

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

MARIA IZABEL XAVIER SCAPOLAN

**ESTUDO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE SAMÁRIO
CONTENDO LIGANTE β -DICETONATO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2019**

MARIA IZABEL XAVIER SCAPOLAN

**ESTUDO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE SAMÁRIO
CONTENDO LIGANTE β -DICETONATO**

Trabalho de conclusão de curso apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para avaliação de desempenho.

Orientadora: Prof. Dr. Renata Danielle Adati

CURITIBA
2019

Maria Izabel Xavier Scapolan

**ESTUDO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE SAMÁRIO
CONTENDO LIGANTE β -DICETONATO**

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:

Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira
UTFPR-CT

Prof. Dr. Juliana Regina Kloss
UTFPR-CT

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

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

Curitiba, 12 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço pelo privilégio da vida, por residir num universo tão vasto, interessante e cheio de mistérios. Agradeço aos grandes homens e mulheres que ao longo dos anos acumularam tanto conhecimento sobre ele, assim como também agradeço a todos que lutaram para que qualquer pessoa pudesse ter acesso a todo esse conteúdo, permitindo que nos dias de hoje, este trabalho, e tantos outros, pudessem ser realizados.

Agradeço também aos meus pais, Geraldo e Alessandra, que sempre me incentivaram, e me deram todo o apoio necessário. Muito obrigada por cada manhã que me fizeram levantar para ir à escola, pelas cobranças, broncas, pelos ensinamentos preciosos, por todo o amor, carinho e suporte. Espero um dia conseguir retribuir tudo o que fizeram por mim.

À Prof. Dr. Renata Danielle Adati, obrigada por toda a paciência que teve comigo ao longo desse tempo, por ter me ensinado e incentivado tanto, e por ter confiado em mim para realizar esse trabalho.

Agradeço também a todos os professores que passaram pela minha vida, todos são verdadeiros heróis e contribuíram de alguma forma não só na minha formação profissional, mas pessoal também.

Aos meus amigos, verdadeiros presentes que a universidade me deu, as melhores memórias desses anos são graças a vocês. Em especial, agradeço ao Jhol e Bruno, pela amizade que mantemos desde o começo do curso, espero ter nossas conversas sem sentido pelo resto da vida. A Mari, pelo companheirismo sem igual, por toda a força e apoio. E agradeço também ao pessoal do Laboratório de Síntese de Compostos Orgânicos e Luminescentes, Mari, Lucas, Dani, Maria, Thays, Gê, Ju e Mayara, obrigada pelos bons momentos, risadas, saquerinhas, desabafos e suporte. Formamos uma verdadeira família no laboratório EF102.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela infraestrutura e apoio financeiro. Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ-UTFPR) e ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, campus Araraquara (IQ-UNESP), pela infraestrutura para realização das análises.

RESUMO

SCAPOLAN, Maria Izabel Xavier. **Estudo de compostos de coordenação de samário contendo ligante β -dicetonato**. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Materiais luminescentes têm atraído grande interesse da comunidade científica devido a sua aplicação em dispositivos ópticos, como por exemplo, os OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz – *Organic Light-Emitting Diodes*), tecnologia amplamente estudada e melhorada nos últimos anos. É conhecido que parte da composição destes dispositivos pode ser constituída por filme fino luminescente, como por exemplo os que utilizam compostos de coordenação contendo lantanídeos (Ln^{3+}) como centro metálico, estes exibem emissão monocromática e alta eficiência quântica quando foto ou eletro-excitados. Um mecanismo de importância para excitar os Ln^{3+} , chamado efeito antena, é obtido por transferência de energia do Triplete (T) do ligante aos níveis emissores do metal. Uma classe de ligantes que tem se mostrado eficiente neste processo de sensibilização são as β -dicetonas (β -dic), estas podem formar dentre outros, compostos de fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Com a finalidade de intensificar a emissão, moléculas de água coordenadas, que suprimem a luminescência, podem ainda ser substituídas por outros ligantes cromóforos (L). Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar compostos de coordenação contendo Sm^{3+} , que possui emissão na região de laranja, e apesar de apresentar compostos de intensa luminescência, é pouco estudado, de fórmula geral $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{L})_x]$, sendo a β -dic bmdm = butil metoxidibenzoilmetano, molécula utilizada em formulações de protetores solares, que foi pouco estudada na coordenação com lantanídeos até o momento, mas que tem demonstrado bons resultados, e ligantes L= 1,10-fenantrolina (phen) e 2,2'-bipiridina (bipy), a partir do composto precursor $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e posteriormente, obter filmes desses compostos em uma matriz de poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA), visando estudo das propriedades ópticas e na tentativa de conferir maior resistência mecânica e térmica ao material. Para a síntese do complexo, uma relação estequiométrica 1: 3 de $\text{SmCl}_3\cdot\text{bmdm}$, a solução aquosa contendo o metal foi lentamente adicionada à solução etanólica do ligante, previamente desprotonado por NaOH (aq) 1 molL^{-1} . Os filmes foram preparados por dissolução de EVA (0,5g) em clorofórmio, 1 ou 5% (m/m%) de $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, dissolvido no mesmo solvente, foi adicionada à matriz. As estequiometrias foram confirmadas por CHN e titulação, como também previstas por modelos semiempíricos, $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$ e $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{bipy}]$ para os compostos. Ao comparar espectros de FTIR de ligante e compostos de coordenação, deslocamentos na banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ indicam a coordenação do ligante bmdm ao íon metálico. Espectros de absorção no UV-Vis mostraram que houve coordenação dos ligantes phen e bipy, e que houve intensa absorção na região do ultravioleta, característica interessante para aplicações em sensores ópticos, por exemplo. Espectros de emissão (77K) exibem bandas finas e intensas atribuídas às transições de Sm^{3+} (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$, $J=5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$), demonstrando que os ligantes atuam como antenas, transferindo energia para o centro metálico. Os polímeros dopados mostraram-se homogêneos e mantiveram as propriedades luminescentes dos compostos, e mais estudos sobre este sistema estão sendo realizados.

Palavras-chave: Lantanídeos. Luminescência. β -dicetonas. Poli(etileno-co-acetato de vinila).

ABSTRACT

SCAPOLAN, Maria Izabel Xavier. **Study of samarium coordination compounds containing β -diketone ligand.** Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Luminescent materials have attracted great interest from the scientific community due to their application in optical devices such as Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs), a technology widely studied and improved in recent years. It is known that part of the composition of these devices can be composed of thin luminescent film, for example those which use coordination compounds containing lanthanides (Ln^{3+}) as the metal center; these exhibit monochromatic emission and high quantum efficiency when photo or electro-excited. An important mechanism to excite the Ln^{3+} , called the antenna effect, is obtained by transferring energy from the Triplet (T) of the ligand to the levels emitting the metal. A class of ligand that has shown to be efficient in this process of sensitization are the β -diketones (β -dic), these may form, among others, compounds of the general formula $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. In order to intensify the emission, coordinated water molecules that suppress the luminescence can still be replaced by other chromophoric ligands (L). In this sense, the objective of this work is to synthesize and characterize samarium coordination compounds of the general formula $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{L})_x]$, where bmdm = butyl methoxydibenzoylmethane and L = 1,10-phenanthroline (phen) and 2,2'bipyridine (bipy), starting from the precursor compound $[\text{Ln}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ and subsequently obtain films by addition of the poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), to study the optical properties and in the attempt to give greater mechanical and thermal resistance to the material. For the synthesis of the complex, a 1: 3 stoichiometric ratio of SmCl_3 : bmdm was used, the aqueous solution containing the metal was slowly added to the ligand ethanolic solution, previously deprotonated by NaOH (aq) 1 molL^{-1} . The films were prepared by dissolving EVA pellets (0.5 g) in chloroform, 1 or 5% (w / w%) of $[\text{Ln}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, dissolved in the same solvent, was added to matrix. The stoichiometries were confirmed by CHN and titration, as also predicted by semiempirical models, as being $[\text{Ln}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ln}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$ and $[\text{Ln}(\text{bmdm})_3\text{bipy}]$ for the compounds. When comparing FTIR spectra of ligand and coordination compounds, displacements in the band referring to the stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ indicate the coordination of the bmdm ligand to the metal. Absorption spectra in UV-Vis indicate that there has been coordination of phen and bipy ligands, and that there is intense absorption in the ultraviolet region, an interesting feature for applications in optical sensors, for example. Emission spectra ($\sim 77\text{K}$) exhibit fine and intense bands attributed to the transitions of Sm^{3+} (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$, $J = 5/2, 7/2, 9/2$ and $11/2$), demonstrating that the ligands act as antennas, transferring energy to the metallic center. The doped polymers maintained the luminescent properties of the compounds, and further studies on this system are being carried out.

Keywords: Lanthanides. Luminescence. β -diketones. Poly (ethylene-co-vinyl acetate).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do complexo de esfera externa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	16
Figura 2: Alguns ligantes polidentados. (a) 2, 2 – bipyridil (bipy); (b) acetilacetato (acac); (c) etilenodiaminotetraacético (edta); (d) 1,10-fenantrolina (phen)	17
Figura 3: Configuração eletrônica dos lantanídeos e principais íons.	18
Figura 4: Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade dos orbitais $4f$, $5d$ e $6s$ do Ce.	18
Figura 5: Desdobramentos dos níveis de energia do Európio	19
Figura 6: Diagrama parcial de energia de alguns lantanídeos. Nível emissor destacado.	21
Figura 7: Esquema simplificado do mecanismo de excitação de Ln^{3+}	23
Figura 8: Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia de um ligante orgânico para íon Ln^{3+} . Onde CI = Conversão intersistemas, TE = Transferência de energia e (1) = Estado emissor do íon.	23
Figura 9: Estrutura geral das β - dicetonas.	24
Figura 10: Formação do acetilacetato	25
Figura 11: Estrutura do bultilmetoxidibenzoilmetano (bmdm).....	26
Figura 12: Estrutura de polímeros utilizados para encapsular e sensibilizar compostos de coordenação contendo lantanídeos. (a) poli- β -hidroxibutirato (PHB), (b)polivinilpirrolidona (PVP) e (c)polimetil-metacrilato (PMMA)	26
Figura 13: Estrutura do poli (etileno co-acetato de vinila).....	27
Figura 14: Fluxograma de síntese do composto $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	31
Figura 15: Espectros vibracionais de absorção no infravermelho do ligante bmdm e série de compostos de coordenação.....	36
Figura 16: Aproximação da região de 2000cm^{-1} à 400cm^{-1} dos espectros vibracionais de absorção no infravermelho do ligante bmdm e série de compostos de coordenação.	36
Figura 17: Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta e visível do ligante bmdm e série de compostos de coordenação.	37
Figura 18: Espectros de excitação dos compostos de coordenação $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$, utilizando $\lambda_{\text{em}}=648\text{nm}$	38
Figura 19: Espectros de emissão dos compostos de coordenação (a) $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$, utilizando $\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$	39
Figura 20: Espectro de emissão do composto de coordenação $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$, obtido à $\sim 77\text{K}$, utilizando $\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$	40

Figura 21: Estruturas da geometria do estado fundamental obtidas a partir de cálculos teóricos para os compostos (a) $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$ e (c) $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{bipy}]$	42
Figura 22: (a) Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta e visível dos filmes de EVA. (b) Aproximação da região das bandas características do polímero.	43
Figura 23: Espectros de excitação dos compostos de coordenação $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e filmes de EVA dopados com 1 e 5 % de $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{em}}=648\text{nm}$	44
Figura 24: Espectros de emissão dos filmes de EVA dopados com (a) 1 e (b) 5 % de $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$	45
Figura 25: Comparação dos espectros de emissão das amostras de EVA dopadas com $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Íons lantanídeos e respectiva cor de emissão mais comum.	20
Tabela 2: Fenômenos luminescentes.	22
Tabela 3: Procedência e pureza dos reagentes e solventes utilizados.....	30
Tabela 4: Porcentagens de C, H e Sm ³⁺ experimentais e calculadas dos compostos de coordenação sintetizados.....	34
Tabela 5: Atribuições dos modos vibracionais (cm ⁻¹) do ligante bmdm e série de compostos de coordenação.....	35
Tabela 6: Estados excitados calculados (cm ⁻¹) para os compostos [Sm(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂], [Sm(bmdm) ₃ bipy] e [Sm(bmdm) ₃ phen].....	41

LISTA DE ABREVIACOES

OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i>
Ln	Lantanídeo
β -dic	beta-dicetona
bmdm	Butil metoxidibenzoilmetano
Phen	1, 10-fenantrolina
Bipy	2, 2'-Bipiridil
acac	Acetilacetona
EDTA	cido etilenodiaminotetraacético
PHB	Poli (β -hidroxibutirato)
PVP	Poli (vinilpirrolidona)
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
EVA	Poli (etileno-co-acetato de vinila)
NC	Número de coordenao
CI	Conversão intersistemas
TE	Transferência de energia
SEP	Superfície de energia potencial
DFT	Density functional theory
LAMAQ	Laboratório Multiusuário de Análises Químicas
LSinCOL	Laboratório de Síntese de Compostos Orgânicos e Luminescentes

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivos Gerais.....	15
2.2. Objetivos Específicos	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1. Compostos de coordenação	16
3.2. Lantanídeos.....	17
3.3. Compostos de coordenação de lantanídeos e Efeito Antena	21
3.4. β – dicetonas	24
3.5. Matrizes poliméricas dopadas com íons Ln^{3+}	26
3.6. Modelagem molecular teórica.....	27
4. METODOLOGIA	30
4.1. Síntese do composto precursor	30
4.2. Síntese dos compostos $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{L})_x]$	30
4.3. Obtenção dos filmes de EVA dopados com $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	31
4.4. Caracterização dos compostos e filmes de EVA dopados com $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	32
4.4.1. Análise elementar e determinação quantitativa dos íons lantanídeos.....	32
4.4.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....	32
4.4.3. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível.	32
4.4.4. Espectroscopia de fotoluminescência.	32
4.5. Modelagem teórica.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. Síntese dos compostos e obtenção de monocristal.....	34
5.2. Análise elementar e determinação quantitativa dos íons lantanídeos	34
5.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	34

5.4. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível.....	37
5.5. Espectroscopia de fotoluminescência.....	38
5.6. Modelagem teórica dos compostos	41
5.7. Filmes de EVA dopados com $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	42
6. CONCLUSÃO	48
7. PERSPECTIVAS	49
REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

A criação de novos materiais luminescentes têm atraído o interesse da comunidade científica, e os complexos de lantanídeos (Ln) se mostraram ainda mais interessantes devido às suas propriedades como emissão monocromática e longos tempos de vida, podendo ser da ordem de milissegundos^{1,2}. Esses compostos (primeiramente utilizando Eu^{3+} e Tb^{3+} , posteriormente Sm^{3+} e Dy^{3+}) começaram a ser estudados em meados da década de setenta³, e possuem potencial para a aplicação em óptica molecular, foto-eletrônica e óptica não linear⁴. Na década de 1990 os estudos foram sobretudo, desencadeados pela potencial aplicação desses compostos em diodos emissores de luz orgânicos (*Organic Light-Emitting Diode* - OLED)⁵.

Compostos de coordenação contendo lantanídeos exibem propriedades peculiares: espectros de emissão característicos, com linhas finas e definidas, devido às transições intraconfiguracionais $f-f$ do metal^{6,7}. Porém, essas transições possuem baixa absorvidade molar, sendo da ordem de $\sim 10 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, visto que são proibidas pelas regras de Laporte⁸ ($\Delta L = \pm 1$) e de spin ($\Delta S = 0$). Quando o íon Ln^{3+} está coordenado a ligantes específicos, há relaxação das regras de seleção, e a partir de um mecanismo denominado efeito antena esses íons podem exibir emissão intensa. Esse mecanismo consiste na absorção de energia por parte de um ligante orgânico e posterior transferência de energia de seu nível tripleto (T) para o estado emissor do metal⁹.

