigados são bons sensibilizadores. Os complexos novos de TR^{3+} podem atuar como dispositivos moleculares conversores de luz e são materiais luminescentes promissores para uma ampla gama de aplicações ópticas.

Palavras-chave: Terras raras, Luminescência, Compostos de coordenação.

ABSTRACT

Were synthesized novel luminescent coordination compounds of rare earth containing triazines, pyridines, imidazoles and triazoles as ligands. After isolation, the complexes of europium, terbium and gadolinium were characterized by elemental analysis (C, H, N, S), mass spectrometry coupled with ion cyclotron resonance Fourier transform, thermogravimetric analysis, infrared and luminescence (emission, excitation, lifetime and chromaticity) spectroscopy. The complexes exhibit coordination through oxygen and nitrogen ligands and their molecular compositions were calculated using composition analysis. Phosphorescence data complexes of Gd^{3+} showed that the triplet states of the ligands have higher energies than the major emitting states of Eu^{3+} ions (5D_0) and Tb^{3+} (5D_4), indicating that these ligands can act as an energy donor through the antenna effect for these ions. They also determined the efficiencies and quantum yields of issue of the emitting level of Eu^{3+} . In relation to the compounds of Tb^{3+} , the data showed high photoluminescence emission intensity of the characteristic transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-6$), confirming that the ligands investigated are good sensitizers. The new complexes of RE^{3+} can act as molecular devices light converters promising luminescent materials for a wide range of optical applications.

Keyword: Rare earth, Luminescence, Coordination compounds.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1 Introdução Geral	23
1.2 Emissão de Gases Poluentes	23
1.3 Química Forense	25
1.4 Metais Terras Raras	28
1.5 Luminescência	32
1.6 Aspectos gerais sobre a luminescência dos íons Lantanídeos	37
1.7 <i>Metal Organic Frameworks</i>	45
1.8 Luminóforos e MOFs de Terras Raras	48
2. OBJETIVOS.....	51
2.1 Objetivos Gerais	51
2.2 Objetivos Específicos	51
3. METODOLOGIA	52
3.1 Reagentes	52
3.2 Medidas Instrumentais	52
3.2.1 Espectroscopia no infravermelho	53
3.2.2 Análise Elementar.....	53
3.2.3 Análise Termogravimétrica	53
3.2.4 Difração de Raios-X	53
3.2.5 Espectrometria de Massas.....	53
3.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência	54
3.2.7 Medidas de tempo de vida dos luminóforos	54
3.2.8 Cromaticidade dos luminóforos.....	54
3.2.9 Análise textural - BET	54
3.3 Síntese dos complexos com ligantes derivados da triazina	55
3.4 Síntese dos complexos com SPT	56
3.5 Síntese dos complexos com TBZ	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 Caracterização dos complexos por Espectroscopia no Infravermelho	58
4.1.1 Compostos derivados do ligante AAT	58
4.1.2 Compostos derivados do ligante PAT	60
4.1.3 Compostos derivados do ligante BAT.....	61
4.1.4 Compostos derivados do ligante TZC	63
4.1.5 Compostos derivados do ligante SPT	64

4.1.6 Compostos derivados do ligante TBZ	66
4.2 Caracterização dos complexos por Análise Elementar.....	68
4.3 Caracterização dos complexos por Análise Termogravimétrica	68
4.3.1 Compostos derivados do ligante AAT	68
4.3.2 Compostos derivados do ligante PAT	70
4.3.3 Compostos derivados do ligante BAT.....	71
4.3.4 Compostos derivados do ligante TZC	73
4.3.5 Compostos derivados do ligante SPT.....	74
4.3.6 Compostos derivados do ligante TBZ	76
4.4 Caracterização dos complexos por Espectrometria de Massas.....	77
4.5 Fosforescência dos compostos de Gd^{3+}	84
4.5.1 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo AATGd – Cálculo do Estado T1.....	85
4.5.2 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo PATGd – Cálculo do Estado T1	86
4.5.3 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo BATGd – Cálculo do Estado T1.....	88
4.5.4 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo TZCGd – Cálculo do Estado T1	89
4.5.5 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo SPTGd – Cálculo do Estado T1	91
4.5.6 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo TBZGd – Cálculo do Estado T1	92
4.6 Fotoluminescência dos compostos de Eu^{3+}	93
4.7 Fotoluminescência dos compostos de Tb^{3+}	96
4.8 Tempos de Vida dos Compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+}	97
4.9 Parâmetros Espectroscópicos e Diagrama de Cromaticidade.....	102
4.10 Análise da área superficial (BET).....	108
4.11 Discussão das Propostas Estruturais dos complexos sintetizados	112
5. CONCLUSÃO.....	116
6. BIBLIOGRAFIA.....	118

1. INTRODUÇÃO

1.1 Introdução Geral

O presente trabalho se dedicou à síntese de compostos de coordenação luminescentes inéditos, contendo como centro metálico os íons európio³⁺, Eu³⁺, ou térbio³⁺, Tb³⁺. Esta introdução tem como propósito explorar os conceitos teóricos necessários para a compreensão dos objetivos e dos resultados deste trabalho, bem como demonstrar duas áreas, mais propriamente duas problemáticas sociais, onde estes compostos podem ser utilizados como remediadores, através do emprego de suas propriedades luminescentes ou adsorptivas.

1.2 Emissão de Gases Poluentes

Nos últimos anos, a emissão de dióxido de carbono (CO₂) proveniente de combustão e outras fontes aumentaram rapidamente devido ao desenvolvimento tecnológico e industrial do planeta. Reduzir emissões de CO₂ e diminuir a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera tornou-se uma das questões ambientais mais urgentes da nossa época. No intuito de combater a ameaça da mudança climática o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) relata que a principal causa do aquecimento global é a queima de combustíveis fósseis, sendo que a correta aplicação da captura e armazenamento desses gases está emergindo como uma solução potencialmente eficaz e promissora como componente vital na redução dos efeitos da transformação ambiental.¹⁻⁴

O cenário de uma alteração na situação climática piora devido ao aquecimento global ser um assunto de preocupação pública generalizada, com as emissões globais anuais de CO₂ tendo elevado para cerca de 80% entre 1970 e 2004. Esta extrema ascensão foi atribuída a um aumento da dependência da queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) que respondem por 86% dos gases de efeito estufa. A captura e sequestro de dióxido de carbono, o predominante gás do efeito estufa, é uma estratégia central nestas iniciativas uma vez que oferece a oportunidade de atender às demandas crescentes de energia de combustível fóssil em médio prazo, ao mesmo tempo reduzir as emissões de gases em consonância com as metas globais.^{1,3,5}

Captura e Armazenamento de Carbono (*Carbon Capture and Storage* - CCS) compõe um grupo de tecnologias para captura de CO₂ de usinas de energia, seguido por compressão, transporte e armazenamento do gás. A CCS irá auxiliar outras estratégias cruciais, tais como melhorar a eficiência energética, a mudança para combustíveis menos intensivos em carbono, como o gás natural e a progressiva no uso de recursos energéticos renováveis (por exemplo, energia solar, eólica e biomassa). O ponto crítico é que a adesão de sistemas de CCS é um problema de múltiplas vertentes que requer uma visão partilhada envolvendo esforços e colaboração de governos, políticos, economistas, bem como cientistas. A partir desta perspectiva, é evidente que o problema da captura de CO₂ é considerado como um dos grandes desafios para o século 21.^{1-3,5}

Convencionalmente, as tecnologias de captura em grande escala através da utilização de amina absorvente e refrigeradores criogênicos têm sido comercialmente disponíveis há mais de 50 anos e estão focadas na separação do dióxido de carbono dos gases de combustão.⁶ As estimativas do IPCC são que as emissões de CO₂ para a atmosfera proveniente de uma usina de energia convencional equipada com a tecnologia CCS poderiam ser reduzidas em torno de 90%. A utilização de aminas para estes processos é o método convencionalmente adotado, no entanto, a comunidade científica está ativamente envolvida na busca de tecnologias alternativas devido à alta demanda de energia para a absorção de gases no processo utilizando aminas e ainda à natureza corrosiva das soluções absorventes utilizadas.^{2,3,7} Além da problemática ambiental o CO₂ presente no petróleo e poços de gás, promove a corrosão em dutos de instalações petrolíferas, pois, além da sua presença natural já citada, esse gás também é utilizado em poços de petróleo para melhorar a recuperação do óleo. Esse fenômeno também denominado como "*sweet corrosion*" é um dos grandes contratempos para a extração e transporte do petróleo e gás natural, custando bilhões de dólares a cada ano, além do cuidado ambiental. As transformações químicas decorrentes da *sweet corrosion* são explicadas pela presença de CO₂ dissolvido em água formando o ácido carbônico (H₂CO₃), promovendo uma reação eletroquímica com o aço dos dutos. Com o aumento da pressão e da temperatura do sistema, o que é inerente às indústrias, e à medida que a concentração de CO₂ também se eleva, a corrosão aumenta consideravelmente. Porém, esta corrosão é tipicamente lenta, localizada, e

de difícil detecção devido ao tamanho pequeno e da deposição dos produtos da reação, como carbonato de ferro (Fig. 1).^{8,9}

Com isso, além de estabelecimento de novas técnicas, a exploração de materiais de captura e separação de CO₂ com alto desempenho e baixo custo de capital, são de suma importância.

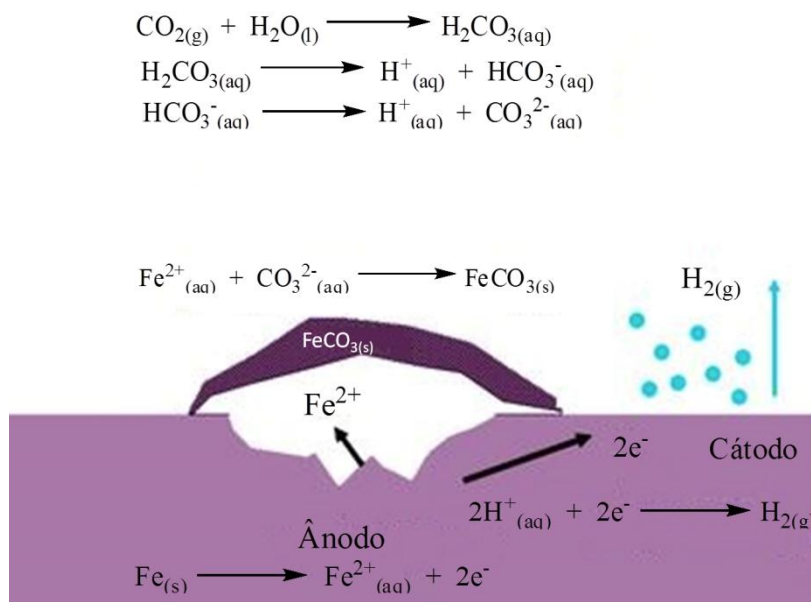


Figura 1: Equações das reações que ocorrem durante a “sweet corrosion”. Ilustração retirada da referência 10.

1.3 Química Forense

No retrato traçado pelo Mapa da Violência 2016 - Mortes Matadas por Armas de Fogo (AF), levantamento de autoria do sociólogo Julio Jacobo Waiselfisz, a cada hora quase cinco brasileiros morrem vítimas de um disparo de AF. Numa lista com 90 nações analisadas, apenas países do porte de Venezuela, El Salvador, Trinidad e Tobago e Iraque são proporcionalmente mais violentos que o Brasil, que ocupa a décima primeira posição neste ranking - taxa de 21,9 mortes a cada 100.000 habitantes. A Fig. 2 apresenta o número de vítimas por AF de 1980 a 2014 e pode-se observar que este índice cresceu muito nestes anos, chegando a pouco mais de 42 mil mortes em 2014. De um modo geral as AF são usadas em 71% de todos os homicídios no Brasil.¹⁰⁻¹²

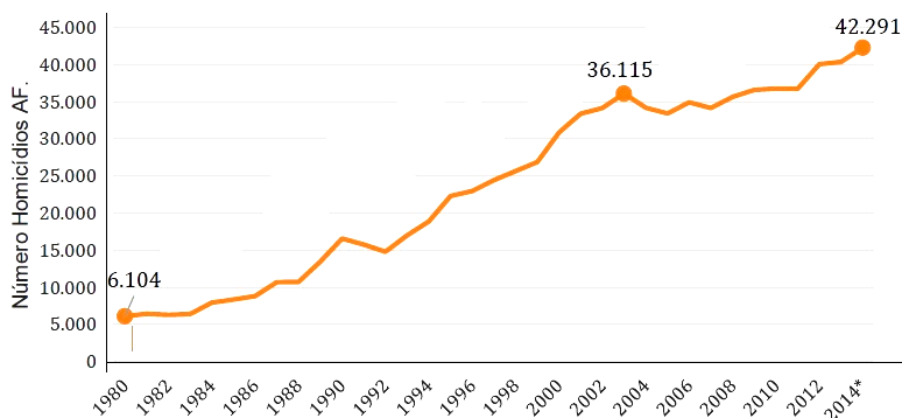


Figura 2: Número de homicídios por AF no Brasil entre os anos de 1980 e 2014. Ilustração retirada da referência 11.

Diante da criminalidade supracitada, que ao longo dos anos tem evidenciado uma face sofisticada e procedimentos complexos de atuação, a Química Forense torna-se um instrumento cada vez mais necessário. A química forense pode ser definida como a aplicação de conhecimentos químicos em auxílio à justiça na resolução de assuntos de natureza criminosa. Esse segmento da Química é um meio seguro e eficaz na elucidação dos crimes de diversas naturezas. No âmbito de AF a determinação da autoria do tiro, em casos de morte ou lesão corporal, é de vital importância. A constatação da presença, nas mãos de uma pessoa, por exemplo, de resíduos resultantes de um tiro, pode constituir-se em um indício diferencial entre suicídio e homicídio.^{13,14}

Com isso a elaboração de novos métodos de análise em balística forense faz-se necessário. Balística representa uma subárea da criminalística que engloba o estudo de AF e munições, tendo como objetivo relacionar o suspeito com a arma do crime, na maioria das vezes através da munição. Constitui-se como munições de AF o projétil, case, propulsor e mistura primer, sendo a última produzida através da combinação dos materiais estifnato de chumbo ($C_6H_9N_3O_8Pb$), nitrato de bário, trióxido de antimônio, tetróxido de antimônio e alumínio. No ato do disparo a mistura primer é comprimida pelo pino de disparo, onde os cristais de estifnato de chumbo e tetróxido de antimônio são quebrados dando início à combustão. Consequentemente, são formados resíduos de óxidos de carbono (CO e CO_2), água e óxidos metálicos (chumbo (Pb), antimônio (Sb), e bário (Ba)). Após a detonação a queima produz uma quantidade considerável de material na fase sólida e gasosa, que é expulsa juntamente com o projétil. Parte do material solidifica, produzindo os

resíduos de bala composto dos óxidos dos elementos Pb, Ba e Sb, como já mencionado acima. Esses materiais podem ser encontrados depositados principalmente nas mãos, rosto e roupas do atirador, e ainda na vítima e em pessoas próximas à descarga da AF.^{12,15-17}

A identificação de resíduos de armas de fogo (RAF) é geralmente feita por microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS). SEM-EDS é atualmente considerada como uma técnica mais específica disponível para esta análise, pois permite correlacionar a morfologia e a composição química das partículas individuais dos compostos de Pb, Ba e Sb, principais componentes da mistura primer adicionada a munições, como já informado. Entretanto, em julho de 1998, a companhia brasileira de cartuchos começou a produção e comercialização de munições limpas. Esta munição é livre de metais pesados, contendo apenas titânio (Ti), cobre (Cu), e zinco (Zn), e os projéteis são completamente selados, evitando assim qualquer contaminação com Pb. O principal objetivo desta mudança era reduzir o impacto na saúde humana causada por deposição de chumbo, onde foi comprovado em investigações com instrutores de tiro a ocorrência de níveis elevados de chumbo no sangue, próximo do limite de 60 mg de chumbo/100 g de sangue total estabelecida pelo Instituto Nacional para a Segurança e Saúde Ocupacional.

No entanto, o desenvolvimento das munições limpas tornou a técnica SEM-EDS ineficaz, porque a mistura primer quando detonada não produz partículas esféricas que contêm Pb, Ba e Sb. Além disso, notou-se que SEM-EDS requer uma quantidade considerável de tempo e elevado custo de manutenção, por conseguinte, a sua aplicação como uma técnica de rotina em laboratórios forenses pode ser questionada. Uma das vias que vem ganhando espaço na busca por novas técnicas de identificação de RAF seria o teste utilizando rodizonato de sódio que tem sido rotineiramente empregado no Brasil. No entanto, este teste só detecta Pb e tem um alto índice de falsos positivos.^{11,12,17} Deste modo, o desenvolvimento de materiais que possuam luminescência e alta estabilidade tornou-se uma área de pesquisa ativa na química forense. Por exemplo, é possível introduzir estes materiais emissores de luz em munições com o intuito de serem detectados visualmente através da irradiação de resíduos de pólvora com luz ultravioleta. Além disso, uma

das vantagens significativas do desenvolvimento dessa pesquisa é a possibilidade de obtenção de resultados de maneira simples e rápida na própria cena do crime.

1.4 Metais Terras Raras

Os elementos conhecidos como terras raras (TR) incluem o escândio (Sc) ($Z=21$) e ítrio (Y) ($Z=39$) e os metais lantanídeos (Ln), elementos com número atômico entre $Z=57$, o lantânio (La), e $Z=71$, o lutécio (Lu) (Fig. 3). As distribuições eletrônicas dos Ln neutros no estado fundamental, em ordem energética, têm a forma $[Xe] 4f^n, 6s^2, 5d^x$, onde $0 \leq n \leq 14$, $x=1$ para La, cério (Ce), gadolínio (Gd) e Lu e $x=0$ para os demais Ln.^{18,19}

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 3: Tabela periódica dos elementos químicos com destaque para os metais terras raras.

Por sua natureza interna, os orbitais 4f são pouco disponíveis para a formação de ligações químicas com sobreposição interorbital efetiva, apresentando, portanto, uma baixa influência sobre geometria de coordenação. Além disso, o preenchimento gradual dos orbitais 4f provoca uma blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro elétron 4f causando assim uma diminuição do raio em torno de 20% do La ao Lu, denominada “contração lantanídica” (Fig. 4).^{18,20}

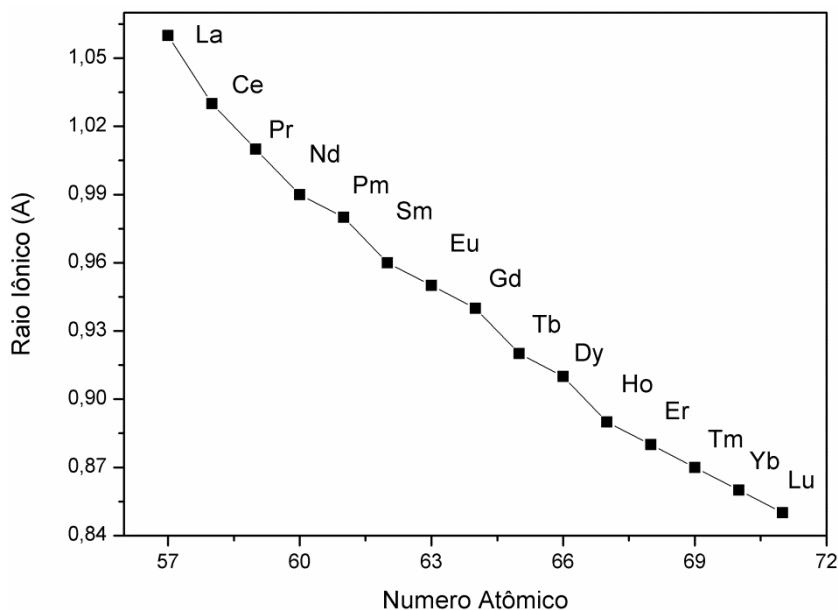


Figura 4: Relação do número atômico com o raio iônico (Contração Lantanídica).^{18,20,21}

Através do fenômeno da contração lantanídica foram observadas experimentalmente algumas tendências em seus complexos, como aumento na estabilidade termodinâmica, diminuição no número de coordenação, aumento do caráter iônico da ligação metal-ligante, decréscimo na temperatura de decomposição térmica e alterações na solubilidade.^{18,20,21}

Os íons Ln trivalentes $3+$ são classificados por Ahrlund, Chatt & Davies na classe “a” ou de acordo com a teoria de Pearson, como ácidos duros.^{22,23} Deste modo, esses íons se ligam às bases duras, preferencialmente aquelas que possuem como sítios de coordenação átomos de oxigênio ou nitrogênio, enquanto frente às bases moles, como átomos de enxofre ou fósforo, a coordenação não é favorecida.²⁴ Os números de coordenação (NC) 7, 8 e 9 são os mais usualmente encontrados para os íons TR, podendo chegar a maiores, como 10, 11 e 12, dependendo da natureza do ligante envolvido na complexação, resultando em uma grande variedade estereoquímica. Porém, NC menores que 6 são pouco frequentes para os compostos de Ln^{3+} e ocorrem somente em casos de ligantes volumosos.^{18,25} O caráter não direcional dos orbitais 4f é uma das propriedades marcantes dos lantanídeos relacionados às geometrias de coordenação adotadas, fazendo com que o arranjo espacial dependa apenas de fatores estéreis, das repulsões entre ligantes e do raio dos íons Ln^{3+} , enquanto os metais do bloco d possuem, em sua maioria, geometrias pré-estabelecidas.^{18,25}

Do ponto de vista eletrônico, os íons TR (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , e Lu^{3+}) não possuem níveis de energia eletrônicos que possam provocar os processos de excitação e de luminescência na região do ultravioleta ao visível, devido a não população ou total preenchimento dos orbitais 4f. No entanto, do íon Ce^{3+} ao Yb^{3+} os orbitais 4f são parcialmente preenchidos e, portanto, apresentam níveis de energia característicos, expondo uma abundância de propriedades luminescentes na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).^{18,26}

A palavra “terras” deve-se ao fato de que, nos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que o termo “terra” era, à época, uma designação geral para óxidos metálicos, enquanto o termo “rara” decorre do fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo ainda a sua separação bastante complexa. Devido a sua elevada similaridade química, a separação dos lantanídeos para obtenção dos elementos individuais torna-se uma tarefa de alto grau de dificuldade, com diferenças muito pequenas entre si em relação à solubilidade de seus compostos, estado de oxidação e por possuírem raios iônicos bastante próximos, a substituição de uma TR por outra é livre de impedimentos em diversos retículos cristalinos. Atualmente, a China detém as maiores reservas e produção mundial desses elementos, além do maior número de publicações indexadas em assuntos relacionados desde 2002.^{18,19, 27}

Podemos observar na Fig. 5 as principais aplicações das TR e a porcentagem que cada tipo de utilização consome do total desses elementos. As aplicações desses metais consistem, de modo geral, na exploração das propriedades magnéticas, ópticas ou redox que tais elementos possuem.

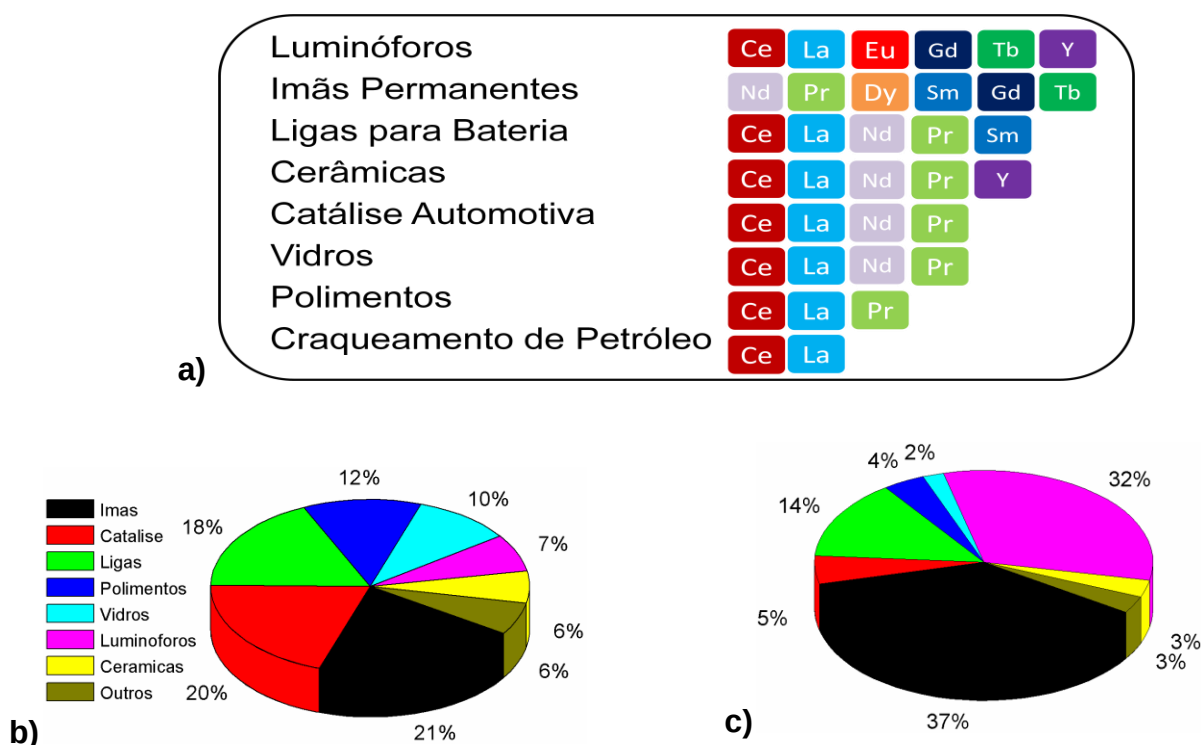


Figura 5: (a) Principais aplicações das TR e seus percentuais utilizados em termos de (b) volume e (c) valor.¹⁹

Vemos que entre as aplicações mais comuns, a catálise envolve praticamente 1/5 do volume total consumido de TR, principalmente no craqueamento do petróleo e na composição de redutores das emissões poluentes por motores automotivos. Apesar de contribuir com uma grande fração do consumo de TR, a catálise corresponde, contudo, a apenas 5% do valor agregado a esses elementos, já que nesses processos utilizam-se principalmente La e Ce (mais abundantes e baratos). Por outro lado, embora a fabricação de materiais luminescentes envolva o consumo de apenas 7% do volume total de lantanídeos, os produtos gerados por essa atividade correspondem a mais de 1/3 do valor agregado às TR, já que, para essas aplicações, são necessários elementos (Eu, Tb, Gd, Y) de menor abundância e com elevado grau de pureza (no mínimo 99,9%).¹⁹

As propriedades fotoluminescentes de compostos de coordenação, que iremos abordar na próxima seção, são observadas quando nos seus centros metálicos estão TRs como, por exemplo, Eu^{3+} e Tb^{3+} . Novamente pode-se explicar essas propriedades pela consequência da localização interna dos orbitais 4f, pois devido ao efeito de proteção por parte dos orbitais 5s e 5p em relação ao ambiente

químico externo, torna os elétrons 4f pouco afetados por efeitos do campo ligante. Deste modo, os efeitos do ambiente químico sobre as propriedades eletrônicas dos Ln são pouco significativos, resultando na ocorrência de linhas estreitas de absorção e de emissão oriundas das transições f-f. Estas linhas estreitas estão mostradas na Fig. 6 que traz espectros de emissão genéricos de algumas TRs trivalentes, tais como Tb (verde), Disprósio (Dy) (azul), Eu (vermelho) e Samário (rosa), podendo existir variações dessas cores para os respectivos íons TR.¹⁹

Compostos luminescentes são usados, por exemplo, em lâmpadas fluorescentes, aparelhos de diagnóstico médico e para formar as imagens nas telas de televisores, computadores e celulares: LEDs (*light-emitting diodes*) e OLEDs (*organic light-emitting diodes*), lasers e marcadores ópticos luminescentes, entre outros como já mencionado.¹⁹

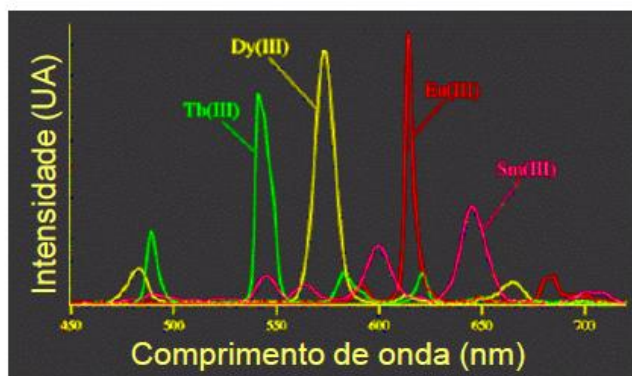


Figura 6: Espectros de emissão dos íons lantanídeos Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} e Sm^{3+} . As cores das linhas são correspondentes às cores emitidas por cada íon.

1.5 Luminescência

O físico alemão Wiedemann utilizou o termo luminescência pela primeira vez em 1888 para definir “todos os fenômenos da luz que não são condicionados unicamente pelo aumento da temperatura”.²⁸ A mais recente definição da IUPAC para luminescência seria a emissão espontânea de radiação eletromagnética por uma espécie eletronicamente excitada que não está em equilíbrio térmico com seu ambiente.²⁹ Ou seja, pode-se definir a luminescência como um processo em que um estado eletrônico de uma substância é excitado por alguma energia externa, sendo que a energia de excitação é devolvida na forma de luz.²⁶ Os fenômenos de luminescência mais importantes podem ser classificados de acordo com o tipo de excitação que levou à formação do estado excitado (Tabela 1).

Tabela 1: Classificação dos fenômenos de luminescência segundo o tipo de excitação e exemplos para cada tipo de fenômeno

Fenômeno	Tipo de excitação	Exemplos
Fotoluminescência	Fótons	Rodamina, fluoresceína, quinino.
Quimiluminescência	Energia proveniente de reações químicas.	Luminol, Peróxi-oxalato, Cloreto de oxalila.
Bioluminescência	Quimiluminescência em sistemas biológicos.	Vagalume, animais marinhos abissais.
Eletroluminescência	Diferencia de potencial elétrico.	Relâmpagos, <i>displays</i> eletrônicos.
Triboluminescência	Energia Mecânica.	Açúcar, tartarato de sódio.

A fotoluminescência é caracterizada por uma excitação por fótons de energia média ou baixa, na faixa do ultravioleta, do visível ou mesmo do infravermelho próximo.²⁶

Fundamentalmente, os processos de luminescência são classificados com relação à natureza das transições eletrônicas envolvidas. Com isso temos as regras de seleção que são os requisitos necessários para ocorrência de uma transição entre dois estados eletrônicos. Os termos espectroscópicos podem ser considerados para a notação facilitando assim as regras de seleção para os diferentes tipos de transição eletrônica. Um termo espectroscópico assume a forma $(2S+1)L_J$ e denota uma configuração eletrônica única de um sistema multieletrônico consistindo em uma representação particular dos números quânticos de momento angular envolvidos no sistema. Os números quânticos de momento angular compreendem o número quântico de momento angular orbital total (L) que assume valores de 0, 1, 2, 3 etc., sendo representado pelas letras maiúsculas S, P, D, F etc.. O segundo número quântico de momento angular envolvido é o número quântico de spin total (S) podendo assumir valores de múltiplos de $\frac{1}{2}$, sendo que, na representação do termo espectroscópico, usa-se a multiplicidade do sistema (2S+1), que assume valores inteiros maiores que zero. Assim, quando a multiplicidade assume um valor de 1, temos o sistema sendo um estado singlete, 2, estado dublete, 3, um estado triplete, e assim por diante. Finalmente, o terceiro número quântico representado é o número quântico de momento angular total (J), que consiste na combinação do

momento angular orbital total (L) com o momento angular de spin total (S). Essa combinação é geralmente conhecida como acoplamento spin-órbita (LS), sendo que o número quântico J assume valores de (L+S) a (|L-S|).³⁰

Com isso, para que uma transição entre dois estados $(2S+1)L_J$ e $(2S^*+1)L^*_{J^*}$ seja permitida a condição da conservação do momento angular total deve ser atendida, assim podemos definir a primeira regra de seleção como $\Delta J=0, \pm 1$ (exceto $J=0 \leftrightarrow 0$). Já que o spin do elétron é igual a $\pm 1/2$, uma alteração no spin total dos elétrons (limitada a $\pm 1/2$) não será compensada pela alteração no valor de J, introduzida pela absorção ou emissão de um fóton, com isso, deriva-se a regra de spin de que $\Delta S=0$, representando a conservação do spin total. Dessa forma a alteração no momento angular total deverá ser compensada por uma alteração no momento angular orbital, logo $\Delta L=0, \pm 1$.³¹

Assim, as regras de seleção tradicionais podem ser resumidas como:

$\Delta J=0, \pm 1$ (exceto se $J=0 \leftrightarrow 0$); $\Delta S=0$ e $\Delta L=0, \pm 1$ (exceto se $L=0 \leftrightarrow 0$).

Utilizando agora as regras de seleção pode-se fazer uma classificação usualmente conhecida dos fenômenos de luminescência para se diferenciarem as emissões provenientes de transições permitidas e proibidas. Quando uma emissão é resultado de uma transição permitida e, portanto, tem elevada probabilidade de acontecer, o estado emissor provavelmente irá possuir um baixo tempo de vida ($<10^{-8}$ s), e o fenômeno é denominado fluorescência. Além disso, nesses casos as emissões tornam-se não observáveis quando se retira a fonte de excitação. Por outro lado, se uma emissão é resultado de uma transição proibida, ou seja, fogem as regras de seleção supracitadas e, conseqüentemente, possui baixa probabilidade de ocorrência, o estado excitado emissor tende a possuir um tempo de vida relativamente alto ($>10^{-6}$ s), e o fenômeno é chamado de fosforescência. Assim, associa-se esse termo a emissões que persistem mesmo quando cessada a fonte de excitação.³¹

Diferenciar os fenômenos de fotoluminescência através dos tempos de vida do estado excitado não reflete necessariamente a natureza da transição, como já foi dito, sugere-se o uso do termo fluorescência para transições permitidas por spin ($\Delta S=0$) e fosforescência para transições proibidas por spin ($\Delta S \neq 0$).³¹

Dada à equação (1), onde (N) é a população do estado excitado e (t) o tempo, pode-se calcular o chamado tempo de vida de estado excitado (τ) já mencionado

nesta seção. Nota-se que a população de um estado excitado emissor varia de acordo com uma equação do tipo $y = A e^{-x/b}$ (decaimento exponencial de primeira ordem). Portanto, linearizando a equação (1) com um gráfico do logaritmo natural da intensidade de emissão em função do tempo deve fornecer uma reta de coeficiente angular igual a $-1/\tau$. Altos valores de τ podem corresponder a uma baixa probabilidade de decaimento e, portanto, tendência de uma transição proibida. Por outro lado, baixos valores de τ são uma indicação de uma transição permitida pelas regras de seleção.³¹

$$N(t) = N(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

Dois parâmetros importantes quando tratamos de luminescência são os chamados “rendimento quântico” e “eficiência quântica” que podem ser erroneamente usados como sinônimos. Podemos definir a eficiência quântica (η), para um determinado estado excitado, sendo a razão entre a taxa de decaimento radiativo, A_{rad} e a taxa total de decaimento, $A_{TOT}=A_{rad}+A_{nrad}$. Logo, temos que:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad}+A_{nrad}} \quad (2)$$

Assim vemos que a eficiência quântica não depende do mecanismo de formação do estado excitado. O rendimento quântico (q) é uma grandeza relacionada a todo o sistema em questão, sendo definida como a razão entre o fluxo de fótons emitidos pelo sistema (φ_{EM}) e o fluxo de fótons absorvidos pelo o sistema (φ_{AB}).

$$q = \frac{\varphi_{EM}}{\varphi_{AB}} \quad (3)$$

Portanto, pode-se inferir que um valor elevado de η não remete necessariamente em um alto valor de q , ademais quanto há vários níveis eletrônicos nos processos de absorção/emissão.

Quando se analisa em termos práticos as cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticas. 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 $z(\lambda)$ (Fig. 7), 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.³²

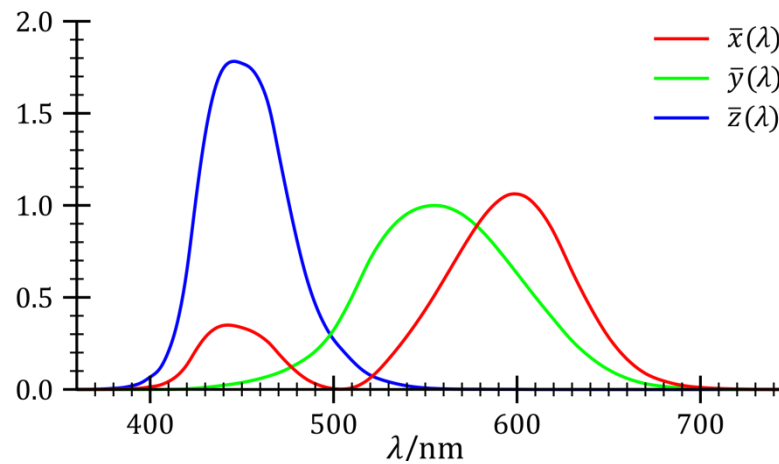


Figura 7: Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

Em outras palavras, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional num plano xy. Este plano é definido como o diagrama de cromaticidade padrão CIE (Fig. 8). Com isso, 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.^{32,33}

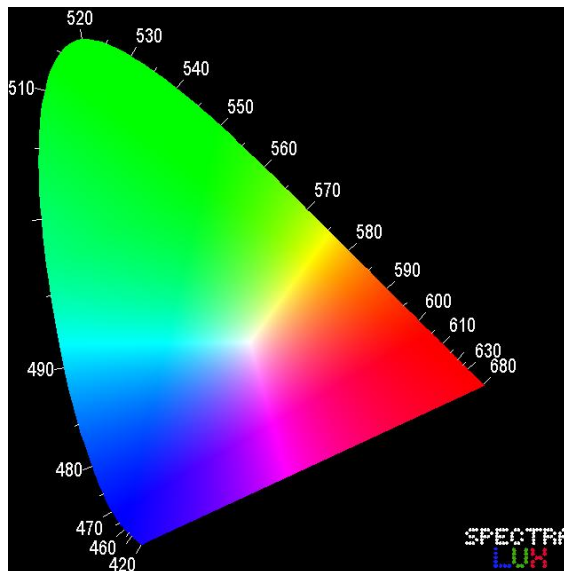


Figura 8: Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas de cores da região espectral visível (adaptado do programa *Spectra-lux*).

1.6 Aspectos gerais sobre a luminescência dos íons Lantanídeos

Quando são analisados os espectros de absorção e emissão dos elementos do bloco d e f nota-se a pronunciada diferença entre eles. A absorção de luz pelos complexos de metais de transição dá origem a bandas de absorção bastante largas que são atribuídas, na maioria das vezes, pelas fortes interações entre o centro metálico e os ligantes, os quais exibem um desdobramento de campo cristalino na faixa de $10000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$, no caso de compostos de coordenação da primeira série de transição. Já para os complexos dos íons Ln, os efeitos do campo cristalino são pouco pronunciados, da ordem de $50 - 200 \text{ cm}^{-1}$, pela natureza interna dos elétrons 4f, como já mencionado, resultando na fraca interação com os ligantes e nos espectros de transição f-f que exibem bandas finas.^{18,21,25,26} Vale ressaltar, porém, que através da influência do ambiente químico gerado pelo ligante, as transições f-f apresentam alguns deslocamentos, possibilitando a interpretação dos dados experimentais a partir de seus espectros de absorção e emissão e gerando cores cada vez mais puras dependendo do ligante (Fig. 6).^{25,26}

Para termos uma visão geral sobre os aspectos luminescentes dos íons Ln podemos analisar a Tabela 2, onde temos as configurações eletrônicas dos íons TR^{3+} no estado fundamental, raio iônico, bem como os números quânticos (S, L e J) e níveis de energia $^{2S+1}L_J$. Pela regra de Hund, onde: O termo com maior multiplicidade de spin ($2S+1$) representa o nível fundamental; no caso de vários termos com a mesma multiplicidade de spin, o estado com maior valor de L é o de menor energia e finalmente; o nível de menor energia tem o menor valor de J se o subnível possuir menos da metade de elétrons preenchidos e maior valor de J no caso de subníveis com mais da metade de elétrons preenchidos. Assim, determina-se o estado fundamental do átomo ou do íon. Portanto, para os íons Ln tem-se, do Ce^{3+} ao Eu^{3+} : $J = L - S$, pois o número de elétrons 4f é menor que 7 e do Tb^{3+} ao Yb^{3+} : $J = L + S$, pois o número de elétrons 4f é maior que 7.

