

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental

**Complexos de Európio: Intensificação da Luminescência,
Nova Rota de Síntese e seus Aspectos Termodinâmicos**

Nathália Bezerra de Lima

Tese de Doutorado



Recife

2015

Nathália Bezerra de Lima*

**Complexos de Európio: Intensificação da Luminescência,
Nova Rota de Síntese e seus Aspectos Termodinâmicos**

Tese submetida ao Departamento de Química
Fundamental como parte dos requisitos
necessários à obtenção do diploma de Doutora
em Química.

Orientadora: Profa. Simone Maria da Cruz Gonçalves

Co-orientador: Prof. Alfredo Mayall Simas

*Bolsista do CNPq

Recife

2015

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

- L732c Lima, Nathália Bezerra de.
Complexos de európio: intensificação da luminescência,
nova rota de síntese e seus aspectos termodinâmicos. / Nathália Bezerra
de Lima. – Recife: O Autor, 2015.
235 f.: fig., tab.
- Orientadora: Simone Maria da Cruz Gonçalves.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Química Fundamental, 2015.
Inclui referências e apêndice.
1. Európio. 2. Luminescência. 3. Termodinâmica. 4. Ressonância
magnética nuclear-RMN. I. Gonçalves, Simone Maria da Cruz.
(Orientador). II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2015-38

NATHÁLIA BEZERRA DE LIMA

**Complexos de Európio: Intensificação da Luminescência, Nova Rota de
Síntese e seus Aspectos Termodinâmicos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 24/07/2015.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Simone Maria da Cruz Gonçalves (Orientadora)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Severino Alves Júnior

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Gerd Bruno da Rocha

Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba

Prof. Osvaldo Antônio Serra

Departamento de Química
FFCLRP- Universidade de São Paulo

Profa. Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esta tese aos meus queridos orientadores profa. Simone M. C. Gonçalves e prof. Alfredo M. Simas por todos os ensinamentos ao longo destes anos de colaboração científica.

Agradecimentos

À professora Dolores Reyman, da Universidade Autônoma de Madri, por todo o ensinamento de como fazer as medidas de rendimento quântico de emissão.

Aos colegas do LOM, Laboratório de Organometálicos: Ana, Anderson, Douglas, Gerson, Miriam, Rayanne e Vanessa por todas as colaborações científicas em termos de síntese de complexos de lantanídeos (III).

Aos colegas do LAM, Laboratório de Arquitetura Molecular: Brenand, Cristiano, Fred, Gustavo, Isabella, Húrsula, Jéssica, Letícia, Monique, Richardson, Rogério, Tarcísio e Thiago por todas as colaborações científicas em termos de química teórica e computacional.

Aos integrantes do laboratório BSTR por toda ajuda no uso dos equipamentos de medidas fotofísicas.

Aos funcionários do DQF, em particular, Patrícia, pelo incentivo que contribuiu para a conclusão deste trabalho.

À Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE pelas análises necessárias para a caracterização estrutural dos complexos sintetizados nesta tese.

Ao CETENE, em particular, à Dra. Julia Campos, pelas análises de MALDI-TOF/MS.

Aos órgãos financiadores deste trabalho: CNPQ, FACEPE/PRONEX, e INAMI.

Resumo

Inicialmente propomos uma conjectura para a intensificação dos valores do rendimento quântico de emissão, Φ , da eficiência quântica de emissão, η e das taxas radiativas, A_{rad} , de complexos luminescentes de európio(III) com base no aumento da diversidade de ligantes no poliedro de coordenação. Em seguida, comprovamos experimentalmente para um conjunto de complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$ a validade desta conjectura para todos os casos estudados. Todos os complexos de európio(III) inéditos necessários para a comprovação da conjectura foram preparados por novas rotas de síntese. Caracterizamos as estruturas dos complexos por: análise elementar; espectroscopia de Infravermelho; espectroscopia de RMN de ^1H ; espectroscopia de RMN de ^{31}P e espectroscopia de RMN de ^{19}F . Os complexos inéditos tiveram ainda as massas de seus íons moleculares detectadas por espectrometria de massa MALDI-TOF. Desenvolvemos ainda uma nova metodologia de síntese de complexos de európio(III) do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, que provou ser bastante eficaz, tanto no tempo para obtenção dos complexos puros, quanto nos seus rendimentos globais. Nesta nova metodologia, a primeira etapa é a associação de ligantes não iônicos L ao complexo $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ formando assim o novo intermediário $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$, $n=3$ ou 4 . A segunda etapa é a troca de ligantes Cl^- , H_2O e L por ligantes β -dicetonatos formando assim os complexos desejados $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. Estendemos a aplicabilidade do modelo RM1 orbitais para lantanídeos mostrando que o mesmo parece ser capaz de prever aspectos termodinâmicos das reações de troca de ligantes, tanto no que respeita a retenção ou a inversão de configuração em termos das posições dos ligantes não-iônicos, quanto da capacidade de deslocamento dos mesmos, a qual leva à ordem $\text{TPPO} > \text{PTSO} > \text{DBSO} > \text{H}_2\text{O}$. Com base nestes resultados, aplicamos o modelo RM1 orbitais para lantanídeos ao estudo dos possíveis caminhos de reação não concertados de troca de ligantes em complexos de európio(III), tendo descoberto que parece sempre ocorrer a associação de um ligante não-iônico antes de uma dissociação de outro ligante não iônico que esteja mais fracamente coordenado ao metal. Em resumo, apresentamos uma maneira abrangente de intensificar a luminescência dos complexos de európio, desenvolvemos rotas de síntese mais rápidas e com maiores rendimentos e, finalmente, mostramos como revelar aspectos termodinâmicos esclarecedores das sínteses dos complexos mistos e suas etapas.

Palavras-chaves: Európio. Luminescência. Síntese. Termodinâmica. RM1 orbitais.

Abstract

We advance a conjecture to intensify the quantum yields of emission of luminescent europium complexes, of their quantum efficiencies η , and of their radiative decay rates, grounded on increasing the diversity of ligands in their coordination polyhedra. Subsequently, we proved experimentally the validity of the conjecture for a set of complexes of the type $\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_3(\text{L}, \text{L}')$. All the novel europium(III) complexes needed to prove the conjecture were prepared by innovative synthetic routes. The structures of the complexes were all characterized via elemental analysis; infrared spectroscopy; ^1H NMR spectroscopy; ^{31}P NMR spectroscopy; and ^{19}F NMR spectroscopy. The novel complexes had their molecular ions detected via MALDI-TOF mass spectrometry. We further developed a new methodology for the synthesis of europium complexes of the type $\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_3(\text{L})_2$ which was proven very effective, both in terms of elapsed time and of overall reaction yields. The first step is the association of non-ionic ligands $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ leading to the novel intermediates $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$, with $n=3,4$. The second step is the displacement of ligands Cl^- , H_2O and L by β -diketonate ligands thus forming the target complexes $\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_3(\text{L})_2$. We also extended the RM1 model with orbitals for lanthanides to predict thermodynamic aspects of the displacement reactions, not only with respect to retention or inversion of configuration in terms of nonionic ligand positioning, but also with respect to their displacement capability $\text{TPPO} > \text{PTSO} > \text{DBSO} > \text{H}_2\text{O}$. As such, we used the RM1 model with orbitals for lanthanides to study the stepwise reaction pathways for ligand exchange in europium (III) complexes. Our results indicate that, apparently, an association of a nonionic ligand L to the complex precedes the dissociation of another and more weakly bound nonionic ligand. In short, we advanced a comprehensive strategy to boost the luminescence of europium complexes; we developed a faster synthesis for these complexes, which also led to higher yields, and, finally, we showed how to unveil thermodynamic aspects via RM1 model with orbitals for lanthanides, which fostered our comprehension of several facets of the mixed ligand complexes synthesis.

Keywords: Europium. Luminescence. Synthesis. Thermodynamic. RM1 Model.

Lista de Ilustrações

Figura 1. Processo de transformação de luz ultravioleta em luz visível por complexos de európio (III).	26
Figura 2. Estrutura química dos ligantes TTA, BTFA, DBSO, PTSO e TPPO.	35
Figura 3. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$ (linha preta) e do CHCl_3 (linha vermelha) obtidos utilizando uma esfera de integração.	37
Figura 4. Espectro de refletância (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$ (linha preta) e do CHCl_3 (linha vermelha) utilizando uma esfera de integração.	37
Figura 5. Rendimentos quânticos absolutos, Φ , para todos os complexos sintetizados. Complexos com dois ligantes não iônicos diferentes estão representados com duas barras, onde a barra violeta representa Φ_{avg} entre os valores de Φ dos correspondentes complexos com dois ligantes não iônicos iguais, e a parte vermelha corresponde ao <i>boost</i> nos valores de Φ devido ao aumento da diversidade estrutural do complexo.	39
Figura 6. Estrutura molecular do ligante iônico DBM e dos ligantes não iônicos DBSO, PTSO e TPPO.	46
Figura 7. Representação ilustrativa do aumento do grau de possíveis arranjos os ligantes não iônicos TPPO, PTSO, e DBSO quando coordenados ao íon $\text{Eu}(\text{III})$.	48
Figura 8. Segunda e terceira etapas envolvidas na síntese dos complexos de európio(III) com ligantes não iônicos mistos.	51
Figura 9. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.	58
Figura 10. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.	58
Figura 11. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.	58
Figura 12. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.	59
Figura 13. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.	59
Figura 14. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.	59
Figura 15. Espectros de RMN de ^{31}P do TPPO em três situações: (I) com um reagente livre de coordenação; (II) no complexo inédito $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$; (III) no complexo conhecido $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.	60
Figura 16. Espectros de RMN de ^1H do complexo inédito, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$, e dos seus correspondentes complexos com ligantes não iônicos iguais $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$.	65
Figura 17. Estruturas químicas dos ligantes iônicos, DBM e TTA, e dos ligantes não iônicos TPPO, DBSO e PTSO.	68
Figura 18. Esquema comparando a síntese rápida de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ com a rota usual.	69
Figura 19. Esquema das reações para a preparação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ via síntese rápida.	69
Figura 20. Esquema das reações para a preparação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ via síntese usual.	71
Figura 21. Esquema comparando a síntese rápida de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ com a rota usual.	87
Figura 22. Esquema de três rotas alternativas de síntese de complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$.	93

Figura 23. Configuração cis dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e Configuração trans dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$.	95
Figura 24. Diagrama de possibilidades de caminhos de reação da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2L $\rightarrow$ $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ + 2H ₂ O.	97
Figura 25. Diagrama de possibilidades de caminhos da reação $\text{Eu}(\alpha\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ trans + L' $\rightarrow$ $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}') + \text{L}$.	116
Figura 26. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$.	143
Figura 27. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$.	143
Figura 28. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$.	144
Figura 29. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$.	144
Figura 30. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$.	145
Figura 31. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$.	145
Figura 32. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$.	146
Figura 33. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$.	146
Figura 34. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$.	147
Figura 35. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$.	147
Figura 36. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$.	148
Figura 37. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$.	148
Figura 38. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$.	149
Figura 39. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.	149
Figura 40. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$.	150
Figura 41. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$.	150
Figura 42. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.	151
Figura 43. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$.	151
Figura 44. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	152
Figura 45. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	152
Figura 46. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$.	153
Figura 47. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$.	153
Figura 48. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$.	154
Figura 49. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$.	154
Figura 50. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$.	155
Figura 51. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$.	155
Figura 52. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$.	156
Figura 53. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.	156
Figura 54. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$.	157
Figura 55. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$.	157
Figura 56. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.	158
Figura 57. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$.	158
Figura 58. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	159
Figura 59. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	159
Figura 60. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$.	160
Figura 61. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$.	160
Figura 62. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$.	161
Figura 63. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$.	161
Figura 64. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$.	162

Figura 65. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.	162
Figura 66. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.	163
Figura 67. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.	163
Figura 68. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.	164
Figura 69. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.	164
Figura 70. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.	165
Figura 71. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.	165
Figura 72. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{DBSO})_2$.	166
Figura 73. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{TPPO})_2$.	166
Figura 74. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{PTSO})_2$.	167
Figura 75. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$.	167
Figura 76. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.	168
Figura 77. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$.	168
Figura 78. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	169
Figura 79. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	169
Figura 80. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.	170
Figura 81. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.	170
Figura 82. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.	171
Figura 83. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.	171
Figura 84. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.	172
Figura 85. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.	172
Figura 86. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{DBSO})_2$.	173
Figura 87. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{TPPO})_2$.	173
Figura 88. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{PTSO})_2$.	174
Figura 89. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$.	174
Figura 90. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.	175
Figura 91. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$.	175
Figura 92. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	176
Figura 93. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	176
Figura 94. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.	177
Figura 95. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.	177
Figura 96. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.	178
Figura 97. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{TPPO})_2$.	178
Figura 98. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.	179
Figura 99. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.	184
Figura 100. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.	184
Figura 101. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.	185
Figura 102. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$.	185
Figura 103. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$.	186
Figura 104. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.	186
Figura 105. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	187
Figura 106. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.	187
Figura 107. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.	188
Figura 108. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.	188
Figura 109. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$.	189

Figura 110. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	189
Figura 111. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	190
Figura 112. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	190
Figura 113. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	191
Figura 114. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	191
Figura 115. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	192
Figura 116. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	192
Figura 117. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	193
Figura 118. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	193
Figura 119. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	194
Figura 120. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	194
Figura 121. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	195
Figura 122. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	195
Figura 123. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	196
Figura 124. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	196
Figura 125. Espectro de infravermelho do pré-ligante DBMH.	197
Figura 126. Espectro de infravermelho do pré-ligante TTAH.	197
Figura 127. Espectro de infravermelho do pré-ligante TPPO.	198
Figura 128. Espectro de infravermelho do pré-ligante DBSO.	198
Figura 129. Espectro de infravermelho do pré-ligante PTSO.	199
Figura 130. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$	199
Figura 131. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	200
Figura 132. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	200
Figura 133. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	201
Figura 134. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	201
Figura 135. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual. ...	202
Figura 136. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida... 202	
Figura 137. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.	203
Figura 138. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida. ...	203
Figura 139. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese usual....	204
Figura 140. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese rápida. .	204
Figura 141. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese usual.	205
Figura 142. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese rápida. ..	205
Figura 143. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese usual. ...	206
Figura 144. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese rápida. ..	206
Figura 145. Espectro de infravermelho do complexo of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese usual. 207	
Figura 146. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese rápida. ...	207
Figura 147. Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante DBMH.	208
Figura 148. Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante TTAH.	208
Figura 149. Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante TPPO.	209
Figura 150. Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante DBSO.	209
Figura 151. Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante PTSO.	210
Figura 152. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$	210
Figura 153. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	211
Figura 154. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	211

Figura 155. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	212
Figura 156. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	212
Figura 157. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.	213
Figura 158. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.	213
Figura 159. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.	214
Figura 160. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.	214
Figura 161. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese usual.	215
Figura 162. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese rápida.	215
Figura 163. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese usual.	216
Figura 164. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese rápida.	216
Figura 165. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese usual.	217
Figura 166. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese rápida.	217
Figura 167. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese usual.	218
Figura 168. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese rápida.	218
Figura 169. Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante TTA.	219
Figura 170. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	219
Figura 171. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.	220
Figura 172. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.	220
Figura 173. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese usual.	221
Figura 174. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese rápida.	221
Figura 175. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese rápida.	222
Figura 176. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese rápida.	222
Figura 177. Espectro de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO.	223
Figura 178. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$.	223
Figura 179. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.	224
Figura 180. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.	224
Figura 181. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.	225
Figura 182. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.	225

Lista de Tabelas

Tabela 1. Lista de complexos propostos para provar a conjectura.....	35
Tabela 2. Rendimento quântico de emissão, Φ , para todos os complexos conhecidos sintetizados, medidos por outros autores a partir de amostras sólidas e por nós em soluções de CHCl_3 $1 \times 10^{-4}\text{M}$ clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 360 nm e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($\sim 300\text{K}$), com uma largura de fenda de 1.0 nm para a excitação e 1.0 nm para a emissão.	38
Tabela 3. Valores de rendimento quântico médio esperado, $\Phi_{\text{méd}}$; valores de rendimento quântico absoluto, Φ , para todos os complexos inéditos sintetizados em solução de CHCl_3 $1 \times 10^{-4}\text{M}$; e o <i>boost</i> percentual nos rendimentos quânticos, definido como a mudança percentual de Φ em relação a $\Phi_{\text{méd}}$	39
Tabela 4. Valores de rendimento quântico, Φ , medidos cinco vezes para soluções $1 \times 10^{-4}\text{M}$ em CHCl_3 de amostras dos complexos escolhidos: $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ para determinar o erro experimental. O comprimento de onda de excitação foi de 360nm e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($\sim 300\text{K}$), com uma fenda de 1.0 nm para a excitação e 1.0 nm para a emissão.	40
Tabela 5. Áreas integradas (em unidades arbitrárias), I_{0-1} , dos picos dos espectros de emissão dos complexos correspondentes a transição eletrônica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $I_{0-1} = I_{\text{MD}} J=0$, e a razão entre a intensidade integrada total do espectro de emissão do complexo corrigido em relação à intensidade integrada da transição dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	41
Tabela 6. Tempos de vida observados, τ_{obs} ; taxas observadas, A_{obs} ; tempos radiativos, τ_{rad} ; taxas radiativas A_{rad} ; tempos não-radiativos, τ_{nrad} ; e taxas não-radiativas A_{nrad}	42
Tabela 7. Valores de eficiência quântica de emissão, η , para todos os complexos conhecidos sintetizados, tanto medidos por outros autores a partir de amostras sólidas, quanto medidos neste trabalho em soluções de CHCl_3 , $1 \times 10^{-4}\text{M}$, à temperatura ambiente.....	44
Tabela 8. Valores de eficiência quântica de emissão média, $\eta_{\text{méd}}$; medidas de eficiência quântica de emissão, η , para todos os complexos inéditos sintetizados em soluções de CHCl_3 , $1 \times 10^{-4}\text{M}$ medidos à temperatura ambiente.; e <i>boost</i> percentual na eficiência quântica de emissão definido como a diferença percentual de η em relação a $\eta_{\text{méd}}$	44
Tabela 9. Dados experimentais de luminescência, onde $I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}}$ é a razão entre a intensidade integrada total do espectro de emissão corrigido do complexo em relação à intensidade integrada da transição de dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$; A_{rad} é a taxa de decaimento radiativo; e $\% \text{Boost}[A_{\text{rad}}, L, L']$ é definida de acordo com a Eq. 9.	47
Tabela 10. Rendimentos de reação por etapa e rendimentos de reação globais.....	52
Tabela 11. Fórmulas moleculares, massas molares e valores percentuais de massa dos elementos calculados, c, e encontrados, e, para todos os complexos sintetizados.	54
Tabela 12. Dados de espectrometria de massa MALDI-TOF para os complexos mistos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$, $\beta\text{-dicetonato} = \text{TTA}$ ou BTFA e $\text{L}, \text{L}' = \text{DBSO}, \text{PTSO}$ ou TPPO	55
Tabela 13. Valores do deslocamento químico do núcleo de flúor ($\delta^{19}\text{F}$) nos espectros de RMN de ^{19}F NMR. Para todos os complexos sintetizados. ^a	61
Tabela 14. Fórmula molecular, massas molares, e massas dos elementos percentuais calculados, c, e experimentais exp, para todos os complexos sintetizados.	62
Tabela 15. Massa calculada e dados de massa experimental obtida por espectrometria de MALDI-TOF dos complexos inéditos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$	63

Tabela 16. Frequências de infravermelho dos estiramentos coordenados ao íon Eu(III) (v) e o efeito da complexação (Δv), definido como a diferença entre as frequências do estiramento no complexo e no pré-ligante.	64
Tabela 17. Tempo para cada etapa e tempo total para a preparação dos complexos Eu(β -dicetonato) ₃ (L) ₂ tanto pela rota usual quanto pela rota rápida de síntese.	72
Tabela 18. Rendimentos percentuais de cada etapa e rendimentos globais da síntese usual e da síntese rápida.	72
Tabela 19. Dados de massa e de análise elementar (%C e %H) dos novos complexos intermediários, [Eu(L) ₄ Cl ₂ (H ₂ O) _n]Cl, sintetizados.	73
Tabela 20. Dados de massa e de análise elementar (%C e %H) dos complexos de európio(III) com três ligantes β -dicetonatos e dois ligantes não iônicos iguais.	74
Tabela 21. Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio (δ) no grupo CH dos ligantes β -dicetonatos dos complexos preparados pela rota de síntese rápida.	77
Tabela 22. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos Eu(DBM) ₃ (L) ₂ a partir dos complexos Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂	82
Tabela 23. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos Eu(TTA) ₃ (L) ₂ a partir dos complexos Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂	83
Tabela 24. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos Eu(BTFA) ₃ (L) ₂ a partir dos complexos Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂	83
Tabela 25. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos Eu(DBM) ₃ (L,L') a partir dos complexos Eu(DBM) ₃ (L) ₂ trans.	84
Tabela 26. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos Eu(DBM) ₃ (L,L') a partir dos complexos Eu(DBM) ₃ (L) ₂ trans.	85
Tabela 27. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos Eu(DBM) ₃ (L,L') a partir dos complexos Eu(DBM) ₃ (L) ₂ trans.	85
Tabela 28. Dados termodinâmicos calculados pelo modelo RM1 orbitais para lantanídeos para todas as reações globais da síntese de complexos Eu(β -dicetonato) ₃ (L) ₂ . Energias livres, entalpias e entropias foram calculadas a 298K.	88
Tabela 29. Propriedades termodinâmicas calculadas pelo modelo RM1 orbitais para lantanídeos para as etapas da rota de síntese usual. Variações de energias livres, entalpias e entropias foram calculadas a 298K.	90
Tabela 30. Propriedades termodinâmicas calculadas pelo modelo RM1 orbitais para lantanídeos para as etapas da rota de síntese rápida. Variações de energias livres, entalpias e entropias foram calculadas a 298K.	92
Tabela 31. Valores calculados pelo modelo Sparkle/RM1 a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas: Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ cis $\rightarrow$ Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) + H ₂ O e Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ cis + L $\rightarrow$ Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (L).	96
Tabela 32. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas Eu(β -dicetonato) ₃ (H ₂ O) ₂ cis $\rightarrow$ Eu(β -dicetonato) ₃ (H ₂ O) + H ₂ O.	99

Tabela 33. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	100
Tabela 34. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}) \text{ cis ou trans}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	101
Tabela 35. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + 2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2 \text{ cis ou trans}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	102
Tabela 36. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3 + \text{H}_2\text{O}$	104
Tabela 37. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) \text{ cis ou trans}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	104
Tabela 38. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2 \text{ cis ou trans}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	105
Tabela 39. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3 + \text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})$	106
Tabela 40. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3 + 2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ cis ou trans}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	107
Tabela 41. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) \text{ cis ou trans} + \text{H}_2\text{O}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	108
Tabela 42. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	108
Tabela 43. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}) \text{ trans} + \text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	109
Tabela 44. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2 \text{ cis ou trans} + \text{H}_2\text{O}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	110

Tabela 45. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ cis ou trans} + 2\text{H}_2\text{O}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	111
Tabela 46. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}) + \text{H}_2\text{O}$	112
Tabela 47. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) + \text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	113
Tabela 48. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}) + \text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ cis ou trans}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	114
Tabela 49. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias de reação $\Delta_r H$, e das entropias de reação, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ cis ou trans} + \text{H}_2\text{O}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	115
Tabela 50. Valores calculados pelo RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}) + \text{L}$	117
Tabela 51. Valores calculados pelo RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans} + \text{L}' \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2(\text{L}') \text{ cis ou trans}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	118
Tabela 52. Valores calculados pelo RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}) + \text{L}' \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}') \text{ cis ou trans}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	119
Tabela 53. Valores calculados pelo RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2(\text{L}') \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}') + \text{L}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.	120
Tabela 54. Reagentes e solventes usados.	128
Tabela 55. Valores do deslocamento químico do núcleo de flúor ($\delta^{19}\text{F}$) nos espectros de RMN de ^{19}F . Para todos os complexos sintetizados. ^a	179
Tabela 56. Resumo dos dados de caracterização de todos os complexos sintetizados.	180
Tabela 57. Resumo das caracterizações dos complexos sintetizados pelas rotas alternativas de síntese.	226
Tabela 58. Valores RM1 das variações das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S , e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f , dos pré-ligantes calculados pelo RM1. Todos os valores foram obtidos para uma temperatura de 298K.	231

Tabela 59. Valores RM1 orbitais para lantanídeos das variações das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S, e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f , calculados para os complexos de európio(III) com o ligante iônico DBM. Todos os valores foram obtidos para uma temperatura de 298K.	231
Tabela 60. Valores RM1 orbitais para lantanídeos das variações das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S, e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f , calculados para os complexos de európio(III) com o ligante iônico TTA. Todos os valores foram obtidos para uma temperatura de 298K.	232
Tabela 61. Valores RM1 orbitais para lantanídeos das variações das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S, e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f , calculados para os complexos de európio(III) com o ligante iônico BTFA. Todos os valores foram obtidos para uma temperatura de 298K.	233
Tabela 62. Valores RM1 orbitais para lantanídeos das variações das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S, e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f calculados para os pré-ligantes e dos complexos de európio(III) envolvidos nas etapas de síntese de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ por rotas alternativas. Todos os valores foram obtidos para uma temperatura de 298K.	235

Lista de Abreviaturas e Siglas

RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de próton.
RMN de ^{31}P	Ressonância magnética nuclear de fósforo-31.
RMN de ^{19}F	Ressonância magnética nuclear de flúor-19.
IV	Infravermelho.
MALDI-TOF	Ionização e dessorção a laser assistida por matriz (<i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i>) MALDI - Tempo de voo (<i>time of flight</i>) TOF.
UV-Vís.	Ultra violeta-visível
TTA	1-(2-tenoil),3,3,3-trifluoroacetona
BTFA	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona
DBM	1,3-difenilpropano-1,3-diona
DBSO	Dibenzil sulfóxido
PTSO	p-Toluil sulfóxido
TPPO	Óxido de trifenilfosfina
EtOH	Etanol
RM1	Recife Model 1

Lista de Símbolos

δ	Deslocamento químico
η	Eficiência quântica de emissão
$\eta_{\text{méd}}$	Eficiência quântica de emissão média
Φ	Rendimento quântico de emissão
$\Phi_{\text{méd}}$	Rendimento quântico de emissão médio
A_{rad}	Taxa de emissão radiativa
A_{nrad}	Taxa de decaimento não radiativo
A_{obs}	Taxa total observada
τ_{rad}	Tempo de vida de emissão radiativa
τ_{nrad}	Tempo de vida de decaimento não radiativo
τ_{obs}	Tempo de vida observado
L	Ligante não-iônico
B	Brilho da luminescência
$\Delta_r G$	Energia livre de Gibbs de reação
ΔG_f	Energia livre de Gibbs de formação
$\Delta_r H$	Entalpia de reação
ΔH_f	Entalpia de formação
$\Delta_r S$	Entropia de reação
S	Entropia absoluta

Sumário

Capítulo 1	24
Introdução	24
Objetivos	30
Objetivos Gerais:	30
Objetivos Específicos:.....	30
Capítulo 2	32
Uma Conjectura Abrangente para a Intensificação da Luminescência e sua Verificação Experimental	32
2.1 A Conjectura.....	32
2.2 Verificação Experimental da Conjectura.....	33
2.2.1 Rendimento quântico de emissão (Φ) dos complexos de európio (III) sintetizados.	34
Propriedades Fotofísicas	36
Precisão dos resultados experimentais.....	40
2.2.2 Eficiência quântica de emissão (η) e dos complexos sintetizados.....	41
Curvas de Tempo de Vida.....	42
2.2.2 Verificação da conjectura para complexos de európio (III) com ligantes β -dicetonatos simétricos.	45
2.3 Maximização do rendimento quântico de emissão	49
Capítulo 3	51
Síntese e caracterização dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$	51
3.1 Síntese de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$	51
3.2 Caracterizações estruturais.....	53
3.2.1 Complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}')_2$, sendo β -dicetonato= TTA ou BTFA e os ligantes L, L'= DBSO, PTSO ou TPPO.....	53
Análise elementar	53
Espectrometria de massa MALDI-TOF.....	55
Espectroscopia de Infravermelho	55
Espectroscopia de UV-Vis.....	56
Espectroscopia de RMN de ^1H	56
Espectroscopia de RMN de ^{31}P	58
Espectroscopia de RMN de ^{19}F	61
3.2.2 Caracterização estrutural - Complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}')_2$ sendo os ligantes L, L'= DBSO, PTSO ou TPPO.....	62
Análise elementar	62

Espectrometria de massa MALDI-TOF.....	63
Espectroscopia de Infravermelho	63
Espectroscopia de RMN de ^1H	65
Capítulo 4	67
Uma nova metodologia de síntese para preparação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$	67
4.1 Síntese rápida de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$	67
4.2 Caracterização Estrutural	73
Análise elementar e espectrometria de massa MALDI-TOF dos novos complexos intermediários $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$ obtidos via síntese rápida.....	73
Análise elementar	74
Espectroscopia de infravermelho.....	74
Espectroscopia de RMN de ^1H	75
Espectroscopia de RMN de ^{19}F	77
Espectroscopia de RMN de ^{31}P	78
Capítulo 5	79
Aplicação do RM1 às Reações Envolvendo Complexos de Európio(III).	79
5.1 Validação do uso do método	81
5.2 Aplicações do Modelo RM1 Orbitais	86
5.2.1 Aspectos termodinâmicos da nova metodologia de síntese de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$	86
Caminhos não concertados: Etapa de formação dos complexos de ligantes não-iônicos iguais $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$	95
Complexo Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})$	103
Complexo Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$	106
Complexo Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{L})$	107
Complexo Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2$ trans	110
Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L})$ trans	112
Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})$	114
Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2, \text{trans}$	115
Caminhos não concertados: Etapa de formação dos complexos de ligantes não-iônicos mistos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$	116
Capítulo 6	123
Conclusões e Perspectivas	123
6.1 Conclusões.....	123
6.2 Perspectivas	126

Capítulo 7	128
Procedimentos Experimentais	128
7.1 – Reagentes e solventes utilizados.....	128
7.2 Procedimentos experimentais.	128
Procedimento geral da síntese do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$	128
Procedimento geral da síntese complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\beta\text{-dicetonato= TTA}$ ou BTFA	129
Procedimento geral da síntese dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, $\beta\text{-dicetonato= TTA}$ ou BTFA	129
Procedimento geral da síntese dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$, $\beta\text{-dicetonato= TTA}$ ou BTFA	130
Procedimento geral da síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	130
Procedimento geral de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$	131
Procedimento geral de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$	131
Procedimento geral de síntese do complexo intermediário $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$	131
Procedimento geral de síntese do complexo.....	132
Procedimento geral de síntese do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	132
Procedimento geral de síntese do complexo.....	133
7.3 Caracterização Estrutural – Equipamentos e Métodos.....	134
Análise elementar	134
Espectrometria de massa MALDI-TOF.....	134
Espectroscopia de Infravermelho	134
Espectroscopia de UV-Visível	134
Espectroscopia de RMN	134
Medidas das propriedades fotofísicas	134
Referências.....	135
Apêndice.....	143
Capítulo 3	143
Espectros de Excitação	143
Espectros de Emissão	146
Curvas de Tempo de meia vida	153
Espectroscopia de UV-Vis.....	160
.....	161
.....	162
Espectroscopia de Infravermelho	163

Espectroscopia de RMN de ^1H	170
Espectroscopia de RMN de ^{19}F	177
Sumário das caracterizações realizadas por técnicas de espectroscopia	180
Espectros obtidos dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}')_2$	184
Espectroscopia de infravermelho.....	184
Espectroscopia de RMN de ^1H	187
Espectros de excitação	191
Espectros de emissão	194
Capítulo 4	197
Espectro de infravermelho.....	197
Espectroscopia de RMN de ^1H	208
Espectroscopia de RMN de ^{19}F	219
Espectroscopia de RMN de ^{31}P	223
Sumário das caracterizações realizadas por técnicas de espectroscopia	226
Cálculos computacionais RM1 Orbitais: Propriedades termodinâmicas	231

Capítulo 1

Introdução

A série dos lantanídeos compreende catorze elementos do bloco f, que apresentam preenchimento gradativo do sub-nível energético, 4f. Estes elementos, juntamente com o ítrio e o escândio, também são conhecidos como “terras raras”, denominação com raízes históricas. Porém, os lantanídeos nem são elementos assim tão raros. Por exemplo, o elemento cério é quase tão abundante quanto o cobre. Exceto pelo elemento promécio (que não ocorre na natureza devido à instabilidade de seu núcleo), todos os demais elementos lantanídeos são mais abundantes que o iodo.

A forma iônica mais comum apresentada pelos elementos lantanídeos é a trivalente, quando a configuração eletrônica do átomo neutro, geralmente $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$, passa a $[\text{Xe}]4f^n$, onde n varia de 0, no lantânio, a 14 no lutécio. Existem ainda outras formas iônicas dos elementos lantanídeos, como, por exemplo, o európio divalente e o cério tetravalente.

As ligações químicas envolvendo os elementos lantanídeos são essencialmente iônicas, uma vez que os elétrons pertencentes ao nível 4f encontram-se na camada com número quântico principal 4, mais interna que a camada com número quântico $n=5$, onde se encontram os elétrons $5s^25p^6$ do caroço do xenônio. Ou seja, o íon trivalente comporta-se quimicamente em primeira aproximação como um átomo de gás nobre carregado – capaz de formar ligações iônicas, porém impossibilitado de formar ligações covalentes significativas. O fato de os orbitais f estarem preenchidos, ou vazios, influencia, portanto, muito pouco as propriedades químicas desses elementos. Por outro lado, as propriedades físicas, notadamente as magnéticas, luminescentes e espectroscópicas em geral, são dependentes do número de elétrons no sub-nível 4f.

Os lantanídeos no estado de oxidação (+3), Ln^{+3} , apresentam uma carga elevada que favorece a formação de compostos de coordenação a partir da interação com ligantes que possuem sítios de alta densidade de carga eletrônica, como, por exemplo, pares de elétrons isolados de heteroátomos.

Complexos de íons lantanídeos podem apresentar várias propriedades interessantes, como, por exemplo, a luminescência. Desta forma, podem ser utilizados em várias aplicações, como, por exemplo, sensor de pH a partir de uma MOF¹, na determinação de

DNA usando um complexo de európio(III)², sensor redox-ativo para ressonância magnética (MRI)³, sensor para visualizar digitais⁴, etc.

Em particular, complexos de íons Ln^{3+} com ligantes β -dicetonatos⁵⁻²⁹ vêm sendo amplamente estudados por apresentarem propriedades interessantes, como a capacidade de converter luz ultra violeta em luz visível³⁰. Por conta disto, estes complexos podem ser utilizados em muitas aplicações. Por exemplo, complexos de európio (III) podem ser utilizados na detecção de ânions, no reconhecimento de proteínas, na medida de pH³¹⁻³³, em LED's³⁴⁻³⁶, em dispositivos optoeletrônicos³⁷, em imunoenaios³⁸, incorporados em polímeros^{39,40}, etc. Já no caso de complexos de térbio(III), estes podem ser utilizados como sondas luminescentes para marcação de DNA⁵⁰⁻⁵³; por exemplo, sondas luminescentes podem ser aplicadas à detecção de células neoplásicas. Os complexos de térbio(III) podem também ser utilizados para marcar proteínas⁵⁴ bem como podem ser utilizados em sensores na detecção de íons Na^+ e K^+ em sistemas biológicos⁵⁵, na detecção da pureza de metanol⁵⁶, na detecção de ácido salicílico em produtos farmacêuticos e de urina humana⁵⁷, dentre outras inúmeras aplicações.

Complexos com múltiplos centros metálicos apresentam propriedades de luminescência interessantes^{58,59}. Por exemplo, complexos com dois centros metálicos, sendo um de európio(III) e outro de térbio(III), em variadas proporções, apresentaram luminescência da região do vermelho (emissão característica para complexos de európio) à região do verde (emissão de luz característica para complexos de térbio). Nestes sistemas, ao variar as concentrações dos centros metálicos, as cores das emissões dos complexos irradiados sob luz UV são modificadas⁵⁸. Complexos ainda maiores com mais centros foram estudados. Como exemplo, um complexo onde havia dois centros de disprósio (III), um de európio(III) e um de térbio(III), quando irradiado com luz UV, emitiu luz azul⁶⁰.

O processo de conversão de energia se dá pela absorção de radiação ultravioleta, seguida da transferência da energia absorvida para o íon Ln^{3+} e posterior re-emissão da mesma na forma de luz visível. Na figura 1 apresentamos uma representação do fenômeno em complexos de európio (III).

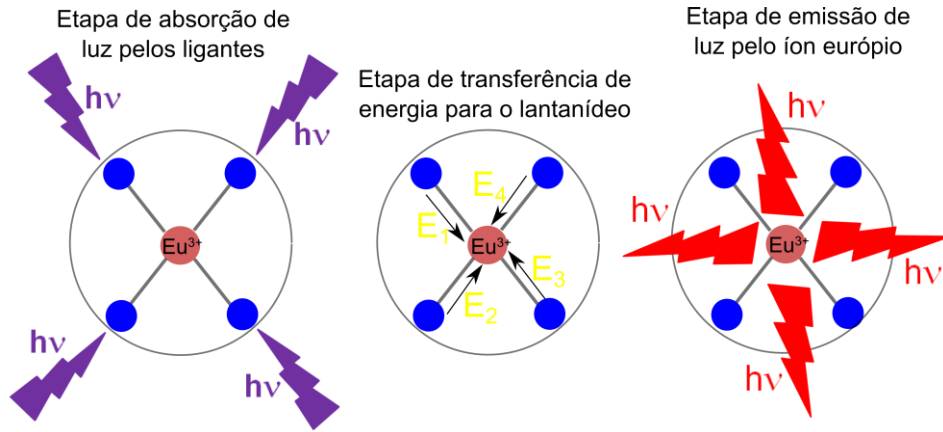


Figura 1. Processo de transformação de luz ultravioleta em luz visível por complexos de európio (III).

O rendimento quântico de emissão (Φ) é definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelos ligantes.

$$\Phi = \frac{\text{\# de fótons emitidos}}{\text{\# de fótons absorvidos}} \quad (1)$$

Por sua vez, a eficiência quântica de emissão η , equação 2, pode ser definida como a razão da taxa de decaimento radiativo, A_{rad} , relacionada aos fótons que são emitidos do nível excitado do metal na forma de luz visível, comparada à taxa de decaimento observada, A_{obs} , que é a soma das taxas A_{rad} e A_{nrad} , onde A_{nrad} é a taxa de decaimento do nível excitado do metal por processos não radiativos.

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

Ambas as propriedades de rendimento quântico (Φ) e eficiência quântica de emissão (η) representam medidas de eficácia na transformação da radiação ultra-violeta em luz visível pelo complexo.

Neste sentido, quanto maiores forem os valores de rendimento quântico de emissão ou de eficiência quântica de emissão, maiores serão as possibilidades de aplicação em dispositivos conversores de luz. Por conta disto, há um grande interesse em complexos luminescentes de lantanídeos com altos valores destas propriedades. Há pouco tempo,

artigos^{61,62} descreveram complexos de európio(III) luminescentes com valores altos de rendimento quântico de emissão, entre 81%⁶² e 84%⁶¹.

Os rendimentos quânticos de um complexo em polimetilmetacrilato (PMMA) tendem a ser maiores do que os seus rendimentos quânticos em solução. Assim, é razoável supor que se conseguirmos através de alguma estratégia aumentar o valor do rendimento quântico de complexos em solução, então esse valor no estado sólido ou em matrizes sólidas deve ser maior.

Nos processos de emissão de luz visível, é importante considerar a Regra de Laporte⁶³ que diz que, em complexos centrossimétricos, as transições eletrônicas que conservam a paridade, tanto simétrica quanto antissimétrica, com respeito ao centro de inversão, são proibidas. Assim, a partir desta regra, as transições eletrônicas f-f em complexos de lantanídeos devem ser proibidas para o caso de moléculas centrossimétricas, pois elas conservam a paridade em relação ao centro de inversão onde o metal está localizado. Esta situação pode, entretanto, ser quebrada, mesmo em complexos centrossimétricos, por exemplo, por vibrações térmicas.

A luminescência de complexos de íons Ln^{3+} pode ser aumentada de várias formas. Por exemplo, complexos de térbio podem ter sua luminescência aumentada após dopagem com terras raras consideradas inertes (lantânio(III), ítrio(III) e gadolínio(III))⁶⁴. A presença dos lantanídeos inertes não modifica os picos de emissão da luminescência do térbio(III), porém os intensifica. Estudos mostram ainda que osciladores do tipo O-H, N-H e C-H, quando presentes nas estruturas dos complexos de íons lantanídeos, tendem a diminuir a luminescência, sendo uma estratégia para minimizar estes efeitos, a utilização dos ligantes correspondentes com estes osciladores na forma deuterada, ou seja, O-D, N-D e C-D⁶⁵, para modificar suas frequências de vibração.

A busca por complexos cada vez mais luminescentes tende a apresentar desafios sintéticos dada a complexidade crescente dos compostos projetados. Isto implica no desenvolvimento de novas metodologias de síntese.

Complexos de íons lantanídeos luminescentes com três ligantes β -dicetonatos são normalmente preparados a partir da reação entre o complexo $[\text{LnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ ⁶⁶ e três ligantes β -dicetonatos formando o complexo intermediário $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ⁶⁷. Em seguida, os ligantes H_2O deste intermediário preparado podem ser trocados por outros dois ligantes não iônicos monodentados, como, por exemplo, o ligante óxido de

trifenilfosfina(TPPO)⁶⁸, ou por um ligante bidentado, como, por exemplo, o ligante 1,10-fenantrolina (FEN)²⁷.

Uma rota alternativa de síntese de complexos deste tipo foi proposta por Keramidas et al⁶⁹, onde complexos de íons lantanídeos com ligantes β-dicetonatos foram preparados a partir da reação entre o complexo $[LnX_2(H_2O)_6]X$ com ligantes não iônicos nitrogenados, L, em metanol. Desta forma, foi obtido um complexo intermediário $[Ln(L)_lX_{3-n}(CH_3OH)_m]X_n$, onde Ln pode ser Eu^{3+} , Sm^{3+} ou Gd^{3+} ; Tb^{3+} , Dy^{3+} ou Pr^{3+} ; l pode ser 1 ou 2; X pode ser Cl^- ou NO_3^- ; n pode ser 0 ou 1; e m pode ser 0 ou 2. Em seguida, foi adicionada uma solução de metanol contendo 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona, acacF3H, hidróxido de sódio, a solução do complexo intermediário e desta forma foi preparado o produto final $[Ln(L)_l(CH_3OH)_m(acacF_3)_{3-n}]X_n$. Os complexos intermediários e os complexos finais se mostraram insolúveis em metanol, uma propriedade que facilitou a sua purificação. Portanto, em ambas as etapas de síntese, os respectivos complexos intermediários e complexos finais precipitados foram filtrados e posteriormente purificados por recristalização em 2-propanol. No entanto, os complexos de európio acacF3H tendem a apresentar rendimentos quânticos muito pequenos, que vão de 0,28% a 1,5%. Por outro lado, ligantes que levam a complexos altamente luminescentes são normalmente solúveis em metanol ou etanol, o que torna a sua purificação mais difícil.

Na prática, o que diferencia a síntese proposta por Keramidas et al⁶⁹ da síntese usual de complexos de íons lantanídeos (III) com três ligantes β-dicetonatos é a ordem das etapas das trocas dos ligantes. Na síntese de Keramidas et al⁶⁹ a primeira etapa envolve apenas a troca de ligantes não-iônicos, enquanto a segunda etapa envolve a troca de ligantes iônicos. Em contraste, na rota usual de síntese, a primeira etapa envolve a troca de ligantes iônicos e a segunda etapa envolve a troca de ligantes não iônicos. Assim, fica evidente a necessidade do conhecimento prévio da capacidade de troca por deslocamento dos ligantes envolvidos em cada etapa. Métodos computacionais químicos quânticos podem ser grandes aliados na compreensão dos aspectos físico-químicos desta classe de reações e na consequente previsão das capacidades relativas de deslocamento dentro de cada categoria de ligantes: não iônicos e iônicos.

Existem vários métodos computacionais disponíveis para o cálculo de complexos de lantanídeos, dentre os quais, podemos citar, por exemplo, o modelo Sparkle⁷⁰. Este modelo reconhece os íons trivalentes dos lantanídeos como átomos carregados, porém

com a configuração eletrônica muito semelhante à de um gás nobre, essencialmente impossibilitados de formarem ligações covalentes significativas, porém capazes de formar ligações iônicas sem preferência por direções específicas. Para simular este comportamento, no modelo Sparkle, os íons lantanídeos são representados por um potencial coulômbico devido a uma carga $+3e$ centrada no núcleo, superposto a um potencial repulsivo radial do tipo $\exp(-\alpha r)$, onde α busca imprimir um certo tamanho ao íon, impedindo o colapso dos ligantes no seu núcleo. As versões mais recentes do modelo Sparkle contêm ainda conjuntos de funções gaussianas na expressão da repulsão caroço-caroço à semelhança do que é utilizado nos modelos semiempíricos a partir do AM1. Assim, no modelo Sparkle, as ligações de coordenação são modeladas como essencialmente eletrostáticas e não direcionais, correspondendo ao observado experimentalmente.

Por sua vez, os ligantes podem ser iônicos ou não iônicos, mas é importante que neles haja uma região de alta densidade eletrônica, como por exemplo, pares de elétrons isolados de heteroátomos tais como oxigênio, nitrogênio e flúor para que possam se coordenar ao íon central positivo. O modelo Sparkle foi parametrizado para vários métodos semiempíricos, tais como: Sparkle/RM1⁷⁰; Sparkle/AM1⁷¹; Sparkle/PM3⁷²; Sparkle/PM6⁷³ e Sparkle/PM7⁷⁴. O que diferencia estes métodos é sua capacidade de descrever de forma mais ou menos exata diferentes ligações químicas, dependendo de suas respectivas parametrizações. Dentre todos estes métodos, o Sparkle/RM1 apresenta, em média, uma melhor capacidade de previsão de propriedades estruturais dos complexos de íons lantanídeos(III).

Porém, apesar da boa capacidade dos modelos Sparkle na previsão dos aspectos estruturais e geométricos dos complexos e de que estão disponíveis no software MOPAC, gratuito para a academia, detectamos, a partir de uma pesquisa bibliográfica que menos de 3% dos artigos publicados relacionados a complexos de lantanídeos(III) utilizam este modelo. Assim, o modelo Sparkle pode ser uma alternativa viável na simulação das propriedades químicas de complexos de lantanídeos(III). Entretanto, é importante ressaltar que na realidade há um pequeno grau de covalência entre os íons lantanídeos e seus ligantes que não pode ser simulada pelo modelo Sparkle. Para poder incorporar a possibilidade de descrição de covalência ao modelo semiempírico, foi necessário incluir orbitais nos lantanídeos. Assim, surgiu o modelo RM1 orbitais para lantanídeos⁷⁵. Consideremos o caso do elemento európio como exemplo. Este modelo

assume que o átomo de európio neutro é representado como $\{[\text{Xe}]4f^6\}6s^25d^16p^0$. O núcleo semiempírico $\{[\text{Xe}]4f^6\}$ corresponde ao núcleo do tricátion, e o conjunto de base constituído pelos orbitais 5d, 6s e 6p, foi introduzido para permitir um certo grau de covalência entre os ligantes e o íon európio, covalência que não era possível descrever devido à construção algébrica do modelo Sparkle. Apesar de incluir orbitais na descrição semiempírica dos íons lantanídeos, este modelo foi parametrizado apenas com o objetivo de prever aspectos estruturais e geometrias dos complexos. Desta forma, o mesmo não foi parametrizado para reproduzir outras propriedades importantes como calor de formação, potencial de ionização e momentos de dipolo.

É importante destacar que, para os outros átomos, o modelo RM1⁷⁶ foi parametrizado para reproduzir as seguintes propriedades: distâncias e ângulos de ligação, entalpias de formação, potenciais de ionização e momentos dipolares. De fato, para moléculas compostas destes outros átomos: H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br e I, o modelo RM1⁷⁶ é capaz de prever entalpias de formação com um erro médio absoluto de 5.8 kcal.mol⁻¹.

Objetivos

Objetivos Gerais:

O objetivo geral consiste em propormos de uma conjectura de aplicabilidade bem ampla e geral para o aumento do rendimento quântico de emissão (Φ) de complexos de európio. Em seguida, comprovaremos a validade desta conjectura e a estenderemos para o aumento da eficiência quântica de emissão (η) para um conjunto de complexos de európio(III) com três ligantes β -dicetonatos e dois ligantes não iônicos monodentados.

Objetivos Específicos:

Verificaremos a validade da nossa conjectura para um caso especial de complexos de európio(III) com elevado grau de simetria estrutural e baixa luminescência.

Desenvolvemos ainda uma nova metodologia, mais eficaz - mais rápida e com maiores rendimentos de reação - para a síntese de complexos de európio(III) com três ligantes β -dicetonatos idênticos e dois ligantes não iônicos iguais, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, os quais são reagentes precursores dos complexos mistos propostos a partir da conjectura.

Apresentaremos, pela primeira vez, a aplicação do modelo RM1 orbitais para lantanídeos à previsão de aspectos termodinâmicos e mecanísticos das várias reações envolvidas nas sínteses, especialmente as relacionadas aos complexos inéditos de európio(III) com dois ligantes não iônicos mistos, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$. Mostraremos ainda como o modelo RM1 orbitais para lantanídeos pode ser utilizado para a previsão da capacidade relativa de deslocamento em reações de troca de ligantes. Finalmente, postularemos rotas alternativas de síntese e avaliaremos sua possibilidade de sucesso através de cálculos de seus aspectos termodinâmicos, também com o modelo RM1 orbitais para lantanídeos.

Os aspectos termodinâmicos e mecanísticos dos possíveis caminhos de reação das sínteses de complexos mistos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ serão avaliados a partir de cálculos RM1 orbitais para lantanídeos. Consideraremos, como ponto de partida, a reação de troca de dois ligantes H_2O do $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ na configuração *cis*^{77,78} por dois ligantes L, formando assim o complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ na configuração *trans*⁷⁹ para, em seguida, um ligante L deste complexo intermediário ser trocado por um ligante L' formando o complexo misto $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$. Avaliaremos, teoricamente, a possibilidade de haver, nesta última etapa, ou uma nova inversão (*trans*→*cis*), ou uma retenção de configuração (*trans*→*trans*).

Capítulo 2

Uma Conjectura Abrangente para a Intensificação da Luminescência e sua Verificação Experimental

2.1 A Conjectura

Nossa hipótese nesta tese é que, quanto mais assimétrica for a estrutura do complexo, menos proibidas serão as suas transições eletrônicas f-f. Esta hipótese leva à nossa estratégia, a qual chamamos de "Aumento da Assimetria de Coordenação", que parte do princípio de que a coordenação do íon lantanídeo com todos os n ligantes diferentes, dará origem a complexos que apresentam rendimentos quânticos de emissão maiores do que a média dos rendimentos quânticos dos n complexos, cada um com apenas um tipo daqueles n ligantes, todos iguais. Ou seja, nossa hipótese é que é possível quebrar ainda mais a centrossimetria para o caso de complexos de európio a partir da coordenação do európio(III) com ligantes diferentes, levando a transições eletrônicas f-f menos proibidas e que se traduzem em um complexo mais luminescente.

Naturalmente, este efeito será tão mais expressivo se cada um dos ligantes coordenados ao lantanídeo já for um ligante eficiente, ou seja, um ligante que normalmente já esteja relacionado a complexos luminescentes.

Para melhor quantificar essa linha de raciocínio, formalizamos agora, nesta tese, a seguinte conjectura:

$$\Phi[\text{Eu}L_1L_2\dots L_i\dots L_j\dots L_n] \geq \frac{\{\Phi[\text{Eu}L_1L_2\dots L_i\dots L_i\dots L_n] + \Phi[\text{Eu}L_1L_2\dots L_j\dots L_j\dots L_n]\}}{2} \quad \forall i,j \in [1,n] \quad (3)$$

onde $\Phi [\text{Eu}L_1\dots L_n]$ é o rendimento quântico de emissão, Φ , do complexo formado por um íon trivalente de európio, Eu (III), coordenado a n ligantes, de L_1 a L_n .

De acordo com a conjectura, o rendimento quântico de luminescência de um complexo com quaisquer dois ligantes diferentes L_i e L_j deve ser maior do que a média dos rendimentos quânticos de dois outros complexos: um com dois ligantes idênticos L_i e o outro com dois ligantes idênticos L_j , ambos com todos os demais ligantes mantidos. O sinal de igual serve para garantir que essa desigualdade também é válida para o caso especial em que L_i já é idêntico a L_j .

Não podemos controlar quais posições de coordenação serão assumidas pelos ligantes não-iônicos L_i e L_j em relação aos demais ligantes, nem mesmo podemos controlar se uma mistura de isômeros de coordenação será preparada quando tentarmos sintetizar o complexo misto. Porém, esta conjectura permanece válida em todos estes casos. Para demonstrar isto, vamos supor que a posição onde um determinado ligante aparece na lista $EuL_1L_2...L_i...L_j...L_n$ identifique sua posição relativa. Assim, ao trocar as posições de L_i e L_j na desigualdade (3), obtém-se a seguinte desigualdade:

$$\Phi[EuL_1L_2...L_j...L_i...L_n] \geq \frac{\{\Phi[EuL_1L_2...L_j...L_j...L_n] + \Phi[EuL_1L_2...L_i...L_i...L_n]\}}{2} \quad \forall j,i \in [1,n] \quad (4)$$

Ao examinar as desigualdades (3) e (4), é possível ver que ambas as expressões do lado direito são idênticas. Combinando ambas, obtém-se, de uma forma mais geral, a seguinte desigualdade:

$$\begin{aligned} & \text{Min}\{\Phi[EuL_1L_2...L_i...L_j...L_n]; \Phi[EuL_1L_2...L_j...L_i...L_n]\} \\ & \geq \frac{\{\Phi[EuL_1L_2...L_i...L_i...L_n] + \Phi[EuL_1L_2...L_j...L_j...L_n]\}}{2} \end{aligned} \quad (5)$$

onde $\text{Min} \{ \}$ representa o valor mínimo de um conjunto $\{ \}$, e que, por conseguinte, afirma que o rendimento quântico do isômero de coordenação do complexo misto que apresentar o menor dos rendimentos quânticos será ainda maior do que a média dos rendimentos quânticos de outros dois complexos, cada qual com um dos dois ligantes idênticos. Consequentemente, as posições de coordenação relativas dos ligantes em $\Phi[EuL_1L_2...L_i...L_j...L_n]$, ou mesmo se uma mistura de isômeros de coordenação está presente na amostra, são irrelevantes no que diz respeito à prova experimental da conjectura (3).

2.2 Verificação Experimental da Conjectura

Nesta tese, nós verificaremos experimentalmente a validade desta conjectura para o caso de complexos de európio (III) coordenados simultaneamente a três ligantes β -dicetonatos idênticos e a dois ligantes não iônicos diferentes, de fórmula geral: $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L_1,L_2)$. Para este caso, a desigualdade (3) torna-se:

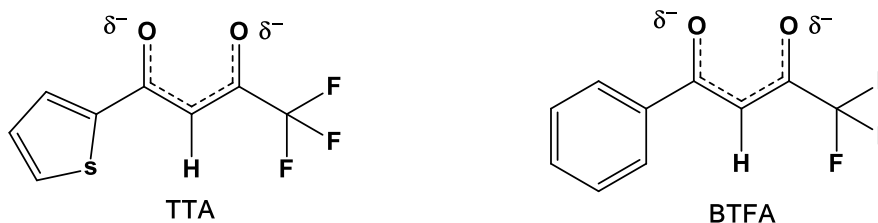
$$\begin{aligned} \Phi[\text{Eu}(\beta - \text{dicetonato})_3(\text{L}_1\text{L}_2)] \\ \geq \frac{\{\Phi\text{Eu}(\beta - \text{dicetonato})_3(\text{L}_1)_2 + \Phi\text{Eu}(\beta - \text{dicetonato})_3(\text{L}_2)_2\}}{2} \end{aligned} \quad (6)$$

Assim, começaremos esta seção apresentando a validação experimental da conjectura para o caso particular representado pela equação (6), acima. Para isso, fizemos: (i) síntese dos complexos de európio(III); (ii) sua caracterização; e (iii) análise das propriedades de luminescência (espectros de excitação, emissão, tempo de vida e reflectância). Para podermos abordar mais de imediato a verificação da conjectura, iniciaremos com os resultados das medidas das propriedades fotofísicas. No próximo capítulo, apresentaremos as sínteses realizadas e a caracterização de todos os complexos, com ênfase nos complexos mistos inéditos que emanaram da conjectura.

2.2.1 Rendimento quântico de emissão (Φ) dos complexos de európio (III) sintetizados.

No sentido de comprovar experimentalmente a conjectura na forma da equação (6) acima, escolhemos sintetizar e medir as propriedades fotofísicas de uma série de complexos de európio com três ligantes iônicos β -dicetonatos e dois ligantes não iônicos (L), com estruturas do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ ou $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. A escolha dos ligantes iônicos β -dicetonatos consistiu em três espécies diferentes, TTA ou BTFA. Por sua vez, a escolha dos ligantes não iônicos necessários para provar a conjectura foi: DBSO, PTSO ou TPPO. A figura 1 apresenta a estrutura química dos ligantes iônicos β -dicetonatos e dos ligantes não iônicos escolhidos. O design dos complexos necessários para provar a conjectura é apresentado na tabela 1. Neste design também foram considerados complexos controle, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, para termos no nosso estudo complexos com valores de Φ baixos^{67,80}.

Ligantes iônicos β -dicetonato



Ligantes não-iônicos

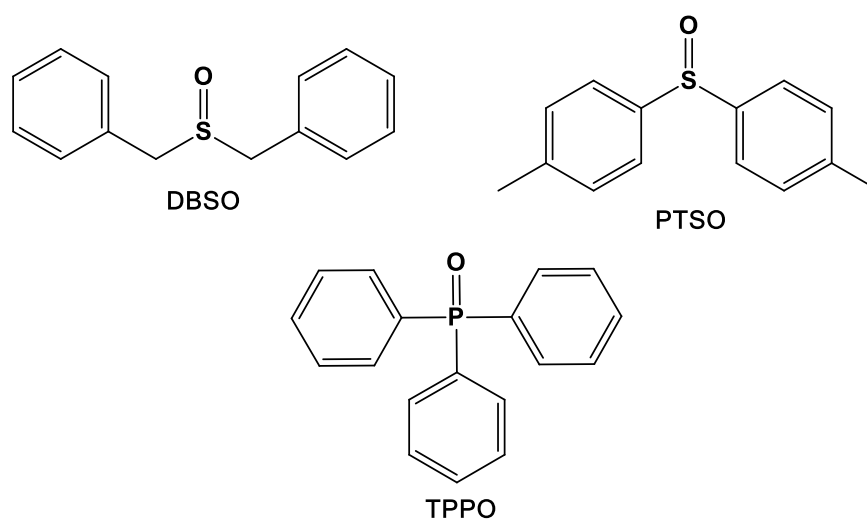


Figura 2. Estrutura química dos ligantes TTA, BTFA, DBSO, PTSO e TPPO.

Tabela 1. Lista de complexos propostos para provar a conjectura.

Complexos	Complexos	Complexos
Eu(β -dicetonato) ₃ (L,L')	Eu(β dicetonato) 3(L) ₂	Controle
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO)	Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂	Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂
Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO)	Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO)	Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂	-----
Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO)	Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂	-----
Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO)	Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂	-----
Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO)	Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂	-----

Propriedades Fotofísicas

Para calcularmos os valores do rendimento quântico de emissão (Φ) foi necessário realizarmos experimentos para obtenção de espectros de excitação, emissão e reflectância dos complexos de európio (III), os quais encontram-se no apêndice desta tese. Analisando estes espectros de excitação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ sintetizados, observamos que, em todos os casos, há uma banda de absorção com 200 nm de largura em média, com picos máximos de absorção em 360 nm.

De uma maneira geral, estes complexos absorvem na região do ultravioleta de modo similar. Isto deve ocorrer pelo fato de os complexos terem o mesmo tipo de estrutura e também de os ligantes envolvidos serem parecidos. Após as medidas dos espectros de excitação, passamos a realizar experimentos para obter os espectros de emissão de todos os complexos sintetizados em solução de CHCl_3 , na concentração 1×10^{-4} M, considerando 360 nm como frequência de excitação, uma vez que corresponde ao pico máximo dos espectros de excitação.

Para determinar os valores de rendimento quântico de emissão de complexos luminescentes em solução de CHCl_3 , utilizamos a equação 7:

$$\Phi = \frac{(E_{\text{solução}} - E_{\text{solvente}})}{(R_{\text{solvente}} - R_{\text{solução}})} \quad (7)$$

onde E e R são, respectivamente, as áreas integradas dos espectros de emissão e reflectância. As figuras 3 e 4 mostram de forma ilustrativa as áreas integradas dos espectros de emissão e reflectância do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$ e do solvente CHCl_3 . É importante enfatizar que todos os experimentos precisam ser realizados com uma esfera de integração.

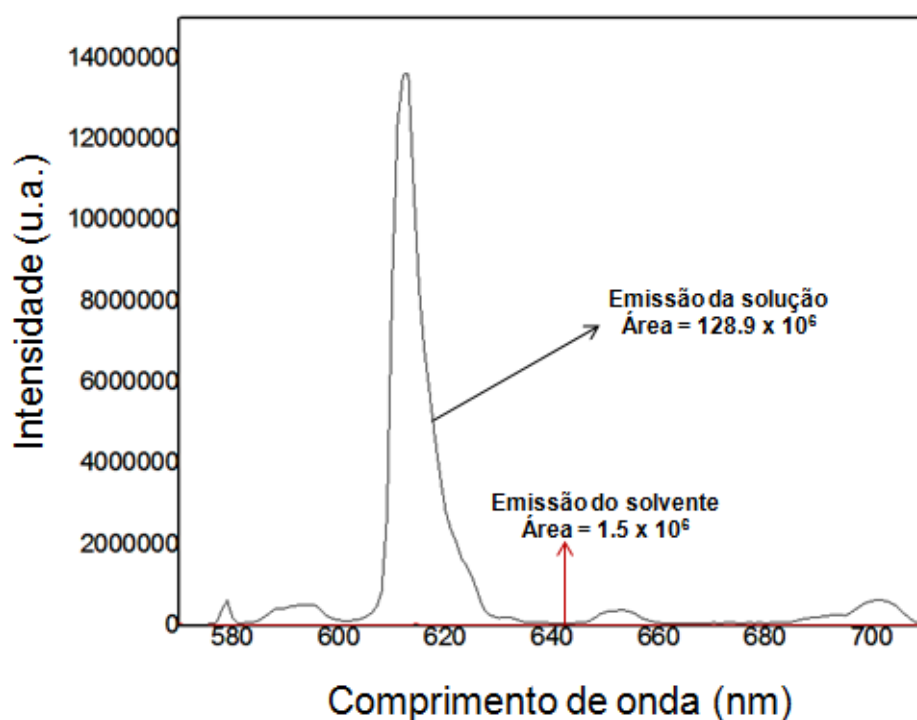


Figura 3. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$ (linha preta) e do CHCl_3 (linha vermelha) obtidos utilizando uma esfera de integração.

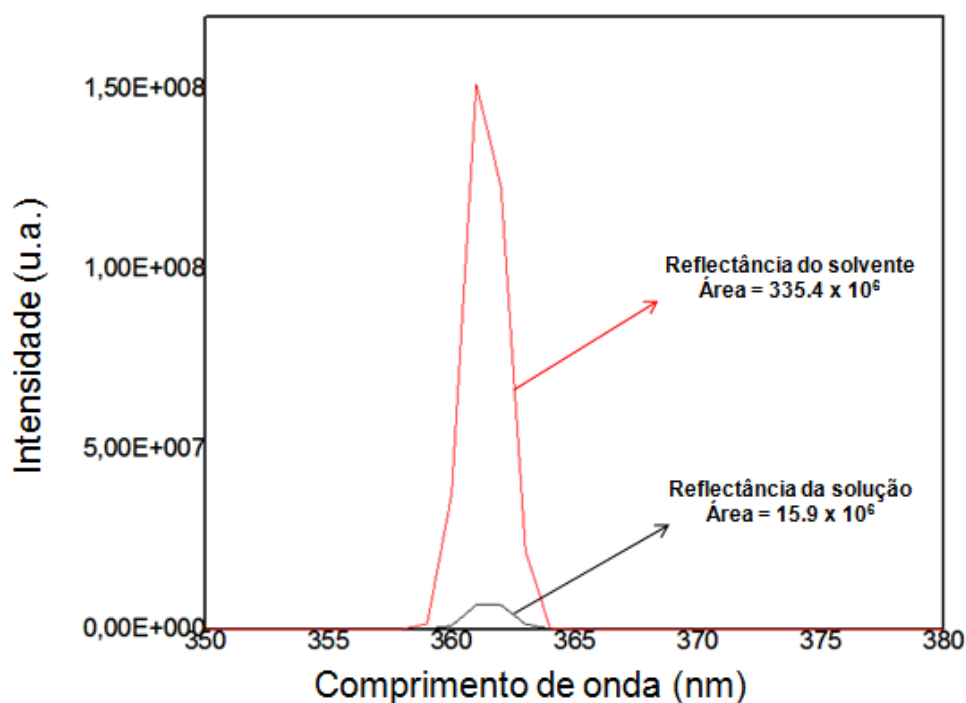


Figura 4. Espectro de refletância (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$ (linha preta) e do CHCl_3 (linha vermelha) utilizando uma esfera de integração.

A partir dos espectros de emissão e reflectância, calculamos os valores de rendimento quântico de emissão, Φ , para todos os complexos sintetizados como mostra a tabela 2. Posteriormente, comparamos nossos resultados de rendimento quântico de emissão, Φ , dos complexos já conhecidos, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, medidos em solução de CHCl_3 $1 \times 10^{-4}\text{M}$, com valores obtidos a partir de medidas com amostras sólidas.

Tabela 2. Rendimento quântico de emissão, Φ , para todos os complexos conhecidos sintetizados, medidos por outros autores a partir de amostras sólidas e por nós em soluções de CHCl_3 $1 \times 10^{-4}\text{M}$ clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 360 nm e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($\sim 300\text{K}$), com uma largura de fenda de 1.0 nm para a excitação e 1.0 nm para a emissão.

Complexo	$\Phi(\%)$ sólido	$\Phi(\%)$ CHCl_3 solução
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$	85 ⁶⁷	27
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	73 ⁶⁸	21
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$	57 ⁸¹	21
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$	-	19
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	-	21
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$	-	20
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	23 ⁶⁷	9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	22 ⁸⁰	8

Os resultados mostram que os valores de Φ em solução são menores do que os valores correspondentes medidos para amostras sólidas. Isto se deve ao fato de a presença do solvente provocar uma diminuição na luminescência do composto por conta dos seus osciladores que podem funcionar como canais de escoamento de energia.

Para comprovar a nossa conjectura, passamos a comparar os valores de Φ dos complexos mistos inéditos, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})(\text{L},\text{L}')_2$, com os valores correspondentes de Φ dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. Daí, verificamos uma intensificação, que chamamos de *boost*, nos valores de Φ nos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})(\text{L},\text{L}')_2$, para além da média de rendimento quântico dos complexos com ligantes repetidos correspondentes, $\Phi_{\text{méd}}$. Assim, o *boost* nos valores de Φ foi quantificado como *boost* percentual e definido como $(\% \text{Boost}) = [(\Phi - \Phi_{\text{méd}}) / \Phi_{\text{méd}}] \cdot 100\%$, sendo Φ o valor do rendimento quântico do medido dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ e $\Phi_{\text{méd}}$ sendo o valor médio dos rendimentos quânticos medidos para os correspondentes complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}')_2$, $\Phi_{\text{méd}} = [\Phi_{\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2} + \Phi_{\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}')_2}] / 2$.

dicetonato)₃(L)₂ + Φ Eu(β -dicetonato)₃(L)₂]/2. A tabela 3 apresenta todos os resultados obtidos.

Tabela 3. Valores de rendimento quântico médio esperado, $\Phi_{\text{méd}}$; valores de rendimento quântico absoluto, Φ , para todos os complexos inéditos sintetizados em solução de CHCl₃ 1 x 10⁻⁴M; e o *boost* percentual nos rendimentos quânticos, definido como a mudança percentual de Φ em relação a $\Phi_{\text{méd}}$.

Complexo	$\Phi_{\text{méd}}$ (%)	Φ (%)	%Boost [Φ]
Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO)	24	40	67
Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO)	21	38	81
Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO)	24	37	54
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO)	20	33	65
Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO)	21	31	51
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO)	20	26	33

Para todos os casos observamos que o aumento na diversidade estrutural provocou um *boost* no rendimento quântico de emissão. A figura 5 mostra, de forma ilustrativa em vermelho, a parte do rendimento quântico de emissão acima da média esperada do rendimento quântico dos complexos com ligantes repetidos correspondentes, observada experimentalmente para todos os complexos mistos inéditos sintetizados.

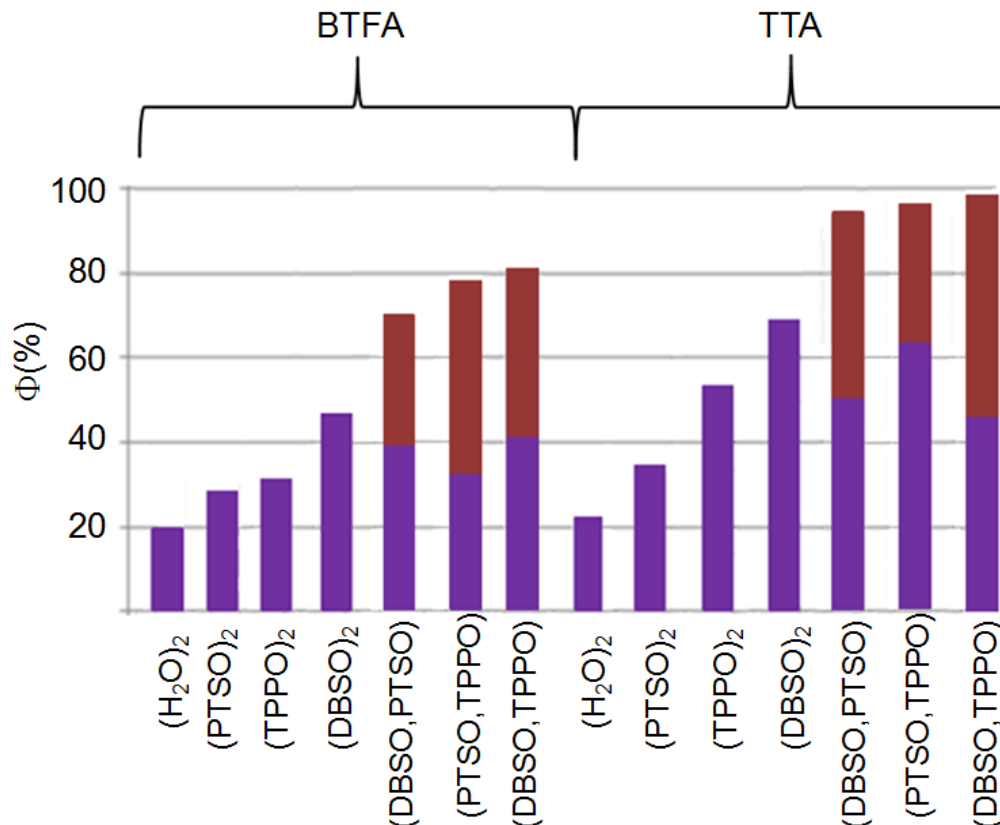


Figura 5. Rendimentos quânticos absolutos, Φ , para todos os complexos sintetizados. Complexos com dois ligantes não iônicos diferentes estão representados com duas

barras, onde a barra violeta representa Φ_{avg} entre os valores de Φ dos correspondentes complexos com dois ligantes não iônicos iguais, e a parte vermelha corresponde ao *boost* nos valores de Φ devido ao aumento da diversidade estrutural do complexo.

Precisão dos resultados experimentais

Para determinar a precisão de nossos experimentos, nós medimos os rendimentos quânticos para cinco amostras diferentes de cada um dos dois complexos escolhidos: aquele com o mais alto rendimento quântico medido e aquele com o mais baixo, respectivamente: $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$ e $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. A tabela 4, abaixo, apresenta os valores das medidas realizadas.

Tabela 4. Valores de rendimento quântico, Φ , medidos cinco vezes para soluções $1 \times 10^{-4}\text{M}$ em CHCl_3 de amostras dos complexos escolhidos: $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ para determinar o erro experimental. O comprimento de onda de excitação foi de 360nm e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($\sim 300\text{K}$), com uma fenda de 1.0 nm para a excitação e 1.0 nm para a emissão.

#	$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$
1	40.4%	8.7%
2	40.8%	8.6%
3	39.5%	8.9%
4	40.4%	8.6%
5	40.2%	8.8%

Para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$, os valores medidos do rendimento quântico para as cinco amostras apresentaram uma média de 40,3% e um desvio padrão de 0,5%. O intervalo de confiança de 95% para a média é, portanto, $(40,3 \pm 0,6)\%$. Em relação ao complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, os valores medidos de rendimento quântico apresentaram um valor médio de 8,7%, e um desvio padrão de 0,1%. O intervalo de confiança de 95% para a média é, portanto, $(8,7 \pm 0,2)\%$. Os erros calculados são da ordem de 1% e, portanto, muito menores do que o efeito do *boost* observado o qual é da ordem de 60% do rendimento quântico, assegurando, assim, que o efeito descoberto é verdadeiramente real. Estas medições são absolutas e geralmente mais precisas do que as medições relativas por comparação com um padrão de fluorescência.

2.2.2 Eficiência quântica de emissão (η) e dos complexos sintetizados

Para a determinação dos valores de eficiência quântica de emissão, η , dos complexos de európio (III), utilizamos a equação (8):

$$\eta = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (8)$$

Os valores das taxas radiativas, A_{rad} , podem ser obtidos a partir dos espectros de emissão. Por sua vez, os valores de $A_{rad} + A_{nrad}$ podem ser obtidos a partir das curvas de tempo de vida. Os espectros de emissão dos complexos de európio sintetizados nesta seção são apresentados no apêndice desta tese. A tabela 5 mostra os valores das áreas integradas de cada transição eletrônica do estado 5D_0 para os estados 7F_J , $J=0, 1, 2, 3$ e 4. As áreas das transições eletrônicas do metal no processo de emissão de luz foram determinadas a partir da utilização do *software* Originlab⁸².

As áreas integradas apresentadas na tabela 5 são importantes para o cálculo dos tempos de vida radiativos, τ_{rad} , a partir da equação: $1/\tau_{rad} = A_{MD,0} \times n^3 \times (I_{tot}/I_{MD})$ ⁸³, onde $A_{MD,0}$ é a probabilidade de emissão espontânea para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ no vácuo ($14.65s^{-1}$), n é o índice de refração do solvente (1.45 para $CHCl_3$), e (I_{tot}/I_{MD}) é a razão da área integrada do somatório de todas as intensidades do espectro de emissão em relação à área integrada da intensidade da transição de dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Tabela 5. Áreas integradas (em unidades arbitrárias), I_{0-1} , dos picos dos espectros de emissão dos complexos correspondentes a transição eletrônica $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $I_{0-1} = I_{MD}$ $J=0$, e a razão entre a intensidade integrada total do espectro de emissão do complexo corrigido em relação à intensidade integrada da transição dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Complexo	$I_{0-1} = I_{MD}$	I_{Tot}/I_{MD}
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO)	12.08 x10 ⁶	22.01
Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO)	8.31x10 ⁶	23.50
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO)	16.13x10 ⁶	22.63
Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO)	5.28 x10 ⁶	24.63
Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO)	13.82 x10 ⁶	24.01
Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO)	4.21x10 ⁶	23.24
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂	6.81 x10 ⁶	18.94
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	7.89 x10 ⁶	17.83
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂	110.28 x10 ⁶	16.85
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂	1.01 x10 ⁶	18.51
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂	3.55 x10 ⁶	20.58
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂	4.18x10 ⁶	21.40
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂	1.76 x10 ⁶	16.15
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂	95.04x10 ⁶	16.03

Curvas de Tempo de Vida

Posteriormente, passamos a realizar experimentos para a obtenção de espectros de tempo de vida dos complexos sintetizados em solução de CHCl_3 , na concentração $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, considerando, como frequências de excitação 360 nm e de emissão 612 nm. Os decaimentos são modelados pela equação $\text{Intensity (a.u.)} = A_1 \cdot \exp(-t/t_1)$, onde a.u. significa unidade arbitrária, A_1 é a intensidade inicial a $t=0$, t é o tempo (ms), e t_1 é o tempo de vida ou vida média (ms). As curvas de tempo de vida medidas encontram-se no apêndice desta tese. A partir destas, é possível obter os valores de τ_{obs} ($\tau_{obs} = 1/(A_{rad} + A_{nrad})$), os quais são extremamente importantes para a determinação da eficiência quântica dos complexos de európio (III). A tabela 6 apresenta os valores dos tempos de vida observados e o somatório das taxas de decaimento por processos radiativos, τ_{obs} e A_{obs} , os valores de tempo de vida e as taxas de decaimento correspondentes aos processos de emissão radiativas e as taxas, τ_{rad} e A_{rad} , e os valores de tempo de vida e as taxas de decaimento correspondentes aos processos não radiativos τ_{nrad} e A_{nrad} .

Tabela 6. Tempos de vida observados, τ_{obs} ; taxas observadas, A_{obs} ; tempos radiativos, τ_{rad} ; taxas radiativas A_{rad} ; tempos não-radiativos, τ_{nrad} ; e taxas não-radiativas A_{nrad} .

Complexo	τ_{obs} (ms)	A_{obs} (s^{-1})	τ_{rad} (ms)	A_{rad} (s^{-1})	τ_{nrad} (ms)	A_{nrad} (s^{-1})
Eu(TTA) ₃ (DBSO.TPPO)	0.436	2294	0.909	1100	0.838	1194
Eu(TTA) ₃ (PTSO.TPPO)	0.436	2294	0.933	1072	0.818	1222
Eu(TTA) ₃ (DBSO.PTSO)	0.391	2558	0.963	1038	0.658	1520
Eu(BTFA) ₃ (DBSO.TPPO)	0.398	2513	1.017	983	0.654	1530
Eu(BTFA) ₃ (PTSO.TPPO)	0.399	2506	0.952	1050	0.687	1456
Eu(BTFA) ₃ (DBSO.PTSO)	0.382	2618	0.989	1011	0.622	1607
<i>Médias</i>	0.407	2464	0.961	1042	0.713	1422
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂	0.379	2639	1.182	846	0.558	1793
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	0.350	2857	1.256	796	0.485	2061
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂	0.327	3058	1.330	752	0.434	2306
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂	0.341	2933	1.209	827	0.475	2106
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂	0.367	2725	1.088	919	0.554	1806
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂	0.326	3067	1.046	956	0.474	2111
<i>Médias</i>	0.348	2880	1.185	849	0.497	2031
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂	0.187	5357	1.387	721	0.216	4636
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂	0.129	7752	1.397	716	0.142	7036

<i>Médias</i>	0.158	6555	1.392	719	0.179	5836
---------------	--------------	-------------	--------------	------------	--------------	-------------

A partir da tabela 6 observamos que os complexos com maior diversidade estrutural, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ tiveram valores de taxas radiativas, A_{rad} , mais elevadas quando comparados aos complexos com menor diversidade estrutural, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. A média destes valores para os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ foi de 1042 s^{-1} enquanto a média dos valores para os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ foi de 849 s^{-1} .

Por outro lado, o inverso foi observado para os valores das taxas não-radiativas, A_{nrad} , onde as médias foram de 1422 s^{-1} e 2031 s^{-1} para os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, respectivamente. Isto comprova que o aumento na diversidade estrutural favorece os processos radiativos de emissão de luz e, pelo fato de estes processos ocorrerem em paralelo com os processos não-radiativos, a cinética dos mesmos faz com que o aumento na diversidade estrutural venha a diminuir a probabilidade de ocorrência dos processos não-radiativos.

Os complexos com duas moléculas de água em sua esfera de coordenação tiveram valores de taxas não radiativas consideravelmente mais elevados quando comparados aos valores dos demais complexos. Isto acontece porque as moléculas de água coordenadas favorecem a diminuição da luminescência, uma vez que elas escoam por suas vibrações parte da energia absorvida pelos ligantes e que seria transferida para o íon metálico durante o processo de conversão de luz.

A partir da tabela 6 foi possível calcular os valores de η para todos os complexos sintetizados. Inicialmente, calculamos os valores de η dos complexos já conhecidos na literatura, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, e os comparamos aos valores correspondentes de η , já medidos na forma sólida. A tabela 7 apresenta os resultados.

Tabela 7. Valores de eficiência quântica de emissão, η , para todos os complexos conhecidos sintetizados, tanto medidos por outros autores a partir de amostras sólidas, quanto medidos neste trabalho em soluções de CHCl_3 , $1 \times 10^{-4}\text{M}$, à temperatura ambiente.

Complexo	η (%) sólido	η (%) CHCl_3 solução
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$	70 ⁶⁷	32
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	72 ⁶⁸	28
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$	66 ⁸¹	25
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$	-	28
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	-	34
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$	-	31
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	29 ⁶⁷	13
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	13 ⁸⁰	9

Nesta tabela observamos que, para todos os casos, os valores de η de amostras em solução de CHCl_3 são menores do que os valores correspondentes de η para amostras sólidas. Isto acontece devido à energia absorvida pelos ligantes e que seria transferida para o íon metálico durante o processo de conversão de luz pelo solvente – e que é perdida através dos osciladores das moléculas do solvente próximas ao complexo.

Posteriormente, calculamos os valores de η dos complexos de európio (III) inéditos e verificamos uma intensificação, um *boost*, nos valores de η devido ao aumento na diversidade estrutural dos complexos. Nesta etapa, comparamos os valores medidos de η em relação à média esperada $\eta_{\text{méd}}$ dos complexos correspondentes, logo o *boost* nos valores de η foi também definido como: *boost* percentual (%*Boost*)= $[(\eta - \eta_{\text{méd}}) / \eta_{\text{méd}}] \cdot 100\%$. A tabela 8 apresenta todos os resultados obtidos.

Tabela 8. Valores de eficiência quântica de emissão média, $\eta_{\text{méd}}$,; medidas de eficiência quântica de emissão, η , para todos os complexos inéditos sintetizados em soluções de CHCl_3 , $1 \times 10^{-4}\text{M}$ medidos à temperatura ambiente.; e *boost* percentual na eficiência quântica de emissão definido como a diferença percentual de η em relação a $\eta_{\text{méd}}$.

Complexo	$\eta_{\text{méd}}$ (%)	η (%)	%Boost [η]
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	30	48	60
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	27	47	77
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	29	41	44
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	31	39	26
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	33	42	29
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	30	39	32

Constatamos que os valores de eficiência quântica de emissão, η (tabela 8) são maiores do que os valores correspondentes dos rendimentos quânticos de emissão, Φ (tabela 3). Isto ocorre porque na determinação de η avaliamos as taxas de decaimento envolvidas na transição eletrônica f-f que ocorre no metal ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$). Já o rendimento quântico de emissão se inicia pela transferência da energia dos ligantes para o metal e termina na emissão de luz da transição f-f a qual é quantificada pela eficiência quântica de emissão, η . Assim, Φ possui uma etapa a mais do que η , etapa essa que possui uma probabilidade inferior a 100%. Por isso, Φ é sempre inferior a η para um mesmo complexo. Como tanto os valores de Φ e η são ambos limitados a 100%, os respectivos *boosts* possuem limites naturais máximos de $[(100\% - \Phi)/\Phi].100\%$ e $[(100\% - \eta)/\eta].100\%$. É fácil demonstrar então que o fato de η ser necessariamente maior do que Φ também necessariamente implica em que $[(100\% - \Phi)/\Phi].100\%$ seja maior do que $[(100\% - \eta)/\eta].100\%$, o que torna altamente provável que o *boost* em Φ seja maior que o *boost* em η para um mesmo complexo. Como o rendimento quântico é uma propriedade mais importante que a eficiência quântica, por englobar mais aspectos do fenômeno da luminescência, e como a eficiência quântica é mais fácil de medir, ao se detectar um *boost* nesta eficiência quântica, pode-se inferir com boa margem de segurança que o *boost* no rendimento quântico será ainda maior.

