



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

THIAGO ESTEFANE DA SILVA

**PLANEJAMENTO DE COMPOSTOS LUMINESCENTES FOTOESTÁVEIS COM  
ÍONS LANTANÍDEOS**

Recife  
2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

THIAGO ESTEFANE DA SILVA

**PLANEJAMENTO DE COMPOSTOS LUMINESCENTES FOTOESTÁVEIS COM  
ÍONS LANTANÍDEOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Teórica e Computacional.

**Orientador:** Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Recife  
2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Leonice Cavalcante CRB4-1996

S586p     Silva, Thiago Estefane da  
             Planejamento de compostos luminescentes fotoestáveis com íons  
             lantanídeos / Thiago Estefane da Silva. – 2018.  
             94 f. fig., tab.

             Orientador: Ricardo Luiz Longo  
             Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
             Química Fundamental. Recife, 2018.  
             Inclui referências.

             1. Química teórica. 2. Complexos. 3. Lanthanides. 4. Fotoestabilidade . I.  
             Longo, Ricardo Luiz (Orientador). II. Título.

540.1                CDD (22. ed.)                UFPE-FQ 2018-83

THIAGO ESTEFANE DA SILVA

**PLANEJAMENTO DE COMPOSTOS LUMINESCENTES FOTOESTÁVEIS COM  
ÍONS LANTANÍDEOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 08/03/2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo (Orientador)**

Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Dr. Oscar Manuel Loureiro Malta (Examinador Titular)**

Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Dr. Hécio José Batista (Examinador Titular)**

Universidade Federal Rural de Pernambuco

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe Severina e toda minha família pelo apoio e união que nos mantém sempre unidos, e assim superar algumas adversidades que a vida nos proporciona.

Agradeço a minha namorada (quase esposa) Talita Souza pelo apoio, compreensão, companheirismo, e por todo amor que a faz conseguir me aguentar e de onde consigo encontrar forças para seguir sempre em frente.

Agradeço especialmente ao Sr. Antônio (sogro) pela ajuda no dia-a-dia e que me proporciona estar focado na vida acadêmica.

Agradeço ao meu orientador/professor/conselheiro/mestre *Jedi* Ricardo Longo por toda a paciência, esforço, dedicação, amizade e ensinamentos que ele proporciona, e pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa.

Agradeço aos professores Ricardo Longo (mais uma vez) e, Oscar Malta e Renaldo Tenório Jr (orientadores durante minha graduação) que, direta ou indiretamente tenho como fontes de inspiração na vida acadêmica, buscando sempre aprender mais e melhorar.

Agradeço a todos os colegas e amigos do LQTC (Laboratório de Química Teórica e Computacional) pelo ótimo ambiente de trabalho. Agradeço também aos professores e funcionários do DQF (Departamento de Química Fundamental).

Agradeço a Fundação do Amparo a Ciência e Tecnologia (FACEPE) pela bolsa concedida a mim durante meu mestrado, e as demais agências de fomento e a universidade pelo suporte para que esse trabalho pudesse ser desenvolvido: CNPq, CAPES, PRONEX, UFPE e dQF.

Por fim, agradeço a todos (exceto o governo Temer e seus “parceiros” independente de partido, cuja lista de nomes excederia o limite de páginas dessa dissertação), que direta ou indiretamente fizeram parte da minha vida acadêmica, seja ajudando de alguma forma, ou simplesmente não me atrapalhando. Muito obrigado!

*“Cinco regras para a ciência:*

- Questione a autoridade. Nenhuma ideia é verdadeira só porque alguém diz que é;*
  - Pense por si próprio, questione-se. Não acredite em algo só porque quer acreditar, acreditar em algo não o torna verdadeiro;*
  - Teste ideias pelas evidências adquiridas, pela observação e experimento. Se uma ideia falhar em um teste bem desenvolvido, ela está errada. Deixe isso para trás;*
  - Siga as evidências onde quer que elas levem, se não houver evidências, evite julgamento.*
- E talvez a regra mais importante de todas...*
- Você pode estar errado. Até mesmo os melhores cientistas estavam errados sobre algumas coisas. Newton, Einstein e todos os outros grandes cientistas da história - todos cometeram erros. Claro que eles erraram. Eles eram humanos.”*

*(Neil deGrasse Tyson<sup>1</sup>)*

## RESUMO

Na busca por compostos químicos com propriedades específicas e controladas para gerar novos materiais, dispositivos e tecnologias, os complexos  $\beta$ -dicetonatos com íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) são plataformas interessantes devido à suas propriedades ópticas e espectrais como, por exemplo, tempo de vida de emissão entre micro e milissegundos, linhas de emissão estreitas desde a região do ultravioleta-visível até infravermelho próximo, regras de seleção bem definidas, grandes deslocamentos entre a absorção e emissão. As propriedades luminescentes dos complexos de íons  $\text{Ln}^{3+}$  com  $\beta$ -dicetonatos estão dentre as mais estudadas e exploradas. Entretanto, suas aplicações são limitadas pela fotodegradação sob irradiação na região do ultravioleta (UV). Logo, a busca por novos ligantes análogos aos  $\beta$ -dicetonatos tem grande relevância. O objetivo neste trabalho consistiu na aplicação de métodos de química quântica computacional na determinação das propriedades estruturais (semiempíricos Sparkle-AM1, -RM1, -PM3 e -PM7; e DFT/B3LYP e /PBE1PBE), eletrônicas (TDDFT/CAM-B3LYP) e fotoluminescentes de novos complexos de  $\text{Ln}^{3+}$  com análogos de  $\beta$ -dicetonatos que sejam fotoestáveis sob irradiação no UV e, assim, aumentar a viabilidade de novos complexos e materiais. A metodologia também foi aplicada para o estudo estrutural e eletrônico dos ligantes individualmente. As modelagens envolveram comparações das propriedades estruturais e eletrônicas dos complexos com propriedades já bem conhecidas e estabelecidas dos  $\beta$ -dicetonatos, como, por exemplo,  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{L}]$  e  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ , e seus análogos, geralmente com ligantes comerciais, por exemplo,  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{L}]$ , em que L é um ligante auxiliar. Foram realizados estudos sistemáticos baseados em ligantes iônicos do tipo  $\text{R}^1\text{-Y(O)-X-Y(O)-R}^2$ , em que Y = C, S e P; X = CH e N;  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  grupos alquil e aril ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{Ph}$ , etc.). Foi mostrado que os estados tripleto estão centrados em ligantes diferentes (iônicos ou auxiliares) dependendo da natureza do ligante iônico (X, Y,  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$ ), sendo encontrada uma correlação entre as contribuições dos ligantes (iônicos e neutros) para os estados tripleto com menores energias e a fotoestabilidade do complexo frente à irradiação UV. Estes resultados devem ser úteis no desenvolvimento de complexos lantanídicos luminescentes fotoestáveis.

Palavras-chave: Complexos. Lantanídeos. Fotoestabilidade. Transferência de energia. Ligante iônico. Ligante auxiliar.

## ABSTRACT

In the search for chemical compounds with specific and controlled properties to generate new materials, devices and technologies, the  $\beta$ -diketonate complexes with trivalent lanthanide ions ( $\text{Ln}^{3+}$ ) are interesting platforms due to their optical and spectral properties such as emission lifetime between micro and milliseconds, narrow emission lines from the ultraviolet-visible to the near-infrared regions, well-defined selection rules, large shifts between absorption and emission. The luminescent properties of the  $\text{Ln}^{3+}$  complexes with  $\beta$ -diketonates have been widely studied and explored. However, their applications are limited by photodegradation under ultraviolet (UV) irradiation. Therefore, the search for new analogues to  $\beta$ -diketonates is a relevance goal and, in this work, computational quantum chemistry methods are applied to determine the structural (semiempirical Sparkle-AM1, -RM1, -PM3 and -PM7; and, DFT/B3LYP and /PBE1PBE), electronic (TDDFT/CAM-B3LYP) and photoluminescent properties of new  $\text{Ln}^{3+}$  complexes with  $\beta$ -diketonate analogues that are photostable under UV irradiation. The methodology was also applied for the structural and electronic study of individual ligands. The modeling involves comparisons of the structural and electronic properties of  $\beta$ -diketonate complexes with well-known and established properties, such as  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{L}]$  and  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ , and analogues  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{L}]$ , where L is an ancillary ligand. Preference for commercial ligands was explored. A systematic study was performed based on ionic ligands of the type  $\text{R}^1\text{-Y(O)-X-Y(O)-R}^2$ , where Y = C, S and P; X = CH and N; with  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  being alkyl and aryl groups ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{Ph}$ , etc.). It was demonstrated that the triplet states are centered on different ligands (ionic and ancillary) depending on the nature of the ionic ligand (e.g. X, Y,  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$ ). It was found a relation between the contributions of the ligands (ionic and neutral) for triplet states of the lowest energy and the photostability of the complex under UV irradiation. These results should be useful in developing photostable luminescent lanthanide complexes and materials.

Keywords: Complexes. Lanthanides. Photostability. Energy transfer. Ionic ligand. Ancillary ligand.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Funções de distribuição radial dos elétrons 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p do átomo Ce.	22
<b>Figura 2 -</b>	Remoção da degenerescência dos estados eletrônicos de uma configuração 4f <sup>6</sup> .	23
<b>Figura 3 -</b>	Esquema simplificado que descreve o efeito da antena.	26
<b>Figura 4 -</b>	Tautomerismo ceto-enol em β-dicetonatos.	28
<b>Figura 5 -</b>	(a) Complexos β-dicetonatos incorporados à uma matriz polimérica de PMMA. (b) Comparação da fotoestabilidade dos complexos individuais e incorporados ao filme (PE2T15).	31
<b>Figura 6 -</b>	(a) Complexo β-dicetonato incorporados à um cristal de Zeolita L. (b) Comparação da fotoestabilidade entre Eu(tta) <sub>3</sub> phen (em preto) e Eu <sup>3+</sup> (tta) <sub>x</sub> (phen) <sub>y</sub> -ZL (em vermelho).	31
<b>Figura 7 -</b>	(a) Esquema de encapsulamento do Eu <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> em uma rede de sílica. (b) Nanopartículas do complexo [Eu(tFACAcN) <sub>3</sub> phen] incorporado a uma folha de óxido de grafeno (GO) fluorescente. (c) Efeito da incorporação na diminuição da intensidade da luminescência com o tempo de exposição ao UV.	32
<b>Figura 8 -</b>	(a) Estrutura do complexo Eu(TTA) <sub>3</sub> -tpyIL. (b) O complexo Eu(TTA) <sub>3</sub> -tpyIL mantém aproximadamente 85% da intensidade original depois de 20 horas de exposição ao UV, enquanto [Eu(TTA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] se mantém com 50% da intensidade luminescente.	32
<b>Figura 9 -</b>	(a) Estruturas dos ligantes dbm e tpic. (b) Alterações da intensidade de emissão em função do tempo de irradiação para complexos Eu(III) com tpic e dbm sob exposição à luz do dia.	33
<b>Figura 10 -</b>	Estruturas cristalográficas dos complexos baseados nos ligantes acac, dbm e tpic.	41
<b>Figura 11 -</b>	Estrutura geral dos complexos com európio (III), em que a fenantrolina é o ligante auxiliar.	42
<b>Figura 12 -</b>	Estrutura dos ligantes iônicos (L <sub>ion</sub> ) e auxiliares (L <sub>aux</sub> ) nos complexos [Eu(L <sub>ion</sub> ) <sub>3</sub> (L <sub>aux</sub> )]. Em que L <sub>aux</sub> = phen, terpy, tpytriaz, tppo, dbso e dmso.	43
<b>Figura 13 -</b>	Representação dos orbitais moleculares na formação dos estados tripletos e singletos do complexo [Eu(acac) <sub>3</sub> (phen)] através do cálculo TDDFT. No diagrama à esquerda, A = absorção, CI = conversão interna, CIS = cruzamento interssistema, TE = transferência	

de energia, E = emissão, S<sub>1</sub> = primeiro estado excitado singlete, S<sub>33</sub> = 33° singlete excitado, T<sub>1</sub> = 1° estado tripleto, T<sub>7</sub> = 7° estado tripleto. 45

**Figura 14 -** Esquema simplificado que descreve a sensibilização do íon Eu<sup>3+</sup> (efeito antena) e as contribuições dos orbitais moleculares dos ligantes nos estados eletrônicos do complexo. 50

**Figura 15 -** Níveis de energia calculados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen], em que L<sub>ion</sub> = [R<sub>1</sub>-C(O)-CH-C(O)-R<sub>2</sub>]<sup>-</sup> com R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub> (acac), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (dyac), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (dnac), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CF<sub>3</sub> (hfac), R<sub>1</sub> = -CF<sub>3</sub> e R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub> (tfac), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dbm), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcbm), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dybm). Cada nível apresenta a contribuição dominante das transições envolvendo o ligante iônico (verde), o ligante auxiliar L' = phen (vermelho) e do íon Eu<sup>3+</sup>. 55

**Figura 16 -** Contribuições percentuais do Eu<sup>3+</sup> e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen], em que L<sub>ion</sub> = [R<sub>1</sub>-C(O)-CH-C(O)-R<sub>2</sub>]<sup>-</sup> com R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub> (acac), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (dyac), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (dnac), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CF<sub>3</sub> (hfac), R<sub>1</sub> = -CF<sub>3</sub> e R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub> (tfac), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dbm), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcbm), R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dybm). 56

**Figura 17 -** Contribuições percentuais do Eu<sup>3+</sup> e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen], em que L<sub>ion</sub> = [R<sub>1</sub>-C(O)-C(Z)-C(O)-R<sub>2</sub>]<sup>-</sup> com R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub> e Z = -CH<sub>3</sub> (amac), -Cl (aclac), -CF<sub>3</sub> (atfac), -OCH<sub>3</sub> (ayac), -NO<sub>2</sub> (anac) e -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (aipac). 59

**Figura 18 -** Níveis de energia calculados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen] em que L<sub>ion</sub> = [R-C(O)-N-C(O)-R]<sup>-</sup> com R = -CH<sub>3</sub> (acaa), -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (dyaa), -CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (dnaa), -CF<sub>3</sub> (hfaa), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dba), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcba), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dyba) e as contribuições dos ligantes iônicos (L) e do ligante auxiliar (neutro), phen, na composição das transições eletrônicas. 61

**Figura 19 -** Contribuições percentuais do Eu<sup>3+</sup> e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen], em que L<sub>ion</sub> = [R-C(O)-N-C(O)-R]<sup>-</sup> com R = -CH<sub>3</sub> (acaa), -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (dyaa), -CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (dnaa), -CF<sub>3</sub> (hfaa), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dba), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcba), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dyba). 61

**Figura 20 -** Níveis de energia calculados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen] em que L<sub>ion</sub> = [R-S(O)-N-S(O)-R]<sup>-</sup> e [R-S(O)<sub>2</sub>-N-S(O)<sub>2</sub>-R]<sup>-</sup> com R = -CH<sub>3</sub> (bmxa e bmsa), -CF<sub>3</sub> (btfxa e btfsa), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dbxa e dbsa), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcxa e dcsa), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dyxa e dysa) e as

contribuições dos ligantes iônicos (L) e do ligante auxiliar (neutro), phen, na composição das transições eletrônicas. O complexo análogo [Eu(tpip)<sub>3</sub>phen], em que  $\text{tpip} = [(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})-\text{N}-\text{P}(\text{O})(\text{Ph})_2]^-$  foi incluído para comparação. 63

**Figura 21 -** Contribuições percentuais do  $\text{Eu}^{3+}$  e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen], em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{S}(\text{O})-\text{N}-\text{S}(\text{O})-\text{R}]^-$  e  $[\text{R}-\text{S}(\text{O})_2-\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}]^-$  com R = -CH<sub>3</sub> (bmxa e bmsa), -CF<sub>3</sub> (btxa e btfsa), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dbxa e dbsa), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcxa e dcsa), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dyxa e dysa). O complexo análogo [Eu(tpip)<sub>3</sub>phen], em que  $\text{tpip} = [(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})-\text{N}-\text{P}(\text{O})(\text{Ph})_2]^-$  foi incluído para comparação. 64

**Figura 22 -** Níveis de energia calculados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen] em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{S}(\text{O})-\text{CH}-\text{S}(\text{O})-\text{R}]^-$  e  $[\text{R}-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}]^-$  com R = -CH<sub>3</sub> (bmxm e bmsm), -CF<sub>3</sub> (btxm e btfsm), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dbxm e dbxm), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcxm e dcsm), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dyxm e dysm), e as contribuições dos ligantes iônicos (L) e do ligante auxiliar (neutro), phen, na composição das transições eletrônicas. O complexo análogo [Eu(tpmp)<sub>3</sub>phen], em que  $\text{tpmp} = [(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{Ph})_2]^-$  foi incluído para comparação. 66

**Figura 23 -** Contribuições percentuais do  $\text{Eu}^{3+}$  e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen] em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{S}(\text{O})-\text{CH}-\text{S}(\text{O})-\text{R}]^-$  e  $[\text{R}-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}]^-$  com R = -CH<sub>3</sub> (bmxm e bmsm), -CF<sub>3</sub> (btxm e btfsm), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dbxm e dbxm), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcxm e dcsm), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dyxm e dysm). O complexo análogo [Eu(tpmp)<sub>3</sub>phen], em que  $\text{tpmp} = [(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{Ph})_2]^-$  foi incluído para comparação. 67

**Figura 24 -** Níveis de energia calculados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen] em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{Y}-\text{CH}-\text{Y}-\text{R}]^-$  com Y = C(O) acac ao dcbm, S(O) e S(O)<sub>2</sub> bmxm ao dysm, e P(O) tpmp. Notação: os estados tripletos estão em azul e os singletos em vinho 69

**Figura 25 -** Níveis de energia calculados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen] em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{Y}-\text{N}-\text{Y}-\text{R}]^-$  com Y = C(O) acac ao dcbm, S(O) e S(O)<sub>2</sub> bmxm ao dysm, e P(O) tpmp. Notação: os estados tripletos estão em azul e os singletos em vinho. 70

**Figura 26 -** Representação das distâncias  $\text{Eu}^{3+}$ -ligantes (iônicos e auxiliar ou neutro) no complexo e nas unidades isoladas. 72

**Figura 27 -** Diferenças entre as distâncias Eu-ligantes nos complexos e o complexo [Eu(acac)<sub>3</sub>phen] para R = alquil. Diferenças entre as distâncias em 10<sup>-10</sup> m. 74

**Figura 28 -** Diferenças entre as distâncias Eu-ligantes nos complexos e o complexo 75

[Eu(dbm)<sub>3</sub>phen] para R = aril. Diferenças entre as distâncias em 10<sup>-10</sup> m. 76

**Figura 29 -** Energia do primeiro estado tripleto T<sub>1</sub> (em 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen], nos ligantes iônicos isolados e na fenantrolina isolada. 77

**Figura 30 -** Energia do primeiro estado tripleto T<sub>1</sub> (em 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>(L<sub>aux</sub>)] com L<sub>ion</sub> = acac, tta e btfsa, e diferentes ligantes L<sub>aux</sub>, nos ligantes iônicos isolados e na fenantrolina isolada. 79

**Figura 31 -** Contribuições percentuais do Eu<sup>3+</sup> e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>(L<sub>aux</sub>)] com L<sub>ion</sub> = acac, tta e btfsa. 80

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 -** RMSD poliedro de coordenação e do complexo completo entre as estruturas calculadas e cristalográficas de [Eu(acac)<sub>3</sub>phen], [Eu(dbm)<sub>3</sub>phen] e [Eu(tpip)<sub>3</sub>phen]. 48
- Tabela 2 -** Representação das contribuições majoritárias nas transições eletrônicas dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen], com L<sub>ion</sub> = acac, dbm e tpip; phen = fenantrolina (ligante auxiliar) e suas respectivas energias *E* em cm<sup>-1</sup>. Os estados singletos estão representados entre negrito e parênteses, enquanto os estados tripletos sem negrito e sem parênteses. 52
- Tabela 3 -** Contribuições dos ligantes iônicos (L<sub>ion</sub>), ligante auxiliar (L<sub>aux</sub> = phen) e do európio (Eu) na formação dos estados excitados T<sub>1</sub>, T<sub>n</sub>, S<sub>1</sub> e S<sub>n</sub> nos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen] em que L<sub>ion</sub> = [R<sup>1</sup>-C(O)-CH-C(O)-R<sup>2</sup>]<sup>-</sup>, com R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -CH<sub>3</sub> (acac), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (dyac), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (dnac), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -CF<sub>3</sub> (hfac), R<sup>1</sup> = -CF<sub>3</sub> e R<sup>2</sup> = -CH<sub>3</sub> (tfac), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dbm), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcbm), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dybm). Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições. 57
- Tabela 4 -** Contribuições dos ligantes iônicos (L<sub>ion</sub>), ligante auxiliar (L<sub>aux</sub> = phen) e do európio (Eu) na formação dos estados excitados T<sub>1</sub>, T<sub>n</sub>, S<sub>1</sub> e S<sub>n</sub> nos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen], em que L<sub>ion</sub> = [R<sub>1</sub>-C(O)-C(Z)-C(O)-R<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, com R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub> e Z = -CH<sub>3</sub> (amac), -Cl (aclac), -CF<sub>3</sub> (atfac), -OCH<sub>3</sub> (ayac) e -NO<sub>2</sub> (anac). Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições. 59
- Tabela 5 -** Contribuições dos ligantes iônicos (L<sub>ion</sub>), ligante auxiliar (L<sub>aux</sub> = phen) e do európio (Eu) na formação dos estados excitados T<sub>1</sub>, T<sub>n</sub>, S<sub>1</sub> e S<sub>n</sub> nos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen], em que L<sub>ion</sub> = [R-C(O)-N-C(O)-R]<sup>-</sup>, com R = -CH<sub>3</sub> (acaa), -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (dyaa), -CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (dnaa), -CF<sub>3</sub> (hfaa), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dba), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcba), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dyba). Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições. 61

**Tabela 6 -** Contribuições dos ligantes iônicos ( $L_{ion}$ ), ligante auxiliar ( $L_{aux} = phen$ ) e do európio (Eu) na formação dos estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$  nos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$ , em que  $L_{ion} = [R-S(O)-N-S(O)-R]^-$  e  $[R-S(O)_2-N-S(O)_2-R]^-$ , com  $R = -CH_3$  (bmxa e bmsa),  $-CF_3$  (btxa e btfsa),  $-C_6H_5$  (dbxa e dbsa),  $-p-C_6H_4Cl$  (dcxa e dcsa),  $-p-C_6H_4OCH_3$  (dyxa e dysa). O complexo análogo  $[Eu(tpip)_3phen]$ , em que  $tpip = [(Ph)_2P(O)-N-P(O)(Ph)_2]^-$  foi incluído para comparação. Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições. 65

**Tabela 7 -** Contribuições dos ligantes iônicos ( $L_{ion}$ ), ligante auxiliar ( $L_{aux} = phen$ ) e do európio (Eu) na formação dos estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$  nos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  em que  $L_{ion} = [R-S(O)-CH-S(O)-R]^-$  e  $[R-S(O)_2-CH-S(O)_2-R]^-$ , com  $R = -CH_3$  (bmxm e bmsm),  $-CF_3$  (btxm e btfsm),  $-C_6H_5$  (dbxm e dbsm),  $-p-C_6H_4Cl$  (dcxm e dcsm),  $-p-C_6H_4OCH_3$  (dysm e dysm). O complexo análogo  $[Eu(tpmp)_3phen]$ , em que  $tpmp = [(Ph)_2P(O)-CH-P(O)(Ph)_2]^-$  foi incluído para comparação. Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições. 67

**Tabela 8 -** Valores calculados da energia do estado tripleto  $E_{T1}$  ( $cm^{-1}$ ), comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) e força de oscilador ( $f$ ) dos complexos  $[Eu(L_{ion})_3L_{aux}]$ . 71

**Tabela 9 -** Distâncias médias Eu- $L_{ion}$  e Eu- $L_{aux}$  nos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  e  $L_N$ ) e nas unidades isoladas ( $L_{Li}$  e  $L_{aux}$ , onde  $L_{aux} = 2,42 \times 10^{-10}$  m) e suas diferenças ( $\Delta L_1$ ,  $\Delta L_2$ ,  $\Delta L_3$  e  $\Delta L_N$ ), diferenças entre estas distâncias ( $\Delta d_1$ ,  $\Delta d_2$ ,  $\Delta d_3$  e  $\Delta d_N$ ) no complexo de interesse e no complexo de referência,  $[Eu(acac)_3phen]$ , e a contribuição dominante na parte excitada das transições para os estados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ . Em que L e L' são ligantes iônicos e auxiliar, respectivamente. Distâncias e diferenças em  $10^{-10}$  m. 73

**Tabela 10 -** Distâncias médias Eu- $L_{ion}$  e Eu- $L_{aux}$  nos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  e  $L_N$ ) e nas unidades isoladas ( $L_{Li}$  e  $L_{aux}$ , onde  $L_{aux} = 2,42 \times 10^{-10}$  m) e suas diferenças ( $\Delta L_1$ ,  $\Delta L_2$ ,  $\Delta L_3$  e  $\Delta L_N$ ), diferenças entre estas distâncias ( $\Delta d_1$ ,  $\Delta d_2$ ,  $\Delta d_3$  e  $\Delta d_N$ ) no complexo de interesse e no complexo de referência,  $[Eu(dbm)_3phen]$ , e a contribuição dominante na parte excitada das transições para os estados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ . Em que L e L' são ligantes iônicos e auxiliar, respectivamente. Distâncias e diferenças em  $10^{-10}$  m. 74

**Tabela 11 -** Valores calculados para as energias do primeiro estado tripleto ( $E_{T1}$ ), comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) e força de oscilador ( $f$ ) para os ligantes isolados. 78

**Tabela 12 -** Contribuições dos ligantes iônicos ( $L_{ion}$ ), ligante auxiliar ( $L_{aux}$ ) e európio (Eu) na composição dos estados excitados dos complexos  $[Eu(L_{ion})_3(L_{aux})_n]$  com  $L_{ion} = \text{acac, tta e btfsa}$ . Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “ $F$ .” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “ $E$ .” é a representação dos orbitais no estado final das transições. 80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1	Austin Method 1
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i> )
ECP	Potencial Efetivo de Carço (do inglês, <i>Effective Core Potential</i> )
Ln	Lantanídeo
PM3	<i>Parametric Method 3</i>
PM7	<i>Parametric Method 7</i>
RM1	<i>Recife Model 1</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMSD	Desvio do Quadrado Médio da Raiz das posições atômicas (do inglês, <i>Root-Mean-Square Deviation of atomic positions</i> )
TDDFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês, <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> )
UV	Ultravioleta



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICO .....</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1</b>	<b>Estrutura eletrônica do íon európio (III) .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2</b>	<b>Sensibilização em Complexos com Lantanídeos .....</b>	<b>24</b>
<b>3.3</b>	<b>Ligantes <math>\beta</math>-dicetonatos .....</b>	<b>27</b>
<b>3.4</b>	<b>A Fotoestabilidade nos Complexos <math>\beta</math>-dicetonatos com íons lantanídeos (III) .....</b>	<b>30</b>
<b>3.5</b>	<b>Métodos de estrutura eletrônica utilizados neste trabalho .....</b>	<b>34</b>
3.5.1	Métodos Semiempíricos .....	36
3.5.2	Teoria do Funcional da Densidade - DFT .....	37
3.5.3	Método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo .....	39
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA E PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL.....</b>	<b>41</b>
<b>4.1</b>	<b>Estruturas moleculares .....</b>	<b>41</b>
<b>4.2</b>	<b>Cálculo dos Estados Excitados dos Complexos.....</b>	<b>44</b>
<b>4.3</b>	<b>Cálculo das Contribuições dos Ligantes para Formação dos Estados Excitados...44</b>	
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
<b>5.1</b>	<b>Otimização de Geometria dos Complexos.....</b>	<b>48</b>
<b>5.2</b>	<b>Estados Eletrônicos dos Complexos.....</b>	<b>50</b>
5.2.1	Complexos com ligantes $[R^I-C(O)-CH-C(O)-R^2]^-$ e <i>phen</i> .....	54
5.2.2	Tautomerismo Ceto-enol .....	57
5.2.3	Complexos com ligantes $[R-C(O)-N-C(O)-R]^-$ e <i>phen</i> .....	60
5.2.4	Complexos com ligantes $[R-S(O)-N-S(O)-R]^-$ , $[R-S(O)_2-N-S(O)_2-R]^-$ e <i>phen</i> .....	62
5.2.5	Complexos com ligantes $[R-S(O)-CH-S(O)-R]^-$ , $[R-S(O)_2-CH-S(O)_2-R]^-$ e <i>phen</i> .....	65
5.2.6	Influência das variações do ligante iônico na energia do estado tripleto doador .....	68
5.2.7	Influência das distâncias de ligação e estado T <sub>1</sub> nos sistemas isolados Eu-ligante .....	71
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>82</b>
<b>6.1</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>82</b>

<b>6.2</b>	<b>Perspectivas.....</b>	<b>83</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia, em particular a espectroscopia atômica, bem como a luminescência de sais e óxidos, desempenharam um papel importante na descoberta e identificação precisa das séries de elementos denominados lantanídeos (Ln),  $Z = 57-71$ , entre os anos de 1803 (cério) e 1907 (lutécio). O elemento promécio foi artificialmente sintetizado em 1947<sup>2</sup>. Devido à similaridade das propriedades químicas do elemento lantânio com os elementos da subcamada 4f, o lantânio também é considerado da série dos lantanídeos (15 elementos), que juntamente com os elementos escândio e ítrio constituem as terras raras.

Geralmente os lantanídeos aparecem com estado de oxidação (III), devido ao fato de que, uma vez removidos os elétrons de valência *s* e *d*, os elétrons *f* ficam fortemente atraídos pelo núcleo e não se estendem além do caroço do átomo de xenônio. Entretanto, recentemente foram sintetizados complexos e materiais com íons lantanídeos divalentes. As propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos trivalentes são únicas devido à extensão radial dos orbitais 4f serem menor do que a expansão das subcamadas preenchidas  $5s^2$  e  $5p^6$ . Esta característica confere aos íons Ln um *status* especial na fotônica em relação à geração, amplificação e conversão da luz<sup>3</sup>.

Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  possuem baixo coeficiente de absorção molar e, assim, a excitação direta no íon lantanídeo resulta em uma luminescência muito baixa. Uma solução bastante eficiente para superar esse problema, é a elaboração de complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos (cromóforos). Esses cromóforos atuam como coletores de fótons provenientes de uma fonte de luz e transferem essa energia para o íon  $\text{Ln}^{3+}$ , aumentando a quantidade de energia que o lantanídeo pode absorver e, assim, aumentando as chances dessa energia ser emitida através de um processo de emissão radiativa. Esse processo de usar ligantes orgânicos nos complexos com íons lantanídeos recebe o nome sensibilização da luminescência de lantanídeos ou “efeito antena”<sup>4</sup>.

Em consequência à sensibilização da luminescência, os complexos com íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) tornaram-se plataformas interessantes devido a sua diversidade estrutural e eletrônica, além de suas propriedades ópticas e espectrais bastante peculiares, tais como, tempo de vida de emissão entre micro e milissegundo, linhas espectrais de emissão estreitas desde a região do ultravioleta-visível até infravermelho próximo, regras de seleção bem definidas e grande deslocamento entre as bandas de absorção e emissão. Devido a essas propriedades, sistemas com lantanídeos desempenham proeminente papel no desenvolvimento de novos materiais e tecnologia, podendo ser amplamente utilizados em diversas aplicações

fotônicas e, dependendo da aplicação desejada, como, por exemplo, agentes de contraste empregados amplamente na geração de imagens por ressonância magnética, reagentes de deslocamento de RMN, catálise, reagentes seletivos para reações de oxidação e redução, sondas em fluoroimuno-ensaios e em imagens por luminescência, além de sensores de íons bioativos<sup>5</sup>.

Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  podem formar complexos com vários tipos de ligantes orgânicos, como por exemplo,  $\beta$ -dicetonatos, ácidos carboxílicos, entre outros, além de ligantes macrocíclicos, como, por exemplo, os calixarenos. Esses complexos formados podem emitir de forma eficiente nas mais diversas regiões do espectro, com exceção dos íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ , no visível:  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ; no ultravioleta próximo:  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ; e no infravermelho próximo:  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

Complexos de lantanídeos com  $\beta$ -dicetonatos são altamente luminescentes e estão entre os mais estudados<sup>6,7</sup>. A sua popularidade na pesquisa de coordenação de terras raras se dá, não apenas devido a seu potencial de serem utilizados em várias aplicações, que vão desde agentes de complexação em processos de extração solvente-solvente à reagentes de deslocamentos de RMN, sondas luminescentes para imunoensaios resolvidos no tempo e materiais eletroluminescentes, mas também, devido ao fato de que muitos tipos de ligantes  $\beta$ -dicetonatos estão comercialmente disponíveis a um preço relativamente baixo e a síntese dos complexos de terras raras com tais ligantes é relativamente fácil<sup>8</sup>.

Um grande problema para os complexos  $\beta$ -dicetonatos de  $\text{Ln}^{3+}$  é a baixa fotoestabilidade sob irradiação ultravioleta (UV), resultando na supressão parcial ou total da luminescência do íon lantanídeo ao longo do tempo. Logo, essa baixa fotoestabilidade nos complexos é uma desvantagem significativa para suas aplicações como sondas ou em materiais e dispositivos luminescentes. Esse processo de fotodegradação além de ser observado em complexos de lantanídeos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos<sup>8-15</sup> (tanto aromáticos quanto não-aromáticos), também foi observado para os derivados de ácido carboxílico<sup>16-18</sup>, criptandos<sup>19</sup> e metanoseleninato<sup>20</sup>. Porém, o mecanismo de fotodegradação ainda não foi elucidado.

Foi mostrado que o ligante *tetrafenilimidodifosfinato* (tpip),  $[(\text{Ph})_2\text{-P}(\text{O})\text{-N-P}(\text{O})\text{-(Ph)}_2]^-$ , análogo aos  $\beta$ -dicetonatos,  $[\text{R}^1\text{-C}(\text{O})\text{-CR}^3\text{-C}(\text{O})\text{-R}^2]^-$ , complexa com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  e que a fotoestabilidade do composto formado é significativamente melhorada comparada a dos complexos com os análogos  $\beta$ -dicetonatos<sup>21</sup>. Por causa disso e dos aspectos interessantes em relação aos complexos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos, torna-se relevante encontrar meios que possam suprimir a fotodegradação nesses complexos, para que futuramente possa ser possível

o controle dessas propriedades e o uso dos complexos  $\text{Ln}^{3+}$   $\beta$ -dicetonatos, que têm atualmente suas aplicações restringidas. Outra possibilidade consiste no uso de ligantes análogos aos  $\beta$ -dicetonatos em complexos com propriedades semelhantes aos  $\beta$ -dicetonatos, sem que sejam perdidas as suas propriedades luminescentes quando expostos à irradiação UV.

## 2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICO

O objetivo geral é um estudo computacional de complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  com  $\beta$ -dicetonatos e seus análogos na busca por características, baseando-se nas propriedades estruturais e eletrônicas, que possam estar relacionadas à fotoestabilidade desses complexos.