Tabela 2: Raio iônico, número de elétrons no subnível 4f, números quânticos, configuração eletrônica e níveis de energia dos TR^{3+ 26}

Íon TR ³⁺	Raio iônico (Å)	Elétrons 4f	S Σs	L Σl	J $\Sigma(L \pm S)$	Config. (^{2S+1} L _J)
₂₁ Sc ³⁺	0,68		0	0	0	[Ar]3d ⁰ (¹ S ₀)
₃₉ Y ³⁺	0,88		0	0	0	[Kr]4d ⁰ (¹ S ₀)
₅₇ La ³⁺	1,06		0	0	0	[Xe]4f ⁰ (¹ S ₀)
₅₈ Ce ³⁺	1,03	↑	1/2	3	5/2	[Xe]4f ¹ (² F _{5/2})
₅₉ Pr ³⁺	1,01	↑ ↑	1	5	4	[Xe]4f ² (³ H ₄)
₆₀ Nd ³⁺	0,99	↑ ↑ ↑	3/2	6	9/2	[Xe]4f ³ (⁴ I _{9/2})
₆₁ Pm ³⁺	0,98	↑ ↑ ↑ ↑	2	6	4	[Xe]4f ⁴ (⁵ I ₄)
₆₂ Sm ³⁺	0,96	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	5/2	[Xe]4f ⁵ (⁶ H _{5/2})
₆₃ Eu ³⁺	0,95	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	0	[Xe]4f ⁶ (⁷ F ₀)
₆₄ Gd ³⁺	0,94	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	7/2	0	7/2	[Xe]4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
₆₅ Tb ³⁺	0,92	↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	6	[Xe]4f ⁸ (⁷ F ₆)
₆₆ Dy ³⁺	0,91	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	15/2	[Xe]4f ⁹ (⁶ H _{15/2})
₆₇ Ho ³⁺	0,89	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	8	[Xe]4f ¹⁰ (⁵ I ₈)
₆₈ Er ³⁺	0,88	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑	3/2	6	15/2	[Xe]4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})
₆₉ Tm ³⁺	0,87	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑	1	5	6	[Xe]4f ¹² (³ H ₆)
₇₀ Yb ³⁺	0,86	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	1/2	3	7/2	[Xe]4f ¹³ (² F _{7/2})
₇₁ Lu ³⁺	0,85	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	0	0	0	[Xe]4f ¹⁴ (¹ S ₀)

Os íons Ln são diferenciados pelo preenchimento gradual dos orbitais 4f, como já citado, que são protegidos do ambiente externo pelos orbitais 5s e 5p, conferindo assim aos Ln propriedades eletrônicas especiais. Com tanto destaque é importante conhecer as representações das superfícies limite dos orbitais 4f para um átomo hidrogenóide como mostrado na Figura 9 e assim compreender as operações de simetria e consequentemente as transições f-f.

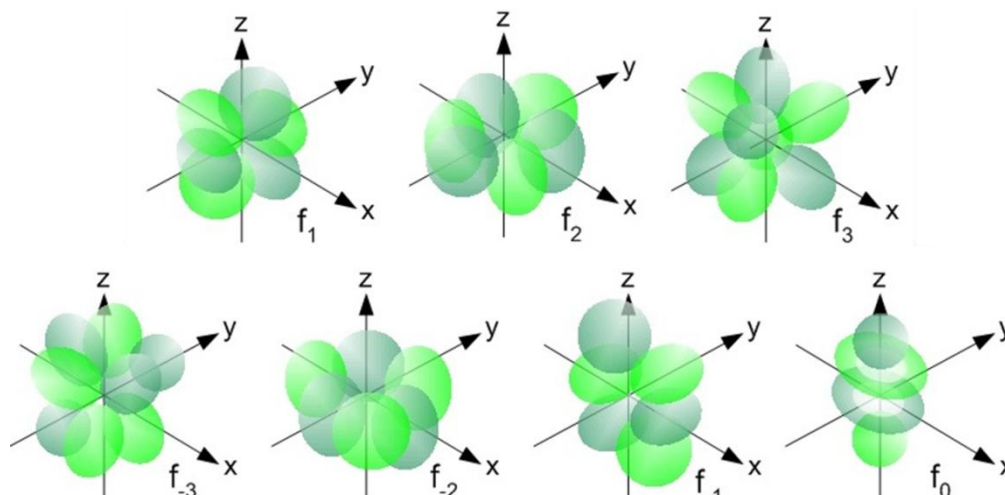


Figura 9: Representação das superfícies limites dos orbitais 4f para um átomo hidrogenóide.

Assim como para os orbitais d, a diminuição da simetria de um campo esférico para um campo ligante proporciona uma quebra na degenerescência dos orbitais 4f. No entanto, como o número atômico dos Ln é relativamente alto, o acoplamento spin-órbita é bastante intenso, tornando os termos $(2S+1)L$ de uma configuração 4f não-degenerados mesmo sem a presença de um campo ligante.

Como explicado na seção anterior, podemos lançar mão agora das regras de seleção visto que as transições eletrônicas 4f–4f são proibidas pela regra de Laporte ($\Delta L = 0, \pm 1$), resultando em baixos coeficientes de absorvidade molar ($< 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Porém, pelas interações com o campo ligante e estados vibracionais as funções de onda dos orbitais 4f sofrem misturas de estados eletrônicos de diferentes paridades. Com isso, as transições entre os diferentes níveis de energia nos íon Ln não respeitam precisamente às regras de seleção estipuladas, ocasionando misturas de diferentes J, com mesmos L e S (*J-mixing*) tornando estas transições possíveis. Um exemplo mais comum é a mistura de 7F_0 como 7F_2 , possibilitando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para o íon Eu^{3+} .^{34,35}

Buscando um melhor entendimento dos desdobramentos das linhas estreitas do espectro de emissão de compostos luminescentes, consideramos que quando

um íon TR^{3+} está em um ambiente químico, os níveis de energia J desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança ao redor do íon. Com isso, o campo ligante nos íons TR^{3+} favorece a quebra de degenerescência contida no número quântico J , fenômeno este conhecido como efeito Stark, que depende da simetria ao redor do íon. Como consequência, o número de subníveis se desdobra em no máximo $(2J + 1)$ componentes para valores J . Podemos exemplificar o efeito Stark através de um espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Fig. 10).³⁶

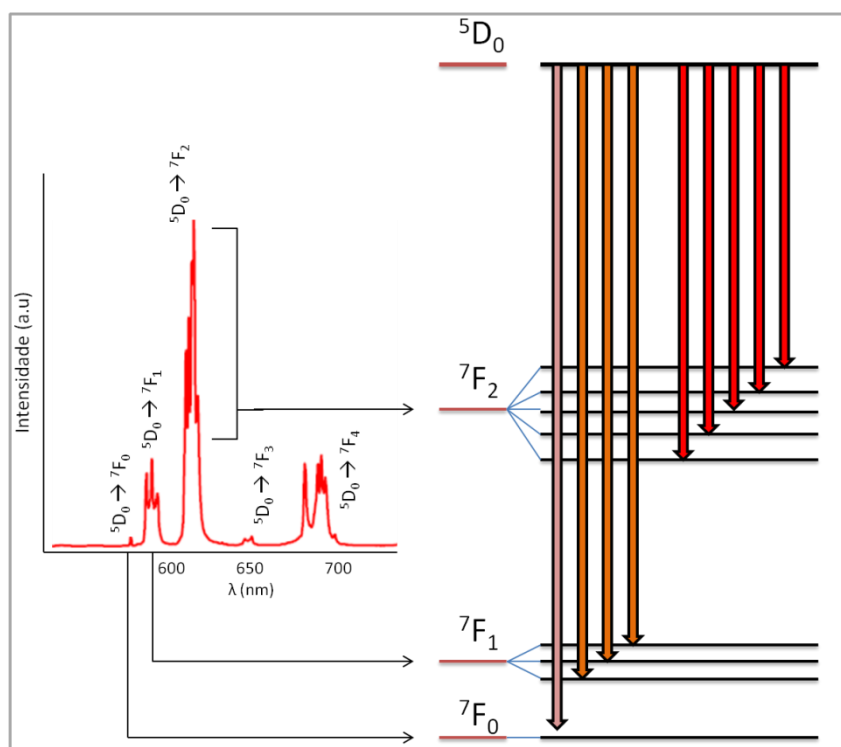


Figura 10: Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$, ilustrando a quebra de degenerescência (efeito Stark – $2J + 1$) causado pelo ambiente químico dos ligantes.

Tendo o conhecimento dos desdobramentos dos subníveis podemos entender então que os termos que estão se desdobrando denominam-se termos espectroscópicos, originados das configurações $4f^n$ dos íons TR^{3+} . Observam-se na Figura 11 os principais potenciais de distúrbio que resultam no desdobramento dos níveis de energia dentro de uma configuração $4f^n$. Nota-se que as interações spin-órbita nos íons Ln são preponderantes em relação às interações do campo ligante. No entanto, para que ocorra a diferenciação dos espectros de emissão e, conseqüentemente, distinção de cores emitidas dos compostos contendo TR o efeito provido pelo campo ligante é crucial.^{25,26,34}

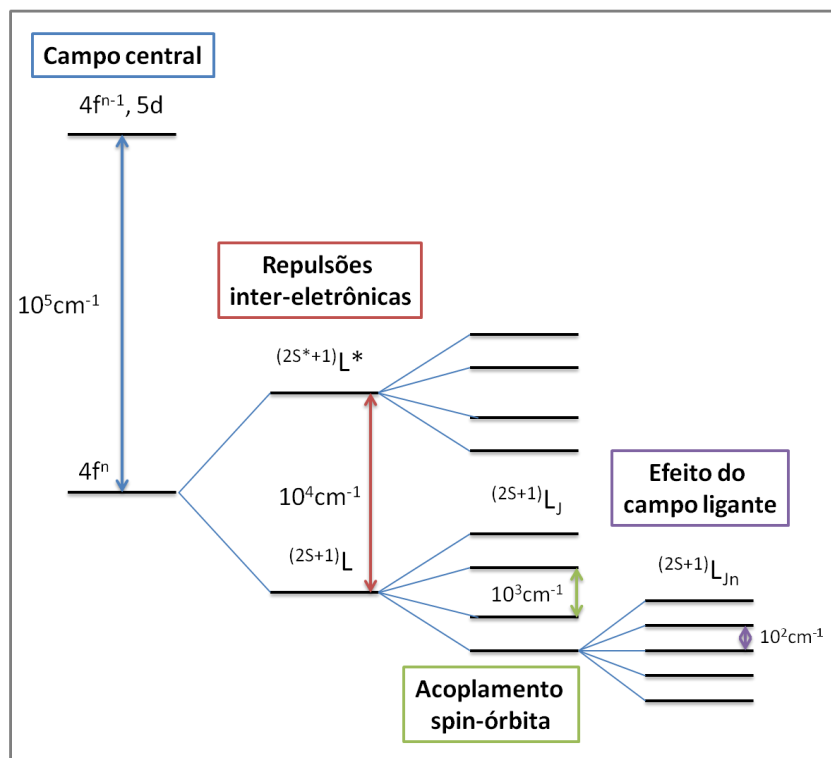


Figura 11: Diagramas parciais de energia dos íons TR com efeitos do campo central, repulsões inter-eletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo ligante.

De acordo com os efeitos descritos, foram determinados experimentalmente, considerando os espectros ópticos de cada íon dopado em matrizes cristalinas de LaF_3 (Fig. 12), os níveis de energia experimentais característicos dos elétrons $4f$ pertencentes aos íons TR^{3+} , também conhecido como diagrama de Dieke, podendo ser utilizado como referência para íons TR^{3+} .³⁷

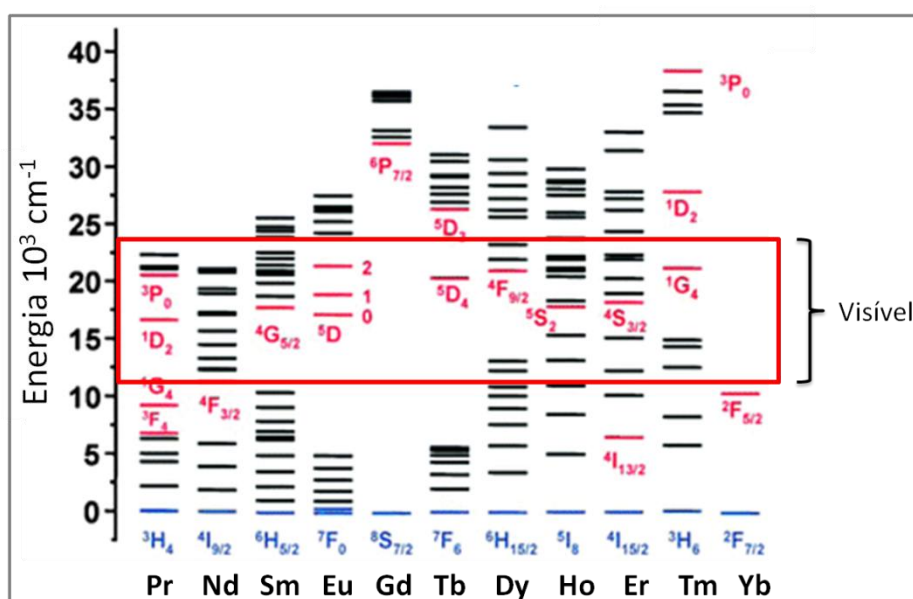


Figura 12: Estrutura dos níveis de energia de alguns TR baseado nas energias de campo cristalino dopados com matrizes de LaF_3 .³⁸

Apesar das transições eletrônicas gerarem espectros de emissão com bandas finas e, assim, luminescência dos compostos em cores com apreciável valor de pureza de acordo com o CIE, a emissão de luz pela absorção por excitação direta nos níveis 4f não é suficiente, devido ao baixo coeficiente de absorção molar dos íons TR^{3+} . Surge então, alternativamente, a necessidade da utilização de ligantes orgânicos para atuar como sensibilizadores, promovendo os complexos de TR^{3+} a compostos moleculares conversores de luz (CMCL). O fenômeno, conhecido como efeito antenna (Fig. 13), inicia-se através da excitação diretamente realizada na banda de absorção do ligante e esta energia é transferida para os níveis 4f do íon TR^{3+} , sucedida da emissão de luz, na região do visível, característica do íon metálico.³⁹ A descrição das características de emissão de luz dos complexos de TR utilizando ligantes orgânicos como sensibilizadores foi iniciada em 1942 e foi observado uma intensidade maior nas TR^{3+} quando coordenada à dicetonas e salicilatos, sendo ainda que ao analisar os espectros de emissão não era observada a banda de emissão do ligante.⁴⁰ Isso marcou o início de investigações mais aprofundadas da influência de ligantes orgânicos na luminescência de TR, resultando em uma nova área de pesquisa que demonstra grande interesse científico até então.^{41–44}

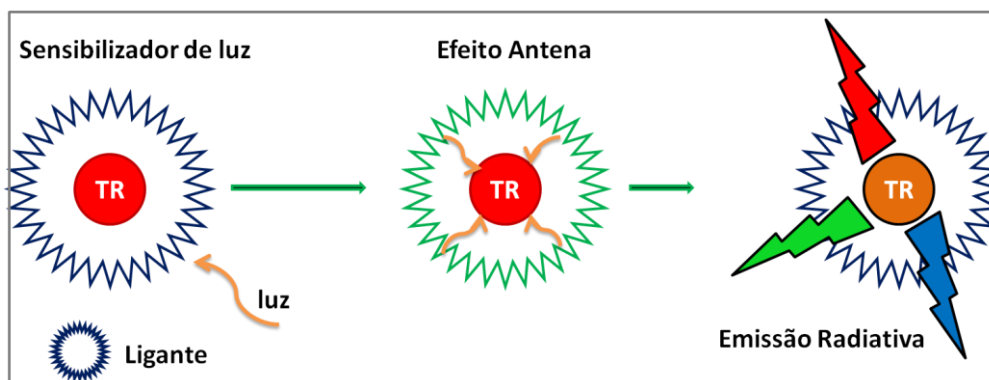


Figura 13: Demonstração simples do efeito antena nos complexos contendo íons TR^{3+} .

Quando a emissão de luz ocorre através dos íons TR^{3+} o termo “luminescência” é utilizado em detrimento das nomenclaturas usuais “fluorescência” ou “fosforescência”. Pode-se explicar essa denominação, pois estes dois termos são utilizados quando se faz referência a emissão de luz por moléculas unicamente orgânicas e ainda deve-se levar em conta a teoria por trás do mecanismo de cada fenômeno, como já citado na sessão 1.5.^{25,26,45}

Sendo o efeito antena o processo essencial para o elevado rendimento quântico de emissão dos CMCL's, observando a Figura 14 podemos compreender a natureza do fenômeno de transferência de energia intramolecular entre os ligantes e os íons TR^{3+} . Inicialmente ocorre a excitação do ligante com radiação ultravioleta, seguindo então pelos seguintes passos possíveis:

- O ligante orgânico do CMCL de TR^{3+} é excitado para um nível vibracional do primeiro estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S^*$).
- Logo após, ocorre uma conversão interna (CI) rápida para os níveis vibracionais mais baixos do estado S^* , sendo essas transições **não radiativas**. Sequencialmente dois caminhos são permitidos, sendo uma das opções o estado S^* decai **radiativamente** para o estado S_0 (fluorescência molecular) e outro caminho seria a ocorrência do cruzamento intersistema (CIS), **não radiativo**, do estado S^* para um estado tripleto (T_1) de menor energia.
- A energia no estado T_1 da etapa anterior pode decair **radiativamente** para o estado fundamental S_0 , transição proibida por spin, $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescência molecular) ou, continuando o percurso para emissão do íon TR^{3+} , ocorre no complexo a transferência de energia (TE) intramolecular pela transição **não radiativa** do estado tripleto T_1 para um estado excitado do íon TR^{3+} , $(^2S+1)L_J$.
- Após o processo de TE intramolecular ($T_1 \rightarrow \text{TR}^{3+}$), o íon TR^{3+} exibe a luminescência por meio das transições **radiativas** intraconfiguracionais 4f-4f, podendo também, ser desativado por processos **não-radiativos**.

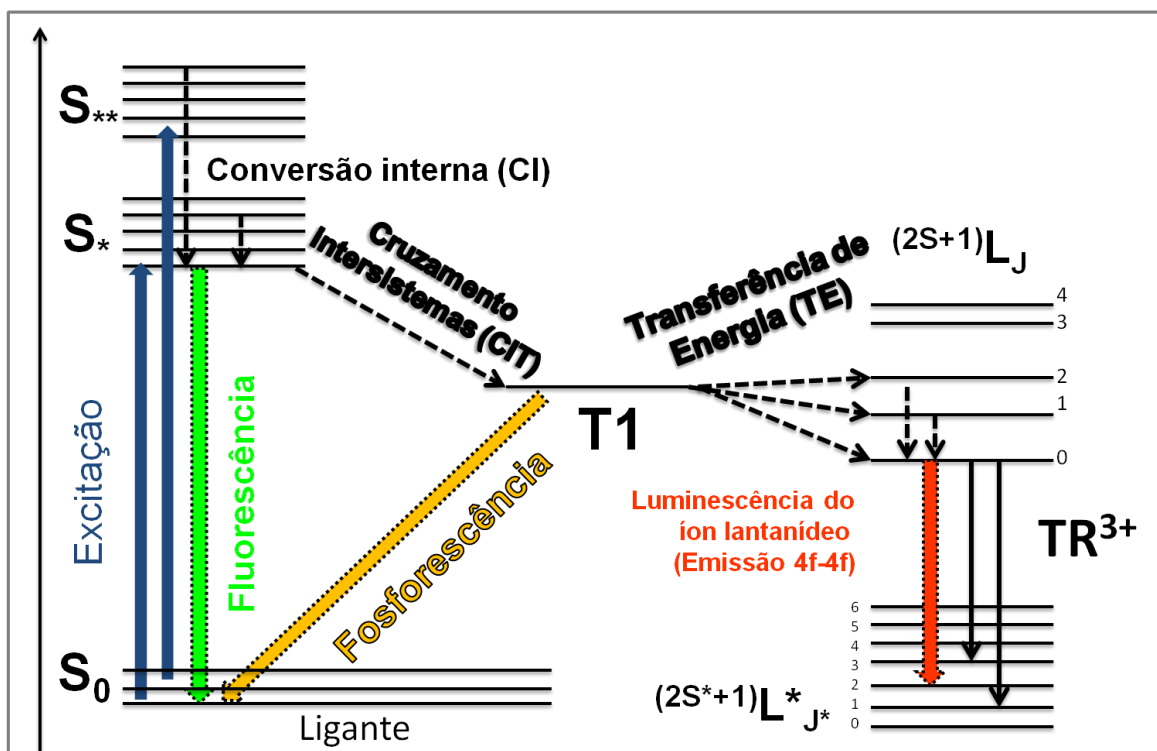


Figura 14: Diagrama de Jablonski com mecanismos luminescentes dos complexos de TR.^{18,26,31}

Teoricamente as transições radiativas do íon TR^{3+} poderiam ter maiores eficiência e rendimentos se não fossem suprimidas pelos acoplamentos vibrônicos, principal causa de desativação não radiativa dos íons TR^{3+} , ocorrendo com o ligante orgânico e com moléculas de solventes coordenadas ou na rede cristalina dos complexos. Para contornar essa adversidade e aumentar a luminescência dos íons TR^{3+} , é necessário utilizar algumas estratégias para diminuir as perdas não radiativas de energia, bem como a fluorescência e a fosforescência do ligante. Com isso em mente é primordial encontrar ligantes que exerçam com eficiência o “efeito antena”.⁴⁶ Com isso, faz-se imprescindível o conhecimento dos determinados estados (níveis de energia) denominados estados emissores dos íons TR^{3+} . O processo de transferência de energia, alguns apresentados no diagrama de Dieke (Fig. 12), como por exemplo: Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \approx 17.800 \text{ cm}^{-1}$), Dy^{3+} ($^4\text{F}_{9/2} \approx 20.960 \text{ cm}^{-1}$) e ainda os três metais que foram empregados neste trabalho, Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \approx 17.250 \text{ cm}^{-1}$), Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \approx 20.430 \text{ cm}^{-1}$) e Gd^{3+} ($^6\text{P}_{7/2} \approx 32.000 \text{ cm}^{-1}$).^{37,47} Desta forma a luminescência observada em complexos de TR^{3+} é altamente dependente e sensível à posição do estado T1 do ligante em relação ao nível emissor do íon TR^{3+} , pois como foi visto a TE é crucial na transição $\text{T1} \rightarrow \text{TR}^{3+}$.^{44,48-51} A condição a ser seguida do estado T1 do ligante para popular um nível emissor dos íons TR^{3+} complexados,

é que este possua energia próxima, mas superior, à energia do nível emissor do íon TR^{3+} . Caso contrário, ou seja, se a energia do estado T1 do ligante for próxima ou abaixo do nível emissor do íon TR^{3+} o processo de retrotransferência é favorecido, fazendo com que a TE não seja eficiente.^{45,46}

Recentemente, várias classes de ligantes orgânicos têm sido testados como bons transferidores de energia para íons TR^{3+} . Em sistemas contendo íons TR^{3+} frequentemente se utilizam os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} , normalmente a baixa temperatura ($T=77\text{ K}$), minimizando efeitos vibracionais, para a determinação do estado T1 dos ligantes pesquisados, que como já sabemos é de suma importância para TE no efeito antena. Explica-se a utilização deste metal TR, pois como o nível excitado de mais baixa energia do Gd^{3+} é (${}^6\text{P}_{7/2}$, $\approx 32.000\text{ cm}^{-1}$), este nível apresenta energia mais elevada do que o estado T1 de grande maioria dos ligantes, mostrando outra função interessante dos metais TR. As pesquisas envolvendo a determinação da energia do estado T1 dos ligantes 4-(9H-carbazol-9-il)benzoico (czb), 3-hidroxipicolinamida (Hhpa), tetrafenilimidodifosfinato (tpip) e ácido fenoxiacético (HPOA), além de muitos outros, demonstram que a investigação dos estados T1 dos ligantes orgânicos, com o propósito de serem sensibilizadores nos CMCL's, é de extrema relevância no campo de estudos dos luminóforos.⁵²⁻⁵⁵

Esse grande interesse na investigação sobre os compostos de coordenação luminescentes com base nos íons TR como os centros emissores de luz, obviamente advém das propriedades únicas apresentadas por estes metais, como as bandas de emissão estreitas e os longos tempos de vida dos estados excitados (da ordem de milissegundos). Essas bandas de emissão estreitas conferem uma alta pureza de cores para aplicações em *displays* (telas), enquanto longos tempos de vidas fornecem intensidades consideráveis para aplicações práticas em luminescência resolvida no tempo em diagnóstico médico. Novos complexos luminescentes derivados de ligantes orgânicos e metais térbio e európio têm sido investigados, apresentando propriedades fotoluminescentes que podem leva-los a utilização em OLEDs, como uma camada luminescente verde e vermelha, respectivamente.^{48,55-60}

1.7 Metal Organic Frameworks

Nos últimos 20 anos, houve progressos consideráveis na busca por materiais porosos conhecidos como *metal organic frameworks* (MOFs) sendo sua síntese e

caracterização amplamente investigado devido estes compostos serem potenciais adsorventes de CO₂ e outros gases, através da sua boa capacidade e seletividade para tais moléculas, além de poder ser utilizado em catálise heterogênea e separação molecular.^{2,3,61} Numa abordagem simples, MOF é uma recente classe de sólidos híbridos porosos, que resultam da reação entre espécies orgânicas e inorgânicas que se ligam fortemente entre si formando uma rede bi ou tridimensional. São, por isso, conhecidos como polímeros de coordenação.⁶² Os MOFs possuem várias aplicações, tais como o armazenamento de gás^{63–65}, separação molecular³, catálise⁶⁶, fotoluminescência³⁶, biomarcadores.⁶⁶ Em termos de porosidade os MOFs preenchem uma lacuna entre as zeólitas microporosas (tamanho de poro menor que 2 nm) e silicatos mesoporosos (tamanho de poro 2 nm a 50 nm). Devido a sua estrutura bi ou tridimensional, os MOFs apresentam baixas densidades e grandes áreas superficiais que permitem sua aplicação, principalmente, na área de adsorção e armazenamento de gases.⁶⁷

No que diz respeito à síntese dos MOFs, uma grande variedade de métodos tem sido explorada, como reações hidrotermais e solvotermiais, micro-ondas, microemulsões, métodos ultrassônicos e com uso de *templates*, no entanto, também já foram relatados procedimentos mais simples para produção de MOFs.^{65,68–72}

Em contraste aos MOFs de metais de transição, o número variável de alta coordenação (geralmente 7 a 10) e as geometrias flexíveis, tornam a coordenação e o controle da montagem de MOFs lantanídicos uma tarefa difícil. Embora os polímeros de coordenação com TR proporcionem uma maior oportunidade para a criação de estruturas potencialmente úteis não só para aplicações luminescentes, mas também maior capacidade de armazenamento de gás, em comparação com MOFs de metais de transição.⁷⁰ Possuindo, geralmente, elevada área superficial, os MOFs, pela presença de ligantes orgânicos e uma grande gama de centros metálicos, tornam-se passíveis de ajustes de tamanho e volume dos seus poros. Nos últimos anos, um grande volume de trabalho tem sido relatado sobre as propriedades de adsorção de gases em vários MOFs. E alguns estudos observam o efeito de ligantes orgânicos funcionalizados em propriedades de adsorção de MOFs.^{65,70,72,73}

Destaca-se a investigação das propriedades de adsorção de gás do 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octanozinco (II) [ZnDABCO] que possui síntese já conhecida e

mostrou efetiva adsorção frente ao CH_4 em 303 K até 175 bar. Além disso, já foi usado com eficácia para separação do o-xileno de outros C8 alquil-aromáticos. Recentemente, foi relatado também que gases como CO_2 , N_2 e CH_4 foram adsorvidos sobre este material até 15 bar e estudado a seletividade do material com mistura de gases.²

Recentemente foi estudada a estrutura, topologia e adsorção de gases de polímeros de terras raras. Os compostos apresentaram estrutura morfológica vista na Fig. 15 e, além disso, foram constatadas propriedades fotoluminescentes do material. Ademais, foram relatados resultados importantes de adsorção de gases como CO_2 e H_2S , característica interessante para purificação de gás natural e biogás como já comentado neste trabalho.⁷⁴

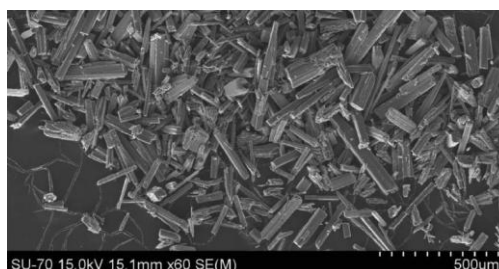


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura da amostra Diaquabis(fenantrolina)tris(furan-2,5-dicarboxilato)europio³⁺itrio³⁺ [(Y_{1.9}, Eu_{0.1})(phen)₂(fdc)₃(H₂O)₂] mostrando a morfologia do cristal.⁷⁴

A diversidade na utilização de MOFs também foi demonstrada no estudo da síntese do complexo carbônico anidrase artificial de cobalto com 2,6-bis(2-benzimidazolil)piridina onde este foi encapsulado nos poros do Tb-MOF com o intuito do sequestro biomimético de CO_2 através da precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3). Poucas abordagens baseada na utilização de um MOF como um transportador de um análogo biomimético ativo para sequestro de CO_2 são conhecidas, evidenciando a necessidade do estudo maior destes compostos.⁷⁵

Os MOFs estão ganhando espaço no âmbito de adsorção de gases fazendo frente a materiais já consolidados nessa área como zeólitas e carvão ativado devido a elevada área superficial de tal modo que aumenta suas capacidades de captura de CO_2 a pressões moderadas em comparação com zeólitas. Enquanto as zeólitas possuem capacidades de armazenagem superiores a pressões inferiores que 10 bar, as suas capacidades máximas são limitadas a um terço da capacidade dos MOFs a pressões superiores que 10 bar.³ As estruturas metal-orgânicas ainda proporcionam a característica de suportarem altas pressões sem redimensionar as

áreas ativas, comparando com zeólitas e carvão ativado os MOFs detêm até 3 vezes mais área ativa por unidade de peso.^{3,4,69} Além disso, mais importante que a capacidade adsortiva, a seletividade destes materiais impressiona, pois é uma propriedade relevante e de extrema raridade para utilização dos MOFs na separação de gases. Essas interações são determinadas por fatores como efeito de peneira molecular, equilíbrio termodinâmico e cinético.⁷⁶

1.8 Luminóforos e MOFs de Terras Raras

Tendo em mente o foco principal do trabalho, a síntese de MOFs e compostos de coordenação utilizando metais terras raras requer uma árdua tarefa de seleção dos ligantes. Assim sendo, foram analisadas e testadas três principais tipos de estruturas, discutidas a seguir, que fazem parte dos ligantes escolhidos e disponíveis para o desenvolvimento do trabalho em questão.

Dentre os sítios de coordenação dos ligantes utilizados, quatro deles são carboxilatos, amplamente utilizados na química de coordenação por conta de seus diversos modos de coordenação que são eles: monodentado, bidentado e em ponte, conforme ilustrado na Fig. 16 para o íon acetato. Na última década, em especial, o ácido benzenotricarboxílico (H_3BTC) foi profundamente estudado na construção de MOFs e mais recentemente o ácido benzeno tribenzóico (H_3BTB) e o ácido 4,4',4''-s-triazina-2,4,6-triiltribenzóico (H_3TATB) resultaram em novos tipos estruturais de polímeros de coordenação com aumento significativo de porosidade.⁷⁷

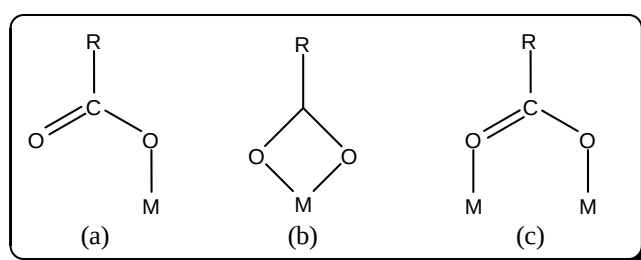


Figura 16: Representação dos modos de coordenação do íon acetato: (a) monodentado, (b) bidentado e (c) em ponte.

Embora na maioria das vezes esquecida, a estrutura dos ligantes que não se liga ao centro metálico é de fundamental importância, principalmente na construção de MOFs de TR que possam apresentar luminescência. Volta-se então a atenção ao anel triazina que está presente em quatro ligantes deste trabalho sendo três deles a

s-triazina, na qual os átomos de nitrogênio estão ligados de forma simétrica no anel de 6 membros, como a 1,3,5-triazina (Fig. 17(a)).

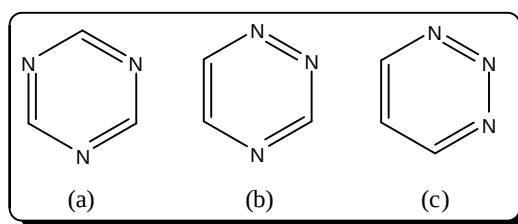


Figura 17: Estruturas químicas das triazinas: (a) 1,3,5-triazina ou s-triazina, (b) 1,2,4-triazina e (c) 1,2,3-triazina.

A triazina é um elemento estrutural adequado para ser incorporado em cristais líquidos termotrópicos, sendo que alguns ésteres aromáticos ligados a uma porção triazina já foram estudados e exibiram mesofases calamíticas, que são estruturas em forma de bastão, o qual está presente na grande maioria dos aparelhos de LCD.⁷⁸

Rotas sintéticas para síntese do ligante 2,2',2''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(azanedil)tribenzoato de sódio (**BAT**) e derivados já foram estudadas partindo de um composto barato, cloreto cianúrico (Fig. 18), sintetizando derivados de s-triazinas bi, tetra e multidentadas através de uma via simples de reação utilizando adição nucleofílica para a síntese dos ligantes multidirecionais e posteriormente complexação aos metais ferro e cromo.⁷⁹ Ressalta-se ainda o uso de duas triazinas, o próprio **BAT** e o 2,2',2''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(azanedil)triacetato trissódio (**AAT**), na construção de MOFs de metais de transição em trabalhos recentes, devido a adaptação a diferentes conformações e modos de coordenação de acordo com os requisitos geométricos de diferentes íons metálicos. Essa possibilidade de adaptação exibida pelas triazinas despertou bastante interesse para adequação aos metais TR, que possuem alto número de coordenação e esta adaptabilidade provém: da flexibilidade auxiliada com a presença de um espaçador -NHR- entre o anel s-triazina e a porção carboxilato; de sítios de coordenação multifuncionais fornecendo elevada probabilidade de estruturas com duas ou três dimensões; da presença de átomos de oxigênio e nitrogênio e anéis aromáticos que podem formar ligações de hidrogênio e interações de empilhamento (π - π), para alargar e estabilizar todo o MOF. Os métodos de síntese desses MOFs foram difusão e hidrotermal evidenciando a variedade de técnicas utilizadas apesar da dificuldade de obtenção dos materiais.^{80,81}

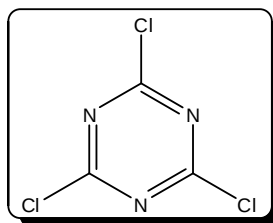


Figura 18: 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina ou cloreto cianúrico.

Quando se trata de síntese de materiais uma das principais preocupações em relação a MOFs é sua estabilidade térmica. O composto **BAT** já foi utilizado como um monômero para a preparação de polímeros resistentes a altas temperaturas⁸² e em comparação com H₃BTB este possuiu elevada estabilidade térmica por causa do anel triazina ser mais efetivo no empilhamento π - π que o anel benzênico. Assim, foi relatada a alta estabilidade térmica de compostos poliméricos sintetizados pelo método hidrotermal tendo como ligante o **BAT** e centros metálicos zinco, cádmio e manganês.⁷⁷ Outra característica buscada ao selecionar os ligantes foi a grande presença de sistemas π conjugados, que além de adicionar estabilidade térmica no empilhamento citado acima, corrobora para proporcionar melhora nas propriedades luminescentes devido a maior energia transferida para o íon Ln através do efeito antena.^{45,53}

O estudo dos materiais luminescentes baseados em lantanídeos vem em uma crescente tanto que estão sendo avaliados quanto ao desempenho como marcadores, com destaque para os metais Eu e Tb apresentando alto desempenho.

O cenário acima descrito justifica a necessidade para o desenvolvimento de um método rápido e poderoso para a identificação de RAF. Nessa perspectiva, Weber et al. foi pioneira na inclusão de marcadores fotoluminescentes em munições para permitir a detecção visual de RAF. Experimentos que se aproximam do contexto forense para avaliar a adequação de características luminescentes dos marcadores nas rotinas forenses foram feitos e os marcadores utilizados foram escolhidos devido a testes preliminares com resultados promissores como: (i) a influência dos marcadores na velocidade da bala; (ii) a taxa de falha de tiro³⁺ a possibilidade de coleta do RAF em locais não convencionais, (iv) tempo de vida RAF após a lavagem das mãos, (v) a transferência de RAF aos objetos manipulados pelo o atirador, (vi) a dispersão de RAF em uma cena de crime e (vii) a dispersão de RAF sobre as vítimas. Os compostos testados mostraram um relativo tempo de vida

longo (cerca de 9 h) e foi bastante resistente à lavagem das mãos (até a 16 lavagens). Os testes indicaram ainda que o RAF foi facilmente visualizado com marcações superiores a 5% (m/m), sendo testada em revólver calibre 0.38 e pistola 0.40 (Fig. 19). Isso demonstra que os compostos luminescentes estão se estabelecendo principalmente o uso de TR nestes materiais.¹² Além deste, outros trabalhos vêm demonstrando a maior participação de materiais luminescentes, MOFs ou não, no contexto forense com o objetivo aproveitar as propriedades únicas dos luminóforos.^{11,16,17,83-85}

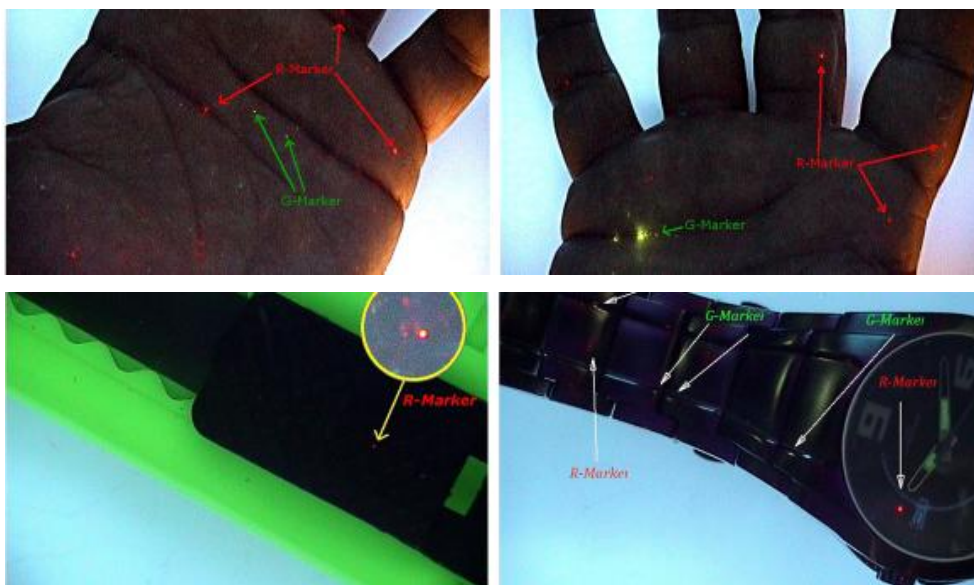


Figura 19: Imagens dos RAF de ensaios forense com compostos luminescentes.¹²

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de novos compostos de coordenação de metais TR e o estudo das propriedades fotoluminescentes e adsorventes de gases.

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Sintetizar compostos de coordenação contendo íons trivalentes de TR, notadamente Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} utilizando a classe das triazinas, piridinas, imidazol e tiazol como ligantes orgânicos.
- 2) Caracterizar os compostos por diversas técnicas para elucidar as estruturas dos mesmos.

3) Avaliar as propriedades luminescentes dos compostos de coordenação de Eu^{3+} e Tb^{3+} como tempo de vida, eficiência quântica, rendimento quântico e pureza da cor emitida.

4) Determinar a energia do estado triplete de todos os ligantes a partir da síntese de compostos de coordenação com Gd^{3+} .

5) Avaliar a aplicabilidade dos compostos de coordenação de Eu^{3+} e Tb^{3+} como adsorventes de gases.

3. METODOLOGIA

3.1 Reagentes

Os seguintes reagentes não foram purificados previamente. Foram utilizados nitratos de terras raras pentahidratados ($\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), com 99,9% pureza (Aldrich), e os ligantes orgânicos escolhidos foram os derivados de triazinas, piridinas, imidazol e tiazol (Fig. 20). Os ligantes comerciais foram: 4,4'-(3-(4-(4-sulfonatofenil)piridin-2-il)-1,2,4-triazina-5,6-diil)dibenzenosulfonato de sódio (**SPT**), 99,9% de pureza (Aldrich®) e 4-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)tiazol (**TBZ**), 99,9% (Natural Pharma). Os ligantes sintetizados e gentilmente cedidos pelo Laboratório de Síntese Orgânica e Medicinal (LSO&M), coordenado pelo prof. Dr. Sandro José Greco, docente do Departamento de Química do CCE/UFES, foram: **AAT**, 2,2',2''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(azanedil)tripropanoato trisódio (**PAT**), **BAT** e 2,2',2''-(1,3,5-triazina-1,3,5-triil)triacetato trisódio (**TZC**).

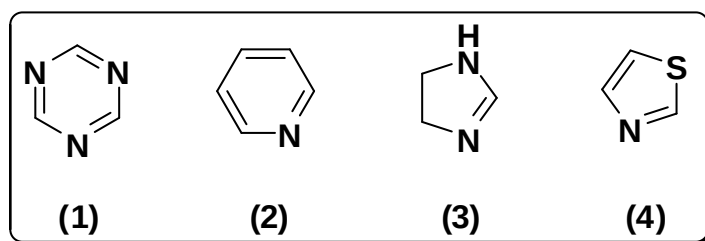


Figura 20: Estruturas químicas gerais de (1) triazinas, (2) piridinas, (3) imidazóis e (4) tiazóis.