O íon Eu^{3+} possui destaque nos estudos científicos envolvendo lantanídeos. Este íon, quando sensibilizado, exibe intensa emissão na região do vermelho devido a transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ onde $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 , além disso, devido sua estrutura eletrônica ($4f^6$), diferentes tipos de informações podem ser extraídas dos espectros de emissão e excitação, como processos de transferência de energia, eficiência quântica, características do campo ligante, simetria e interações de longo alcance^{10,11}. Em contraste, há pouco estudo sobre as propriedades dos compostos de coordenação de Sm^{3+} em comparação com Eu^{3+} , que se dá devido sua estrutura eletrônica complexa¹² ($4f^5$), que gera estados eletrônicos pelo menos duplamente degenerados quando perturbado por um campo cristalino¹³, apesar disso, seus compostos de coordenação também apresentam intensa luminescência, pois assim como no íon Eu^{3+} , seu nível emissor está próximo em energia dos níveis tripletos de diversos ligantes orgânicos¹⁰.

Especificamente, os compostos de coordenação de lantanídeos utilizando ligantes β -dicetonatos foram amplamente investigados, devido ao fato das β -dicetonas serem comercialmente disponíveis, e a síntese dos compostos de coordenação relativamente fáceis⁵. Esses compostos β -dicetonados de lantanídeos podem ser de fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$,

porém, é conhecido que o grupo O-H, da molécula de água, gera supressão da luminescência devido ao acoplamento vibrônico com o estado emissor do metal^{14,15,16}. Ao substituir as moléculas supressoras por outro ligante (L), geralmente moléculas orgânicas que possuem grupos cromóforos, pode ocorrer um efeito sinérgico, a inclusão deste novo ligante pode causar alterações no nível tripleto, maior absorvidade molar, e diminuição de perda de energia por processos não-radiativos, e assim a emissão do complexo vem a se tornar mais intensa^{14,17,18}, além de que, este ligante adicional pode conferir alguma funcionalidade ao composto resultante, como capacidade de formar filmes organizados¹⁹, compatibilidade com matrizes biológicas^{3,20}, ancoragem em nanopartículas, entre outros.

Das diferentes classes de beta-dicetonas, o butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm) possui alta absorção na região do ultravioleta (315 a 400 nm), e tem sido largamente utilizada em formulações de protetores solares²¹. É um reagente comercial que pode ser adquirido facilmente, e possui grande potencial para atuar como antena em compostos de coordenação contendo lantanídeos. Esta β -dicetona tem sido pouco estudada para este fim, inclusive visando aplicação em dispositivos ópticos, mas alguns estudos já demonstraram a preparação de compostos de coordenação de lantanídeos eletroluminescentes e com alta pureza de cor utilizando este ligante^{22,23}.

Em especial, matrizes poliméricas dopadas com compostos de coordenação luminescentes também têm se mostrado atrativos, uma vez que esses materiais preservam as propriedades ópticas e ainda conferem estabilidade térmica, resistência mecânica, além da capacidade de processamento^{24,25}. Dependendo da estrutura do polímero utilizado, este pode ainda atuar como sensibilizador do íon lantanídeo, removendo moléculas supressoras de luminescência, e transferindo energia ao metal²⁴, a presença de grupos carbonila na estrutura do polímero pode facilitar essa sensibilização, como relatado em estudos utilizando poli (β -hidroxibutirato) (PHB)²⁶, poli (vinilpirrolidona) (PVP)²⁷ e poli (metacrilato de metila) (PMMA)²⁴ como matriz. Estes filmes poliméricos dopados com íons lantanídeos, podem ser aplicados na fabricação de células solares, a exemplo dos filmes utilizando polimetilmetacrilato (PMMA) e poli(etileno co-acetato de vinila) (EVA), aumentando a performance do dispositivo^{3,28,29}.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Neste trabalho teve por objetivos a síntese e estudo de compostos de coordenação contendo samário de fórmula geral $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{L})_x]$, onde $\text{bmdm} = (1-(4\text{-metoxifenil})-3-(4\text{-tert-butilfenil})\text{propano-1,3-diona})$ ou butil metoxi-dibenzoil-metano, $\text{L} = 1,10\text{-fenantrolina}$ (phen), $2,2'$ -bipiridina (bipy) ou H_2O , e posteriormente obter filmes pela adição dos compostos em matriz de poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA), visto que os sistemas aqui propostos possuem potencial para serem aplicados na produção de dispositivos ópticos, devido às propriedades singulares dos complexos de lantanídeos.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar compostos de coordenação de fórmula geral $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{L})_x]$;
- Caracterizar os compostos obtidos através de diversas técnicas, para determinação estrutural e de outras propriedades, inclusive ópticas; como por exemplo: (i) Titulação complexométrica e quantificação do teor de CHN; (ii) Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, para análise dos grupos funcionais e modos de coordenação obtidos; (iii) Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis, (iv) Espectroscopia de fotoluminescência para análise das propriedades ópticas dos compostos;
- Realizar cálculos semiempíricos para a determinação da geometria do estado fundamental e previsão de estados excitados dos compostos de coordenação;
- Obter filmes de poli(etileno-co-acetato de vinila) dopados com diferentes concentrações de $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$;
- Caracterizar os filmes, para determinação de propriedades ópticas através de: (i) Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis, (ii) Espectroscopia de fotoluminescência.

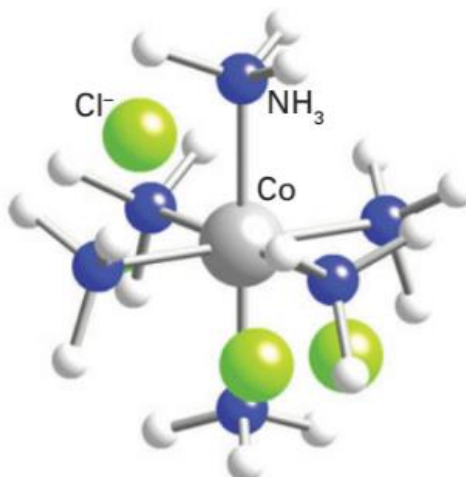
3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Compostos de coordenação

Compostos de coordenação são arranjos moleculares que consistem em um átomo central (geralmente metálico) ao qual está circundado de outras moléculas ou íons (ligantes)³⁰. Para Shriver, et al., está é a definição de complexo, enquanto o termo composto de coordenação é utilizado para designar um complexo neutro ou iônico onde pelo menos um íon é complexo. Já segundo a IUPAC um complexo é uma espécie química formada por associação de duas ou mais espécies (iônicas ou neutras). A ligação entre os componentes é normalmente mais fraca do que em uma ligação covalente³¹. O termo também é usado em diferentes contextos: é, portanto, melhor evitar quando uma alternativa mais explícita é aplicável, porém, em termos práticos, compostos de coordenação e complexos são utilizados como sinônimos na química inorgânica.

Os compostos de coordenação são combinações de um ácido de Lewis (íon metálico central) e uma, ou mais, bases de Lewis (ligantes). Quando os ligantes estão ligados diretamente ao átomo metálico, forma-se o complexo de esfera interna, e o número de átomos ligado ao metal (ou ligantes primários) é chamado número de coordenação (NC)³². Estes, podem associar-se eletrostaticamente com outros íons, formando assim um complexo de esfera externa. A Figura 1 possui a estrutura do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, um complexo de esfera externa.

Figura 1: Estrutura do complexo de esfera externa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

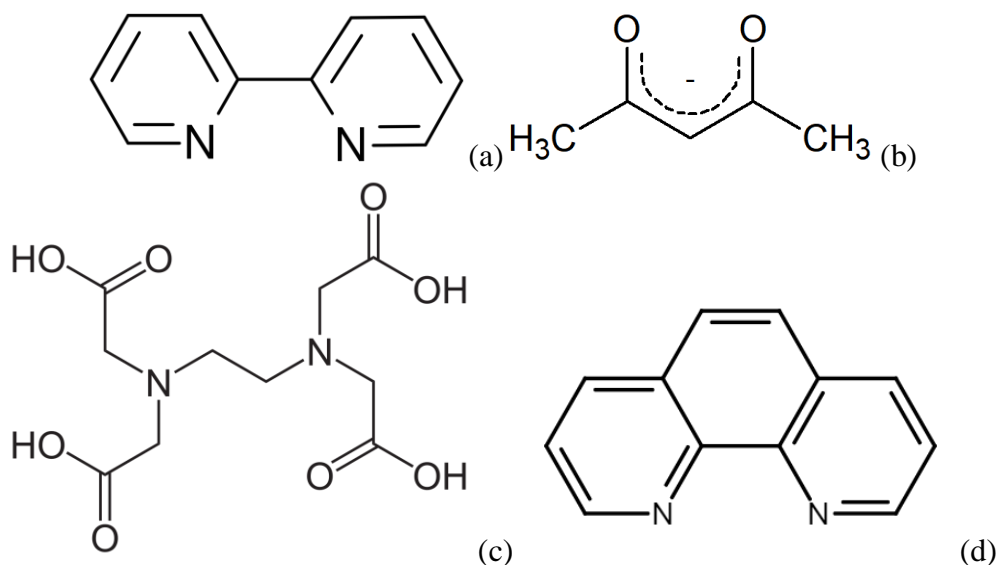


Fonte: Adaptado de ATKINS, 2010.

O número de coordenação de um complexo dependerá de fatores como o tamanho do íon central, interações espaciais entre ligantes e interações eletrônicas entre metal e ligantes³³.

Quando o ligante possui mais de um átomo doador em sua estrutura, logo, mais de um ponto de coordenação, este é chamado polidentado. Este tipo de ligante pode formar quelatos, compostos onde o ligante forma um anel com o metal central. A Figura 2 possui a estrutura de alguns ligantes polidentados.

Figura 2: Alguns ligantes polidentados. (a) 2,2 – bipyridil (bipy); (b) acetilacetato (acac); (c) etilendiaminotetraacético (edta); (d) 1,10-fenantrolina (phen)



Fonte: Autoria própria.

3.2. Lantanídeos

Lantanídeos são metais pertencentes do bloco *f* da tabela periódica e correspondem aos elementos do Lantânio ($Z=54$) ao Lutécio ($Z=71$), ao adicionar Escândio (Sc) e Ítrio (Y), a série passa se chamar “terras raras”³⁴.

Os lantanídeos possuem orbitais $4f$ que são gradualmente preenchidos ao longo da série, à medida que mais prótons são adicionados ao núcleo, esses orbitais rapidamente contraem, devido ao aumento da carga nuclear efetiva, e tornam-se mais estáveis que orbitais $5d$. Esta diminuição do raio dos átomos ao longo da série é chamada contração lantanídica³⁵. Na Figura 3 está a configuração eletrônica para os metais da série e na Figura 4 a distribuição gráfica da densidade de probabilidade radial dos orbitais do Cério (Ce), é possível observar como os orbitais $4f$ são blindados por orbitais mais externos, que faz com que sofram pouca influência do campo cristalino.

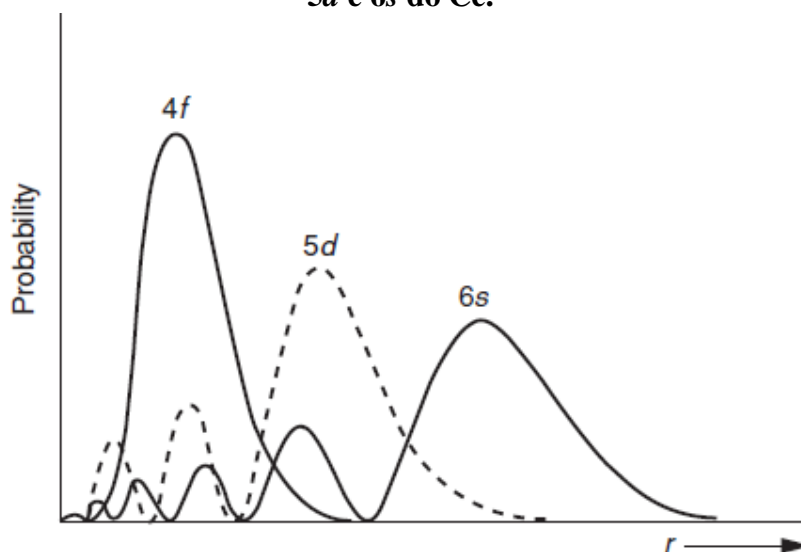
Esses metais são altamente eletropositivos e possuem preferência pelo estado de oxidação Ln (III), isso se dá pelo fato de que, quando os elétrons de valência *s* e *d* são removidos, os elétrons *f* são fortemente atraídos pelo núcleo³³. Portanto, neste estado de oxidação, os orbitais *f* não participam diretamente das ligações químicas, sofrem pouco efeito do campo cristalino e suas características atômicas, propriedades espectroscópicas e magnéticas, são mantidas^{33,35}.

Figura 3: Configuração eletrônica dos lantanídeos e principais íons.

	Atom	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ²⁺
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]		
Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	[Xe]	
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ⁴
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴		
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵		[Xe] 4f ⁶
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶		[Xe] 4f ⁷
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷		
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷	
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ¹⁰
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰		
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹		
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²		[Xe] 4f ¹³
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³		[Xe] 4f ¹⁴
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴		
Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]		

Fonte: Adaptado de COTTON, 2006.

Figura 4: Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade dos orbitais 4f, 5d e 6s do Ce.

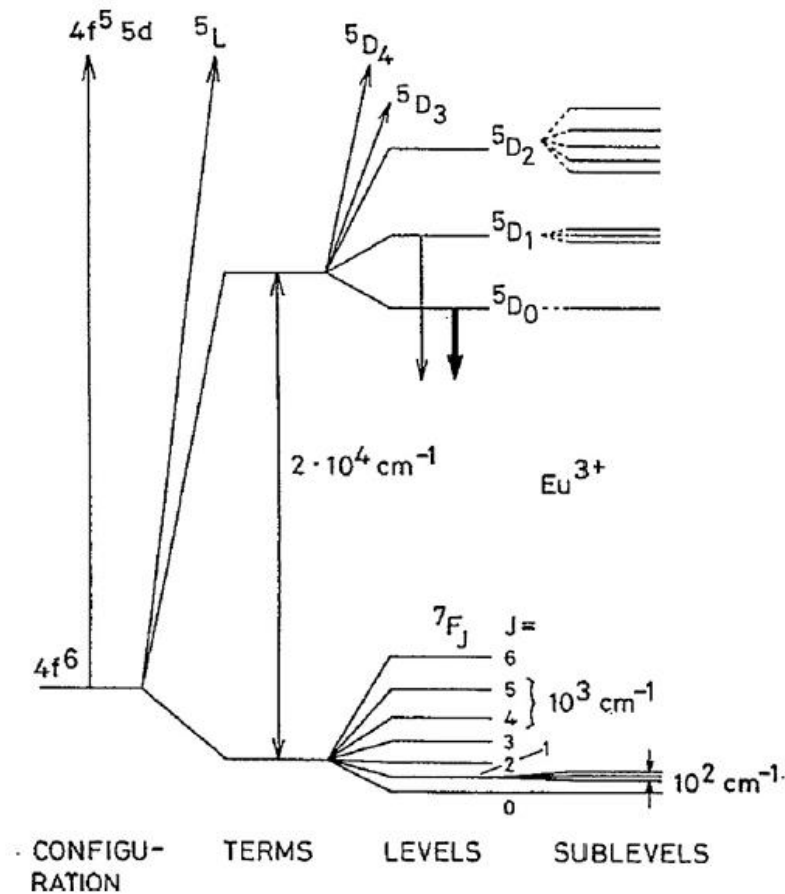


Fonte: Adaptado de COTTON, 2006.

