

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

DANIEL HACHIYA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO DE EURÓPIO CONTENDO DIFERENTES
SENSIBILIZADORES PARA O ESTUDO DE DISPOSITIVOS ÓPTICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2019**

DANIEL HACHIYA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO DE EURÓPIO CONTENDO DIFERENTES
SENSIBILIZADORES PARA O ESTUDO DE DISPOSITIVOS ÓPTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Danielle Adati

CURITIBA
2019

DANIEL HACHIYA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO DE EURÓPIO CONTENDO DIFERENTES
SENSIBILIZADORES PARA O ESTUDO DE DISPOSITIVOS ÓPTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Curitiba. Após deliberação, a banca examinadora composta pelos membros a seguir considerou o trabalho aprovado:

Prof.^a Dr.^a Marcela Mohallem Oliveira
UTFPR-CT

Prof.^a Dr.^a Paula Cristina Rodrigues
UTFPR-CT

Prof.^a Dr.^a Renata Danielle Adati (orientador)
UTFPR-CT

Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria
(coordenador de curso)

Curitiba, 10 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná por proporcionar anos de aprendizado, oportunidades e incríveis experiências, além de me permitir conhecer pessoas maravilhosas e inspiradoras. Obrigado por me ajudar a crescer pessoal e profissionalmente.

À Prof.^a Dr.^a Renata Danielle Adati, pelos anos de orientação e ensinamentos na iniciação científica, pelos incentivos, pelas conversas motivadoras, pela paciência e pela dedicação e acompanhamento neste presente trabalho e em muitos outros, meus mais sinceros agradecimentos.

À Prof.^a Dr.^a Dayane Mey Reis por aceitar compor a banca avaliadora do TCC 1, por suas contribuições ao projeto e por ter sido a professora que me apresentou ao incrível mundo da química inorgânica.

À Prof.^a Dr.^a Paula Cristina Rodrigues por aceitar compor a banca avaliadora dos TCC 1 e TCC 2 e por suas contribuições ao projeto.

À Prof.^a Dr.^a Marcela Mohallem Oliveira por aceitar compor a banca avaliadora do TCC 2, pelas suas contribuições ao projeto e pela orientação em outros projetos do grupo.

À técnica M.^a Rúbia Camila Ronqui Bottini pelos treinamentos, conselhos e auxílios nos usos de equipamentos do Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR. Sem sua ajuda, grande parte desse projeto não seria possível.

Ao pessoal do Laboratório de Síntese de Compostos Orgânicos e Luminescentes (LSinCOL): Gesieli do Prado Cardoso, Juliane Bessoni Kosctiuk, Lucas do Prado Cardoso, Maria Clara da Silva Durigon, Maria Izabel Xavier Scapolan, Mariana Cristina Oliveira Tibes, Mayara Thais Skrzek, Thays Cordeiro Da Silva, Prof.^a Dr.^a Cristiane Pilissão e Prof.^a Renata; e também as pessoas que já fizeram parte do grupo: Alysson de Pauloveloso, Andressa Ponte Furmann, Michele do Rocio Gonçalves Dias, Liara Bortoloci Martelli, Lilian Fernanda Martins do Amaral, Rahel Arthur Marcolino e Rhaisa Thairine Betim, por todos os momentos de descontração, conversas, risos e trocas de conhecimento.

A Lucas do Prado Cardoso por ter sido mais que um amigo, me acompanhado por toda a graduação, me ajudado em todos esses anos de iniciação

científica, congressos e estudos; me ensinado a ser uma pessoa melhor e mais madura e por tantas outras experiências, ensinamentos e oportunidades que sem ele não teriam acontecido neste momento.

Aos amigos e amigas que fiz durante o curso e que fizeram dessa uma experiência mais agradável e enriquecedora. Em especial, a Gabriela Parol e a Lucas do Prado Cardoso por ouvirem todos os desabafos e acompanhamento nos momentos difíceis; e a Juliane Bessoni Kosctiuk por me fazer companhia nas viagens de volta da faculdade.

Ao Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e a técnica Grazielli da Rocha por terem disponibilizado o espectrofotômetro de infravermelho para análises referentes a este trabalho.

A Universidade Estadual Paulista de Araraquara (UNESP) por todas as colaborações e contribuições neste projeto e em anteriores desenvolvidos na iniciação científica.

Ao LAMAQ da UTFPR pela disponibilização dos equipamentos analíticos para as análises deste trabalho e de tantos outros desenvolvidos na iniciação científica.

Ao CNPq e a Fundação Araucária pelo apoio financeiro, fornecimento de bolsa de iniciação científica e incentivo a pesquisa científica.

A todos os técnicos, servidores, professores, funcionários e colegas da UTFPR, que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação e inspiraram o nascimento deste estudo.

Aos meus pais e familiares pelos incentivos aos estudos e apoio.

A todos que de alguma forma tenham contribuído, inspirado, ou motivado, obrigado.

“Nós surgimos do nada num mundo maravilhoso, conhecemos outras pessoas e somos apresentados a elas; caminhamos juntos por uns tempos. Então nos separamos e desaparecemos tão rápida e inesperadamente quanto surgimos.”

(Jostein Gaarder)

RESUMO

OLIVEIRA, Daniel Hachiya de. **Síntese e caracterização de compostos de coordenação de európio contendo diferentes sensibilizadores para o estudo de dispositivos ópticos**. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

A particularidade da configuração eletrônica dos lantanídeos (Ln), em que os elétrons dos orbitais 4f são protegidos do ambiente químico externo pelos orbitais preenchidos e radialmente mais externos 5s² e 5p⁶, resulta em propriedades espectroscópicas singulares, uma vez que seus espectros conservam características atômicas. Embora as transições proibidas 4f-4f acarretem baixa absorvidade molar, da ordem de 10 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹, e consequentemente baixo rendimento quântico, a intensificação da emissão é viabilizada via excitação indireta. O conhecido efeito antena ocorre quando o ambiente ao redor do íon lantanídeo (ligantes cromóforos) absorve energia fornecida ao sistema e a transfere para o centro metálico, intensificando a emissão. Comumente é reportado na literatura a síntese de compostos de coordenação utilizando cromóforos, contendo principalmente grupos quelantes como beta-dicetonas e carboxilatos. Neste trabalho foram estudadas as propriedades de compostos de coordenação contendo európio e sensibilizadores cromóforos comerciais: bmdm (avobenzona, 1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona), bipy (2-2'-bipiridina) e phen (1-10'-fenantrolina). Cálculos teóricos utilizando modelos semiempíricos apresentaram distâncias de ligação Eu-O e Eu-N próximas as descritas na literatura para compostos semelhantes e nível tripleto excitado (> 19100 cm⁻¹) próximo ao de ligantes usualmente utilizados na síntese de compostos de coordenação luminescentes. Os compostos foram sintetizados nas proporções molares de 1:3 de Eu:bmdm para obtenção do composto [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] e 1:3:1 de Eu:bmdm:bipy e Eu:bmdm:phen para a síntese dos compostos [Eu(bmdm)₃(bipy)] e [Eu(bmdm)₃(phen)]. As estequiometrias dos compostos obtidos foram confirmadas por titulação complexométrica do európio e análise elementar para determinação do teor de CHN. Os espectros UV-Vis e de infravermelho confirmaram a coordenação dos ligantes através das bandas de absorção na região do ultravioleta e de mudanças principalmente nas bandas de estiramento de ligação C=O e C-N. A substituição das moléculas de água do composto [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] por ligantes cromóforos quelantes resultou na intensificação da fotoluminescência. Nos espectros de emissão foi possível observar as transições características do íon európio ⁵D₀→⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3 e 4), com a emissão mais intensa na transição hipersensitiva ⁵D₀→⁷F₂ em 612 nm, indicando que os compostos obtidos não apresentam centro de inversão. Os resultados de fotoluminescência demonstram que os compostos de coordenação têm potencial para aplicação em estudos de dispositivos emissores de luz na região do vermelho. A emissão monocromática exibida pelos compostos de coordenação estudados é característica em potencial para estes atuarem como camada emissora em dispositivos ópticos.

Palavras-chave: Compostos de Coordenação. Luminescência. Lantanídeos. Avobenzona.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Daniel Hachiya de. **Synthesis and characterization of europium coordination compounds containing different sensitizers to optical devices study**. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

The particularity of the lanthanides' (Ln) electron configuration, in which the electrons of the 4f orbitals are protected from the external chemical environment by the filled and radially outermost orbitals $5s^2$ and $5p^6$, results in singular spectroscopic properties, since their spectra retain atomic characteristics. Although the forbidden transitions 4f-4f leads to low molar absorptivity, in order of $10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, and consequently low quantum yield, the emission intensification is made via indirect excitation. The known antenna effect occurs when the environment around the lanthanide ion (chromophore ligands) absorbs the energy supplied to the system and transfers it to the metallic center, intensifying the emission. The synthesis of coordination compounds using chromophores, containing mainly chelating groups such as β -diketones and carboxylates, is commonly reported in the literature. In this work we studied the properties of coordination compounds containing lanthanides and commercial chromophores sensitizers: bmdm (avobenzene, 1-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-tert-butylphenyl)propane-1,3-dione), bipy (2-2'-bipyridine) and phen (1-10'-phenanthroline). Theoretical calculations using semiempirical models showed Eu-O and Eu-N bond distances close to those described in the literature for similar compounds and excited triplet level ($> 19100 \text{ cm}^{-1}$) close to that of ligands usually used in the synthesis of luminescent coordination compounds. The compounds were synthesized with 1:3 molar proportion of Eu:bmdm for obtaining the compound $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ and 1:3:1 of Eu:bmdm:bipy and Eu:bmdm:phen for the synthesis of the compounds $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ and $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$. The stoichiometries of the obtained compounds were confirmed by europium complexometric titration and elemental analysis for the CHN content determination. The UV-Vis and infrared spectra confirmed the ligands coordination through the absorption bands in the ultraviolet region and changes mainly in stretch bands of C=O and C-N bonds. The water molecules substitution in the compound $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ with chromophore chelating ligands resulted in photoluminescence intensification. In the emission spectra it was possible to observe the europium ion characteristic transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3 \text{ e } 4$), with the most intense emission in the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ hypersensitive transition in 612 nm, indicating that the obtained compounds do not have inversion center. The photoluminescence results demonstrate that the coordination compounds have potential for application in studies of light emitting devices in the red region. The monochromatic emission exhibited by the coordination studied compounds studied is a potential feature for these to act as emitter layer in optical devices.

Keyword: Coordination Compounds. Luminescence. Lanthanides. Avobenzene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas do composto de coordenação <i>trans</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (Cl) ₂] e do complexo [Co(NH ₃) ₆] ³⁺	19
Figura 2. Estruturas químicas de alguns ligantes orgânicos utilizados na complexação de metais.....	20
Figura 3. Abundância dos elementos na crosta terrestre. Os lantanídeos estão destacados em azul	22
Figura 4. Contração lantanídica de íons Ln ³⁺	24
Figura 5. Função de distribuição radial dos orbitais 4f, 5s e 5p do íon Pr ³⁺	25
Figura 6. Estrutura dos complexos [La(EDTA)(H ₂ O) ₃] e [Gd(DTPA)(H ₂ O)]. Os átomos de hidrogênios das moléculas orgânicas foram ocultados para melhor visualização	26
Figura 7. Estrutura genérica de uma beta-dicetona e um ácido carboxílico e de suas formas desprotonadas	27
Figura 8. Diagrama parcial de energia do íon Eu ³⁺ mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas (termos, 10 ⁴ cm ⁻¹), do acoplamento spin-órbita (níveis, 10 ³ cm ⁻¹) e efeitos de campo ligante (subníveis, 10 ² cm ⁻¹)	28
Figura 9. Diagrama de energias para os aquo íons de lantanídeos. Estados excitados estão representados em vermelho e o estado fundamental em azul	29
Figura 10. Esquema simplificado de transferência de energia no efeito antena e diagrama de Jablonski ilustrando a transferência de energia em compostos de coordenação de lantanídeos	31
Figura 11. Estrutura dos ligantes utilizados nas sínteses dos compostos de coordenação	34
Figura 12. Estrutura dos compostos de coordenação [Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂], [Eu(bmdm) ₃ (bipy)] e [Eu(bmdm) ₃ (phen)]	35
Figura 13. Geometrias simplificadas do estado fundamental dos compostos <i>cis</i> -[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂] (à esquerda) e <i>trans</i> -[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂] (à direita), geradas pelo modelo semiempírico	44
Figura 14. Geometria simplificada do estado fundamental do composto [Eu(bmdm) ₃ (bipy)] gerada pelo modelo semiempírico	45
Figura 15. Geometria simplificada do estado fundamental do composto [Eu(bmdm) ₃ (phen)] gerada pelo modelo semiempírico	45
Figura 16. Comparação entre a estrutura do ligante dbm e do ligante bmdm	46
Figura 17. Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções etanólicas dos ligantes e dos compostos de coordenação	51
Figura 18. Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções etanólicas do ligante bmdm e do composto [Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	51
Figura 19. Comparação da estrutura do ligante bmdm na forma enol (à esquerda) e do ligante coordenado ao európio nos compostos de coordenação (à direita)	51
Figura 20. Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções etanólicas dos ligantes bmdm e bipy e do composto [Eu(bmdm) ₃ (bipy)]	52

Figura 21. Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções etanólicas dos ligantes bmdm e phen e do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$	52
Figura 22. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos ligantes bmdm, bipy e phen e dos compostos de coordenação	54
Figura 23. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos ligantes bmdm, bipy e phen e dos compostos de coordenação. Ampliação na região de 2000 a 400 cm^{-1} . As linhas pontilhadas destacam mudanças nas bandas de ligação C=O ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) e banda de vibração do anel piridínico ($\sim 1130 \text{ cm}^{-1}$)	54
Figura 24. Comparação da fotoluminescência dos compostos de coordenação frente exposição à radiação ultravioleta de lâmpada de vapor de mercúrio (luz negra, 27W/127V)	55
Figura 25. Espectros de excitação dos compostos de coordenação a temperatura de $\sim 77 \text{ K}$	56
Figura 26. Espectro de emissão a temperatura de 298 K do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Comprimento de onda de excitação de 400 nm. Fenda de excitação 10 nm e de fenda de emissão 10 nm	57
Figura 27. Espectro de emissão a temperatura de 298 K do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$. Comprimento de onda de excitação de 404 nm. Fenda de excitação 10 nm e de fenda de emissão 10 nm	57
Figura 28. Espectro de emissão a temperatura de 298 K do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$. Comprimento de onda de excitação de 404 nm. Fenda de excitação 10 nm e de fenda de emissão 10 nm	58
Figura 29. Espectro de emissão a temperatura de $\sim 77 \text{ K}$ do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Comprimento de onda de excitação de 395 nm	59
Figura 30. Espectro de emissão a temperatura de $\sim 77 \text{ K}$ do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$. Comprimento de onda de excitação de 408 nm	59
Figura 31. Espectro de emissão a temperatura de $\sim 77 \text{ K}$ do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$. Comprimento de onda de excitação de 395,5 nm	60
Figura 32. Diagrama CIE 1931 para os compostos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$	61

Figura B-1. Geometrias do estado fundamental dos compostos <i>cis</i> - $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (à esquerda) e <i>trans</i> - $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (à direita), geradas pelo modelo semiempírico	73
Figura B-2. Geometrias do estado fundamental do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ gerada pelo modelo semiempírico	73
Figura B-3. Geometrias do estado fundamental do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ gerada pelo modelo semiempírico	74

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1. Nome, símbolo e número atômico dos elementos terras-raras.....	21
Tabela 2. Principais transições de íons Ln ³⁺ em solução aquosa.....	30
Tabela 3. Procedência e pureza dos reagentes utilizados nas sínteses e análises dos compostos de coordenação	35
Tabela 4. Distâncias médias calculadas das ligações Eu-O e Eu-N dos compostos [Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂], [Eu(bmdm) ₃ (bipy)] e [Eu(bmdm) ₃ (phen)].....	47
Tabela 5. Níveis excitados calculados para os compostos de coordenação.....	48
Tabela 6. Valores teóricos e experimentais dos teores de carbono, hidrogênio e európio dos compostos de coordenação	48
Tabela 7. Solubilidade dos compostos de coordenação em diferentes solventes a temperatura ambiente e com aquecimento. Os números indicam notas quanto a solubilidade, sendo 10 para “muito solúvel” e 0 para “insolúvel”	49
Tabela C-1. Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação dos isômeros dos compostos de coordenação [Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	75
Tabela C-2. Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação dos compostos de coordenação [Eu(bmdm) ₃ (bipy)] e [Eu(bmdm) ₃ (phen)]	76
Quadro 1. Configurações eletrônicas dos lantanídeos.....	23

LISTA DE ABREVIações

bipy – 2-2'-bipiridina

bmdm – Avobenzona (1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona)

dbm – Dibenzoilmetano

DTPA – Ácido dietilentriaminopentaacético

EDTA – Ácido etilenodiaminotetraacético

FT-IR - *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

LAMAQ – Laboratório Multiusuário de Análises Químicas

Ln – Lantanídeo

NIR – *Near Infrared* – Infravermelho Próximo

NC – Número de Coordenação

phen – 1-10-fenantrolina

tta – tenoiltrifluoracetona

un. arb. - Unidades Arbitrárias

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	Compostos de Coordenação	18
3.2	Lantanídeos	20
3.2.1	Propriedades dos Lantanídeos	22
3.2.2	Compostos de Coordenação de Lantanídeos	25
3.2.3	Luminescência e Efeito Antena	27
4	METODOLOGIA	34
4.1	Síntese dos Compostos de Coordenação	36
4.1.1	Síntese do Composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	36
4.1.2	Síntese dos Compostos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$	37
4.1.3	Síntese por Rota Direta do Composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$	38
4.2	Testes de Solubilidade	39
4.3	Cálculos Teóricos de Níveis Excitados e Geometria dos Compostos de Coordenação	39
4.4	Caracterização dos Compostos de Coordenação	40
4.4.1	Titulação Complexométrica	40
4.4.2	Análise Elementar	41
4.4.3	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)	41
4.4.4	Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	42
4.4.5	Espectroscopia de Fotoluminescência	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1	Cálculos Teóricos	44
5.2	Estequiometria dos Compostos de Coordenação	48
5.3	Solubilidade e Tentativa de Obtenção de Monocristais dos Compostos de Coordenação	49
5.4	Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível	50
5.5	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)	53

5.6	Fotoluminescência dos Compostos de Coordenação	55
6	CONCLUSÕES	62
7	PERSPECTIVAS	64
	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICE A – PREPARO DE SOLUÇÕES	71
	APÊNDICE B – ESTRUTURAS OTIMIZADAS DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	73
	APÊNDICE C – COORDENADAS ESFÉRICAS DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO	75

1 INTRODUÇÃO

Os lantanídeos (Ln) são uma série de quinze metais do grupo 3 da tabela periódica e são os primeiros a preencher os orbitais f. A série se inicia com o elemento lantânio, que dá o nome ao grupo, e termina no lutécio com o preenchimento dos catorze elétrons do subnível f. Os orbitais 4f são protegidos do ambiente químico externo pelos orbitais preenchidos e radialmente mais externos $5s^2$ e $5p^6$, sofrendo pouca influência quando esses elementos fazem ligações químicas¹⁻³. Uma consequência dessa característica é a possibilidade de transições do tipo 4f-4f que resultam na luminescência do íon metálico, com emissões aproximadamente monocromáticas na região do visível e infravermelho próximo (NIR, *Near InfraRed*)^{4,5}.

Apesar da vantagem da emissão fina, as transições observadas nos lantanídeos são proibidas por paridade, e por consequência apresentam baixa absorvidade molar, da ordem de $10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e baixa intensidade de emissão. Para contornar esta ineficiência de absorção, geralmente são sintetizados compostos de coordenação, em que os ligantes são responsáveis pela absorção da energia de excitação. Esta é transferida entre níveis energéticos ressonantes (triplete do ligante e estado excitado do centro metálico), provocando a emissão espontânea de luz, fenômeno conhecido como efeito antena^{4,5}.