2.2.2 Verificação da conjectura para complexos de európio (III) com ligantes β -dicetonatos simétricos.

Mostramos na seção anterior que complexos de európio (III) mistos, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$ apresentam luminescência maior do que a média das luminescências dos complexos com ligantes não iônicos iguais correspondentes: $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}')_2$. Na seção anterior relatamos a síntese de 6 complexos inéditos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$ tendo, como ligantes β -dicetonatos, TTA e BTFA. Já os ligantes não iônicos L e L' escolhidos foram: DBSO, PTSO e TPPO.

Nesta seção, passamos a investigar se a conjectura também é válida para complexos pouco luminescentes, tendo como ligantes β -dicetonatos apenas o DBM, o qual é totalmente simétrico. Por conta desta simetria, não é esperado que seja um ligante eficiente para o processo de luminescência. Esse estudo abre a possibilidade de aumentar o âmbito de aplicações de complexos mistos de európio(III), reforçando e

ampliando a validade da conjectura através da exploração do que poderia ser considerado como uma condição mais extrema: uma região de baixa luminescência. Assim, no sentido de verificar a validade da nossa conjectura, além do ligante iônico DBM, escolhemos, como ligantes não iônicos: DBSO, PTSO e TPPO, Fig. 6.

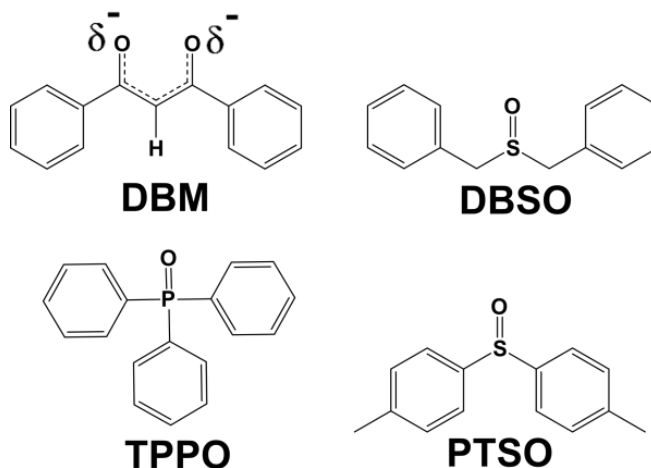


Figura 6. Estrutura molecular do ligante iônico DBM e dos ligantes não iônicos DBSO, PTSO e TPPO.

Observamos que para medidas de luminescência de complexos de európio(III) em condições equivalentes, os maiores valores de A_{rad} são obtidos para os complexos com os maiores valores de rendimento quântico e de eficiência quântica de emissão. Na nossa interpretação, A_{rad} é uma medida do grau de permissão das transições eletrônicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, as quais são proibidas pela regra de Laporte para complexos centrossimétricos. Assim, quanto maior for a assimetria da coordenação dos ligantes ao redor do íon trivalente de európio, maior será o valor resultante de A_{rad} .

A conjectura, inicialmente definida para o rendimento quântico (Eq. 1), pode também ser estendida para a eficiência quântica η , e, por sua vez, para a A_{rad} , como pode ser verificado a partir dos dados no cap. 3. Assim, o *boost* percentual em A_{rad} pode ser definido como:

$$\%Boost[A_{rad}, L, L'] = \frac{A_{rad}[Eu, \dots L \dots L'] - \frac{\{A_{rad}[Eu, \dots L \dots L] + A_{rad}[Eu, \dots L' \dots L']\}}{2}}{\frac{\{A_{rad}[Eu, \dots L \dots L] + A_{rad}[Eu, \dots L' \dots L']\}}{2}} \cdot 100\% \quad (9)$$

Consideramos o %BOOST[Arad, L, L'] como uma medida do impacto da assimetria da coordenação dos ligantes ao redor do íon trivalente európio, especificamente devido à diversidade estrutural dos complexos.

A Tabela 9 apresenta as razões de intensidade medidas nos espectros de emissão ($I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}}$) e seus correspondentes valores A_{rad} .

Tabela 9. Dados experimentais de luminescência, onde $I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}}$ é a razão entre a intensidade integrada total do espectro de emissão corrigido do complexo em relação à intensidade integrada da transição de dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; A_{rad} é a taxa de decaimento radiativo; e %Boost[Arad,L,L'] é definida de acordo com a Eq. 9.

Complexo	$I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}}$	$A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$	%Boost[A_{rad},L,L']
Eu(DBM) ₃ (DBSO,TPPO)	14.6	652	52%
Eu(DBM) ₃ (PTSO,TPPO)	12.8	572	44%
Eu(DBM) ₃ (DBSO,PTSO)	12.1	540	10%
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂	11.7	522	-----
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂	10.3	459	-----
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂	7.5	335	-----

Todos os ligantes considerados nesta seção (Fig. 5) apresentam um elevado grau de simetria estrutural em relação às suas ligações de coordenação. Essa simetria é a razão que nós usamos para justificar a sua luminescência relativamente reduzida, como indicado pelo valor relativamente baixo com média de A_{rad} de 439s^{-1} para os complexos com ligantes não iônicos repetidos. Como previsto, os complexos com ligantes não iônicos diferentes apresentaram valores mais elevados de A_{rad} , com uma média de 588s^{-1} . Podemos verificar que a conjectura em termos de A_{rad} funcionou para esta série de complexos porque todos os valores de %Boost[Arad,L,L'] são positivos para todos os complexos com ligantes não iônicos mistos.

Agora mostraremos que o conceito de que quanto maior for a assimetria da coordenação dos ligantes ao redor do íon trivalente európio, maior será o valor A_{rad} , pode ser utilizado para racionalizar todos os resultados presentes na tabela 9.

Primeiro, vamos considerar o complexo Eu(DBM)₃(TPPO)₂, o qual tem o valor mais baixo de A_{rad} . Os três grupos fenilas do TPPO (Fig. 5) criam um volume atrás da ligação dos óxidos de trifenilfosfina coordenados. Assim, dois ligantes volumosos TPPO tendem a ser relativamente iguais, independentemente da rotação dos grupos fenilas em torno da ligação coordenada P=O---Eu, implicando assim num elevado grau

de simetria na estrutura no complexo, o que se traduz em um menor valor medido de A_{rad} .

Em seguida, vamos considerar o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$. Os dois grupos toluil do ligante PTSO comportam-se como uma superfície por trás da ligação coordenada $\text{S}=\text{O} \cdots \text{Eu}$. Portanto, dois grupos sulfóxidos podem exibir diferentes orientações destas superfícies uma em relação à outra, e assim, um menor grau de simetria. É por isso que o seu valor A_{rad} é um pouco maior quando comparado ao valor obtido para o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.

Finalmente, consideremos o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$. Em relação aos grupos metileno do ligante DBSO, os grupos fenila podem assumir muitas orientações diferentes. Como resultado, existem muitas possibilidades de diferentes orientações destes grupos fenila, fazendo com que este complexo possua o menor grau de simetria dentre os três complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ estudados nesta seção. Por isto podemos explicar o fato de este complexo possuir o maior valor de A_{rad} observado deste conjunto.

Em resumo, quanto maior for o número de possíveis arranjos diferentes que um ligante não iônico em particular pode ter em relação à sua ligação coordenada, mais assimétrico o complexo resultante poderá ser. Assim, melhor será o ligante em termos do seu potencial no processo de luminescência, o que nos leva à seguinte ordem: $\text{DBSO} > \text{PTSO} > \text{TPPO}$. A figura 7 mostra esses conceitos de uma forma ilustrativa.

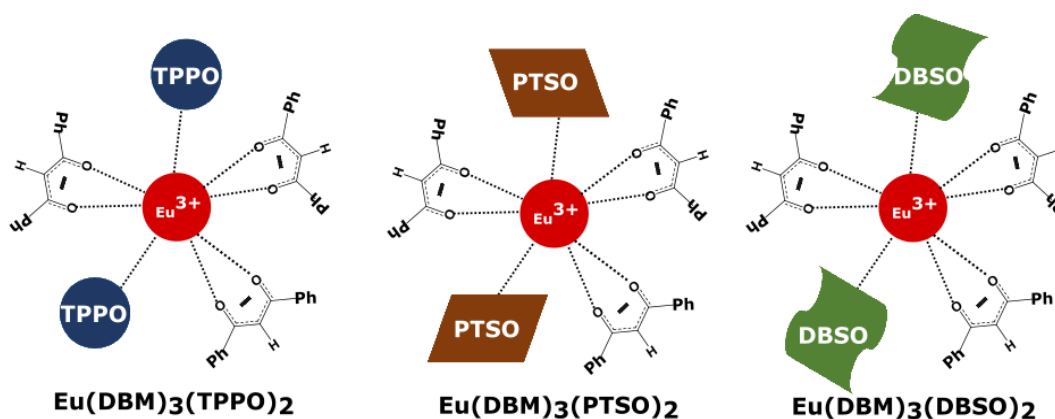


Figura 7. Representação ilustrativa do aumento do grau de possíveis arranjos os ligantes não iônicos TPPO, PTSO, e DBSO quando coordenados ao íon $\text{Eu}(\text{III})$.

Os complexos com dois ligantes não iônicos diferentes, por outro lado, já são intrinsecamente assimétricos e, por conseguinte, exibem valores positivos de

%Boost[Arad,L, L'] como mencionado antes. Assim, podemos esperar maiores valores de A_{rad} para o complexo com a maior assimetria em torno do íon de Eu(III).

Os complexos mistos possuem duas ligações de coordenação com ligantes não iônicos diferentes. Assim, três complexos mistos, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$, foram sintetizados e tiveram suas propriedades de luminescência medidas a partir de espectros de emissão.

O complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$ apresentou o maior valor de Arad de 652s^{-1} . Podemos explicar este valor porque, além do ligante óxido de trifenilfosfina, TPPO, também está coordenado ao metal o ligante DBSO, o melhor dos dois ligantes sulfóxidos considerados

O segundo melhor complexo ainda tem um ligante óxido de trifenilfosfina e um sulfóxido coordenado; desta vez com o ligante não iônico sulfóxido PTSO, o qual é mais simétrico que o DBSO na estrutura do complexo: $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$, para o qual medimos o valor A_{rad} de 572s^{-1} .

O complexo misto com o menor valor de A_{rad} é justamente aquele com dois ligantes não iônicos sulfóxidos diferentes: $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$. O seu valor de A_{rad} medido foi 540s^{-1} .

2.3 Maximização do rendimento quântico de emissão

A eficiência do processo de conversão de energia depende de fatores como, por exemplo, o rendimento quântico. Este fator está relacionado aos ligantes presentes na estrutura do complexo. Nos casos do rendimento quântico de emissão, Φ , descobrimos que, para complexos de európio (III), quanto mais diversificada for a estrutura do complexo, maior será Φ . Entretanto, percebemos que o brilho da luminescência de complexos de íons lantanídeos não depende apenas de Φ ou de η , uma vez que o complexo em questão pode absorver poucos fótons, apesar de ser altamente eficiente na etapa de, uma vez que tenham sido absorvidos, emití-los na forma de luz visível, apresentando assim um rendimento quântico elevado. Um segundo fator então precisa ser levado em consideração: a capacidade de absorção de luz pelos ligantes que estão coordenados ao íon lantanídeo. A partir dos nossos estudos, podemos simplificar o brilho da luminescência de complexos, B, por:

$$B \propto \frac{\# \text{fótons absorvidos}}{\# \text{fótons incidentes}} \cdot \frac{\# \text{fótons emitidos}}{\# \text{fótons absorvidos}} = \frac{\# \text{fótons emitidos}}{\# \text{fótons incidentes}} \quad (10)$$

Onde a razão $\frac{\#fótons\ absorvidos}{\#fótons\ incidentes}$ pode ser interpretada como a capacidade de os ligantes absorverem luz, enquanto a razão $\frac{\#fótons\ emitidos}{\#fótons\ absorvidos}$ é o rendimento quântico de emissão, Φ . Logo, para maximizarmos o brilho é necessário sintetizar complexos com valores altos de Φ com ligantes que simultaneamente possuam alta capacidade de absorção. É importante ressaltar que as medidas de absorção e de rendimento quântico são duas propriedades distintas, onde diferentes experimentos precisam ser realizados para determinar seus valores. Por exemplo, mostramos que para determinar os valores de rendimento quântico de emissão de complexos luminescentes em solução, uma maneira eficiente é utilizar a equação $\Phi = (E_{solução} - E_{solvente}) / (R_{solvente} - R_{solução})$ onde E e R são as áreas integradas dos espectros de emissão e reflectância respectivamente. Por sua vez, a capacidade de absorção pode ser determinada a partir de informações obtidas em análises de medidas de espectros de excitação e espectros de absorção, ambos na região do UV-Visível.

Os valores de rendimento quântico de complexos luminescentes têm uma limitação teórica de 100% para processos lineares. Entretanto, a absorção não tem esse limite, o que permite que a mesma possa ser trabalhada com uma gama muito mais ampla de possibilidades.

Capítulo 3

Síntese e caracterização dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$

Nesta seção apresentaremos os principais aspectos observados nas etapas da síntese dos complexos mistos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ e de suas caracterizações por análise elementar, espectrometria de massa MALDI/TOF, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de RMN de ^1H , espectroscopia de RMN de ^{19}F e espectroscopia de RMN de ^{31}P . Os procedimentos das sínteses realizadas e descritas neste capítulo serão detalhados no capítulo 7.

3.1 Síntese de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$

As sínteses dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$, com L e L' podendo ser DBSO, PTSO, e TPPO, foram inicialmente realizadas via reações de substituição de ligantes a partir do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, passando pelos intermediários $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ e finalmente pelo deslocamento de um dos ligantes L por um ligante L'. Na seção 4.1 já havíamos observado experimentalmente que a ordem de deslocamento de ligantes é: $\text{TPPO} > \text{PTSO} > \text{DBSO} > \text{H}_2\text{O}$. Todos os complexos de európio(III) descritos no capítulo 2, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}')_2$ foram sintetizados de acordo com a metodologia que está incluída no cap. 7 de procedimentos experimentais. Em resumo, começamos as etapas de síntese com o complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, o qual foi preparado na etapa 1 de síntese. Em seguida, realizamos reações de deslocamento de ligantes em duas etapas consecutivas, etapa 2 e etapa 3, como mostra a figura 8.

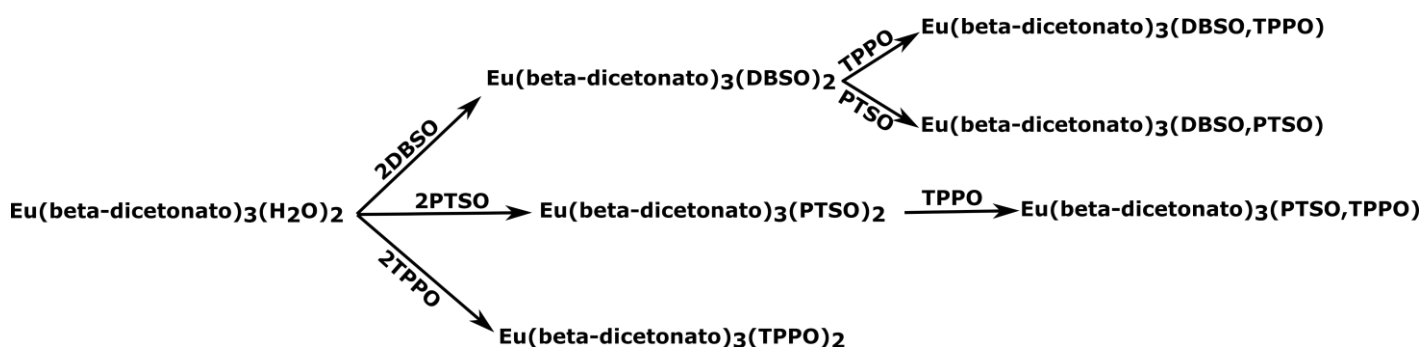


Figura 8. Segunda e terceira etapas envolvidas na síntese dos complexos de európio(III) com ligantes não iônicos mistos.

As duas últimas etapas exigem um conhecimento prévio da série de deslocamento de ligantes não iônicos. Isto é porque deve-se usar como L, na etapa 2, um ligante que pode depois ser deslocado por um ligante L' na etapa três; caso contrário, a reação na etapa 3 simplesmente poderá não ocorrer. A série de deslocamento de ligantes, para os ligantes não iônicos considerados nesta seção, foi determinada experimentalmente como sendo: TPPO > PTSO > DBSO > H₂O.

Após os procedimentos de síntese e de purificações por recristalização, passamos a caracterizar as estruturas dos complexos a partir das técnicas de: análise elementar; espectrometria de massa de alta resolução MALDI-TOF; espectroscopia de infravermelho; espectroscopia de RMN de ¹H; espectroscopia de RMN ¹⁹F e espectroscopia de ³¹P. Na seção seguinte iremos apresentar as principais observações realizadas a respeito da utilização deste conjunto de técnicas na caracterização estrutural dos complexos de európio sintetizados nesta seção. A tabela 10 apresenta os valores de rendimentos percentuais de reação obtidos em cada etapa realizada.

Tabela 10. Rendimentos de reação por etapa e rendimentos de reação globais.

Complexos	Rendimento da Etapa 1 (%)	Rendimento da Etapa 2 (%)	Rendimento da Etapa 3 (%)	Rendimento da Reação Global (%)
Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO)	85	80	61	41
Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO)	85	60	65	33
Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO)	85	80	70	48
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO)	87	81	60	42
Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO)	87	63	60	33
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO)	87	81	62	43
Eu(DBM) ₃ (DBSO,TPPO)	60	51	70	22
Eu(DBM) ₃ (PTSO,TPPO)	60	60	62	22
Eu(DBM) ₃ (DBSO,PTSO)	60	51	60	19
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂	85	80	-----	68
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	85	82	-----	70
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂	85	60	-----	51
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂	87	81	-----	70
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂	87	80	-----	70
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂	87	63	-----	55
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂	60	51	-----	31
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂	60	53	-----	32
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂	60	60	-----	36
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂	85	-----	-----	85
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂	87	-----	-----	87
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂	60	-----	-----	60

Os rendimentos das etapas de síntese dos complexos de európio(III) com dois ligantes não iônicos mistos, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ foram de modo geral maiores para os complexos envolvendo TTA e BTFA e piores quando o ligante β -dicetonato foi DBM. Provavelmente, isto deve ser ocasionado pelos procedimentos de purificação dos complexos, tanto dos solventes que são utilizados para remover os subprodutos das reações quanto pelas recristalizações que foram realizadas no sentido de obter os complexos puros. Outro aspecto que precisa ser levado em consideração é que o complexo intermediário $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ foi preparado em maior quantidade do que os outros dois complexos intermediários, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, o que refletiu no menor rendimento de reação obtido (60%).

Os nossos resultados indicam a necessidade de novas metodologias de síntese que venham a melhorar os rendimentos de cada etapa e como consequência os rendimentos globais, mesmo para reações com quantidades mais elevadas de reagentes.

3.2 Caracterizações estruturais

3.2.1 Complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}')_2$, sendo β -dicetonato= TTA ou BTFA e os ligantes L, L'= DBSO, PTSO ou TPPO.

Análise elementar

A primeira análise realizada foi a determinação de %C, %H e de %S dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}')_2$, sendo β -dicetonato= TTA ou BTFA e os ligantes L, L'= DBSO, PTSO ou TPPO. Também foram analisados os complexos intermediários $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. A tabela 11 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 11. Fórmulas moleculares, massas molares e valores percentuais de massa dos elementos calculados, c, e encontrados, e, para todos os complexos sintetizados.

Complexo	Massa (g.mol ⁻¹)	%C _c	%C _e	%H _c	%H _e	%S _c	%S _e
Eu(BTFA)3(DBSO,TPPO) EuC ₆₂ H ₄₇ F ₉ O ₈ PS	1306.18	56.96	57.20	3.60	3.89	2.45	2.22
Eu(BTFA)3(PTSO,TPPO) EuC ₆₂ H ₄₇ F ₉ O ₈ PS	1306.18	56.96	56.97	3.60	3.65	2.45	2.37
Eu(BTFA)3(DBSO,PTSO) EuC ₅₈ H ₄₆ F ₉ O ₈ S ₂	1258.17	55.33	55.41	3.66	3.81	5.09	4.92
Eu(TTA)3(DBSO,TPPO) EuC ₅₆ H ₄₁ F ₉ O ₈ PS ₄	1324.05	50.76	50.80	3.10	3.29	9.67	9.52
Eu(TTA)3(PTSO,TPPO) EuC ₅₆ H ₄₁ F ₉ O ₈ PS ₄	1324.05	50.76	50.79	3.10	3.16	9.67	9.61
Eu(TTA)3(DBSO,PTSO) EuC ₅₂ H ₄₀ F ₉ O ₈ S ₅	1276.04	48.94	48.78	3.16	3.14	12.54	12.42
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ EuC ₅₂ H ₄₀ F ₉ O ₈ S ₅	1276.04	48.90	48.85	3.13	3.11	12.54	12.49
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ EuC ₆₀ H ₄₂ F ₉ O ₈ P ₂ S ₃	1372.06	52.52	52.49	3.09	3.33	7.00	7.05
Eu(TTA)3(PTSO) ₂ EuC ₅₂ H ₄₀ F ₉ O ₈ S ₅	1276.04	48.94	48.91	3.16	3.16	12.54	12.48
Eu(BTFA)3(DBSO) ₂ EuC ₅₈ H ₄₆ F ₉ O ₈ S ₂	1258.17	55.33	55.41	3.66	3.69	5.09	4.93
Eu(BTFA)3(TPPO) ₂ EuC ₆₆ H ₄₈ F ₉ O ₈ P ₂	1354.19	58.49	58.46	3.54	3.81	-----	-----
Eu(BTFA)3(PTSO) ₂ EuC ₅₈ H ₄₆ F ₉ O ₈ S ₂	1258.17	55.33	55.38	3.66	3.70	5.09	4.97
Eu(BTFA)3(H ₂ O) ₂ EuC ₃₀ H ₂₂ F ₉ O ₈	834.04	43.17	42.88	2.63	2.55	-----	-----
Eu(TTA)3(H ₂ O) ₂ EuC ₂₄ H ₁₆ F ₉ O ₈ S ₃	851.92	33.85	33.49	1.89	1.89	11.27	11.16

Espectrometria de massa MALDI-TOF

A análise por espectrometria de massa MALDI-TOF requer uma preparação das amostras. No nosso caso realizamos esta preparação a partir da utilização de pequenas quantidades dos complexos de európio (III), as quais foram dissolvidas em acetonitrila. Posteriormente, usamos como matriz o ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico. Após a escolha da matriz, utilizamos o método da gota seca que consiste na mistura do complexo em solução com a matriz ácida. Neste processo nós usamos um pequeno volume da mistura (0.5 μ L) e o aplicamos a uma placa. A mistura é então cristalizada na placa à temperatura ambiente e em um ambiente escuro. Este procedimento resulta num espectro de boa qualidade. Os dados obtidos após as análises por espectrometria de massa MALDI-TOF são apresentados na tabela 12, abaixo.

Tabela 12. Dados de espectrometria de massa MALDI-TOF para os complexos mistos Eu(β -dicetonato)₃(L,L'), β -dicetonato= TTA ou BTFA e L, L'= DBSO, PTSO ou TPPO

Complexo	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	[M+H] ⁺ (m/z)
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO)	1306,18	1307,0
Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO)	1306,18	1307,1
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO)	1258,17	1259,2
Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO)	1324,05	1324,9
Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO)	1324,05	1325,2
Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO)	1276,04	1277,1

Em todos os casos, observamos a massa molar do complexo acrescida da massa molar de um hidrogênio, isto ocorre devido à interação da matriz ácida utilizada com os complexos de európio (III).

Espectroscopia de Infravermelho

Nós observamos que, em geral, todos os valores dos sinais nos espectros de infravermelho (em apêndice nesta tese) correspondem aos estiramentos de grupos presentes nos ligantes (C=O, S=O e P=O) os quais são afetados pela formação do complexo. Analisando os espectros de infravermelho dos complexos, é possível identificar a presença de alguns grupos importantes. Por exemplo, em todos os casos, existem sinais associados ao estiramento C=O na região entre 1582 cm⁻¹ e 1689 cm⁻¹. Podemos ressaltar que os estiramentos C=O dos ligantes β -dicetonatos apresentam dois

sinais: um correspondente ao modo vibracional simétrico e o outro correspondente ao modo vibracional assimétrico.

Nós também observamos sinais correspondentes ao grupo -CF_3 dos ligantes β -dicetonatos, os quais apareceram nas regiões entre 1114 cm^{-1} - 1324 cm^{-1} . Analisando os sinais dos ligantes não-iônicos (PTSO, DBSO e TPPO), nós podemos encontrar sinais associados aos estiramentos S=O e P=O . Por exemplo, no caso do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$, as frequências dos modos vibracionais desses estiramentos são de 945 cm^{-1} a 1015 cm^{-1} , respectivamente.

Por outro lado, se o complexo tiver em sua estrutura o ligante PTSO, os sinais associados ao estiramento CH_3 podem ser encontrados. Por exemplo, para o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$, as frequências dos modos vibracionais associados aos estiramentos do grupo -CH_3 se situam entre 2974 cm^{-1} e 2931 cm^{-1} .

Espectroscopia de UV-Vis

Medimos os espectros de absorção na região do UV-visível dos complexos de európio (III) em solução de CHCl_3 com concentração de 10^{-5}M . Os espectros de UV-visível são mostrados no apêndice. A partir dos espectros, observamos as bandas que correspondem a transições eletrônicas associadas à absorção dos ligantes que estão coordenados ao átomo metálico central.

De um modo geral os espectros de absorção dos complexos inéditos sintetizados apresentam valores de pico máximo de absorção em 330nm. A largura do sinal de absorção dos complexos foi em média de 100 nm. Vale ressaltar que os espectros de absorção dos complexos são parecidos porque os ligantes utilizados também são razoavelmente parecidos. Logo, é esperado um comportamento similar no que diz respeito à absorção desses complexos na região do ultravioleta.

Espectroscopia de RMN de ^1H

Os experimentos foram realizados a partir de soluções em CDCl_3 utilizando um equipamento Varian Unity Plus 300 MHz. Analisando os espectros de RMN de ^1H dos complexos de európio(III), observamos que os sinais são alargados. Isto ocorre por causa do efeito paramagnético do európio(III) em relação aos núcleos de hidrogênio que estão presentes na estrutura do complexo, indicando que o complexo foi formado.

Os sinais associados aos núcleos de hidrogênios vinílicos dos ligantes β -dicetonatos aparecem entre $\delta 8.90\text{ ppm}$ e $\delta 15.81\text{ ppm}$. A presença dos grupos metilenos (CH_2) do

ligante DBSO no complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$, aparece como dois sinais alargados entre $\delta 6.10 \text{ ppm}$ - $\delta 5.81 \text{ ppm}$. O mesmo raciocínio se aplica quando na estrutura existe o ligante TTA, ao invés de BTFA, em que os sinais correspondentes a estes núcleos de hidrogênio aparecem entre $\delta 5.53 \text{ ppm}$ e $\delta 5.29 \text{ ppm}$.

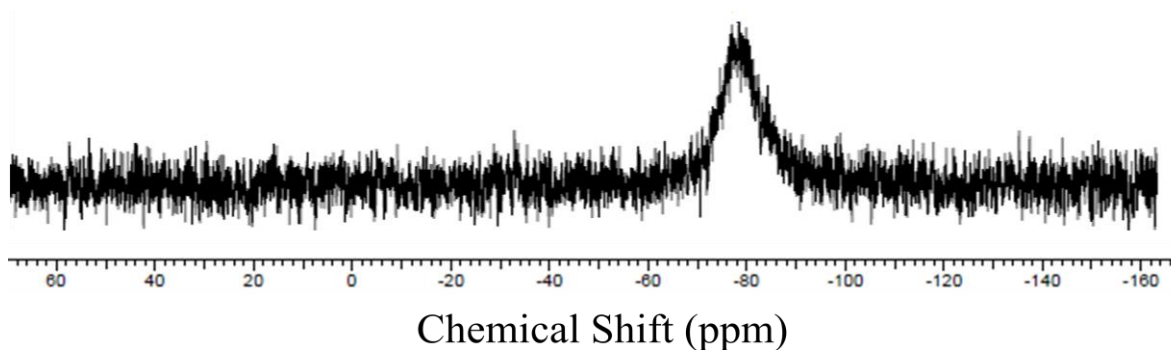
Considerando complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$, os deslocamentos químicos correspondentes ao grupo metila (CH_3) podem ser detectados tanto para complexos com o ligante TTA quanto para o ligante BTFA em $\delta 2.50 \text{ ppm}$ e $\delta 2.47 \text{ ppm}$, respectivamente.

Por comparação, os sinais correspondentes ao ligante PTSO livre de coordenação ocorre em $\delta 2.35 \text{ ppm}$. Adicionalmente, quando os complexos contêm dois ligantes sulfóxidos coordenados, PTSO e DBSO, então os espectros de RMN de ^1H mostram os sinais associados tanto para os deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio do grupo CH_3 no PTSO, quanto para os do grupo CH_2 no DBSO, indicando que os dois ligantes estão presentes na estrutura do complexo. Por exemplo, para o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$, o sinal do deslocamento químico dos núcleos de hidrogênio do grupo CH_3 aparecem em $\delta 2.49 \text{ ppm}$, onde os sinais dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio do grupo CH_2 aparecem em $\delta 6.10 \text{ ppm}$ e $\delta 5.81 \text{ ppm}$. Os valores correspondentes para o caso do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$ são $\delta 2.51 \text{ ppm}$, e $\delta 6.03 \text{ ppm}$ e $\delta 5.75 \text{ ppm}$, respectivamente.

A utilização da técnica de espectroscopia de RMN de ^1H se apresenta útil na caracterização estrutural de complexos de európio (III), onde, de forma qualitativa em conjunto com a espectroscopia de infravermelho, torna possível a identificação de vários grupos que estão presentes na estrutura do complexo.

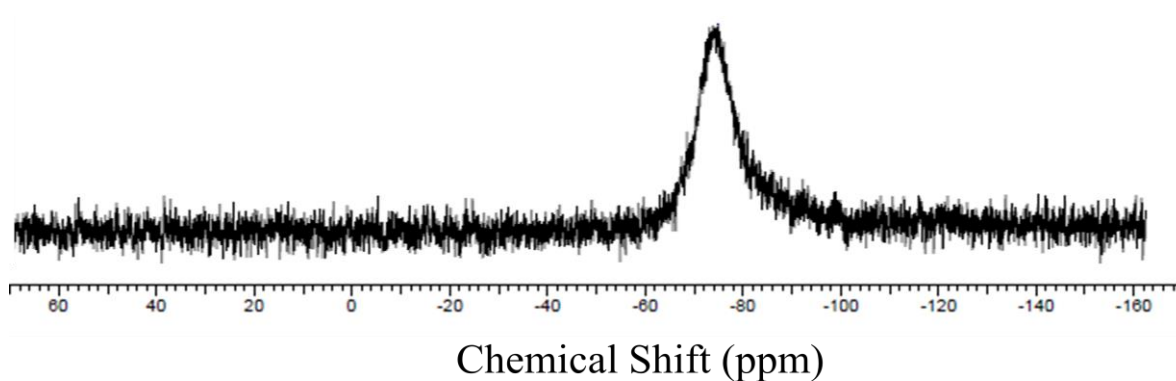
Espectroscopia de RMN de ^{31}P

As figuras 9 a 14 apresentam os espectros de RMN de ^{31}P de todos os complexos sintetizados que continham em sua estrutura o ligante TPPO.



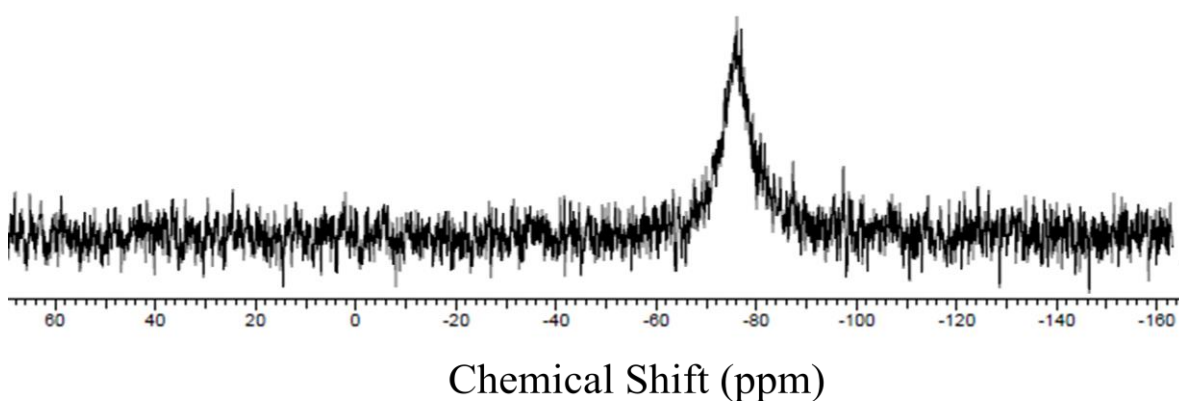
RMN de ^{31}P (300 MHz, CDCl_3): δ -74.

Figura 9. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.



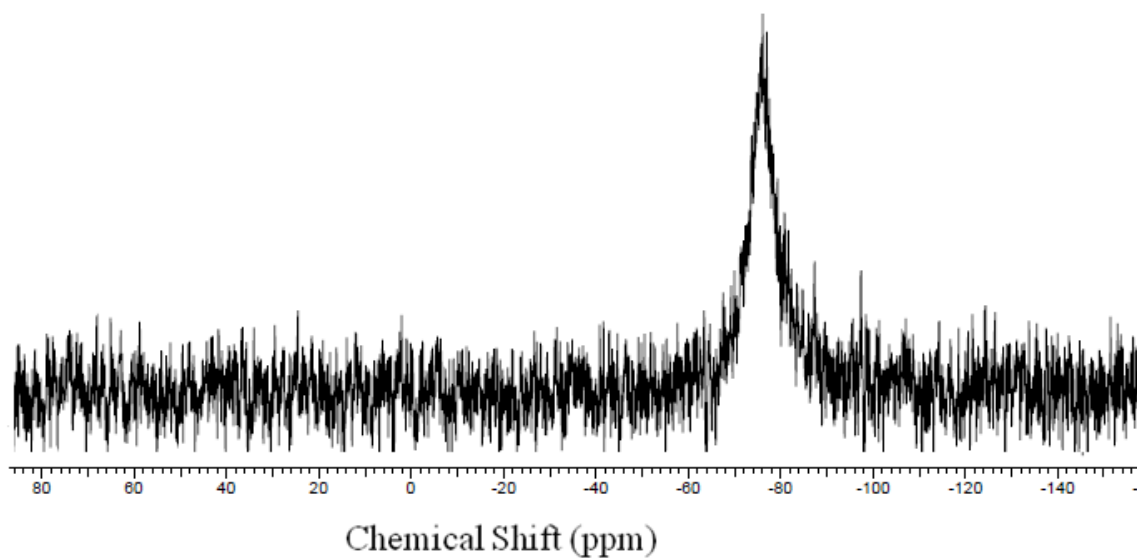
RMN de ^{31}P (300 MHz, CDCl_3): δ -77.

Figura 10. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.



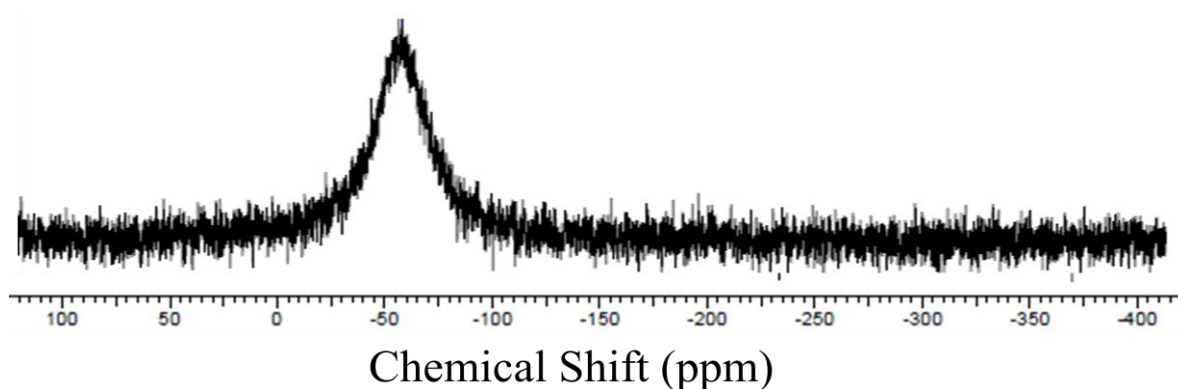
RMN de ^{31}P (300 MHz, CDCl_3): δ -74.

Figura 11. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.



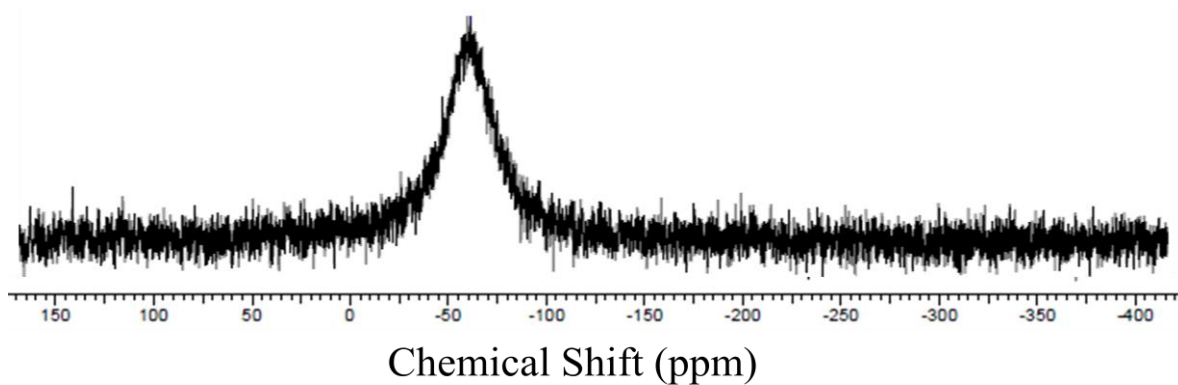
RMN de ^{31}P (300 MHz, CDCl_3): δ -75.

Figura 12. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.



RMN de ^{31}P (300 MHz, CDCl_3): δ -53.

Figura 13. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.



RMN de ^{31}P (300 MHz, CDCl_3): δ -53.

Figura 14. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.

Analisando os espectros de RMN de ^{31}P dos complexos que contêm o ligante TPPO nas proporções 1:1 e 1:2 (Eu:TPPO), nós observamos para ambos os casos apenas um sinal muito alargado o qual pode ser associado ao deslocamento químico do núcleo de fósforo. No caso dos complexos inéditos com TPPO, na proporção 1:1 (Eu:TPPO), os sinais dos deslocamentos químicos aparecem entre δ -74 ppm e δ -77 ppm.

Por outro lado, para os complexos conhecidos com TPPO na proporção 1:2 (Eu:TPPO), o deslocamento químico aparece em δ -53 ppm. Estes resultados mostram que os núcleos de fósforo são muito afetados pela coordenação dos ligantes TPPO com o íon európio (III). A figura 15 ilustra os diferentes sinais do núcleo de fósforo nas três situações: (I) com um reagente livre de coordenação; (II) no complexo inédito Eu(TTA)₃(PTSO,TPPO); e (III) no complexo conhecido Eu(TTA)₃(TPPO)₂.

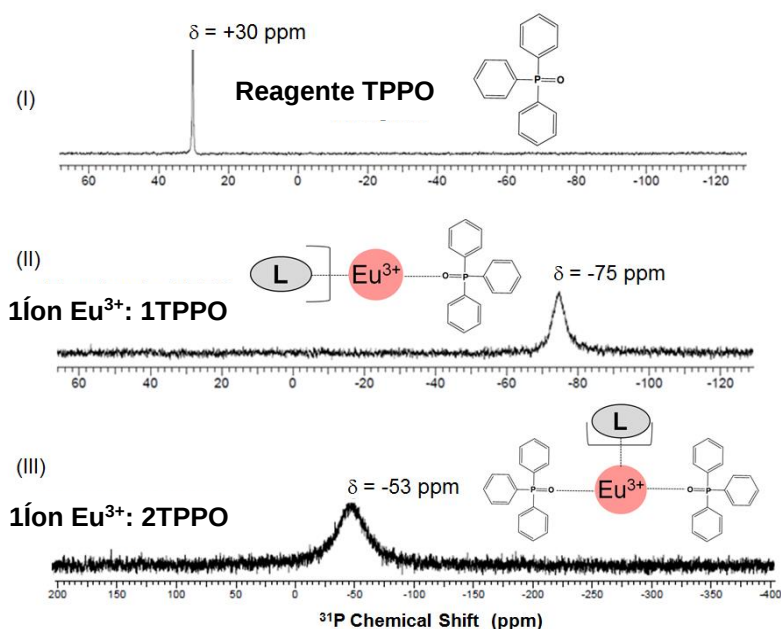


Figura 15. Espectros de RMN de ^{31}P do TPPO em três situações: (I) com um reagente livre de coordenação; (II) no complexo inédito Eu(TTA)₃(PTSO,TPPO); (III) no complexo conhecido Eu(TTA)₃(TPPO)₂.

Note que a largura do sinal do complexo 1:2 (Eu:TPPO) é cerca de 5 vezes maior do que o caso em que temos o complexo 1:1 (Eu:TPPO) e mais de 30 vezes quando comparamos com o sinal no caso do reagente puro.

O alargamento do sinal do deslocamento químico é uma forte evidência de coordenação, especialmente no caso dos espectros de RMN de ^{31}P .

Espectroscopia de RMN de ^{19}F

A tabela 13 apresenta os valores de deslocamento químico do núcleo de flúor para todos os complexos de európio (III) sintetizados.

Tabela 13. Valores do deslocamento químico do núcleo de flúor ($\delta^{19}\text{F}$) nos espectros de RMN de ^{19}F NMR. Para todos os complexos sintetizados.^a

Complexo	$\delta^{19}\text{F}(\text{ppm})$
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO)	-80.53
Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO)	-80.94
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO)	-80.83
Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO)	-80.56
Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO)	-80.53
Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO)	-80.96
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂	-80.90
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	-80.90
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂	-81.20
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂	-80.97
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂	-80.90
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂	-83.21
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂	-79.07
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂	-79.35

- a. Os valores de $\delta^{19}\text{F}$ para BTFA e TTA são δ -76.70 ppm e δ -76.10 ppm respectivamente.

Em média, após a formação dos complexos, o valor do deslocamento do núcleo de flúor ficou entre δ -79.07ppm e δ -83.21 ppm, sendo estes valores para os pré-ligantes BTFA e TTA δ -76.70 ppm e δ -76.10 ppm respectivamente. Observamos que em todos os casos os núcleos de flúor são pouco afetados após a formação dos complexos de európio(III). Os sinais são também pouco alargados em comparação aos sinais dos deslocamentos químicos do núcleo de fósforo, isto ocorre devido aos átomos de flúor se encontrarem a quatro ligações de distância do íon európio e, portanto, serem pouco influenciados pela coordenação.

Em conjunto com as técnicas de análise elementar, espectrometria de MALDI-TOF/MS, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de RMN de ^1H e espectroscopia de RMN de ^{31}P , a utilização da espectroscopia de RMN de ^{19}F nos forneceu informações importantes a respeito da confirmação da presença de átomos de flúor na estrutura dos complexos. Assim, conseguimos a partir deste conjunto de resultados caracterizar as estruturas dos complexos sintetizados quantitativamente (por análise elementar e espectrometria de MALDI-TOF/MS) e qualitativamente (por todas as técnicas espectroscópicas utilizadas).

3.2.2 Caracterização estrutural - Complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L},\text{L}')$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}')_2$ sendo os ligantes L, L' = DBSO, PTSO ou TPPO.

Os complexos sintetizados foram caracterizados por análise elementar (Perkin-Elmer CHN 2400), espectroscopia de infravermelho (amostras preparadas como discos de KBr, e os espectros foram medidos em um modelo Bruker IFS 66 espectrofotômetro, 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}), e espectroscopia de RMN de ^1H (espectros de RMN de todos os complexos foram obtidos em soluções de CDCl_3 num equipamento Varian UNITY plus 300 MHz). Os novos compostos, com dois ligantes não iônicos diferentes, foram ainda caracterizados por espectrometria de massa MALDI-TOF (Autoflex 3 espectrômetro inteligente feixe vertical). Os espectros obtidos estão apresentados no apêndice nesta tese. Passamos, agora a abordar os aspectos mais significativos das caracterizações.

Análise elementar

Tabela 14 mostra os resultados da análise elementar obtidos para todos os complexos. O equipamento usado foi um Perkin-Elmer 2400 CHN.

Tabela 14. Fórmula molecular, massas molares, e massas dos elementos percentuais calculados, c, e experimentais exp, para todos os complexos sintetizados.

Complex	MM (g/mol)	%C _c	%C _f	%H _c	%H _f
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$ $\text{EuC}_{77}\text{H}_{62}\text{O}_8\text{PS}$	1330.31	69.52	69.45	4.70	4.80
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$ $\text{EuC}_{73}\text{H}_{61}\text{O}_8\text{S}_2$	1282.30	68.37	68.23	4.79	4.87
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$ $\text{EuC}_{77}\text{H}_{62}\text{O}_8\text{PS}$	1330.31	69.52	69.68	4.70	4.67
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ $\text{EuC}_{73}\text{H}_{61}\text{O}_8\text{S}_2$	1282.30	68.37	68.56	4.79	4.61
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ $\text{EuC}_{73}\text{H}_{61}\text{O}_8\text{S}_2$	1282.30	68.37	68.41	4.79	4.90
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ $\text{EuC}_{81}\text{H}_{63}\text{O}_8\text{P}_2$	1378.28	70.59	70.72	4.61	4.64
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ $\text{EuC}_{45}\text{H}_{37}\text{O}_8$	858.17	63.01	62.90	4.35	4.28

Espectrometria de massa MALDI-TOF

A tabela 15 abaixo apresenta os valores das massas dos íons moleculares dos complexos inéditos obtidos por análises de espectrometria de MALDI-TOF.

Tabela 15. Massa calculada e dados de massa experimental obtida por espectrometria de MALDI-TOF dos complexos inéditos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$.

Complex	MM (g/mol)	$[\text{M}+\text{H}]^+(\text{m/z})$
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	1330.31	1331.28
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	1282.30	1283.12
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	1330.31	1331.23

Espectroscopia de Infravermelho

Todos os espectros obtidos são apresentados no apêndice. Os espectros de infravermelho de todos os complexos de európio sintetizados mostram os principais grupos envolvidos nas ligações de coordenação ($\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ e $\text{P}=\text{O}$). Os números de onda observados para o estiramento $\text{C}=\text{O}$ em todos os complexos encontram-se na região entre 1584 e 1599 cm^{-1} ; enquanto que para o pré-ligante DBM este valor é 1599 cm^{-1} . Da mesma forma, o número de onda observado para o estiramento $\text{S}=\text{O}$ nos complexos aparecem entre 999 e 1031 cm^{-1} , enquanto para os pré-ligantes DBSO e PTSO estes valores são 1032 cm^{-1} e 1037 cm^{-1} , respectivamente. Para o estiramento $\text{P}=\text{O}$ presente nos complexos, observamos que o número de onda aparece entre 1070 e 1074 cm^{-1} , enquanto para o pré-ligante TPPO, o número de onda aparece em 1118 cm^{-1} .

A Tabela 16 mostra o efeito de coordenação nas propriedades vibracionais dos estiramentos envolvidos nas ligações de coordenação $\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ e $\text{P}=\text{O}$. No geral, observamos que os números de onda dos estiramentos envolvidos na coordenação com o európio, no caso, correspondentes a $\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ e $\text{P}=\text{O}$, foram deslocados para menores valores. Por exemplo, no complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$, os números de onda dos estiramentos $\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ e $\text{P}=\text{O}$ são, respectivamente, 1597 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} , e 1074 cm^{-1} ; Também observamos que os valores correspondentes para estes estiramentos nos pré-ligantes são 1599 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} e 1118 cm^{-1} , respectivamente.

A última coluna da Tabela 16 mostra a diferença entre os números de onda dos estiramentos dos ligantes nos complexos quando comparados aos valores dos correspondentes pré-ligantes. Claramente, o estiramento óxido de trifenilfosfina, $\text{P}=\text{O}$,

do TPPO é o mais sensível à coordenação, $\Delta\nu = (-44 \sim -48) \text{ cm}^{-1}$, indicando uma ligação mais afetada, seguido pelo estiramento sulfóxido, S=O, do PTSO, $\Delta\nu = (-25 \sim -39) \text{ cm}^{-1}$; e finalmente pelo estiramento sulfóxido, S=O, do DBSO, $\Delta\nu = (-1 \sim -5) \text{ cm}^{-1}$. Observamos que as sensibilidades $\Delta\nu$ para os ligantes não iônicos orgânicos seguem exatamente a ordem da série de capacidade de deslocamento para os ligantes considerados nesta seção, em que o ligante não iônico mais afetado, TPPO, é aquele que está mais fortemente ligado ao íon európio e, por consequência, é capaz de deslocar todos os outros ligantes.

Tabela 16. Frequências de infravermelho dos estiramentos coordenados ao íon Eu(III) (ν) e o efeito da complexação ($\Delta\nu$), definido como a diferença entre as frequências do estiramento no complexo e no pré-ligante.

Complexo	Estiramento	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Eu(DBM) ₃ (DBSO,TPPO)	C=O	1597	-2
	S=O	1027	-5
	P=O	1074	-44
Eu(DBM) ₃ (PTSO,TPPO)	C=O	1584	-15
	S=O	999	-38
	P=O	1073	-45
Eu(DBM) ₃ (DBSO,PTSO)	C=O	1599	0
	S=O (DBSO)	1031	-1
	S=O (PTSO)	998	-39
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂	C=O	1594	-5
	S=O	1022	-10
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂	C=O	1595	-4
	S=O	1012	-25
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂	C=O	1599	0
	P=O	1070	-48
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂	C=O	1596	-3
DBM	C=O	1599	0
DBSO	S=O	1032	0
PTSO	S=O	1037	0
TPPO	P=O	1118	0

Espectroscopia de RMN de ^1H

Todos os espectros de RMN de ^1H obtidos nesta seção estão no apêndice. Os sinais dos deslocamentos dos núcleos de hidrogênio nos espectros de RMN de ^1H dos complexos de európio são afetados pelo paramagnetismo do íon európio, o que tende a alargar os sinais. Entretanto, estes espectros são muito úteis porque é possível observar os grupos dos ligantes que compõem as estruturas dos complexos como mostrado na figura 16.

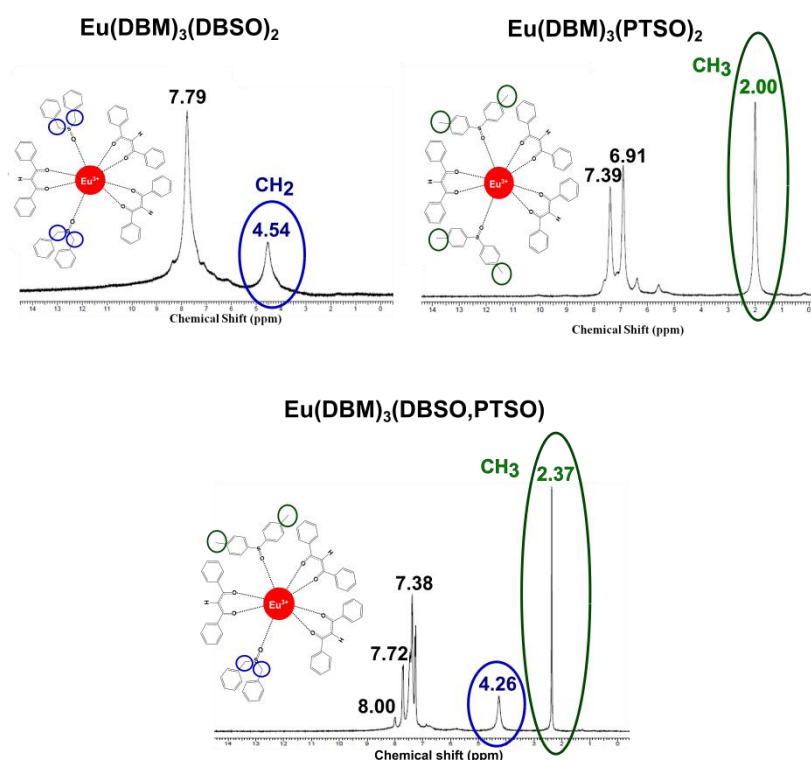


Figura 16. Espectros de RMN de ^1H do complexo inédito, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$, e dos seus correspondentes complexos com ligantes não iônicos iguais $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$.

A importância dos espectros de RMN de ^1H para a caracterização dos complexos da figura 15, reside no fato de que todos os três complexos têm a mesma massa molecular de $1282,30 \text{ g.mol}^{-1}$. Dessa forma, a análise elementar não seria capaz de diferenciar os três complexos com dois ligantes sulfóxidos presentes em sua estrutura e, portanto, não seria suficiente para nós sabermos se a reação de deslocamento de um ligante DBSO por um ligante PTSO realmente ocorreu. Por outro lado, o espectro de RMN de ^1H do complexo misto $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$ claramente indica que houve uma mudança no sinal do CH_2 indo do sinal correspondente aos grupos CH_2 de dois ligantes repetidos

no complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ em $\delta = 4.54$ ppm para $\delta = 4.26$ ppm. Também observamos no espectro do complexo misto $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$ o sinal do deslocamento químico dos núcleos de hidrogênio do grupo CH_3 que aparece em $\delta = 2.37$ ppm. Este sinal era inexistente no complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$. Este sinal de grupo metila $\delta = 2.37$ ppm indica fortemente que o complexo misto foi obtido porque o sinal do deslocamento químico dos hidrogênios do grupo CH_3 difere do valor observado no complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ que é $\delta = 2.00$ ppm. Comparativamente, o deslocamento químico para o grupo CH_3 no pré ligante PTSO é 2.33 ppm e o deslocamento químico médio do CH_2 no pré ligante DBSO, é $\delta = 3.90$ ppm.

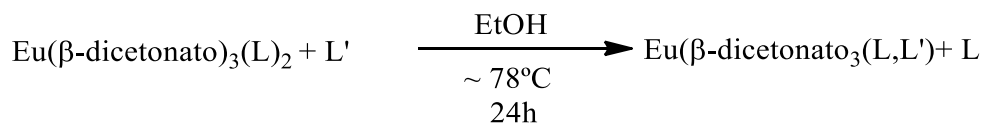
Capítulo 4

Uma nova metodologia de síntese para preparação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$

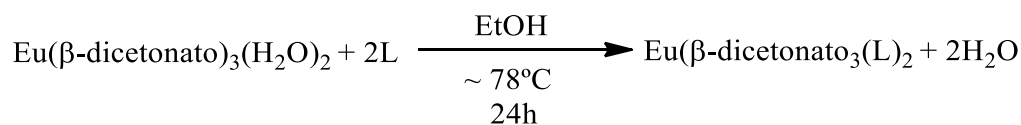
Neste capítulo apresentaremos uma nova rota de síntese para complexos de európio $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, precursores dos complexos mistos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$. Assim, este capítulo contém duas partes: (i) a primeira parte aborda os principais aspectos das sínteses usual e nova e (ii) a segunda parte aborda os principais aspectos obtidos das caracterizações dos complexos preparados por ambas as rotas. Os procedimentos das sínteses realizadas e descritas neste capítulo serão detalhados no capítulo 7.

4.1 Síntese rápida de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$

Os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ sintetizados no capítulo 3 foram utilizados na síntese dos complexos de ligantes não iônicos mistos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ a partir da substituição de um dos ligantes L por um ligante não iônico L'.



Os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ são preparados pela reação de substituição de dois ligantes H_2O do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ por dois ligantes não iônicos L^{67,80}.



Verificamos que a preparação de alguns gramas do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ pode levar bastante tempo, entre dias e meses, dependendo do ligante $\beta\text{-dicetonato}$ escolhido.

Nesta seção, avançaremos com uma nova rota sintética que não utiliza o complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, como o intermediário inicial. Em vez disso, começamos com a adição de 4 equivalentes de um ligante monodentado não iônico, L, ao complexo $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ para formar o intermediário: $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$. A principal vantagem é que estes intermediários são fáceis e rapidamente obtidos e purificados. Como resultado, três novos compostos foram sintetizados e caracterizados,

$[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$. Na etapa seguinte, adicionamos os três ligantes β -dicetonatos aos intermediários formando assim os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ desejados. Desta forma, foram obtidos os seguintes compostos: $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$. A figura 17 apresenta as estruturas químicas dos ligantes escolhidos para o estudo desta nova metodologia de síntese.

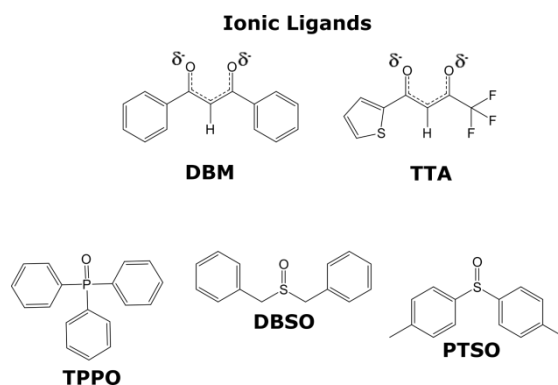


Figura 17. Estruturas químicas dos ligantes iônicos, DBM e TTA, e dos ligantes não iônicos TPPO, DBSO e PTSO.

No sentido de provar que a nossa síntese é rápida e mais fácil de ser realizada e que ainda mais, leva a maiores rendimentos globais de reação, nós comparamos os mesmos parâmetros obtidos com os da rota usual. Consideramos, neste capítulo o parâmetro tempo na obtenção dos complexos puros e os rendimentos globais das sínteses.

A figura 18 mostra um esquema comparando a nova rota de síntese dos complexos luminescentes de európio(III) e a rota usual.

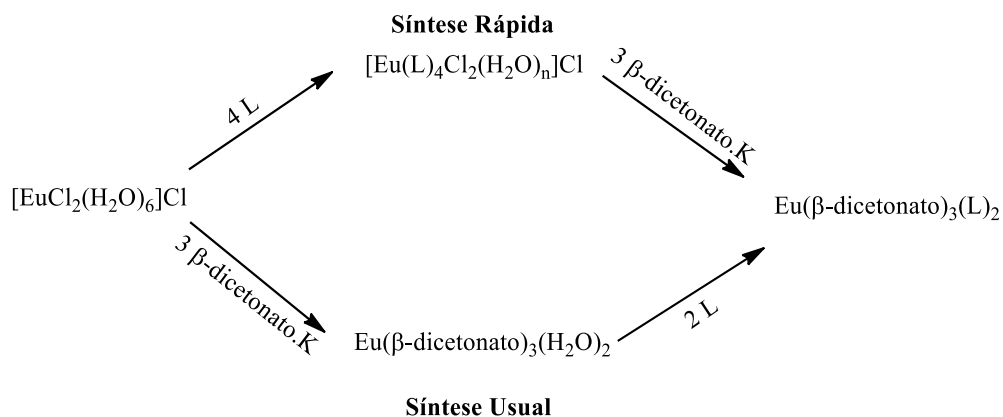
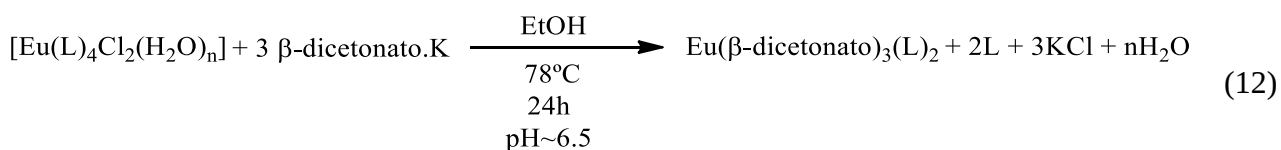
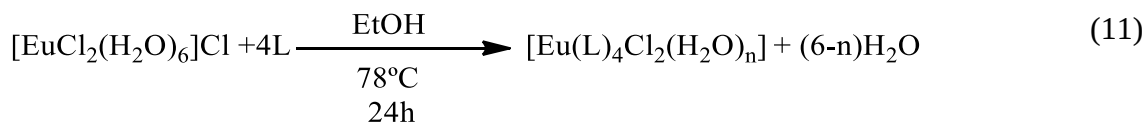


Figura 18. Esquema comparando a síntese rápida de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ com a rota usual.

A nova rota de síntese foi realizada pelas seguintes reações:



A figura 19 mostra um esquema das várias reações realizadas pela síntese rápida.

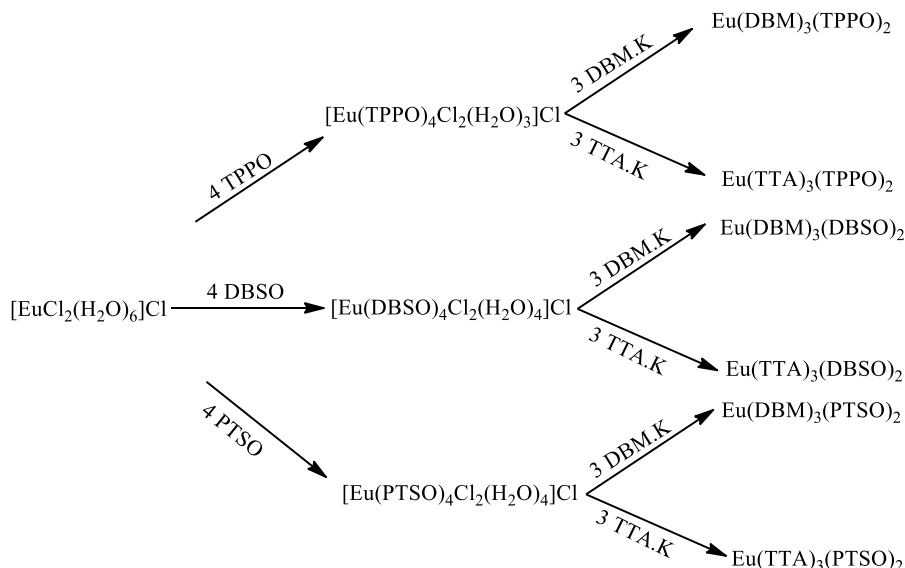
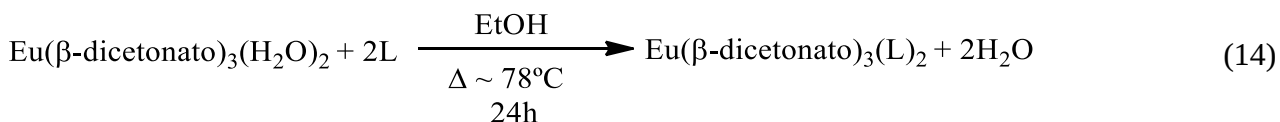
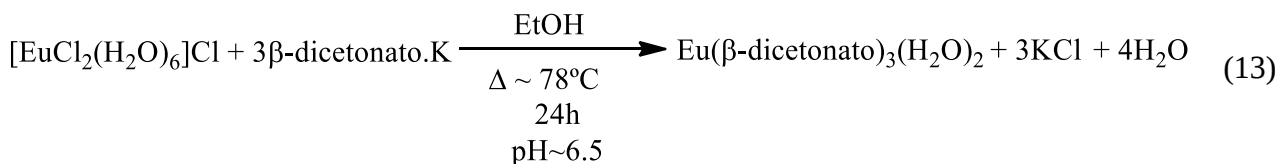


Figura 19. Esquema das reações para a preparação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ via síntese rápida.

O complexo intermediário $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$ obtido em solução etanólica na primeira etapa da síntese rápida é facilmente transformado em sólido por rotaevaporação do solvente. Em seguida, é recristalizado com uma mistura 10:1 (água:EtOH) e seco sob vácuo por 24h. Para os três casos estudados, apenas água é subproduto da reação e, desta forma, pode ser retirada utilizando um dessecador sob vácuo. A purificação destes complexos intermediários é bastante simples e depende do ligante não iônico L escolhido. Quando o ligante não iônico L é o TPPO, o complexo intermediário puro pode ser obtido em 2 dias. Por sua vez, quando o ligante não iônico

L é o DBSO ou o PTSO, o complexo intermediário puro pode ser obtido em menos de 1 semana. A partir desta etapa, são obtidos os complexos intermediários $[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, e $[\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

A segunda etapa da síntese rápida consiste na adição de uma solução etanólica da β -dicetona que anteriormente foi estequiometricamente desprotonada por KOH, formando o ligante β -dicetonato, à solução etanólica contendo o complexo intermediário $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$. O pH da solução foi ajustado para 6,5 adicionando-se cuidadosamente uma solução de KOH. Enfatizamos que esta etapa leva à formação de outros três produtos: H_2O , L e KCl. Estes podem ser facilmente separados da seguinte maneira: H_2O - expondo o sólido a vácuo num dessecador, lavando o sólido obtido com hexano quente e o KCl lavando o sólido obtido com água destilada. Como produtos desejados, na segunda etapa são obtidos os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$. No sentido de provar que a síntese rápida é mais eficiente do que a rota usual na preparação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, todas as reações realizadas pela rota rápida foram repetidas empregando-se a rota usual, onde as etapas realizadas foram:



A figura 20 apresenta todas as reações realizadas via rota usual de síntese.

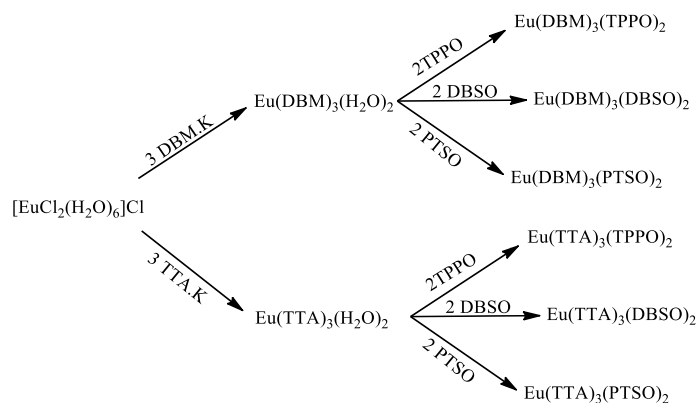


Figura 20. Esquema das reações para a preparação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ via síntese usual.

Os complexos intermediários preparados na rota usual de síntese, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, são solúveis em etanol e insolúveis em água. Por outro lado, o sal formado durante a reação, KCl, é insolúvel em etanol e solúvel em água. Sendo o etanol o solvente usado na primeira etapa da rota usual de síntese, é importante realizar procedimentos de filtração para remover o máximo de KCl possível. Após a reação ocorrer, sempre há o risco de ainda haver sal presente na solução final e desta forma, prejudicar a cristalização do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. A separação destas duas espécies pode ser realizada pela lavagem do sólido obtido com água, a qual dissolverá o sal e o complexo permanecerá insolúvel. Daí basta remover a solução do KCl em água por uma pipeta de Pasteur e secar o sólido sob vácuo. Ressaltamos que se houver muito KCl presente no sólido formado, ao lavar com água, uma mistura branca pode ser formada e, desta forma, complicando a separação das duas espécies. Por isto, é muito importante para a eficiência do processo de purificação do complexo desejado que a menor quantidade de KCl possível seja formada.

A segunda etapa da rota usual de síntese é realizada a partir da troca de dois ligantes H_2O por dois ligantes L. Após o término da reação, o solvente é evaporado lentamente e o sólido é recristalizado em uma mistura de hexano/acetona (10:1). O sólido obtido é seco sob vácuo.

Utilizando-se as duas rotas de síntese, foram preparados 6 complexos de európio(III), $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. Passamos agora a comparar ambas as rotas em termos de tempo total para obtenção do produto desejado e em termos de rendimentos globais de reação.

A tabela 17 mostra o tempo total em dias para a preparação dos complexos de európio(III) desejados por ambas as rotas de síntese na formação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. A segunda etapa em ambas as rotas de síntese resultaram na formação dos complexos desejados $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$.

Tabela 17. Tempo para cada etapa e tempo total para a preparação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ tanto pela rota usual quanto pela rota rápida de síntese.

Complexo	Síntese usual: Tempo (dias)			Síntese rápida: Tempo (dias)		
	Etapa 1	Etapa 2	Total	Etapa 1	Etapa 2	Total
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	7	4	11	2	5	7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	21	4	25	2	5	7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	7	6	13	4	7	11
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$	21	7	28	4	7	11
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	7	9	16	4	7	11
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$	21	8	29	4	10	14
Médias	14	6	20	3	7	10

A primeira etapa da nova síntese é mais rápida do que a primeira etapa da síntese usual porque a troca de ligantes H_2O por ligantes não iônicos L leva à formação dos complexos intermediários $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$ os quais são facilmente purificáveis em uma média de tempo de 3 dias. Este período é quatro vezes mais curto do que o período para obtenção dos complexos intermediários da rota usual de síntese, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, sendo esta etapa realizada com uma média de 14 dias. Portanto, a primeira etapa da síntese rápida leva a uma redução de 80% do tempo necessário para obtenção do correspondente complexo intermediário.

O tempo de reação não é suficiente para garantir a eficiência de uma nova rota de síntese. Nesse sentido, também investigamos os rendimentos de cada etapa e os rendimentos globais de ambas as rotas de síntese. Os resultados destes rendimentos são apresentados na tabela 18.

Tabela 18. Rendimentos percentuais de cada etapa e rendimentos globais da síntese usual e da síntese rápida.

Complexo	Síntese usual: % Rendimentos			Síntese rápida % Rendimentos		
	Etapa 1	Etapa 2	Total	Etapa 1	Etapa 2	Total
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	60%	51%	31%	89%	86%	77%
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	73%	80%	58%	89%	88%	78%
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	60%	52%	31%	92%	68%	63%
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$	73%	75%	55%	92%	70%	64%
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	60%	53%	32%	86%	80%	69%
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$	73%	65%	47%	86%	75%	65%
Médias	67%	63%	42%	89%	78%	69%

Claramente, a síntese rápida apresentou maiores valores de rendimentos quando comparados aos correspondentes valores da síntese usual. Os resultados mostram que a síntese usual leva a uma média de rendimento global de 42%, enquanto a síntese rápida leva a uma média de 69%.

Agora, iremos quantificar a significância estatística dos valores dos rendimentos globais obtidos para cada rota de síntese verificando se a média do rendimento global da síntese rápida, 69%, é realmente maior do que a média do rendimento global da síntese usual, 42%. O teste-t da estatística de ambos os conjuntos de dados é 4,65, o que, para 5 graus de liberdade, indica que a média do rendimento global para a síntese mais rápida é realmente maior do que a média para a síntese usual dentro de um nível de confiança de 99,7%. Este resultado reforça o fato de que a síntese rápida não é apenas mais rápida, mas que também é, em geral, mais eficaz.

4.2 Caracterização Estrutural

Análise elementar e espectrometria de massa MALDI-TOF dos novos complexos intermediários $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$ obtidos via síntese rápida

A tabela 19, abaixo, mostra os dados de MALDI-TOF/MS, juntamente com os resultados da análise elementar para os novos complexos de európio intermediários preparados via síntese rápida.

Tabela 19. Dados de massa e de análise elementar (%C e %H) dos novos complexos intermediários, $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$, sintetizados.

Complexo intermediário	$[\text{M} + \text{H}]^+$ (m/z)	%C	%H
$[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ ($\text{EuC}_{72}\text{H}_{66}\text{O}_7\text{P}_4\text{Cl}_3$)	1425.22 (1425.20)	60.60 (60.66)	4.55 (4.67)
$[\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ ($\text{EuC}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{S}_4\text{Cl}_3$)	1251.15 (1251.18)	53.72 (53.74)	5.28 (5.15)
$[\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ ($\text{EuC}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{S}_4\text{Cl}_3$)	1251.28 (1251.18)	53.78 (53.74)	5.32 (5.15)

Análise elementar

A tabela 20, abaixo, mostra os dados de análise elementar para os complexos de európio(III) com três ligantes β -dicetonatos e dois ligantes não iônicos iguais preparados por ambas as rotas de síntese.

Tabela 20. Dados de massa e de análise elementar (%C e %H) dos complexos de európio(III) com três ligantes β -dicetonatos e dois ligantes não iônicos iguais.

Complexo	Massa (g.mol ⁻¹)	Síntese usual		Síntese rápida	
		%C	%H	%C	%H
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ (EuC ₈₁ H ₆₃ O ₈ P ₂)	1378.32	70.72 (70.59)	4.64 (4.61)	70.51 (70.59)	4.77 (4.61)
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ (EuC ₆₀ H ₄₂ O ₈ P ₂ S ₃ F ₉)	1372.06	52.42 (52.52)	3.06 (3.09)	52.70 (52.52)	3.05 (3.09)
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ (EuC ₇₃ H ₆₁ O ₈ S ₂)	1282.30	68.56 (68.37)	4.61 (4.79)	68.46 (68.37)	4.91 (4.79)
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ (EuC ₅₂ H ₄₀ O ₈ S ₅ F ₉)	1276.04	48.83 (48.94)	3.12 (3.16)	48.85 (48.94)	3.03 (3.16)
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂ (EuC ₇₃ H ₆₁ O ₈ S ₂)	1282.30	68.41 (68.37)	4.90 (4.79)	68.34 (68.37)	4.94 (4.79)
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂ (EuC ₅₂ H ₄₀ O ₈ S ₅ F ₉)	1276.04	48.65 (48.94)	3.27 (3.16)	48.86 (48.94)	3.19 (3.16)
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ EuC ₄₅ H ₃₇ O ₈	858.17	63.13 (63.01)	4.29 (4.35)	-----	-----
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ EuC ₂₄ H ₁₆ O ₈ S ₃ F ₉	851.91	33.68 (33.85)	1.74 (1.89)	-----	-----

Espectroscopia de infravermelho

Os complexos intermediários sintetizados pela rota usual, Eu(β -dicetonato)₃(H₂O)₂, e pela rota rápida, [Eu(L)₄Cl₂(H₂O)_n]Cl, têm moléculas de água na sua estrutura. A presença de moléculas de água nas estruturas dos complexos de európio pode ser observada nos seus correspondentes espectros de infravermelho.

No entanto, após a etapa de troca de dois ligantes H₂O do complexo intermediário Eu(β -dicetonato)₃(H₂O)₂ por dois ligantes não iônicos (TPPO, DBSO PTSO) e após a etapa de troca dos ligantes Cl⁻ e ligantes H₂O por três ligantes β -dicetonato (TTA ou DBM), o complexo desejado Eu(β -dicetonato)₃(L)₂ não têm moléculas de água em sua estrutura. Uma vez que este fenômeno é observado, a espectroscopia de infravermelho se torna uma ótima ferramenta para acompanhar estas reações.

A partir dos espectros de infravermelho (no apêndice) foram observados os grupos dos ligantes que estão coordenados ao metal (C=O, S=O, P=O). Também observamos a presença dos grupos =C-H dos grupos aromáticos, bem como a presença do grupo -CH₃

do ligante PTSO. A presença do grupo $-CH_2$ do ligante DBSO também pode ser observada. Por exemplo, no espectro do complexo $Eu(DBM)_3(TPPO)_2$ preparado pela rota de síntese rápida nós observamos os sinais: $\nu=C-H$ $3067\text{ cm}^{-1} - 3020\text{ cm}^{-1}$, $\nu C=O$ 1597 cm^{-1} e $\nu P=O$ 1074 cm^{-1} . Para o mesmo complexo obtido pela rota usual, os sinais observados foram: $\nu (=C-H)$ $3082-3027\text{ cm}^{-1}$, $\nu C=O$ 1599 cm^{-1} e $\nu P=O$ 1070 cm^{-1} . Para o complexo $Eu(DBM)_3(DBSO)_2$ preparado pela rota de síntese nós observamos os sinais: $\nu=C-H$ $3083\text{ cm}^{-1} - 3032\text{ cm}^{-1}$, νCH_2 $2960\text{ cm}^{-1} - 2913\text{ cm}^{-1}$, $\nu C=O$ 1599 cm^{-1} e $\nu S=O$ 1028 cm^{-1} . Os sinais observados para o mesmo complexo preparado pela rota de síntese usual foram: $\nu(=C-H)$ $3055 - 3018\text{ cm}^{-1}$, νCH_2 2956 cm^{-1} , $\nu C=O$ 1594 cm^{-1} e $\nu S=O$ 1022 cm^{-1} .

Para o complexo $Eu(DBM)_3(PTSO)_2$ preparado pela síntese rápida os sinais observados foram: $\nu=C-H$ $3059\text{ cm}^{-1} - 3027\text{ cm}^{-1}$, νCH_3 $2947\text{ cm}^{-1} - 2857\text{ cm}^{-1}$, $\nu C=O$ 1599 cm^{-1} , $\nu S=O$ 1018 cm^{-1} . Para o mesmo complexo preparado pela rota de síntese usual foram: $\nu=C-H$ $3060 - 3013\text{ cm}^{-1}$, νCH_3 $2980 - 2861\text{ cm}^{-1}$, $\nu C=O$ 1595 cm^{-1} , $\nu S=O$ 1012 cm^{-1} .

Todos os exemplos apresentados, $Eu(DBM)_3(TPPO)_2$, $Eu(DBM)_3(DBSO)_2$ e $Eu(DBM)_3(PTSO)_2$, sintetizados por ambas as rotas de síntese, possuem os espectros de infravermelho bem semelhantes, indicando que ambas as rotas chegaram ao mesmo produto desejado.

Espectroscopia de RMN de 1H

Todos os espectros de RMN de 1H dos complexos sintetizados neste capítulo estão no apêndice na tese. A partir de espectros de RMN de 1H observamos que os núcleos de hidrogênio presentes na estrutura dos ligantes coordenados ao metal podem ser caracterizados de forma qualitativa, uma vez que o paramagnetismo do metal alarga os sinais dos deslocamentos químicos destes núcleos. No nosso caso, é possível identificar os núcleos de hidrogênio: do grupo CH dos ligantes β -dicetonatos; dos grupos aromáticos tanto dos ligantes β -dicetonatos quanto dos ligantes não iônicos; dos grupos CH_2 quando o ligante DBSO está presente na estrutura do complexo e do grupo CH_3 quando o ligante PTSO está presente na estrutura do complexo. Por exemplo, para o complexo $Eu(TTA)_3(PTSO)_2$, observamos a presença do ligante TTA na estrutura do complexo a partir dos sinais do núcleo de hidrogênio no grupo CH (δ 9.43 ppm), bem

como pelos sinais entre δ 6.68 ppm - δ 5.66 ppm que são correspondentes ao grupo tiofeno aromático. Já o ligante PTSO foi observado na estrutura do complexo principalmente pelos sinais em δ 7,49 ppm e δ 2.47 ppm correspondendo a núcleos de hidrogênio do grupo fenila e dos núcleos de hidrogênio do grupo CH_3 , respectivamente.

A presença do ligante DBSO na estrutura dos complexos foi observada pelo sinal correspondente aos núcleos de hidrogênio do grupo CH_2 . Por exemplo, para o complexo intermediário $[\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e nos complexos desejados $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$, os valores observados dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio correspondentes ao grupo CH_2 foram: δ 3.90 ppm; δ 4.02 ppm e de δ 4.34 ppm a δ 4.29 ppm, respectivamente.

Os nossos resultados também mostraram que os espectros dos complexos obtidos pela síntese usual e pela síntese rápida apresentaram de uma forma geral valores parecidos dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio presentes na estrutura dos complexos, indicando que ambas as rotas de síntese resultaram no mesmo complexo. Por exemplo, para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ obtido pela rota de síntese usual, o sinal do deslocamento químico correspondente ao grupo CH do ligante TTA, foi δ 9.89 ppm e os sinais correspondentes aos núcleos de hidrogênio do grupo tiofeno ficaram entre δ 7.71 ppm e δ 6.04 ppm. Já para o mesmo complexo preparado pela rota de síntese rápida estes valores foram de δ 9.09 ppm e δ 7.66-6.01 ppm respectivamente.

A partir dos dados de espectroscopia de RMN de ^1H passamos a investigar se esta técnica poderia fornecer informações a respeito da força das ligações de coordenação existentes nos complexos. Conseguimos notar que o grupo CH dos ligantes β -dicetonatos (DBM ou TTA) tem comportamentos distintos. A tabela 21 mostra os valores de deslocamento químico dos núcleos de hidrogênio, δ , do grupo metino dos ligantes β -dicetonato coordenados ao metal.

Tabela 21. Valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio (δ) no grupo CH dos ligantes β -dicetonatos dos complexos preparados pela rota de síntese rápida.

Complexo	δ (ppm)
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂	16,66
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂	17,15
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂	16,80
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂	16,79
Média	16,85
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂	10,79
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	9,09
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂	11,64
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂	9,43
Média	10,24

Claramente, os sinais dos deslocamentos químicos do hidrogênio do grupo metino dos ligantes DBM são mais desblindados, com uma média de δ 16.85ppm, quando comparados aos valores correspondentes para os complexos com ligantes TTA, os quais tiveram uma média de δ 10.24 ppm. Estes resultados são consistentes com o fato de a coordenação do ligante DBM ser mais forte do que a coordenação TTA. Aparentemente, isto é devido ao efeito de remoção de densidade de carga eletrônica do grupo -CF₃ no TTA, o que tende a reduzir a densidade de carga eletrônica nos átomos de oxigênio coordenados ao metal, enfraquecendo desta forma a ligação de coordenação com o metal.

Espectroscopia de RMN de ¹⁹F

A presença do ligante TTA na estrutura dos complexos pode também ser detectada por espectroscopia de RMN de ¹⁹F, uma vez que o sinal correspondente ao deslocamento químico do núcleo de flúor ($\delta^{19}\text{F}$) pode ser facilmente obtido por esta técnica. Inicialmente, verificamos que o $\delta^{19}\text{F}$ no TTA livre de complexação é -75,80 ppm. Em seguida, observamos que para os três complexos contendo grupamento -CF₃ sintetizados nesta seção, Eu(TTA)₃(TPPO)₂, Eu(TTA)₃(DBSO)₂ e Eu(TTA)₃(PTSO)₂,

considerando a rota mais rápida, os sinais observados foram: δ -80.02 ppm, δ -80.38 ppm and δ -80.51 ppm, respectivamente. Para os mesmos complexos obtidos por rota de síntese usual, os valores $\delta^{19}\text{F}$ foram: δ -80.03 ppm, δ -80.49 ppm e δ -80.79 ppm respectivamente. O efeito da coordenação do ligante TTA com metal não é evidenciado de forma expressiva, uma vez que os núcleos de flúor estão a quatro ligações de distância do poliedro de coordenação.