Os objetivos específicos consistem em:

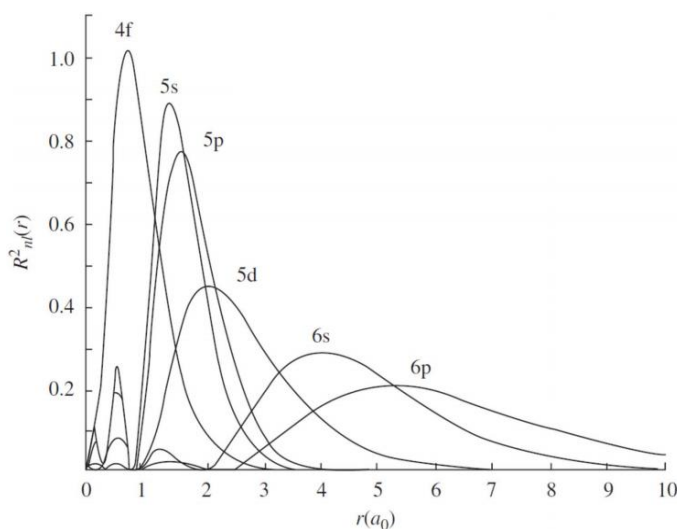
- Encontrar uma metodologia teórica-computacional adequada e consistente para descrever complexos com ligantes iônicos do tipo  $[\text{R}^1\text{-Y(O)-X-Y(O)-R}^2]^-$ , em que  $\text{Y} = \text{C}, \text{S}, \text{S(O)} \text{ e } \text{P}$ ,  $\text{X} = \text{CH e N}$ ,  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  são grupos alquil e aril ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ).
- Realizar comparações com dados estruturais e eletrônicos experimentais para validação da modelagem computacional.
- Determinar os níveis eletrônicos excitados dos complexos e também dos ligantes isolados com o método TDDFT/CAM-B3LYP.
- Obter as contribuições dos ligantes (iônico e auxiliar) na composição dos estados excitados tripleto e singletos.
- Correlacionar as contribuições dos ligantes com a fotoestabilidade do complexo.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Estrutura eletrônica do íon európio (III)

Os lantanídeos são elementos cujos orbitais 4f são gradualmente preenchidos à medida que se avança ao longo da série, tal que a configuração eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) é  $[\text{Xe}]4f^n$ , com  $n = 0$  a 14 do  $\text{La}^{3+}$  ao  $\text{Lu}^{3+}$ . Uma das características mais importantes dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  é que os elétrons na subcamada 4f no íon  $\text{Ln}^{3+}$  sofrem um efeito de blindagem das subcamadas completas  $5s^2$  e  $5p^6$  que são radialmente mais externas que a subcamada 4f (**Figura 1**). Assim, os elétrons 4f praticamente não sofrem influência dos ligantes, ou seja, estes elétrons não participam significativamente da ligação química. Por causa desse efeito, as transições envolvendo as configurações  $4f^n$  (intra-4f) de complexos ou compostos de coordenação, têm um perfil semelhante às transições atômicas dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ . Ainda, os efeitos do campo cristalino (ou do campo ligante) são muito pequenos e podem ser considerados como uma perturbação nos níveis de íons livres, fazendo com que os espectros eletrônicos e as propriedades magnéticas dos íons lantanídeos não sejam essencialmente afetados pelo ambiente em que se encontram.

**Figura 1** - Funções de distribuição radial dos elétrons 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p do átomo Ce.



Fonte: Referência 22

As configurações  $4f^n$  geram uma grande variedade de níveis eletrônicos caracterizados por três números quânticos: S (o número quântico do momento angular de spin total), L (número quântico do momento angular orbital) e J (número quântico do momento angular

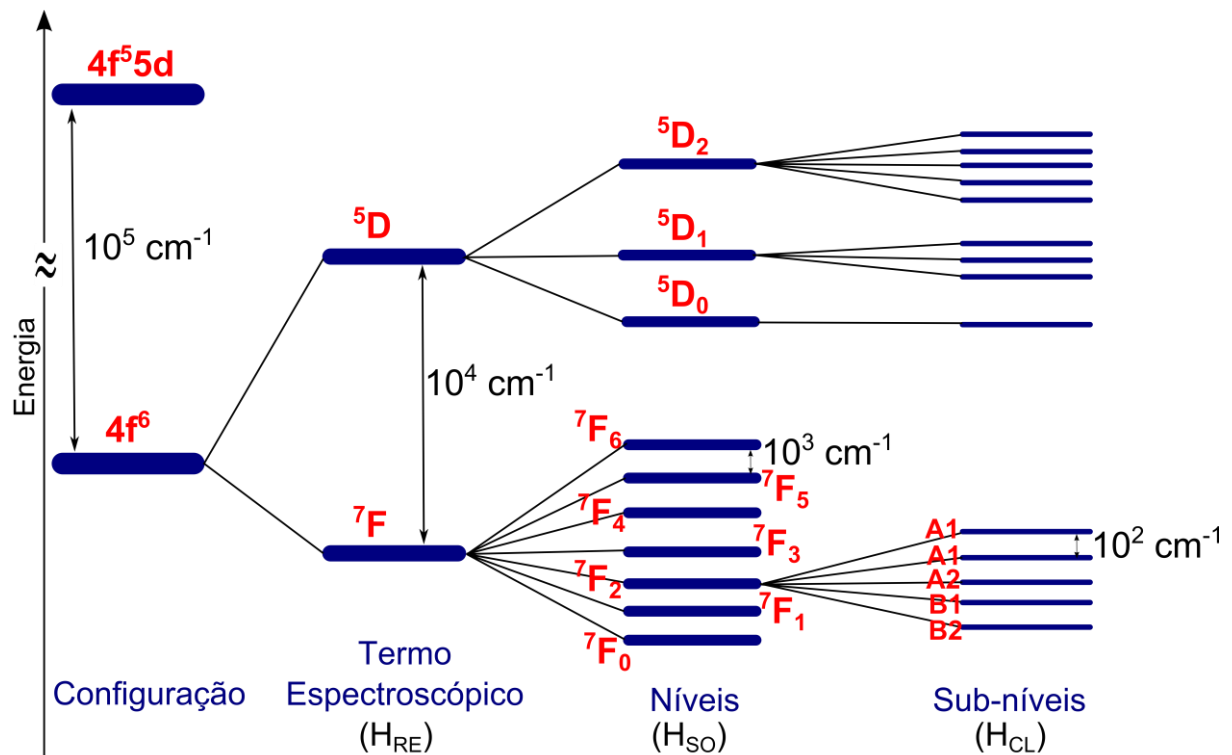
total). Os seis elétrons da subcamada 4f do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ) podem estar organizados em 3003 diferentes formas (microestados) dentro dos sete orbitais 4f, de acordo com,

$$\text{Número de microestados} = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (1)$$

em que  $n$  é o número de elétrons em  $4f^n$ .

A degenerescência da configuração  $4f^6$  é parcialmente ou totalmente removida por várias perturbações que atuam sobre o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , como por exemplo, a repulsão eletrônica, acoplamento spin-órbita, perturbação do campo cristalino e, eventualmente, do efeito Zeeman (**Figura 2**).

**Figura 2** - Remoção da degenerescência dos estados eletrônicos de uma configuração  $4f^6$ .



Fonte: O autor.

A repulsão eletrônica ( $H_{RE}$ ) é a interação eletrostática entre os elétrons na subcamada  $4f^n$ . O acoplamento spin-órbita ( $H_{SO}$ ) resulta da interação entre o momento magnético de spin e o campo magnético criado pelo movimento do elétron ao redor do núcleo (momento angular orbital). O efeito do campo ligante ( $H_{CL}$ ) é causado pela interação eletrostática entre os elétrons  $4f^n$  e as moléculas dos ligantes. O efeito Zeeman é a separação dos níveis de energia por um campo magnético externo<sup>23</sup>.



A configuração  $[\text{Xe}]4f^6$  é caracterizada por 119 termos do tipo  $^{2S+1}L$ , sendo a degenerescência de cada termo dada por  $[(2S + 1)(2L + 1)]$ , em que  $(2S + 1)$  é a multiplicidade de spin, na qual apenas singletos, tripletos, quintetos e septetos estão presentes para a configuração  $4f^6$ . O momento angular orbital dos termos é denotado por S ( $L = 0$ ), P ( $L = 1$ ), D ( $L = 2$ ), F ( $L = 3$ ), e assim por diante. A separação entre os diferentes termos da configuração  $4f^6$  é da ordem de  $10.000 \text{ cm}^{-1}$ . Os termos são separados em 295 níveis do tipo  $^{2S+1}L_J$  devido à interação spin-órbita. Os possíveis valores de  $J$  estão compreendidos no intervalo  $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ . Por exemplo, para o termo  $^7F$ ,  $L = 3$  e  $S = 3$ , logo,  $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  e  $6$ . A degenerescência para cada nível é  $(2J + 1)$ . Nos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , a separação entre os níveis é da ordem de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Os níveis  $^{2S+1}L_J$  ainda podem sofrer quebra da degenerescência fornecendo os chamados níveis (ou estados) Stark resultantes da ação do campo ligante (ou cristalino), cuja separação é da ordem de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . A ação de um forte campo magnético externo também pode quebrar (ou levantar) a degenerescência dos níveis  $^{2S+1}L_J$  devido ao efeito Zeeman, cuja separação é da ordem de  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

Um grande número de microestados para uma configuração eletrônica fornece um número grande de termos correspondente e, portanto, um maior número de transições. Como os orbitais  $f$  interagem apenas fracamente com os ligantes ou primeiros vizinhos ao íon central, há pouco acoplamento das transições eletrônicas com as vibrações moleculares, resultando em bandas com linhas estreitas no espectro eletrônico e com posições bem definidas e, praticamente, independentes do ambiente químico ao qual o íon  $\text{Ln}^{3+}$  está inserido.

Apesar dos efeitos do campo ligante serem fracos, eles causam quebras da degenerescência que levam aos multipletos nos espectros de emissão e absorção. Em especial, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  tem como principal estado excitado emissor o nível  $^5D_0$ , que por acaso, não é degenerado em  $J$ . Logo, os multipletos nos seus espectros de emissão fornecem informações detalhadas sobre o ambiente no qual o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está inserido, podendo, então, ser utilizado como sonda estrutural<sup>23</sup>.

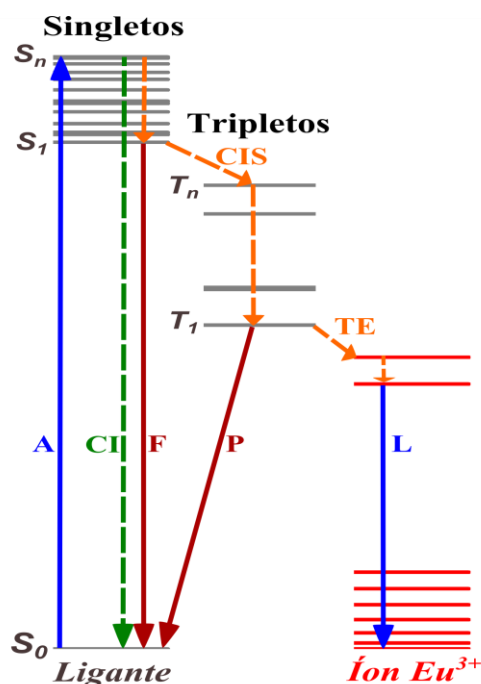
### 3.2 Sensibilização em Complexos com Lantanídeos

Uma das características mais interessante dos íons lantanídeos trivalentes é sua fotoluminescência, que consiste na emissão após excitação por radiação eletromagnética. Embora a fotoluminescência por íons lantanídeos seja um processo eficiente, os íons  $\text{Ln}^{3+}$  apresentam fraca absorção de luz, devido ao baixo coeficiente de absortividade molar ( $\epsilon$ ),

geralmente entre  $0,1$  e  $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Assim, mesmo que o rendimento quântico,  $Q_{\text{Ln}}^{\text{L}}$ , atinja um valor considerável, se as amostras estiverem absorvendo a radiação pela excitação direta nos níveis 4f, a luminosidade dada por  $\epsilon \times Q_{\text{Ln}}^{\text{L}}$ , continuará pequena, ou seja, a fraca absorção de luz resulta na fraca luminescência<sup>5</sup>. Porém, esse problema da fraca absorção de luz pode ser superado através do efeito de sensibilização da luminescência dos íons lantanídeos, ou “efeito antena”<sup>4</sup>, no qual uma intensa luminescência é observada para complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos após excitação para os níveis eletrônicos do ligante orgânico (cromóforo). Essa energia de excitação pode ser transferida de forma eficiente do ligante para o íon lantanídeo por um mecanismo não-radiativo intramolecular. Devido a uma maior absortividade molar, e conseqüentemente, a uma maior banda de absorção do cromóforo, mais luz pode ser absorvida se comparado apenas à absorção direta do íon lantanídeo, conseqüentemente, maior será a população do estado emissor, desde que a transferência de energia seja eficiente, aumentando, portanto, a luminescência e a luminosidade, apesar do rendimento quântico ser geralmente menor<sup>5</sup>.

O mecanismo comumente aceito da transferência de energia dos ligantes orgânicos para o íon lantanídeo foi proposto por Crosby e Whan<sup>24-26</sup> e está apresentado de forma simplificada na **Figura 3**. Após irradiação com radiação ultravioleta ou visível, os ligantes do complexo absorvem a radiação (A) e são excitados para estado(s) singleto(s)  $S_1$ , processo que dependem do tipo de ligante e do comprimento de onda de excitação. Em seguida, ocorre uma rápida conversão interna (CI) para níveis mais baixos, ocorrendo, portanto, um decaimento para um estado singleto de menor energia, o qual pode ser desativado de forma radiativa para o estado fundamental  $S_0$ , resultando na fluorescência (F), ou pode decair de forma não-radiativa para um estado tripleto através de um cruzamento intersistema (CIS). Após a conversão interna dentro do conjunto de estados tripletos, a população decai para um estado tripleto de menor energia  $T_1$ , o qual pode ser desativado radiativamente para o estado fundamental  $S_0$ , resultando na fosforescência (P), ou alternativamente, pode transferir energia (TE) para um nível de energia excitado do íon lantanídeo. Logo, o estado tripleto é o estado doador e o estado excitado do lantanídeo é o aceitador. Em seguida, pode ocorrer a conversão interna dentro do conjunto de estados excitados do íon lantanídeo, sendo, geralmente, observada a luminescência (L), emissão radiativa, a partir do estado excitado com menor energia. Certamente, há inúmeros detalhes associados às regras de seleção, taxas de transição, efeitos dos ligantes, entre outros, envolvidos nesse processo de fotoluminescência sensibilizada.

**Figura 3** - Esquema simplificado que descreve o efeito da antena.



Fonte: O autor.

A eficiência dessa fotoluminescência depende de vários fatores, dentre eles, o decaimento não-radiativo do estado excitado do íon lantanídeo. Uma das causas da desativação não-radiativa do íon lantanídeo é o acoplamento vibrônico com moléculas de ligante e solvente os quais contenham grupos com vibrações de alta energia (O-H, N-H, C-H, C=O, etc.)<sup>25</sup>. Esta supressão da luminescência pode ser minimizada, por exemplo, ao se trabalhar no estado sólido, usar solventes não aquosos, ou ligantes multidentados ou ligantes que tendem a encapsular o íon lantanídeo a fim de que seja difícil o acesso dessas moléculas com vibrações de alta energia, como, por exemplo, a água na esfera de coordenação do lantanídeo.

A transferência de energia é fortemente dependente da distância do estado doador (geralmente, o estado tripleto com menor energia) ao estado aceitador (localizado no íon lantanídeo), desempenhando um importante papel no processo de sensibilização ou de supressão da luminescência. Um estudo sistemático sobre o rendimento quântico e o tempo de vida dos complexos tris e tetrakis ( $\beta$ -dicetonatos) de európio e térbio trivalentes<sup>27</sup>, mostrou que para obter uma eficiente transferência de energia, o estado doador (tripleto) deve estar localizado pelo menos  $1500\text{ cm}^{-1}$ , de fato, preferivelmente  $2000\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$ , acima do estado aceitador do íon lantanídeo. Pois, embora o nível  $^5D_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  seja o nível de emissão preferido, não é o melhor nível aceitador. Quando o estado doador (tripleto) encontra-se

acima do  $^5D_1$  ocorre um aumento do rendimento quântico à medida que o estado tripleto vai ficando mais distante do  $^5D_1$ . A uma determinada distância, o rendimento quântico começa a diminuir à medida que vai se aproximando do  $^5D_2$ , como mostrado em um estudo de complexos com  $\beta$ -dicetonatos e poliaminocarboxilatos<sup>28,29</sup>.

Se a diferença de energia entre o nível doador (tripleto) e o nível aceitador do íon lantanídeo for muito pequena, pode ocorrer uma retro-transferência e a eficiência da transferência de energia diminuirá drasticamente, pois ambas as taxas, de transferência e de retro-transferência, serão muito altas, fazendo com que o rendimento quântico diminua. Quando essa diferença de energia aumenta a taxa de transferência continua sendo alta, mas agora a taxa de retro-transferência passa a ser menor, aumentando, portanto, o rendimento quântico. Se a energia do nível tripleto, usando como exemplo o caso do complexo com európio, estiver abaixo do nível  $^5D_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , não ocorrerá transferência de energia, o rendimento quântico vai a zero e não será observada a luminescência.

São escassos na literatura os exemplos sobre mecanismos em que a transferência de energia seja direta do estado excitado singlete para os níveis de energia do íon lantanídeo. Como o tempo de vida é muito curto para os estados singletos<sup>30</sup>, é difícil provar esse mecanismo como a principal via de sensibilização. Em um dos exemplos mais atuais<sup>31</sup>, fortes evidências experimentais e teóricas sugerem o primeiro estado excitado singlete como sendo o principal responsável pela transferência de energia para o íon lantanídeo em complexos  $[\text{Ln}(\text{L})_4]^-$  com ligantes sulfonilamidofosfato (L) e  $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ .

Apesar do conhecimento sobre o processo de sensibilização não ser algo novo, e dos inúmeros materiais altamente luminescentes que surgiram nas últimas décadas, o processo de transferência de energia do ligante para o íon metálico ainda é difícil de quantificar experimental e/ou teoricamente, pois pode envolver diferentes mecanismos (de troca, dipolar-dipolar, dipolar-multipolar, multipolar-multipolar, etc.), bem como vários estados eletrônicos, tanto dos ligantes quanto do íon lantanídeo.

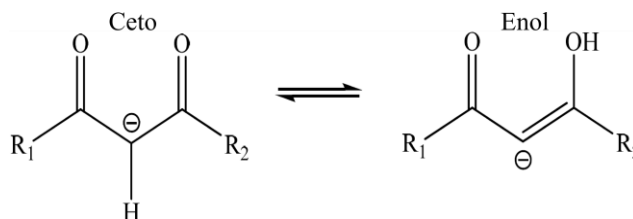
### 3.3 Ligantes $\beta$ -dicetonatos

As  $\beta$ -dicetonas ou 1,3-dicetonas,  $\text{R}^1\text{-C}(\text{O})\text{-CR}^3\text{H-C}(\text{O})\text{-R}^2$ , possuem dois grupos carbonilas que são separados por um átomo de carbono. Este átomo de carbono é o carbono  $\alpha$ . Na maioria das  $\beta$ -dicetonas, os substituintes no carbono  $\alpha$  são átomos de hidrogênio. Poucos exemplos de complexos de  $\alpha$ -substituintes são conhecidos. Os substituintes nos grupos carbonila ( $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$ ) podem ser grupos alquilas, fluoretos de alquilas, aromáticos,

heteroaromáticos, etc. A molécula de  $\beta$ -dicetona mais simples é a acetilacetona (Hacac),  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ , em que os substituintes em ambos grupos carbonila são o grupo metil. Todas as outras  $\beta$ -dicetonas podem ser consideradas como derivadas da acetilacetona pela substituição de um grupo  $-\text{CH}_3$  por outros grupos.

As  $\beta$ -dicetonas e os  $\beta$ -dicetonatos exibem tautomerismo ceto-enol (**Figura 4**). Na forma enol o átomo hidrogênio da hidroxila forma uma ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio do grupo carbonila. A quantidade de forma ceto e enol podem ser determinadas pela integração dos picos do ceto e do enol no espectro de  $^1\text{H}$  RMN. A posição do equilíbrio ceto-enol depende de uma variedade de fatores, tais como os substituintes ligados à carbonila, o solvente, a temperatura e a presença de outras espécies em solução que são capazes de formar ligações de hidrogênio<sup>32</sup>.

**Figura 4** - Tautomerismo ceto-enol em  $\beta$ -dicetonatos.



Fonte: O autor.

A presença de um substituinte alquila ligado ao carbono  $\alpha$  diminui a quantidade da forma enol presente, por exemplo, à temperatura ambiente, 79% das moléculas de acetilacetona (Hacac) estão presentes na forma enol, sendo esta quantidade reduzida para 28% quando um grupo metil está ligado ao carbono  $\alpha$ . No caso do dibenzoilmetano  $\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}$ , 100% das moléculas estão na forma enol, enquanto com um grupo metil como substituinte  $\alpha$ , 0% das moléculas estão na forma enol. Grupos alquilas volumosos, como isopropila ou *sec*-butila, diminuem a quantidade da forma enol a quase 0%, nas moléculas de acetilacetona. O tamanho do substituinte  $\alpha$  não é o único fator determinante das formas tautoméricas, uma vez que a presença do cloro como substituinte  $\alpha$  aumenta a quantidade de formas enol para 92%, e o bromo como substituinte  $\alpha$  diminui para 46% a quantidade de formas enol<sup>32</sup>. Nesses exemplos citados sobre a acetilacetona a porcentagem de enol foi obtida através da amostra do líquido puro (sem adição de solvente), enquanto nos exemplos com dibenzoilmetano os resultados foram obtidos na presença de clorofórmio ( $\text{CCl}_4$ ).

É difícil correlacionar a posição do equilíbrio ceto-enol com o volume dos substituintes nas posições  $\beta$ , embora a ramificação do grupo alquila aumente a quantidade da

forma enol. A presença de grupos retiradores de elétrons, como os grupos  $-\text{CF}_3$ , favorecem a forma enol<sup>33</sup>. Quando quatro ou mais átomos de flúor estão presentes na molécula, a enolização está completa. Por exemplo, 100% das moléculas de hexafluoroacetilacetona estão na forma enol, na presença do solvente  $\text{CCl}_4$ . Os grupos fenil também favorecem a forma enol em clorofórmio<sup>33</sup>.

Quando a  $\beta$ -dicetona é desprotonada, o próton é removido do carbono  $\alpha$  em sua forma ceto ou da hidroxila de sua forma enol, e por convenção, passa-se a chamar  $\beta$ -dicetonato. A acidez da  $\beta$ -dicetona depende dos substituintes, em que grupos retiradores de elétrons aumentam a acidez, enquanto que os grupos doadores de elétrons diminuem. Devido à presença dos dois grupos carbonila, o próton no carbono  $\alpha$  é bastante ácido e pode ser removido por bases relativamente fracas, como por exemplo, amônia, hidróxido de sódio, piperidina ou piridina. Uma base muito mais forte é necessária para remover um segundo próton. A carga negativa do ligante  $\beta$ -dicetonato é deslocalizada, fazendo com que este seja um eficiente quelante na formação do complexo com os íons lantanídeos.

Três principais tipos de complexos  $\beta$ -dicetonatos com íons lantanídeos podem ser considerados: os complexos tris, adutos de base de Lewis dos complexos tris ( $\beta$ -dicetonatos ternários de terras raras) e complexos tetrakis. Os complexos tris ( $\beta$ -dicetonatos) possuem três ligantes  $\beta$ -dicetonato para cada íon lantanídeo ( $\text{Ln}$ ) e podem ser representados pela fórmula geral  $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3]$ . Como os íons trivalentes de terras-raras são ácidos de Lewis duros, os complexos tris- $\beta$ -dicetonato formam preferencialmente complexos com bases de Lewis doador de oxigênio ou de nitrogênio, e assim, os íons terras-raras podem expandir sua esfera de coordenação, saindo de um número de coordenação seis para oito ou nove, por meio da formação de oligômeros (com ligantes  $\beta$ -dicetonatos), mas também pela formação de adutos com bases de Lewis, como por exemplo, água, 1,10-fenantrolina (phen), 2,2-bipiridina (bipy) ou óxido de tri-*n*-octilfosfina. Também é possível organizar quatro ligantes de  $\beta$ -dicetonato em torno de um único íon de lantanídeo e, assim, formar os complexos tetrakis ( $\beta$ -dicetonatos) com a fórmula geral  $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_4]^-$ . Esses complexos são aniônicos e podem formar compostos neutros com contra-íons, como os cátions de metais alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ), de uma base orgânica protonada, como piridínio, piperidínio, isoquinolínio, por exemplo, ou um íon de amônio quaternário<sup>8</sup>, como  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{But}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Hex}_4\text{N}^+$ .

Neste trabalho, os complexos modelados foram do tipo ternários de terras raras. Como mostrado na apresentação sobre o efeito antena, o estado doador do ligante irá influenciar as propriedades luminescentes do complexo e, portanto, a escolha dos ligantes (iônico e auxiliar) irá influenciar nas propriedades do complexo com  $\text{Ln}^{3+}$ .

Apesar de não haver dados explícitos na literatura sobre a existência do efeito de tautomeria nos complexos com os  $\beta$ -dicetonatos, resultados de RMN- $^1\text{H}$  mostram o aparecimento de alguns sinais que poderiam sugerir a presença da forma enol de algum ligante  $\beta$ -dicetonato<sup>21</sup>. E assim, pensando nessa hipótese, poderíamos relacionar a supressão da luminescência, parcial ou total, com esse efeito de tautomeria, no qual o ligante na forma enol poderia ter um dos átomos, que faz parte da esfera de coordenação, relativamente mais afastado do lantanídeo, resultando em uma descoordenação parcial entre ligante-Ln, e assim gerando uma baixa luminescência.

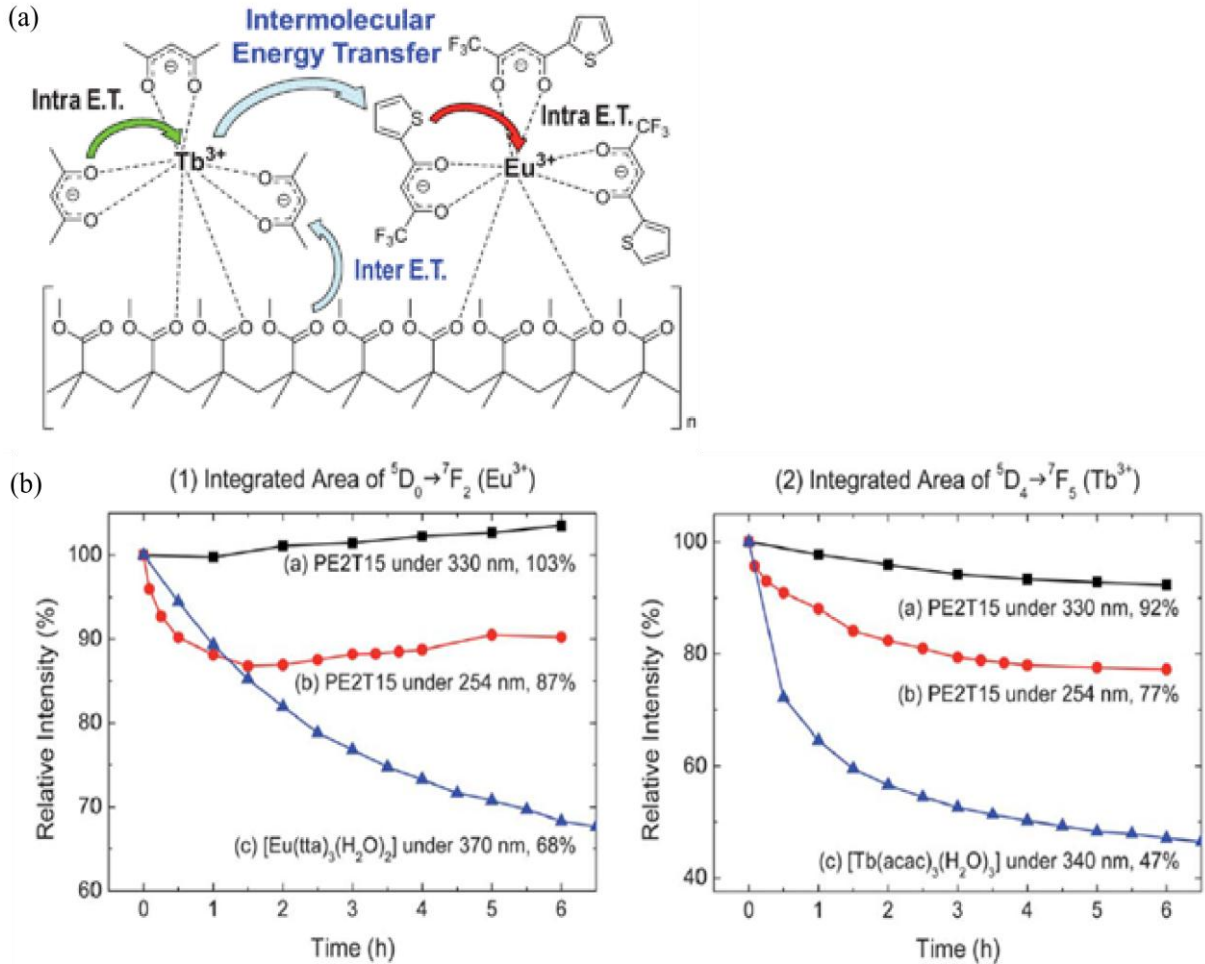
### 3.4 A Fotoestabilidade nos Complexos $\beta$ -dicetonatos com íons lantanídeos (III)

Uma das maiores limitações para que os complexos de íons  $\text{Ln}^{3+}$  com ligantes  $\beta$ -dicetonatos, tanto aromáticos quanto não-aromáticos, possam ser usados em dispositivos luminescentes é sua baixa fotoestabilidade sob irradiação UV, pois a exposição prolongada diminui irreversivelmente a intensidade da fotoluminescente destes compostos. O mecanismo que explica esse efeito da baixa fotoestabilidade ainda é desconhecido e frequentemente esse efeito é atribuído ao “*photobleaching*”<sup>9,34</sup>, danos químicos induzidos por fótons (do inglês “*photon-induced chemical damage*”)<sup>14</sup>, interações intermoleculares de ligações de hidrogênio<sup>11</sup> ou tautomerismo ceto-enol.

Para tentar superar a fotodegradação nesses complexos, vários trabalhos surgiram incorporando os complexos  $\beta$ -dicetonatos em diversos sistemas, como em polímeros<sup>14,35</sup>, por exemplo, a incorporação dos complexos  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  em um filme fino composto de PMMA (polimetil-metacrilato), resultando em um aumento considerável da fotoestabilidade dos complexos que estavam incorporados à matriz em comparação com os complexos  $\text{Ln}^{3+}$ - $\beta$ -dicetonatos individuais<sup>14</sup> (**Figura 5**); Materiais do tipo hospedeiro-hóspede, em que são inseridos os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e os ligantes  $\beta$ -dicetonato TTA e fenantrolina na forma de gás dentro de um cristal de Zeolita do tipo L<sup>36</sup>, onde o complexo  $\beta$ -dicetonato é formado (**Figura 6 (a)**), cujo encapsulamento resulta em um aumento na fotoestabilidade (**Figura 6 (b)**); incorporação de complexos em estruturas mesoporosas<sup>37-39</sup> e nanopartículas de sílica<sup>17</sup>, (**Figura 7**); bem como, materiais híbridos orgânico-inorgânico<sup>12,13,40-45</sup> e líquidos iônicos<sup>11,46</sup>, por exemplo, a coordenação de  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  com terpiridina funcionalizada com líquido iônico<sup>47</sup> resulta em um aumento da fotoestabilidade (**Figura 8**). Recentemente, Lima et al.<sup>48</sup>, relataram que uma nova estratégia de “*photo-click chemistry*” para o complexo

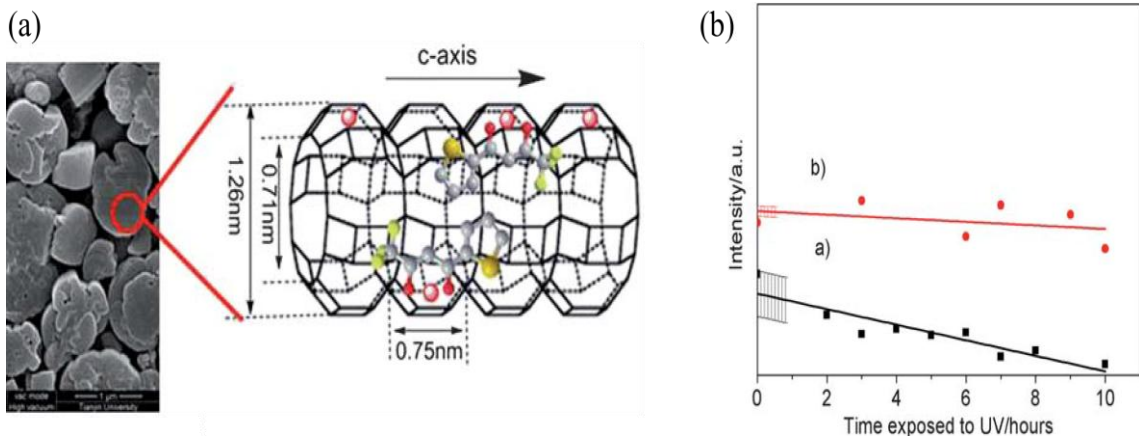
Eu-(btfa)<sub>3</sub>(t-bpete)MeOH, na qual a fotoestabilidade do complexo pode ser melhorada através de um mecanismo de foto-isomerização trans-cis.

**Figura 5** - (a) Complexos  $\beta$ -dicetonatos incorporados à uma matriz polimérica de PMMA. (b) Comparação da fotoestabilidade dos complexos individuais e incorporados ao filme (PE2T15).



Fonte: Referência 15.

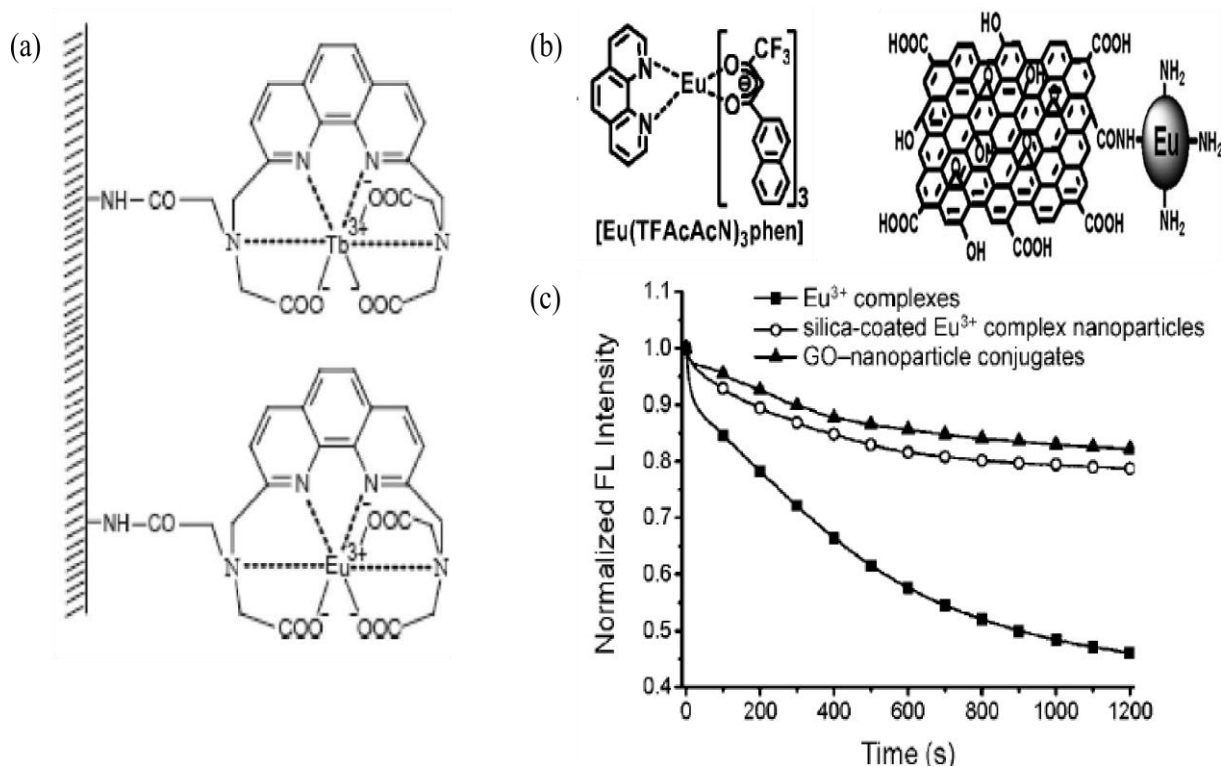
**Figura 6** - (a) Complexo  $\beta$ -dicetonato incorporados à um cristal de Zeolita L. (b) Comparação da fotoestabilidade entre Eu(tta)<sub>3</sub>phen (em preto) e Eu<sup>3+</sup>(tta)<sub>x</sub>(phen)<sub>y</sub>-ZL (em vermelho).



Fonte: Referência 36.