Os compostos de coordenação mais estudados e aplicados na área de luminescência de lantanídeos são os que utilizam as beta-dicetonas como ligantes. A popularidade dessa classe de ligantes é justificável pela disponibilidade comercial e pela facilidade de síntese, além da ampla possibilidade de aplicação dos compostos de coordenação correspondentes como compostos ativos de lasers, reagentes de deslocamento de RMN e ainda como materiais emissores na construção de dispositivos eletroluminescentes. Três tipos de compostos de coordenação contendo beta-dicetonas são comumente encontrados: os complexos tris, que contem três beta-dicetonas coordenadas com compostos de forma $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_3]$; os complexos tetrakis, com quatro beta-dicetonas e um contra-íon, formando compostos $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_4]$; e adutos de bases de Lewis com os complexos tris,

que além das beta-dicetonas tem outras bases de Lewis coordenadas ao centro metálico, como água, 1-10-fenantrolina (phen) e óxido de trifenilfosfina (tppo). Nos adutos de bases de Lewis com moléculas de água coordenadas, há perda energética do efeito antena e diminuição da eficiência de emissão. Para solucionar este problema, geralmente faz-se a substituição dessas moléculas por outros ligantes ^{2,6}.

A avobenzona (bmdm, 1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona) é uma molécula pertencente a classe das beta-dicetonas. É geralmente utilizada na indústria de cosméticos, principalmente na formulação de protetores solares, como componente para absorção de radiação ultravioleta na região do UVA (320 a 400 nm) ⁷. Apesar de ser amplamente utilizada, estar disponível comercialmente e apresentar características interessantes para a síntese de compostos de coordenação de lantanídeos, como alta absorvidade na região do ultravioleta e modo de coordenação quelante, poucos estudos têm sido relatados na literatura empregando a avobenzona como ligante coordenado a centros de íons lantanídeos. Quirino et al. (2006) estudaram o composto de coordenação [Eu(bmdm)₃(tppo)₂], contendo avobenzona e trifenilfosfinóxido (tppo) como ligantes; devido a emissão monocromática e elevada pureza de cor este foi utilizado como camada emissora em OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*). Adati et al. (2019) sintetizaram e caracterizaram uma série de complexos tetrakis de bmdm contendo diferentes contra-íons. Os autores verificaram a eficiência deste ligante atuando como antena, por previsão de cálculos teóricos e análises de diferentes técnicas experimentais ^{8,9}.

O uso de cálculos teóricos é uma ótima ferramenta na previsão de propriedades e planejamento de rotas sintéticas para obtenção de compostos de interesse. Métodos semiempíricos são baseados em aproximações avaliadas por cálculos teóricos em conjunto com dados empíricos e são muito úteis para o estudo de sistemas complexos como os contendo macromoléculas. Para a química dos lantanídeos, modelos teóricos começaram a ser utilizados na década de 1990 e tem avançado desde então com o desenvolvimento de algoritmos e da capacidade de cálculo computacional, mostrando-se vantajosos para o planejamento de condições reacionais e previsão de propriedades estruturais e luminescentes ¹⁰. Silva et al.

(2017), por exemplo, utilizou modelos semiempíricos para avaliar a simetria de compostos de coordenação de európio e sua relação com as propriedades luminescentes ¹¹.

Frente aos estudos anteriores que demonstraram potencial empregabilidade do ligante bmdm na síntese de compostos de coordenação de európio e a aplicação desses em dispositivos ópticos ^{8,9}, este trabalho teve por objetivo explorar compostos que empregam o ligante bmdm em conjunto com outros ligantes (água, 2-2'-bipiridina e 1-10'-fenantrolina) a fim de comparar suas propriedades fotoluminescentes. Concomitantemente, cálculos teóricos foram utilizados para prever as propriedades estruturais e luminescentes dos compostos, para avaliar se os sistemas propostos atuariam eficientemente como emissores de luz.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é a síntese e caracterização de compostos de coordenação contendo európio e os ligantes avobenzona (bmdm), 2-2'-bipiridina (bipy) e 1-10-fenantrolina (phen). Modelos semiempíricos foram utilizados como ferramenta para o cálculo das geometrias do estado fundamental e dos níveis tripleto excitados dos compostos. A classe de beta-dicetonados contendo o ligante (bmdm) e outros cromóforos pode atuar como camada ativa em dispositivos eletroluminescentes.

2.2 Objetivos Específicos

- Síntese de compostos de coordenação contendo os ligantes avobenzona (bmdm), 2-2'-bipiridina (bipy) e 1-10-fenantrolina (phen) coordenados a európio, nas estequiometrias propostas $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$;
- Explorar o potencial dos ligantes em atuar como eficiente antena no processo de absorção e transferência de energia;
- Prever geometrias do estado fundamental, distâncias de ligação Eu-O e Eu-N e energias de estado tripleto excitado através de modelos semiempíricos;
- Determinar as estequiometrias dos compostos por análise elementar CHN, e titulação complexométrica;
- Caracterizar os compostos de coordenação por diferentes técnicas: espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR), espectroscopia eletrônica de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis) e espectroscopia de fotoluminescência.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

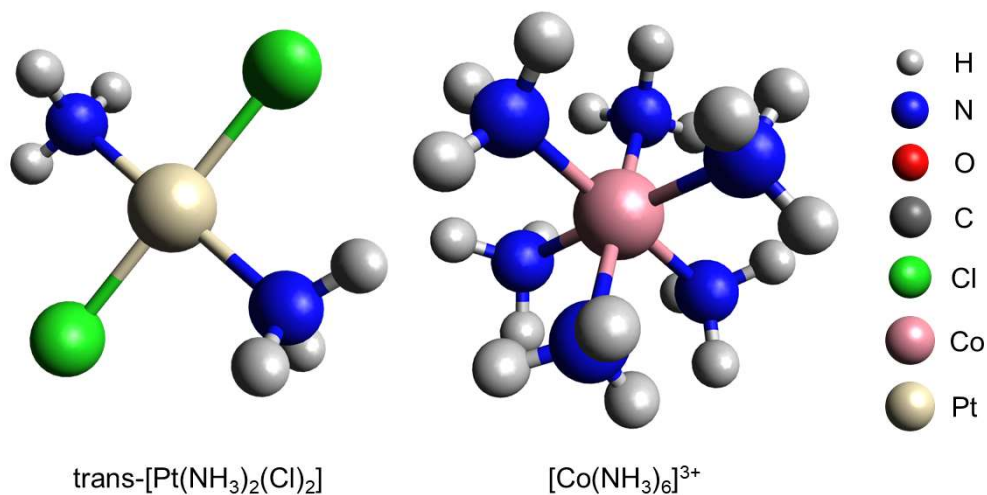
3.1 Compostos de Coordenação

Apesar de serem utilizados desde a antiguidade, os compostos de coordenação só começaram a ser estudados a fundo pelos cientistas no início do século XIX. Diversos cientistas dos séculos XVIII e XIX contribuíram na síntese e estudo de compostos de coordenação, o que levou a discussões quanto as teorias estruturais vigentes na época. O nascimento da química de coordenação é atribuído aos estudos de Alfred Werner, que introduziu os primeiros conceitos de coordenação e de estereoquímica de compostos inorgânicos ¹².

Um composto de coordenação pode ser definido como o resultado da interação entre duas espécies químicas: um átomo ou íon central acceptor de elétrons ao qual outras espécies, denominadas ligantes, interagem através de átomos doadores de elétrons ^{13, 14}. Os átomos doadores mais comuns em ligantes são o oxigênio e o nitrogênio, como nos compostos contendo ligantes com grupos amina, piridina, cetona, ácido carboxílico, hidroxila, entre outros. Além desses, existem outros doadores menos comuns, como os halogênios, o enxofre e o carbono. Nesse último caso, em que ocorre uma ligação entre carbono e metal, o composto formado é classificado como um organometálico ^{12, 13}. No contexto de química de coordenação em que o átomo ou íon central é um metal, a nomenclatura “complexo” é empregada quando a espécie formada é iônica, como o cátion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, mostrado na Figura 1.

Já o termo “composto de coordenação” é utilizado quando a espécie formada é neutra ou iônica, com pelo menos um dos íons sendo um complexo como ocorre nas espécies $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$ (Figura 1) e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. No entanto, observa-se que na grande maioria dos casos os termos “complexos” e “compostos de coordenação” são utilizados como sinônimos ^{13, 15, 16}.

Figura 1. Estruturas do composto de coordenação *trans*-[Pt(NH₃)₂(Cl)₂] e do complexo [Co(NH₃)₆]³⁺.

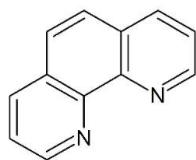


Fonte: Adaptado de TOMA (2016) ¹².

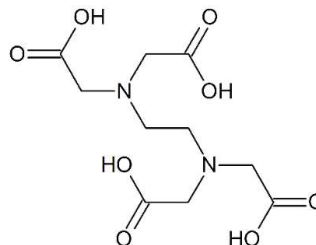
Quando um ligante apresenta mais de um átomo doador na sua estrutura ele é chamado de poli ou multidentado. O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é um exemplo, tendo possibilidade de coordenação pelos átomos de oxigênio dos grupos carboxila e dos átomos de nitrogênio dos grupos amina ^{12, 14}. Ligantes multidentados que formam um ou mais anéis ao se ligar ao metal são chamados de agentes quelantes, e o composto resultante é conhecido como quelato. A Figura 2 apresenta estruturas de alguns exemplos de ligantes orgânicos quelantes ¹⁷.

A ligação entre os ligantes e a espécie central é uma ligação covalente coordenada, na qual os elétrons da ligação provém de um único átomo. O número de coordenação (NC) de um complexo é a quantidade de ligações coordenadas que o átomo central faz com os ligantes ao seu redor. Os números de coordenação mais comuns para metais é quatro e seis, como nos compostos citados anteriormente ¹⁴. No entanto, é possível observar NCs superiores, como no caso de metais do bloco f, que possuem raio iônico e atômico maiores que os metais dos outros blocos, e conseguem acomodar até doze ligações coordenadas ¹⁸.

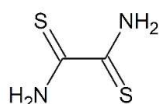
Figura 2. Estruturas químicas de alguns ligantes orgânicos utilizados na complexação de metais.



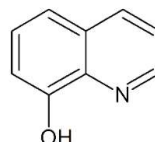
1,10-fenantrolina
(phen)



Ácido Etilenodiaminotetracético
(EDTA)



Ácido rubeânico



8-hidroxiquinolina

Fonte: Adaptado de TOMA (2016) ¹².

3.2 Lantanídeos

Os lantanídeos são um grupo de elementos que historicamente causaram confusão quanto a sua terminologia. Alguns autores definiam lantanídeos como os elementos entre o lantânio (La) e o lutécio (Lu), incluindo os quinze metais entre os números atômicos 57 e 71. No entanto, outros preferiam excluir o lantânio por não possuir elétrons f, e consideravam os lantanídeos como os elementos entre o cério e o lutécio ^{19,20}. Muitas vezes o termo “terras-raras” também é utilizado para se referir a esse grupo, nomenclatura que teve origem devido à dificuldade de extração e separação desses elementos. Essa denominação, no entanto, inclui além dos quinze lantanídeos os elementos ítrio (Y) e escândio (Sc) ^{2,19}. Os lantanídeos podem então ser definidos como uma série que inclui quinze metais do bloco f, representados pela sigla Ln, abrangendo os elementos entre os números atômicos 57 e 71, sendo eles: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário,

európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio^{20,22}. A Tabela 1 lista o nome, símbolo e número atômico dos elementos terras-raras.

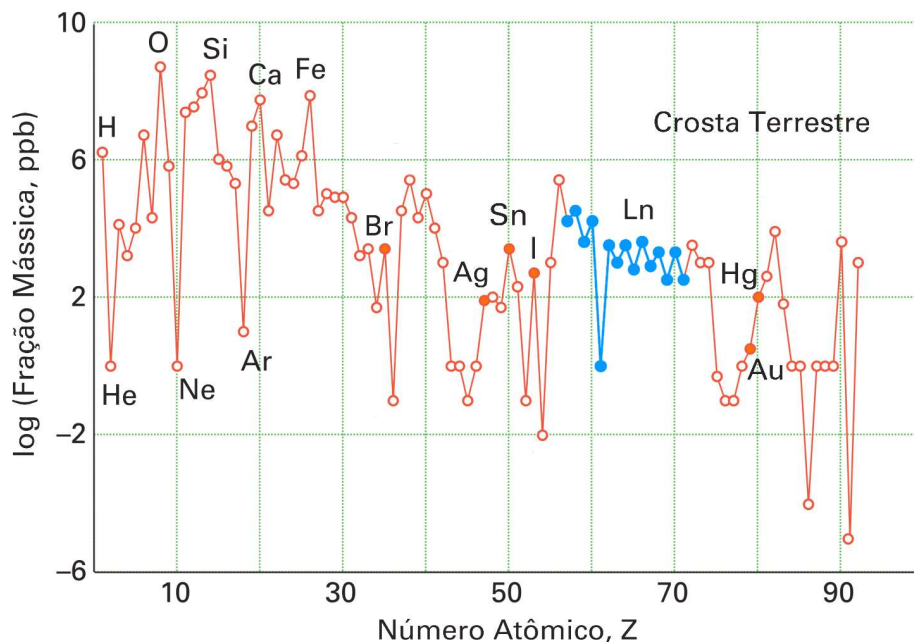
O nome “terras-raras” era utilizado para descrever óxidos de ocorrência natural, mas desconhecidos, e até por volta da década de 1920 o óxido de tório e de zircônio (ThO_2 e ZrO_2 respectivamente) eram classificados dentro desse grupo. Nessa mesma época o termo começou a ser aplicado aos próprios elementos e ficou restrito aos que só podiam ser separados com extrema dificuldade¹⁹. Apesar do nome “raras”, os lantanídeos, o escândio e o ítrio não são considerados elementos raros, com exceção do promécio que não ocorre naturalmente na Terra. São mais abundantes na crosta terrestre do que elementos como o ouro e a prata e têm abundâncias similares à do iodo, bromo, estanho e mercúrio, como mostrado na Figura 3^{12, 13}.

Tabela 1. Nome, símbolo e número atômico dos elementos terras-raras.

Elemento	Símbolo	Nº Atômico
Escândio	Sc	21
Ítrio	Y	39
Lantânio	La	57
Cério	Ce	58
Praseodímio	Pr	59
Neodímio	Nd	60
Promécio	Pm	61
Samário	Sm	62
Európio	Eu	63
Gadolínio	Gd	64
Térbio	Tb	65
Disprósio	Dy	66
Hólmio	Ho	67
Érbio	Er	68
Túlio	Tm	69
Itérbio	Yb	70
Lutécio	Lu	71

Fonte: GREENWOOD (1998)¹⁹

Figura 3. Abundância dos elementos na crosta terrestre. Os lantanídeos estão destacados em azul.



Fonte: Adaptado de ATKINS (2010) ¹³.

Devido à similaridade nas propriedades dos lantanídeos, especialmente entre os elementos vizinhos entre si, a extração e separação é de extrema dificuldade ²². Historicamente, misturas de lantanídeos eram extraídas e consideradas como elementos, foi o caso do dídimo, uma mistura de praseodímio e neodímio. Os trabalhos de Mendeleev com a tabela periódica, Moseley com os números atômicos e Bohr com os orbitais atômicos permitiram prever e confirmar a existência dos 15 elementos hoje conhecidos como lantanídeos ^{2, 19}. O primeiro elemento da série a ser descoberto foi o cério em 1803, enquanto o último lantanídeo foi o promécio, identificado em 1947, resultando em um período de mais de um século na identificação e separação desses metais ^{18, 23}.

3.2.1 Propriedades dos Lantanídeos

Os lantanídeos são os primeiros elementos da tabela periódica a preencher os orbitais f. Apresentam a configuração eletrônica geral $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$

($n = 3$ a 14), com exceção do lantânio, cério, gadolínio e lutécio que assumem a configuração $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ ($n = 0, 1, 7, 14$). A configuração eletrônica distinta do gadolínio pode ser explicada pelo orbital $4f$ semipreenchido enquanto a do lutécio ocorre porque o orbital já foi preenchido no elemento anterior, o itérbio. No caso do lantânio e do cério, o orbital $5d$ é menor em energia do que o $4f$. Esse fenômeno não é observado nos outros elementos porque ao se aumentar o número de prótons no núcleo, os orbitais $4f$ se contraem e se tornam mais estáveis que o $5d$. Quando no estado de oxidação $+3$, o mais comum para esse grupo, todos os lantanídeos possuem a configuração $[\text{Xe}] 4f^n$ ($n = 0$ a 14). Alguns podem assumir os estados de oxidação $+2$ e $+4$, mas a forma Ln^{3+} é a mais frequentemente observada. O Quadro 1 lista as configurações eletrônicas dos lantanídeos na forma metálica e iônica ^{2, 24}.

Quadro 1. Configurações eletrônicas dos lantanídeos.

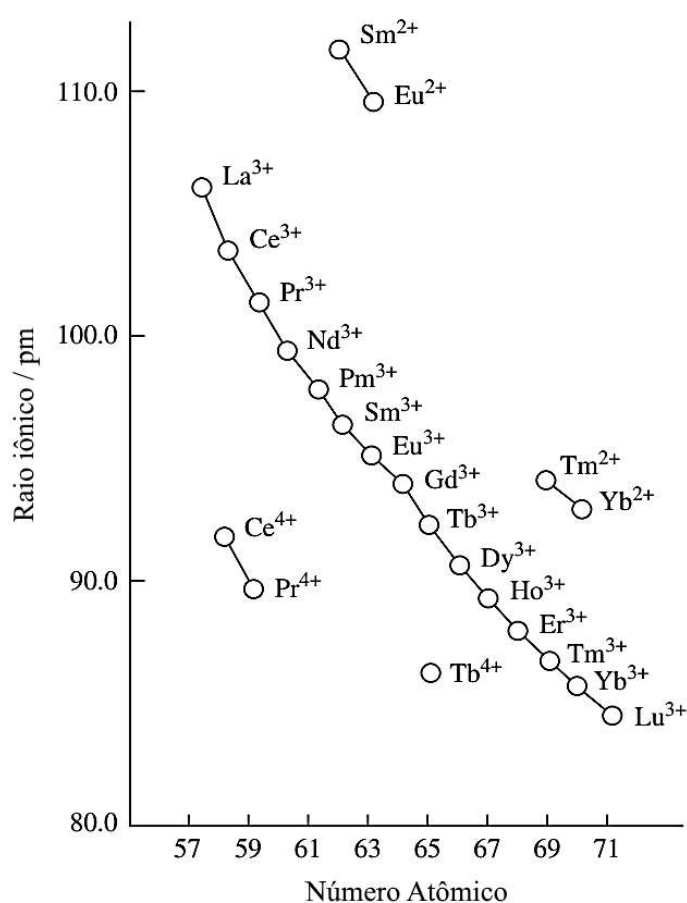
Ln	Configuração Eletrônica			
	Ln^0	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln^{2+}
La	$[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0$		
Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	$[\text{Xe}]$	
Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	
Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$		
Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$		$[\text{Xe}] 4f^6$
Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$		$[\text{Xe}] 4f^7$
Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$		
Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^7$	
Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$		
Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$		
Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$		$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$		$[\text{Xe}] 4f^{14}$
Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$		

Fonte: COTTON (2006) ².

Ao se aumentar o número de prótons na série dos lantanídeos, a carga nuclear efetiva aumenta, mas os elétrons dos orbitais $4f$ possuem um efeito de blindagem pouco eficiente, levando a uma maior atração entre os elétrons mais

externos e o núcleo. Isso resulta em uma diminuição do raio atômico e iônico dos lantanídeos conforme o número atômico aumenta, efeito conhecido como contração lantanídica, fazendo com que os orbitais f fiquem cada vez mais internos e conseqüentemente mais protegidos do ambiente externo. A Figura 4 é um gráfico que ilustra o decréscimo do raio dos íons lantanídeos²⁰.