Espectroscopia de RMN de ^{31}P

A presença do ligante TPPO na estrutura dos complexos de európio pode ser facilmente identificada por espectroscopia de RMN de ^{31}P . Observamos que o sinal do deslocamento químico do núcleo de fósforo, $\delta^{31}\text{P}$ do pré-ligante TPPO aparece em δ 28 ppm. No complexo intermediário $[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ o sinal $\delta^{31}\text{P}$ aparece alargado em δ 30 ppm. Para o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, o sinal $\delta^{31}\text{P}$ aparece alargado em δ 26 ppm. Por outro lado, nos complexos que contêm o ligante iônico TTA em sua estrutura, o sinal $\delta^{31}\text{P}$ aparece alargado em δ -66 ppm, onde comparando com o valor de $\delta^{31}\text{P}$ do TPPO livre de complexação, houve um deslocamento da ordem de $\sim$ 100 ppm, indicando que o núcleo de fósforo foi fortemente afetado pelo TTA, provavelmente devido à presença do grupo $-\text{CF}_3$, e também, talvez, pela assimetria do TTA. No capítulo 3 descrevemos efeitos semelhantes para os complexos $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$, $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$, $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$ que também apresentaram valores do sinal de deslocamento químico, $\delta^{31}\text{P}$, δ -53 ppm, δ -74 ppm, δ -77 ppm, δ -74 ppm e δ -75 ppm, respectivamente.

Capítulo 5

Aplicação do RM1 às Reações Envolvendo Complexos de Európio(III).

A entalpia de formação, ΔH_f , de uma espécie química é definida como a variação da entalpia da reação de formação de 1 mol da espécie a partir dos elementos em seus estados padrão a 1 atmosfera de pressão. Nos métodos semiempíricos, a entalpia padrão de formação é calculada a partir de:

$$\Delta H_f = E_{elet} + E_{nuc} - E_{isol} + E_{atom} \quad (15)$$

onde E_{elet} é a energia eletrônica, E_{nuc} é a energia de repulsão nuclear-nuclear, E_{isol} é a energia necessária para remover todos os elétrons da camada de valência de todos os átomos presentes na espécie química e E_{atom} é a energia total de atomização de todos os átomos da espécie química.

Considerando um único átomo, não existe o termo da energia de repulsão núcleo-núcleo (E_{nuc}) e E_{isol} é igual ao termo E_{elet} . Logo, a entalpia de formação do átomo pode ser definida como:

$$\Delta H_f = E_{atom} \quad (16)$$

o termo E_{atom} é a entalpia de formação experimental do átomo isolado a partir do elemento respectivo no seu estado padrão. Por exemplo, a entalpia de formação do átomo de nitrogênio é a metade da variação de entalpia correspondente à reação necessária para quebrar uma molécula de N_2 em dois átomos de nitrogênio. Experimentalmente, esta energia é de 113 kcal/mol. Pela Eq. (15), todos os métodos semiempíricos preveem os calores de formação de átomos isolados sem nenhum erro.

Cálculos químico quânticos normalmente focam apenas no cálculo da energia. No caso de métodos semiempíricos, pela facilidade contida na Eq. (15), normalmente calcula-se também a entalpia padrão de formação a 298,15K. Porém, tanto a espontaneidade das reações químicas, quanto a estabilidade das espécies a temperatura e pressão constantes são dadas pela energia livre de Gibbs que requer o cálculo da entropia absoluta das espécies químicas envolvidas. Para isso, é necessário o cálculo da entropia destas espécies químicas a partir das funções de partição da mecânica estatística assumindo que as vibrações ocorrem de forma harmônica para todos os modos normais, a aproximação do rotor rígido para as rotações e a aproximação da

partícula livre para as translações. Portanto, é necessário o cálculo dos modos normais de vibração e suas frequências e dos momentos principais de inércia da espécie⁸⁴. Com base nestas aproximações, a entropia de uma molécula no âmbito de um método semimepírico é dada por:

$$S = S_{vibracional} + S_{rotacional} + S_{translacional} \quad (17)$$

(i) Vibração

$$S_{vibracional} = R \sum_i \left\{ \frac{(h\nu_i/KT) \exp(-h\nu_i/kT)}{[1 - \exp(-h\nu_i/kT)]} \right\} - \ln[1 - \exp(-h\nu_i/kT)] \quad (18)$$

(ii) Rotação

Para um sistema linear

$$S_{rotacional} = R \ln \left\{ \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h} \right\} + R \quad (19)$$

Para um sistema não linear

$$S_{rotacional} = \frac{R}{2} \ln \left[\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \right) \sqrt{\left(\frac{2I_A k T}{h^2} \right) \left(\frac{2I_B k T}{h^2} \right) \left(\frac{2I_C k T}{h^2} \right)} \right] + \frac{3}{2} R \quad (20)$$

(iii) Translação

$$S_{translacional} = R \left[\frac{5}{3} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right) + \ln k + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{M}{N_A} \right) + \frac{5}{2} \ln T - \ln p \right] \quad (21)$$

onde I_A , I_B e I_C são os momentos principais de inércia, M é o peso molecular, N_A é a constante de Avogadro, p é a pressão, R é a constante do gás ideal, T é a temperatura absoluta, h é a constante de Planck, $\hbar = h/2\pi$ é a constante de Planck-Dirac e σ é o número de elementos de rotação de simetria.

Em métodos semiempíricos, parâmetros são necessários para o cálculo da energia eletrônica. Esta parametrização é feita normalmente para reproduzir geometrias moleculares e calores de formação experimentais a $T = 298K$.

5.1 Validação do uso do método

Em princípio, há duas formas possíveis de sintetizar os complexos mistos, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$. Por exemplo, o complexo $\text{Eu}((\beta\text{-dicetonato})_3(\text{DBSO},\text{TPPO}))$ poderia ter sido preparado a partir da reação de troca de um dos ligantes DBSO do complexo $\text{Eu}((\beta\text{-dicetonato})_3(\text{DBSO})_2)$ por um TPPO, ou pela reação de substituição de um dos ligantes TPPO do complexo $\text{Eu}((\beta\text{-dicetonato})_3(\text{TPPO})_2)$ por um ligante DBSO:

- i) $\text{Eu}((\beta\text{-dicetonato})_3(\text{DBSO})_2) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}((\beta\text{-dicetonato})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})) + \text{DBSO}$
- ii) $\text{Eu}((\beta\text{-dicetonato})_3(\text{TPPO})_2) + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}((\beta\text{-dicetonato})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})) + \text{TPPO}$

Apenas uma destas possibilidades irá funcionar, ou TPPO desloca um DBSO ligado ao íon Eu (III), ou um DBSO desloca um TPPO ligado ao íon Eu(III). Na verdade, a falta de conhecimento de qual ligante desloca qual na última etapa da síntese dos complexos de ligantes mistos, exigiria uma abordagem de tentativa e erro com 50% de chance de sucesso. A tentativa e erro experimentais foi exatamente o que fizemos (cap. 3), onde a partir destes testes descobrimos a série de deslocamento relativo de ligantes não iônicos, como sendo: $\text{TPPO} > \text{PTSO} > \text{DBSO} > \text{H}_2\text{O}$.

Neste sentido, procuramos determinar se poderíamos ter previsto computacionalmente o deslocamento desta série de ligantes por meio de métodos de química quântica já existentes, mais especificamente por meio do modelo RM1 orbitais para lantanídeos disponível no pacote de software MOPAC. Assim, todos os cálculos foram realizados para os pré-ligantes e para os complexos, ambos isolados. Inicialmente, as geometrias foram totalmente otimizadas em todos os casos, as quais correspondem a pontos de mínimo na superfície de energia potencial onde os núcleos se movem, como verificado pela ausência de frequências vibracionais imaginárias. O propósito dos cálculos é o de calcular entalpias e energias livres que reproduzam as tendências das propriedades dos compostos em termos do fenômeno de interesse, não levando em conta explicitamente os efeitos da matéria condensada.

Neste contexto, passamos a estudar as possibilidades de inversões ou retenções de configuração que poderiam ocorrer nas etapas de substituição de ligantes não iônicos da síntese de complexos $\text{Eu}((\beta\text{-dicetonato})_3(\text{DBSO},\text{TPPO}))$. As tabelas 22-24 apresentam as propriedades termodinâmicas calculadas, energias livres de Gibbs, entalpias e entropias de reação das possíveis inversões ou retenções de configurações da etapa de substituição

de dois ligantes H_2O do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ por dois ligantes não iônicos L. Enfatizamos que por não conhecermos a estrutura exata de todos os complexos, passamos a levar em consideração as possibilidades de duas conformações principais: a primeira em que os ligantes não iônicos estão em posição relativa cis, um em relação ao outro e a segunda na qual eles estão em posição relativa trans. Tanto as conformações cis ou trans do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ poderiam, em princípio, levar a quaisquer conformações cis ou trans dos produtos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. Desta forma, calculamos todas as possibilidades, como mostrado nas tabelas 22 - 24.

Tabela 22. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ a partir dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Reação de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	12,4	-18,8	-104,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,8	-28,6	-101,8
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	15,9	-16,4	-108,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	5,3	-26,2	-105,6
Reação de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	12,8	-19,3	-107,8
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	-28,7	-102,0
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	16,3	-17,0	-111,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	5,2	-26,4	-105,8
Reação de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,1	-34,1	-117,9
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	-3,8	-38,1	-115,2
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	4,5	-31,7	-121,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,3	-35,7	-119,0

Tabela 23. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2$ a partir dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Reação de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	8,0	-26,2	-114,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	4,4	-28,0	-108,6
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	8,9	-25,1	-114,1
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	5,3	-26,8	-107,8
Reação de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	3,2	-30,1	-111,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,9	-34,4	-112,6
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	4,1	-28,9	-111,0
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	-33,2	-111,8
Reação de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	-10,6	-46,9	-121,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	-14,6	-51,1	-122,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	-9,6	-45,7	-121,1
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	-13,7	-49,9	-121,5

Tabela 24. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{L})_2$ a partir dos complexos $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Reação de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	3,3	-28,3	-105,9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	-30,1	-106,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	6,7	-26,4	-111,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	5,1	-28,2	-111,8
Reação de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,4	-31,4	-103,9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,3	-32,3	-103,9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	3,0	-29,5	-109,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,1	-30,4	-109,0
Reação de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	-15,0	-49,9	-117,0
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	-19,6	-54,6	-117,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2\text{cis} + 2\text{H}_2\text{O}$	-11,6	-48,0	-122,2
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{trans} + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2\text{trans} + 2\text{H}_2\text{O}$	-16,2	-52,7	-122,6

Os resultados indicam que, independentemente de a conformação inicial do reagente de partida do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, o produto obtido será sempre $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ na conformação trans. Em todos os casos, as energias livres de Gibbs para as reações de deslocamento são negativas, indicando que qualquer um dos outros ligantes não iônicos considerados deslocam facilmente os ligantes água. Além disso, os valores das energias livres já apontam na direção de que TPPO é mais fortemente ligado ao Eu(III) do que o PTSO, seguido pelo DBSO, já sugerindo a ordem da série de deslocamento de ligantes.

Agora iremos mostrar, nas tabelas 25 - 27, as propriedades termodinâmicas calculadas para todas as possíveis reações de deslocamento do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 + \text{L}' \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}') + \text{L}$, com L e L' sendo TPPO, PTSO, e DBSO. Os resultados mostram que o produto obtido provavelmente será $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$ na configuração trans, havendo em todos os casos uma retenção de configuração (trans $\rightarrow$ trans).

Tabela 25. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$ a partir dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ trans.

Reação de síntese do complexo of $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2\text{trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})\text{cis} + \text{DBSO}$	3,9	-0,3	-14,1
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2\text{trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})\text{trans} + \text{DBSO}$	0,6	-1,7	-7,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2\text{trans} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})\text{cis} + \text{TPPO}$	9,4	9,2	-0,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2\text{trans} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})\text{trans} + \text{TPPO}$	6,1	7,9	5,7
Reação de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2\text{trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})\text{cis} + \text{PTSO}$	4,4	0,7	-12,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2\text{trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})\text{trans} + \text{PTSO}$	1,1	-1,6	-9,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2\text{trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})\text{cis} + \text{TPPO}$	9,9	10,1	0,8
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2\text{trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})\text{trans} + \text{TPPO}$	6,6	7,7	3,8
Reação de síntese do complexo of $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2\text{trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})\text{cis} + \text{DBSO}$	4,4	0,7	-12,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2\text{trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})\text{trans} + \text{DBSO}$	11,9	8,6	-10,8
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2\text{trans} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})\text{cis} + \text{PTSO}$	12,8	10,7	-6,9
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2\text{trans} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})\text{trans} + \text{PTSO}$	12,9	10,9	-6,7

Tabela 26. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos Eu(DBM)₃(L,L') a partir dos complexos Eu(DBM)₃(L)₂ trans.

Reação de síntese do complexo of Eu(TTA)₃(DBSO,TPPO)	Δ_rG (kcal/mol)	Δ_rH (kcal/mol)	Δ_rS (cal/mol.K)
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ trans+ TPPO→ Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO)cis+ DBSO	-5,0	-7,6	-8,6
Eu(TTA)₃(DBSO)₂trans+ TPPO→ Eu(TTA)₃(DBSO,TPPO)trans+ DBSO	-9,8	-12,3	-8,3
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ trans+ DBSO→ Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO)cis+ TPPO	14,0	15,5	5,1
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ trans+ DBSO→ Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO)trans+ TPPO	9,2	10,9	5,4
Reação de síntese do complexo Eu(TTA)₃(PTSO,TPPO)	Δ_rG (kcal/mol)	Δ_rH (kcal/mol)	Δ_rS (cal/mol.K)
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂ trans+ TPPO→ Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO)cis+ PTSO	-2,5	-3,4	-2,9
Eu(TTA)₃(PTSO)₂trans+ TPPO→ Eu(TTA)₃(PTSO,TPPO)trans+ PTSO	-5,3	-6,2	-2,8
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ trans+ PTSO→ Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO)cis+ TPPO	11,3	13,3	6,8
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ trans+ PTSO→ Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO)trans+ TPPO	8,4	10,5	6,9
Reação de síntese do complexo of Eu(TTA)₃(DBSO,PTSO)	Δ_rG (kcal/mol)	Δ_rH (kcal/mol)	Δ_rS (cal/mol.K)
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ trans+ PTSO→ Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO)cis+ DBSO	2,5	1,1	-4,6
Eu(TTA)₃(DBSO)₂trans+ PTSO→ Eu(TTA)₃(DBSO,PTSO)trans+ DBSO	-1,7	-1,3	1,3
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂ trans+ DBSO→ Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO)cis+ PTSO	7,8	7,6	-0,7
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂ trans+ DBSO→ Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO)trans+ PTSO	3,5	5,1	5,3

Tabela 27. Dados RM1 orbitais para lantanídeos das propriedades termodinâmicas a 298K das possibilidades de reações de substituição para a preparação dos complexos Eu(DBM)₃(L,L') a partir dos complexos Eu(DBM)₃(L)₂ trans.

Reação de síntese do complexo of Eu(BTFA)₃(DBSO,TPPO)	Δ_rG (kcal/mol)	Δ_rH (kcal/mol)	Δ_rS (cal/mol.K)
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂ trans+ TPPO→ Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO)cis+ DBSO	-9,7	-10,3	-2,0
Eu(BTFA)₃(DBSO)₂trans+ TPPO→ Eu(BTFA)₃(DBSO,TPPO)trans+ DBSO	-11,0	-12,6	-5,1
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂ trans+ DBSO→ Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO)cis+ TPPO	11,6	14,3	8,9
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂ trans+ DBSO→ Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO)trans+ TPPO	10,2	12,0	5,8
Reação de síntese do complexo Eu(BTFA)₃(PTSO,TPPO)	Δ_rG (kcal/mol)	Δ_rH (kcal/mol)	Δ_rS (cal/mol.K)
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂ trans+ TPPO→ Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO)cis+ PTSO	-6,9	-7,7	-2,9
Eu(BTFA)₃(PTSO)₂trans+ TPPO→ Eu(BTFA)₃(PTSO,TPPO)trans+ PTSO	-9,5	-10,4	-3,2
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂ trans+ PTSO→ Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO)cis+ TPPO	11,4	14,6	10,7
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂ trans+ PTSO→ Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO)trans+ TPPO	8,8	11,9	10,4
Reação de síntese do complexo of Eu(BTFA)₃(DBSO,PTSO)	Δ_rG (kcal/mol)	Δ_rH (kcal/mol)	Δ_rS (cal/mol.K)
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂ trans+ PTSO→ Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO)cis+ DBSO	-2,2	-0,8	4,9
Eu(BTFA)₃(DBSO)₂trans+ PTSO→ Eu(BTFA)₃(DBSO,PTSO)trans+ DBSO	-3,8	-3,3	1,8
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂ trans+ DBSO→ Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO)cis+ PTSO	0,8	1,5	2,1
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂ trans+ DBSO→ Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO)trans+ PTSO	-0,8	-1,1	-1,0

Claramente, também é possível constatar que as energias livres das reações de deslocamento são menores para a situação em que o ligante TPPO desloca tanto o PTSO quanto o DBSO, em comparação com a situação em que os ligantes sulfóxidos deslocam o ligante TPPO. Além disso, estes valores são menores para a reação de deslocamento do ligante DBSO pelo ligante PTSO, em relação à reação onde o ligante DBSO desloca o ligante PTSO. Assim, o método foi robusto no sentido de prever a ordem da capacidade de deslocamento já observada experimentalmente: TPPO>PTSO>DBSO. Consequentemente, o modelo RM1 orbitais, parece ser capaz de prever corretamente a ordem de deslocamento de ligantes não iônicos e pode ser utilizado, portanto, no caso de um novo ligante estar envolvido, economizando assim recursos experimentais consideráveis.

5.2 Aplicações do Modelo RM1 Orbitais

Verificamos na seção anterior que o modelo RM1 orbitais é robusto para o estudo das propriedades termodinâmicas das etapas de síntese de complexos de európio(III), bem como também para a previsão da ordem da capacidade de deslocamento de ligantes neste tipo de síntese. A partir destes resultados, passaremos a mostrar as possíveis aplicações do modelo RM1 orbitais no que diz respeito aos aspectos termodinâmicos das sínteses de deslocamento de ligantes em complexos de európio(III), considerando dois casos particulares: (i) estudo dos aspectos termodinâmicos das rotas alternativas de síntese de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ apresentadas no capítulo 4 e (ii) estudo das propriedades termodinâmicas dos caminhos de reação não-concertados da síntese dos complexos mistos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$ apresentados no capítulo 3.

5.2.1 Aspectos termodinâmicos da nova metodologia de síntese de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$

Passamos agora a investigar se o modelo RM1 Orbitais é capaz de diferenciar aspectos termodinâmicos de duas rotas de síntese alternativas para a preparação de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ (cap. 4):

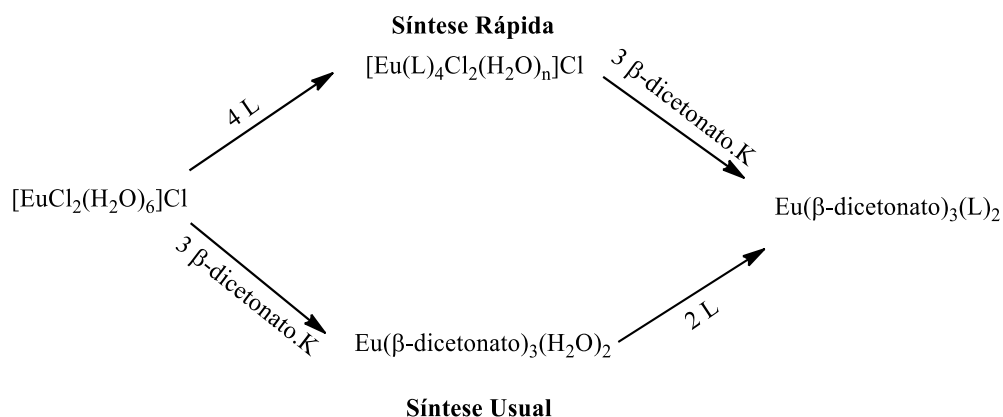


Figura 21. Esquema comparando a síntese rápida de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ com a rota usual.

Assim, apresentamos resultados de cálculos RM1 orbitais para lantanídeos de variações de entalpia, de entropia e de energia livre de várias reações químicas envolvidas nas etapas de sínteses por rotas alternativas, a fim de desvendar os aspectos termodinâmicos que governam sua espontaneidade.

Para realizar os cálculos, tivemos que assumir configurações para os complexos. Com base em estruturas cristalográficas semelhantes depositadas no *Cambridge Structural Database*^{78,79}, assumimos que os complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ se estruturam como bipirâmides trigonais distorcidas, com os ligantes H_2O colocados no plano equatorial - um arranjo que chamamos de um complexo na conformação cis. Já para os complexos de tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ os ligantes L são colocados nas posições superior e inferior axiais. Nós chamamos este arranjo de um complexo na conformação trans.

Mostramos, na tabela 28, os dados termodinâmicos calculados: variações de energias livres ($\Delta_r G$); de entalpias ($\Delta_r H$) e de entropias ($\Delta_r S$) para a reação global: a formação dos produtos desejados $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ a partir de troca de íons cloretos e ligantes H_2O do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, por ligantes iônicos β -dicetonatos e também por outros ligantes não iônicos: DBSO, PTSO e TPPO.

Tabela 28. Dados termodinâmicos calculados pelo modelo RM1 orbitais para lantanídeos para todas as reações globais da síntese de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. Energias livres, entalpias e entropias foram calculadas a 298K.

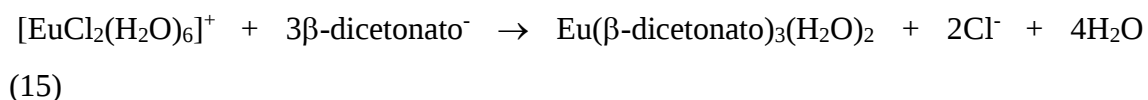
Reação $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 3\beta\text{-dik}^- + 2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{L})_2 + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 3\text{DBM}^- + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	-119,8	-130,7	-36,4
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 3\text{DBM}^- + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	-121,1	-130,8	-32,5
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 3\text{DBM}^- + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	-128,7	-140,2	-38,7
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 3\text{TTA}^- + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	-52,7	-58,8	-20,5
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 3\text{TTA}^- + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	-59,2	-65,3	-20,5
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 3\text{TTA}^- + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	-75,1	-82,0	-23,1

Vamos considerar o aspecto da entalpia para as reações globais. A coordenação do ligante β -dicetonato se revela como muito mais forte do que a coordenação de íons cloretos ou coordenações de ligantes H_2O . Portanto, podemos esperar que a variação de entalpia para a reação global seja negativa para todos os casos. Os nossos resultados indicam que a coordenação DBM é mais forte do que a coordenação TTA, uma vez que os valores de $\Delta_r H$ para as reações globais que envolvem o primeiro ($\Delta_r H$ média = -133,9 kcal.mol⁻¹) foram mais negativos do que os correspondentes valores das reações envolvendo o TTA ($\Delta_r H$ média = -68,7 kcal.mol⁻¹). Além disso, a força da coordenação dos ligantes não iônicos, embora muito mais fraca do que a força da coordenação dos ligantes β -dicetonatos, reflete a ordem da capacidade de deslocamento de ligantes que foi determinada experimentalmente (cap. 3) : TPPO > PTSO > DBSO > H_2O .

Vamos agora voltar nossa atenção para os valores das variações de entropia das reações globais, $\Delta_r S$, que envolvem seis espécies diferentes como reagentes, as quais se transformam em 9 espécies como produtos. Assim, em princípio, seria esperado que a variação de entropia da reação, $\Delta_r S$, fosse favorecida ($\Delta_r S > 0$). No entanto, é preciso considerar o tamanho das espécies em cada lado da reação, onde as espécies que passam a estar coordenadas ao metal, os ligantes β -dicetonatos e os ligantes não iônicos L, são consideravelmente maiores do que as espécies que se dissociaram, Cl^- e H_2O , isto resulta no valor de $\Delta_r S$ para as reações globais serem negativas. O valor médio de $\Delta_r S$ para todas as seis reações é -28,6 cal.mol⁻¹K⁻¹, o que corresponde a uma pequena contribuição para $\Delta_r G$ de 8,5 kcal.mol⁻¹. A propriedade termodinâmica de variação de

entropia de reação não é suficiente para evitar que a reação global seja controlada pela entalpia de reação.

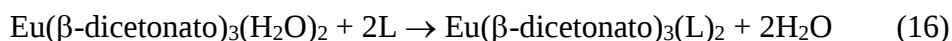
Vamos agora voltar nossa atenção para os diferentes papéis desempenhados pelas variações de entalpia e de entropia nas etapas da rota da síntese rápida e nas etapas da rota da síntese usual, a fim obter informações sobre as tendências dos aspectos termodinâmicos da nossa estratégia sintética. Para começar, considere a primeira etapa da síntese usual, equação 15, para a qual as propriedades termodinâmicas são apresentadas na tabela 28.



Do ponto de vista da entalpia de reação, existem oito ligações de coordenação presentes nos complexos de európio em ambos os lados desta reação. Portanto, qualquer diferença na $\Delta_r H$ deve refletir a força da coordenação dos ligantes β -dicetonatos. Uma vez que ligantes cloretos e ligantes H_2O se coordenam mais fracamente ao metal do que os ligantes β -dicetonatos, os valores de $\Delta_r H$ são negativos para todos os casos. Os nossos resultados indicam que o ligante DBM provavelmente se coordena mais fortemente ao metal do que o ligante TTA, tal como indicado por uma diferença de $-71,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ em favor da coordenação com o DBM. Este resultado pode ser constatado pelos dados de espectroscopia de RMN de ^1H (capítulo 4).

Por outro lado, a variação de entropia, neste caso, é dominada pelo fato de que, embora existam quatro espécies reagentes, sete espécies de produtos são produzidas, levando a variação de entropia da reação a ser positiva, com um valor médio de $+30,3 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, contribuindo, assim, com apenas $9,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para a energia livre da reação, cujo valor médio é $-75,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Agora, considere a segunda etapa da síntese usual, cuja reação química é representada pela equação 16, abaixo:



Do ponto de vista da entalpia, o número de ligações de coordenação de ambos os lados das seis equações químicas diferentes presentes na tabela 29, são todos idênticos a 8. Assim, qualquer diferença em $\Delta_r H$ deve, portanto, refletir as diferenças comparativas entre as forças de coordenação dos ligantes não iônicos L. A coordenação do ligante H_2O é mais fraca do que a coordenação dos ligantes não-iônicos L e, por conta disto, a

variação de entalpia de reação da troca de dois ligantes H₂O por dois ligantes L deve ser negativa. A média dos valores de entalpia reação calculada, Δ_rH é de -34,8 kcal.mol⁻¹.

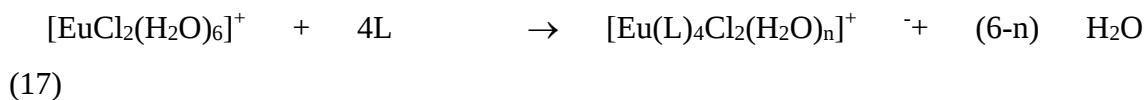
Tabela 29. Propriedades termodinâmicas calculadas pelo modelo RM1 orbitais para lantanídeos para as etapas da rota de síntese usual. Variações de energias livres, entalpias e entropias foram calculadas a 298K.

Reação $[EuCl_2(H_2O)_6]^+ + 3\beta\text{-dik}^- \rightarrow Eu(\beta\text{-dik})_3(H_2O)_2 + 2Cl^- + 4H_2O$	Δ_rG (kcal/mol)	Δ_rH (kcal/mol)	Δ_rS (cal/mol.K)
$[EuCl_2(H_2O)_6]^+ + 3DBM^- \rightarrow Eu(DBM)_3(H_2O)_2 \text{ cis} + 2Cl^- + 4H_2O$	-107,7	-102,1	18,9
$[EuCl_2(H_2O)_6]^+ + 3TTA^- \rightarrow Eu(TTA)_3(H_2O)_2 \text{ cis} + 2Cl^- + 4H_2O$	-43,3	-30,9	41,6
Reação $Eu(\beta\text{-dik})_3(H_2O)_2 + 2L \rightarrow Eu(\beta\text{-dik})_3(L)_2 + 2H_2O$	Δ_rG (kcal/mol)	Δ_rH (kcal/mol)	Δ_rS (cal/mol.K)
$Eu(DBM)_3(H_2O)_2 \text{ cis} + 2 DBSO \rightarrow Eu(DBM)_3(DBSO)_2 \text{ trans} + 2H_2O$	-12,1	-28,6	-55,3
$Eu(DBM)_3(H_2O)_2 \text{ cis} + 2 PT SO \rightarrow Eu(DBM)_3(PTSO)_2 \text{ trans} + 2H_2O$	-13,4	-28,7	-51,5
$Eu(DBM)_3(H_2O)_2 \text{ cis} + 2 TPPO \rightarrow Eu(DBM)_3(TPPO)_2 \text{ trans} + 2H_2O$	-20,9	-38,1	-57,6
$Eu(TTA)_3(H_2O)_2 \text{ cis} + 2 DBSO \rightarrow Eu(TTA)_3(DBSO)_2 \text{ trans} + 2H_2O$	-9,5	-28,0	-62,1
$Eu(TTA)_3(H_2O)_2 \text{ cis} + 2 PT SO \rightarrow Eu(TTA)_3(PTSO)_2 \text{ trans} + 2H_2O$	-15,9	-34,4	-62,0
$Eu(TTA)_3(H_2O)_2 \text{ cis} + 2 TPPO \rightarrow Eu(TTA)_3(TPPO)_2 \text{ trans} + 2H_2O$	-31,8	-51,1	-64,7

A variação de entropia para a segunda etapa da rota de síntese usual, envolve três espécies em ambos os lados da reação e desta forma agora é governada pelo fato de que a entropia de um ligante não iônico L livre é maior do que a entropia das pequenas moléculas de água. A redução da variação da entropia da segunda etapa da rota de síntese usual é da ordem de -58,9 cal.mol⁻¹.K⁻¹. A variação da entropia de reação calculada para esta etapa serve para compensar negativamente a variação de entropia de reação média, Δ_rS , da primeira etapa da síntese, cuja valor foi de +30,3 cal.mol⁻¹.K⁻¹, levando ao valor global para Δ_rS de -28,6 cal.mol⁻¹.K⁻¹. Assim, Δ_rS agora impacta Δ_rG de uma maneira mais forte, mesmo que não o suficiente para modificar a direção de espontaneidade da reação de acordo com os resultados dos cálculos.

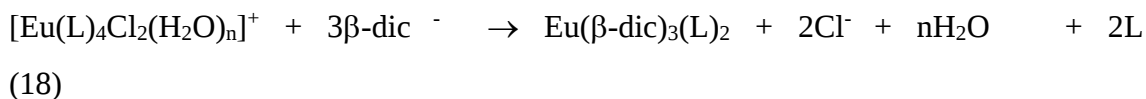
Agora voltamos nossa atenção para a rota de síntese rápida. Os resultados mostram que as espontaneidades das duas etapas de síntese são controladas por duas propriedades termodinâmicas completamente diferentes: a etapa 1 é controlada por entalpia e a etapa 2 é controlada por entropia, como mostra a tabela 30.

A equação química da etapa 1, a Eq. 17, indica claramente que há um aumento do número de ligações de coordenação, de 8 a 10 para o caso de os ligantes não iônicos L serem os compostos sulfóxidos, DBSO e PT SO, e de 8 a 9, para o caso de o ligante não iônico L ser TPPO .



A partir da Tabela 30, $\Delta_r H$ da Eq. 17 é agora significativamente negativa, com um valor médio de $-125,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Por outro lado, $\Delta_r S$, também é muito negativa porque existem cinco espécies no lado dos reagentes e apenas 3 ou 4 espécies no lado dos produtos. Além disso, espécies de maior porte estão sendo associadas ao complexo, em troca de algumas moléculas de H_2O que são dissociadas. O valor médio calculado de $\Delta_r S$ é $-160,4 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, contribuindo com uma parte significativa de $43,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para a energia livre, embora incapaz de inverter a sua espontaneidade, ainda governada por entalpia.

Considerando agora a segunda etapa da síntese rápida, Eq. 18:



A equação 18 mostra que existem quatro espécies no lado dos reagentes que reagem para se transformarem em nove espécies, quando L é DBSO ou PTSO, e em oito espécies quando L é TPPO. Ao mesmo tempo, o número de ligações de coordenação é reduzido no lado dos reagentes de dez, quando L é DBSO ou PTSO, ou de nove quando L é TPPO, para oito no produto final em todos os casos. Estes fatos claramente apontam para a direção em que $\Delta_r H$ é muito mais positiva devido à redução do número de ligações de coordenação, e que $\Delta_r S$ também é aumentada devido ao grande número de espécies formadas no lado do produto da reação. Considerando que a média de $\Delta_r H$ é $+24,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e que a média de $\Delta_r S$ é agora $131,8 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, levando a uma contribuição para $\Delta_r G$ de $-15,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$, isto é o suficiente para a variação de entalpia governar a espontaneidade da reação. Mais uma vez, a ligação de coordenação por DBM parece ser mais forte do que a ligação de coordenação por TTA. Os valores positivos para $\Delta_r G$ na tabela 30, são apenas um reflexo do fato de que, como mencionado anteriormente, os cálculos são realizados considerando as espécies isoladas e não refletem os efeitos de fase condensada, mas podem, no entanto, refletir as tendências das propriedades termodinâmicas discutidas nesta seção.

Tabela 30. Propriedades termodinâmicas calculadas pelo modelo RM1 orbitais para lantanídeos para as etapas da rota de síntese rápida. Variações de energias livres, entalpias e entropias foram calculadas a 298K.

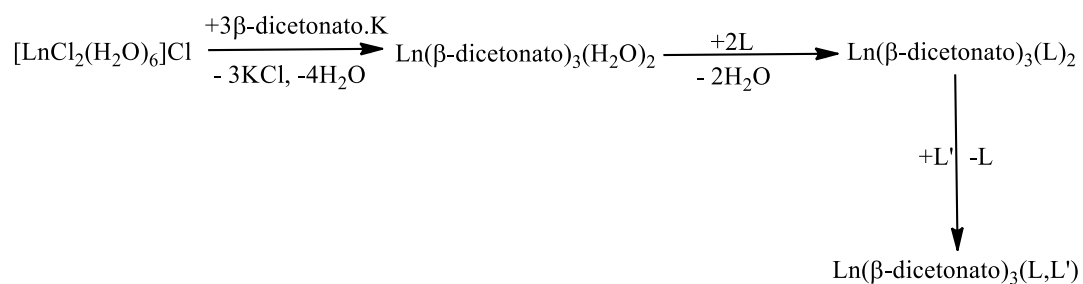
Reação $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 4\text{L} \rightarrow [\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + (6-n) \text{H}_2\text{O}$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (kcal/mol.K)
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 4\text{DBSO} \rightarrow [\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	-60,6	-114,9	-181,9
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 4\text{PTSO} \rightarrow [\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	-73,6	-125,4	-173,6
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + 4\text{TPPO} \rightarrow [\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	-98,3	-135,8	-125,7
Reação $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + 3\beta\text{-dik}^- \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{L})_2 + 2\text{Cl}^- + n\text{H}_2\text{O} + 2\text{L}$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (kcal/mol.K)
$[\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 3\text{DBM}^- \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{DBSO}$	-59,2	-15,8	145,5
$[\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 3\text{DBM}^- \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{PTSO}$	-47,5	-5,5	141,0
$[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + 3\text{DBM}^- \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{TPPO}$	-30,4	-4,4	87,1
$[\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 3\text{TTA}^- \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{DBSO}$	7,9	56,0	161,4
$[\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + 3\text{TTA}^- \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{PTSO}$	14,4	60,1	153,1
$[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + 3\text{TTA}^- \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2 \text{ trans} + 2\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{TPPO}$	23,2	53,8	102,6

Em suma, a estratégia da síntese rápida é que a reação global está separada em duas outras reações: a primeira controlada por entalpia, quando o número de ligações de coordenação é aumentado; e a segunda que é controlada por entropia, quando um número grande de espécies são dissociadas, reduzindo o número de ligações de coordenação para chegar ao produto final desejado, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$.

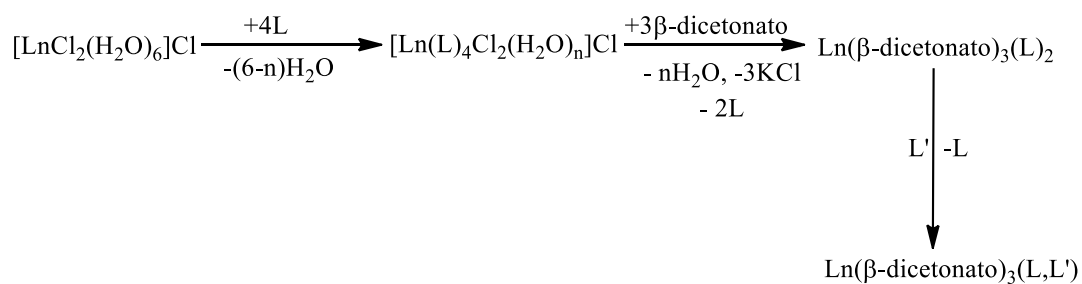
Podemos, a partir do que foi discutido nesta seção assumir que a metodologia proposta para a síntese de complexos de európio(III) com dois ligantes não iônicos iguais, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ pode ser estendida para complexos com outros íons lantanídeos, como por exemplo, samário(III), térbio(III) e etc.

A ideia de trocar ligantes não iônicos nas etapas iniciais desse tipo de síntese pode ser futuramente realizada como alternativa de síntese de complexos de lantanídeo(III) com três ligantes β -dicetonatos iguais e dois ligantes não iônicos mistos, $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$. Neste sentido seria plausível supor que estes complexos poderiam ser preparados pelas seguintes rotas alternativas de síntese:

Rota 1



Rota 2



Rota 3

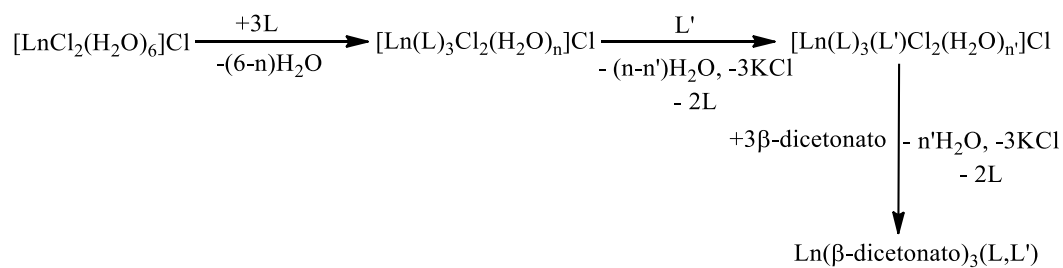
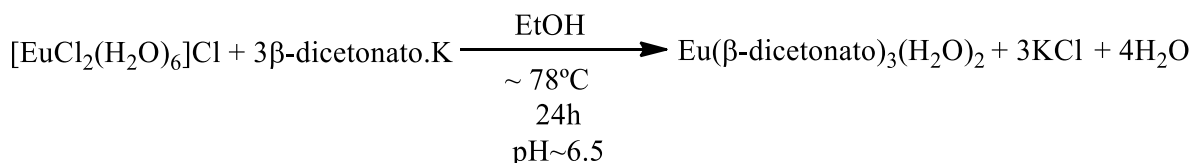


Figura 22. Esquema de três rotas alternativas de síntese de complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$.

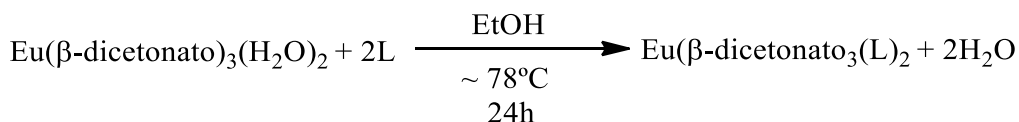
5.2.2 Avaliação termodinâmica de possíveis caminhos de rotas de síntese de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ pelo modelo RM1 orbitais

Mostramos, no capítulo 3 que a síntese de complexos de ligantes não-iônicos mistos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ pode ser realizada em três etapas:

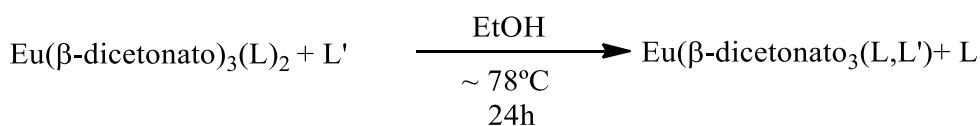
Etapa 1:



Etapa 2:



Etapa 3:



Passamos agora a utilizar cálculos semi-empíricos, com o objetivo de verificar se nas reações de substituição de ligantes não-iônicos, no nosso caso, as etapas 2 e 3, ocorre ou inversão ou retenção de configuração, no que diz respeito as posições destes ligantes no poliedro de coordenação.

A etapa 2 envolve a reação de substituição de dois ligantes H_2O por dois ligantes não-iônicos L (DBSO, PTSO ou TPPO). A partir de dados de cristalografia no *Cambridge Structural Database* encontramos que os complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ possuem, em termos dos ligantes H_2O , configuração *cis*^{77,78}, ou seja, os ligantes H_2O estão adjacentes na estrutura do complexo. Também observamos que o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, o qual é um dos produtos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ sintetizados, possui configuração *trans*⁷⁹, ou seja, os ligantes TPPO estão opostos na estrutura do complexo. A figura 23 mostra, de forma ilustrativa, as configurações dos complexos de európio(III) *cis* e *trans* consideradas nesta tese:

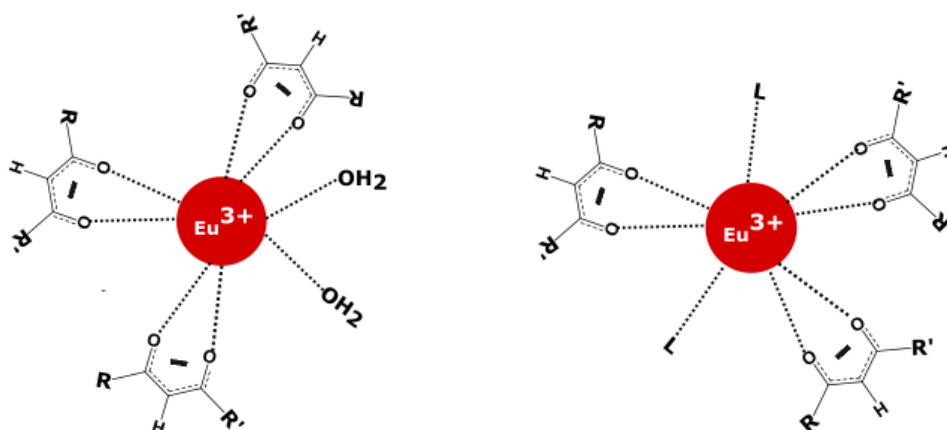


Figura 23. Configuração cis dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e Configuração trans dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$.

Nesse contexto, assumimos que, de um modo geral, pelo fato de os ligantes β -dicetonatos e de os ligantes não-iônicos L escolhidos serem parecidos no que diz respeito ao tamanho, as reações $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + $2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ trans + $2\text{H}_2\text{O}$ realizadas nesta tese provavelmente ocasionaram inversão de configuração. A pergunta que surge é se a etapa de troca de um ligante L do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ por um ligante L' ocorre, ou com inversão, ou com retenção de configuração. No sentido de explicar as possíveis inversões ou retenções de configuração pela síntese de complexos não-iônicos mistos, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$, avaliamos as propriedades termodinâmicas dos possíveis caminhos de reação das etapas 2 e 3.

Caminhos não concertados: Etapa de formação dos complexos de ligantes não-iônicos iguais $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$.

A figura 24 apresenta os possíveis caminhos de reação da etapa 2, onde ocorreu a troca de dois ligantes H_2O por dois ligantes L na reação $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 + 2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Começamos com o estudo computacional utilizando o modelo Sparkle/RM1⁷⁰ para dois caminhos de reação da síntese $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + $2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ trans + $2\text{H}_2\text{O}$. O primeiro caminho escolhido foi a dissociação de um ligante H_2O do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis, formando o intermediário $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})$. O segundo caminho escolhido foi a associação de um ligante L ao

complexo reagente $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis, formando o intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})$ cis ou trans. A tabela 21, apresenta os valores calculados por Sparkle/RM1 das variações de energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, de entalpias de reação $\Delta_r H$, e de entropias de reação, $\Delta_r S$, da etapa de dissociação de um ligante H_2O e da etapa de associação de um ligante L, ao complexo reagente $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis.

Tabela 31. Valores calculados pelo modelo Sparkle/RM1 a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas: $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis +L $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})$.

Etapa de dissociação de um ligante H_2O ou associação de um ligante L ao complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$	-27,4	-17,7	32,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + DBSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$,cis(DBSO)	7,5	-2,3	-32,8
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + DBSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$,trans(DBSO)	11,7	-0,5	-40,9
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis +PTSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3$,cis($\text{H}_2\text{O})_2$ (PTSO)	4,5	-4,3	-29,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis +PTSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$,trans(PTSO)	7,8	-0,8	-28,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + TPPO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$,cis(TPPO)	6,1	-8,6	-49,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + TPPO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$,trans(TPPO)	10,2	-5,8	-53,6

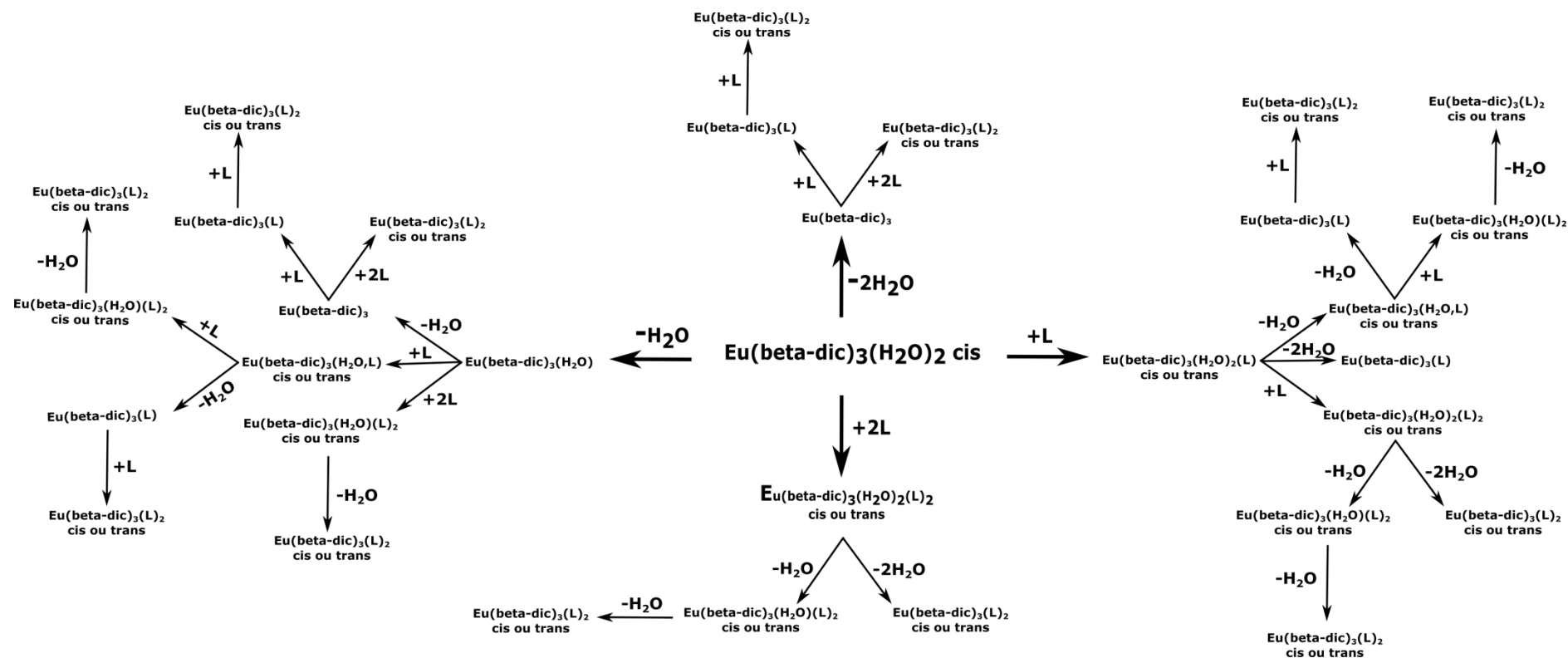


Figura 24. Diagrama de possibilidades de caminhos de reação da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + 2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

A partir da tabela 31 verificamos que o modelo Sparkle/RM1⁷⁰ provavelmente não descreve bem as etapas iniciais dos caminhos de reação, porque analisando a situação em que os sistemas foram calculados, claramente é possível notar que a etapa de dissociação de um ligante água do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ formando o complexo intermediário $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})$ ocorreria de forma espontânea (-27.4 kcal/mol) o que não corresponde à realidade porque o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis existe e pode ser isolado.

Também seria esperado que a entalpia de reação da dissociação de um ligante H_2O fosse positiva, pelo fato de o complexo final, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})$, ter uma ligação a menos comparando com o complexo inicial $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis.

Outro aspecto é que os ligantes H_2O são pequenos quando comparados aos ligantes L. Assim, a entropia não seria suficiente para explicar o fenômeno da espontaneidade da etapa de dissociação de ligantes. Na realidade, o esperado para esta etapa seria $\Delta_r H$ positivo, $\Delta_r S$ pouco positivo e, por consequência, $\Delta_r G$ positivo.

Por outro lado, a possibilidade de associação de um ligante não-iônico L ao complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis resultar em uma variação de entalpia de reação pouco negativa, também foi diferente do esperado. Em relação às entropias de reação calculadas para esta etapa, verificamos que os valores em termos de magnitude, para a dissociação de um ligante H_2O (+32,4 cal/mol.K) foi maior do que a associação de um ligante PTSO (-29.5 cal/mol.K). Provavelmente, isto ocorreu pelo fato de o modelo Sparkle/RM1 não ter orbitais no lantanídeo, ter feito com que os valores de entalpias e de entropias não sejam bem descritos para este tipo de situação (etapas de associação ou de dissociação de ligantes).

Desta forma, passamos a verificar se o modelo RM1 orbitais para lantanídeos⁷⁵, o qual por considerar orbitais moleculares é uma evolução do Sparkle/RM1, poderia descrever melhor as propriedades termodinâmicas dos possíveis dos caminhos das etapas 2 e 3 da síntese de complexos de ligantes não-iônicos mistos.

Agora, passamos a considerar os aspectos termodinâmicos calculados pelo modelo RM1 orbitais para lantanídeos dos caminhos de reação que são iniciados por: (i) dissociação de um ligante H_2O , (ii) dissociação de dois ligantes H_2O , (iii) associação de um ligante L, e (iv) associação de dois ligantes L, sempre ao complexo $\text{Eu}(\beta-$

dicetonato)₃(H₂O) cis, sendo β-dicetonato=DBM, TTA ou BTFA. Assim, são mostradas a seguir e discutidas em detalhes, as propriedades termodinâmicas dos complexos intermediários formados durante as etapas de cada caminho de reação considerado neste trabalho.

- (i) Etapa de dissociação de um ligante H₂O do complexo Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂ cis .

A tabela 32 apresenta a etapa de dissociação de um ligante H₂O do complexo Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂ cis.

Tabela 32. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos das variações das energias livres de Gibbs, Δ_rG, das entalpias Δ_rH, e das entropias, Δ_rS, das etapas Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂ cis → Eu(β-dicetonato)₃(H₂O) + H₂O.

Etapa de dissociação de um ligante H ₂ O do complexo Eu(β-dicetonato) ₃ (H ₂ O) ₂ cis	Δ _r G (kcal/mol)	Δ _r H (kcal/mol)	Δ _r S (cal/mol.K)
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ cis → Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) + H ₂ O	20,0	37,3	8,9
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ cis → Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) + H ₂ O	24,6	38,7	13,1
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ cis → Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) + H ₂ O	23,4	43,9	10,3

Diferentemente do que foi previsto pelo modelo Sparkle/RM1, a etapa de dissociação de um ligante H₂O, dos complexos Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂ cis, agora não é mais prevista como sendo espontânea. Os resultados indicam que a dissociação deste ligante é energeticamente desfavorável, sendo a média dos valores das entalpias de reação, Δ_rH, +40,0 kcal/mol. Por outro lado, como a quantidade de espécies no lado dos produtos (2) é maior do que a quantidade de espécies no lado dos reagentes (1), a entropia da reação é favorecida, sendo a média dos valores das entropias de reação calculadas, Δ_rS, +10,8 kcal/mol.K. Estes resultados mostram que o modelo RM1 orbitais descreve melhor esta etapa, dentro do esperado, quando comparado ao modelo Sparkle/RM1.

- (ii) Etapa de dissociação de dois ligantes H₂O do complexo Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂ cis .

A tabela 33 apresenta os valores das propriedades termodinâmicas da possibilidade de duas dissociações simultâneas de ligantes H₂O dos complexos Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂ cis.

Tabela 33. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Etapa de dissociação de dois ligantes H_2O do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis}$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	105,9	130,2	81,6
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	31,9	55,4	78,9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	31,1	56,2	83,9

Claramente, a dissociação de dois ligantes H_2O do complexo reagente $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis}$ parece ser bastante difícil, visto que o valor de $\Delta_r G$, cuja média foi de +56,3 kcal/mol, é consideravelmente mais positivo do que os valores de $\Delta_r G$ obtidos na etapa de dissociação de apenas um ligante H_2O , cuja média é +22,9 kcal/mol.

(iii) Etapa de associação de um ligante L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis}$

O caminho (iii) consiste na possibilidade da associação de um ligante não-iônico L (DBSO, PTSO ou TPPO), ao complexo reagente $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis}$. Este caminho leva à formação dos intermediários $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}) \text{ cis}$ ou trans . A tabela 34 apresenta as propriedades termodinâmicas calculadas desta possibilidade de caminho de reação.

O modelo RM1 orbitais para lantanídeos parece ser eficaz na descrição das tendências da etapa de associação de um ligante não-iônico L a complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis}$. Os valores das variações de entalpias de reação, $\Delta_r H$, foram negativos, com uma média de -34,5 kcal/mol. Já os valores das variações de entropias de reação, $\Delta_r S$, foram bastante desfavorecidos pela associação de um ligante não-iônico L. A média dos valores de $\Delta_r S$ foi de -92,3 cal/mol.K.

A redução nos valores das variações das entalpias de reação são resultado de mais uma coordenação no complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis}$ pelo ligante L. Por outro lado, a redução na variação de entropia de reação pelo ligante L, mais volumoso do que a água, é agora bem significativa, com média de -92,3 cal/mol.K, quando comparada à dissociação de um ligante H_2O , com média 10,8 kcal/mol.K.

Tabela 34. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}) \text{ cis ou trans}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de associação de um ligantes L ao complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, cis	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{trans}(\text{DBSO})$	1,2	-26,2	-92,1
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{DBSO})$	0,4	-27,1	-92,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{trans}(\text{DBSO})$	0,2	-28,4	-95,8
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{DBSO})$	-6,0	-33,0	-90,7
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{trans}(\text{DBSO})$	-9,0	-37,1	-87,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{DBSO})$	-11,2	-36,0	-90,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{trans}(\text{PTSO})$	4,2	-22,5	-89,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{PTSO})$	1,4	-25,7	-90,8
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{trans}(\text{PTSO})$	-5,3	-32,1	-89,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{PTSO})$	-6,2	-34,1	-93,7
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{trans}(\text{PTSO})$	-9,5	-36,2	-89,8
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{PTSO})$	-11,5	-38,0	-89,0
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{trans}(\text{TPPO})$	-4,2	-33,3	-97,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{TPPO})$	-8,0	-35,1	-91,1
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{trans}(\text{TPPO})$	-14,4	-44,2	-100,0
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{TPPO})$	-14,5	-44,0	-98,8
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{trans}(\text{TPPO})$	-15,6	-41,9	-88,3
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{TPPO})$	-17,7	-45,8	-94,2

Em todos os casos verificamos que preferencialmente, os dois ligantes H_2O são preditos para ficarem opostos ao ligante L, formando os complexos intermediários $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis}(\text{L})$.

Esses dados mostram que o problema detectado no modelo Sparkle/RM1 quanto à capacidade de prever propriedades termodinâmicas parece ter sido resolvido pelo modelo RM1 orbitais para lantanídeos.

- (iv) Etapa de associação de dois ligantes L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis}$.

A quarta possibilidade de caminho de reação é a associação simultânea de dois ligantes não-iônicos L ao complexo reagente $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ cis}$, formando os

complexos intermediários volumosos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2$ cis ou trans. As propriedades termodinâmicas deste caminho de reação são apresentadas na tabela 35.

Tabela 35. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2L $\rightarrow$ $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2$ cis ou trans. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de associação de dois ligantes L ao complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2DBSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_2$ cis	12,1	-40,0	-174,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2DBSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_2$ trans	10,1	-40,7	-170,6
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2DBSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_2$ cis	0,4	-54,7	-184,8
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2DBSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_2$ trans	2,7	-53,5	-188,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2DBSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_2$ cis	-0,9	-54,6	-180,4
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2DBSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_2$ trans	-3,4	-56,1	-176,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2PTSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_2$ cis	16,3	-36,4	-176,8
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2PTSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_2$ trans	11,4	-38,2	-166,4
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2PTSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_2$ cis	3,9	-51,8	-187,0
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2PTSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO})_2$ trans	2,8	-52,5	-185,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2PTSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO})_2$ cis	-1,7	-54,6	-177,4
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2PTSO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO})_2$ trans	-3,0	-56,7	-180,1
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2TPPO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_2$ cis	11,0	-41,7	-176,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2TPPO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_2$ trans	10,3	-42,8	-178,1
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2 PPO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_2$ cis	-2,5	-60,9	-195,8
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2TPPO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_2$ trans	-3,4	-62,1	-196,8
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2TPPO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_2$ cis	-7,5	-63,4	-187,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis + 2TPPO $\rightarrow$ $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_2$ trans	-11,3	-65,5	-181,9

Claramente, a coordenação simultânea de dois ligantes não-iônicos L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis, ocorre com um ganho de entalpia ($\Delta_r H < 0$). Por outro lado, ao comparar com a situação anterior, onde apenas uma coordenação adicional foi postulada, a variação de entalpia de reação calculada foi menor do que o esperado. Por exemplo, a entalpia de reação calculada, $\Delta_r H$, da formação do complexo intermediário $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{DBSO})$ foi de -27,1 kcal/mol. Então, poderíamos esperar que a coordenação de dois ligantes DBSO ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cis levando à formação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_2$ trans teria uma entalpia de reação duplicada de -54,2 kcal/mol. Entretanto, verificamos que o valor calculado foi menor, -40,7 kcal/mol. Podemos, atribuir esta menor estabilidade de +13,5 kcal/mol ao efeito

de impedimento estérico, que enfraquece de forma generalizada a ligação de coordenação.

Do ponto de vista das entropias de reação, a associação de dois ligantes não-iônicos L, levando ao complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2$, foi predita como muito desfavorecida, com uma média de $\Delta_r S$ de -181,4 cal/mol.K. Estas variações de entropia de reação muito negativas provavelmente levam a uma grande instabilidade desses complexos, resultando na dissociação dos ligantes H_2O presentes na estrutura.

Os resultados apresentados na tabela 35, indicam que, em termos das tendências de $\Delta_r G$, a associação de um ligante não-iônico L parece ser mais provável formando o complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})$ por um $\Delta_r G$ médio de -7,0 kcal/mol do que a associação simultânea de dois ligantes L, levando a formação do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2$ por um $\Delta_r G$ médio de +2,6 kcal/mol.

Em relação às etapas de dissociação, parece ser mais provável a dissociação de um ligante H_2O formando o complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})$ por um $\Delta_r G$ médio de +22,7 kcal/mol do que a dissociação de dois ligantes H_2O levando à formação do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$ por um $\Delta_r G$ médio de +56,3 kcal/mol.

A partir dos quatro intermediários possíveis, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{cis}(\text{L})$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2$ trans, iremos analisar as possibilidades de caminhos de reação para cada um desses quatro complexos intermediários obtidos.

Complexo Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})$

Três possibilidades podem ocorrer ao intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})$: a dissociação de um ligante H_2O levando à formação do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$; a associação de um ligante L levando à formação do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O},\text{L})$; e a associação de dois ligantes L levando à formação do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2$. As tabelas 36 - 38, apresentam as propriedades termodinâmicas calculadas para cada uma das três possibilidades consideradas.

Tabela 36. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Etapa de dissociação de um ligante H_2O do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3 + \text{H}_2\text{O}$	97,0	110,2	44,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3 + \text{H}_2\text{O}$	18,8	30,8	40,2
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3 + \text{H}_2\text{O}$	20,8	32,8	40,1

Tabela 37. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L})$ cis ou trans. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de associação de um ligante L ao complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO})$ cis	-3,9	-31,8	-93,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO})$ trans	-6,6	-32,0	-85,2
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO})$ cis	-11,0	-39,5	-95,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO})$ trans	-11,6	-40,1	-95,8
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO})$ cis	-11,1	-39,6	-95,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO})$ trans	-12,1	-40,5	-95,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO})$ cis	-3,5	-30,8	-91,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO})$ trans	-4,4	-33,0	-96,0
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO})$ cis	-13,6	-40,5	-90,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO})$ trans	-15,2	-41,4	-88,0
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO})$ cis	-13,1	-41,3	-94,4
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO})$ trans	-15,4	-43,0	-92,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO})$ cis	-13,2	-41,8	-95,9
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO})$ trans	-15,5	-44,6	-97,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO})$ cis	-22,9	-52,3	-98,6
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO})$ trans	-27,4	-56,3	-97,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO})$ cis	-21,1	-52,3	-104,9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO})$ trans	-27,7	-56,4	-96,4

Tabela 38. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2$ cis ou trans. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de associação de dois ligantes L ao complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2$ cis	8,9	-45,9	-183,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2$ trans	5,2	-47,4	-176,3
$\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2$ cis	-6,8	-62,3	-186,3
$\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2$ trans	-8,2	-65,6	-192,4
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2$ cis	-6,2	-62,3	-188,4
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2$ trans	-12,4	-68,6	-188,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2$ cis	3,5	-49,4	-177,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2$ trans	-0,9	-51,0	-167,9
$\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2$ cis	-5,4	-62,7	-192,3
$\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2$ trans	-9,3	-64,7	-185,8
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2$ cis	-7,0	-68,6	-206,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2$ trans	-14,1	-70,1	-188,1
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2$ cis	-9,4	-64,9	-186,1
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2$ trans	-13,5	-65,8	-175,6
$\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2$ cis	-23,8	-81,7	-194,2
$\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2$ trans	-24,9	-83,8	-197,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2$ cis	-22,0	-89,9	-227,9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2$ trans	-27,0	-90,6	-213,6

A formação do intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$ via dissociação de um ligante H_2O do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})$ parece ser pouco provável porque a diminuição na entalpia de reação não é compensada pelo ganho na entropia de reação, levando a valores positivos de $\Delta_r G$.

Por outro lado, os resultados apresentados na tabela 37 mostram que os novos complexos intermediários, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L})$, formados pela associação de um ligante L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})$ apresentam variações de entalpias de reação calculadas mais negativas do que a perda nas variações de entropias de reação. A

média dos valores das variações de entalpias de reação foi de -42,1 kcal/mol e a média dos valores de variações de entropias de reação foi de +94,7 cal/mol.K.

Já a associação simultânea de dois ligantes L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})$ levando à formação dos complexos intermediários $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2$, mesmo tendo valores bastante negativos de $\Delta_r H$, com uma média de -66,4 kcal/mol, apresentaram valores muito negativos de variações de entropias de reação, $\Delta_r S$, com uma média de -190,5 cal/mol.K.

Analisando todos estes nossos resultados, podemos inferir, a partir dos cálculos que, dentre os três intermediários que podem ser obtidos a partir do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})$, o mais provável de ser formado é o $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L})$ trans.

Complexo Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$

A partir dos intermediários sem ligantes não-iônicos, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$, duas possibilidades de caminhos de reação podem ocorrer: a associação de um ligante não-iônico L levando à formação do novo complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})$ e a associação simultânea de dois ligantes L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$, levando à formação do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. As tabelas 39 e 40 apresentam as propriedades termodinâmicas calculadas das etapas de associação de um ligante L ou de dois ligantes L aos intermediários $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$.

Tabela 39. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3 + \text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})$.

Etapa de associação de um ligante L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})$	-92,6	-121,4	-96,5
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})$	-19,2	-47,3	-94,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3 + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})$	-21,5	-50,8	-98,3
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})$	-93,0	-123,4	-101,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})$	-19,7	-65,6	-103,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3 + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})$	-21,9	-49,4	-92,3
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$	-106,7	-137,9	-104,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})$	-34,9	-65,6	-103,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3 + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})$	-37,4	-68,1	-103,1

Tabela 40. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3 + 2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ cis ou trans. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de associação de dois ligantes L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 + 2 \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ cis	-93,4	-148,9	-186,2
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 + 2 \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ trans	-96,1	-150,7	-183,4
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 + 2 \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ cis	-23,9	-81,6	-193,8
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 + 2 \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ trans	-27,5	-83,3	-187,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3 + 2 \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$ cis	-27,9	-84,4	-189,8
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3 + 2 \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$ trans	-29,5	-86,2	-190,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 + 2 \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ cis	-93,0	-149,5	-189,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 + 2 \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ trans	-104,2	-158,9	-183,6
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 + 2 \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ cis	-28,7	-85,5	-190,6
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 + 2 \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ trans	-32,7	-89,8	-191,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3 + 2 \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$ cis	-31,6	-187,8	-87,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3 + 2 \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$ trans	-32,5	-187,8	-88,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ cis	-104,8	-164,2	-199,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ trans	-109,6	-168,3	-196,8
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ cis	-42,4	-102,3	-200,8
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ trans	-46,5	-106,4	-201,2
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3 + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$ cis	-46,2	-200,9	-106,0
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3 + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$ trans	-50,7	-201,4	-110,8

A associação de ligantes não iônicos L parece ser provável de acontecer em ambos os casos, tanto na associação de um L, quanto na associação de dois L ao intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$, porque nos dois casos as reações parecem ser espontâneas ($\Delta_r G < 0$). O valor médio calculado de $\Delta_r G$ para a associação de um L é -49,7 kcal/mol e para a associação de dois ligantes L é -56,7 kcal/mol.

Complexo Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{L})$

Partindo agora do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})$, pode ocorrer a dissociação de um ou de dois ligantes H_2O , formando os intermediários $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L})$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})$, respectivamente. Outra possibilidade é a

associação de um ligante L, formando o intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2$. As tabelas 41-43 apresentam os valores calculados destas três possibilidades de caminhos de reação.

Tabela 41. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) \text{ cis} \text{ ou trans} + \text{H}_2\text{O}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de dissociação de um ligante H_2O do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{DBSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ cis} + \text{H}_2\text{O}$	4,6	15,3	35,9
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{DBSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ trans} + \text{H}_2\text{O}$	1,9	15,1	44,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{DBSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ cis} + \text{H}_2\text{O}$	8,1	18,1	33,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{DBSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ trans} + \text{H}_2\text{O}$	7,5	17,5	33,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{DBSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ cis} + \text{H}_2\text{O}$	10,4	21,0	35,3
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{DBSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ trans} + \text{H}_2\text{O}$	9,4	20,0	35,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ cis} + \text{H}_2\text{O}$	4,0	14,8	36,3
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ trans} + \text{H}_2\text{O}$	3,1	12,7	32,1
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ cis} + \text{H}_2\text{O}$	5,7	18,2	42,0
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ trans} + \text{H}_2\text{O}$	4,1	17,3	44,4
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ cis} + \text{H}_2\text{O}$	8,7	20,1	38,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ trans} + \text{H}_2\text{O}$	6,4	18,4	40,3
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{H}_2\text{O}$	3,7	13,4	32,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{H}_2\text{O}$	1,4	10,6	30,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{H}_2\text{O}$	4,7	16,2	38,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{H}_2\text{O}$	0,2	12,3	40,4
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{H}_2\text{O}$	7,0	16,9	33,2
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{H}_2\text{O}$	0,4	12,8	41,7

Tabela 42. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}) + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Etapa de dissociação de dois ligantes H_2O do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}) + 2\text{H}_2\text{O}$	12,9	35,9	77,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}) + 2\text{H}_2\text{O}$	18,7	41,0	75,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}) + 2\text{H}_2\text{O}$	20,9	42,5	72,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}) + 2\text{H}_2\text{O}$	11,5	32,5	70,5
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}) + 2\text{H}_2\text{O}$	18,4	42,3	80,4
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}) + 2\text{H}_2\text{O}$	20,7	44,7	80,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO}) + 2\text{H}_2\text{O}$	7,1	27,4	68,0

Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) trans → Eu(TTA) ₃ (TPPO) + 2H ₂ O	11,5	33,7	74,7
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) trans → Eu(BTFA) ₃ (TPPO) + 2H ₂ O	11,5	33,9	75,1

Tabela 43. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa Eu(β -dicetonato)₃(H₂O)₂(L) trans + L → Eu(β -dicetonato)₃(H₂O)(L)₂ + 2H₂O. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de associação de um ligante L ao complexo Eu(β -dicetonato) ₃ (H ₂ O) ₂ (L)	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(DBSO) + L → Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ ,cis	11,7	-12,9	-82,3
Eu(DBM)₃(H₂O)₂,cis(DBSO) + L → Eu(DBM)₃(H₂O)₂(DBSO)₂,trans	9,7	-13,6	-78,3
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(DBSO) + L → Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ ,cis	6,4	-21,7	-94,1
Eu(TTA)₃(H₂O)₂,cis(DBSO) + L → Eu(TTA)₃(H₂O)₂(DBSO)₂,trans	8,6	-20,5	-97,9
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(DBSO) + L → Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ ,cis	10,3	-17,5	-93,3
Eu(BTFA)₃(H₂O)₂,cis(DBSO) + L → Eu(BTFA)₃(H₂O)₂(DBSO)₂,trans	7,8	-18,9	-89,6
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(PTSO) + L → Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ ,cis	14,9	-10,7	-86,0
Eu(DBM)₃(H₂O)₂,cis(PTSO) + L → Eu(DBM)₃(H₂O)₂(PTSO)₂,trans	10,0	-12,5	-75,6
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(PTSO) + L → Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ ,cis	10,1	-17,7	-93,3
Eu(TTA)₃(H₂O)₂,cis(PTSO) + L → Eu(TTA)₃(H₂O)₂(PTSO)₂,trans	9,0	-18,3	-91,8
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(PTSO) + L → Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ ,cis	9,8	-16,6	-88,4
Eu(BTFA)₃(H₂O)₂,cis(PTSO) + L → Eu(BTFA)₃(H₂O)₂(PTSO)₂,trans	8,5	-18,7	-91,1
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(TPPO) + L → Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) ₂ ,cis	19,0	-6,6	-85,6
Eu(DBM)₃(H₂O)₂,cis(TPPO) + L → Eu(DBM)₃(H₂O)₂(TPPO)₂,trans	18,3	-7,7	-87,0
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(TPPO) + L → Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) ₂ ,cis	12,0	-16,9	-97,0
Eu(TTA)₃(H₂O)₂,cis(TPPO) + L → Eu(TTA)₃(H₂O)₂(TPPO)₂,trans	11,1	-18,1	-98,0
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(TPPO) + L → Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) ₂ ,cis	10,2	-17,6	-93,3
Eu(BTFA)₃(H₂O)₂,cis(TPPO) + L → Eu(BTFA)₃(H₂O)₂(TPPO)₂,trans	6,4	-19,7	-87,7

Dentre as três possibilidades de caminhos de reação para o complexo intermediário Eu(β -dicetonato)₃(H₂O)₂(L), a etapa de dissociação de um ligante H₂O levando à formação do intermediário Eu(β -dicetonato)₃(H₂O)(L) é favorecida por entropia, com uma média de +37,2 cal/mol.K e desfavorecida por entalpia com uma média de +16,2 kcal/mol. Já a etapa de dissociação de dois ligantes do intermediário Eu(β -dicetonato)₃(H₂O)₂(L) leva a uma perda na entalpia de reação maior do que na situação anterior, com uma média de +37,1 kcal/mol e a um ganho maior em termos da entropia de reação com uma média de +74,9 cal/mol.K, porque, afinal, mais espécies são liberadas. Em relação ao caminho de associação de um ligante L ao intermediário Eu(β -dicetonato)₃(H₂O)₂(L) levando à formação do complexo Eu(β -dicetonato)₃(H₂O)₂(L)₂,

verificamos que a entropia, cuja média é de -89,5 cal/mol.K de reação, parece ser mais importante do que a entalpia de reação, cuja média é de -15,9 kcal/mol, provavelmente porque o impedimento estérico nessa estrutura é muito elevado, fato que deve ocasionar a dissociação de ambos os ligantes H₂O. Nos três caminhos possíveis para o intermediário Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂,cis(L) os cálculos indicam que nenhum destes caminhos parece ser provável de ocorrer. Podemos supor que na realidade esta etapa da síntese possa ocorrer via reações concertadas com associação de um ligante não-iônico L e simultânea e sincronizada dissociação de um ligante H₂O, passando por um estado de transição [H₂O---Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)---L].

Complexo Intermediário Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂(L)₂ trans

Duas associações simultâneas do ligante L ao complexo reagente Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂ bem como uma associação do ligante L ao complexo intermediário Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂(L) podem levar à formação do complexo intermediário Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂(L)₂ onde, a dissociação dos ligantes H₂O pode ser realizada em duas etapas consecutivas ou em uma única etapa. As tabelas 43 – 45 apresentam as etapas de dissociação dos ligantes H₂O do intermediário Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂(L)₂.

Tabela 44. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, Δ_rG, das entalpias Δ_rH, e das entropias, Δ_rS, da etapa Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂(L)₂ trans → Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)(L)₂ cis ou trans + H₂O. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de dissociação de um ligante H ₂ O do complexo Eu(β-dicetonato) ₃ (H ₂ O) ₂ (L) ₂	Δ _r G (kcal/mol)	Δ _r H (kcal/mol)	Δ _r S (cal/mol.K)
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(DBSO) ₂ ,trans → Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)(DBSO) ₂ ,cis + H ₂ O	7,6	14,8	24,1
Eu(DBM)₃(H₂O)₂(DBSO)₂,trans → Eu(DBM)₃(H₂O)(DBSO)₂,trans + H₂O	3,9	13,3	31,5
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ ,trans → Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)(DBSO) ₂ ,cis + H ₂ O	3,6	15,8	41,0
Eu(TTA)₃(H₂O)₂(DBSO)₂,trans → Eu(TTA)₃(HVO)(DBSO)₂,trans + H₂O	2,2	12,5	34,8
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ ,trans → Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O)(DBSO) ₂ ,cis + H ₂ O	7,6	17,1	32,1
Eu(BTFA)₃(H₂O)₂(DBSO)₂,trans → Eu(BTFA)₃(H₂O)(DBSO)₂,trans + H₂O	1,3	10,9	32,1
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ ,trans → Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)(PTSO) ₂ ,cis + H ₂ O	1,0	8,8	26,1
Eu(DBM)₃(H₂O)₂(PTSO)₂,trans → Eu(DBM)₃(H₂O)(PTSO)₂,trans + H₂O	-3,4	7,2	35,7
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ ,trans → Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)(PTSO) ₂ ,cis + H ₂ O	4,8	14,3	31,9
Eu(TTA)₃(H₂O)₂(PTSO)₂,trans → Eu(TTA)₃(H₂O)(PTSO)₂,trans + H₂O	0,9	12,4	38,3
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ ,trans → Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O)(PTSO) ₂ ,cis + H ₂ O	6,3	11,5	17,4
Eu(BTFA)₃(H₂O)₂(PTSO)₂,trans → Eu(BTFA)₃(H₂O)(PTSO)₂,trans + H₂O	-0,8	9,9	35,9
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) ₂ ,trans → Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)(TPPO) ₂ ,cis + H ₂ O	-10,8	-2,1	29,3
Eu(DBM)₃(H₂O)₂(TPPO)₂,trans → Eu(DBM)₃(H₂O)(TPPO)₂,trans + H₂O	-14,8	-3,0	39,8

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_{2,\text{cis}} + \text{H}_2\text{O}$	-7,4	4,9	41,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} + \text{H}_2\text{O}$	-8,4	2,9	37,9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_{2,\text{cis}} + \text{H}_2\text{O}$	-0,4	-1,0	-2,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} + \text{H}_2\text{O}$	-5,3	-1,7	12,2

Tabela 45. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ cis ou trans} + 2\text{H}_2\text{O}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de dissociação de dois ligantes H_2O do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_{2,\text{cis}} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,3	21,9	66,0
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_{2,\text{trans}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-8,4	12,1	68,8
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_{2,\text{cis}} + 2\text{H}_2\text{O}$	5,3	27,3	73,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_{2,\text{trans}} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	25,6	80,0
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_{2,\text{cis}} + 2\text{H}_2\text{O}$	6,7	27,8	70,7
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_{2,\text{trans}} + 2\text{H}_2\text{O}$	5,1	26,0	70,0
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_{2,\text{cis}} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	18,9	58,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_{2,\text{trans}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-9,7	9,5	64,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_{2,\text{cis}} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,4	22,3	73,8
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_{2,\text{trans}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-3,7	18,0	72,9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_{2,\text{cis}} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,6	25,3	76,2
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PTSO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_{2,\text{trans}} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	24,4	76,3
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_{2,\text{cis}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-9,2	8,7	60,2
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-14,0	4,7	62,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_{2,\text{cis}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-7,2	15,2	74,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-11,2	11,0	74,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_{2,\text{cis}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-3,7	15,6	64,9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_{2,\text{trans}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-8,3	10,9	64,4

Observando as tendências das propriedades termodinâmicas calculadas pelo modelo RM1 orbitais para lantanídeos, estas claramente mostram que a saída dos ligantes H_2O são mais favorecidas quando os ligantes não-iônicos L são TPPO, seguidos da situação em que os dois L são PTSO e finalmente quando os dois ligantes L são DBSO. Isso é o reflexo da força de ligação destes ligantes não-iônicos L coordenados ao metal. Já comprovamos experimentalmente que a ordem da capacidade de deslocamento destes ligantes não-iônicos é: $\text{TPPO} > \text{PTSO} > \text{DBSO}$ (cap. 3).

A partir da análise dos caminhos de reação que envolvem os intermediários $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3$, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}) \text{ trans}$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}) \text{ cis}$.

dicetonato)₃(H₂O)₂(L)₂ trans, verificamos que três novos intermediários devem ser considerados: Eu(β-dicetonato)₃(H₂O,L), Eu(β-dicetonato)₃(L) e Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)(L)₂ trans.

Iremos, a partir de agora, apresentar as propriedades termodinâmicas dos caminhos de reação que se desdobram a partir de cada um desses três novos intermediários.

Intermediário Eu(β-dicetonato)₃(H₂O,L) trans

O intermediário Eu(β-dicetonato)₃(H₂O,L) trans pode ser formado pelos caminhos de reação (i) e (iv). Duas possibilidades podem ocorrer a este complexo intermediário: a dissociação do ligante H₂O, formando o intermediário Eu(β-dicetonato)₃(L) ou a associação de um ligante L levando ao intermediário Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)(L)₂. As tabelas 46 e 47 apresentam as propriedades termodinâmicas da formação dos complexos intermediários Eu(β-dicetonato)₃(L) e Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)(L)₂ a partir do complexo Eu(β-dicetonato)₃(H₂O,L).

Tabela 46. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, Δ_rG, das entalpias Δ_rH, e das entropias, Δ_rS, da etapa Eu(β-dicetonato)₃(H₂O,L) trans → Eu(β-dicetonato)₃(L) + H₂O.

Etapa de dissociação de um ligante H ₂ O do complexo Eu(β-dicetonato) ₃ (H ₂ O,L)	Δ _r G (kcal/mol)	Δ _r H (kcal/mol)	Δ _r S (cal/mol.K)
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O,DBSO) trans → Eu(DBM) ₃ (DBSO) + H ₂ O	11,0	20,8	33,0
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O,DBSO) trans → Eu(TTA) ₃ (DBSO) + H ₂ O	11,2	23,5	41,5
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O,DBSO) trans → Eu(TTA) ₃ (DBSO) + H ₂ O	10,4	21,6	37,3
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O,PTSO) trans → Eu(DBM) ₃ (PTSO) + H ₂ O	8,3	19,8	38,4
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O,PTSO) trans → Eu(TTA) ₃ (PTSO) + H ₂ O	14,3	25,0	36,1
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O,PTSO) trans → Eu(TTA) ₃ (PTSO) + H ₂ O	14,3	26,3	40,3
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O,TPPO) trans → Eu(DBM) ₃ (TPPO) + H ₂ O	5,7	16,8	37,3
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O,TPPO) trans → Eu(TTA) ₃ (TPPO) + H ₂ O	11,3	21,5	34,2
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O,TPPO) trans → Eu(TTA) ₃ (TPPO) + H ₂ O	11,1	21,1	33,3

Tabela 47. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) + \text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de associação de um ligante L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{L})$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ cis} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{cis}$	15,5	-13,9	-98,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ trans} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{trans}$	11,8	-15,4	-91,2
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ cis} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{cis}$	4,8	-22,2	-90,5
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ trans} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{trans}$	3,3	-25,5	-96,7
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ cis} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{cis}$	4,9	-22,8	-93,0
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{DBSO}) \text{ trans} + \text{DBSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{trans}$	-1,4	-29,0	-92,9
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ cis} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{cis}$	7,9	-16,4	-81,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{trans}$	3,5	-18,0	-72,0
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ cis} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{cis}$	9,8	-21,3	-104,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{trans}$	5,9	-23,2	-97,8
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ cis} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{cis}$	8,3	-25,6	-114,0
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{PTSO}) \text{ trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{trans}$	1,3	-27,1	-95,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{cis}$	6,1	-20,3	-88,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{trans}$	2,0	-21,2	-77,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{cis}$	3,5	-25,4	-97,1
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{trans}$	2,5	-27,4	-100,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{cis}$	-24,4	-63,6	-131,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O}, \text{TPPO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{trans}$	-29,3	-64,2	-117,2

Os nossos resultados indicam que a dissociação de um ligante H_2O é favorecida pela variação de entropia de reação, cuja média de $\Delta_r S$ é +36,8 cal/mol.K. Entretanto, esta dissociação é desfavorecida pela entalpia de reação, cuja média de $\Delta_r H$ é +21,8 kcal/mol. O fenômeno inverso é observado para o segundo caminho de reação, o qual consiste na associação de um ligante L. As médias obtidas para $\Delta_r S$ e $\Delta_r H$ nesta situação foram -96,7 cal/mol.K e -26,8 kcal/mol.

De modo similar ao que aconteceu com o intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})$ onde o ligante L fica oposto aos ligantes H_2O , os novos intermediários $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2$, mais prováveis de serem formados, possuem os ligantes L opostos no poliedro de coordenação.

Entretanto, a formação destes intermediários parece ser pouco provável de acontecer, porque os valores de $\Delta_r G$, cuja média foi 2,0 kcal/mol, indicam que, em termos de espontaneidade, os complexos não seriam formados. Isto reforça a ideia de que na realidade a associação do segundo ligante L provavelmente ocorre de forma simultânea e sincronizada à dissociação do segundo ligante H_2O .

Intermediário $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)$

O intermediário $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)$ pode ser formado pelos caminhos (i), (ii) e (iii). A partir deste intermediário, provavelmente ocorre a associação de um ligante L, formando o complexo $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$. A tabela 48 apresenta as propriedades termodinâmicas calculadas das possibilidades de reação $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L) + L \rightarrow Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$ cis ou trans.