Existem inúmeros microestados para configurações eletrônicas $4f^n$, e como os lantanídeos são sistemas de muito elétrons, a repulsão eletrônica não é desprezível, assim, uma

primeira quebra de degenerescência ocorre, devido acoplamento Russell – Saunders, sendo da ordem de $\sim 10000\text{cm}^{-1}$, neste acoplamento são somados vetorialmente os momentos de spin dos elétrons, dando origem ao momento de spin total (S), e são somados também, separadamente, todos os momentos angulares orbitais, dando origem ao momento angular orbital total ($L = 0, 1, 2, 3, \dots$ representado por S, P, D, F, G... exceto J). Outra quebra de degenerescência ocorre, num segundo acoplamento, mais fraco, denominado acoplamento spin – órbita, que ocorre devido a interação entre o momento de spin do elétron com o campo magnético criado pelo movimento dos outros elétrons ao redor do núcleo. Esse acoplamento, é então, a soma vetorial de L e S, e dá origem ao número quântico de momento angular total ($J = L+S$), este acoplamento é da ordem de $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$. Tendo isso em vista, são gerados termos espectroscópicos de forma geral $^{2S+1}L_J$. E por fim, o último desdobramento, da ordem de $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ é dado pelo campo cristalino, interação entre os elétrons 4f e elétrons dos ligantes, esta interação é de baixa intensidade pois os orbitais f estão blindados e sofrem pouca influência do campo^{7,8,35}. Na Figura 5 está exibido o desdobramento dos níveis de energia do európio.

Figura 5: Desdobramentos dos níveis de energia do Európio



Fonte: BINNEMANS, 2015.

Como os orbitais f interagem fracamente com os ligantes devido à blindagem, os acoplamentos com campo cristalino são baixos fazendo com que bandas de transições $4f - 4f$ de Ln^{3+} sejam estreitas³³. Essas transições podem ocorrer tanto pelo mecanismo de dipolo magnético quanto elétrico, sendo que o segundo é proibido pelas regras de Laporte³⁵, fazendo com que a intensidade de absorção e emissão seja baixa ($\sim 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

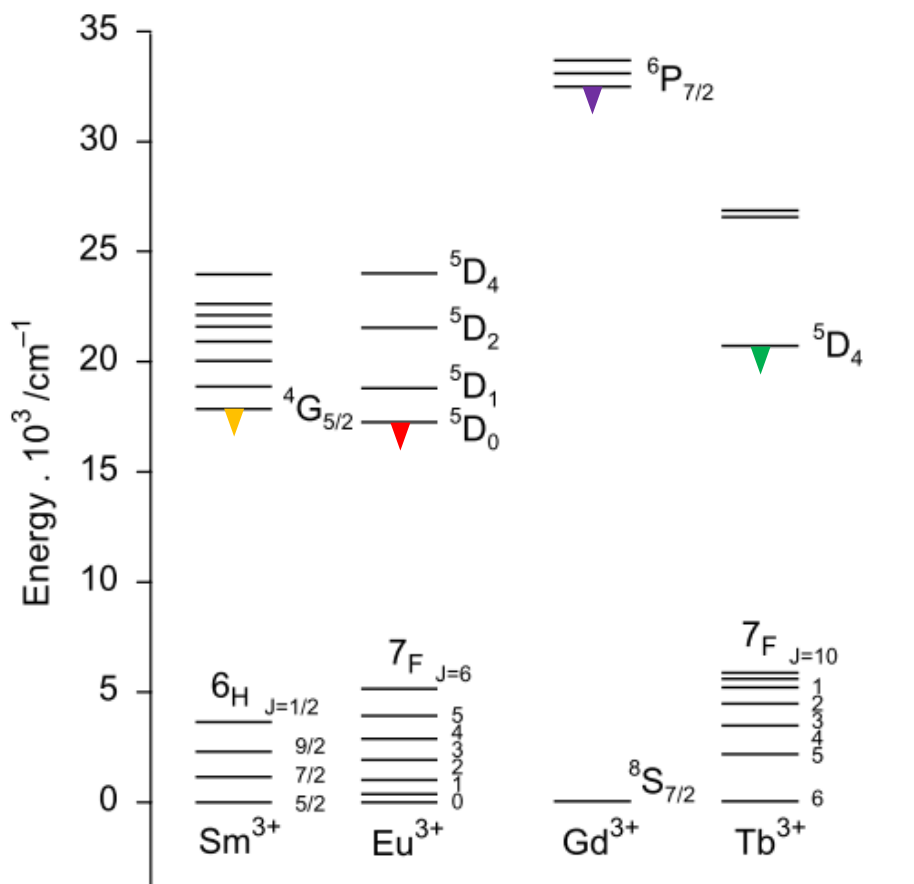
As transições por dipolo magnético devem satisfazer as regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$ e $\Delta L = 0$. Já as transições $4f - 4f$ através do mecanismo de dipolo elétrico são proibidas, mas devido aos acoplamentos spin – órbita, quebras de simetria ao redor do núcleo, e pequeno desdobramento pelo campo cristalino, há uma relaxação da regra^{16,36} e as transições ocorrem por um mecanismo denominado dipolo elétrico forçado, as regras de seleção para essa transição são $|\Delta J| \leq 6$ e $|\Delta J| = 2, 4, 6$ se $J = 0$; $\Delta L \leq 6$ e $\Delta S = 0$, e em geral são as mais intensas do espectro de emissão^{6,7,11,35}. Algumas das transições permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado são conhecidas como transições hipersensíveis, pois são altamente sensíveis a mudanças no ambiente químico³⁶.

A Figura 6 e a Tabela 1 apresentam o diagrama de níveis de energia de alguns lantanídeos, e a cor de emissão, respectivamente. O íon Sm^{3+} possui emissão na região do laranja devido a transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J=5/2; 7/2; 9/2$ e $11/2$). A transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético, sendo assim, não sofre mudanças causadas pelo campo cristalino, diferente da transição chamada hipersensitiva ($\Delta J = 2$), ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$, permitida por dipolo elétrico forçado, que muda de intensidade, forma e número de linhas, conforme há mudanças no ambiente químico em volta do íon¹¹. Neste sentido, pode-se realizar um estudo comparando as intensidades das duas transições para determinar a predominância dos mecanismos de dipolo elétrico ou magnético, e conseqüentemente obter informações sobre o ambiente químico em volta de Sm^{3+} . Comparações diretas podem ser feitas para o íon európio utilizando parâmetros de intensidades, que são calculados utilizando a teoria de Judd-Ofelt^{37,38}, atualmente existem *softwares* que realizam esses cálculos de forma teórica, assim como a partir de resultados experimentais, porém ainda são restritos ao Eu^{3+} .

Tabela 1: Íons lantanídeos e respectiva cor de emissão mais comum.

Ln^{3+}	Cor de emissão
Eu^{3+}	Vermelho
Tb^{3+}	Verde
Tm^{3+}	Azul
Gd^{3+}	Ultravioleta

Figura 6: Diagrama parcial de energia de alguns lantanídeos. Nível emissor destacado.



Fonte: Adaptado de TEOTONIO, 2005.

3.3. Compostos de coordenação de lantanídeos e Efeito Antena

Devido ao seu caráter eletropositivo, os lantanídeos são considerados ácidos duros, conforme classificação de Pearson, portanto, para uma ligação metal - ligante eficiente, o ligante deve possuir caráter de bases duras, contendo pontos de coordenação com átomos de oxigênio e nitrogênio⁵, por exemplo.

Os complexos de lantanídeos possuem altos números de coordenação (NC), podendo variar de 6 a 12, o mais comum é NC = 8, devido ao raio iônico grande, sendo de 94,7 pm para Eu³⁺, 92,3 pm para o Tb³⁺ e para Sm³⁺ 95,8 pm^{34,35}. Suas geometrias são determinadas principalmente por fatores estéricos entre os ligantes³⁵.

Diferente do íon Ln³⁺ livre, quando lantanídeos estão coordenados a ligantes específicos, podem apresentar intensa luminescência. A luminescência é a emissão espontânea de radiação de uma espécie excitada eletronicamente ou vibracionalmente que não

está em equilíbrio térmico com seu ambiente³⁹. Conforme se varia o modo de excitação, o fenômeno também muda (Tabela 2).

O fenômeno de fotoluminescência em compostos de coordenação contendo lantanídeos só é possível devido a um mecanismo denominado efeito antena, que é responsável por excitar os Ln^{3+} a partir da transferência de energia do estado tripleto de um ligante orgânico para o metal⁹. O ligante absorve radiação eletromagnética, fazendo com que os fótons sejam promovidos do estado singlete fundamental (S_0) para o primeiro estado excitado (S_1). A energia é convertida do estado S_1 para o estado tripleto (T) e por fim, a energia é transferida de T para o nível emissor do metal que irá decair radiativamente. Importante salientar que podem haver perdas de energia através de decaimento não-radiativos, ou pela fluorescência ou fosforescência do ligante orgânico.

Tabela 2: Fenômenos luminescentes.

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de fótons
Eletroluminescência	Campo elétrico
Triboluminescência	Atrito
Quimiluminescência	Reação química

A fluorescência é a perda de energia de forma radiativa onde não há mudanças na multiplicidade de spin ($\Delta S=0$). Enquanto na fosforescência a perda de energia ocorre da mesma forma, porém $\Delta S \neq 0$. Porém, em geral, o fenômeno onde a espécie emissora possui um estado excitado com tempo de vida (τ) de aproximadamente 10^{-6} a 1 segundo, é denominado fosforescente, e quando τ é da ordem de 10^{-10} a 10^{-7} segundos, denomina-se fluorescente¹⁵.

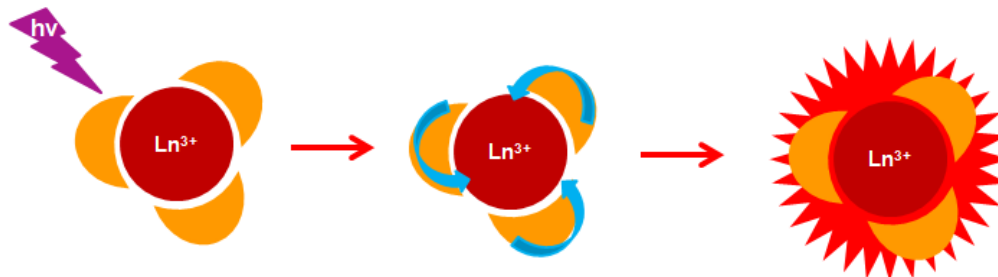
Para ser considerado uma antena eficiente, é preciso que o estado excitado do ligante orgânico esteja próximo, porém um pouco acima do nível emissor do íon lantanídeo⁹. Este nível excitado do ligante é um dos pontos determinantes na eficiência da emissão do composto, assim como a presença de grupos cromóforos na estrutura, contribuindo para alta absorvidade molar.

Um esquema simplificado está representado na Figura 7. O mecanismo de transferência está representado na Figura 8.

A transferência de energia entre o nível tripleto dos ligantes e o metal num complexo de lantanídeos pode ser estudada utilizando o íon Gd^{3+} . A luminescência para complexos com esse metal não é observada, pois não há ressonância entre seu estado emissor ($\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$) e o nível tripleto de muitos ligantes orgânicos que estão na faixa de 20000 e 26000 cm^{-1} , dessa

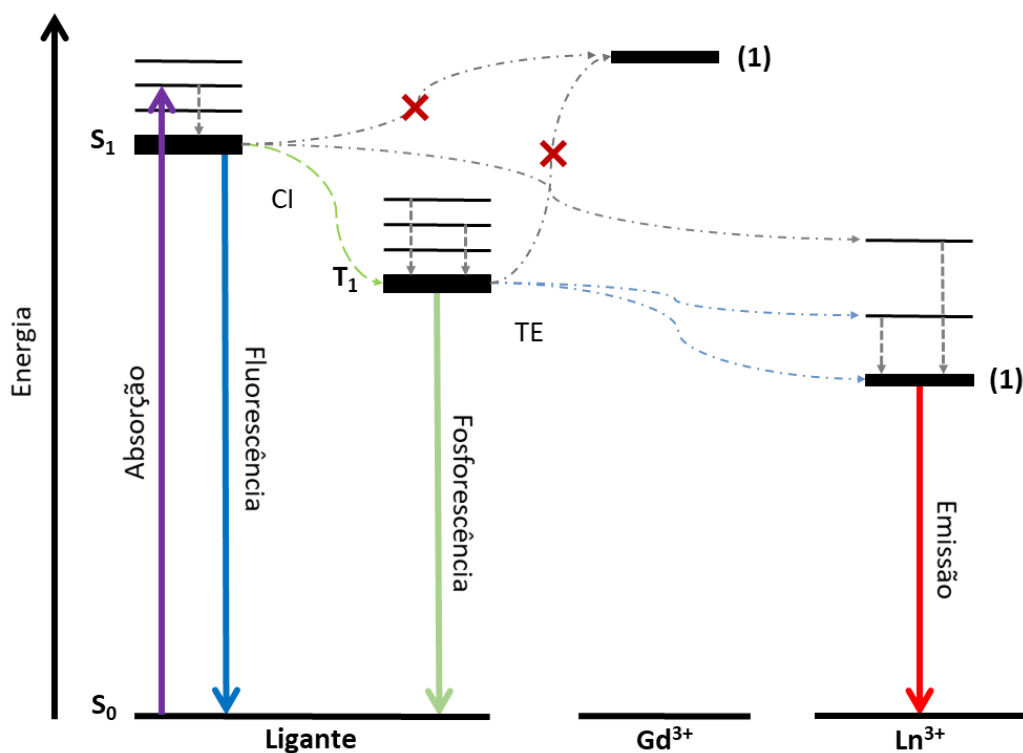
forma, a emissão observada é proveniente apenas dos ligantes, permitindo que a energia do nível tripleto seja mensurada ^{3,32}.

Figura 7: Esquema simplificado do mecanismo de excitação de Ln^{3+} .



Fonte: Autoria própria.

Figura 8: Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia de um ligante orgânico para íon Ln^{3+} . Onde CI = Conversão intersistemas, TE = Transferência de energia e (1) = Estado emissor do íon.



Fonte: Autoria própria.

A partir da promoção dos fótons para o primeiro estado excitado (S_1), os seguintes mecanismos podem ser observados⁶: i) O estado S_1 perde energia de forma não radiativa até atingir o estado T, que por transferência de energia, popula os estados excitados do íon lantanídeo. (ii) A energia do estado S_1 é transferida para o mais alto estado excitado do íon lantanídeo que decai não radiativamente, e popula o estado emissor do metal (1). iii) Ocorre

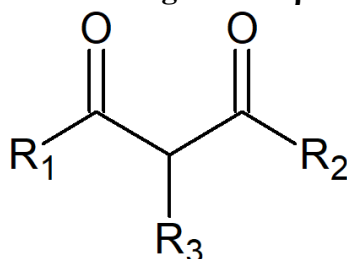
retrotransferência de energia entre estados excitados do metal e estado T (triplete) do ligante orgânico, inclusive com o estado emissor (1) do íon lantanídeo.

Neste sentido, a eficiência de emissão de um composto de coordenação contendo lantanídeos depende de alguns fatores, intimamente relacionados à natureza dos ligantes coordenados ao metal: (i) da presença de um campo ligante não simétrico em volta do íon, de forma que haja influência deste campo e, em consequência, relaxação das regras de seleção; (ii) da energia do tripleto do ligante, que deve ser acima do nível emissor do metal, para que haja transferência de energia; (iii) ausência de processos não-radiativos, a exemplo dos causados por grupos N-H, O-H e C-H e (iv) das taxas de transferência e retrotransferência de energia entre ligante e metal¹⁶.

3.4. β – dicetonas

As β - dicetonas são uma classe de compostos amplamente estudada na coordenação com lantanídeos, pois apresentam pontos de coordenação potencialmente eficientes, com átomos de oxigênio, bidentado e quelante. Os ligantes β -dicetonas possuem dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono que, em geral, possui átomos de hidrogênio como substituintes⁵. Sua estrutura geral está representada pela Figura 9.