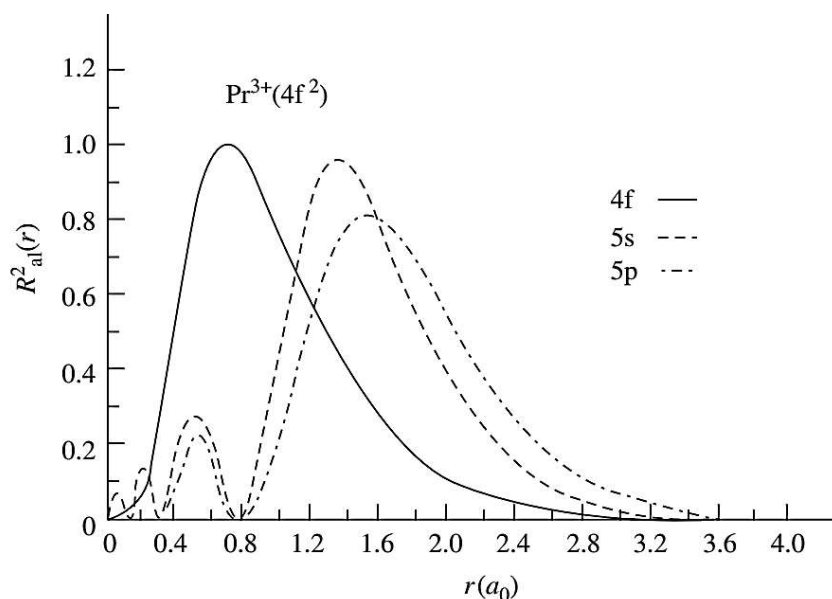
Figura 4. Contração lantanídica de íons Ln^{3+} .



Fonte: Adaptado de HUANG (2010)²⁰.

Ao estabelecer ligações, os lantanídeos mantêm características atômicas dos orbitais f, pois são protegidos pelos orbitais mais externos 5s e 5p, como mostrado no gráfico da Figura 5. Assim, o ambiente externo tem pouca influência sobre os orbitais 4f e permite que esse grupo de elementos exibam propriedades espectroscópicas e magnéticas únicas⁵.

Figura 5. Função de distribuição radial dos orbitais 4f, 5s e 5p do íon Pr^{3+} .



Fonte: HUANG (2010) ²⁰.

A configuração eletrônica dos lantanídeos permite a ocorrência de transições entre os orbitais f, conferindo a esses metais a luminescência na região do visível e infravermelho próximo (NIR). No entanto, por se tratar de transições entre o mesmo tipo de orbital, elas são proibidas por paridade, possuindo baixa absorvidade molar e conseqüentemente, emissão pouco intensa quando o íon Ln^{3+} é excitado de forma direta. Entretanto, a emissão do lantanídeo pode ser intensificada utilizando-se mecanismos de excitação indireta ^{5, 25}.

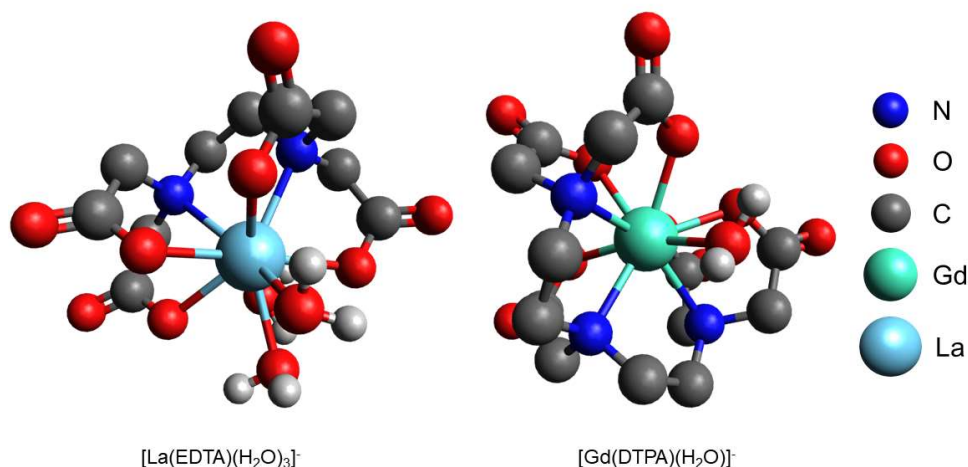
3.2.2 Compostos de Coordenação de Lantanídeos

A química de coordenação de lantanídeos teve seus estudos sendo estabelecidos no início do século passado. Não se sabia muito sobre as propriedades desses elementos no começo do século XX e sabia-se ainda menos sobre os compostos de coordenação por eles formados. Até a década de 1960 considerava-se que o número de coordenação deles também era seis, como nos complexos do bloco d, até que em 1963 estudos mostraram NC doze no composto $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ e em 1965 foi identificado o NC nove no íon

$[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^{-26}$. A Figura 6 representa a estrutura dos complexos $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^{-}$ e $[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ (DTPA = ácido dietilentriaminopentaacético) nos quais o centro metálico apresenta NC nove.

Atualmente sabe-se que devido ao raio iônico grande, os lantanídeos são capazes de exibir altos números de coordenação. O raio iônico depende fortemente do NC adotado pelo íon, podendo apresentar diferenças de 30 pm entre números de coordenação seis e doze, o que faz com que sejam altamente adaptáveis a diferentes ambientes. Os números de coordenação mais comuns adotados pelos lantanídeos são oito e nove ¹⁸.

Figura 6. Estrutura dos complexos $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^{-}$ e $[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{-}$. Os átomos de hidrogênios das moléculas orgânicas foram ocultados para melhor visualização.



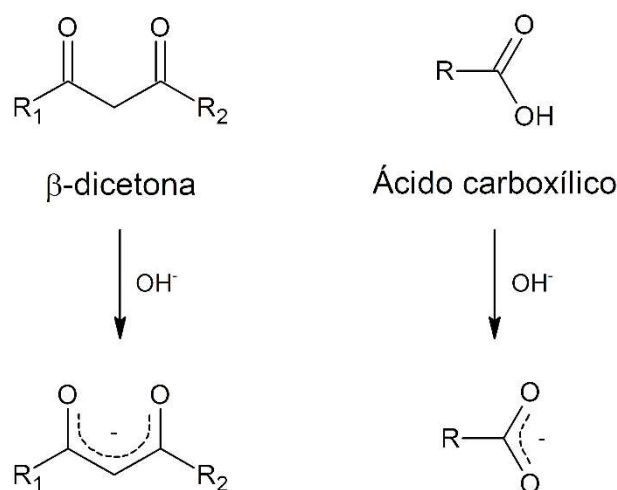
Fonte: adaptado de LIND (1965) ²⁷ e GUPTA (2015) ²⁸.

A química de coordenação dos lantanídeos apresenta uma imensa diversidade estrutural devido aos NCs variáveis. Geralmente é difícil fazer previsões por causa da ausência de um campo ligante forte, o que implica em uma pequena diferença energética entre diferentes geometrias e números de coordenação ²⁹.

Segundo o conceito ácido-base de Pearson, os lantanídeos são classificados como ácidos duros, coordenando-se preferencialmente por átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, que atuam como bases duras ²⁵. A classe de ligantes mais estudados na química de coordenação de lantanídeos é a de 1,3-dicetonas, mais conhecidas por beta-dicetonas, pois são ligantes disponíveis comercialmente e a síntese dos compostos de coordenação é relativamente simples. Além das beta-

dicetonas, derivados de ácidos carboxílicos e compostos heterocíclicos nitrogenados também são amplamente estudados, visando as mais diversas aplicações, como dispositivos conversores de luz, sensores, *laseres*, análise de imagem médica, aplicação em telecomunicações e fibras ópticas, entre outras ^{5, 12, 18, 20, 30}. A Figura 7 representa a estrutura geral dos ligantes citados com pontos de coordenação por oxigênio.

Figura 7. Estrutura genérica de uma beta-dicetona e um ácido carboxílico e de suas formas desprotonadas.



Fonte: Autoria Própria.

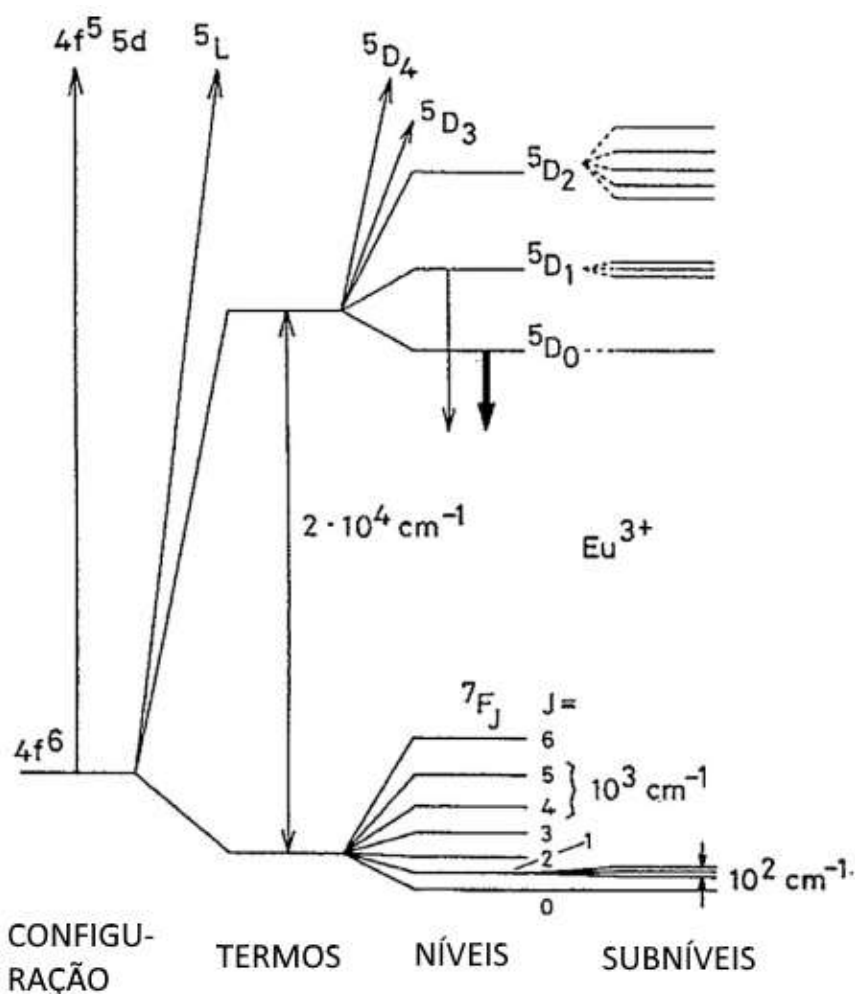
3.2.3 Luminescência e Efeito Antena

A blindagem que orbitais 4f recebem dos orbitais externos, como o 5s e o 5p, concede aos lantanídeos propriedades espectroscópicas especiais envolvendo transições do tipo f-f. Essas transições eletrônicas, no entanto, são transições proibidas por spin e pela regra de Laporte (transições proibidas por paridade), fazendo com que os lantanídeos exibam baixa absorvidade molar, na ordem de $3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mas também apresentem emissões com características atômicas, principalmente nas regiões do visível e NIR do espectro eletromagnético ^{5, 31}.

Por se tratar de um sistema multieletrônico, a repulsão intereletrônica é significativa e da ordem de $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ segundo o modelo de Russel-Saunders.

Existe ainda o acoplamento spin-órbita entre o momento angular de spin com o momento angular orbital, que gera separações entre níveis da ordem de 1000 cm^{-1} . Os termos espectroscópicos dos lantanídeos podem então ser escritos na forma $^{2S+1}L_J$, em que S é o número quântico de spin total, L é o número quântico do momento angular orbital total, $2S+1$ é a multiplicidade e J é número quântico total angular. Como os elétrons 4f estão protegidos do ambiente químico externo, a influência de campo ligante é de magnitude de 100 cm^{-1} ^{32, 33}. Os desdobramentos dos níveis da configuração $4f^6$ do íon európio(III) é mostrado na Figura 8.

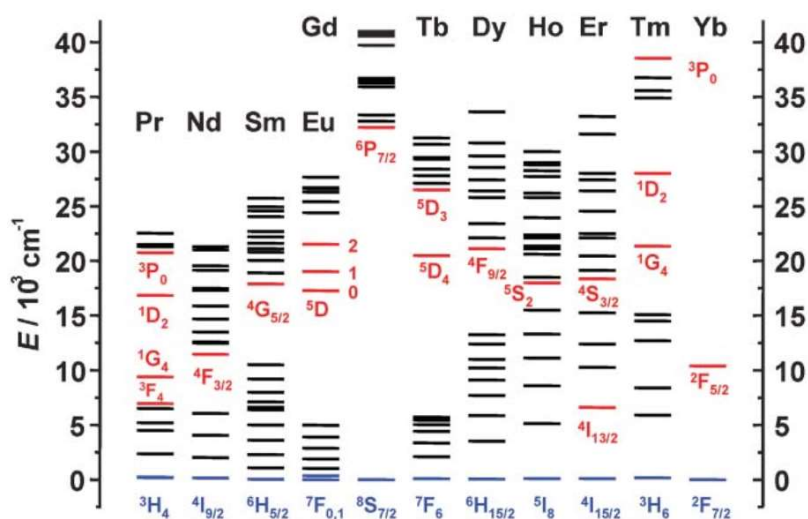
Figura 8. Diagrama parcial de energia do íon Eu^{3+} mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas (termos, 10^4 cm^{-1}), do acoplamento spin-órbita (níveis, 10^3 cm^{-1}) e efeitos de campo ligante (subníveis, 10^2 cm^{-1}).



Fonte: Adaptado de BÜNZLI (1987) ³⁴.

A maioria dos lantanídeos apresenta emissão de fótons quando ocorre transições f-f. O quanto um íon Ln^{3+} emite depende da facilidade com que um estado excitado pode ser populado e das desativações não-radiativas que podem ser minimizadas. Essas desativações são mecanismos pelos quais ocorre perda de energia sem a emissão de luz, como relaxações vibracionais e transferência de energia entre estados excitados. A emissividade do metal também depende da diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental, pois quanto menor for a diferença, maior a chance de ocorrer desativação não radiativa. Os íons que apresentam as maiores diferenças entre esses estados são o európio, gadolínio e térbio, com 17 250, 32 200 e 20 430 cm^{-1} respectivamente ⁵. A Figura 9 representa os estados fundamentais e excitados de alguns lantanídeos e a Tabela 2 lista as principais transições observadas de íons Ln^{3+} em solução aquosa.

Figura 9. Diagrama de energias para os aquo íons de lantanídeos. Estados excitados estão representados em vermelho e o estado fundamental em azul.



Fonte: BÜNZLI (2005) ⁵.

A emissão dos lantanídeos pode ter a intensidade aumentada ao se ligar uma ou mais moléculas orgânicas ao metal, promovendo o efeito antena. Esse efeito, também chamado de excitação indireta ou sensibilização, consiste na absorção de energia pelo ambiente ao redor do íon Ln^{3+} , a transferência da energia absorvida para um estado excitado do metal e então, o decaimento radiativo do estado excitado para o estado fundamental do lantanídeo. Em compostos de

coordenação, os ligantes orgânicos cromóforos absorvem a energia fornecida, promovendo elétrons do estado singleto fundamental para um estado singleto excitado^{2,5}.

Tabela 2. Principais transições de íons Ln³⁺ em solução aquosa

Ln	Estado Excitado	Estado Fundamental	λ / nm	Região
Pr	¹ G ₄	³ H _J	1300	NIR
	¹ D ₂	³ F _J	890, 1060	NIR
	³ P ₀	³ H _J	525-680	Laranja
Nd	⁴ F _{3/2}	⁴ I _J	1060	NIR
Sm	⁵ D _{5/2}	⁶ H _J	590	Laranja
Eu	⁵ D ₀	⁷ F _J	620	Vermelho
Gd	⁶ P _{7/2}	⁸ S _{7/2}	312	UV
Tb	⁵ D ₄	⁷ F _J	550	Verde
Dy	⁴ F ₉	⁶ H _J	570	Amarelo / Laranja
Ho	⁵ F ₅	⁵ I _J	970, 1450	NIR
	⁵ S ₂	⁵ I _J	540	Verde
Er	⁴ S _{3/2}	⁴ I _J	570	Amarelo / Laranja
	⁴ I _{13/2}	⁴ I _{15/2}	1530	NIR
Tm	¹ G ₄	³ H _J	450	Azul
Yb	² F _{5/2}	² F _{7/2}	980	NIR

Fonte: BÜNZLI (2005)⁵.

Nesse ponto, pode ocorrer o decaimento para o estado fundamental do ligante, resultando em fluorescência da molécula, ou o decaimento não-radiativo para o estado tripleto excitado do ligante, um cruzamento intersistemas. Novamente, pode ocorrer o decaimento para o nível fundamental do ligante, observando-se a fosforescência, ou a transferência da energia para o estado excitado do lantanídeo, que poderá decair tanto de forma radiativa (emissão) quanto não-radiativa (conversão externa)^{2,5}. A fosforescência é uma transição entre estados de diferentes multiplicidades, implicando em um tempo de vida da emissão da ordem de 10⁻⁴ a 10¹ segundos, enquanto a fluorescência é um fenômeno que não envolve mudança de spin, tendo um tempo de vida da ordem de 10⁻⁵ ou menor³⁵. A Figura 10 apresenta

um esquema simplificado do mecanismo de absorção e transferência de energia no efeito antena e um diagrama de Jablonski, onde são mostradas as transferências de energia desde a absorção do ligante até a emissão do lantanídeo.

Figura 10. Esquema simplificado de transferência de energia no efeito antena e diagrama de Jablonski ilustrando a transferência de energia em compostos de coordenação de lantanídeos.

Transferência de Energia no Efeito Antena

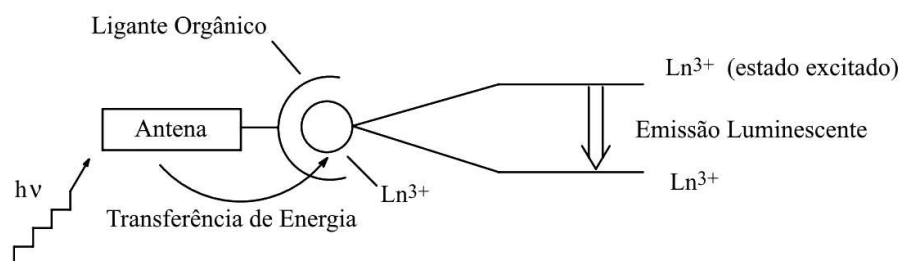
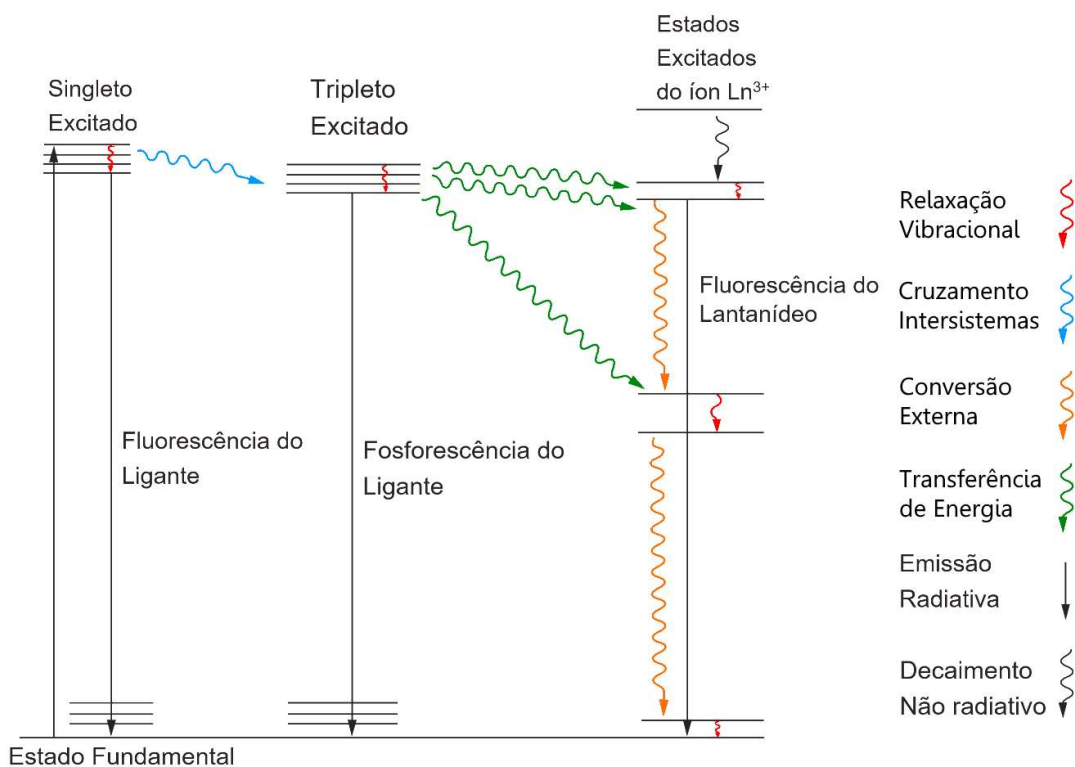


Diagrama de Jablonski para Compostos de Coordenação de Lantanídeos



Fonte: Adaptado de COTTON (2006) ².