Tabela 48. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L) + L \rightarrow Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$ cis ou trans. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de associação de um ligante L ao complexo $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$Eu(DBM)_3(DBSO) + DBSO \rightarrow Eu(DBM)_3(DBSO)_2, \text{cis}$	-0,8	-27,6	-89,7
$Eu(DBM)_3(DBSO) + DBSO \rightarrow Eu(DBM)_3(DBSO)_2, \text{trans}$	-11,5	-37,4	-86,9
$Eu(TTA)_3(DBSO) + DBSO \rightarrow Eu(TTA)_3(DBSO)_2, \text{cis}$	-4,7	-34,3	-99,2
$Eu(TTA)_3(DBSO) + DBSO \rightarrow Eu(TTA)_3(DBSO)_2, \text{trans}$	-8,3	-36,0	-93,0
$Eu(BTFA)_3(DBSO) + DBSO \rightarrow Eu(BTFA)_3(DBSO)_2, \text{cis}$	-6,4	-33,7	-91,6
$Eu(BTFA)_3(DBSO) + DBSO \rightarrow Eu(BTFA)_3(DBSO)_2, \text{trans}$	-8,0	-35,5	-92,3
$Eu(DBM)_3(PTSO) + PTSO \rightarrow Eu(DBM)_3(PTSO)_2, \text{cis}$	0,0	-26,1	-87,6
$Eu(DBM)_3(PTSO) + PTSO \rightarrow Eu(DBM)_3(PTSO)_2, \text{trans}$	-11,1	-35,5	-81,8
$Eu(TTA)_3(PTSO) + PTSO \rightarrow Eu(TTA)_3(PTSO)_2, \text{cis}$	-9,0	-38,3	-98,5
$Eu(TTA)_3(PTSO) + PTSO \rightarrow Eu(TTA)_3(PTSO)_2, \text{trans}$	-13,0	-42,6	-99,3
$Eu(BTFA)_3(PTSO) + PTSO \rightarrow Eu(BTFA)_3(PTSO)_2, \text{cis}$	-9,7	-38,1	-95,5
$Eu(BTFA)_3(PTSO) + PTSO \rightarrow Eu(BTFA)_3(PTSO)_2, \text{trans}$	-10,5	-39,0	-95,5
$Eu(DBM)_3(TPPO) + TPPO \rightarrow Eu(DBM)_3(TPPO)_2, \text{cis}$	1,9	-26,3	-94,8
$Eu(DBM)_3(TPPO) + TPPO \rightarrow Eu(DBM)_3(TPPO)_2, \text{trans}$	-2,9	-30,3	-92,1
$Eu(TTA)_3(TPPO) + TPPO \rightarrow Eu(TTA)_3(TPPO)_2, \text{cis}$	-7,5	-36,7	-97,7
$Eu(TTA)_3(TPPO) + TPPO \rightarrow Eu(TTA)_3(TPPO)_2, \text{trans}$	-11,6	-40,8	-98,1
$Eu(BTFA)_3(TPPO) + TPPO \rightarrow Eu(BTFA)_3(TPPO)_2, \text{cis}$	-8,8	-38,0	-97,8
$Eu(BTFA)_3(TPPO) + TPPO \rightarrow Eu(BTFA)_3(TPPO)_2, \text{trans}$	-13,4	-42,7	-98,3

A formação do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ via reação entre o complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})$ e o ligante L, favorece principalmente a formação do complexo na configuração trans, fato já comprovado experimentalmente por cristalografia de raios-X, para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ trans. Como esperado, esta etapa é tanto muito favorecida por entalpia ($\Delta_r H < 0$) quanto desfavorecida por entropia ($\Delta_r S < 0$), uma vez que existem menos espécies no lado dos produtos (1) do que no lado dos reagentes (2).

Intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2, \text{trans}$

Provavelmente, ocorre uma etapa de dissociação de um ligante H_2O do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2$ trans levando assim à formação do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. A tabela 49 mostra as propriedades termodinâmicas calculadas da formação desta etapa de dissociação de um ligante H_2O do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2$ trans.

Tabela 49. Valores calculados por RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias de reação $\Delta_r H$, e das entropias de reação, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ cis ou trans} + \text{H}_2\text{O}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de dissociação de um ligante H_2O do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis} + \text{H}_2\text{O}$	-1,6	8,6	34,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans} + \text{H}_2\text{O}$	-4,3	6,8	37,2
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis} + \text{H}_2\text{O}$	3,2	14,7	38,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans} + \text{H}_2\text{O}$	-0,4	13,0	45,2
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis} + \text{H}_2\text{O}$	5,4	16,9	38,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DBSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans} + \text{H}_2\text{O}$	3,8	15,1	37,9
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2, \text{cis} + \text{H}_2\text{O}$	4,8	11,7	22,9
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2, \text{trans} + \text{H}_2\text{O}$	-6,3	2,3	28,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2, \text{cis} + \text{H}_2\text{O}$	-0,6	10,0	35,4
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2, \text{trans} + \text{H}_2\text{O}$	-4,6	5,7	34,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2, \text{cis} + \text{H}_2\text{O}$	3,3	15,3	40,3
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PTSO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2, \text{trans} + \text{H}_2\text{O}$	2,4	14,4	40,3
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2, \text{cis} + \text{H}_2\text{O}$	5,6	11,7	20,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2, \text{trans} + \text{H}_2\text{O}$	0,8	7,7	23,2
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2, \text{cis} + \text{H}_2\text{O}$	1,2	12,3	37,0
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2, \text{trans} + \text{H}_2\text{O}$	-2,8	8,1	36,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2, \text{cis} + \text{H}_2\text{O}$	1,6	17,3	52,7
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPO})_2, \text{trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2, \text{trans} + \text{H}_2\text{O}$	-3,0	12,6	52,2

Mais uma vez, os resultados de nossos cálculos mostram que, preferencialmente, os complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ são formados na configuração trans. Naturalmente, a dissociação de um ligante água pelo complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2$ é favorecida por entropia ($\Delta_r S > 0$) mas não é favorecida por entalpia ($\Delta_r H > 0$).

Caminhos não concertados: Etapa de formação dos complexos de ligantes não-iônicos mistos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$.

Conseguimos, a partir de cálculos com o modelo RM1 orbitais explicar que na reação $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2 + 2\text{L} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ocorre a inversão da configuração cis do complexo reagente $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ para a configuração trans do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, fato este que já havia sido mostrado experimentalmente^{78,79}. O modelo RM1 orbitais foi robusto neste tipo de estudo mesmo não tendo sido formulado com esse objetivo. Desta forma, passamos a investigar agora se ocorre inversão ou retenção de configuração na etapa de preparação dos complexos de ligantes não-iônicos mistos, reação $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans} + 2\text{L}' \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}') + \text{L}$.

A figura 26 apresenta as possibilidades dos caminhos de reação da etapa 3 da síntese de complexos não-iônicos mistos, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$.

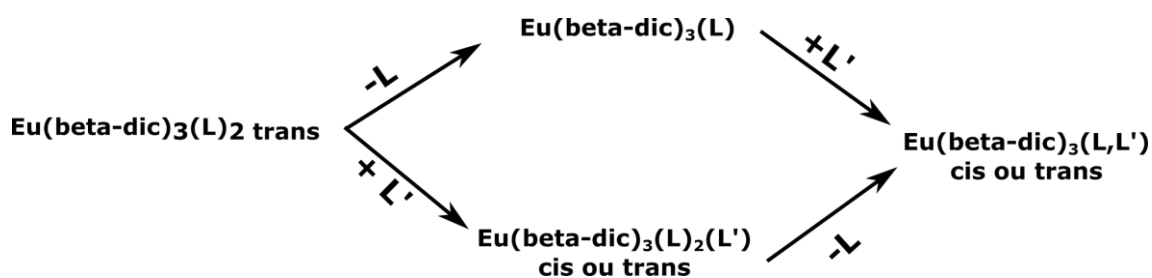


Figura 25. Diagrama de possibilidades de caminhos da reação $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans} + \text{L}' \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}') + \text{L}$.

A seguir mostraremos os resultados das propriedades termodinâmicas calculadas pelo modelo RM1 orbitais obtidas para as duas possibilidades: (i) a etapa de dissociação de um ligante L do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$ e (ii) a etapa de associação de um ligante L' ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$. Etapa de dissociação de um ligante L do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$.

(i) a etapa de dissociação de um ligante L do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$

A tabela 50 apresenta a etapa de dissociação de um ligante L do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$.

Tabela 50. Valores calculados pelo RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}) + \text{L}$.

Etapa de dissociação de um ligante H_2O do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}) + \text{DBSO}$	11,5	37,4	86,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}) + \text{DBSO}$	8,3	36,0	93,0
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}) + \text{DBSO}$	8,0	35,5	92,3
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}) + \text{PTSO}$	11,1	35,5	81,8
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}) + \text{PTSO}$	13,0	42,6	99,3
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}) + \text{PTSO}$	10,5	39,0	95,5
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO}) + \text{TPPO}$	2,9	30,3	92,1
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO}) + \text{TPPO}$	11,6	40,8	98,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2 \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO}) + \text{TPPO}$	13,4	42,7	98,3

Os valores de $\Delta_r G$ mostram que a dissociação de um ligante L do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$ provavelmente não é espontânea. Isto pode ser explicado em termos dos valores de variação de entalpias de reação que são positivas devido à quebra de uma ligação de coordenação e cujas variações de entropias de reação, as quais embora também positivas devido ao aumento na quantidade de espécies, não foram suficientes para tornar a reação espontânea.

(ii) Etapa de associação de um ligante L' ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$.

A tabela 51 apresenta as propriedades termodinâmicas calculadas da etapa de associação de um ligante L' ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$.

Obviamente, a redução do número de espécies provoca uma forte redução na variação de entropia da reação, fato que parece dominar a espontaneidade da reação, tendo em vista que a variação de entalpia devida ao aumento do número de coordenações não foi suficientemente negativa. É razoável supor que a entrada de mais uma espécie volumosa no poliedro de coordenação parece ter, por razões estéricas, enfraquecido de alguma forma o conjunto das demais coordenações.

Tabela 51. Valores calculados pelo RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans} + \text{L}' \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2(\text{L}')$ cis ou trans. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de associação de um ligante L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO})$	17,5	-8,6	-87,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO})$	15,9	-9,6	-85,6
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO})$	9,1	-20,1	-97,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO})$	5,6	-24,5	-101,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO})$	1,1	-23,6	-83,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO})$	-2,8	-26,1	-78,3
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO})$	22,8	-4,6	-91,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO})$	19,8	-5,6	-85,2
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO})$	13,2	-16,7	-100,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO})$	10,2	-16,9	-91,2
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO})$	7,4	-22,6	-101,0
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2 \text{ trans} + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO})$	3,7	-24,4	-94,2
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{PTSO})$	25,9	-1,0	-90,3
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{PTSO})$	25,1	-2,0	-90,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{PTSO})$	12,7	-16,1	-96,5
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{PTSO})$	10,2	-18,5	-96,5
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{PTSO})$	8,6	-15,8	-82,2
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2 \text{ trans} + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{PTSO})$	2,8	-22,4	-84,7

A partir das etapas de dissociação de um ligante L do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$ e da associação de um ligante L' ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$, dois intermediários possíveis devem ser considerados: $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})$ e $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2, \text{cis}(\text{L}')$.

Em seguida, o que pode acontecer com estes intermediários é, ou a associação de um ligante L' ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})$, ou a dissociação de um dos ligantes L do

complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2(\text{L}')$, formando, em ambos os casos, o complexo com dois ligantes não-iônicos mistos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$. As tabelas 52 e 53 apresentam as propriedades termodinâmicas para ambas as situações.

Tabela 52. Valores calculados pelo RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, da etapa $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}) + \text{L}' \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$ cis ou trans. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de associação de um ligante L ao complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$ cis	-7,6	-37,7	-101,0
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$ trans	-10,9	-39,0	-94,5
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$ cis	-13,3	-21,9	-101,5
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$ trans	-18,1	-48,3	-101,3
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$ cis	-17,6	-45,7	-94,3
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$ trans	-19,0	-48,1	-97,4
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$ cis	-6,7	-34,8	-94,1
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$ trans	-10,0	-37,2	-91,1
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$ cis	-15,5	-46,0	-102,2
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$ trans	-18,4	-48,8	-102,1
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$ cis	-17,4	-46,7	-98,3
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}) + \text{TPPO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$ trans	-20,0	-49,4	-98,7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$ cis	1,3	-26,7	-93,8
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$ trans	0,4	-28,7	-97,7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$ cis	-5,8	-34,9	-97,6
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$ trans	-10,0	-37,3	-91,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$ cis	0,6	-27,9	-95,7
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}) + \text{PTSO} \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{PTSO})$ trans	-1,0	-30,5	-98,8

Tabela 53. Valores calculados pelo RM1 orbitais para lantanídeos a 298K das variações das energias livres de Gibbs, $\Delta_r G$, das entalpias $\Delta_r H$, e das entropias, $\Delta_r S$, das etapas $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2(\text{L}') \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}') + \text{L}$. As reações mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico estão indicadas em negrito.

Etapa de dissociação de um ligante H_2O do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2 \text{ trans}$	$\Delta_r G$ (kcal/mol)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r S$ (cal/mol.K)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{DBSO}$	-12,0	9,3	71,6
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{DBSO}$	-15,3	7,9	78,0
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{DBSO}$	-10,6	16,9	92,5
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{DBSO}$	-15,4	12,3	92,8
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{DBSO}$	-6,9	15,9	76,2
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{DBSO}$	-8,2	13,5	73,1
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{PTSO}$	-15,4	6,4	72,9
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{PTSO}$	-18,6	4,0	75,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{PTSO}$	-12,7	13,6	88,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{PTSO}$	-15,6	10,8	88,4
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2, \text{cis}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO}) \text{ cis} + \text{PTSO}$	-10,6	16,6	91,3
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2, \text{trans}(\text{TPPO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO}) \text{ trans} + \text{PTSO}$	-13,2	13,9	91,0
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{PTSO}) \text{ trans} \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO}) \text{ cis} + \text{DBSO}$	-12,3	12,7	83,8
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO}) \text{ trans} + \text{DBSO}$	-13,2	10,6	79,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO}) \text{ cis} + \text{DBSO}$	-10,2	17,2	91,9
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO}) \text{ trans} + \text{DBSO}$	-14,4	14,8	97,9
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2, \text{cis}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO}) \text{ cis} + \text{DBSO}$	-5,0	21,7	89,6
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2, \text{trans}(\text{PTSO}) \rightarrow \text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO}) \text{ trans} + \text{DBSO}$	-6,6	19,2	86,5

A associação de um ligante L' ao intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})$ provavelmente ocorre de forma espontânea, cuja média dos valores de $\Delta_r G$ é -10,5 kcal/mol. A espontaneidade indicada pelos cálculos termodinâmicos foi principalmente devida às entalpias de reação, negativas como resultado de uma ligação adicional de coordenação formada. Neste caso, as entropias de reação não foram suficientemente negativas para tornar a reação não-espontânea, isto apesar da menor quantidade de espécies formadas.

A dissociação de um ligante L dos complexos intermediários $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2, \text{cis}(\text{L}')$ também parece ocorrer de forma espontânea, com o valor médio

de $\Delta_r G$ de -12,0 kcal/mol. Neste caso, quem domina a espontaneidade é a entropia de reação, que sempre é positiva, devido à maior quantidade de espécies, sendo o valor médio de $\Delta_r S$ de +84,5 cal/mol.K. Por outro lado, a diminuição da quantidade de ligações de coordenação resultou em entalpias de reação positivas, com uma média de $\Delta_r H$ de +13,2 kcal/mol, que não foi suficientemente positiva para tornar a reação não-espontânea.

Podemos assumir, diante dos resultados obtidos, que o melhor caminho de reação do ponto de vista da espontaneidade de reação é a associação de um ligante não iônico L, seguida da dissociação de um ligante H_2O , formando assim o complexo intermediário $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(H_2O, L)$. A formação deste intermediário provavelmente é a responsável pela mudança de configuração observada experimentalmente. Posteriormente, ocorre a associação do segundo ligante L seguida de uma etapa de dissociação do segundo ligante H_2O , levando assim a formação dos complexos $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$ trans.

Até agora, os caminhos de reação foram analisados de forma que as dissociações dos ligantes H_2O e a associação dos ligantes L poderiam ocorrer de forma independente. Dentro deste enquadramento, todos os complexos intermediários estudados e tidos como mais prováveis existiriam. Conseguimos mostrar que, sem exceção, em todos os caminhos considerados, a associação dos ligantes L leva à formação dos complexos com dois ligantes não-iônicos iguais na configuração trans, $Eu(\beta\text{-dicetonato})_3(L)_2$, trans.

Por outro lado, enfatizamos, que os caminhos de reação podem ocorrer de forma concertada, ou seja, a associação de um ligante L poderia ocorrer de forma simultânea e sincronizada à dissociação de um ligante H_2O , onde ao invés de haver a formação de complexos intermediários com número de coordenação 9, haveria a formação de complexos estados de transição.

Podemos concluir que o modelo RM1 orbitais para lantanídeos parece ser robusto para prever propriedades termodinâmicas de caminhos de reação de síntese de complexos de európio(III). Consideramos que a associação de ligantes não iônicos L ou L', bem como a dissociação de ligantes H_2O ou L, provavelmente ocorreriam de forma não concertada e não sincronizada. Entretanto, ao analisar o caminho de reação mais provável, verificamos que apenas a primeira e a última etapa são previstas para serem espontâneas de acontecer, indicando desta forma que as demais etapas provavelmente

ocorrem de forma concertada, onde ao invés de apenas intermediários serem formados, provavelmente estados de transição são formados a partir da associação de um ligante L ou L' e a dissociação de um ligante H₂O, por exemplo, de modo simultâneo e sincronizado.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

Com o objetivo de intensificar a luminescência em complexos de európio, levando em conta a essência da regra de Laporte, buscamos quebrar a simetria de complexos de európio a partir do aumento da diversidade no poliedro de coordenação. Essa busca nos levou à proposição de uma conjectura que determinava que o rendimento quântico de emissão, Φ , de um complexo de európio com dois ligantes diferentes L e L' deveria ser maior que a média dos rendimentos quânticos de dois outros complexos com ligantes repetidos, um com dois ligantes L e outro com dois ligantes L'. Apresentada desta forma, esta conjectura é bem geral e abrangente, podendo ser aplicada a muitas situações de coordenação, possivelmente podendo ser, inclusive, válida para complexos luminescentes de outros íons lantanídeos.

Selecionamos a situação particular de complexos de európio(III) com três ligantes β -dicetonatos iguais e dois ligantes não iônicos, L, e comprovamos a validade da conjectura para todos os casos envolvendo ligantes não iônicos mistos TPPO, DBSO e PTSO, mantendo idênticos os três ligantes β -dicetonatos, para os casos em que estes foram DBM, TTA e BTFA.

Mostramos ainda que a conjectura não é apenas válida para rendimentos quânticos Φ , mas pode ser generalizada para as eficiências quânticas, η , e também para as taxas de decaimento radiativo A_{rad} . Experimentalmente, a conjectura foi provada para o conjunto de complexos estudados e generalizada como verdadeira para as três medidas de luminescência, Φ , η e A_{rad} , sem uma única exceção, mostrando-se válida, tanto para complexos na faixa da alta luminescência como o $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$, com $A_{\text{rad}} = 1100 \text{ s}^{-1}$, quanto para complexos na faixa da baixa luminescência, com $A_{\text{rad}} = 540 \text{ s}^{-1}$. Todas estas evidências experimentais apontam na direção de que nossa conjectura parece ser bastante robusta através de uma gama variada de complexos e propriedades relacionadas à luminescência.

Nossa conjectura sugere a síntese de complexos com ligantes mistos, que até então não são comumente sintetizados. Isto nos obrigou, num primeiro momento a descobrir experimentalmente a capacidade relativa de deslocamento dos ligantes não iônicos entre

si: TPPO > PTSO > DBSO > H₂O. Mesmo assim, a síntese dos complexos do tipo Eu(β -dicetonato)₃(L,L') demorava muito porque a etapa da purificação do complexo intermediário Eu(β -dicetonato)₃(H₂O)₂ apresentava a dificuldade da separação, do mesmo, do sal formado (KCl), o que podia levar até algumas semanas, a depender do ligante β -dicetonato escolhido.

Tal fato nos levou a desenvolver uma nova rota de síntese, invertendo a ordem de troca de ligantes, onde primeiro fazemos a troca de ligantes não iônicos levando a um novo complexo intermediário [Eu(L)₄(Cl)₂(H₂O)_n] com n sendo 3 ou 4 e depois fazemos a troca de ligantes iônicos levando ao segundo complexo intermediário Eu(β -dicetonato)₃(L)₂. Posteriormente, este último leva ao complexo alvo Eu(β -dicetonato)₃(L,L') pelo deslocamento de um ligante não-iônico por outro, segundo a capacidade de deslocamento relativa, já mencionada e por nós descoberta experimentalmente. Esta nova síntese transformou um procedimento que podia durar algumas semanas para um novo que demora apenas alguns dias, e com um rendimento maior.

Caracterizamos as estruturas dos complexos preparados por análise elementar, espectroscopia de UV-vis, espectroscopia de Infravermelho e espectroscopia de RMN de ¹H, de ³¹P e de ¹⁹F. Mostramos que a espectroscopia de RMN de ¹H é útil na caracterização dos complexos, especialmente aqueles com os grupos CH₂ (DBSO) e CH₃ (PTSO), porque o DBSO e o PTSO têm ambos a mesma massa molecular e não podem ser diferenciados por análise elementar ou determinações da massas de íons moleculares através de espectrometria de massa. Os sinais observados nos espectros de espectroscopia de RMN apresentaram um alargamento dos sinais dos núcleos de H, P e F, sendo o núcleo de fósforo o mais sensível à coordenação do ligante com o metal e ao ambiente químico. Por exigência do *Nature Publishing Group*, que exige a identificação da massa molecular por espectrometria de massa de alta resolução para todos os compostos inéditos reportados, obtivemos para todos os casos de compostos Eu(β -dicetonato)₃(L,L') por nós sintetizados, estes resultados por espectrometria de massa MALDI-TOF.

Para o avanço científico, não é suficiente obter novos fatos – é necessário buscar a melhor compreensão possível para os mesmos. Entender como e porque as reações que fizemos acontecem e de que forma acontecem é essencial para futuras generalizações

dos avanços aqui obtidos. Neste sentido, buscamos, dentre o arsenal de técnicas teóricas disponíveis e desenvolvidas pelo nosso grupo, aquela que pudesse melhor descrever o já conhecido e que pudesse ser usada na previsão de novos fatos, ampliando a compreensão da fenomenologia envolvida. Após múltiplos testes, identificamos que o método RM1 orbitais para lantanídeos provou ter qualidade suficiente para o cálculo de propriedades termodinâmicas das reações envolvidas nas sínteses dos complexos.

De fato, verificamos que o modelo RM1 orbitais para lantanídeos foi capaz de reproduzir com exatidão a capacidade de deslocamento relativo dos ligantes não iônicos escolhidos: TPPO > PTSO > DBSO > H₂O. Em seguida, constatamos que este modelo também foi capaz de prever aspectos importantes e conhecidos das reações como a retenção ou a inversão de configuração em função das posições dos ligantes não iônicos. Os resultados calculados concordaram ainda com os resultados experimentais no que diz respeito à inversão de configuração cis do complexo intermediário Eu(β-dicetonato)₃(H₂O)₂ para a configuração trans dos complexos Eu(β-dicetonato)₃(L)₂. Mostramos ainda que o modelo RM1 orbitais para lantanídeos pode ser aplicado ao cálculo das propriedades termodinâmicas de rotas alternativas de síntese de complexos de európio(III), bem como aos possíveis caminhos das reações de troca de ligantes em complexos de európio(III) de modo não concertado. Desta forma, elucidamos a diferença nas propriedades termodinâmicas entre a síntese usual e a nova síntese. Na síntese usual ambas as reações em sequência são tornadas espontâneas pela variação de entalpia. Já na nova síntese, enquanto a primeira etapa é também tornada espontânea pela variação de entalpia, na segunda etapa a variação de entropia surge como importante parcela refletindo a dissociação de várias espécies. Finalmente, no estudo dos vários possíveis caminhos de reação envolvidos nas sínteses realizadas, o modelo RM1 orbitais para lantanídeos foi capaz de elucidar a mecânica das associações e dissociações dos ligantes não-iônicos ao poliedro de coordenação, esclarecendo os aspectos envolvidos nas inversões e retenções de configuração dos vários complexos de európio sintetizados.

Em conclusão, propusemos uma nova conjectura teórica que levou a novos fatos experimentais, que exigiram uma nova metodologia sintética, a qual introduzimos: um conjunto de acontecimentos que explicamos com um novo modelo teórico.

Finalmente, o modelo poderá ser aplicado à avaliação dos caminhos de reação envolvidos.

A comunidade científica que realiza pesquisas com complexos luminescentes de íon lantanídeos tradicionalmente utiliza os vários métodos computacionais de química quântica existentes em apenas cerca de 3% dos trabalhos, de acordo com levantamento que fizemos na base de dados *Web of Science*. Esperamos que com os resultados obtidos nesta tese, esta mesma comunidade passe a ver valor no uso das técnicas desenvolvidas no âmbito do nosso grupo, mais especificamente o modelo RM1 orbitais para lantanídeos, tanto no que respeita a previsão da estrutura dos complexos, quanto na previsão das propriedades termodinâmicas das reações envolvidas em sua síntese e na elucidação da mecânica de associações e dissociações dos ligantes e de suas características estereoquímicas.

Capítulo 7

Procedimentos Experimentais

7.1 – Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos complexos de európio(III) e nas medidas das propriedades fotofísicas são apresentados na tabela 54, abaixo.

Tabela 54. Reagentes e solventes usados.

	Reagente/ Solvente	Fonte
TTA	1-(2-tenoil),3,3,3-trifluoroacetona, 99%	Alfa Aesar
BTFA	4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona, 99%	Alfa Aesar
DBM	1,3-difenilpropano-1,3-diona, 99%	Alfa Aesar
DBSO	Dibenzil sulfóxido , 99%	Aldrich
PTSO	p-Tolil sulfóxido , 99%	Aldrich
TPPO	Óxido de trifenilfosfina, 98%	Aldrich
Eu ₂ O ₃	Óxido de Európio (III), 99.9%	Alfa Aesar
EtOH	Etanol Absoluto	J. T. Baker
CHCl ₃	Cloroformio	J. T. Baker
	Hexano	Aldrich
	Acetona	Aldrich

7.2 Procedimentos experimentais.

A seguir apresentaremos os procedimentos experimentais realizados nesta tese.

Procedimento geral da síntese do complexo [EuCl₂(H₂O)₆]Cl

Em um béquer de 500 mL contendo 14.2 mmol de Eu₂O₃, adicionamos 250 mL de água destilada onde uma emulsão de cor branca foi formada, posteriormente adicionamos ácido clorídrico (HCl) concentrado (37%) lentamente gota a gota, até que toda mistura ficasse incolor. A solução foi deixada sob agitação constante e temperatura de 150°C até que praticamente toda a água evaporasse. O pH foi ajustado até 5.0 em um processo de quase total evaporação da solução e adição de pouca água destilada repetidas vezes. Quando o pH foi ajustado para 5.0, foram adicionados 20mL de etanol três vezes. Os cristais formados foram recristalizados em etanol. Nesta síntese, deve-se tomar cuidado com o processo do ajuste do pH pois se toda a solução for evaporada, o óxido de európio é obtido novamente e tudo deverá ser realizado de novo, do princípio.

Procedimento geral da síntese complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\beta\text{-dicetonato} = \text{TTA}$ ou BTFA

Em um balão de fundo redondo de duas bocas adicionamos 0.175mmol do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ que dissolvemos em 20 mL de etanol, deixamos a solução sob agitação constante. Posteriormente, adicionamos três equivalentes do ligante $\beta\text{-dicetonato}$ (0.525 mmol). É necessário o ajuste do pH da solução para 6.0~6.5. Para isto adicionamos, aos poucos, uma solução etanol/água (10:1) até realizar o ajuste. Após 30 minutos sob agitação constante, pode ocorrer a formação do sal NaCl , o qual irá se depositar, neste momento, deve-se filtrar a solução a fim de remover o sal precipitado, porque este irá dificultar a cristalização do complexo de interesse. Ao filtrar o sal, lavamos com etanol, afim de remover todo o complexo de európio que possa ter sido removido junto com ele. Após este processo deixe a solução sob refluxo por 24h. Após estas 24h sob refluxo, uma solução amarelada será formada. Após a evaporação do solvente, lavamos o sólido com água fria para remover o NaCl ainda presente e recristalizamos o sólido formado com uma solução hexano/acetona (10:1). É importante enfatizar que a rotaevaporação do solvente não é indicada porque um óleo será formado e a recristalização poderá se tornar difícil. Neste caso indicamos evaporação lenta do solvente para a formação do sólido, o que poderá demorar uma semana ou mais.

Procedimento geral da síntese dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, $\beta\text{-dicetonato} = \text{TTA}$ ou BTFA

Fizemos uma solução de 0.175 mmol do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ em 20 mL de etanol. Lentamente adicionamos ao sistema inicial 30 mL de uma solução de dois equivalentes, 0.350 mmol de ligantes não-iônicos, L, em etanol. Em seguida, deixamos o sistema sob agitação constante e refluxo por oito horas. Posteriormente, deixamos que o solvente fosse evaporado lentamente à temperatura ambiente até total evaporação. Esta evaporação pode levar uma semana ou mais. Após formação do sólido, lavamos três vezes com 5 mL de hexano cada vez, para remover o excesso de ligante, L, e secamos o sólido sob vácuo por 24h. Finalmente, recristalizamos o sólido com uma solução hexano/acetona (10:1).

Procedimento geral da síntese dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$, $\beta\text{-dicetonato} = \text{TTA}$ ou BTFA

Sob agitação constante fizemos uma solução de 0.175 mmol do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ em 20 mL de etanol. Lentamente adicionamos ao sistema inicial 30 mL de uma solução de dois equivalentes, 0.350 mmol de ligantes não-iônicos, L, em etanol. Em seguida, deixamos o sistema sob agitação constante e sob refluxo por oito horas. Posteriormente, adicionamos bem lentamente 15 mL de uma solução contendo um equivalente, 0.175 mmol, do ligante L'. Subsequentemente deixamos o sistema novamente sob refluxo por mais oito horas. Posteriormente, deixamos que o solvente fosse evaporado lentamente a temperatura ambiente até total evaporação. Esta evaporação pode levar uma semana ou mais. Após formação do sólido, lavamos três vezes com 5 mL de hexano cada vez, para remover o excesso de ligante, L, e secamos sob vácuo por 24h. Finalmente, recristalizamos o sólido com uma solução hexano/acetona (10:1). Note que L' deve ser capaz de deslocar L durante a reação de substituição e que, para os complexos estudados, a ordem de capacidade relativa de deslocamento de ligantes foi: $\text{TPPO} > \text{PTSO} > \text{DBSO} > \text{H}_2\text{O}$.

Procedimento geral da síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

Preparamos uma solução de 1 mmol de $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ em 250 mL de etanol puro sob condições de agitação. Ao mesmo tempo, preparamos 3 mmols do sal DBM.K foram por dissolução de 3 mmol DBMH em etanol onde adicionamos lentamente 3 mmols de hidróxido de potássio em solução de etanol/água (10:1). Uma vez formada a solução etanólica de DBM.K, adicionamos esta solução, gota a gota, à solução de $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$. O pH foi verificado e, caso ainda fosse ácido, adicionamos algumas gotas de solução de KOH em solução etanólica até o pH ficar entre 6,0 ~ 6,5. Após pelo menos 30 minutos de agitação, um precipitado branco de sal cloreto de potássio foi formado, o qual subsequentemente removemos por filtração. Se pequenas quantidades do complexo amarelo estivessem presentes no sal filtrado, ainda foi necessário lavar o sólido com ~ 15 mL de etanol puro. O filtrado é uma solução amarela do complexo e reagentes. Em seguida, deixamos este filtrado sob refluxo durante 24 horas para completar a reação e para desta forma obter uma solução amarela de $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Em seguida, o solvente foi evaporado lentamente à temperatura ambiente. Um sólido amarelo de $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ foi obtido e este ainda pode conter algum sal cloreto de

potássio, KCl. Assim lavamos o sólido com ~ 30 mL de água para remover o sal. Finalmente, recristalizamos o complexo com uma solução de hexano/acetona (10:1), onde removemos o sobrenadante com uma pipeta de Pasteur. Secamos e o sólido sob vácuo durante 24 h.

Procedimento geral de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$

Dissolvemos 0,2 mmol $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ em 30 ml de etanol sob agitação constante. Lentamente, adicionamos 0,4 mmol, do ligante não-iônico, L, (DBSO, PTSO ou TPPO), previamente dissolvido em 30 mL de etanol. Em seguida, deixamos o sistema durante a noite sob agitação constante e refluxo. Posteriormente, evaporamos o solvente lentamente à temperatura ambiente. Obtivemos um sólido amarelo do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$, que secamos sob vácuo durante 24 h. Finalmente, recristalizamos o complexo com uma solução de hexano/acetona (10:1), onde removemos o sobrenadante com uma pipeta de Pasteur. Secamos e o sólido sob vácuo durante 24 h.

Procedimento geral de síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$

Dissolvemos sob agitação constante 0,2 mmol do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ em 30 mL de etanol. Lentamente adicionamos gota a gota 30 mL de uma solução de um equivalente, 0,2 mmol, de ligante não-iônico, L', em etanol. Em seguida adicionamos gota a gota ao sistema inicial e o deixamos sob agitação constante e refluxo 24 horas. Posteriormente, deixamos que o solvente fosse evaporado lentamente a temperatura ambiente até total evaporação. Esta evaporação pode levar uma semana ou mais. Após formação do sólido, lavamos três vezes com 5 mL de hexano quente cada vez, para remover o excesso de ligante, L, e o secamos sob vácuo por 24h. Finalmente, recristalizamos o complexo com uma solução de hexano/acetona (10:1), onde removemos o sobrenadante com uma pipeta de Pasteur. Secamos e o sólido sob vácuo durante 24 h. Mais uma vez note que L' deve ser capaz de deslocar L durante a reação de substituição, para os complexos estudados a ordem de capacidade de deslocamento de ligantes foi: TPPO>PTSO>DBSO> H_2O .

Procedimento geral de síntese do complexo intermediário $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$

Preparamos uma solução de 1 mmol de $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ em 250 ml de etanol puro sob agitação constante. Adicionamos lentamente a esta solução, 4 mmols do ligante

não-iônico, L (DBSO, PTSO ou TPPO), que dissolvemos previamente em 50 mL de etanol. Deixamos então o sistema durante a noite, sob agitação constante e sob refluxo por 24h. Subsequentemente, rotaevaporamos o solvente. Obtivemos um sólido de $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$ (branco para L = TPPO e PTSO, amarelo para L = DBSO). Finalmente, recristalizamos o complexo com uma solução de água/EtOH (10:1), onde removemos o sobrenadante com uma pipeta de Pasteur. Secamos o sólido sob vácuo durante 24 h.

Procedimento geral de síntese do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ via rota de síntese rápida

Dissolvemos 0,2 mmol de $[\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$ em 30 mL de etanol e, ao mesmo tempo preparamos uma solução de 0,6 mmol do sal β -dicetonato.K (TTAK ou DBMK) pela dissolução de 0,6 mmol do β -dicetonato.H (TTAH ou DBMH) em etanol com adição lenta de 0,6 mmol de hidróxido de potássio em solução de etanol/água (10:1). Uma vez formada, adicionamos à solução etanólica do sal β -dicetonato.K, gota a gota, formando assim o complexo $(\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2)$. Verificamos o pH e caso ainda fosse ácido, adicionamos mais algumas gotas de solução de KOH em solução etanólica até o pH ficar entre 6,0 ~ 6,5. Após pelo menos 30 minutos de agitação, um precipitado branco de sal cloreto de potássio foi formado, o qual removemos subsequentemente por filtração. Se pequenas quantidades do complexo amarelo estivessem presentes no sal filtrado, lavamos o sólido com ~ 15 mL de etanol puro. O filtrado é uma solução amarela do complexo e reagentes. Em seguida, deixamos este filtrado sob refluxo durante 24 horas para completar a reação e desta forma obtermos uma solução amarela de $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$. Em seguida, evaporamos o solvente lentamente à temperatura ambiente. Obtivemos um sólido amarelo de $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ o qual ainda poderia conter algum sal cloreto de potássio, KCl. É por isso que lavamos o sólido com ~ 30 mL de água para remover o sal. Finalmente, o complexo foi recristalizado com uma solução de hexano/acetona (10:1), onde o sobrenadante foi removido com uma pipeta de Pasteur, e o sólido foi seco sob vácuo durante 24 h.

Procedimento geral de síntese do complexo intermediário $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

Uma solução de 1 mmol de $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ em 250 mL de etanol puro foi preparado sob condições de agitação. Ao mesmo tempo, 3 mmol do do sal β -

dicetonato.K (TTAK ou DBMK) foram preparadas por dissolução de 3 mmol mmol β -dicetonato.H (TTAH ou DBMH) em etanol onde foi adicionado lentamente 3 mmol de hidróxido de potássio em solução de etanol/água (10:1). Uma vez formada, a solução etanólica de β -dicetonato.K, esta foi adicionada, gota a gota à solução de $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$. O pH foi verificado e, caso ainda fosse ácido, adicionaram-se mais algumas gotas de solução de KOH em solução etanólica até o pH ficar entre 6,0 ~ 6,5. Após pelo menos 30 minutos de agitação, um precipitado branco de sal cloreto de potássio foi formado, KCl, este foi subsequentemente removido por filtração. Se pequenas quantidades do complexo amarelo estiverem presentes no sal filtrado, deve-se lavar o sólido com ~ 15 mL de etanol puro. O filtrado é uma solução amarela do complexo e reagentes. Em seguida, este filtrado foi deixado sob refluxo durante 24 horas para completar a reação e desta forma obter uma solução amarela de $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Em seguida, o solvente foi evaporado lentamente à temperatura ambiente. Um sólido amarelo de $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ foi obtido e este ainda pode conter algum sal cloreto de potássio, KCl. É por isso que deve-se lavar o sólido com ~ 30 mL de água para remover o sal. Finalmente, recristalizamos o complexo com uma solução de hexano/acetona (10:1), onde removemos o sobrenadante com uma pipeta de Pasteur. Secamos e o sólido sob vácuo durante 24 h.

Procedimento geral de síntese do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ via rota de síntese usual

Preparamos uma solução de 0,2 mmol contendo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ em 30 mL de etanol sob agitação constante. Lentamente, adicionamos 0,4 mmol, do ligante não-iônico, L, (DBSO, PTSO ou TPPO), previamente dissolvido em 30 mL de etanol. Em seguida, deixamos o sistema durante a noite sob agitação constante e refluxo. Posteriormente, evaporamos o solvente lentamente à temperatura ambiente. Obtivemos um sólido amarelo do complexo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, o qual foi seco sob vácuo durante 24 h. Finalmente, recristalizamos o complexo com uma solução de hexano/acetona (10:1), onde removemos o sobrenadante com uma pipeta de Pasteur. Secamos e o sólido sob vácuo durante 24 h.

7.3 Caracterização Estrutural – Equipamentos e Métodos

Caracterizamos os complexos sintetizados pelas seguintes técnicas:

Análise elementar

Realizamos os experimentos de análise elementar dos átomos de carbono e hidrogênio em um equipamento Perkin-Elmer CHN 2400, e analisamos o de enxofre em um equipamento IC-AES Spectro Ciros CCD,

Espectrometria de massa MALDI-TOF

Obtivemos os espectros de MALDI-TOF, via um espectrômetro Autoflex 3 Smart Beam Vertical por Brucker Daltonics, USA. Calibramos o equipamento com um padrão de peptídeos (Bruker). Utilizamos a matrix ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico nos experimentos.

Espectroscopia de Infravermelho

Preparamos e analisamos as amostras dos complexos de európio na forma de pastilhas de KBr em um espectrofotômetro Bruker model IFS 66, 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} ,

Espectroscopia de UV-Visível

Obtivemos os espectros de UV-Visível em solução de clorofórmio via um espectrofotômetro FEMTO 800 XI.

Espectroscopia de RMN

Realizamos os experimentos de espectroscopia de RMN de ^1H , de RMN de ^{19}F e de RMN de ^{31}P dos complexos de európio(III) sintetizados nos capítulos 3 e 4 em parte em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Varian Unity Plus 300 MHz e em parte em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Varian Unity Plus 400 MHz. Realizamos todos os experimentos a partir de soluções dos complexos em CDCl_3 à temperatura ambiente.

Medidas das propriedades fotofísicas

Obtivemos os espectros das propriedades fotofísicas dos complexos em solução de clorofórmio $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ a partir de um equipamento Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon

equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P com um fosforímetro SPEX 1934 D e uma lâmpada pulsada de xênon 150 W. Realizamos as análises para a determinação da eficiência quântica de emissão em uma cubeta acoplada ao fluorímetro à temperatura ambiente. Fizemos as medidas para a determinação do rendimento quântico de emissão utilizando uma esfera de integração Horiba Quanta-φ F-3029 acoplada ao equipamento. Processamos os dados por um software fornecido pela Horiba-Jobin-Yvon.

Referências

- (1) Lu, Y.; Yan, B. A Ratiometric Fluorescent pH Sensor Based on Nanoscale Metal-Organic Frameworks (MOFs) Modified by europium(III) Complexes. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, 50, 13323–13326.
- (2) Weng, L.; Guo, C.; Fu, B.; Wang, L. Fluorescence Determination of DNA Using the Gatifloxacin-europium(III) Complex. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59, 1607–1611.
- (3) Ratnakar, S. J.; Viswanathan, S.; Kovacs, Z.; Jindal, A. K.; Green, K. N.; Sherry, A. D. Europium(III) DOTA-Tetraamide Complexes as Redox-Active MRI Sensors. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5798–5800.
- (4) Ryu, S.-J.; Kim, A.; Kim, M. D.; Hong, S. W.; Min, S. S.; Lee, J.-H.; Lee, J.-K.; Jung, H. Photoluminescent europium(III) Complex Intercalated in Natural and Synthetic Clay Minerals for Enhanced Latent Fingerprint Detection. *Appl. Clay Sci.* **2014**, 101, 52–59.
- (5) Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; de Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A.; Fuquen, R. M.; Costa, I. F.; Kennedy, A. R.; Gilmore, D.; Faustino, W. M. Structure and Luminescent Investigation of the Ln(III)–β-Diketonate Complexes Containing Tertiary Amides. *Polyhedron* **2012**, 38, 58–67.
- (6) Kai, J.; Parra, D. F.; Brito, H. F. Polymer Matrix Sensitizing Effect on Photoluminescence Properties of Eu³⁺-β-Diketonate Complex Doped into Poly-B-Hydroxybutyrate (PHB) in Film Form. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 4549.
- (7) Parra, D. F.; Mucciolo, A.; Duarte, D. G.; Brito, H. F.; Lugão, A. B. Characterization and Photoluminescence Properties of Diglycidyl Methacrylic Resin Doped with the Eu³⁺–β-Diketonate Complex. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 406–412.
- (8) Parra, D. F.; Mucciolo, A.; Brito, H. F. Green Luminescence System Containing a Tb³⁺–β-Diketonate Complex Doped in the Epoxy Resin as Sensitizer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 865–870.

- (9) Felinto, M. C. F. C.; Tomiyama, C. S.; Brito, H. F.; Teotonio, E. E. S.; Malta, O. L. Synthesis and Luminescent Properties of Supramolecules of B-Diketonate of Eu(III) and Crown Ethers as Ligands. *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 189–194.
- (10) Brito, H. .; Malta, O. .; Felinto, M. C. F. .; Teotonio, E. E. .; Menezes, J. F. .; Silva, C. F. .; Tomiyama, C. .; Carvalho, C. A. . Luminescence Investigation of the Sm(III)-B-Diketonates with Sulfoxides, Phosphine Oxides and Amides Ligands. *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 293–297.
- (11) Dos Santos, E. R.; Freire, R. O.; da Costa, N. B.; Paz, F. A. A.; de Simone, C. A.; Júnior, S. A.; Araújo, A. A. S.; Nunes, L. A. O.; de Mesquita, M. E.; Rodrigues, M. O. Theoretical and Experimental Spectroscopic Approach of Fluorinated Ln(3+)-Beta-Diketonate Complexes. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7928–7936.
- (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 Eu³⁺ Beta-Diketonate Complex. *Chemphyschem* **2006**, *7*, 735–746.
- (13) Brittain, H. G.; Richardson, F. S. Circularly Polarized Emission Studies on Chiral and Achiral europium(III) .beta.-Diketonate Complexes in an Optically Active Solvent. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 65–70.
- (14) Richardson, F. S.; Brittain, H. G. A Structural Study of Tris(.beta.-diketonate)europium(III) Complexes in Solution Using Magnetic Circularly Polarized Luminescence Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 18–24.
- (15) Li, H.-F.; Li, G.-M.; Chen, P.; Sun, W.-B.; Yan, P.-F. Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Novel Bis-B-Diketone Ligand: Synthesis, Characterization and Photoluminescent Properties. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *97*, 197–201.
- (16) Parra, D. F.; Brito, H. F.; Matos, J. D. R.; Dias, L. C. Enhancement of the Luminescent Intensity of the Novel System Containing Eu³⁺-?-Diketonate Complex Doped in the Epoxy Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 2716–2726.
- (17) Baker, M. H.; Dorweiler, J. D.; Ley, A. N.; Pike, R. D.; Berry, S. M. Structure and Emission Spectra of Dinuclear lanthanide(III) B-Diketonate Complexes with a Bridging 2,2'-Bipyrimidine Ligand. *Polyhedron* **2009**, *28*, 188–194.
- (18) Morissette, M.; Haufe, S.; McDonald, R.; Ferrence, G. M.; Takats, J. Steric Saturation of the Ytterbium Coordination Environment: (TptBu,Me)Yb(OMes), a Four Coordinate, Monomeric, Base-Free Divalent Lanthanide Complex, Its Solvation with Tetrahydrofuran, and Comparison to the B-Diketonate Complex, (TptBu,Me)Yb(dpm). *Polyhedron* **2004**, *23*, 263–271.
- (19) Taydakov, I.; Vaschenko, A.; Strelenko, Y.; Vitukhnovsky, A. An Unexpected Electro-Luminescent Properties of scandium(III) Heteroaromatic 1,3-Diketonate Complex. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, *414*, 234–239.

- (20) Gallardo, H.; Conte, G.; Tuzimoto, P.; Bortoluzzi, A.; Peralta, R. A.; Neves, A. Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of New Tris-B-Diketonate Eu(III) Complex with Thiadiazolophenanthroline Derivative Ligand. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1292–1296.
- (21) Ahmed, Z.; Iftikhar, K. Synthesis, Luminescence and NMR Studies of Lanthanide (III) Complexes with Hexafluoroacetylacetone and Phenanthroline. Part II. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, *392*, 165–176.
- (22) Irfanullah, M.; Iftikhar, K. Photoluminescence, Optical Absorption and Hypersensitivity in Mono- and Dinuclear Lanthanide (TbIII and HoIII) B-Diketonate Complexes with Diimines and Bis-Diimine Bridging Ligand. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1983–1993.
- (23) Benetollo, F.; Bombieri, G.; Fonda, K. K.; Vallarino, L. M. Interaction of B-Diketones with LaIII, EuIII and YIII Complexes of the Six-Nitrogen-Donor Macrocyclic Ligand C₂₂H₂₆N₆ and Crystal Structure of [Eu(CH₃COO)₃·(C₆H₅CO)₂CH·(C₂₂H₂₆N₆)](CH₃COO)₃ · 6(H₂O). *Polyhedron* **1997**, *16*, 1907–1919.
- (24) Ilmi, R.; Iftikhar, K. Pyrazine Bridged Ln₂ (La, Nd, Eu and Tb) Complexes Containing Fluorinated B-Diketone. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *20*, 7–12.
- (25) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Cingolani, A.; Drozdov, A.; Troyanov, S.; Timokhin, I.; Vertlib, V. Lanthanide Metal Complexes Containing the First Structurally Characterized B-Diketonate Acid Stabilized by Hydrogen Bonding. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 48–51.
- (26) Hadjichristov, G. B.; Stefanov, I. L.; Stanimirov, S. S.; Petkov, I. K. The Luminescence Response of Eu(III)-Thenoyltrifluoroacetate Complexes upon Preresonant Excitation with Femtosecond Laser Pulses. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2010**, *75*, 448–452.
- (27) XU, C. Photophysical Properties of a New Ternary Europium Complex with 2-Thenoyltrifluoroacetone and 5-Nitro-1,10-Phenanthroline. *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 854–857.
- (28) Forster, P. L.; Parra, D. F.; Kai, J.; Brito, H. F.; Lugao, A. B. Influence of Gamma Irradiation on Photoluminescence Properties of Polycarbonate Films Doped with Eu³⁺-B-Diketonate Complex. *Radiat. Phys. Chem.* **2013**, *84*, 47–50.
- (29) 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. (Camb)*. **2005**, 4354–4356.
- (30) 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*, 165–195.

- (31) Leonard, J. P.; dos Santos, C. M. G.; Plush, S. E.; McCabe, T.; Gunnlaugsson, T. pH Driven Self-Assembly of a Ternary Lanthanide Luminescence Complex: The Sensing of Anions Using a Beta-Diketonate-Eu(III) Displacement Assay. *Chem. Commun. (Camb)*. **2007**, 129–131.
- (32) Wang, Q.; Ogawa, K.; Toma, K.; Tamiaki, H. Smart pH Sensitive Luminescent Hydrogel Based on Eu(III) B-Diketonate Complex and Its Enhanced Photostability. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, *201*, 87–90.
- (33) Shinoda, S.; Tsukube, H. Luminescent Lanthanide Complexes as Analytical Tools in Anion Sensing, pH Indication and Protein Recognition. *Analyst* **2011**, *136*, 431–435.
- (34) Wang, H.; He, P.; Yan, H.; Gong, M. Synthesis, Characteristics and Luminescent Properties of a New europium(III) Organic Complex Applied in near UV LED. *Sensors Actuators B Chem.* **2011**, *156*, 6–11.
- (35) Shao, G.; Li, Y.; Feng, K.; Gan, F.; Gong, M. Diphenylethyne Based B-Diketonate europium(III) Complexes as Red Phosphors Applied in LED. *Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *173*, 692–697.
- (36) Lima, P. P.; Paz, F. A. A.; Brites, C. D. S.; Quirino, W. G.; Legnani, C.; Costa e Silva, M.; Ferreira, R. A. S.; Júnior, S. A.; Malta, O. L.; Cremona, M.; Carlos, L. D. White OLED Based on a Temperature Sensitive Eu³⁺/Tb³⁺ B-Diketonate Complex. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 798–808.
- (37) Wang, G.; Peng, Q.; Li, Y. Lanthanide-Doped Nanocrystals: Synthesis, Optical-Magnetic Properties, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 322–332.
- (38) Hagan, A. K.; Zuchner, T. Lanthanide-Based Time-Resolved Luminescence Immunoassays. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, 2847–2864.
- (39) 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-β-Diketonate Complexes. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3796.
- (40) Gibelli, E. B.; Kai, J.; Teotonio, E. E. S.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F. Photoluminescent PMMA Polymer Films Doped with Eu³⁺-B-Diketonate Crown Ether Complex. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2013**, *251*, 154–159.
- (41) Beeby, A.; Clarkson, I. M.; Dickins, R. S.; Faulkner, S.; Parker, D.; Royle, L.; de Sousa, A. S.; Williams, J. A. G.; Woods, M. Non-Radiative Deactivation of the Excited States of Europium, Terbium and Ytterbium Complexes by Proximate Energy-Matched OH, NH and CH Oscillators: An Improved Luminescence Method for Establishing Solution Hydration States. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 493–504.
- (42) Fratini, A.; Richards, G.; Larder, E.; Swavey, S. Neodymium, Gadolinium, and Terbium Complexes Containing Hexafluoroacetylacetonate and 2,2'-

- Bipyrimidine: Structural and Spectroscopic Characterization. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1030–1036.
- (43) Li, H. R.; Lin, J.; Zhang, H. J.; Li, H. C.; Fu, L. S.; Meng, Q. G. Novel, Covalently Bonded Hybrid Materials of Europium (terbium) Complexes with Silica. *Chem. Commun.* **2001**, 1212–1213.
 - (44) Ritchie, C.; Moore, E. G.; Speldrich, M.; Kögerler, P.; Boskovic, C. Terbium Polyoxometalate Organic Complexes: Correlation of Structure with Luminescence Properties. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 7702–7705.
 - (45) Zheng, Y.; Lin, J.; Liang, Y.; Lin, Q.; Yu, Y.; Meng, Q.; Zhou, Y.; Wang, S.; Wang, H.; Zhang, H. A Comparative Study on the Electroluminescence Properties of Some Terbium B-Diketonate Complexes. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2615–2619.
 - (46) Li, Q.; Li, T.; Wu, J. Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Complexes Incorporated in Poly(Vinyl Pyrrolidone) Matrix. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12293–12296.
 - (47) Shen, L.; Shi, M.; Li, F.; Zhang, D.; Li, X.; Shi, E.; Yi, T.; Du, Y.; Huang, C. Polyaryl Ether Dendrimer with a 4-Phenylacetyl-5-Pyrazolone-Based terbium(III) Complex as Core: Synthesis and Photophysical Properties. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6188–6197.
 - (48) Lu, R.; He, J.; Huang, L.; Ge, X.; Du, X.; Zhu, J. Synthesis and Characterization of Bifunctional Terbium Complex-Based Nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* **2012**, *57*, 750–755.
 - (49) Jin, T.; Tsutsumi, S.; Deguchi, Y.; Machida, K.; Adachi*, G. Preparation and Luminescence Characteristics of the Europium and Terbium Complexes Incorporated into a Silica Matrix Using a Sol–gel Method. *J. Alloys Compd.* **1997**, *252*, 59–66.
 - (50) Khorasani-Motlagh, M.; Noroozifar, M.; Niroomand, S.; Moodi, A. Photoluminescence Studies of a Terbium(III) Complex as a Fluorescent Probe for DNA Detection. *J. Lumin.* **2013**, *143*, 56–62.
 - (51) Wang, X.; Wang, X.; Cui, S.; Wang, Y.; Chen, G.; Guo, Z. Specific Recognition of DNA Depurination by a Luminescent Terbium(iii) Complex. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3748.
 - (52) Wu, T.; Fang, B.; Chang, L.; Liu, M.; Chen, F. Sensitive Determination of DNA Based on the Interaction between Prulifloxacin-terbium(III) Complex and DNA. *Luminescence* **2013**, *28*, 894–899.
 - (53) Yegorova, A. V.; Leonenko, I. I.; Scrypynets, Y. V.; Antonovich, V. P.; Malzev, G. V.; Ukrainets, I. V.; Aleksandrova, D. I. New Luminescent Probe Based on a terbium(III) Complex for Studying DNA Affinity of Aminoalkoxy Fluorenones. *J. Appl. Spectrosc.* **2013**, *80*, 429–436.

- (54) Mohandessi, S.; Rajendran, M.; Magda, D.; Miller, L. W. Cell-Penetrating Peptides as Delivery Vehicles for a Protein-Targeted Terbium Complex. *Chemistry* **2012**, *18*, 10825–10829.
- (55) Leonenko, I. I.; Aleksandrova, D. I.; Yegorova, a. V.; Antonovitch, V. P.; Basok, S. S. Luminescence Determination of Sodium and Potassium Using Molecular Sensors on the Basis of terbium(III) Complexes of 4-Carboxybenzocrown Ethers. *J. Anal. Chem.* **2011**, *66*, 158–165.
- (56) Zeng, C.-H.; Yang, Y.-Y.; Zhu, Y.-M.; Wang, H.-M.; Chu, T.-S.; Ng, S. W. A New Luminescent Terbium 4-Methylsalicylate Complex as a Novel Sensor for Detecting the Purity of Methanol. *Photochem. Photobiol.* **2012**, *88*, 860–866.
- (57) Huang, J.; Hu, Y.; Hu, Y.; Li, G. Disposable Terbium (III) Salicylate Complex Imprinted Membrane Using Solid Phase Surface Fluorescence Method for Fast Separation and Detection of Salicylic Acid in Pharmaceuticals and Human Urine. *Talanta* **2013**, *107*, 49–54.
- (58) Zhang, J.; Wang, L.-X.; Zhang, L.; Chen, Y.; Zhang, Q.-T. Co-Luminescence Properties of Terbium Ions–benzoic Acid–phen Complexes Doped with Europium Ions. *Rare Met.* **2013**, *32*, 599–604.
- (59) Yin, M.-C.; Ai, C.-C.; Yuan, L.-J.; Wang, C.-W.; Sun, J.-T. Synthesis, Structure and Luminescent Property of a Binuclear Terbium Complex [Tb₂(Hsal)₈(H₂O)₂][(Hphen)₂]·2H₂O. *J. Mol. Struct.* **2004**, *691*, 33–37.
- (60) Sørensen, T. J.; Tropiano, M.; Blackburn, O. a; Tilney, J. a; Kenwright, A. M.; Faulkner, S. Preparation and Study of an F,f,f',f' Covalently Linked Tetranuclear Hetero-Trimetallic Complex - a Europium, Terbium, Dysprosium Triad. *Chem. Commun. (Camb).* **2013**, *49*, 783–785.
- (61) Raj, D. B. A.; Francis, B.; Reddy, M. L. P.; Butorac, R. R.; Lynch, V. M.; Cowley, A. H. Highly Luminescent Poly(methyl Methacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9- Dimethylxanthene Oxide Co-Ligand. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9055–9063.
- (62) Moudam, O.; Rowan, B. C.; Alamiry, M.; Richardson, P.; Richards, B. S.; Jones, A. C.; Robertson, N. Europium Complexes with High Total Photoluminescence Quantum Yields in Solution and in PMMA. *Chem. Commun. (Camb).* **2009**, 6649–6651.
- (63) LAPORTE, O.; MEGGERS, W. F. SOME RULES OF SPECTRAL STRUCTURE. *Journal of the Optical Society of America*, 1925, *11*, 459.
- (64) Kong, K.; Zhang, H.; Ma, R.; Chen, Y.; Chu, H.; Zhao, Y. Synthesis, Characterization and Enhanced Luminescence of Terbium Complexes with 2-Pyrazinecarboxylic Acid and Butanedioic Acid by Inert-Fluorescent Lanthanide Ions. *J. Rare Earths* **2013**, *31*, 32–36.

- (65) Tran, T. H.; Bentlage, M.; Lezhnina, M. M.; Kynast, U. Particle Formation, Intermolecular Energy Transfer and Unexpected Luminescence Quenching of Terbium Complexes in Polymer Matrix. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2014**, 273, 43–48.
- (66) Tambornino, F.; Bielec, P.; Hoch, C. Redetermination of $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2014**, 70, i27–i27.
- (67) Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Gonçalves e Silva, F. R.; de Mello Donegá, C.; Alves, S. Experimental and Theoretical Emission Quantum Yield in the Compound $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl Sulfoxide})$. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 233–238.
- (68) Teotonio, E. E. S.; Fett, G. M.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; de Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A. Evaluation of Intramolecular Energy Transfer Process in the lanthanide(III) Bis- and Tris-(TTA) Complexes: Photoluminescent and Triboluminescent Behavior. *J. Lumin.* **2008**, 128, 190–198.
- (69) Panayiotidou, L.; Stylianou, M.; Arabatzis, N.; Drouza, C.; Lianos, P.; Stathatos, E.; Keramidas, A. D. Synthesis, Crystal Structure and Luminescence of Novel Eu^{3+} , Sm^{3+} and Gd^{3+} Complexes of 1,3,5- and 1,2,4-Triazines. *Polyhedron* **2013**, 52, 856–865.
- (70) 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, 16747.
- (71) Freire, R. O.; Da Costa, N. B.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle/AM1 Parameters for the Modeling of samarium(III) and promethium(III) Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2, 64–74.
- (72) Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Modeling Rare Earth Complexes: Sparkle/PM3 Parameters for thulium(III). *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 138–141.
- (73) Freire, R. O.; Simas, A. M. Sparkle/PM6 Parameters for All Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III). *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 2019–2023.
- (74) Dutra, J. D. L.; Filho, M. A. M.; Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. P. Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 3333–3341.
- (75) Filho, M. a M.; Dutra, J. D. L.; Rocha, G. B.; Simas, A. M.; Freire, R. O. Semiempirical Quantum Chemistry Model for the Lanthanides: RM1 (Recife Model 1) Parameters for Dysprosium, Holmium and Erbium. *PLoS One* **2014**, 9, e86376.
- (76) 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, 1101–1111.

- (77) Vallet, V.; Fischer, A.; Szabó, Z.; Grenthe, I. The Structure and Bonding of Y, Eu, U, Am and Cm Complexes as Studied by Quantum Chemical Methods and X-Ray Crystallography. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7666–7672.
- (78) White, J. G. The Crystal Structure of Europium tris[4,4,4,-Trifluoro-1-(2-Thienyl)-1,3-Butanedione] Dihydrate. *Inorganica Chimica Acta*, 1976, 16, 159–162.
- (79) Zuogen, L. Crystal Structure of Tris(2-Thenoyltrifluoroacetato)Bis(Triphenylphosphine Oxide)Europium(III), Eu(TTA)₃·(Ph₃PO)₂. *Chinese J. Struct. Chem.* **1988**, 165.
- (80) De Mello Donegá, C.; Alves, S.; Malta, O. L.; Sá, G. F. de. Luminescence, Non-Radiative Processes and Quantum Yields in Lanthanide Complexes. *Mater. Sci. Forum* **1999**, 315-317, 204–210.
- (81) e Silva, F. R. G.; Menezes, J. F. S.; Rocha, G. B.; Alves, S.; Brito, H. F.; Longo, R. L.; Malta, O. L. Emission Quantum Yield of Europium (III) Mixed Complexes with Thenoyltrifluoroacetate and Some Aromatic Ligands. *J. Alloys Compd.* **2000**, 303-304, 364–370.
- (82) Origin (OriginLab, Northampton, MA).
- (83) Werts, M. H. V.; Jukes, R. T. F.; Verhoeven, J. W. The Emission Spectrum and the Radiative Lifetime of Eu³⁺ in Luminescent Lanthanide Complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4, 1542–1548.
- (84) Rosemary A. Barrett, R. J. M. The Calculation of Molecular Entropy Using the Semiempirical AM 1 Method. *J. Mol. Struct.* **1996**, 363, 203–209.

Apêndice

Capítulo 3

Espectros de Excitação

As figuras 26 - 31 mostram os espectros de excitação dos complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L},\text{L}')$, com $\beta\text{-dicetonato}=\text{TTA}$ ou BTFA e L e $\text{L}'=\text{DBSO}$, PTSO ou TPPO sintetizados. Realizamos as medidas com soluções dos complexos em CHCl_3 $1 \times 10^{-4}\text{M}$.

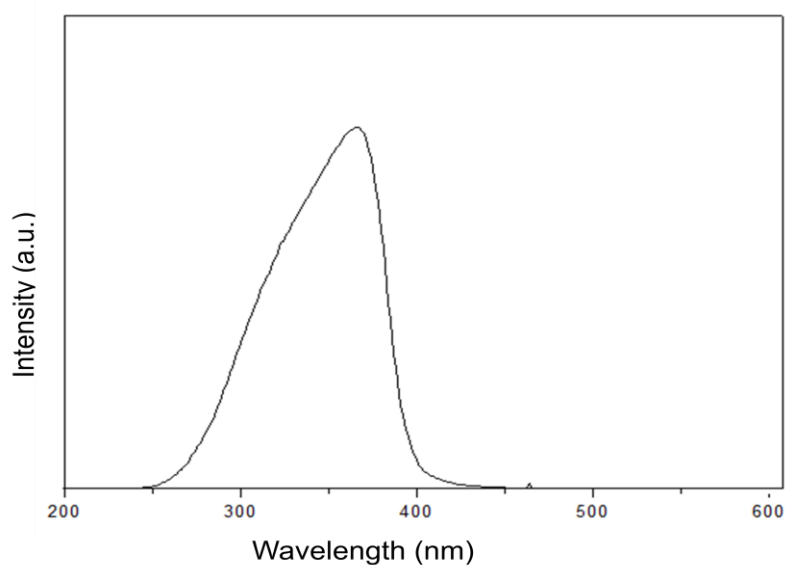


Figura 26. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$.

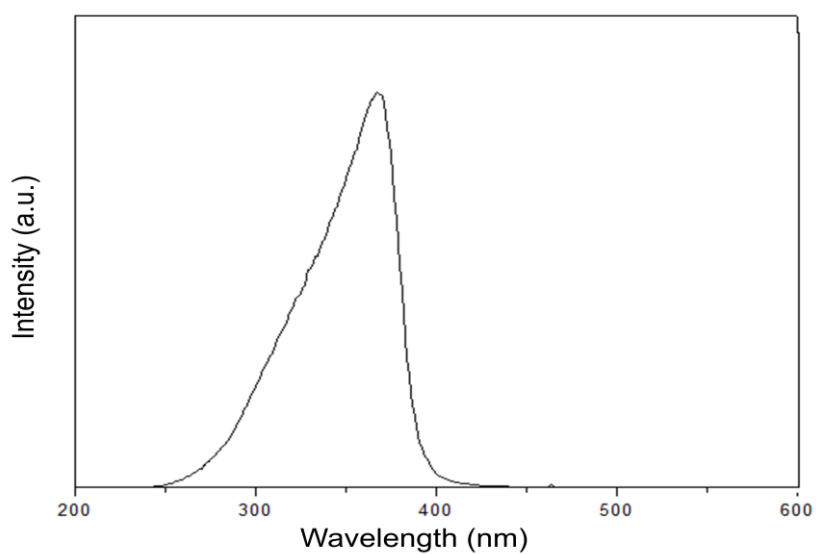


Figura 27. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$.

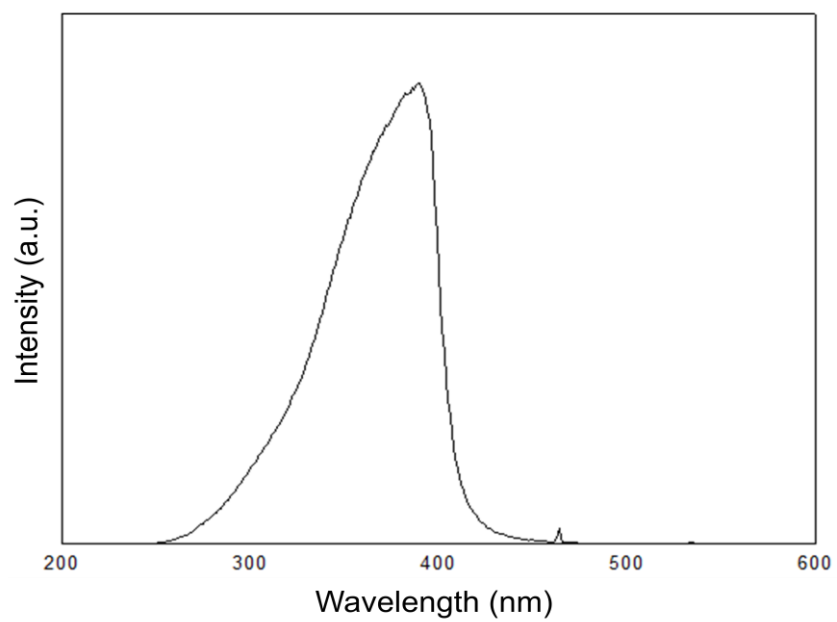


Figura 28. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.

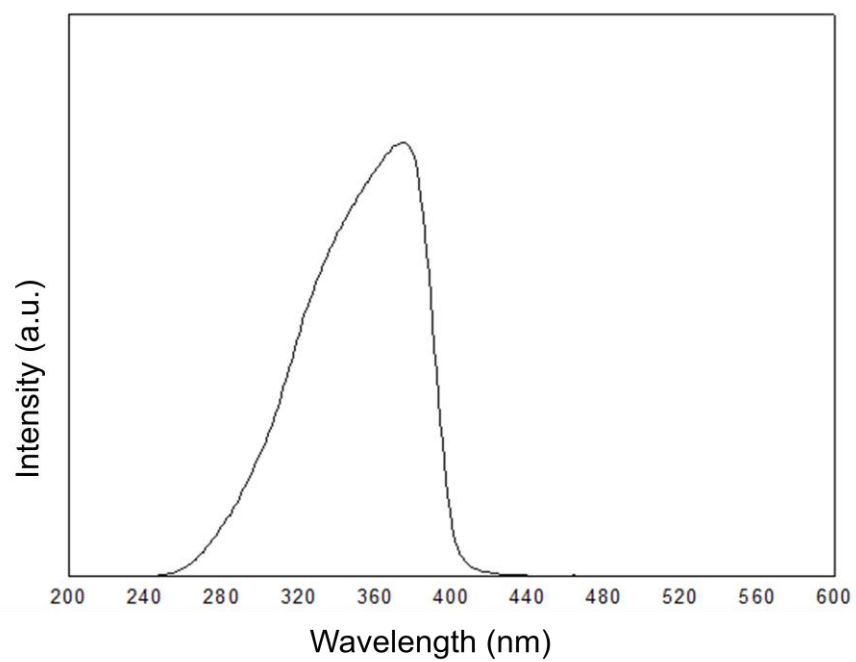


Figura 29. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.

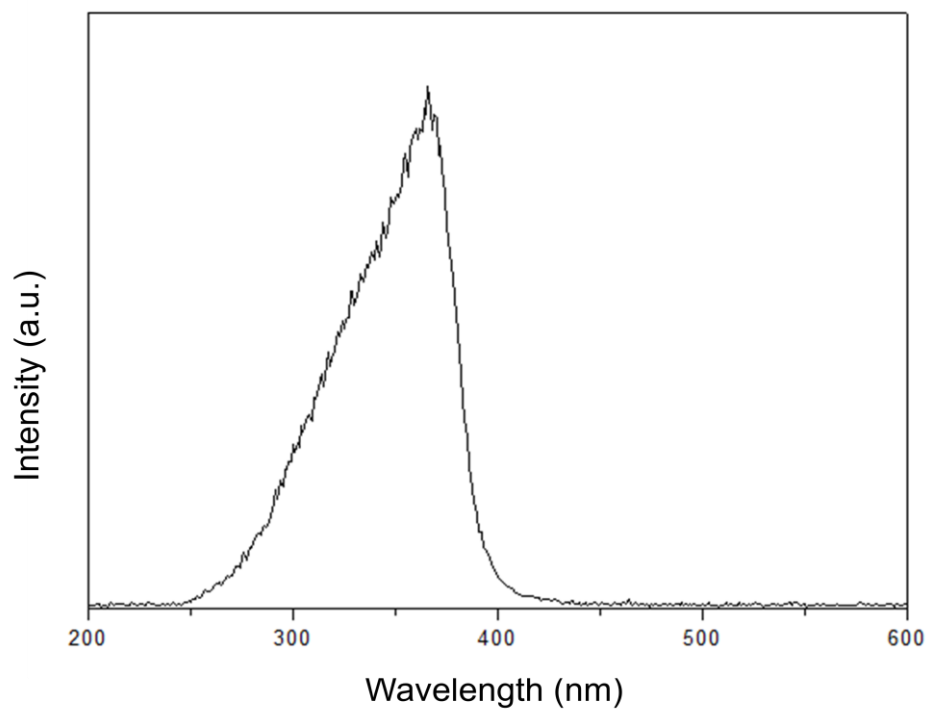


Figura 30. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.

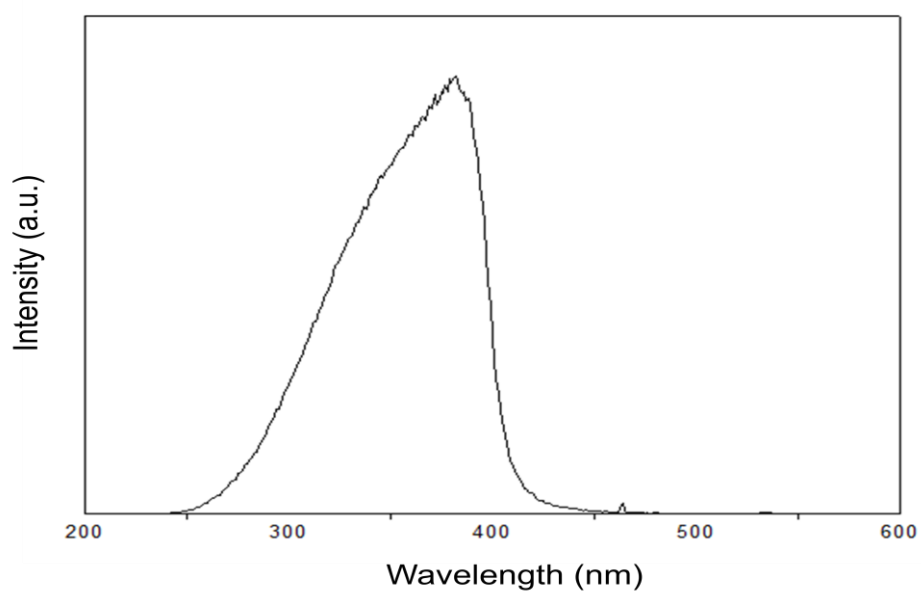


Figura 31. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.

Espectros de Emissão

As figuras 32 - 45 apresentam os espectros de emissão obtidos.

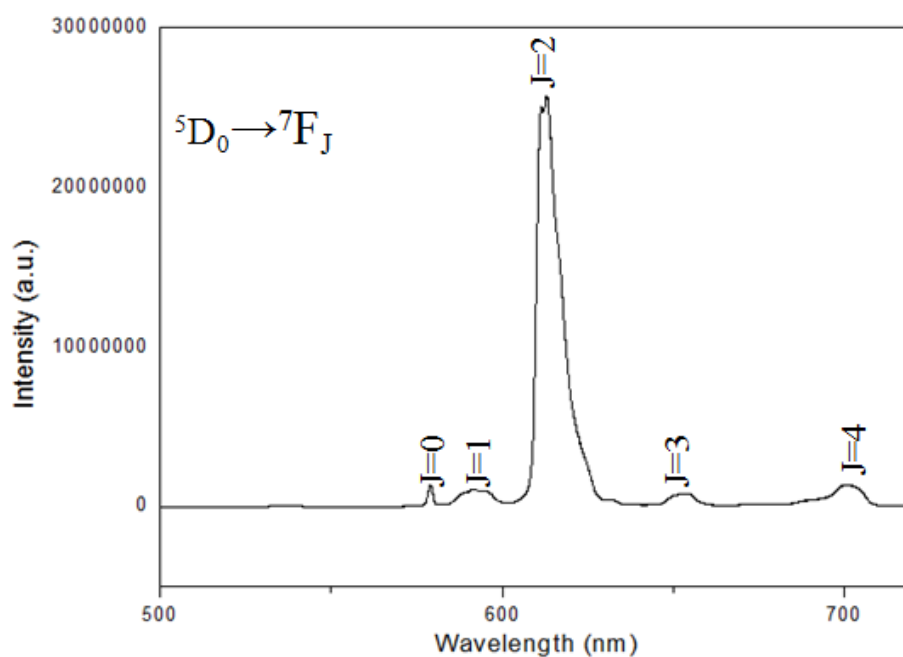


Figura 32. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.

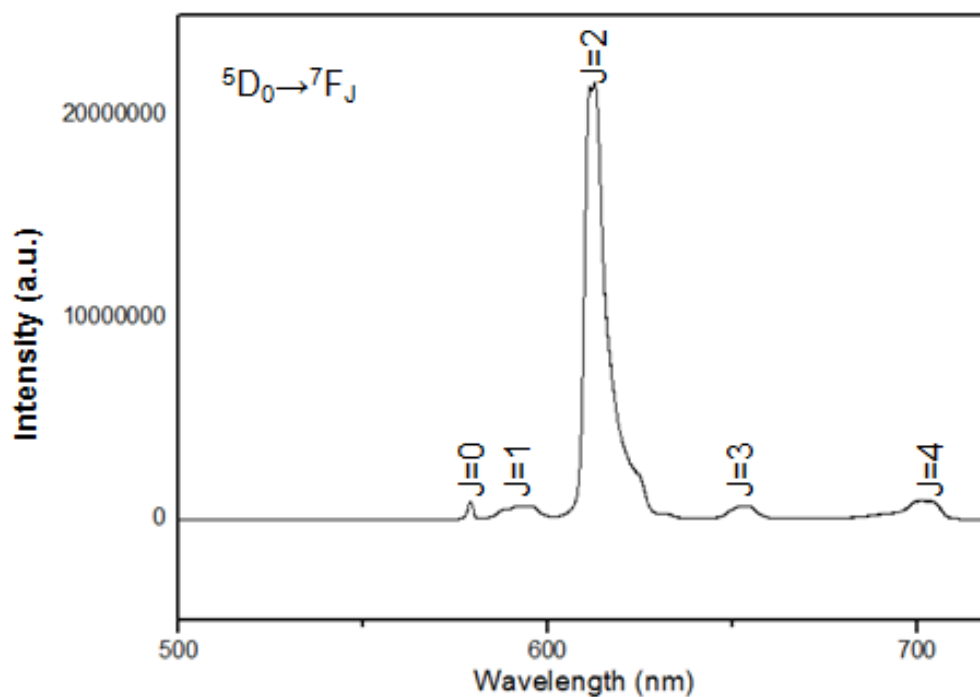


Figura 33. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.

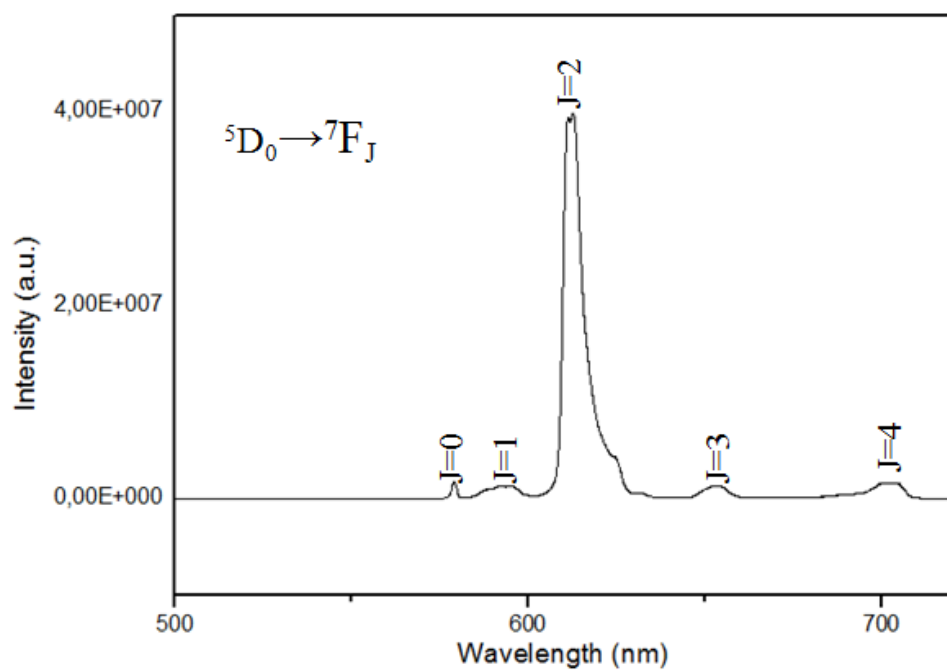


Figura 34. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.

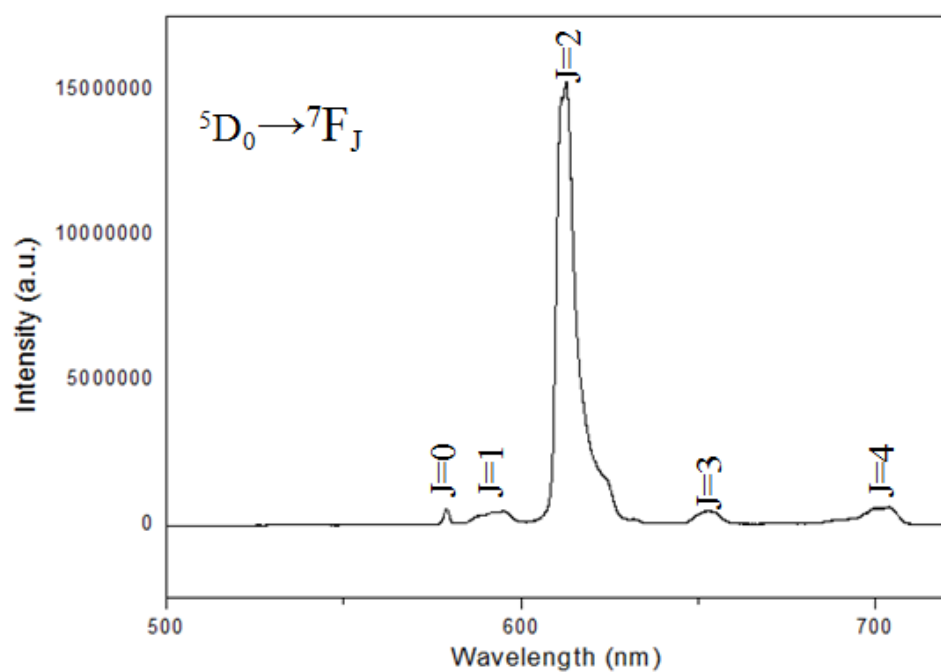


Figura 35. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.

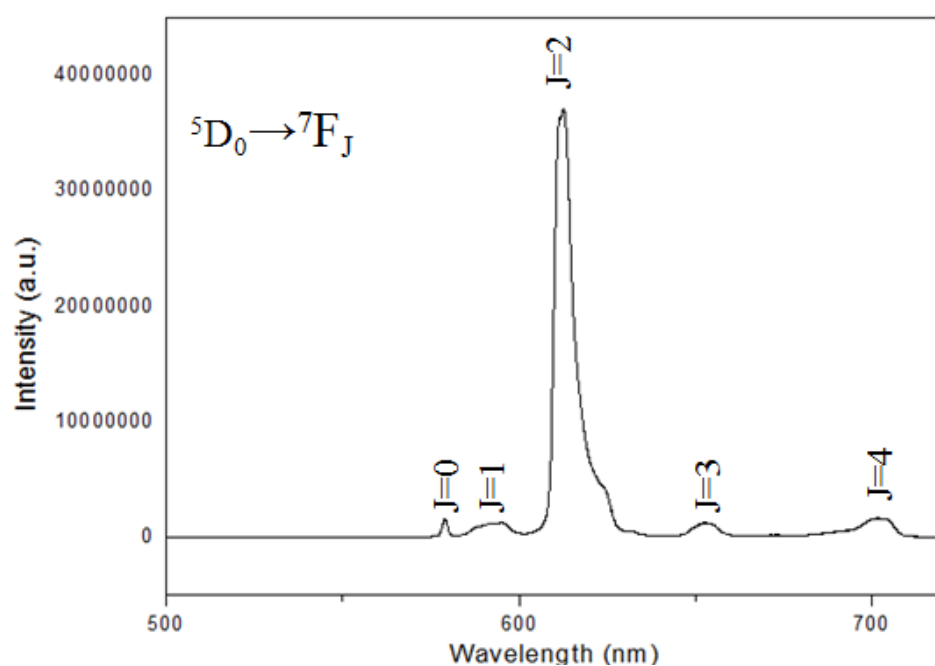


Figura 36. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.

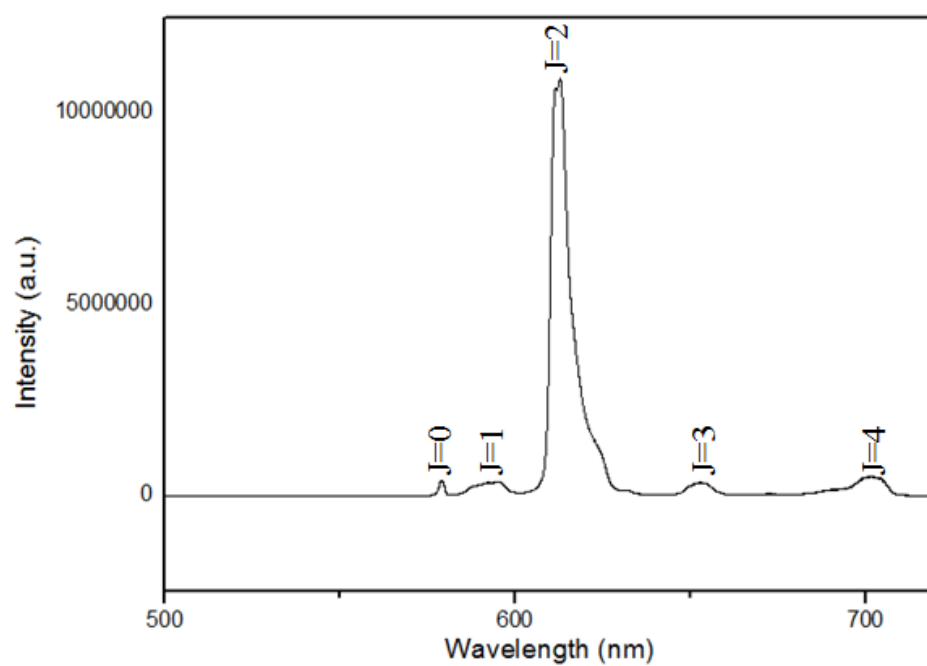


Figura 37. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.