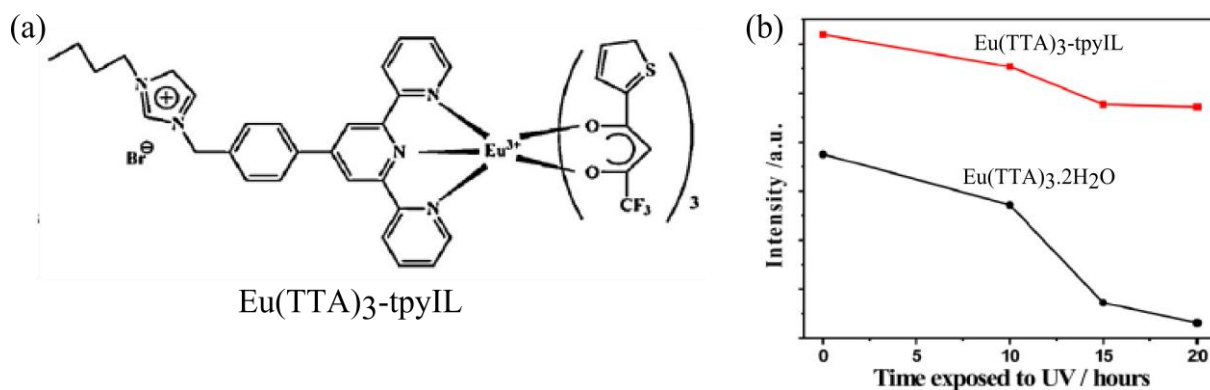


**Figura 7** - (a) Esquema de encapsulamento do  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  em uma rede de sílica. (b) Nanopartículas do complexo  $[\text{Eu}(\text{tFACAcN})_3\text{phen}]$  incorporado a uma folha de óxido de grafeno (GO) fluorescente. (c) Efeito da incorporação na diminuição da intensidade da luminescência com o tempo de exposição ao UV.



Fonte: (a) Referência 17, (b) e (c) Referência 34.

**Figura 8** - (a) Estrutura do complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpyIL}$ . (b) O complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpyIL}$  mantém aproximadamente 85% da intensidade original depois de 20 horas de exposição ao UV, enquanto  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  se mantém com 50% da intensidade luminescente.



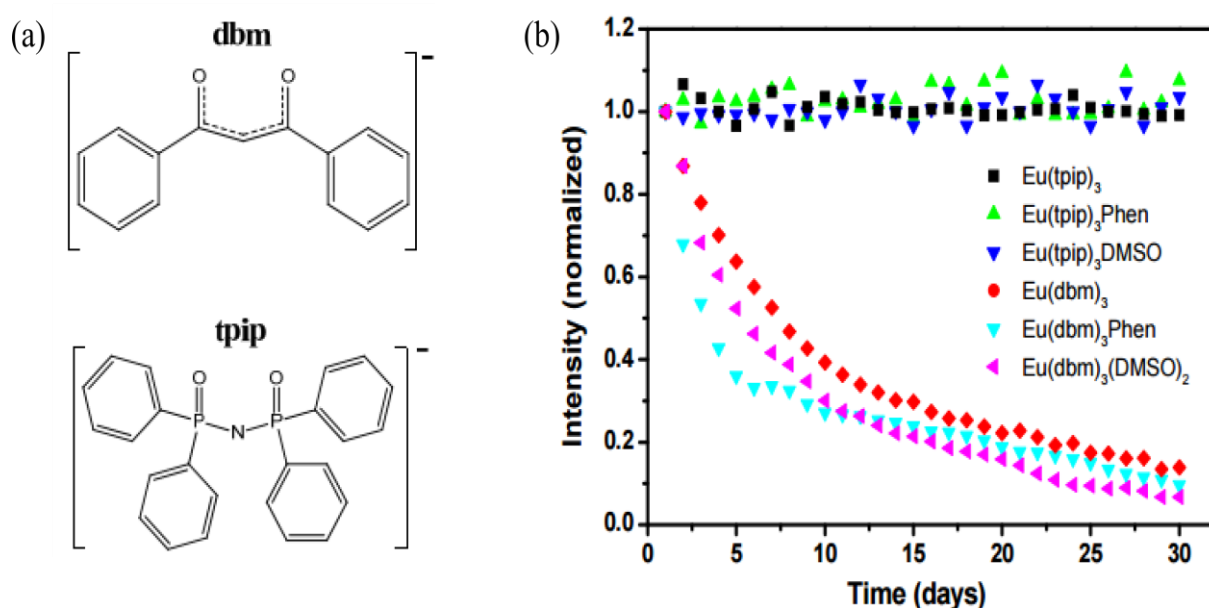
Fonte: Referência 47.

Na maioria dos exemplos mostrados anteriormente, as matrizes de hospedeiros, cujos complexos foram incorporados, atuam como gaiolas de proteção diminuindo fortemente a taxa de degradação por exposição ao UV<sup>40</sup> dos complexos luminescentes com íons

lantânídeos. Tais técnicas geralmente exigem um processo de síntese complicado, pois às vezes é necessário que os ligantes do complexo ou a superfície da matriz hospedeira sejam funcionalizadas<sup>48</sup>. Além de possíveis dificuldades nas sínteses mais elaboradas, as quais podem resultar na diminuição do rendimento quântico de fotoluminescência<sup>49</sup>, é incerto o quão efetivo esses materiais possam ser sob um maior período de tempo de exposição à fotoexcitação para que possa ser utilizado para eventuais aplicações.

Por isso, métodos alternativos que envolvam as substituições do(s) ligante(s) são promissores e serão o foco deste trabalho. Por exemplo, foi mostrado que a fotoestabilidade dos complexos  $\text{Eu}^{3+}$  melhoram significativamente (**Figura 9**) quando o ligante tradicional  $\beta$ -dicetonato *dbm* é trocado por um análogo  $\beta$ -dicetonato *tpip* (do inglês, tetraphenylimidodiphosphinate), que possui um sítio de ligação na parte bidentada do ligante do tipo  $\text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O}$ <sup>21</sup>. A intensidade de emissão dos complexos  $\text{Eu(III)}$  com o ligante *dbm* decai rapidamente após exposição à luz do dia. Enquanto que, os complexos de  $\text{Eu(III)}$  com o ligante *tpip* possuem excelente fotoestabilidade, após a excitação 30 dias, as intensidades de emissão desses complexos não sofrem nenhum decaimento significativo. Além disso, os complexos com o ligante *tpip*, mostraram-se fáceis de preparar, solúveis em solventes comuns e até mesmo de fácil sublimação, sendo um forte candidato a ser utilizado para a fabricação de dispositivos luminescentes.

**Figura 9** - (a) Estruturas dos ligantes *dbm* e *tpip*. (b) Alterações da intensidade de emissão em função do tempo de irradiação para complexos  $\text{Eu(III)}$  com *tpip* e *dbm* sob exposição à luz do dia.



Fonte: Referência 21.

### 3.5 Métodos de estrutura eletrônica utilizados neste trabalho

A descrição da estrutura da matéria, em particular das propriedades eletrônicas e estruturais de moléculas, é dada geralmente pela equação de Schrödinger não relativística independente do tempo

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M), \quad (1)$$

em que  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano do sistema que consiste em  $M$  núcleos, descritos pelas coordenadas  $\vec{R}_\alpha$ , e  $N$  elétrons, descritos pelas coordenadas  $\vec{x}_k$ , a função de onda  $\Psi_i$  e a energia total  $E_i$  do sistema no estado  $i$ .

O operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  do sistema, na ausência de campos externos, expresso em unidades atômicas, apresenta a forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2)$$

em que as energias cinéticas dos elétrons ( $\hat{T}_e$ ) e dos núcleos ( $\hat{T}_n$ ) estão descritas no primeiro e segundo termo de (2), respectivamente. O terceiro termo representa a interação entre as cargas do núcleos e dos elétrons ( $\hat{V}_{ne}$ ). E, os dois termos posteriores representam, respectivamente, o potencial de repulsão entre os elétrons ( $\hat{V}_{ee}$ ) e entre os núcleos ( $\hat{V}_{nn}$ ).

A primeira aproximação consiste em separar os movimentos dos núcleos e dos elétrons, denominada de aproximação de Born-Oppenheimer<sup>50</sup>. Dessa forma, é possível considerar que os movimentos dos elétrons ocorram em um campo eletrostático gerado pelas cargas nucleares em posições fixas, tornando, assim, nula a energia cinética nuclear e constante o termo de repulsão nuclear. Então, o Hamiltoniano é reduzido a<sup>50</sup>

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

e a solução da equação eletrônica de Schrödinger é

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_e]\Psi(x; R) = E(R)\Psi(x; R), \quad (4)$$

em que  $\Psi(x; R)$  é a função de onda eletrônica que depende das coordenadas eletrônicas  $x$  (coordenadas de todos os  $N$  elétrons) e parametricamente das coordenadas nucleares  $R$  (coordenadas de todos os  $n$  núcleos), e  $E(R)$  a energia total eletrônica, a qual depende da configuração nuclear  $R$ , dando, portanto, uma percepção sobre a geometria molecular. Assim, para a solução do problema eletrônico, é preciso especificar uma configuração nuclear, a qual consiste na geometria da molécula.

A solução da equação (4) forma a base dos métodos de estrutura eletrônica que podem ser classificados naqueles baseados na teoria de função de onda WFT (do inglês *wavefunction theory*) e na teoria do funcional da densidade DFT (do inglês *density functional theory*)<sup>51</sup>. Os métodos WFTs realizam aproximações na função de onda, sendo a mais comum a descrição da função de onda eletrônica por um determinante de spin-orbitais, denominado de método ou aproximação Hartree-Fock (HF). Essa aproximação contém as propriedades da função de onda eletrônica de antissimetria e satisfaz o princípio da exclusão de Pauli, e é representada por um determinante de Slater<sup>52</sup>,

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix}, \quad (5)$$

em que  $\psi_i$  são funções de um-elétron dependente das coordenadas espaciais e de spin  $\vec{x}_j$ , ou seja, spin-orbitais. Aplicando-se o princípio variacional para a energia obtida com essa função de onda e com o operador Hamiltoniano eletrônico, equação (3), com os spin-orbitais sujeitos à condição de orto-normalidade, é possível obter um conjunto de  $N$  equações acopladas para os  $N$  spin-orbitais, denominado de equações Hartree-Fock. Essas equações descreve a atuação do operador de Fock sobre os spin-orbitais, fornecendo as energias orbitais e os spin-orbitais. Entretanto, como o operador de Fock depende dos spin-orbitais é necessário utilizar um método iterativo para a solução destas equações, em que, um conjunto inicial de spin-orbitais é fornecido, do qual se obtém o operador de Fock que, então, fornece as energias orbitais e um novo conjunto de spin-orbitais, o qual é utilizado na construção de um novo operador de Fock e assim por diante. Esse procedimento é conhecido como método do Campo Autoconsistente ou SCF (do inglês, *Self-Consistent Field*). A principal deficiência da aproximação HF é a falta de inclusão dos efeitos de correlação eletrônica. Logo, a função de onda HF serve como referência para métodos mais acurados que incluem os efeitos de correlação eletrônica chamados de pós-HF, como por exemplo, para a teoria de perturbação

de Möller-Plesset de ordem  $n$  (MP $n$ ), o método de interação de configuração CI (do inglês, *Configuration Interaction*) e o método *coupled-cluster* (CC)<sup>53</sup>. Embora sejam capazes de produzir resultados bastante acurados, os métodos pós-HF têm um alto custo computacional.

Ainda com relação ao método HF e pós-HF, faz-se a expansão da parte espacial  $\varphi_i$  dos spin-orbitais  $\psi_i$  em termos de um conjunto de funções de base  $\chi_\mu$  contendo  $M$  funções, as quais são orbitais LCAO (do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Esse procedimento transforma as equações HF, que são íntegro-diferenciais, em equações matriciais, denominadas de equações Hartree-Fock-Roothaan(-Hall)<sup>54-56</sup>. Isso introduz uma aproximação adicional em que a escolha do conjunto de funções de base torna-se importante para a descrição das propriedades moleculares.

### 3.5.1 Métodos Semiempíricos

Os métodos semiempíricos são baseados no formalismo Hartree-Fock-Roothaan-Hall, todavia, são realizadas aproximações nos elementos de matriz do operador de Fock e muitas das integrais são estimadas mediante dados da espectroscopia ou de propriedades físicas, como as energias de ionização, ou adotando-se uma série de regras que permitem negligenciar certas integrais<sup>57</sup>.

Os métodos semiempíricos são baseados em três esquemas de aproximação: a eliminação dos elétrons de caroço, em que somente os elétrons de valência de cada átomo são tratados explicitamente; uso de um conjunto mínimo de funções de base; e a redução do número de integrais de dois elétrons, em que os métodos mais modernos baseiam-se no método do “negligenciamento do recobrimento diferencial modificado” (MNDO, do inglês *modified neglect of differential overlap*). Neste método, os parâmetros são atribuídos para diferentes tipos atômicos e são adaptados para reproduzir propriedades como geometria, entalpia de formação, energias de ionização, afinidades eletrônicas, momentos dipolares, energias de excitação, forças de osciladores, etc.<sup>58</sup>. Estes métodos são rotineiramente aplicados a moléculas que contêm um grande número de átomos, devido à sua velocidade computacional, mas há frequentemente uma perda de precisão nos resultados.

Os complexos com íons lantanídeos trivalentes são descritos combinando-se o modelo Sparkle para descrever o íon e métodos semiempíricos (AM1, PM3, PM7 e RM1) para descrever o restante do complexo, em que são utilizadas estruturas conhecidas experimentalmente para a parametrização do Sparkle<sup>59-63</sup>.

### 3.5.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

A teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) é atualmente um dos métodos mais utilizados para modelar as propriedades do estado fundamental de moléculas, clusters e sólidos. Curiosamente, esse modelo foi originalmente considerado como incapaz de descrever sistemas com densidades heterogêneas como moléculas, porém, aprimoramentos contínuos dos funcionais de troca-correlação, único termo aproximado na DFT, vêm permitindo que essa teoria se torne muito bem-sucedida na química e na física<sup>64</sup>.

A DFT pode ser vista como uma reformulação da descrição das propriedades eletrônicas em termos de densidade eletrônica, a qual permite estudar sistemas cada vez mais complexos, contribuindo para a compreensão e previsão de propriedades, com precisão notável, de átomos, moléculas e sólidos, e com um menor custo computacional se comparado aos métodos HF e pós-HF.

Na DFT, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , descrita por somente três variáveis, é utilizada para determinar as propriedades do sistema, ao invés da função de onda com  $3N$  variáveis (se o spin não for considerado) utilizada nos cálculos de estrutura eletrônica por métodos baseados em função de onda.

De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn<sup>51</sup>, há um funcional para a energia eletrônica  $E[\rho(\vec{r})]$ , cujo problema de  $3N$  variáveis, envolvendo a função de onda para cada elétron, passa a ser um funcional da densidade, o qual é uma função real de 3 variáveis, representado da seguinte forma

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_e[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})], \quad (6)$$

em que  $T_e[\rho(\vec{r})]$  representa o funcional da energia cinética,  $V_e[\rho(\vec{r})]$  representa o funcional da interação elétron-elétron, e  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  representa um funcional externo, o qual sempre contém o funcional  $V_{ne}[\rho(\vec{r})]$  que representa a interação elétron-núcleo, além de campo(s) externo(s), por exemplo, elétrico e/ou magnético, se presente(s), ou seja,

$$\hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})] = - \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (7)$$

representa o potencial eletrostático gerado pelos núcleos na molécula (na aproximação de Born-Oppenheimer) e campos externos, se presentes.

A energia do estado fundamental corresponde ao mínimo desse funcional, calculado para a densidade eletrônica, obedecendo a condição de que a integral da densidade eletrônica forneça o número total de elétrons,  $N$ ,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (8)$$

A equação de Euler para esse problema é<sup>65</sup>

$$\mu = V(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (9)$$

em que  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange associado à condição da equação (8) e  $\delta F[\rho(\vec{r})]/\delta \rho(\vec{r})$  representa a derivada variacional do funcional universal  $F$ , que é definido por<sup>66</sup>

$$F[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \int V(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (10)$$

Usando um sistema modelo com elétrons não-interagentes e com a mesma densidade eletrônica do sistema real, Kohn e Sham propuseram um método de resolução para a equação (9). Neste método, a densidade eletrônica total é representada por<sup>66</sup>

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i^* \varphi_i, \quad (11)$$

em que  $\varphi_i$  são orbitais de Kohn-Sham, que representam exatamente os elétrons não interagentes. Com isso, é possível calcular exatamente a energia cinética do sistema modelo,  $T_S[\rho(\vec{r})]$ , e a energia de repulsão intereletrônica, tal que

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] - \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - T_S[\rho(\vec{r})] \quad (12)$$

com

$$T_S[\rho(\vec{r})] = -2 \sum_{j=1}^{N/2} \left\langle \varphi_j \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_j \right\rangle, \quad (13)$$

em que  $E_{xc}$  é o funcional de troca-correlação que inclui, além dos efeitos de troca e de correlação eletrônica, as correções para a energia cinética de elétrons interagentes. Dessa forma, a equação de Euler é, então, reescrita como<sup>66</sup>

$$\mu = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{xc}(\vec{r}), \quad (14)$$

em que os três primeiros termos à direita representam o potencial efetivo ( $V_{ef}$ ) e  $V_{xc}$  é o potencial de troca-correlação dado por<sup>66</sup>

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (15)$$

No formalismo de Kohn-Sham, os orbitais são obtidos como soluções das equações<sup>66</sup>

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N/2 \quad (16)$$

com

$$V_{ef}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (17)$$

A equação (11) possibilita uma conexão entre a resolução das equações (16) e (17). Essas equações são resolvidas de forma iterativa e auto-consistente, semelhante a solução das equações HF. Ainda, os orbitais são expandidos em um conjunto de bases e o problema consiste i) em escolher a forma do funcional ou do potencial de troca-correlação  $V_{xc}$ , ii) em gerar a matriz de Kohn-Sham associada ao operador  $-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r})$ , a partir de um dado conjunto de orbitais de Kohn-Sham, iii) diagonalizar essa matriz, e iv) obter um novo conjunto de orbitais e suas energias.

### 3.5.3 Método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo TDDFT (do inglês Time-Dependent Density Functional Theory) é um método derivado da DFT, a qual pode ser utilizada para tratar sistemas multieletrônicos sujeitos a uma perturbação dependente do tempo, tornando-se uma ferramenta computacional popular para a obtenção de estados



excitados e propriedades diretamente relacionadas aos espectros ópticos (absorção e emissão) das moléculas<sup>64</sup>, como por exemplo, força de oscilador e geometrias do estado excitado.

Para isso, a TDDFT faz uso da teoria DFT para o estado fundamental da molécula e a utiliza para o tratamento de excitações eletrônicas<sup>67</sup>. Um sistema modelo de elétrons não interagentes sob ação de um potencial efetivo dependente do tempo é definido, com densidade eletrônica igual ao do sistema real interagente. Esse potencial efetivo é conhecido como potencial de Kohn-Sham dependente do tempo, no qual a extensão do teorema de Kohn-Sham é conhecida como teorema de Runge-Gross<sup>68</sup>.

O teorema de Runge-Gross demonstra que existe a correspondência unívoca entre o potencial externo dependente do tempo,  $v_{ext}(\vec{r}, t)$ , e a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r}, t)$  dependente do tempo do sistema. E a partir da grandeza *ação*,  $A$ ,

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Phi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Phi(t) \right\rangle, \quad (18)$$

que se trata de um análogo ao princípio variacional para a energia, é possível definir um princípio de ação estacionária, de forma que as soluções  $\Phi(\vec{r}, t)$  que tornam a ação estacionária são soluções da equação de Schrödinger dependente do tempo. O teorema de Runge-Gross usa a *ação* como funcional da densidade dependente do tempo, em que duas densidade diferentes,  $\rho(\vec{r}, t)$  e  $\rho'(\vec{r}, t)$ , evoluindo a partir do mesmo estado inicial  $\phi(\vec{r}, t_0)$ , e sob influência de dois potenciais externos diferentes,  $v(\vec{r}, t)$  e  $v'(\vec{r}, t)$ , são sempre diferentes desde que estes potenciais sejam expandíveis em séries de Taylor em torno de  $t_0$ . Assim, com o potencial externo dependente do tempo, a equação de Schrödinger pode ser resolvida e todas as propriedades observáveis do sistema podem ser obtidas<sup>67,69</sup>.

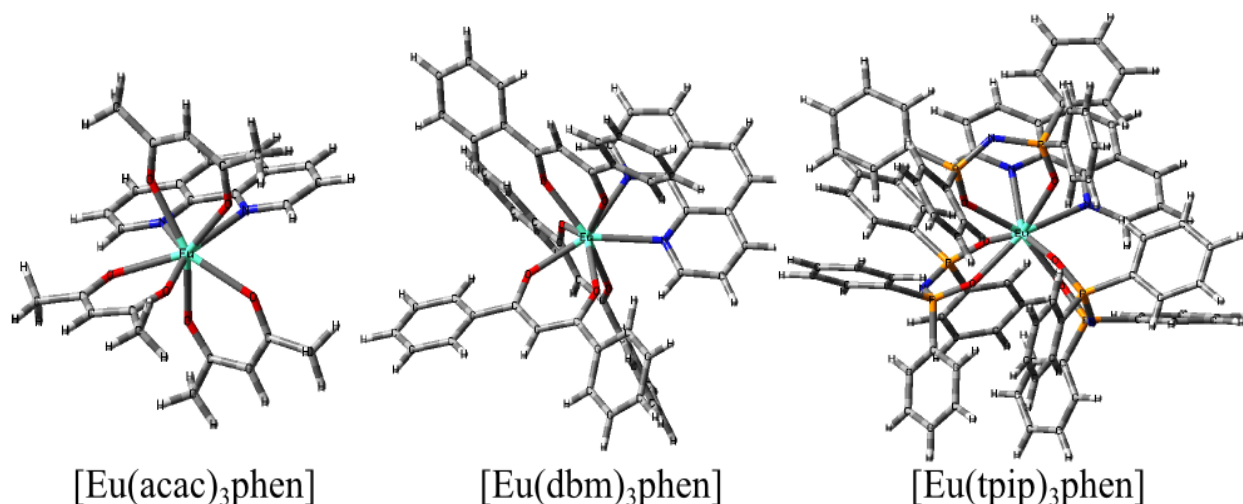
## 4 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

### 4.1 Estruturas moleculares

A modelagem envolveu a determinação de propriedades estruturais e eletrônicas de complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\beta$ -dicetonatos com fórmula geral  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$ , em que  $\text{L}_{\text{ion}}$  é o ligante iônico, ou seja, ligante com carga negativa, e  $\text{L}_{\text{aux}}$  é um ligante auxiliar, nesse caso um ligante neutro.

Para evitar possíveis dificuldades, em trabalhos futuros, nos processos de síntese dos complexos que serão mostrados aqui, os ligantes utilizados na modelagem foram baseados em ligantes disponíveis comercialmente. Assim, a partir das estruturas cristalográficas dos complexos  $\beta$ -dicetonatos  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$  (código CCDC 1100950) e  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$  (código CCDC 180387), e do análogo inorgânico  $\beta$ -dicetonato  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{phen}]$  (código CCDC 713938) apresentadas na **Figura 10**, foi possível modelar as demais estruturas promovendo mudanças nos átomos nas posições X, Y (*alfa* e *beta*, respectivamente) e Z, e dos substituintes  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  como pode ser visto na **Figura 11**.

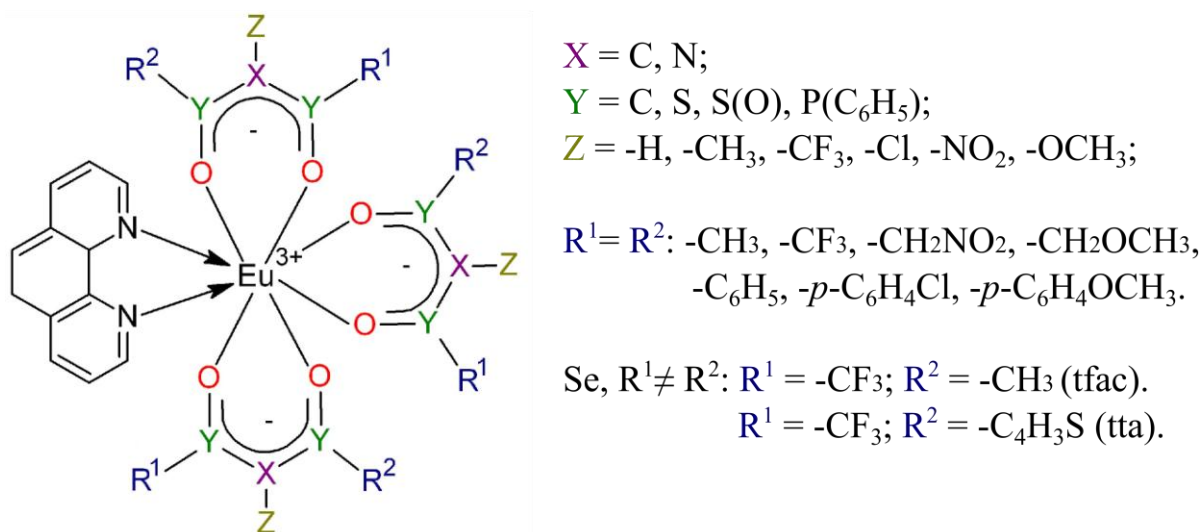
**Figura 10** - Estruturas cristalográficas dos complexos baseados nos ligantes *acac*, *dbm* e *tpip*.



Fonte: O autor.

Os ligantes iônicos foram sistematicamente avaliados para  $\text{X} = \text{C}$  ou  $\text{N}$ ;  $\text{Y} = \text{C}, \text{S}, \text{S}(\text{O})$  e  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ; quando  $\text{X} = \text{C}$ ,  $\text{Z} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{CF}_3, -\text{F}, -\text{NO}_2$  e  $-\text{OCH}_3$ . Os substituintes  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  podem ser iguais:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_3, -\text{CF}_3, -\text{CH}_2\text{NO}_2, -\text{CH}_2\text{OCH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5, -p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  e  $-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , fornecendo ligantes iônicos simétricos ou não simétricos, como *tta* e *tfac*, por exemplo, quando  $\text{R}_2 = -\text{CH}_3, -\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ , respectivamente, e  $\text{R}_1 = -\text{CF}_3$ .

**Figura 11** - Estrutura geral dos complexos com európio (III), em que a fenantrolina é o ligante auxiliar.



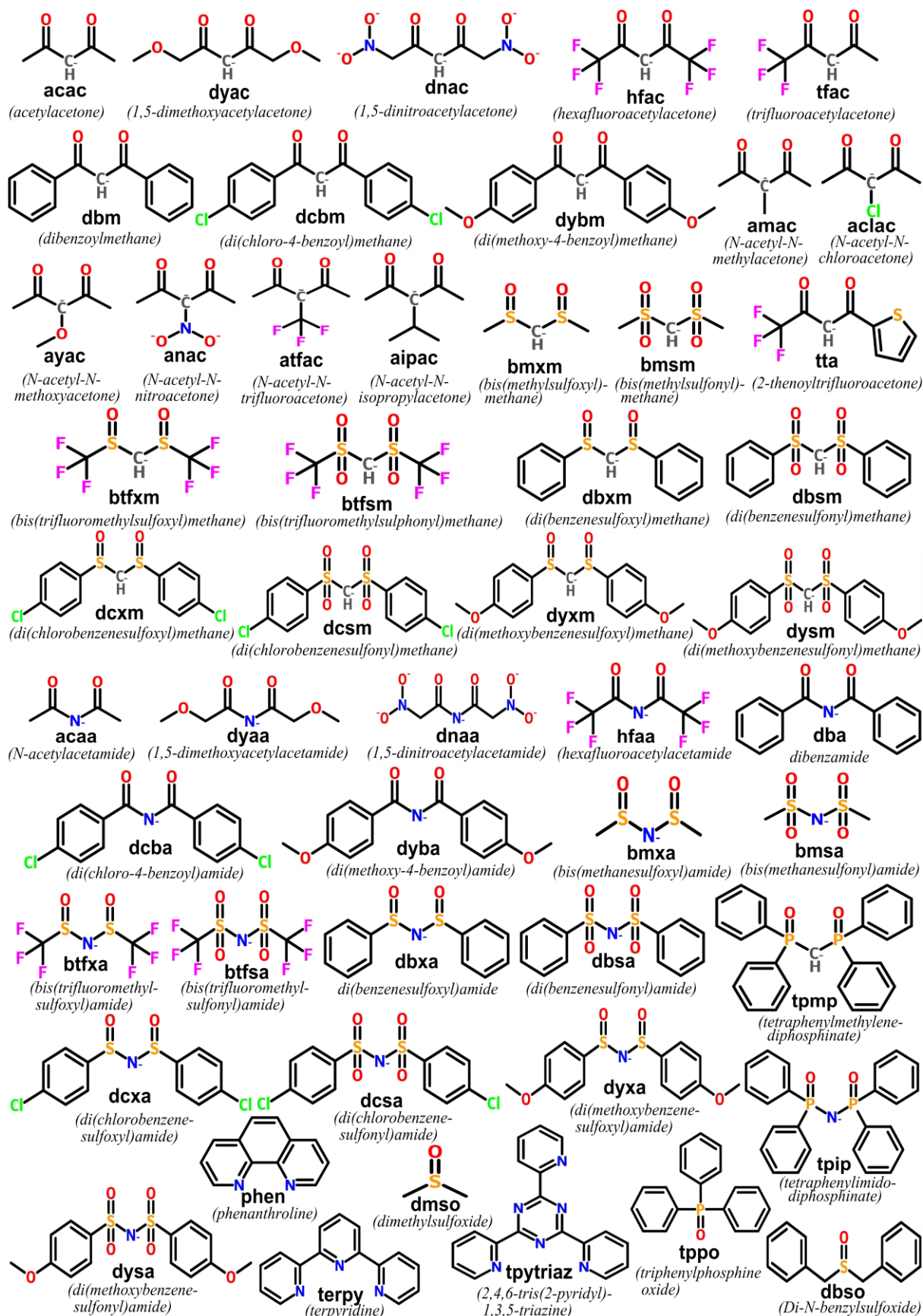
Fonte: O autor.

Na **Figura 12** estão ilustrados todos os ligantes iônicos e auxiliares que foram modelados nos complexos, além da água. O nome e abreviatura dos ligantes também estão mostrados, e foram derivados do inglês. Os nomes e abreviaturas dos ligantes β-dicetonatos e análogos foram derivados de suas respectivas estruturas neutras (não desprotonada).

As estruturas dos complexos foram otimizadas com o método semiempírico Sparkle-AM1<sup>70</sup>, -PM3<sup>71,72</sup>, -RM1<sup>73</sup>, e -PM7<sup>74</sup> usando o programa MOPAC<sup>75</sup>, e com o método da teoria do funcional da densidade, com os funcionais B3LYP<sup>76,77</sup> e PBE1PBE<sup>78-80</sup>, utilizando o programa Gaussian 09<sup>81</sup>. O sistema isolado ligante-európio, ou seja, com apenas um ligante (iônico ou neutro) coordenado ao  $Eu^{3+}$ , também foi otimizado com o método DFT/B3LYP.

Os conjuntos de funções de base utilizados nos métodos DFT foram: 6-31G para os átomos de hidrogênio, 6-31+G para carbono, nitrogênio, oxigênio, flúor e cloro, e 6-31G(d) para enxofre e fósforo<sup>82,83</sup>. Para o íon  $Eu^{3+}$ , foi usado um potencial efetivo de caroço ECP MWB52, que trata 52 elétrons de forma implícita, incluindo-os no caroço, e somente os elétrons nas subcamadas  $5s^25p^6$  são tratados explicitamente<sup>84</sup>. Note que com esse tratamento, o íon  $Eu^{3+}$  tem camada fechada e como os ligantes também apresentam camada fechada, os complexos terão multiplicidades de spin singlete.

**Figura 12** - Estrutura dos ligantes iônicos ( $L_{ion}$ ) e auxiliares ( $L_{aux}$ ) nos complexos  $[Eu(L_{ion})_3(L_{aux})]$ . Em que  $L_{aux}$  = phen, terpy, tpytriaz, tppo, dbso e dmsu.



Fonte: O autor.

## 4.2 Cálculo dos Estados Excitados dos Complexos

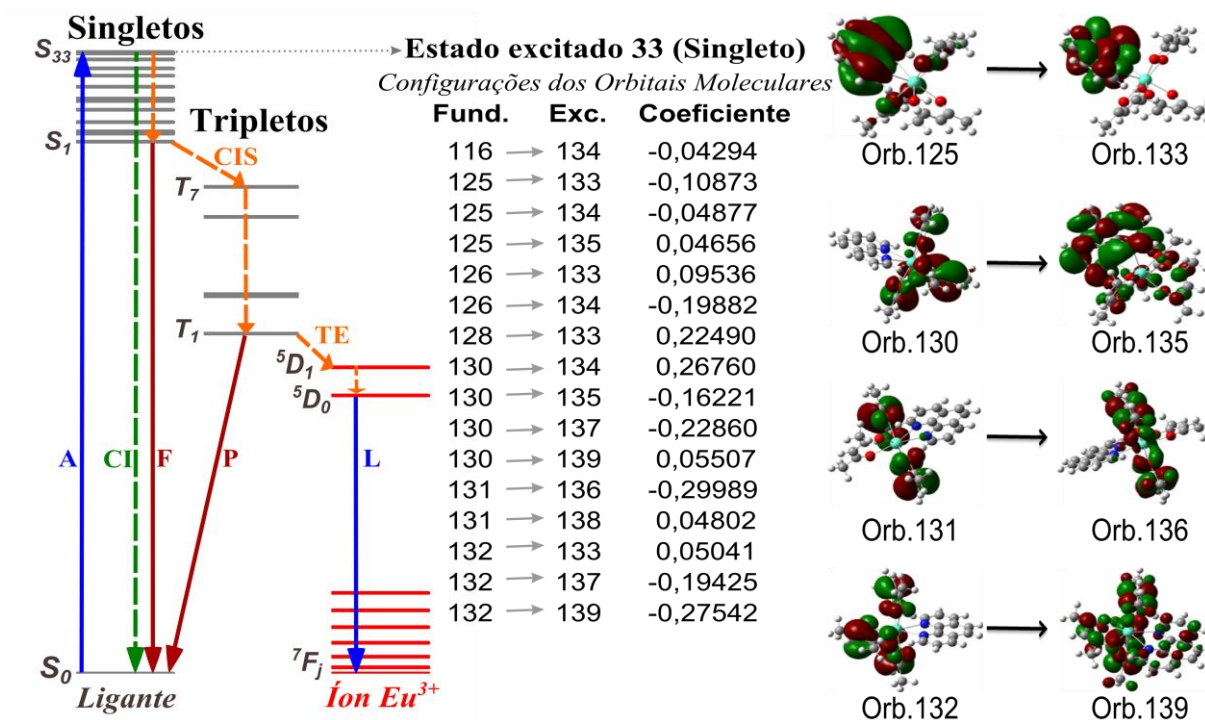
Como mencionado, os complexos tratados com o ECP MWB52 apresentam multiplicidades de spin singlete e, portanto, podem ser tratados com o método da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT, do inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*) que descreve adequadamente os estados excitados singletos e tripletos dos complexos.

Os estados tripletos e singletos dos complexos e dos ligantes isolados, assim como os orbitais moleculares dos complexos (através da palavra-chave “pop=full”, no Gaussian), foram obtidos com o funcional da densidade CAM-B3LYP<sup>85</sup> no método TDDFT, com potencial efetivo de caroço MWB52 para  $\text{Eu}^{3+}$ , e o conjunto de funções de base, que foram os mesmos utilizados na obtenção das estruturas, a saber, 6-31G para os átomos de hidrogênio, 6-31+G para carbono, nitrogênio, oxigênio, flúor e cloro, e 6-31G(d) para enxofre e fósforo.

## 4.3 Cálculo das Contribuições dos Ligantes para Formação dos Estados Excitados

Na prática o método TDDFT constrói a matriz de excitação (e dexcitação) que após diagonalizada fornece as energias de excitação (autovalores) e as forças de osciladores (autovetores) correspondentes. O processo de diagonalização, mistura e permite que as configurações interajam e, portanto, cada excitação será composta de várias configurações com pesos específicos. Cada configuração consiste de um orbital molecular inicial do qual ocorre a excitação e de um orbital molecular final para o qual ocorre a excitação. Por exemplo, na **Figura 13** está representado o estado excitado singlete número 33 e as configurações associadas a este estado excitado, em que orbitais moleculares 130, 131, 132 e 136 estão centrados nos ligantes iônicos, enquanto os orbitais moleculares 125 e 133 estão centrados no ligante auxiliar (phen) e também no  $\text{Eu}^{3+}$ . Com isso, a configuração  $125 \rightarrow 133$  com contribuição  $-0,10873$  pode ser classificada como  $\pi-\pi^*$  no ligante auxiliar, e, assim, sucessivamente para as demais configurações. Mas também, existem muitos casos nos quais é difícil determinar de forma qualitativa em qual ligante o orbital molecular estaria mais concentrado, como por exemplo, os orbitais 135 e 139 à direita da **Figura 13**. A análise qualitativa, apenas pelas imagens dos orbitais moleculares, no complexo se torna difícil e imprecisa devido ao fato de cada configuração possuir um coeficiente associado a ela. Assim, algumas configurações têm maior contribuição que outras na formação dos estados excitados.