3.2 Medidas Instrumentais

Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), análise elementar, análise termogravimétrica (TGA), espectrometria de massas (MS), difração de raios-X pelo método do pó (DRX), espectroscopia de fotoluminescência (FL) e análise textural (BET).

3.2.1 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no IV foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 400 disponível no Núcleo de Competências em Química do Petróleo – UFES (NCQP-UFES). Os espectros foram obtidos em modo de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal horizontal de seleneto de zinco (ZnSe) e os parâmetros utilizados nas análises foram: 32 *scans* (varreduras) e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.2 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar de C, H, N e S dos compostos foram obtidos em um analisador Fisons instrument EA 1108 CHNS-O disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar no CCET - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Os resultados apresentados foram obtidos a partir da média dos três resultados.

3.2.3 Análise Termogravimétrica

As curvas TGA foram registradas em uma termobalança modelo SDTQ 600 da TA Instruments, com aquecimento da amostra em um cadinho de alumina numa razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em uma faixa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera oxidante de ar sintético e foram realizados no NCQP-UFES.

3.2.4 Difração de Raios-X

As análises de DRX das amostras pulverizadas foram realizadas em temperatura ambiente em um difratômetro de raios-X de pó da SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$), com o ângulo de difração (2θ) variado de 5 a 90° em intervalos de $0,01^{\circ}$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA e realizadas no NCQP-UFES. Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) do *International Centre for Diffraction Data*, disponíveis no software Crystallographica Search-Match.

3.2.5 Espectrometria de Massas

Os complexos foram preparados em solução metanólica ou aquosa contendo $0,1\text{ \% m/v}$ de hidróxido de amônio (NH_4OH) por ionização por *eletrospray* (ESI) no modo negativo, ESI(-), e $0,1\text{ \% m/v}$ de ácido fórmico por ESI no modo positivo, ESI(+). Foi utilizado taxa de fluxo de $5\text{ }\mu\text{L min}^{-1}$ para a fonte de ESI. O espectrômetro de massa (modelo 9.4T Solarix, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) foi configurado para faixa de m/z 200-2000. As condições da fonte de ESI utilizadas

foram: pressão do gás nebulizador de 3 bar, voltagem capilar de 3-4,1 kV, temperatura de transferência capilar de 250 °C. Os espectros de Massas por Ionização por *eletrospray* com Transformada de Fourier por Ressonância Ciclotrônica de Íons (ESI-FT-ICR) foram adquiridos pela acumulação de 64 varreduras de sinais no NCQP-UFES. Todos os espectros de massas foram calibrados externamente utilizando trifluoroacetato de sódio (NaTFA) (m/z de 200 a 2000). Os espectros de massa foram adquiridos e processados usando o software Data Analysis (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha).

3.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação foram registrados com um espectrofluorímetro com uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação, modelo Fluorolog 3 - Triax 550 da HORIBA JOBIN YVON – SPEX pelo Departamento de Química da Universidade de São Paulo – Campus Ribeirão Preto. As análises foram realizadas em temperatura ambiente (~300 K) suportando-se os materiais em porta-amostras que permitiram a incidência direta do feixe sobre os sólidos. Para a obtenção dos espectros em baixa temperatura (77 K), os sólidos foram acomodados em capilares de quartzo que foram posicionados em um frasco Dewar com janelas de quartzo e preenchido com N₂ líquido. Nos espectros representados nas figuras ao longo do texto, entenda-se que, quando não houver indicação de temperatura, os mesmos foram coletados em temperatura ambiente.

3.2.7 Medidas de tempo de vida dos luminóforos

As curvas de decaimento da luminescência do nível emissor do Eu³⁺ (⁵D₀) e do Tb³⁺ (⁵D₄) foram obtidas a temperatura ambiente por meio do espectrofluorímetro descrito no item 3.2.6 acoplado com uma lâmpada de luz pulsada de xenônio 150 W.

3.2.8 Cromaticidade dos luminóforos

A cromaticidade e as coordenadas de emissão dos compostos foram obtidos por meio do software Spectra Lux 2.0 a partir dos respectivos espectros de emissão a temperatura ambiente.

3.2.9 Análise textural - BET

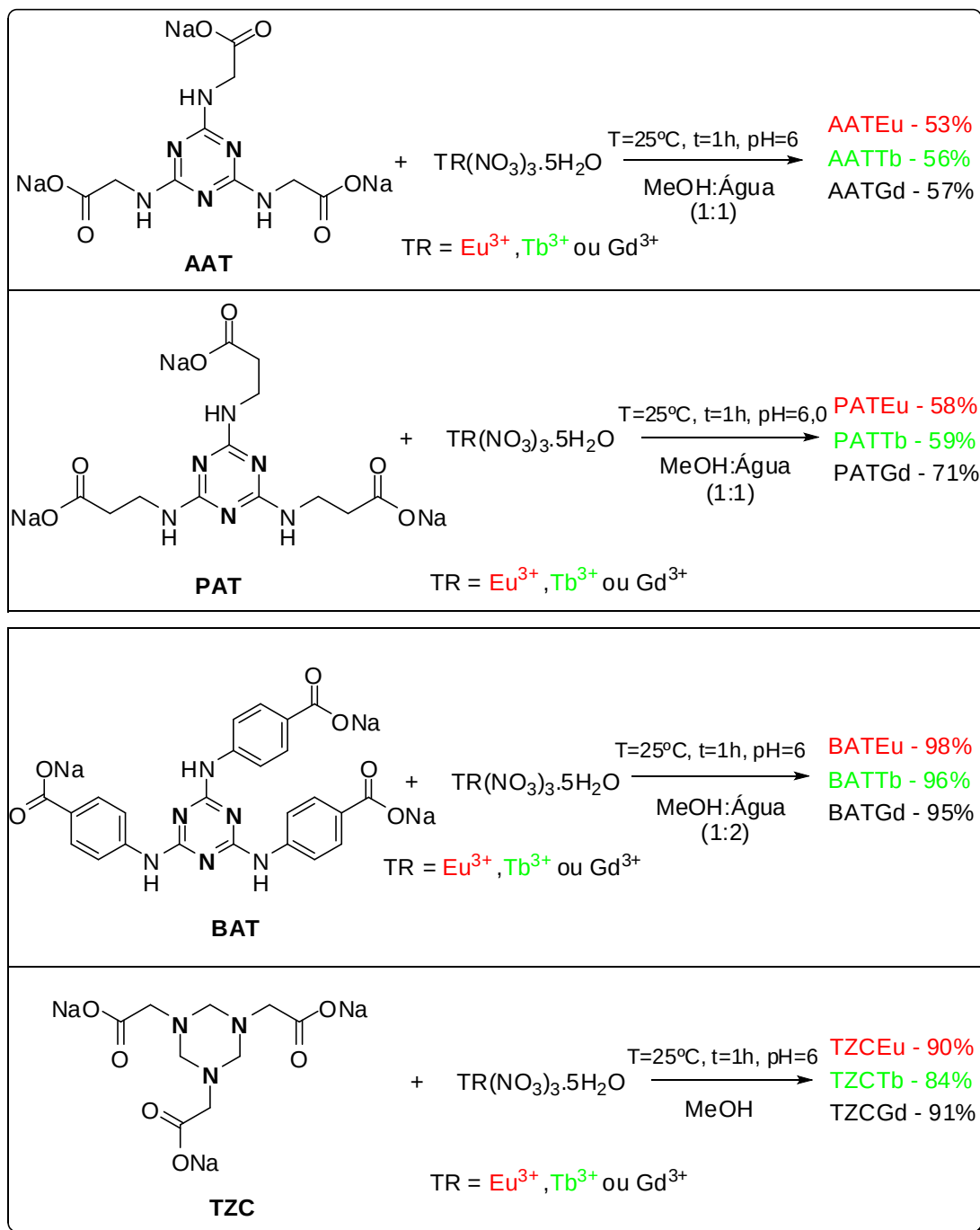
A análise textural, envolvendo a determinação de área específica e de volume e distribuição de tamanhos de poros, foi conduzida por fisissorção de N₂ em um equipamento Autosorb-1 da Quantachrome. As amostras foram purgadas sob vácuo durante 12 h à temperatura de 130 °C com uma massa de aproximadamente 0,100 g

de amostra em pó. As isotermas foram obtidas a partir da adsorção de N₂ na temperatura T = 77 K. A partir das isotermas resultantes, calculou-se a área superficial específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) utilizando 28 pontos distribuídos entre adsorção e dessorção e a distribuição do tamanho de poros pelo método NLDFT. As medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.

3.3 Síntese dos complexos com ligantes derivados da triazina

Solubilizou-se 100 mg do **AAT** em um balão de fundo redondo (50,0 mL) utilizando 10 mL de uma solução metanol:água (1:1). Após isso, foi adicionada 10 mL de uma solução de metanol:água (1:1) do sal metálico TR(NO₃)₃.5H₂O, utilizando razão molar metal:ligante (1:1), sendo a temperatura do meio reacional 22°C e o pH da solução 6 (Esquema 1). A reação foi processada por uma hora e o precipitado branco formado foi separado e lavado três vezes com metanol:água (1:1) utilizando uma centrífuga (4500 rpm/min, T=22°C, 10 min). Os compostos foram tratados previamente em estufa a vácuo para secagem do material a 80 °C e 700 mmHg e deixados em dessecador sob vácuo para mante-los secos.

Procedimentos similares foram adotados para a síntese dos complexos utilizando os ligantes: **PAT**, **BAT** e **TZC**. No esquema 1 foram identificadas as estruturas dos ligantes e as principais diferenças nas sínteses dos complexos correspondentes. Os rendimentos das sínteses apresentados foram estimados com base nas estruturas propostas para os compostos obtidos, que serão apresentadas no item 4.11.

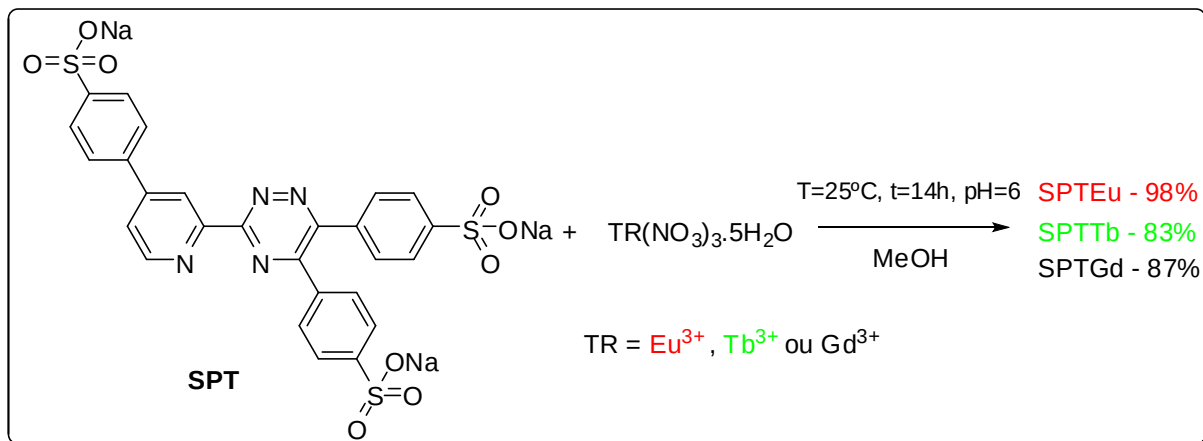


Esquema 1: Representação esquemática das sínteses dos complexos com ligantes derivados da triazina, **AAT**, **PAT**, **BAT** e **TZC**.

3.4 Síntese dos complexos com SPT

Em um balão de fundo redondo (50,0 mL) foi solubilizado 100 mg do **SPT** em 10 mL de metanol. Logo após adicionou-se 10 mL de uma solução metanólica do sal metálico de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com razão molar (1:2) metal:ligante, sendo a temperatura do meio reacional 25°C e o pH da solução 6. Após 2 horas o precipitado amarelo claro obtido foi separado e lavado três vezes com metanol utilizando uma

centrífuga (4500 rpm/min, $T=22^{\circ}\text{C}$, 10 min). Os compostos foram tratados previamente em estufa a vácuo para secagem do material a 80°C e 700 mmHg e deixados em dessecador sob vácuo para mante-los secos.

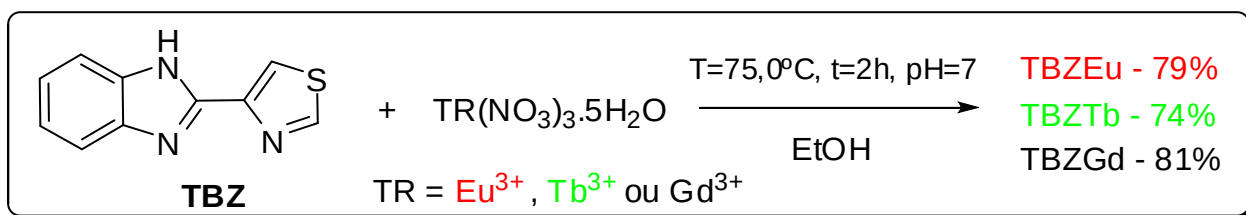


Esquema 2: Representação esquemática das sínteses dos complexos com o ligante **SPT**.

Os rendimentos das sínteses apresentados no esquema 2 foram estimados com base nas estruturas propostas para os compostos obtidos, que serão apresentadas no item 4.11.

3.5 Síntese dos complexos com TBZ

Solubilizou-se 100 mg do **TBZ** em um balão de fundo redondo (50,0 mL) utilizando 10 mL de etanol e aquecendo o sistema até completa solubilização do composto ($75,0^{\circ}\text{C}$). Posteriormente, foi adicionada 10 mL de uma solução etanólica do $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, razão molar metal:ligante (1:3), sendo a temperatura da reação mantida a $75,0^{\circ}\text{C}$ e o pH da solução 7. Após 2 horas resfriou-se o meio reacional e o precipitado branco formado foi separado e lavado três vezes com etanol utilizando uma centrífuga (4500 rpm/min, $T=22^{\circ}\text{C}$, 10 min). Os compostos foram tratados previamente em estufa a vácuo para secagem do material a 80°C e 700 mmHg e deixados em dessecador sob vácuo para mante-los secos.



Esquema 3: Representação esquemática das sínteses dos complexos com o ligante **TBZ**.

Os rendimentos das sínteses apresentados no esquema 3 foram estimados com base nas estruturas propostas para os compostos obtidos, que serão apresentadas no item 4.11.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos complexos por Espectroscopia no Infravermelho

4.1.1 Compostos derivados do ligante AAT

A Fig. 21 apresenta os espectros de IV do **AAT** livre e dos complexos obtidos com este ligante.

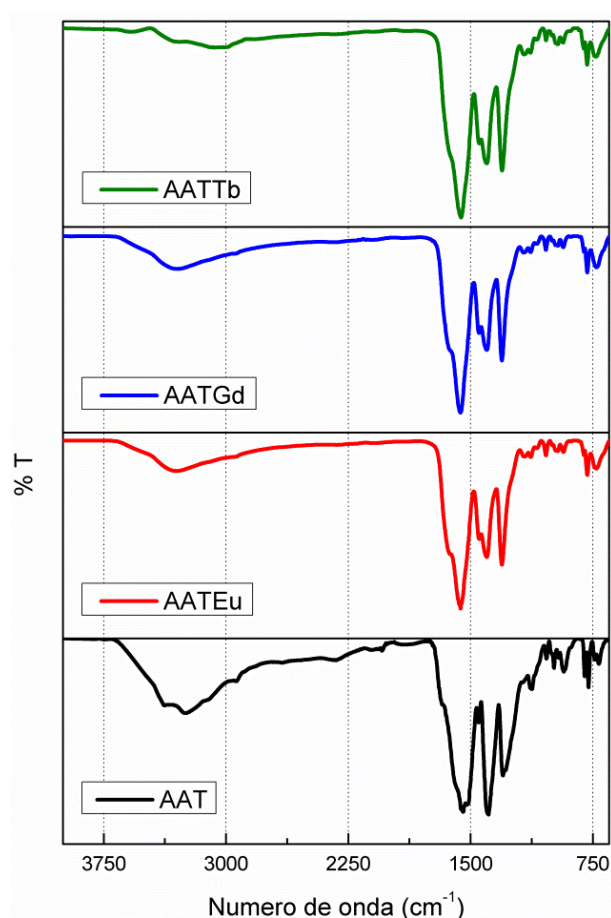


Figura 21: Espectros de absorção no infravermelho do ligante **AAT** e complexos derivados.

No espectro dos compostos sintetizados derivados do ligante **AAT** foram observadas bandas médias na região de 3320 cm^{-1} atribuídas ao estiramento O-H do grupo hidroxila. Estas bandas também estão presentes no ligante devido ao caráter higroscópico destes materiais. As bandas na região de 3025 cm^{-1} , características de estiramento simétrico e assimétrico C-H de carbono sp^2 comprovam a presença de estruturas alifáticas do ligante.

A Figura 22 traz uma região dos espectros da Figura 21 ampliada, referente ao $\nu_{as} \text{COO}^-$. Pode-se verificar que ocorreu uma grande mudança nos números de onda das bandas atribuídas ao para os complexos em relação ao ligante **AAT** na região de 1670 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} sugerindo que a coordenação do ligante com todos os íons terras raras ocorreu via grupo carboxilato (Fig. 22).^{80,86}

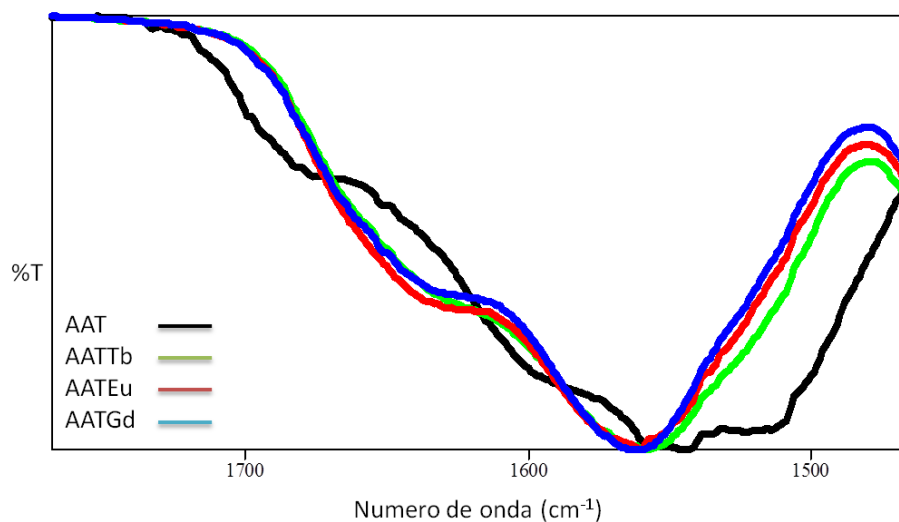


Figura 22: Ampliação dos espectros de IV do ligante **AAT** e complexos derivados.

4.1.2 Compostos derivados do ligante PAT

A Fig. 23 apresenta os espectros de IV do **PAT** livre e dos complexos obtidos com este ligante.

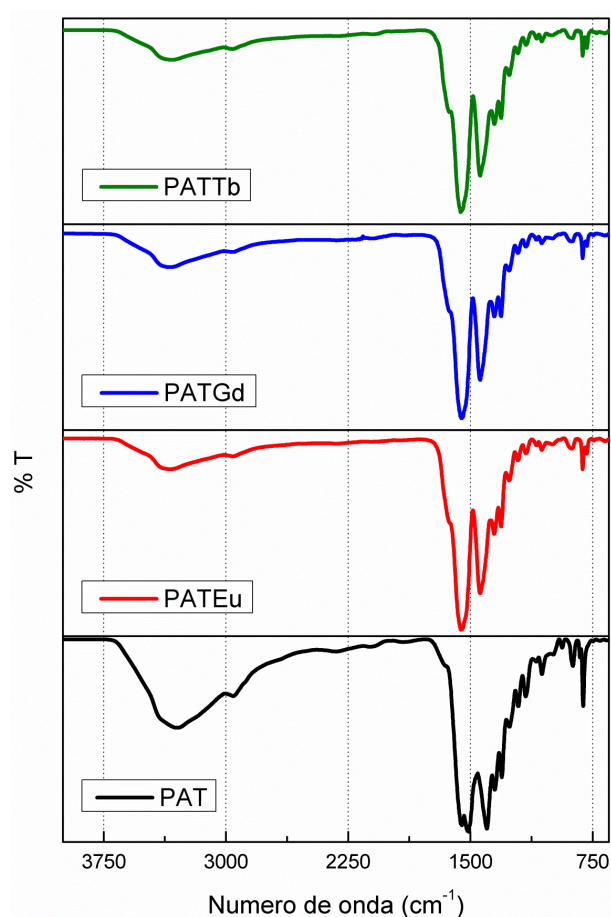


Figura 23: Espectros de absorção no infravermelho do ligante **PAT** e complexos derivados.

Para complexos derivados do ligante **PAT** notamos (Fig. 23) na região de 3350 cm^{-1} uma banda atribuída ao estiramento O-H, esta também presente no ligante, porém em menor intensidade nos complexos.

As bandas relativas aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxila foram modificadas consideravelmente de 1538 e 1401 cm^{-1} (ligante) à 1557 e 1440 cm^{-1} (complexos), em média, nos levando a considerar que a coordenação ocorreu via oxigênio dos carboxilatos no modo bidentado (Fig. 24).

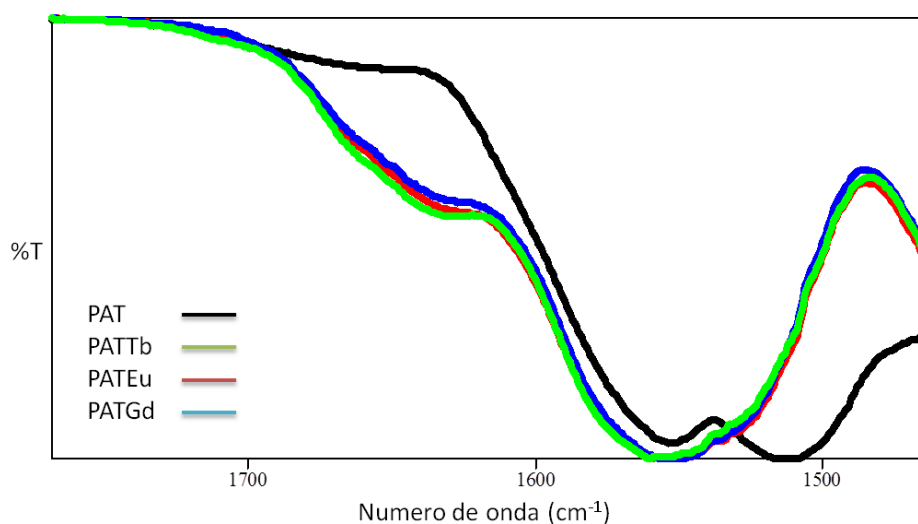


Figura 24: Ampliação dos espectros de IV do ligante **PAT** e complexos derivados.

4.1.3 Compostos derivados do ligante **BAT**

A Fig. 25 apresenta os espectros de IV do **BAT** livre e dos complexos obtidos com este ligante.

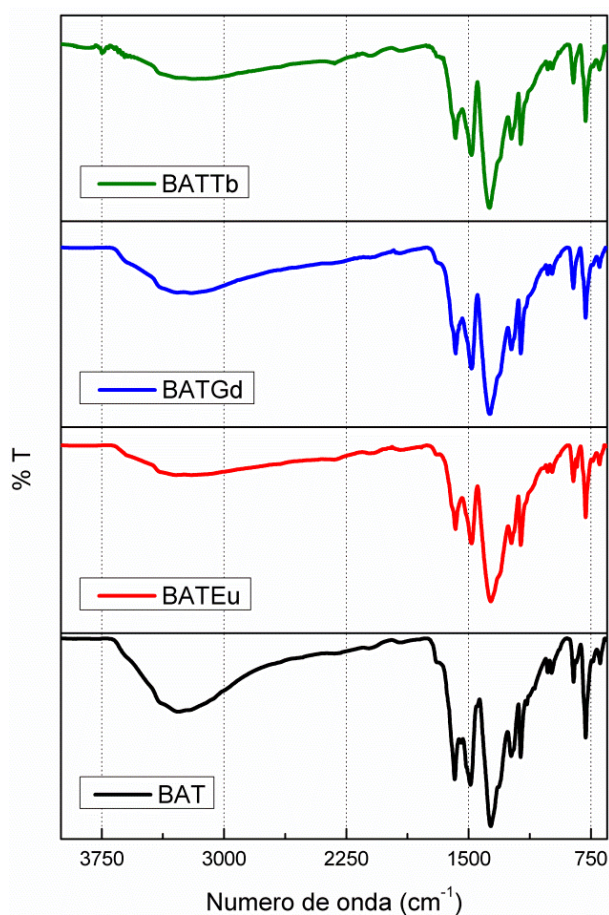


Figura 25: Espectros de absorção no infravermelho do ligante **BAT** e complexos derivados.

Nos espectros dos complexos derivados do **BAT** (Fig. 25) temos inicialmente bandas na região de 3290 cm^{-1} atribuídas ao estiramento O-H da hidroxila também presente no ligante que são devidas, novamente, ao caráter higroscópico destes materiais. Porém, notamos que no caso dos complexos essa hidratação é menos pronunciada, dada a coordenação dos TRs em detrimento do ligante sal de sódio mais higroscópico. As bandas em 3025 cm^{-1} , 3003 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} características de estiramento ν_s e ν_{as} C-H de carbono sp^2 presentes tanto nos complexos quanto no ligante **BAT** comprovam a presença da estrutura do anel aromático fenil.

Além dessas, temos bandas atribuídas aos ν_{as} e ν_s do grupo COO^- em 1608 cm^{-1} e 1492 cm^{-1} , respectivamente, foram as que mais deslocaram em relação ao ligante, $8\text{--}9\text{ cm}^{-1}$ para o ν_{as} e $12\text{--}13\text{ cm}^{-1}$ no ν_s , sugerindo que a coordenação com os metais ocorreu via os oxigênios do grupo carboxila de forma bidentada (Fig. 26).

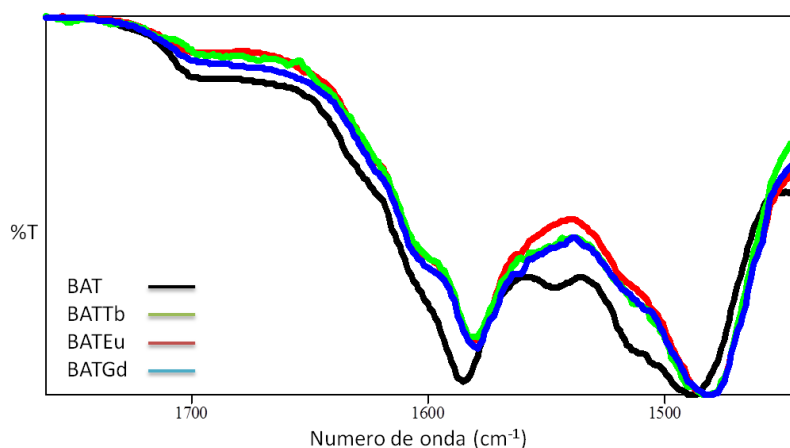


Figura 26: Ampliação dos espectros de IV do ligante **BAT** e complexos derivados.

4.1.4 Compostos derivados do ligante TZC

A Fig. 27 apresenta os espectros de IV do **TZC** livre e dos complexos obtidos com este ligante.

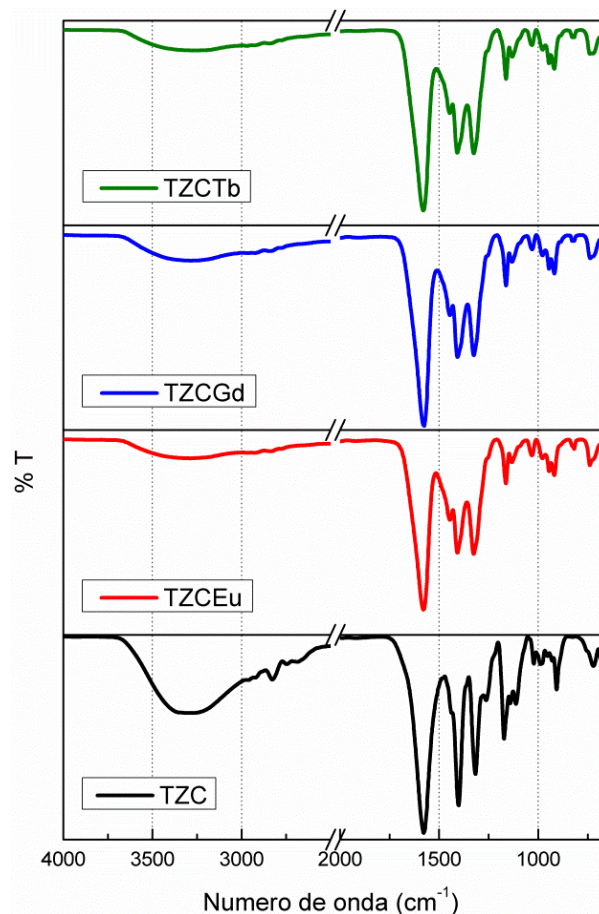


Figura 27: Espectros de absorção no infravermelho do ligante **TZC** e complexos derivados.

No caso do ligante **TZC** temos uma estrutura diferente em relação ao anel aromático 1,3,5-triazina dos ligantes citados anteriormente, que no caso do **TZC** não possui aromaticidade, onde temos bandas na região de 3200 cm^{-1} característica do estiramento O-H do grupo hidroxila, também presente no ligante **TZC**, e ainda bandas referentes ao grupo carboxilato, 1581 cm^{-1} e 1447 cm^{-1} , que não sofreram alterações significativas nos complexos (Fig. 27).

Com isso outro sítio de coordenação possível para o ligante **TZC** seriam os nitrogênios do anel. De acordo com os deslocamentos das bandas de estiramento referentes ao anel triazinano, que no ligante este conjunto de bandas eram da ordem de 1316 cm^{-1} , 1172 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} e 1112 cm^{-1} enquanto que nos complexos ocorreu os deslocamentos para 1325 cm^{-1} , 1162 cm^{-1} e 1130 cm^{-1} , e ainda pela

diminuição do $\nu_{\text{C-N}}$, cerca de 12 cm^{-1} podemos inferir que a complexação do metal foi através do anel nitrogenado (Fig. 28).⁸⁷

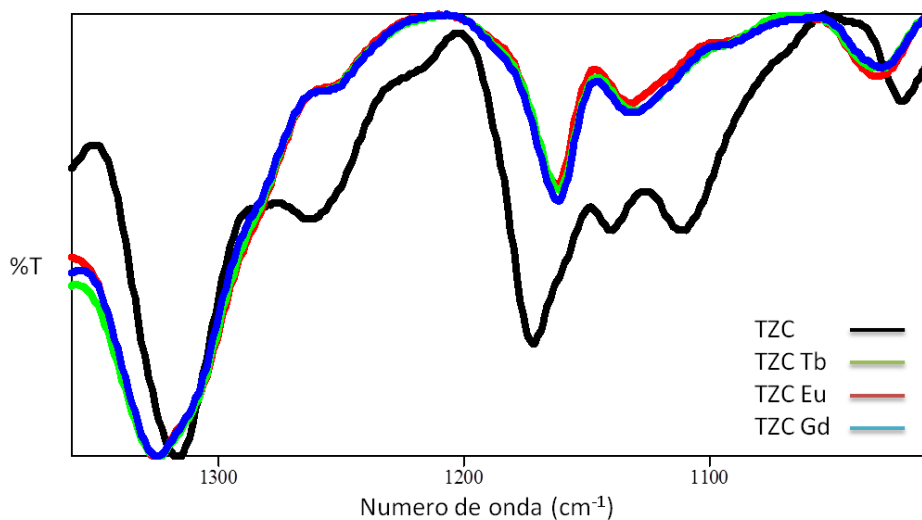


Figura 28: Ampliação dos espectros de IV do ligante **TZC** e complexos derivados.

4.1.5 Compostos derivados do ligante **SPT**

A Fig. 29 apresenta os espectros de IV do **SPT** livre e dos complexos obtidos com este ligante.

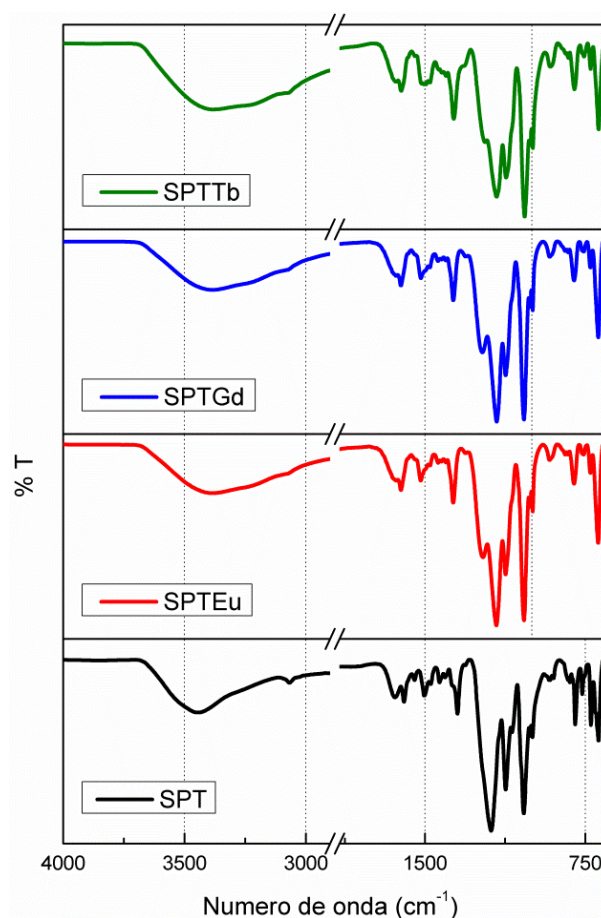


Figura 29: Espectros de absorção no infravermelho do ligante **SPT** e complexos derivados.

Para todos os três complexos de **SPT** foram observados na região 1620-1520 cm^{-1} uma mudança nos estiramentos do anel piridina e 1,2,4-triazina ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{C}$) e na outra área do espectro um deslocamento das bandas intensas na região de 1370-1120 cm^{-1} que pertencem ao grupo sulfonato (R-SO_3^-) no espectro de IR (Fig. 29).

Essas evidências experimentais sugerem uma coordenação dos íons TR no ligante **SPT** através dos sítios N e O, o que em comparação com o material de partida, sofreu maior mudança, como pode ser visto na ampliação das regiões supracitadas (Fig. 30).⁸⁸

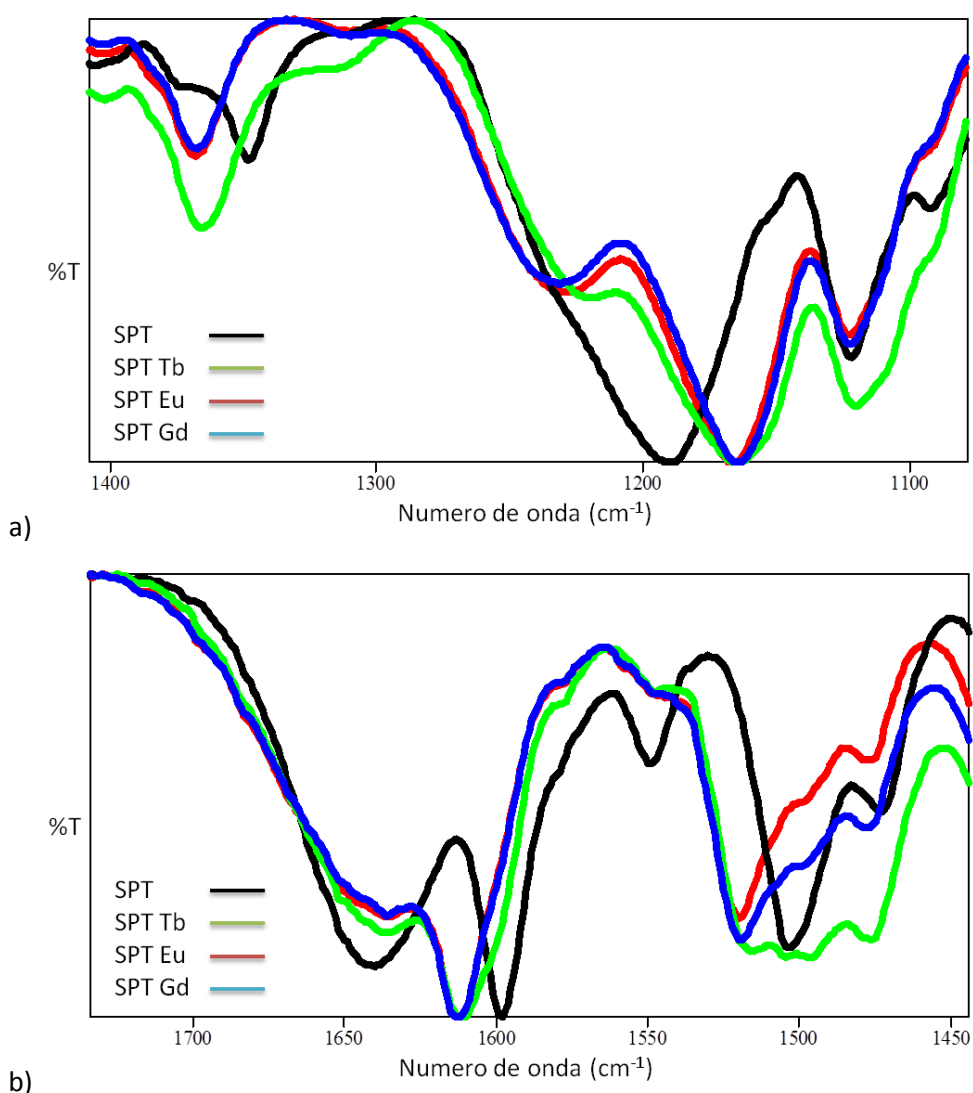


Figura 30: Ampliação dos espectros de IV do ligante **SPT** e complexos derivados, a) (1400-1000 cm^{-1}) $\nu(\text{R-SO}_3^-)$ e b) (1800-1450 cm^{-1}) ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{C}$).

4.1.6 Compostos derivados do ligante TBZ

A Fig. 31 apresenta os espectros de IV do **TBZ** livre e dos complexos obtidos com este ligante.

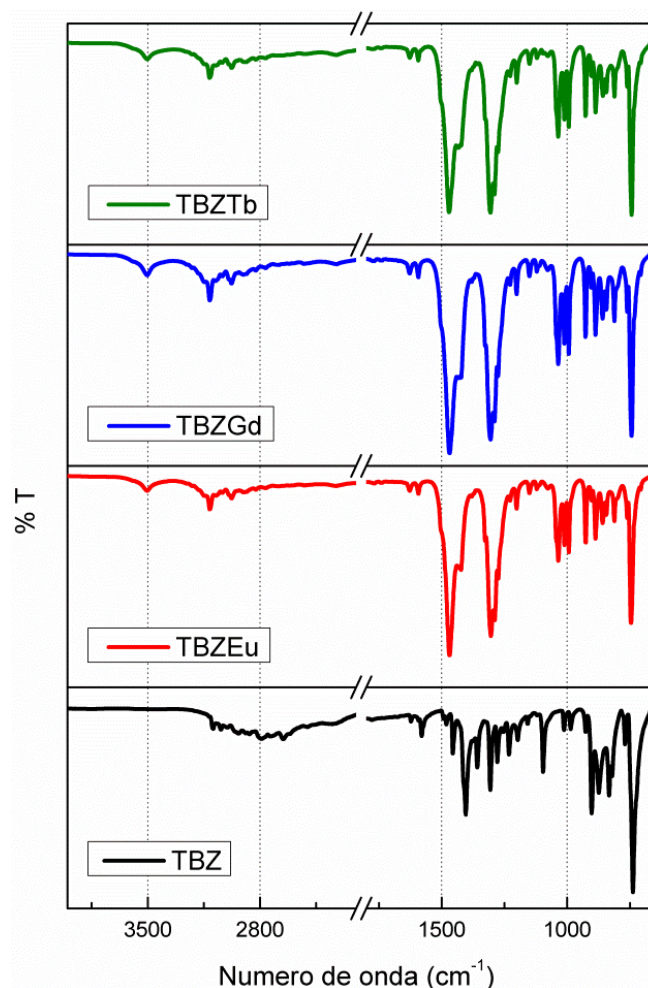


Figura 31: Espectros de absorção no infravermelho do ligante **TBZ** e complexos derivados.

Os IVs de todos os complexos, Fig. 31, mostraram deslocamentos das bandas de 1621 cm^{-1} a 1628 cm^{-1} e 1579 cm^{-1} a 1594 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$ e $\nu\text{C}=\text{C}$, respectivamente) referentes aos anéis imidazol e tiazol, respectivamente. A banda em torno de 740 cm^{-1} atribuído ao estiramento $\nu\text{C}-\text{S}$ não sofreu qualquer alteração.