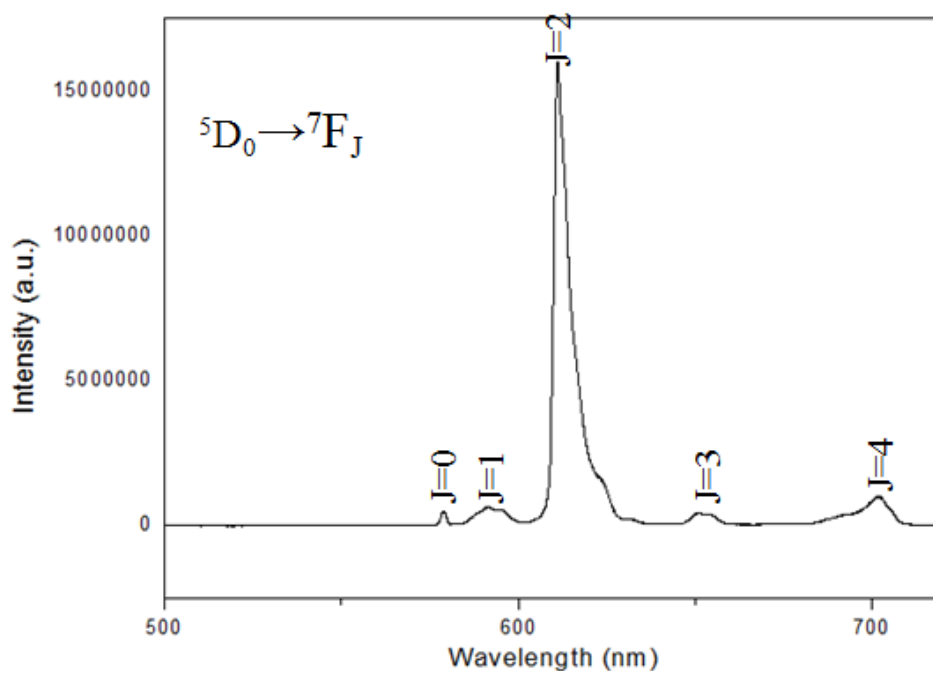


Figura 38. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$.

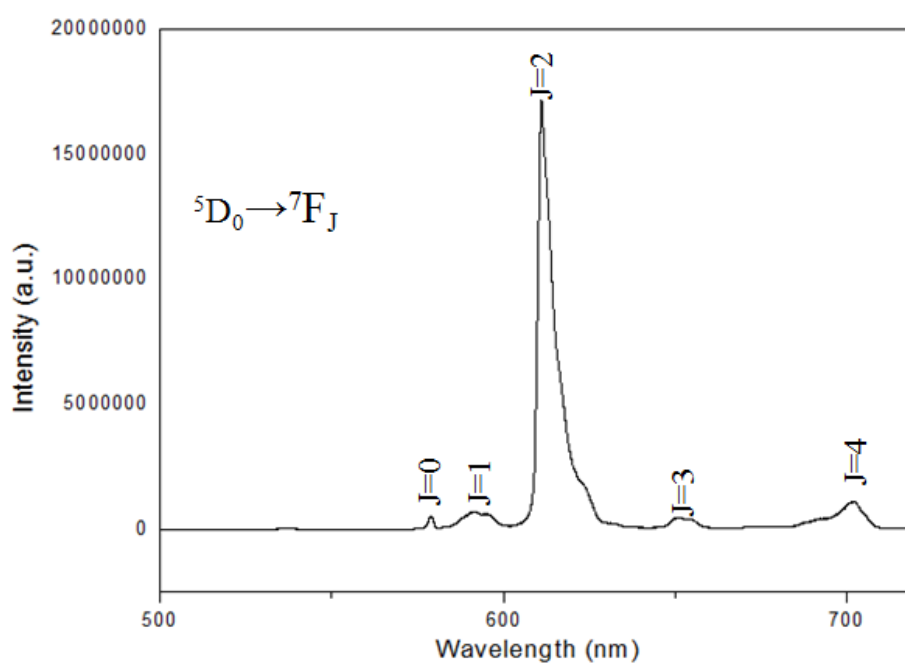


Figura 39. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.

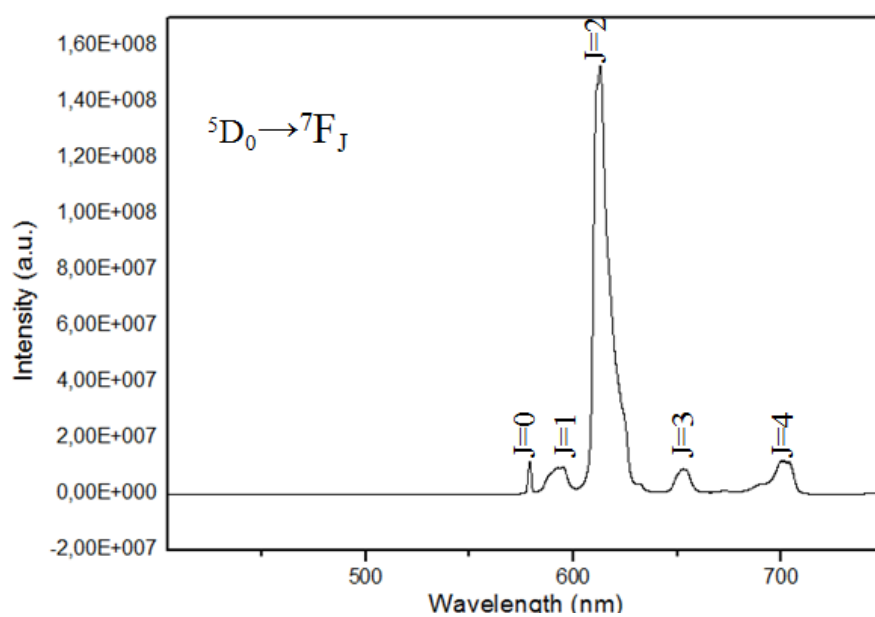


Figura 40. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$.

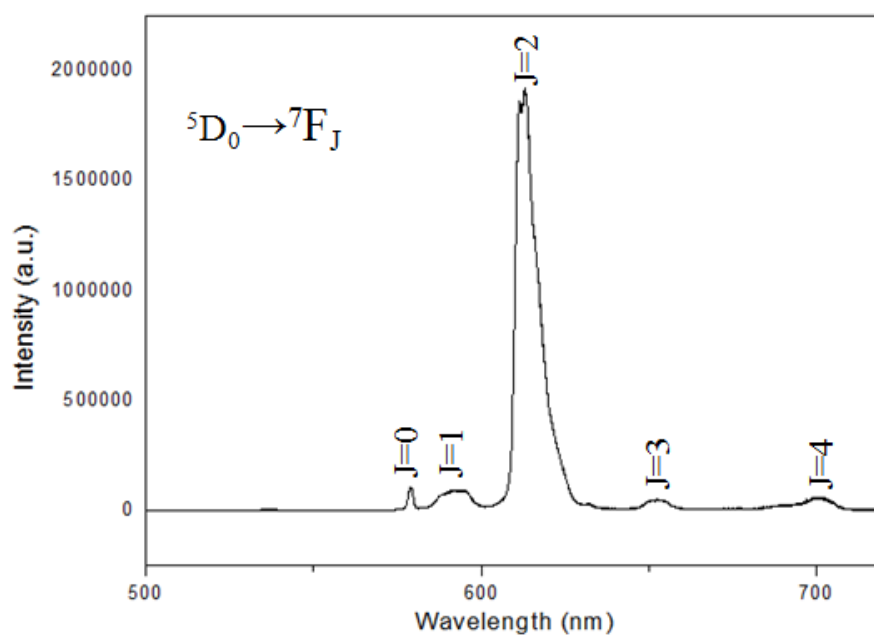


Figura 41. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$.

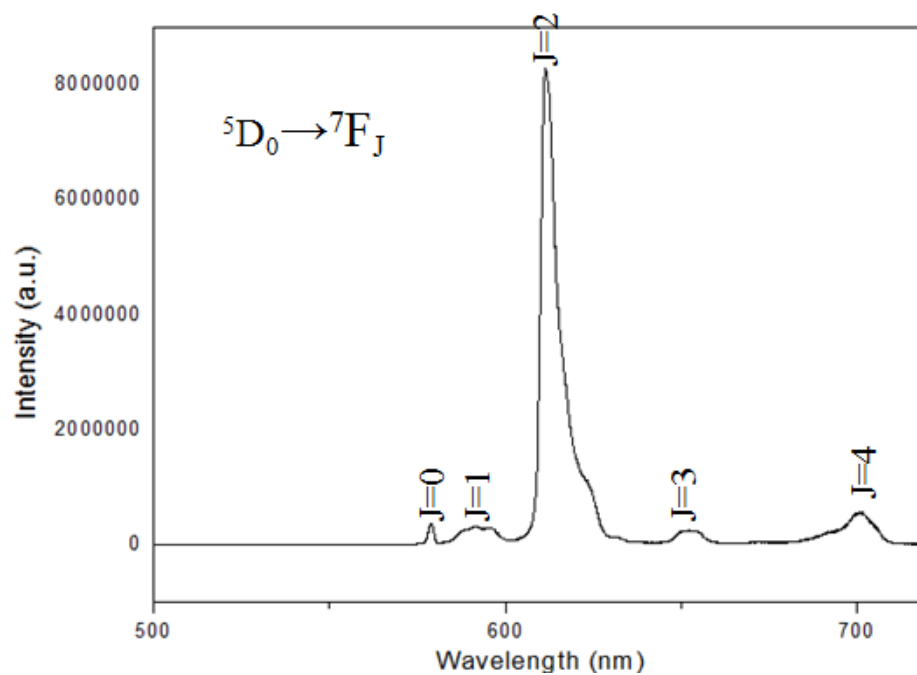


Figura 42. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.

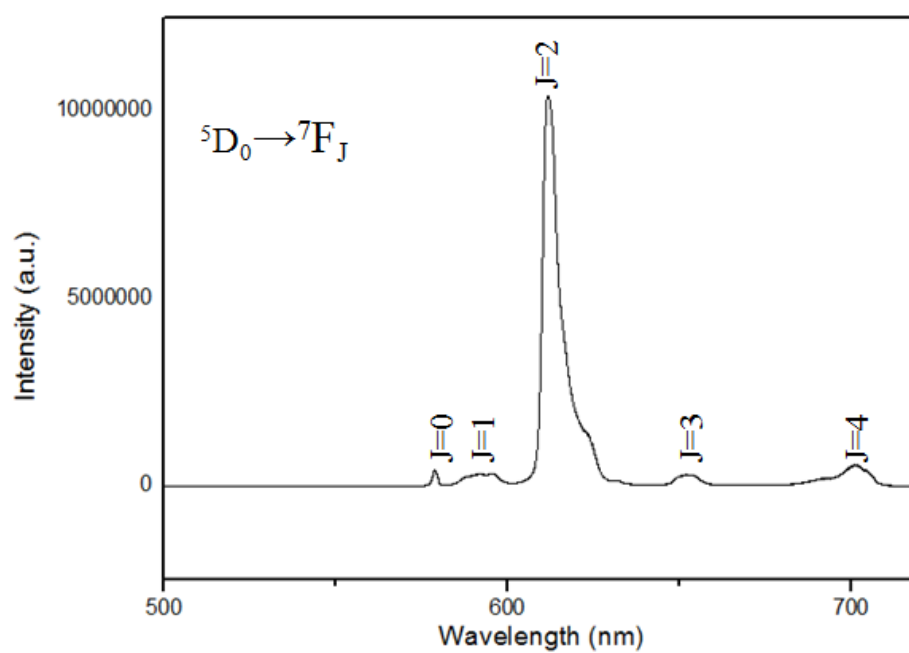


Figura 43. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$.

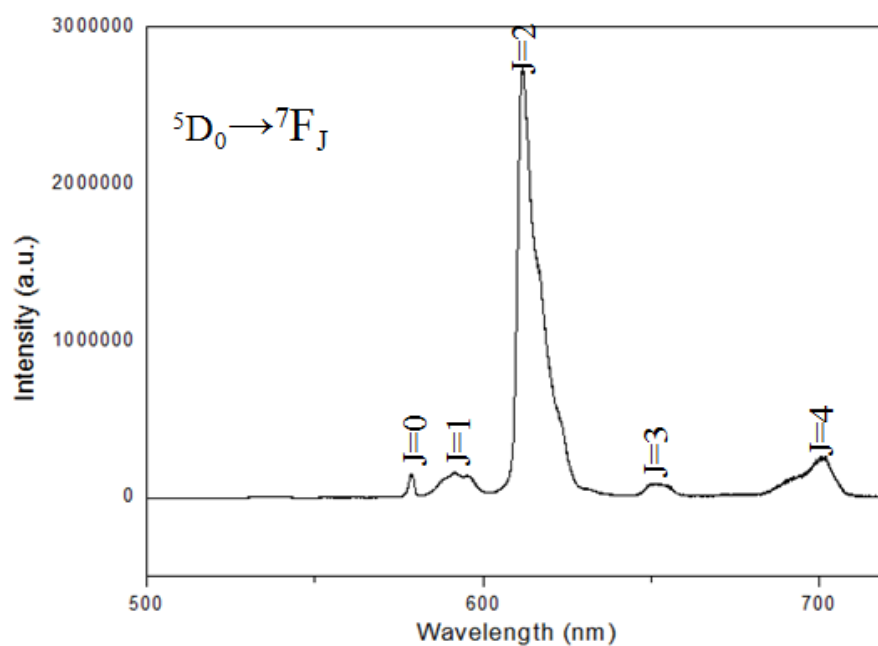


Figura 44. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

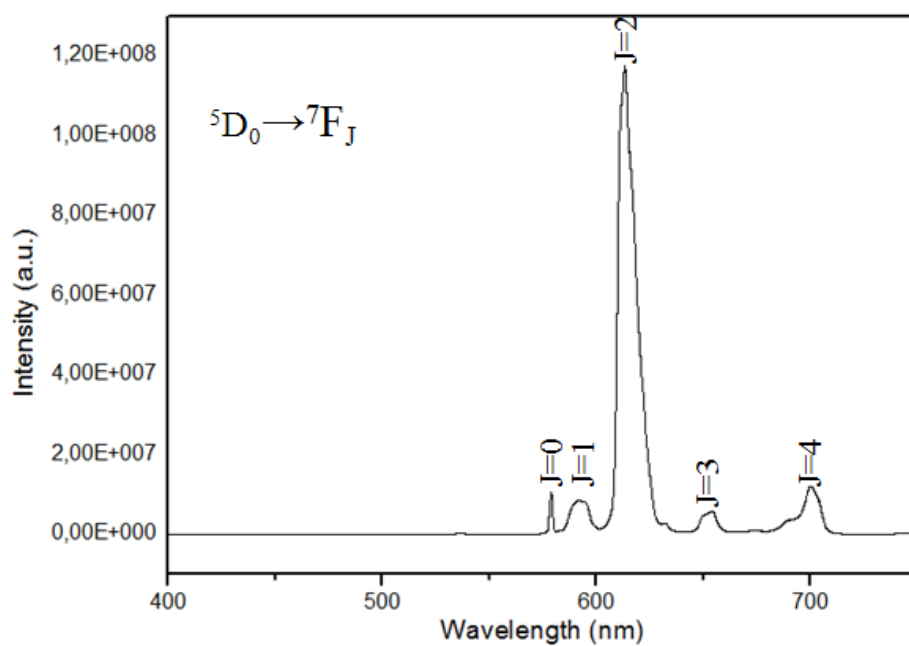


Figura 45. Espectro de emissão (corrigido) do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Curvas de Tempo de meia vida

As figuras 46 -59 apresentam as curvas de tempo de vida medidas.

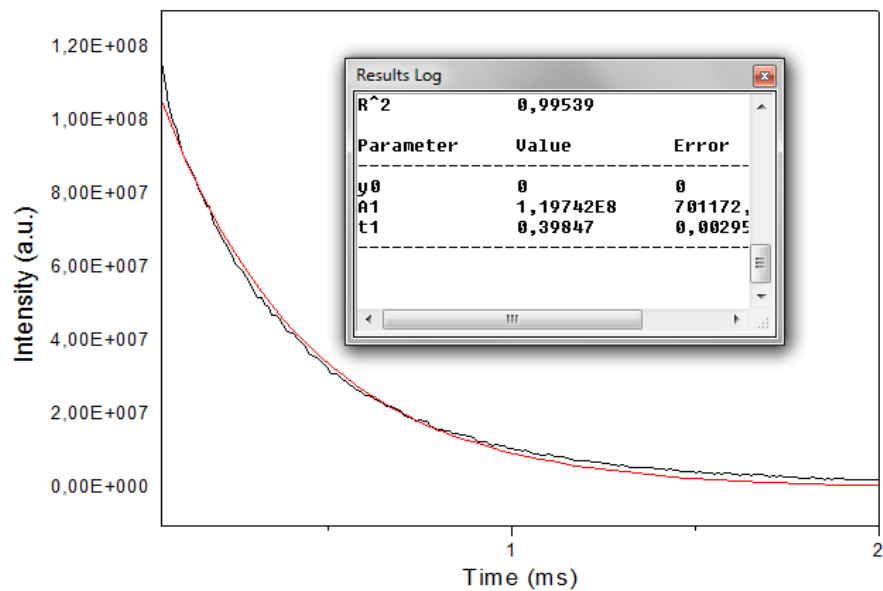


Figura 46. Espectro de tempo de vida do complexo Eu(BTFA)₃(DBSO,TPPO).

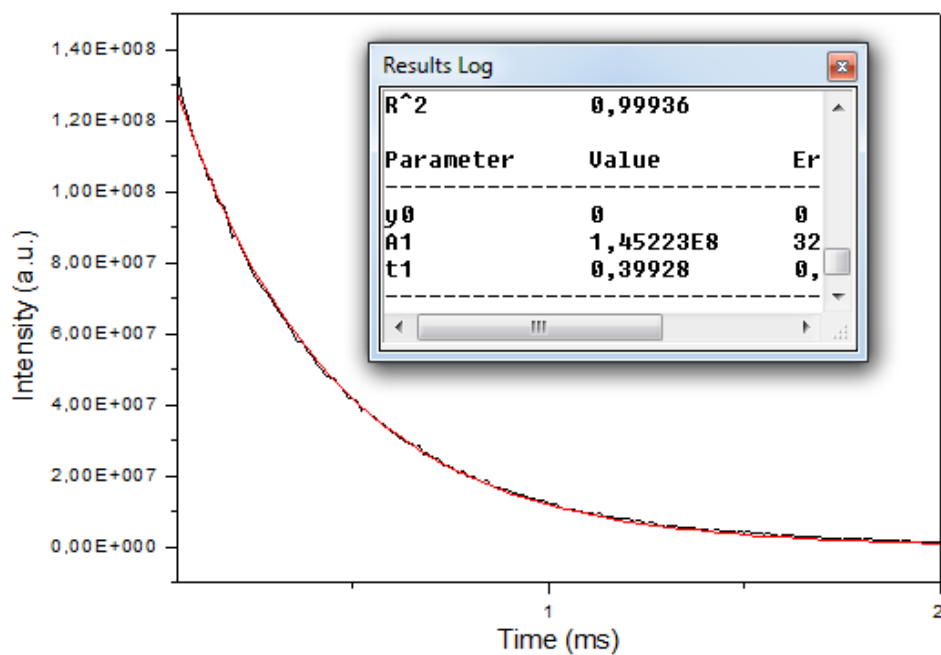


Figura 47. Espectro de tempo de vida do complexo Eu(BTFA)₃(PTSO,TPPO).

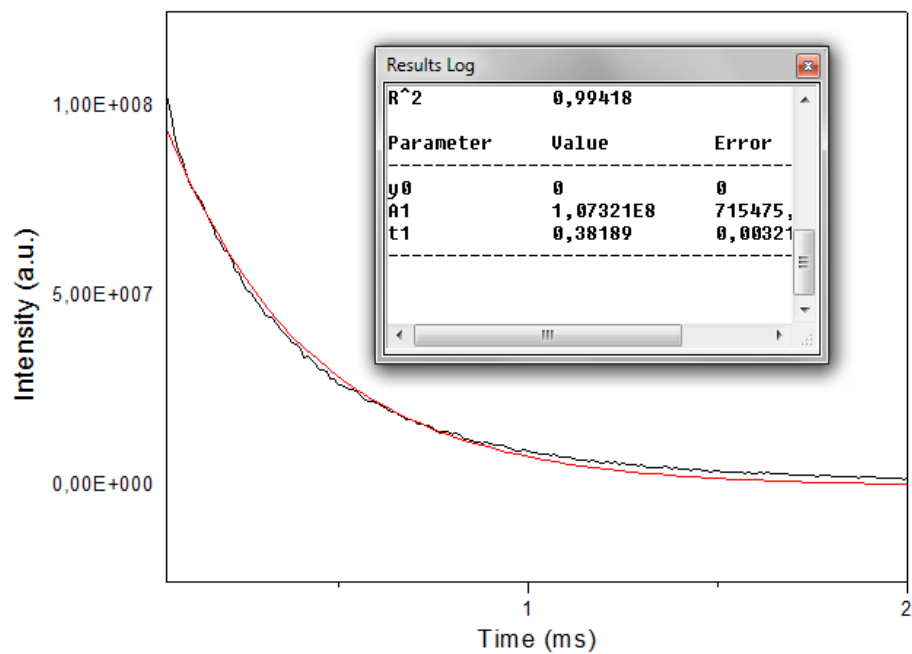


Figura 48. Espectro de tempo de vida do complexo Eu(BTFA)₃(DBSO,PTSO).

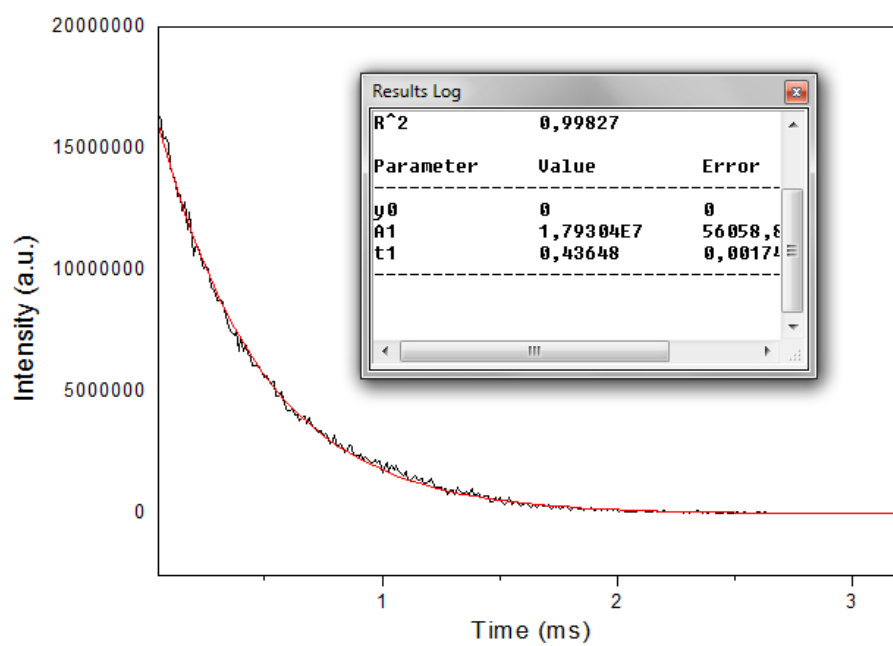


Figura 49. Espectro de tempo de vida do complexo Eu(TTA)₃(DBSO,TPPO).

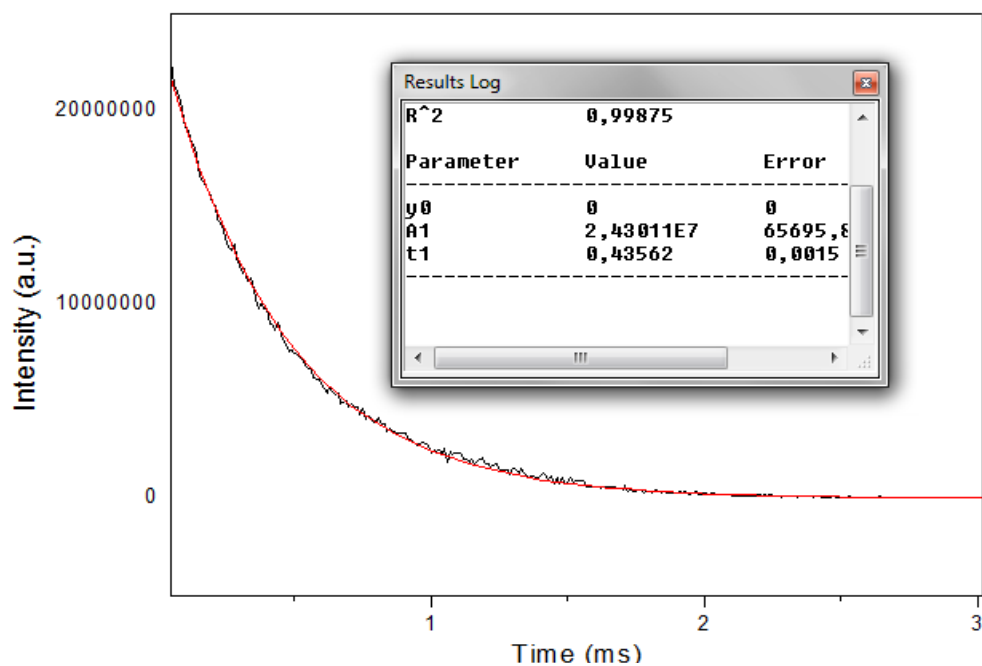


Figura 50. Espectro de tempo de vida do complexo Eu(BTFA)₃(PTSO,TPPO).

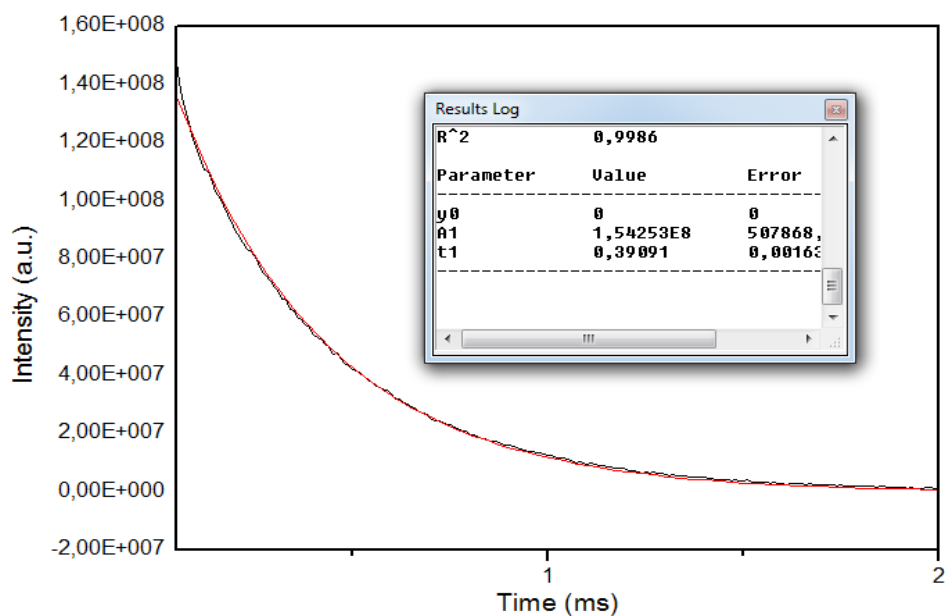


Figura 51. Espectro de tempo de vida do complexo Eu(TTA)₃(DBSO,PTSO).

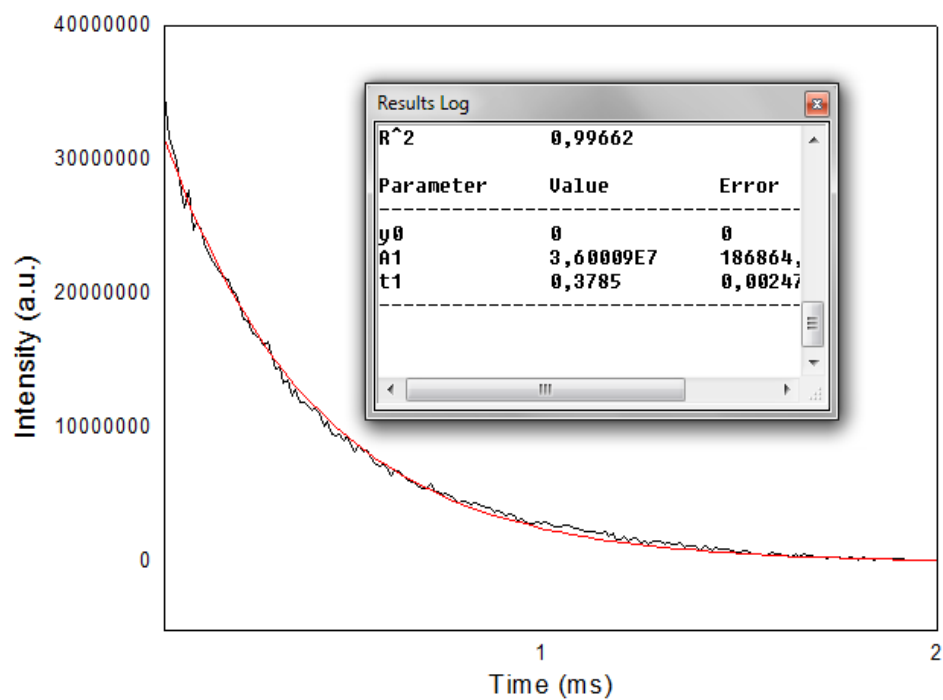


Figura 52. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$.

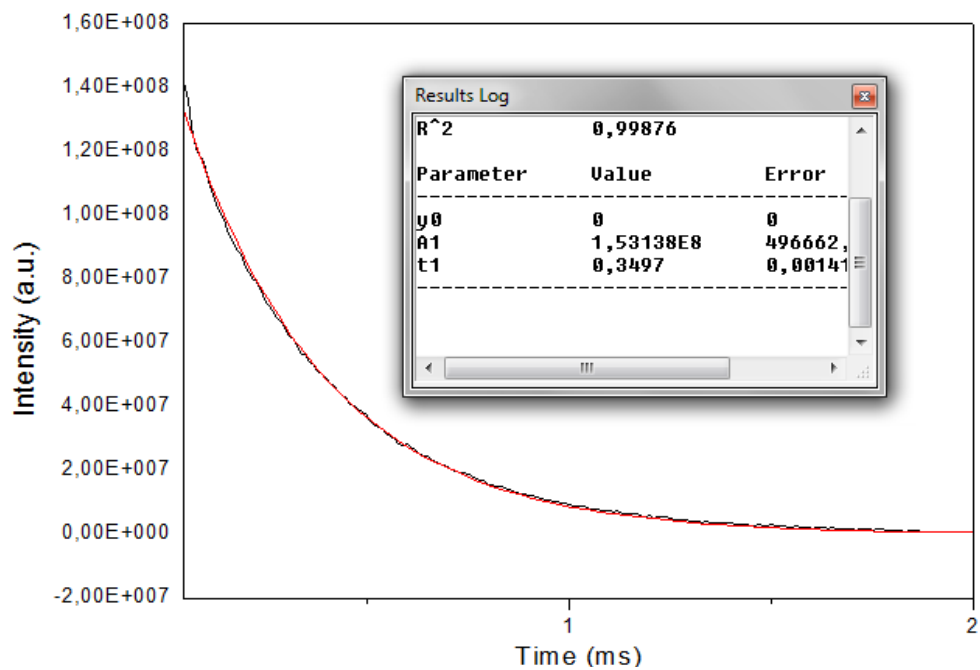


Figura 53. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.

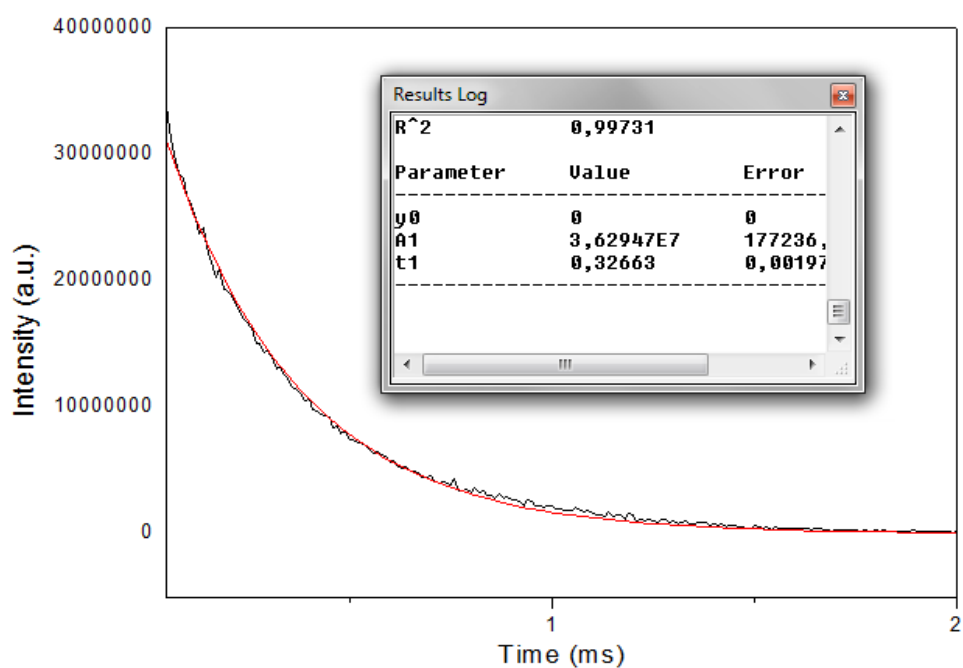


Figura 54. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$.

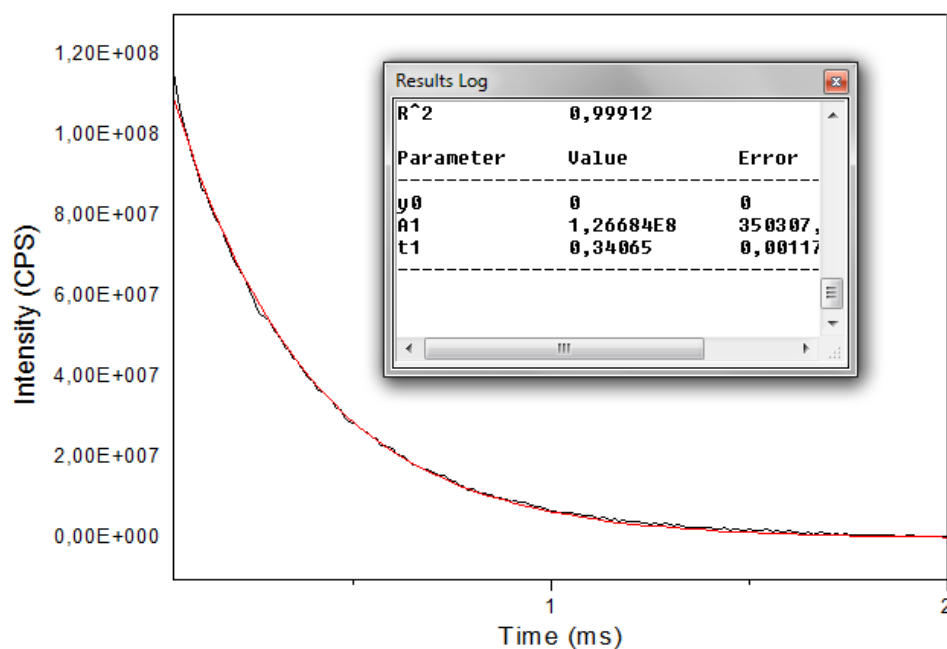


Figura 55. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$.

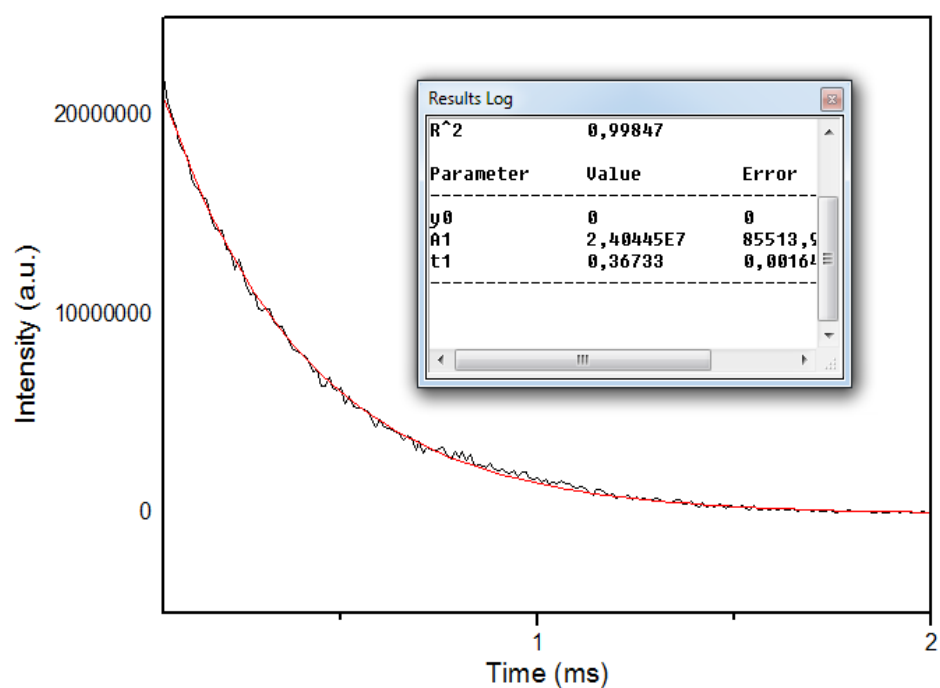


Figura 56. Espectro de tempo de vida do complexo Eu(BTFA)₃(TPPO)₂.

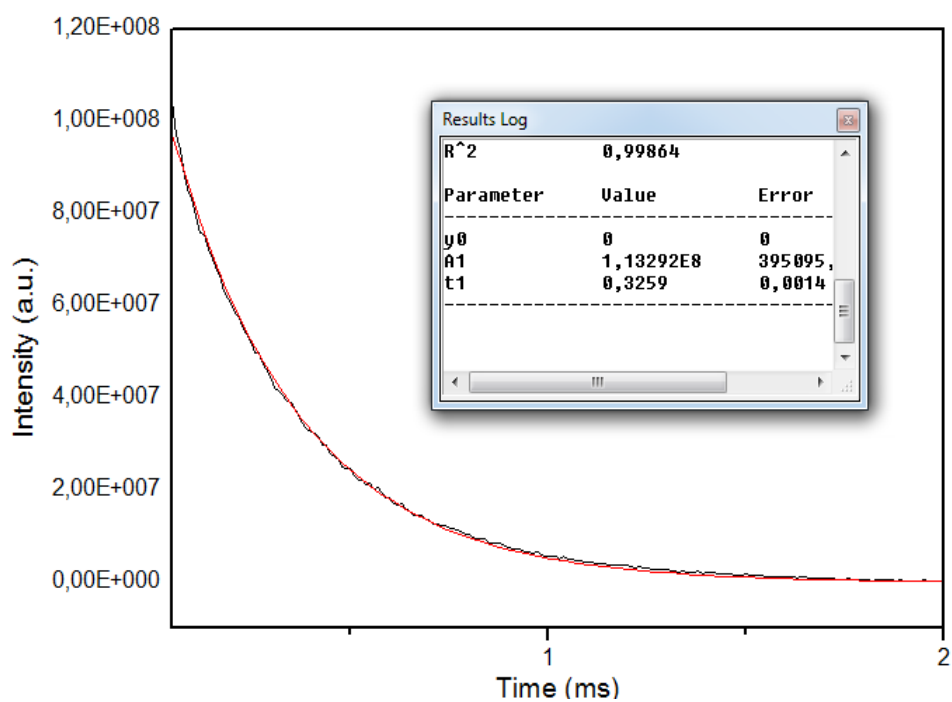


Figura 57. Espectro de tempo de vida do complexo Eu(BTFA)₃(PTSO)₂.

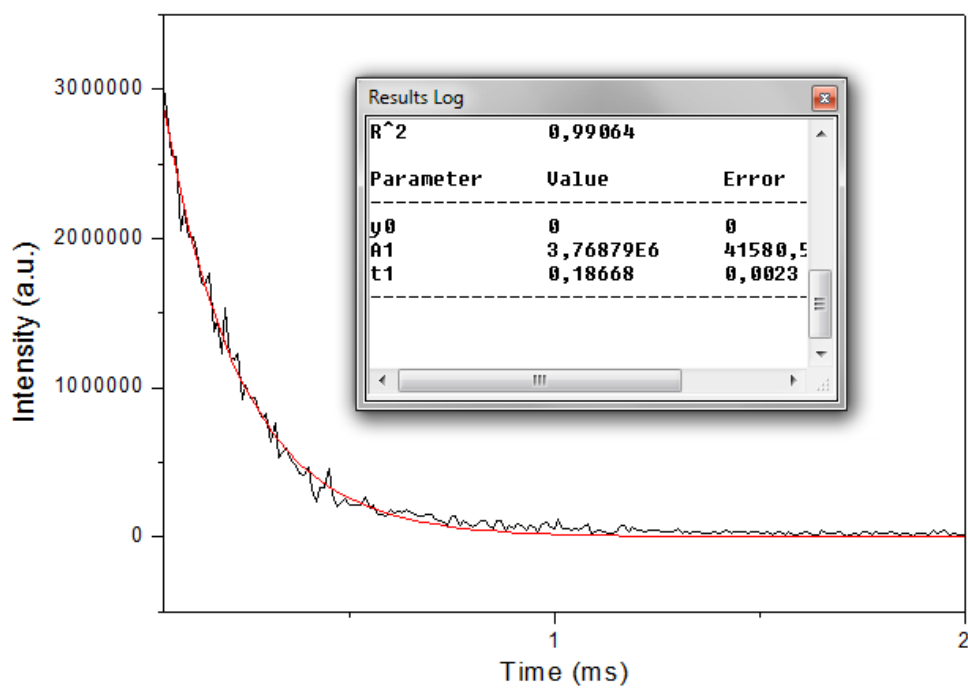


Figura 58. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

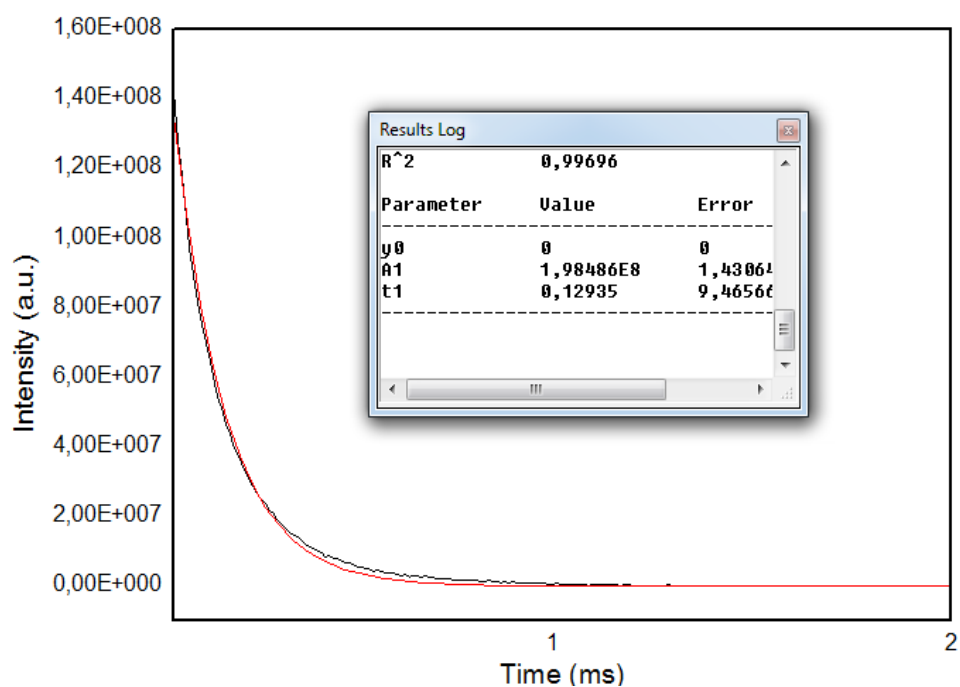


Figura 59. Espectro de tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Espectroscopia de UV-Vis

As figuras 60 - 65 mostram os espectros de UV-visível em solução de CHCl_3 dos complexos inéditos, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L,L}')$, utilizando um espectrofotômetro FEMTO 800 XI.

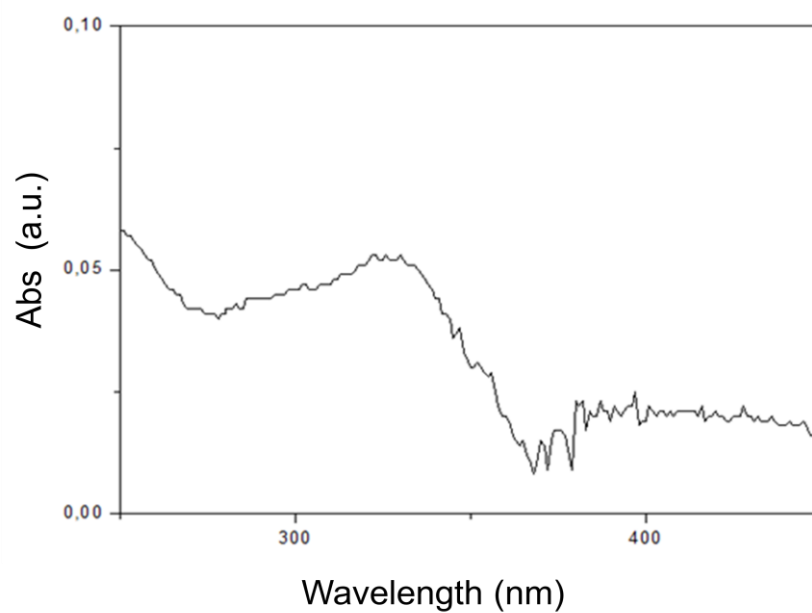


Figura 60. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.

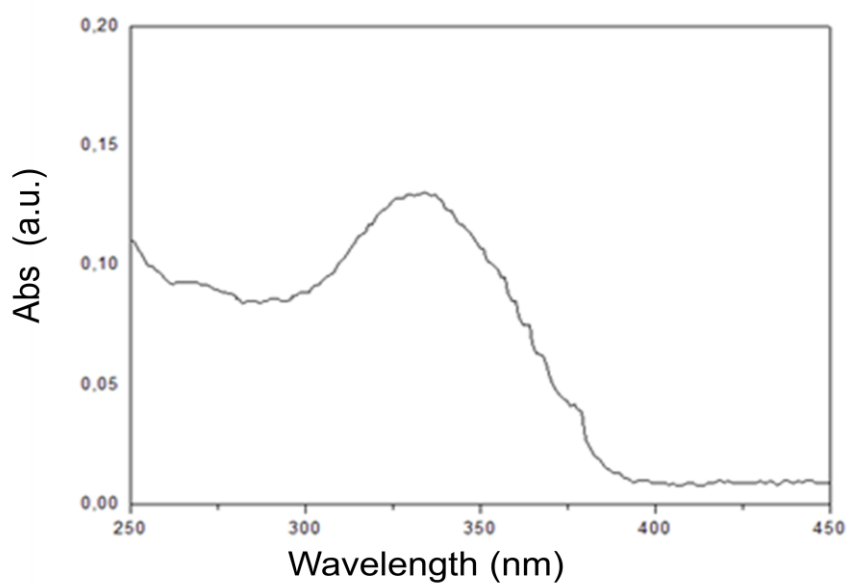


Figura 61. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.

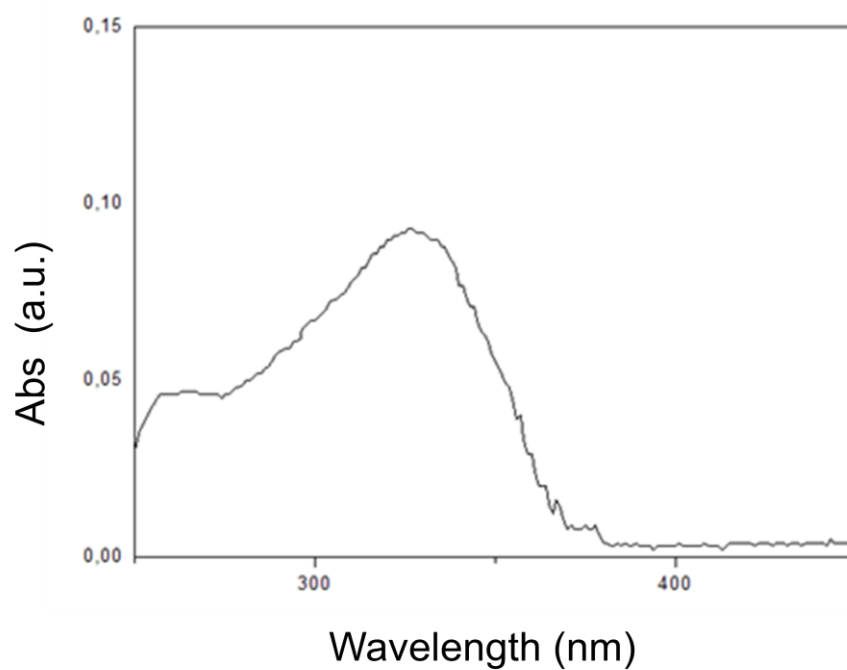


Figura 62. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.

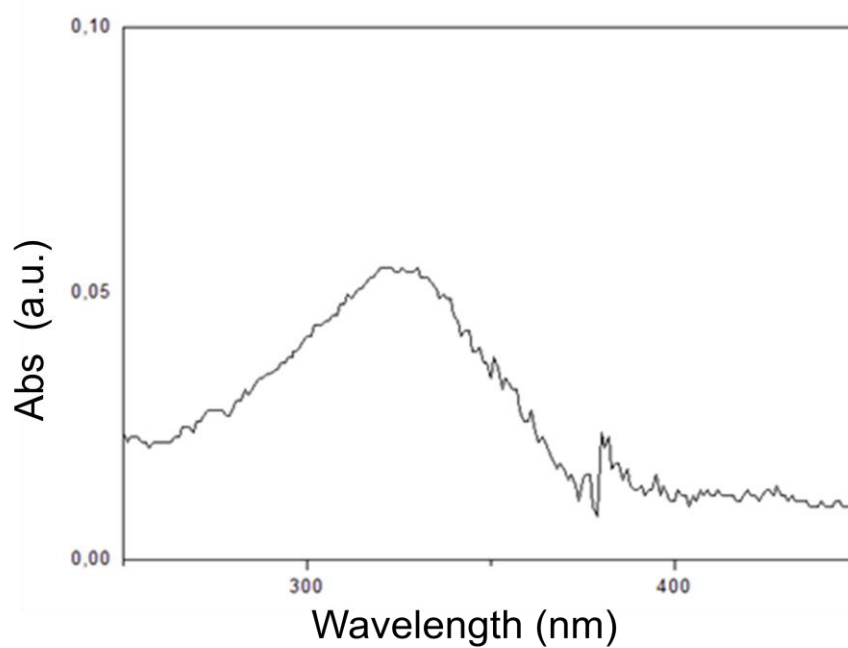


Figura 63. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.

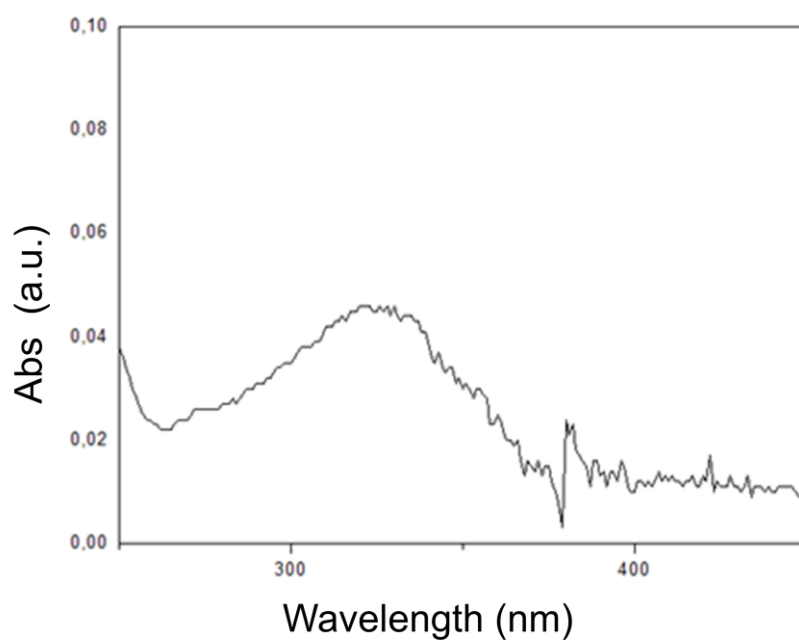


Figura 64. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.

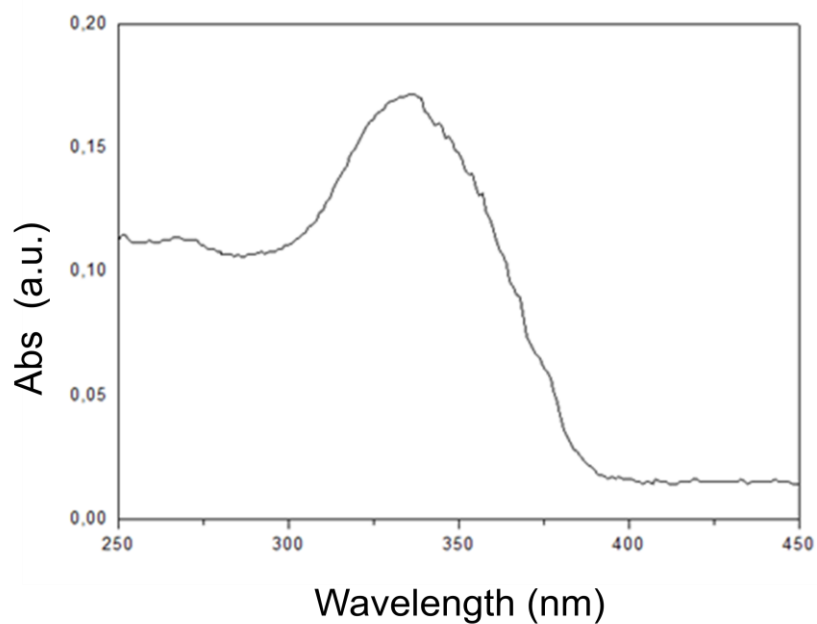
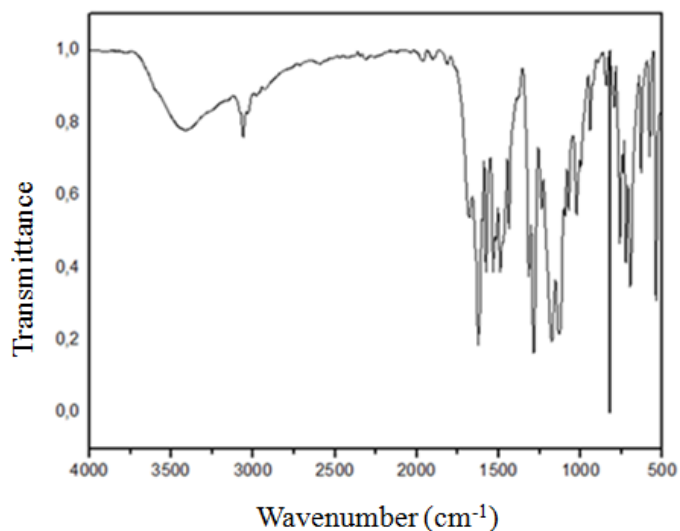


Figura 65. Espectro de UV-Vis. do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.

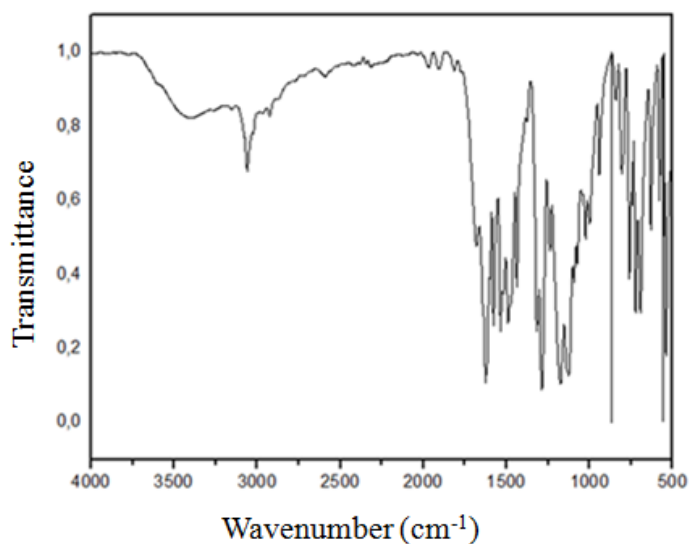
Espectroscopia de Infravermelho

As figuras 66 - 79 mostram os espectros de infravermelho dos complexos sintetizados no capítulo 3.



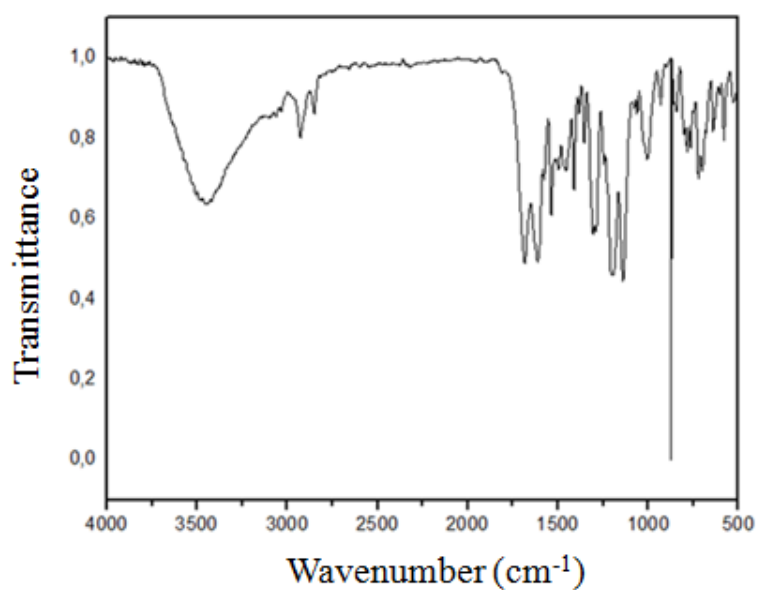
Eu (BTFA)₃(DBSO)(TPPO) (KBr): ν =C-H 3086 cm^{-1} , 3066 cm^{-1} and 3038 cm^{-1} , ν C=O 1675 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} , ν C-F 1332 cm^{-1} -1114 cm^{-1} , ν P=O 1015 cm^{-1} , ν S=O 945 cm^{-1} .

Figura 66. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(BTFA)₃(DBSO,TPPO).



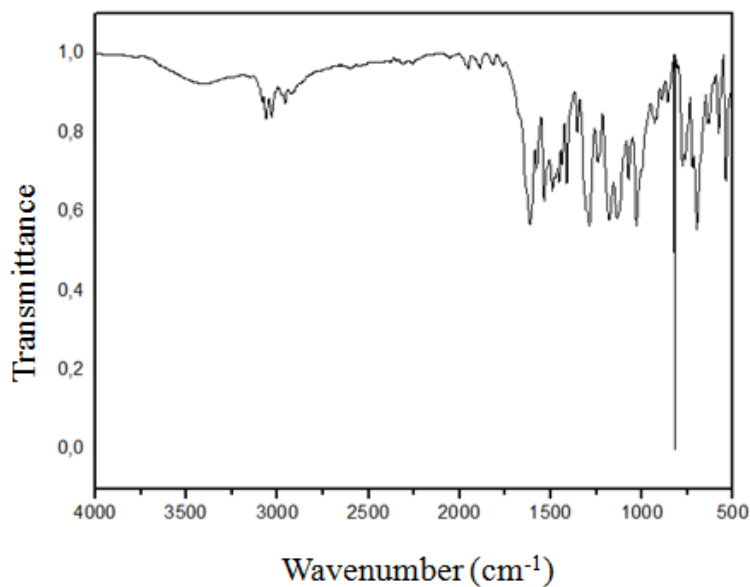
Eu (BTFA)₃(PTSO)(TPPO) (KBr): ν =C-H 3079 cm^{-1} , 3058 cm^{-1} and 3016 cm^{-1} , ν CH₃ 2974 cm^{-1} e 2931 cm^{-1} , ν C=O 1683 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} , ν C-F 1324 cm^{-1} -1120 cm^{-1} , ν P=O 1015 cm^{-1} , ν S=O 945 cm^{-1}

Figura 67. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(BTFA)₃(PTSO,TPPO).



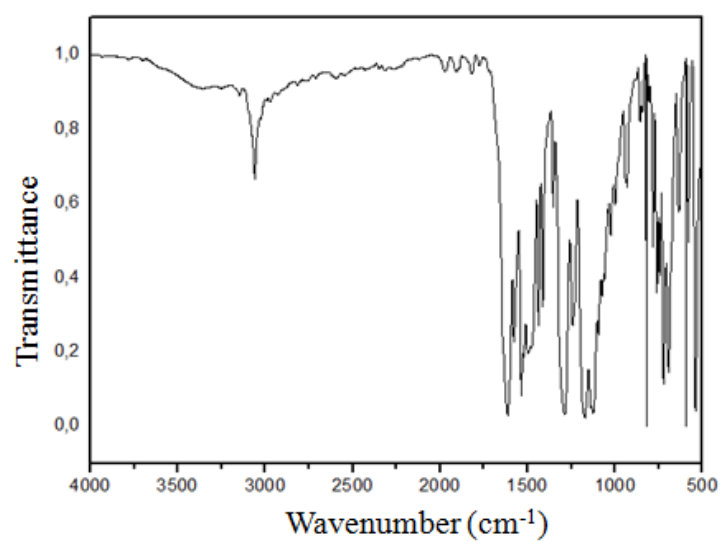
Eu (BTFA)₃(DBSO)(PTSO) (KBr): ν =C-H 3094 cm⁻¹, 3072 cm⁻¹ e 3030 cm⁻¹, ν CH₃ 2931cm⁻¹ e 2848 cm⁻¹ ν C=O 1683 cm⁻¹ e 1619 cm⁻¹, ν C-F 1317 cm⁻¹ -1120 cm⁻¹, ν S=O 1001 cm⁻¹.

Figura 68. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(BTFA)₃(DBSO,PTSO).



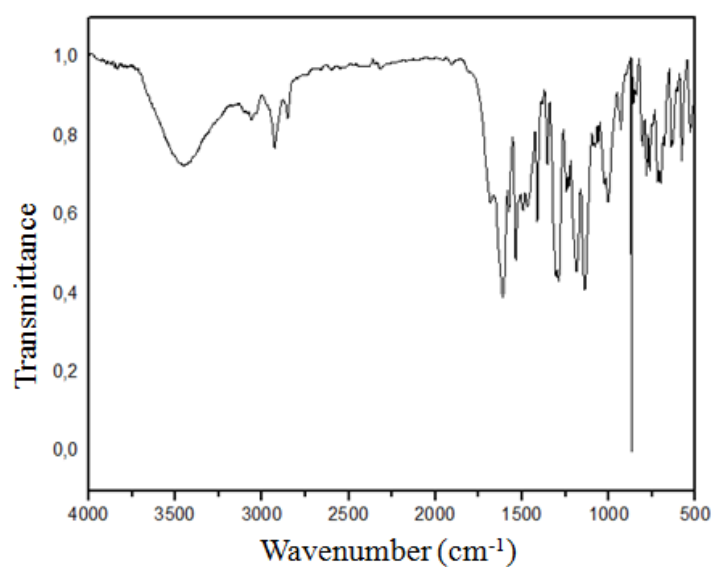
Eu (TTA)₃(DBSO)(TPPO) (KBr): ν =C-H 3086 cm⁻¹, 3072 cm⁻¹ e 3030 cm⁻¹, ν C=O 1612 cm⁻¹ e 1584 cm⁻¹, ν C-F 1296 cm⁻¹-1114 cm⁻¹, ν P=O 1029 cm⁻¹, ν S=O 924 cm⁻¹.

Figura 69. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(DBSO,TPPO).



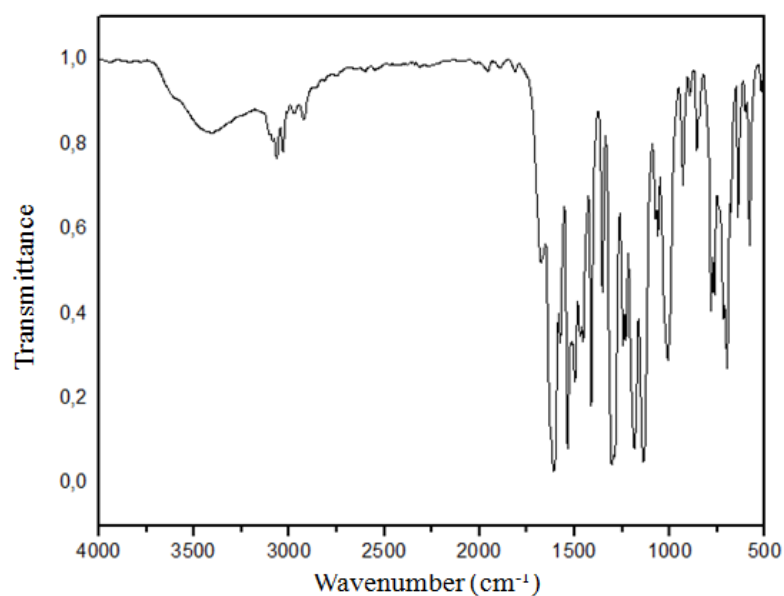
Eu(TTA)₃(PTSO)(TPPO) (KBr): ν =C-H 3157 cm^{-1} , 3058 cm^{-1} e 3016 cm^{-1} , ν CH₃ 2981 cm^{-1} e 2912 cm^{-1} , ν C=O 1634 cm^{-1} e 1562 cm^{-1} , ν C-F 1283 cm^{-1} -1114 cm^{-1} , ν P=O 1037 cm^{-1} , ν S=O 910.

Figura 70. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(PTSO,TPPO).



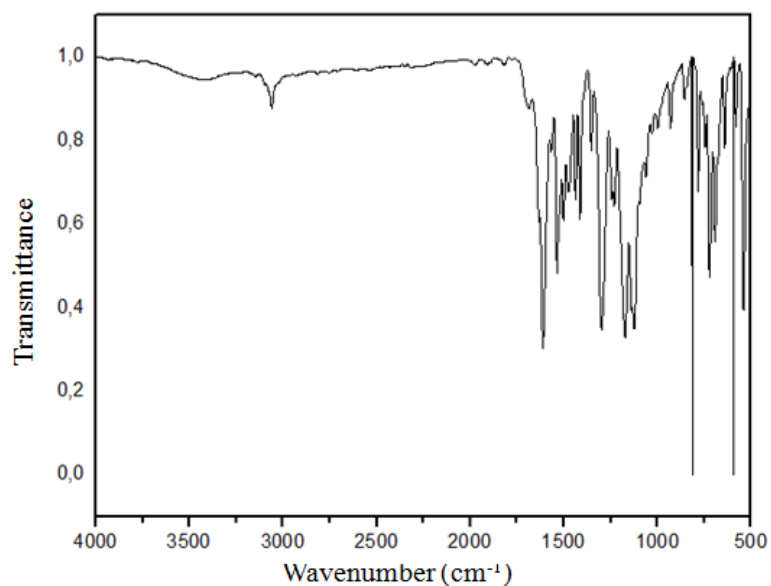
Eu (TTA)₃(DBSO)(PTSO) (KBr): ν =C-H 3086 cm^{-1} , 3058 cm^{-1} e 3038 cm^{-1} , ν CH₃ 2925 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} , ν C=O 1683 cm^{-1} e 1598 cm^{-1} , ν C-F 1303 cm^{-1} -1141 cm^{-1} , ν S=O 995 cm^{-1} .

Figura 71. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(DBSO,PTSO).



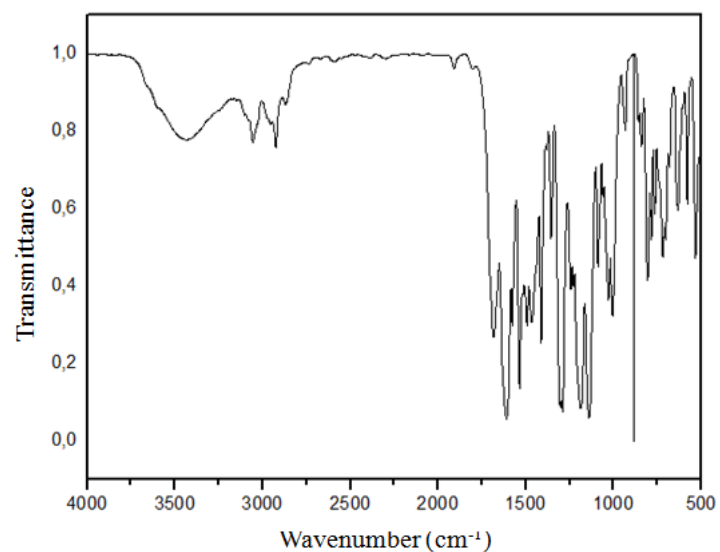
Eu (TTA)₃(DBSO)₂ (KBr): ν =C-H 3100 cm^{-1} , 3072 cm^{-1} e 3022 cm^{-1} , ν C=O 1689 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} , ν C-F 1303 cm^{-1} -1142 cm^{-1} , ν S=O 932 cm^{-1} .

Figura 72. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(DBSO)₂.



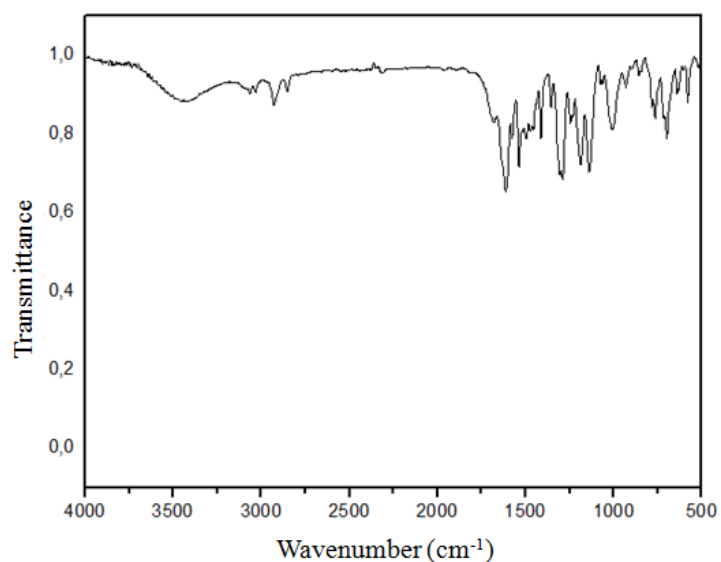
Eu (TTA)₃(TPPO)₂ (KBr): ν =C-H 3150 cm^{-1} , 3058 cm^{-1} e 3038 cm^{-1} , ν C=O 1689 cm^{-1} e 1612 cm^{-1} , ν C-F 1303 cm^{-1} -1114 cm^{-1} , ν P=O 1037 cm^{-1} e 987 cm^{-1} .

Figura 73. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(TPPO)₂.



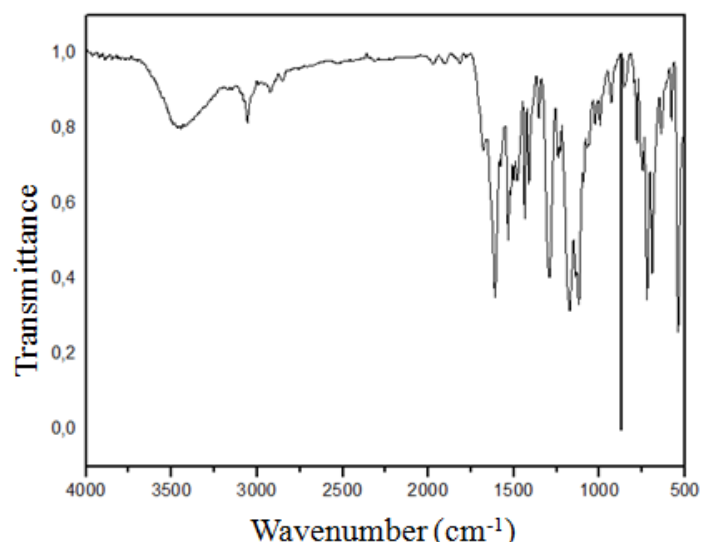
Eu (TTA)₃(PTSO)₂ (KBr): ν =C-H 3113 cm^{-1} , 3072 cm^{-1} e 3051 cm^{-1} , ν CH₃ 2919 cm^{-1} e 2864 cm^{-1} , ν C=O 1676 cm^{-1} e 1607 cm^{-1} , ν C-F 1302 cm^{-1} -1135 cm^{-1} , ν S=O 934 cm^{-1} .

Figura 74. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(PTSO)₂.



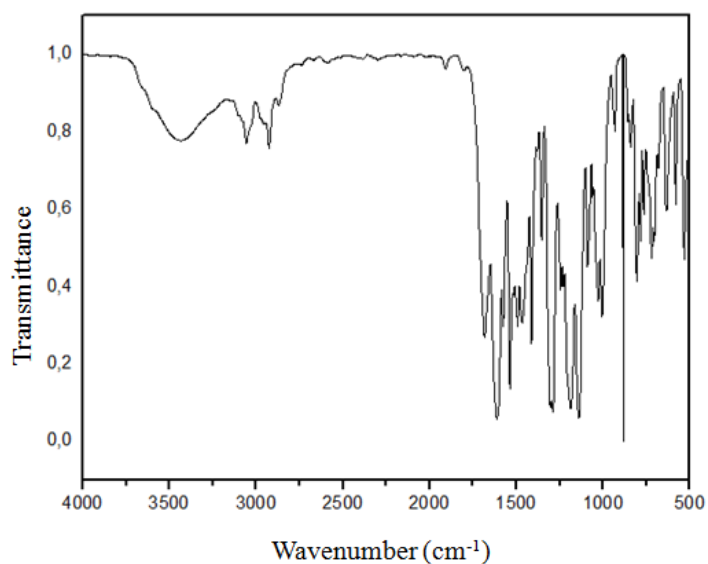
Eu (BTFA)₃(DBSO)₂ (KBr): ν =C-H 3100 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} e 3030 cm^{-1} , ν C=O 1668 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} , ν C-F 1303 cm^{-1} -1142 cm^{-1} , ν S=O 1009 cm^{-1} .

Figura 75. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(BTFA)₃(DBSO)₂.



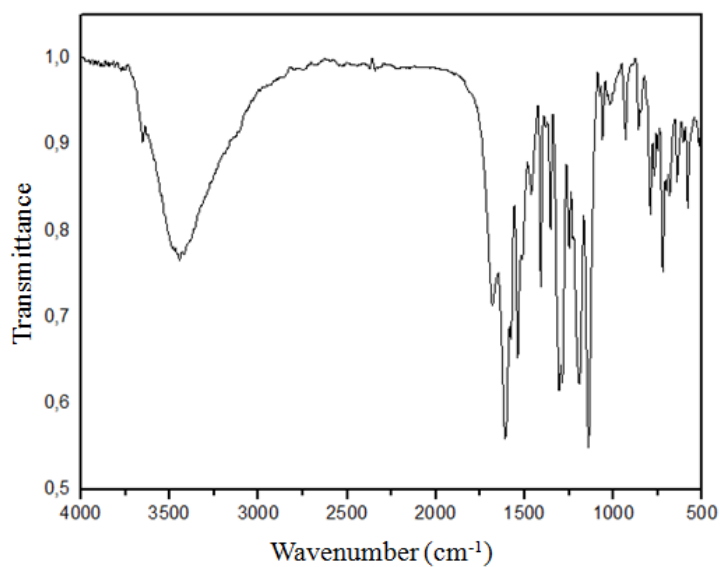
Eu (BTFA)₃(DBSO)₂ (KBr): ν =C-H 3154 cm^{-1} , 3058 cm^{-1} e 3017 cm^{-1} , ν C=O 1684 cm^{-1} e 1613 cm^{-1} , ν C-F 1294 cm^{-1} -1129 cm^{-1} , ν P=O 1025 cm^{-1} e 989 cm^{-1} .

Figura 76. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(BTFA)₃(TPPO)₂.



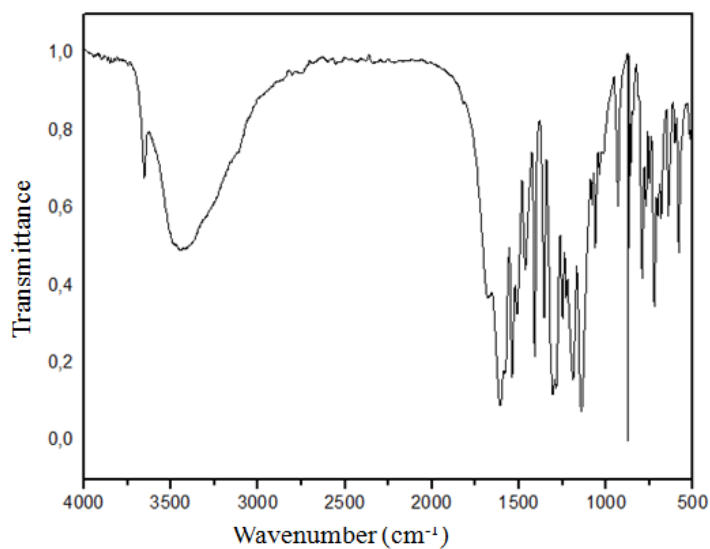
Eu (BTFA)₃(PTSO)₂ (KBr): ν =C-H 3100 cm^{-1} , 3058 cm^{-1} e 3023 cm^{-1} , ν CH₃ 2947 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} , ν C=O 1675 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} , ν C-F 1297 cm^{-1} -1142 cm^{-1} , ν S=O 932 cm^{-1} .

Figura 77. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(BTFA)₃(PTSO)₂.



Eu (TTA)₃(H₂O)₂ (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1683 cm⁻¹ e 1612 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-F}}$ 1317 cm⁻¹ -1150 cm⁻¹.

Figura 78. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(H₂O)₂.

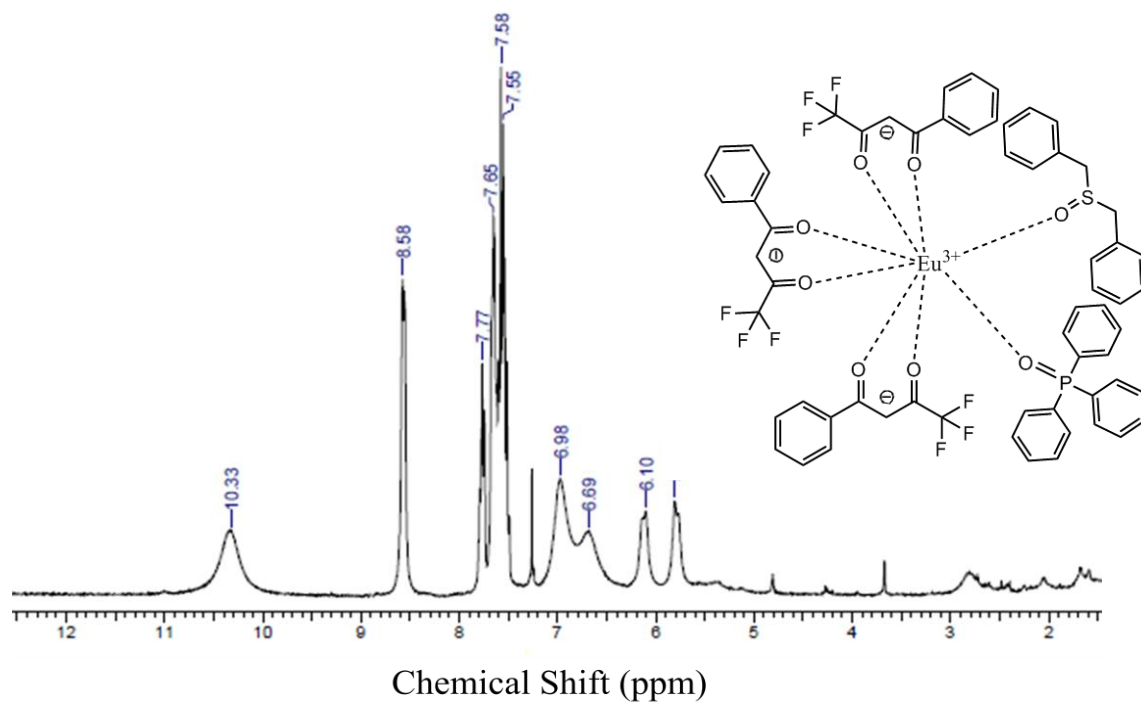


Eu (BTFA)₃(H₂O)₂ (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1675 cm⁻¹ e 1606 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-F}}$ 1303 cm⁻¹ -1142 cm⁻¹.

Figura 79. Espectro de Infravermelho do complexo Eu(BTFA)₃(H₂O)₂.

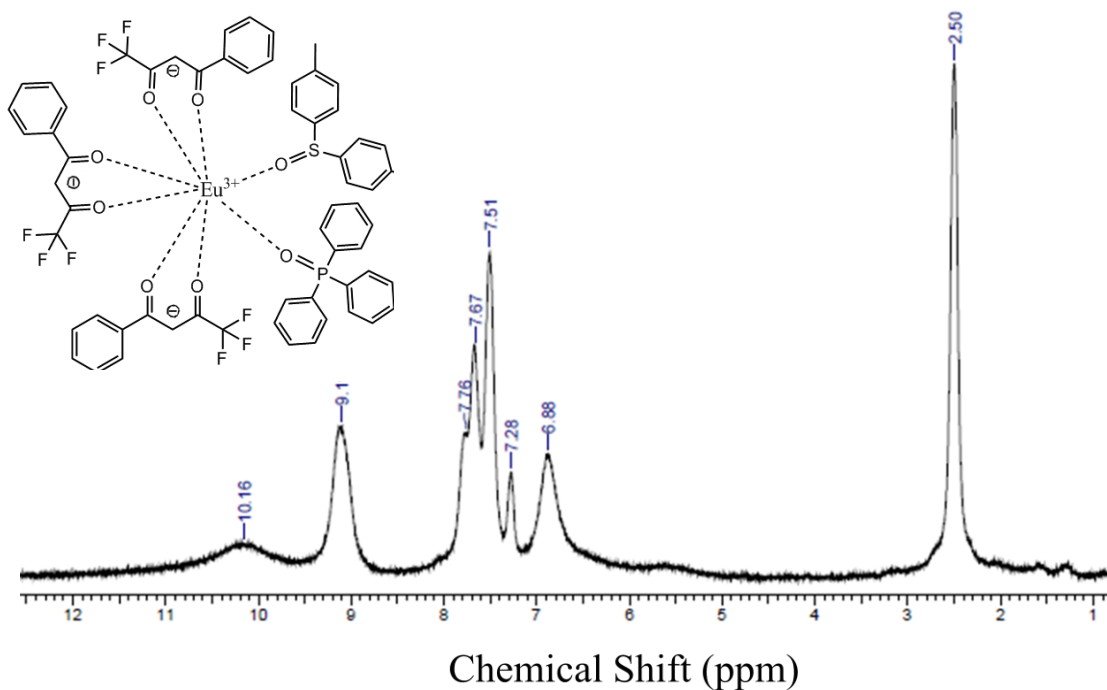
Espectroscopia de RMN de ^1H

As figuras 80 - 93 mostram os espectros de RMN de ^1H dos complexos sintetizados no capítulo 3.