Figura 9: Estrutura geral das β - dicetonas.



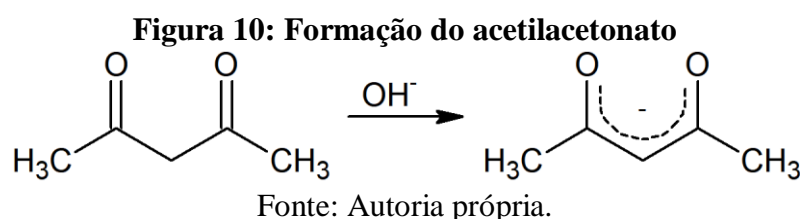
Fonte: Autoria própria

As β -dicetonas podem apresentar tautomerismo ceto-enólico. A sua forma enólica, quando na configuração *cis*, apresenta ligação de hidrogênio intramolecular^{5,6,40}. Os grupos R_1 e R_2 influenciam diretamente na proporção de espécies na forma ceto ou enol, além de fatores externos como solvente, presença de espécies em solução que possam interagir a partir de ligações de hidrogênio e temperatura. Além dos grupos R_1 e R_2 , R_3 também influencia nas proporções das formas ceto e enol, grupos alquila nesta posição, por exemplo, deslocam o equilíbrio para formação do enol⁵.

O equilíbrio é deslocado para formação de enol, quando R_1 e R_2 são grupos retiradores de elétrons, a proporção deste tautômero também aumenta a partir do uso de solventes menos polares, mas diminui com o aumento da temperatura⁵,

A acidez da β -dicetona e propriedades do complexo de lantanídeo correspondente também dependem de R_1 e R_2 . Esses substituintes irão modificar a energia do estado tripleto do ligante, fator que está relacionado à luminescência dos compostos de coordenação, quanto à acidez, esta é um fator importante, visto que para que haja coordenação ao íon metálico é necessário retirar um próton^{5,6,11}.

Ao desprotonar a β -dicetona, um hidrogênio é retirado do carbono α ou do grupo alcoólico, dependendo do tautômero. A presença de grupos retiradores de elétrons nas posições R_1 e R_2 aumentam a acidez, e a presença das duas carbonilas torna o hidrogênio do carbono α bastante ácido, facilitando sua retirada, que pode ser realizada com bases relativamente fracas⁵. A Figura 10 mostra a reação da formação acetilacetonato.

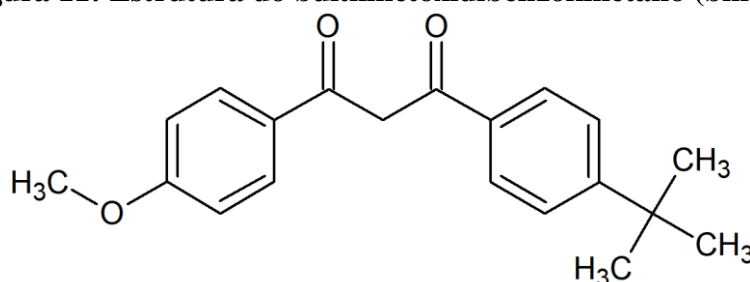


Esses ligantes podem formar complexos *tris* de fórmula geral $[Ln(\beta\text{-dic})_3]$, porém o mais comum é a formação de complexos com $NC = 8$, de fórmula geral $[Ln(\beta\text{-dic})_3(H_2O)_2]$ ou $[Ln(\beta\text{-dic})_3(L)_2]$, onde $L =$ ligante monodentado⁵. Como já descrito, os complexos $[Ln(\beta\text{-dic})_3(H_2O)_2]$ possuem duas moléculas de água coordenadas; oscilações das ligações O-H causam a supressão da luminescência, devido ao acoplamento vibrônico com o estado emissor do metal^{11,14,15}, porém, estas moléculas podem ser substituídas por outros ligantes, que contenham propriedades de interesse, como grupos cromóforos, para aumentar a intensidade de emissão do complexo, ou outras características estruturais para conferir funcionalidade ao composto. Esses ligantes podem conferir novas propriedades aos compostos de coordenação, como habilidade de formar filmes, ou de polimerizar-se, e também anfifilicidade.

O butilmetoxidizenziolmetano (bmdm) é uma β -dicetona que tem sido amplamente utilizada na produção de protetores solares^{21,22}, sua estrutura está representada na Figura 11. É uma molécula que possui as características de uma antena eficiente quando se trata de compostos de coordenação contendo lantanídeos: (i) pontos de coordenação eficientes, com átomos de oxigênio; (ii) alta absorvidade molar; (iii) absorção na região do ultravioleta (300

à 400 nm) e (iv) não há presença de ligações O-H e N-H. Esta molécula tem sido pouco estudada visando obtenção de compostos de alta eficiência luminosa e aplicação em dispositivos ópticos, mas dos poucos estudos existentes o bmdm mostrou-se promissor, autores relataram a síntese de compostos de coordenação com alta pureza de cor²³, compostos com alta estabilidade térmica⁴¹, além da aplicação na formação de filmes organizados⁴², na conformação de dispositivos eletroluminescentes²² e na obtenção de nanopartículas²¹.

Figura 11: Estrutura do butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm)



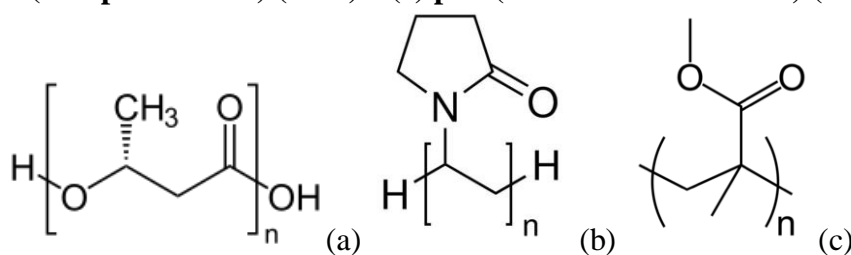
Fonte: Autoria própria.

3.5. Matrizes poliméricas dopadas com íons Ln³⁺

O estudo de polímeros dopados com lantanídeos têm crescido no ramo da fotônica devido o potencial que esses materiais apresentam quando se trata de aplicações em lasers, sensores e amplificadores¹⁸. A incorporação desses compostos em matrizes pode prevenir *quenching* por proximidade de centros luminescentes, além de melhorar estabilidade térmica, devido a imobilização, e também a capacidade de processamento do material^{24,43}.

A matriz polimérica pode também atuar como antena, intensificando a emissão do íon lantanídeo, seja por transferência de energia e/ou por retirar moléculas supressoras da esfera de coordenação²⁵, diversos autores relataram tal efeito, usando diferentes polímeros^{5,26,27,44,45}. A estrutura de alguns polímeros já utilizados para esse fim estão na Figura 12.

Figura 12: Estrutura de polímeros utilizados para encapsular e sensibilizar compostos de coordenação contendo lantanídeos. (a) poli (β-hidroxibutirato) (PHB), (b) poli (vinilpirrolidona) (PVP) e (c) poli (metacrilato de metila) (PMMA)

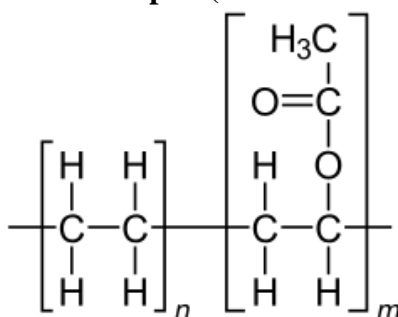


Fonte: Autoria própria.

Nota-se que todos os polímeros apresentados possuem algo em comum em suas estruturas: a presença de grupos C=O. Este grupo funcional é um ponto de coordenação eficiente quando se trata de lantanídeos, devido ao caráter eletronegativo do átomo de oxigênio.

O poli(etileno co-acetato de vinila) (EVA), Figura 13, destaca-se por desempenhar um papel importante na fabricação de células solares, ele é utilizado para encapsular as células devido sua capacidade de adesão ao vidro, transmissão de luz e resistência à umidade⁴⁶. Alguns autores relataram aumento da eficiência de células solares utilizando filmes de EVA dopados com íons lantanídeos^{28,47,48}, tornando interessante o estudo de diferentes compostos que possam ser utilizados como agentes dopantes dessa matriz.

Figura 13: Estrutura do poli (etileno-co-acetato de vinila)



Fonte: Autoria própria.

3.6. Modelagem molecular teórica

O aperfeiçoamento de computadores ao longo dos anos permitiu que a química quântica evoluísse, e a criação dos mais diferentes *softwares* tornou a aplicação desse campo da química facilitado, inclusive por pesquisadores experimentais, visto que ferramentas teóricas podem facilitar o entendimento de fenômenos que são difíceis de explicar apenas com resultados experimentais⁴⁹.

A geometria ao redor do íon lantanídeo em um composto de coordenação, é geralmente inferida a partir da análise de seus espectros de emissão, porém, devido a dificuldades experimentais na obtenção de monocristais da maioria destes compostos, a confirmação das estruturas é dificultada. Conseqüentemente, isso implica na necessidade de uma previsões teóricas dessas estruturas⁵⁰.

A determinação da geometria de equilíbrio de uma molécula computacionalmente, consiste no fornecimento de uma geometria de entrada, que posteriormente, será submetida a um algoritmo que irá alterar as posições atômicas até atingir um ponto estacionário da superfície de energia potencial (SEP). A SEP consiste numa superfície de energia calculada (E) em função

da geometria da molécula (q), ou seja, $E=f(q_1, q_2, \dots, q_n)$. Um ponto estacionário é aquele onde a derivada primeira se iguala à zero ($dE/dq=0$), quando $d^2E/dq^2 < 0$, temos um ponto estacionário equivalente a um estado de transição, quando $d^2E/dq^2 > 0$, este corresponderá a um mínimo de energia.

Os métodos aplicados para otimização de energia podem ser divididos em dois tipos: métodos de (i) Mecânica molecular e (ii) Métodos quânticos. O primeiro utiliza apenas potenciais clássicos e trata as moléculas como conjuntos de esferas ligadas por molas. O segundo, por sua vez, consiste em resolver a equação de Schrödinger, $H\Psi=E\Psi$ (H é o operador Hamiltoniano, Ψ a função de onda e E a energia total do sistema), para o sistema completo.

Os diversos métodos quânticos podem ser divididos em algumas classes, sendo elas: (i) os métodos Hartree-Fock, que não leva em consideração a correlação eletrônica, ou seja, trata a interação elétron-elétron de maneira média, são tratados como um sistema de partículas independentes; há também os (ii) métodos pós Hartree-Fock, que incluem a correlação eletrônica; os (iii) semiempíricos, que na maioria das vezes são baseados na metodologia Hartree-Fock onde algumas integrais são substituídas por parâmetros experimentais, este método em geral necessita de menores recursos computacionais; e os (iv) métodos que utilizam a densidade eletrônica como base e não funções de onda, chamados métodos DFT (*Density Functional Theory*).

Atualmente, para otimização da geometria de complexos de lantanídeos, utiliza-se métodos semiempíricos, os modelos *Sparkle*, eles garantem acurácia e baixo custo computacional com relação à outros métodos⁴⁹. Esses modelos *Sparkle* estão disponíveis no pacote MOPAC2016⁵¹.

Para o cálculo de estados excitados dos complexos, pode ser utilizado o método semiempírico INDO/S, presente no programa ORCA⁵². Esta metodologia também garante resultados satisfatórios (precisão em torno de 1000cm^{-1}) com baixo custo computacional^{11,49}.

O *software* LUMPAC⁵³, de código aberto, foi desenvolvido por pesquisadores da Universidade Federal de Sergipe (UFS), no intuito de facilitar o uso de ferramentas teóricas no estudo de compostos de coordenação contendo lantanídeos, principalmente para a comunidade experimental. Ele possui quatro módulos, e quando necessário faz integração com outros programas, como MOPAC e ORCA. Seus módulos são: (i) Otimização de geometria; (ii) cálculo dos estados excitados; (iii) cálculo de propriedades espectroscópicas, como parâmetros de intensidade experimentais, taxas de emissão radiativas e não radiativas, e eficiência quântica, isto a partir de dados experimentais, cálculo teórico de parâmetros de intensidade, cálculo de

taxas de transferência, e cálculo do espectro de absorção teórico. E o quarto módulo (iv) consiste em um conversor de arquivos⁵³.

Neste sentido, resultados teóricos e experimentais podem ser utilizados para o entendimento dos mais diferentes sistemas contendo lantanídeos, assim como podem também ser comparados e previsões de propriedades e estruturas podem ser obtidos. No presente trabalho utilizar-se-á as ferramentas do LUMPAC para previsão de geometrias e cálculo de estados excitados.

4. METODOLOGIA

Para a síntese dos compostos e preparação dos filmes foram utilizados os reagentes e solventes especificados na Tabela 3.

Tabela 3: Procedência e pureza dos reagentes e solventes utilizados.

Reagente	Fórmula	Procedência
Óxido de Samário 99,9%	Sm ₂ O ₃	Spectrum
Butilmetoxidibenzoilmetano	C ₂₀ H ₂₁ O ₃	Merck KGaA
2,2'-bipiridina 98,0%	C ₁₀ H ₈ N ₂	Sigma-Aldrich
1,10-fenantrolina 99,0%	C ₁₂ H ₈ N ₂	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico PA 37,77%	HCl	Neon
Hidróxido de Sódio 99,8%	NaOH	Neon
Etanol PA 99,8%	CH ₃ CH ₂ OH	Neon
Poli (etileno-co-acetato de vinila)	(CH ₂ CH ₂) _n (CH ₂ CHOCOCH ₃) _m	Braskem/SA
Clorofórmio PA 99,8%	CHCl ₃	Sigma-Aldrich

4.1. Síntese do composto precursor

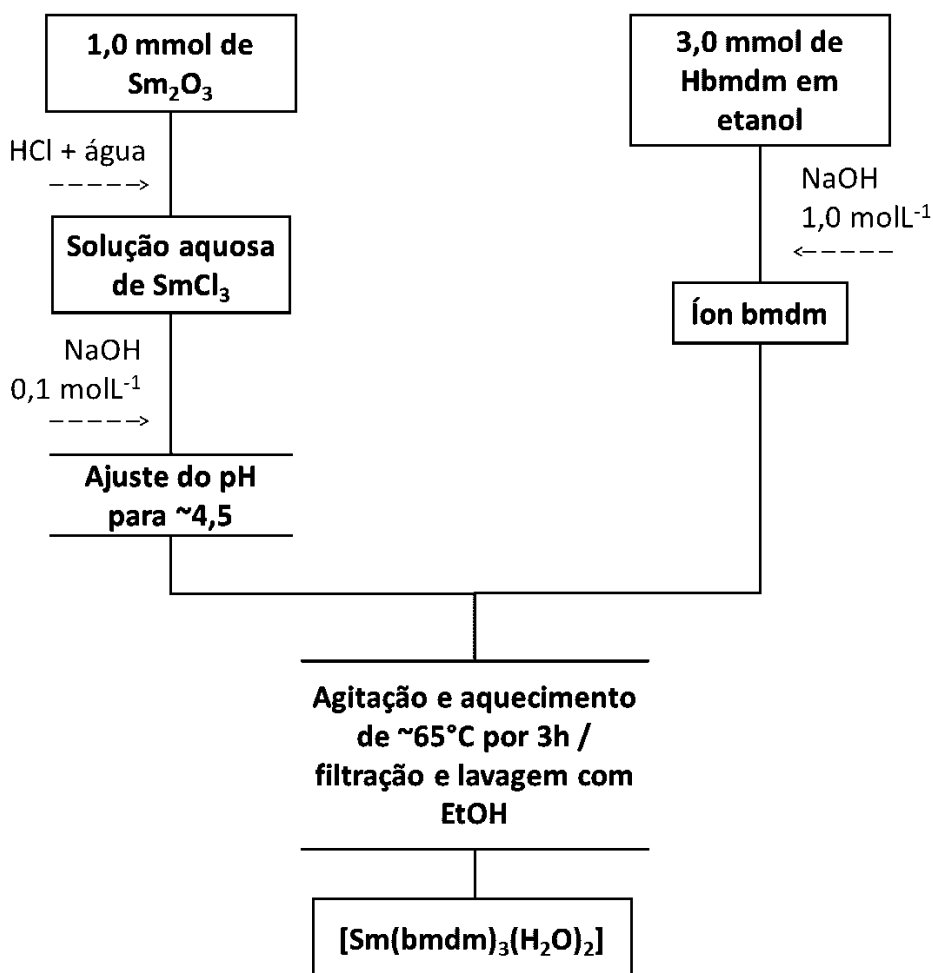
A síntese do composto precursor, [Sm(bmdm)₃(H₂O)₂], foi realizada segundo metodologia descrita por Melby, 1964. A síntese consiste em reagir uma solução aquosa de SmCl₃ de pH=4,5 com uma solução etanólica da β-dicetona desprotonada, na proporção de 1:3 de SmCl₃:bmdm, sob agitação magnética e aquecimento, de aproximadamente, 60°C por 3h. Para precipitação, adicionou-se 100mL de água³⁸. Após precipitação, o sólido foi filtrado à vácuo e lavado com etanol gelado, e seco em um dessecador. As soluções-mães das sínteses foram armazenadas na tentativa de obtenção de monocristais. A Figura 14 contém o fluxograma da síntese do composto.