**Figura 13** - Representação dos orbitais moleculares na formação dos estados tripletos e singletos do complexo [Eu(acac)<sub>3</sub>(phen)] através do cálculo TDDFT. No diagrama à esquerda, A = absorção, CI = conversão interna, CIS = cruzamento intersistema, TE = transferência de energia, E = emissão, S<sub>1</sub> = primeiro estado excitado singlete, S<sub>33</sub> = 33º singlete excitado, T<sub>1</sub> = 1º estado tripleto, T<sub>7</sub> = 7º estado tripleto.



Fonte: O autor.

Através de um esquema de partição dos orbitais atômicos para cada orbital molecular, do cálculo TDDFT descrito na seção anterior, foi possível quantificar a contribuição de cada espécie de ligante, iônico e neutro, e do íon Eu<sup>3+</sup>.

No formalismo TDDFT, uma transição eletrônica,  $\Gamma_n$ , adaptada ao spin (singlete ou tripleto, por exemplo), é expressa como uma combinação linear de configurações, a saber,

$$\Gamma_n = \sum d_{ia}^{(n)} \psi_i^a, \quad (19)$$

em que  $d_{ia}^{(n)}$  é o coeficiente da configuração  $\psi_i^a$  na transição  $n$ , e  $\psi_i^a$  representa uma configuração ( $i \rightarrow a$ ) adaptada ao spin, em que o orbital molecular ocupado  $i$  na configuração de referência está desocupado, e o orbital molecular desocupado  $a$  na configuração de referência está ocupado. Desde que a probabilidade da transição  $P_n$  está associada ao quadrado do módulo da função de onda, temos então que

$$P_n \propto |\Gamma_n|^2 = \sum \left( d_{ia}^{(n)} \right)^2 |\psi_i^a|^2, \quad (20)$$

em que se levou em conta que as configurações são ortogonais:  $\langle \psi_i^a | \psi_j^b \rangle = \delta_{ij} \delta_{ab}$  e que os coeficientes das configurações são reais. Logo, o quadrado do coeficiente da configuração quantifica a contribuição desta configuração na transição. Por exemplo, na transição 33 (Singleto) representada na **Figura 13**, o quadrado do coeficiente  $(-0,10873)^2 = 0,0118222$  quantifica a contribuição da configuração  $125 \rightarrow 133$  para esta transição. Entretanto, cada orbital molecular é composto de orbitais atômicos, centrados nos átomos, com contribuições específicas. Ou seja,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} \chi_{\mu} , \quad (21)$$

em que  $c_{i\mu}$  é o coeficiente do orbital atômico  $\mu$  no orbital molecular  $i$ ,  $\chi_{\mu}$  é a função que representa o orbital atômico  $\mu$ , e  $M$  é o número de orbitais atômicos ou o número de funções de base. Lembrando que cada orbital atômico está centrado num dos átomos do complexo, este somatório pode ser particionado em termos dos átomos que pertencem a um certo ligante (iônico -  $L_{ion}$  ou auxiliar -  $L_{aux}$ ) ou até mesmo ao íon lantanídeo ( $Ln$ ). Ou seja,

$$\psi_i = \sum_{\mu' \in L_{ion}} c_{i\mu'} \chi_{\mu'} + \sum_{\mu'' \in L_{aux}} c_{i\mu''} \chi_{\mu''} + \sum_{\mu''' \in Ln} c_{i\mu'''} \chi_{\mu'''} . \quad (22)$$

onde os orbitais  $\mu'$ ,  $\mu''$  e  $\mu'''$ , pertencem aos orbitais atômicos  $\mu$  (dos ligantes iônicos, ligante auxiliar e lantanídeo, respectivamente) no orbital molecular  $i$ . Da mesma forma para  $\psi_a$ ,

$$\psi_a = \sum_{v' \in L_{ion}} c_{av'} \chi_{v'} + \sum_{v'' \in L_{aux}} c_{av''} \chi_{v''} + \sum_{v''' \in Ln} c_{av'''} \chi_{v'''} , \quad (23)$$

em que os orbitais  $v'$ ,  $v''$  e  $v'''$ , pertencem aos orbitais atômicos  $v$  (dos ligantes iônicos, ligante auxiliar e lantanídeo, respectivamente) no orbital molecular  $a$ , e  $\chi_v$  é a função que representa o orbital atômico  $v$ , e  $c_{av}$  é o coeficiente do orbital atômico  $v$  no orbital molecular  $a$ .

Invocando a propriedade de ortogonalidade dos orbitais atômicos, temos

$$|\psi_i|^2 \approx \sum_{\mu' \in L_{ion}} (c_{i\mu'})^2 |\chi_{\mu'}|^2 + \sum_{\mu'' \in L_{aux}} (c_{i\mu''})^2 |\chi_{\mu''}|^2 + \sum_{\mu''' \in Ln} (c_{i\mu'''})^2 |\chi_{\mu'''}|^2 \quad (24)$$

e

$$|\psi_a|^2 \approx \sum_{v' \in L_{\text{ion}}} (c_{av'})^2 |\chi_{v'}|^2 + \sum_{v'' \in L_{\text{aux}}} (c_{av''})^2 |\chi_{v''}|^2 + \sum_{v''' \in L_n} (c_{av'''})^2 |\chi_{v'''}|^2, \quad (25)$$

ou seja, a contribuição de cada ligante ou íon lantanídeo para o orbital molecular  $i$  ou  $a$  é proporcional à soma do quadrado das contribuições dos orbitais atômicos que constituem cada ligante ou íon lantanídeo. Partindo da equação 20 e considerando as equações 24 e 25, temos que, a contribuição relativa (ou percentual) de um dado ligante, conjunto de ligantes ou do íon lantanídeo (X) para uma certa transição  $n$  é

$$\%_X^{(n)} = \sum_{i,a} \left( d_{ia}^{(n)} \right)^2 \left( \sum_{\mu \in X} (c_{i\mu})^2 + \sum_{v \in X} (c_{av})^2 \right), \quad (26)$$

em que  $X = L_{\text{ion}}, L_{\text{aux}}, L_n$ ;  $i$  e  $a$  são os orbitais moleculares de partida e final de uma dada configuração  $i \rightarrow a$  com contribuição  $d_{ia}^{(n)}$  na transição  $n$ ,  $c_{i\mu}$  são os coeficientes dos orbitais atômicos  $\mu$ , centrados nos átomos pertencentes aos X, no orbital molecular  $i$ , e similarmente para  $c_{av}$  no orbital molecular  $a$ .

Neste trabalho foi escrito um programa (planilha) no aplicativo MS-Excel 2016, no qual são fornecidos os coeficientes dos orbitais atômicos, obtidos de um cálculo de energia com a opção de mostrar todos os orbitais moleculares, em quais átomos estes orbitais atômicos estão centrados, e as contribuições de cada configuração para uma dada transição, obtidas de um cálculo TDDFT. Com esses dados, o programa determina a contribuição percentual de cada espécie (ligante iônico,  $L_{\text{ion}}$ , ligante auxiliar,  $L_{\text{aux}}$ , e íon lantanídeo,  $L_n$ ) para uma transição selecionada.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Otimização de Geometria dos Complexos

O cálculo do RMSD (do inglês, *Root-Mean-Square Deviation*) dos complexos consiste na raiz quadrada do valor médio do desvio quadrático das posições dos átomos da estrutura otimizada em relação à estrutura cristalográfica,

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ((v_{ix} - u_{ix})^2 + (v_{iy} - u_{iy})^2 + (v_{iz} - u_{iz})^2)} \quad (27)$$

em que  $n$  é o número de átomos,  $v_{i\alpha}$  é a componente  $\alpha = x, y, z$  da posição do átomo  $i$  em uma estrutura calculada, e  $u_{i\alpha}$  é a componente  $\alpha = x, y, z$  da posição do átomo  $i$  na estrutura cristalográfica. As estruturas cristalográficas foram obtidas no banco de dados CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*). Os valores de RMSD foram calculados com o programa HyperChem 8.0.6 e se encontram na **Tabela 1**.

**Tabela 1** - RMSD poliedro de coordenação e do complexo completo entre as estruturas calculadas e cristalográficas de [Eu(acac)<sub>3</sub>phen], [Eu(dbm)<sub>3</sub>phen] e [Eu(tpip)<sub>3</sub>phen].

	RMSD poliedro de coordenação (Å)					
	AM1	RM1	PM3	PM7	B3LYP	PBE1PBE
[Eu(acac) <sub>3</sub> phen] <sup>a)</sup>	0,406	0,406	0,389	0,403	0,360	0,356
[Eu(dbm) <sub>3</sub> phen] <sup>b)</sup>	0,186	0,202	0,229	0,227	0,095	0,096
[Eu(tpip) <sub>3</sub> phen] <sup>c)</sup>	0,195	0,595	0,328	2,077	0,181	0,205
	RMSD dos complexos (Å)					
	AM1	RM1	PM3	PM7	B3LYP	PBE1PBE
[Eu(acac) <sub>3</sub> phen] <sup>a)</sup>	0,612	0,606	0,604	0,619	0,603	0,594
[Eu(dbm) <sub>3</sub> phen] <sup>b)</sup>	0,558	0,806	0,676	1,093	0,620	0,608
[Eu(tpip) <sub>3</sub> phen] <sup>c)</sup>	1,095	2,163	1,083	6,173	0,480	0,554

Fonte: O autor. Código CCDC: <sup>a)</sup> 1100950; <sup>b)</sup> 180387; <sup>c)</sup> 713938.

No cálculo RMSD realizado para o poliedro de coordenação, foram considerados os átomos de oxigênio e nitrogênio diretamente ligados ao íon Eu<sup>3+</sup>. Os métodos DFT mostraram menores valores de RMSD, indicando uma maior aproximação da estrutura calculada com a estrutura cristalográfica. Podemos destacar os valores de RMSD com magnitude de 0,095 Å com o método B3LYP para o complexo com dbm, e o alto valor de RMSD com o método

PM7 para o complexo [Eu(tpip)<sub>3</sub>phen], consistente com o fato de que um dos oxigênios do ligante tpip ficou descoordenado do íon Eu<sup>3+</sup>.

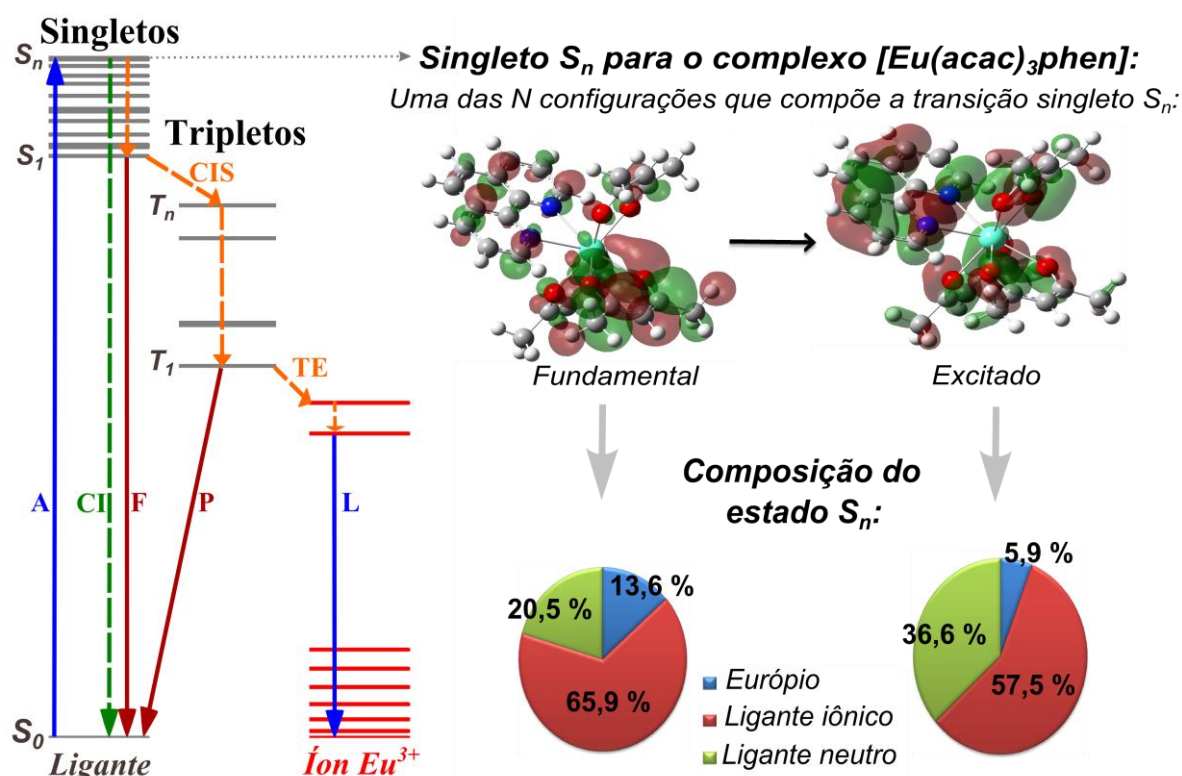
No RMSD calculado para a estrutura completa, todos os átomos do complexo foram levados em consideração, inclusive os hidrogênios, com exceção do complexo [Eu(acac)<sub>3</sub>phen], no qual a estrutura cristalográfica não tinha os hidrogênios, sendo então os hidrogênios removidos da estrutura calculada para a determinação do RMSD. Os menores valores de RMSD, novamente, foram obtidos com os métodos DFT, com exceção do complexo [Eu(dbm)<sub>3</sub>phen], em que o método Sparkle AM1 mostrou uma pequena vantagem, embora os métodos DFT tenham fornecidos os menores valores de RMSD para a esfera de coordenação. No caso do complexo com o ligante *tpip*, os valores de RMSD obtidos com os métodos semiempíricos foram bastante elevados.

As estruturas calculadas dos complexos foram utilizadas nos cálculos *single point* para a obtenção dos orbitais moleculares e dos níveis eletrônicos de energia. Porém, nesse trabalho, não foi realizado um estudo sistemático da influência que o método quântico, utilizado para a determinação estrutural, tem na posição dos níveis de energia eletrônicos. Dessa forma foi utilizado apenas um método para a obtenção de todas as estruturas dos complexos, pois é de interesse as tendências e efeitos dos ligantes na estrutura eletrônica, e, portanto, o mesmo método deve ser utilizado para todos os complexos. Dessa forma, o método escolhido para a determinação estrutural foi o DFT/B3LYP, pois, em média, forneceu os menores valores de RMSD.

## 5.2 Estados Eletrônicos dos Complexos

O processo de transferência de energia na sensibilização de íons lantanídeos é complexo e envolve diferentes mecanismos. Portanto, geralmente é considerado um esquema simplificado que retrata o efeito de sensibilização nos complexos, abordado na seção 3.2 da Fundamentação Teórica. Na **Figura 14**, após a absorção de energia, os ligantes são excitados para um estado  $S_n$ , que corresponde ao estado de maior força de oscilador consistente com o comprimento de onda de excitação. Em seguida, tem-se o decaimento deste estado singlete  $S_n$  para o estado singlete  $S_1$ , com menor energia, via conversão interna (CI). Pode ocorrer a emissão de fóton a partir desse estado singlete  $S_1$  dando origem à fluorescência. Ou, através de um cruzamento intersistemas (CIS), a energia é transferida do estado singlete  $S_1$  para o estado tripleto  $T_n$ . Aqui o estado tripleto  $T_n$  corresponde ao estado tripleto mais próximo em energia ao estado singlete  $S_1$ . Em seguida, ocorre o decaimento do estado tripleto  $T_n$  para o estado tripleto  $T_1$  com menor energia, via conversão interna. A partir deste estado tripleto  $T_1$ , pode ocorrer a emissão de fóton originando a fosforescência, ou a transferência de energia (TE) para algum estado excitado do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 14** - Esquema simplificado que descreve a sensibilização do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (efeito antena) e as contribuições dos orbitais moleculares dos ligantes nos estados eletrônicos do complexo.



Pelo esquema das partições dos orbitais moleculares nas composições dos estados eletrônicos, mostrado na seção 4.3, é possível calcular, para cada estado tripleto e singlete, a contribuição de cada espécie (ligantes e íon lantanídeo) que faz parte do complexo. Por exemplo, na **Figura 14** estão ilustrados os orbitais moleculares no complexo que fazem parte de uma das transições que compõe o singlete  $S_n$ . Aplicando a equação (26) para todas as  $N$  configurações, obtém-se o gráfico que mostra a contribuição dos ligantes e do  $\text{Eu}^{3+}$  para transição singlete  $S_n$ . Podendo, então, atribuir ao estado singlete ou tripleto a espécie dominante para sua formação e, assim, caracterizar a transição como, por exemplo,  $L_{\text{ion}} \rightarrow L_{\text{aux}}$  ou  $L_{\text{ion}} \rightarrow L_{\text{ion}}$  ou  $L_{\text{aux}} \rightarrow L_{\text{aux}}$  ou  $\text{Ln} \rightarrow L_{\text{aux}}$ , etc.

Na **Tabela 2** estão reportados os primeiro estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ ,  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$  e  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{phen}]$ , até o estado singlete cujo comprimento de onda está associado à maior força de oscilador. Dessa forma, entre os 40 primeiros estados excitados calculados pelo método TDDFT, os complexos com acac, dbm e tpip estão representados, respectivamente, até o 33º, 21º e 26º estado excitado, os quais representam o estado  $S_n$ .

No complexo  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ , a maioria dos estados é composta pelo ligante dbm, tanto para os orbitais moleculares de partida quanto para os orbitais moleculares finais das configurações que constituem os estados eletrônicos. Logo, pode-se classificar as transições singlete como do tipo  $L_{\text{ion}} \rightarrow L_{\text{ion}}$ , e os estados tripletos com menores energias (doadores) estão localizados basicamente nos ligantes iônicos. No complexo  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{phen}]$ , a composição dos estados eletrônicos é dada essencialmente pelo tpip nos orbitais moleculares de partida, com exceção das transições 17, 20 e 21, enquanto dezesseis dos orbitais moleculares finais são compostos pela fenantrolina e doze pelo tpip. Nota-se que neste complexo as transições singletos têm caráter  $L_{\text{tpip}} \rightarrow L_{\text{phen}}$ . Para o complexo  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ , a fenantrolina, o acac e o  $\text{Eu}^{3+}$  aparecem como principais responsáveis nas transições eletrônicas, tanto para os orbitais do estado fundamental quanto do estado excitado das transições.

Em um estudo experimental disponível na literatura<sup>21</sup>, foi observado que o complexo  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{phen}]$  tem uma fotoestabilidade significativamente maior que  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$  e também  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ . Na **Tabela 2** verifica-se uma presença maior da fenantrolina para o complexo  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{phen}]$ , principalmente no estado final das transições. Essa observação pode ser relevante para explicar a sua fotoestabilidade comparada à dos complexos

[Eu(dbm)<sub>3</sub>phen] e [Eu(acac)<sub>3</sub>phen], nos quais o ligante iônico tem contribuições para muitos dos estados finais das transições.

**Tabela 2** - Representação das contribuições majoritárias nas transições eletrônicas dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen], com L<sub>ion</sub> = acac, dbm e tpip; phen = fenantrolina (ligante auxliar) e suas respectivas energias  $E$  em cm<sup>-1</sup>. Os estados singletos estão representados entre negrito e parênteses, enquanto os estados tripletos sem negrito e sem parênteses.

Estado	acac	$E$ (cm <sup>-1</sup> )	dbm	$E$ (cm <sup>-1</sup> )	tpip	$E$ (cm <sup>-1</sup> )
1	phen→acac	21.073	dbm→dbm	19.757	tpip→phen	20.954
2	acac→acac	23.391	dbm→dbm	19.830	tpip→tpip	27.403
3	acac→phen	23.493	dbm→dbm	19.963	tpip→tpip	27.626
4	acac→acac	23.513	dbm→dbm	21.081	tpip→tpip	27.807
5	phen→phen	28.295	dbm→dbm	26.338	tpip→tpip	27.828
6	Eu→phen	30.159	dbm→dbm	26.359	tpip→tpip	27.840
7	acac→phen	30.826	dbm→dbm	26.403	tpip→tpip	27.890
8	acac→phen	30.829	dbm→dbm	26.970	tpip→tpip	27.978
9	acac→acac	31.457	dbm→dbm	27.057	tpip→tpip	27.998
10	( a c a c ) l	32.963	dbm→dbm	27.157	tpip→tpip	28.032
11	phen→phen	33.043	dbm→dbm	28.331	tpip→tpip	28.050
12	phen→acac	33.140	dbm→dbm	28.450	tpip→tpip	28.141
13	( p h e n ) a	33.457	dbm→dbm	28.567	tpip→tpip	28.371
14	acac→Eu	33.466	dbm→dbm	29.140	tpip→phen	28.845
15	( a c a c ) p	33.597	dbm→dbm	30.137	tpip→phen	30.397
16	( a c a c ) p	33.602	( d b m d ) t	30.452	tpip→phen	33.032
17	phen→phen	33.890	( d b m d ) t	30.877	phen→phen	33.960
18	( a c a c ) a	34.174	( d b m d ) t	31.018	tpip→phen	35.159
19	( a c a c ) p	34.933	( d b m d ) t	31.113	( t p i p ) l	35.358
20	acac→phen	35.146	( d b m d ) t	31.607	phen→phen	36.601
21	phen→phen	35.163	( d b m d ) t	32.316	phen→phen	37.780
22	( p h e n ) l	35.484			( t p i p ) l	38.004
23	( p h e n ) p	35.633			( t p i p ) l	39.816
24	phen→phen	35.905			( t p i p ) l	40.959
25	( a c a c ) a	36.368			( t p i p ) l	41.313
26	phen→Eu	36.753			( t p i p ) l	41.893
27	( a c a c ) p	37.051				
28	( p h e n ) l	37.507				
29	phen→Eu	37.517				
30	acac→phen	37.554				
31	( p h e n ) l	38.061				
32	( p h e n ) l	38.432				
33	( a c a c ) a	38.507				

Fonte: O autor.

Considerando o esquema simplificado de transferência de energia, baseado no Diagrama de Jablonski<sup>86</sup>, apresentado na **Figura 14** e os dados fornecidos na **Tabela 2**, pode-se inferir sobre alguns pontos relevantes a respeito da estrutura eletrônica e das contribuições

dos ligantes na formação dos estados excitados, que possivelmente estão relacionados à fotoestabilidade dos complexos.

Como o interesse está focado na fotoestabilidade e na luminescência dos complexos, serão enfatizados e considerados os estados finais das transições eletrônicas, uma vez que estes é que darão o caráter do estado excitado envolvido na fotoestabilidade e na transferência de energia para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Assim, apenas a segunda parcela da equação (24) será considerada na avaliação da composição dos estados singletos e tripletos, embora as contribuições dos estados iniciais das configurações em cada transição também sejam mostradas.

Outro ponto abordado nesse trabalho é a suposição de que entre todos os estados excitados calculados para os complexos, quatro deles desempenham relevantes papéis no processo de sensibilização do íon lantanídeo, como mostrado na **Figura 14**, a saber, os estados singletos  $S_n$ , pois estão associados com a absorção da radiação incidente; o estado singlete  $S_1$ , pois é de onde ocorre a fluorescência e o cruzamento intersistema; o estado  $T_n$ , pois é o estado para qual ocorre o cruzamento intersistema; e o estado tripleto  $T_1$ , pois é de onde ocorre a fosforescência e a transferência de energia para o íon lantanídeo. Certamente os estados eletrônicos do íon lantanídeo também são relevantes no processo de sensibilização e luminescência, mas estes praticamente não são afetados pelo ambiente e, portanto, serão considerados os mesmos em todos os complexos. Para isso, foram utilizados ECPs que substituem os elétrons de caroço quimicamente inertes do lantanídeo por um potencial que atua sobre os elétrons de valência<sup>87</sup>.

Assim, usando os dados da **Tabela 2** como exemplo, o estado excitado 1 do complexo  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$  corresponde ao  $T_1$  e está essencialmente localizado no acac, assim como no estado tripleto 12, que corresponde ao  $T_n$ , pois é o mais próximo ao estado singlete com menor energia, isto é, o estado  $S_1$  que também está localizado no acac (estado excitado 13) e, por fim, o estado excitado 33, também localizado no acac, corresponde ao estado singlete  $S_n$ , pois refere-se à transição com a maior força de oscilador. No complexo  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ , os estados excitados estão todos localizados nos ligantes iônicos (dbm), em particular, os quatro estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ , que correspondem respectivamente aos estados excitados 1, 15, 16 e 21. Enquanto que, no complexo  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{phen}]$ , os estados excitados  $T_1$  (1),  $T_n$  (18),  $S_1$  (19) e  $S_n$  (26) estão localizados majoritariamente no ligante auxiliar (fenantrolina).

Assim, podemos inferir que a fotoestabilidade nos complexos possa estar relacionada com o tipo de ligante que compõe de forma majoritária a parte excitada das transições que constituem a formação dos estados excitados:  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ , especialmente do estado tripleto

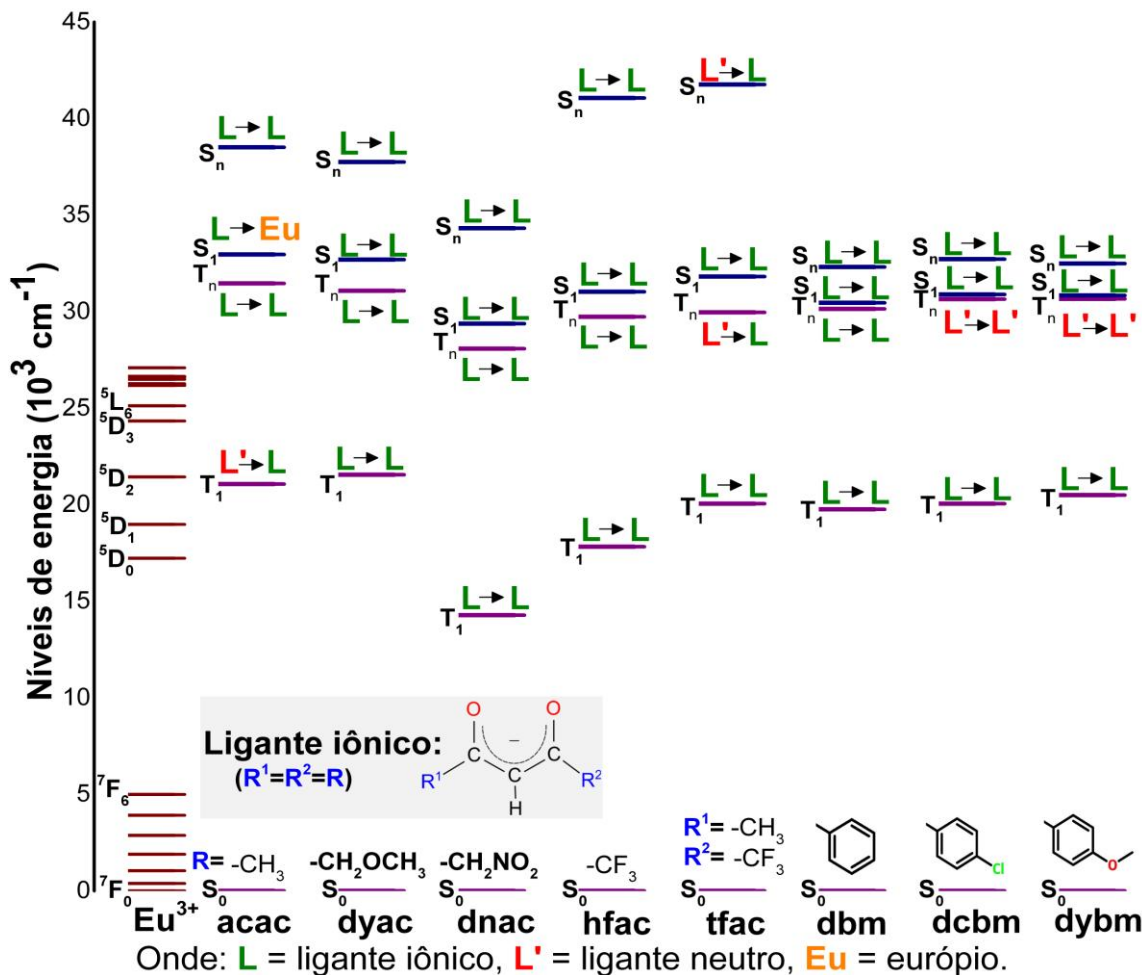
$T_1$ , que apresenta o maior tempo de vida e, portanto, a maior possibilidade de se envolver em processos fotoquímicos. Portanto, a alta fotoestabilidade observada para o complexo  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{phen}]$  pode estar relacionada ao fato do ligante neutro ser o principal responsável pela formação dos estados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ , diferentemente dos complexos  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$  e  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ , cujo ligante iônico é o responsável por tais estados excitados. Ou seja, nestes dois últimos complexos, o estado tripleto  $T_1$  está localizado nos ligantes iônicos que podem, então, ser susceptíveis aos processos fotoquímicos e sofrerem decomposição, enquanto que no complexo  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{phen}]$  este estado está localizado no ligante auxiliar aromático mais robusto e menos susceptível à fotodegradação.

### 5.2.1 Complexos com ligantes $[\text{R}^1-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^2]^-$ e *phen*

Nesse primeiro caso, são considerados os complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$  em que o ligante iônico  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}^1-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^2]^-$ , com  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_3$  (acac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{OCH}_3$  (dyac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{NO}_2$  (dnac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CF}_3$  (hfac),  $\text{R}^1 = -\text{CF}_3$  e  $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$  (tfac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_5$  (dbm),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (dcbm),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -p-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  (dybm), ver **Figura 12**, tem grupos carbonilas coordenado ao  $\text{Eu}^{3+}$ , e o ligante auxiliar é a fenantrolina (phen). Foram escolhidos grupos  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  alquilas e arilas doadores e retiradores de elétrons.

Como pode ser observado na **Figura 15**, os ligantes com grupos retiradores de elétrons  $-\text{CH}_2\text{NO}_2$  (dnac),  $-\text{CF}_3$  (hfac e tfac) e  $-p-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (dcbm) apresentam estados tripletos  $T_1$  com energias menores que nos complexos com ligantes contendo grupos doadores de elétrons  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  (dyac) e  $-p-\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$  (dybm). É importante notar que para todos os complexos com estes ligantes  $\beta$ -dicetonatos, os estados excitados relevantes estão localizados nos ligantes iônicos. Estes resultados sistemáticos são relevantes para o planejamento de novos ligantes para complexos luminescentes, pois pode-se modular ou ajustar as energias dos estados tripletos mais baixos realizando substituições nos grupos do ligante iônico. Nota-se que o estado tripleto  $T_1$  do complexo  $[\text{Eu}(\text{dnac})_3\text{phen}]$  tem energia menor que a do estado  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e, portanto, espera-se que esse complexo não seja luminescente.

**Figura 15** - Níveis de energia calculados dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$ , em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}^1\text{-C}(\text{O})\text{-CH-C}(\text{O})\text{-R}^2]^-$ , com  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_3$  (acac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{OCH}_3$  (dyac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{NO}_2$  (dnac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CF}_3$  (hfac),  $\text{R}^1 = -\text{CF}_3$  e  $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$  (tfac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_5$  (dbm),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (dcbm),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  (dybm). Cada nível apresenta a contribuição dominante das transições envolvendo o ligante iônico (verde), o ligante auxiliar  $\text{L}' = \text{phen}$  (vermelho) e do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



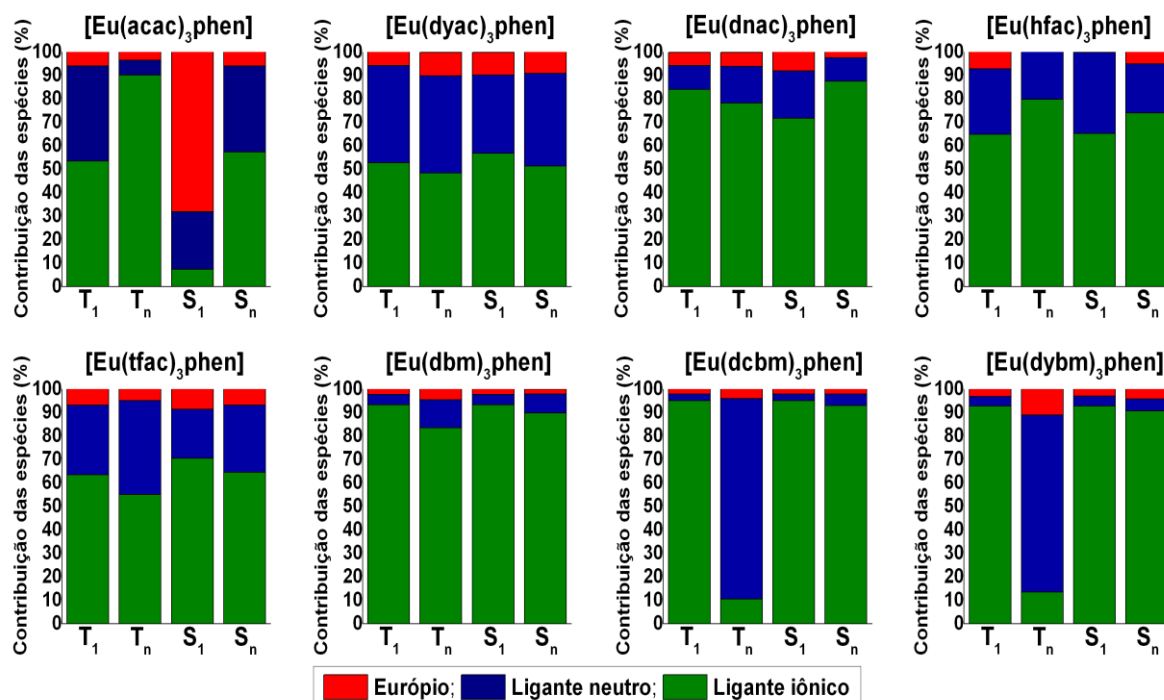
Fonte: O autor.

Os complexos com acac e dbm, como discutidos anteriormente, indicam que os ligantes iônicos são responsáveis por maior contribuição da parte excitada das transições e, portanto, pelas contribuições e características dos estados tripletos e singletos. Apesar do complexo  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$  apresentar maior contribuição do európio, para os orbitais da parte excitada da transição singleto  $\text{S}_1$ , e dos complexos  $[\text{Eu}(\text{dcbm})_3\text{phen}]$  e  $[\text{Eu}(\text{dybm})_3\text{phen}]$  terem maior contribuição do ligante neutro fenantrolina ( $\text{L}'$ ), para o estado tripleto  $\text{T}_n$ , os demais estados excitados estão praticamente localizados nos ligantes iônicos. As contribuições das espécies (ligante iônico, ligante auxiliar e európio) que compõe os estados excitados estão apresentadas na **Figura 16**. Como os complexos com acac e dbm se degradam com a exposição à radiação UV, pode-se inferir que a grande contribuição dos ligantes iônicos na



formação dos estados excitados ( $S_n$ ,  $S_1$ ,  $T_n$  e  $T_1$ ) resultará também na baixa fotoestabilidade dos demais complexos.

**Figura 16** - Contribuições percentuais do  $\text{Eu}^{3+}$  e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$ , em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}^1\text{-C(O)-CH-C(O)-R}^2]^-$ , com  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_3$  (acac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{OCH}_3$  (dyac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{NO}_2$  (dnac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CF}_3$  (hfac),  $\text{R}^1 = -\text{CF}_3$  e  $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$  (tfac),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_5$  (dbm),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (dcbm),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  (dybm).



Fonte: O autor.