É importante que o nível tripleto excitado do ligante utilizado para sintetizar o composto de coordenação seja próximo e ligeiramente maior em energia do que o estado excitado do lantanídeo, pois se for menor, a transferência entre ligante e metal não ocorre; se estiver muito acima a transferência é ineficiente e se for muito próximo a taxa de retro transferência é elevada ³². Os ligantes utilizados na síntese dos compostos de coordenação devem ser bons absorvedores de radiação ultravioleta, isto é, devem possuir grupos cromóforos como anéis benzílicos e ligações conjugadas, pois assim terão alta absorvidade molar, geralmente de ordem de 10^4 e $10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e poderão transferir eficientemente a energia fornecida ao composto ^{2, 32}.

Além disso, é vantajoso evitar a presença do grupo -OH coordenado ao centro metálico, que suprime a luminescência por ter um forte acoplamento vibrônico com o estado excitado do metal. Assim, é comum o uso de ligantes como bipyridina e fenantrolina em conjunto com o ligante estudado para completar a esfera de coordenação do lantanídeo e evitar a coordenação de moléculas de água ou substituí-las em compostos de coordenação que as contenham, aumentando a emissão do lantanídeo ^{32, 36}.

Para obtenção de compostos de coordenação luminescentes de lantanídeos os ligantes selecionados devem apresentar pontos de coordenação contendo preferencialmente átomos de oxigênio e/ou nitrogênio por serem bases duras e se ligarem eficientemente ao centro metálico; ser cromóforos, contendo sistemas aromáticos e conjugados; e ter o nível tripleto excitado do ligante próximo ao nível emissor do lantanídeo de interesse.

Alguns trabalhos já tem reportado a atuação do ligante bmdm como antena e compostos de coordenação de lantanídeos com avobenzona atuando como camada ativa em dispositivos eletroluminescentes. Quirino et al (2006) ⁸ estudaram o composto de coordenação $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$, contendo o ligante trifenilfosfinóxido (tppo) e constataram alta intensidade de emissão para foto e eletroluminescência. Foram construídos dispositivos OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*) de duas e três camadas para o estudo das propriedades eletroluminescentes, com o dispositivo de configuração ITO/TPD (40 nm)/ $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ (40 nm)/Al (150 nm) (ITO = Óxido de Índio-Estanho, TPD = N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-

1,1-bifenil-4,4-diamina) exibindo a maior pureza de cor, com comprimento de onda predominante em 609 nm.

Wang, Zhou e Wu (2012)³⁷ desenvolveram nanomateriais baseados no composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3]$ para aumentar sua fotoestabilidade. O composto de coordenação foi encapsulado com octiltrimetoxisilano formando nanopartículas de $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3]@\text{polisiloxano}$. Os autores observaram aumento na estabilidade térmica e a exposição à luz ultravioleta. A emissão do nanomaterial foi semelhante à de outros trabalhos com bmdm e európio, com máximo de emissão em 613 nm.

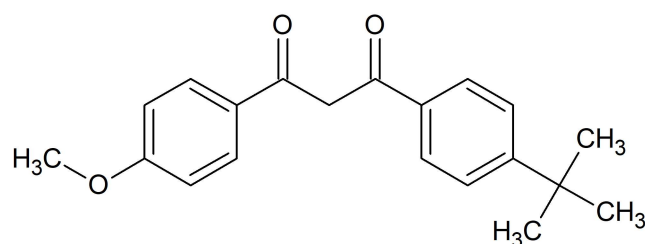
Adati et al. (2019)⁹ estudaram compostos tetrakis de bmdm com európio e gadolínio contendo diferentes contra-íons de amônio, a fim de analisar a influência de diferentes tamanhos de cadeias alifáticas no contra-íon do complexo na deposição destes em filmes. Além de observada a atuação do bmdm como antena e a emissão dos compostos de coordenação nas regiões características do íon európio(III), os autores conseguiram corroborar dados experimentais com cálculos teóricos baseados em modelos semiempíricos.

Apesar de já ser conhecida a atuação da avobenzona como antena em compostos de európio, poucos estudos têm sido desenvolvidos utilizando este ligante, em especial em conjunto com outros ligantes quelantes como 2-2'-bipiridina e 1-10'-fenantrolina.

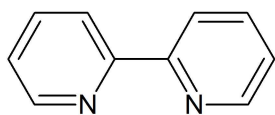
4 METODOLOGIA

Três compostos de coordenação foram sintetizados utilizando európio e o ligante avobenzona (bmdm, 1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona) na proporção molar de 1:3 respectivamente. Foram considerados três situações diferentes para completar a esfera de coordenação do lantanídeo: com moléculas de água, com 2-2'-bipiridina (bipy) e com 1-10'-fenantrolina (phen); obtendo-se os compostos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$. As estruturas dos ligantes selecionados estão representadas na Figura 11, e as estruturas propostas para os compostos de coordenação estão representadas na Figura 12.

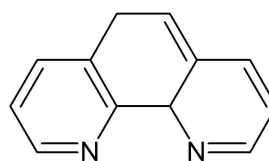
Figura 11. Estrutura dos ligantes utilizados nas sínteses dos compostos de coordenação.



avobenzona, bmdm



2-2'-bipiridina, bipy

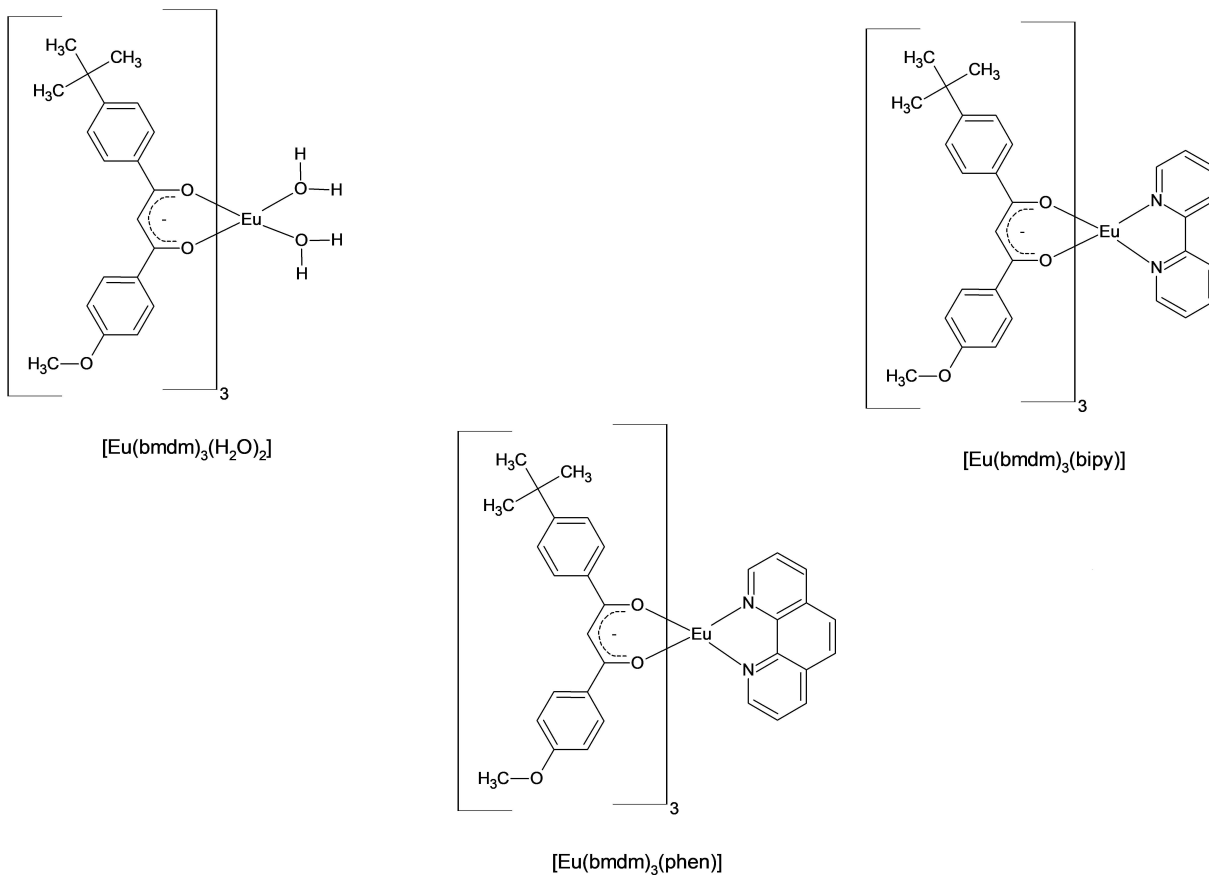


1-10'-fenantrolina, phen

Fonte: Autoria Própria.

A procedência e pureza dos reagentes utilizados neste estudo estão descritos na Tabela 3, e as soluções utilizadas nos procedimentos experimentais foram preparadas de acordo com as metodologias descritas no Apêndice A.

Figura 12. Estrutura dos compostos de coordenação $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$.



Fonte: Autoria Própria.

Tabela 3. Procedência e pureza dos reagentes utilizados nas sínteses e análises dos compostos de coordenação

Reagente	Marca	Pureza
Acetato de Sódio	Quimex	99,0%
Acetona	NEON	P.A.
Ácido Acético	Impex	99,7%
Ácido Clorídrico	NEON	37,0%
Alaranjado de Xilenol	NEON	P.A.
bipy	Sigma Aldrich	≥98,0%
bmdm	Merck	P.A.
Brometo de potássio		P.A.
EDTA Sal Dissódico	BIOTEC	≥99,0%

Continua

Tabela 3. Procedência e pureza dos reagentes utilizados nas sínteses e análises dos compostos de coordenação

(continuação)

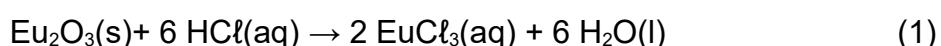
Reagente	Marca	Pureza
Etanol	NEON	99,8%
Hidróxido de Amônio	NEON	28-30%
Hidróxido de Sódio	NEON	P.A.
Óxido de Európio		≥99,0%
phen	Sigma Aldrich	≥99,0%

Fonte: Autoria Própria.

4.1 Síntese dos Compostos de Coordenação

4.1.1 Síntese do Composto [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂]

A síntese do composto de coordenação [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] foi feita conforme procedimento descrito na literatura por Bauer, Blanc e Ross (1964)³⁸, utilizando a proporção molar 1:3 de európio:ligante. Dessa forma, foram utilizados 0,1760 g de óxido de európio (Eu₂O₃), massa equivalente a 1 mmol de európio, ao qual foi adicionado 0,30 mL de ácido clorídrico P.A. para digestão e obtenção do cloreto, conforme descrito na reação da Equação 1. O sistema recebeu adição de cerca de 1,5 mL de água e foi deixado em agitação e aquecimento (60 °C) até solubilização do sólido.



Após constatada a solubilização do sal, o pH foi medida com fita universal de pH, sendo em seguida ajustado para valor entre 4 e 5 com adição de solução de hidróxido de amônio 1 mol L⁻¹ e/ou ácido clorídrico 0,01 mol L⁻¹ e

reservada. O volume da solução foi de aproximadamente 2 mL, sendo ajustado com evaporação ou adição de água deionizada quando necessário.

A massa utilizada de ligante avobenzona foi de 0,9300 g, equivalente a 3 mmol de ligante. O composto foi solubilizado em 50 mL de etanol, com auxílio de agitação e aquecimento (50 °C) e desprotonado com a adição de 4 mL de solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹.

A solução de bmdm foi deixada sob agitação e aquecimento de 50 °C. O cloreto de európio foi gotejado lentamente (aproximadamente 1 gota/3 s) com uma pipeta de pasteur. Foi observado a precipitação de um produto amarelo. Após a adição do európio, 100 mL de água deionizada foram adicionados. A mistura final foi deixada em agitação e aquecimento por 2 h e em repouso por 24 h. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com etanol gelado (aproximadamente 4 °C) e seco em dessecador com sílica e pentóxido de difósforo, obtendo-se rendimento de 54,40 %. O sobrenadante da filtração foi armazenado em um béquer e coberto com plástico filme com furos para permitir evaporação lenta do solvente para tentativa de obtenção de monocristal.

4.1.2 Síntese dos Compostos [Eu(bmdm)₃(bipy)] e [Eu(bmdm)₃(phen)]

A síntese para substituição das moléculas de água coordenadas ao íon lantanídeo foi feita conforme procedimento descrito na literatura por Bauer, Blanc e Ross (1964)³⁸, utilizando o composto [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] como precursor. A massa de composto utilizada foi de 0,1360 g (aproximadamente 120 µmol), dissolvido em 65 mL de etanol P.A., com agitação e aquecimento de 50 °C. Dois ligantes bidentados foram selecionados para a substituição: a 2-2'-bipiridina e a 1-10'-fenantrolina. A proporção molar de precursor e bipy/phen foi de 1:1, dessa forma, a massa de bipiridina foi de 19,0 mg e de fenantrolina foi de 22,0 mg. Os ligantes foram solubilizados em etanol (aproximadamente 3 mL) e gotejados na solução de [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂].

As soluções dos compostos de coordenação substituídos foram deixados em agitação e aquecimento por 2 h e em repouso por 24 h. Não foi observada precipitação após a adição dos ligantes ou o tempo de repouso. As soluções então foram submetidas a aquecimento brando (de 35 a 45 °C) para evaporar o excesso de solvente. Os compostos de coordenação foram centrifugados a 2000 RPM por cinco minutos e lavados com etanol gelado três vezes. O rendimento obtido foi de 77,13 % para o composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ e as análises indicaram que o composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ não foi formado por esta rota sintética. O sobrenadante da centrifugação foi armazenado em um béquer e coberto com plástico filme com alguns furos para permitir evaporação lenta do solvente para tentativa de obtenção de monocristal.

4.1.3 Síntese por Rota Direta do Composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$

A síntese a partir do precursor não apresentou a coordenação do ligante bipy. Desta forma, foi proposta uma síntese direta para obtenção do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$, utilizando procedimento descrito na literatura por Sá et al. (2000)³⁹. A proporção molar de Eu:bmdm:bipy utilizada na síntese foi de 1:3:1, e as massas foram de 21,4 mg de Eu_2O_3 ; 113,3 mg de bmdm e 19,0 mg de bipy.

O óxido de európio foi digerido e preparado do mesmo modo descrito na síntese do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando 30 μL de ácido clorídrico P.A. O bmdm foi solubilizado em 30 mL de etanol P.A. e desprotonado com 365 μL de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} . A solução de cloreto de európio foi gotejada na solução de bmdm e não foi observada precipitação. A bipy foi solubilizada em etanol (aproximadamente 3 mL) e gotejada na solução de bmdm e EuCl_3 . A mistura foi deixada sob agitação e aquecimento (50 °C) por 2 h e em repouso por 24 h. Após o tempo de reação e repouso não foi observada precipitação do produto. A solução foi submetida a aquecimento brando (de 35 a 45 °C) para evaporar o excesso de solvente. O precipitado obtido foi centrifugado a 2000 RPM por cinco minutos e lavado com etanol gelado três vezes. O rendimento obtido foi de 17,49 % e o

sobrenadante da centrifugação foi armazenado em um béquer e coberto com plástico filme com furos, permitindo evaporação lenta do solvente para tentativa de obtenção de monocristal.

4.2 Testes de Solubilidade

A solubilidade dos compostos obtidos foi testada em diferentes solventes orgânicos para determinar melhores condições para tentativas de obtenção de monocristal e para aplicação dos compostos de coordenação na construção de dispositivos ópticos. Para o teste, uma pequena quantidade de composto foi adicionada a um tubo de ensaio, e 2 mL de solvente foram adicionados. Uma nota de 0 a 10 foi atribuída de acordo com o quão solúvel o composto de coordenação foi, com 0 sendo insolúvel e 10 muito solúvel. Duas condições foram testadas: sob temperatura ambiente (25 °C) ou com aquecimento em banho-maria. Os solventes utilizados foram: metanol, etanol, acetona, dimetilsulfóxido, éter de petróleo, acetato de etila, clorofórmio e água deionizada.

4.3 Cálculos Teóricos de Níveis Excitados e Geometria dos Compostos de Coordenação

As estruturas tridimensionais no estado fundamental de energia dos compostos de coordenação sintetizados foram calculadas utilizando o modelo semiempírico Sparkle / AM1 implementado no programa MOPAC2016 e utilizando o *software* livre LUMPAC1.4.0 como interface de comunicação. As *keywords* utilizados para o cálculo foram “SPARKLE PRECISE GEO-OK XYZ T=10D ALLVEC BFGS GNORM=0.25”. As imagens das estruturas otimizadas foram geradas a partir do *software* Avogadro 1.2.0^{32, 40}.

Os níveis tripleto excitados dos compostos de coordenação foram calculados utilizando o *software* LUMPAC1.4.0 em conjunto com o *software* Orca 4.0.0 pelo método semiempírico INDO/S-CIS. Os parâmetros das *keywords* utilizadas para o cálculo foram os padrões dos programas (número de estados igual a 25)^{32, 40}.

4.4 Caracterização dos Compostos de Coordenação

4.4.1 Titulação Complexométrica

A porcentagem de metal presente nos compostos de coordenação foi determinada através de titulação complexométrica utilizando o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como agente complexante. Para a análise, cerca de 30 mg do composto analisado foi pesado, recebendo em seguida a adição de uma gota (aproximadamente 20 µL) de ácido clorídrico P.A. (37%) e o mínimo volume possível de etanol para solubilização do analito. 3 mL de tampão acetato/ácido acético (pH 5,9) foram adicionados à solução e uma gota de solução 0,5% de alaranjado de xilenol foi utilizado como indicador para a titulação. Os compostos de coordenação foram titulados com adições sucessivas de 10 µL de solução de sal dissódico de EDTA 0,01 mol L⁻¹. A porcentagem de metal foi determinada a partir do volume necessário para se observar a viragem da titulação da coloração púrpura/vermelha para amarelo intenso e calculada de acordo com a Equação 2, em que “%Eu” é a porcentagem de metal, “M_{Eu}” é a massa molar do európio em g mol⁻¹, “[EDTA]” é a concentração do agente complexante em mol L⁻¹, “V_{EDTA}” é o volume de agente complexante que foi adicionado em litros e “m_{amostra}” é a massa em gramas de composto que foi pesado para a titulação.

$$\%Eu = \frac{M_{Eu} [EDTA] V_{EDTA}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (2)$$

Cada composto de coordenação foi titulado no mínimo em triplicata e o resultado considerado foi a média aritmética dos resultados. O preparo das soluções de agente complexante, indicador e tampão se encontram no Apêndice A do documento.

4.4.2 Análise Elementar

A determinação de carbono e hidrogênio das amostras foi feita em microanalisador modelo 2400 da Perkin Elmer do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.4.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os compostos de coordenação e os ligantes foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de Fourier pelo método de pastilha de brometo de potássio (KBr). As análises foram feitas no Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho da Universidade Federal do Paraná (UFPR) campus centro politécnico, em um espectrofotômetro modelo BOMEN Michelson MB100. A leitura foi feita a resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com 16 scans em cada análise.

O brometo de potássio foi previamente macerado em almofariz de ágata até a obtenção de um pó fino com pouco brilho cristalino. Em seguida, foi seco em estufa por no mínimo 24 h a temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para transporte até a UFPR, o KBr foi armazenado em um frasco de vidro vedado com Parafilm M® em conjunto com sílica seca e pentóxido de difósforo para evitar a absorção de umidade.

As pastilhas foram preparadas com a diluição de uma ponta de microespátula de amostra em KBr, utilizando almofariz e pistilo de ágata para preparar a mistura. Os componentes foram macerados até a obtenção de um sólido

homogêneo, que em seguida foi transferido para o empastilhador e submetido à pressão de 9 bar em uma prensa hidráulica manual por dois minutos.

A linha base dos espectros de infravermelho foram corrigidas e as intensidades das transmitâncias foram normalizadas para valores entre 0 e 1 para melhor efeito de comparação entre espectros.

4.4.4 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos a partir de solução etanólica das amostras. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro VARIAN Cary 50 UV-Vis, disponível no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campus Ecoville.