4.2. Síntese dos compostos [Sm(bmdm)₃(L)_x]

Para a síntese dos compostos [Sm(bmdm)₃(L)], uma proporção de 1:1 de [Sm(bmdm)₃(H₂O)]:L, foi utilizada, onde L=phen ou bipy. Os reagentes foram diluídos em etanol, a solução contendo composto de coordenação precursor foi adicionado lentamente sobre a solução de ligante, sob agitação magnética e temperatura de aproximadamente 50°C. Após a

precipitação, o sólido foi filtrado à vácuo e lavado com etanol gelado, e seco em um dessecador. As soluções-mães das sínteses foram armazenadas na tentativa de obtenção de monocristais.

Figura 14: Fluxograma de síntese do composto $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.



Fonte: Autoria própria.

4.3. Obtenção dos filmes de EVA dopados com $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os filmes foram obtidos a partir da dissolução de 0,5g de Poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA) com teor acetato de vinila 18-19% (m/m), gentilmente cedidos por pesquisadores do Laboratório de Materiais Poliméricos (LaMaPo) da UTFPR, em 30mL de clorofórmio, sob agitação magnética e aquecimento por cerca de 1h, em seguida foi adicionada uma solução de $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em clorofórmio, nas proporções de 1 ou 5% (m/m). Após a mistura, a solução foi vertida em placas de petri do mesmo tamanho. A solução manteve-se a temperatura ambiente, dentro de capela, para evaporação do solvente por 8h.

4.4. Caracterização dos compostos e filmes de EVA dopados com $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

4.4.1. Análise elementar e determinação quantitativa dos íons lantanídeos.

Os compostos foram digeridos com uma gota de HCl concentrado e diluídos com 10 gotas de etanol. Em seguida, adicionou-se lentamente 3 ml da solução tampão de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ de pH 5,9 e uma gota do indicador Xylenol orange. A solução foi titulada com EDTA $0,01\text{ molL}^{-1}$ empregado uma micropipeta, até observar-se a mudança de cor de salmão para amarelo⁵⁴.

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

4.4.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.

Os espectros dos complexos e ligantes foram obtidos a partir de pastilhas de KBr e composto de interesse. O intervalo espectral registrado foi de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 1 cm^{-1} , utilizando-se um espectrômetro FT-IR PERKIN ELMER 2000, do Instituto de Química Unesp Araraquara.

4.4.3. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível.

Os espectros de absorção dos compostos foram obtidos a partir de soluções a temperatura ambiente, em cubeta de quartzo. Espectros dos filmes foram obtidos a partir de uma amostra do filme. Os dados foram registrados no LAMAQ-UTFPR em um espectrofotômetro VARIAN Cary50.

4.4.4. Espectroscopia de fotoluminescência.

Espectros de emissão, caracterizados na forma de pó, foram estudados no Instituto de Química Unesp Araraquara. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro SHAMROCK 163 da Andor Tech., sendo que a detecção foi realizada através da fibra-óptica (SR-OPT-8050 da RoMack Inc., one way fiber bundle, $100\text{ }\mu\text{m}$ core, HON-UV/VIS, 6,0 m) acoplada ao espectrofotômetro. A grade de difração do equipamento é de $600\text{ linhas mm}^{-1}$ e detector tipo

câmera CCD iDus DV401A-BV da Andor Tech. De 1024 x 127 pixels. Espectros dos filmes também foram obtidos nestas condições.

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

4.5. Modelagem teórica

As geometrias otimizadas foram obtidas por métodos teóricos. Primeiramente a estrutura foi modelada no programa HyperChem. Em seguida, os dados das coordenadas obtidas, são utilizados para otimização de geometria no programa LUMPAC, através do pacote MOPAC2016, utilizando o modelo semi-empírico *sparkle*/AM1. A partir da geometria otimizada, dados sobre estados excitados e espectros de absorção foram obtidos utilizando o método INDO/S-CIS, do programa Orca.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese dos compostos e obtenção de monocristal

Obteve-se um sólido amarelo de $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ com rendimento da síntese de 82,52%, de luminescência no laranja pouco intenso. Para a síntese com ligante phen, o rendimento foi de 60,18%, e houve formação de um sólido branco amarelado de intensa luminescência quando fotoexcitado. Já para a síntese utilizando bipy, obteve-se um sólido fino, amarelo claro, também de intensa luminescência. Houve dificuldade no cálculo do rendimento desta síntese pois parte do material não foi recuperado adequadamente durante etapa de filtração. Para nenhuma das sínteses houve obtenção de monocristal, porém testes de solubilidade e tentativas de recristalização serão realizadas.

5.2. Análise elementar e determinação quantitativa dos íons lantanídeos

A titulação complexométrica com EDTA assim como a determinação de carbono, são etapas importantes para a determinação da estequiometria dos compostos sintetizados. O teor de Sm^{3+} , C e H em cada amostra estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Porcentagens de C, H e Sm^{3+} experimentais e calculadas dos compostos de coordenação sintetizados.

Compostos	% Ln calc	% Ln exp.	% C calc	% C exp	% H calc	% H exp
$[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	13,49	13,16	64,66	64,38	6,06	5,97
$[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$	11,94	11,28	68,70	68,67	5,68	5,42
$[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$	12,17	12,40	68,09	68,45	5,80	4,99

Os valores obtidos experimentalmente, tanto da porcentagem de metal quanto de carbono e hidrogênio, estão de acordo com as estequiometrias propostas.

5.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho pode fornecer informações relevantes quanto ao modo de coordenação dos ligantes ao centro metálico. No caso das β -dicetonas, espera-se que a coordenação se dê pelos átomos de oxigênio das carbonilas, formando um quelato, neste caso, há um enfraquecimento da ligação $\text{C}=\text{O}$, que pode ser

evidenciado pela aparição deste modo de vibração em menores números de onda, assim como o não surgimento da banda de $\nu_{as}(C=O)$. Os espectros de infravermelho de ligantes e compostos de coordenação foram obtidos, e comparados, no intuito de definir o modo de coordenação.

Na Figura 15 estão os espectros obtidos para ligante e complexos, na Figura 16 a aproximação da região de 1800cm^{-1} à 400cm^{-1} dos espectros. Na Tabela 5 estão as atribuições dos modos vibracionais⁵⁵ dos compostos sintetizados e ligante bmdm.

Tabela 5: Atribuições dos modos vibracionais (cm^{-1}) do ligante bmdm e série de compostos de coordenação.

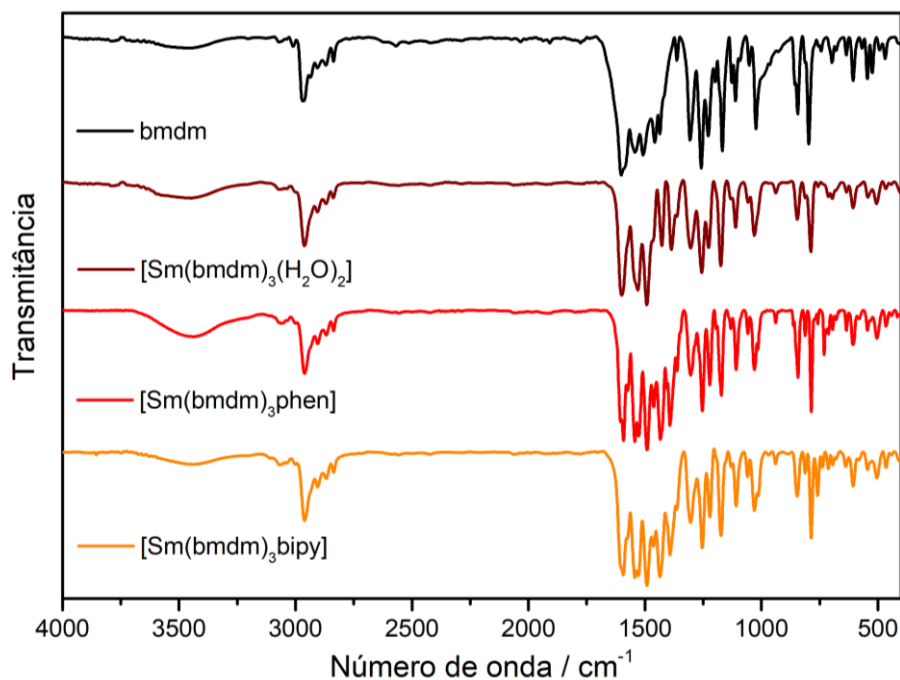
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_{as}(\text{C=O})$	$\nu_s(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O-C})$
bmdm	3445 - 3270	1632	1604,01	1585,7 – 1307, 4	-	1226,0 1177,1
[Sm(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	3445 - 3270	-	1597,7	1573,7 – 1305, 4	-	1222,1 1176,9
[Sm(bmdm) ₃ phen]	3445 - 3270	-	1591,9	1602,6 – 1305, 5	1433,5	1221,7 1176,8
[Sm(bmdm) ₃ bipy]	3445 - 3270	-	1592,3	1603,1 – 1305, 4	1434,5	1222,3 1177,1

Para todas as amostras houve aparecimento de uma banda larga e com baixa intensidade relativa na região de 3500cm^{-1} , que pode estar relacionado às moléculas água adsorvidas na superfície dos compostos. Excetuando-se o complexo [Sm(bmdm)₃(H₂O)₂], que possui as moléculas de água coordenadas, modo de coordenação evidenciado na região de $3450,8\text{ cm}^{-1}$.

As β -dicetonas existem na forma ceto e enol, em sua forma enol há presença de ligação de hidrogênio intramolecular, devido a isso, no seu espectro vibracional surge uma banda larga na região entre 1640 e 1580 cm^{-1} , referente aos modos vibracionais simétricos e assimétricos da ligação C-O do enol e C=O da cetona⁵⁵. Observa-se no espectro do ligante livre esta característica larga da banda, que se perde ao coordenar ao metal, visto que alguns modos de vibração já não existem mais devido a formação do quelato.

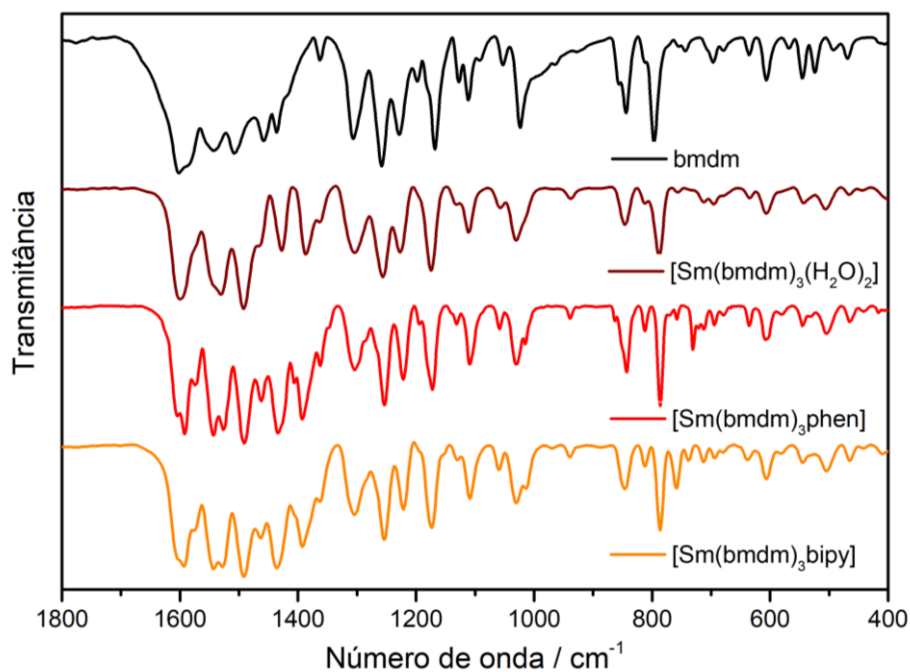
Na região de $\sim 1600\text{cm}^{-1}$, também é possível observar que houve pequeno deslocamento da banda referente ao estiramento $\nu_s(\text{C=O})$ ao comparar espectros de ligante e complexos, o deslocamento evidencia coordenação do ligante β -dicetonato ao centro metálico pelo grupo funcional. Este pequeno deslocamento pode indicar que o tipo de interação entre ligante e metal tem pouco caráter covalente, e assim não interfere tão fortemente na ligação C=O.

Figura 15: Espectros vibracionais de absorção no infravermelho do ligante bmdm e série de compostos de coordenação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 16: Aproximação da região de 1800cm⁻¹ à 400cm⁻¹ dos espectros vibracionais de absorção no infravermelho do ligante bmdm e série de compostos de coordenação.



Fonte: Autoria própria.

A mudança no perfil dos espectros do complexo, como alargamento de bandas e mudanças nas intensidades, também pode ser um indicativo da coordenação⁶, além de deslocamentos de bandas referentes a outros modos vibracionais como $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$.

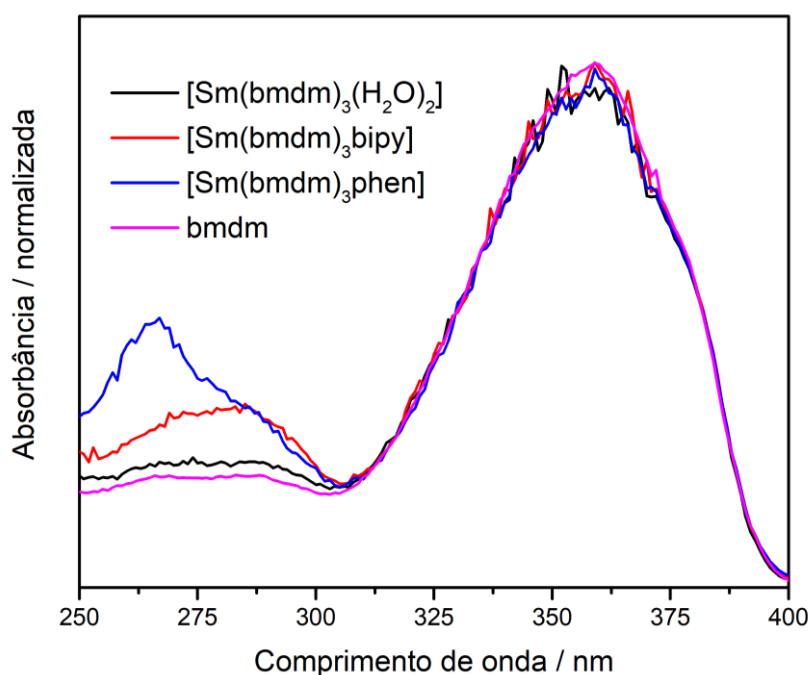
A atribuição de bandas referentes ao modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{N})$ dos ligantes bipy e phen foi dificultada, por estarem localizadas em uma região de difícil interpretação, principalmente devido a presença de bandas como deformações de esqueleto dos anéis aromáticos⁵⁵, mas foram atribuídas a bandas na região de 1430 cm^{-1} . A coordenação desses ligantes nos compostos, pode ser indicada pela mudança no perfil de algumas bandas, principalmente na região de $800\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$, relacionadas a deformações angulares fora do plano dos anéis aromáticos, e na região de $1600\text{ a }1300\text{ cm}^{-1}$, relacionada a deformações axiais desses anéis, visto que os ligantes bipy e phen possuem este grupo funcional, levando ao surgimento de novas bandas.