Os valores das contribuições das espécies para os estados excitados, assim como a representatividade das transições escolhidas que compõem os estados singletos e tripletos estão apresentados na **Tabela 3**. Para o complexo  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ , as configurações escolhidas no cálculo TDDFT para os estados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$  representam, respectivamente, 93,7%, 86,6%, 90,7% e 92,9% da constituição total desses estados, o que mostra que, em geral, as configurações escolhidas representam adequadamente todas as transições calculadas. Ainda para este complexo e juntamente com a **Figura 16**, pode-se perceber que os orbitais que representam a parte final das transições têm contribuições de 93,3%, 83,4%, 93,3% e 89,8% dos ligantes iônicos para os estados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ , ou seja, dominam os estados eletrônicos relevantes do complexo. Outro ponto importante é a pequena contribuição da fenantrolina (menor que 5,5%) nos complexos com substituintes aromáticos nos ligantes iônicos, exceto para o estado tripleto  $T_n$  que tem contribuição dominante da fenantrolina nos

complexos [Eu(dcbm)<sub>3</sub>phen] e [Eu(dybm)<sub>3</sub>phen]. De fato, há uma maior participação da fenantrolina, entre 20% e 40%, na composição dos estados singletos e tripletos para os complexos com substituintes alquila nos ligantes iônicos.

**Tabela 3** - Contribuições dos ligantes iônicos ( $L_{ion}$ ), ligante auxiliar ( $L_{aux}$  = phen) e do európio (Eu) na formação dos estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$  nos complexos [Eu( $L_{ion}$ )<sub>3</sub>phen] em que  $L_{ion} = [R^1-C(O)-CH-C(O)-R^2]^-$ , com  $R^1 = R^2 = -CH_3$  (acac),  $R^1 = R^2 = -CH_2OCH_3$  (dyac),  $R^1 = R^2 = -CH_2NO_2$  (dnac),  $R^1 = R^2 = -CF_3$  (hfac),  $R^1 = -CF_3$  e  $R^2 = -CH_3$  (tfac),  $R^1 = R^2 = -C_6H_5$  (dbm),  $R^1 = R^2 = -p-C_6H_4Cl$  (dcbm),  $R^1 = R^2 = -p-C_6H_4OCH_3$  (dybm). Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições.

$L_{ion}$		$T_1$				$T_n$				$S_1$				$S_n$			
		trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu
acac	F.	84,8	25,1	68,7	6,2	92,4	53,0	40,7	6,3	96,5	76,3	7,1	16,6	97,2	65,9	20,5	13,7
	E.		53,6	40,5	5,9		90,3	6,3	3,4		7,5	24,5	68,0		57,5	36,6	5,9
dyac	F.	84,0	70,0	25,6	4,4	92,5	66,9	20,3	12,8	93,4	81,7	13,2	5,0	95,7	67,2	21,0	11,8
	E.		52,8	41,4	5,8		48,4	41,5	10,0		56,9	33,4	9,6		51,4	39,6	9,0
dnac	F.	79,8	80,8	12,5	6,8	84,6	83,1	11,5	5,3	88,1	84,5	6,7	8,8	87,4	45,1	41,1	13,8
	E.		84,0	10,2	5,7		78,3	15,6	6,0		71,8	20,1	8,1		87,6	10,0	2,4
hfac	F.	89,7	61,2	24,5	14,3	87,4	58,8	39,0	7,4	95,1	87,3	23,1	2,7	82,5	54,9	34,9	10,2
	E.		64,9	27,9	7,2		79,8	22,1	3,5		65,3	34,6	12,0		74,0	21,0	5,0
tfac	F.	94,5	66,0	19,3	14,7	89,0	35,1	61,5	3,4	92,3	76,0	21,4	2,6	95,9	41,6	49,4	9,0
	E.		63,5	29,6	7,0		55,1	39,9	5,0		70,5	20,8	8,7		64,6	28,5	6,9
dbm	F.	93,7	81,0	12,7	6,3	86,6	70,3	26,4	3,3	90,7	80,4	13,6	6,0	92,9	81,0	13,1	6,0
	E.		93,3	4,4	2,3		83,4	12,0	4,6		93,3	4,3	2,4		89,8	8,1	2,0
dcbm	F.	82,1	96,3	0,9	2,8	88,4	36,0	45,1	18,8	86,3	96,7	0,9	2,4	91,4	96,5	0,9	2,6
	E.		95,0	2,8	2,2		10,5	85,4	4,2		95,0	2,8	2,2		93,0	4,8	2,2
dybm	F.	89,9	88,8	3,1	8,2	89,3	28,5	68,0	3,5	94,2	89,4	2,4	8,2	91,3	91,0	2,8	6,2
	E.		92,7	4,1	3,2		13,5	75,4	11,1		92,7	4,2	3,1		90,6	5,2	4,3

Fonte: O autor.

## 5.2.2 Tautomerismo Ceto-enol

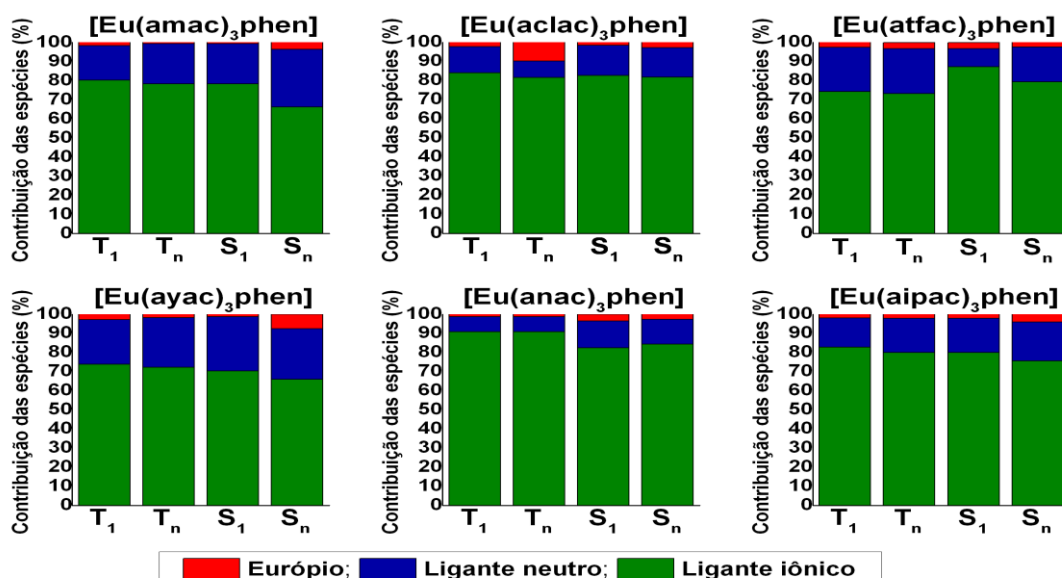
Uma das hipóteses para a baixa fotoestabilidade nos complexos  $\beta$ -dicetonatos é devido ao efeito do tautomerismo ceto-enol nestes ligantes, em que se sugere que a forma enol cause a descoordenação desse dente do ligante com o íon lantanídeo, causando uma supressão parcial ou total da luminescência.

Apesar de existir a hipótese do tautomerismo, não há comprovações na literatura que mostrem a presença da forma enol de qualquer ligante em complexos com íons lantanídeos. De fato, o espectro de  $^1H$  RMN do complexo [Eu(dbm)<sub>3</sub>phen] apresenta um novo sinal em  $\delta$  5,23 após irradiação UV (254 nm) por 1 hora<sup>21</sup>, o qual poderia ser atribuído à forma enol do

ligante dbm, mas não há outras evidências que comprovem esta atribuição. Como mencionado na seção 3.3 da fundamentação teórica, para as  $\beta$ -dicetonas neutras (não desprotonadas),  $R^1-C(O)-CH(Z)-C(O)-R^2$ , quando o cloro está na posição Z (ligante Haclac) com  $R^1 = R^2 = CH_3$  em solução, a forma enol da molécula está acima de 90%, enquanto para  $R^1 = R^2 =$  isopropil (ligante Haipac) e  $Z = H$ , a forma enol está próxima de 0%. Se uma  $\beta$ -dicetona perde um dos prótons  $\alpha$  e se coordena a um metal formando um complexo, em que  $Z = H$ , de fato é possível haver tautomerismo ceto-enol, como, por exemplo, no complexo  $[Eu(acac)_3phen]$ . Ou seja, o requisito para que esse tautomerismo possa ocorrer em um complexo é a presença do hidrogênio ligado ao carbono  $\alpha$  ( $Z = H$ ). Logo, se  $Z \neq H$  então esse tautomerismo deixa de existir. Para testar essa hipótese, o complexo  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  foi analisado, em que  $L_{ion} = [R^1-C(O)-C(Z)-C(O)-R^2]^-$ , com  $R^1 = R^2 = -CH_3$ , e sendo  $Z = -CH_3$  (amac),  $-Cl$  (aclac),  $-CF_3$  (atfac),  $-OCH_3$  (ayac),  $-NO_2$  (anac) e  $-C(CH_3)_2$  (aipac), um grupo doador ou aceitador de elétrons, e diferente de hidrogênio.

Dos resultados da **Figura 17** e **Tabela 4**, pode-se observar que para os complexos  $[Eu(aclac)_3phen]$  e  $[Eu(aipac)_3phen]$ , cujas  $\beta$ -dicetonas neutras (não desprotonadas) em solução apresentam distintas quantidades da forma enol, apresentam o mesmo comportamento na formação dos estados excitados dos complexos, em que o ligante iônico é responsável por mais de 70% da formação desses estados singletos e tripleto.

**Figura 17** - Contribuições percentuais do  $Eu^{3+}$  e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$ , em que  $L_{ion} = [R^1-C(O)-C(Z)-C(O)-R^2]^-$  com  $R^1 = R^2 = -CH_3$  e  $Z = -CH_3$  (amac),  $-Cl$  (aclac),  $-CF_3$  (atfac),  $-OCH_3$  (ayac),  $-NO_2$  (anac) e  $-C(CH_3)_2$  (aipac).



Fonte: O autor.

Em um estudo experimental com o complexo  $[\text{Tb}(\text{aclac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  foi possível verificar que não houve melhoria na fotoestabilidade<sup>88</sup>. Concordando, portanto, com o efeito do ligante iônico aclac para a formação dos estados excitados do complexo  $[\text{Eu}(\text{aclac})_3\text{phen}]$ , no qual os estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$  compostos em sua maioria pelo ligante iônico resultaria em um composto de baixa fotoestabilidade. Pode-se, então, inferir que a fotoestabilidade possivelmente está associada à localização dos estados tripletos e singletos no tipo de ligante.

Outro aspecto que vale destaque é a comparação entre os complexos  $[\text{Eu}(\text{amac})_3\text{phen}]$  e  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ . Embora o primeiro complexo possua um grupo metil como substituinte  $\alpha$  (grupo Z), as composições dos seus estados excitados são semelhantes quanto ao tipo de ligante e, possivelmente, ambos complexos devem apresentar fotoestabilidades parecidas.

Assim, de acordo com os resultados apresentados e os exemplos da literatura, pode-se inferir que o mecanismo envolvendo o tautomerismo ceto-enol não deve ser o mais adequado para explicar a supressão da luminescência de complexos com  $\beta$ -dicetonatos devido à irradiação com UV. Por sua vez, as composições dos estados excitados são pouco sensíveis ao substituinte no carbono  $\alpha$  (grupo Z), estando estes estados excitados essencialmente localizados nos ligantes iônicos, sugerindo que a troca do hidrogênio  $\alpha$  por outro substituinte nos  $\beta$ -dicetonatos não deve resultar na melhora da fotoestabilidade do complexo.

**Tabela 4** - Contribuições dos ligantes iônicos ( $L_{\text{ion}}$ ), ligante auxiliar ( $L_{\text{aux}} = \text{phen}$ ) e do európio (Eu) na formação dos estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$  nos complexos  $[\text{Eu}(L_{\text{ion}})_3\text{phen}]$ , em que  $L_{\text{ion}} = [\text{R}^1\text{-C(O)-C(Z)-C(O)-R}^2]^-$  com  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_3$  e  $\text{Z} = -\text{CH}_3$  (amac),  $-\text{Cl}$  (aclac),  $-\text{CF}_3$  (atfac),  $-\text{OCH}_3$  (ayac),  $-\text{NO}_2$  (anac) e  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (aipac). Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições.

$L_{\text{ion}}$		$T_1$				$T_n$				$S_1$				$S_n$			
		trns	$L_{\text{ion}}$	$L_{\text{aux}}$	Eu	trns	$L_{\text{ion}}$	$L_{\text{aux}}$	Eu	trns	$L_{\text{ion}}$	$L_{\text{aux}}$	Eu	trns	$L_{\text{ion}}$	$L_{\text{aux}}$	Eu
amac	F.	82,4	21,6	66,6	11,9	91,9	61,7	24,7	13,6	95,4	82,1	4,6	13,3	90,4	76,7	15,4	7,9
	E.		80,1	18,2	1,8		78,2	21,1	0,8		78,2	21,1	0,8		66,1	30,2	3,7
aclac	F.	83,6	36,2	59,7	4,1	95,3	60,5	33,1	6,4	97,0	83,5	6,4	10,2	94,8	51,5	45,3	3,1
	E.		84,0	13,7	2,3		81,5	8,7	9,8		82,6	15,8	1,6		81,7	15,5	2,8
atfac	F.	81,6	63,1	33,9	3,0	81,9	50,3	44,5	5,1	94,9	88,2	9,1	2,7	91,7	65,3	31,0	3,8
	E.		74,2	23,2	2,7		73,2	23,5	3,2		87,1	9,5	3,3		79,3	18,2	2,5
ayac	F.	83,2	38,0	60,6	1,4	84,0	29,4	68,8	1,7	95,5	70,7	11,2	18,1	88,7	66,1	19,2	14,6
	E.		73,8	23,3	2,9		72,3	25,9	1,8		70,3	28,5	1,2		66,0	26,5	7,4
anac	F.	82,3	60,1	30,2	9,7	88,4	81,3	12,9	5,8	85,5	73,3	19,4	7,3	84,5	71,8	20,5	7,6
	E.		90,9	7,9	1,2		90,9	7,9	1,2		82,4	14,0	3,5		84,4	13,0	2,6
aipac	F.	84,4	50,7	46,9	2,5	97,7	47,4	32,1	20,5	98,3	77,1	9,5	13,5	95,7	72,2	16,8	11,0
	E.		82,8	15,3	1,9		79,9	18,0	2,1		80,0	17,9	2,1		75,5	20,5	4,0

Fonte: O autor.

### 5.2.3 Complexos com ligantes $[R-C(O)-N-C(O)-R]^-$ e phen

Nos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  analisados a seguir, o grupo CH na posição  $\alpha$  foi trocado por nitrogênio no ligante iônico do complexo, e vários substituintes nas carbonilas foram testados, ou seja, foram estudados sistematicamente os complexos com os ligantes iônicos  $[R-C(O)-N-C(O)-R]^-$ , com R =  $-CH_3$  (acaa),  $-CH_2OCH_3$  (dyaa),  $-CH_2NO_2$  (dnaa),  $-CF_3$  (hfaa),  $-C_6H_5$  (dba),  $-p-C_6H_4Cl$  (dcba),  $-p-C_6H_4OCH_3$  (dyba), ver **Figura 12**. O ligante auxiliar é a fenantrolina (phen).

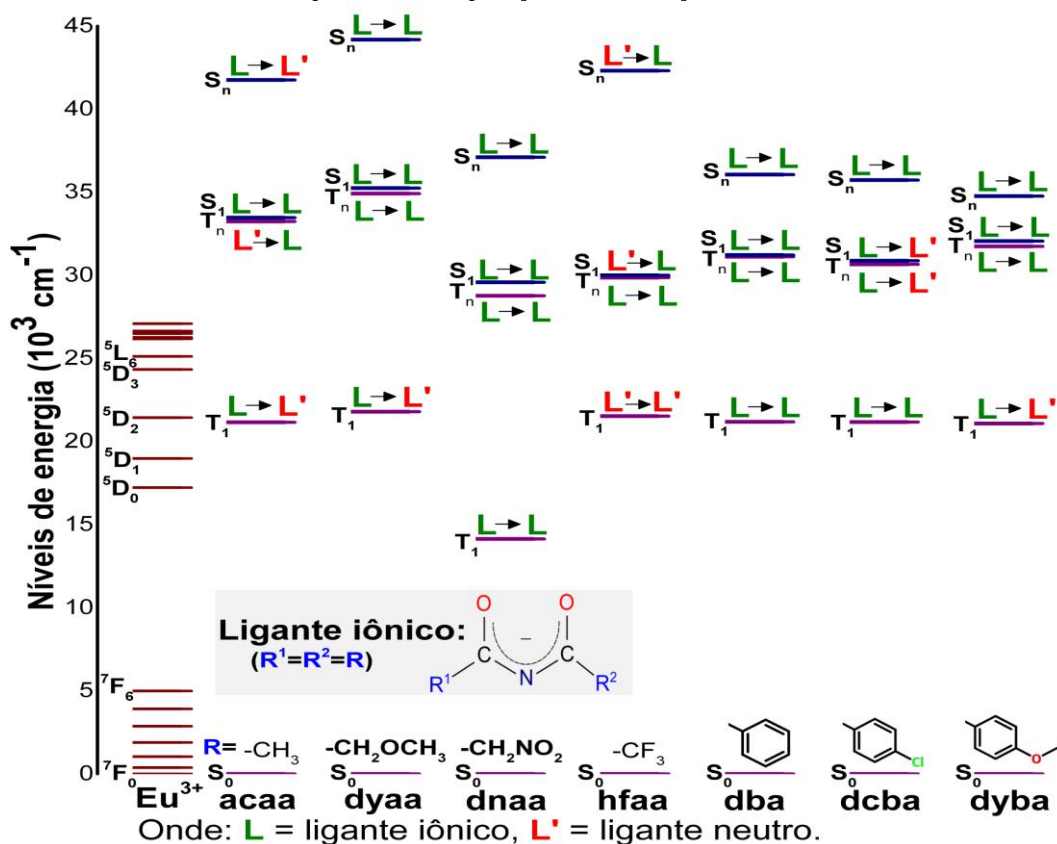
Com a troca do CH- $\alpha$  por nitrogênio podemos ver na **Figura 18** que a fenantrolina torna-se a principal responsável, em alguns casos, na composição dos estados excitados. Talvez um dos casos mais curiosos seja o  $[Eu(acaa)_3phen]$ , no qual o tripleto  $T_1$  e o singlete  $S_n$  estão localizados principalmente na fenantrolina, em contraste com o complexo análogo  $[Eu(acac)_3phen]$ , apresentado na seção 5.2.1, em que  $T_1$  e  $S_n$  são compostos pelo ligante iônico acac. Uma análise experimental da fotoestabilidade deste complexo seria interessante para avaliar não somente se há um aumento na fotoestabilidade, mas também para entender a importância dos ligantes e dos estados excitados no efeito da fotoestabilidade. Pelas mesmas razões, seria interessante realizar uma análise comparativa entre os complexos  $[Eu(dcba)_3phen]$  e  $[Eu(dcbm)_3phen]$  (da seção 5.2.1).

O complexo  $[Eu(dnaa)_3phen]$  tem o estado tripleto  $T_1$  com energia menor do que o estado  $^5D_0$  do íon  $Eu^{3+}$  e, portanto, espera-se que esse complexo não seja luminescente.

Os complexos com ligantes dba e dcba, que possuem anéis aromáticos nos substituintes, apresentam um aumento da contribuição da fenantrolina (**Figura 19 e Tabela 5**) na composição dos estados excitados (de 10% a 47%), diferentemente dos mesmos complexos com o grupo CH na posição  $\alpha$  (seção 5.2.1), cuja contribuição era geralmente inferior a 10%.

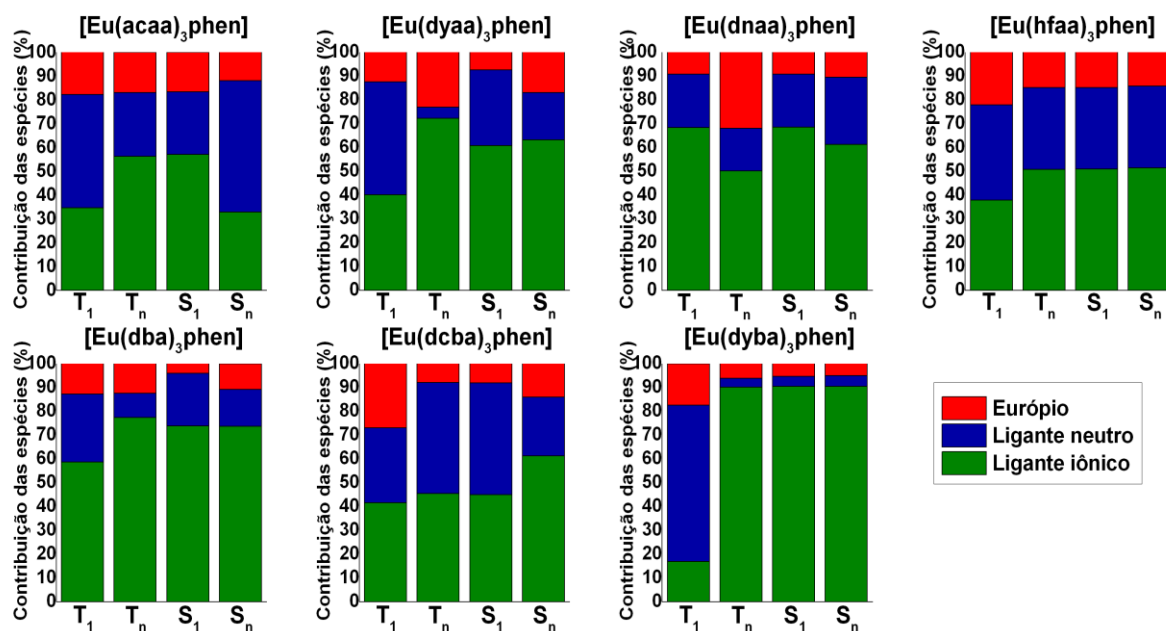
Os complexos com os ligantes iônicos  $[R-C(O)-N-C(O)-R]^-$  mostraram uma maior contribuição do íon európio na composição dos estados excitados, na maioria dos casos acima de 10%, enquanto que para os complexos análogos com o grupo CH na posição  $\alpha$ , a contribuição era geralmente menor que 10%.

**Figura 18** - Níveis de energia calculados dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$  em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{R}]^-$  com  $\text{R} = -\text{CH}_3$  (acaa),  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  (dyaa),  $-\text{CH}_2\text{NO}_2$  (dnaa),  $-\text{CF}_3$  (hfaa),  $-\text{C}_6\text{H}_5$  (dba),  $-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (dcba),  $-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  (dyba) e as contribuições dos ligantes iônicos (L) e do ligante auxiliar (neutro), phen, na composição das transições eletrônicas.



Fonte: O autor.

**Figura 19** - Contribuições percentuais do  $\text{Eu}^{3+}$  e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$ , em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{R}]^-$  com  $\text{R} = -\text{CH}_3$  (acaa),  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  (dyaa),  $-\text{CH}_2\text{NO}_2$  (dnaa),  $-\text{CF}_3$  (hfaa),  $-\text{C}_6\text{H}_5$  (dba),  $-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (dcba),  $-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  (dyba).



Fonte: O autor.

**Tabela 5** - Contribuições dos ligantes iônicos ( $L_{ion}$ ), ligante auxiliar ( $L_{aux} = phen$ ) e do európio (Eu) na formação dos estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$  nos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$ , em que  $L_{ion} = [R-C(O)-N-C(O)-R]^-$  com  $R = -CH_3$  (acaa),  $-CH_2OCH_3$  (dyaa),  $-CH_2NO_2$  (dnaa),  $-CF_3$  (hfaa),  $-C_6H_5$  (dba),  $-p-C_6H_4Cl$  (dcba),  $-p-C_6H_4OCH_3$  (dyba). Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições.

$L_{ion}$		$T_1$				$T_n$				$S_1$				$S_n$			
		trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu
acaa	F.	82,4	48,9	43,7	7,5	85,6	30,7	47,0	22,3	94,5	57,4	21,3	21,4	90,3	56,0	36,8	7,2
	E.		34,6	47,6	17,9		56,3	26,8	16,8		57,1	26,2	16,6		32,8	55,2	12,0
dyaa	F.	87,2	65,7	27,8	6,5	94,5	51,5	40,6	7,9	93,4	63,6	29,6	6,8	91,7	72,4	20,3	7,3
	E.		40,1	47,4	12,5		72,2	4,7	23,1		60,7	31,8	7,6		63,2	19,8	17,0
dnaa	F.	79,7	58,5	36,1	5,4	92,0	66,5	22,6	11,0	89,7	80,7	13,6	5,7	88,4	79,0	9,7	11,3
	E.		68,3	22,5	9,2		50,2	17,8	32,0		68,5	22,3	9,2		61,3	28,2	10,5
hfaa	F.	89,2	22,3	67,3	10,4	91,4	71,4	21,2	7,4	98,4	40,1	40,3	19,7	92,6	36,0	39,2	24,9
	E.		37,9	39,9	22,3		50,8	34,3	14,9		50,9	34,3	14,8		51,4	34,3	14,3
dba	F.	85,4	59,9	29,5	10,6	87,3	54,9	34,5	10,6	91,8	83,0	9,3	7,7	89,0	60,8	30,2	9,0
	E.		58,7	28,5	12,8		77,4	10,2	12,4		73,9	22,1	4,0		73,7	15,4	10,8
dcba	F.	86,9	63,0	23,4	13,6	88,7	65,1	25,6	9,3	90,1	75,3	14,1	10,6	87,9	56,8	32,1	11,1
	E.		41,6	31,5	26,9		45,4	46,6	8,1		45,0	46,9	8,1		61,3	24,6	14,2
dyba	F.	81,8	66,5	29,5	4,1	88,1	91,5	5,6	3,0	92,5	86,7	11,2	2,2	86,6	92,9	2,1	5,0
	E.		16,9	65,6	17,4		90,2	3,7	6,2		90,4	4,3	5,3		90,5	4,4	5,1

Fonte: O autor.

#### 5.2.4 Complexos com ligantes $[R-S(O)-N-S(O)-R]^-$ , $[R-S(O)_2-N-S(O)_2-R]^-$ e phen

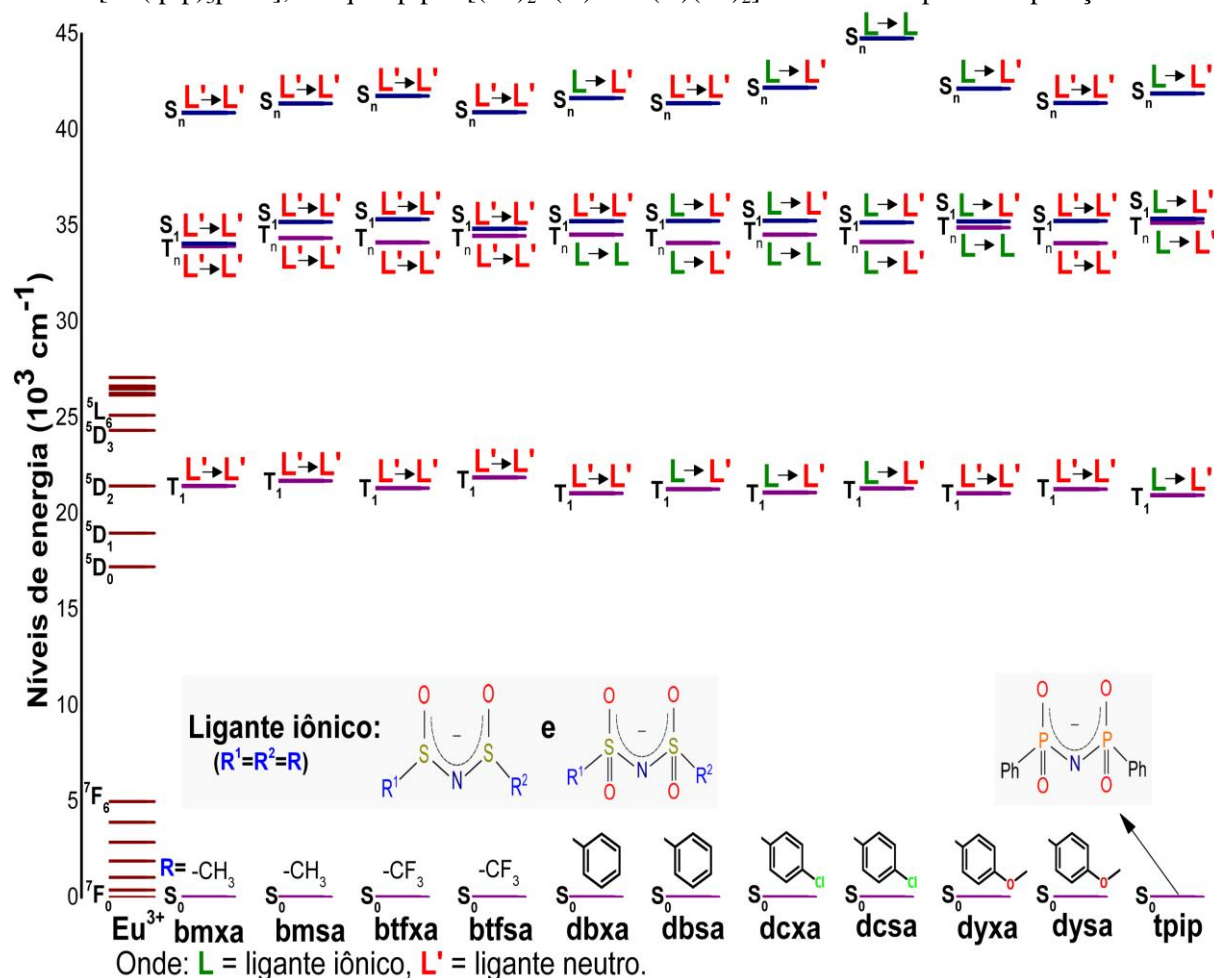
Os complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  com os ligantes iônicos  $L_{ion} = [R-S(O)-N-S(O)-R]^-$  e  $[R-S(O)_2-N-S(O)_2-R]^-$  para  $R = -CH_3$  (bmxa e bmsa),  $-CF_3$  (btfxa e btfsa),  $-C_6H_5$  (dbxa e dbsa),  $-p-C_6H_4Cl$  (dcxa e dcsa),  $-p-C_6H_4OCH_3$  (dyxa e dysa), ver **Figura 12**, serão analisados a seguir, juntamente com o complexo análogo  $[Eu(tpip)_3phen]$ , em que  $tpip = [(Ph)_2P(O)-N-P(O)(Ph)_2]^-$ , com  $Ph = C_6H_5$ . O ligante auxiliar é a fenantrolina (phen).

De acordo com a literatura, os complexos  $[Eu(tpip)_3(L_{aux})]$  são fotoestáveis sob irradiação UV, em contraste com os complexos análogos  $[Eu(acac)_3(L_{aux})]$  e  $[Eu(dbm)_3(L_{aux})]$ , já apresentados e discutidos. Um dos possíveis motivos para essa fotoestabilidade pode ser a participação dominante do ligante auxiliar (neutro) na formação dos estados excitados (**Figura 20**), como pode ser visto para o complexo  $[Eu(tpip)_3phen]$ . Por esse motivo, também se espera que os complexos formados com os ligantes  $[R-S(O)-N-S(O)-R]^-$  e  $[R-S(O)_2-N-S(O)_2-R]^-$  também sejam fotoestáveis, pois apresentam composições dos estados excitados semelhantes aquelas do complexo  $[Eu(tpip)_3phen]$ , como ilustrado na **Figura 20**.



Estas composições estão quantificadas na **Figura 21** e na **Tabela 6**, em que, por exemplo, os complexos cujos ligantes iônicos têm  $R = -CH_3$  (bmxa e bmsa) apresentam menos que 5% de contribuição dos ligantes iônicos na composição dos estados excitados. Para os complexos com  $R = -CF_3$  (btfxa e btfsa), as participações dos ligantes iônicos são maiores (entre 12 % a 27%) para os  $\beta$ -dissulfóxidos do que os  $\beta$ -dissulfonas (menor que 6%).

**Figura 20** - Níveis de energia calculados dos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  em que  $L_{ion} = [R-S(O)-N-S(O)-R]^-$  e  $[R-S(O)_2-N-S(O)_2-R]^-$  com  $R = -CH_3$  (bmxa e bmsa),  $-CF_3$  (btfxa e btfsa),  $-C_6H_5$  (dbxa e dbsa),  $-p-C_6H_4Cl$  (dcxa e dcsa),  $-p-C_6H_4OCH_3$  (dyxa e dysa) e as contribuições dos ligantes iônicos (L) e do ligante auxiliar (neutro), phen, na composição das transições eletrônicas. O complexo análogo  $[Eu(tpip)_3phen]$ , em que  $tpip = [(Ph)_2P(O)-N-P(O)(Ph)_2]^-$  foi incluído para comparação.



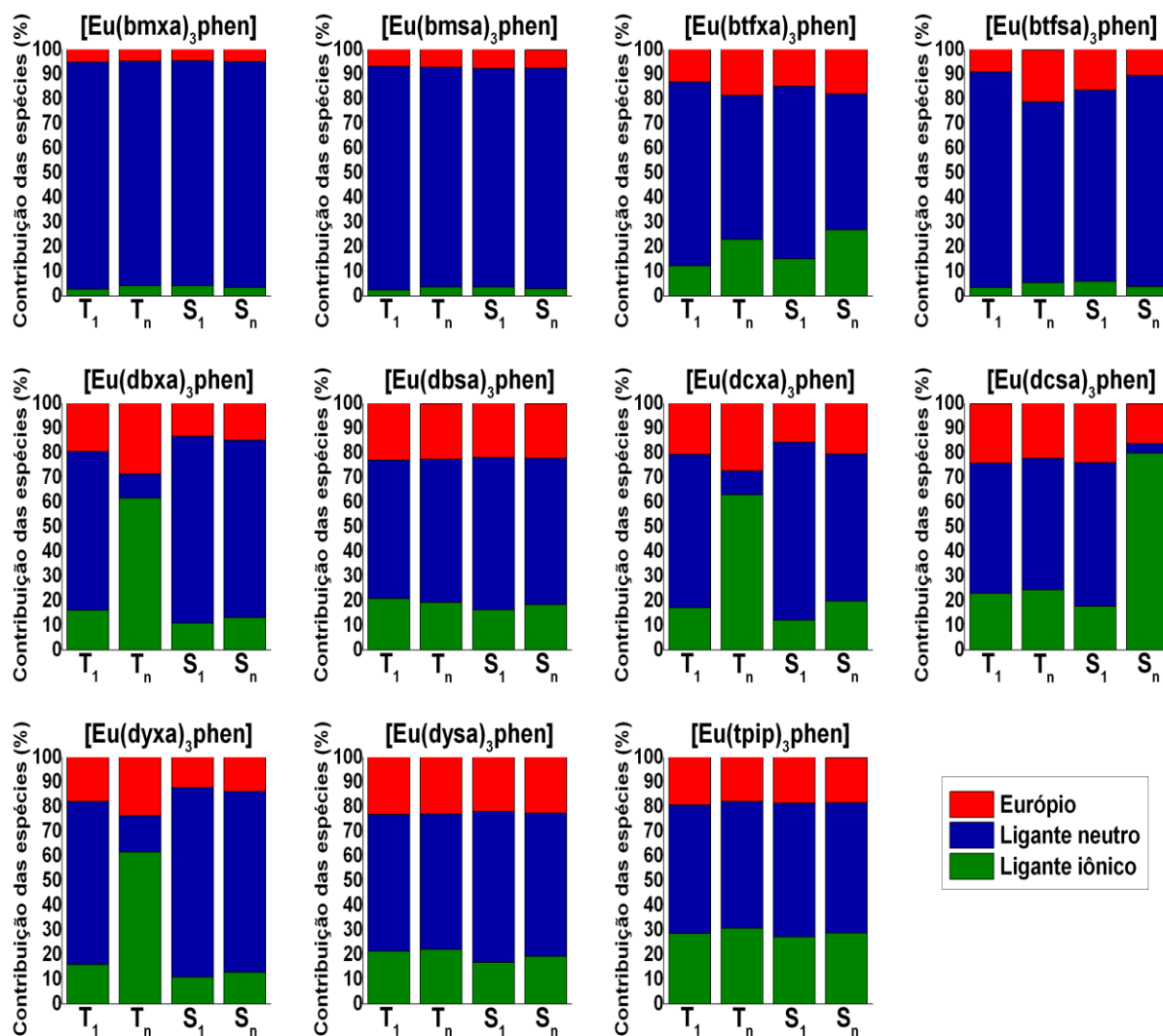
Fonte: O autor.