Além disso, no espectro **TBZ** livre, o estiramento $\nu\text{N}-\text{H}$ foi atribuído ao conjunto de bandas na região de $2800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ devido a ligações de hidrogênio intermolecular. No entanto, esta interação foi provavelmente quebrada durante o processo de coordenação, uma vez que este estiramento foi notado como uma única banda em torno de 3500 cm^{-1} no espectro de IV dos complexos (Fig. 32). Finalmente, a presença de bandas de 1470 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} atribuídas ao

estiramento do grupo NO_3^- mostram que para os complexos os íons nitrato estão coordenados ao centro metálico no modo bidentado.^{89,90}

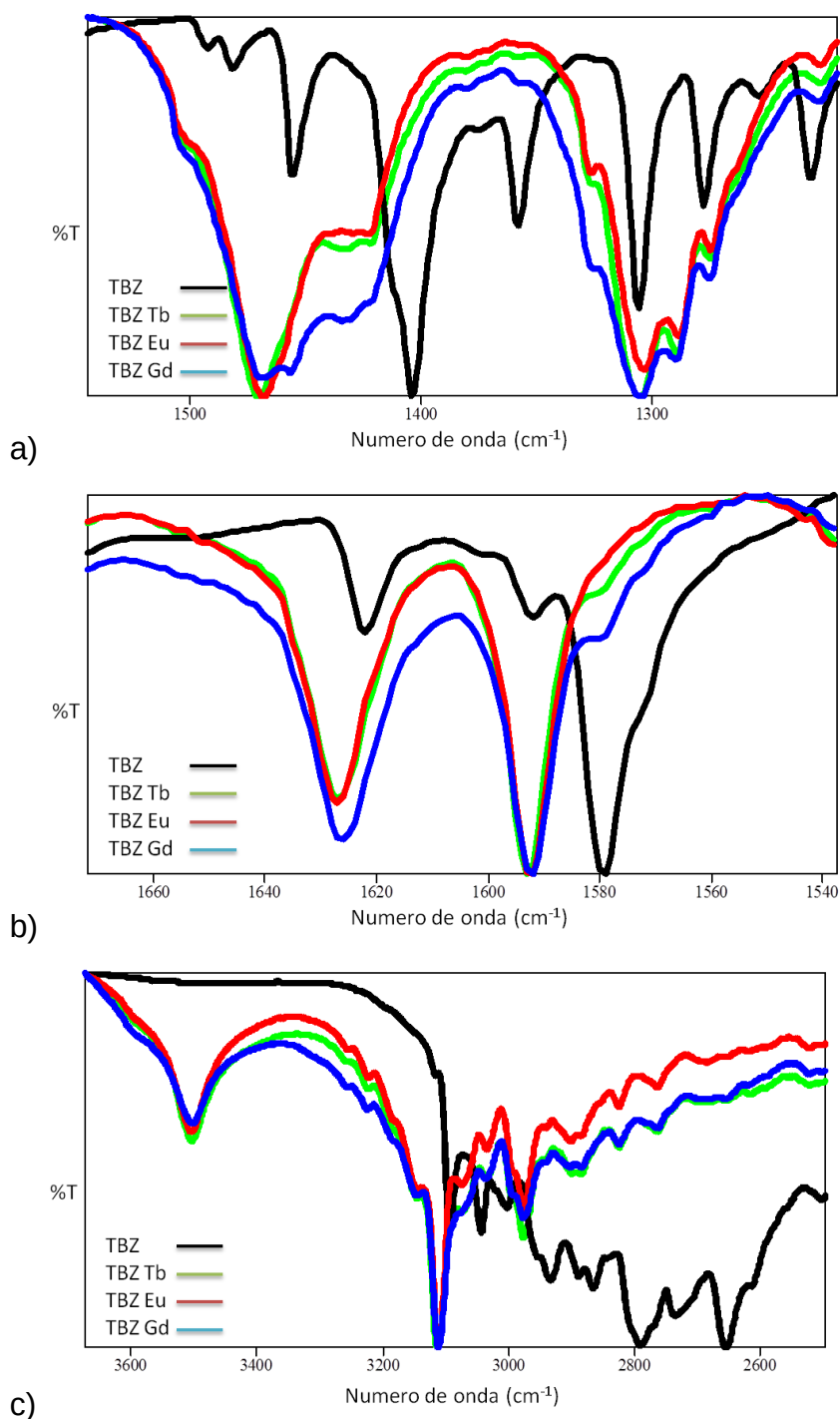


Figura 32: Ampliação dos espectros de IV do ligante TBZ e complexos derivados, a) ($1600\text{-}1400\text{cm}^{-1}$) νNO_3^- , b) ($1700\text{-}1500\text{cm}^{-1}$) ($\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$) e c) ($4000\text{-}2500\text{cm}^{-1}$) $\nu\text{N-H}$.

4.2 Caracterização dos complexos por Análise Elementar

A análise dos teores de C, H, N e S dos compostos derivados dos ligantes **SPT** e **TBZ** são apresentados na Tabela 3. Os valores entre os parênteses são os valores teóricos encontrados para os compostos preparados nesse trabalho.

Tabela 3: Dados de análise elementar dos compostos derivados dos ligantes SPT e TBZ.

Complexos	Experimental; (Teórico) – Erro(%)			
	%C	%H	%N	%S
[Eu(SPT)]·10H ₂ O	32,15; (32,67) – 1,6	3,41; (3,69) – 7,6	6,36; (5,86) – 8,5	9,88; (10,07) – 1,9
[Tb(SPT)]·8H ₂ O	28,68; (33,70) – 14,9	2,46; (3,37) – 27,0	5,98; (6,05) – 1,1	10,99; (10,38) – 5,8
[Tb(SPT)]·4H ₂ O	32,27; (36,61) – 11,8	2,87; (2,72) – 5,5	6,38; (6,57) – 2,9	12,13; (11,28) – 7,5
[Eu(TBZ) ₂ (NO ₃) ₃]·H ₂ O	33,96; (31,67) – 7,2	2,20; (2,13) – 3,3	16,93; (16,62) – 1,8	11,47; (8,45) – 35,7
[Tb(TBZ) ₂ (NO ₃) ₃]·H ₂ O	31,50; (31,38) – 0,4	2,55; (2,11) – 20,8	16,07; (16,47) – 2,4	8,36; (8,38) – 0,2
[Gd(TBZ) ₂ (NO ₃) ₃]·H ₂ O	32,41; (31,45) – 3,0	1,93; (2,11) – 8,5	16,67; (16,50) – 1,0	10,54; (8,40) – 25,5

4.3 Caracterização dos complexos por Análise Termogravimétrica

4.3.1 Compostos derivados do ligante AAT

As análises térmicas do ligante **AAT** e dos complexos derivados estão apresentados na Fig. 33.

A curva TGA do complexo **[TbAAT(H₂O)₃]·8H₂O** (fórmula proposta) mostrou duas perdas pronunciadas de massa, a primeira relacionada a eliminação de água de hidratação (12,1%), ocorrida por volta de 130 °C e outra iniciando a 250 °C, atribuída a decomposição do **AAT** e remoção da água de coordenação (60,5%); o resíduo final de Tb₄O₇, caracterizado por DRX, foi de 27,4%, o que corresponde a 23,3% de térbio. A curva DTA mostra dois picos intensos em 372 e 512 °C relacionados ao processo exotérmico de decomposição do ligante. Os valores encontrados são concordantes com a fórmula apresentada (H₂O = 13,4%; **AAT** = 61,9%; Tb = 24,3%). No **AATGd** também foram observados duas grandes perdas de massa, começando com a eliminação de água (10,8%) à aproximadamente 110 °C e, em seguida, a decomposição do ligante (58,0%) à 260 °C. Resultando num resíduo de Gd₂O₃ (31,2%), sendo 27,0% de gadolínio. Estes valores são consistentes com a fórmula **[GdAAT(H₂O)₃]·4H₂O** (H₂O = 12,4%; **AAT** = 60,4%; Gd = 27,2%). No complexo **[EuAAT(H₂O)₃]·2H₂O** também foram observadas duas grandes perdas de massa, iniciando pela eliminação de água (13,8%), em aproximadamente 115 °C e em seguida pela decomposição do **AAT** (58,6%) em 280

°C; resultando em resíduo de Eu_2O_3 (27,6%), também caracterizado por DRX, fornecendo 23,8% de európio para o complexo. Na curva DTA um pico intenso em 325 °C e um menor em 436 °C caracterizam o processo exotérmico de decomposição do ligante. Os valores encontrados são concordantes com a fórmula apresentada (H_2O = 16,6%; **AAT** = 55,2%; Eu = 28,1%).

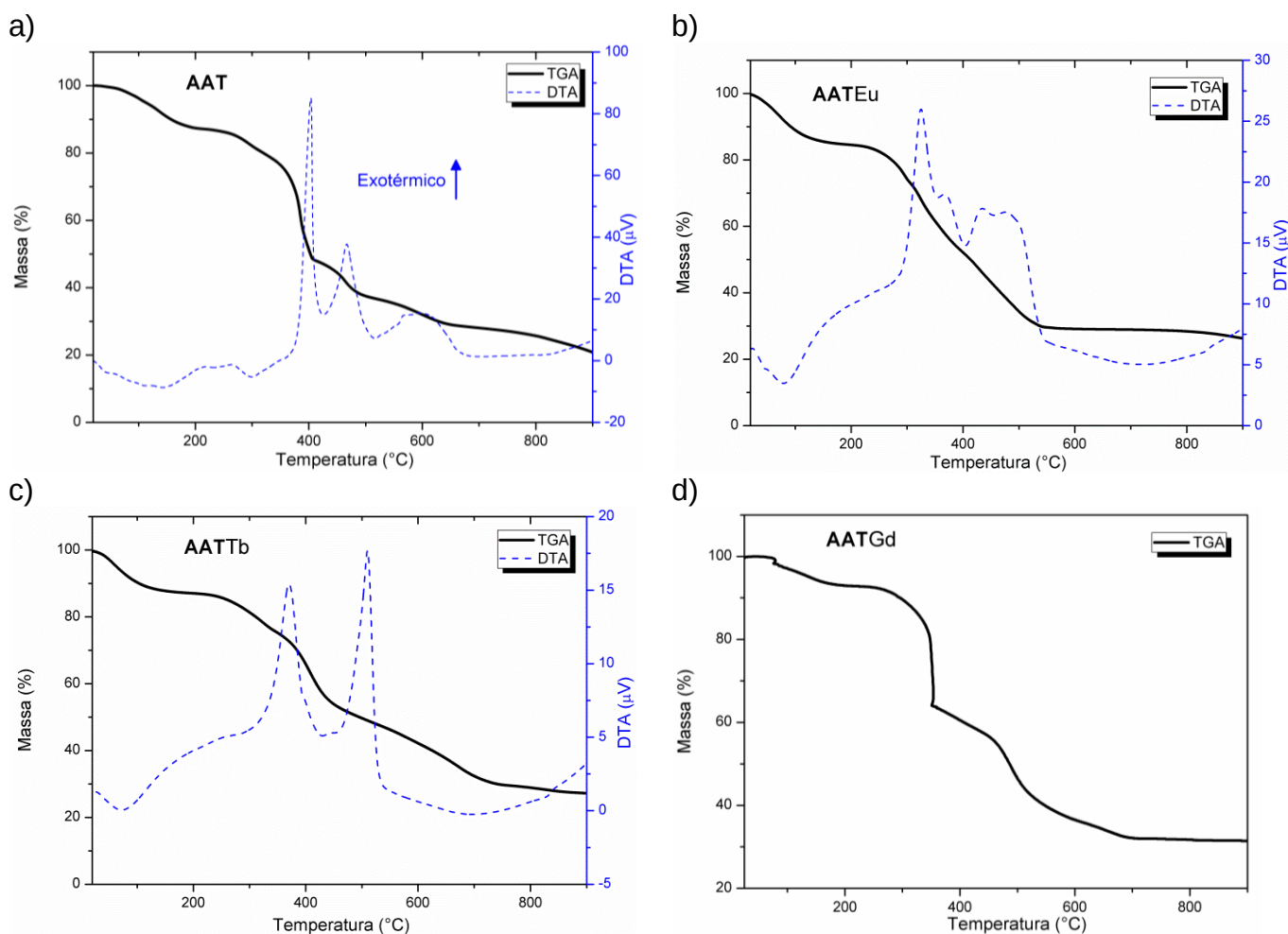


Figura 33: Curvas TGA/DTA do ligante a) **AAT** e complexos b) **AATEu**, c) **AATTb** e d) **AATGd**. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.

Para todos os complexos, o produto final da decomposição térmica foram os respectivos óxidos, como evidenciado pelas análises de raios-X pelo método do pó. Esses resultados foram comparados com o banco de dados de Cristalografia do programa Crystallographica Search-Match de raios-X. No anexo 1 (Figs. 63-65) são apresentados os difratogramas dos resíduos.

4.3.2 Compostos derivados do ligante PAT

As análises térmicas do ligante **PAT** e dos complexos derivados estão apresentados na Fig. 34.

Na curva TGA do complexo **[TbPAT(H₂O)₃]·H₂O** observou-se duas grandes perdas de massa, eliminação de água (11,6%), ocorrida por volta de 115 °C e outra iniciando a 290 °C, com dois picos exotérmicos em 360 e 460 °C dados pela DTA, referente a decomposição do ligante **PAT** (57,4%); o resíduo final de Tb₄O₇, caracterizado por DRX, foi de 31,0%, o que corresponde a 26,3% de térbio. Os valores encontrados são concordantes com a fórmula apresentada (H₂O = 12,6%; **PAT** = 59,4%; Tb = 27,9%). No complexo **[GdPAT(H₂O)₃]·2H₂O** foram observadas duas pronunciadas perdas de massa, iniciando pela eliminação de água (13,6%), em aproximadamente 110 °C e em seguida pela decomposição do **PAT** (57,3%) em 280 °C; resultando em resíduo de Gd₂O₃ (29,1%), correspondendo a 25,3% de gadolínio para o complexo. Os valores encontrados são concordantes com a fórmula apresentada (H₂O = 15,3%; **PAT** = 58,5%; Gd = 26,1%). No complexo **[EuPAT(H₂O)₃]·H₂O** também foram observadas duas grandes perdas de massa, iniciando pela eliminação de água (11,5%), em aproximadamente 150 °C e em seguida pela decomposição do **PAT** (54,1%) em 300 °C; resultando em resíduo de Eu₂O₃ (34,4%) fornecendo 29,7% de európio para o complexo. Os valores encontrados são concordantes com a fórmula apresentada (H₂O = 12,7%; **PAT** = 60,1%; Eu = 27,2%).

Os três complexos ganharam estabilidade térmica se comparado ao ligante livre, analisando o início da decomposição do **PAT**.

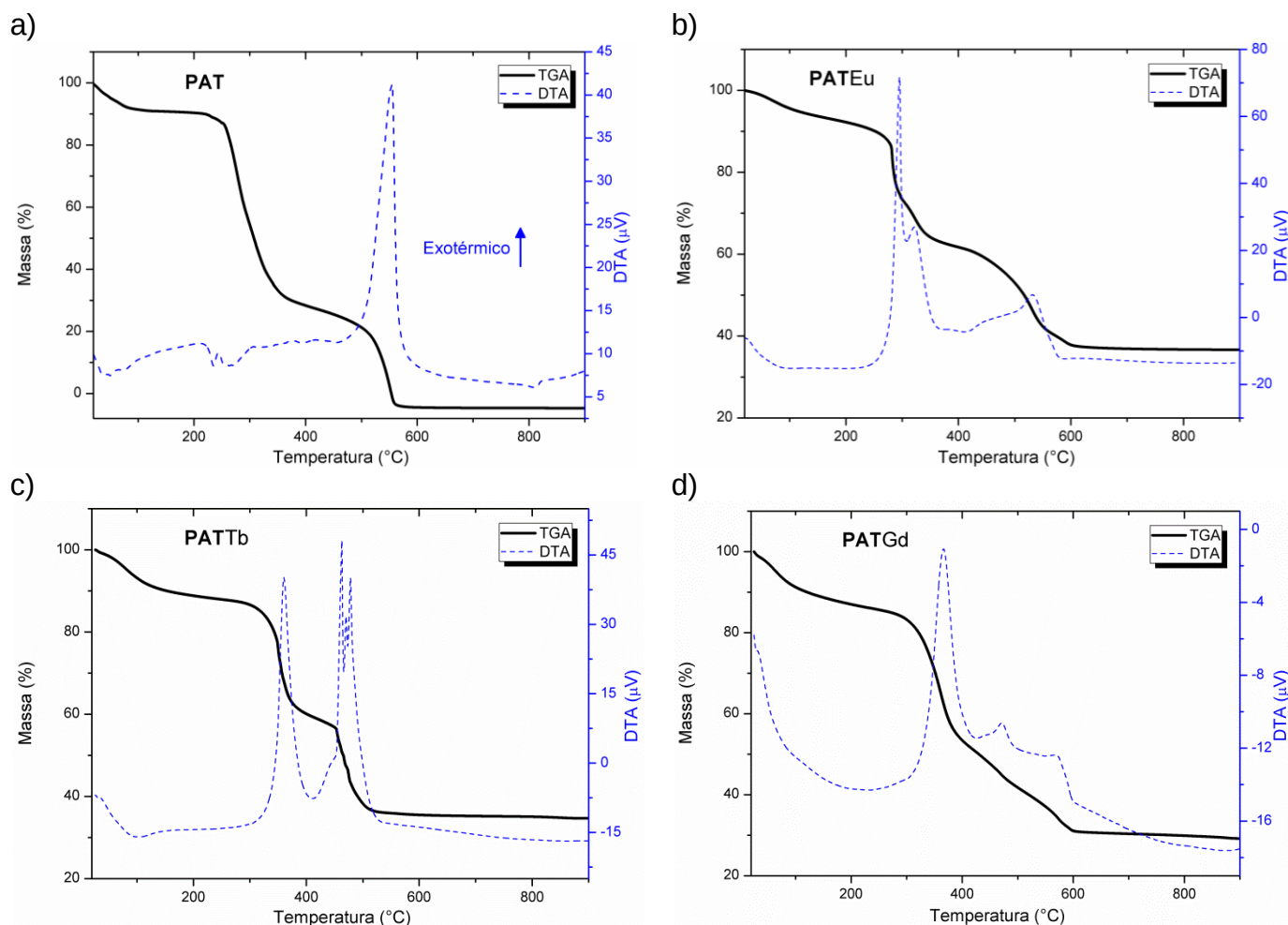


Figura 34: Curvas TGA/DTA do ligante a) **PAT** e complexos b) **PATEu**, c) **PATTb** e d) **PATGd**. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.

4.3.3 Compostos derivados do ligante **BAT**

As análises térmicas do ligante **BAT** e dos complexos derivados estão apresentados na Fig. 35.

A curva TGA do complexo **[TbBAT(H₂O)₃·4H₂O]** mostrou duas perdas pronunciadas de massa, a primeira relacionada a eliminação de água (12,5%), ocorrida por volta de 110 °C e outra iniciando a 410 °C, atribuída a decomposição do ligante **BAT** (65,1%); o resíduo final de Tb₄O₇, caracterizado por DRX, foi de 22,4%, o que corresponde a 19,04% de térbio. Destaca-se um pico intenso na curva DTA em 530 °C relacionado ao processo exotérmico de decomposição do ligante. Os valores encontrados são concordantes com a fórmula apresentada (H₂O = 11,7%; **BAT** = 67,5%; Tb = 20,7%). No complexo **[EuBAT(H₂O)₃·2H₂O]** também foram observadas duas grandes perdas de massa, iniciando pela eliminação de água (10,4%), em aproximadamente 120 °C e em seguida pela decomposição do **BAT**

(65,5%) em 355 °C; resultando um resíduo de Eu_2O_3 (24,1%), também caracterizado por DRX, fornecendo 20,8% de európio para o complexo. Os valores encontrados são concordantes com a fórmula apresentada (H_2O = 12,4%; **BAT** = 66,7%; Eu = 20,9%). No **BATGd** também foram observados duas grandes perdas de massa, começando com a eliminação de água (13,4%) à aproximadamente 110 °C e, em seguida, a decomposição do ligante (63,3%) à 470 °C, acompanhada por um pico exotérmico intenso na DTA à 400 °C. Resultando num resíduo de Gd_2O_3 (23,3%), sendo 20,2% de gadolínio. Estes valores são consistentes com a fórmula **[GdBAT(H₂O)₃]·4H₂O** (H_2O = 14,1%; **BAT** = 65,1%; Gd = 20,5%).

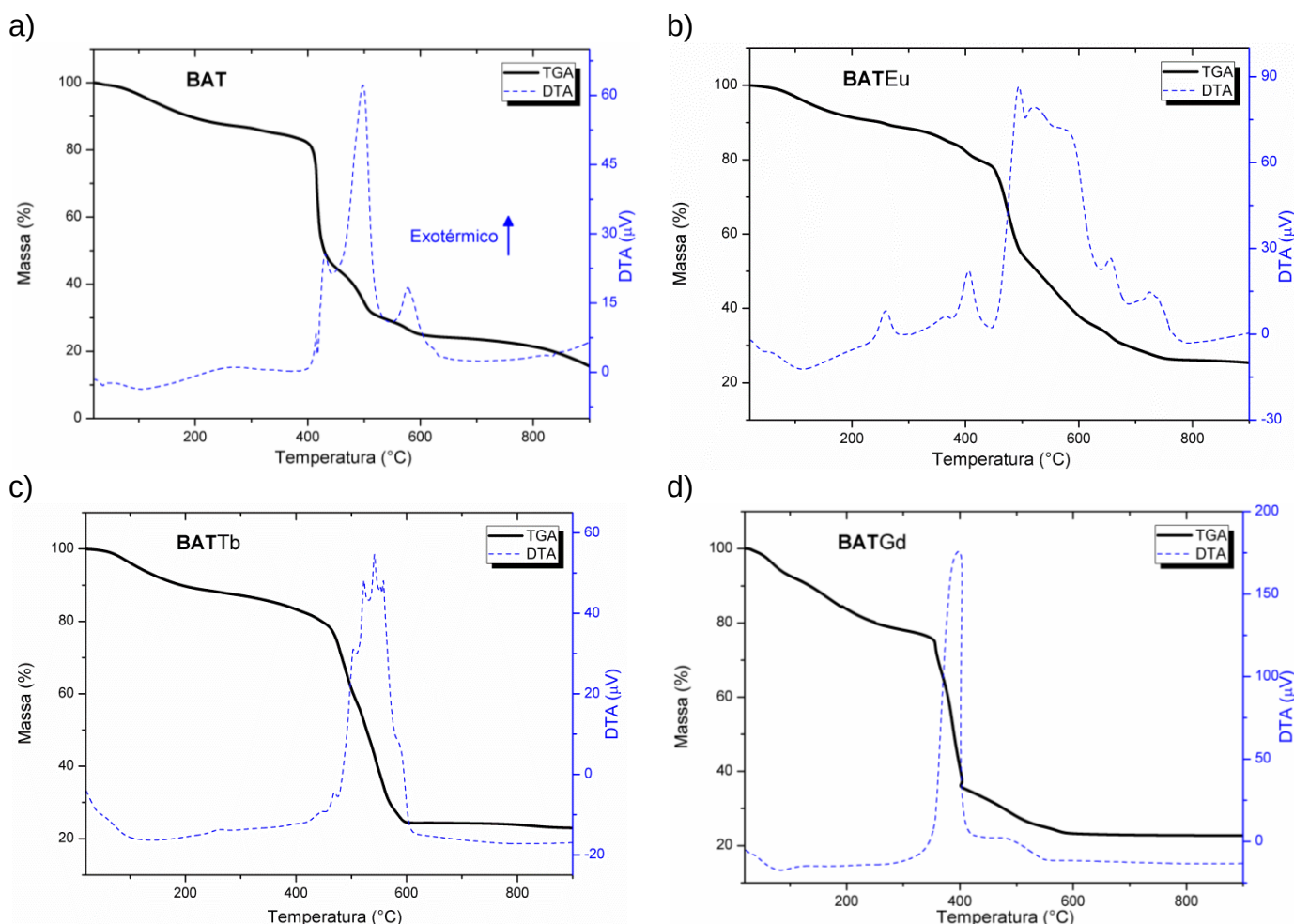


Figura 35: Curvas TGA/DTA do ligante a) **BAT** e complexos b) **BATEu**, c) **BATTb** e d) **BATGd**. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.

4.3.4 Compostos derivados do ligante TZC

As análises térmicas do ligante **TZC** e dos complexos derivados estão apresentados na Fig. 36.

De acordo com o perfil da curva TGA do complexo **Na₃[TbTZC(H₂O)₃](NO₃)₃·H₂O** observou-se duas grandes perdas de massa, eliminação de água (10,8%), ocorrida por volta de 105 °C e outra iniciando a 230 °C, com três picos exotérmicos em 300, 420 e 485 °C dados pela DTA, referente a decomposição do ligante **TZC** (56,3%); o resíduo final de Na₂O e Tb₄O₇ foi de 32,9%. Os valores encontrados são concordantes com a fórmula apresentada (H₂O = 9,7%; **TZC+3NO₃** = 59,7%; Tb + Na = 30,7%). No complexo **Na₃[GdTZC(H₂O)₃](NO₃)₃·H₂O** foram observadas duas pronunciadas perdas de massa, iniciando pela eliminação de água (10,1%), em aproximadamente 110 °C e em seguida pela decomposição do **TZC** (56,8%) em 230 °C; resultando em resíduo de Na₂O e Gd₂O₃ (33,1). Os valores encontrados são concordantes com a fórmula apresentada (H₂O = 9,7%; **TZC + 3NO₃** = 59,7%; Na + Gd = 30,6%). Também foram observadas duas grandes perdas de massa no complexo **Na₃[EuTZC(H₂O)₃](NO₃)₃·H₂O**, iniciando pela eliminação de água (10,5%), em aproximadamente 100 °C e em seguida pela decomposição do ligante (55,9%) em 210 °C; resultando em resíduo de Na₂O e Eu₂O₃ de 33,6%. Os valores encontrados são concordantes com a fórmula apresentada (H₂O = 9,7%; **TZC + 3NO₃** = 60,2%; Na + Eu = 30,1%). Os compostos de gadolínio e európio tiveram dois picos intensos característicos do processo exotérmico na região de decomposição do ligante **TZC** diferentemente do complexo de térbio. Notou-se ainda que os complexos são mais estáveis termicamente se comparado ao ligante livre.

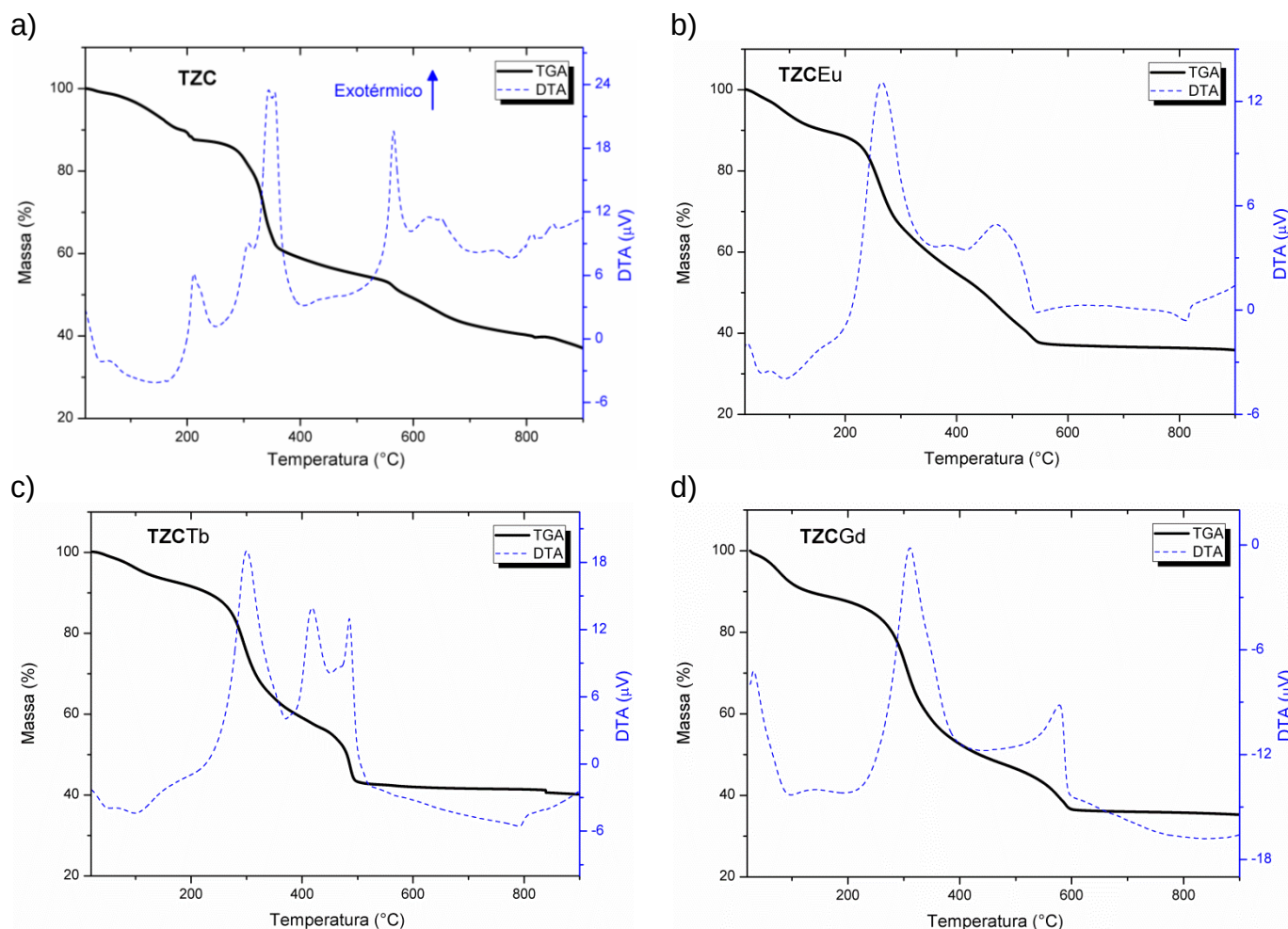


Figura 36: Curvas TGA/DTA do ligante a) **TZC** e complexos b) **TZCEu**, c) **TZCTb** e d) **TZCGd**. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.

4.3.5 Compostos derivados do ligante SPT

As análises térmicas do ligante **SPT** e dos complexos derivados estão apresentados na Fig. 37.

O composto **SPTTb** exibe dois eventos de perda de massa pronunciada, o primeiro atribuída à perda de oito moléculas de água (14,7%) à 120 °C e um outro evento à 345 °C, atribuída à decomposição do ligante **SPT** (66,0%), mostrando ainda na curva de DTA um pico intenso à 760 °C, relacionado com o processo de decomposição exotérmica do ligante. O resíduo final de Tb_4O_7 foi de 19,3%, correspondente a 16,4% de térbio. Estes valores são consistentes com a fórmula $[\text{Tb}(\text{SPT})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (H_2O = 15,5%; **SPT** = 67,3%; Tb = 17,2%). No **SPTGd** também foram observados duas grandes perdas de massa, começando com a eliminação de água (7,8%) à aproximadamente 110 °C e, em seguida, a decomposição do ligante

(70,7%) à 470 °C, acompanhada por um pico exotérmico intenso na DTA à 530 °C. Resultando num resíduo de Gd_2O_3 (21,5%), sendo 18,6% para o complexo de gadolínio. Estes valores são consistentes com a fórmula $[\text{Gd}(\text{SPT})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H_2O = 8,4%; **SPT** = 72,9%; Gd = 18,5%). Enquanto que no composto **SPT**Eu também foram observadas duas grandes perdas de massa, começando com a eliminação de água (18,5%) à aproximadamente 110 °C e, em seguida, a decomposição do **SPT** (61,5%) à 450 °C, com um pico exotérmico pronunciado em DTA a 495 °C resultando ao final um resíduo de Eu_2O_3 (20,0%), dando 17,2% para o complexo de európio. Estes valores são consistentes com a fórmula $[\text{Eu}(\text{SPT})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (H_2O = 18,8%; **SPT** = 65,3%; Eu = 15,9%).

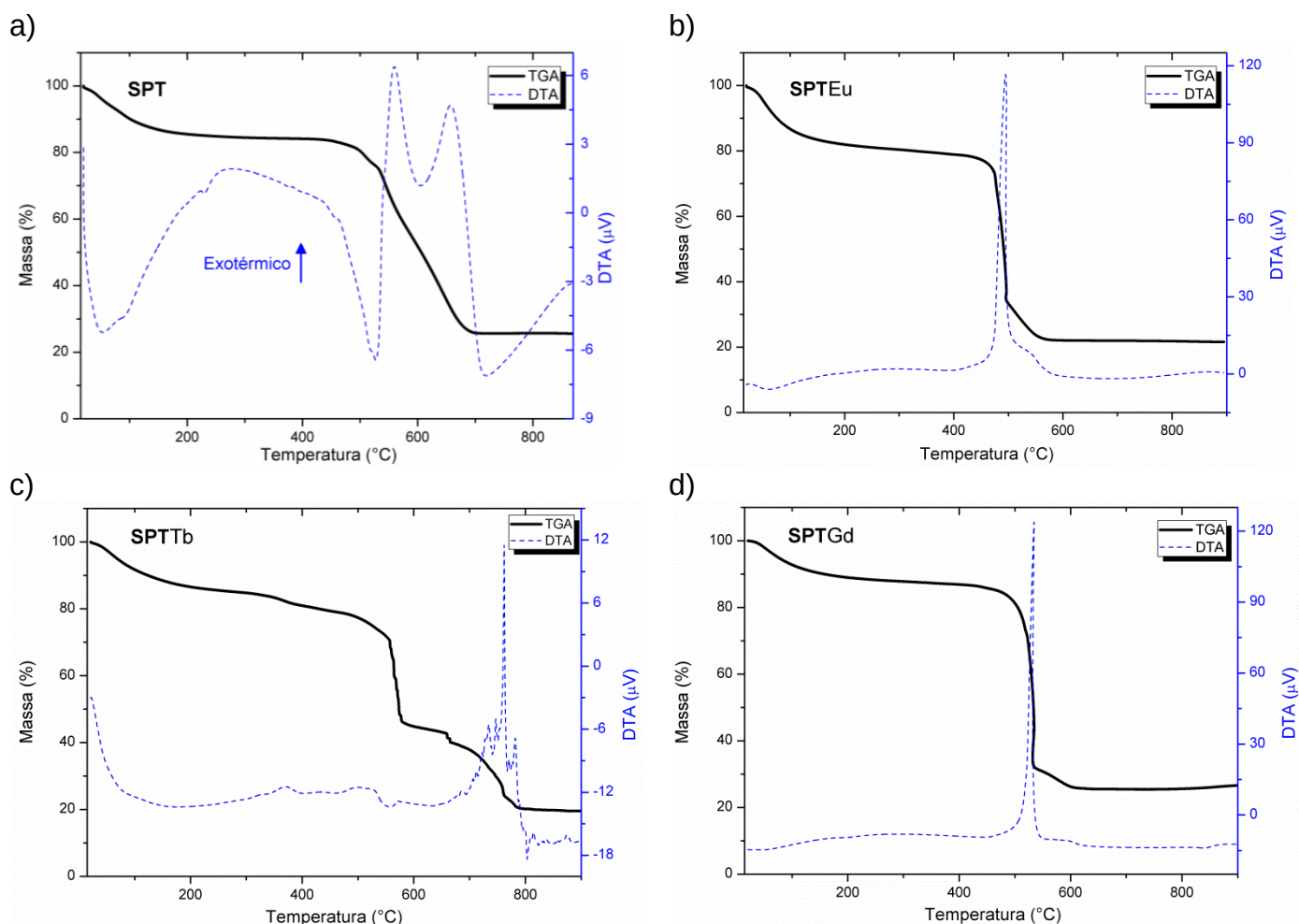
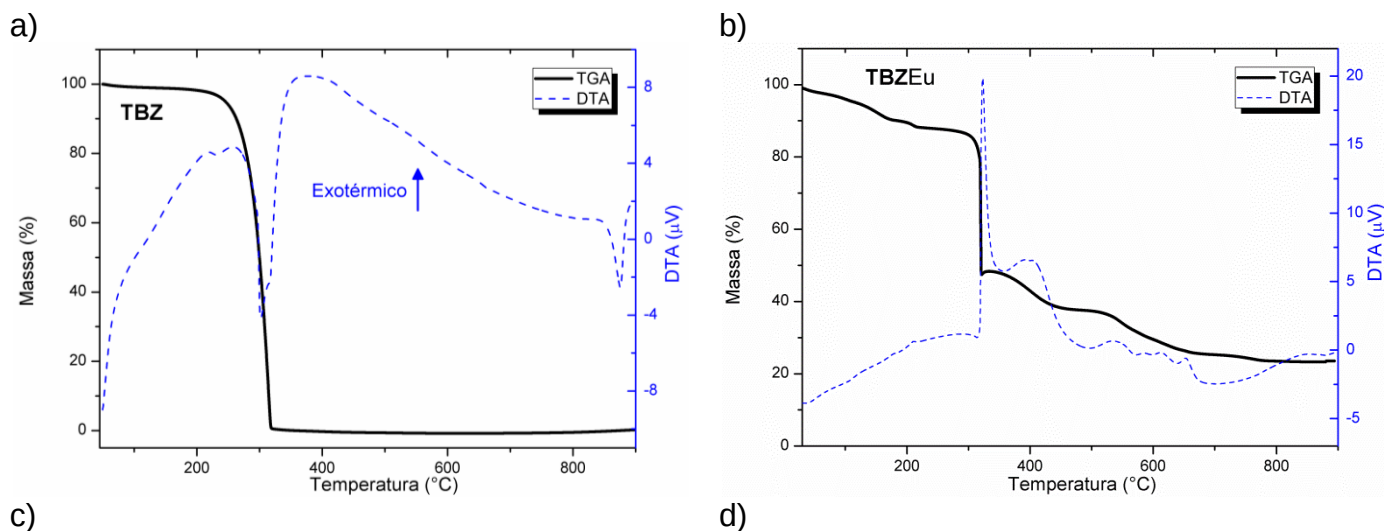


Figura 37: Curvas TGA/DTA do ligante a)**SPT** e complexos b)**SPT**Eu, c)**SPT**Tb e d)**SPT**Gd. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.

4.3.6 Compostos derivados do ligante TBZ

As análises térmicas do ligante **TBZ** e dos complexos derivados estão apresentados na Fig. 38.

Para o composto **TBZTb** exibe dois eventos pronunciados de perda de massa, o primeiro atribuída à perda de molécula de água (2,6%) à 120 °C e outro caso à 250 °C, atribuída à decomposição do ligante **TBZ** e grupos nitrato (70,9%), como mostrado na curva de DTA um pico intenso à 330 °C, relacionados com o processo de decomposição exotérmica do ligante. O resíduo final de Tb_4O_7 foi de 24,5%, correspondente a 20,8% de térbio. Estes valores são consistentes com a fórmula $[TbTBZ_2(NO_3)_3] \cdot H_2O$ com ($H_2O = 2,3\%$; **TBZ** + $NO_3 = 76,5\%$; Tb = 20,8%). No **TBZGd** também foram observados duas grandes perdas de massa, começando com a eliminação de água (7,5%) à aproximadamente 110 °C e, em seguida, a decomposição das moléculas de ligante e nitrato (69,4%) à 290 °C, acompanhada por um relevante pico exotérmico na DTA à 330 °C. Resultando num resíduo de Gd_2O_3 (25,3%), calculado 21,9% de gadolínio para o complexo. Estes valores são consistentes com a fórmula $[GdTBZ_2(NO_3)_3] \cdot 3H_2O$ com ($H_2O = 6,7\%$; **TBZ** + $NO_3 = 73,6\%$; Gd = 19,7%).



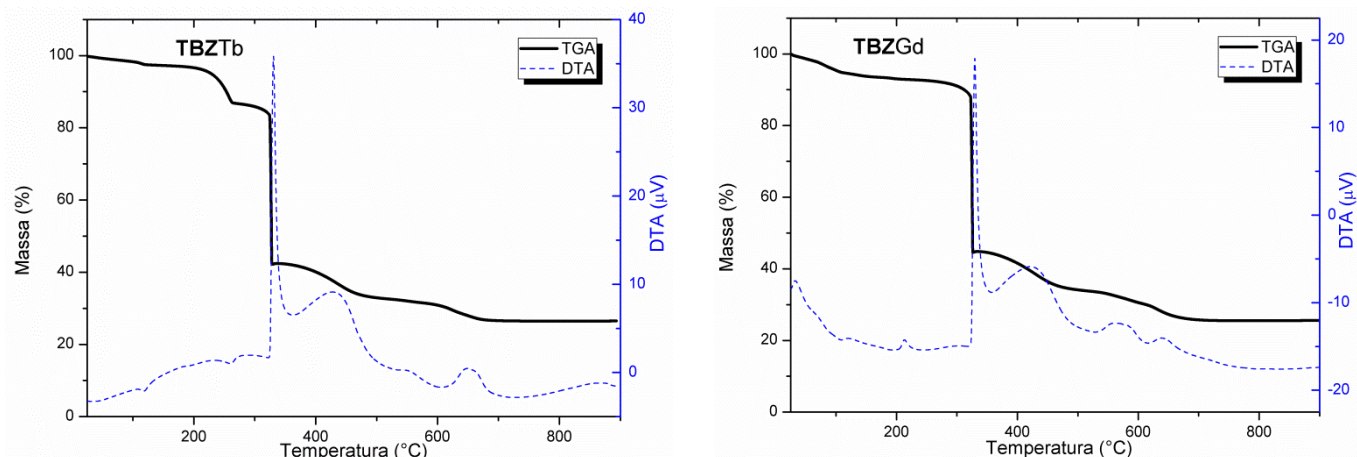


Figura 38: Curvas TGA/DTA do ligante a) **TBZ** e complexos b) **TBZEu**, c) **TBZTb** e d) **TBZGd**. Todos os experimentos foram realizados à atmosfera oxidante no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.