Bandas de ligações C-H de carbonos sp^3 e sp^2 também são observados nos espectros, assim como bandas de baixa intensidade entre $2000\text{ e }1600\text{ cm}^{-1}$ relacionados aos harmônicos dos anéis aromáticos.

5.4. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível

Os espectros de absorção, normalizados, obtidos para a série de complexos e ligante bmdm estão presentes na Figura 17.

Figura 17: Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta e visível do ligante bmdm e série de compostos de coordenação.



Fonte: Autoria própria.

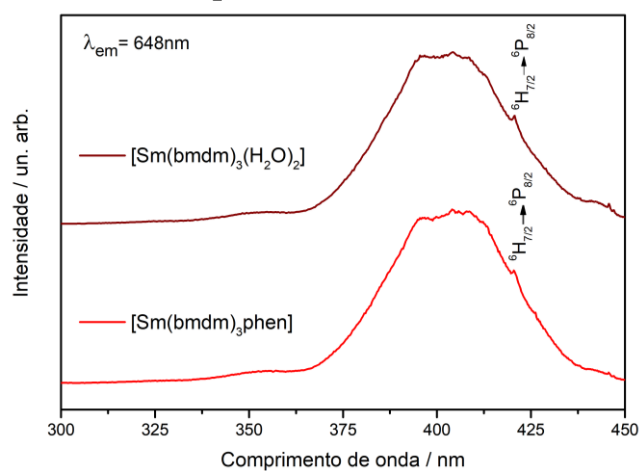
Em todos os espectros observa-se absorção com máximo em 357,8 nm atribuído a transição $n \rightarrow \pi^*$ do ligante bmdm, assim como transições $\pi \rightarrow \pi^*$ em aproximadamente 280,0 nm. O perfil dos espectros é semelhante, em especial no intervalo de 325-380 nm, indicando que houve pouca variação estrutural no ligante β -dicetonato quando coordenado ao metal. A forma enol das β -dicetonas possui estrutura de ressonância muito semelhante a encontrada quando há coordenação do metal, sendo que no enol forma-se um anel devido ligação de hidrogênio intramolecular, e no composto de coordenação, com o metal. Neste sentido, em solução a forma enólica pode ter sido favorecida, fazendo com que não haja diferenças entre os perfis dos espectros. De forma semelhante, a introdução de um novo ligante na esfera de coordenação, bipy ou phen, não causou deslocamentos significativos, indicando que sua presença não perturba o efeito quelato da β -dicetona.

A presença de bandas referentes aos ligantes bipy e phen nos espectros dos complexos, respectivamente em 290,0 nm e 265,5 nm, indica que houve coordenação ao centro metálico. As bandas são referentes a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos.

5.5. Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação dos compostos $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$, na forma de pó, foram obtidos à temperatura ambiente monitorando o comprimento de onda de emissão em 648nm, relacionado a transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ do samário trivalente. A análise de fotoluminescência não pôde ser realizada para o composto e $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{bipy}]$, devido à escassez de amostra. Os espectros estão apresentados na Figura 18.

Figura 18: Espectros de excitação dos compostos de coordenação $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$, utilizando $\lambda_{\text{em}}=648\text{nm}$.

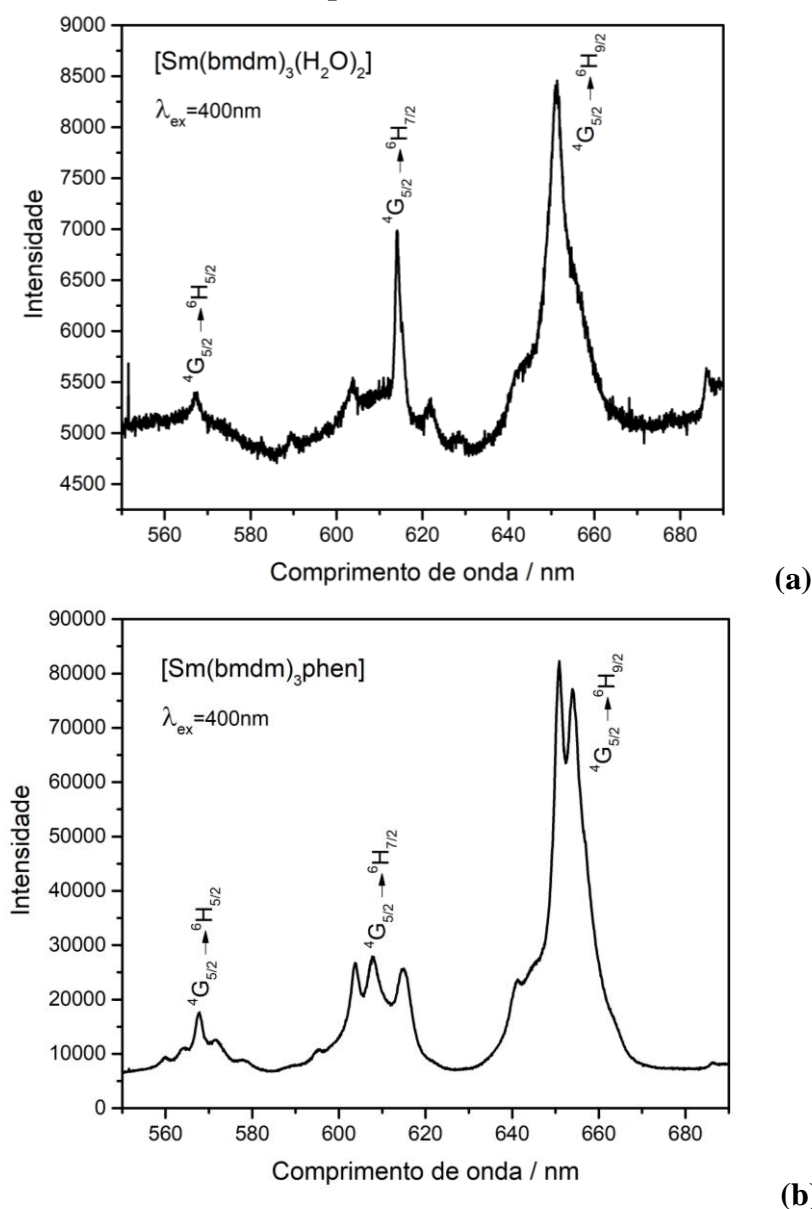


Fonte: Autoria própria.

Os espectros dos compostos mantiveram o mesmo perfil de bandas, corroborando com a hipótese de que o ligante adicional não perturba de maneira significativa a interação entre metal e ligante bmdm. Observou-se que as absorções com máximo em aproximadamente 400 nm foram mais intensas, enquanto absorções abaixo de 350 nm possuem baixa intensidade. Também foi possível observar a transição intraconfiguracional ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{8/2}$ do samário¹¹, localizada em 419 nm.

Definidos os comprimentos de onda de intensidade máxima de excitação, espectros de emissão foram obtidos, utilizando $\lambda_{\text{ex}}=400$ nm (Figura 19).

Figura 19: Espectros de emissão dos compostos de coordenação (a) $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$, utilizando $\lambda_{\text{ex}}=400$ nm.

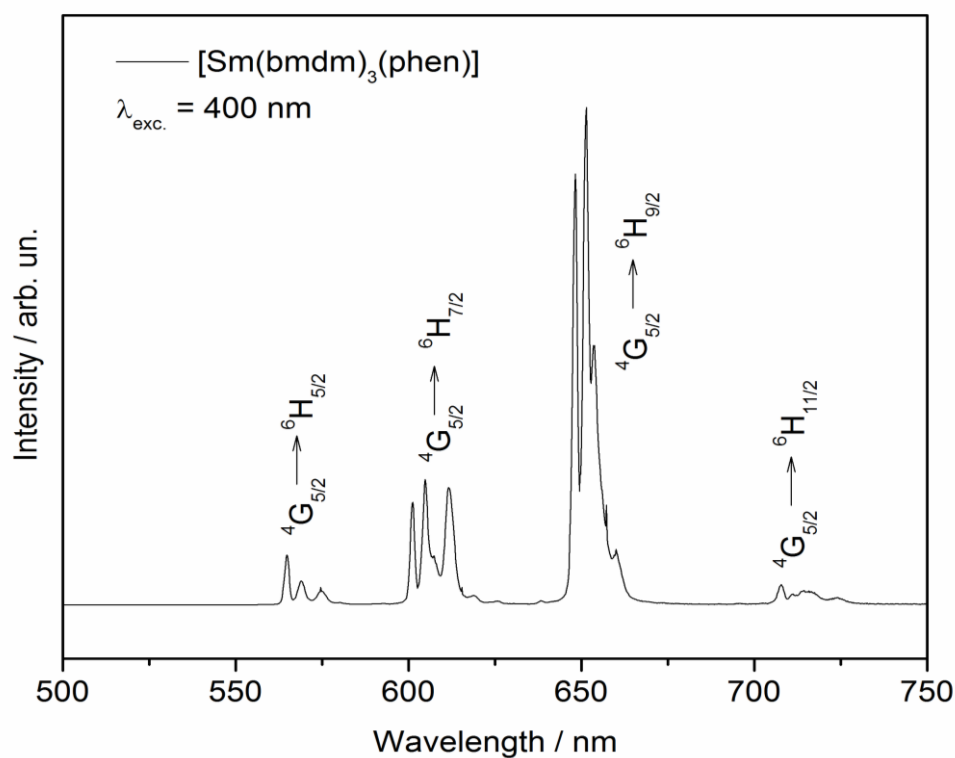


Fonte: Autoria própria.

É possível observar nos dois espectros a presença das transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$, $J= 5/2$, $7/2$ e $9/2$, do íon samário. Pode-se observar também com melhor clareza os desdobramentos causados pelo campo ligante, assim como a relação entre as intensidades de ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$. Para o composto $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$ a intensidade da transição hipersensível é muito maior que da transição permitida por dipolo magnético, indicando que neste composto há predominância do mecanismo de dipolo elétrico forçado, portanto, o ambiente químico em volta do íon Sm^{3+} é mais polarizável e com menor simetria em relação ao $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Nota-se também, que as intensidades das transições no aquocomplexo são muito inferiores, o que indica que neste composto a transferência de energia entre ligante e metal não é tão eficiente, muito provavelmente devido a presença de moléculas de água, que induzem a perda de energia mediante processos não-radiativos.

Espectros obtidos à $\sim 77\text{K}$ oferecem resolução maior, visto que contribuições de modos rotacionais e vibracionais são minimizados em temperaturas inferiores. Visto isso, o espectro a baixa temperatura foi obtido para o composto $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$, pois apresenta maior intensidade na emissão, é visivelmente mais luminescente que o aquocomplexo. O espectro obtido à $\sim 77\text{K}$ do composto $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$ está representado na Figura 20.

Figura 20: Espectro de emissão do composto de coordenação $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$, obtido à $\sim 77\text{K}$, utilizando $\lambda_{\text{exc}}=400\text{nm}$.



Fonte: Autoria própria.

É possível observar o desdobramento das transições em $J+1/2$ linhas, indicativo de que há apenas um sítio de simetria. Observa-se também como a transição com $\Delta J=2$ é mais intensa, corroborando com resultados já apresentados.

5.6. Modelagem teórica dos compostos

A geometria otimizada dos compostos de coordenação foram obtidos a partir do programa LUMPAC integrado ao MOPAC2016⁵¹, utilizando o modelo *Sparkle* AM1, as *Keywords* utilizadas foram GNORM=0, PRECISE, GEO-OK, XYZ, T=10D, ALLVEC, SPARKLE e BFGS. Em seguida, ainda utilizando o LUMPAC, agora integrado ao *software* ORCA⁵², os estados excitados foram determinados. As estruturas obtidas a partir dos cálculos estão na Figura 21. Os dados dos estados excitados calculados estão na Tabela 6.

Tabela 6: Estados excitados calculados (cm^{-1}) para os compostos $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{bipy}]$ e $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$

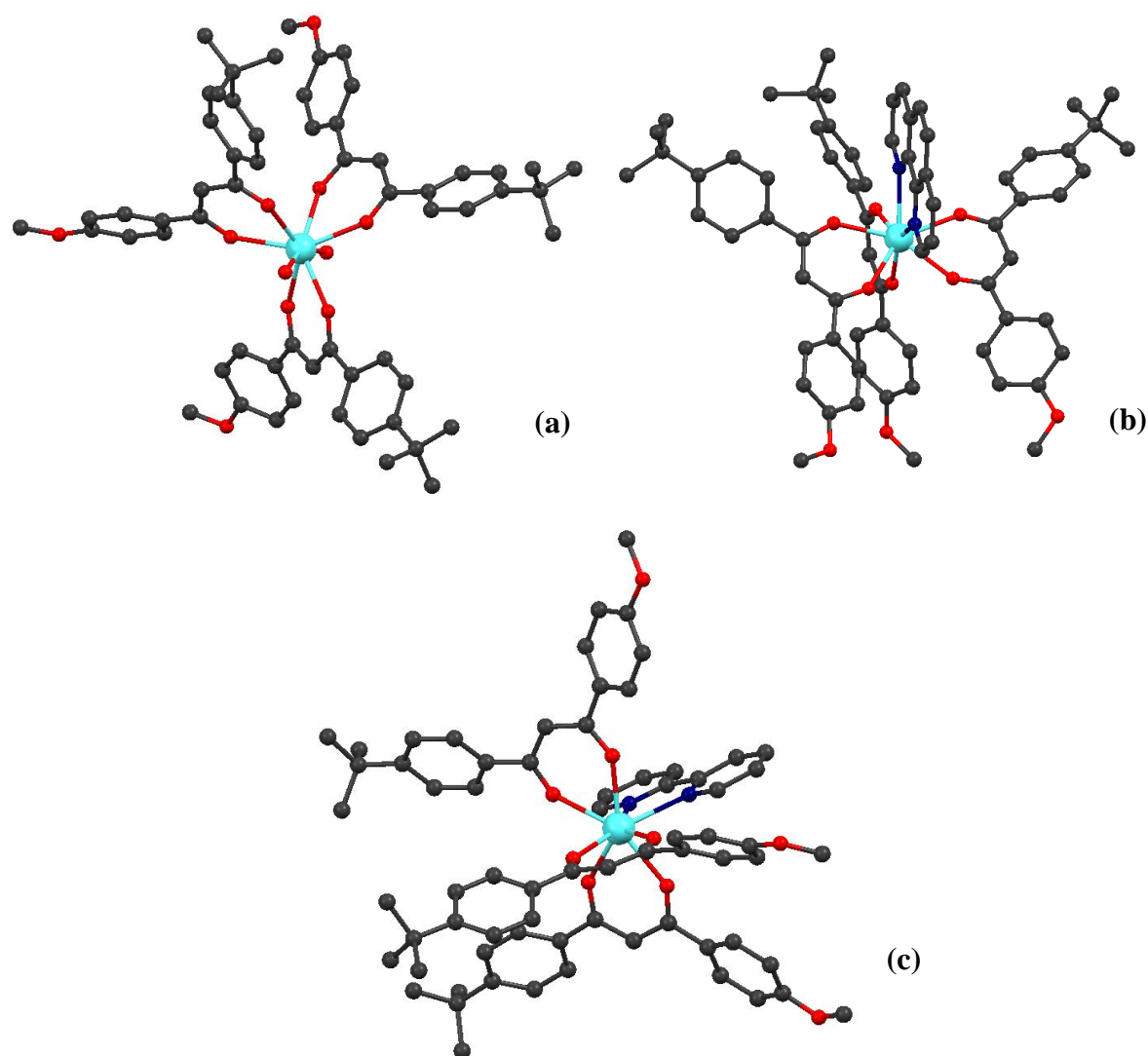
	T ₁	T ₂	S ₁	S ₂
$[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	19663,4	19692,2	29981,4	30187,0
$[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{bipy}]$	19984,4	20173,3	30223,5	30349,4
$[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$	20057,2	20188,8	30321,6	30672,9

O nível emissor do Sm^{3+} possui energia de aproximadamente 17800 cm^{-1} e por isso muitos ligantes orgânicos conseguem atuar como antenas⁵⁶, pois seus níveis excitados são próximos em energia do nível $^4\text{G}_{5/2}$.