Os ligantes iônicos aparecem como majoritário na formação do estado tripleto  $T_n$  nos complexos  $[Eu(dbxa)_3phen]$ ,  $[Eu(dcxa)_3phen]$  e  $[Eu(dyxa)_3phen]$ , no qual os ligantes iônicos tem grupos sulfóxidos e anéis aromáticos, e na formação do estado singlete  $S_n$  para  $[Eu(dcsa)_3phen]$ , em que os ligantes iônicos têm grupos sulfonas e anéis aromáticos. Experimentos sobre a fotoestabilidade dos primeiros complexos poderiam ser realizados para



verificar a influência das contribuições dos ligantes iônicos na composição do estado tripleto  $T_n$ .

**Figura 21** - Contribuições percentuais do  $\text{Eu}^{3+}$  e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$ , em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R-S(O)-N-S(O)-R}]^-$  e  $[\text{R-S(O)}_2\text{-N-S(O)}_2\text{-R}]^-$  com  $\text{R} = -\text{CH}_3$  (bmxa e bmsa),  $-\text{CF}_3$  (btfxa e btfsa),  $-\text{C}_6\text{H}_5$  (dbxa e dbsa),  $-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (dcxa e dcsa),  $-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  (dyxa e dysa). O complexo análogo  $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{phen}]$ , em que  $\text{tpip} = [(\text{Ph})_2\text{P(O)-N-P(O)(Ph)}_2]^-$  foi incluído para comparação.



Fonte: O autor.

**Tabela 6** - Contribuições dos ligantes iônicos ( $L_{ion}$ ), ligante auxiliar ( $L_{aux} = phen$ ) e do európio (Eu) na formação dos estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$  nos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$ , em que  $L_{ion} = [R-S(O)-N-S(O)-R]^-$  e  $[R-S(O)_2-N-S(O)_2-R]^-$  com  $R = -CH_3$  (bmxa e bmsa),  $-CF_3$  (btfxa e btfsa),  $-C_6H_5$  (dbxa e dbsa),  $-p-C_6H_4Cl$  (dcxa e dcsa),  $-p-C_6H_4OCH_3$  (dyxa e dysa). O complexo análogo  $[Eu(tpip)_3phen]$ , em que  $tpip = [(Ph)_2P(O)-N-P(O)(Ph)_2]^-$  foi incluído para comparação. Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições.

$L_{ion}$		$T_1$				$T_n$				$S_1$				$S_n$			
		trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu
bmxa	F.	84,7	18,2	71,2	10,6	92,6	8,7	80,4	10,9	98,1	8,0	80,1	11,8	82,8	16,2	78,1	5,7
	E.		2,8	92,0	5,2		4,1	91,2	4,7		4,2	91,2	4,6		3,4	91,6	5,0
bmsa	F.	84,3	12,7	82,3	5,0	83,7	13,4	81,9	4,7	95,1	11,8	83,3	4,9	88,2	8,6	87,1	4,3
	E.		2,5	90,7	6,8		3,6	89,2	7,2		3,6	88,6	7,9		3,0	89,5	7,4
btfxa	F.	83,2	37,5	46,0	16,6	86,6	45,0	47,9	7,2	96,4	43,2	51,2	5,6	83,5	43,2	50,8	5,9
	E.		12,3	74,5	13,3		23,0	58,4	18,7		15,1	70,0	14,9		26,8	55,1	18,1
btfsa	F.	80,0	3,1	91,1	5,8	85,9	4,7	86,6	8,7	98,1	3,1	90,6	6,3	95,3	2,7	91,5	5,8
	E.		3,4	87,4	9,2		5,4	73,3	21,2		5,9	77,5	16,6		3,9	85,5	10,6
dbxa	F.	87,0	35,6	60,7	3,7	85,8	85,3	3,7	11,0	94,7	44,0	50,6	5,4	94,3	62,2	31,2	6,6
	E.		16,2	64,4	19,4		61,7	9,8	28,5		11,0	75,7	13,3		13,2	71,9	14,9
dbsa	F.	87,2	52,7	42,6	4,6	86,2	53,00	40,4	6,5	96,1	50,4	45,5	4,1	95,8	41,1	53,8	5,1
	E.		21,0	56,0	23,0		19,3	58,1	22,5		16,4	61,8	21,8		18,4	59,3	22,2
dcxa	F.	80,6	50,9	44,2	4,9	82,9	84,7	3,1	12,2	94,7	56,1	38	5,9	85,2	66	25,5	8,4
	E.		17,3	62,0	20,7		63	9,7	27,3		12,2	72,1	15,7		19,8	59,7	20,5
dcsa	F.	82,8	51,8	43,8	4,4	87,4	57,1	37,1	5,7	95,0	50,4	45,6	4,0	90,9	91,1	4,2	4,6
	E.		23,1	52,7	24,1		24,4	53,3	22,3		17,8	58,2	24,1		79,8	3,9	16,2
dyxa	F.	87,8	46,0	47,6	6,3	82,3	84,9	4,9	10,2	95,9	55,8	37,3	6,9	86,7	55,8	37,4	6,8
	E.		16,0	66,2	17,8		61,7	14,7	23,6		10,9	76,9	12,2		12,8	73,4	13,8
dysa	F.	81,9	18,2	78,6	3,2	85,9	27,9	66,1	6,0	95,3	16,7	80,3	2,9	93,6	26,4	68,8	4,8
	E.		21,4	55,4	23,2		22,2	54,9	22,9		16,9	61,3	21,8		19,4	58,0	22,6
tpip	F.	82,5	62,5	33,6	3,9	82,7	62,6	32,6	4,9	90,9	69,7	26,4	3,9	91,7	77,6	18,7	3,7
	E.		28,7	52,0	19,3		30,7	51,4	17,9		27,3	54,2	18,5		28,8	52,9	18,2

Fonte: O autor.

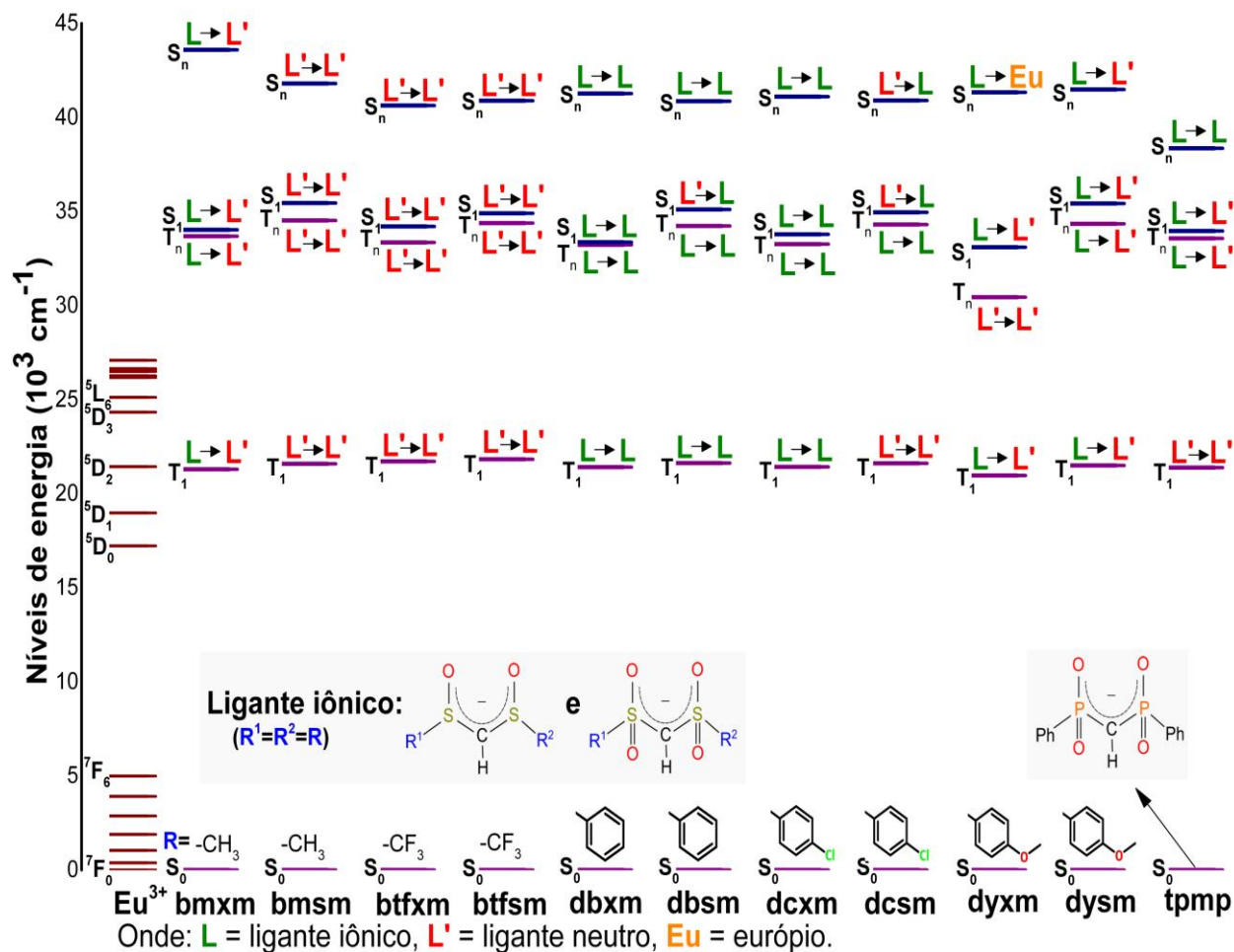
### 5.2.5 Complexos com ligantes $[R-S(O)-CH-S(O)-R]^-$ , $[R-S(O)_2-CH-S(O)_2-R]^-$ e phen

Nessa seção, os ligantes iônicos dos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  têm grupos sulfóxidos e sulfonas no lugar dos grupos carbonilas das  $\beta$ -dicetonas análogas, isto é,  $L_{ion} = [R-S(O)-CH-S(O)-R]^-$  e  $[R-S(O)_2-CH-S(O)_2-R]^-$  para  $R = -CH_3$  (bmxm e bmsm),  $-CF_3$  (btfxm e btfsm),  $-C_6H_5$  (dbxm e dbsm),  $-p-C_6H_4Cl$  (dcxm e dcsm),  $-p-C_6H_4OCH_3$  (dyxm e dysm), ver **Figura 12**. Aqui também é apresentado o complexo  $[Eu(tpmp)_3phen]$ , em que  $tpmp = [Ph_2P(O)-CH-P(O)Ph_2]^-$ , com  $Ph = C_6H_5$ , é análogo ao ligante iônico  $tpip = [(Ph)_2P(O)-N-P(O)(Ph)_2]^-$ . O ligante auxiliar é a fenantrolina (phen).

Na comparação desses complexos com os da seção 5.2.4, ao trocar o nitrogênio da posição alfa pelo grupo CH, não são observadas mudanças na natureza do ligante que compõe

os estados excitados para  $L_{ion}$  com  $R$  = alquil, como no caso dos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  com ligantes iônicos bmxm, bmsm, btfxm e btfsm (**Figura 22**).

**Figura 22** - Níveis de energia calculados dos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  em que  $L_{ion} = [R-S(O)-CH-S(O)-R]^-$  e  $[R-S(O)_2-CH-S(O)_2-R]^-$  com  $R = -CH_3$  (bmxm e bmsm),  $-CF_3$  (btfxm e btfsm),  $-C_6H_5$  (dbxm e dbsm),  $-p-C_6H_4Cl$  (dcxm e dcsn),  $-p-C_6H_4OCH_3$  (dyxm e dysm), e as contribuições dos ligantes iônicos (L) e do ligante auxiliar (neutro), phen, na composição das transições eletrônicas. O complexo análogo  $[Eu(tpmp)_3phen]$ , em que  $tpmp = [(Ph)_2P(O)-CH-P(O)(Ph)_2]^-$  foi incluído para comparação.



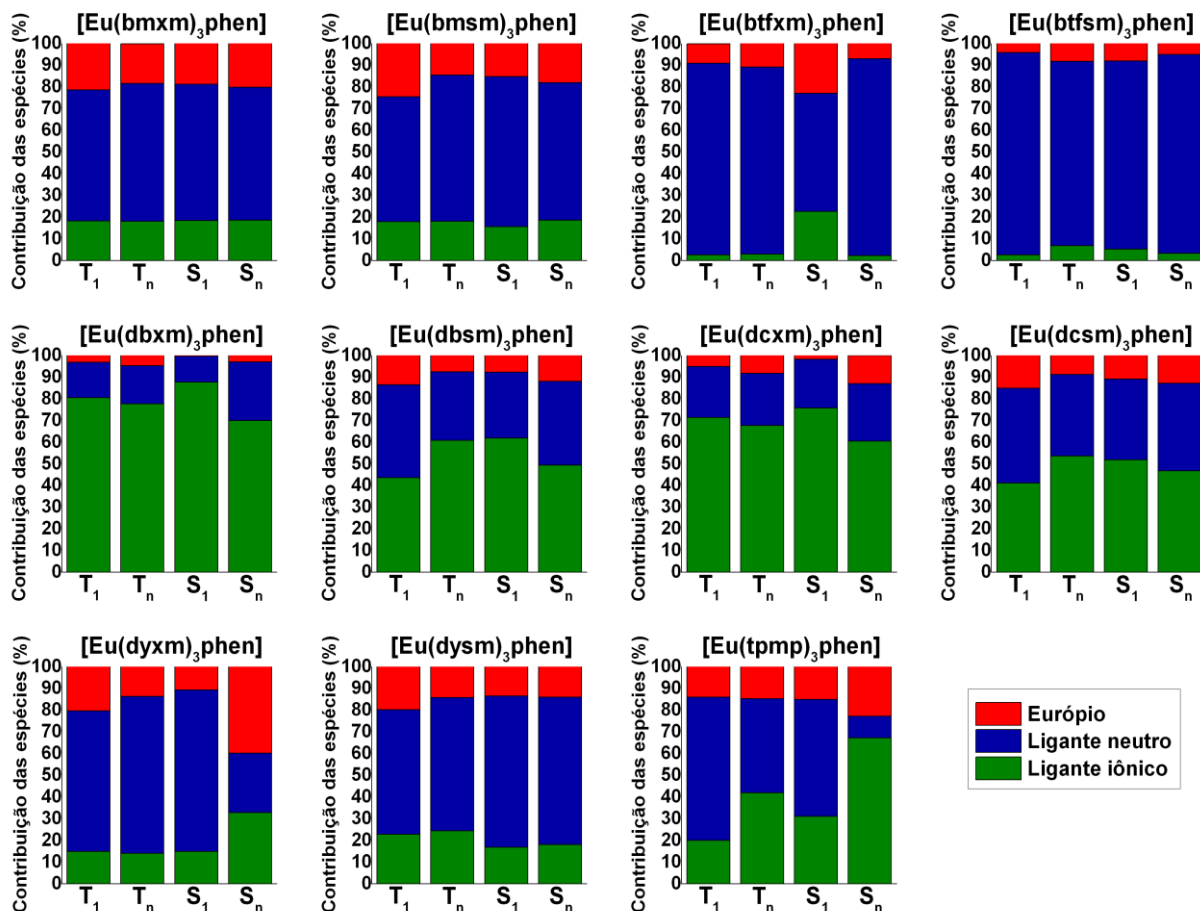
Fonte: O autor.

Para os complexos cujos ligantes possuem substituintes  $R$  com grupos aromáticos (dbxm, dbsm, dcxm e dcsn), foram observadas mudanças na constituição dos estados excitados, em que os ligantes iônicos passam a ser os principais responsáveis na composição dos estados excitados, o que, provavelmente, torna esses complexos menos fotoestáveis, diferentemente dos complexos correspondentes da seção 5.2.4 (dbxa, dbsa, dcxa e dcsa, respectivamente) em que a fenantrolina era a responsável pela composição dos níveis de energia.

Entre os complexos em que os ligantes têm R = aril, apenas [Eu(dysm)<sub>3</sub>phen], no qual o ligante dysm tem um grupo doador -OCH<sub>3</sub> na posição *para* do anel benzeno, permaneceu com o ligante neutro (phen) como responsável pela formação de todos os estados singletos e tripletos (T<sub>1</sub>, T<sub>n</sub>, S<sub>1</sub> e S<sub>n</sub>). Nos complexos [Eu(dyxm)<sub>3</sub>phen] e [Eu(tpmp)<sub>3</sub>phen], o ligante neutro também apareceu para a maioria dos estados excitados, porém, é difícil prever para esse caso, sem a realização de experimentos, se haveria um aumento da fotoestabilidade.

Diferente do que acontece aos complexos da seção 5.2.4, em que os complexos cujos ligantes com R = -CF<sub>3</sub> tinham contribuição dos ligantes iônicos maior que os ligantes com R = -CH<sub>3</sub>, aqui ocorre o contrário. Os complexos com os ligantes bmxm e bmsm, com grupos -CH<sub>3</sub>, têm contribuições de 16% a 19% dos ligantes iônicos, enquanto os complexos com ligantes btfxm e btfsm, com grupos -CF<sub>3</sub>, têm uma contribuição de 3% a 7% (**Figura 23** e **Tabela 7**).

**Figura 23** - Contribuições percentuais do Eu<sup>3+</sup> e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen] em que L<sub>ion</sub> = [R-S(O)-CH-S(O)-R]<sup>-</sup> e [R-S(O)<sub>2</sub>-CH-S(O)<sub>2</sub>-R]<sup>-</sup> com R = -CH<sub>3</sub> (bmxm e bmsm), -CF<sub>3</sub> (btfxm e btfsm), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (dbxm e dbsm), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (dcxm e dcsn), -*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (dyxm e dysm). O complexo análogo [Eu(tpmp)<sub>3</sub>phen], em que tpmp = [(Ph)<sub>2</sub>P(O)-CH-P(O)(Ph)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> foi incluído para comparação.



Fonte: O autor.

**Tabela 7** - Contribuições dos ligantes iônicos ( $L_{ion}$ ), ligante auxiliar ( $L_{aux} = phen$ ) e do európio (Eu) na formação dos estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$  nos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  em que  $L_{ion} = [R-S(O)-CH-S(O)-R]^-$  e  $[R-S(O)_2-CH-S(O)_2-R]^-$  com  $R = -CH_3$  (bm $xm$  e bms $m$ ),  $-CF_3$  (btfx $m$  e btfs $m$ ),  $-C_6H_5$  (dbx $m$  e dbs $m$ ),  $-p-C_6H_4Cl$  (dcx $m$  e dcs $m$ ),  $-p-C_6H_4OCH_3$  (dyx $m$  e dys $m$ ). O complexo análogo  $[Eu(tpmp)_3phen]$ , em que  $tpmp = [(Ph)_2P(O)-CH-P(O)(Ph)_2]^-$  foi incluído para comparação. Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições.

$L_{ion}$		$T_1$				$T_n$				$S_1$				$S_n$			
		trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu
bm $xm$	F.	82,8	59,8	33,6	6,6	83,0	73,5	18,9	7,6	94,0	86,6	5,6	7,8	84,6	45,1	47,9	7,0
	E.		18,3	60,4	21,4		18,2	63,4	18,3		18,4	62,9	18,7		18,6	61,2	20,2
bms $m$	F.	86,1	10,7	85,5	3,6	82,1	21,7	74,1	4,2	96,1	6,8	89,6	3,6	95,0	9,9	84,2	5,9
	E.		18,0	57,4	24,6		18,1	67,4	14,5		15,6	69,1	15,3		18,7	63,2	18,1
btfx $m$	F.	83,0	8,0	84,2	7,7	95,0	3,6	92,5	3,9	93,4	26,5	68,7	4,8	86,1	14,1	81,8	4,1
	E.		2,7	88,2	9,0		3,1	86,1	10,8		22,7	54,4	23,0		2,4	90,7	6,9
btfs $m$	F.	80,0	3,7	91,8	4,5	82,4	12,4	82,2	5,5	97,1	3,2	92,0	4,7	92,9	3,0	93,3	3,8
	E.		2,7	93,2	4,1		6,8	85,0	8,2		5,3	86,7	8,0		3,3	91,7	5,0
dbx $m$	F.	80,5	71,2	25,3	3,5	87,8	72,3	25,0	2,7	96,3	63,4	31,8	4,8	79,9	68,7	27,8	3,6
	E.		80,5	16,3	3,2		77,6	17,6	4,8		87,6	12,0	0,4		70,0	27,0	3,0
dbs $m$	F.	86,0	47,1	46,2	6,7	82,8	63,5	31,2	5,3	96,6	45,2	48,1	6,8	95,0	61,1	32,1	6,8
	E.		43,6	42,8	13,6		60,8	31,6	7,6		61,8	30,4	7,9		49,4	38,7	11,9
dcx $m$	F.	80,7	78,5	16,0	5,5	78,0	73,8	21,7	4,5	95,8	60,9	32,2	6,9	82,9	69,0	25,7	5,3
	E.		71,4	23,4	5,2		67,7	24,0	8,4		75,7	22,5	1,8		60,5	26,5	12,9
dcs $m$	F.	82,0	34,5	56,8	8,7	85,8	49,3	43,8	6,9	95,8	33,2	58,1	8,7	92,0	38,0	52,7	9,3
	E.		41,2	43,7	15,1		53,7	37,5	8,8		51,9	37,2	10,9		46,8	40,3	12,9
dyx $m$	F.	79,4	56,1	38,4	5,5	89,3	43,6	50,9	5,6	96,5	84,2	5,4	10,5	80,9	84,6	4,8	10,7
	E.		14,9	64,7	20,4		14,0	72,2	13,8		14,8	74,5	10,7		32,8	27,3	39,9
dys $m$	F.	82,2	70,1	21,0	8,9	85,7	61,4	31,2	7,4	95,3	70,6	20,2	9,3	93,7	64,3	28,4	7,3
	E.		22,7	57,4	20,0		24,4	61,3	14,3		16,8	69,7	13,5		18,0	68,0	14,0
tpmp	F.	77,8	28,2	69,7	2,1	89,4	92,7	0,8	6,4	96,2	92,7	0,8	6,4	85,3	88,7	1,8	9,5
	E.		19,9	66,0	14,1		41,9	43,4	14,8		31,0	53,8	15,2		67,1	10,0	22,9

Fonte: O autor.

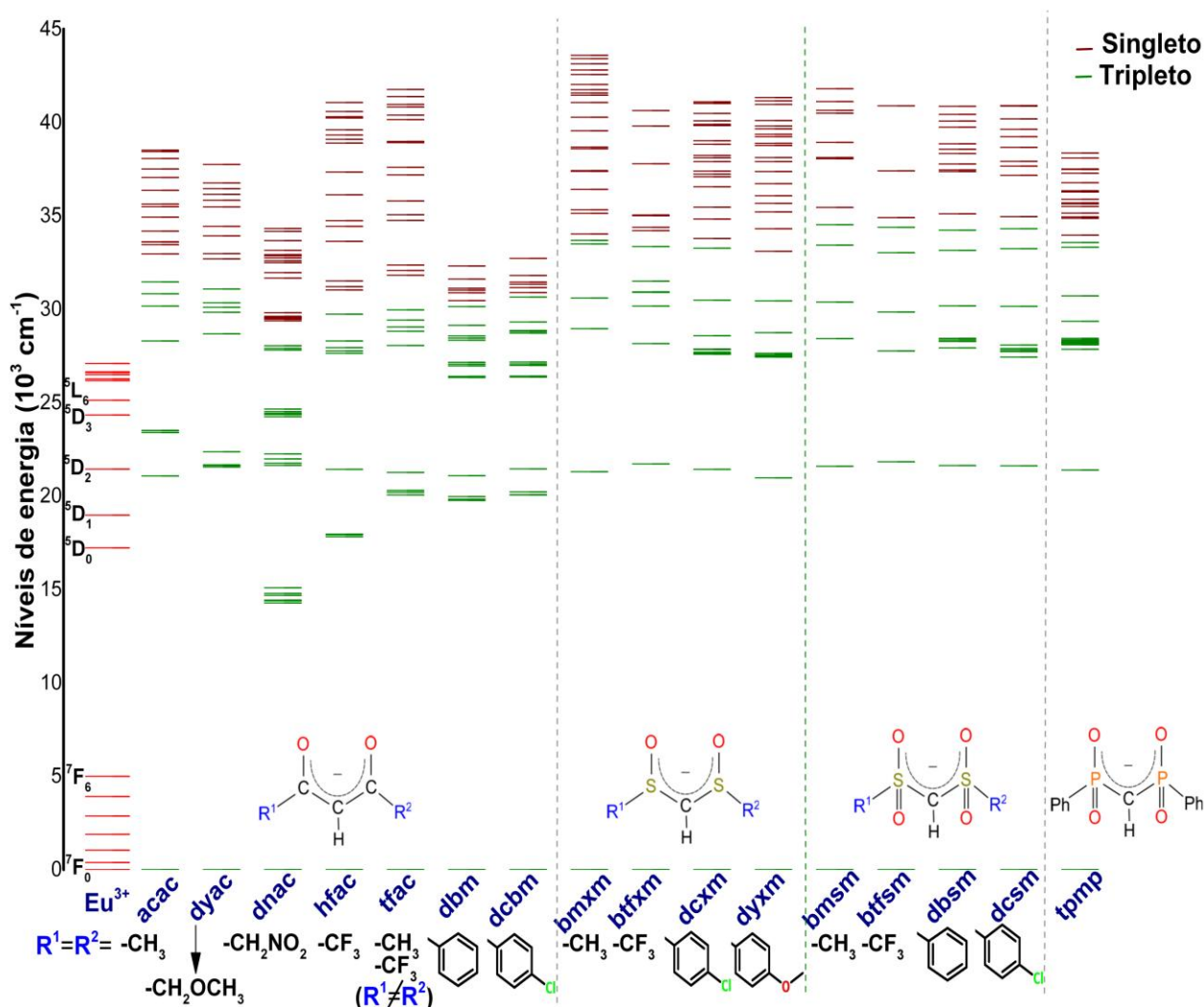
### 5.2.6 Influência das variações do ligante iônico na energia do estado tripleto doador

Conforme observado nas seções anteriores, a mudança dos substituintes R (aquil ou aril) nos ligantes iônicos pode resultar na alteração das energias dos estados tripletos e singletos, mas não resulta na mudança do tipo de ligante que contribui para a formação dos estados excitados. Essa mudança ocorre com a modificação de átomos na parte bidentada do ligante.

Na **Figura 24** estão apresentados os níveis de energia dos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$ , em que  $L_{ion} = [R-Y-CH-Y-R]^-$  com  $Y = C(O)$   $\beta$ -dicetonatos,  $S(O)$  sulfóxidos,  $S(O)_2$  sulfonas e  $P(O)$  fosfinatos, além de  $R = aquil$  e  $aril$ . Para comparação, na **Figura 25** estão ilustrados os

níveis de energia dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$ , em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{Y}-\text{N}-\text{Y}-\text{R}]^-$ , ou seja, o grupo CH na parte bidentada do ligante iônico é trocado por nitrogênio. Nestas duas figuras (24 e 25), observa-se que o estado tripleto com menor energia,  $\text{T}_1$ , e aqueles com energias pouco maiores que  $\text{T}_1$ , sofrem um deslocamento de energia para regiões próximas dos estados  $^5\text{D}_2$  e  $^5\text{L}_6$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente, quando os grupos C(O) da posição  $\beta$  são trocados por S(O), S(O)<sub>2</sub> ou P(O) para os complexos com ligantes iônicos  $[\text{R}-\text{Y}-\text{CH}-\text{Y}-\text{R}]^-$  e  $[\text{R}-\text{Y}-\text{N}-\text{Y}-\text{R}]^-$ , exceto para  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{NO}_2$  (dnac e dnaa, os quais não devem ser luminescentes). Esse

**Figura 24** - Níveis de energia calculados dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$  em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{Y}-\text{CH}-\text{Y}-\text{R}]^-$  com Y = C(O) acac ao dcbm, S(O) e S(O)<sub>2</sub> bmxm ao dysm, e P(O) tpmp. Notação: os estados tripletos estão em azul e os singletos em vinho.



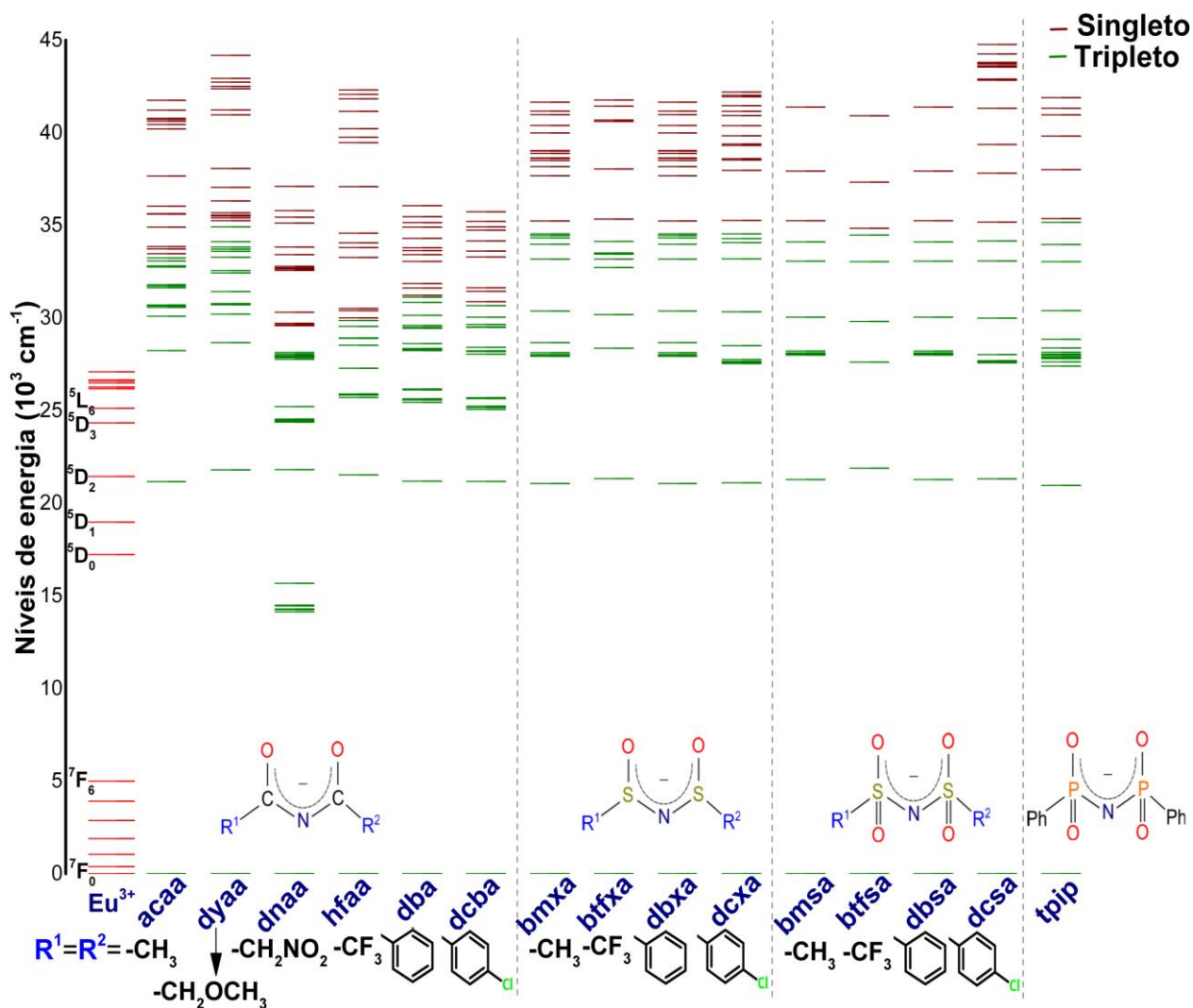
Fonte: O autor.

efeito pode causar uma maior eficiência na transferência de energia, pois o estado doador (triplete  $\text{T}_1$ ) poderá transferir energia de forma mais eficiente para outros estados aceptores do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , por exemplo,  $^5\text{D}_2$ . Além disso, a eficiência da sensibilização do íon  $\text{Eu}^{3+}$  deve



aumentar, pois as diferenças de energia entre os estados doador ( $T_1$ ) e aceitador ( $^5D_1$ ) são mais elevadas (entre 2500 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ ) o que causa diminuição significativa das taxas de retro-transferência de energia.

**Figura 25** - Níveis de energia calculados dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$  em que  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{Y}-\text{N}-\text{Y}-\text{R}]^-$  com  $\text{Y} = \text{C}(\text{O})$  acac ao dcba,  $\text{S}(\text{O})$  e  $\text{S}(\text{O})_2$  bmxm ao dysm, e  $\text{P}(\text{O})$  tpmp. Notação: os estados tripletos estão em azul e os singletos em vinho.



Fonte: O autor.

Os valores obtidos através dos cálculos TDDFT para as energias do primeiro estado tripleto ( $E_{T1}$ ), comprimentos de onda de excitação ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) e a força de oscilador ( $f$ ) encontram-se na **Tabela 8**, em que o bloco (A) corresponde aos complexos da seção 5.2.1 com  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{R}]^-$ , bloco (B) corresponde à 5.2.2 com  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{R}]^-$ , (C) à seção 5.2.3 com  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{R}]^-$ , (D) à seção 5.2.4 com  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{S}(\text{O})-\text{N}-\text{S}(\text{O})-\text{R}]^-$ , e  $[\text{R}-\text{S}(\text{O})_2-\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}]^-$ , (E) à seção 5.2.5 com  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{S}(\text{O})-\text{CH}-\text{S}(\text{O})-\text{R}]^-$ , e  $[\text{R}-\text{S}(\text{O})_2-$

$\text{CH-S(O)}_2\text{-R}]^-$ , e os complexos do bloco (F), que ainda serão discutidos na próxima seção, correspondem à seção 5.2.7 com  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R-C(O)-CH-C(O)-R}]^-$  e diferentes  $\text{L}_{\text{aux}}$ .

**Tabela 8** - Valores calculados da energia do estado tripleto  $E_{\text{T}_1}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) e força de oscilador ( $f$ ) dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{L}_{\text{aux}}]$ .

	Complexos	$E_{\text{T}_1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$f$		Complexos	$E_{\text{T}_1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$f$
(A)	[Eu(acac) <sub>3</sub> phen]	21.073	260	0,1698	(D)	[Eu(dcx) <sub>3</sub> phen]	21.095	237	0,1675
	[Eu(dyac) <sub>3</sub> phen]	21.551	265	0,3064		[Eu(dcsa) <sub>3</sub> phen]	21.317	223	0,5530
	[Eu(dnac) <sub>3</sub> phen]	14.277	291	0,0081		[Eu(dyxa) <sub>3</sub> phen]	21.060	237	0,1829
	[Eu(hfac) <sub>3</sub> phen]	17.816	244	0,7691		[Eu(dysa) <sub>3</sub> phen]	21.273	242	0,4408
	[Eu(tfac) <sub>3</sub> phen]	20.055	239	0,5063		[Eu(tpip) <sub>3</sub> phen]	20.954	239	0,2678
	[Eu(dbm) <sub>3</sub> phen]	19.757	309	1,0921		[Eu(bmxm) <sub>3</sub> phen]	21.294	238	0,2249
	[Eu(dcbm) <sub>3</sub> phen]	20.059	306	1,3701		[Eu(bmsm) <sub>3</sub> phen]	21.591	239	0,4786
	[Eu(dybm) <sub>3</sub> phen]	20.496	308	0,9561		[Eu(btfxm) <sub>3</sub> phen]	21.713	246	0,3004
(B)	[Eu(amac) <sub>3</sub> phen]	21.384	267	0,1636	(E)	[Eu(btfsm) <sub>3</sub> phen]	21.836	245	0,4598
	[Eu(aclac) <sub>3</sub> phen]	21.469	238	0,7731		[Eu(dbxm) <sub>3</sub> phen]	21.411	242	0,0508
	[Eu(atfac) <sub>3</sub> phen]	21.546	239	0,5489		[Eu(dbsm) <sub>3</sub> phen]	21.626	245	0,3273
	[Eu(ayac) <sub>3</sub> phen]	21.426	270	0,2609		[Eu(dcxm) <sub>3</sub> phen]	21.427	243	0,0596
	[Eu(anac) <sub>3</sub> phen]	16.021	278	0,2571		[Eu(dcsm) <sub>3</sub> phen]	21.620	244	0,4171
	[Eu(aipac) <sub>3</sub> phen]	21.385	268	0,1539		[Eu(dyxm) <sub>3</sub> phen]	20.966	242	0,1355
(C)	[Eu(aca) <sub>3</sub> phen]	21.159	240	0,1229		[Eu(dysm) <sub>3</sub> phen]	21.506	241	0,2868
	[Eu(dyaa) <sub>3</sub> phen]	21.797	226	0,5073		[Eu(tpmp) <sub>3</sub> phen]	21.388	261	0,0777
	[Eu(dnaa) <sub>3</sub> phen]	14.134	270	0,0060		[Eu(acac) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> ]	21.243	250	0,1549
	[Eu(hfaa) <sub>3</sub> phen]	21.526	236	0,5058		[Eu(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	23.599	257	0,5294
	[Eu(dba) <sub>3</sub> phen]	21.183	277	1,0332		[Eu(acac) <sub>3</sub> terpy]	22.899	261	0,6735
	[Eu(dcba) <sub>3</sub> phen]	21.167	280	1,4502		[Eu(acac) <sub>3</sub> tpytriaz]	22.916	292	0,0218
	[Eu(dyba) <sub>3</sub> phen]	21.086	288	1,4168		[Eu(tta) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	18.364	311	0,7170
(D)	[Eu(bmxa) <sub>3</sub> phen]	21.444	245	0,3466	(F)	[Eu(tta) <sub>3</sub> (dbso) <sub>2</sub> ]	18.314	304	1,0151
	[Eu(bmsa) <sub>3</sub> phen]	21.704	242	0,5367		[Eu(tta) <sub>3</sub> (dmsa) <sub>2</sub> ]	18.356	307	0,9771
	[Eu(btfxa) <sub>3</sub> phen]	21.327	239	0,4562		[Eu(tta) <sub>3</sub> (tppo) <sub>2</sub> ]	18.130	307	0,6906
	[Eu(btfsa) <sub>3</sub> phen]	21.886	244	0,5009		[Eu(btfsa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	50.788	160	0,0378
	[Eu(dbsa) <sub>3</sub> phen]	21.061	240	0,2447		[Eu(btfsa) <sub>3</sub> terpy]	22.820	282	0,3088
	[Eu(dbsa) <sub>3</sub> phen]	21.278	242	0,4320		[Eu(btfsa) <sub>3</sub> tpytriaz]	22.876	268	0,6857

Fonte: O autor.