A leitura foi feita utilizando uma cubeta de quartzo de duas faces polidas e de largura de 1 cm, no intervalo de 200 nm a 800 nm com correção de linha base e velocidade de leitura média. Para correção de linha base, etanol puro foi utilizado como branco. As medidas foram feitas a temperatura ambiente e diluições das amostras foram preparadas quando a absorção da banda mais intenso ultrapassou o valor de uma unidade de absorção. A cubeta foi lavada de três a cinco vezes com etanol puro entre a leitura das amostras.

Para o preparo das soluções, pesou-se uma massa conhecida de cada amostra (em média de 10 a 30 mg) e diluiu-se com etanol fazendo transferência quantitativa para balões volumétricos de 10 mL. Diluições foram feitas utilizando micropipeta de volume variável (10-100 μ L) e balões volumétricos conforme necessário, como descrito anteriormente.

4.4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de excitação e emissão dos compostos de coordenação a temperatura ambiente foram obtidos em um Espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, disponível no LAMAQ da UTFPR Campus Ecoville, utilizando soluções etanólicas das amostras em uma cubeta de quartzo de quatro faces polidas. A leitura dos espectros de excitação foi realizada no intervalo de 200 a 550 nm monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do európio em 612 nm. Os espectros de emissão foram coletados fazendo a leitura de 500 a 800 nm. Os comprimentos de onda de excitação utilizados foram os obtidos nos espectros de excitação e a abertura das fendas de excitação e de emissão foram ajustadas variando entre 5 e 20 nm.

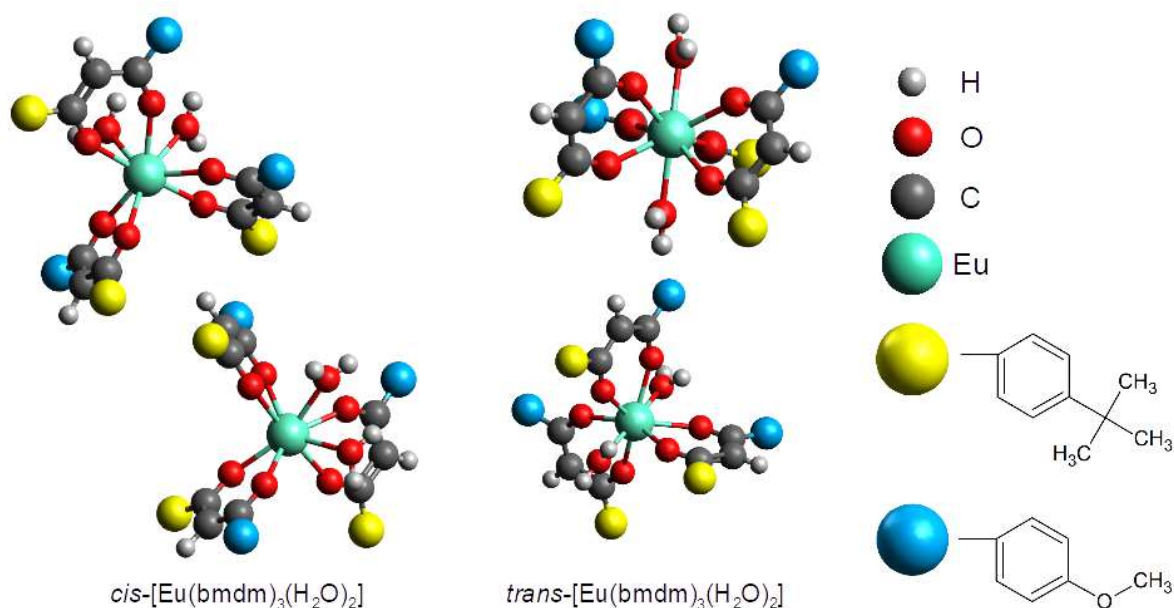
Os espectros a baixa temperatura (~77 K) foram coletados na UNESP de Araraquara, as amostras na forma de pó foram caracterizadas em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon FL3-222, com fonte contínua de Xe de potência 450 W como fonte de excitação modo *front face*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Cálculos Teóricos

Duas estruturas possíveis foram consideradas para o composto de coordenação $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, uma com as moléculas de água em posição *trans* (ângulo da ligação O-Eu-O é de $167,4^\circ$, *trans*- $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$), e outra em que as moléculas de água estão uma ao lado da outra (ângulo da ligação O-Eu-O é de $63,4^\circ$, *cis*- $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$). As geometrias otimizadas podem ser vistas no Apêndice B na Figura B-1 e as geometrias simplificadas, ocultando os grupos mais volumosos do ligante bmdm para facilitar a visualização das ligações do centro metálico, estão representadas na Figura 13. As coordenadas esféricas do poliedro de coordenação do íon európio estão listadas na Tabela C-1 no apêndice C.

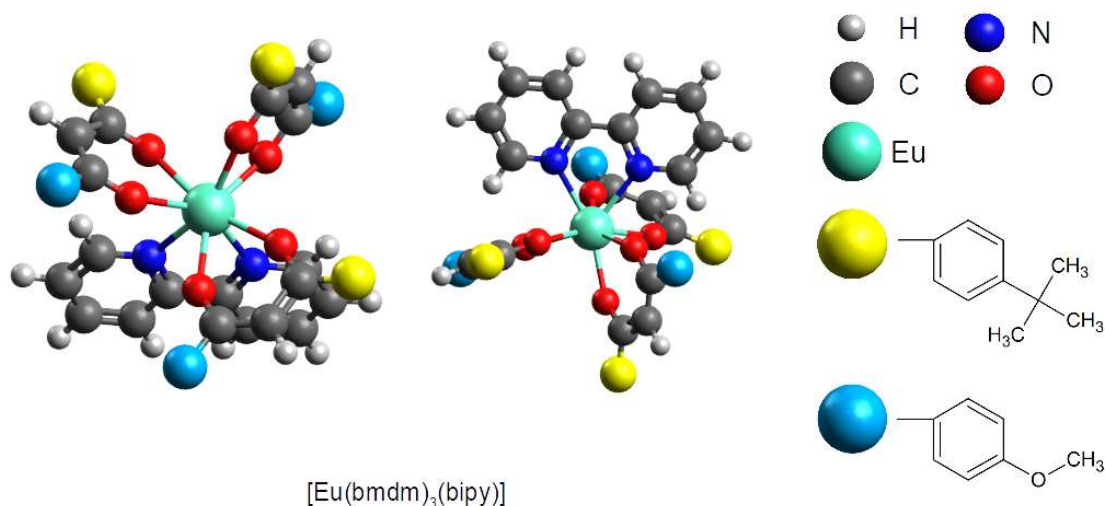
Figura 13. Geometrias simplificadas do estado fundamental dos compostos *cis*- $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a esquerda) e *trans*- $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a direita), geradas pelo modelo semiempírico.



Fonte: Autoria Própria.

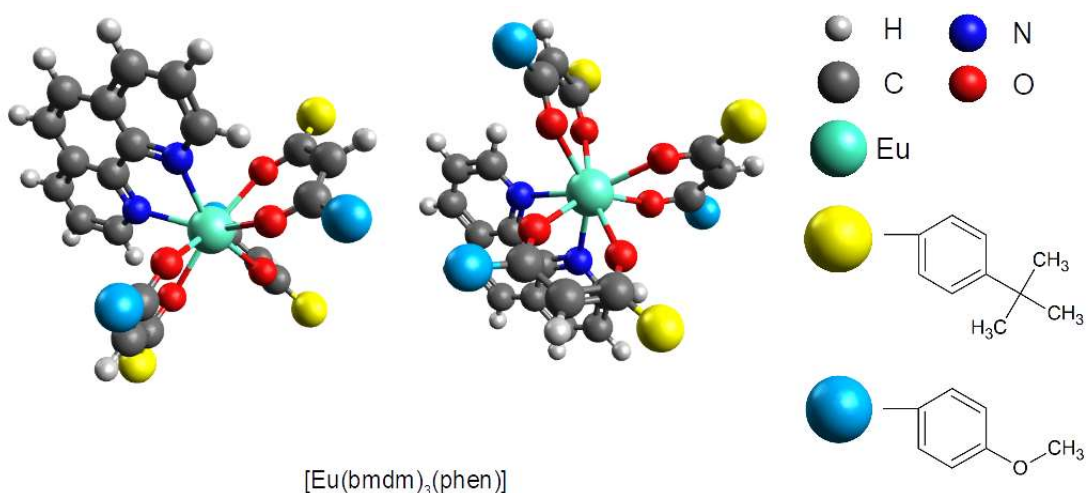
Para os compostos com bipyridina e fenantrolina apenas um isômero estrutural foi considerado para o cálculo de otimização da geometria e dos tripletos excitados. As estruturas obtidas para os compostos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ podem ser vistas de forma simplificada nas Figuras 14 e 15 respectivamente. As estruturas completas podem ser encontradas no Apêndice B nas Figuras B-2 e B-3. As coordenadas esféricas do poliedro de coordenação para os compostos contendo bipy e phen estão listadas na Tabela C-2 no apêndice C.

Figura 14. Geometria simplificada do estado fundamental do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ gerada pelo modelo semiempírico.



Fonte: Autoria Própria.

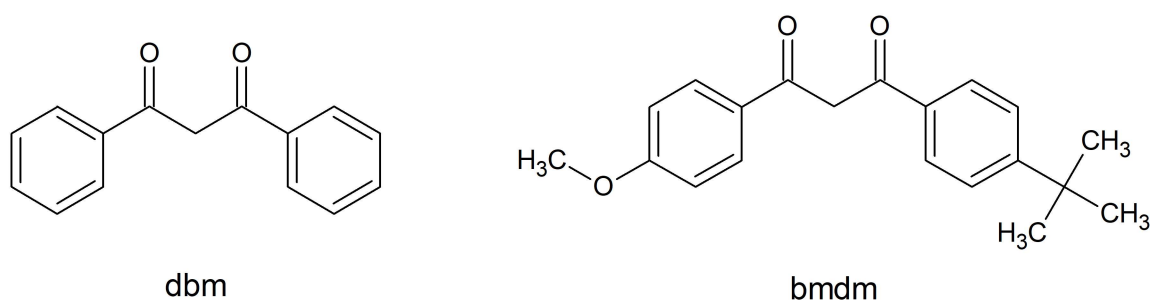
Figura 15. Geometria simplificada do estado fundamental do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ gerada pelo modelo semiempírico.



Fonte: Autoria Própria.

Quase não há diferença nas distâncias de ligação Eu-O comparando os compostos *cis*-[Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] e *trans*-[Eu(bmdm)₃(H₂O)₂], indicando que independente da isomeria a distância das ligações com o íon európio permanece a mesma. Para comparação com parâmetros cristalográficos descritos na literatura, o ligante dibenzoilmetano (dbm) pode ser utilizado devido sua similaridade estrutural com o ligante bmdm. Uma comparação entre os dois ligantes pode ser vista na Figura 16. As distâncias Eu-O da ligação com a água tem valor muito próximo a distância descrita para o composto de coordenação [Ho(dbm)₃(H₂O)] (2,39 Å) e as distâncias Eu-O da ligação com a beta-dicetona estão próximas das descritas para outros ligantes dessa classe, apresentando uma diferença de apenas 0,4% quando comparado com o composto [Eu(tta)₃(H₂O)₂], por exemplo ^{32, 41}.

Figura 16. Comparação entre a estrutura do ligante dbm e do ligante bmdm.



Fonte: Autoria Própria.

A coordenação dos ligantes bipy e phen substituindo as moléculas de água provocam um aumento na distância da ligação Eu-O com o ligante bmdm. Comparando as distâncias do composto [Eu(bmdm)₃(phen)] com o [Eu(dbm)₃(phen)] são encontradas diferenças de 0,03 Å para a ligação Eu-O e 0,12 Å para a ligação Eu-N, diferença de 1,3% e 4,4% respectivamente ^{42, 43}. A média das distâncias das ligações no poliedro de coordenação do európio estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Distâncias médias das ligações Eu-O e Eu-N dos compostos [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂], [Eu(bmdm)₃(bipy)] e [Eu(bmdm)₃(phen)]

Composto	Ligação	Distância Média / Å
<i>cis</i> -[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	Eu-O(bmdm)	2,3773
	Eu-O(H ₂ O)	2,3973
<i>trans</i> -[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	Eu-O(bmdm)	2,3774
	Eu-O(H ₂ O)	2,3960
[Eu(bmdm) ₃ (bipy)]	Eu-O	2,3831
	Eu-N	2,5213
[Eu(bmdm) ₃ (phen)]	Eu-O	2,3833
	Eu-N	2,5221

Fonte: Autoria Própria.

A proximidade nas distâncias de ligação Eu-O e Eu-N encontradas através de cálculos teóricos baseados em modelos semiempíricos e comparadas com compostos de coordenação de estrutura similar indicam que as geometrias encontradas são uma boa estimativa da real estrutura tridimensional dos compostos de coordenação.

Os níveis tripleto excitado calculados dos compostos de coordenação apresentaram valores superiores ao do nível emissor do európio (17 250 cm⁻¹), indicando que os compostos de coordenação propostos são possíveis emissores eficientes e que os ligantes selecionados podem atuar como antenas eficientes. A substituição das moléculas de água aumenta o nível tripleto do composto em 159,0 cm⁻¹ e 373,8 cm⁻¹ para o composto com bipy e phen respectivamente, considerando a média das duas estruturas de [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] que foram calculadas. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para os cálculos do nível tripleto excitado dos compostos de coordenação.

Os níveis tripleto calculados apresentam valores muito próximos ao de beta-dicetonas usualmente utilizadas na síntese de compostos luminescentes de európio, como a tenoiltrifluoracetona (tta, 20 300 cm⁻¹) e o dibenzoilmetano (dbm, 20 660 cm⁻¹), indicando que os sistemas propostos têm grande potencial para apresentar eficiência na emissão de luz ⁴⁴.

Tabela 5. Níveis excitados calculados para os compostos de coordenação

Composto de Coordenação	E / cm ⁻¹ *			
	T ₁ **	T ₂	S ₁ ***	S ₂
<i>cis</i> -[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	19117,1	19427,9	29338,7	29816,9
<i>trans</i> -[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	19329,3	19539,3	29693,3	29957,7
[Eu(bmdm) ₃ (bipy)]	19382,2	19561,8	29362,7	30200,5
[Eu(bmdm) ₃ (phen)]	19597,0	19897,5	29624,0	30402,4

Fonte: Autoria Própria.

* E = Energia do estado excitado

** T = Estado Tripleto. O subíndice “1” indica o primeiro estado tripleto, o “2” indica o segundo.

*** S = Estado Singlete. O subíndice “1” indica o primeiro estado singlete, o “2” indica o segundo.

5.2 Estequiometria dos Compostos de Coordenação

Os resultados obtidos das titulações complexométricas para determinação do teor de európio e da análise elementar para determinação do teor de carbono e hidrogênio indicam que os compostos sintetizados seguem a proporção molar de 1:3 de Eu:bmdm nos três compostos sintetizados e a proporção molar 1:1 de Eu:bipy ou Eu:phen nos compostos com as moléculas de água substituídas. Estes resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores teóricos e experimentais dos teores de carbono, hidrogênio e európio dos compostos de coordenação

Composto de Coordenação	%C		%H		%Eu	
	Teórico	Exp. *	Teórico	Exp. *	Teórico	Exp. *
[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	64,57	63,96	6,05	5,94	13,62	14,00
[Eu(bmdm) ₃ (bipy)]	68,00	68,62	5,79	5,65	12,29	11,98
[Eu(bmdm) ₃ (phen)]	68,61	68,81	5,68	5,42	12,06	12,20

Fonte: Autoria Própria.

*Exp. = Experimental

5.3 Solubilidade e Tentativa de Obtenção de Monocristais dos Compostos de Coordenação

As notas atribuídas a solubilidade dos compostos de coordenação estão apresentadas na Tabela 7. Os três compostos apresentaram solubilidade semelhante, sendo muito solúveis a temperatura ambiente em acetona, dimetilsulfóxido (DMSO) e clorofórmio. A solubilidade foi baixa em éter de petróleo, mediana em metanol, etanol e acetato de etila e insolúvel em água. O aquecimento do solvente provocou um aumento na solubilidade em todos os casos.

Tabela 7. Solubilidade dos compostos de coordenação em diferentes solventes a temperatura ambiente e com aquecimento. Os números indicam notas quanto a solubilidade, sendo 10 para “muito solúvel” e 0 para “insolúvel”

Solvente	[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]		[Eu(bmdm) ₃ (bipy)]		[Eu(bmdm) ₃ (phen)]	
	T _{amb} [*]	T _{aq} ^{**}	T _{amb} [*]	T _{aq} ^{**}	T _{amb} [*]	T _{aq} ^{**}
Metanol	7	10	6	9	5	8
Etanol	8	10	7	9	6	8
Acetona	10	10	9	10	9	10
DMSO	10	10	10	10	10	10
Acetato de Etila	7	10	7	10	7	10
Clorofórmio	10	10	10	10	10	10
Éter de Petróleo	3	5	3	5	3	5
Água	0	1	0	0	0	0

Fonte: Autoria Própria.

*T_{amb} = Temperatura Ambiente

**T_{aq} = Com Aquecimento

Não houve formação de monocristal até o momento nas tentativas de obtenção a partir do sobrenadante da reação. As tentativas utilizando os solventes acetato de etila, etanol e acetona não apresentaram formação de monocristal, apenas a precipitação de um pó fino. Novas tentativas serão feitas utilizando-se mistura de solventes.

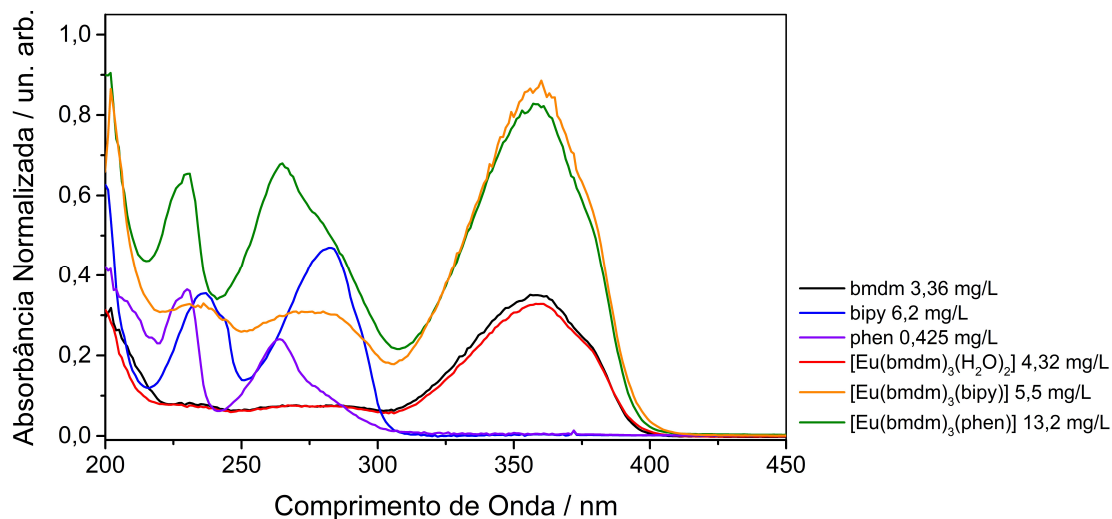
5.4 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) para os ligantes e compostos de coordenação podem ser vistos na Figura 17. O ligante bmdm apresenta absorção com máximo em 357 nm. Os ligantes bipy e phen apresentam absorção entre 200 e 300 nm, cada um com duas bandas intensas de absorção nessa região. A bipyridina apresenta máximos de absorção em 282 e 236 nm, enquanto a fenantrolina exibe máximos em 264 e 230 nm. As absorções observadas nos ligantes têm forte caráter de transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁸. Dessa forma, a combinação do ligante bmdm com bipy ou phen para a síntese dos compostos de coordenação permite alta absorção de fótons em toda a região do ultravioleta.