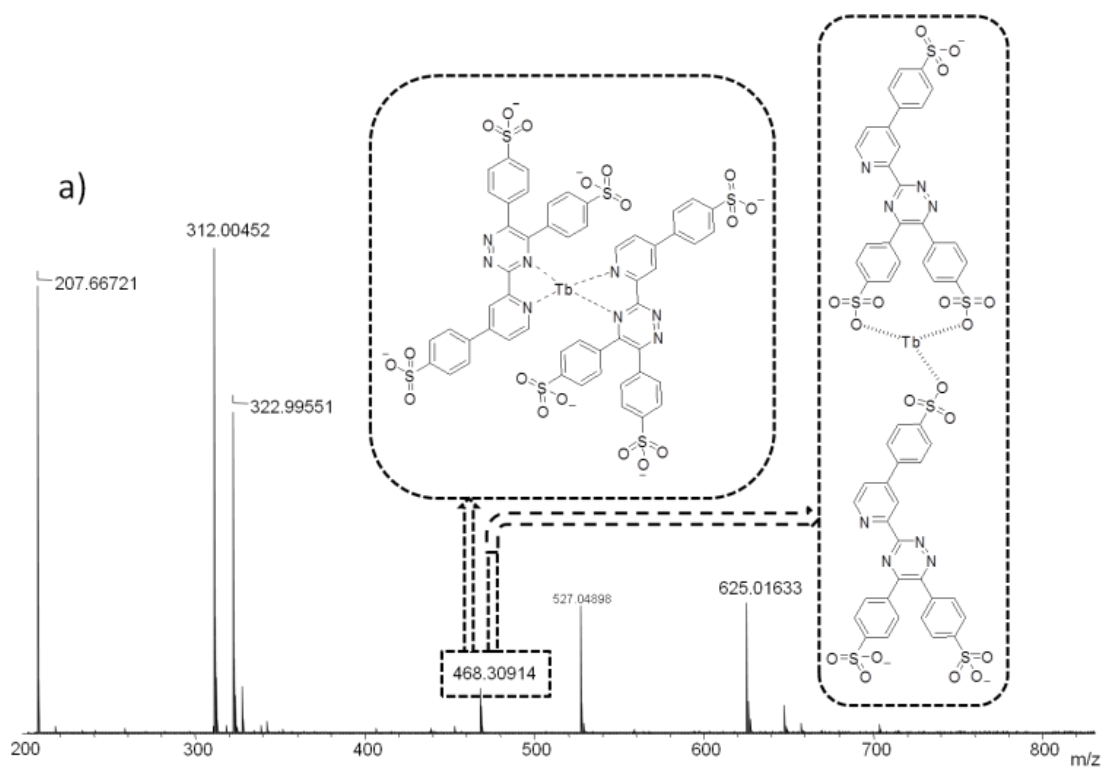
Além do complexo **TBZEu** que também foi identificado duas grandes perdas de massa, começando com a eliminação de água (4,3%) à aproximadamente 110 °C e, em seguida, a decomposição do **TBZ** (72,4%) à 280 °C, com intenso pico exotérmico na DTA à 320 °C. O resíduo de Eu_2O_3 (23,3%), forneceu 20,1% de európio para o complexo. Estes valores são consistentes com a fórmula $[\text{EuTBZ}_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com ($\text{H}_2\text{O} = 4,8\%$; **TBZ** + $\text{NO}_3 = 75,5\%$; $\text{Eu} = 19,7\%$). Em comparação com a temperatura de partida da decomposição do **TBZ**, os três complexos obtiveram uma maior estabilidade térmica. Isto pode ser explicado através da ligação de coordenação criada.

4.4 Caracterização dos complexos por Espectrometria de Massas

Devido a questões de solubilidade e limitações do aparelho foram feitos os espectros de massas (MS) apenas dos complexos derivados dos ligantes **SPT** e **TBZ**. Os MS foram adquiridos utilizando uma solução metanólica dos complexos derivados do ligante **TBZ** e solução aquosa dos complexos derivados do ligante **SPT**. FT-ICR-MS atribui fórmulas moleculares ($\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_w\text{S}_s$) de forma não ambígua por medida de massa de íons de carga única tal como; $[\text{M}]^+$, $[\text{M}]^-$, $[\text{M} + \text{H}]^+$, $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ou $[\text{M} - \text{H}]^-$, em que M corresponde a molécula neutra. Os MS fornecem massas de ultra-alta potência e uma precisão de massa menor do que 1 ppm de resolução.

Na Fig. 39a temos o ESI(-)-FT-ICR-MS para uma solução do **SPTTb**. Nota-se que para os quatro picos atribuídos como fragmentos do ligante em diferentes formas de ânions, SPT^{3-} (207,66721), HSPT^{2-} (312,00452), NaSPT^{2-} (322,99551) e H_2SPT^- (625,01633), independentemente foi detectado o complexo $[\text{TbSPT}_2]^{3-}$,

atribuída ao pico m/z (erro) de 468,30914 (0,15), seguindo as duas formas de coordenação, através do grupo sulfonado e formando dois anéis quelantes estáveis de cinco membros (α,α' -diimina), nos sítios piridínico e 1,2,4-triazínico. Em todos os casos, a precisão dos valores m/z estão de acordo com os valores de m/z calculados, obtidos na maioria dos casos com desvios de massa inferior a 2 ppm. Essa comparação pode ser realizada usando o padrão isotópico experimental do complexo de térbio, característica única de cada composto sendo que esse padrão é dado principalmente devido ao metal Tb, e corresponde com o padrão teórico calculado pelo software Data Analysis (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) de m/z 468,30914 (Fig. 39b).



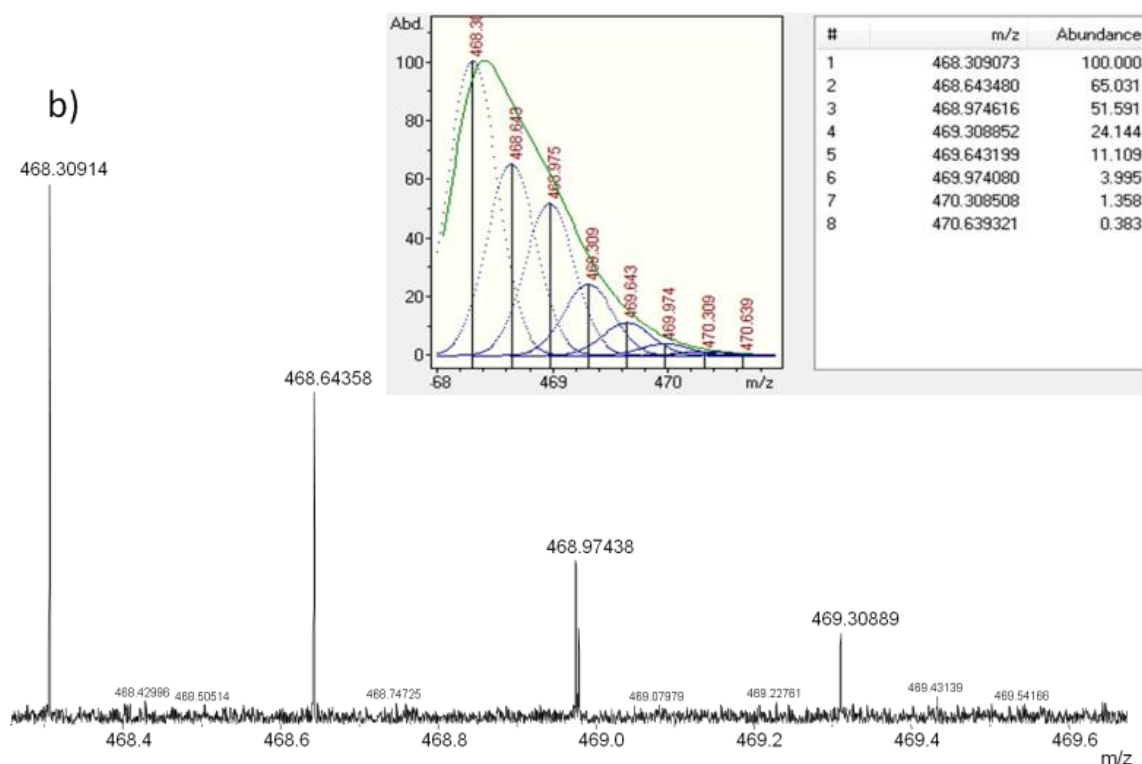


Figura 39: (a) ESI(-)-FT-ICR MS do complexo **SPTTb** e (b) expansão da área onde foi detectado o ânion $[\text{TbSPT}_2]^{3-}$ e o correspondente padrão isotópico.

Do mesmo modo para o **SPTGd** o equipamento detectou alguns picos para o ligande livre e o pico correspondente para o ânion $[\text{GdSPT}_2]^{3-}$, 467,97545 (0,17) como mostrado na Fig. 40a e em comparação com o padrão isotópico para calcular o erro(Fig. 40b).

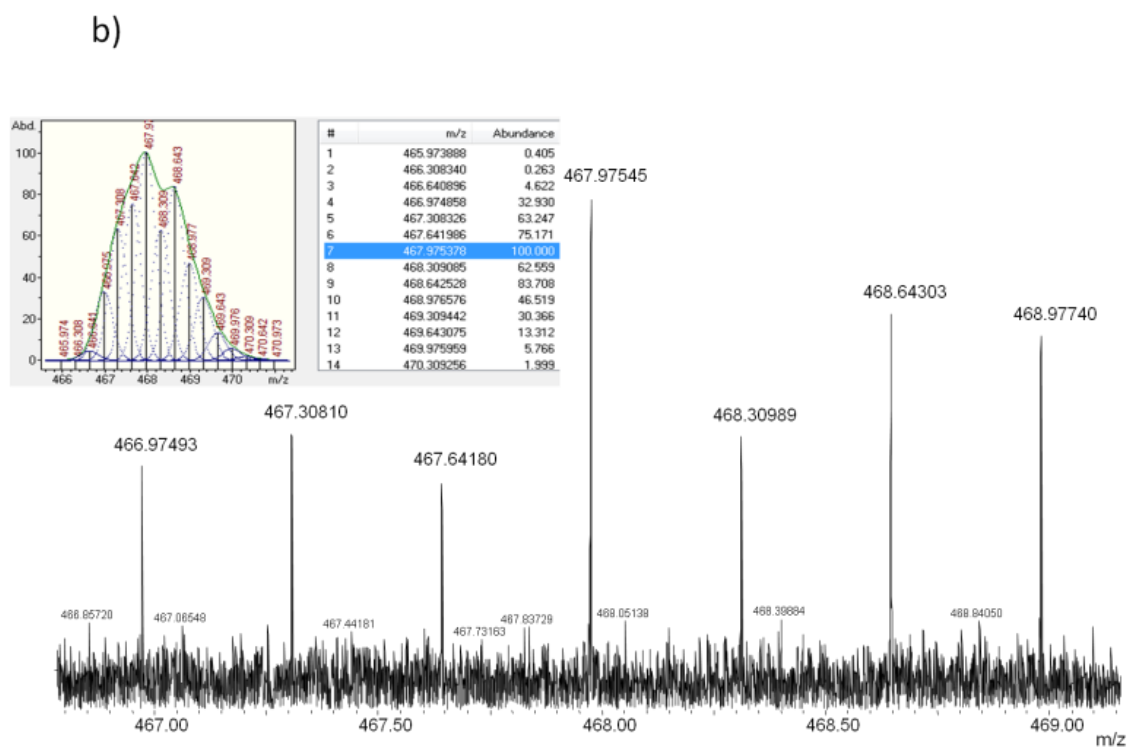
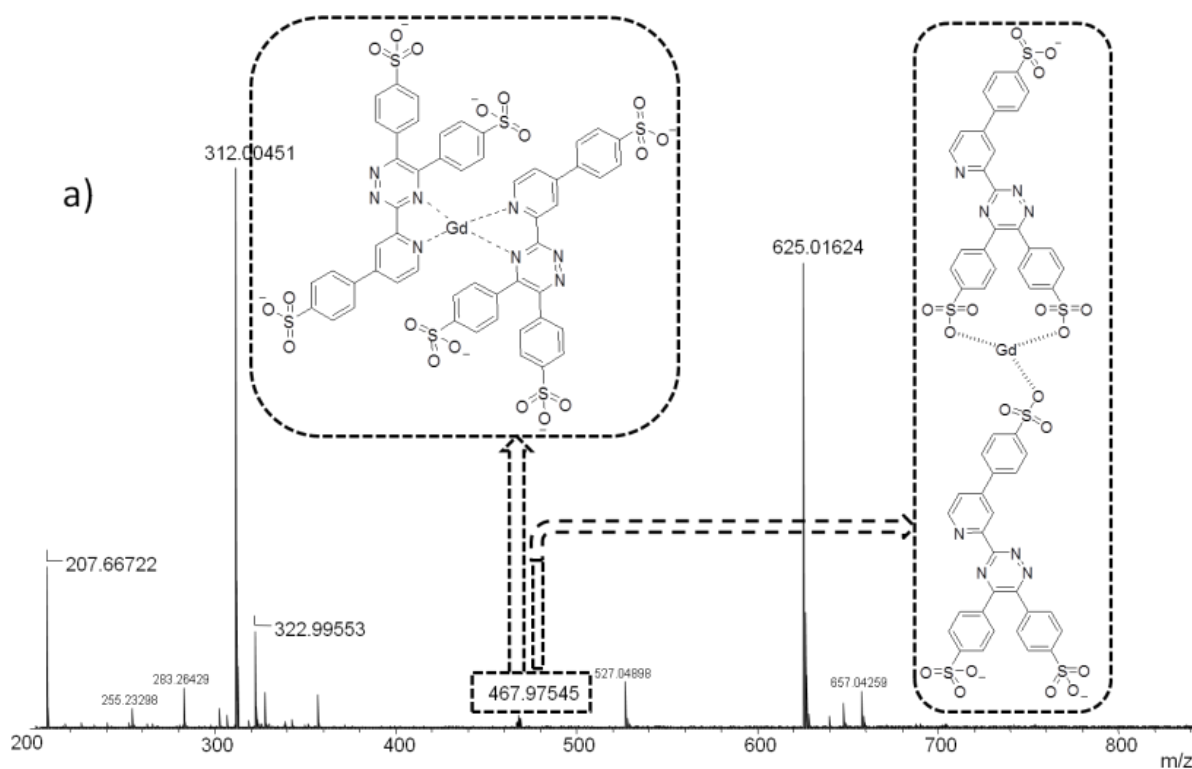


Figura 40: (a) ESI(-)-FT-ICR MS do complexo **SPTGd** e (b) expansão da área onde foi detectado o ânion $[\text{GdSPT}_2]^{3-}$ e o correspondente padrão isotópico.

Para o **SPTEu** foi encontrado também alguns picos para o ligante livre e o pico correspondente para o ânion $[\text{EuSPT}_2]^{3-}$, 466,30764 (0,11) (Fig. 41a) e semelhantemente foi utilizado o padrão isotópico para cálculo do erro.

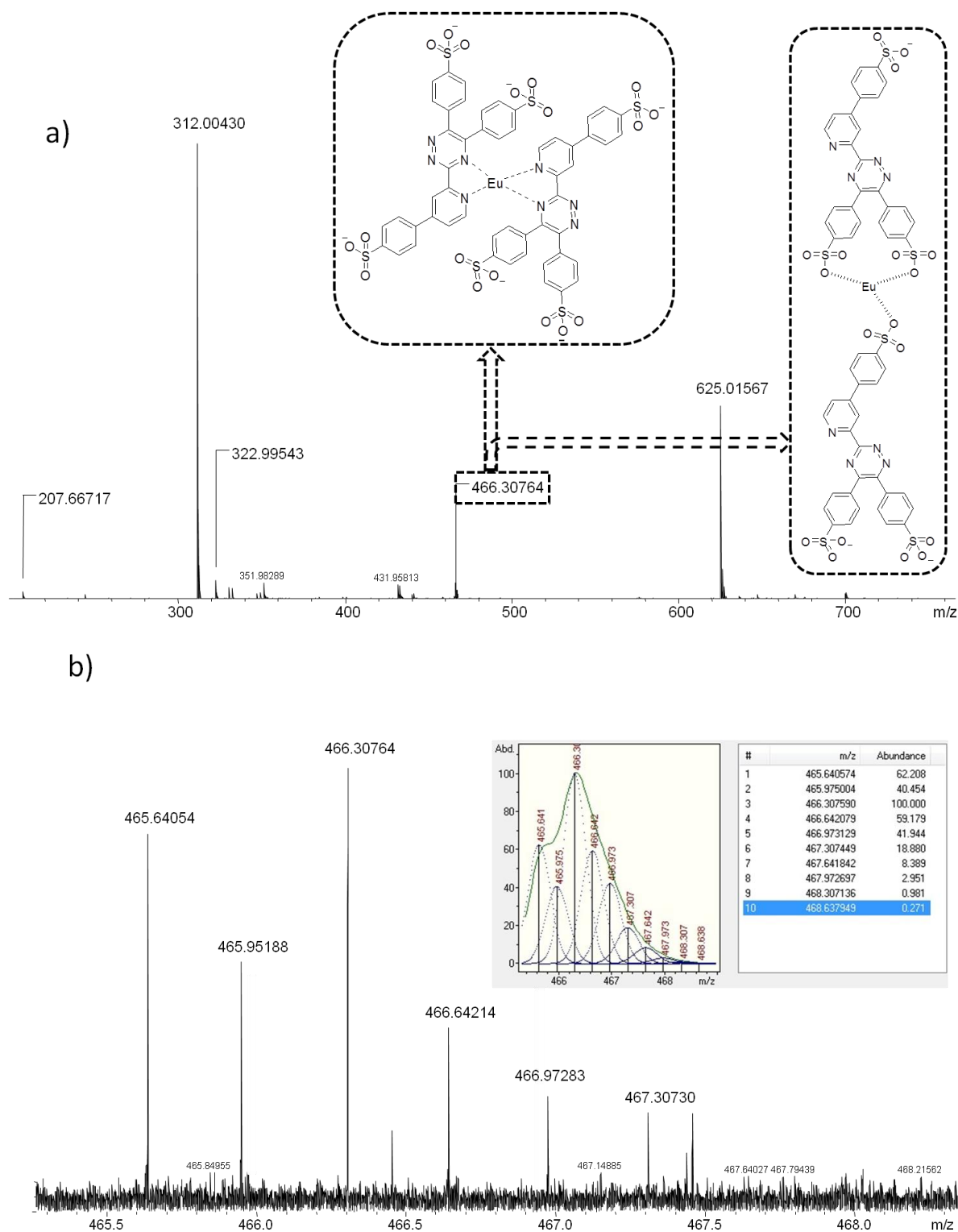


Figura 41: (a) ESI(-)-FT-ICR MS do complexo **SPTEu** e (b) expansão da área onde foi detectado o ânion $[\text{EuSPT}_2]^{3-}$ e o correspondente padrão isotópico.

Nos complexos derivados do ligante **TBZ**, os MS foram realizados no modo positivo, ESI(+)-FT-ICR MS, e para o complexo **TBZTb** (Fig. 42a) podem ser identificados dois picos pronunciados caracterizados como seguintes fragmentos: $[\text{TBZTb}(\text{NO}_3)_2]^+$ (483,93700), $[\text{TbTBZH}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2]^+$ (501,94750) e o pico em

684,97315 com erro de 0,86 ppm referente ao composto $[\text{TbTBZ}_2(\text{NO}_3)_2]^+$, que corrobora com a proposta já sugerida do térbio coordenado através dos anéis imidazólico e tiazólico através dos nitrogênios, formando dois anéis de cinco membros estáveis.

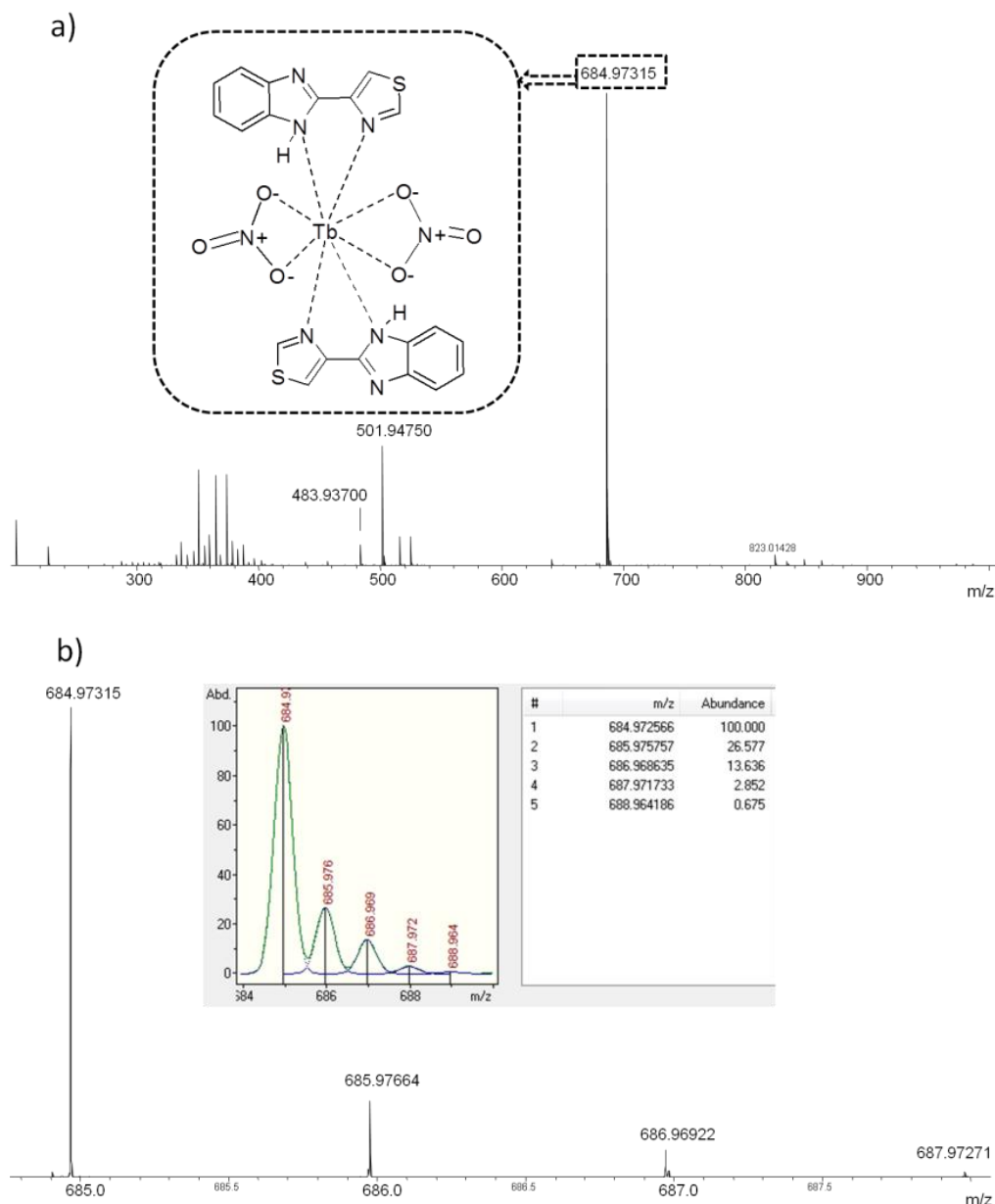


Figura 42: (a) ESI(+)-FT-ICR MS do complexo **TBZTb** e (b) expansão da área onde foi detectado o cátion $[\text{TbTBZ}_2(\text{NO}_3)_2]^+$ e o correspondente padrão isotópico.

Os valores foram novamente comparados com os valores teóricos dos padrões isotópicos do programa Data Analysis encontrando o pico m/z 684,972566 (Fig. 42b), acrescentando ainda mais na proposta estrutural do complexo **TBZTb**.

Para o **TBZGd** foi encontrado também alguns picos para o ligante livre e o pico correspondente para o cátion $[\text{GdTBZ}_2(\text{NO}_3)_2]^+$, 683,97189 (0,83) (Fig. 43a) e semelhantemente foi utilizado o padrão isotópico para cálculo do erro (Fig.43b).

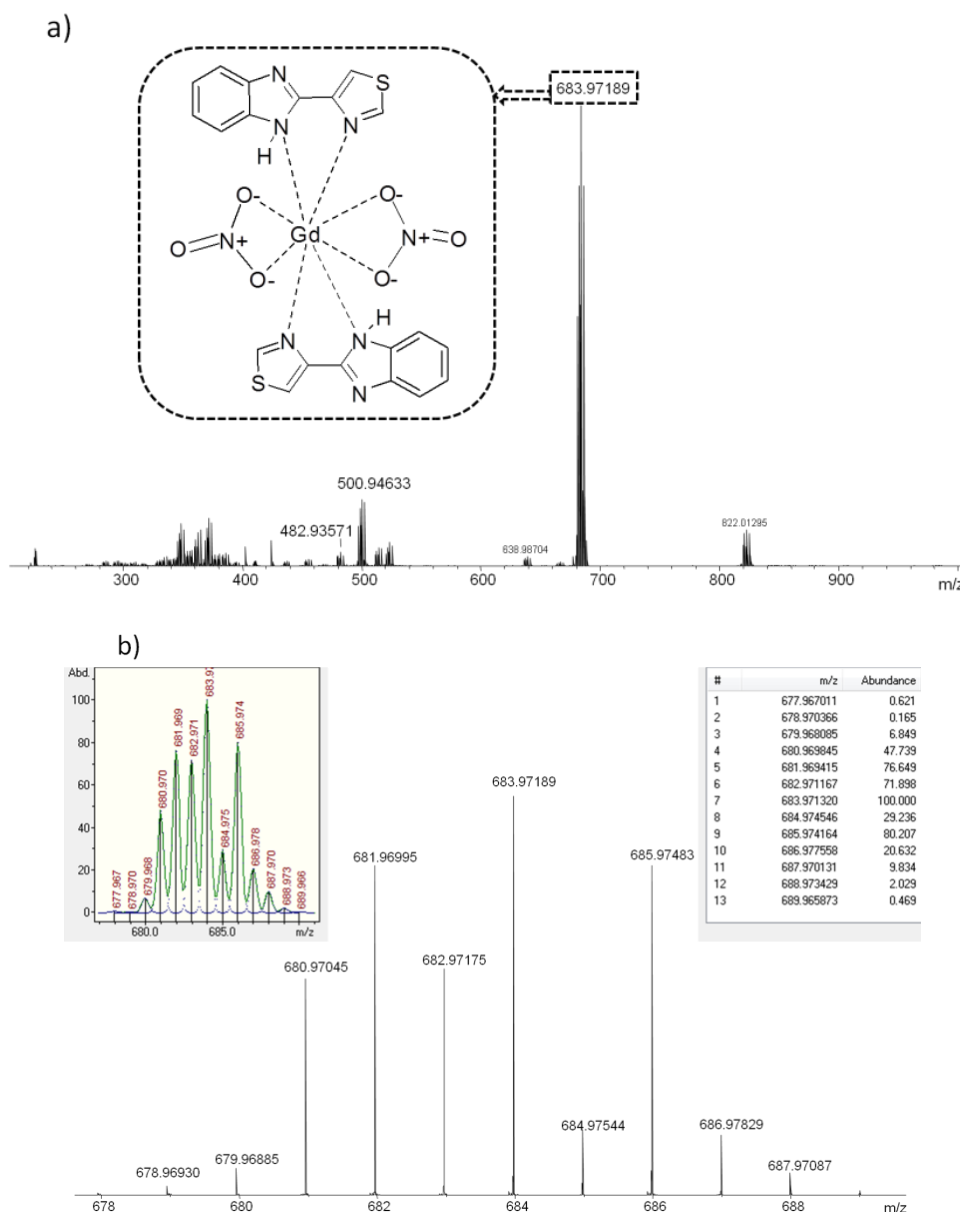


Figura 43: (a) ESI(+)-FT-ICR MS do complexo **TBZGd** e (b) expansão da área onde foi detectado o cátion $[\text{GdTBZ}_2(\text{NO}_3)_2]^+$ e o correspondente padrão isotópico.

O espectro de ESI(+)-FT-ICR MS do composto **TBZEu** (Fig. 44a) mostram picos de alguns fragmentos do complexo detectados como cátions $[\text{EuTBZ}_2(\text{NO}_3)_2]^+$, correspondendo ao sinal de m/z (ppm erro) 678,96910 (1,38). O íon Eu^{3+} está coordenado aos átomos de nitrogênio na forma bidentada pelos anéis imidazol e tiazol, formando um anel de cinco membros com dois ligantes **TBZ**. Também foram detectados sinais em 477,93275 e 495,94339 correspondentes aos cátions $[\text{EuTBZ}(\text{NO}_3)_2]^+$ e $[\text{EuTBZH}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2]^+$, respectivamente. A presença de TR nos complexos contribuiu para os sinais de identificação, uma vez que o metal gera um padrão isotópico característico para os compostos. O padrão isotópico experimental

dos íons podem ser comparados com o padrão teórico calculada pelo software Data Analysis como já mencionado (Fig. 44b).

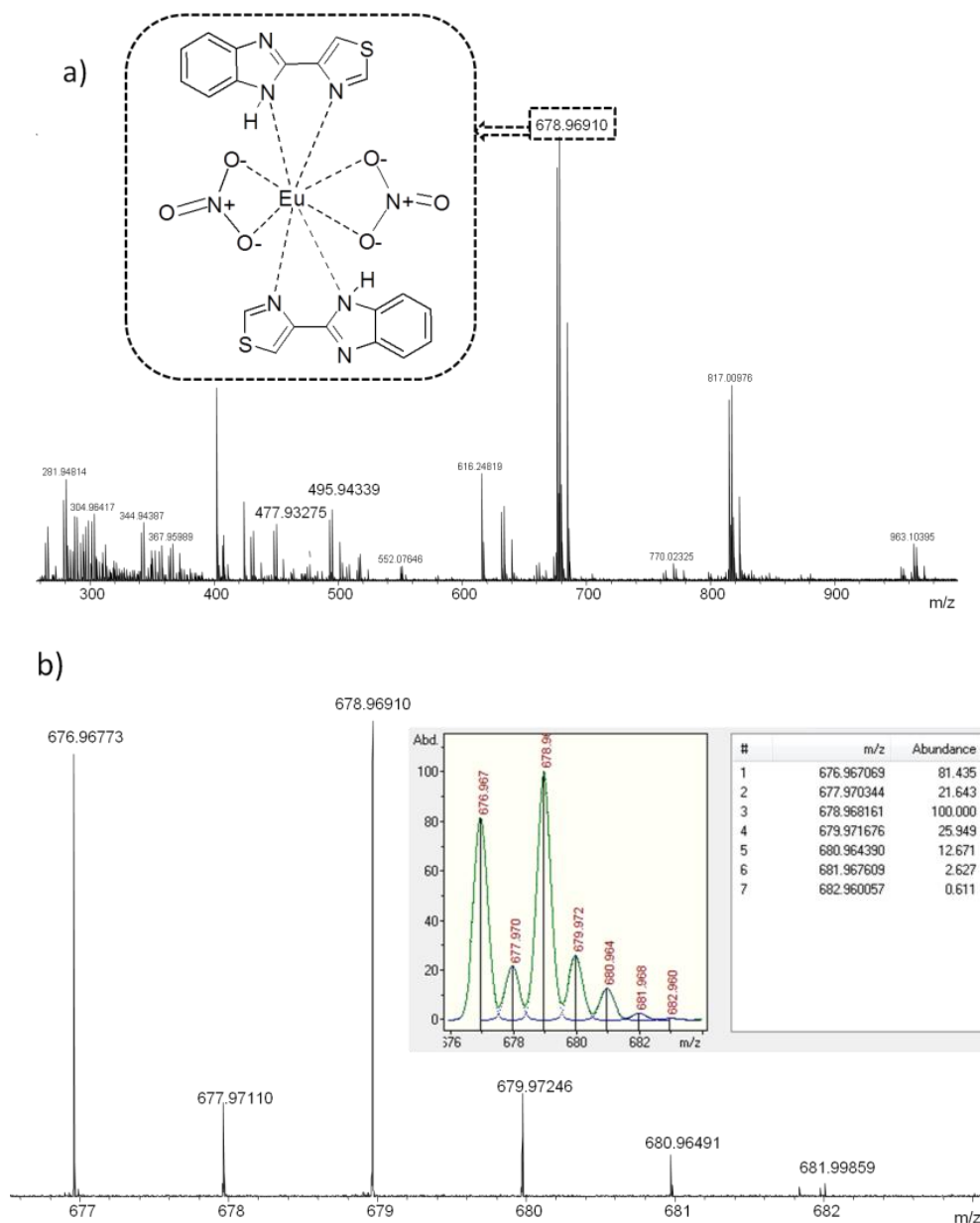


Figura 44: a) ESI(+)-FT-ICR MS do complexo **TBZ**Eu e (b) expansão da área onde foi detectado o cátion $[\text{EuTBZ}_2(\text{NO}_3)_2]^+$ e o correspondente padrão isotópico.

4.5 Fosforescência dos compostos de Gd^{3+}

A utilização de complexos de Gd para calcular a posição dos níveis de energia dos estados T1 dos ligantes que poderão ser utilizados para projetar compostos de TR^{3+} luminescentes deve-se ao fato que essa TR apresenta a vantagem de possuir raio iônico muito semelhante aos dos íons emissores no visível, Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , com isso essa TR torna-se um bom mimetizador

quanto à química de coordenação destes íons. Ademais, o efeito paramagnético do íon Gd^{3+} que possui a configuração $4f^7$, provoca um aumento no cruzamento intersistema (CIS) do estado S_0 para o estado T1, mais conhecido como efeito do íon pesado.^{18,25,26,91} Portanto, os estudos de estado T1 dos ligantes revela dados de extrema importância na interpretação dos processos de transferência de energia intramolecular Ligante- TR^{3+} .

Quando são realizados espectros de fosforescência à temperatura ambiente (298 K) normalmente ocorre a supressão das bandas oriunda de processos não radiativos, logo, usualmente esses espectros são obtidos a baixa temperatura (77 K), como feitos para todos os experimentos a seguir.

4.5.1 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo AATGd – Cálculo do Estado T1

O espectro de excitação do complexo **AATGd** foi registrado no intervalo de 280 a 380 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 500 nm (Fig. 45). O espectro de excitação apresenta duas bandas largas, uma com baricentro em torno de 320 e outra em torno de 360 nm associadas às transições $S_0 \rightarrow S^*$ ($n=2$ e 1 , respectivamente).

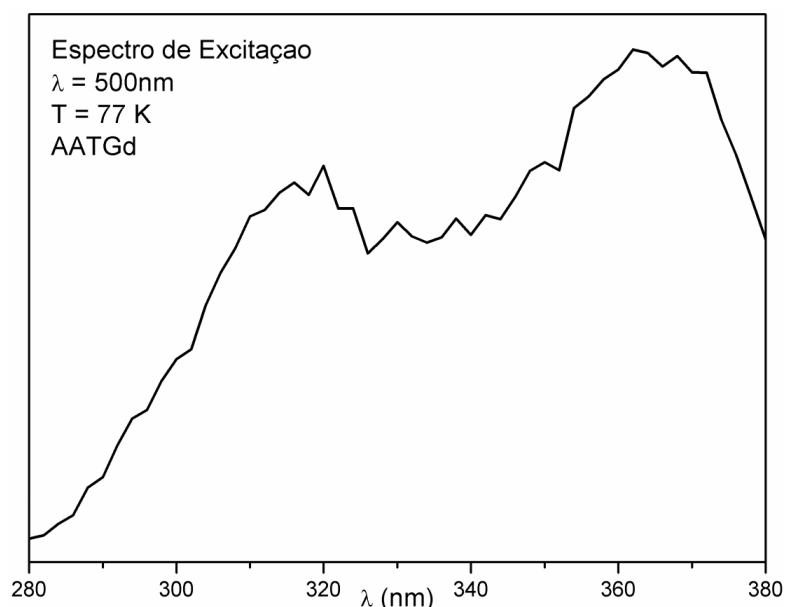


Figura 45: Espectro de excitação registrado no intervalo de 280 a 380 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 500 nm.

O espectro de emissão do complexo **AATGd** foi adquirido no intervalo de 330 a 580 nm, a 77 K, com excitação monitorada no estado singleto do ligante, em 340

nm (Fig. 46). Como pode ser observado, este espectro apresenta uma banda larga atribuída à fosforescência do ligante **AAT** oriunda da transição tripleto-singlete ($T_1 \rightarrow S_0$).

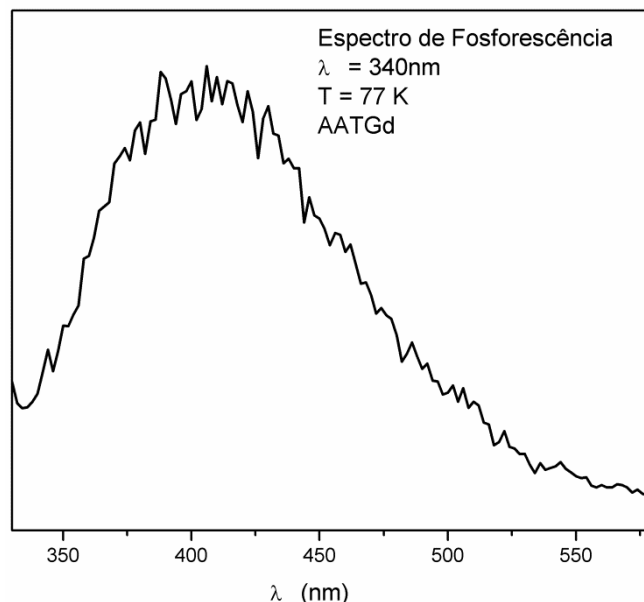


Figura 46: Espectro de fosforescência do **AATGd** no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 340 nm.

Utilizando o método de montagem de uma reta tangente na extremidade da banda de energia mais elevada, a intersecção entre a tangente e a linha de base é a energia do estado T_1 .⁹² O valor de energia do estado T_1 determinado a partir da reta tangente foi de 29.411 cm^{-1} (340 nm).

4.5.2 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo **PATGd** – Cálculo do Estado T_1

O espectro de excitação do complexo **PATGd** foi registrado no intervalo de 250 a 400 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 425 nm (Fig. 47). O espectro de excitação apresenta uma banda larga, com máximo em torno de 250 nm.

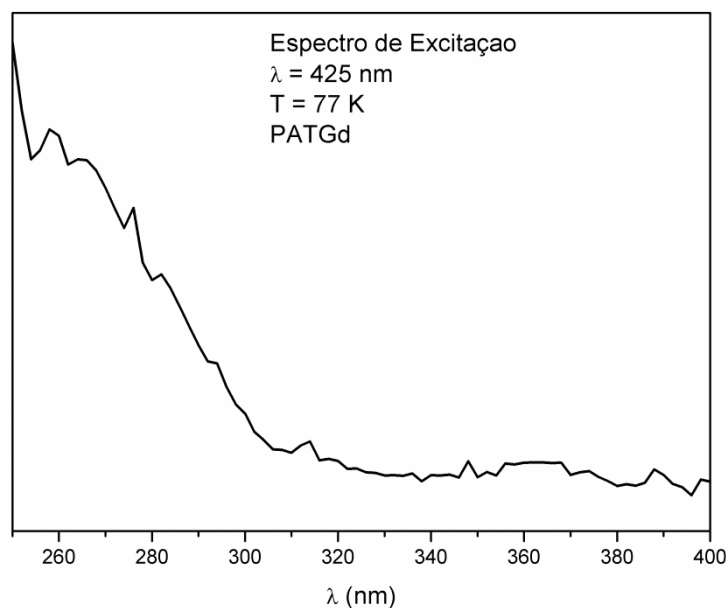


Figura 47: Espectro de excitação registrado no intervalo de 250 a 400 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 425 nm.

O espectro de emissão do complexo **PATGd** foi adquirido no intervalo de 350 a 520 nm, a 77 K, com excitação monitorada no estado singleto do ligante, em 280 nm (Fig. 48). Como pode ser observado, este espectro apresenta uma banda larga atribuída à fosforescência do ligante **PAT** oriunda da transição tripleto-singlete ($T1 \rightarrow S_0$).

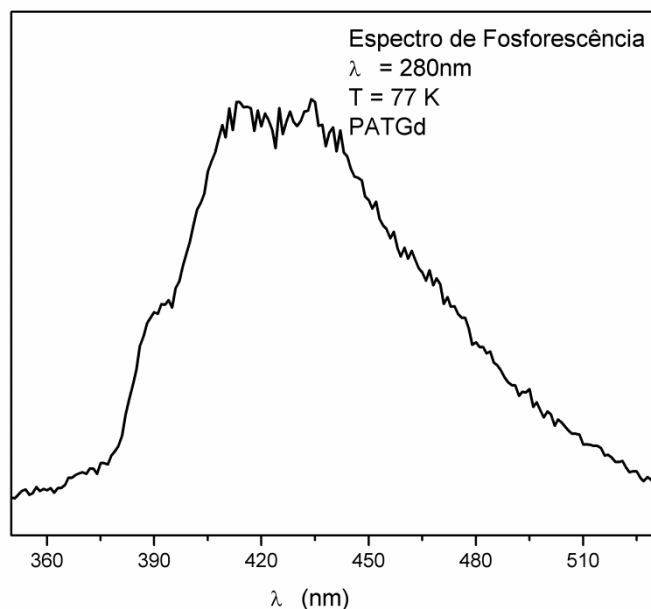


Figura 48: Espectro de fosforescência do **PATGd** no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 280 nm.