Os cálculos teóricos corroboram com os resultados obtidos experimentalmente por estudos de fotoluminescência, visto que o nível tripleto dos ligantes estão próximos em energia do nível do emissor do metal, favorecendo a transferência desta e conseqüentemente, a emissão do íon samário.

A distância entre as ligações Sm-O e Sm-N, podem também ser obtidas através desses cálculos para serem posteriormente comparados quantitativamente com dados cristalográficos da literatura. Para o presente trabalho, objetivou-se apenas o cálculo dos estados excitados e apresentação das geometrias otimizadas, mas caberá para seu fechamento, tal discussão.

Figura 21: Estruturas da geometria do estado fundamental obtidas a partir de cálculos teóricos para os compostos (a) $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$ e (c) $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{bipy}]$



Fonte: Autoria própria.

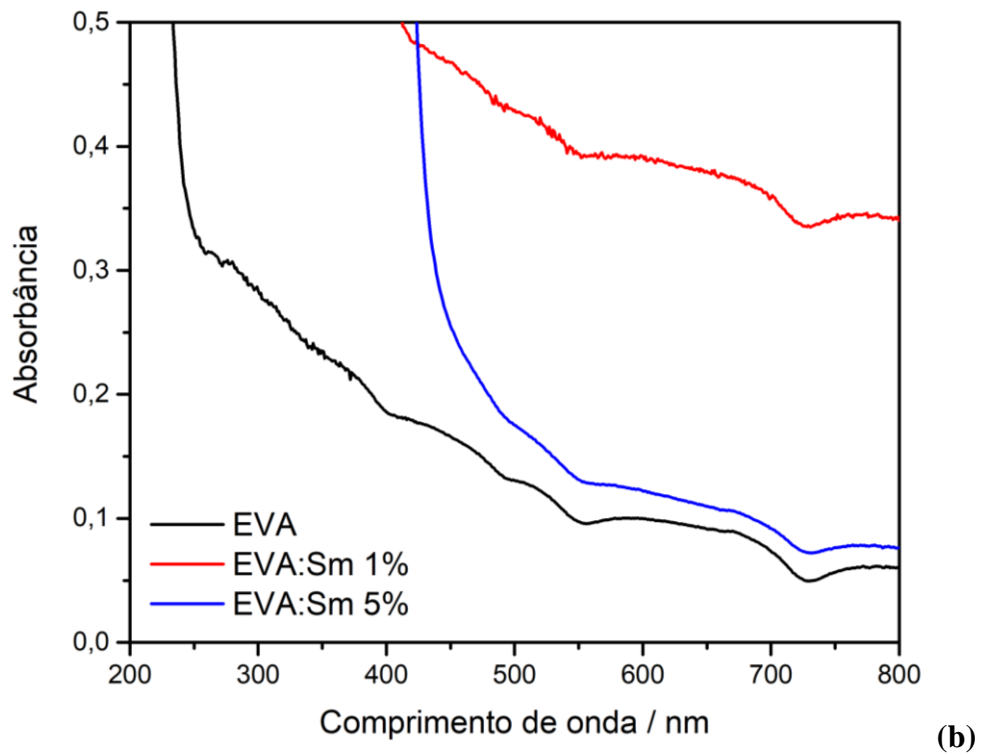
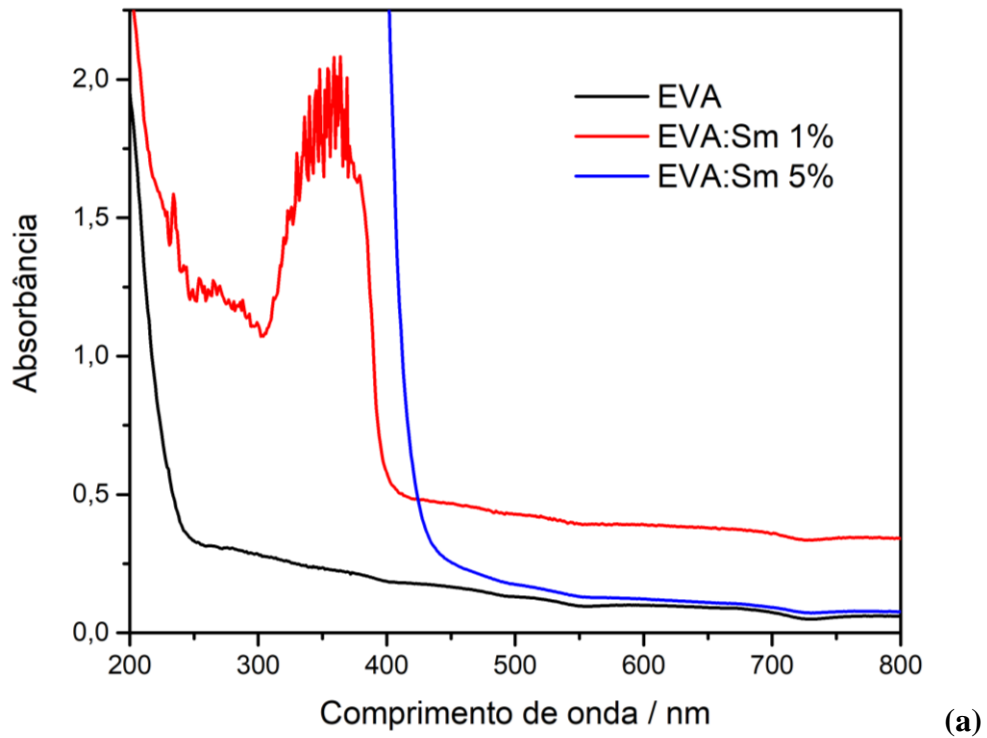
5.7. Filmes de EVA dopados com $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os filmes obtidos, sem dopagem e dopados com 1 e 5% de $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, foram caracterizados por espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta visível e por espectroscopia de fotoluminescência.

Os espectros de absorção estão apresentados na Figura 22. É possível observar em todos os espectros a presença das bandas características do polímero na região acima de 400nm, sem deslocamentos, o que indica que a presença do complexo não afeta significativamente a estrutura do polímero, assim como nos espectros dos filmes dopados há a presença das bandas do composto de coordenação em aproximadamente 358 nm e 270 nm, indicando que

[Sm(bmdm)₃(H₂O)₂] é capaz de absorver radiação eletromagnética mesmo quando introduzido numa matriz polimérica.

Figura 22: (a) Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta e visível dos filmes de EVA. (b) Aproximação da região das bandas características do polímero.

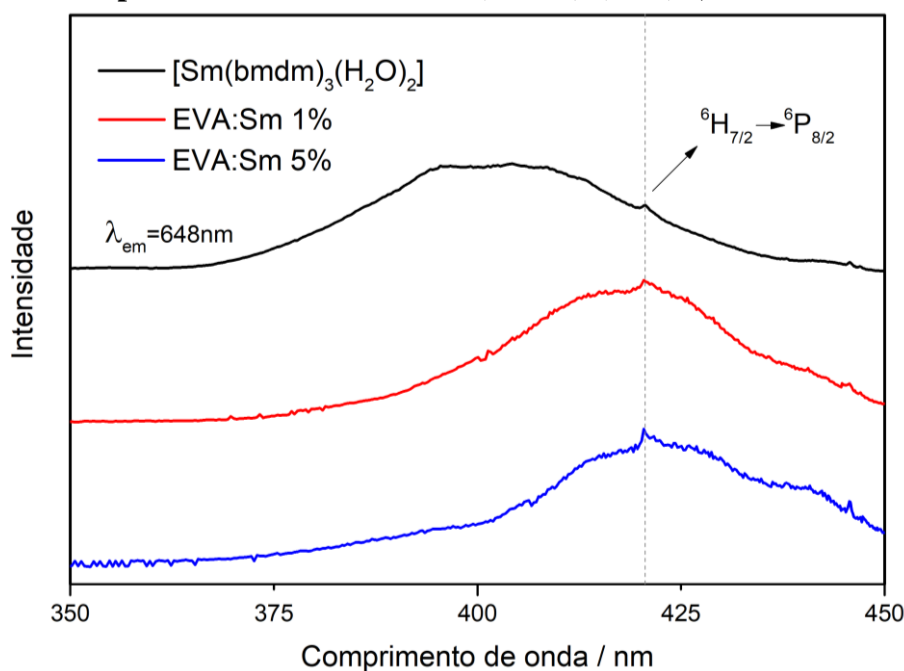


Fonte: Autoria própria.

Para a amostra EVA:Sm 1% não houve deslocamentos significativos nos máximos de absorção ao comparar espectro do filme dopado e composto de coordenação puro. Para a amostra mais concentrada, esta comparação não pôde ser realizada, devido a alta concentração, e não possibilidade de diluição, a banda a ser analisada teve uma absorbância muito alta, não permitindo a identificação de seu pico.

Porém, ao comparar espectros de excitação (Figura 23) dos filmes dopados com aquocomplexo, observa-se um deslocamento de cerca de 20 nm nos máximos de excitação, indicando que a inserção do composto de coordenação na matriz polimérica gerou mudanças no ambiente químico em torno do metal, como por exemplo, interações dipolo-dipolo e/ou ligações de hidrogênio entre grupos carbonila do polímero e moléculas de água do complexo, ou átomos de oxigênio presentes no ligante bmdm. A transição intraconfiguracional ${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^6P_{8/2}$ do samário também foi observada nos espectros.

Figura 23: Espectros de excitação dos compostos de coordenação $[Sm(bmdm)_3(H_2O)_2]$ e filmes de EVA dopados com 1 e 5 % de $[Sm(bmdm)_3(H_2O)_2]$, utilizando $\lambda_{em}=648nm$.

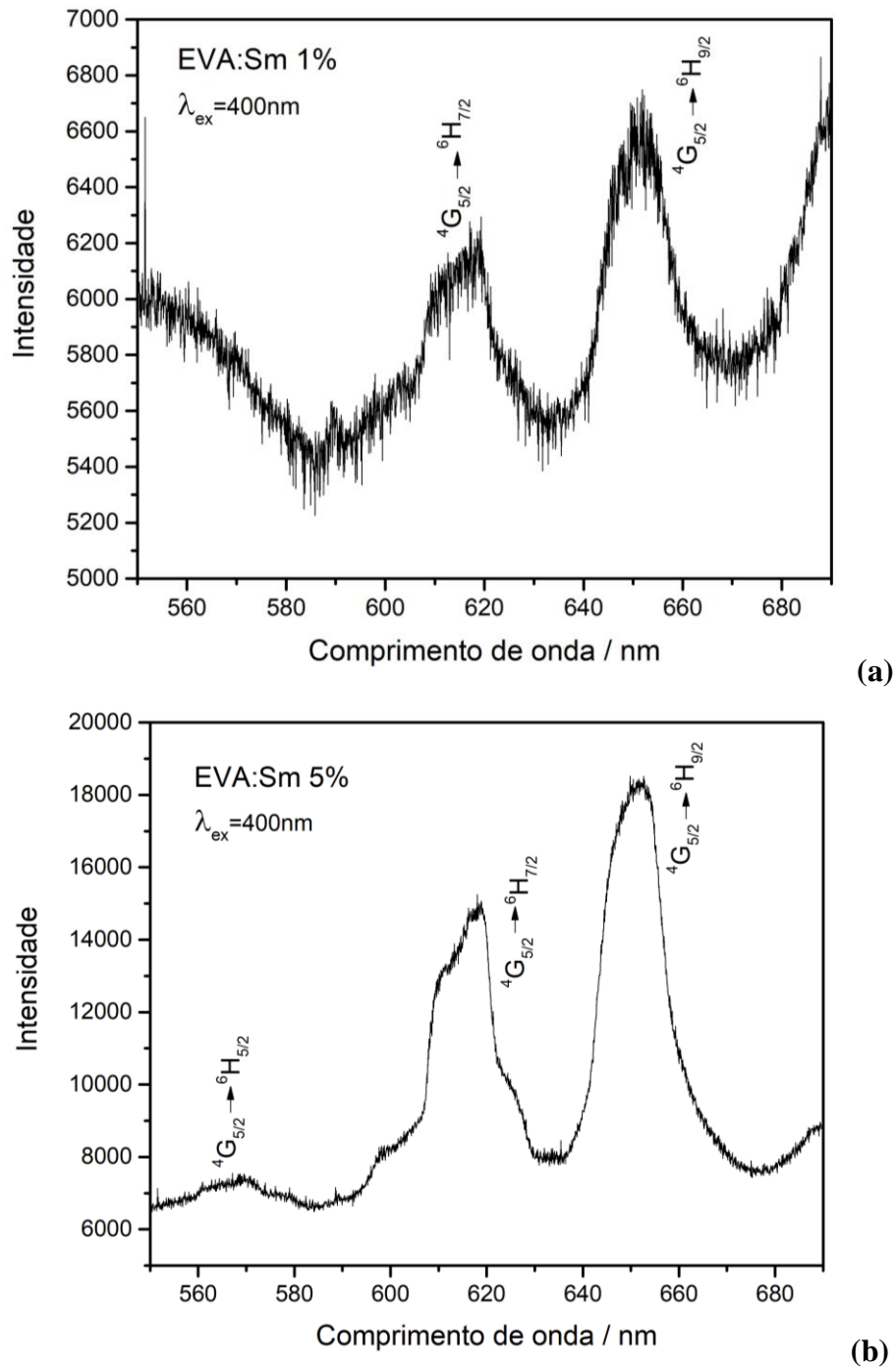


Os espectros de emissão dos filmes dopados também foram obtidos e estão representados na Figura 24.

Foi possível observar as transições do íon samário trivalente nos dois espectros, porém, para a amostra EVA:Sm 1%, as intensidades das transições foram muito baixas, assim como possuem praticamente a mesma intensidade, indicando que não há um mecanismo

predominante nas transições. Para a amostra EVA:Sm 5%, a predominância da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ é visível, porém não é tão acentuada, mesmo sendo a transição mais intensa.

Figura 24: Espectros de emissão dos filmes de EVA dopados com (a) 1 e (b) 5 % de $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$.