A absorção do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi semelhante à do ligante livre. O espectro de absorção não apresentou deslocamento significativo das bandas do ligante bmdm. A Figura 18 é a sobreposição dos espectros do ligante e do composto de coordenação, em que os valores de intensidade de absorção foram normalizados para melhor efeito de comparação. A ausência de deslocamento das bandas sugere que a coordenação do ligante ao metal não interfere na ressonância dos grupos cromóforos. A absorção mais intensa em 357 nm pode ser atribuída a forma enol do ligante bmdm, por estar dissolvido em um solvente polar prótico⁷. A ausência de deslocamento da banda de absorção no composto de coordenação pode ser devido à similaridade estrutural do ligante na forma enol e no composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, como mostrado na Figura 19, o que levaria a ressonância dos elétrons π ocorrer de forma semelhante nas duas situações. A mesma semelhança entre espectros de composto de coordenação e ligante foi observada no trabalho de Quirino et al. (2006)⁸.

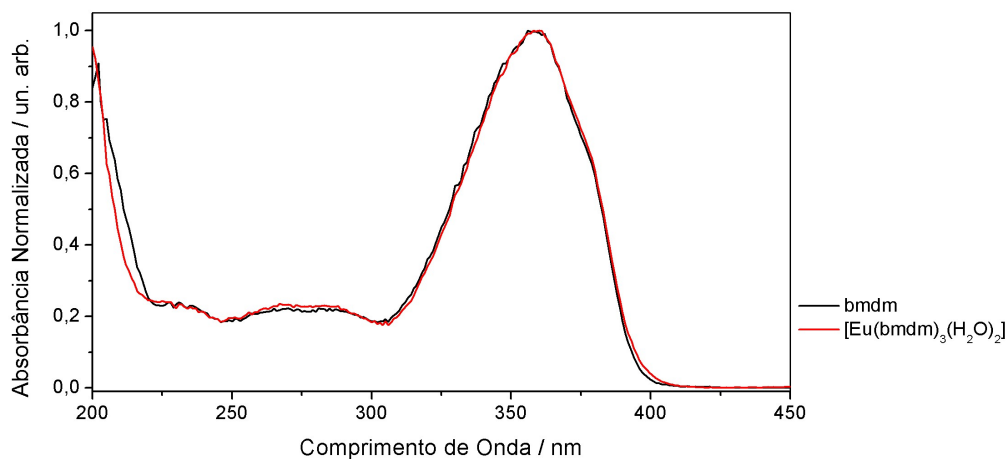
Nos espectros de absorção dos compostos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$, representados nos gráficos nas Figuras 20 e 21 respectivamente, foram observados além da banda de absorção do ligante bmdm, duas bandas em 274 e 233 nm para o composto com bipyridina e 265 e 230 nm para o composto com fenantrolina, valores próximos aos dos ligantes livres, indicando a substituição das moléculas de água.

Figura 17. Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções etanólicas dos ligantes e dos compostos de coordenação



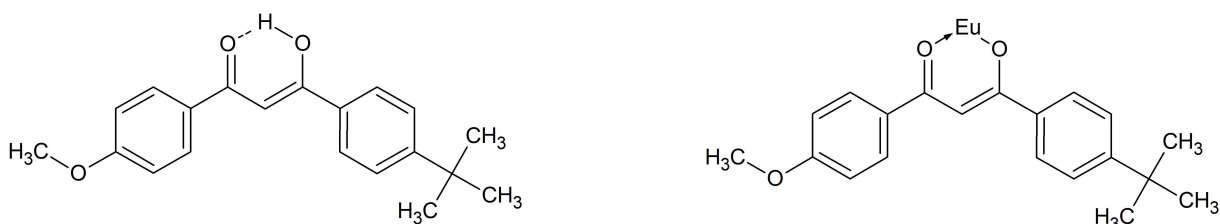
Fonte: Autoria Própria.

Figura 18. Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções etanólicas do ligante bmdm e do composto [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂]



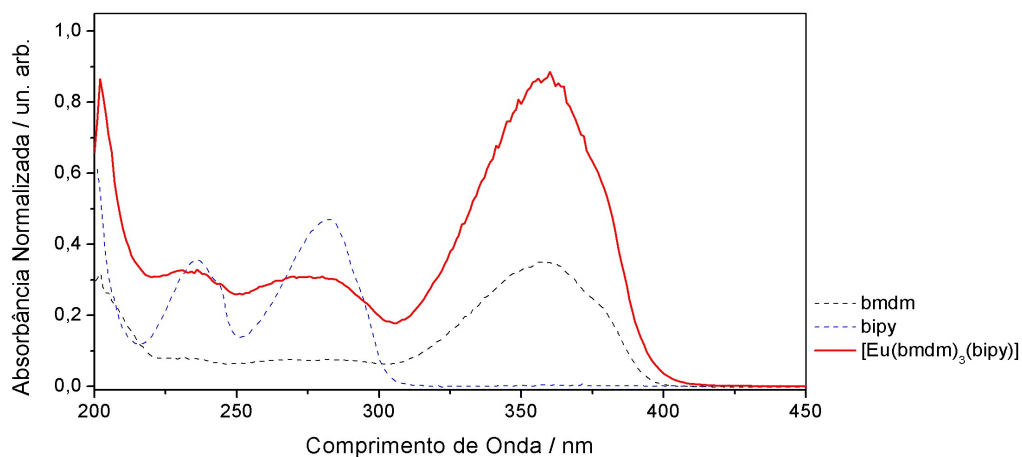
Fonte: Autoria Própria.

Figura 19. Comparação da estrutura do ligante bmdm na forma enol (à esquerda) e do ligante coordenado ao európio nos compostos de coordenação (à direita).



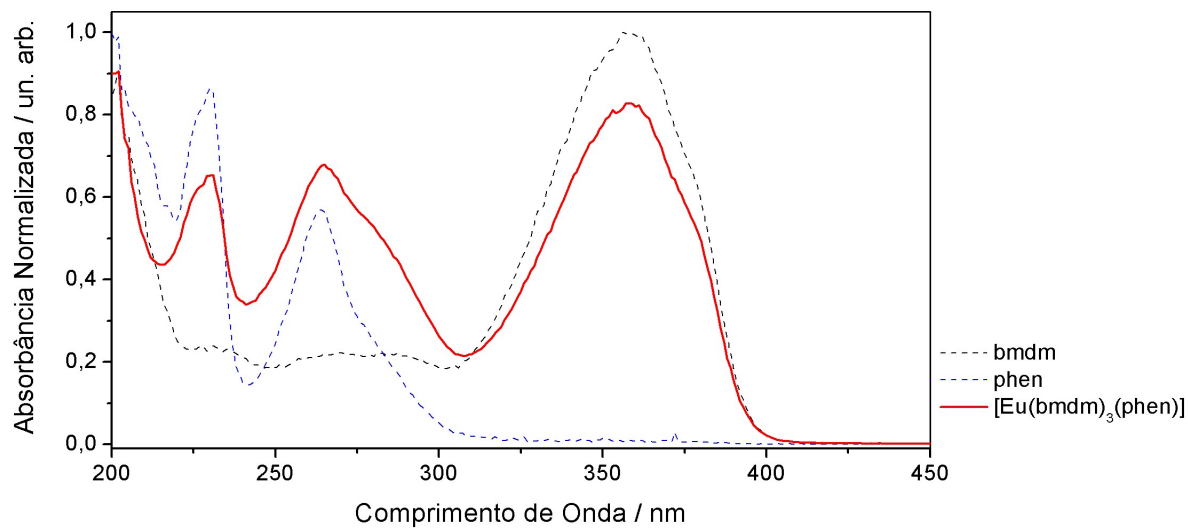
Fonte: Autoria Própria.

Figura 20. Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções etanólicas dos ligantes bmdm e bipy e do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$



Fonte: Autoria Própria.

Figura 21. Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções etanólicas dos ligantes bmdm e phen e do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$



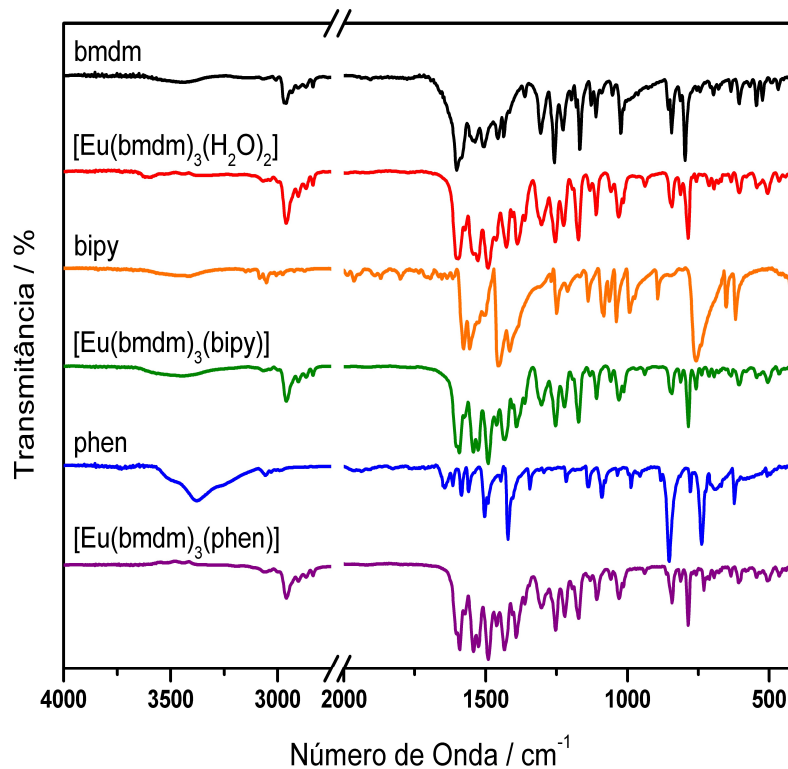
Fonte: Autoria Própria.

5.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros dos ligantes bmdm, bipy e phen e dos compostos de coordenação podem ser observados na Figura 22. A coordenação do ligante bmdm ao centro metálico para obtenção do composto de coordenação precursor pode ser confirmada pelos espectros de infravermelho. O deslocamento da banda referente ao estiramento da ligação -C=O de 1604 cm^{-1} para 1594 cm^{-1} indica a coordenação por esse grupo. É possível observar a ausência da banda referente a deformação angular simétrica do grupo -CH_2 entre as duas carbonilas no espectro do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, que ocorre em 1360 cm^{-1} , indicando que houve a desprotonação do ligante bmdm na síntese. Também são observadas mudanças nas bandas entre 1300 a 1100 cm^{-1} , região atribuída a estiramentos e deformação angular das ligações C-(C=O)-C de cetonas ⁴⁵.

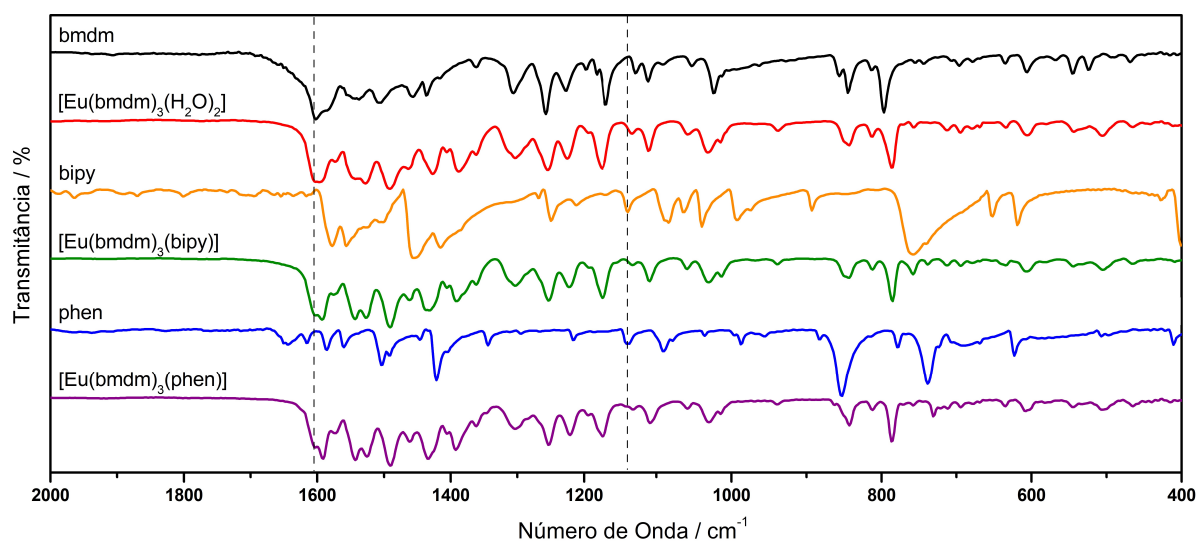
As mesmas mudanças relacionadas ao grupo beta-dicetona do ligante bmdm são observadas nos espectros dos compostos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$, com deslocamento para 1592 cm^{-1} para a banda do estiramento C=O . As mudanças observadas em comparação com relação aos ligantes bipy e phen são principalmente de vibrações relacionadas à vibração do anel e das ligações C-N . Para o composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ ocorreu um deslocamento de 1138 para 1130 cm^{-1} da banda de vibração do anel piridínico. Para o composto com fenantrolina, o deslocamento mais perceptível foi o da banda em 737 cm^{-1} referente a vibração do tipo torção das ligações C-C e C-N , que sofreu um deslocamento para 730 cm^{-1} ^{45, 46}. Na Figura 23, pode-se observar uma ampliação na região de 2000 a 400 cm^{-1} dos espectros de infravermelho dos ligantes e dos compostos de coordenação, em que as linhas pontilhadas indicam o deslocamento da banda de C=O na região de 1600 cm^{-1} e da banda de vibração do anel piridínico na região de 1130 cm^{-1} .

Figura 22. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos ligantes bmdm, bipy e phen e dos compostos de coordenação.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 23. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos ligantes bmdm, bipy e phen e dos compostos de coordenação. Ampliação na região de 2000 a 400 cm^{-1} . As linhas pontilhadas destacam mudanças nas bandas de ligação C=O ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) e banda de vibração do anel piridínico ($\sim 1130 \text{ cm}^{-1}$).

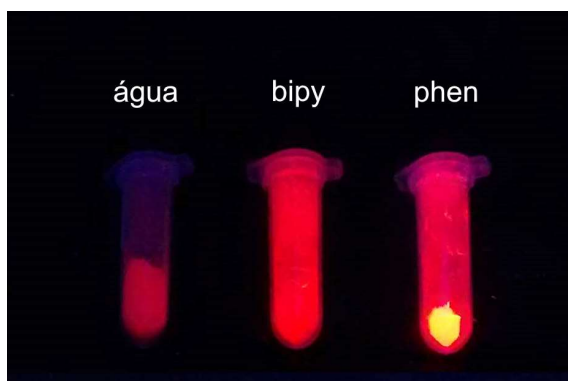


Fonte: Autoria Própria.

5.6 Fotoluminescência dos Compostos de Coordenação

A intensificação da emissão de luz monocromática dos compostos de coordenação devido a substituição das moléculas de água coordenadas pelos cromóforos bipyridina e fenantrolina foi perceptível a olho nu. Ao se incidir radiação na região da ultravioleta proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio (luz negra, 27W/127V, comprimento de onda de 320 a 380 nm) em amostras dos compostos, a diferença na intensidade de emissão observada é evidente, como pode ser visto na foto da Figura 24, que compara tubos de microcentrífuga contendo os três compostos expostos a radiação de luz negra a uma distância de 10 cm.

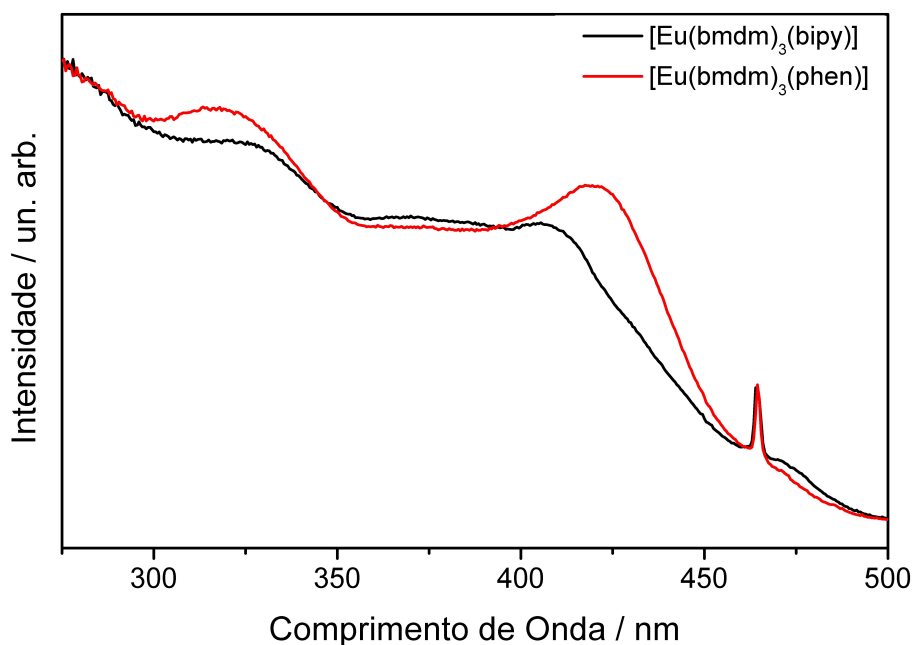
Figura 24. Comparação da fotoluminescência dos compostos de coordenação frente exposição à radiação ultravioleta de lâmpada de vapor de mercúrio (luz negra, 27W/127V).



Fonte: Autoria Própria.

Os espectros de excitação a temperatura de $\sim 77\text{K}$ para os compostos de coordenação contendo bipy e phen são apresentados nos gráficos da Figura 25. É possível observar que ocorre absorção em toda a região entre 250 e 450 nm, que pode ser atribuída à absorção da beta-dicetona, confirmando a atuação do ligante bmdm como antena. Em 464 nm foi possível observar a absorção ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ do íon európio para os dois compostos ⁹.

Figura 25. Espectros de excitação dos compostos de coordenação a temperatura de ~77 K

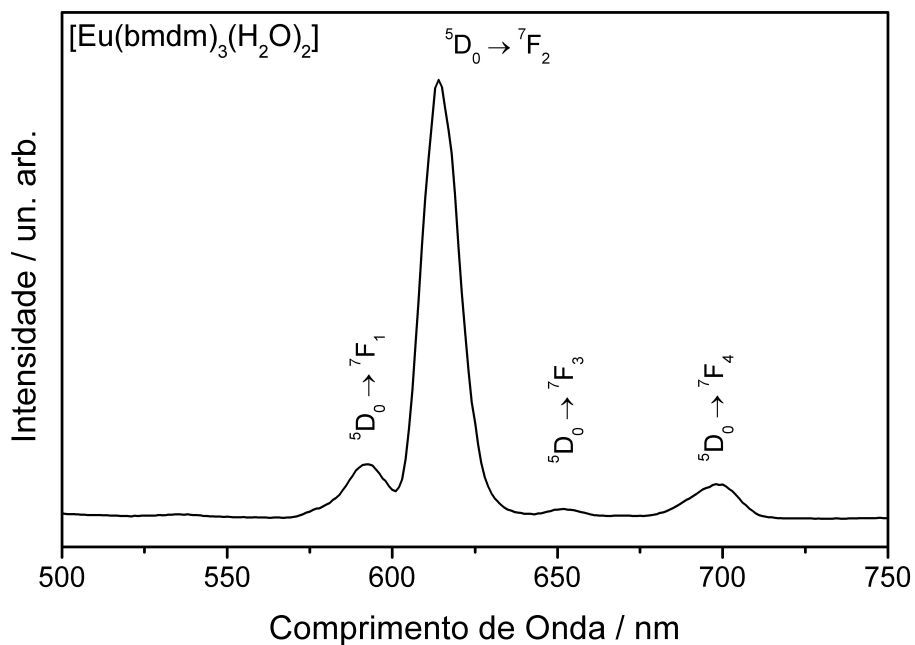


Fonte: Autoria Própria.

Os espectros de emissão dos compostos exibem as transições características do íon európio(III) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$), com a emissão mais intensa sendo a da transição hipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 612 nm para os três compostos, sugerindo que a geometria dos compostos de coordenação não possuem centro de inversão². Os espectros a temperatura ambiente em solução etanólica dos três compostos podem ser vistos nas Figuras 26, 27 e 28.