O valor de energia do estado $T1$ determinado a partir da reta tangente foi de 26.315 cm^{-1} (380 nm).

4.5.3 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo BATGd – Cálculo do Estado T1

O espectro de excitação do complexo **BATGd** foi registrado no intervalo de 300 a 450 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 470 nm (Fig. 49). O espectro de excitação apresenta uma banda larga, com máximo em torno de 360 nm.

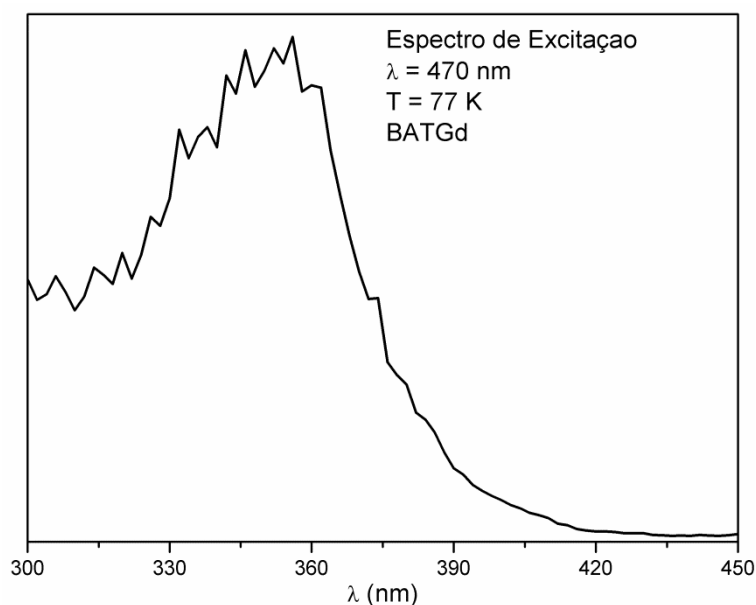


Figura 49: Espectro de excitação registrado no intervalo de 300 a 450 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 470 nm.

O espectro de emissão do complexo **BATGd** foi adquirido no intervalo de 350 a 650 nm, a 77 K, com excitação monitorada no estado singleto do ligante, em 350 nm (Fig. 50). Como pode ser observado, este espectro apresenta uma banda larga atribuída à fosforescência do ligante **BAT** oriunda da transição tripleto-singlete ($T1 \rightarrow S_0$).

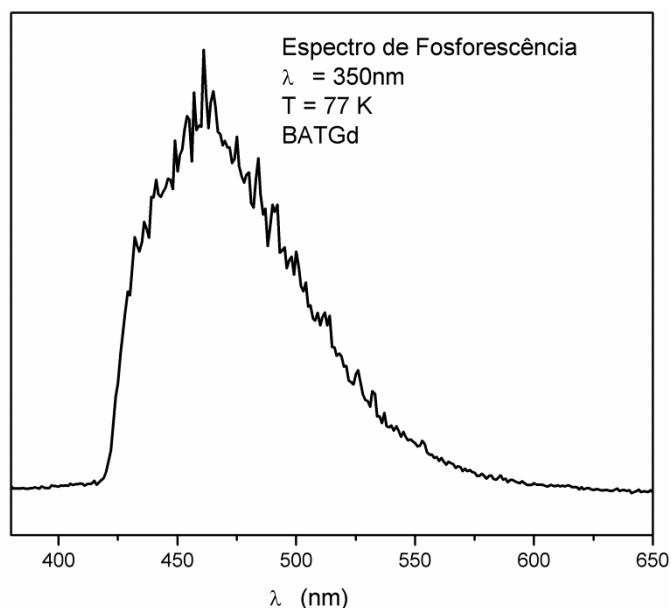


Figura 50: Espectro de fosforescência do **BATGd** no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 350 nm.

O valor de energia do estado T determinado a partir da reta tangente foi de 23.809cm^{-1} (420 nm).

4.5.4 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo TZCGd – Cálculo do Estado T1

O espectro de excitação do complexo **TZCGd** foi registrado no intervalo de 270 a 400 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 435 nm (Fig. 51). O espectro de excitação apresenta duas bandas largas, uma com baricentro em torno de 316 e outra em torno de 375 nm associadas às transições $S_0 \rightarrow S_n$ ($n = 2$ e 1 , respectivamente).

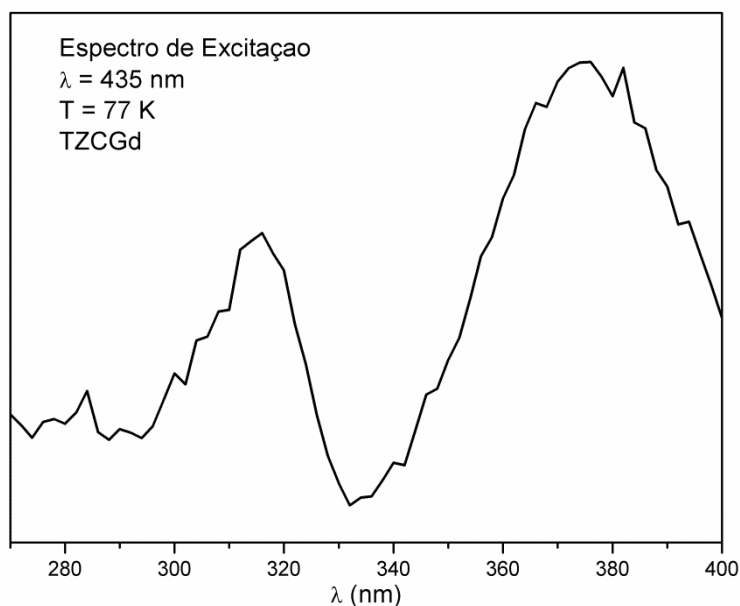


Figura 51: Espectro de excitação registrado no intervalo de 270 a 400 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 435 nm.

O espectro de emissão do complexo **TZCGd** foi adquirido no intervalo de 330 a 530 nm, a 77 K, com excitação monitorada no estado singleto do ligante, em 290 nm (Fig. 52). Como pode ser observado, este espectro apresenta uma banda larga atribuída à fosforescência do ligante **TZC** oriunda da transição tripleto-singlete ($T1 \rightarrow S_0$).

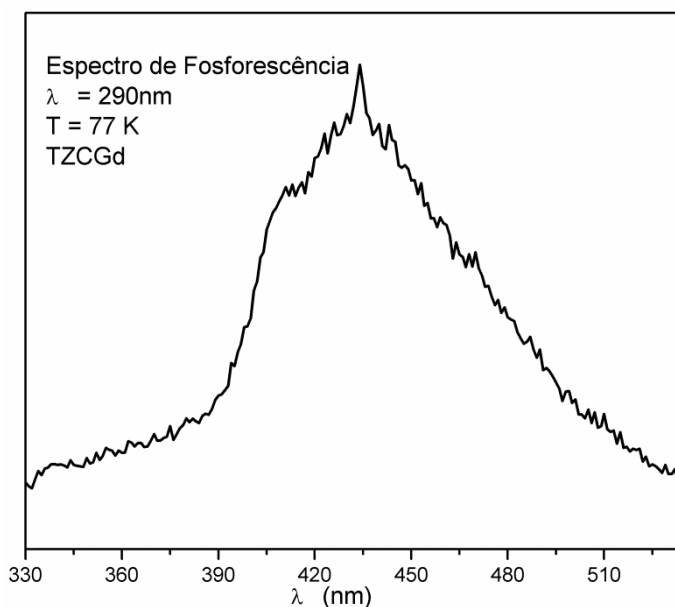


Figura 52: Espectro de fosforescência do **TZCGd** no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 290 nm.

O valor de energia do estado $T1$ determinado a partir da reta tangente foi de 25.641cm^{-1} (390 nm).

4.5.5 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo SPTGd – Cálculo do Estado T1

O espectro de excitação do complexo **SPTGd** foi registrado no intervalo de 250 a 350 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 420 nm (Fig. 53). O espectro de excitação apresenta uma banda larga com máximo em 250 nm.

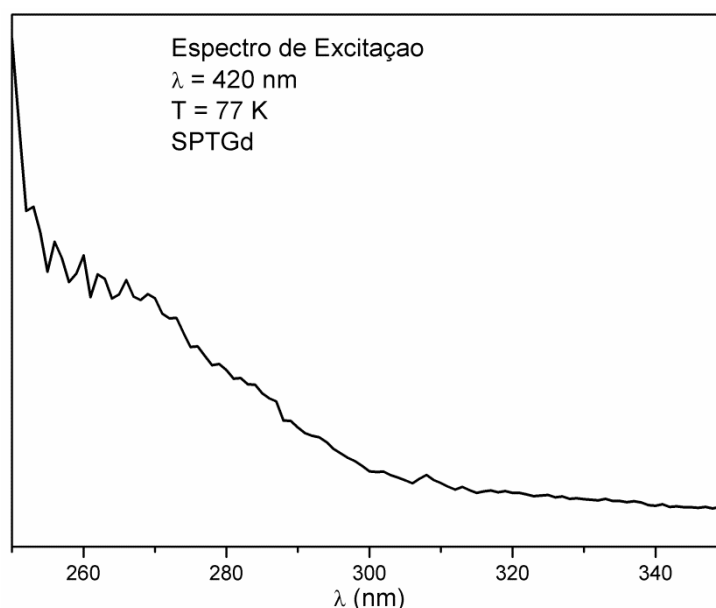


Figura 53: Espectro de excitação registrado no intervalo de 250 a 350 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 420 nm.

O espectro de emissão do complexo **SPTGd** foi adquirido no intervalo de 350 a 600 nm, a 77 K, com excitação monitorada no estado singleto do ligante, em 270 nm (Fig. 54). Como pode ser observado, este espectro apresenta duas bandas largas atribuídas à fosforescência do ligante **SPT** oriunda da transição tripleto-singleto ($T_1 \rightarrow S_0$).

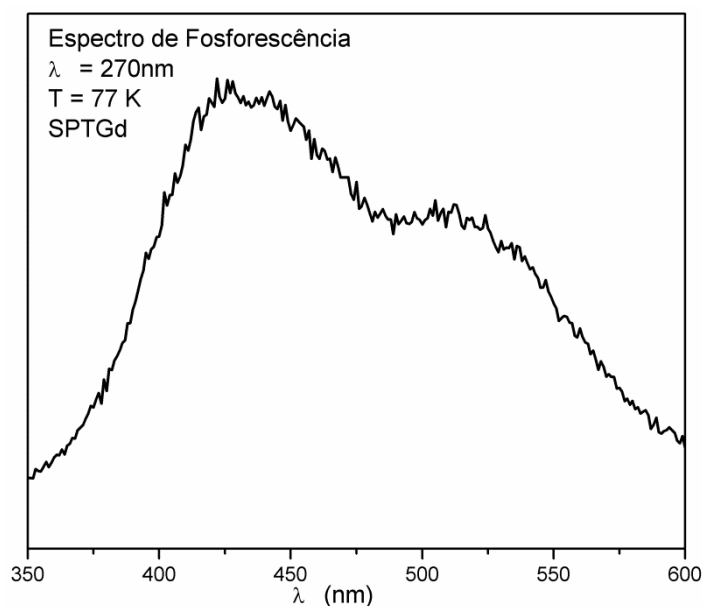


Figura 54: Espectro de fosforescência do **SPTGd** no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 290 nm.

O valor de energia do estado T1 determinado a partir da reta tangente foi de 27.397cm^{-1} (365 nm).

4.5.6 Espectro de Excitação e Emissão do Complexo TBZGd – Cálculo do Estado T1

O espectro de excitação do complexo **TBZGd** foi registrado no intervalo de 260 a 400 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 480 nm (Fig. 55). O espectro de excitação apresenta uma banda larga com máximo em 300 nm.

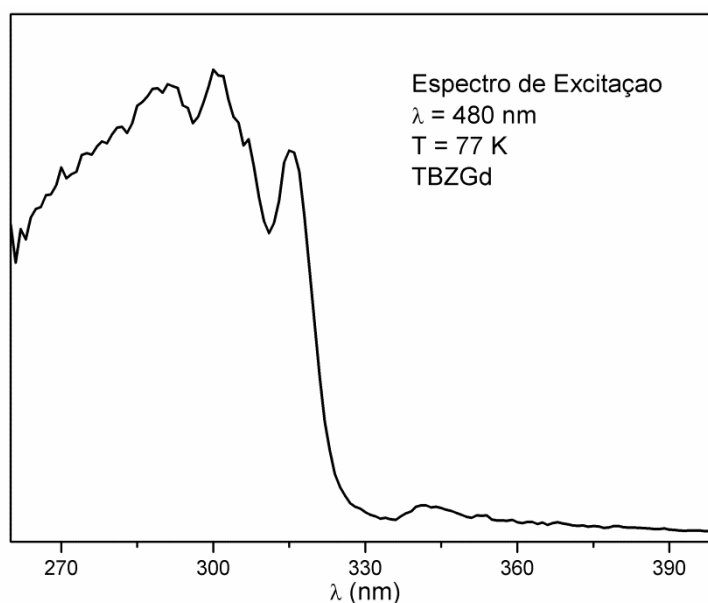


Figura 55: Espectro de excitação registrado no intervalo de 260 a 400 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 480 nm.

O espectro de emissão do complexo **TBZGd** foi adquirido no intervalo de 350 a 600 nm, a 77 K, com excitação monitorada no estado singleto do ligante, em 310 nm (Fig. 56). Como pode ser observado, este espectro apresenta duas bandas largas, a primeira atribuída a fluorescência do ligante e a segunda à fosforescência do ligante **TBZ** oriunda da transição tripleto-singlete ($T_1 \rightarrow S_0$).

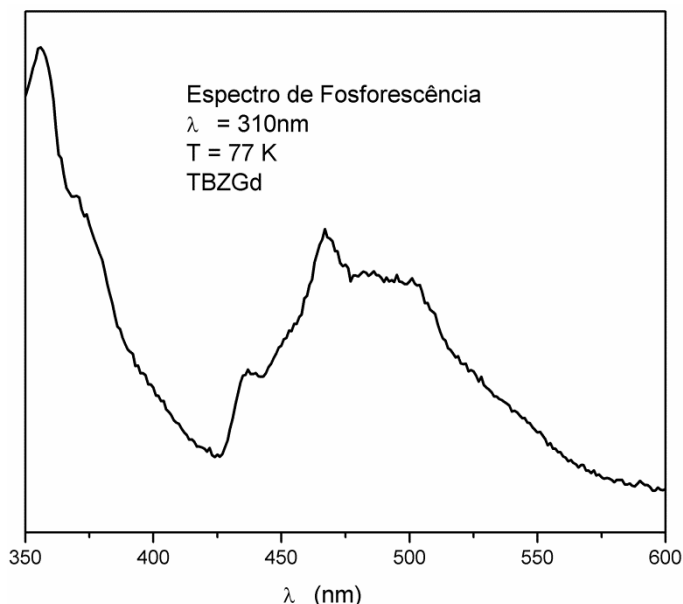


Figura 56: Espectro de fosforescência do **TBZGd** no estado sólido, a 77K, com excitação monitorada em 310 nm.

O valor de energia do estado T_1 determinado a partir da reta tangente foi de 23.255cm^{-1} (430 nm).

4.6 Fotoluminescência dos compostos de Eu^{3+}

Devido sua alta luminescência monocromática (vermelho) os compostos contendo o íon Eu^{3+} provocam grande interesse na síntese de complexos. Desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor são algumas das informações que podem ser retiradas dos espectros de emissão. Os espectros de emissão exibidos pelos complexos de Eu^{3+} apresentam, principalmente, bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$).

Algumas características fazem com que os estudos espectroscópicos com o íon Eu^{3+} sejam mais atraentes, entre elas estado emissor $^5\text{D}_0$ não ser degenerado e não ser desdobrado em qualquer simetria em torno do íon metálico, diferentemente do estado emissor do íon Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$) que tem uma degenerescência igual a nove.

Temos ainda que os estados excitados 5D_J encontram-se bem separados ($\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$) dos estados fundamentais 7F_J . Outra observação pertinente é que com as bandas com desdobramento máximo $(2J+1)$ componentes das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ pode-se propor a simetria pontual do ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} .^{46,93}

Ainda sobre os desdobramentos das bandas provenientes das transições emissoras foi observado que o primeiro nível emissor, 5D_0 , e o estado fundamental 7F_0 são não degenerados, conduzindo a uma única transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ quando o íon Eu^{3+} situa-se apenas em um sítio de simetria do tipo Cs, Cn ou Cnv, porém, quando surgem duas componentes para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, isso indica a presença de dois sítios de coordenação distintos.

Os espectros de emissão dos complexos que contém o íon Eu^{3+} em estado sólido foi registrado na faixa de 500-770 nm (Fig. 57a-f), sob excitação da banda do ligante à 77 K, onde foram identificadas as bandas de emissão características $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) das transições do íon Eu^{3+} , sendo a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a transição mais intensa (614 nm).

Considerando-se que a regra de Laporte é ligeiramente relaxada para transições 4f-4f devido à mistura de paridades opostas nas configurações eletrônicas, produzindo diferentes componentes em um campo ligante não-centrossimétrico, resultando na presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ confirmando que o íon Eu^{3+} encontra-se em ambiente químico sem centro de inversão.^{36,41,54}

Apenas no espectro do complexo **TBZ**Eu não foi observado facilmente a banda de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Nos outros casos podemos inferir que as componentes de emissão seguem o desdobramento $(2J+1)$ para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$, o que sugere a presença de um sítio de simetria em torno do íon Eu^{3+} .

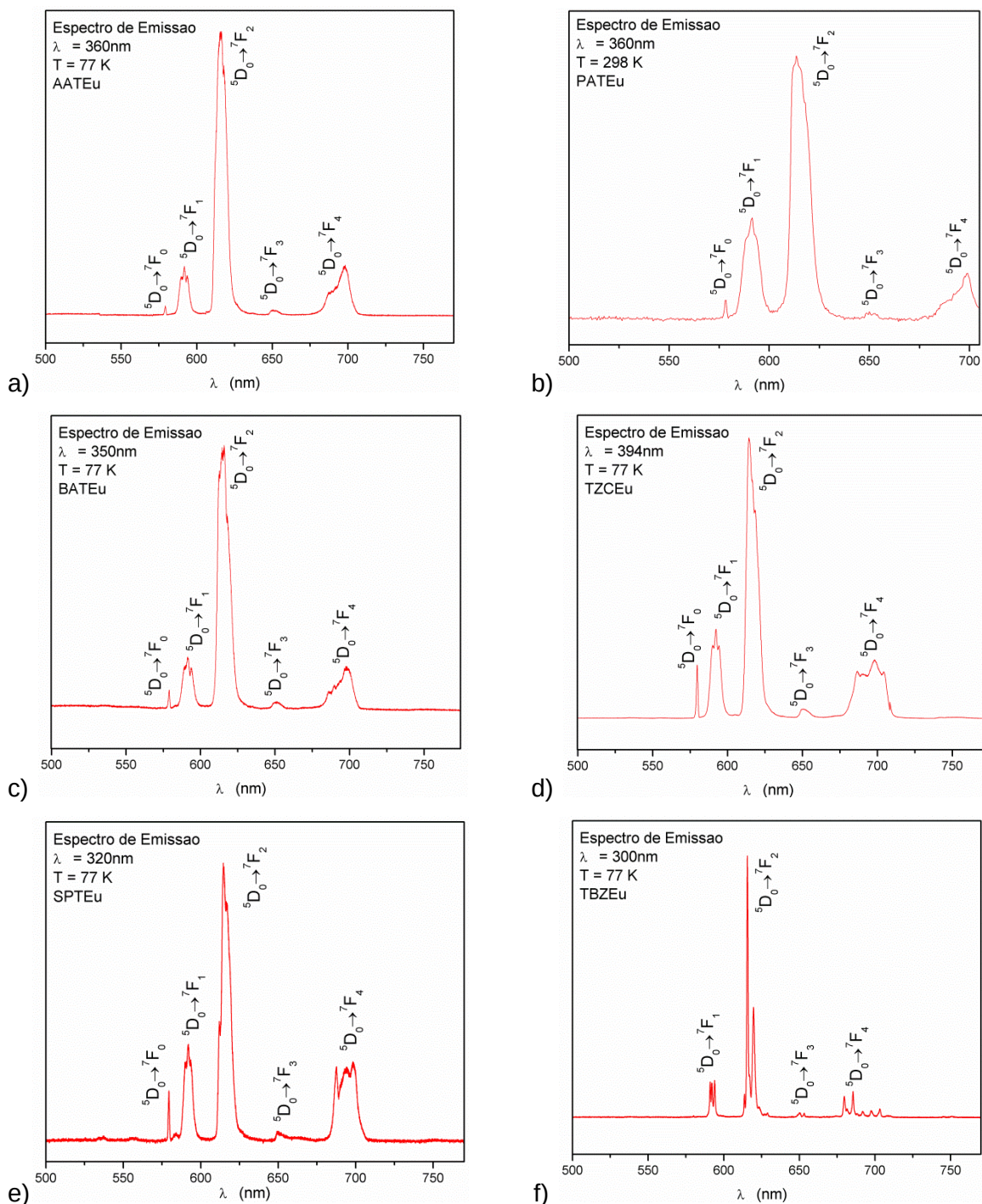


Figura 57: Espectros de emissão dos complexos a) AATEu, b) PATEu, c) BATEu, d) TZCEu, e) SPTEu e f) TBZEu, à 77K sob excitação nas respectivas bandas dos ligantes, no intervalo de 500 a 770 nm.

É importante citar que o alargamento de algumas bandas das transições observadas podem ser originadas de transições vibrônicas que interagem com os níveis eletrônicos, que geralmente são observadas na principal transição do íon Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, visto que o nível ${}^7\text{F}_2$ encontra-se na região espectral correspondente

às frequências de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{N}=\text{O})$, notadamente os dois primeiros presentes nos ligantes orgânicos utilizados.

4.7 Fotoluminescência dos compostos de Tb^{3+}

No estado fundamental do íon térbio trivalente temos o nível $^7\text{F}_6$ e seu primeiro estado emissor é o $^5\text{D}_4$. Devido à elevada degenerescência desses estados, ambas as atribuições das transições $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_J$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J^*$ a partir dos espectros de excitação e emissão do íon Tb^{3+} tendem a ser mais complexos quando comparados àquelas do íon Eu^{3+} .⁹⁴ Este fato induz os estudos das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do íon Tb^{3+} uma relevância com medida quando comparado com o íon Eu^{3+} .

No entanto uma diferença se comparado o gap de energia entre os estados $^7\text{F}_0$ - $^5\text{D}_4$ (14.000 cm^{-1}) coloca quase todas as transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ na região visível do espectro. Além disso, todas as transições são relativamente fortes, em contraponto com as transições $^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_{5-6}$ do íon Eu^{3+} que geralmente são muito fracas.

Foi utilizado a faixa de 450-700 nm para obtenção dos espectros de emissão dos complexos com o íon Tb^{3+} em estado sólido (Fig. 58 a-f), sob excitação da banda do ligante em temperatura ambiente, onde foram identificadas as bandas de emissão características $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$) das transições do íon Tb^{3+} , na maioria dos compostos, sendo a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ a transição mais intensa (542 nm).

De modo geral, os fenômenos de sensibilização para complexos de Tb^{3+} pela luz UV são parecidos com o que ocorre com os complexos de Eu^{3+} . Entretanto, alguns estudos levam a crer que é necessário que o estado T1 do ligante esteja na região de maior energia do primeiro nível de emissão $^5\text{D}_4$ ($\sim 20.000 \text{ cm}^{-1}$) do íon Tb^{3+} e ainda o processo de cruzamento intersistema (CIS) torna-se mais eficaz quando o gap de energia entre os estados S_0 e T1 do ligante forem da ordem de 5000 cm^{-1} como citado na regra empírica de Reinhoudt. Acrescenta ainda o fato de que o efeito antenna no íon Tb^{3+} é mais favorecido quando a diferença de energia entre o estado T1 do ligante e o primeiro estado emissor $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} for maior que 2.000 cm^{-1} . Se não for este o caso pode existir um aumento no fenômeno de retro transferência de energia, $^5\text{D}_4 \rightarrow \text{T1}$, (processo não radiativo), acarretando uma supressão da luminescência.⁹⁴⁻⁹⁹

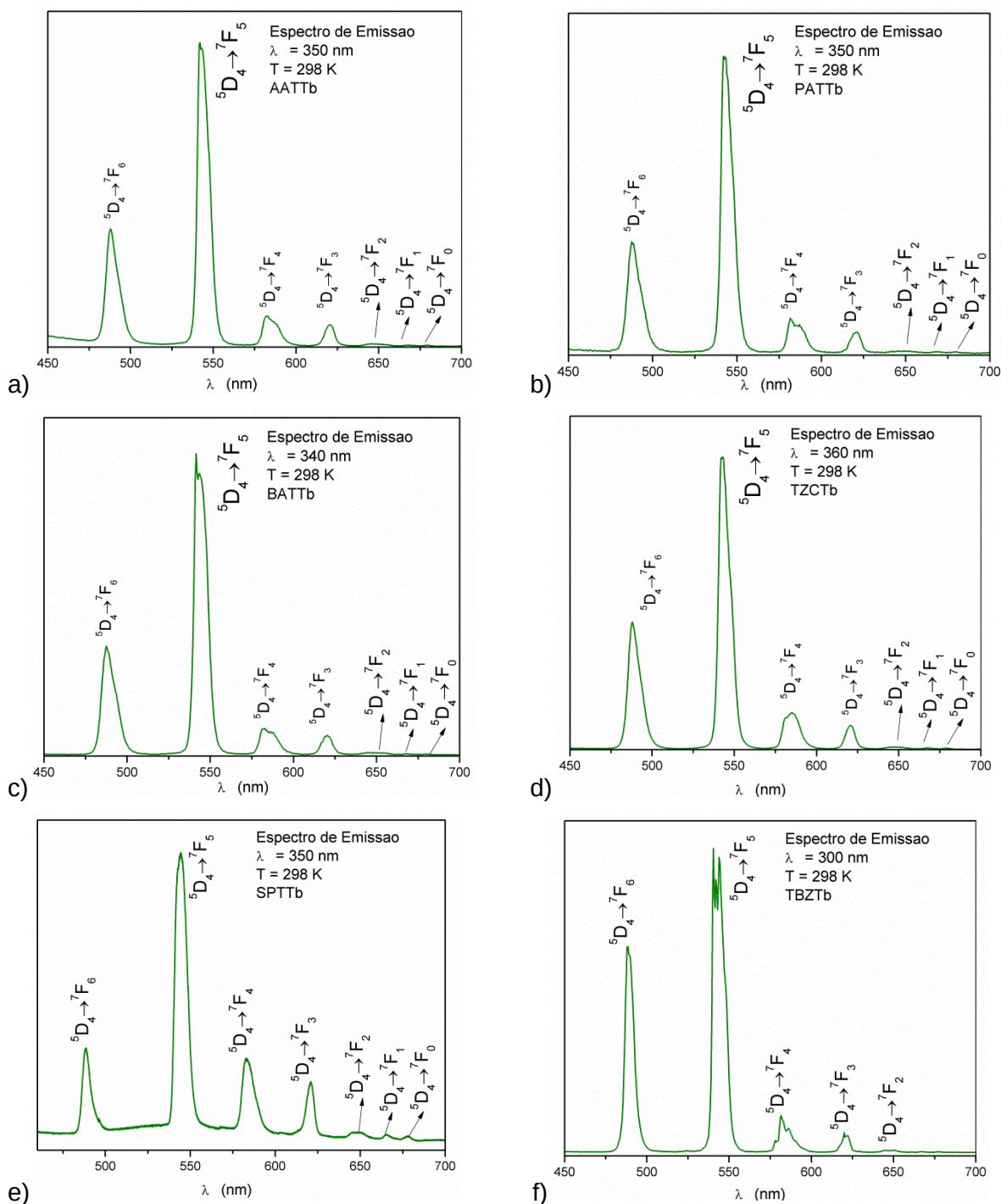


Figura 58: Espectros de emissão dos complexos a) **AATTb**, b) **PATTb**, c) **BATTb**, d) **TZCTb**, e) **SPTTb** e f) **TBZTb**, nas respectivas bandas dos ligantes, no intervalo de 450 a 700 nm.

4.8 Tempos de Vida dos Compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+}

No intuito de estudar a natureza das emissões dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , e ainda para a determinação dos parâmetros espectroscópicos e número de moléculas de água de coordenação, são necessários cálculos que dependem da determinação do tempo de vida do estado emissor. A partir das curvas de decaimento de luminescência para os compostos com Eu^{3+} (Fig. 59 a-f) e compostos

com Tb^{3+} (Fig. 60a-f) e utilizando a equação (1) linearizada $I(t) = I(0) \exp(-t/\tau)$ foram obtidos os tempos de vida (τ) com coeficiente de correlação (R) dos complexos (Tabela 4) .

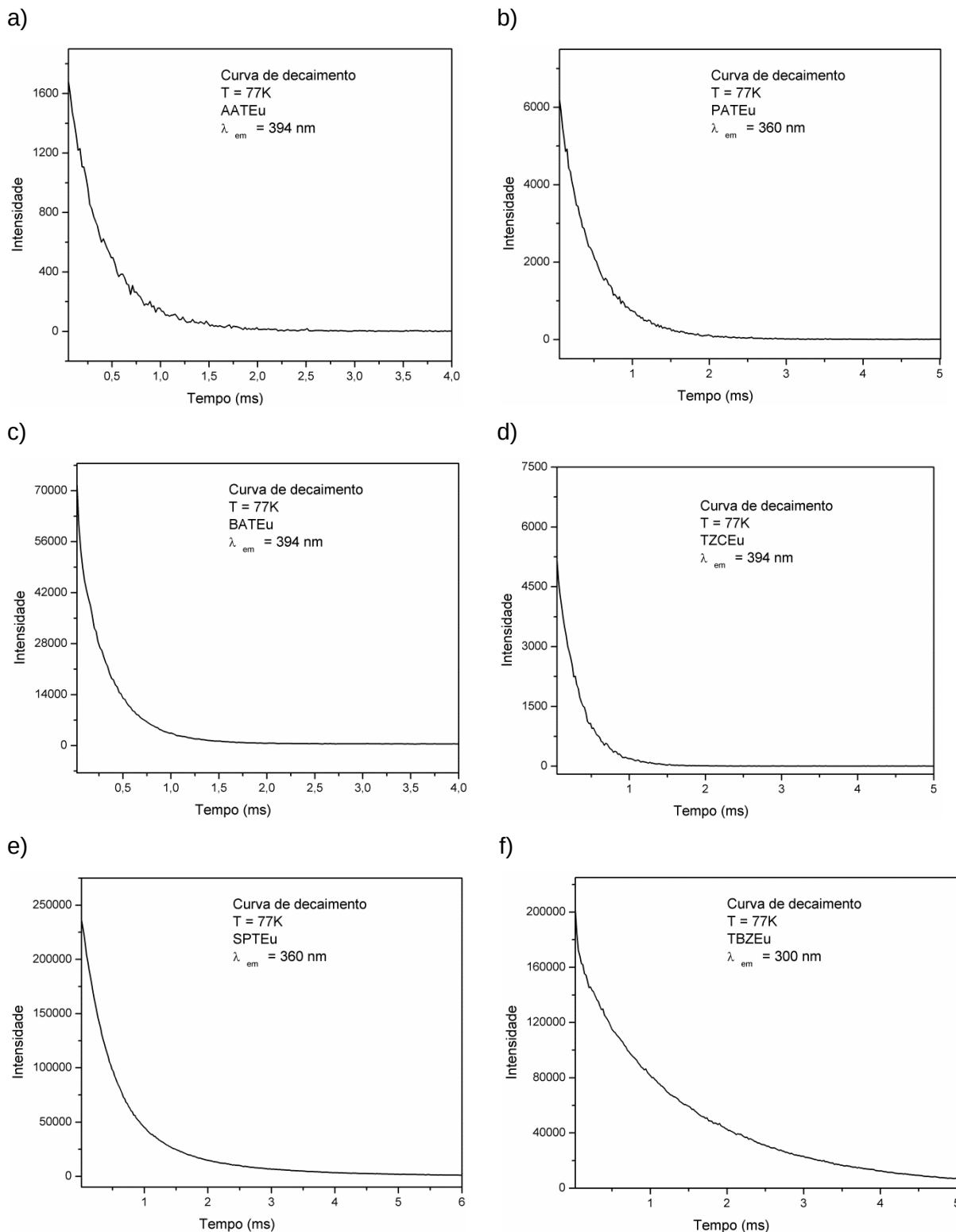


Figura 59: Curvas de decaimento da luminescência dos complexos: a) **AATEu**, b) **PATEu**, c) **BATEu**, d) **TZCEu**, e) **SPTEu** e f) **TBZEu**, nas respectivas bandas dos ligantes, no intervalo de pelo menos 0,0 a 4,0 ms.

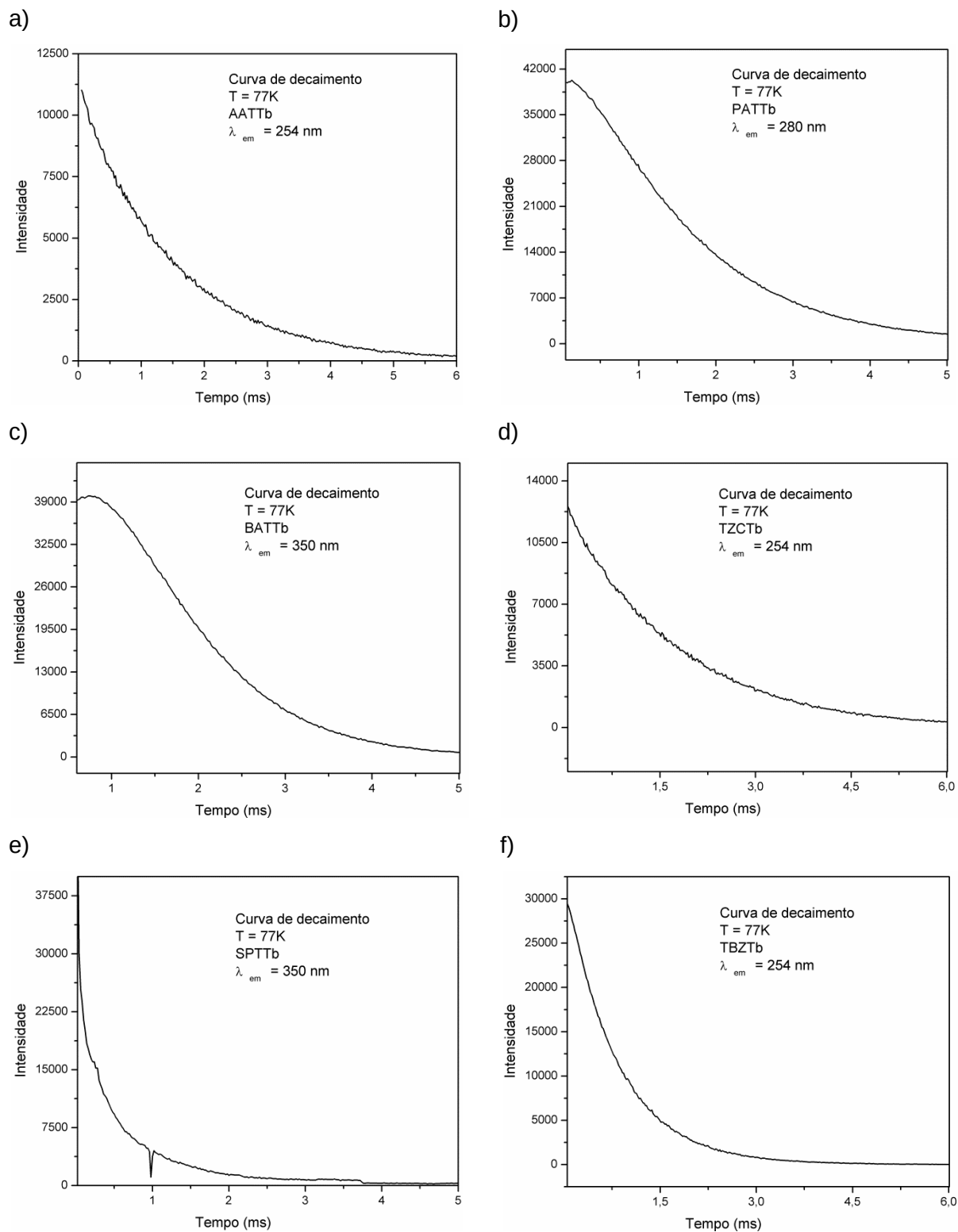


Figura 60: Curvas de decaimento da luminescência dos complexos: a) **AATTb**, b) **PATTb**, c) **BATTb**, d) **TZCTb**, e) **SPTTb** e f) **TBZTb**, nas respectivas bandas dos ligantes, no intervalo de pelo menos 0,0 a 4,0 ms.

Ressalta-se uma tendência aos valores de τ serem maiores para os casos dos íons Tb^{3+} em comparação com o Eu^{3+} na maior parte dos casos. Talvez devido à

diferença de energia entre o nível emissor e o nível fundamental do metal ser maior no Tb^{3+} (14.800 cm^{-1}) em comparação com o Eu^{3+} (12.300 cm^{-1}) resultando assim num maior relaxamento das regras de seleção em compostos contendo Tb^{3+} .

Tabela 4: Tempos de vida (τ) dos estados emissores $^5\text{D}_j$ dos íons TR^{3+} para os complexos à 77K.

Complexo	Estado Emissor	R	τ (tempo de vida) 77K (ms)
AATEu	$^5\text{D}_0$	0,9821	0,6195
AATTb	$^5\text{D}_4$	0,9984	1,4769
PATEu	$^5\text{D}_0$	0,9966	0,4694
PATTb	$^5\text{D}_4$	0,9967	1,4040
BATEu	$^5\text{D}_0$	0,9933	0,3848
BATTb	$^5\text{D}_4$	0,9928	0,9597
TZCEu	$^5\text{D}_0$	0,9774	0,6298
TZCTb	$^5\text{D}_4$	0,9983	1,7358
SPTEu	$^5\text{D}_0$	0,9872	0,7337
SPTTb	$^5\text{D}_4$	0,9883	0,5534
TBZEu	$^5\text{D}_0$	0,9982	1,5738
TBZTb	$^5\text{D}_4$	0,9996	0,8044

Os tempos de vida são negativamente influenciados diretamente pela presença de moléculas de água coordenada ao íon central, promovendo a depopulação do nível emissor por acoplamento vibrônico com os osciladores O-H.¹⁰⁰ Este efeito é bem mais pronunciado em complexos formados por ligantes de menor rigidez estrutural e em complexos com elevado grau de hidratação. No caso das triazinas o efeito é promovido pelo grau de hidratação, enquanto a falta de rigidez do ligante TZC contribui negativamente para eficiência da luminescência e diminuição do tempo de vida, pois aumenta as perdas de energia por processos vibracionais.

Com os dados de tempo de vida foi possível determinar o número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , no entanto, devemos considerar que os osciladores O-H de moléculas de água coordenados ao íon Eu^{3+} promovem um eficiente decaimento não radiativo do estado emissor $^5\text{D}_0$. Alguns estudos mostraram que foi observada uma relação entre o tempo de vida e

número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação para sólidos cristalinos de estrutura conhecida. Essa relação só é possível de ser calculada quando são utilizadas moléculas de água deuterada (D_2O), pois neste caso não ocorre supressão da luminescência por perdas não radiativas do estado emissor quando comparada com H_2O . Essa relação é expressa pela abaixo.^{101,102}

$$n_{H_2O} = K \left[\frac{1}{(\tau_{H_2O})} - \frac{1}{(\tau_{D_2O})} \right] \quad (4)$$

Com o valor de K da ordem de 1,05 para os complexos de Eu^{3+} sendo o erro estimado para o valor de n_{H_2O} de +/- 0,5 moléculas de água.

Embora essa aproximação fosse muito consistente a equação não levava em consideração outros osciladores X–H que podem diminuir o tempo de vida para o estado excitado coordenando ao metal Eu^{3+} via oxigênio e nitrogênio, notadamente as funções O–H de álcool e N–H de amina, respectivamente. Outro problema é que o tempo de vida pode ser influenciado, pelas moléculas de água da segunda esfera de coordenação. Assim, aplicando as observações citadas foi reconfigurada a equação (4) para a fórmula abaixo.¹⁰¹

$$n_{H_2O} = 1,11 \left[\frac{1}{(\tau_{H_2O})} - \frac{1}{(\tau_{D_2O})} - 0,31 \right] \quad (5)$$

E finalmente, mas não menos importante, para podermos utilizar as teorias de cálculos de numero de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} devemos lançar mão de uma aproximação mais recente onde foi usado dois métodos, um obtendo-se o tempo de vida (τ_{rad}) diretamente a partir dos espectros de emissão e outro a partir de medidas em água deuterada. Constatou-se que o número de moléculas de água calculado pelos dois métodos é praticamente o mesmo mostrando que os métodos de determinação do número de moléculas de água são confiáveis e concordantes entre si. Desta forma pode-se considerar o tempo de vida experimental (considerando os decaimentos não radiativos) igual ao τ_{H_2O} e o tempo de vida radiativo (sem perdas por acoplamento vibrônico) igual ao τ_{D_2O} , montando a relação que será utilizada abaixo.¹⁰³

$$n_{H_2O} = 1,11 \left[\frac{1}{(\tau_{exp})} - \frac{1}{(\tau_{rad})} - 0,31 \right] \quad (6)$$

Na tabela 5 são apresentados os resultados do número de moléculas de água de coordenação nos complexos de Eu^{3+} , obtidos através da equação (6) acompanhado dos parâmetros utilizados para o cálculo.