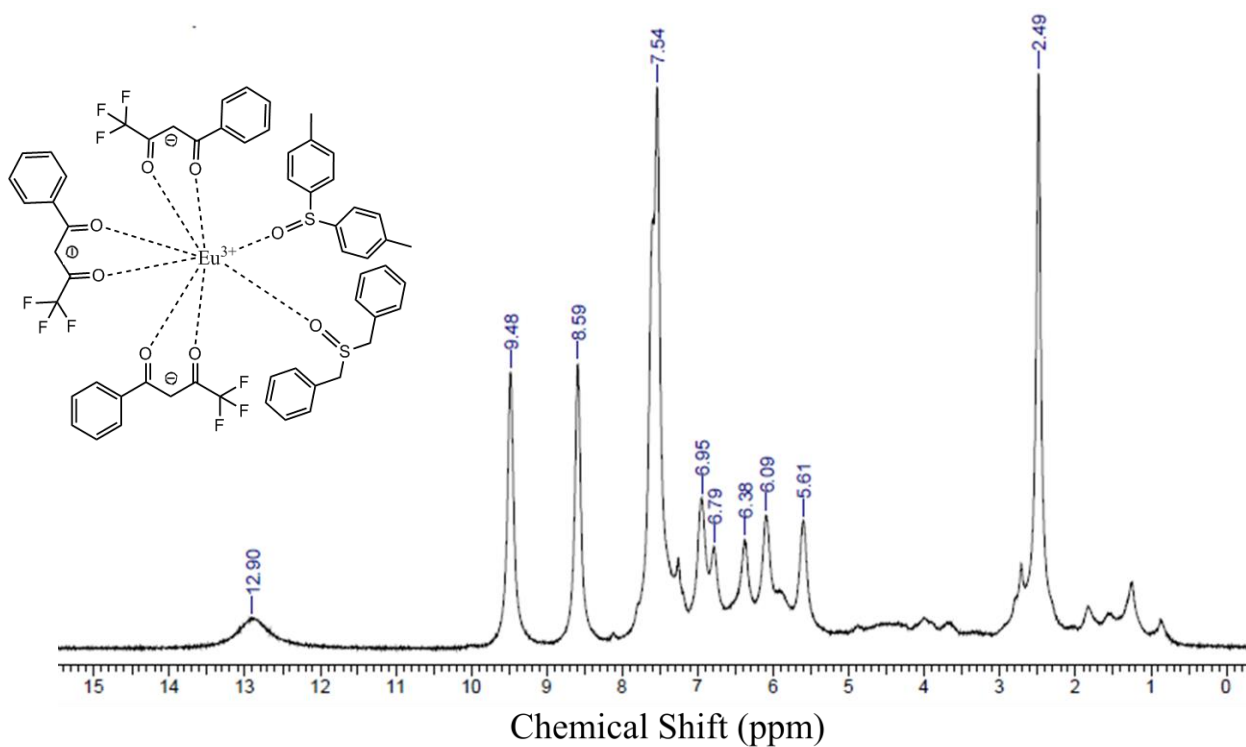
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 10.34 (s, CH), 8.58-6.69 (m, Ar.), 6.10-5.81 (m, CH₂).

Figura 80. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.



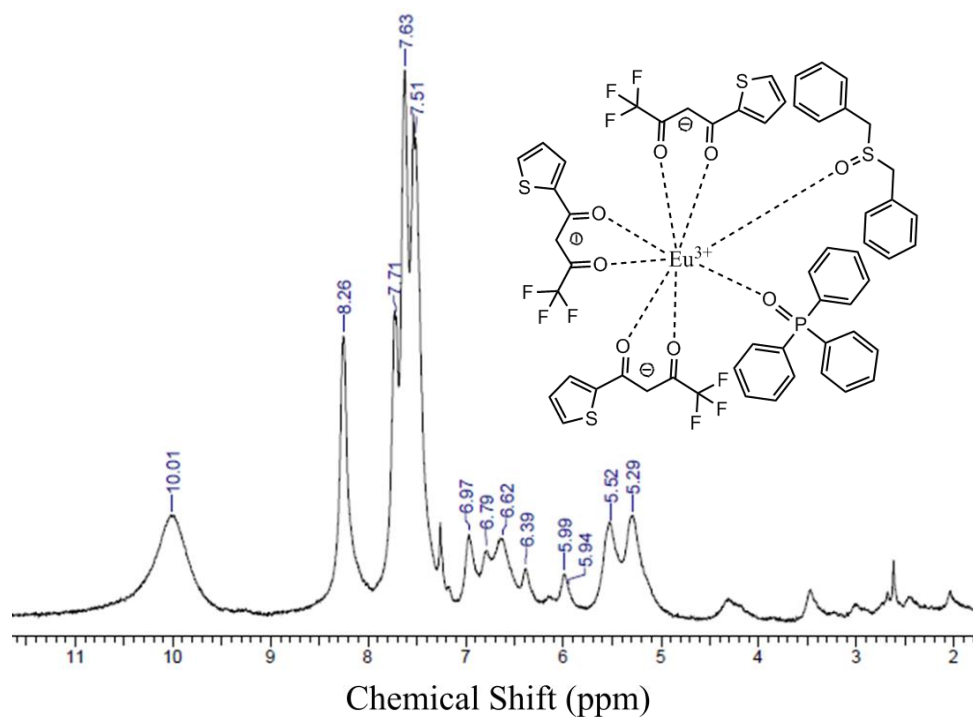
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 10.16 (s, CH), 9.11-6.88 (m, Ar.), 2.50 (s, CH₃).

Figura 81. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.



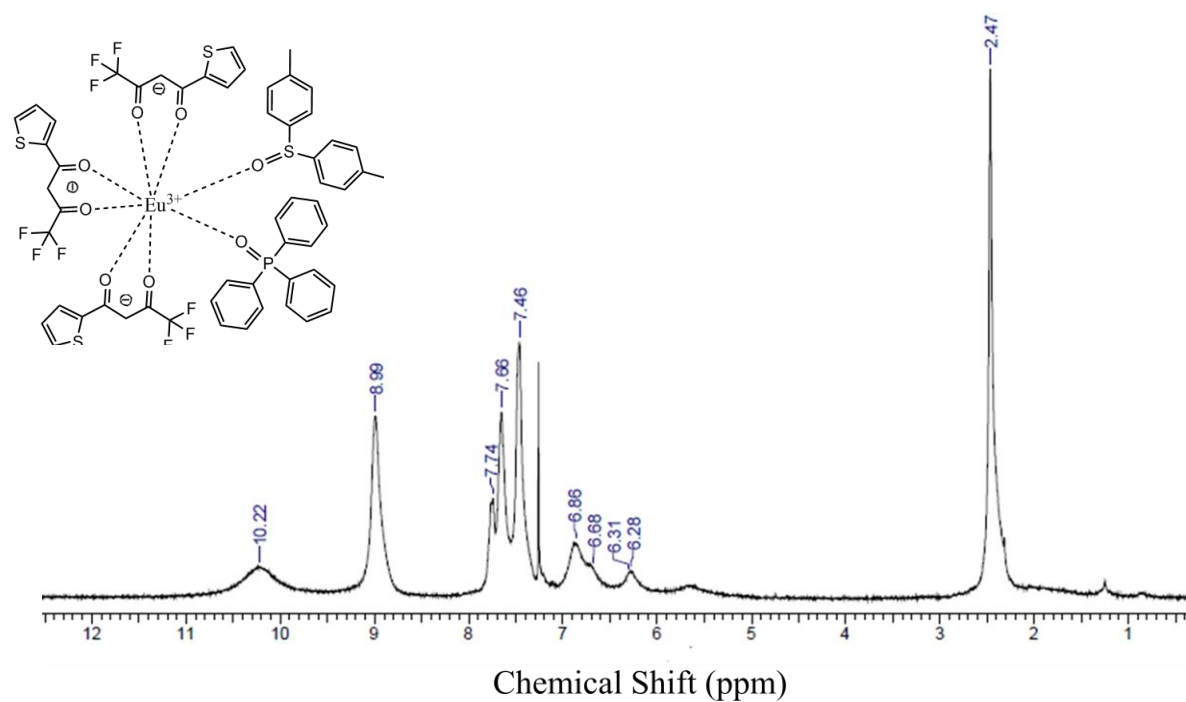
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 12.90 (s, CH), 9.48-6.31 (m, Ar.), 6.10- 5.81 (m, CH_2) , 2.49 (s, CH_3).

Figura 82. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.



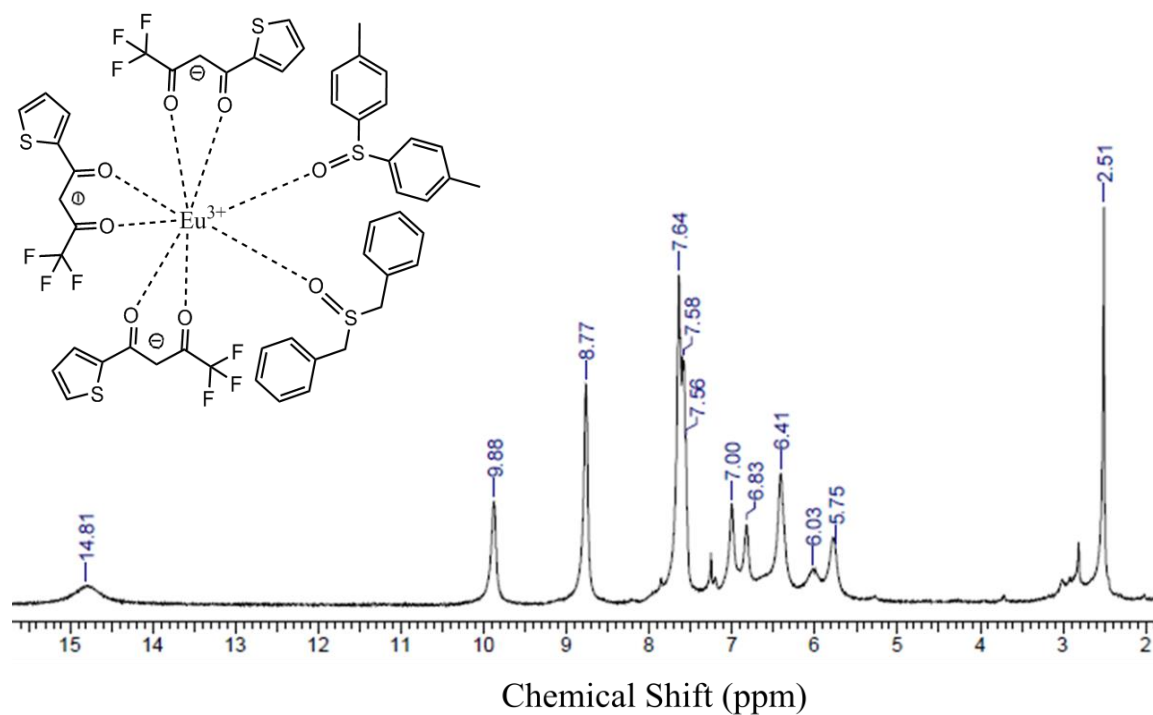
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 10.01 (s, CH), 8.26-5.99 (m, Ar.), 5.53 - 5.29 (m, CH_2).

Figura 83. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.



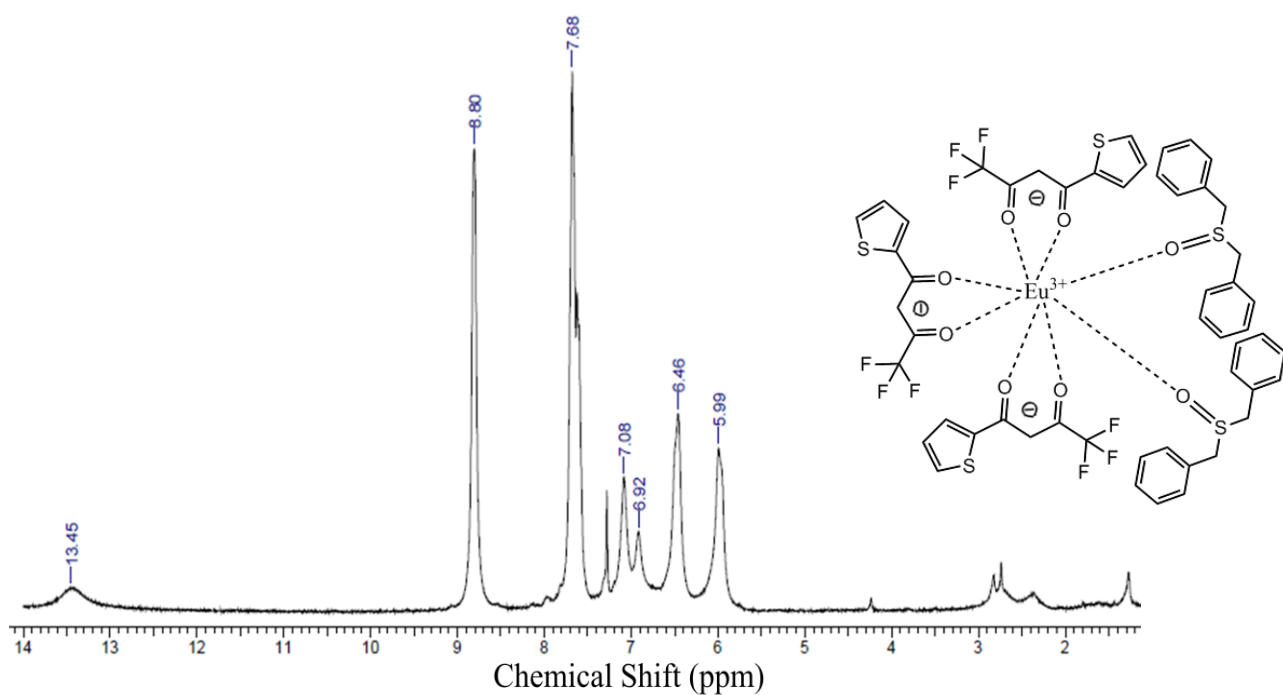
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 10.22 (s, CH), 8.99-6.26 (m, Ar.), 2.47 (s, CH_3).

Figura 84. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.



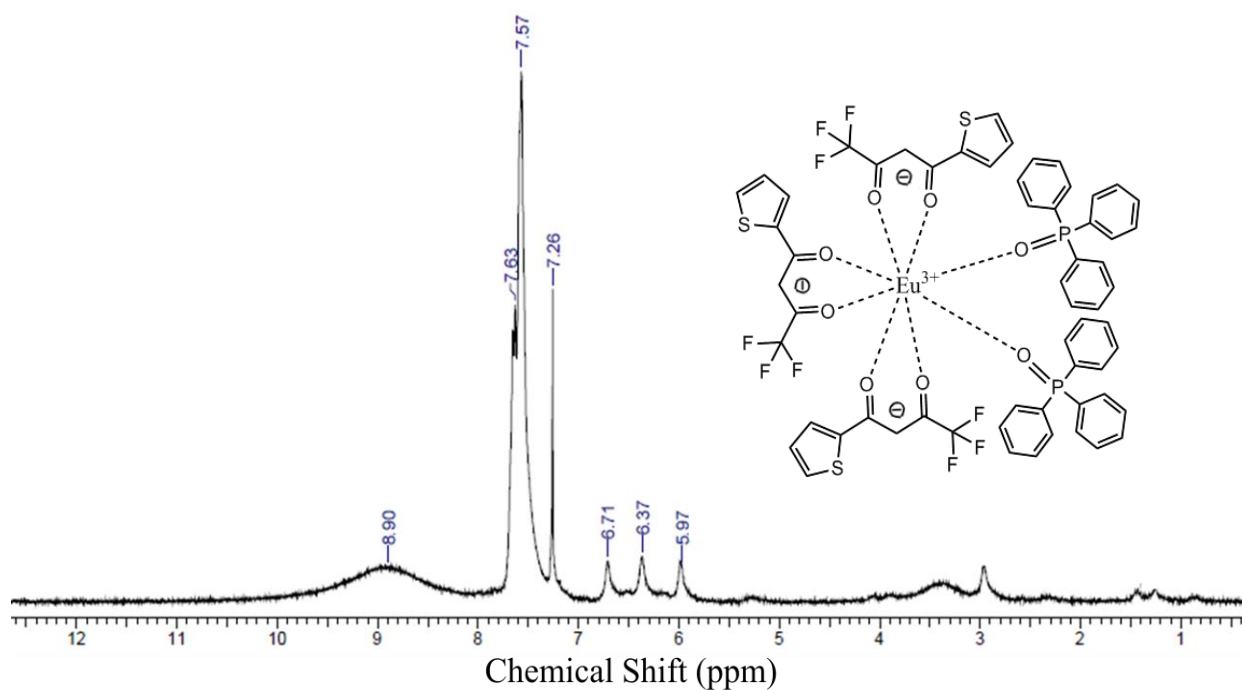
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 15.81 (s, CH), 9.88-6.41 (m, Ar.), 6.03- 5.75 (m, CH_2), 2.51 (s, CH_3).

Figura 85. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.



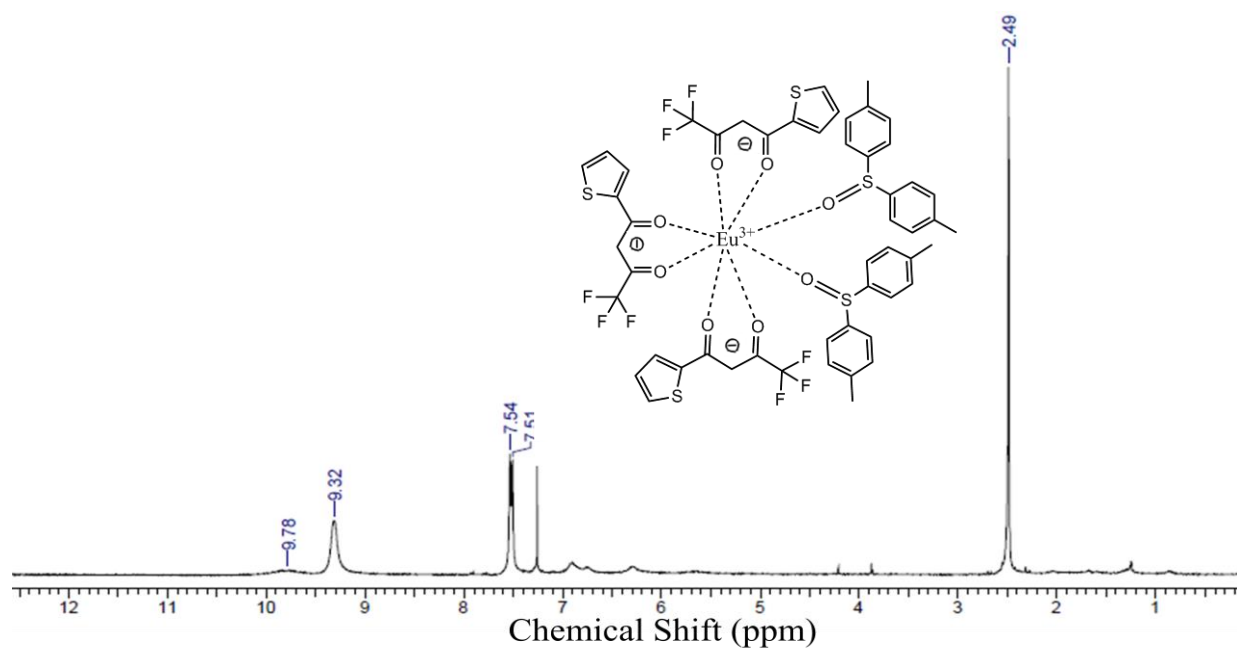
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 13.45 (s, CH), 8.80-6.92 (m, Ar.), 6.46-5.99 (CH_2).

Figura 86. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$.



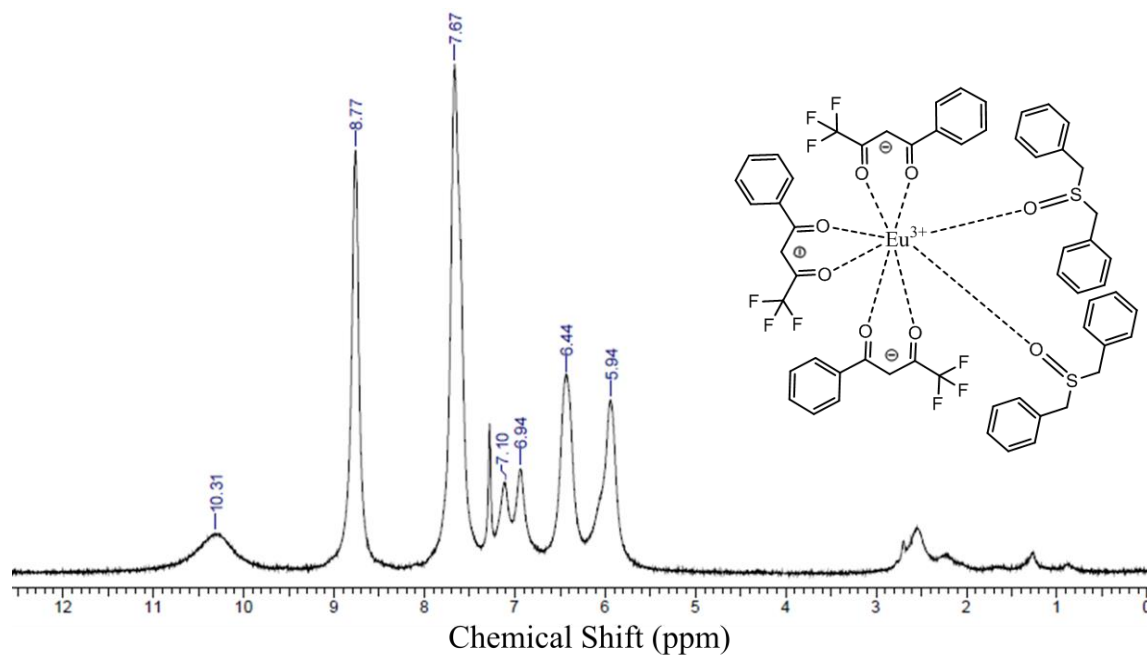
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 8.90 (s, CH), 7.63-5.97 (m, Ar.).

Figura 87. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.



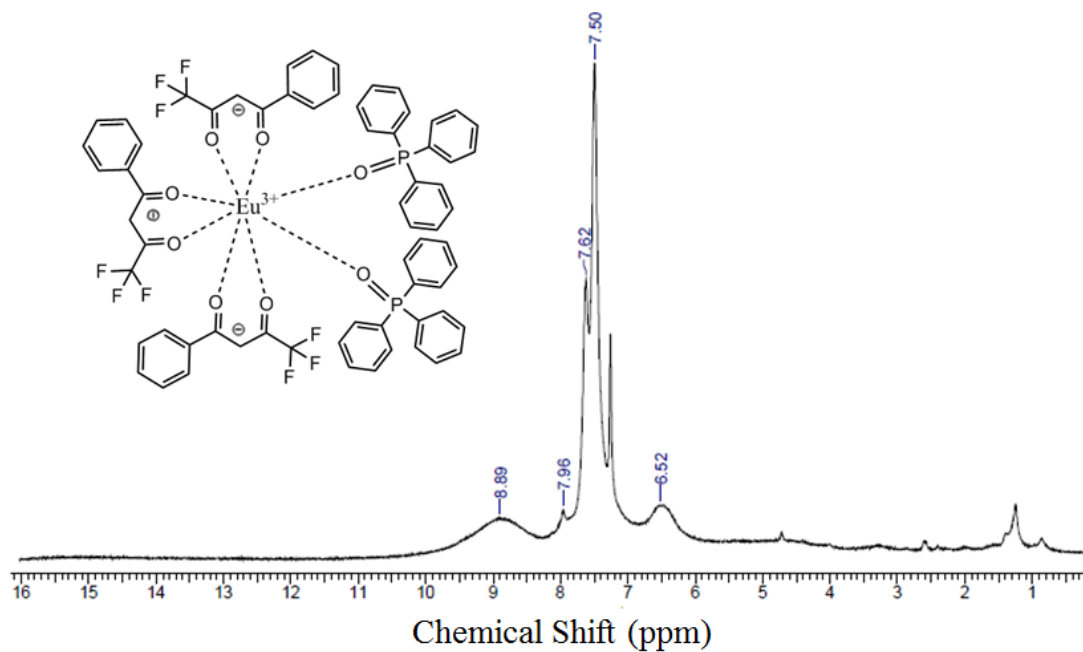
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 9.78 (s, CH), 9.32-7.51 (m, Ar.), 2.49 (s, CH_3).

Figura 88. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$.



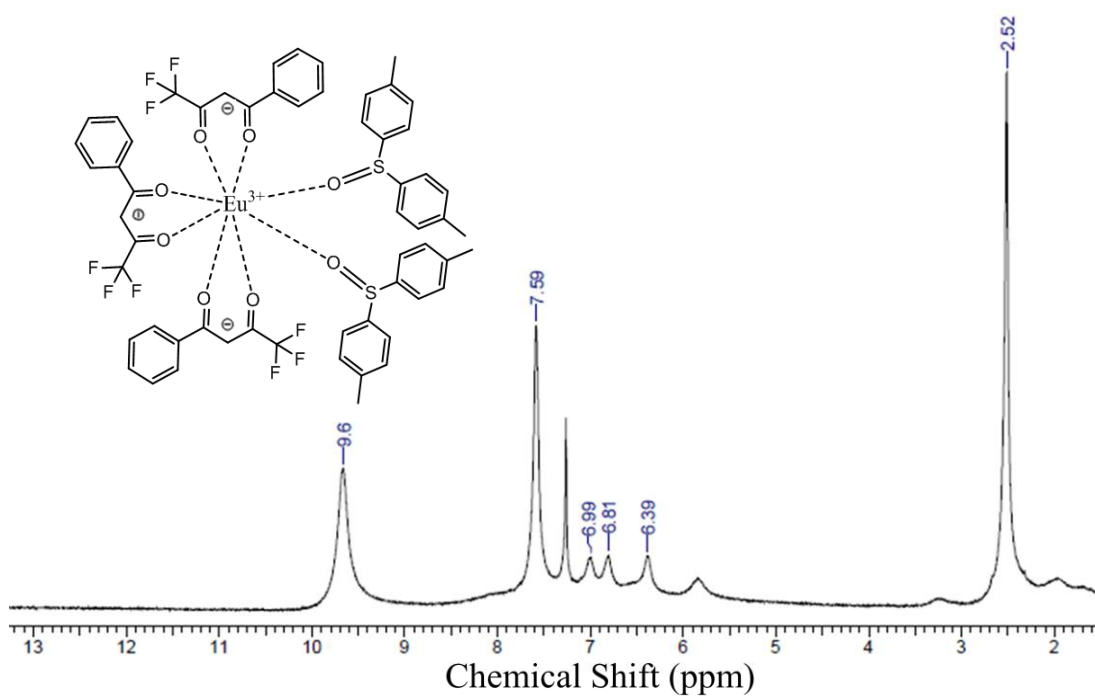
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 10.31 (s, CH), 8.77-6.94 (m, Ar.), 6.44-5.94 (m, CH_2).

Figura 89. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$.



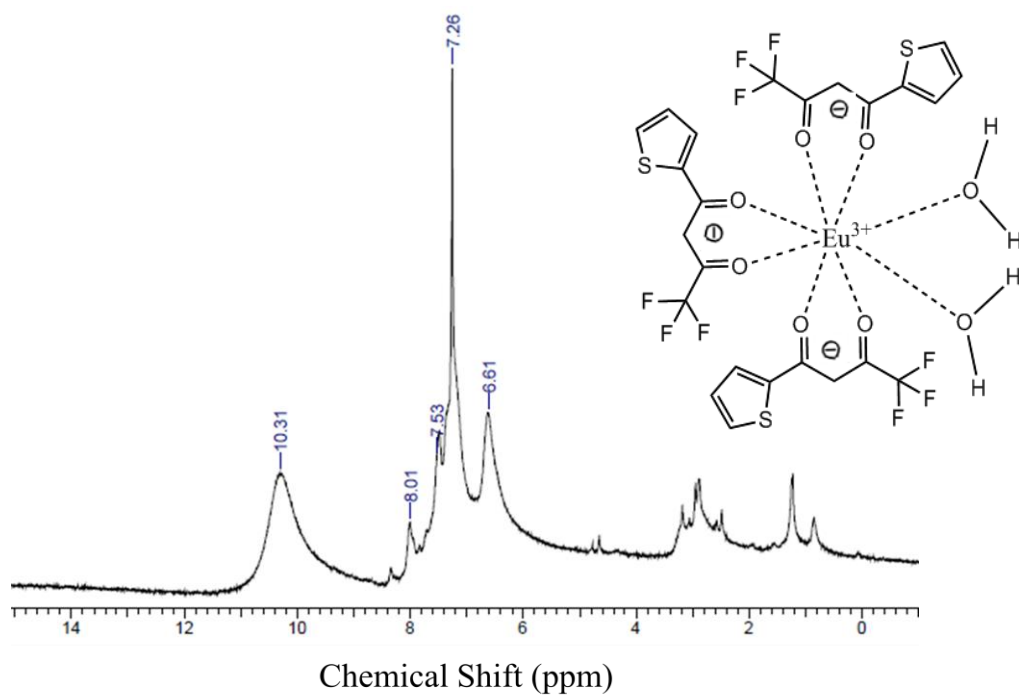
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 8.89 (s, CH), 7.96-6.52 (m, Ar.).

Figura 90. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.



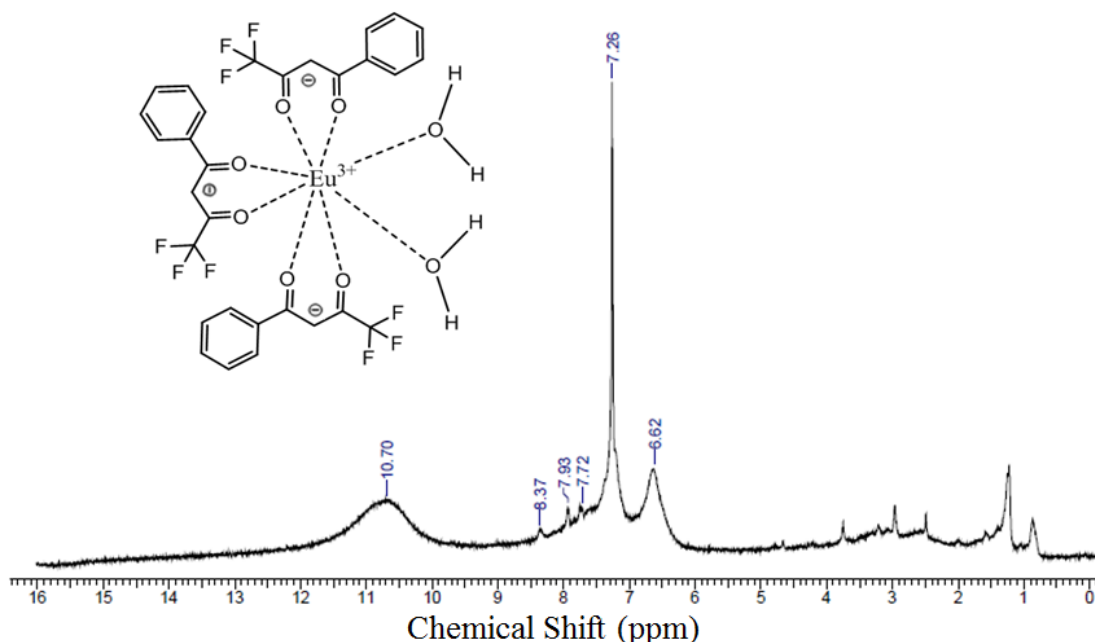
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 9.67 (s, CH), 7.59-6.39 (m, Ar.), 2.52 (s, CH_3).

Figura 91. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$.



RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 10.31 (s, CH), 8.01-6.61 (m, Ar.).

Figura 92. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

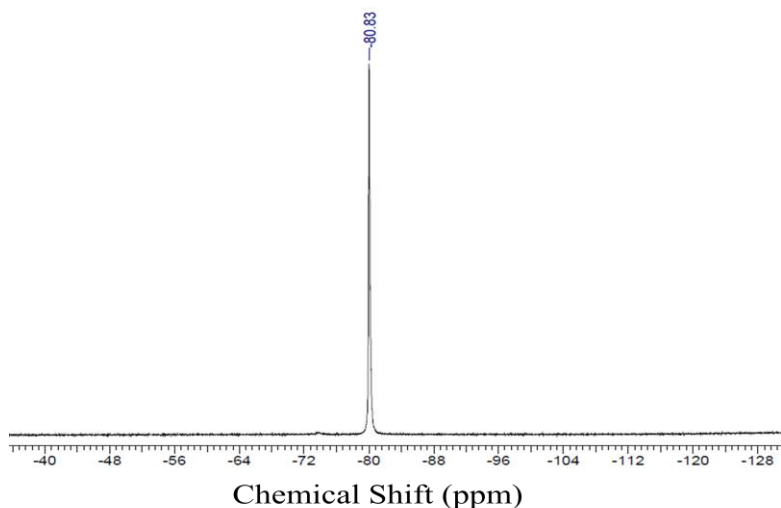


RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 10.70 (s, CH), 7.28-6.62 (m, Ar.).

Figura 93. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

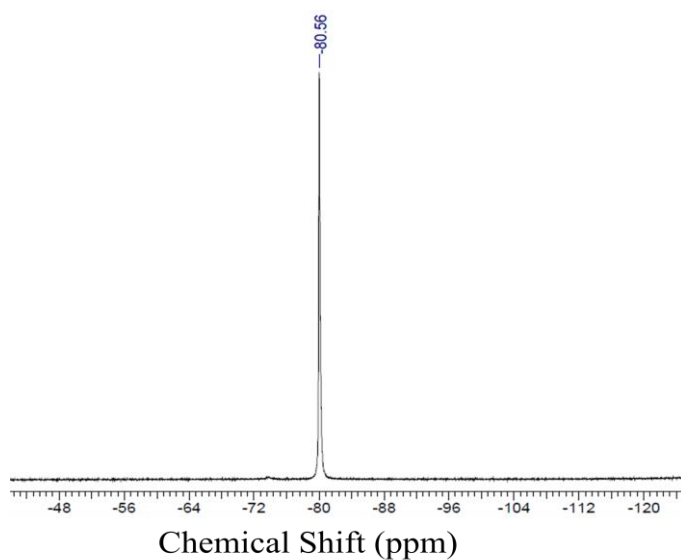
Espectroscopia de RMN de ^{19}F

Nas figuras 94 a 98 apresentamos alguns espectros de RMN de ^{19}F dos complexos sintetizados. Logo, em seguida, a tabela 55 apresenta os valores de deslocamento químico do núcleo de flúor para todos os complexos de európio (III) sintetizados.



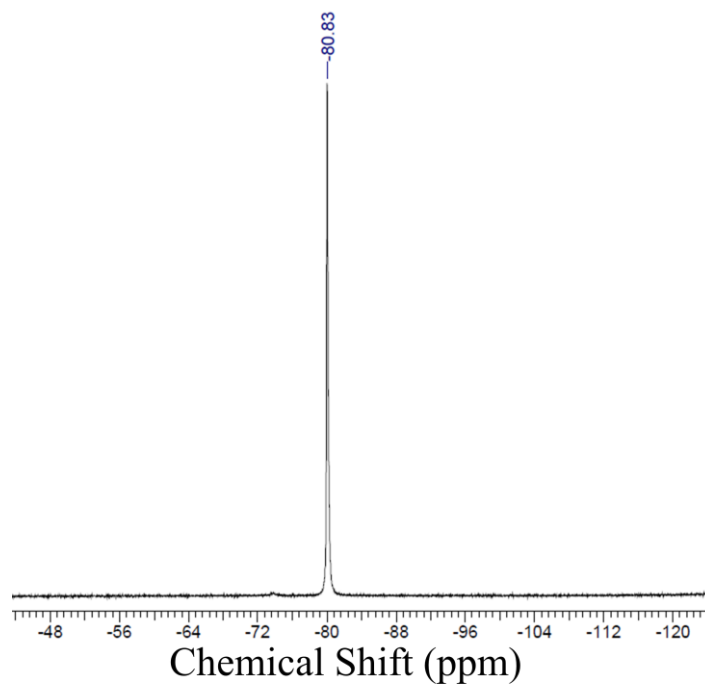
RMN de ^{19}F (300 MHz, CDCl_3): δ -80.83 (CF_3).

Figura 94. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.



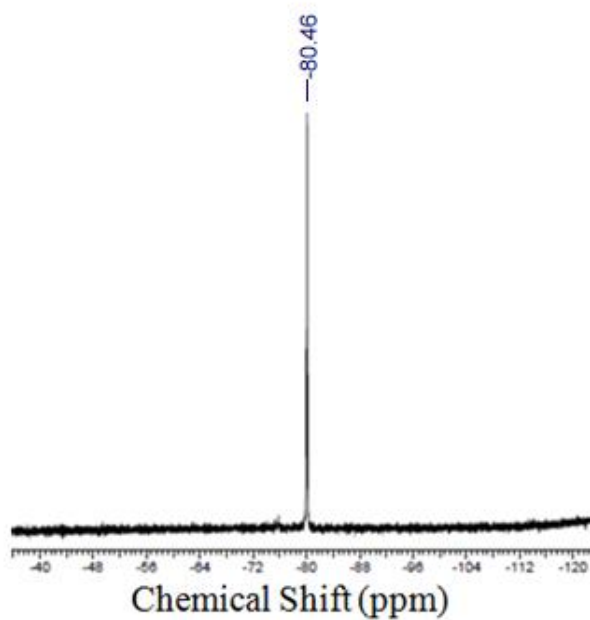
RMN de ^{19}F (300 MHz, CDCl_3): δ -80.56 (CF_3).

Figura 95. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.



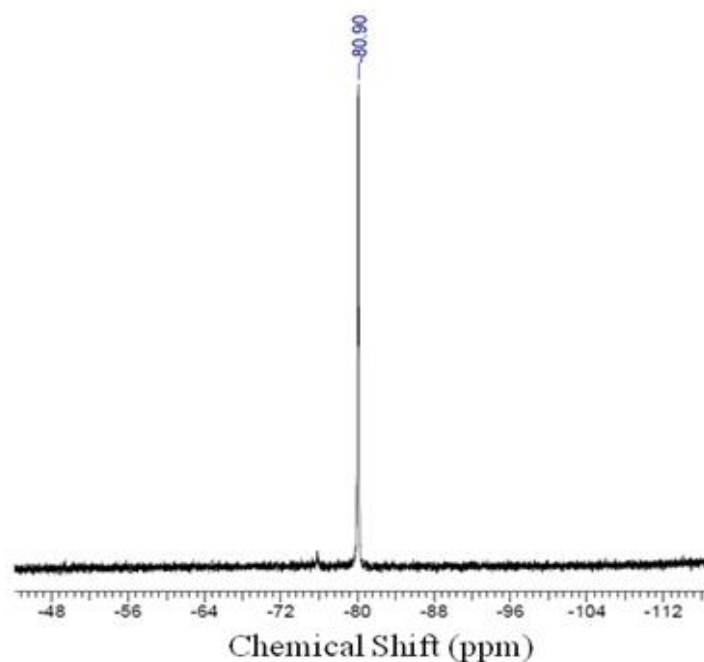
RMN de ^{19}F (300 MHz, CDCl_3): δ -80.83 (CF_3).

Figura 96. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.



RMN de ^{19}F (300 MHz, CDCl_3): δ -80.46 (CF_3).

Figura 97. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.



RMN de ^{19}F (300 MHz, CDCl_3): δ -80.90 (CF_3).

Figura 98. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.

Tabela 55. Valores do deslocamento químico do núcleo de flúor ($\delta^{19}\text{F}$) nos espectros de RMN de ^{19}F . Para todos os complexos sintetizados.^a

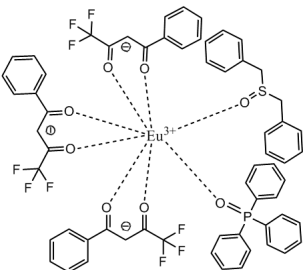
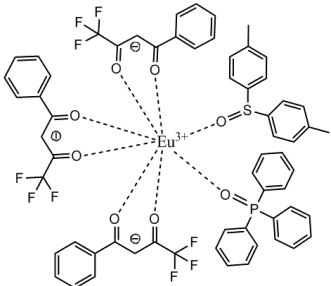
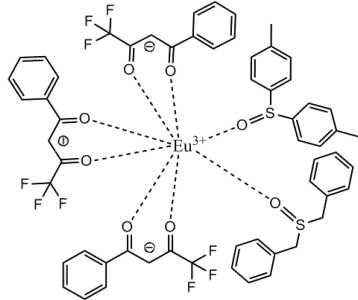
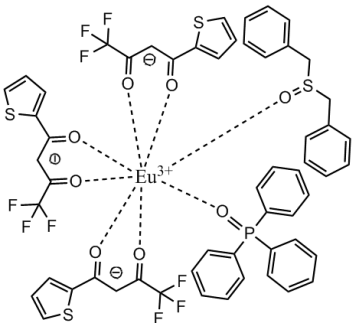
Complexo	$\delta^{19}\text{F}(\text{ppm})$
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	-80.53
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	-80.94
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	-80.83
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	-80.56
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	-80.53
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	-80.96
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$	-80.90
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	-80.90
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$	-81.20
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2$	-80.97
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	-80.90
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2$	-83.21
$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	-79.07
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	-79.35

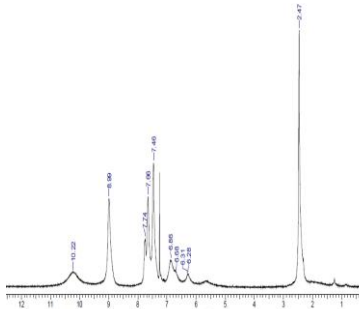
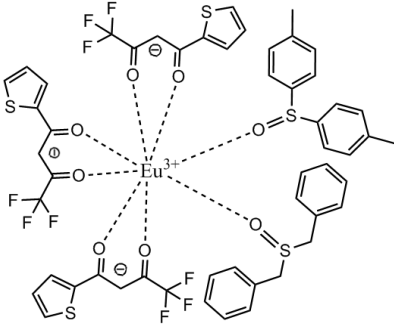
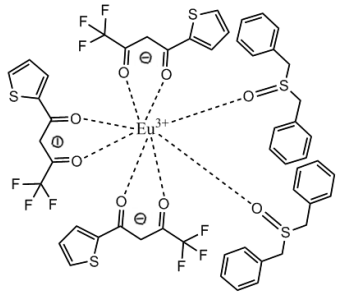
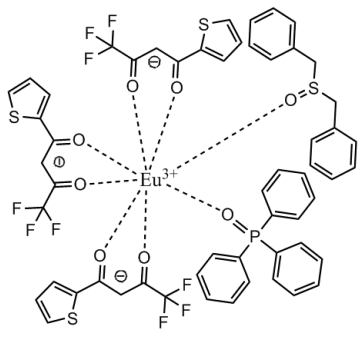
a. Os valores de $\delta^{19}\text{F}$ para BTFA e TTA são δ -76.70 ppm e δ -76.10 ppm respectivamente.

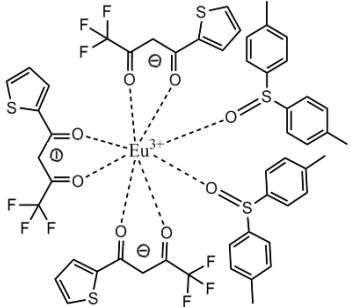
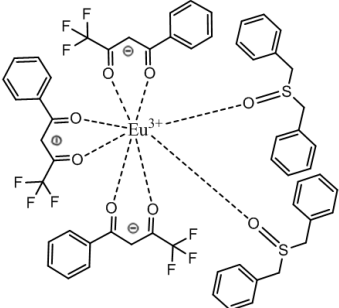
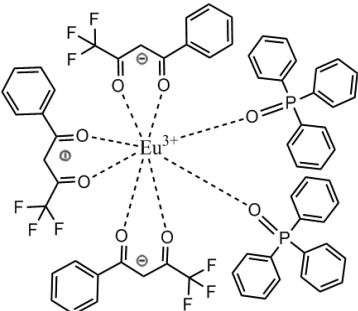
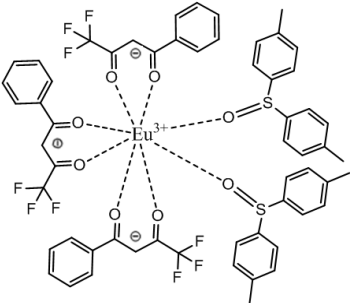
Sumário das caracterizações realizadas por técnicas de espectroscopia

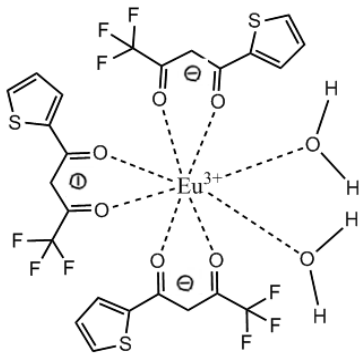
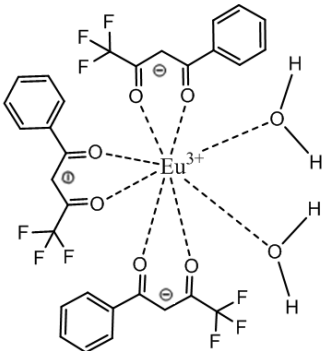
A tabela 56 apresenta um resumo das principais informações obtidas pelas técnicas de caracterizações estruturais dos complexos sintetizados.

Tabela 56. Resumo dos dados de caracterização de todos os complexos sintetizados.

Estrutura	IV (cm ⁻¹)	¹ H (ppm)	RMN ¹⁹ F(ppm)	³¹ P(ppm)
	ν =C-H 3086 , 3066 e 3038 , ν C=O 1675 e 1620 , ν C-F 1332 -1114 , ν P=O 1015 , ν S=O 945	δ 10.34 (s, CH), 8.58-6.69 (m, Ar), 6.10-5.81 (m, CH ₂)	δ -80.53 (CF ₃)	δ -74 (Ph) ₃ P=O
	[M+H] ⁺ (m/z) = 1307.0			
	ν =C-H 3079 , 3058 e 3016 , ν CH ₃ 2974 e 2931 ν C=O 1683 e 1620 , ν C-F 1324 -1120 , ν P=O 1015 , ν S=O 945	δ 10.16 (s, CH), 9.11-6.88 (m, Ar), 2.50 (s, CH ₃)	δ -80.94 (CF ₃)	δ -77 (Ph) ₃ P=O
	[M+H] ⁺ (m/z) = 1307.1			
	ν =C-H 3094 , 3072 e 3030 , ν CH ₃ 2931 e 2848 ν C=O 1683 e 1619 , ν C-F 1317 -1120 , ν S=O 1001	δ 12.90 (s, CH), 9.48-6.31 (m, Ar), 6.10 - 5.81 (m, CH ₂), 2.49 (s, CH ₃).	δ -80.83 (CF ₃)	
	[M+H] ⁺ (m/z) = 1259.2			
	ν =C-H 3086 , 3072 e 3030 , ν C=O 1612 e 1584 , ν C-F 1296 -1114 ν P=O 1029 , ν S=O 924	δ 10.01 (s, CH), 8.26-5.99 (m, Ar.), 5.53- 5.29 (m, CH ₂).	δ -80.56 (CF ₃)	δ -74 (Ph) ₃ P=O
	[M+H] ⁺ (m/z) = 1324.9			

	ν=C-H 3157 , 3058 e 3016, νCH₃ 2981 e 2912, νC=O 1634 e 1562, νC-F 1283 -1114 νP=O 1037 , νS=O 910	δ 10.22 (s, CH), 8.99-6.26 (m, Ar.), 2.47 (s, CH₃).	δ -80.83 (CF₃)	δ -75 (Ph)₃P=O
	[M+H]⁺(m/z) = 1325.2			
	ν=C-H 3086, 3058 e 3038, νCH₃ 2925 e 2856, νC=O 1683 e 1598, νC-F 1303 -1141 νS=O 995	δ 15.81 (s, CH), 9.88-6.41 (m, Ar.), 6.03-5.75 (m, CH₂), 2.51 (s, CH₃).	δ -80.96 (CF₃)	
	[M+H]⁺(m/z) = 1277.1			
	ν=C-H 3100 , 3072 e 3022, νC=O 1689 e 1620, νC-F 1303 -1142 νS=O 932	δ 13.45 (s, CH), 8.80-6.92 (m, Ar.), 6.45-5.99 (m, CH₂).	δ -80.90 (CF₃)	
	ν=C-H 3150, 3058 e 3038, νC=O 1689 e 1612, νC-F 1303 -1114 νP=O 1037 e 987	δ 8.90 (s, CH), 7.63-5.97 (m, Ar.).	δ -80.90 (CF₃)	δ -53 (Ph)₃P=O

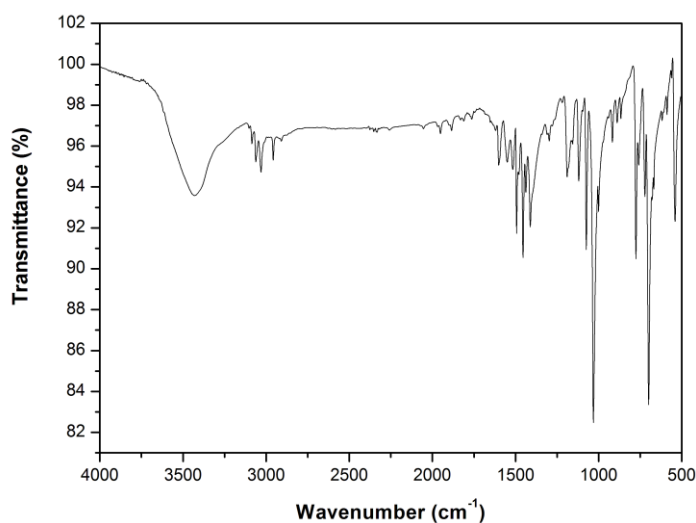
	ν =C-H 3113 , 3072 e 3051, ν CH ₃ 2919 e 2864, ν C=O 1676 e 1607, ν C-F 1302 -1135 ν S=O 934	δ 9.78 (s, CH), 9.32-7.51 (m, Ar.), 2.49 (s, CH ₃).	δ -81.20 (CF ₃)	
	ν =C-H 3100, 3080 e 3030, ν C=O 1668 e 1620, ν C-F 1303 -1142 ν S=O 1009	δ 10.31 (s, CH), 8.77-6.94 (m, Ar.), 6.44-5.94 (m, CH ₂).	δ -80.97 (CF ₃)	
	ν =C-H 3154 , 3058 e 3017 , ν C=O 1684 e 1613 , ν C-F 1294 -1129 ν P=O 1025 e 989	δ 8.89 (s, CH), 7.96-6.52 (m, Ar.).	δ -80.90 (CF ₃)	δ -53 (Ph) ₃ P=O
	ν =C-H 3100, 3058 e 3023, ν CH ₃ 2947 e 2925, ν C=O 1675 e 1620, ν C-F 1297 -1142 ν S=O 932 .	δ 9.67 (s, CH), 7.59-6.39 (m, Ar.), 2.52 (s, CH ₃).	δ -83.21 (CF ₃)	

	$\nu_{\text{C=O}}$ 1683 e 1612, $\nu_{\text{C-F}}$ 1317 -1150 .	δ 10.31 (s, CH), 8.01-6.61 (m, Ar.).	δ -79.07 (CF ₃)	
	$\nu_{\text{C=O}}$ 1675 e 1606, $\nu_{\text{C-F}}$ 1303 -1142 .	δ 10.70 (s, CH), 7.28-6.62 (m, Ar.).	δ -79.35 (CF ₃)	

Espectros obtidos dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L},\text{L}')$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}')_2$

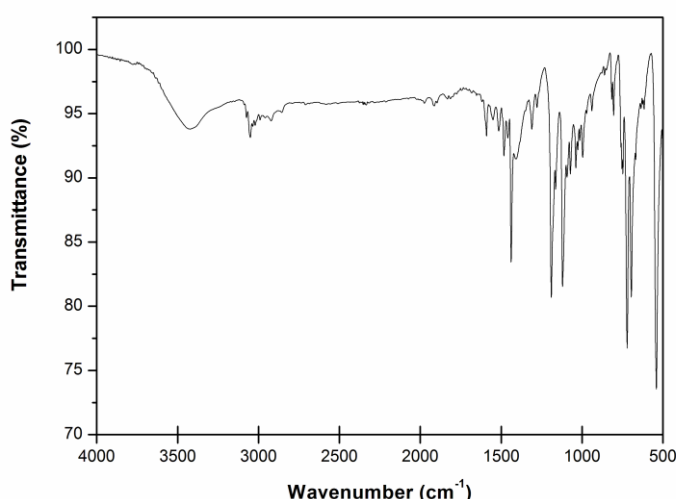
As figuras 99 - 105 mostram os espectros de infravermelho dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L},\text{L}')$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}')_2$ sintetizados e descritos no capítulo 3.

Espectroscopia de infravermelho



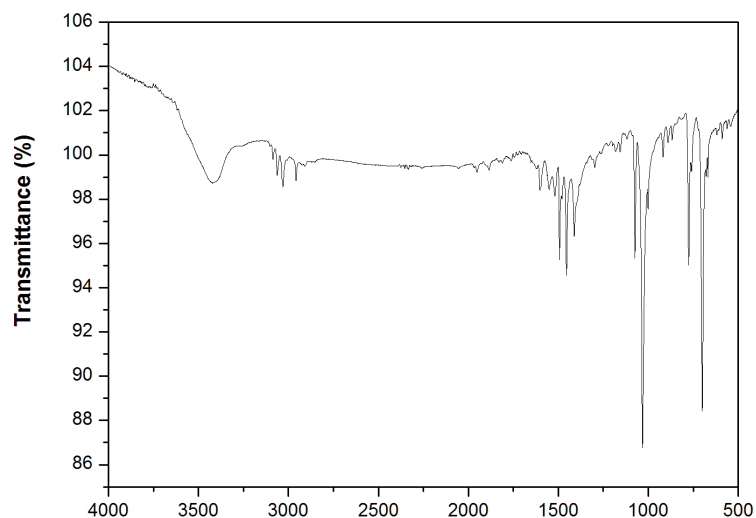
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$ (KBr): $\nu(\text{C-H})$ 3097-3027 cm^{-1} , νCH_2 2960 cm^{-1} , $\nu \text{C=O}$ 1597 cm^{-1} , $\nu \text{S=O}$ 1027, $\nu \text{P=O}$ 1082 cm^{-1} .

Figura 99. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO},\text{TPPO})$



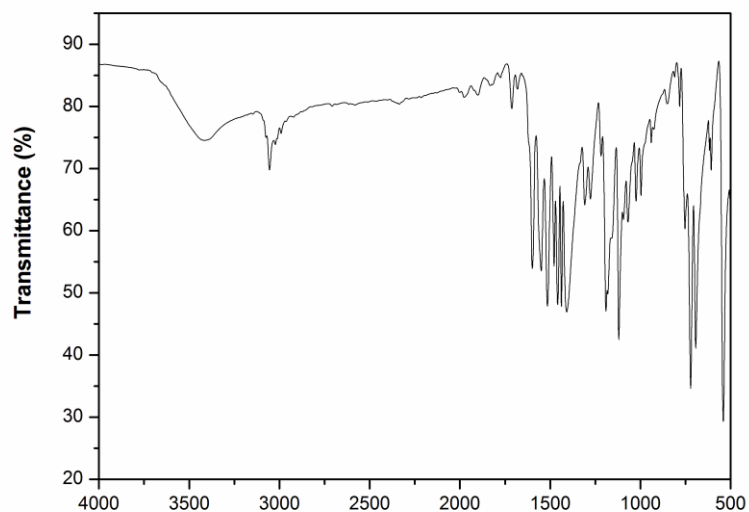
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$ (KBr): $\nu(\text{C-H})$ 3074 -3022 cm^{-1} , νCH_3 2984 - 2913 cm^{-1} , $\nu \text{C=O}$ 1584 cm^{-1} , $\nu \text{S=O}$ 999 cm^{-1} , $\nu \text{P=O}$ 1073 cm^{-1} .

Figura 100. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO},\text{TPPO})$



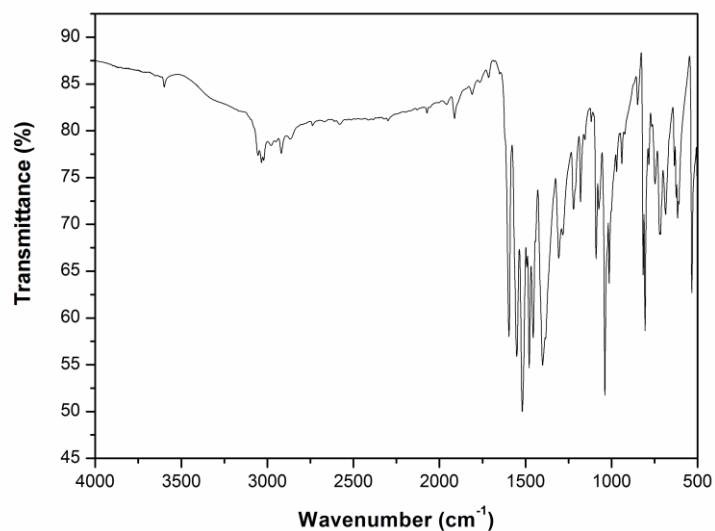
Eu(DBM)₃(DBSO,PTSO) (KBr): $\nu(\text{=C-H})$ 3094 -3022 cm^{-1} , νCH_2 2961 cm^{-1} , νCH_3 2914 - 2857 cm^{-1} , $\nu \text{C=O}$ 1599 cm^{-1} , $\nu \text{S=O}$ 1031 and 998 cm^{-1} .

Figura 101. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(DBSO,PTSO)



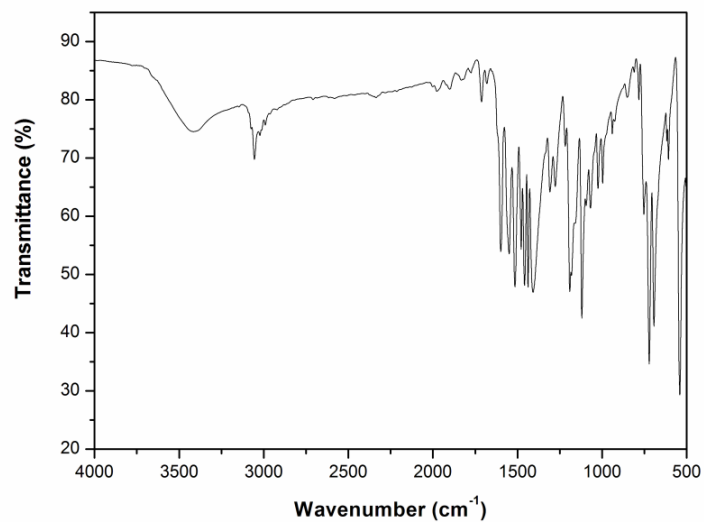
Eu(DBM)₃(DBSO)₂ (KBr): $\nu(\text{=C-H})$ 3055 -3018 cm^{-1} , νCH_2 2956 cm^{-1} , $\nu \text{C=O}$ 1594 cm^{-1} , $\nu \text{S=O}$ 1022 cm^{-1} .

Figura 102. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(DBSO)₂



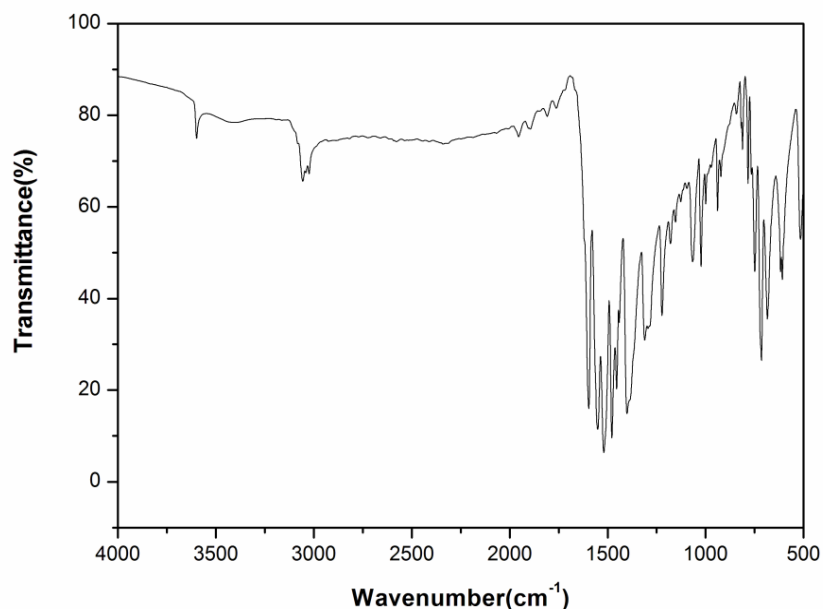
Eu(DBM)₃(PTSO)₂ (KBr): ν (=C-H) 3060 – 3013 cm^{-1} , ν CH₃ 2980 - 2861 cm^{-1} , ν C=O 1595 cm^{-1} , ν S=O 1012 cm^{-1} .

Figura 103. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(PTSO)₂



Eu(DBM)₃(TPPO)₂ (KBr): ν =C-H 3082-3027 cm^{-1} , ν C=O 1599 cm^{-1} , ν P=O 1070 cm^{-1} .

Figura 104. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(TPPO)₂

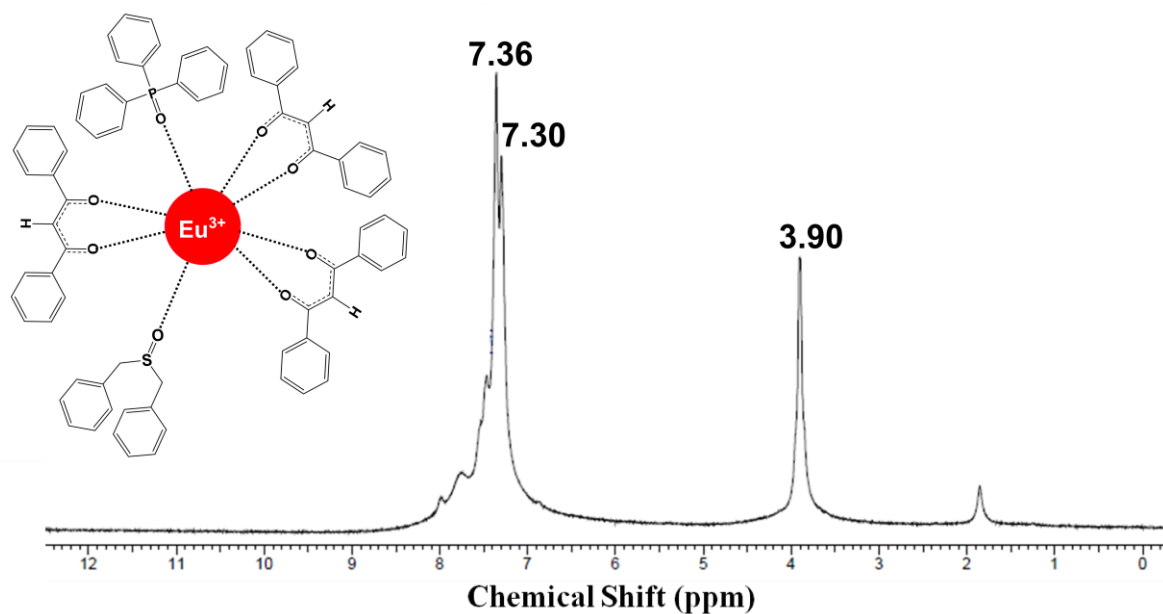


Eu(DBM)₃(H₂O)₂ (KBr): ν O-H 3604, ν (=C-H) 3060 - 3015 cm^{-1} , ν C=O 1596 cm^{-1} .

Figura 105. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(H₂O)₂

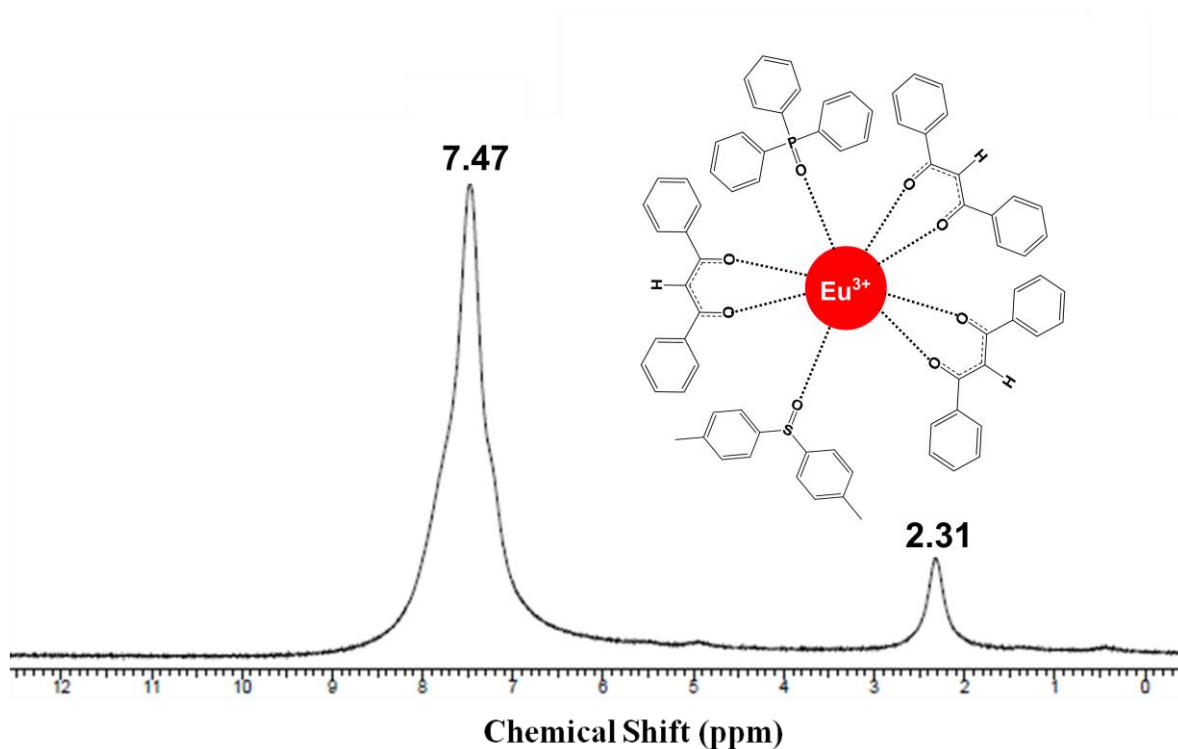
Espectroscopia de RMN de ¹H

As figuras 106 - 112 mostram os espectros de RMN de ¹H dos complexos Eu(DBM)₃(L, L'), Eu(DBM)₃(L)₂ e Eu(DBM)₃(L')₂ sintetizados e descritos no capítulo 7.



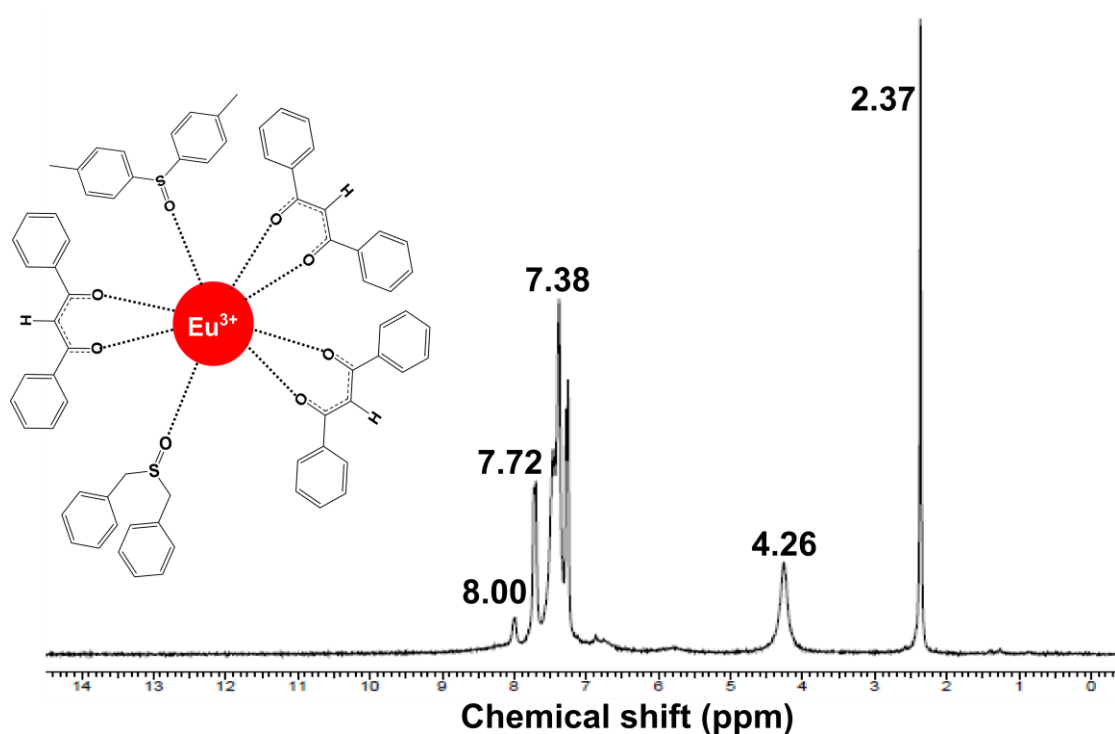
RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.36-7.30 (m, Ar.), 3.90 (m, CH₂).

Figura 106. Espectro de RMN de ¹H do complexo Eu(DBM)₃(DBSO, TPPO)



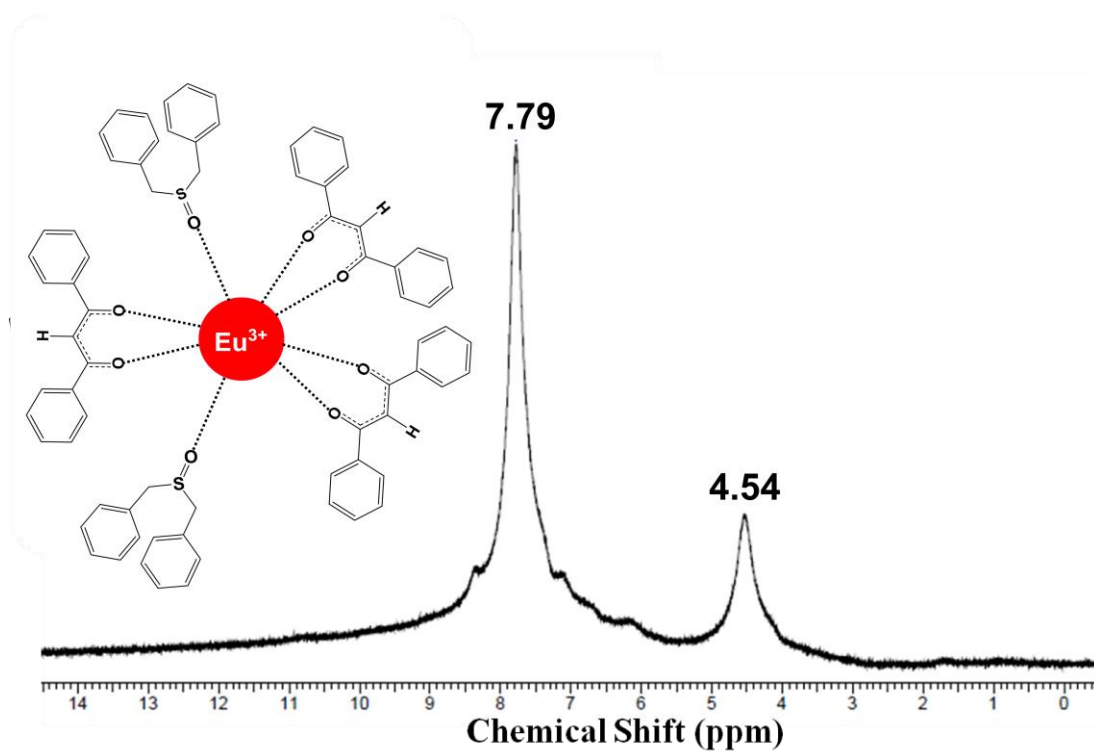
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7.47 (m, Ar.), 2.31 (s, CH_3).

Figura 107. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.



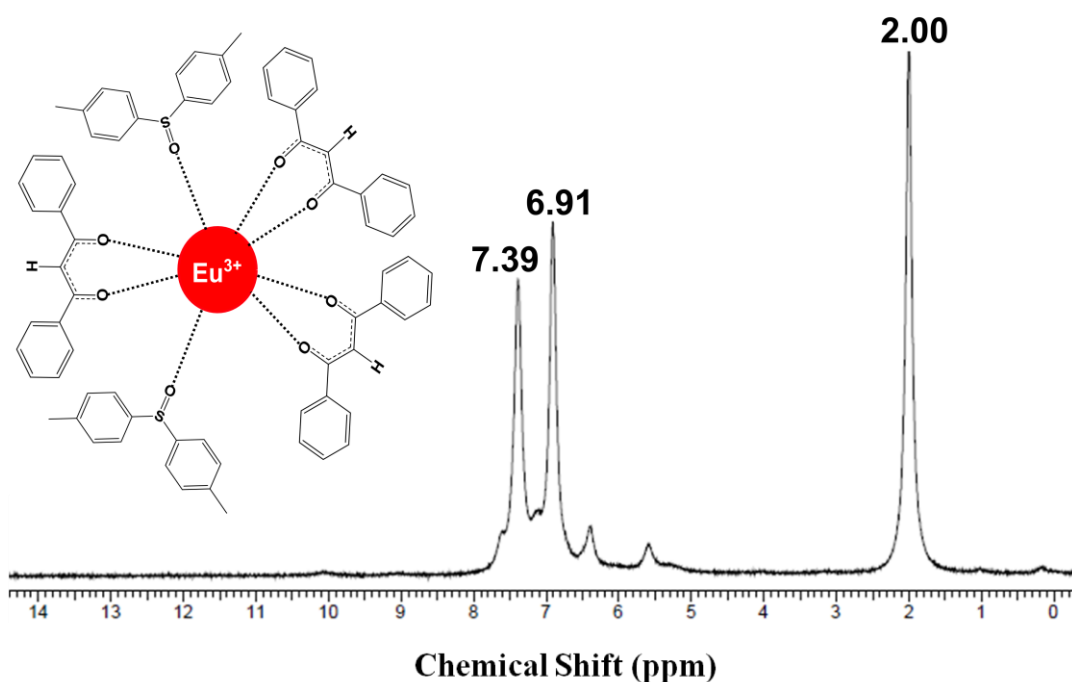
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 8.00-7.38 (m, Ar.), 4.26 (m, CH_2), 2.37 (s, CH_3).

Figura 108. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$



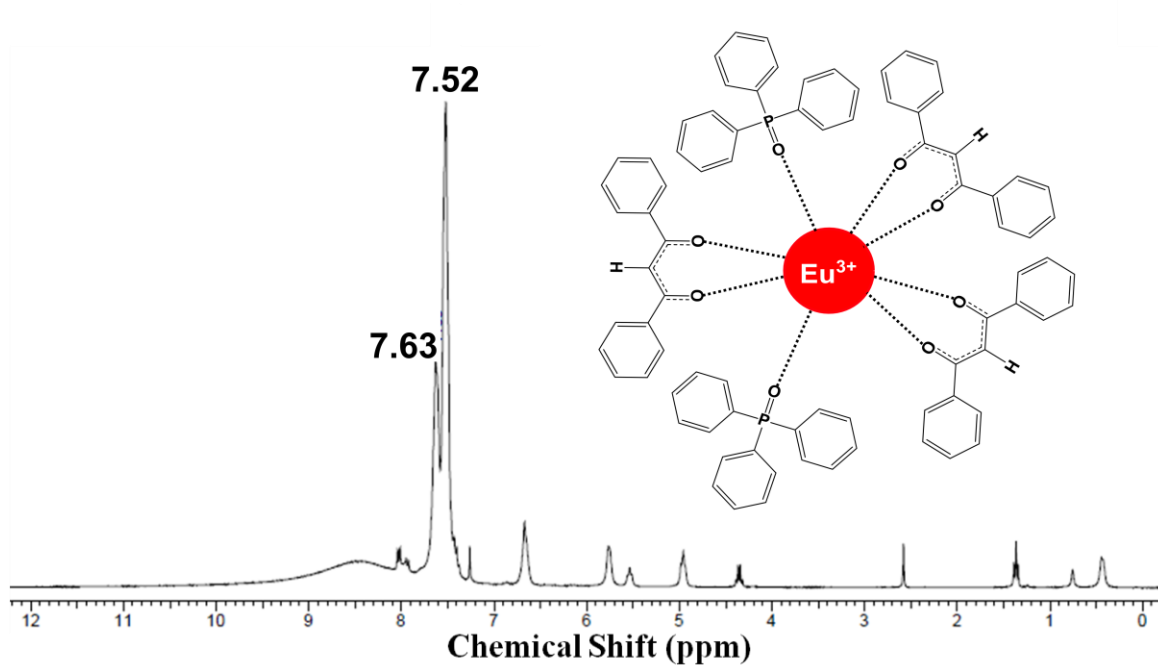
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7.79 (m, Ar.), 4.54 (m, CH_2).

Figura 109. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$



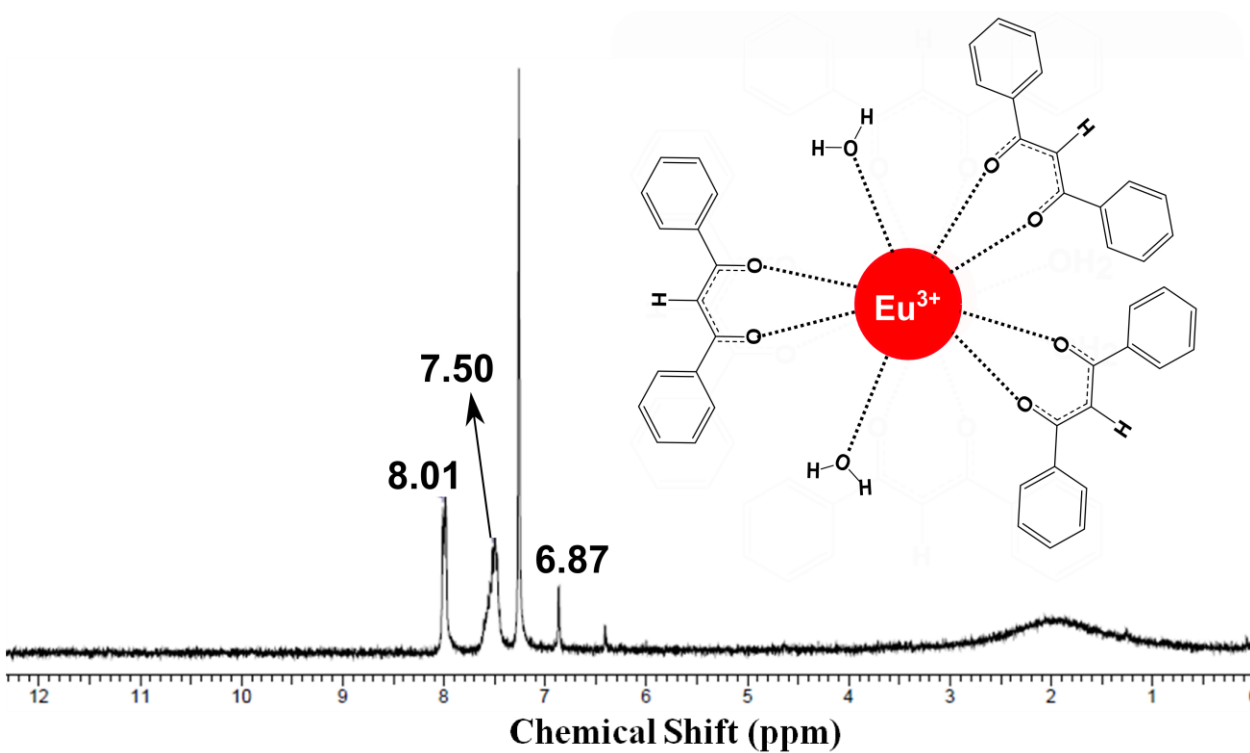
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7.39-6.91 (m, Ar.), 2.00 (m, CH_3).

Figura 110. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$



RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7.63-7.52 (m, Ar.).

Figura 111. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$



RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 8.01-6.87 (m, Ar.).

Figura 112. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

Espectros de excitação

As figuras 113 - 118 mostram os espectros de excitação dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}')_2$ sintetizados e descritos no capítulo 3.