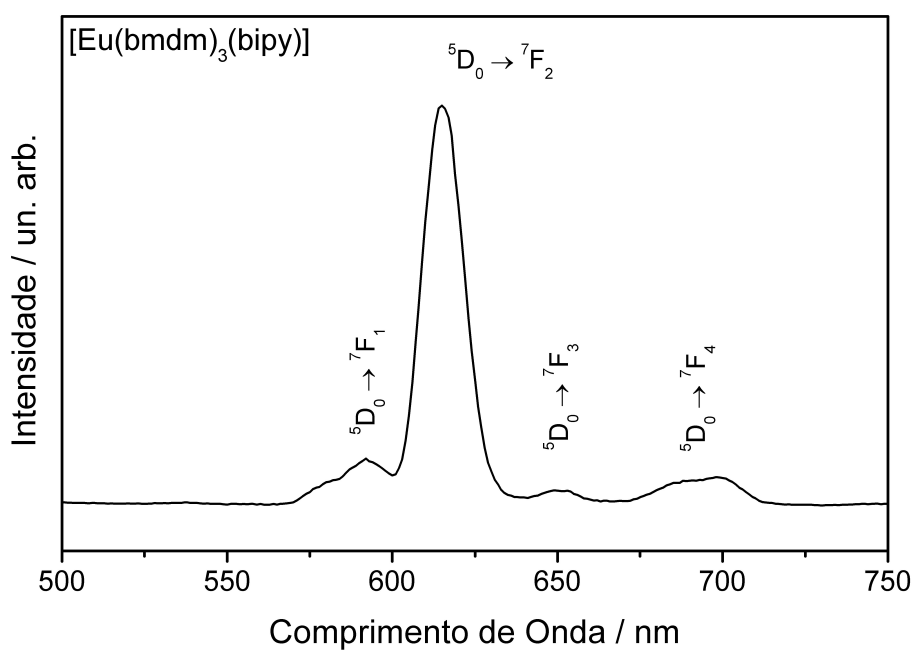
A substituição das moléculas de água por bipyridina e fenantrolina provoca o aparecimento de mais linhas de emissão nos espectros a ~77 K na transição hipersensitiva do európio, o que pode indicar uma menor simetria desses compostos⁴⁷. Os espectros de emissão a ~77 K para os três compostos de coordenação podem ser vistos nas Figuras 29, 30 e 31.

Figura 26. Espectro de emissão a temperatura de 298 K do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Comprimento de onda de excitação de 400 nm. Fenda de excitação 10 nm e fenda de emissão 10 nm.



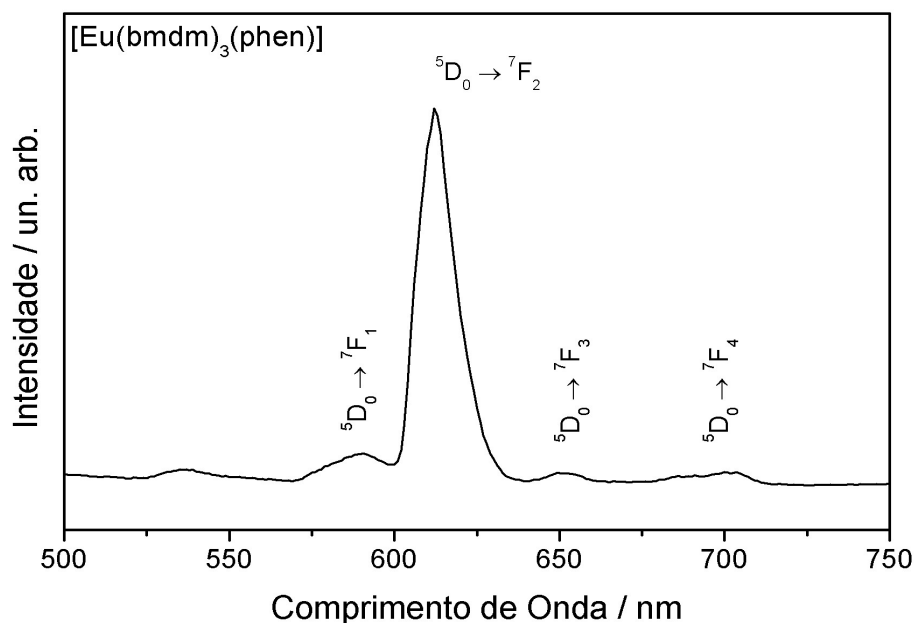
Fonte: Autoria Própria.

Figura 27. Espectro de emissão a temperatura de 298 K do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$. Comprimento de onda de excitação de 404 nm. Fenda de excitação 10 nm e fenda de emissão 10 nm.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 28. Espectro de emissão a temperatura de 298 K do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$. Comprimento de onda de excitação de 404 nm. Fenda de excitação 10 nm e fenda de emissão 10 nm.



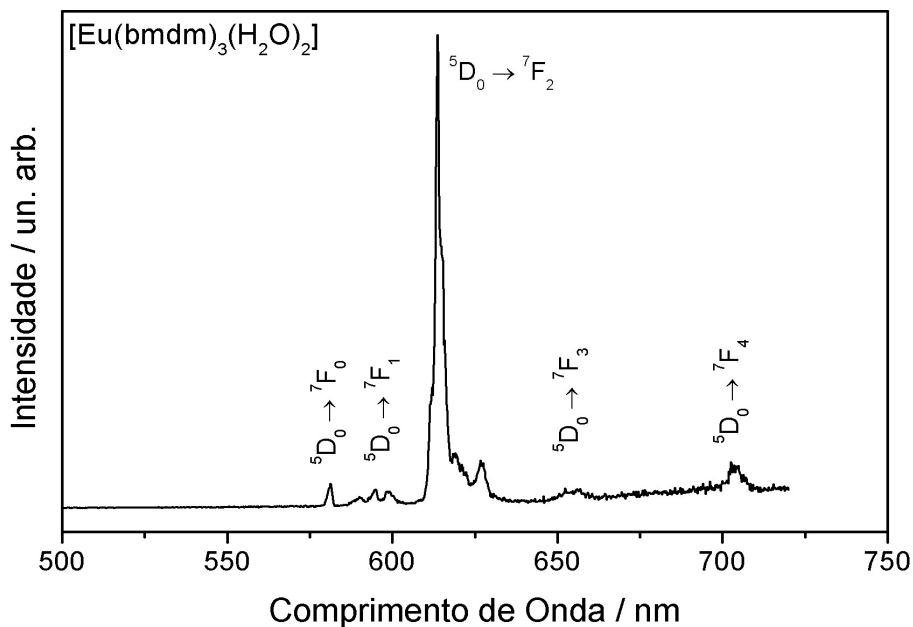
Fonte: Autoria Própria.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ não pode ser observada nos espectros a temperatura ambiente, provavelmente devido a perdas energéticas por vibração do composto de coordenação, que é evitada ao se fazer medidas a baixa temperatura, e pela análise ter sido feita em solução, podendo ocorrer perdas para o meio. Esta transição geralmente não é observada em compostos com alta simetria e possui intensidade baixa. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ foi observada na região de 580 nm para os três compostos de coordenação quando a temperatura utilizada foi de ~ 77 K, indicando que todos podem possuir baixa simetria³³.

As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ são similares na comparação entre os três compostos de coordenação, independente da temperatura utilizada na análise. A similaridade pode ser explicada pelo fato de a transição ser do tipo dipolo magnético, transições que tem a intensidade altamente independente do ambiente do íon európio(III). O número de linhas observado nessa transição pode indicar características da simetria dos compostos. Simetria ortorrômbica ou menor está associada ao aparecimento de três linhas de emissão, como observado nos espectros de emissão a ~ 77 K dos compostos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e

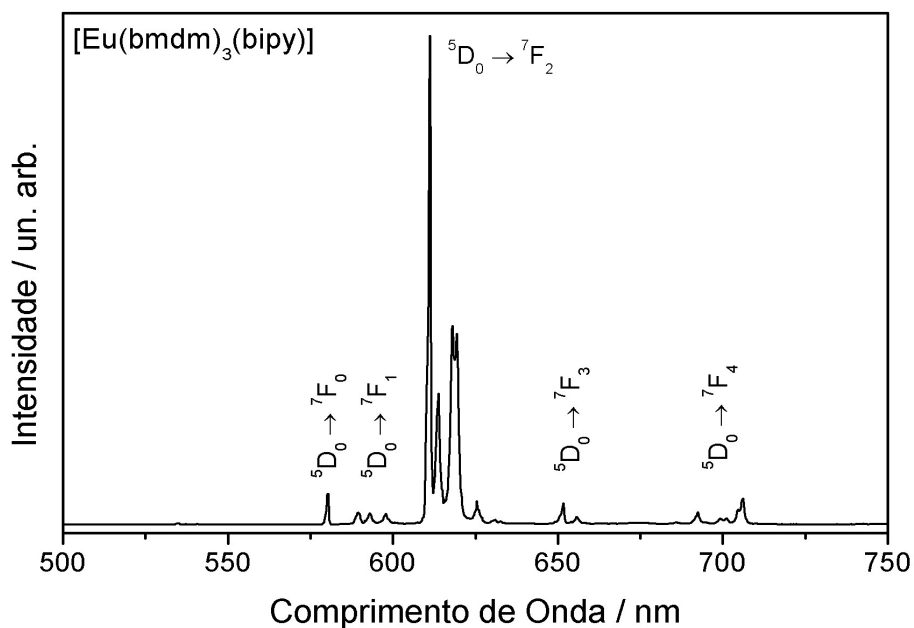
[Eu(bmdm)₃(bipy)]. Duas linhas são observados em compostos com maior simetria, caso observado para o composto contendo fenantrolina³³.

Figura 29. Espectro de emissão a temperatura de ~77 K do composto [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂]. Comprimento de onda de excitação de 395 nm.



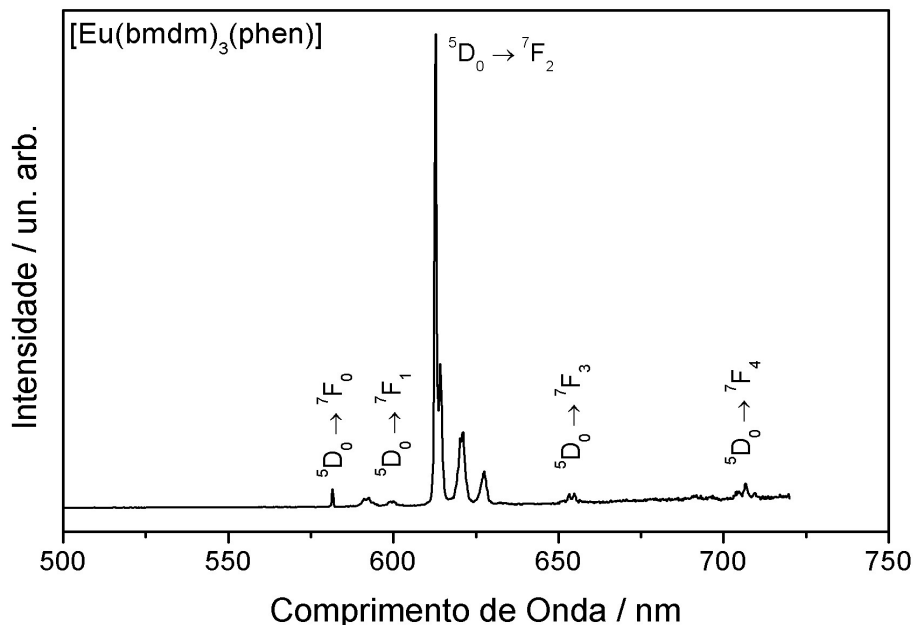
Fonte: Autoria Própria.

Figura 30. Espectro de emissão a temperatura de ~77 K do composto [Eu(bmdm)₃(bipy)]. Comprimento de onda de excitação de 408 nm.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 31. Espectro de emissão a temperatura de ~ 77 K do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$. Comprimento de onda de excitação de 395,5 nm.



Fonte: A autoria Própria.

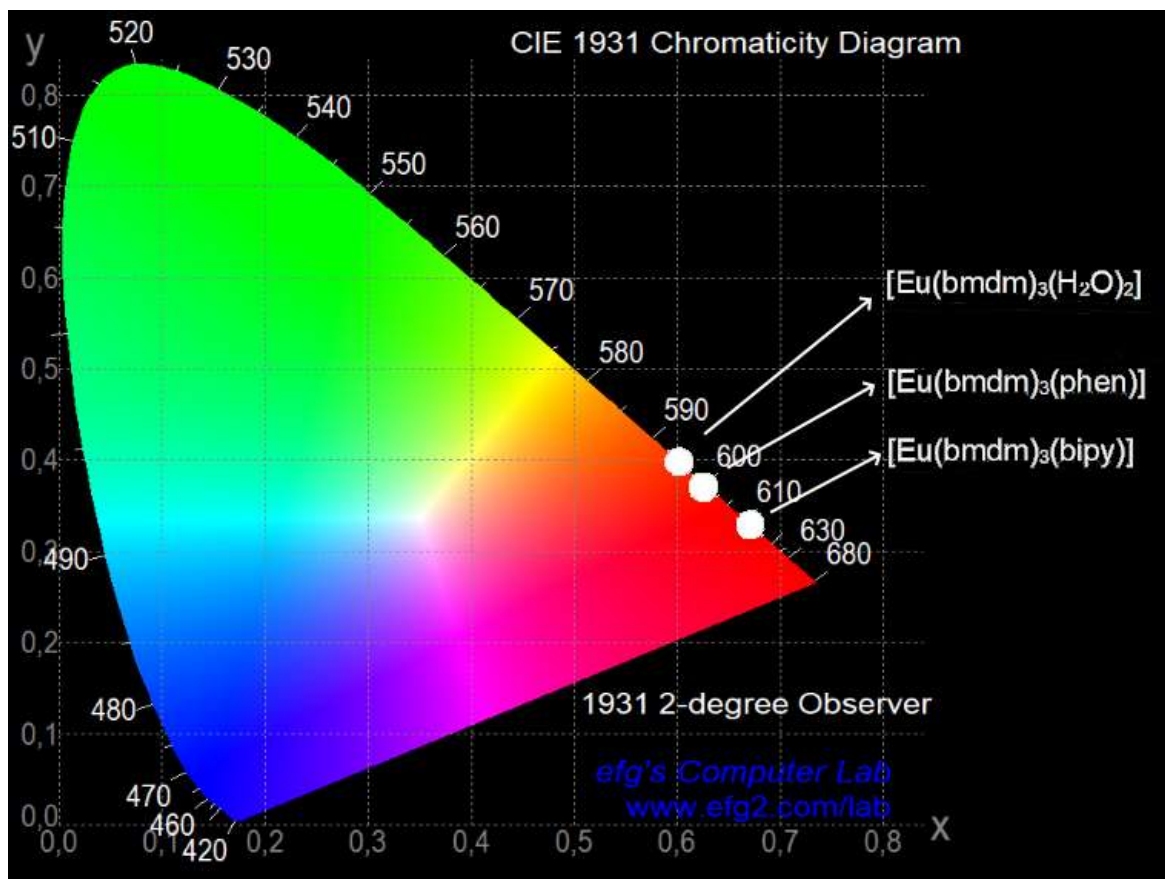
A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é geralmente a responsável pela coloração vermelha observada na emissão de compostos de európio(III) e pode ser associada a simetria do composto, sendo muito intensa para compostos com baixa simetria. A comparação entre esta transição e a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, que na maioria dos casos não tem sua intensidade alterada pelo ambiente, pode ser usada como parâmetro de avaliação da intensificação da emissão de compostos de coordenação. A razão entre a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ para o composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ é de cerca de 25, enquanto para $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ é de 37 e para $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ é 45, confirmando que a substituição das moléculas de água pelos ligantes bipy e phen provoca a intensificação na emissão ^{2, 33}.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ geralmente possui baixa intensidade por ser proibida de acordo com a teoria de Judd-Ofelt, ganhando intensidade com *J-mixing*, efeito causado pelo campo cristalino que causa mistura de níveis ⁴⁸. A emissão referente a esta transição apresentou baixa intensidade nos três compostos de coordenação, o que indica baixo *J-mixing* e pouca perturbação no campo cristalino ³³.

A última transição observada foi a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, também com baixa intensidade nos três casos. Esta transição apresenta alta intensidade em compostos que possuem simetria do tipo D_{4d} ou poliedro de coordenação próximo ao antiprisma quadrado. Os compostos estudados apresentaram baixa intensidade, indicando que não se encaixam neste tipo de simetria ³³.

O diagrama CIE 1931 para os três compostos de coordenação, mostrado na Figura 32, confirma a emissão monocromática dos compostos de bmdm pela proximidade dos pontos com o limite do diagrama. O sistema contendo bipyridina foi o com emissão monocromática mais vermelha, com as coordenadas 0,67 para x e 0,33 em y. O composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentou coordenadas 0,60 e 0,40 para x e y respectivamente, com uma emissão levemente laranja, enquanto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ ficou entre os dois, com coordenadas 0,63 para x e 0,37 para y.

Figura 32. Diagrama CIE 1931 para os compostos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$.



Fonte: Autoria Própria.

6 CONCLUSÕES

Os cálculos teóricos dos níveis tripleto excitado para os três compostos de coordenação estudados apontam que os ligantes propostos têm potencial para aplicação em sistemas emissores de luz, visto que se encontram em valores superiores ao do nível emissor do íon európio(III) e próximo à níveis tripleto de ligantes tradicionalmente utilizados na síntese de materiais luminescentes com lantanídeos. As distâncias de ligação entre o átomo central e os átomos doadores dos ligantes também se encontram próximas as descritas na literatura para sistemas semelhantes, indicando que as estruturas otimizadas pelos métodos semiempíricos são uma boa aproximação da geometria dos compostos de coordenação.

Com exceção da síntese do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ a partir do precursor $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, as sínteses dos compostos ocorreram de forma satisfatória, obtendo-se produtos com as estequiometrias inicialmente propostas, de proporção molar 1:3 de Eu:bmdm e 1:1 de Eu:bipy ou Eu:phen nos compostos substituídos.

As estequiometrias foram confirmadas através da titulação complexométrica do metal e análise elementar. A coordenação dos ligantes pode ser confirmada pelos espectros UV-Vis dos compostos, em que se observou absorções referentes aos ligantes; e pelos espectros de infravermelho, em que foram constatados deslocamentos nas bandas de vibração referentes aos grupos quelantes dos ligantes, principalmente ligações C=O, C-N e vibrações referentes aos anéis piridínicos.

A análise de fotoluminescência dos compostos de coordenação confirma que os ligantes bmdm, bipy e phen selecionados atuam como antenas. As transições características do íon európio(III) foram observadas nos espectros de emissão dos três compostos, com a emissão mais intensa em 612 nm (transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). O aumento no número de linhas na transição hipersensitiva do európio quando se compara os espectros do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ com os substituídos por bipy e phen indicam que há perda de simetria com a substituição das moléculas de água. Os resultados de fotoluminescência indicam que os

compostos de coordenação com o ligante bmdm tem potencial para ser aplicados no desenvolvimento de materiais luminescentes, como sensores, lasers, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), dentre outras aplicações.

7 PERSPECTIVAS

Como perspectiva de estudo para este trabalho, pretende-se que os compostos sejam avaliados quanto a estabilidade térmica, as medidas de análise termogravimétrica são determinantes a compreensão da decomposição térmica dos compostos. Novas tentativas de obtenção de monocristal a partir da técnica de recristalização utilizando diferentes solventes ou misturas de solventes para análise de difração de raios-X de monocristal, a obtenção destas estruturas será de importância para a correlação de dados experimentais e teóricos (já explorados neste trabalho por modelos semiempíricos).

A síntese dos compostos com gadolínio poderá ser feita para posterior determinação experimental do nível tripleto excitado (obtenção dos espectros de emissão a ~77K). Este resultado deverá permitir a comparação dos valores de tripletos calculados a partir dos modelos semiempíricos.