## 5.2.7 Influência das distâncias de ligação e estado $\text{T}_1$ para sistemas isolados Eu-ligante

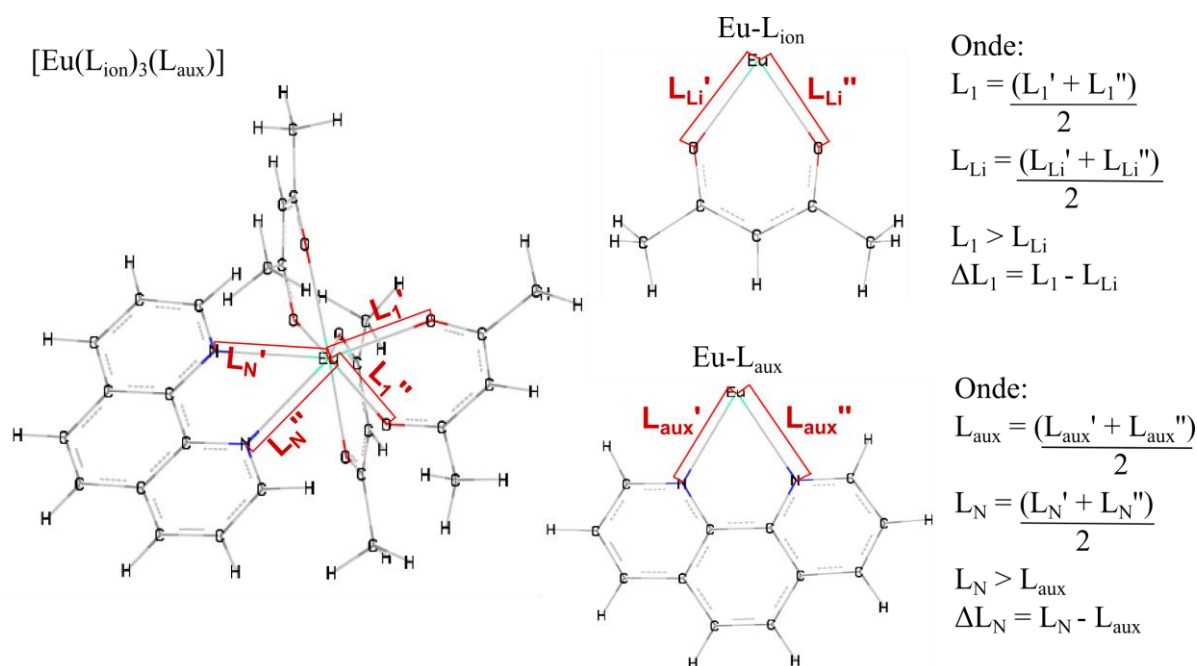
Conforme discutido nas seções anteriores, as tendências observadas nas composições dos estados excitados e nas suas energias são relevantes para a compreensão e o planejamento de novos compostos luminescentes fotoestáveis baseados em complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$ . Nota-se que as tendências observadas dependem especialmente da natureza dos ligantes iônicos  $[\text{R-Y-X-Y-R}]^-$  com  $\text{X} = \text{CH}$  e  $\text{N}$ ,  $\text{Y} = \text{C(O)}$ ,  $\text{S(O)}$ ,  $\text{S(O)}_2$  e  $\text{P(O)}$ , em particular, dos átomos no esqueleto bidentado ( $\text{X}$  e  $\text{Y}$ ) e dos substituintes  $\text{R}$ . Entretanto, estas propriedades devem depender também da estrutura do complexo, especialmente, das distâncias Eu-ligantes, além da presença do íon lantanídeo. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados



relativos às distâncias Eu-ligantes nos complexos comparadas às mesmas distâncias na unidade isolada Eu-ligante.

Nota-se que as distâncias médias Eu-ligantes iônicos (em que as distâncias Eu-O serão representadas por  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$ ) e Eu-ligante auxiliar ou neutro (em que as distâncias Eu-N serão representadas por  $L_N$ ) nos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$  são maiores que as distâncias Eu-ligante iônico (representadas por  $L_{\text{Li}}$ ) e Eu-ligante auxiliar (representadas por  $L_{\text{aux}}$ ) nas unidades isoladas, conforme ilustração na **Figura 26**. Esta observação está relacionada às repulsões estéricas entre os ligantes que dominam as estruturas de equilíbrio dos complexos com íons lantanídeos, uma vez que as ligações  $\text{Ln}^{3+}$ -ligantes têm caráter essencialmente iônico.

**Figura 26** - Representação das distâncias  $\text{Eu}^{3+}$ -ligantes (iônicos e auxiliar ou neutro) no complexo e nas unidades isoladas.



Fonte: O autor.

As diferenças ( $\Delta L_i$  e  $\Delta L_N$ ) entre as médias das distâncias Eu-ligantes nos complexos ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  e  $L_N$ ) e nas unidades isoladas ( $L_{\text{Li}}$  e  $L_{\text{aux}}$ ) estão apresentadas na **Tabela 9** para complexos com ligantes iônicos contendo substituintes  $R = \text{alquil}$  e na **Tabela 10** para  $R = \text{aril}$ . Além disso, nestas tabelas estão apresentadas as diferenças entre as médias das distâncias Eu-ligantes em complexos diferentes, ou seja,  $\Delta d_1 = L_1(\text{complexo A}) - L_1(\text{complexo referência})$ , etc. e  $\Delta d_N = L_N(\text{complexo A}) - L_N(\text{complexo referência})$ , em que o complexo referência é  $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$  para  $R = \text{alquil}$  ou  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$  para  $R = \text{aril}$ .

**Tabela 9** - Distâncias médias Eu- $L_{ion}$  e Eu- $L_{aux}$  nos complexos  $[Eu(L_{ion})_3phen]$  ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  e  $L_N$ ) e nas unidades isoladas ( $L_{Li}$  e  $L_{aux}$ , onde  $L_{aux} = 2,42 \times 10^{-10}$  m) e suas diferenças ( $\Delta L_1$ ,  $\Delta L_2$ ,  $\Delta L_3$  e  $\Delta L_N$ ), diferenças entre estas distâncias ( $\Delta d_1$ ,  $\Delta d_2$ ,  $\Delta d_3$  e  $\Delta d_N$ ) no complexo de interesse e no complexo de referência,  $[Eu(acac)_3phen]$ , e a contribuição dominante na parte excitada das transições para os estados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ . Em que L e L' são ligantes iônicos e auxiliar, respectivamente. Distâncias e diferenças em  $10^{-10}$  m.

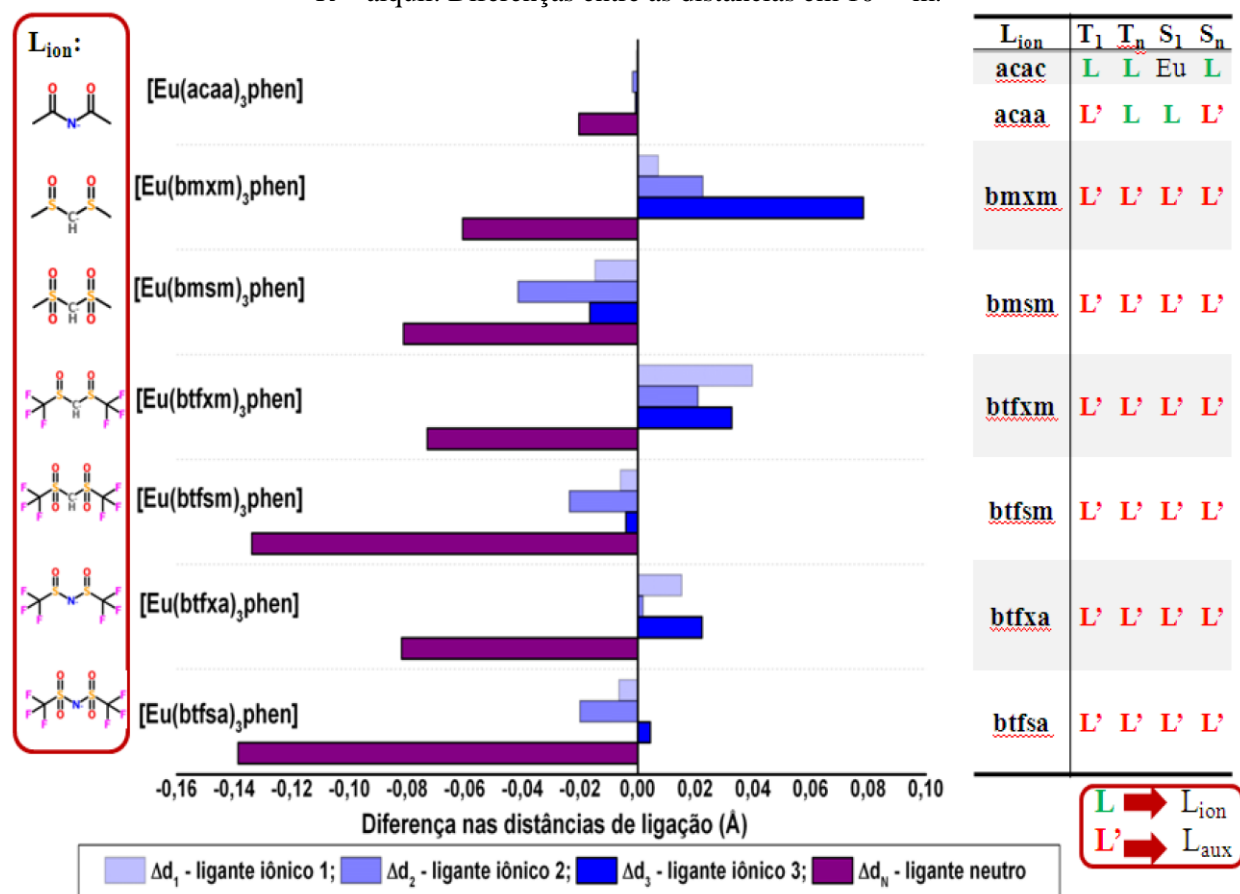
$L_{ion}$	$L_{Li}$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_N$	$d$	$d$	$d$	$d$	$L$	$L$	$L$	$L$	$T_1$	$T_n$	$S_1$	$S_n$
acac	2,24	2,42	2,42	2,40	2,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,17	0,15	0,26	L	L	Eu	L
acaa	2,24	2,41	2,41	2,40	2,66	0,00	0,00	0,00	-0,02	0,18	0,18	0,16	0,24	L'	L	L	L'
bmxm	2,24	2,42	2,44	2,48	2,62	0,01	0,02	0,08	-0,06	0,19	0,20	0,24	0,20	L'	L'	L'	L'
bmsm	2,25	2,40	2,37	2,38	2,60	-0,01	-0,04	-0,02	-0,08	0,15	0,13	0,13	0,18	L'	L'	L'	L'
btfxm	2,16	2,46	2,44	2,43	2,61	0,04	0,02	0,03	-0,07	0,30	0,28	0,27	0,19	L'	L'	L'	L'
btfsm	2,30	2,41	2,39	2,40	2,55	-0,01	-0,02	0,00	-0,13	0,11	0,09	0,09	0,13	L'	L'	L'	L'
btfxa	2,26	2,43	2,42	2,42	2,60	0,02	0,00	0,02	-0,08	0,17	0,16	0,16	0,18	L'	L'	L'	L'
btfsa	2,31	2,41	2,40	2,40	2,54	-0,01	-0,02	0,00	-0,14	0,10	0,09	0,10	0,12	L'	L'	L'	L'

Fonte: O autor.

Os valores das diferenças das distâncias Eu-ligantes na primeira esfera de coordenação ( $\Delta d_1$ ,  $\Delta d_2$ ,  $\Delta d_3$  e  $\Delta d_N$ ) também estão apresentados na **Figura 27**, para os complexos com ligantes iônicos contendo R = alquil e o o complexo  $[Eu(acac)_3phen]$  como referência. Quando o grupo CH é trocado por nitrogênio na posição  $\alpha$ , complexo  $[Eu(acaa)_3phen]$ , embora não haja muita diferença nas distâncias dos ligantes iônicos, pode-se observar uma diminuição nas distâncias Eu-fenantrolina, ou seja, uma maior aproximação entre a fenantrolina e o íon  $Eu^{3+}$ . De fato, há uma correlação entre esta diminuição da distância e o domínio da contribuição da fenantrolina na composição dos estados  $T_1$  e  $S_n$  conforme observado na **Tabela 9**.

Quando comparamos os complexos com grupos sulfóxidos,  $[Eu(bmxm)_3phen]$ ,  $[Eu(btfxm)_3phen]$  e  $[Eu(btfxa)_3phen]$ , em relação ao  $[Eu(acaa)_3phen]$ , podemos ver um maior afastamento dos ligantes iônicos e uma maior aproximação do ligante auxiliar. E, com isso, a fenantrolina torna-se o principal responsável pela composição dos estados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ . Para os complexos cujos ligantes iônicos que possuem grupos sulfonas,  $[Eu(bmsm)_3phen]$ ,  $[Eu(btfsm)_3phen]$  e  $[Eu(btfsa)_3phen]$ , são observadas menores distâncias Eu-ligante iônico e Eu-fenantrolina. Porém, a aproximação entre fenantrolina e európio é maior, sendo também observada a fenantrolina como principal responsável pela composição dos estados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ .

**Figura 27** - Diferenças entre as distâncias Eu-ligantes nos complexos e o complexo [Eu(acac)<sub>3</sub>phen] para R = alquil. Diferenças entre as distâncias em 10<sup>-10</sup> m.



Fonte: O autor.

**Tabela 10** - Distâncias médias Eu-L<sub>ion</sub> e Eu-L<sub>aux</sub> nos complexos [Eu(L<sub>ion</sub>)<sub>3</sub>phen] (L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> e L<sub>N</sub>) e nas unidades isoladas (L<sub>Li</sub> e L<sub>aux</sub>, onde L<sub>aux</sub> = 2,42x10<sup>-10</sup> m) e suas diferenças (ΔL<sub>1</sub>, ΔL<sub>2</sub>, ΔL<sub>3</sub> e ΔL<sub>N</sub>), diferenças entre estas distâncias (Δd<sub>1</sub>, Δd<sub>2</sub>, Δd<sub>3</sub> e Δd<sub>N</sub>) no complexo de interesse e no complexo de referência, [Eu(dbm)<sub>3</sub>phen], e a contribuição dominante na parte excitada das transições para os estados T<sub>1</sub>, T<sub>n</sub>, S<sub>1</sub> e S<sub>n</sub>. Em que L e L' são ligantes iônicos e auxiliar, respectivamente. Distâncias e diferenças em 10<sup>-10</sup> m.

L <sub>ion</sub>	L <sub>Li</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	L <sub>N</sub>	d	d	d	d	L	L	L	L	T <sub>1</sub>	T <sub>n</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>n</sub>
dbm	2,18	2,41	2,40	2,39	2,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,22	0,21	0,26	L	L	L	L
dcbm	2,12	2,39	2,39	2,38	2,78	-0,02	-0,02	-0,01	0,11	0,26	0,26	0,25	0,36	L	L'	L	L
dybm	2,15	2,39	2,38	2,37	2,65	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03	0,24	0,23	0,22	0,23	L	L'	L	L
dba	2,14	2,41	2,41	2,39	2,66	0,00	0,01	0,00	-0,02	0,27	0,27	0,25	0,24	L	L	L	L
dcba	2,13	2,41	2,41	2,39	2,66	0,00	0,00	0,00	-0,02	0,29	0,28	0,27	0,24	L	L'	L'	L
dyba	2,17	2,41	2,41	2,39	2,66	0,00	0,00	0,00	-0,02	0,24	0,24	0,22	0,24	L'	L	L	L
dbsm	2,25	2,40	2,37	2,38	2,60	-0,01	-0,03	-0,01	-0,08	0,15	0,13	0,14	0,18	L	L	L	L
dysm	2,24	2,40	2,38	2,38	2,60	-0,01	-0,02	-0,01	-0,08	0,15	0,14	0,14	0,18	L'	L'	L'	L'
dbxa	2,23	2,42	2,44	2,43	2,67	0,02	0,04	0,04	-0,01	0,19	0,20	0,20	0,25	L'	L	L'	L
dbsa	2,26	2,42	2,42	2,42	2,62	0,01	0,01	0,03	-0,06	0,16	0,16	0,16	0,20	L'	L'	L'	L
dcxa	2,24	2,42	2,44	2,44	2,66	0,01	0,03	0,06	-0,02	0,18	0,20	0,21	0,24	L'	L	L'	L'
dyxa	2,23	2,43	2,44	2,42	2,67	0,02	0,04	0,04	0,00	0,20	0,21	0,19	0,25	L'	L	L'	L'
dcsa	2,27	2,42	2,42	2,43	2,60	0,01	0,01	0,04	-0,08	0,16	0,15	0,16	0,18	L'	L'	L'	L
tpmp	2,21	2,40	2,40	2,41	2,70	-0,01	0,00	0,02	0,03	0,19	0,19	0,20	0,28	L'	L'	L'	L
tpip	2,17	2,43	2,45	2,44	2,73	0,02	0,05	0,06	0,05	0,26	0,28	0,27	0,31	L'	L'	L'	L'

Fonte: O autor.

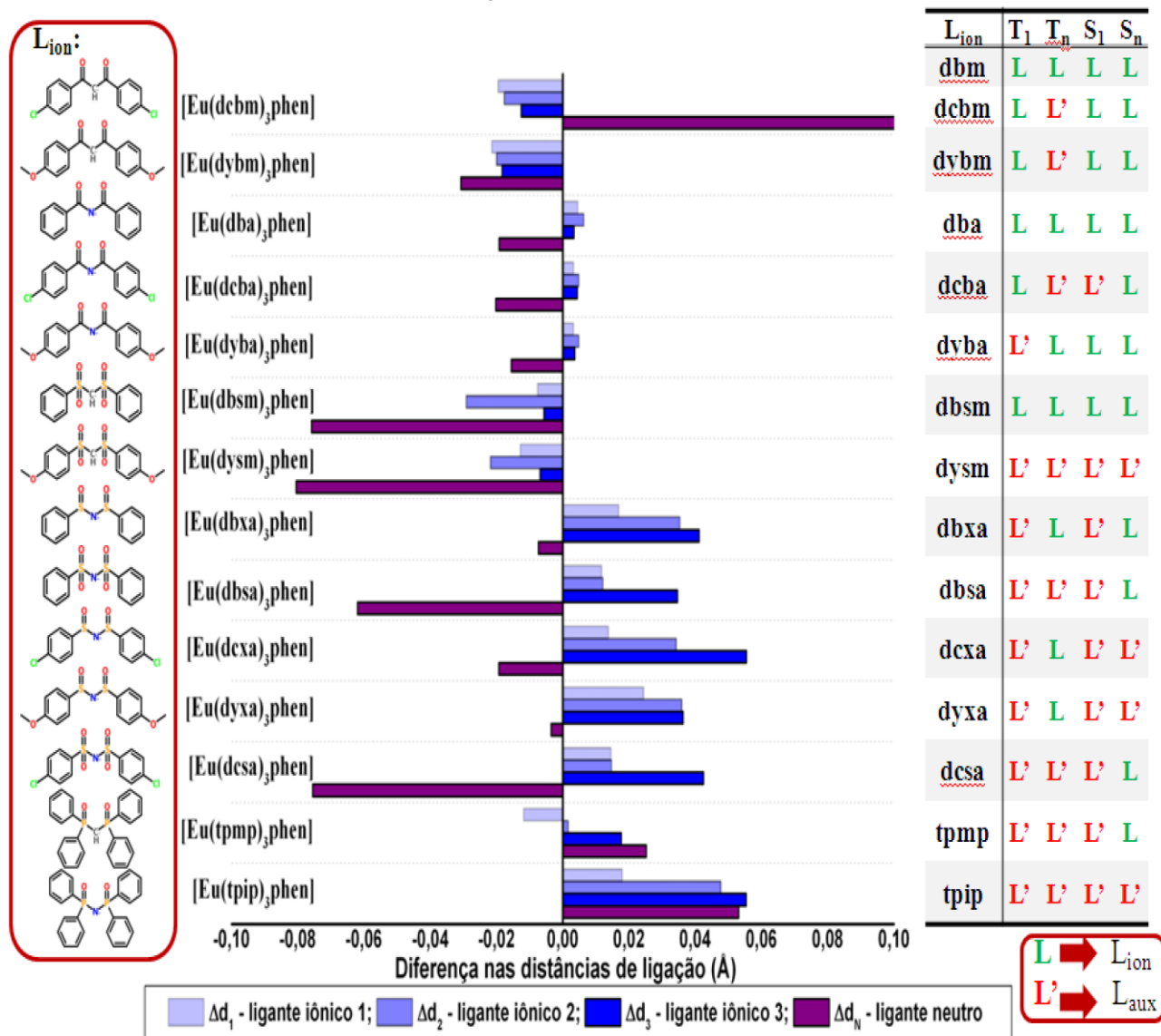
Na **Figura 28** estão ilustradas as diferenças das distâncias Eu-ligantes na primeira esfera de coordenação ( $\Delta d_1$ ,  $\Delta d_2$ ,  $\Delta d_3$  e  $\Delta d_N$ ) e os valores apresentados na **Tabela 10**, para os complexos com ligantes iônicos contendo R = aril e o complexo [Eu(dbm)<sub>3</sub>phen] como referência. Nos complexos [Eu(dcbm)<sub>3</sub>phen] e [Eu(dybm)<sub>3</sub>phen], com um grupo -Cl e -OCH<sub>3</sub> na posição *para* do anel aromático, respectivamente, ou seja, um grupo retirador e doador de elétrons, verifica-se um aumento na distância Eu-fenantrolina para o primeiro complexo e uma diminuição dessa distância para o segundo. Porém, em ambos os complexos há uma diminuição da distância Eu-ligantes iônicos. Observa-se também que o ligante iônico é o principal responsável na composição dos estados T<sub>1</sub>, S<sub>1</sub> e S<sub>n</sub>. Nos complexos [Eu(dba)<sub>3</sub>phen], [Eu(dcba)<sub>3</sub>phen] e [Eu(dyba)<sub>3</sub>phen], há um ligeiro aumento nas distâncias Eu-ligante iônico e uma diminuição das distâncias Eu-fenantrolina. Porém, o ligante iônico continua sendo o principal responsável na composição dos estados excitados. Esses três complexos, juntamente com [Eu(dcbm)<sub>3</sub>phen] e [Eu(dybm)<sub>3</sub>phen], possuem em seus ligantes iônicos grupos carbonila. Nos demais complexos, que serão discutidos a seguir, os ligantes iônicos possuem grupos sulfóxidos, sulfonas ou fosfinas no lugar das carbonilas.

Nos complexos [Eu(dbm)<sub>3</sub>phen] e [Eu(dysm)<sub>3</sub>phen] observa-se uma diminuição nas distâncias Eu-ligantes iônicos, e uma diminuição muito maior nas distâncias Eu-fenantrolina em relação ao complexo [Eu(dbm)<sub>3</sub>phen] de referência. Porém, apenas o segundo complexo, que tem um grupo doador na posição *para* do anel aromático, apresentou a fenantrolina como responsável pela composição dos estados excitados (**Tabela 10**).

Para os complexos [Eu(dbxa)<sub>3</sub>phen], [Eu(dcxa)<sub>3</sub>phen] e [Eu(dyxa)<sub>3</sub>phen], os quais possuem grupos sulfóxidos e nitrogênio na posição  $\alpha$ , observa-se uma pequena diminuição nas distâncias Eu-fenantrolina, mas um maior afastamento entre Eu<sup>3+</sup> e os ligantes iônicos. Nos complexos com grupos sulfonas e nitrogênio na posição  $\alpha$ , [Eu(dbsa)<sub>3</sub>phen] e [Eu(dcsa)<sub>3</sub>phen], foi observado uma grande diminuição nas distâncias Eu-fenantrolina, e um grande afastamento dos ligantes iônicos. Comum a esses cinco complexos é a localização dos estados excitados estar essencialmente na fenantrolina.

No caso dos complexos [Eu(tpip)<sub>3</sub>phen] e [Eu(tpmp)<sub>3</sub>phen] há um aumento das distâncias Eu-ligantes iônicos e Eu-fenantrolina e, em ambos, a fenantrolina apresenta a maior contribuição na composição dos estados excitados.

**Figura 28** - Diferenças entre as distâncias Eu-ligantes nos complexos e o complexo [Eu(dbm)<sub>3</sub>phen] para R = aril. Diferenças entre as distâncias em 10<sup>-10</sup> m.

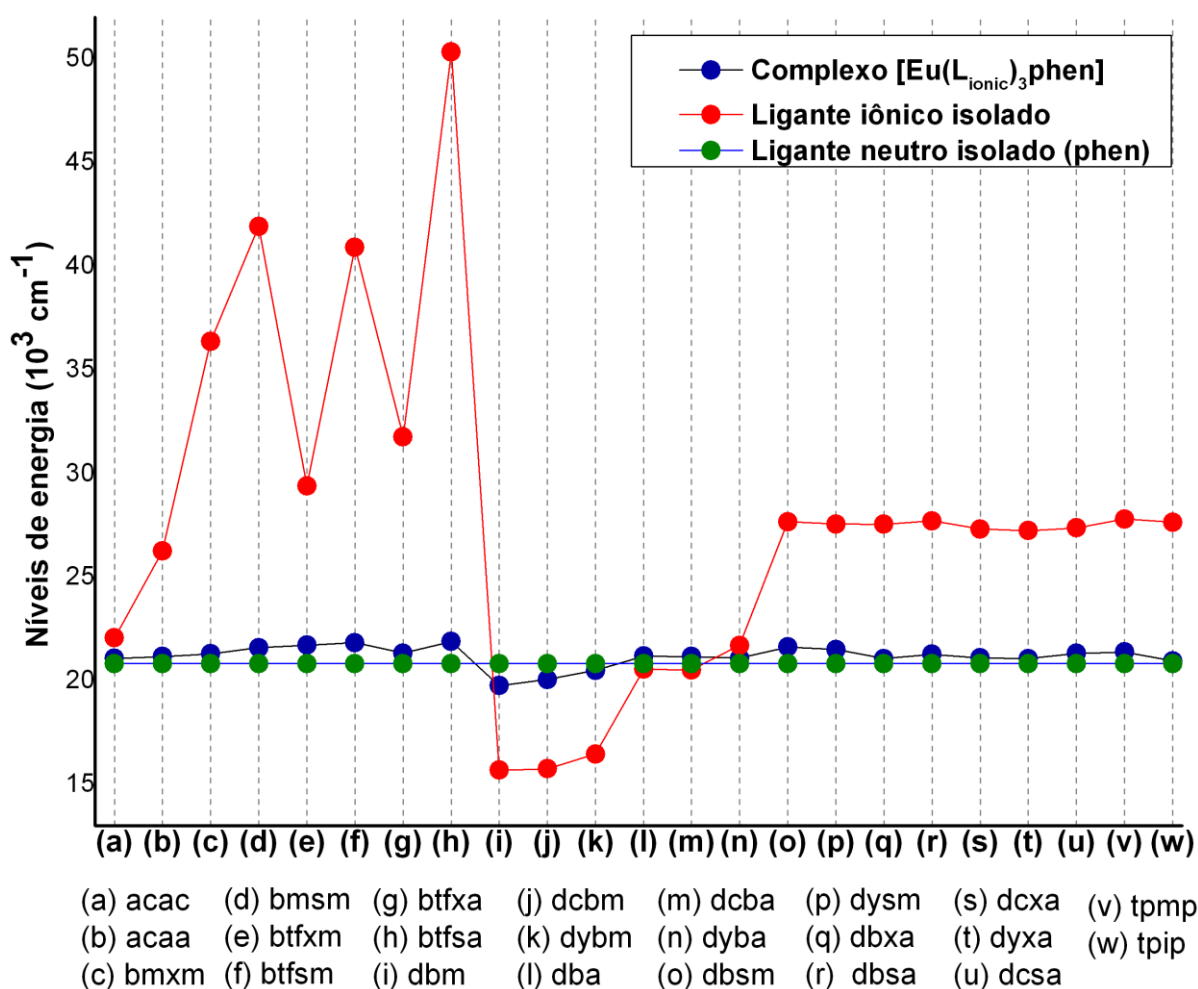


Fonte: O autor.

A origem das regularidades observadas nas energias dos estados excitados e nas suas composições é um aspecto importante no planejamento de novos complexos luminescentes e fotoestáveis. Em outras palavras, seria relevante determinar se estas regularidades observadas são devidas às propriedades intrínsecas dos ligantes ou são propriedades globais dos complexos. Para tanto, foram comparadas as energias dos estados tripletos mais baixo (T<sub>1</sub>) calculadas para os complexos e para os ligantes isolados. Por exemplo, as alterações dos átomos na parte bidentada dos ligantes iônicos com R = aquil mostraram uma maior aproximação da fenantrolina com o íon európio, e, segundo a **Figura 29**, essas alterações no ligante resultou em um aumento na energia do nível tripleto T<sub>1</sub> dos ligantes iônicos isolados, enquanto que a energia para o tripleto T<sub>1</sub> para a fenantrolina isolada manteve-se próximo ao

triplete  $T_1$  do complexo. Nos complexos em que os ligantes iônicos têm grupos sulfonas ou sulfóxidos (bmxm, bmsm, btfxm, btfsm, btfxa e btfsa), além da menor distância entre o európio e a fenantrolina, e maior energia para o estado  $T_1$  no ligante isolado, comparado com a energia  $T_1$  do acac isolado, observa-se uma maior contribuição da fenantrolina na composição dos estados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ . Nos complexos  $[Eu(acac)_3phen]$  e  $[Eu(aca)_3phen]$ , o ligante isolado acaa tem uma maior energia para  $T_1$  comparado ao ligante acac isolado, fazendo com que a energia de  $T_1$  do ligante isolado acaa seja mais afastada do estado  $T_1$  do complexo. Com essas diferenças nas energias dos estados  $T_1$ , tem-se que a fenantrolina começa a apresentar uma maior influência na composição dos estados excitados  $T_1$  e  $S_n$  no complexo  $[Eu(aca)_3phen]$ .

**Figura 29** - Energia do primeiro estado tripleto  $T_1$  (em  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nos complexos  $[Eu(L_{\text{ion}})_3phen]$ , nos ligantes iônicos isolados e na fenantrolina isolada.



Fonte: O autor.

Pode-se observar na **Figura 29**, que os ligantes iônicos isolados com R = aril (dbm, dcbm, dybm, dba, dcba e dyba) apresentam energias dos estados tripletos  $T_1$  menores ou próximas aos dos estados tripletos  $T_1$  no complexo e, como discutido nas seções anteriores, os ligantes iônicos têm grande influência na formação dos estados excitados para os complexos com esses ligantes. Entretanto, quando o grupo carbonila é substituído por grupos sulfóxidos ou sulfonas, ocorre um aumento nas energias dos estados tripletos  $T_1$ , e a fenantrolina passa a ser o maior responsável na composição dos estados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ . O ligante isolado dbsm apesar de ter maior energia em relação ao  $T_1$  da fenantrolina isolada e do complexo, e ter o grupo CH na posição  $\alpha$ , além de grupos sulfona nas posições  $\beta$ , tem o ligante iônico (dbsm) como responsável na composição dos estados excitados do complexo.

Na **Tabela 11** estão apresentados os valores da energia do primeiro estado tripleto ( $E_{T1}$ ), comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{ex}$ ), e a força de oscilador ( $f$ ) para os ligantes isolados.

**Tabela 11** - Valores calculados para as energias do primeiro estado tripleto ( $E_{T1}$ ), comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) e força de oscilador ( $f$ ) para os ligantes isolados.

Ligante isolado	$E_{T1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{ex}$ (nm)	$f$	Ligante isolado	$E_{T1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{ex}$ (nm)	$f$
acac	22.058	262	0,3049	dbxa	27.540	218	0,1495
acaa	26.247	233	0,1423	dbsa	27.707	216	0,1694
bmxm	36.368	213	0,1301	dcxa	27.312	270	0,0707
bmsm	41.918	149	0,1553	dyxa	27.232	221	0,1895
btfxm	29.398	231	0,1119	dcsa	27.362	226	0,2077
btfsm	40.915	165	0,2052	tpmp	27.788	243	0,0382
btfxa	31.777	256	0,0654	tpip	27.636	244	0,0734
btfsa	50.333	147	0,0858	phen	20.829	234	0,7047
dbm	15.683	354	0,3753	H <sub>2</sub> O	56.226	92	0,2004
dcbm	15.746	346	0,4144	terpy	23.098	223	0,4797
dybm	16.461	224	0,4814	tpytriaz	23.187	250	0,5861
dba	20.553	223	0,4045	tta	15.332	331	0,3265
dcba	20.513	300	0,3010	dbso	27.838	168	0,3990
dyba	21.700	288	0,3765	dmsO	37.757	129	0,1470
dbsm	27.667	201	0,1175	tppo	27.803	180	0,2453
dysm	27.557	207	0,2872				

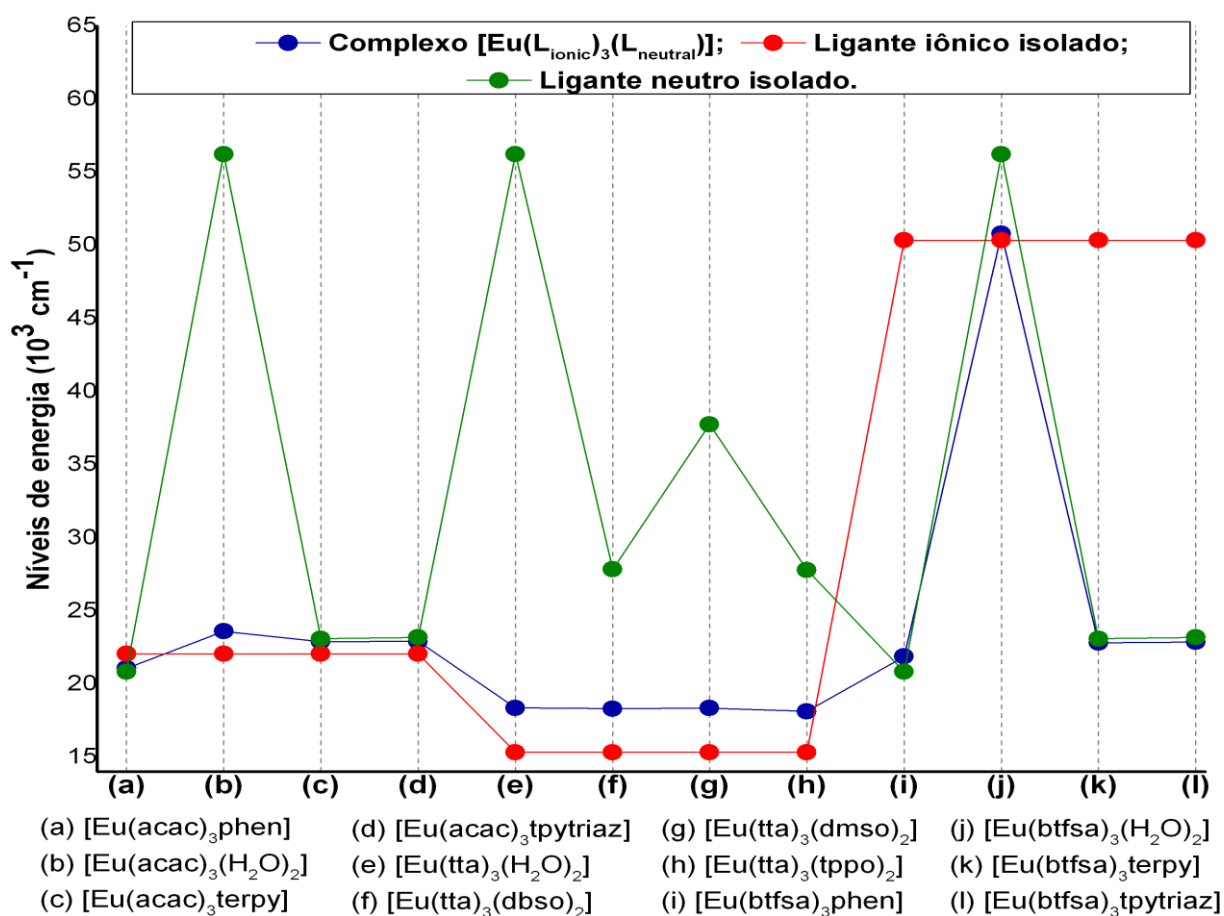
Fonte: O autor.