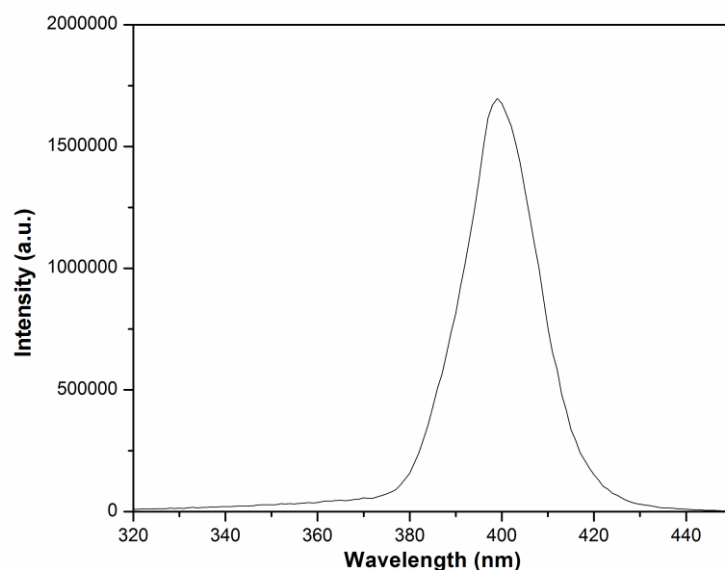


Figura 113. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$

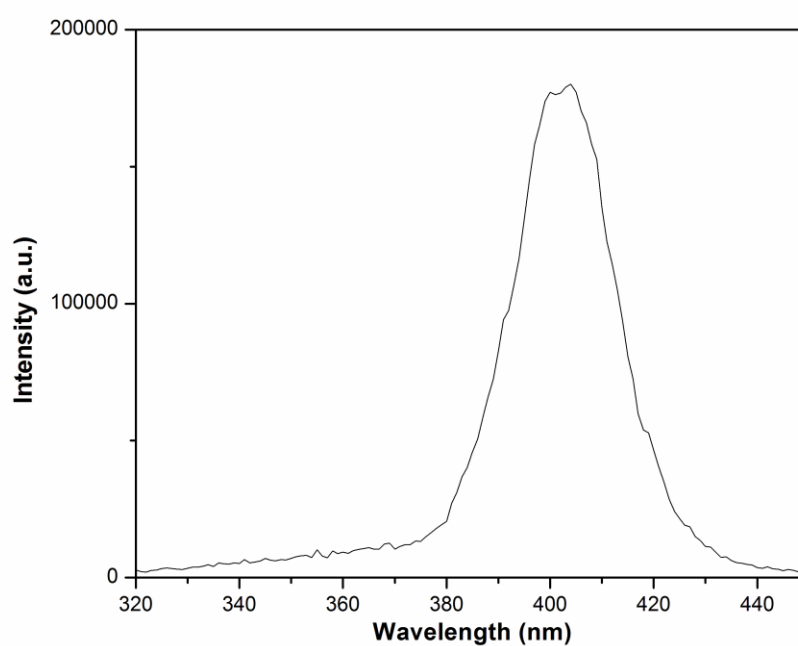


Figura 114. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$

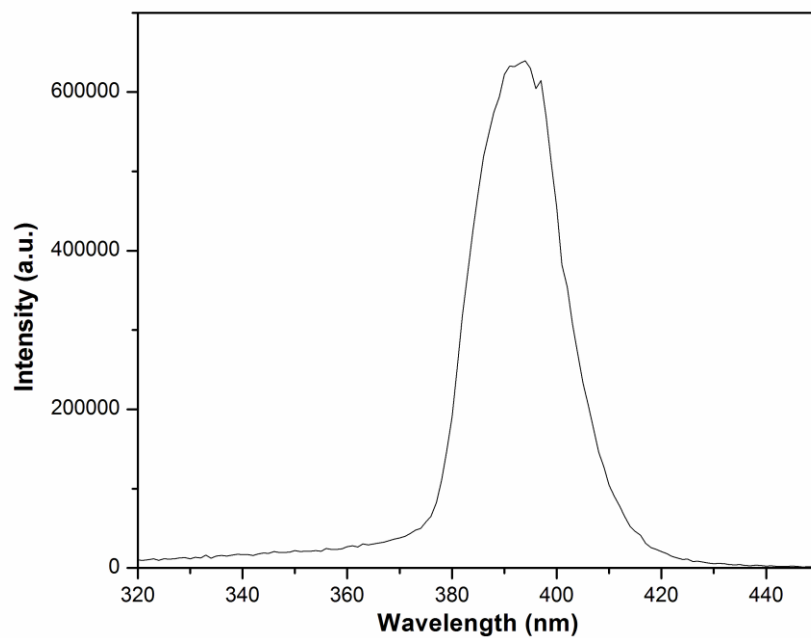


Figura 115. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$

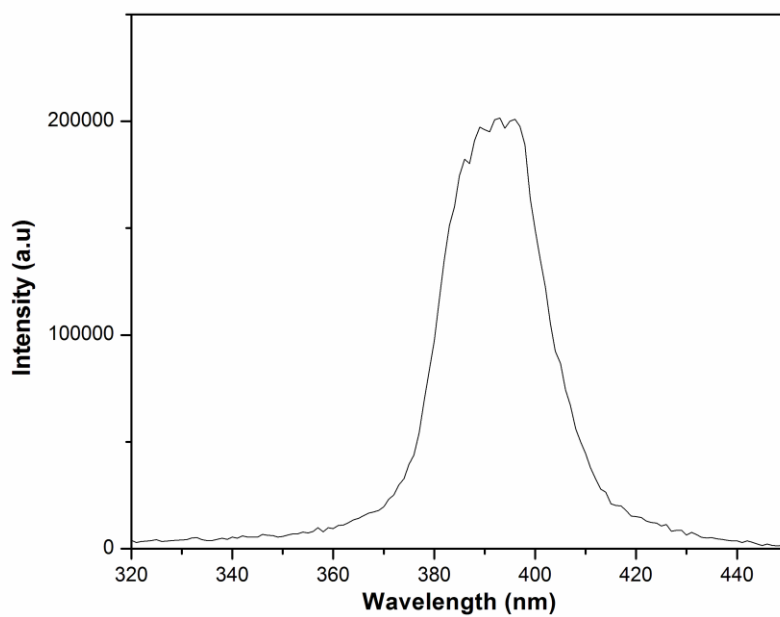


Figura 116. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$

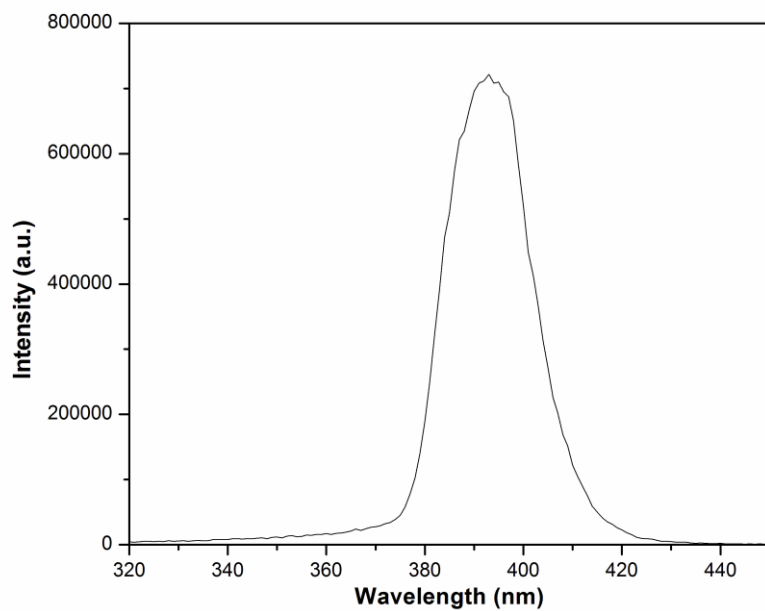


Figura 117. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$

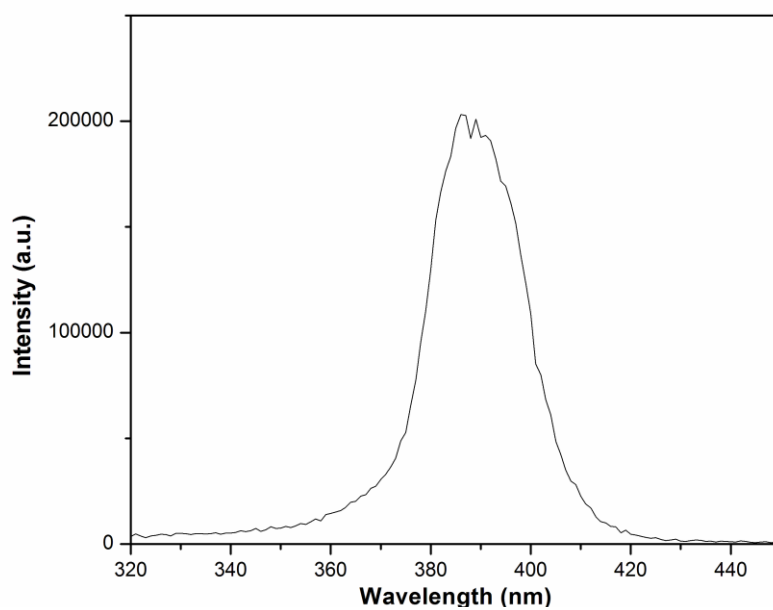


Figura 118. Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$

Espectros de emissão

As figuras 119 - 124 mostram os espectros de emissão dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}')_2$ sintetizados e descritos no capítulo 4.

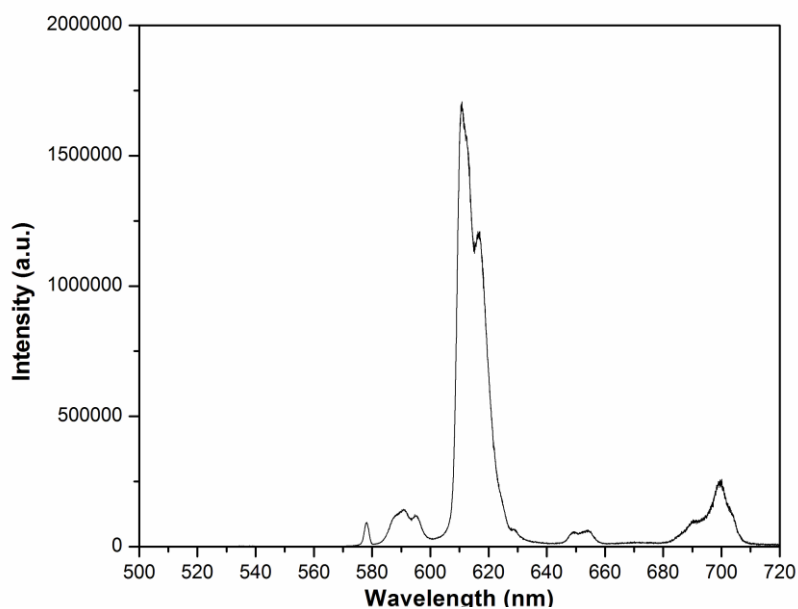


Figura 119. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$

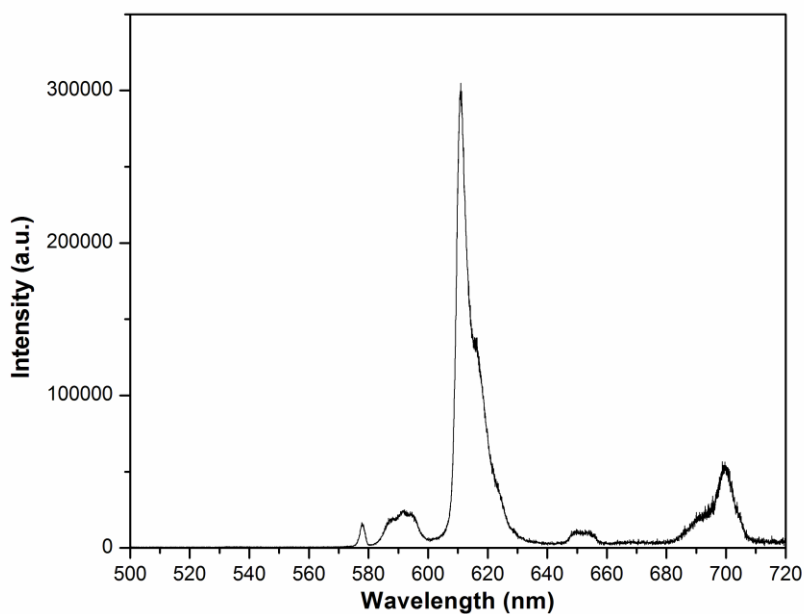


Figura 120. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$

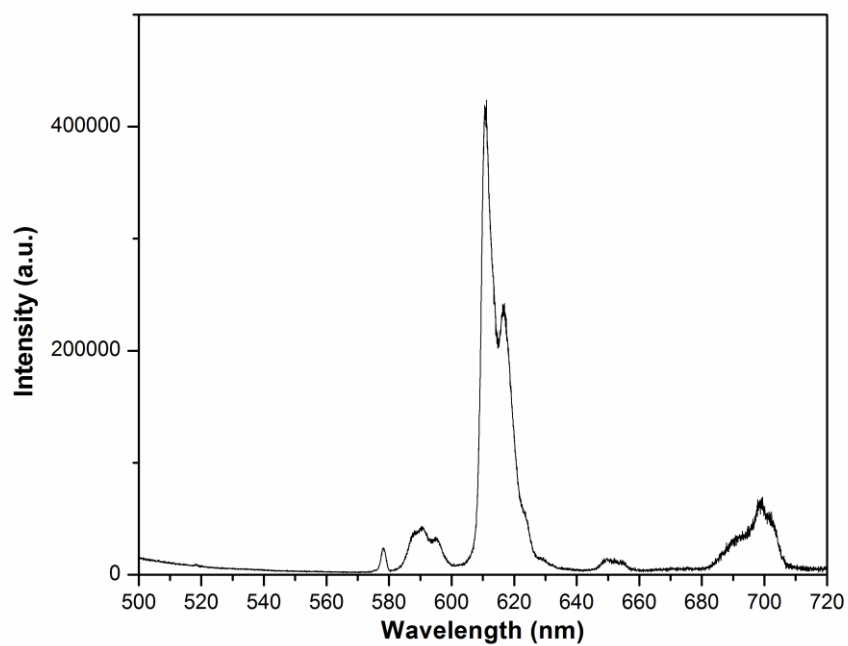


Figura 121. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$

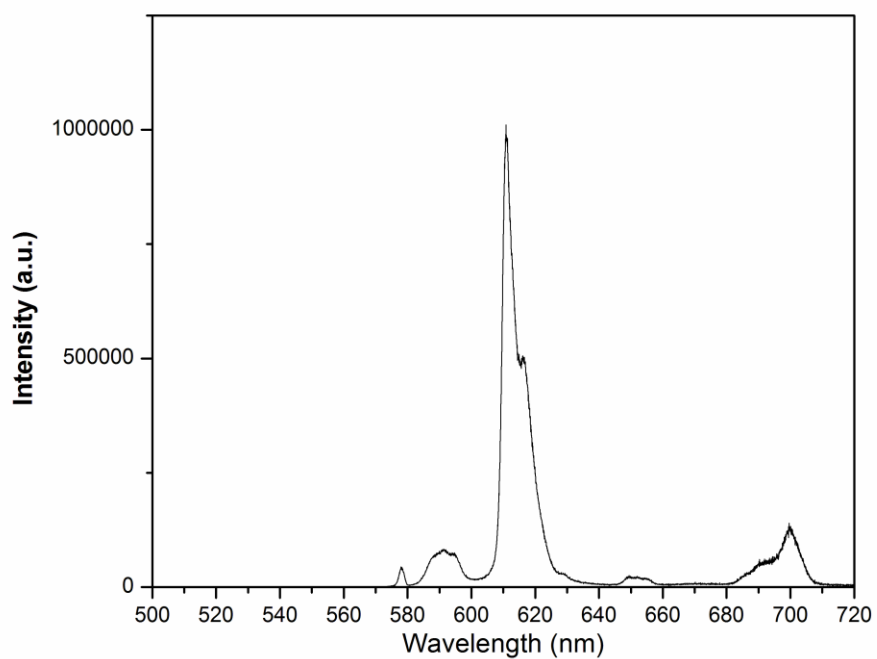


Figura 122. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$

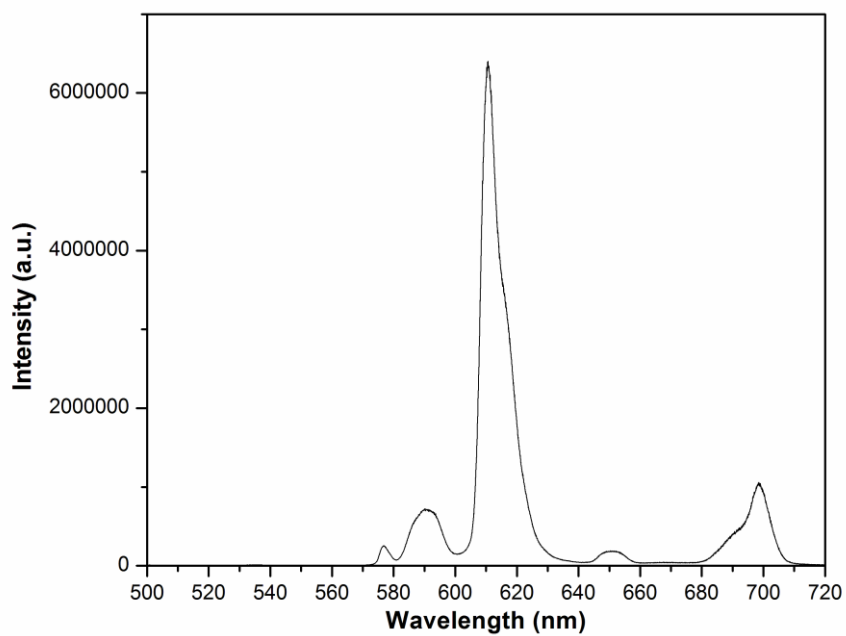


Figura 123. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$

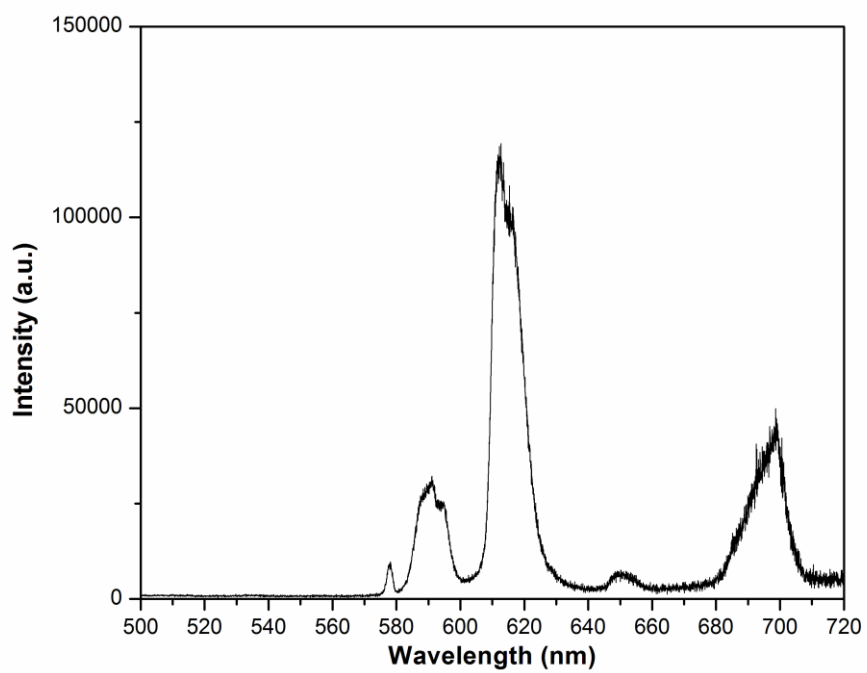
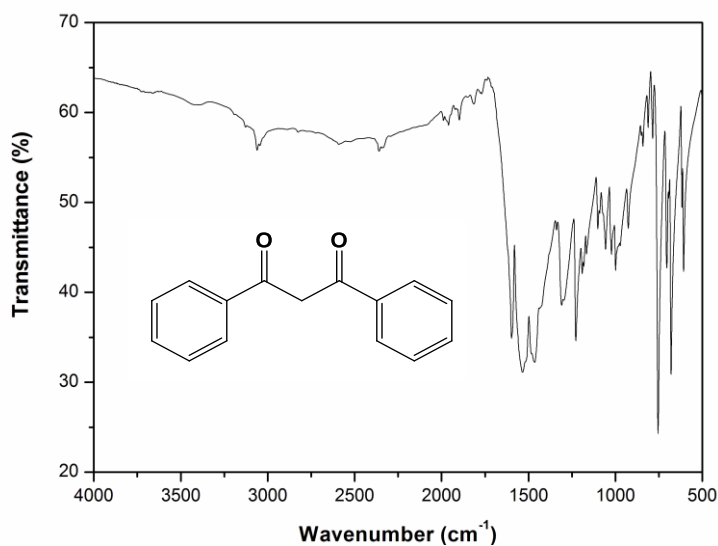


Figura 124. Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$

Capítulo 4

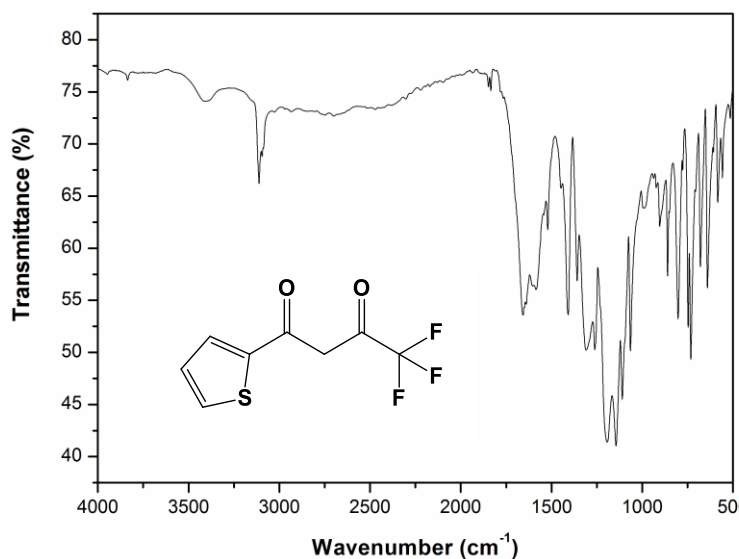
Espectro de infravermelho

As figuras 125 – 146 mostram os espectros de infravermelho dos pré-ligantes e dos complexos sintetizados e descritos no capítulo 4.



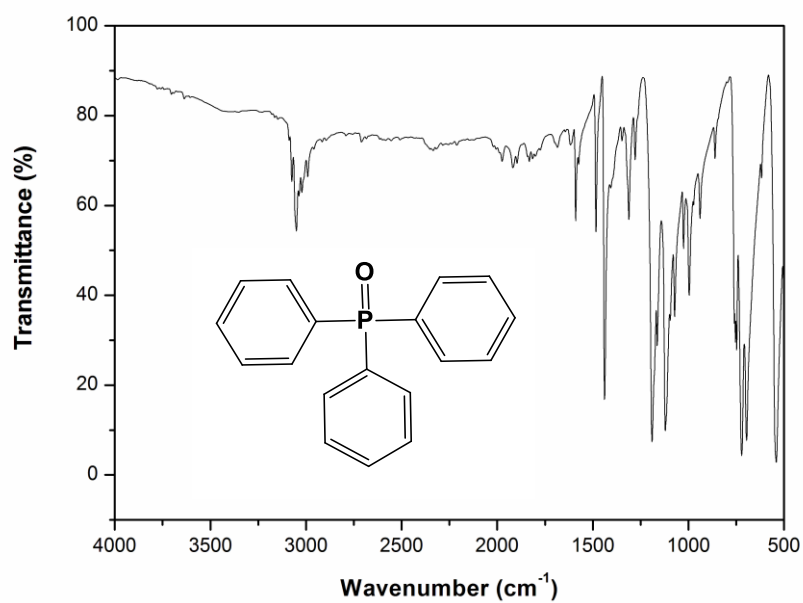
DBMH (KBr): ν =C-H 3060 cm⁻¹– 3038 cm⁻¹, ν C=O 1599 cm⁻¹.

Figura 125. Espectro de infravermelho do pré-ligante DBMH.



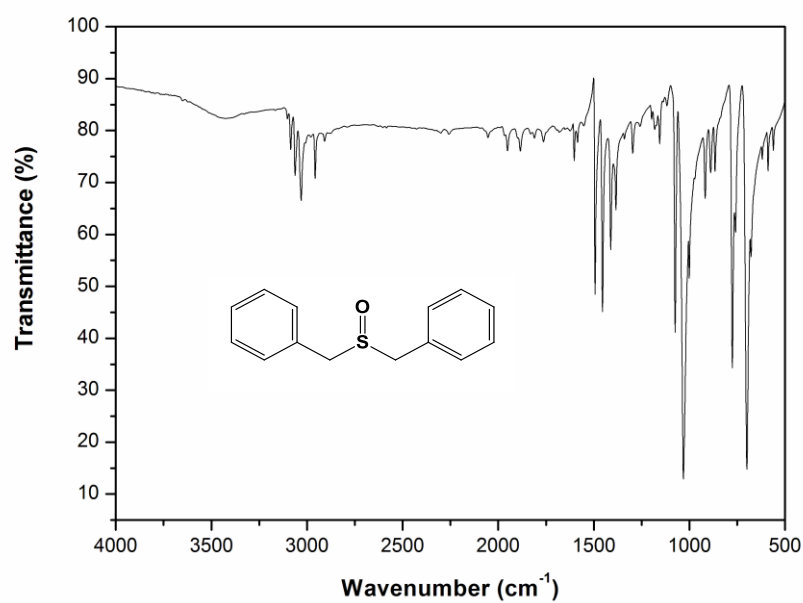
TTAH (KBr): ν =C-H 3107 cm⁻¹– 3087cm⁻¹, ν C=O 1655 cm⁻¹.

Figura 126. Espectro de infravermelho do pré-ligante TTAH.



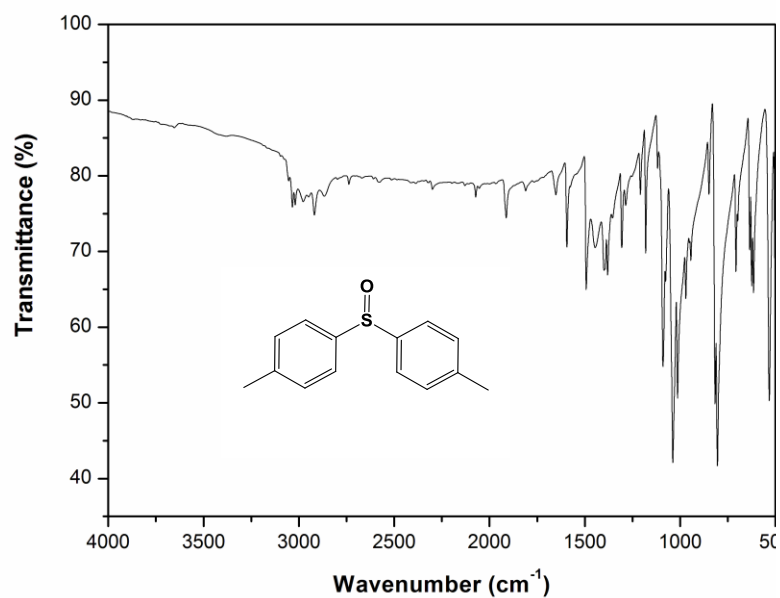
TPPO (KBr): ν =C-H 3091 cm⁻¹– 3000 cm⁻¹, ν P=O 1118 cm⁻¹.

Figura 127. Espectro de infravermelho do pré-ligante TPPO.



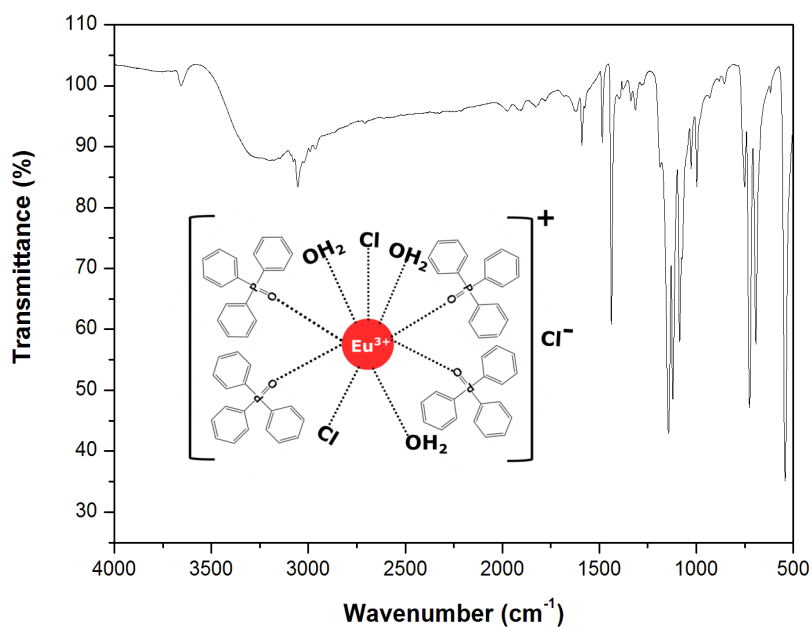
DBSO (KBr): ν =C-H 3102 cm⁻¹– 3036 cm⁻¹, ν CH₂ 2960 cm⁻¹– 2913cm⁻¹, ν S=O 1032 cm⁻¹.

Figura 128. Espectro de infravermelho do pré-ligante DBSO.



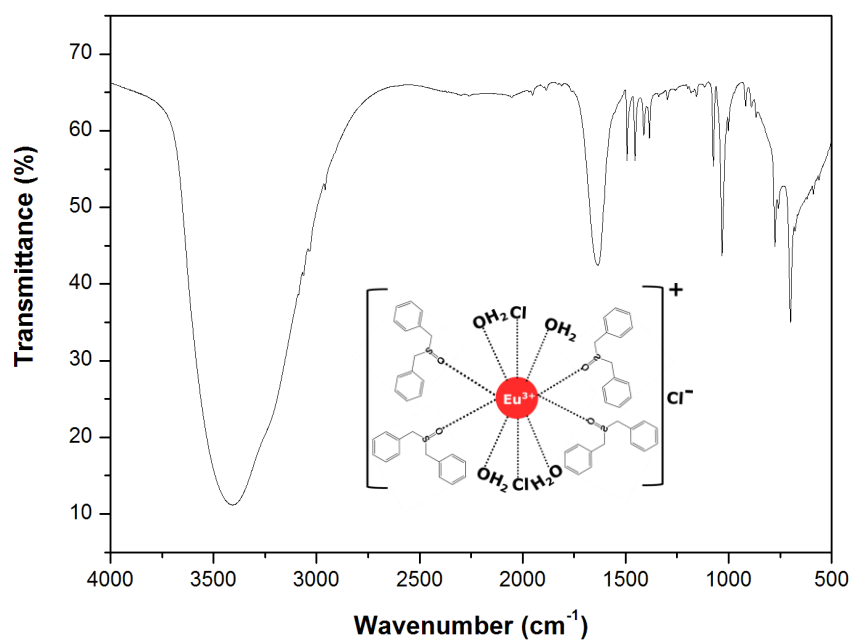
PTSO free ligand (KBr): ν =C-H 3051 cm^{-1} – 3017 cm^{-1} , ν CH₃ 2975 cm^{-1} – 2862 cm^{-1} , ν S=O 1037 cm^{-1} .

Figura 129. Espectro de infravermelho do pré-ligante PTSO.



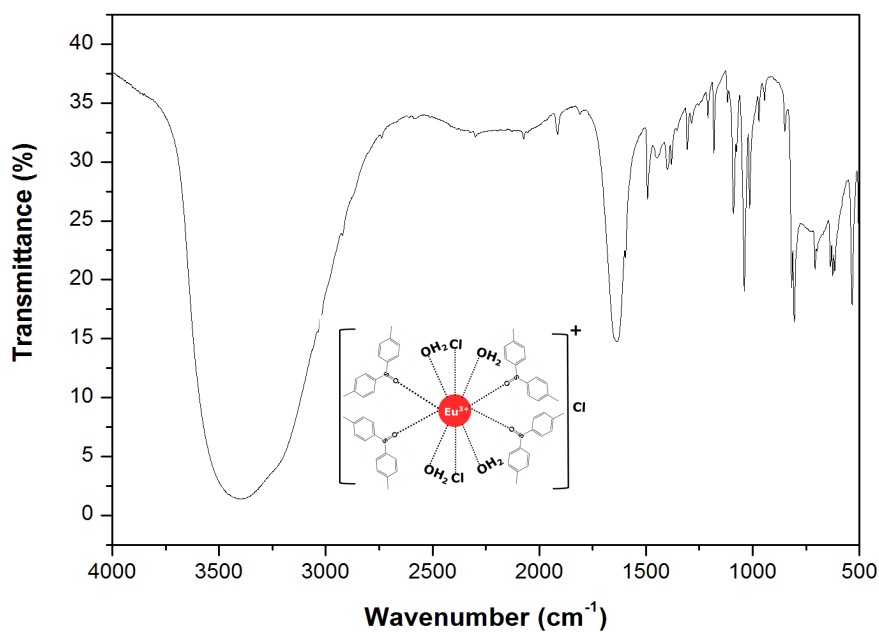
Eu(TPPO)₄Cl₃(H₂O) (KBr): ν O-H 3661 cm^{-1} , ν =C-H 3092 cm^{-1} – 3017 cm^{-1} , ν P=O 1088 cm^{-1} .

Figura 130. Espectro de infravermelho do complexo [Eu(TPPO)₄Cl₂(H₂O)₃]Cl.



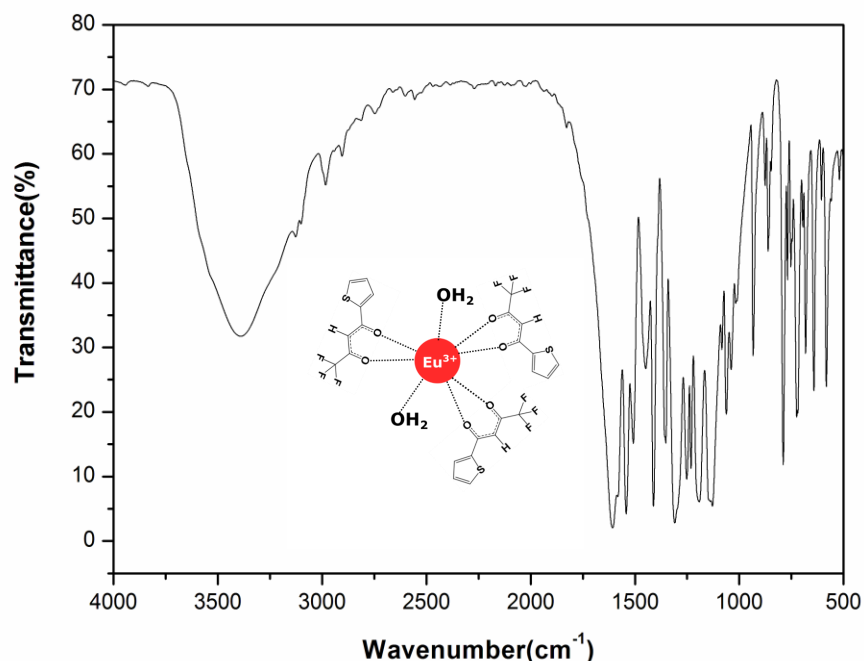
Eu(DBSO)₄Cl₃(H₂O) (KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3407 cm^{-1} , $\nu_{\text{S=O}}$ 1031 cm^{-1} .

Figura 131. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.



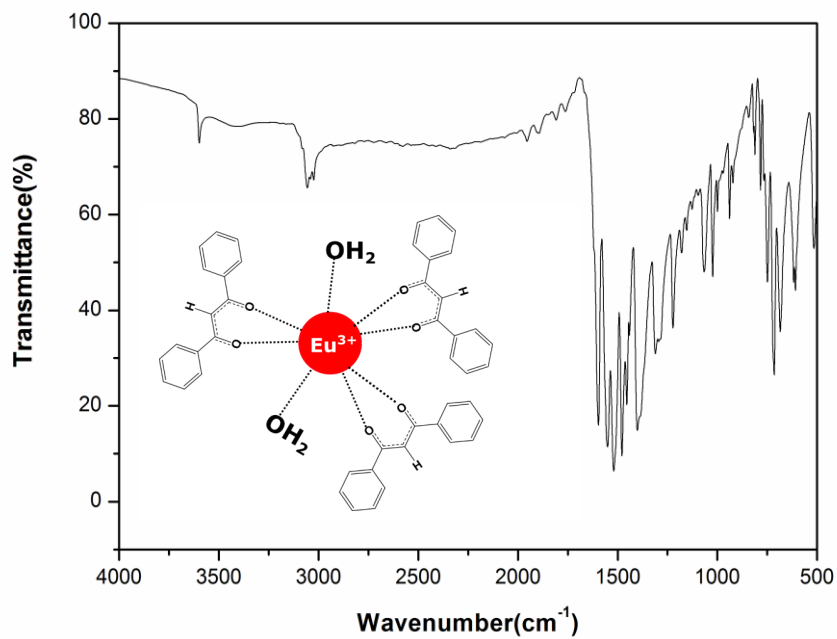
Eu(PTSO)₄Cl₃(H₂O) (KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3704 cm^{-1} , $\nu_{\text{S=O}}$ 1046 cm^{-1} .

Figura 132. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.



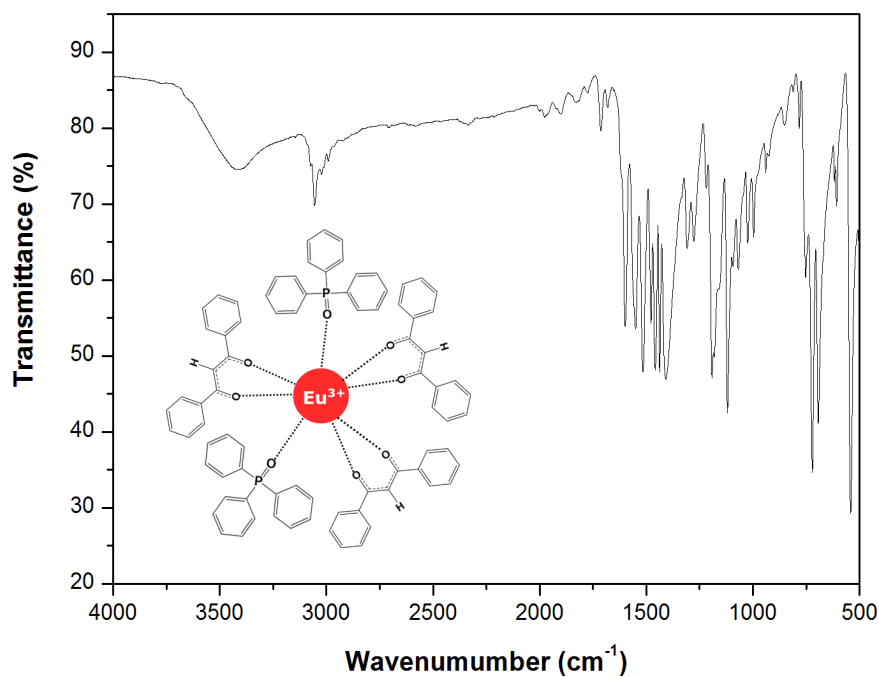
Eu(TTA)₃(H₂O)₂(KBr): ν =O-H 3394 cm⁻¹, ν C=O 1617 cm⁻¹.

Figura 133. Espectro de infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(H₂O)₂.



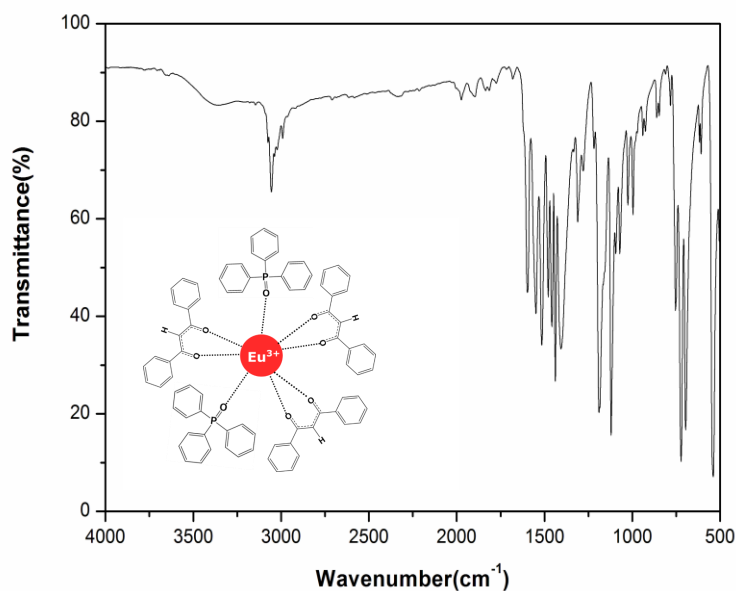
Eu(DBM)₃(H₂O)₂(KBr): ν O-H 3604, ν (=C-H) 3060 - 3015 cm⁻¹, ν C=O 1596 cm⁻¹.

Figura 134. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(H₂O)₂.



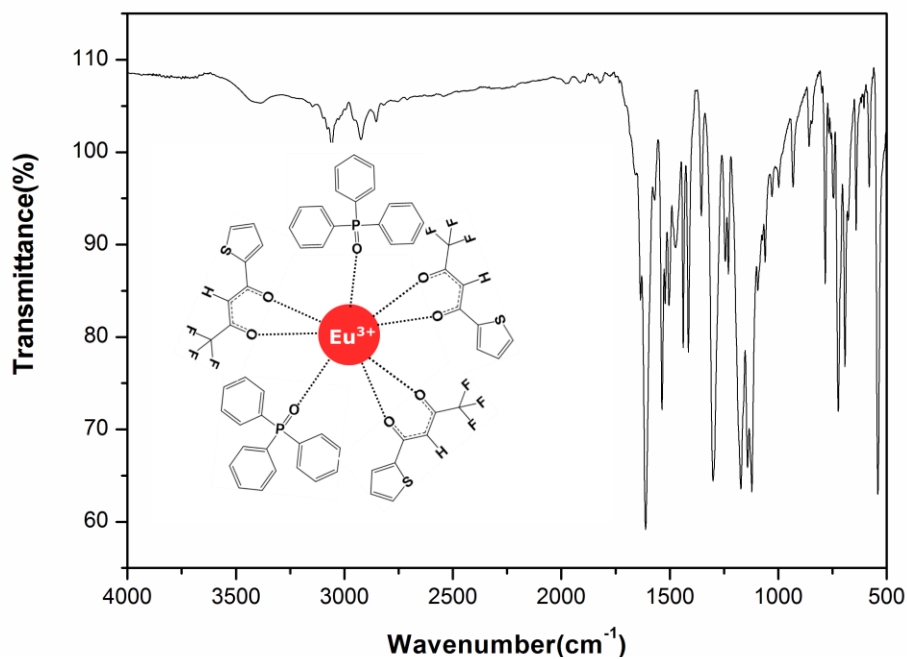
Eu(DBM)₃(TPPO)₂ (KBr): $\nu(\text{C-H})$ 3082-3027 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1599 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1070 cm^{-1} .

Figura 135. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(TPPO)₂ via síntese usual.



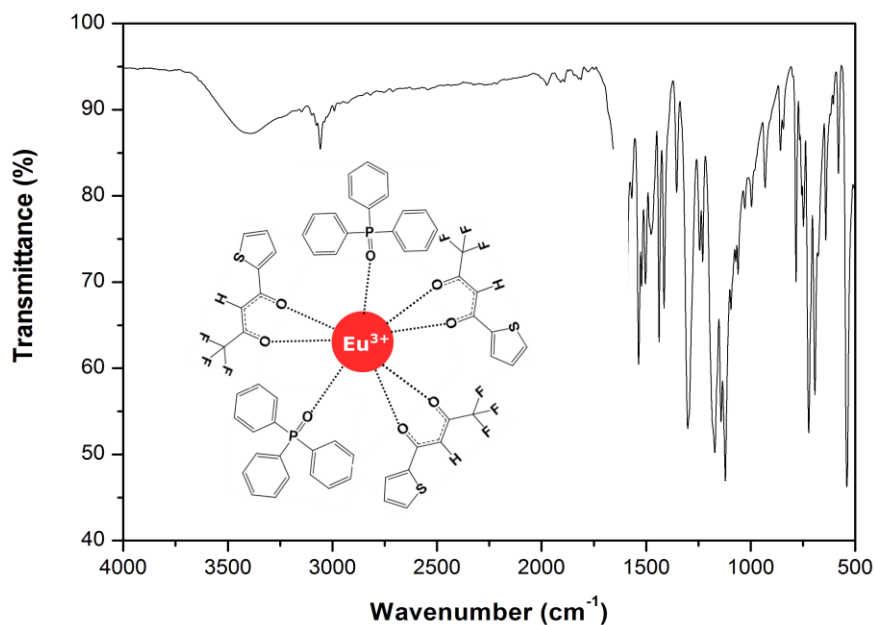
Eu(DBM)₃(TPPO)₂ R (KBr): $\nu\text{C-H}$ 3067 cm^{-1} – 3020 cm^{-1} , $\nu\text{ C=O}$ 1597 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1074 cm^{-1} .

Figura 136. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(TPPO)₂ via síntese rápida.



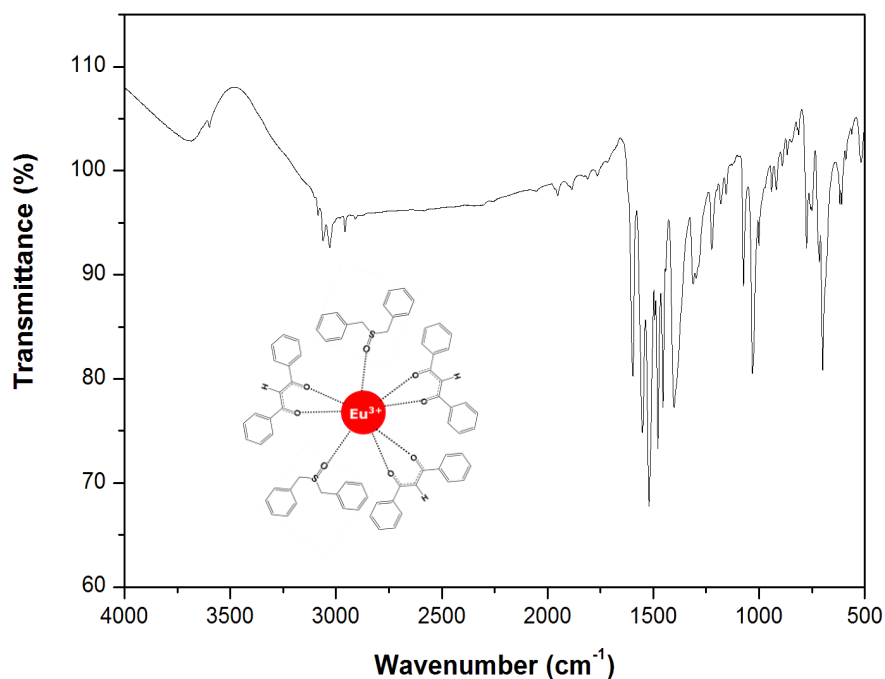
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2 \text{ T (KBr)}$: $\nu \text{C-H}$ 3102 cm^{-1} – 3032 cm^{-1} , $\nu \text{C=O}$ 1608 cm^{-1} , $\nu \text{P=O}$ 1065 cm^{-1} .

Figura 137. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.



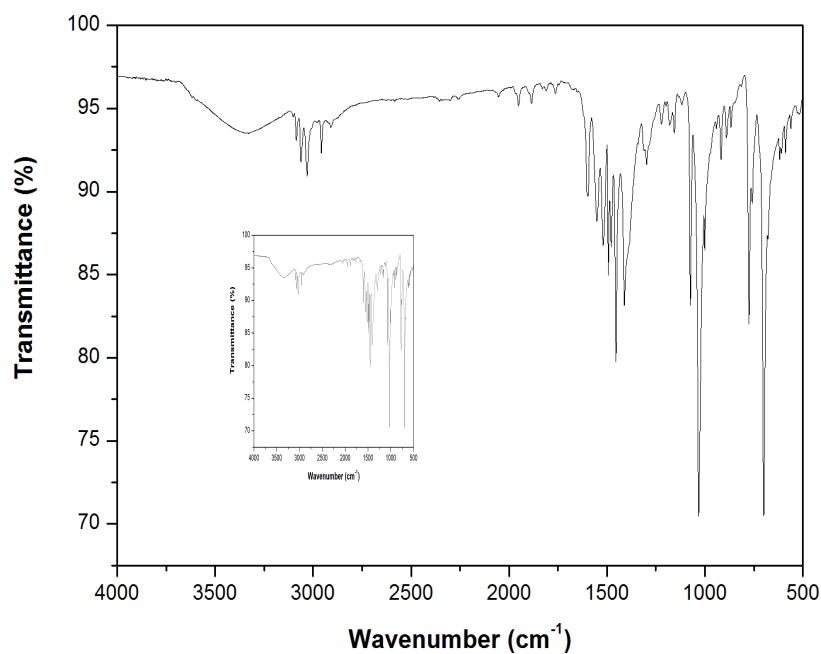
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2 \text{ R (KBr)}$: $\nu \text{C-H}$ 3104 cm^{-1} – 3030 cm^{-1} , $\nu \text{C=O}$ 1607 cm^{-1} , $\nu \text{P=O}$ 1060 cm^{-1} .

Figura 138. Espectro de infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.



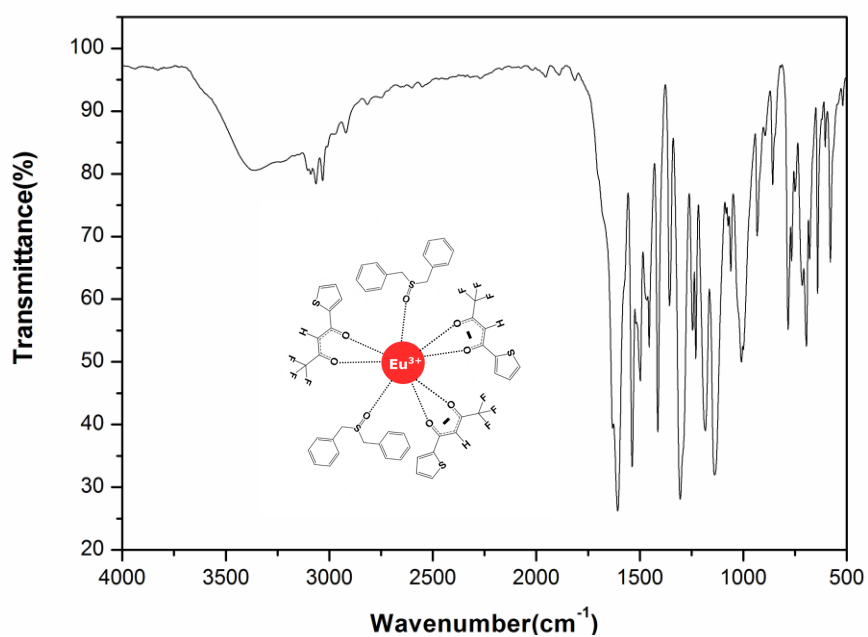
Eu(DBM)₃(DBSO)₂ T(KBr): $\nu(\text{C-H})$ 3055 -3018cm⁻¹, νCH_2 2956 cm⁻¹, $\nu \text{C=O}$ 1594 cm⁻¹, $\nu \text{S=O}$ 1022 cm⁻¹.

Figura 139. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(DBSO)₂ via síntese usual.



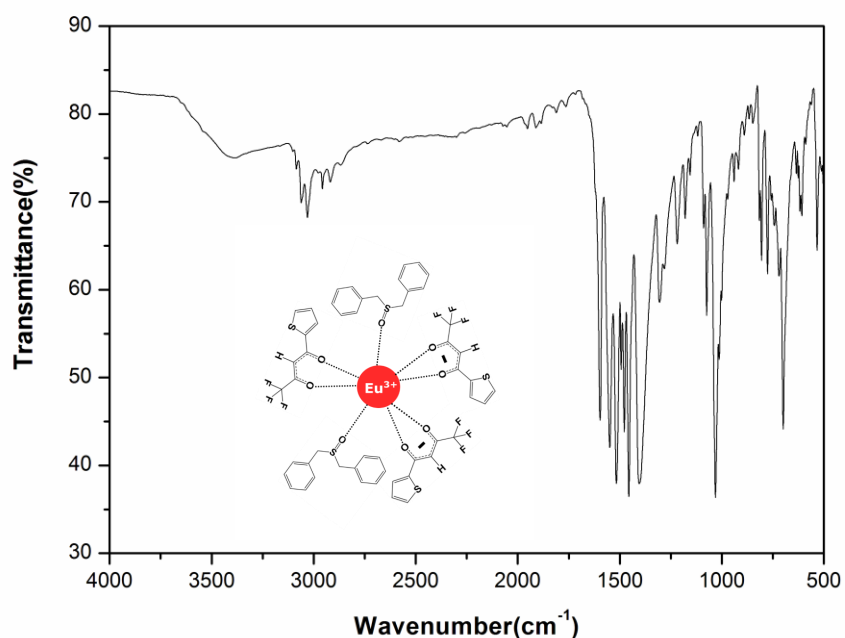
Eu(DBM)₃(DBSO)₂ R(KBr): $\nu(\text{C-H})$ 3083 cm⁻¹ – 3032cm⁻¹, νCH_2 2960 cm⁻¹ - 2913 cm⁻¹, $\nu \text{C=O}$ 1599 cm⁻¹, $\nu \text{S=O}$ cm⁻¹.

Figura 140. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(DBSO)₂ via síntese rápida.



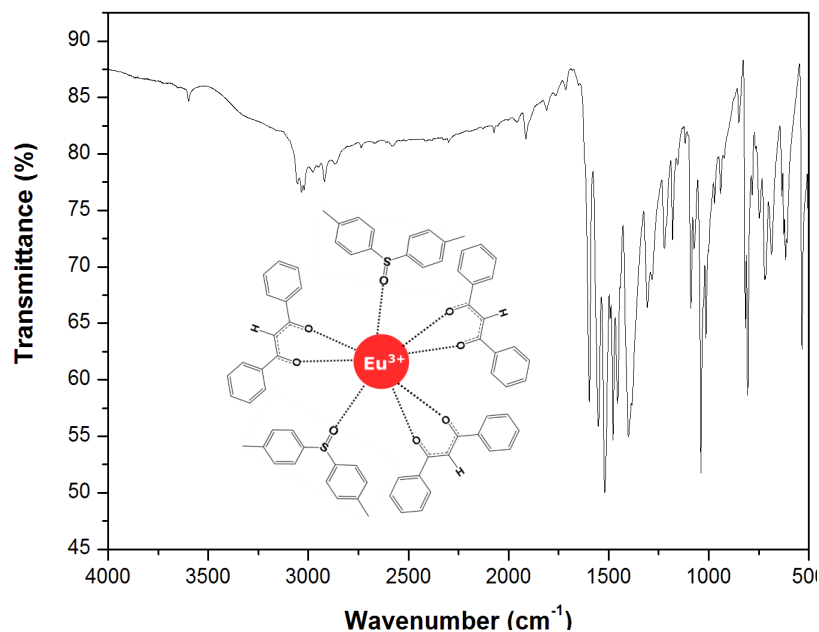
Eu(TTA)₃(DBSO)₂ T(KBr): ν =C-H 3107 cm⁻¹ – 3031 cm⁻¹, ν CH₂ 2975 cm⁻¹ - 2919cm⁻¹, ν C=O 1606 cm⁻¹, ν S=O 1012 cm⁻¹.

Figura 141. Espectro de infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(DBSO)₂ via síntese usual.



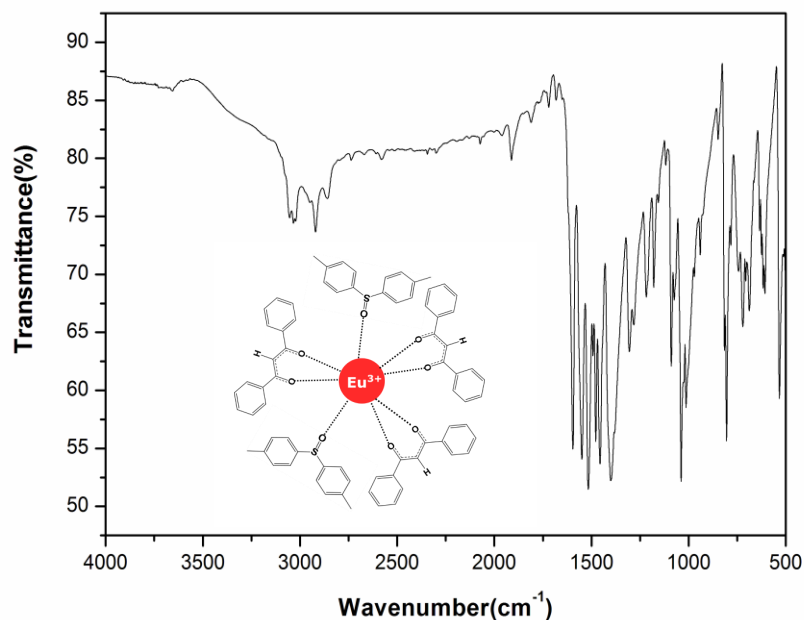
Eu(TTA)₃(DBSO)₂ R(KBr): ν =C-H 3088 cm⁻¹ – 3032 cm⁻¹, ν CH₂ 2975 cm⁻¹ - 2918 cm⁻¹, ν C=O 1607 cm⁻¹, ν S=O 1013 cm⁻¹.

Figura 142. Espectro de infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(DBSO)₂ via síntese rápida.



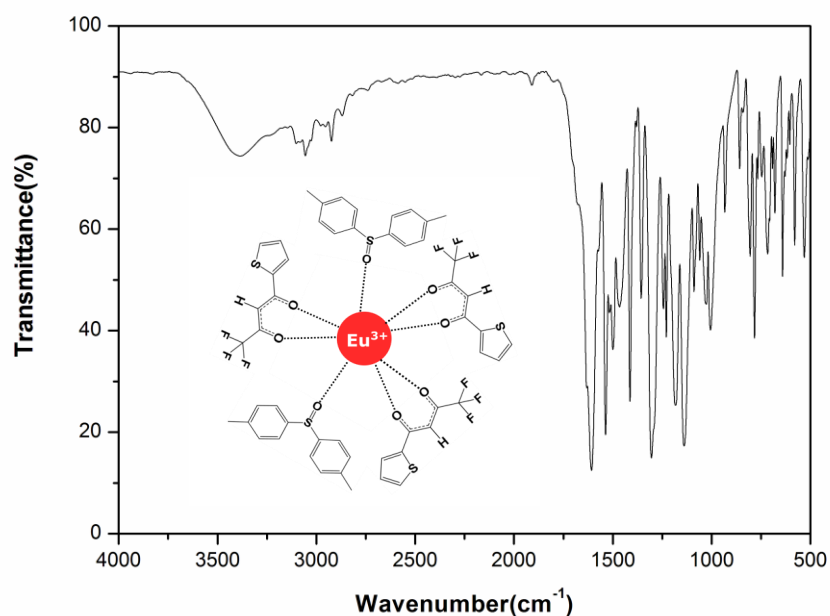
Eu(DBM)₃(PTSO)₂ T(KBr): ν (=C-H) 3060 – 3013 cm^{-1} , ν CH₃ 2980 - 2861 cm^{-1} , ν C=O 1595 cm^{-1} , ν S=O 1012 cm^{-1} .

Figura 143. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(PTSO)₂ via síntese usual.



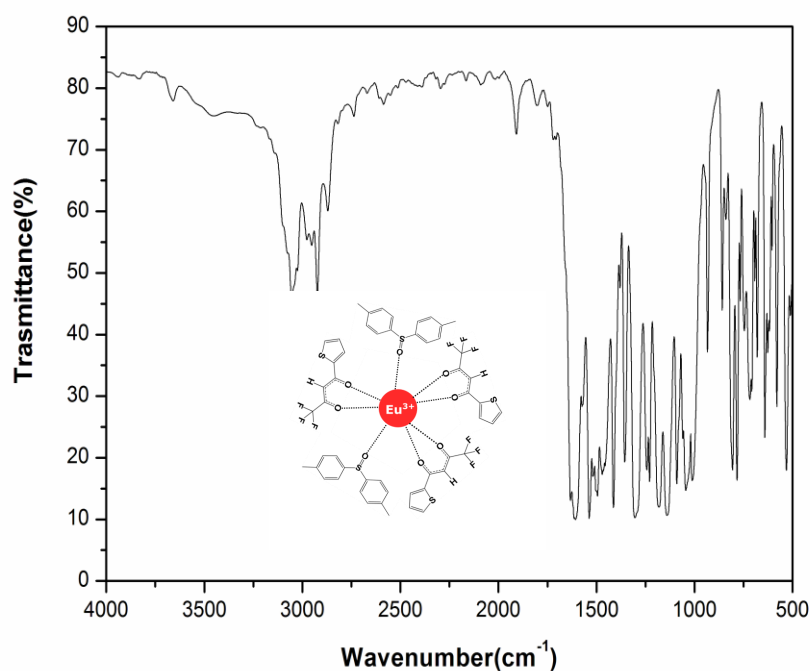
Eu(DBM)₃(PTSO)₂ R(KBr): ν =C-H 3059 cm^{-1} – 3027 cm^{-1} , ν CH₃ 2947 cm^{-1} - 2857 cm^{-1} , ν C=O 1599 cm^{-1} , ν S=O 1018 cm^{-1} .

Figura 144. Espectro de infravermelho do complexo Eu(DBM)₃(PTSO)₂ via síntese rápida.



Eu(TTA)₃(PTSO)₂ T(KBr): ν =C-H 3097 cm^{-1} – 3021 cm^{-1} , ν CH₃ 2975 cm^{-1} - 2866 cm^{-1} , ν C=O 1603 cm^{-1} , ν S=O 1022 cm^{-1} .

Figura 145. Espectro de infravermelho do complexo of Eu(TTA)₃(PTSO)₂ via síntese usual.

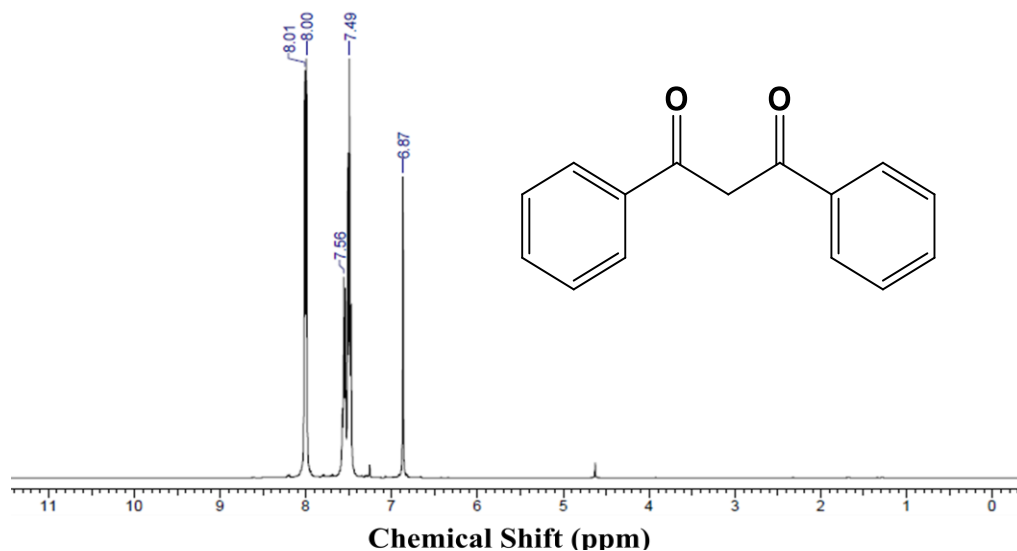


Eu(TTA)₃(PTSO)₂ R(KBr): ν =C-H 3102 cm^{-1} – 3032 cm^{-1} , ν CH₃ 2975 cm^{-1} - 2871 cm^{-1} , ν C=O 1604 cm^{-1} , ν S=O 1012 cm^{-1} .

Figura 146. Espectro de infravermelho do complexo Eu(TTA)₃(PTSO)₂ via síntese rápida.

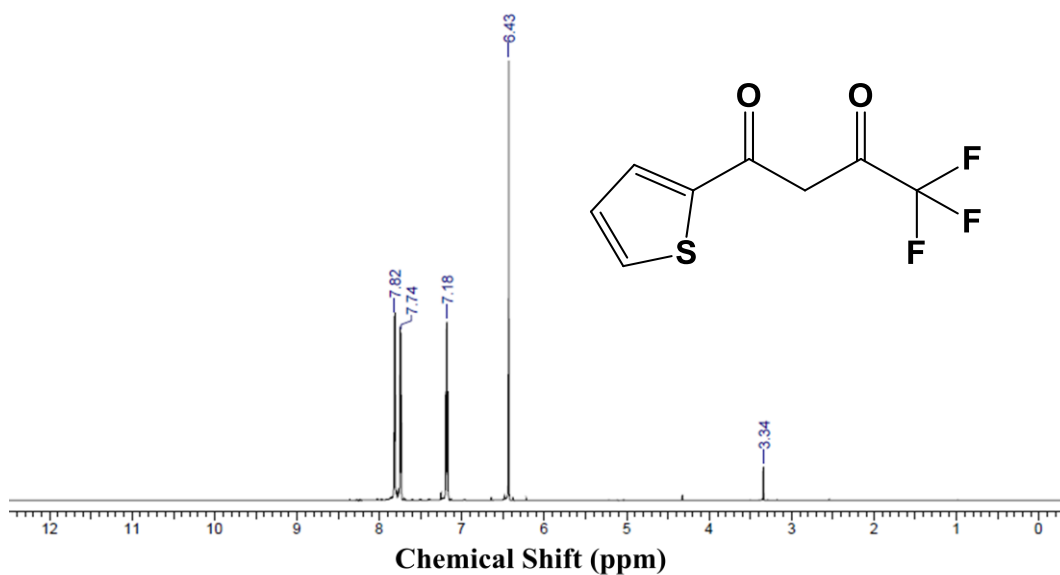
Espectroscopia de RMN de ^1H

As figuras 147 – 168 mostram os espectros de RMN de ^1H dos pré-ligantes e dos complexos sintetizados e descritos no capítulo 4.



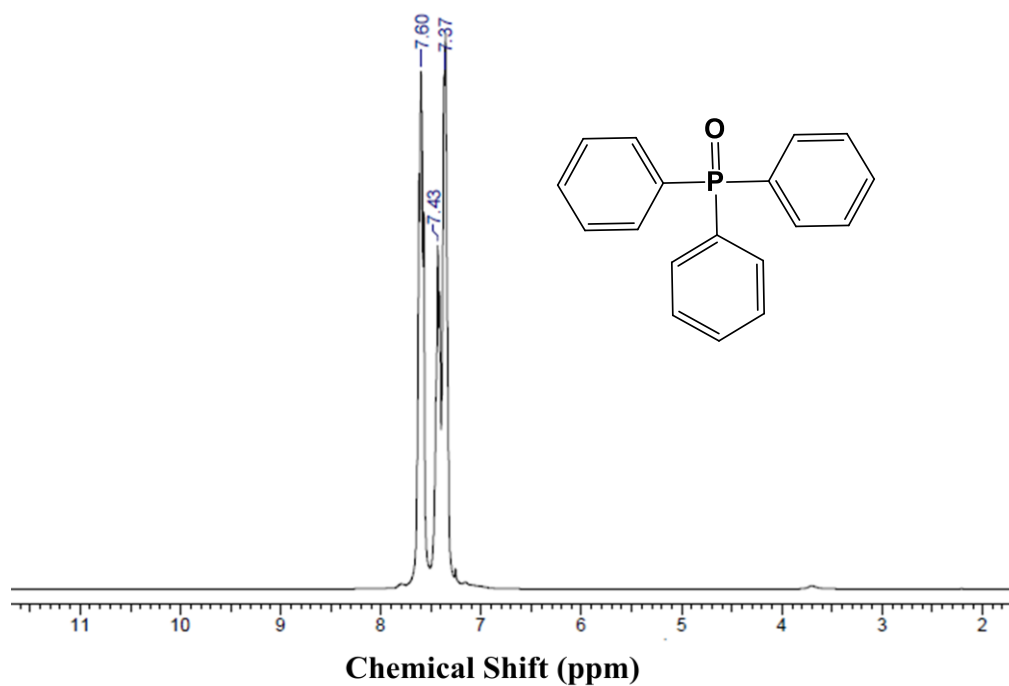
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.01 - 6.67 (m, Ar.), 4.69 (m, CH_2).

Figura 147. Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante DBMH.



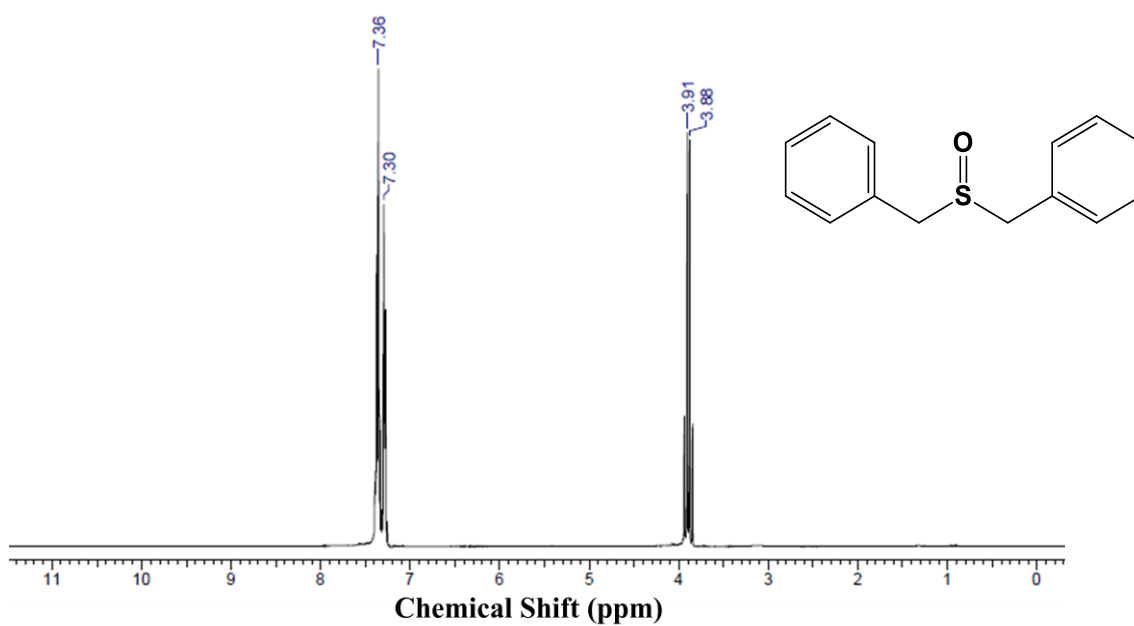
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.62 - 6.43 ppm (m, Ar.), 3.34 ppm (m, CH_2).

Figura 148. Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante TTAH.



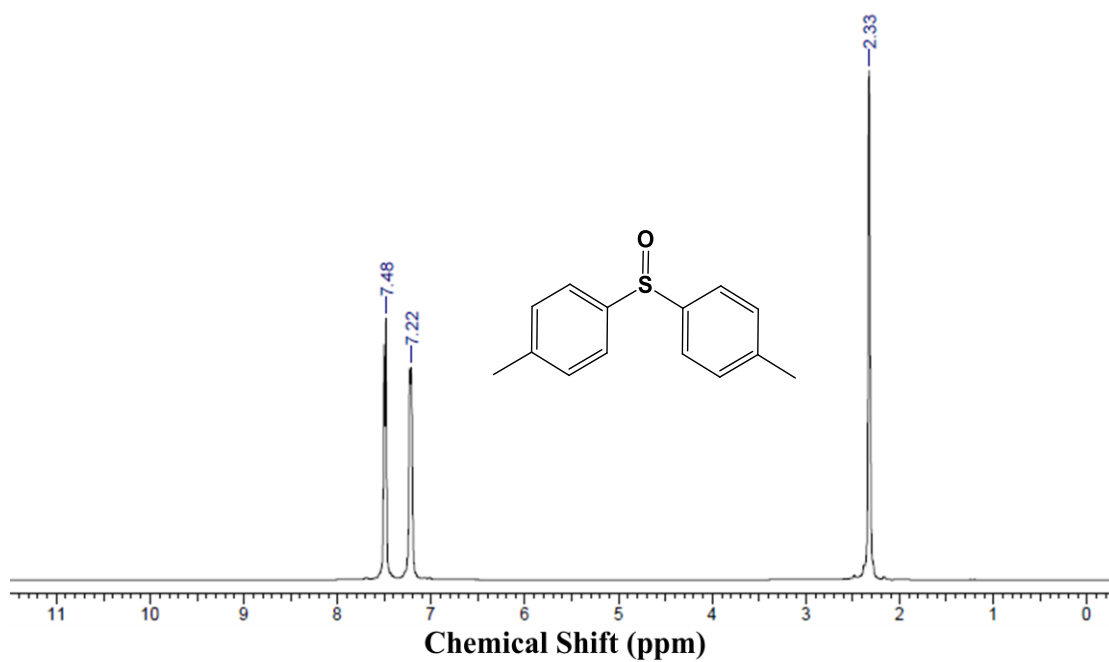
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.60 - 7.37 ppm (m, Ar.).

Figura 149. Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante TPPO.



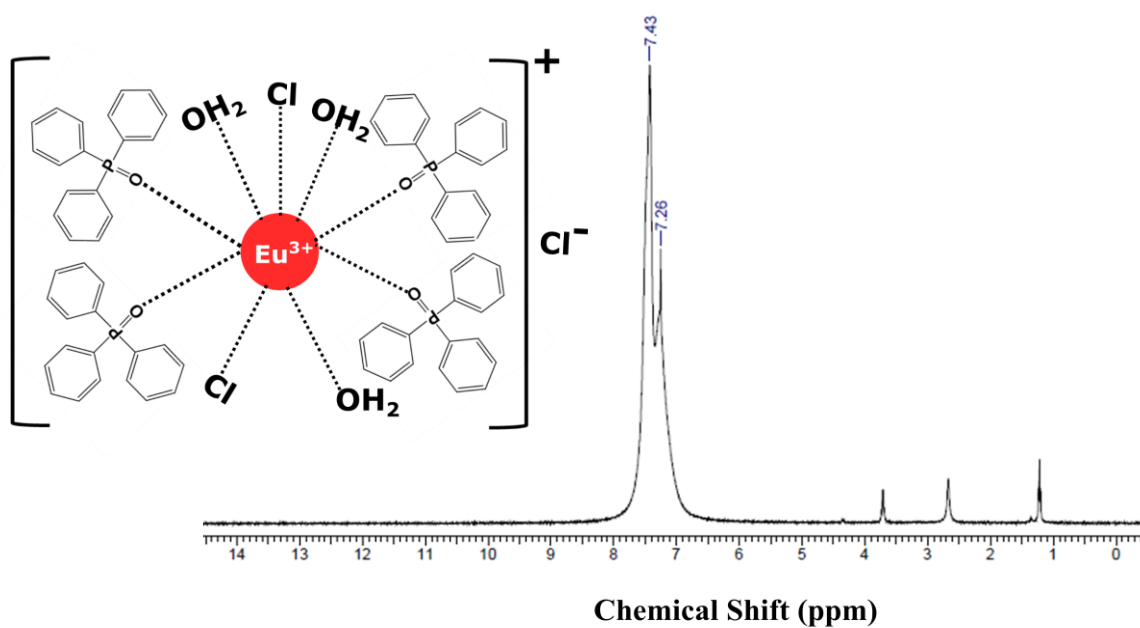
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.36 - 7.30 (m, Ar.), 3.91 - 3.88 (m, CH_2).

Figura 150. Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante DBSO.



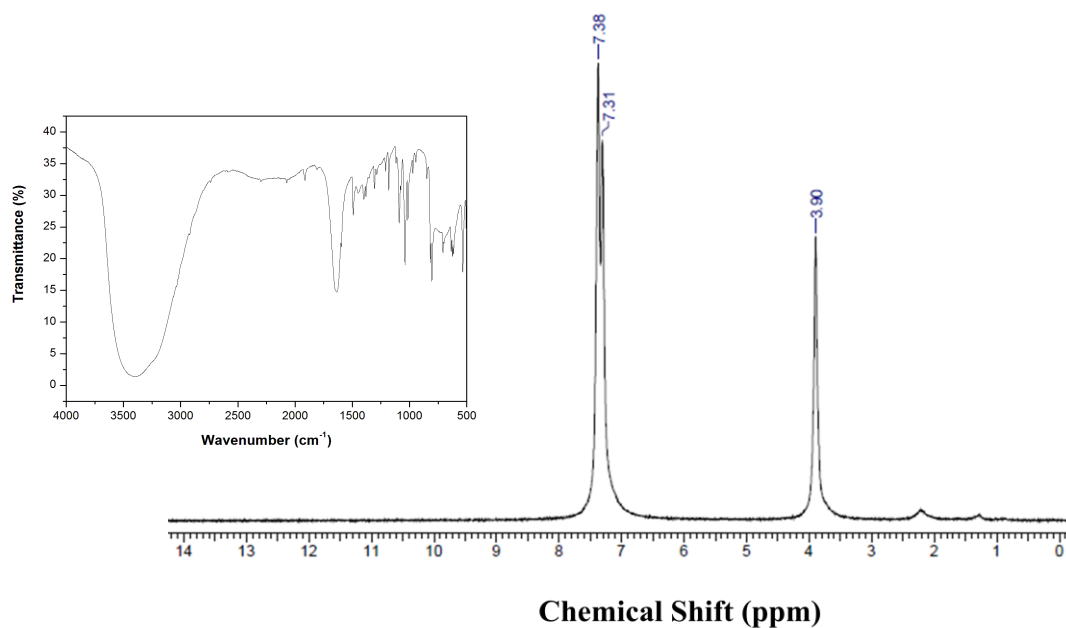
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.48 - 7.22$ ppm (m, Ar.), 2.33 ppm (s, CH_3).

Figura 151. Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante PTSO.



RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): $\delta 7.43$ (m, Ar.).

Figura 152. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$.



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.38-7.31 (m, Ar.) and 3.90 (m, CH_2).

Figura 153. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

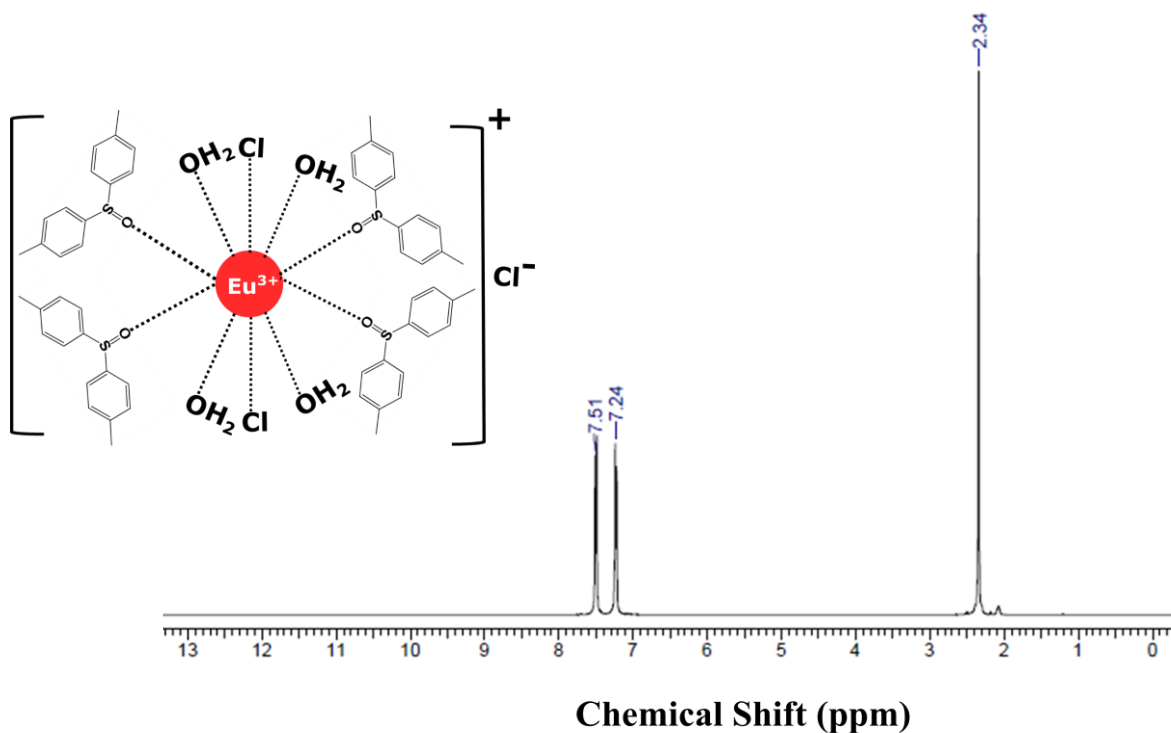
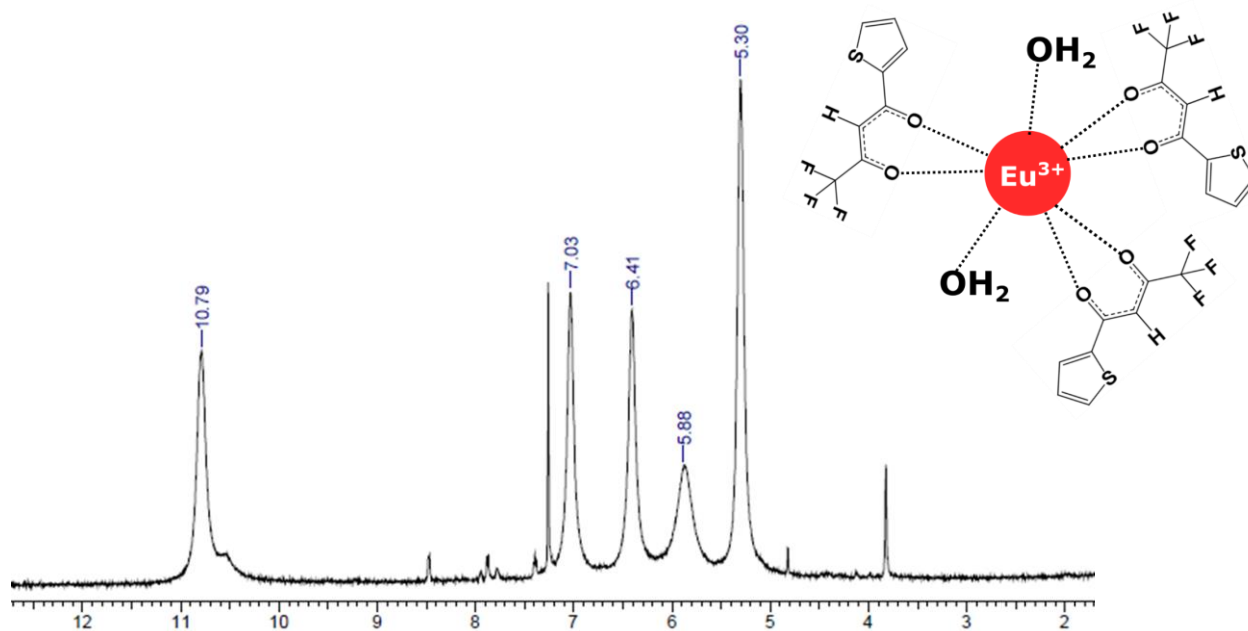


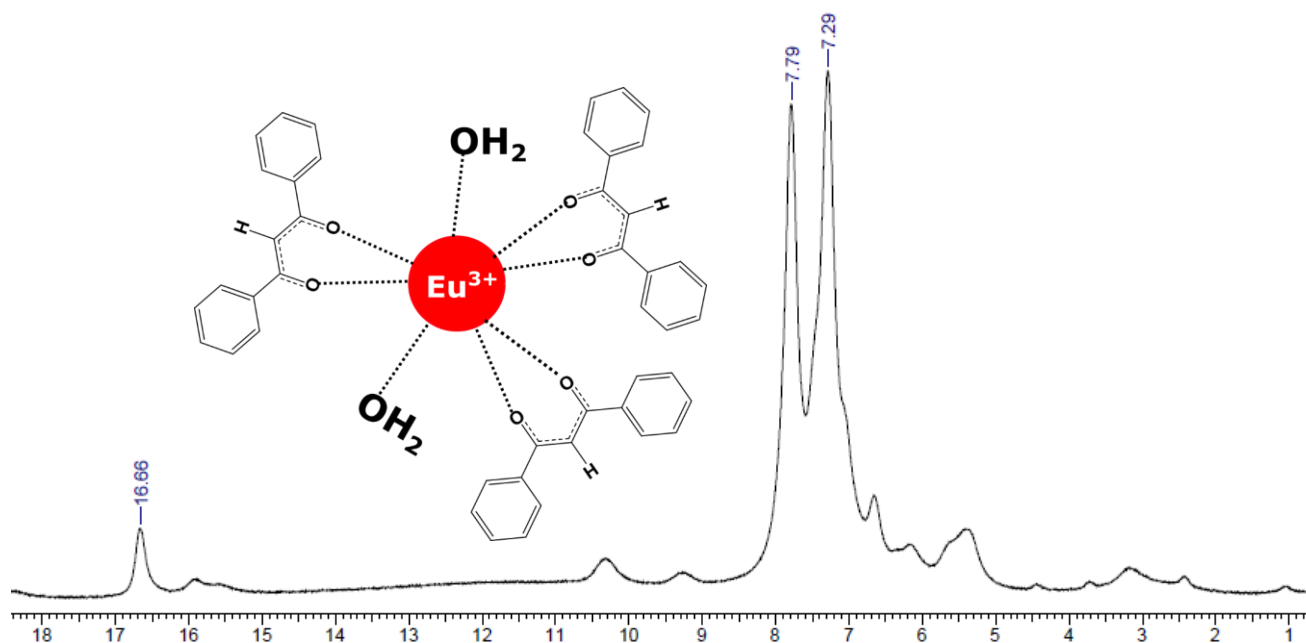
Figura 154. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.