Tabela 5: Número de moléculas de água nos complexos de Eu^{3+} obtidos através da luminescência (tempo de vida radiativo e não radiativo).

Complexo de Eu^{3+}	Parâmetros			Dados de CHN/TGA
	τ_{exp}	τ_{rad}	$n\text{H}_2\text{O}$	$n\text{H}_2\text{O}_{\text{exp}}$
AATEu	0,6195	3,365	1,1	3
PATEu	0,4694	4,330	1,7	3
BATEu	0,3848	3,217	2,2	3
TZCEu	0,6298	3,555	1,0	3
SPTEu	0,7337	3,744	0,8	0
TBZEu	1,5738	2,761	0,0	0

4.9 Parâmetros Espectroscópicos e Diagrama de Cromaticidade

Com o objetivo de obter informações adicionais sobre o ambiente químico dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} foram calculados as taxas de transição radiativa (A_{rad}) e não-radiativos (A_{nrad}) e ainda a eficiência (η) e rendimento (q) quântico das transições dos metais Eu^{3+} e Tb^{3+} (Tabela 6). Foi possível determinar a eficiência quântica de emissão (η) do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , de acordo com a seguinte equação.

$$\eta = \tau \cdot A_{\text{rad}} \quad (7)$$

A taxa de decaimento total sendo,

$$A_{\text{tot}} = \left(\frac{1}{\tau}\right) = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (8)$$

Entretanto, para o calculo de A_{rad} foi usado a equação:

$$A_{\text{rad}} = \sum A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} \quad (9)$$

Com,

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}}\right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}}\right) \quad (10)$$

Aqui A_{0J} é o coeficiente experimental de emissão espontânea. A_{01} é o coeficiente de emissão espontânea entre $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_1$ também conhecido como níveis de energia de Einstein. A_{01} pode ser determinado como aproximadamente 50 s^{-1} , que pode ser considerada como uma referência para todo espectro. I_{0J} corresponde à intensidade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). I_{01} corresponde à intensidade da

transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transição com ν_{0J} ($\nu_{0J} = 1/\lambda_J$) os centros de energia, respectivamente.^{53,54}

Em contraste com o íon Eu^{3+} , uma análise mas aprofundada da estrutura de níveis de energia e o sítio de simetria em torno do íon Tb^{3+} são muito dificultados uma vez que o nível de emissão 5D_4 é nove vezes degenerado. Além disso, este nível de emissão é superior em energia do que o nível de emissão de 5D_0 .^{36,104}

Portanto, para uma melhor avaliação das características espectroscópicas dos complexos de Tb^{3+} sintetizados, foi necessário recorrer a determinação experimental do rendimento quântico de emissão dos sólidos (Tabela 6). O rendimento quântico é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pela amostra e o número de fótons absorvidos. A obtenção deste valor pode ser efetuada utilizando medições absolutas ou por comparação com um padrão (com desvio intrínseco de $\pm 10\%$ do valor determinado), aplicando a equação abaixo.

$$q_{\text{exp}} = \left(\frac{1-r_{\text{st}}}{1-r_x} \right) \left(\frac{\Delta\Phi_x}{\Delta\Phi_{\text{ST}}} \right) q_{\text{ST}} \quad (11)$$

Onde r_{st} e r_x são, respectivamente, as quantidades de radiação refletida pelo padrão e pela amostra no comprimento de onda de excitação. Estes valores são obtidos através da comparação da reflectância difusa (RD) da amostra e com um padrão de reflectância; neste caso, é utilizado óxido de magnésio (RD = 91% na faixa UV-VIS). O $\Delta\Phi_x$ e $\Delta\Phi_{\text{ST}}$ são valores dos fluxos de fótons integrados (calculados a partir dos espectros de emissão obtidos sob as mesmas condições experimentais) da amostra e do padrão. O valor q_{st} é o rendimento quântico da substância fosforescente padrão; no nosso caso, a substância fosforescente utilizada foi o salicilato de sódio ($q_{\text{st}} = 60\%$ à temperatura ambiente).^{51,54}

Assim, com os dados de tempo de vida experimental (τ) do nível de emissão, as taxas A_{rad} e A_{nrad} , e com os valores de q_{exp} e η , apresentados na Tabela 6, pode-se analisar as influências dos osciladores OH e NH, o caráter do ligante frente as emissões radiativas. Os dados de eficiência quântica mostram que os valores mais elevados de 57% para **TBZ**Eu são devido ao menor número de moléculas de água no complexo coordenado com **TBZ**, este fato reflete pela menor contribuição das emissões não-radiativas (A_{nrad}) proveniente do oscilador O-H de moléculas de água. Por outro lado, moléculas de água na maior parte dos complexos contribuem para a maior extinção de luminescência e, conseqüentemente, menor valor da eficiência quântica.^{42,44,100}

Tabela 6: Parâmetros espectroscópicos calculados para os complexos: coeficiente de emissão espontânea (A_{rad}), coeficiente de emissão espontânea não-radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q_{exp}).

Complexos	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{total}} (\text{s}^{-1})$	R_{02}	η (%) (77K)	$q_{\text{exp}}(\%)$ (300K)
AATEu	297,2	1317,0	1614,2	0,426	18,0	0,2
AATTb	-	-	-	-	-	14,0
PATEu	230,9	1899,5	2130,4	0,130	11,0	0,9
PATTb	-	-	-	-	-	3,8
BATEu	310,8	2287,9	2598,7	0,305	12,0	0,1
BATTb	-	-	-	-	-	5,2
TZCEu	281,3	1306,5	1587,8	0,272	17,0	0,8
TZCTb	-	-	-	-	-	0,9
SPTEu	267,11	1095,84	1362,95	0,690	20,0	7,0
TBZEu	362,14	273,26	635,40	0,366	57,0	0,2
TBZTb	-	-	-	-	-	35,0

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, permitida por dipolo magnético, é normalmente utilizada como uma transição de referência, pois a intensidade desta transição é praticamente insensível à perturbação do campo cristalino, consequentemente do ambiente químico. No entanto, para os complexos de térbio não é possível calcular as taxas de transição radiativa e não radiativa e consequentemente a eficiência quântica devido ao íon Tb^{3+} não ter uma boa transição de referência para obter o valor da taxa de decaimento radiativo.^{51,55,104}

Os valores do parâmetro R_{02} para os complexos de Eu^{3+} , definido como a razão entre a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pela intensidade da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, representa uma medida sobre o efeito de mistura de J's.¹⁰⁰ O maior valor de R_{02} foi obtido para o complexo **SPTEu** evidenciando a maior intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ resultante da mistura dos J's.

Mesmo sendo crucial para luminescência dos íons, os valores do estado T1 (tabela 7) não devem influenciar muito nos valores calculados das eficiências quânticas de emissão (η). Assim, o comportamento mostrado na tabela 6 reflete a influência de acoplamentos vibrônicos, através das taxas não radiativas (A_{nrad}). Os dados ainda revelam que a eficiência quântica (η) do nível emissor do íon Eu^{3+} nos complexos está intimamente relacionado com seu grau de hidratação. A maior

diferença entre os valores de η nos complexos, deve-se principalmente a contribuição da taxa A_{nrad} , visto que os valores de A_{rad} variam muito pouco entre os complexos.

Tabela 7: Valores de energias dos estados T1 dos ligantes utilizados.

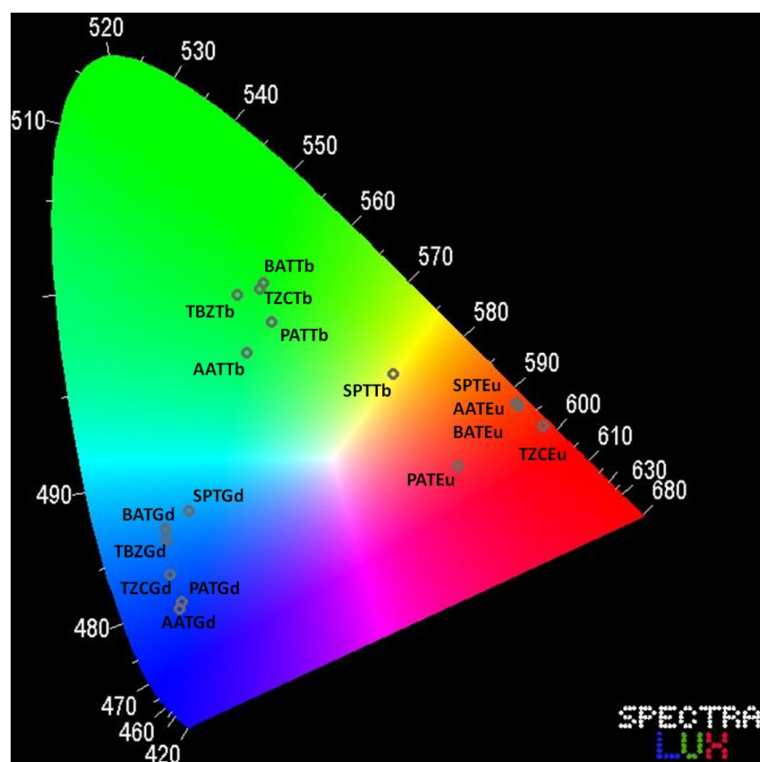
Complexo	λ_{max} (nm)	$E_{\text{triplete}} (\text{cm}^{-1}) (\lambda(\text{nm}))$
AATGd	406	29.411 (340)
PATGd	434	26.315 (380)
BATGd	461	23.809 (420)
TZCGd	434	25.641 (390)
SPTGd	422	27.397 (365)
TBZGd	467	23.255 (430)

A cor da emissão dos complexos foi avaliada utilizando o diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*). As cores passíveis de serem geradas por um dispositivo luminescente dependem intrinsecamente das cores emitidas pelos compostos luminescentes neles utilizados.¹⁰⁵ A pureza (monocromaticidade) de uma emissão também pode ser avaliada pelo diagrama. Quanto mais pura for a emissão, mais próximo da borda do diagrama se encontrará seu ponto correspondente.

As cores relativas às emissões dos complexos são mostradas no diagrama CIE (Fig. 61), e suas coordenadas, na tabela 8. O diagrama de cromaticidade das emissões dos complexos de Eu^{3+} (vermelho) mostrou que os quatro compostos **AATEu**, **BATEu**, **SPTEu** e **TBZEu** estão próximo da borda do diagrama, sugerindo que estes sistemas apresentam comportamento monocromático, embora distante do vértice indicando que a coloração predominante é alaranjada. O composto **TZCEu** encontra-se mais próximo do vértice do vermelho no diagrama. No caso dos complexos de Tb^{3+} , a maior parte situa-se na região central do diagrama, sendo o composto **BATTb** o mais próximo da borda. Os ligantes apresentaram luminescência de cor azul esverdeado de acordo com a emissão dos compostos de Gd^{3+} .

Tabela 8: Coordenadas das emissões dos complexos.

Complexos	Coordenadas no Diagrama de Cromaticidade CIE	
	x	y
AATEu	0,57	0,40
AATTb	0,24	0,46
AATGd	0,16	0,15
PATEu	0,50	0,32
PATTb	0,27	0,50
PATGd	0,16	0,16
BATEu	0,57	0,40
BATTb	0,26	0,55
BATGd	0,14	0,25
TZCEu	0,61	0,37
TZCTb	0,26	0,54
TZCGd	0,15	0,19
SPTEu	0,57	0,40
SPTTb	0,42	0,44
SPTGd	0,17	0,27
TBZEu	0,57	0,40
TBZTb	0,23	0,53
TBZGd	0,14	0,23

**Figura 61:** Coordenadas cromáticas dos espectros de emissão dos complexos TR³⁺ (TR³⁺ = Eu, Tb e Gd).

Abaixo as imagens de alguns compostos sintetizados neste trabalho que apresentaram luminescência sob radiação UV-Vis (366 e 254 nm) (Fig. 62a-f).

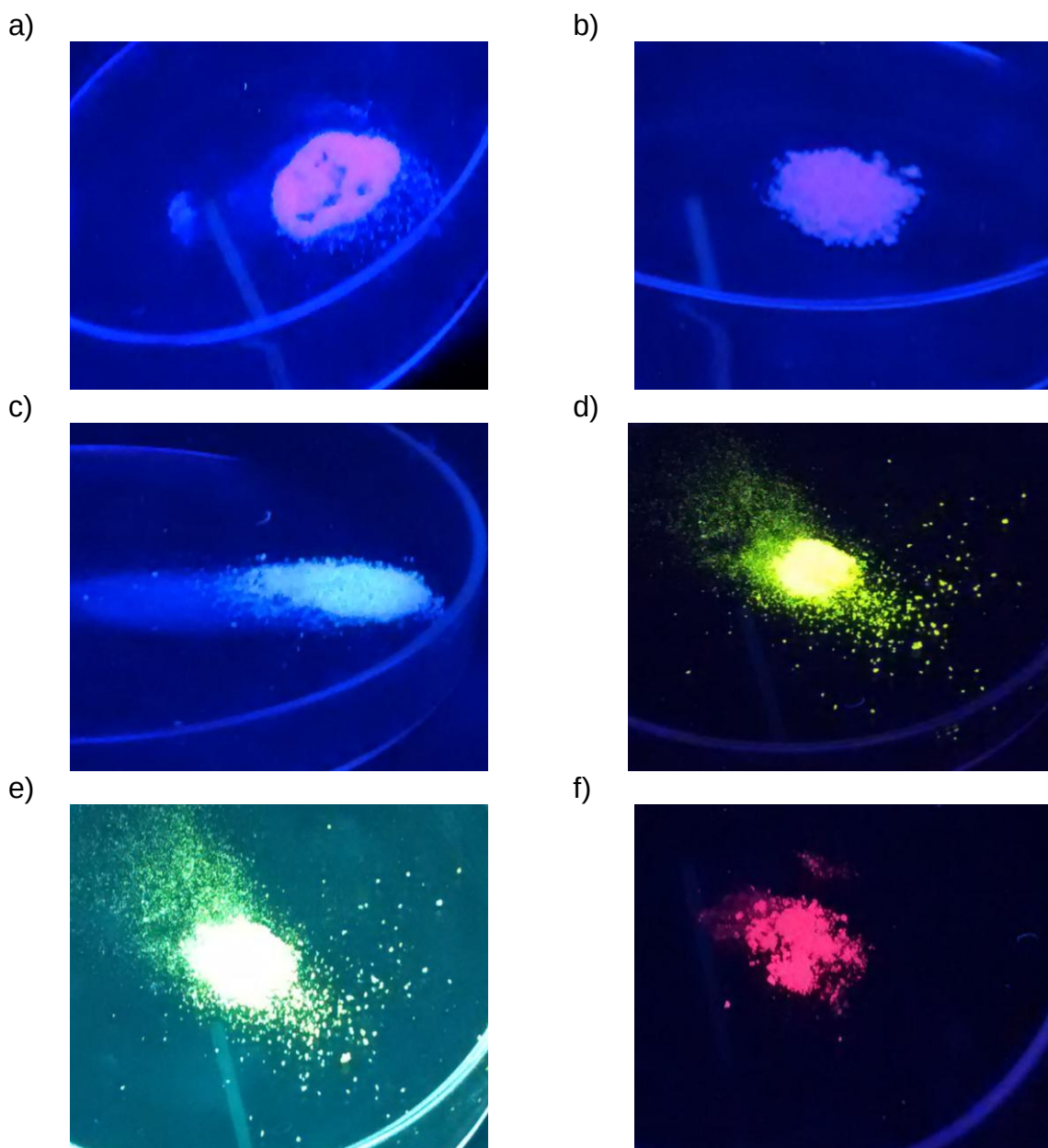


Figura 62: Imagens dos compostos a) **AATEu**, b) **PATEu**, c) **PATTb**, d) **BATTb**, e) **TBZTb** e f) **SPTEu** sob radiação UV-Vis (366 e 254 nm).

4.10 Análise da área superficial (BET)

Pelos dados de análise textural foi possível obter as isotermas de adsorção a partir da adsorção de N_2 na temperatura $T = 77$ K. A partir das isotermas resultantes, calculou-se a área superficial específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) utilizando 28 pontos distribuídos entre adsorção e dessorção e a distribuição do tamanho de poros pelo método NLDFT. Na teoria BET existem vários tipos de isotermas de adsorção e elas irão depender de vários fatores intrínsecos da amostra como: tipo de poro, interação gás-sólido, formação de mono ou multicamadas. Com isso, faz-se necessário o conhecimento desses tipos de isotermas, pois o seu estudo irá facilitar a interpretação das isotermas apresentadas neste trabalho. Vemos na Figura 63 os seis tipos de isotermas teóricas sugeridas.

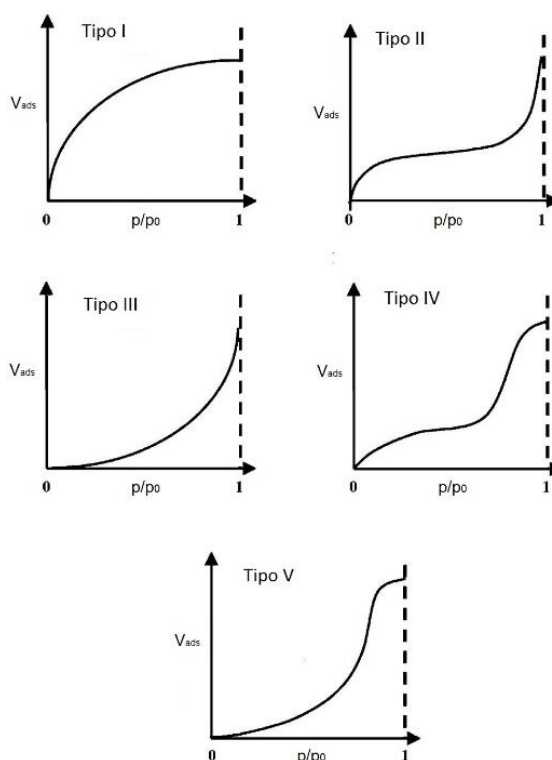


Figura 63: Tipos de isotermas de acordo com a teoria BET. ¹⁰⁶

A isoterma do tipo I é característica de um sólido microporoso devido à facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores a 2 nm. Após o preenchimento desses poros não há uma adsorção significativa na isoterma. Em geral, materiais que apresentam alto valor área superficial ($>1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$) possuem em sua maioria microporosidade. ¹⁰⁶ As isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos, ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm), onde o

ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. As isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para as amostras **AAT** e **AATTb** são apresentadas na Figura 64a,b. Deve ser analisado o tipo de isoterma que cada sistema apresenta, ou seja, a sua classificação de acordo com a IUPAC, pois a partir dessa classificação podemos obter de forma qualitativa informações sobre os tipos de poros que estão presentes na amostra e as interações adsorvente-adsorvato. A curva obtida para a amostra **AAT** assemelha-se ao formato da curva do Tipo-II, pelo aumento de volume adsorvido em pressões médias, podendo caracterizar material não-poroso. A amostra ainda apresentou área superficial de $5,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor obtido pelo método BET, o que é um valor esperado para um material sem porosidade. A Figura 64b apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para o composto **AATTb**, a qual exibe uma curva do Tipo-II. A amostra ainda apresentou área superficial de $45,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor obtido pelo método BET, o que é um valor característico para um material mesoporoso.

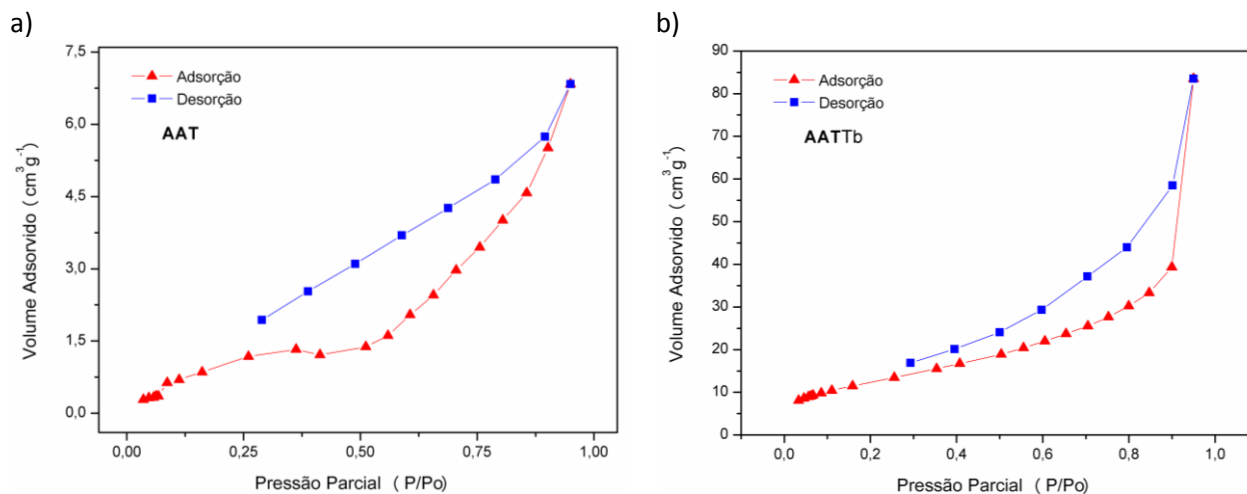


Figura 64: Isotherma de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 à 77K das amostras a) **AAT**; b) **AATTb**.

A curva de distribuição de área em relação ao tamanho de poros foi obtida com o método NLDFT¹⁰⁷ e os poros foram assumidos como cilíndricos para a realização do ajuste da curva teórica aos pontos experimentais obtidos na isoterma de adsorção. A distribuição obtida é mostrada na Figura 65, revelando uma distribuição de poros majoritariamente na região de mesoporosidade de 35-40 Å.

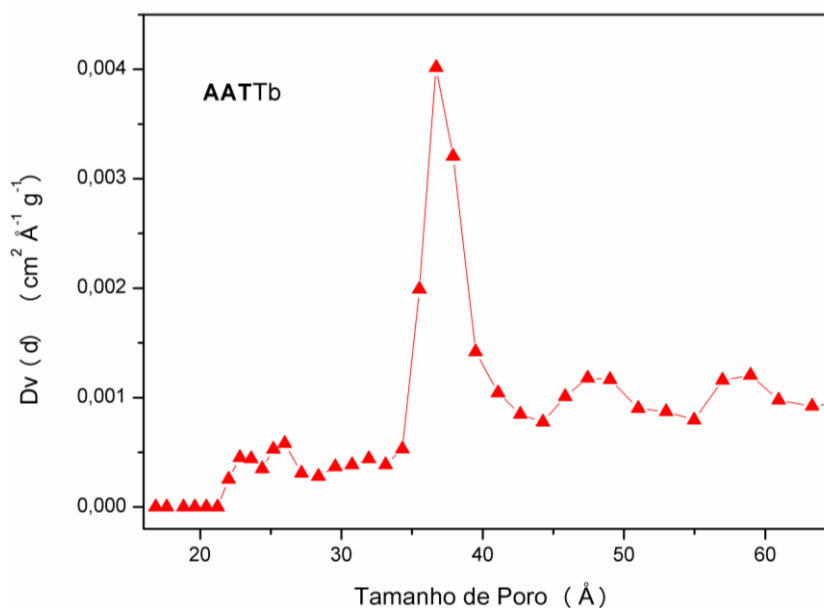


Figura 65: Distribuição do volume em relação ao tamanho de poros da amostra **AATTb**.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para as amostras **BAT** e **BATGd** são apresentadas na Figura 66a,b. Pela curva obtida para a amostra **BAT** conclui-se que o formato da curva aproxima-se do Tipo-II caracterizando novamente material não-poroso. A amostra ainda apresentou área superficial de $21,9 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, valor obtido pelo método BET.

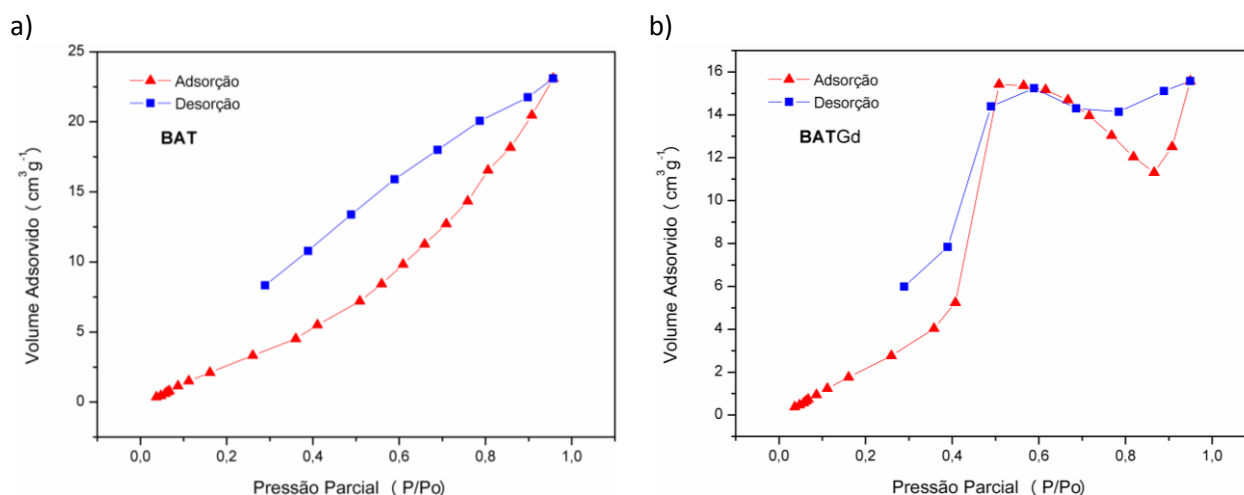


Figura 66: Isoterma de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 à 77K das amostras a) **BAT**; b) **BATGd**.

A Figura 66b apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para o composto **BATGd**, a qual exibe uma curva do Tipo-IV. A amostra ainda apresentou área superficial de $44,4 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, valor obtido pelo método BET, o que é um valor característico para um material mesoporoso.

A curva de distribuição de área em relação ao tamanho de poros foi obtida com o método NLDFT ¹⁰⁷ e os poros foram assumidos como cilíndricos para a realização do ajuste da curva teórica aos pontos experimentais obtidos na isoterma de adsorção. A distribuição obtida é mostrada na Figura 67, revelando uma distribuição de poros majoritariamente na região de mesoporosidade de 40-55 Å.

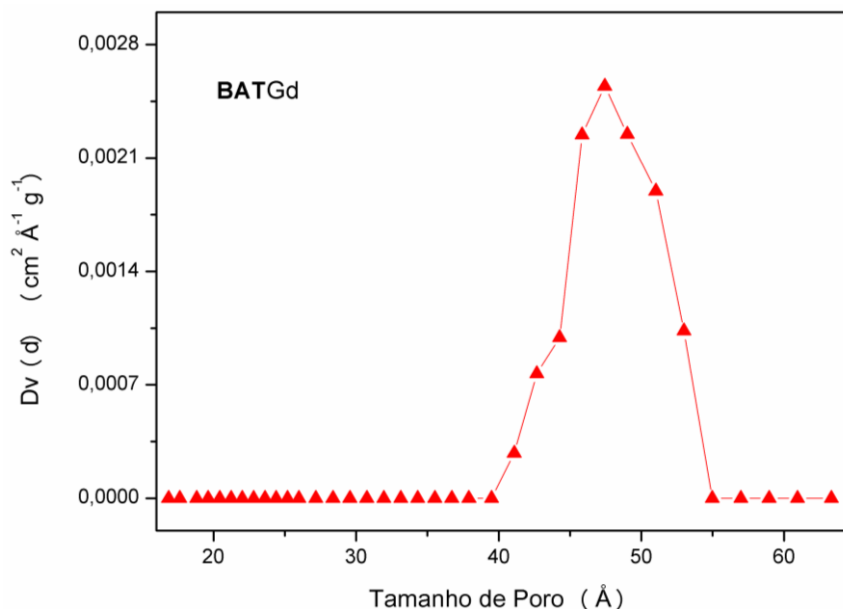


Figura 67: Distribuição do volume em relação ao tamanho de poros da amostra **BATGd**.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K para as amostras **PAT** e **PATEu** são apresentadas na Figura 68a,b. Pela curva obtida para a amostra **PAT** notamos um formato semelhante aos ligantes anteriores, do Tipo-II, caracterizando novamente material não-poroso. Não foi possível calcular uma área superficial pelo método BET para a amostra, provavelmente pela baixo valor para esse composto.

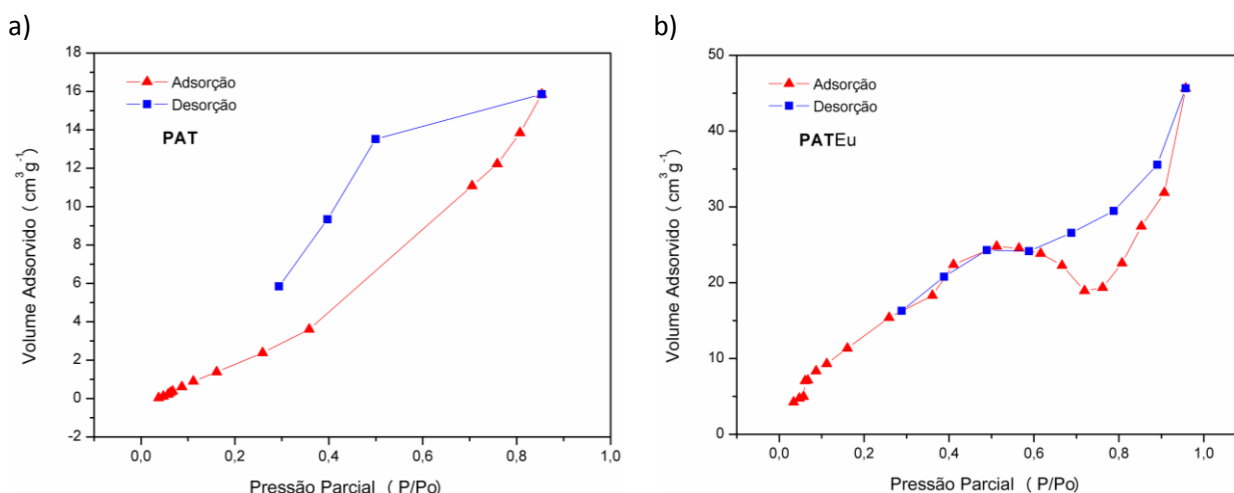


Figura 68: Isoterma de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N₂ à 77K das amostras a) **PAT**; b) **PATEu**.

A Figura 68b apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para o composto **PAT**Eu, a qual exibe uma curva do Tipo-IV. A amostra ainda apresentou área superficial de $63,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor obtido pelo método BET, o que é um valor característico para um material mesoporoso.

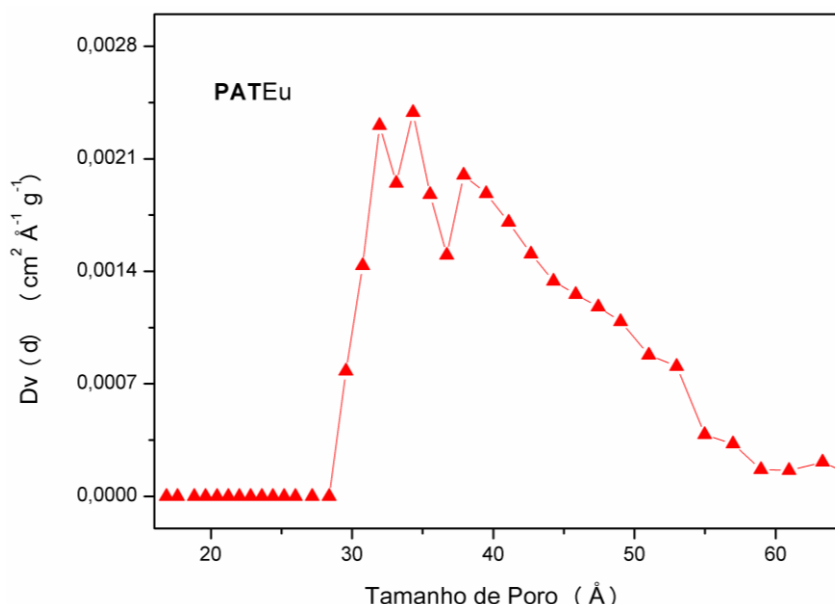


Figura 69: Distribuição do volume em relação ao tamanho de poros da amostra **PAT**Eu.

A curva de distribuição de área em relação ao tamanho de poros foi obtida com o método NLDFT ¹⁰⁷ e os poros foram assumidos como cilíndricos para a realização do ajuste da curva teórica aos pontos experimentais obtidos na isoterma de adsorção. Confirmando a análise pela isoterma, a distribuição obtida mostrada na Figura 69, indica que os poros estão mais concentrados na região de mesoporosidade de 30-55 Å.

4.11 Discussão das Propostas Estruturais dos complexos sintetizados

Para elaborar as propostas estruturais mais prováveis para os compostos sintetizados foram compilados todos os resultados discutidos até então. No caso dos complexos derivados dos ligantes triazinas (**AAT**, **PAT** e **BAT**) e triazinano (**TZC**) foram confrontados dados espectroscópicos (IV e FL), análise térmica e textural, além da própria natureza dos ligantes. Na figura 70a-d vemos as proposições estruturais dos complexos citados.

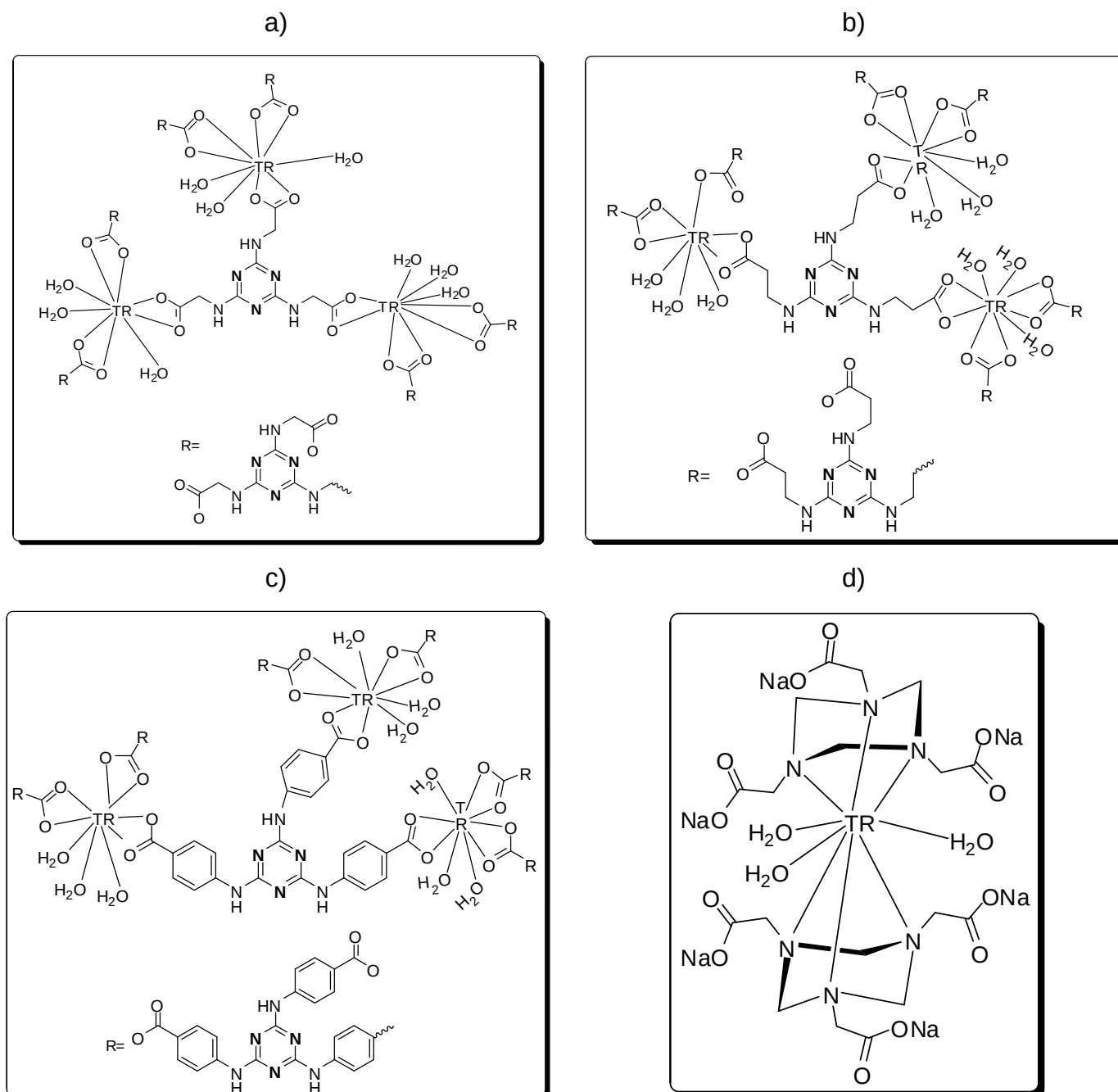


Figura 70: Propostas estruturais de acordo com os resultados de caracterização obtidos dos compostos derivados dos ligantes a)AAT, b)PAT, c)BAT e d)TZC.

Nota-se que em meio aquoso há uma competição pelos sítios de coordenação dos íons Ln^{3+} entre as moléculas do solvente e dos ligantes. Esta afinidade pelas TR torna a substituição das moléculas de água mais difícil e normalmente possível apenas por grupos quelantes, e no caso dos ligantes derivados das triazinas, bidentados via oxigênio dos carboxilatos, ligando-se fortemente ao centro metálico formando complexos com estabilidade termodinâmica suficiente para serem isolados. No entanto, pelo alto número de coordenação destes

metais conclui-se que a coordenação de três moléculas de água são possíveis, levando em conta os dados de TG e os cálculos de água na primeira esfera de coordenação pelos tempos de vida.^{26,108}

Apesar de possuir em sua estrutura os sítios de coordenação carboxilato, a coordenação do ligante TZC íons Ln^{3+} estudados ocorreu, conforme os dados de IV, através do anel nitrogenado formando três anéis de quatro membros com o ciclotriazinano na forma de cadeira. Além disso, seis sódios estão como contra-íon na estrutura do complexo.⁸⁷

De acordo com os dados de análise textural os derivados triazínicos possuem propriedade que tendem a estruturas de MOFs 2D^{109,110}, pois o aumento do volume dos poros e área superficial foram insuficientes para concluir que são estruturas 3D, caracterizadas em alguns MOFs.^{63,69,111}

O ligante **SPT** e seus complexos com os íons TR foram caracterizados por espectroscopia IV e FL, MS além das análises elementar e termogravimétrica. Com isso foi possível inferir que os metais TR estão coordenados ao ligante por dois modos, através dos oxigênios no modo tridentado com os grupo sulfonato e nitrogênios dos anéis 1,2,4-triazina e piridina no modo bidentado formando dois anéis de cinco membros. Essa variação corrobora com a formação de uma rede metalorganica que pode ter sido formada sugerida na figura 71a. Apesar da constatação de água na estrutura do composto pelas análises composicionais propõe-se que neste caso as moléculas de água são de hidratação, levando em consideração os dados calculados de água na primeira esfera de coordenação ter sido zero para o composto **SPT**Eu e ainda pelos valores de eficiência e rendimento quântico maiores para este composto em relação aos derivados de outros ligantes.