Uma vez analisados de forma sistemática os efeitos dos ligantes iônicos, deve-se analisar os efeitos dos ligantes auxiliares nas energias do primeiro estado tripleto  $T_1$ , comparando-se estas energias para os ligantes iônicos isolados, ligantes auxiliares isolados e

nos complexos. Para tanto, foram selecionados os complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$  com  $\text{L}_{\text{ion}} = \text{acac}$ ,  $\text{tta}$  e  $\text{btfsa}$  e o ligante  $\text{L}_{\text{aux}}$  foi modificado sistematicamente. Como pode ser observado na **Figura 30**, nos complexos  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$ , os ligantes auxiliares isolados  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{dmso}$ ,  $\text{dbso}$  e  $\text{tpo}$  apresentam energias do primeiro estado tripleto  $T_1$  maiores que a do ligante iônico  $\text{tta}$  isolado, e assim os estados tripletos  $T_1$  nos complexos apresentaram contribuição dominante do ligante  $\text{tta}$ .

Para os complexos  $[\text{Eu}(\text{btfsa})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$ , o grupo sulfona aumenta a energia do estado tripleto  $T_1$  do ligante  $\text{btfsa}$  isolado em comparação com os ligantes auxiliares  $\text{phen}$ ,  $\text{terpy}$  e  $\text{tpytriaz}$ , os quais são responsáveis pela composição dos estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ . Exceto para o complexo  $[\text{Eu}(\text{btfsa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , em que a energia do estado tripleto  $T_1$  para o ligante  $\text{H}_2\text{O}$  isolado é maior que o estado tripleto do ligante  $\text{btfsa}$  e, portanto, o ligante iônico  $\text{btfsa}$  é o responsável pela composição dos estados excitados.

**Figura 30** - Energia do primeiro estado tripleto  $T_1$  (em  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$  com  $\text{L}_{\text{ion}} = \text{acac}$ ,  $\text{tta}$  e  $\text{btfsa}$ , e diferentes ligantes  $\text{L}_{\text{aux}}$ , nos ligantes iônicos isolados e na fenantrolina isolada.



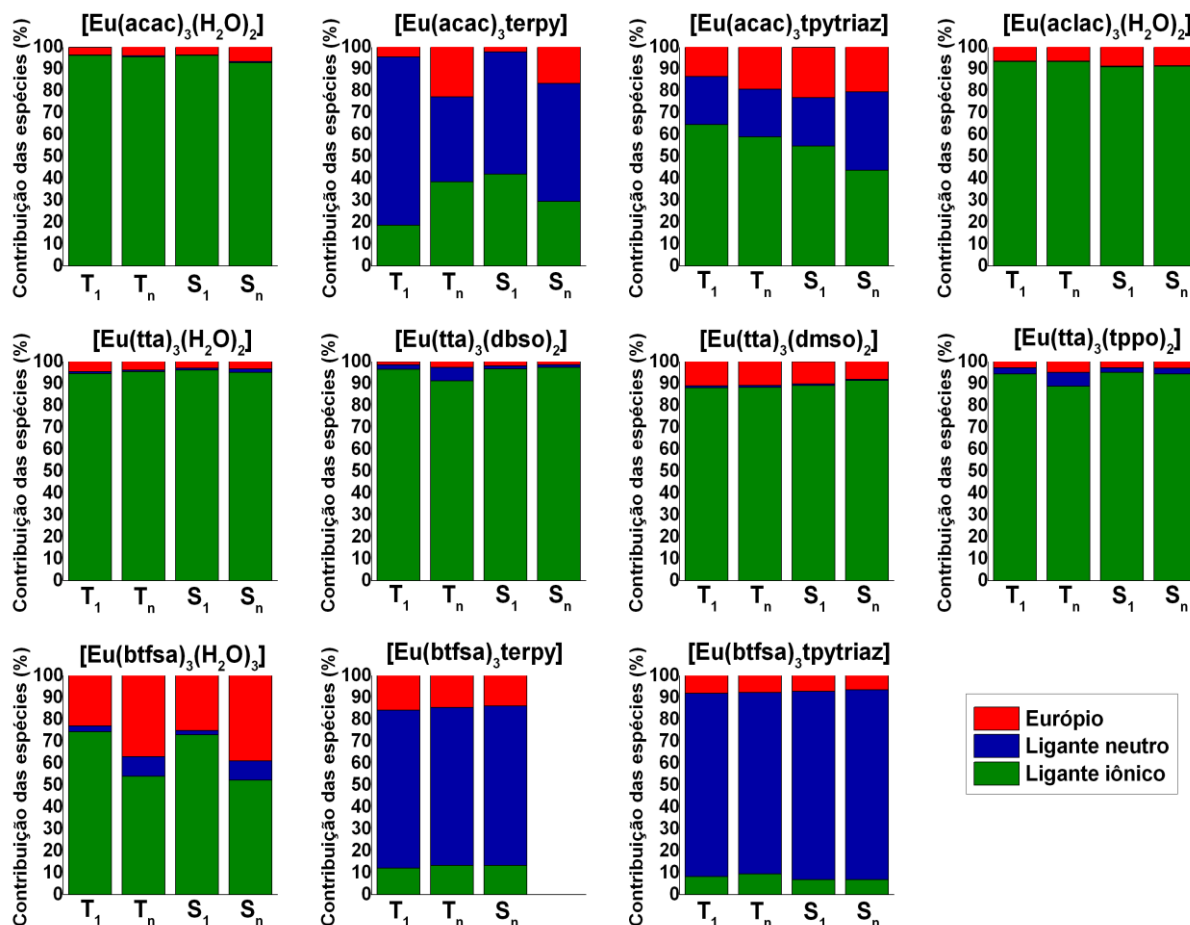
Fonte: O autor.



Para os complexos  $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$ , a energia do primeiro estado tripleto  $T_1$  para o ligante isolado acac é muito próxima das energias de  $T_1$  nos ligantes auxiliares phen, terpy e tpytriaz isolados e menor que a energia de  $T_1$  para  $\text{H}_2\text{O}$  isolado. Portanto, os complexos  $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$ ,  $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{tpytriaz})]$  e  $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  tem o ligante acac como majoritário na composição dos estados excitados. O complexo  $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{terpy})]$  foi uma exceção às observações feitas até aqui, pois apesar do ligante terpy isolado ter energia de  $T_1$  muito próxima do ligante acac isolado, o ligante terpy aparece com a maior contribuição na composição dos estados excitados  $T_1$ ,  $T_n$ ,  $S_1$  e  $S_n$ . As contribuições da parte excitada das transições e os valores para as contribuições dos ligantes para os estados excitados estão apresentados, respectivamente, na **Figura 31** e na **Tabela 12**.

Como visto anteriormente, os estados tripletos e singletos do complexo  $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$  são formados basicamente pelo ligante iônico acac, mesmo que as energias do do estado tripleto  $T_1$  dos ligantes isolados acac e phen sejam muito próximas entre si.

**Figura 31** - Contribuições percentuais do  $\text{Eu}^{3+}$  e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe os estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$  com  $\text{L}_{\text{ion}} = \text{acac, tta e btfsa}$ .



Fonte: O autor.

**Tabela 12** - Contribuições dos ligantes iônicos ( $L_{ion}$ ), ligante auxiliar ( $L_{aux}$ ) e európio (Eu) na composição dos estados excitados dos complexos  $[Eu(L_{ion})_3(L_{aux})_n]$  com  $L_{ion} = \text{acac, tta e btfsa}$ .  
 Notação: “trns” é a representação percentual das transições escolhidas para cada estado excitado, “F.” é a representação dos orbitais no estado inicial das transições, e “E.” é a representação dos orbitais no estado final das transições.

		$T_1$				$T_n$				$S_1$				$S_n$			
		trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu	trns	$L_{ion}$	$L_{aux}$	Eu
$[Eu(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	F.	96,5	94,1	1,7	4,2	95,7	96,4	1,90	1,6	95,9	97,8	0,2	2,0	97,8	92,2	0,5	7,3
	E.		96,2	0,2	3,5		95,4	0,6	4,0		96,1	0,2	3,7		92,9	0,5	6,6
$[Eu(\text{acac})_3\text{terpy}]$	F.	85,7	20,0	70,9	9,7	94,2	32,0	43,4	25,0	98,6	26,0	60,2	14,0	93,4	25,0	62,9	13,0
	E.		23,0	72,2	4,6		44,0	53,2	2,5		45,0	52,9	2,4		29,0	58,3	13,0
$[Eu(\text{acac})_3\text{tpytriaz}]$	F.	86,5	47,8	44,2	7,9	88,8	29,2	56,4	14,4	98,5	29,4	55,5	15,1	88,8	20,3	70,2	9,5
	E.		64,6	21,9	13,5		59,0	21,7	19,3		54,8	22,1	23,0		43,7	35,9	20,4
$[Eu(\text{aclac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	F.	96,7	97,5	0,7	1,9	95,3	98,4	0,4	1,2	95,1	97,1	0,2	2,7	97,8	96,8	0,6	2,5
	E.		93,4	0,2	6,4		93,4	0,2	6,4		91,0	0,2	8,8		91,3	0,2	8,5
$[Eu(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	F.	92,9	97,7	0,4	1,9	96,3	97,9	0,6	1,5	95,2	97,4	0,4	2,2	96,4	96,7	0,6	2,7
	E.		94,6	0,8	4,6		95,4	0,7	3,9		96,1	0,9	3,0		95,1	1,6	3,3
$[Eu(\text{tta})_3(\text{dbso})_2]$	F.	87,2	92,7	3,2	4,1	90,4	79,9	18,2	1,9	95,9	92,4	2,5	5,1	96,4	92,3	2,5	3,1
	E.		96,5	2,1	1,3		91,2	6,1	2,7		96,7	1,4	1,9		97,3	1,2	2,7
$[Eu(\text{tta})_3(\text{dmso})_2]$	F.	92,0	93,3	0,9	5,8	91,5	90,4	3,9	5,7	96,5	88,7	0,9	10,5	96,9	88,9	1,0	10,1
	E.		88,0	0,9	11,1		88,2	0,9	10,9		89,1	0,7	10,1		91,3	0,6	8,1
$[Eu(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$	F.	91,8	86,9	4,9	8,2	93,3	73,3	24,1	2,6	96,9	86,8	5,4	7,9	94,1	87,0	6,3	6,7
	E.		94,4	2,8	2,8		88,8	6,3	4,9		95,0	2,2	2,8		94,4	2,6	3,0
$[Eu(\text{btfsa})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	F.	86,7	88,6	4,1	7,3	79,7	87,9	4,6	7,6	91,9	88,8	4,2	7,0	71,6	89,3	3,9	6,8
	E.		74,5	2,5	23,0		54,0	9,1	36,9		73,0	2,0	25,0		52,4	8,7	38,9
$[Eu(\text{btfsa})_3\text{terpy}]$	F.	83,8	8,6	86,8	4,6	90,9	20,6	72,6	6,8	-	-	-	-	95,2	3,4	93,5	3,1
	E.		12,1	72,1	15,8		13,4	72,0	14,6		-	-	-		13,4	72,8	13,8
$[Eu(\text{btfsa})_3\text{tpytriaz}]$	F.	84,2	8,7	87,3	4,0	93,9	10,5	88,2	1,3	97,8	2,0	97,2	0,9	95,5	4,7	92,4	2,9
	E.		8,3	83,7	8,1		9,6	82,7	7,7		6,8	86,1	7,1		6,8	86,7	6,6

Fonte: O autor.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 6.1 Conclusões

Os estudos sistemáticos dos complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$ , com  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}^1\text{-Y-X-Y-R}^2]^-$  sendo  $\text{X} = \text{C}(\text{Z})$  e  $\text{N}$ ,  $\text{Y} = \text{C}(\text{O})$ ,  $\text{S}(\text{O})$ ,  $\text{S}(\text{O})_2$  e  $\text{P}(\text{O})$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  alquil e aril e  $\text{Z} = \text{H}$ ,  $\text{Cl}$ , alquil, além de  $\text{L}_{\text{aux}} = \text{phen}$ ,  $\text{terpy}$ ,  $\text{tpytriaz}$ ,  $\text{dmsO}$ ,  $\text{tppo}$ , e  $\text{H}_2\text{O}$ , utilizando métodos DFT e TDDFT forneceram tendências e correlações relevantes para o planejamento de novos complexos luminescentes e fotoestáveis. De fato, analisando-se as contribuições dos ligantes (iônicos e auxiliar) na composição dos principais estados excitados dos complexos, a saber, primeiro estado tripleto  $\text{T}_1$ , primeiro estado singleto  $\text{S}_1$ , estado tripleto  $\text{T}_n$  mais próximo energeticamente do estado  $\text{S}_1$  e do estado singleto com maior força de oscilador  $\text{S}_n$ , pode-se observar uma correlação entre a fotoestabilidade dos complexos frente à irradiação ultravioleta (UV) e a composição destes estados excitados. De acordo com o estudo computacional, e em comparação a dados experimentais disponíveis sobre fotoestabilidade, pode-se inferir que estes estados excitados, especialmente o estado tripleto  $\text{T}_1$ , quando estão essencialmente localizados nos ligantes iônicos, o complexo apresenta fotodegradação sob irradiação UV. Quando estes estados estão localizados no ligante auxiliar que é aromático e mais robusto fotoquimicamente, os complexos são fotoestáveis quando irradiados com UV. A localização dos estados excitados pode ser correlacionada com as energias destes estados nos ligantes isolados, mas há exceções ou casos limítrofes, que sugerem ser mais adequada a modelagem completa dos complexos.

De modo geral, a substituição do grupo CH pelo nitrogênio no ligante iônico (X) causa um aumento das energias dos estados excitados e os complexos  $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$  com  $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}^1\text{-Y-N-Y-R}^2]^-$  e  $\text{L}_{\text{aux}} = \text{phen}$ ,  $\text{terpy}$ ,  $\text{tpytriaz}$ , apresentam estados excitados localizados principalmente no ligante auxiliar, possivelmente sendo fotoestáveis e altamente luminescentes, pois osciladores com alta frequência são removidos e os estados tripletos  $\text{T}_1$  apresentam energias próximas dos estados  $^5\text{D}_2$  ou até  $^5\text{L}_6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Com isso, mais estados aceitadores de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$  tornam-se ativos, abrindo novos canais mais eficientes de transferência de energia e, principalmente, diminuindo as taxas de retro-transferência de energia. Com isso, a previsão é que estes complexos apresentem altas eficiências de sensibilização do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Foram utilizados complexos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos  $[\text{R}^1\text{-C}(\text{O})\text{-C}(\text{Z})\text{-C}(\text{O})\text{-R}^2]^-$ , com vários grupos Z, com a finalidade de observar algum efeito relacionado ao tautomerismo

ceto-enol. E, ao que parece, esse mecanismo talvez não seja o mais adequado para explicar a facilidade de fotodegradação destes complexos sob irradiação UV. Cabe notar, entretanto, que os substituintes em Z afetam significativamente as energias dos estados excitados, assim como grupos retiradores de elétrons fortes em  $R^1$  e  $R^2$  que diminuem as energias destes estados. De fato, uma combinação de  $R^1 = R^2 = -CH_2NO_2$  com  $Z = -NO_2$  pode produzir complexos com estados tripleto com energias baixas o suficiente para sensibilizar de maneira eficiente íons lantanídeos luminescentes na região do infravermelho próximo.

Foram ainda estabelecidas correlações entre as energias dos estados excitados e de suas composições com as distâncias Eu-ligantes nos complexos, as quais dependem da natureza do ligante iônico e do ligante auxiliar. Por exemplo, mudanças na parte bidentada do anel ( $X = CH \rightarrow N$  ou  $Y = C(O) \rightarrow S(O)$  ou  $S(O)_2$ ), em geral, provocam a aproximação entre ligante auxiliar e o íon  $Ln^{3+}$ , e um aumento das distâncias Eu-ligantes iônicos comparados aos complexos de referência ( $[Eu(acac)_3(phen)]$  e  $[Eu(dbm)_3(phen)]$ ). Os complexos com ligantes iônicos contendo  $R^1$  e  $R^2 =$  alquil são mais suscetíveis às mudanças realizadas na parte bidentada do ligante, fazendo com que o ligante auxiliar contribua mais para a composição dos estados excitados quando comparado aos complexos com ligantes iônicos contendo  $R^1$  e  $R^2 =$  aril.

Logo, estas observações, tendências e padrões são relevantes e úteis no planejamento de novos compostos luminescentes com íon  $Eu^{3+}$ , que possam ser fotoestáveis sob irradiação UV e, assim, viabilizar a aplicação comercial destes complexos e seus materiais.

## 6.2 Perspectivas

Realizar estudos sistemáticos e de validação (*benchmarks*) dos métodos computacionais, tanto nas estruturas calculadas quanto nas energias dos estados excitados comparadas aos valores experimentais.

Realizar estudos experimentais, pelo nosso grupo de pesquisa ou por colaboradores, da fotoestabilidade de alguns complexos reportados aqui, com a finalidade de verificar as hipóteses levantadas. Isso proporcionará interessantes ferramentas para a compreensão do processo de transferência de energia e a importância de determinados estados excitados nesse processo. Além da influência que os ligantes, aqui reportados, têm em relação à fotoestabilidade.

Estudo completo da luminescência destes complexos através dos cálculos das taxas de transição e resolução das equações de taxa.

Cálculos das energias dos estados de transferência de carga ligante-metal LMCT (*ligand-to-metal charge transfer*) que são relevantes para os complexos com íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

## REFERÊNCIAS

- (1) Cosmos: A Spacetime Odyssey. *Unafraid of the Dark*; Direção: Ann Druyan; 20th Television: United States, 2014.
- (2) Bünzli, J.-C. G. *Lanthanides*. Em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2013.
- (3) Bünzli, J.-C. G.; Eliseeva, S. V. *Intriguing Aspects of Lanthanide Luminescence*. Chem. Sci. 2013, 4 (5), 1939.
- (4) Weissman, S. I. *Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium*. J. Chem. Phys. 1942, 10 (4), 214–217.
- (5) Bünzli, J.-C. G. *On the Design of Highly Luminescent Lanthanide Complexes*. Coord. Chem. Rev. 2015, 293–294, 19–47.
- (6) de Sá, G.; Malta, O.; de Mello Donegá, C.; Simas, A.; Longo, R.; Santa-Cruz, P.; da Silva, E. *Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes*. Coord. Chem. Rev. 2000, 196 (1), 165–195.
- (7) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Taking Advantage of Luminescent Lanthanide Ions*. Chem. Soc. Rev. 2005, 34 (12), 1048.
- (8) Binnemans, K. *Rare-Earth Beta-Diketonates*. Em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier B.V, 2005.
- (9) Pagnot, T.; Audebert, P.; Tribillon, G. *Photostability Study of Europium Dibenzolymethide Embedded in Polystyrene Thin Films with High Concentration*. Chem. Phys. Lett. 2000, 322 (6), 572–578.
- (10) Gameiro, C.; da Silva, E.; Alves, S.; de Sá, G.; Santa-Cruz, P. *Lanthanide Complexes Dispersed in Enamel: A Promising New Material for Photonic Devices*. J. Alloys Compd. 2001, 323–324, 820–823.

- (11) Nockemann, P.; Beurer, E.; Driesen, K.; Van Deun, R.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. *Photostability of a Highly Luminescent Europium  $\beta$ -Diketonate Complex in Imidazolium Ionic Liquids*. Chem. Commun. 2005, No. 34, 4354.
- (12) Lima, P. P.; Sá Ferreira, R. A.; Freire, R. O.; Almeida Paz, F. A.; Fu, L.; Alves, S.; Carlos, L. D.; Malta, O. L. *Spectroscopic Study of a UV-Photostable Organic-Inorganic Hybrids Incorporating an  $\text{Eu}^{3+}$   $\beta$ -Diketonate Complex*. ChemPhysChem 2006, 7 (3), 735–746.
- (13) Lima, P. P.; Almeida Paz, F. A.; Ferreira, R. A. S.; de Zea Bermudez, V.; Carlos, L. D. *Ligand-Assisted Rational Design and Supramolecular Tectonics toward Highly Luminescent  $\text{Eu}^{3+}$ -Containing Organic–Inorganic Hybrids*. Chem. Mater. 2009, 21 (21), 5099–5111.
- (14) Songzhu, L.; Xiangting, D.; Jinxian, W.; Guixia, L.; Wenshen, Y.; Ruokun, J. *Fabrication of  $\text{Eu}(\text{III})$  Complex Doped Nanofibrous Membranes and Their Oxygen-Sensing Properties*. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2010, 77 (4), 885–889.
- (15) Kai, J.; Felinto, M. C. F. C.; Nunes, L. A. O.; Malta, O. L.; Brito, H. F. *Intermolecular Energy Transfer and Photostability of Luminescence-Tuneable Multicolour PMMA Films Doped with Lanthanide– $\beta$ -Diketonate Complexes*. J. Mater. Chem. 2011, 21 (11), 3796.
- (16) Meshkova, S. B.; Topilova, Z. M.; Nazarenko, N. A.; Litvinenko, A. V.; Efryushina, N. P. *Improving the Selectivity of the Luminescence Determination of Europium(III) with the Use of a Zirconium Phosphate Solid Support*. J. Anal. Chem. 2004, 59 (3), 246–249.
- (17) Zhang, H.; Xu, Y.; Yang, W.; Li, Q. *Dual-Lanthanide-Chelated Silica Nanoparticles as Labels for Highly Sensitive Time-Resolved Fluorometry*. Chem. Mater. 2007, 19 (24), 5875–5881.
- (18) Huang, X.; Wang, Q.; Yan, X.; Xu, J.; Liu, W.; Wang, Q.; Tang, Y. *Encapsulating a Ternary Europium Complex in a Silica/Polymer Hybrid Matrix for High Performance Luminescence Application*. J. Phys. Chem. C 2011, 115 (5), 2332–2340.

- (19) Kłonkowski, A. M.; Szalkowska, I.; Lis, S.; Pietraszkiewicz, M.; Hnatejko, Z. *Luminescent Materials Consisting of Eu(III) Ions Complexed with Cryptand Ligand and Coligands Entrapped in Xerogel Matrices*. J. Lumin. 2005, 115 (3–4), 122–130.
- (20) Souza, A. P.; Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; Alves, S.; Malta, O. L. *Novel Europium and Gadolinium Complexes with Methaneseleninate as Ligand: Synthesis, Characterization and Spectroscopic Study*. Inorg. Chem. Commun. 2012, 15, 97–101.
- (21) Zheng, W.; Li, S.-J.; Li, C.-H.; Zheng, Y.-X.; You, X.-Z. *Dramatic Improvement in Photostability of Luminescent Eu(III) Complexes with Tetraphenylimidodiphosphinate Ligand*. J. Lumin. 2014, 146, 544–549.
- (22) Huang, C. *Rare Earth Coordination Chemistry*; Huang, C., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010.
- (23) Binnemans, K. *Interpretation of Europium(III) Spectra*. Coord. Chem. Rev. 2015, 295, 1–45.
- (24) Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Freeman, J. J. *Spectroscopic Studies of Rare Earth Chelates*. J. Phys. Chem. 1962, 66 (12), 2493–2499.
- (25) Whan, R. E.; Crosby, G. A. *Luminescence Studies of Rare Earth Complexes: Benzoylacetate and Dibenzoylmethide Chelates*. J. Mol. Spectrosc. 1962, 8 (1–6), 315–327.
- (26) Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M. *Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State*. J. Chem. Phys. 1961, 34 (3), 743–748.
- (27) Sato, S.; Wada, M. *Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth  $\beta$ -Diketone Chelates*. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1970, 1955–1962.
- (28) Shavaleev, N. M.; Eliseeva, S. V.; Scopelliti, R.; Bünzli, J. C. G. *Designing Simple Tridentate Ligands for Highly Luminescent Europium Complexes*. Chem. - A Eur. J. 2009, 15 (41), 10790–10802.



- (29) Shavaleev, N. M.; Gummy, F.; Scopelliti, R.; Bünzli, J. C. G. *Highly Luminescent Homoleptic Europium Chelates*. *Inorg. Chem.* 2009, 48 (13), 5611–5613.
- (30) Bünzli, J.-C. G.; Eliseeva, S. V. *Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds*. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Elsevier, 2013.
- (31) Kasprzycka, E.; Trush, V. A.; Amirkhanov, V. M.; Jerzykiewicz, L.; Malta, O. L.; Legendziewicz, J.; Gawryszewska, P. *Contribution of Energy Transfer from the Singlet State to the Sensitization of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> Luminescence by Sulfonamidophosphates*. *Chem. - A Eur. J.* 2017, 23 (6), 1318–1330.
- (32) Emsley, J. *The Composition, Structure and Hydrogen Bonding of the  $\beta$ -Diketones*. *Em Complex Chemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg; 1984, 147–191.
- (33) Burdett, J. L.; Rogers, M. T. *Keto-Enol Tautomerism in  $\beta$ -Dicarbonyls Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. I. Proton Chemical Shifts and Equilibrium Constants of Pure Compounds*. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86 (11), 2105–2109.
- (34) Zhao, C.; Feng, L.; Xu, B.; Ren, J.; Qu, X. *Synthesis and Characterization of Red-Luminescent Graphene Oxide Functionalized with Silica-Coated Eu<sup>3+</sup> Complex Nanoparticles*. *Chem. - A Eur. J.* 2011, 17 (25), 7007–7012.
- (35) Borisov, S. M.; Fischer, R.; Saf, R.; Klimant, I. *Exceptional Oxygen Sensing Properties of New Blue Light-Excitable Highly Luminescent Europium(III) and Gadolinium(III) Complexes*. *Adv. Funct. Mater.* **2014**. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401754>.
- (36) Ding, Y.; Wang, Y.; Li, H.; Duan, Z.; Zhang, H.; Zheng, Y. *Photostable and Efficient Red-Emitters Based on Zeolite L Crystals*. *J. Mater. Chem.* 2011, 21 (38), 14755.
- (37) Xu, Q.; Li, L.; Liu, X.; Xu, R. *Incorporation of Rare-Earth Complex Eu(TTA)4C5H5NC16H33 into Surface-Modified S-MCM-41 and Its Photophysical Properties*. *Chem. Mater.* 2002, 14 (2), 549–555.
- (38) Li, S.; Song, H.; Li, W.; Ren, X.; Lu, S.; Pan, G.; Fan, L.; Yu, H.; Zhang, H.; Qin, R.; et al. *Improved Photoluminescence Properties of Ternary Terbium Complexes in Mesoporous Molecule Sieves*. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110 (46), 23164–23169.

- (39) Moretti, E.; Talon, A.; Storaro, L.; Le Donne, A.; Binetti, S.; Benedetti, A.; Polizzi, S. *Concentration Quenching and Photostability in Eu(Dbm)<sub>3</sub>phen Embedded in Mesoporous Silica Nanoparticles*. J. Lumin. 2014, 146, 178–185.
- (40) Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; De Zea Bermudez, V.; Ribeiro, S. J. L. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. *Advanced Materials*. 2009, 21(5), 509–534.
- (41) Klonkowski, A. M.; Grobelna, B.; But, S.; Lis, S. *Luminescent Materials Consisting of Eu(III) Ions Complexed in Heteropolyoxometalates Incorporated into Silica Xerogels*. J. Non. Cryst. Solids 2006, 352 (21–22), 2213–2219.
- (42) Yan, B.; Wang, Q.-M. *Two Luminescent Molecular Hybrids Composed of Bridged Eu(III)- $\beta$ -Diketone Chelates Covalently Trapped in Silica and Titanate Gels*. Cryst. Growth Des. 2008, 8 (5), 1484–1489.
- (43) Fukuda, T.; Yamauchi, S.; Honda, Z.; Kamata, N.; Kijima, N. *Stability of Sol-Gel Derived Glass Coated Eu Complex Using Deuterated Methanol*. Phys. status solidi - Rapid Res. Lett. 2009, 3 (9), 296–298.
- (44) Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; de Zea Bermudez, V.; Julián-López, B.; Escribano, P. *Progress on Lanthanide-Based Organic–inorganic Hybrid Phosphors*. Chem. Soc. Rev. 2011, 40 (2), 536–549.
- (45) Xu, J.; Ma, Y.; Jia, L.; Huang, X.; Deng, Z.; Wang, H.; Liu, W.; Tang, Y. *Assembly, Stabilities, and Photophysical Behaviors of Highly Efficient Luminescent Materials Fabricated from a Terbium Complex Doped Silica/Polymer Hybrids*. Mater. Chem. Phys. 2012, 133 (1), 78–86.
- (46) Yi, S.; Wang, J.; Chen, X. *Enhanced Energy Transfer Efficiency and Stability of Europium  $\beta$ -Diketonate Complex in Ionic Liquid-Based Lyotropic Liquid Crystals*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17 (31), 20322–20330.
- (47) Yang, D.; Xu, Y.; Yao, Y.; Zhang, J.; Wang, J.; Wang, Y. *A Red Light-Emitting Ionic Europium (III) Complex Applied in near UV LED*. Synth. Met. 2016, 221, 236–241.
- (48) Lima, P. P.; Nolasco, M. M.; Paz, F. A. A.; Ferreira, R. A. S.; Longo, R. L.; Malta, O.

- L.; Carlos, L. D. *Photo-Click Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide  $\beta$ -Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation*. Chem. Mater. 2013, 24 (4), 586-598.
- (49) Li, P.; Wang, Y.; Li, H.; Calzaferri, G. *Luminescence Enhancement after Adding Stoppers to Europium(III) Nanozeolite L*. Angew. Chemie Int. Ed. 2014, 53 (11), 2904–2909.
- (50) Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, 389 (20), 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- (51) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- (52) Slater, J. C. *The Theory of Complex Spectra*. Phys. Rev. 1929, 34 (10), 1293–1322.
- (53) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, INC.: Mineola, New York, 1996.
- (54) Hartree, D. R. *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra*. Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 1928, 24 (03), 426.
- (55) Roothaan, C. C. J. *New Developments in Molecular Orbital Theory*. Rev. Mod. Phys. 1951, 23 (2), 69–89.
- (56) Hall, G. G. *The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials*. Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 1951, 205 (1083), 541–552.
- (57) Peter Atkins, J. de P. e R. F. *Quanta, Matter, and Change: A Molecular Approach to Physical Chemistry*; W. H. Freeman, Ed.; 2011.
- (58) Namboori, K.; Ramachandran, K. I.; Deepa, G. *Computational Chemistry and Molecular Modeling*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008.

- (59) Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. *Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes : AM1 Parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III)*. Inorg. Chem. 2005, 44 (9), 3299–3310.
- (60) Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. *Sparkle/PM3 for the Modeling of Europium(III), Gadolinium(III), and Terbium(III) Complexes*. J. Braz. Chem. Soc. 2009, 20 (9), 1638–1645.
- (61) Dutra, J. D. L.; Filho, M. A. M.; Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. P. *Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials*. J. Chem. Theory Comput. 2013, 9 (8), 3333–3341.
- (62) Filho, M. A. M.; Dutra, J. D. L.; Cavalcanti, H. L. B.; Rocha, G. B.; Simas, A. M.; Freire, R. O. RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10 (8), 3031–3037. <https://doi.org/10.1021/ct400909w>.
- (63) Filho, M. A. M.; Dutra, J. D. L.; Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M. *Sparkle/RM1 Parameters for the Semiempirical Quantum Chemical Calculation of Lanthanide Complexes*. RSC Adv. 2013, 3 (37), 16747.
- (64) Adamo, C.; Jacquemin, D. *The Calculations of Excited-State Properties with Time-Dependent Density Functional Theory*. Chem. Soc. Rev. 2013, 42 (3), 845–856.
- (65) Parr, R. G.; Weitao, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press: New York, 1989.
- (66) Wesolowski, T. A.; Warshel, A. *Frozen Density Functional Approach for Ab Initio Calculations of Solvated Molecules*. J. Phys. Chem. 1993, 97 (30), 8050–8053.
- (67) Miguel A.L. Marques, Carsten A. Ullrich, Fernando Nogueira, Angel Rubio, Kieron Burke, E. K. U. G. *Time-Dependent Density Functional Theory*, 1st Editio.; Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- (68) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*. Phys. Rev. Lett. 1984, 52 (12), 997–1000.

- (69) Ullrich, C. A. *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*; Oxford University Press Inc, 2012.
- (70) Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models*. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107 (13), 3902–3909.
- (71) Stewart, J. J. P. *Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method*. *J. Comput. Chem.* 1989, 10 (2), 209–220.
- (72) Stewart, J. J. P. *Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications*. *J. Comput. Chem.* 1989, 10 (2), 221–264.
- (73) Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. P. *RM1: A Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I*. *J. Comput. Chem.* 2006, 27 (10), 1101–1111.
- (74) Stewart, J. J. P. *Optimization of Parameters for Semiempirical Methods VI: More Modifications to the NDDO Approximations and Re-Optimization of Parameters*. *J. Mol. Model.* 2013, 19 (1), 1–32.
- (75) Stewart, J. J. P. *MOPAC2016*. Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, CO, USA 2016. Software.
- (76) Becke, A. D. *Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior*. *Phys. Rev. A* 1988, 38 (6), 3098–3100.
- (77) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density*. *Phys. Rev. B* 1988, 37 (2), 785–789.
- (78) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865–3868.

- (79) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple* [*Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78 (7), 1396–1396.
- (80) Adamo, C.; Barone, V. *Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model*. *J. Chem. Phys.* 1999, 110 (13), 6158–6170.
- (81) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V. J.; Fox, J. *Gaussian 09*. Versão: Revision C.01. Gaussian, Inc.: Wallingford CT 2010. Software.
- (82) Pietro, W. J.; Francl, M. M.; Hehre, W. J.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 24. Supplemented Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements*. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104 (19), 5039–5048.
- (83) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules*. *J. Chem. Phys.* 1972, 56 (5), 2257–2261.
- (84) Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Energy-adjusted a b i n i t i o Pseudopotentials for the Rare Earth Elements*. *J. Chem. Phys.* 1989, 90 (3), 1730–1734.
- (85) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *A New Hybrid Exchange–correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP)*. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393 (1–3), 51–57.
- (86) Atkins, P.; de Paula, J.; *Physical Chemistry*; Oxford University Press, 2002.

- (87) Cao, X.; Dolg, M. *Segmented Contraction Scheme for Small-Core Actinide Pseudopotential Basis Sets*. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 2004, 673 (1–3), 203–209.
- (88) Nolasco, M. M.; Vaz, P. M.; Vaz, P. D.; Ferreira, R. A. S.; Lima, P. P.; Carlos, L. D. A *Green-Emitting  $\alpha$ -Substituted  $\beta$ -Diketonate Tb 3+ Phosphor for Ultraviolet LED-Based Solid-State Lighting*. *J. Coord. Chem.* 2014, 67 (23–24), 4076–4089.