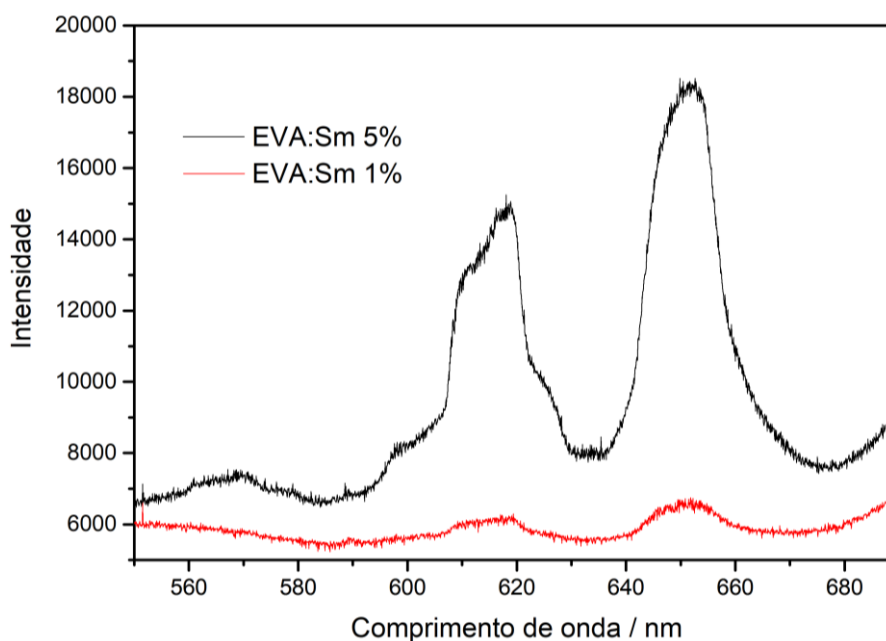
Fonte: Autoria própria.

A menor intensidade para a amostra EVA:Sm 1% está associada à menor concentração de centros luminescentes. Por outro lado, cabe uma melhor investigação fotofísica, visto que a

relação entre as intensidades das transições muda ao comparar os dois filmes, e também composto puro, o que leva a imaginar que pode estar ocorrendo supressão da luminescência pela matriz polimérica. Esta supressão poderia ser gerada por diversos fatores, de exemplo a coordenação das carbonilas do polímero ao centro metálico, modificando o estado tripleto tornando-o muito distante do nível emissor, ou muito próximo, de forma a não haver transferência eficiente de energia para o metal, assim como outros fenômenos fotofísicos. A coordenação do polímero ao centro metálico pode ser determinada a partir de técnicas como espectroscopia vibracional na região do infravermelho, como também pelo estudo de curvas termogravimétricas. Estudos de tempo de vida de emissão, análise de taxas de retrotransferência e taxas radiativas e não radiativas, serão importantes para determinar se há ou não supressão pela matriz polimérica, que até o momento são apenas suposições.

Para a amostra EVA:Sm 5% o perfil do espectro permaneceu semelhante ao perfil do composto puro, a relação entre as intensidades das emissões é diferente da amostra anterior e muito semelhante ao do $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. A intensidade da emissão foi muito maior em relação a EVA:Sm 1% (Figura 25), o que era esperado devido a maior concentração.

Figura 25: Comparação dos espectros de emissão das amostras de EVA dopadas com $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.



Fonte: Autoria própria.

Se a suposição de que há supressão da luminescência pela matriz polimérica estiver correta, a justificativa para a não supressão neste caso, seria que devido a maior concentração de $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ houve a formação de pequenos agregados, o material luminescente

contido no interior desses agregados sofre menos influência da matriz, mantendo suas propriedades espectroscópicas, enquanto nos limites do agregado ocorre a supressão, assim como observado na amostra EVA:Sm 1%. Como dito anteriormente, mais estudos devem ser realizados para poder sair do patamar de suposição, e chegar em conclusões mais concretas.

O limite de dopagem não pôde ser determinado até o momento, devido a quantidade de testes realizados. Outros testes aumentando a concentração de complexo luminescente serão feitos na finalidade de definir o limite de dopagem, pois é de se esperar que ao aumentar a concentração de material luminescente na matriz, haja *quenching* devido à proximidade dos centros luminescentes.

6. CONCLUSÃO

As rotas de síntese propostas produziram os compostos desejados. As estequiometrias $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{bipy}]$ e $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$ foram confirmadas por titulação complexométrica e determinação CHN. A coordenação do ligante bmdm foi indicada devido aos deslocamentos nos espectros vibracionais de absorção no infravermelho, e a presença das bandas de bipy e phen nos espectros eletrônicos de absorção, os quais indicam a coordenação desses ligantes ao centro metálico.

As geometrias do estado fundamental dos três complexos puderam ser calculadas a partir de métodos semiempíricos, um estudo comparando esta geometria com dados cristalográficos já catalogados poderá ser realizado futuramente. Os estados excitados dos compostos também foram calculados, e estão de acordo com valores já apresentados na literatura, e sugerem que o ligante bmdm pode atuar como antena, visto que seu nível excitado está próximo em energia do estado emissor do íon Sm^{3+} .

Os espectros de emissão e excitação corroboram com o resultado teórico obtidos, $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$ apresenta intensa luminescência, a transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ possui maior intensidade, indicando que há predominância no mecanismo de dipolo elétrico forçado para as transições $f-f$. Observou-se também que as transições possuem $J+1/2$ linhas, devido aos desdobramentos causados pela presença do campo cristalino em volta do metal, significando que há baixa simetria em volta do íon.

Para o composto $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ observou-se menor intensidade das transições, assim como uma maior contribuição da transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, ocasionando menor luminescência. Esse fato pode estar atrelado a perdas de energia por processos não-radiativos ocasionados pela presença do grupo O-H no composto, por isso a importância da presença do ligante L adicional em compostos *tris* β -dicetonados de lantanídeos.

Espectros de excitação dos filmes de EVA dopados com $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentaram deslocamentos com relação ao espectro do complexo puro, indicativo de que a matriz polimérica mudou o ambiente químico em volta do íon lantanídeo. Para a amostra EVA:Sm 1%, houve menor intensidade das emissões, assim como mudança na relação entre as intensidades, enquanto a amostra EVA:Sm 5% mostrou maior intensidade, causada pela maior concentração, assim como manteve o perfil de emissão do complexo puro, com maior intensidade da transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$.

7. PERSPECTIVAS

Como perspectivas para a complementação do trabalho, outras análises serão realizadas para confirmar as hipóteses, como por exemplo, análises termogravimétricas e espectroscopia vibracional para determinar se há presença das moléculas de água ou se foram substituídas por grupos carbonila da matriz polimérica, além de mais estudos fotofísicos. A obtenção de novas amostras com concentrações diferentes de $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ também será realizada, para analisar a tendência, e confirmar se há ou não formação de agregados, assim como para determinar o limite de dopagem, visto que *quenching* por concentração pode vir a ocorrer. O estudo da dopagem da matriz polimérica também será posteriormente realizado com os compostos $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{bipy}]$ e $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$.

Para enriquecer o trabalho, um estudo da estabilidade fotoluminescente frente à temperatura também poderá ser realizado, visto que estabilidade térmica é uma propriedade importante quando se pensa em aplicação em dispositivos ópticos. Assim como ensaios de resistência mecânica.

Análises de eletroluminescência dos compostos de coordenação sintetizados já estão sendo realizadas na UNESP de Rio Claro.

REFERÊNCIAS

1. ADATI, R. D. *et al.* Synthesis of a functionalized europium complex and deposition of luminescent Langmuir-Blodgett (LB) films. *New J. Chem.* 36, 1978–1984, 2012.
2. WANG, J. *et al.* Luminescent hybrid Langmuir-Blodgett films of polyoxometaloeuropate. *J. Alloys Compd.* 365, 102–107, 2004.
3. ELISEEVA, S. V. & BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.* 39, 189–227, 2010.
4. ZHANG, R. J. *et al.* Influence of several compounds on the fluorescence of rare earth complexes $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ and $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ in LB films. *Thin Solid Films.* 302, 223–230, 1997.
5. BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths.* Amsterdam: Elsevier, 2005. 35, 225, 111-272.
6. ADATI, R. D. *Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e beta-dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes.* Tese-Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2010.
7. BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.* 295, 1–45, 2015.
8. MONTEIRO, J. H. S. K., MAZALI, I. O. & SIGOLI, F. A. Determination of Judd-Ofelt intensity parameters of pure samarium(III) complexes. *J. Fluoresc.* 21, 2237–2243, 2011.
9. WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. *J. Chem. Phys.* 10, 214–217, 1942.
10. TEOTONIO, E. E. S. *et al.* Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+}) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer. *Inorganica Chim. Acta.* 357, 451–460, 2004.
11. MONTEIRO, J. H. S. K. *Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dppmo.*

Dissertação-Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2010.

12. TEOTONIO, E. E. S. *et al.* Preparation, crystal structure and optical spectroscopy of the rare earth complexes (RE 3+ =Sm, Eu, Gd and Tb) with 2-thiopheneacetate anion. *J. Mol. Struct.* 751, 85–94, 2005.
13. BRITO, H. F. *et al.* Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. *J. Alloys Compd.* 344, 293–297, 2002.
14. BÜNZLI, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews.* 293–294, 2015.
15. GUEDES, M. A., *Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis (β -dicetonatos) de íons terras raras - Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺*. Tese-Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2007.
16. MONTEIRO, J. H. S. K., FORMIGA, A. L. B. & SIGOLI, F. A. The influence of carboxilate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanides complexes. *J. Lumin.* 154, 22–31, 2014.
17. WU, S. *et al.* Effects of synergetic ligands on structure and fluorescence properties of Langmuir and Langmuir-Blodgett films containing Eu(TTA) 3 nL. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 188, 218–225, 2007.
18. GUAN, J., CHEN, B., SUN, Y., LIANG, H. & ZHANG, Q. Effects of synergetic ligands on the thermal and radiative properties of Eu(TTA)₃nL-doped poly(methyl methacrylate). *Journal of Non-Crystalline Solids.* 351, 849–855, 2005.
19. BIAN, Z., WANG, K., JIN, L. & HUANG, C. Syntheses of new amphiphilic europium (III) complexes for Langmuir – Blodgett films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 258, 67–70, 2005.
20. REDDY, M. L. P., DIVYA, V. & PAVITHRAN, R. Visible-light sensitized luminescent europium(iii)- β -diketonate complexes: Bioprobes for cellular imaging. *Dalt. Trans.* 42, 15249–15262 (2013).
21. WNAG, X., ZHOU, S. & WU, L. Stability, UV shielding properties, and light conversion behavior of Eu(BMDM)₃@polysiloxane nanoparticles in water and polyurethane films. *Mater. Chem. Phys.* 137, 644–651 (2012).

22. QUIRINO, W. G. *et al.* Electroluminescence of a device based on europium β -diketonate with phosphine oxide complex. *Thin Solid Films* 515, 927–931 (2006).
23. ADATI, R. D., LIMA, S. A. M., DAVOLOS, M. R. & JAFELICCI, M. A new β -diketone complex with high color purity. *J. Alloys Compd.* 418, 222–225 (2006).
24. GIBELLI, E. B. *et al.* Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu^{3+} - β -diketonate crown ether complex. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 154–159 (2013).
25. FORSTER, P. L. *Desenvolvimento de sistemas híbridos luminescentes polímero: Európio(III) com estabilidade térmica e fotoluminescente.* Tese-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 2015.
26. KAI, J., FERNANDES PARRA, D. & FELINTO BRITO, H. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu^{3+} - β -diketonate complex doped into poly- β -hydroxybutyrate (PHB) in film form PAPER. *J. Mater. Chem* 18, 4549–4554 (2008).
27. LIU, H.-G., LEE, Y.-I., QIN, W.-P., JANG, K. & FENG, X.-S. Studies on composites formed by europium complexes with different ligands and polyvinylpyrrolidone. *Mater. Lett.* 58, 1677–1682 (2004).
28. TATSI, E. & GRIFFINI, G. Polymeric material for photon management in photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 196, 43–56 (2019).
29. KATAOKA, H., OMAGARI, S., NAKANISHI, T. & HASEGAWA, Y. EVA thin film with thermo- and moisture-stable luminescent copolymer beads composed of $\text{Eu}(\text{III})$ complexes for improvement of energy conversion efficiency on silicon solar cell. *Opt. Mater. (Amst).* 42, 411–416 (2019).
30. coordination entity. in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (IUPAC). doi:10.1351/goldbook.C01330
31. complex. in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (IUPAC). doi:10.1351/goldbook.C01203
32. coordination number. in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (IUPAC). doi:10.1351/goldbook.C01331

33. SHRIVER, D. F. & ATKINS, P. A. *Química inorgânica*. Ed 4, Porto Alegre, Bookman, 2008.
34. BUENZLI, J.-C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: From old concepts to coordination polymers. *J. Coord. Chem.* 67, 3706–3733 (2014).
35. COTTON, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry. Lanthanide and Actinide Chemistry*. Inglaterra. John Wiley and Sons Ltd, 2006.
36. BÜNZLI, J.-C. G. & ELISEEVA, S. V. *Basics of Lanthanide Photophysics*. in 1–45 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
37. JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* 197, (1962).
38. OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *A Theory Sensitized Lumin. Solids J. Chem. Phys.* 37, 4412 (1962).
39. luminescence. in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (IUPAC). doi:10.1351/goldbook.L03641
40. PAVIA, D. L. *Introdução à espectroscopia*. Ed 4. São Paulo, 2010.
41. ADATI, R. *et al.* The Influence of Different Ammonium Cations on the Optical Properties of Tetrakis GdIII and EuIII Complexes. *J. Braz. Chem. Soc.* 00, 1–10 (2019).
42. ADATI, R. D., LIMA, S. A. M., DAVOLOS, M. R. & JAFELICCI, M. Langmuir-Blodgett films incorporating an ionic europium complex. *J. Alloys Compd.* 488, 595–598 (2009).
43. LIU, H., LEE, Y., PARK, S., JANG, K. & SU, S. Photoluminescent behaviors of several kinds of europium ternary complexes doped in PMMA. *J. J. lumin.* 110, 11–16 (2004).
44. FENG, J. & ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. *Chem. Soc. Rev.* 42, 387–410 (2013).
45. PARRA, D. F., MUCCILOLO, A. & BRITO, H. F. Green luminescence system containing a Tb³⁺ β -diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer. *J. Appl. Polym. Sci.* 94, 865–870 (2004).

46. CHEN, P., SHI, J., ZHANG, Y., WANG, K. & NIE, J. EVA film doped with b-diketone macromolecular lanthanide complexes: Preparation, characterization and application. *Eur. Polym. J.* 58, 191–200 (2019).
47. DONNE, A. LE, DILDA, M., CRIPPA, M., ACCIARRI, M. & BINETTI, S. Rare earth organic complexes as down-shifters to improve Si-based solar cell efficiency. *Optical materials.* 33, 1012–1014 (2011).
48. KATAOKA, H. *et al.* Photo- and thermo-stable luminescent beads composed of Eu (III) complexes and PMMA for enhancement of silicon solar cell efficiency. *Journal of Alloys and Compounds.* 601, 293–297 (2014).
49. DUTRA, J. D. de L. *LUMPAC: Desenvolvimento e Aplicação de um Pacote Computacional para o Estudo de Estruturas Luminescentes a Base de Európio.* Tese-Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, 2014.
50. DE ANDRADE, A. V. M., DA COSTA, N. B., SIMAS, A. M. & DE SÁ, G. F. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. *Chem. Phys. Lett.* 227, 349–353 (1994).
51. STEWART, J. J. P. MOPAC2016. (2016).
52. NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8, 4–9 (2018).
53. DUTRA, J. D. L., BISPO, T. D. & FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. *J. Comput. Chem.* 35, 772–775 (2014).
54. BARGE, A., CRAVOTTO, G., GIANOLIO, E. & FEDELI, F. How to determine free Gd and free ligand in solution of Gd chelates. A technical note. *Contrast Media Mol. Imaging* 1, 184–188 (2006).
55. SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. & KIEMBLE, D. J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.* Ed 7, Rio de Janeiro, LTC, 2012.
56. CROSBY, G. A., WHAN, R. E. & ALIRE, R. M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. *J. Chem. Phys.* 34, 743–748 (1961).