A avaliação da atuação dos compostos como camada emissora em dispositivos ópticos, tais como OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*, Diodo Orgânico Emissor de Luz) e LEECs (*Light Emitting Eletrochemical Cell*, Célula Eletroquímica Emissora de Luz) vêm sendo realizada em colaboração com outros grupos de pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, Alan G. **Inorganic Chemistry**. 2. ed. [s.l.]: Pearson, 2005.
2. COTTON, Simon. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. [s.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
3. SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A.. RARE EARTHS IN BRAZIL: HISTORICAL ASPECTS, PRODUCTION, AND PERSPECTIVES. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 4, p.753-760, mar. 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>.
4. KALYANI, N. Thejo; DHOBLE, S. J.. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology - A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 16, n. 5, p.2696-2723, jun. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.021>.
5. BÜNZLI, Jean-claude G.; PIGUET, Claude. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 34, n. 12, p.1048-1077, set. 2005. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b406082m>.
6. BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. In: GSCHNIDER, K. A. Jr.; BÜNZLI, J-C. G.; PECHARSKY, V. K. (Ed.). **Handbook on the physics and 53 chemistry of rare earths**. North-Holland: Elsevier, 2005. v. 35, cap. 225, p. 111-272. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)35003-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1273(05)35003-3).
7. AFONSO, S. et al. Photodegradation of avobenzone: Stabilization effect of antioxidants. **Journal Of Photochemistry And Photobiology B: Biology**, [s.l.], v. 140, p.36-40, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.07.004>.
8. QUIRINO, W.g. et al. Electroluminescence of a device based on europium β -diketonate with phosphine oxide complex. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 515, n. 3, p.927-931, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.066>.
9. ADATI, Renata et al. The Influence of Different Ammonium Cations on the Optical Properties of Tetrakis GdIII and EuIII Complexes. **Journal Of The Brazilian**

Chemical Society, [s.l.], v. 0, n. 0, p.1-10, abr. 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190073>.

10. DUTRA, José Diogo L.; BISPO, Thiago D.; FREIRE, Ricardo O.. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. *Journal Of Computational Chemistry*, [s.l.], v. 35, n. 10, p.772-775, 14 fev. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.23542>.
11. SILVA, Anderson I. S. et al. Europium Complexes: Luminescence Boost by a Single Efficient Antenna Ligand. **Acs Omega**, [s.l.], v. 2, n. 10, p.6786-6794, 17 out. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b00647>.
12. TOMA, Henrique Eisi. **Química de Coordenação, Organometálica e Catálise**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2016. 6 v. (Coleção de Química Conceitual).
13. ATKINS, Peter et al. **Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry**. 5. ed. New York: W. H. Freeman And Company, 2010.
14. FARIAS, Robson Fernandes de (Org.). **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. 2. ed. Campinas: Átomo, 2009. 420 p.
15. PETRUZZELLA, Emanuele et al. Microwave-assisted synthesis of the anticancer drug cisplatin, cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 44, n. 7, p.3384-3392, 07 jan. 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4dt03617d>.
16. LABINGER, Jay A.. Alfred Werner's Role in the mid-20th Century Flourishing of American Inorganic Chemistry. **Chimia International Journal For Chemistry**, [s.l.], v. 68, n. 5, p.292-296, 28 maio 2014. Swiss Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.2533/chimia.2014.292>. D
17. RODGERS, Glen E.. **Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid State Chemistry**. 3. ed. Belmont: Brooks/cole, 2012.
18. BÜNZLI, Jean-claude G.. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. **Journal Of Coordination Chemistry**, [s.l.], v. 67, n. 23-24, p.3706-3733, 25 set. 2014. <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2014.957201> d

19. GREENWOOD, Norman Neil; EARNSHAW, Alan. **Chemistry of The Elements**. 2. ed. Oxford: Butterworth Heineman, 1998.
20. HUANG, Chun-hui. **Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications**. Singapore: Wiley, 2010. 592 p.
21. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC RECOMMENDATIONS 2005**. [s.l.]. RSCPublishing, 2005. Disponível em: <https://www.iupac.org/cms/wp-content/uploads/2016/07/Red_Book_2005.pdf> Acesso em 03 nov. 2017.
22. SAMSONOV, G. V.; GIL'MAN, I. Ya.. Electronic structure and physical properties of the oxides of the lanthanides: A review. **Soviet Powder Metallurgy And Metal Ceramics**, [s.l.], v. 13, n. 11, p.925-932, nov. 1974. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00803200>.
23. TOMA, Henrique Eisi. **Estrutura Atômica, Ligações e Estereoquímica**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2013. 6 v. (Coleção de Química Conceitual).
24. BETTENCOURT-DIAS, Ana de. **Luminescence of Lanthanides Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials**. 1. ed. [s.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2014.
25. MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p.111-117, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>.
26. COTTON, Simon A.; RAITHBY, Paul R.. Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 340, p.220-231, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.011>.
27. LIND, M. D.; BYUNGKOOK, Lee; HOARD, J. L. Structure and Bonding in a Ten-Coordinate Lanthanum(III) Chelate of Ethylendiamineteraacetic Acid. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 87, n. 7, p.1611-1612, 5 abr. 1965. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01085a036>.
28. GUPTA, Abhishek et al. Gd-DTPA-Dopamine-Bisphytanyl Amphiphile: Synthesis, Characterisation and Relaxation Parameters of the Nanoassemblies and Their Potential as MRI Contrast Agents. **Chemistry - A European Journal**, [s.l.], v. 21,

n. 40, p.13950-13960, 13 ago. 2015. Wiley-Blackwell.
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201501905>.

29. SEITZ, Michael; OLIVER, Allen G.; RAYMOND, Kenneth N. The Lanthanide Contraction Revisited. **Journal of American Chemical Society**, [s.l.], v. 129, n. 1, p.11153-11160, 18 ago.2007. <http://dx.doi.org/10.1021/ja072750f>.

30. LIMA, Patrícia P.; MALTA, Oscar L.; ALVES JUNIOR, Severino. Estudos espectroscópicos de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 8, n. 9, p.805-808, 2005.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000500014>.

31. MAGENNIS, Steven W.; PARSONS, Simon; PIKRAMENOU, Zoe. Assembly of Hydrophobic Shells and Shields around Lanthanides. **Chemistry – A European Journal**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.5761-5771, jun. 2002. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3765\(20021216\)8:24<5761::AID-CHEM5761>3.0.CO;2-H](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3765(20021216)8:24<5761::AID-CHEM5761>3.0.CO;2-H).

32. MONTEIRO, Jorge Henrique Santos Klier. **Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dppmo**. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Licenciatura em Química, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2010.

33. BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 295, p.1-45, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.

34. BÜNZLI, Jean-claude G.. The europium(III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry. **Inorganica Chimica Acta**, [s.l.], v. 139, n. 1-2, p.219-222, dez. 1987. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)84084-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(00)84084-0).

35. SKOOG, Douglas, A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. THOMSON BROOKE/COLE: 2009.

36. ZHENG, Youxuan et al. A novel way to enhance electroluminescence performance based on soluble binary and ternary europium 1,1,1-trifluoroacetylacetonate complexes. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 336, n. 1-2, p.114-118, abr. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)01887-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0925-8388(01)01887-4).

37. WANG, Xiaolong; ZHOU, Shuxue; WU, Limin. Stability, UV shielding properties, and light conversion behavior of Eu(BMDM)₃@polysiloxane nanoparticles in water and polyurethane films. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 137, n. 2, p.644-651, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.070>.
38. BAUER, Herbert.; BLANC, Joseph.; ROSS, Daniel L.. Octacoordinate Chelates of Lanthanides. Two Series of Compounds. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 86, n. 23, p.5125-5131, dez. 1964. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01077a016>.
39. SÁ, G.F. de et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 196, n. 1, p.165-195, jan. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00054-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00054-5).
40. DUTRA, José Diogo Lisboa. **LUMPAC: Desenvolvimento e Aplicação de um Pacote Computacional para o Estudo de Estruturas Luminescentes a Base de Európio**. 2014. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.
41. ZALKIN, Allan; TEMPLETON, David H.; KARRAKER, David G.. Crystal and molecular structure of the heptacoordinate complex tris(diphenylpropanedionato)aquoholmium, Ho(PhCOCHCOPh)₃.H₂O. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 8, n. 12, p.2680-2684, dez. 1969. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ic50082a029>.
42. AHMED, Moawia O. et al. Anhydrous tris(dibenzoylmethanido)(o-phenanthroline)europium(III), [Eu(DBM)₃(Phen)]. **Acta Crystallographica Section e Structure Reports Online**, [s.l.], v. 59, n. 1, p.29-32, 24 dez. 2002. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s1600536802023036>.
43. RUAN, Limin et al. Preparation and characteristics of Eu(DBM)₃ phen: Synthesis, single-crystal structure and spectroscopic analysis. **Journal Of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1149, p.265-272, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.003>.
44. GUEDES, Marco Aurélio. **Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos Tetrakis(β-dicetonatos) de íons terras raras - Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e**

Tm³⁺. 2007. 161 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

45. SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2007.
46. GERASIMOVA, Tatiana P.; KATSYUBA, Sergey A.. Bipyridine and phenanthroline IR-spectral bands as indicators of metal spin state in hexacoordinated complexes of Fe(ii), Ni(ii) and Co(ii). **Dalton Trans.**, [s.l.], v. 42, n. 5, p.1787-1797, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2dt31922e>.
47. KANG, Jung-soo et al. Structures, and luminescence and magnetic properties of Ln(III) complexes bearing dibenzoylmethane ligand (Ln=Eu and Gd). **Journal Of Luminescence**, [s.l.], v. 178, p.368-374, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.008>.
48. FELINTO, Maria Cláudia França da Cunha. **ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE ALGUNS COMPOSTOS DE EURÓPIO(III) E NEODÍMIO(III)**. 1991. 218 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

APÊNDICE A – PREPARO DE SOLUÇÕES

Solução de Alaranjado de Xilenol 0,5%

Em um balão volumétrico de 10 mL dissolveu-se 50 mg de alaranjado de xilenol P.A. com água deionizada.

Solução de Hidróxido de Amônio 1 mol L⁻¹

Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 13,4 mL de hidróxido de amônio 28-30%. O volume foi aferido com água deionizada.

Solução de Hidróxido de Sódio 1 mol L⁻¹

Em um balão volumétrico de 100 mL dissolveu-se 3,9997 g de hidróxido de sódio P.A. com água deionizada.

Solução de Sal Dissódico de EDTA 0,01 mol L⁻¹

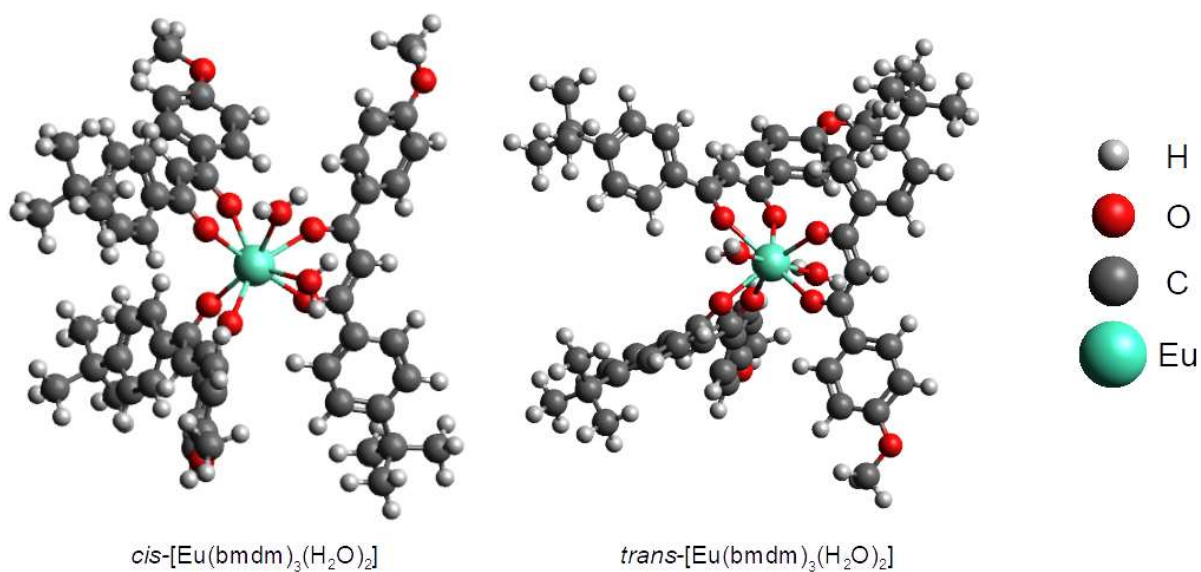
Em um balão volumétrico de 100 mL foi transferido 0,3722 g de sal dissódico de EDTA ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) e dissolvido com água deionizada.

Solução Tampão Acetato/Ácido Acético pH 5,9

Em um balão volumétrico de 100 mL foi adicionado 30 μL de ácido acético P.A. (99,7%) e 4,6 mL de uma solução de acetato de sódio 2 mol L^{-1} . A solução de acetato de sódio foi preparada anteriormente dissolvendo-se 27,2160 g de acetato de sódio trihidratado ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em um balão volumétrico de 100 mL. O volume foi completo com água deionizada e o pH ajustado quando necessário com o auxílio de peagâmetro adicionando-se ácido acético se necessário baixar o pH ou hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} se necessário aumentá-lo.

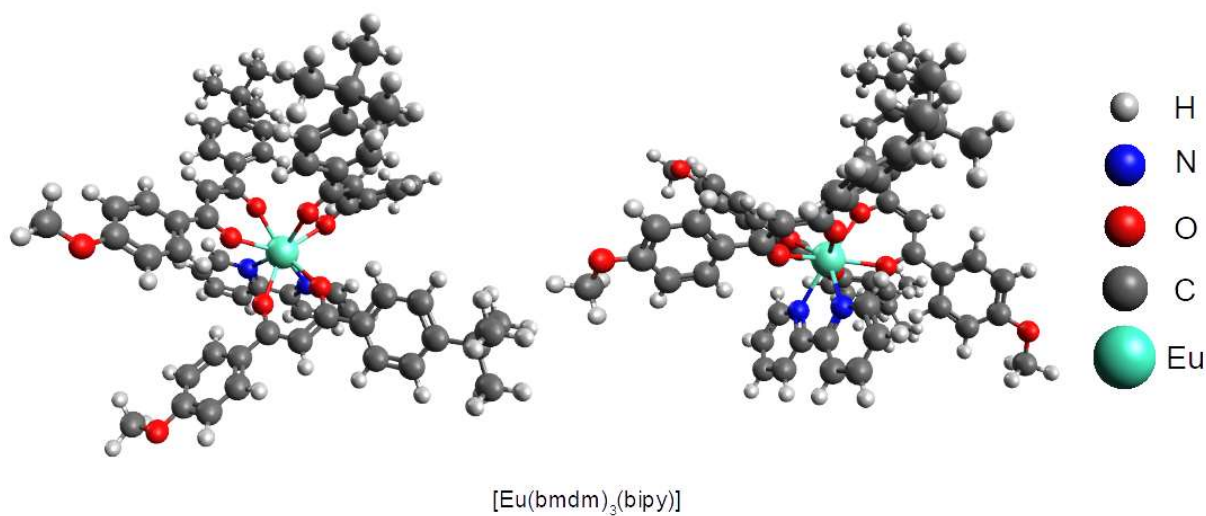
APÊNDICE B – ESTRUTURAS OTIMIZADAS DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Figura B-1. Geometrias do estado fundamental dos compostos *cis*-[Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] (a esquerda) e *trans*-[Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] (a direita), geradas pelo modelo semiempírico.



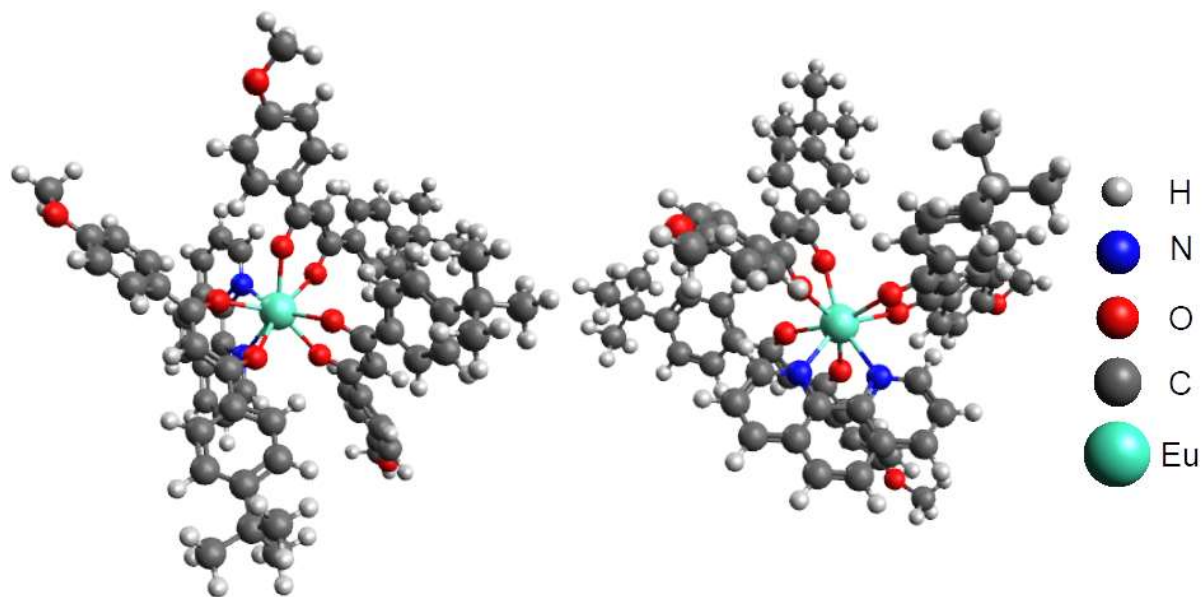
Fonte: Autoria Própria.

Figura B-2. Geometria do estado fundamental do composto [Eu(bmdm)₃(bipy)] gerada pelo modelo semiempírico.



Fonte: Autoria Própria.

Figura B-3. Geometria do estado fundamental do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ gerada pelo modelo semiempírico.



$[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$

Fonte: Autoria Própria.

**APÊNDICE C – COORDENADAS ESFÉRICAS DO POLIEDRO DE
COORDENAÇÃO**

**Tabela C-1. Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação dos isômeros dos compostos
de coordenação [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂]**

Composto	Átomo	r / Å	θ / °	φ / °
<i>cis</i> -[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	Eu	0,0000	0,0000	0,0000
	O1(H ₂ O)	2,3974	52,9801	-66,7522
	O2(H ₂ O)	2,3972	98,9722	9,7562
	O3(bmdm)	2,3757	47,6150	5,2344
	O4(bmdm)	2,3787	108,6844	58,6960
	O5(bmdm)	2,3843	34,3423	67,5257
	O6(bmdm)	2,3765	110,1026	89,2871
	O7(bmdm)	2,3753	168,5902	-33,8170
	O8(bmdm)	2,3732	112,4890	-18,8448
<i>trans</i> -[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	Eu	0,0000	0,0000	0,0000
	O1(H ₂ O)	2,3959	39,2430	-70,1635
	O2(H ₂ O)	2,3961	147,6228	61,4082
	O3(bmdm)	2,3747	79,9565	15,8587
	O4(bmdm)	2,3748	117,3496	-55,1908
	O5(bmdm)	2,3791	52,0913	3,0377
	O6(bmdm)	2,3786	65,9422	89,2747
	O7(bmdm)	2,3788	107,0452	50,7429
	O8(bmdm)	2,3786	112,1124	-33,1724

Fonte: Autoria Própria.

Tabela C-2. Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação dos compostos de coordenação [Eu(bmdm)₃(bipy)] e [Eu(bmdm)₃(phen)]

Composto	Átomo	r / Å	θ / °	φ / °
[Eu(bmdm) ₃ (bipy)]	Eu	0,0000	0,0000	0,0000
	N1(bipy)	2,5216	52,5605	-52,4961
	N2(bipy)	2,5209	93,6156	4,8150
	O1(bmdm)	2,3807	50,1563	4,1572
	O2(bmdm)	2,3858	109,1716	60,1096
	O3(bmdm)	2,3823	35,0689	62,6022
	O4(bmdm)	2,3841	109,3812	89,9975
	O5(bmdm)	2,3829	166,7217	-33,2817
	O6(bmdm)	2,3826	114,4574	-18,6574
[Eu(bmdm) ₃ (phen)]	Eu	0,0000	0,0000	0,0000
	N1(phen)	2,5231	52,4880	-51,2536
	N2(phen)	2,5211	91,9641	4,6374
	O1(bmdm)	2,3810	49,5417	4,9560
	O2(bmdm)	2,3861	108,9880	60,4458
	O3(bmdm)	2,3828	35,0735	61,8012
	O4(bmdm)	2,3847	109,5888	89,0717
	O5(bmdm)	2,3830	166,6090	-31,9007
	O6(bmdm)	2,3822	114,5512	-18,7272

Fonte: Autoria Própria.