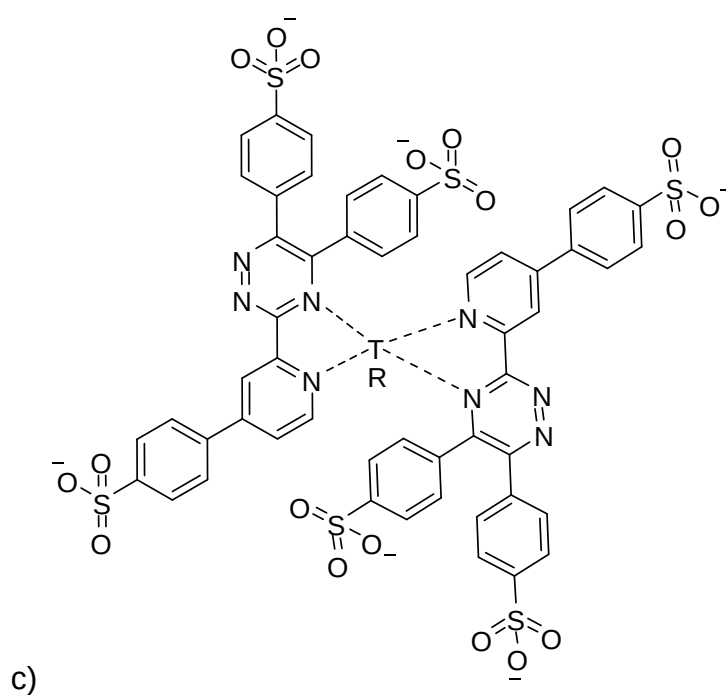
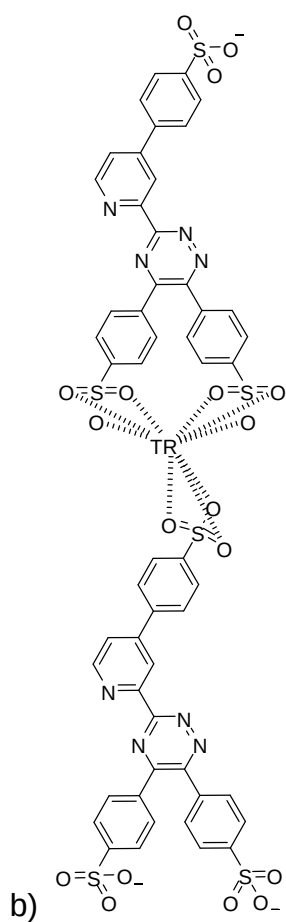
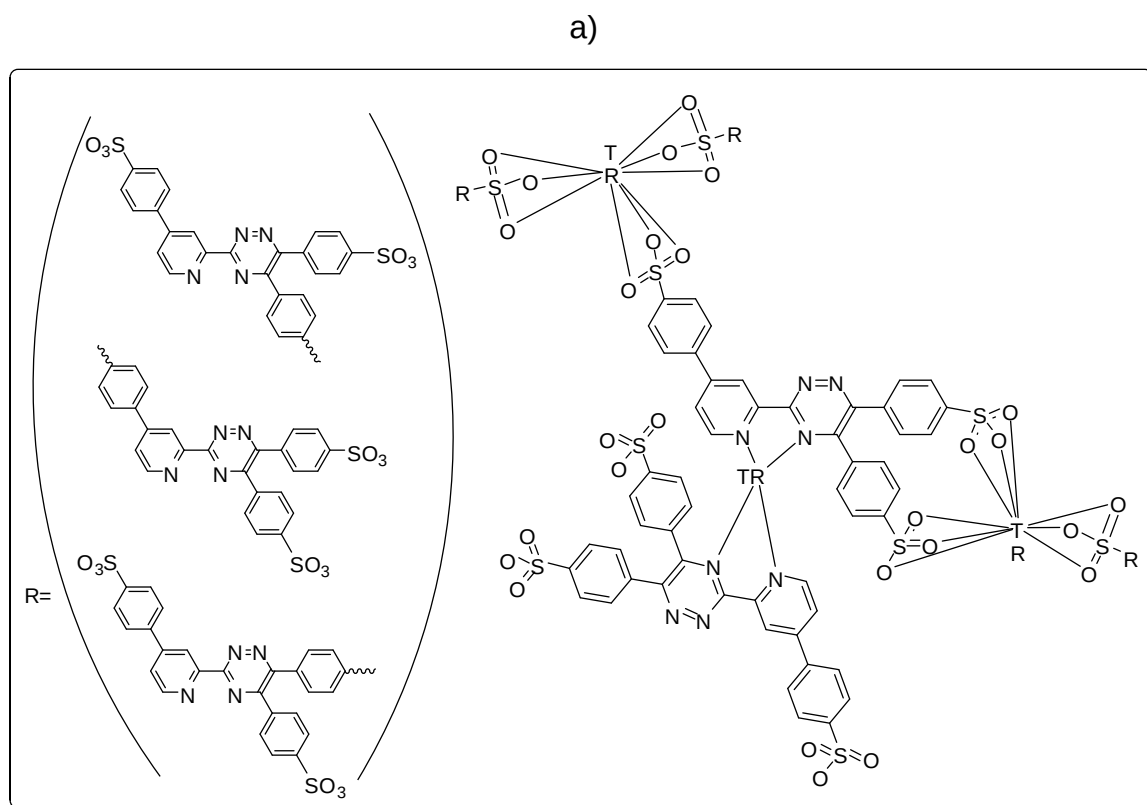


Figura 71: Propostas estruturais de acordo com os resultados de caracterização obtidos dos compostos derivado do ligante **SPT**, a) Rede, b) Coordenação via O, c) Coordenação via N.

Através dos dados espectroscópicos de IV e FL, análise elementar e térmica, além de MS foi atribuído aos complexos derivados do ligante **TBZ** a estrutura mostrada na figura 72. A coordenação pelos nitrogênios dos anéis imidazol e tiazol formando um anel de cinco membros altamente estável e os nitratos coordenados ao metal de acordo com os dados espectroscópicos respaldam ainda mais a estrutura abaixo.

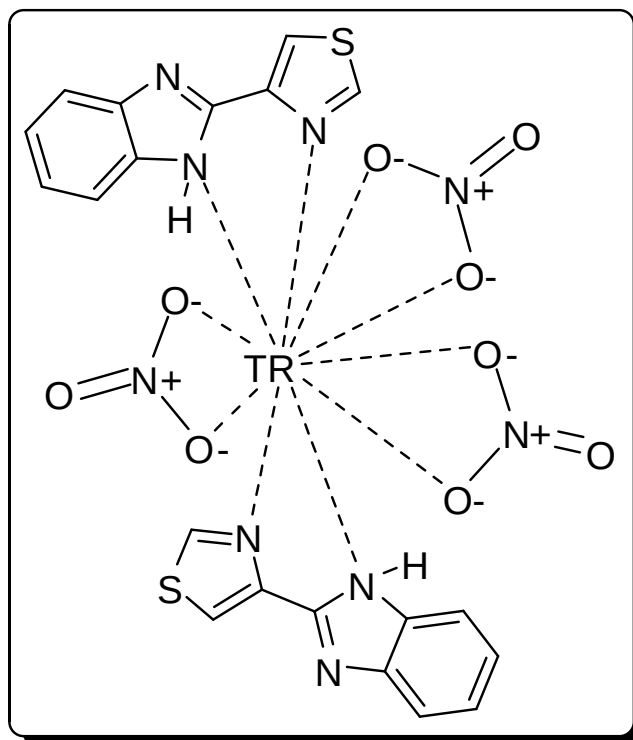


Figura 72: Proposta estrutural de acordo com os resultados de caracterização obtidos dos compostos derivado do ligante **TBZ**.

5. CONCLUSÃO

Com as sínteses dos compostos descritas neste trabalho e os resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas, podemos avaliar que a busca por novos materiais luminescentes e a construção de compostos poliméricos tridimensionais é um árduo caminho. As sínteses foram realizadas em condições brandas, proporcionando a formação dos compostos de coordenação inéditos e os dados espectroscópicos e espectrométricos, bem como as análises elementares, térmicas e texturais corroboraram com as estruturas propostas. Foram sintetizados os primeiros complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} derivados dos ligantes utilizados neste trabalho, os quais foram devidamente caracterizados e discutidos tendo as fórmulas moleculares: $[\text{TbAAT}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{EuAAT}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{TbPAT}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$,

[GdPAT(H₂O)₃].2H₂O, [TbBAT(H₂O)₃].4H₂O, [EuBAT(H₂O)₃].2H₂O, Na₆[TbTZC₂(H₂O)₃].2H₂O, Na₆[GdTZC₂(H₂O)₃].2H₂O, Na₆[EuTZC₂(H₂O)₃].2H₂O, [Tb(SPT)].8H₂O, [Gd(SPT)].4H₂O, [Eu(SPT)].10H₂O, [TbTBZ₂(NO₃)₃].H₂O, [GdTBZ₂(NO₃)₃].3H₂O, [EuTBZ₂(NO₃)₃].2H₂O. Os complexos contendo os anéis 1,3,5 triazina e triazinano foram estáveis em temperaturas próximas a 250 °C enquanto os compostos derivados do ligante **SPT** e **TBZ** em temperaturas em torno de 350 °C. Essas temperaturas são altas o suficiente para se trabalhar com os complexos com uma boa margem de segurança. Por meio dos espectros de massas foi possível determinar com maior acurácia as estruturas propostas para os complexos derivados dos ligantes **SPT** e **TBZ**.

Com os estudos da fosforescência dos complexos de Gd³⁺ foi possível calcular o primeiro estado T dos ligantes que ainda não constavam na literatura, os quais localizam-se acima dos estados emissores dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺, ocorrendo à transferência intermolecular de energia para os íons. Com isso foi constatado que as respectivas energias diminuía de valor com o aumento do número de carbonos dos substituintes nas triazinas.

Os valores da eficiência quântica de emissão do nível ⁵D₀ do íon Eu³⁺, η , foi menor para os complexos **AATEu**, **PATEu**, **BATEu** e **TZCEu**, devido ao acoplamento vibrônico com os osciladores O-H, das moléculas de água, enquanto os complexos **SPTEu** e **TBZEu** apresentaram maior eficiência quântica de emissão. O diagrama de cromaticidade CIE mostrou que a maior parte dos compostos que emitem na região do vermelho Eu³⁺ estão mais próximo da borda, caracterizando uma coloração monocromática. No caso dos compostos de Tb³⁺ foi verificado a coloração verde exceto para o complexo **SPTTb** que se encontra na região do amarelo. Os dados fotoluminescentes evidenciam que os complexos de európio podem ser usados como compostos moleculares conversores de luz (CMCL).

De acordo com os dados obtidos pela análise textural os compostos derivados das triazinas **AAT**, **PAT** e **BAT** demonstraram maior tendência na distribuição de volume pelo tamanho de poros para região mesoporosa. Somado aos valores de área superficial para esses complexos, que foi substancialmente maior comparado com os ligantes, pressupõe-se estruturas em 2D formando as redes metalorgânicas (MOFs).

6. BIBLIOGRAFIA

1. Sim, S., Cole, I. S., Choi, Y. S. & Birbilis, N. A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical CO₂ via steel pipelines for CCS purposes. *Int. J. Greenh. Gas Control* **29**, 185–199 (2014).
2. Mishra, P., Mekala, S., Dreisbach, F., Mandal, B. & Gumma, S. Adsorption of CO₂, CO, CH₄ and N₂ on a zinc based metal organic framework. *Sep. Purif. Technol.* **94**, 124–130 (2012).
3. D'Alessandro, D. M., Smit, B. & Long, J. R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 6058–6082 (2010).
4. Khan, N. A., Hasan, Z. & Jhung, S. H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *J. Hazard. Mater.* **244–245**, 444–456 (2013).
5. Jacobson, M. Z. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. *Energy Environ. Sci.* **2**, 148–173 (2009).
6. Rochelle, G. T. Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science* **325**, 1652–1654 (2009).
7. IPCC. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. (2005).
8. Fouda, A. E. A. E. S., Ibraheem, M. A. & Rashad, M. T. Sweet Corrosion Inhibition on API 5L-B Pipeline Steel. *J. Dispers. Sci. Technol.* **35**, 739–752 (2014).
9. Singh, A., Lin, Y., Ansari, K. R., Quraishi, M. A., Ebenso, E. E., Chen, S., Liu, W. Electrochemical and surface studies of some Porphines as corrosion inhibitor for J55 steel in sweet corrosion environment. *Appl. Surf. Sci.* **359**, 331–339 (2015).
10. Waiselfisz, J. J. Mapa da Violência 2016: Homicídios por Armas de Fogo no Brasil. *Flacso Bras.* (2016).
11. Destefani, C. A. Motta, L. C., Vanini, G., Souza L. M., Filho, J. F. A., Macrino, C. J., Silva, E. M., Greco, S. J., Endringer, D. C., Romão, W. Europium-organic complex as luminescent marker for the visual identification of gunshot residue and characterization by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Microchem. J.* **116**, 216–224 (2014).
12. Weber, I. T. Melo, A. J. G., Lucena, M. A. M., Consoli, E. F., Rodrigues, M. O., de Sá, G. F., Maldaner, A. O., Talhavini, M., Alves, S. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context. *Forensic Sci. Int.* **244**, 276–284 (2014).
13. Mota, L. & Di Vitta, P. B. Química Forense: Utilizando Métodos Analíticos em Favor do Poder Judiciário. *Cent. Pós Grad. Oswaldo Cruz* (2015). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
14. Lima, A.S.; Santos, L.G.P.; Lima, A.A.; Arçari, D.P.; Zanin, C. I. C. B. *Química Forense*. (2010).
15. Tocchetto, D. *Balística Forense: Aspectos técnicos e jurídicos*. (2009).
16. Vanini, G., Souza, R. M., Destefani, C. A., Merlo, B. B., Piorotti, T. M., de Castro, E. V. R., Carneiro, M. T. W. D., Romão, W. Analysis of gunshot residues produced by .38 caliber handguns using inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP OES). *Microchem. J.* **115**, 106–112 (2014).
17. Weber, I. T., Melo, A. J. G. D., Lucena, M. a. D. M., Rodrigues, M. O. & Junior, S. A. High Photoluminescent Metal-Organic Frameworks as Optical Markers for

- the Identification of Gunshot Residues. *Anal. Chem.* **83**, 4720–4723 (2011).
18. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. (John Wiley & Sons Ltd., 2006).
 19. P. C. de Sousa Filho & Serra, O. A. Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. *Quim. Nov.* **37**, 753–760 (2014).
 20. Eliseeva, S. V. & Bünzli, J.-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New J. Chem.* **35**, 1165–1176 (2011).
 21. Cotton, F. A. ., Wilkinson, G. ., Murillo, C. A. . & Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. (John Wiley & Sons Ltd., 1999).
 22. Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **265**, (1963).
 23. Ahrland, S., Chatt, J. & Davies, N. R. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quart. Rev. Chem. Soc* **12**, 265 (1958).
 24. Forsberg, J. H. Spaziano, V. T., Balasubramanian, T. M., Liu, G. K., Kinsley, S., Duckworth, C., Poteruca, J. J., Brown, P. S., Miller, J. L. Use of Lanthanide³⁺ Ions as Catalysts for the Reactions of Amines with Nitriles. *J. Org. Chem.* **52**, 1017–1021 (1987).
 25. Jones, C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. (Bookman, 2002).
 26. Blasse, G. & Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*. (Springer-Verlag, 1994).
 27. Pesquisa realizada no portal ScienceDirect® para as palavras ‘Rare Earth OR lanthanide’ para os anos de 1990 a 2015; consultado em 04.12.2015. [S.l.]. 1–2 (2015).
 28. Harvey, E. N. *History of Luminescence*. *Am. Philos. Soc.* (J. H Furst Company, 1957). doi:10.5962/bhl.title.14249
 29. McNaught, A. D. & Wilkinson, A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. (Blackwell Scientific Publications, 2006).
 30. Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*. (1990).
 31. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (Springer, 2006). doi:10.1007/978-0-387-46312-4
 32. Wyszecki, G. & Stiles, W. S. *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*. (Wiley-Interscience, 2000).
 33. Santa-Cruz, P. A. & Teles, F. S. Spectra Lux Software v.2.0. 1–2 (2003).
 34. Ma, Y. & Wang, Y. Recent advances in the sensitized luminescence of organic europium complexes. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 972–990 (2010).
 35. Malta, O. L. & Carlos, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Quim. Nov.* **26**, 889–895 (2003).
 36. Rezende Souza, E., Silva, I. G. N., Teotonio, E. E. S., Felinto, M. C. F. C. & Brito, H. F. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. *J. Lumin.* **130**, 283–291 (2010).
 37. Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. (John Wiley & Sons Ltd., 1968).
 38. Liu, Y., Tu, D., Zhu, H. & Chen, X. Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications. *Chem. Soc. Rev.* (2013). doi:10.1039/c3cs60060b
 39. Sabbatini, N., Guardigli, M. & Lehn, J.-M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201–228 (1993).
 40. Weissman, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. *J. Chem. Phys.* **10**, (1942).
 41. Wang, D., Zheng, C., Fan, L., Hu, Y. & Zheng, J. Photoluminescence behavior of europium (III) complexes containing 1-(4-tert-butylphenyl)-3-(2-naphthyl)-

- propane-1,3-dione ligand. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **117**, 245–249 (2014).
42. Wang, D. Pi, Y., Liu, H., Wei, X., Hu, Y., Zheng, J. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent trinuclear europium complexes with tris- β -diketone ligand. *J. Alloys Compd.* **613**, 13–17 (2014).
 43. Vimal, G., Mani, K.P., Biju, P.R., Joseph, C., Unnikrishnan, N.V., Ittyachen, M.A. Synthesis and spectroscopic investigation of nanostructured europium oxalate: A potential red emitting phosphor. *Solid State Sci.* **48**, 112–119 (2015).
 44. Li, D. D., She, J. B., Nie, R. Z. & Peng, B. Optical properties and Judd-Ofelt analysis of a novel europium pentafluoropropionate complex with 2,2'-bipyridine. *Optik (Stuttg.)*. **127**, 2059–2061 (2016).
 45. Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.* **109**, 4283–4374 (2009).
 46. Crosby, G. A., Whan, R. E. & Alire, R. M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. *J. Chem. Phys.* **34**, 743–749 (1961).
 47. Feldmann, C., Jüstel, T., Ronda, C. R. & Schmidt, P. J. Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 511–516 (2003).
 48. Xiong, Y.-J., Huang, P.-L., Zhang, X.-W., Huang, W.-Y., Huang, Q.-H., Cheng, Q., Fang, J.-F., Li, Y., Zhu, F.-F., Yue, S.-T. Mono- and heterometallic europium $^{3+}$ and terbium $^{3+}$ complexes: Synthesis, crystal structures and luminescent properties. *Inorg. Chem. Commun.* **56**, 53–57 (2015).
 49. Shintoyo, S., Fujinami, T., Matsumoto, N., Tsuchimoto, M., Weselski, M., Bienko, A., Mrozinski, J. Synthesis, crystal structure, luminescent and magnetic properties of europium $^{3+}$ and terbium $^{3+}$ complexes with a bidentate benzoate and a tripod N7 ligand containing three imidazole, [LnIII(H3L)benzoate](ClO4)2.H2O.2MeOH (LnIII = EuIII and TbIII). *Polyhedron* **91**, 28–34 (2015).
 50. Lima, N. B. D., Silva, A. I. S., Gonçalves, S. M. C. & Simas, A. M. Synthesis of mixed ligand europium complexes: Verification of predicted luminescence intensification. *J. Lumin.* **170**, 505–512 (2015).
 51. Ilmi, R. & Iftikhar, K. Optical emission studies of new europium and terbium dinuclear complexes with trifluoroacetylacetone and bridging bipyrimidine. Fast radiation and high emission quantum yield. *Polyhedron* **102**, 16–26 (2015).
 52. Pietraszkiewicz, M., Pietraszkiewicz, O., Karpiuk, J., Majka, A., Dutkiewicz, G., Borowiak, T., Kaczmarek, A. M., Deun, R. V. Highly photoluminescent europium tetraphenylimidodiphosphinate ternary complexes with heteroaromatic co-ligands . Solution and solid state studies. *J. Lumin.* **170**, 411–419 (2016).
 53. Wang, A., Wei, X., Zhang, H., Yue, B., Qu, Y., Kang, J., Wang, Z., Chu, H., Zhao, Y. Crystal structure and photoluminescence of two europium compounds with phenoxyacetic acid and 2,4,6-tri(2-pyridyl)-s-triazine. *Dalton Trans.* **43**, 2620–8 (2014).
 54. Rosa, I. L. V. Filho, P. C. D. S., Neri, C. R., Serra, O. A., de Figueiredo, A. T., Varela, J. A., Longo, E. Synthesis and study of the photophysical properties of a new Eu $^{3+}$ complex with 3-hydroxypicolinamide. *J. Fluoresc.* **21**, 1575–1583 (2011).
 55. Martins, R. F., Neri, C. R., De Sousa Filho, P. C., Serra, O. A. & De Oliveira, K. T. Estudos fotoluminescentes em compostos de íons terras raras coordenados

- por um derivado carbazólico. *Quim. Nova* **33**, 2118–2123 (2010).
56. Gao, B., Zhang, L. & Li, Y. Chemistry Effect of substituent groups with two types on benzene ring on photoluminescence property of complexes of benzoic acid — Functionalized polystyrene with Eu (III) Ion. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **324**, 23–32 (2016).
 57. Kupryakov, A. S., Plyusnin, V. F., Grivin, V. P., Bryleva, J. A. & Larionov, S. V. Interligand electron transfer as a reason of very weak red luminescence of Eu ((i -Bu) ₂ PS ₂) ₃ Phen and Eu (C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ Phen complexes. *J. Lumin.* **176**, 130–135 (2016).
 58. Smith, J. A., Singh-wilmot, M. A., Carter, K. P., Cahill, C. L., Lough, J., Knee, C. S. Eight rare earth metal organic frameworks and coordination polymers from 2-nitroterephthlate : and an unprecedented topology. *New J. Chem.* **40**, 7338–7349 (2016).
 59. Marques, L. F., Santos, H. P., Correa, C. C., Resende, J. A. L. C., Robson, R., Ribeiro, S. J. L., Machado, F. C. Construction of a series of rare earth metal-organic frameworks supported by thiophenedicarboxylate linker : Synthesis , characterization , crystal structures and near-infrared / visible luminescence. *Inorganica Chim. Acta* **451**, 41–51 (2016).
 60. Teotonio, E. E. S., Silva, F. A., Pereira, D. K. S., Santo, L. M., Brito, H. F., Faustino, W. M., Felinto, M., Cláudia F. C., Santos, R. H., Moreno-Fuquen, R., Kennedy, A. R., Gilmore, D. Luminescence enhancement of the Tb³⁺ ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer. *Inorg. Chem. Commun.* **13**, 1391–1395 (2010).
 61. Ferey, G. Some suggested perspectives for multifunctional hybrid porous solids. *Dalt. Trans.* 4400–4415 (2009). doi:10.1039/b817360p
 62. Cejka, J.; Van Bekkum, H.; Corma, A.; Schuth, F. *Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies In Surface Science And Catalysis.* **168**, (2007).
 63. Collins, D. J. & Zhou, H.-C. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *J. Mater. Chem.* **17**, (2007).
 64. Li, Y. W. & Yang, R. T. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks and a Covalent-Organic Framework. *AIChE J.* **54**, 269 (2008).
 65. Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., Pastré, J. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* **16**, 626–636 (2006).
 66. Thallapally, P. K., Fernandez, C., Motkuri, R. K., Nune, S. K., Liu, J., Peden, C. H. F. Micro and mesoporous metal-organic frameworks for catalysis applications. *Dalton Trans.* **39**, 1692–1694 (2010).
 67. Ma, S. & Zhou, H.-C. Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications. *Chem. Comm.* **46**, 44–53 (2010).
 68. Cagnin, F., Davolos, M. R. & Castellano, E. E. A polymeric europium complex with the ligand thiophene-2-carboxylic acid: Synthesis, structural and spectroscopic characterization. *Polyhedron* **67**, 65–72 (2014).
 69. Alhamami, M., Doan, H. & Cheng, C. H. A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption. *Materials (Basel)*. **7**, 3198–3250 (2014).
 70. Binh, N. T., Tien, D. M., Giang, L. T. K., Khuyen, H. T., Huong, N. T., Huong, T. T., Lam, T. D. Study on preparation and characterization of MOF based lanthanide doped luminescent coordination polymers. *Mater. Chem. Phys.* **143**, 946–951 (2014).
 71. Khan, N. A. & Jhung, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with

- microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coord. Chem. Rev.* **285**, 11–23 (2015).
72. Natarajan, S., Mahata, P. & Sarma, D. The relevance of metal organic frameworks (MOFs) in inorganic materials chemistry. *J. Chem. Sci.* **124**, 339–353 (2012).
 73. Serra-Crespo, P., Ramos-Fernandez, E. V., Gascon, J. & Kapteijn, F. Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties. *Chem. Mater.* **23**, 2565–2572 (2011).
 74. Shi, F. N., Pinto, M. L., Ananias, D. & Rocha, J. Structure, topology, gas adsorption and photoluminescence of multifunctional porous RE³⁺-furan-2,5-dicarboxylate metal organic frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **188**, 172–181 (2014).
 75. Sahoo, P. C., Nam, Y. & Woo, S. Enhanced biomimetic CO₂ sequestration and CaCO₃ crystallization using complex encapsulated metal organic framework. *J. Cryst. Growth* **373**, 96–101 (2013).
 76. Li, J.-R., Kuppler, R. J. & Zhou, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal – organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1477–1504 (2009).
 77. Gao, W., Xing, F., Zhou, D., Shao, M. & Zhu, S. Novel MOFs with tetrahedral cavity assembled from 4,4',4''-s- triazine-2,4,6-triyltribenzoic acid (H₃TATB). *Inorg. Chem. Commun.* **14**, 601–605 (2011).
 78. Goldmann, D. Liquid crystalline 1,3,5-triazines incorporating rod-like azobenzene sub- units. *Liq Cryst* **25**, 711–719 (1998).
 79. Ziya Erdem Koç. Complexes of iron³⁺ and chromium³⁺ salen and salophen Schiff bases with bridging 1,3,5-triazine derived multidirectional ligands. *J. Heterocycl. Chem.* **48**, 769–775 (2011).
 80. Wang, S., Bai, J., Xing, H., Li, Y., Song, Y., Pan, Y., Scheer, M., Xiaozeng, Y. Novel Alternating Ferro-Ferromagnetic Two-Dimensional (4,4) and Photoluminescent Three-Dimensional Interpenetrating PtS-Type Coordination Networks Constructed from a New Flexible Tripodal Ligand as a Four-Connected Node. *Cryst. Growth Des.* **7**, 747–754 (2007).
 81. Jiang, X., Li, Z., Zhai, Y., Yan, G., Xia, H., Li, Z. Porous coordination polymers based on azamacrocyclic complex: syntheses, solvent-induced reversible crystal-to-crystal transformation and gas sorption properties. *CrystEngComm* **16**, 805–813 (2014).
 82. R.J. Milligan, Delano, C. B. & T.J. Aponyi. Polybenzimidazoquinazolines: High-Temperature Matrix Materials. *J. Macromol. Sci. Chem.* **10**, 1461 (1976).
 83. Hauser, F. M., Knupp, G. & Officer, S. Improvement in fingerprint detection using Tb³⁺-dipicolinic acid complex daped naobeads and time resolved imaging. *Forensic Sci. Int.* **253**, 55–63 (2015).
 84. Ma, R., Shimmon, R., McDonagh, A., Maynard, P., Lennard, C., Roux, C. Fingerprint detection on non-porous and semi-porous surfaces using YVO₄:Er,Yb luminescent upconverting particles. *Forensic Sci. Int.* **217**, 23–26 (2012).
 85. Singha, D. K., Majee, P., Mondal, S. K. & Mahata, P. Visible detection of explosive nitroaromatics facilitated by a large stokes shift of luminescence using europium and terbium doped yttrium based. *RSC Adv.* **5**, 102076–102084 (2015).
 86. Zhao, Y. F., Chu, H. B., Bai, F., Gao, D. Q., Zhang, H. X., Zhou, Y. S., Wei, X. Y., Shan, M. N., Li, H. Y., Zhao, Y. L. Synthesis, crystal structure, luminescent property and antibacterial activity of lanthanide ternary complexes with 2,4,6-

- tri(2-pyridyl)-s-triazine. *J. Organomet. Chem.* **716**, 167–174 (2012).
87. Baker, M. V, Brown, D. H., Skelton, B. W. & White, A. H. Chromium complexes of hydroxyl-functionalised 1,3,5-triazacyclohexanes. *J. Chem. Soc. Trans.* **3**, 1483–1490 (1999).
 88. Marandi, F., Jangholi, M., Hakimi, M. & Rudbari, H. A. Synthesis and crystal structures of the first cadmium complexes of 3,5,6-tris(2-pyridyl)-1,2,4-triazine ligand. *J. Mol. Struct.* **1036**, 71–77 (2013).
 89. Devereux, M., McCann, M., Shea, D. O., Kelly, R., Egan, D., Deegan, C., Kavanagh, K., McKee, V., Finn, G. Synthesis, antimicrobial activity and chemotherapeutic potential of inorganic derivatives of 2-(4'-thiazolyl)benzimidazole{thiabendazole}: X-ray crystal structures of [Cu(TBZH)₂Cl]Cl·H₂O·EtOH and TBZH₂NO₃ (TBZH=thiabendazole). *J. Inorg. Biochem.* **98**, 1023–1031 (2004).
 90. Ennaji, H., Gueddar, H., El Kadib, A., Bouhfid, R., Bousmina, M., Essassi, E. M. Intercalation of nickel and cobalt thiabendazole complexes into montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **65-66**, 139–142 (2012).
 91. Lu, W., Wei, Z., Gu, Z., Liu, T., Park, J., Park, J., Tian, J., Zhang, M., Zhang, Q., Gentle III, T., Bosch, M., Zhou, H. Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5561–5593 (2014).
 92. Kai, K., Haixia, Z., Ruijun, M. A., Yingnan, C. & Haibin, C. H. U. Synthesis, characterization and enhanced luminescence of terbium complexes with 2-pyrazinecarboxylic acid and butanedioic acid by inert-fluorescent lanthanide ions. *J. Rare Earths* **31**, 32–36 (2013).
 93. Malta, O. L., Brito, H. F., Menezes, J. F. S., Silva, F. R. G., Jr, S. A., Jr, F. S. F., Andrade, A. V. M. D. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *J. Lumin.* **75**, 255–268 (1997).
 94. Richardson, F. S. Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. *Chem. Rev.* **82**, 541–552 (1982).
 95. Steemers, F. J., Verboom, W., Reinhoudt, D. N., Van der Tol, E. B. & Verhoeven, J. W. New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9408–9414 (1995).
 96. Latva, M., Takalo, H., Mikkala, V., Matachescu, C., Rodriguez-Ubis, J. C., Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide³⁺ luminescence quantum yield. *J. Lumin.* **75**, 149–169 (1997).
 97. Biju, S., Reddy, M. L. P. & Freire, R. O. 3-Phenyl-4-aryl-5-isoxazolonate complexes of Tb³⁺ as promising light-conversion molecular devices. *Inorg. Chem. Commun.* **10**, 393–396 (2007).
 98. Shuvaev, S., Kotova, O., Utochnikova, V., Vaschenko, A., Puntus, L., Baulin, V., Kuzmina, N., Tzivadze, A. Novel terbium luminescent complexes with o-phosphorylated phenolate ligands. *Inorg. Chem. Commun.* **20**, 73–76 (2012).
 99. Lapaev, D. V., Nikiforov, V. G., Safiullin, G. M., Lobkov, V. S., Knyazev, A. A., Krupin, A. S., Galyametdinov, Y. G. Changes in luminescent properties of vitrified films of terbium³⁺ β-diketonate complex upon UV laser irradiation. *J. Lumin.* **175**, 106–112 (2016).
 100. Zabicky, J. *The Chemistry of Metal Enolates*. (John Wiley & Sons Ltd., 2009). doi:10.1002/9783527615858

101. Supkowski, R. M. & Horrocks, W. D. On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium (III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorganica Chim. Acta* **340**, 44–48 (2002).
102. Hazenkamp, M. F. & Blasse, G. Rare-Earth Ions Adsorbed onto Porous Glass: Luminescence as a Characterizing Tool. *Chem. Mater.* **2**, 105–110 (1990).
103. Filho, F. A. D., Carlos, L. D., Messadeq, Y. & Ribeiro, S. J. L. Spectroscopic Study and Local Coordination of Polyphosphate Colloidal Systems. *Langmuir* **21**, 1776–1783 (2005).
104. Parra, D. F., Mucciolo, A. & Brito, H. F. Green luminescence system containing a Tb³⁺- β -diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer. *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 865–870 (2004).
105. Kai, J., Felinto, M. C. F. C., Nunes, L. A. O. & Brito, H. F. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tuneable multicolour PMMA films doped with lanthanide – β -diketonate complexes. *J. Mater. Chem.* **21**, 3796–3802 (2011).
106. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
107. Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Unger, K. K. & Sing, K. Sing. *Characterization of porous solids III*. (Elsevier, 1993).
108. Rodrigues, M. O., Brito-Silva, A. M., Júnior, S. A., De Simone, C. A., Adriano Antunes, S. A., De Carvalho, P. H. V., Santos, S. C. G., Aragão, K. A. S., Freire, R. O., Mesquita, M. E. Estudos espectroscópicos e estruturais dos polímeros de coordenação 2D, ∞ [Tb(DPA)(HDPa)] E ∞ [Gd(DPA)(HDPa)]. *Quim. Nova* **32**, 286–291 (2009).
109. Ozturk, Z., Ali, D., Sahin, Z. S., Ozkan, G. & Asan, A. Novel 2D micro-porous Metal-Organic Framework for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy* **In Press**, (2016).
110. Bernini, M. C., Brusau, E. V., Narda, G. E., Echeverria, G., Fantoni, A., Punte, G., Ayala, A. P. Tapes of water hexamer clusters in the interlayer space of a 2D MOF: Structural, spectroscopic and computational insight of the confined water. *Polyhedron* **31**, 729–737 (2012).
111. Al máši, M., Zelenák, V., Kuchár, J., Bourrelly, S. & Llewellyn, P. L. New members of MOF-76 family containing Ho³⁺ and Tm³⁺ ions: Characterization, stability and gas adsorption properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2015). doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.048>

Anexo 1

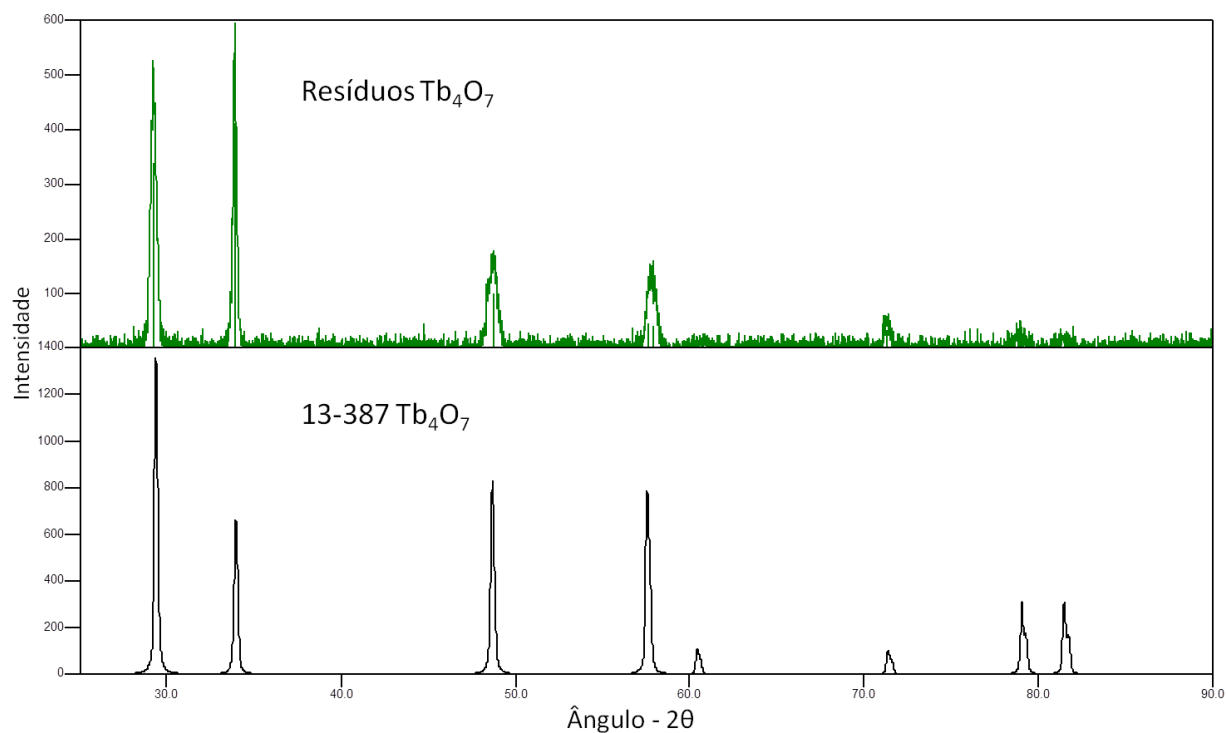


Figura 73: Difratograma do resíduo dos complexos de Tb³⁺ e seu respectivo óxido encontrado no banco de dados, 13-387 do Search-Match.

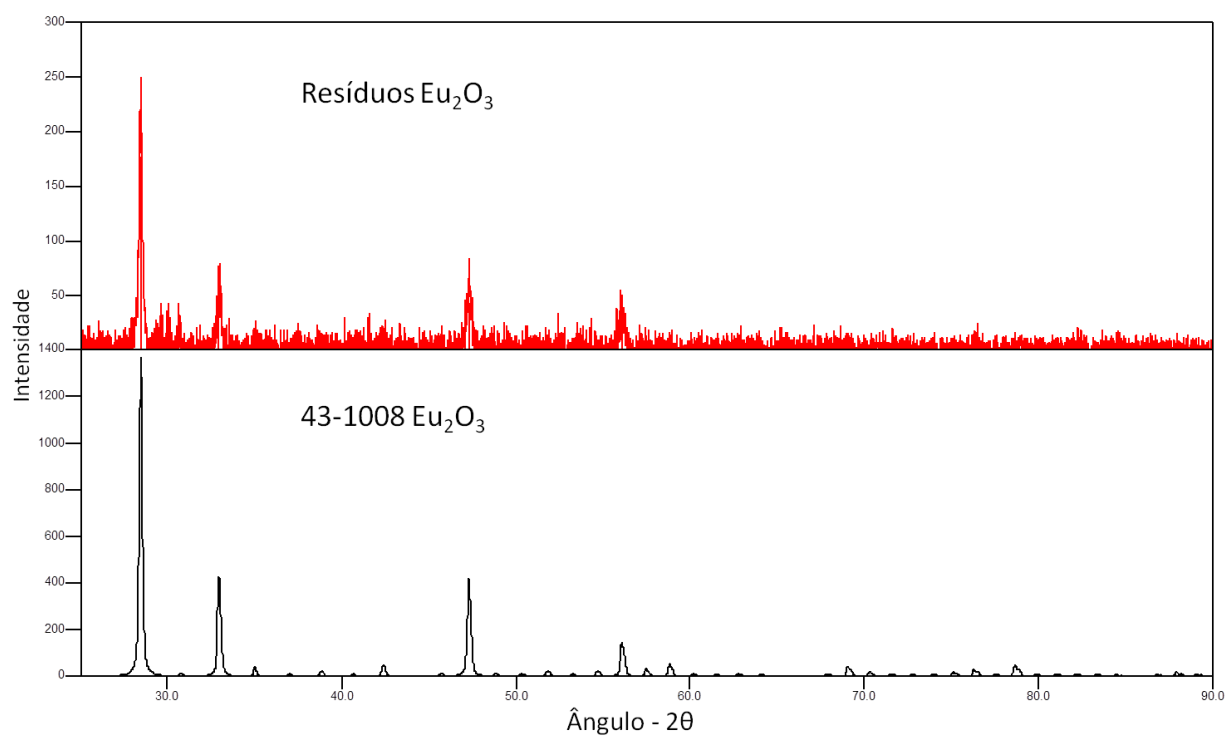


Figura 74: Difratograma do resíduo dos complexos de Eu³⁺ e seu respectivo óxido encontrado no banco de dados, 43-1008 do Search-Match.

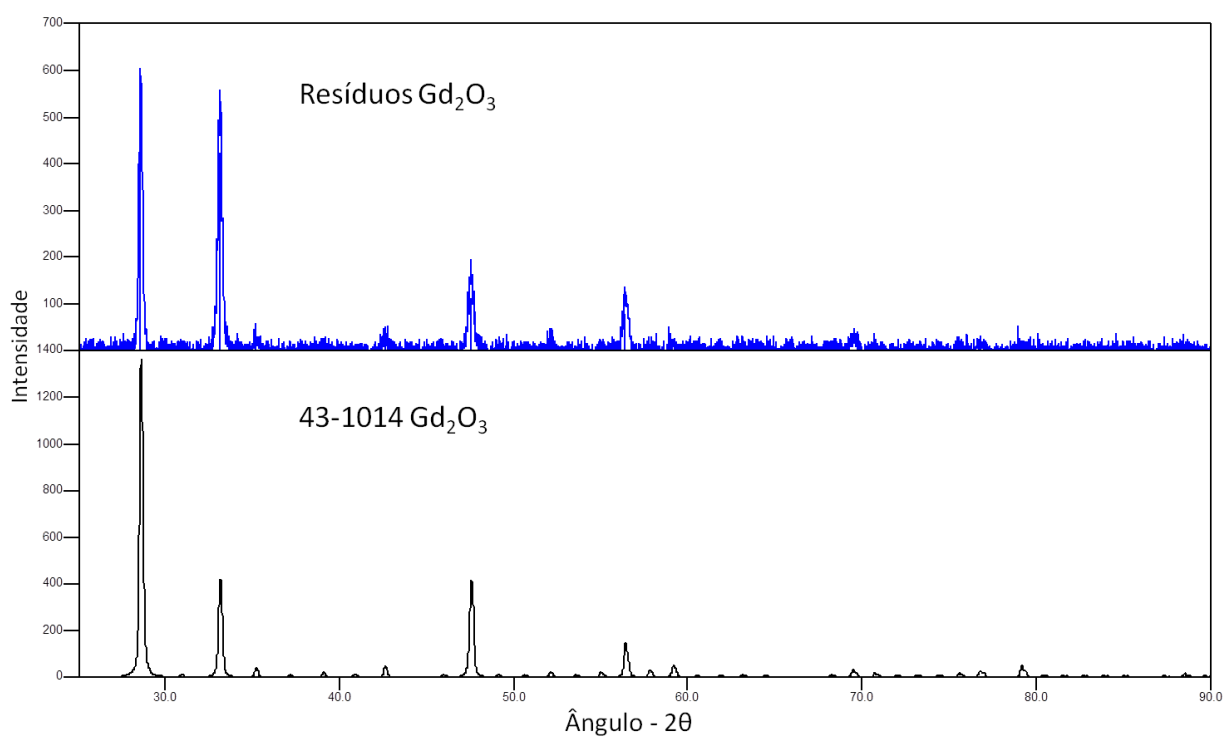


Figura 75: Difratoograma do resíduo dos complexos de Gd^{3+} e seu respectivo óxido encontrado no banco de dados, 43-1014 do Search-Match.