Chemical Shift (ppm)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 10.79 (s, CH), 7.03-5.30 (m, Ar.).

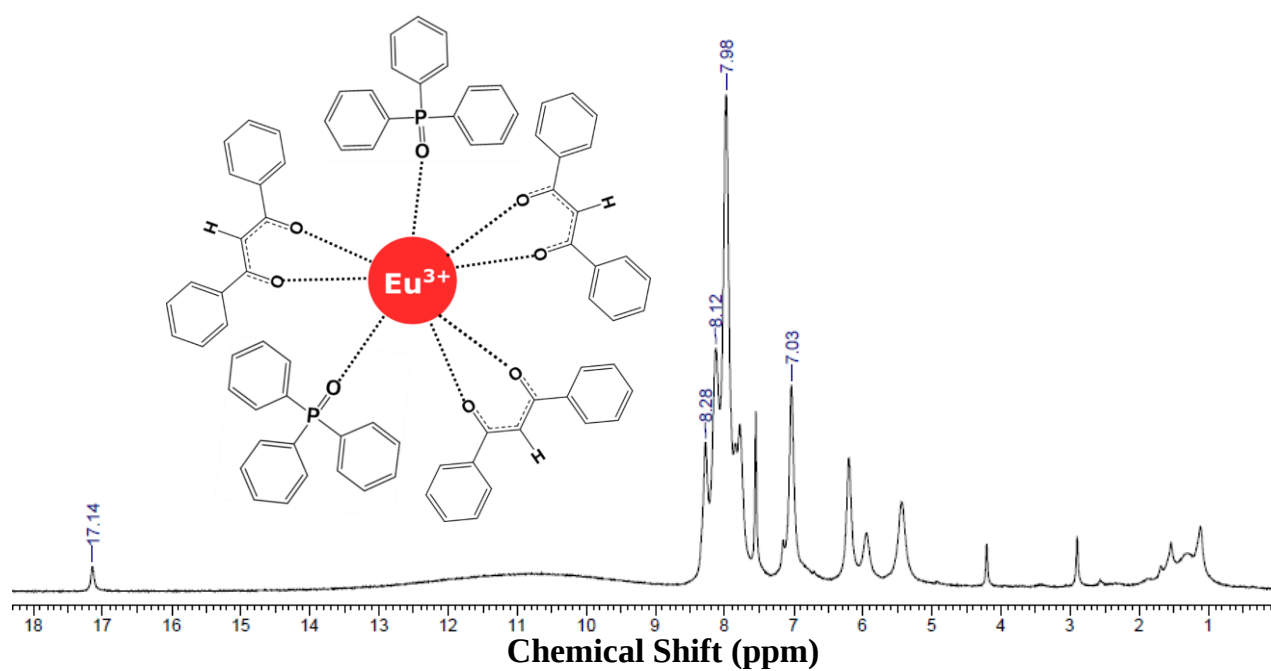
Figura 155. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.



Chemical Shift (ppm)

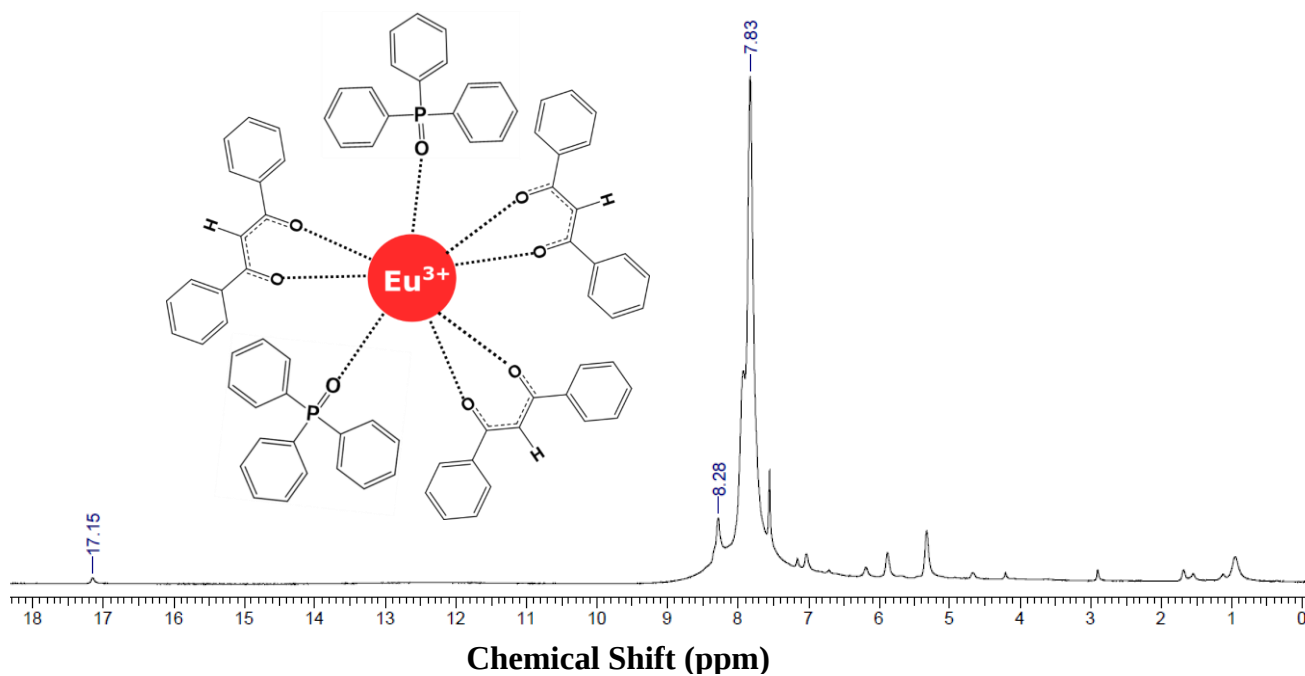
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.66 (s, CH), 8.01-6.87 (m, Ar.).

Figura 156. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.



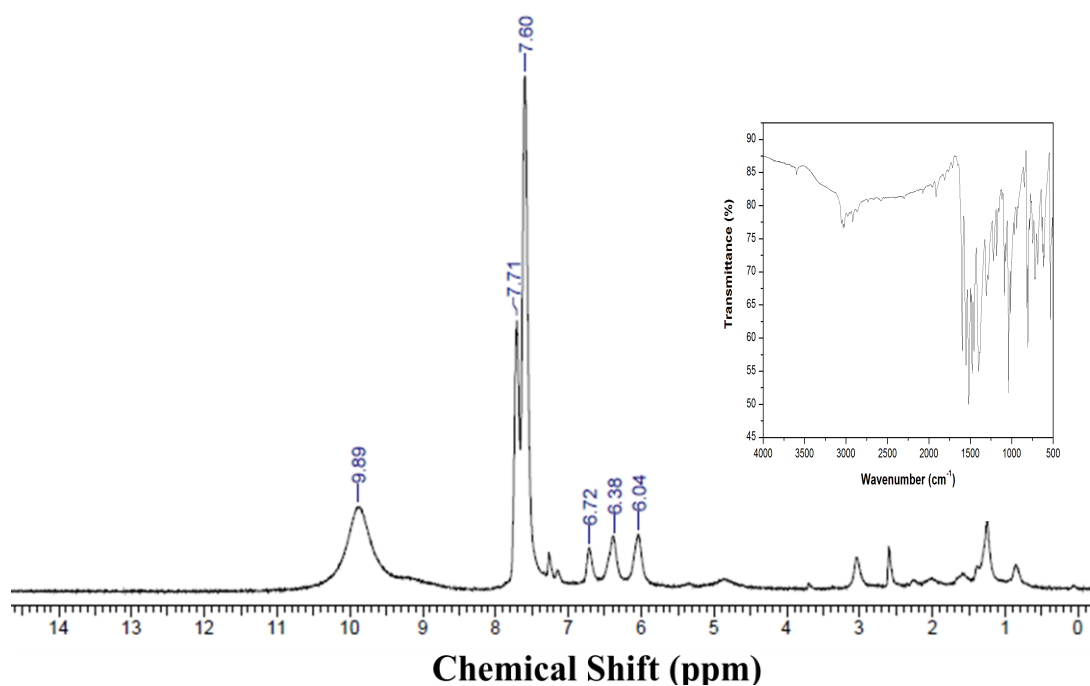
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 17.14 (s, CH), 8.28-7.03 (m, Ar.).

Figura 157. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.



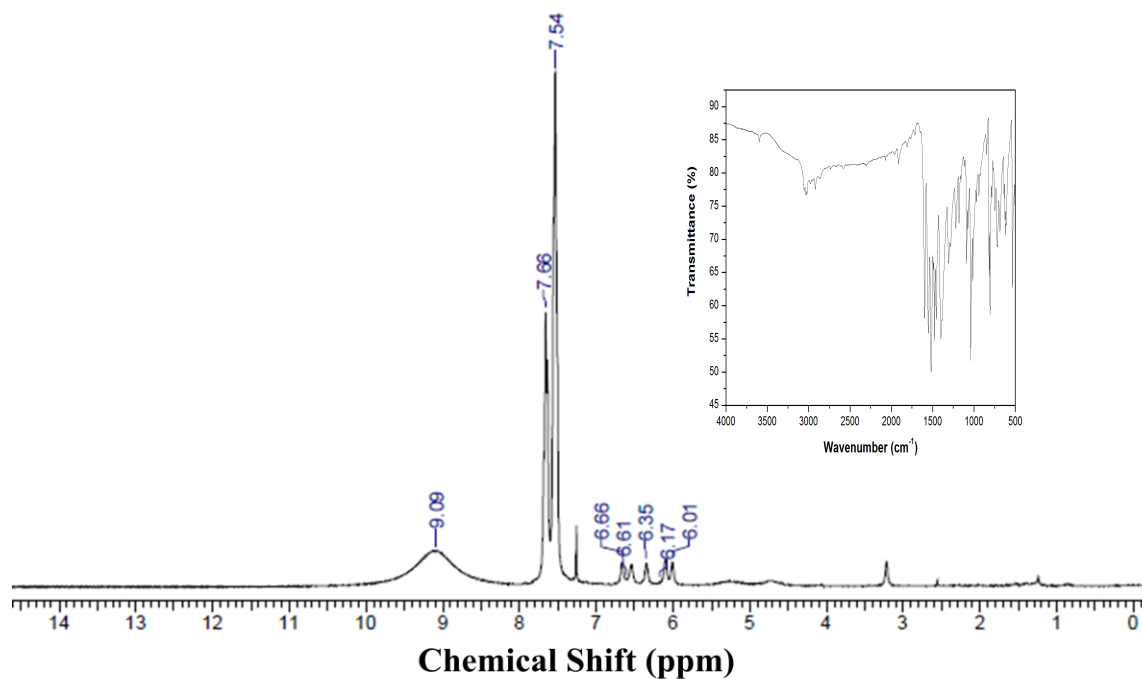
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 17.15 (s, CH), 8.28-7.63 (m, Ar.).

Figura 158. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.



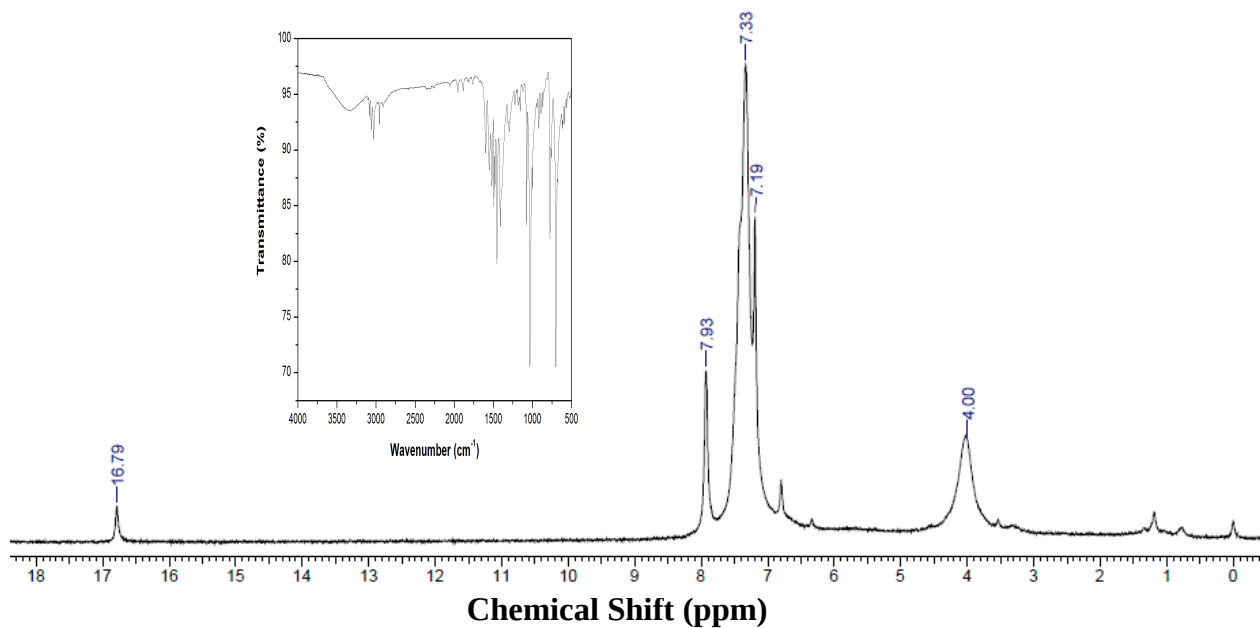
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9.89 (s, CH), 7.71-6.04 (m, Ar.).

Figura 159. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.



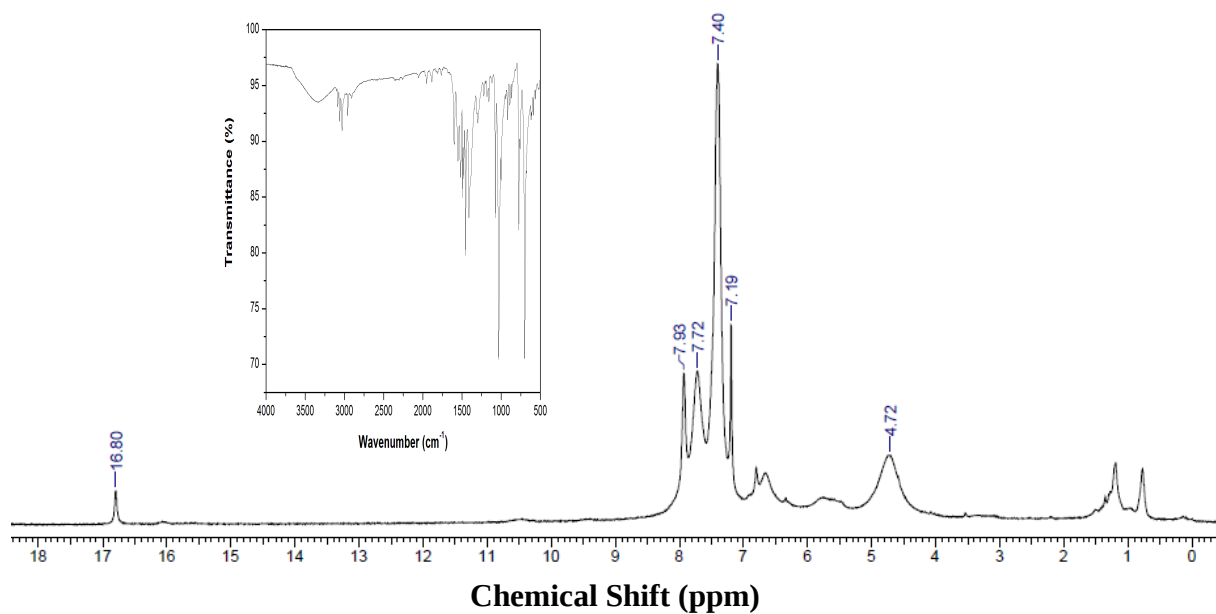
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9.09 (s, CH), 7.66-6.01 (m, Ar.).

Figura 160. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.



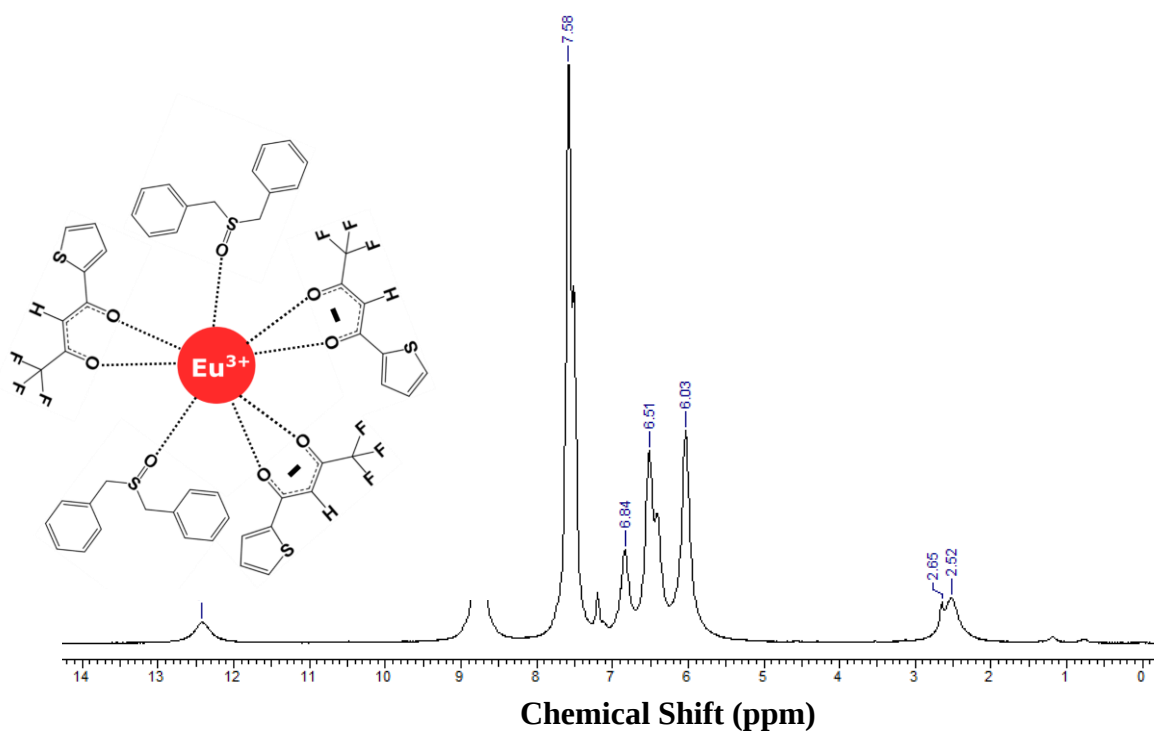
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.79 (s, CH), 7.93-7.19 (m, Ar.) and 4.00 (m, CH_2).

Figura 161. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese usual.



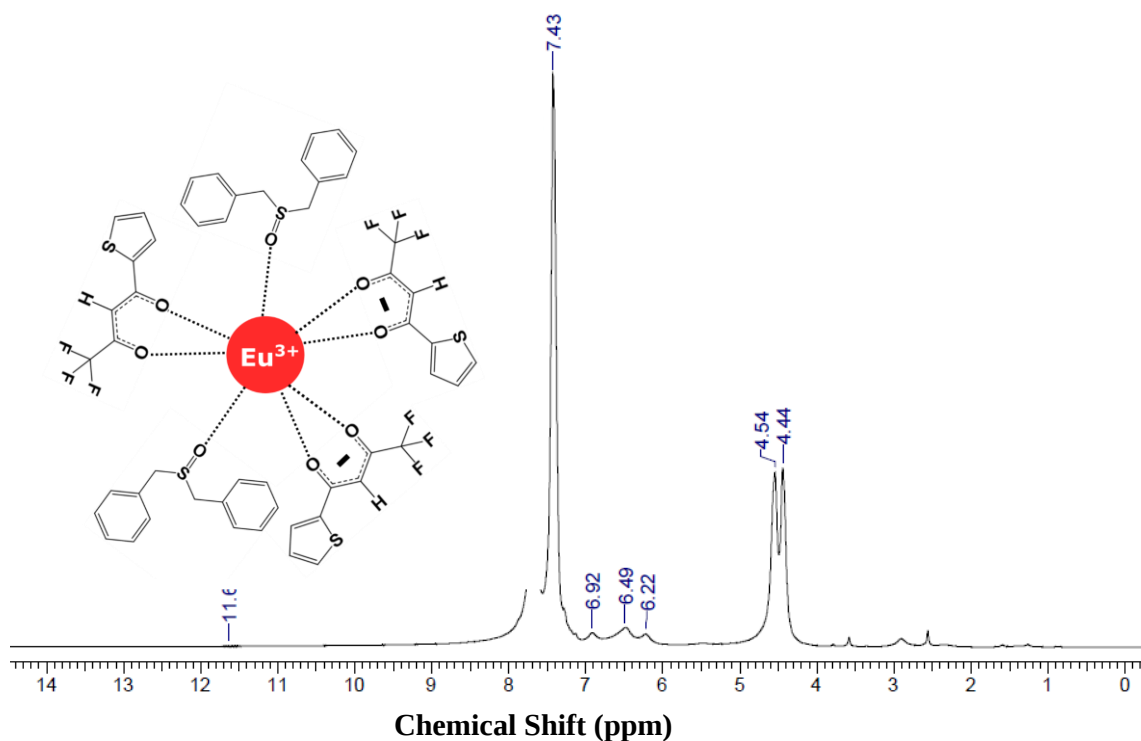
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.80 (s, CH), 7.83-7.19 (m, Ar.) e 4.72 (m, CH_2).

Figura 162. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese rápida.



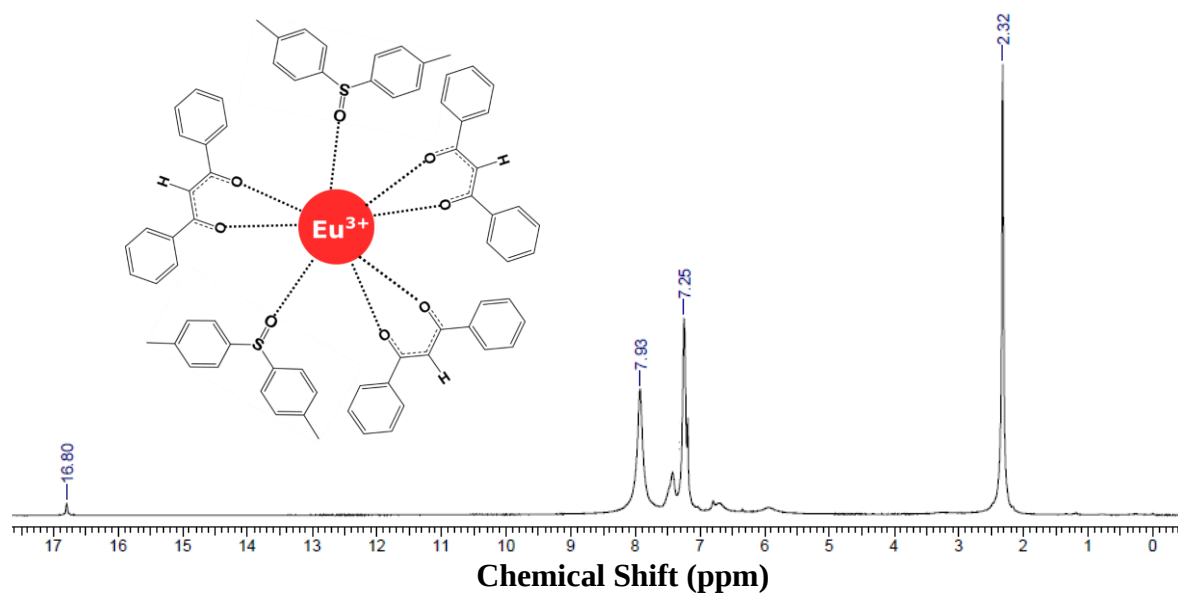
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 12.42 (s, CH), 8.76 - 6.03 (m, Ar.) e 2.85-2.52 (m, CH_2).

Figura 163. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese usual.



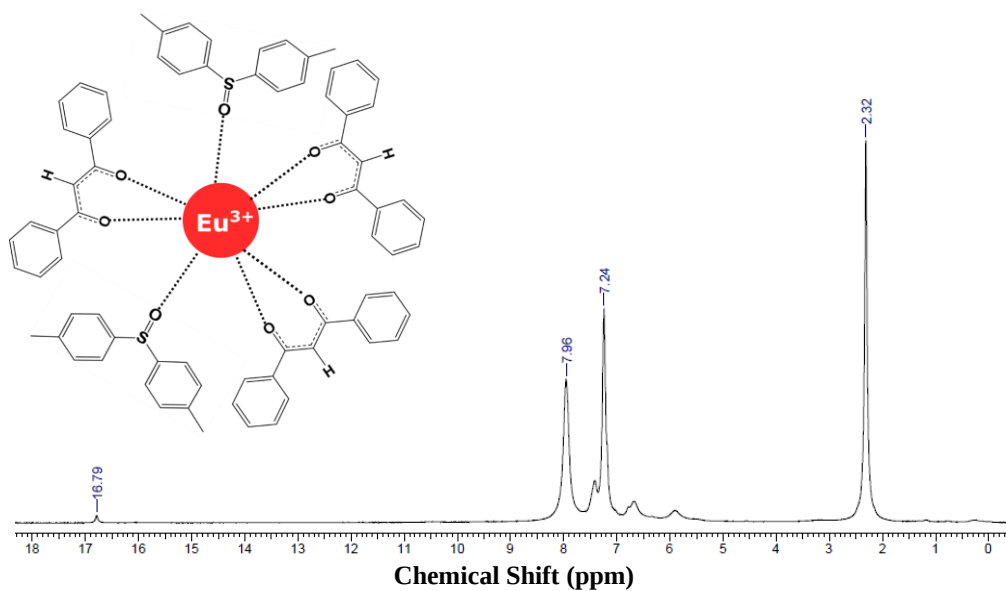
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 11.64 (s, CH), 7.68 - 6.22 (m, Ar.) e 4.54-4.44 (m, CH_2).

Figura 164. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese rápida.



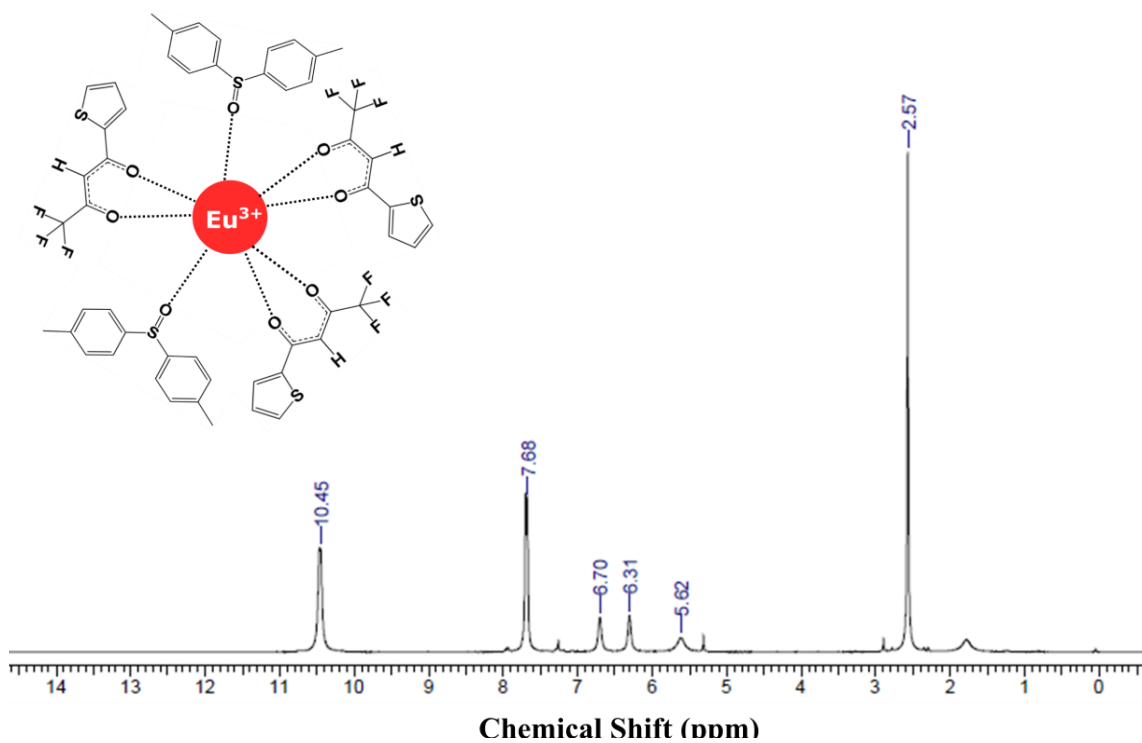
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.80 (s, CH) 7.93- 7.25 (m, Ar.) e 2.32 (m, CH_3).

Figura 165. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese usual.



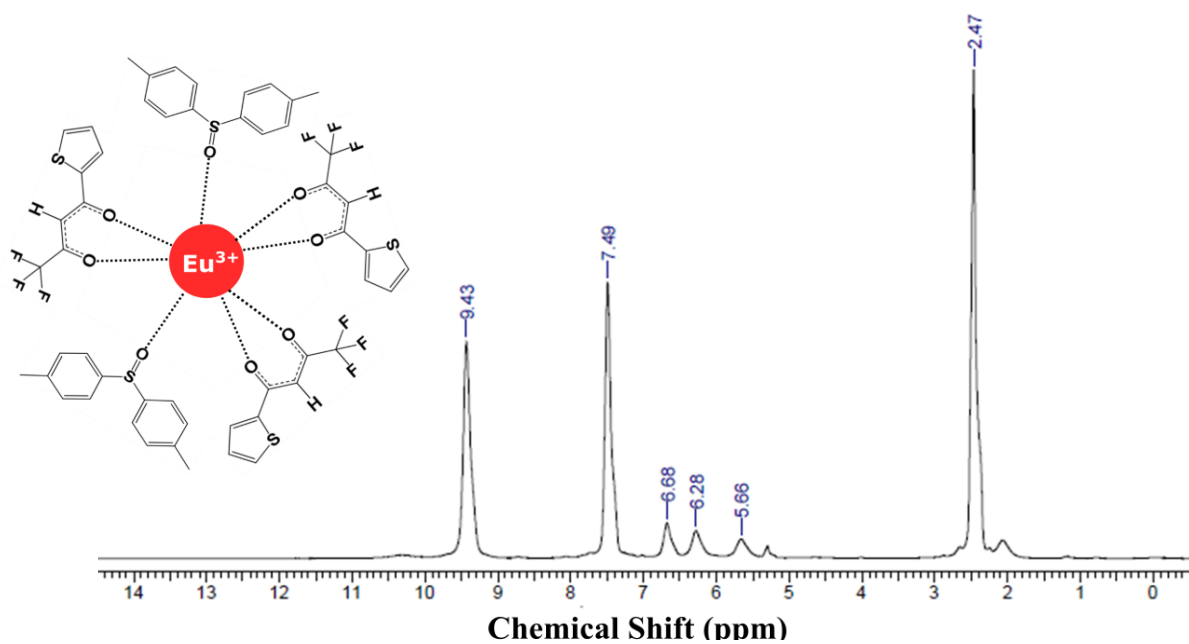
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.79 (s, CH) 7.96- 7.24 (m, Ar.) e 2.32 (m, CH_3).

Figura 166. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese rápida.



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 10.45 (m, CH_3), 7.68- 5.62 (m, Ar.) e 2.57 (m, CH_3).

Figura 167. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese usual.

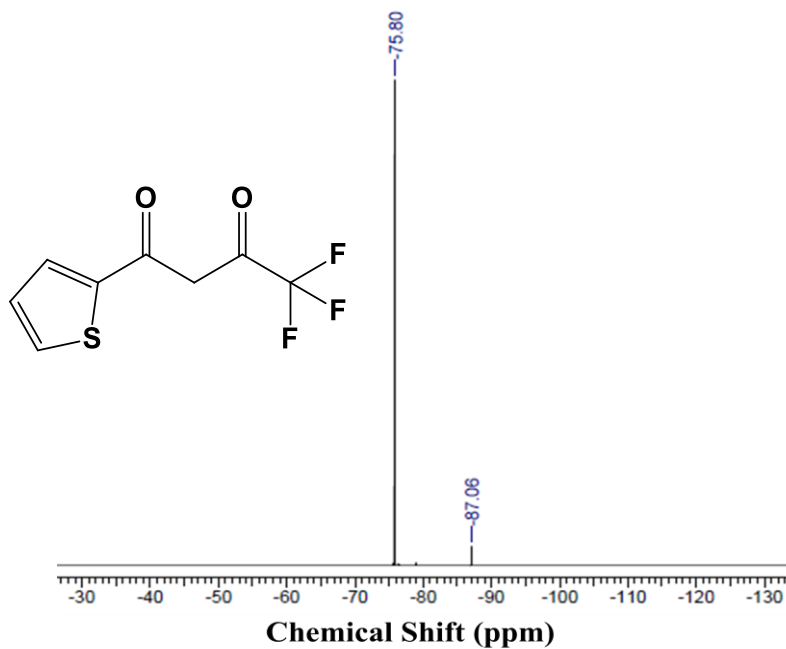


RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9.43 (m, CH_3), 7.49- 5.66 (m, Ar.) e 2.47 (m, CH_3).

Figura 168. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese rápida.

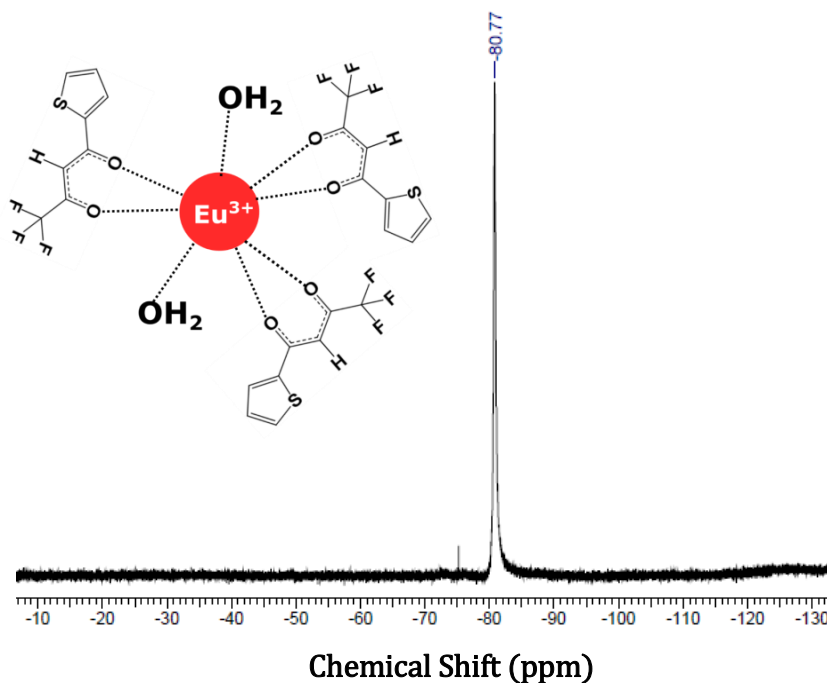
Espectroscopia de RMN de ^{19}F

As figuras 169 – 176 mostram os espectros de infravermelho do pré-ligante TTA e dos complexos sintetizados e descritos no capítulo 3.



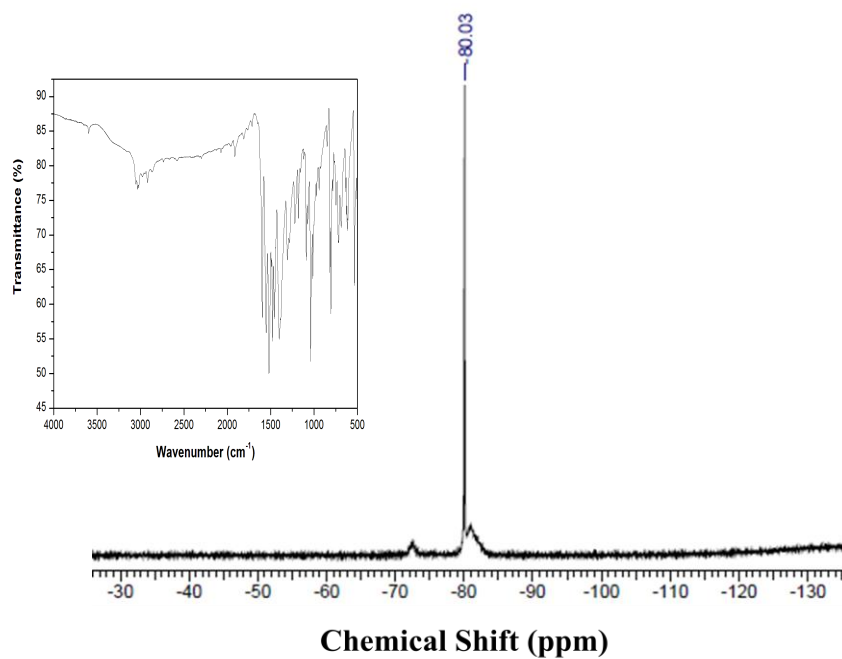
RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): δ -75.80 ppm.

Figura 169. Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante TTA.



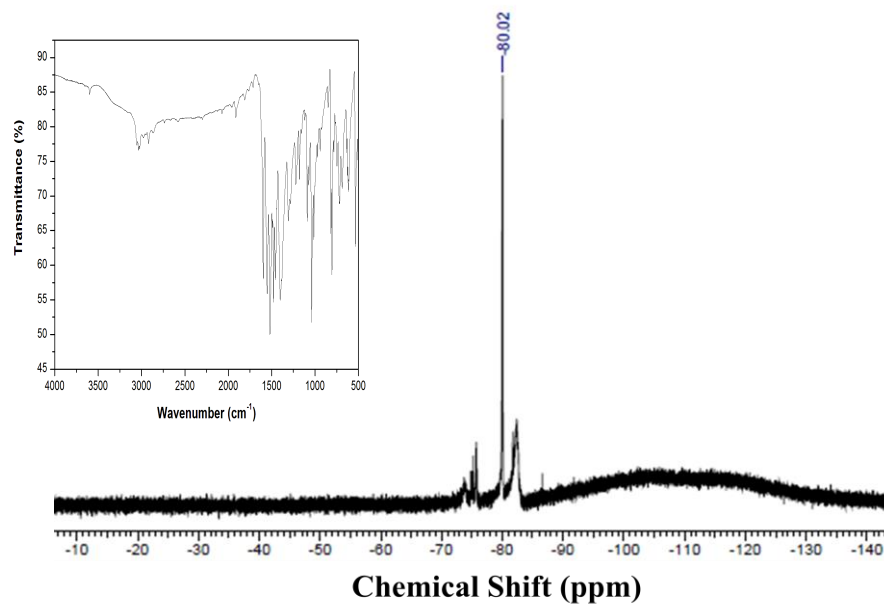
RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): δ -80.77 ppm.

Figura 170. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.



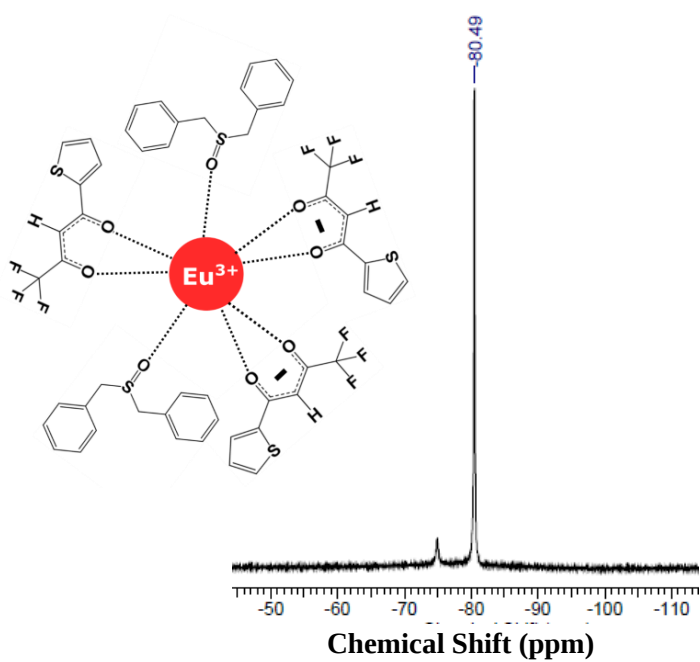
RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): δ -80.03 ppm.

Figura 171. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.



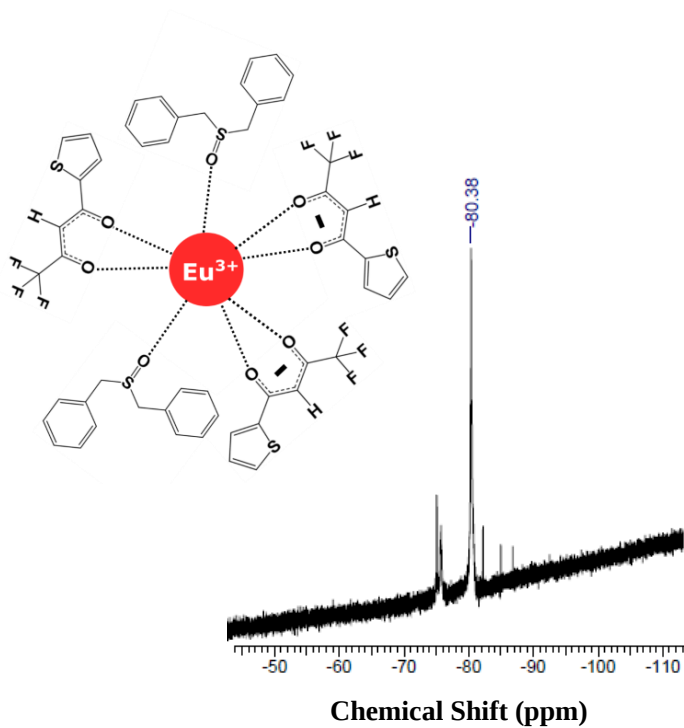
RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): δ -80.02 ppm.

Figura 172. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.



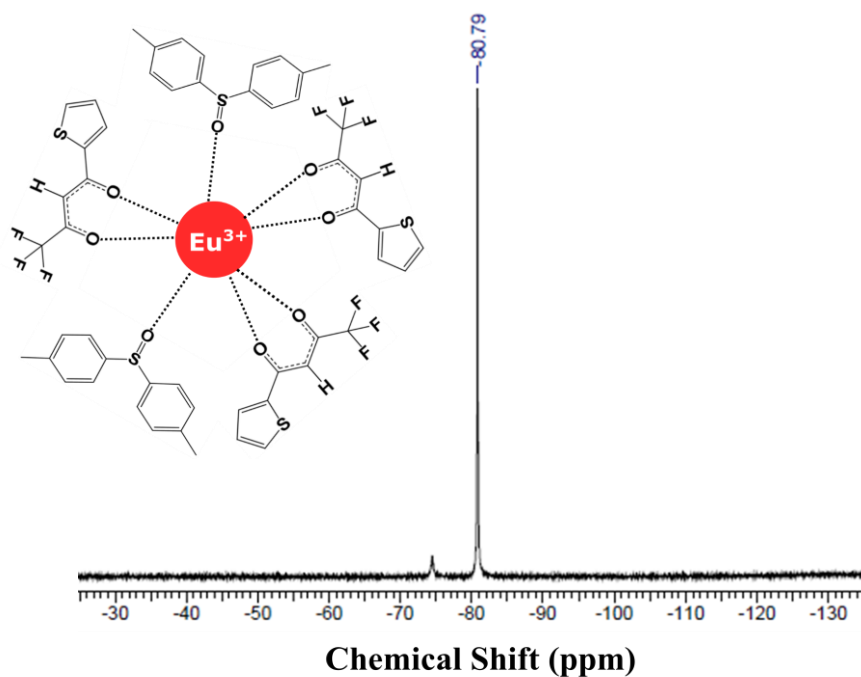
RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): $\delta -80.49$ ppm.

Figura 173. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese usual.



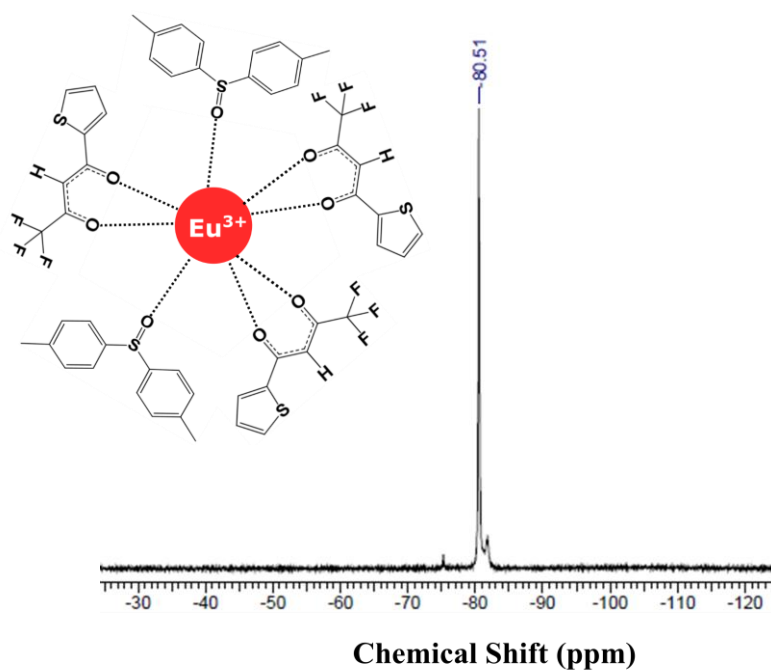
RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): $\delta -80.38$ ppm.

Figura 174. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ via síntese rápida.



RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): $\delta -80.79$ ppm.

Figura 175. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese rápida.

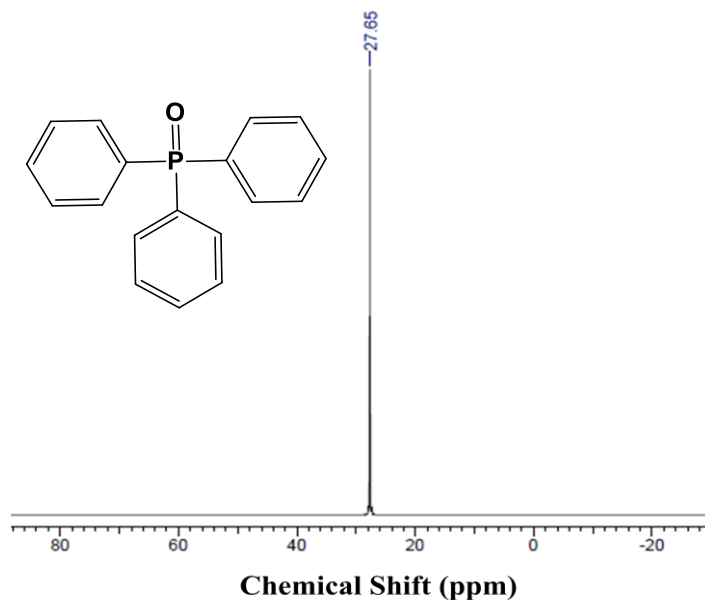


RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): $\delta -80.51$ ppm.

Figura 176. Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ via síntese rápida.

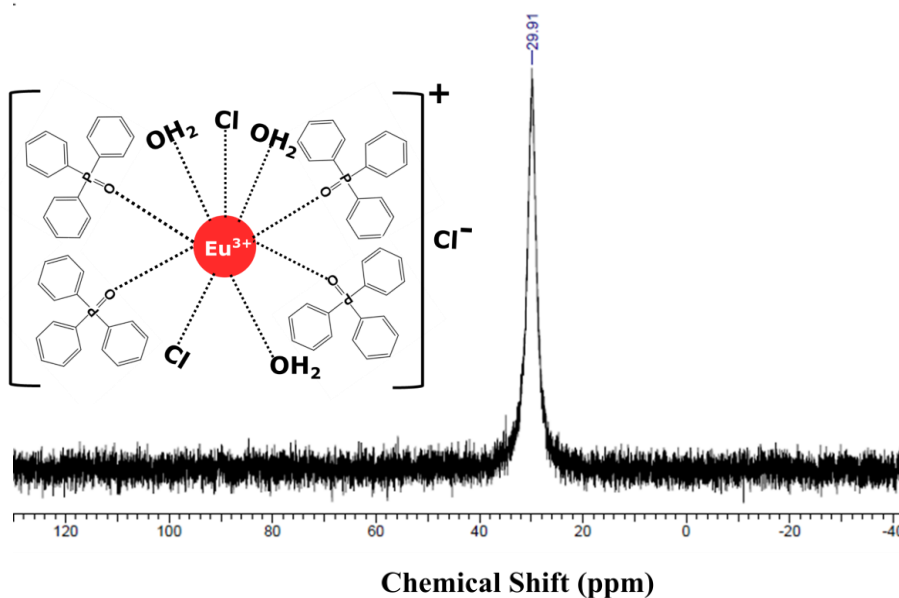
Espectroscopia de RMN de ^{31}P

As figuras 177 - 182 mostram os espectros de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO e dos complexos sintetizados e descritos no capítulo 4.



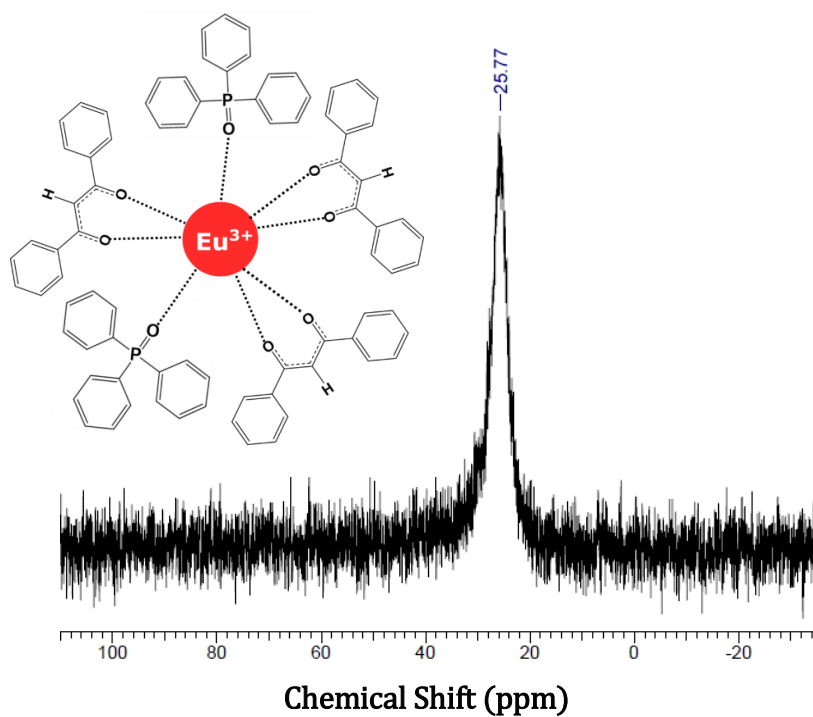
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): δ 28 ppm.

Figura 177. Espectro de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO.



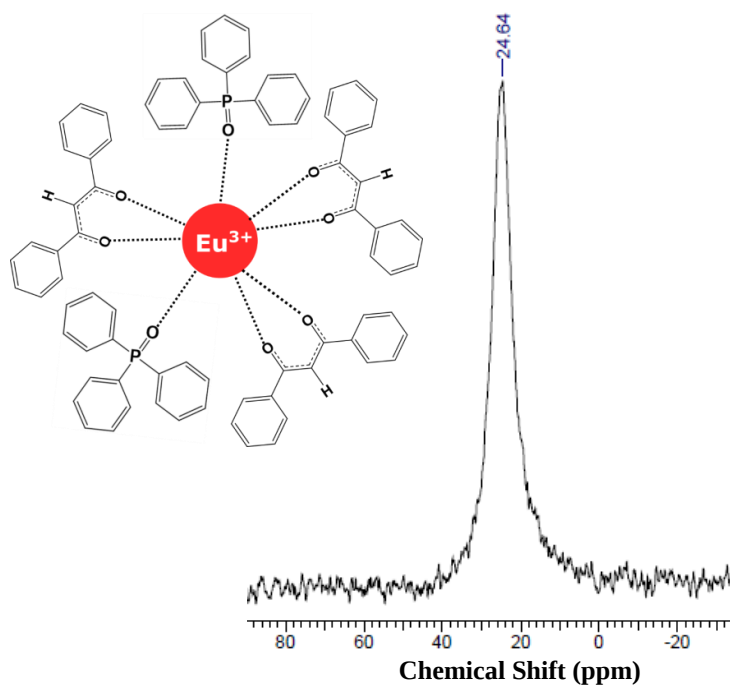
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): δ 30 ppm.

Figura 178. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $[\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$.



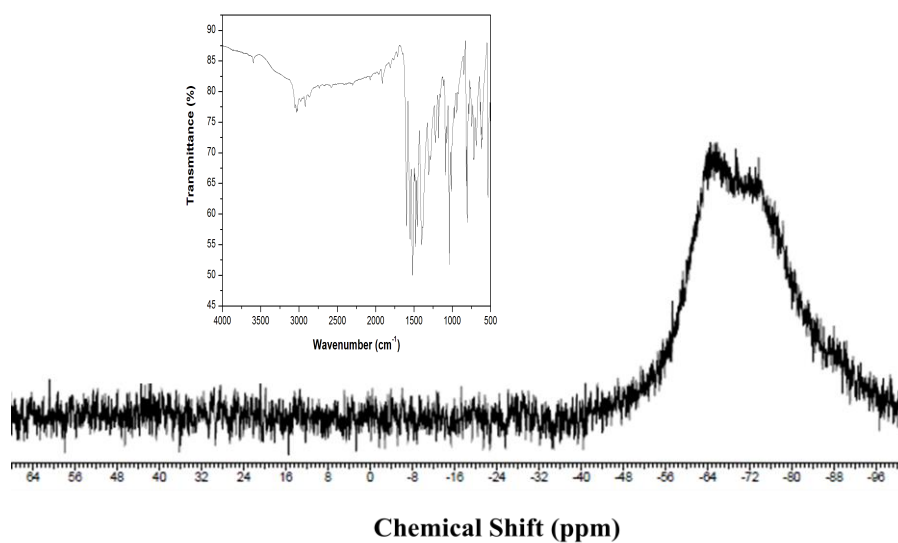
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): δ 26 ppm.

Figura 179. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.



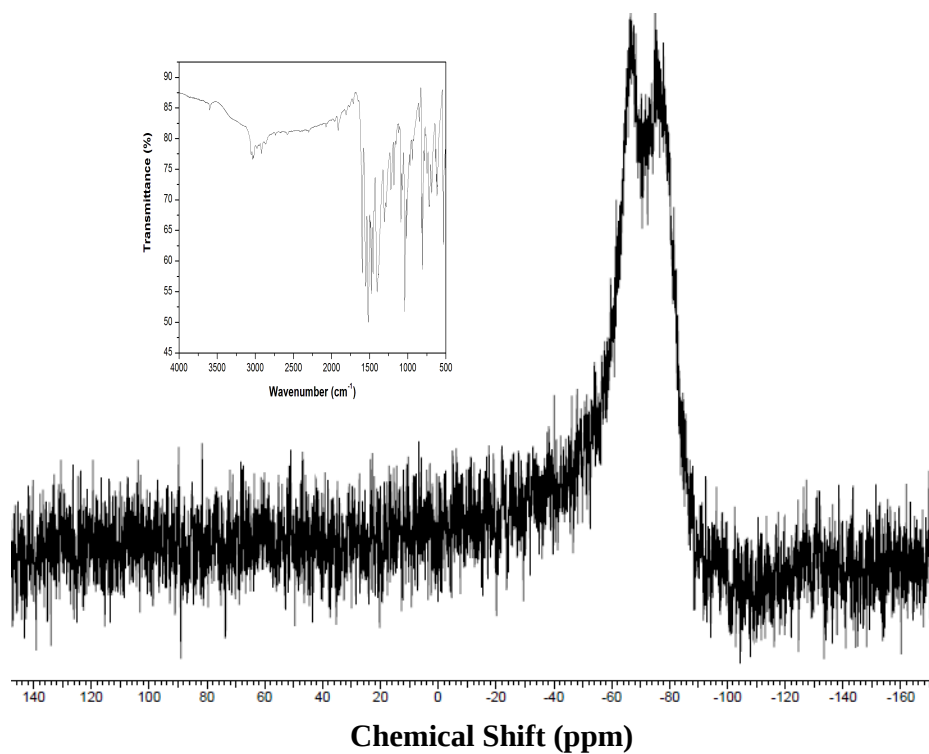
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): δ 25 ppm

Figura 180. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.



RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): δ -66 ppm.

Figura 181. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese usual.



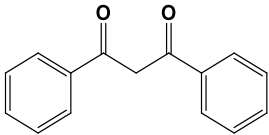
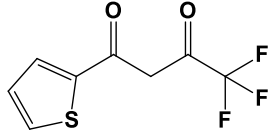
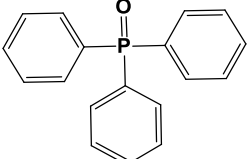
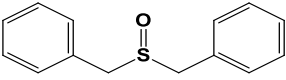
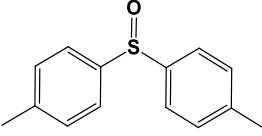
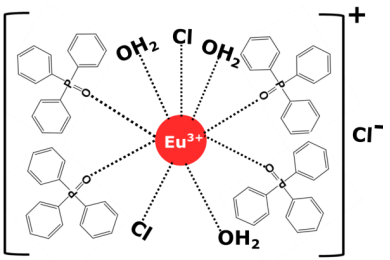
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): δ -66 ppm.

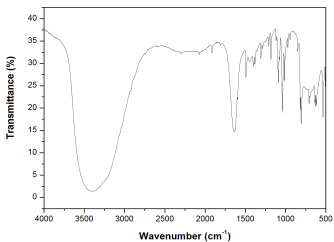
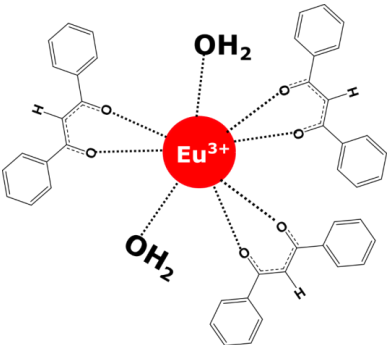
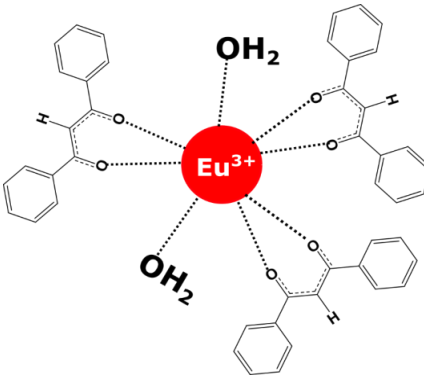
Figura 182. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ via síntese rápida.

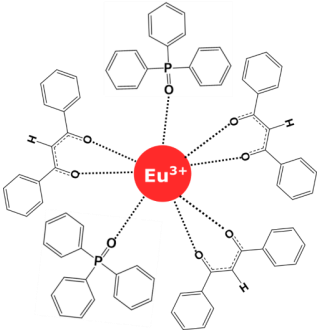
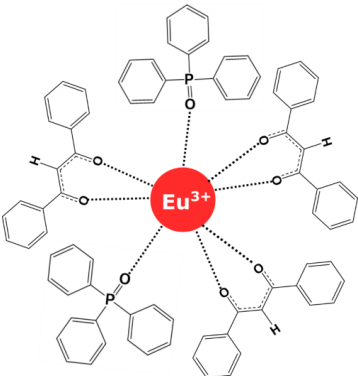
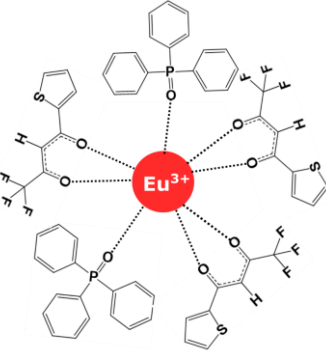
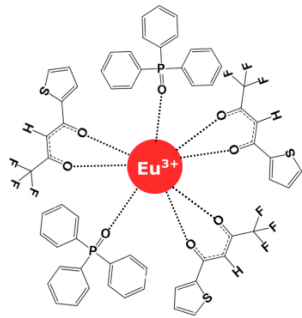
Sumário das caracterizações realizadas por técnicas de espectroscopia

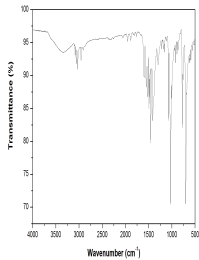
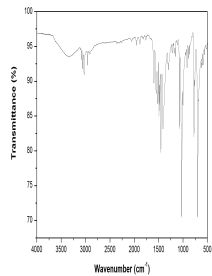
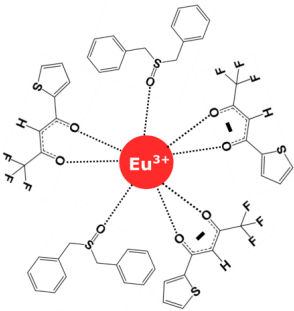
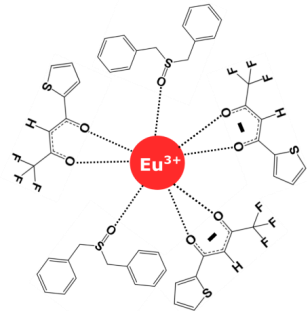
A tabela 57 abaixo, contém os dados de todas as caracterizações realizadas para os pré-ligantes e dos complexos sintetizados e descritos no capítulo 4.

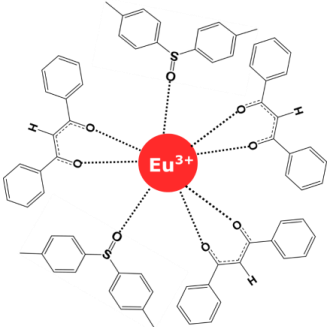
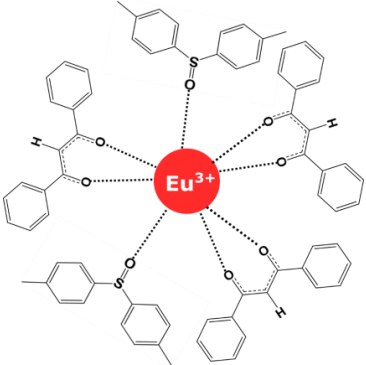
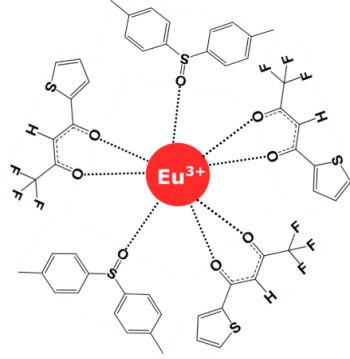
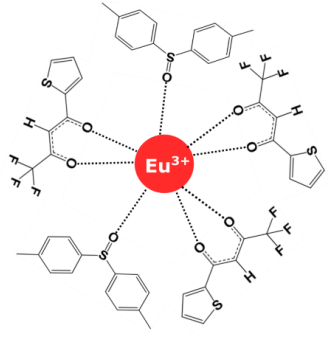
Tabela 57. Resumo das caracterizações dos complexos sintetizados pelas rotas alternativas de síntese.

Pré-ligante/Complexo	I.V. (cm ⁻¹)	NMR (ppm)		
		¹ H	¹⁹ F	³¹ P
 DBMH	ν =C-H 3060 cm ⁻¹ – 3038 cm ⁻¹ , ν C=O 1599 cm ⁻¹ .	δ 8.01 - 6.67 (m, Ar.), 4.69 (m, CH ₂).	-----	-----
 TTAH	ν =C-H 3107 cm ⁻¹ – 3087cm ⁻¹ , ν C=O 1655 cm ⁻¹ .	δ 7.62 - 6.43 ppm (m, Ar.), 3.34 ppm (m, CH ₂).	δ -75.80	-----
 TPPO	ν =C-H 3091 cm ⁻¹ – 3000 cm ⁻¹ , ν P=O 1118 cm ⁻¹ .	δ 7.60 - 7.37 ppm (m, Ar.).	-----	δ 28
 DBSO	ν =C-H 3102 cm ⁻¹ – 3036 cm ⁻¹ , ν CH ₂ 2960 cm ⁻¹ – 2913cm ⁻¹ , ν S=O 1032 cm ⁻¹ .	δ 7.36 - 7.30 (m, Ar.), 3.91 -3.88 (m, CH ₂).	-----	-----
 PTSO	ν =C-H 3051 cm ⁻¹ – 3017 cm ⁻¹ , ν CH ₃ 2975 cm ⁻¹ – 2862cm ⁻¹ , ν S=O 1037 cm ⁻¹ .	δ 7.48 - 7.22 ppm (m, Ar.), 2.33 ppm (s,CH ₃).	-----	-----
 [Eu(TPPO) ₄ Cl ₂ (H ₂ O) ₃]Cl	ν O-H 3661 cm ⁻¹ , ν =C-H 3092 cm ⁻¹ – 3017 cm ⁻¹ , ν P=O 1088 cm ⁻¹ . [M +H] ⁺ (M/Z) = 1425.22	δ 7.43 (m, Ar.).	-----	δ 30

 [Eu(DBSO)₄Cl₂(H₂O)₄]Cl	ν O-H 3407 cm ⁻¹ , ν S=O 1031 cm ⁻¹ .	87.38-7.31 (m, Ar.) and 3.90 (m,CH ₂).	-----	-----
	$[M + H]^+$ (M/Z) = 1251.15 1251.18			
 [Eu(PTSO)₄Cl₂(H₂O)₄]Cl	ν O-H 3704 cm ⁻¹ , ν S=O 1046 cm ⁻¹ .	87.51-7.24 (m, Ar.) and 2.34 (s,CH ₃).	-----	-----
	$[M + H]^+$ (M/Z) =			
 Eu(DBM)₃(H₂O)₂	ν O-H 3604, ν (=C-H) 3060 - 3015 cm ⁻¹ , ν C=O 1596 cm ⁻¹ .	δ 17.14 (s,CH), 8.28-7.03 (m, Ar.).	-----	-----
 Eu(TTA)₃(H₂O)₂	ν =O-H 3394 cm ⁻¹ , ν C=O 1617 cm ⁻¹ .	δ 10.79 (s,CH), 7.03-5.30 (m, Ar.).	δ -80.77	-----

 Eu(DBM)₃(TPPO)₂ via síntese usual	$\nu(\text{=C-H})$ 3082-3027 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1599 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1070 cm^{-1} .	δ 16.66 (s,CH), 8.01-6.87 (m, Ar.).	-----	δ 26
 Eu(DBM)₃(TPPO)₂ via síntese rápida	$\nu\text{=C-H}$ 3067 cm^{-1} – 3020 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1597 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1074 cm^{-1} .	δ 17.15 (s,CH), 8.28-7.63 (m, Ar.).	-----	δ 25
 Eu(TTA)₃(TPPO)₂ via síntese usual	$\nu\text{=C-H}$ 3102 cm^{-1} – 3032 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1608 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1065 cm^{-1} .	δ 9.89 (s,CH), 7.71-6.04 (m, Ar.).	δ -80.03	δ -66
 Eu(TTA)₃(TPPO)₂ via síntese rápida	$\nu\text{=C-H}$ 3104 cm^{-1} – 3030 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1607 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1060 cm^{-1} .	δ 9.09 (s,CH), 7.66-6.01 (m, Ar.).	δ -80.02	δ -66

 Eu(DBM)₃(DBSO)₂ via síntese usual	$\nu(\text{C-H})$ 3055 -3018cm ⁻¹ , ν CH ₂ 2956 cm ⁻¹ , ν C=O 1594 cm ⁻¹ , ν S=O 1022 cm ⁻¹ .	δ 16.79 (s,CH), 7.93-7.19 (m, Ar.) and 4.00 (m,CH ₂).	-----	-----
 Eu(DBM)₃(DBSO)₂ via síntese rápida	$\nu(\text{C-H})$ 3083 cm ⁻¹ – 3032cm ⁻¹ , ν CH ₂ 2960 cm ⁻¹ - 2913 cm ⁻¹ , ν C=O 1599 cm ⁻¹ , ν S=O cm ⁻¹ .	δ 16.80 (s,CH), 7.83-7.19 (m, Ar.) and 4.72 (m,CH ₂).	-----	-----
 Eu(TTA)₃(DBSO)₂ via síntese usual	$\nu(\text{C-H})$ 3107 cm ⁻¹ – 3031 cm ⁻¹ , ν CH ₂ 2975 cm ⁻¹ - 2919cm ⁻¹ , ν C=O 1606 cm ⁻¹ , ν S=O 1012 cm ⁻¹ .	δ 12.42 (s,CH), 8.76 - 6.03 (m, Ar.) and 2.85-2.52 (m,CH ₂).	δ -80.49	-----
 Eu(TTA)₃(DBSO)₂ via síntese rápida	$\nu(\text{C-H})$ 3088 cm ⁻¹ – 3032 cm ⁻¹ , ν CH ₂ 2975 cm ⁻¹ - 2918 cm ⁻¹ , ν C=O 1607 cm ⁻¹ , ν S=O 1013 cm ⁻¹ .	δ 11.64 (s,CH), 7.68 – 6.22 (m, Ar.) and 4.54-4.44 (m,CH ₂).	δ -80.38	-----

 Eu(DBM)₃(PTSO)₂ via síntese usual	ν (=C-H) 3060 – 3013 cm⁻¹ , ν CH₃ 2980 - 2861 cm⁻¹, ν C=O 1595 cm⁻¹, ν S=O 1012 cm⁻¹.		-----	-----
 Eu(DBM)₃(PTSO)₂ via síntese rápida	ν=C-H 3059 cm⁻¹ – 3027 cm⁻¹, ν CH₃ 2947cm⁻¹ - 2857cm⁻¹, ν C=O 1599 cm⁻¹, ν S=O 1018 cm⁻¹.	δ 16.79 (s,CH) 7.96- 7.24 (m, Ar.) and 2.32 (m,CH₃).	-----	-----
 Eu(TTA)₃(PTSO)₂ via síntese usual	ν=C-H 3097 cm⁻¹ – 3021 cm⁻¹, ν CH₃ 2975 cm⁻¹ - 2866 cm⁻¹, ν C=O 1603 cm⁻¹, ν S=O 1022 cm⁻¹.	δ 10.45 (m,CH₃), 7.68- 5.62 (m, Ar.) and 2.57 (m,CH₃).	δ-80.79	-----
 Eu(TTA)₃(PTSO)₂ via síntese rápida	ν=C-H 3102 cm⁻¹ – 3032 cm⁻¹, ν CH₃ 2975 cm⁻¹ - 2871 cm⁻¹, ν C=O 1604 cm⁻¹, ν S=O 1012 cm⁻¹.	δ 9.43 (m,CH₃), 7.49- 5.66 (m, Ar.) and 2.47 (m,CH₃).	δ -80.51	-----

Cálculos computacionais RM1 Orbitais: Propriedades termodinâmicas

Valores das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S, e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f calculadas dos pré-ligantes e dos complexos de európio(III) para previsão da ordem da capacidade de deslocamento de ligantes não iônicos e caminhos de reação da síntese de complexos $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L}, \text{L}')$ pelo modelo RM1 orbitais para lantanídeos.

Tabela 58. Valores RM1 das variações das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S, e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f , dos pré-ligantes calculados pelo RM1. Todos os valores foram obtidos para uma temperatura de 298K.

Pré-ligante	ΔH_f (kcal/mol)	S (cal/mol.K)	ΔG_f (kcal/mol)
H ₂ O	-57,9	45,1	-71,3
DBSO	16,1	122,6	-20,5
PTSO	6,5	125,0	-30,8
TPPO	-6,5	130,5	-45,4

Tabela 59. Valores RM1 orbitais para lantanídeos das variações das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S, e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f , calculados para os complexos de európio(III) com o ligante iônico DBM. Todos os valores foram obtidos para uma temperatura de 298K.

Complexo	ΔH_f (kcal/mol)	S (cal/mol.K)	ΔG_f (kcal/mol)
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ cis	-217,4	182,0	-271,6
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ trans	-219,8	185,8	-275,1
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)	-139,6	174,2	-191,5
Eu(DBM) ₃	28,5	173,5	-23,2
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ ,trans(DBSO)	-227,6	212,5	-290,9
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis DBSO	-228,4	212,3	-291,7
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ ,trans(PTSO)	-233,4	217,4	-298,2
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(PTSO)	-236,6	216,2	-301,0
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ ,trans(TPPO)	-257,2	214,9	-321,2
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(TPPO)	-259,0	221,5	-325,0
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ cis	-225,2	252,7	-300,5
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ trans	-225,9	256,6	-302,4
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ cis	-240,8	255,2	-316,9
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ trans	-242,6	265,6	-321,8
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) ₂ cis	-272,0	266,4	-351,4
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) ₂ trans	-273,2	265,0	-352,1
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)(DBSO) ₂ cis	-153,3	235,7	-223,5
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)(DBSO) ₂ trans	-154,8	243,1	-227,2
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)(PTSO) ₂ cis	-176,0	246,7	-249,5
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)(PTSO) ₂ trans	-177,5	256,2	-253,9
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)(TPPO) ₂ cis	-217,4	249,2	-291,6

Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)(TPPO) ₂ trans	-218,3	259,7	-295,7
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O,DBSO) cis	-155,2	203,2	-215,8
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O,DBSO) trans	-155,5	211,6	-218,5
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O,PTSO) cis	-163,9	207,5	-225,7
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O,PTSO) trans	-166,1	203,2	-226,6
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O,TPPO) cis	-187,8	208,9	-250,0
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O,TPPO) trans	-190,6	207,1	-252,3
Eu(DBM) ₃ (DBSO)	-76,8	199,6	-136,3
Eu(DBM) ₃ (PTSO)	-88,4	196,6	-147,0
Eu(DBM) ₃ (TPPO)	-115,9	199,3	-175,3
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ cis	-88,3	232,5	-157,6
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ trans	-90,1	235,3	-160,2
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂ cis	-108,0	234,1	-177,8
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂ trans	-117,4	239,8	-188,9
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ cis	-148,7	235,1	-218,8
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ trans	-152,7	237,8	-223,6
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ ,trans(TPPO)	-113,2	278,1	-196,1
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ ,cis(TPPO)	-114,2	280,2	-197,6
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ ,trans (PTSO)	-92,6	269,9	-173,1
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ ,cis(PTSO)	-93,6	269,5	-173,9
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂ ,trans(TPPO)	-128,4	278,7	-211,5
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂ ,cis(TPPO)	-129,5	285,2	-214,5
Eu(DBM) ₃ (DBSO,TPPO) cis	-120,9	229,1	-189,2
Eu(DBM) ₃ (DBSO,TPPO) trans	-122,3	235,6	-192,5
Eu(DBM) ₃ (PTSO,TPPO) cis	-129,7	233,0	-199,1
Eu(DBM) ₃ (PTSO,TPPO) trans	-132,0	236,1	-202,4
Eu(DBM) ₃ (DBSO,PTSO) cis	-97,0	230,7	-165,7
Eu(DBM) ₃ (DBSO,PTSO) trans	-99,0	226,9	-166,6

Tabela 60. Valores RM1 orbitais para lantanídeos das variações das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S, e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f , calculados para os complexos de európio(III) com o ligante iônico TTA. Todos os valores foram obtidos para uma temperatura de 298K.

Complexo	ΔH_f (kcal/mol)	S (cal/mol.K)	ΔG_f (kcal/mol)
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ cis	-726,9	177,1	-779,7
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ trans	-728,1	176,4	-780,6
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)	-644,4	170,8	-695,3
Eu(TTA) ₃	-555,8	165,9	-605,3
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,trans(DBSO)	-739,2	203,9	-800,0
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis DBSO	-743,8	209,0	-806,1
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,trans(PTSO)	-752,5	212,4	-815,8
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(PTSO)	-754,5	208,5	-816,6
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,trans(TPPO)	-777,5	207,7	-839,4
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(TPPO)	-777,3	208,9	-839,6
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ cis	-749,4	237,5	-820,2
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ trans	-748,3	233,8	-817,9

Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ cis	-765,7	240,2	-837,3
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ trans	-766,4	241,6	-838,4
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) ₂ cis	-800,7	242,4	-873,0
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) ₂ trans	-801,9	241,4	-873,8
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)(DBSO) ₂ cis	-674,6	229,7	-743,1
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)(DBSO) ₂ trans	-677,9	223,5	-744,5
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)(PTSO) ₂ cis	-694,2	228,5	-762,3
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)(PTSO) ₂ trans	-696,1	234,9	-766,1
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)(TPPO) ₂ cis	-739,1	237,7	-809,9
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)(TPPO) ₂ trans	-741,1	234,3	-810,9
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O,DBSO) cis	-667,8	197,7	-726,7
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O,DBSO) trans	-668,5	197,6	-727,4
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O,PTSO) cis	-678,5	205,5	-739,7
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O,PTSO) trans	-679,4	207,8	-741,3
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O,TPPO) cis	-703,2	202,7	-763,6
Eu(TTA) ₃ (HvO,TPPO) trans	-707,2	204,2	-768,1
Eu(TTA) ₃ (DBSO)	-587,1	194,0	-644,9
Eu(TTA) ₃ (PTSO)	-596,5	198,8	-655,7
Eu(TTA) ₃ (TPPO)	-627,9	193,4	-685,5
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ cis	-605,3	217,4	-670,0
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ trans	-607,0	223,7	-673,6
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂ cis	-628,3	225,3	-695,5
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂ trans	-632,6	224,4	-699,5
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ cis	-671,0	226,2	-738,4
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ trans	-675,2	225,9	-742,5
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ ,trans(TPPO)	-633,5	256,5	-709,9
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ ,cis(TPPO)	-638,0	253,1	-713,4
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ ,trans (PTSO)	-616,6	252,1	-691,7
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ ,cis(PTSO)	-619,0	252,2	-694,2
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂ ,trans(TPPO)	-655,8	254,7	-731,7
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂ ,cis(TPPO)	-656,0	263,8	-734,6
Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO) cis	-637,1	223,0	-703,6
Eu(TTA) ₃ (DBSO,TPPO) trans	-641,8	223,3	-708,3
Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO) cis	-648,9	227,1	-716,6
Eu(TTA) ₃ (PTSO,TPPO) trans	-651,8	227,2	-719,5
Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO) cis	-615,5	221,4	-681,4
Eu(TTA) ₃ (DBSO,PTSO) trans	-617,9	227,4	-685,6

Tabela 61. Valores RM1 orbitais para lantanídeos das variações das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S, e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f , calculados para os complexos de európio(III) com o ligante iônico BTFA. Todos os valores foram obtidos para uma temperatura de 298K.

Complexo	ΔH_f (kcal/mol)	S (cal/mol.K)	ΔG_f (kcal/mol)
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ cis	-747,8	174,1	-799,6
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ trans	-749,6	179,2	-803,0
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O)	-666,5	172,9	-718,0
Eu(BTFA) ₃	-575,9	167,9	-625,9

Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,trans(DBSO)	-767,7	206,0	-829,1
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis DBSO	-768,8	209,6	-831,3
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,trans(PTSO)	-777,5	209,3	-839,8
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(PTSO)	-779,3	210,1	-841,8
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,trans(TPPO)	-796,1	216,3	-860,6
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ ,cis(TPPO)	-800,0	210,4	-862,7
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ cis	-770,2	238,9	-841,4
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (DBSO) ₂ trans	-771,7	242,6	-844,0
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ cis	-789,3	246,6	-862,8
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (PTSO) ₂ trans	-791,4	243,9	-864,1
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) ₂ cis	-824,1	247,7	-897,9
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂ (TPPO) ₂ trans	-826,2	253,3	-901,7
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O)(DBSO) ₂ cis	-696,7	229,6	-765,1
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O)(DBSO) ₂ trans	-702,9	229,7	-771,4
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O)(PTSO) ₂ cis	-722,1	216,3	-786,6
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O)(PTSO) ₂ trans	-723,6	234,8	-793,6
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O)(TPPO) ₂ cis	-769,4	206,1	-830,8
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O)(TPPO) ₂ trans	-770,0	220,4	-835,7
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O,DBSO) cis	-690,0	199,8	-749,5
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O,DBSO) trans	-691,0	200,0	-750,6
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O,PTSO) cis	-701,3	203,5	-761,9
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O,PTSO) trans	-703,0	205,3	-764,2
Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O,TPPO) cis	-725,3	198,5	-784,5
Eu(BTFA) ₃ (HvO,TPPO) trans	-729,4	207,1	-791,1
Eu(BTFA) ₃ (DBSO)	-610,6	192,2	-667,8
Eu(BTFA) ₃ (PTSO)	-618,8	200,5	-678,6
Eu(BTFA) ₃ (TPPO)	-650,4	195,4	-708,6
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂ cis	-628,2	223,3	-694,7
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂ trans	-630,0	222,6	-696,3
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂ cis	-650,5	230,0	-719,0
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂ trans	-651,3	230,1	-719,9
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂ cis	-694,8	228,1	-762,8
Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂ trans	-699,6	227,6	-767,4
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂ ,trans(TPPO)	-660,1	270,0	-740,5
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂ ,cis(TPPO)	-660,5	264,8	-739,5
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂ ,trans (PTSO)	-639,3	265,4	-718,4
Eu(BTFA) ₃ (DBSO) ₂ ,cis(PTSO)	-645,9	262,8	-724,2
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂ ,trans(TPPO)	-680,4	259,6	-757,8
Eu(BTFA) ₃ (PTSO) ₂ ,cis(TPPO)	-680,2	266,4	-759,6
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO) cis	-662,8	228,5	-730,8
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,TPPO) trans	-665,1	225,4	-732,2
Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO) cis	-672,0	232,8	-741,4
Eu(BTFA) ₃ (PTSO,TPPO) trans	-674,7	232,4	-744,0

Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO) cis	-640,3	229,8	-708,8
Eu(BTFA) ₃ (DBSO,PTSO) trans	-642,8	226,7	-710,4

Tabela 62. Valores RM1 orbitais para lantanídeos das variações das entalpias de formação, ΔH_f , entropias, S, e energias livres de Gibbs de formação, ΔG_f calculados para os pré-ligantes e dos complexos de európio(III) envolvidos nas etapas de síntese de complexos Eu(β -dicetonato)₃(L)₂ por rotas alternativas. Todos os valores foram obtidos para uma temperatura de 298K.

Pré-ligantes/complexos	$\Delta_f G(\text{kcal/mol})$	$\Delta_f H(\text{kcal/mol})$	$\Delta S (\text{cal/mol.K})$
H ₂ O	-71,3	-57,9	45,1
Cl ⁻	-55,5	-44,5	37,0
DBSO	-13,5	16,1	99,4
PTSO	-23,2	6,5	99,7
TPPO	-36,8	-6,5	101,7
DBM	-81,5	-51,0	102,4
TTA	-272,4	-244,6	93,2
[Eu(Cl) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁺	-315,4	-282,6	110,1
[Eu(DBSO) ₄ (Cl) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	-287,6	-217,4	-287,6
[Eu(PTSO) ₄ (Cl) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	-339,3	-266,3	-339,3
[Eu(TPPO) ₄ (Cl) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺	-347,0	-270,6	-347,0
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ cis	-271,6	-217,4	182,0
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ cis	-779,7	-726,9	-779,7
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ trans	-160,2	-90,1	235,3
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ trans	-673,6	-607,0	-673,6
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂ trans	-188,9	-117,4	239,8
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂ trans	-699,5	-632,6	-699,5
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ trans	-223,6	-152,7	237,8
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ trans	-742,5	-675,2	-742,5