



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS LIGAÇÕES  $\pi$  NA  
LUMINESCÊNCIA DE NOVOS COMPLEXOS CONTENDO ÍONS  
LANTANÍDEOS**

**CAROLINY OLIVEIRA CAVALCANTE**

**Recife, 2019.**

**CAROLINY OLIVEIRA CAVALCANTE**

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS LIGAÇÕES  $\pi$  NA  
LUMINESCÊNCIA DE NOVOS COMPLEXOS CONTENDO ÍONS  
LANTANÍDEOS**

**Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do Curso de Licenciatura Plena em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, tendo como orientadora a Professora Mônica Freire Belian.**

**Recife, 2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

E82

Cavalcante, Caroliny Oliveira Cavalcante

ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS LIGAÇÕES  $\pi$  NA LUMINESCÊNCIA DE NOVOS COMPLEXOS  
CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS / Caroliny Oliveira Cavalcante Cavalcante. - 2019.  
57 f. : il.

Orientador: Monica Freire Belian.  
Inclui referências e apêndice(s).

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química,  
Recife, 2020.

1. Ácidos Carboxílicos. 2. Complexos. 3. Íons Lantanídeos. 4. Luminescência. I. Belian, Monica Freire, orient. II.  
Título

CDD 540

---

**CAROLINY OLIVEIRA CAVALCANTE**

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS LIGAÇÕES  $\pi$  NA  
LUMINESCÊNCIA DE NOVOS COMPLEXOS CONTENDO ÍONS  
LANTANÍDEOS**

**Monografia apresentada à coordenação do Curso de  
Licenciatura Plena em Química, da Universidade Federal  
Rural de Pernambuco, como parte das exigências para  
obtenção do título de Licenciado em Química.**

**Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_**

**Banca examinadora:**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mônica Freire Belian**

**(Orientadora)**

---

**Prof. Dr. Hélcio José Batista**

---

**Prof. Dr. Wagner Eduardo da Silva**

**Recife, 2019.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Aos meus pais por todo apoio que recebi longo da minha vida. Eles são meus verdadeiros exemplos por todo esforço, trabalho e caráter. Sem vocês, não estaria formada hoje, obrigada.

Aos meus orientadores, Prof<sup>a</sup> Mônica e Prof. Wagner, pela paciência e ensinamentos.

Aos meus amigos de turma, Libna, Danylo, Camila, Maria, Raphaella e André, por me mostrarem que onde se tem amor, as diferenças se tornam pequenos detalhes, e especialmente a Arthur, por ter sido solícito e um grande amigo, principalmente no final dessa jornada, muito obrigada.

Aos funcionários do LABMAQ, Jacqueline, Caio e Arquimedes, pelas análises realizadas e momentos de descontração entre uma análise e outra.

Agradeço aos meus colegas tanto do LAQIS, quanto do LEQS, dentre eles, Rômulo, Maísa, Natalia, Gisele, Marcílio, Eduardo e aos demais.

Por fim, aos alunos do LaMTESA, Lidi, Zé Paulino, Larissa, Amanda, Moara, entre outros, pelas risadas, tristezas e ensinamentos compartilhados a cada síntese realizada no laboratório.

Muitas das falhas da vida acontecem quando as pessoas não percebem o quão perto estão quando desistem.

Thomas Edison

## RESUMO

Estudos envolvendo íons lantanídeos possuem um crescente interesse em consequência das suas propriedades fotofísicas, através das diversas aplicações, dentre elas; *lasers*; agentes de contrastes, etc. Essas propriedades decorrem da absorção de energia pelo ligante e emissão na região do visível característica do metal, como exemplo os complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  que emitem na região do vermelho. Esse processo de transferência de energia chama-se Efeito Antena. Os grupos Carboxilatos ligam-se habilmente a esses cátions trivalentes, por serem bases duras de Pearson, e por geralmente apresentarem boa absorção e transferência de energia. São conhecidos alguns dos mecanismos de transferência de energia ligante-metal, no qual seu estudo é necessário para criação de complexos cada vez mais luminescentes, assim como estudos espectroscópicos e o conhecimento dos estados tripleto do ligante, em que tais estados são obtidos a partir da fosforescência dos complexos com  $\text{Gd}^{3+}$ . Por isso, foram sintetizados complexos de Ácido trans-3-(3-tienil) acrílico e Ácido 4-(2-tienil) Butírico com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ , em diferentes proporções, 3:1 e 4:1. Os ácidos, os carboxilatos e todos os complexos foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho, e realizado o estudo espectroscópico através da Espectroscopia Eletrônica de Luminescência. No qual foram observadas as bandas simétricas e assimétricas do grupo  $\text{OCO}^-$ , além dos máximos de excitação e emissão de cada complexo com  $\text{Eu}^{3+}$ . As intensidades de emissão nas transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  hipersensíveis do íon foram maiores nos complexos Eu-ATA-3:1 e Eu-ATB-4:1, com diferença entre o estado  $\text{T}_1$  do ligante e o estado  $\text{D}_2$  do íon próximo a  $440 \text{ cm}^{-1}$  e  $550 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Palavras-Chave: Ácidos Carboxílicos, Complexos, Íons lantanídeos, Luminescência.

## ABSTRACT

Researches about lanthanides ions have a growing interest in consequence of its photophysical properties, through several applications, among them; lasers, contrast agents, etc. These properties elapse from energy absorption of binder and emission in visible region because of metal type as example  $\text{Eu}^{3+}$  complexes which emit in red region. This process of energy transfer is called Antenna Effect. The carboxylate groups bond skillfully with these trivalent cations, for being Pearson's hard bases and usually present high absorption and energy transfer. Some energy binder-metal transfer mechanisms are known, in which its study is necessary to creation of much more luminescence complexes, thus as spectroscopic studies and knowledge about binder's triplet states, wherein such states are obtained from  $\text{Gd}^{3+}$  complexes' phosphorescence. Because of that were synthesized complexes of trans-3(3-tienil)-acrylic acid and 4(2-tienil)-butyric acid with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$ , mixing proportions; 3:1 and 4:1. The acids, carboxylates and all complexes were characterized by Infrared Spectroscopy, and done a spectroscopic study through Electronic Luminescence Spectroscopy. In which were noticed the symmetric and asymmetric bands of group  $\text{OCO}^-$ , besides maximum of excitation and emission of each  $\text{Eu}^{3+}$  complex. The emissions intensity on  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  hypersensible transitions from ion were higher in Eu-ATA-3:1 and Eu-ATB-4:1, with difference between state  $\text{T}_1$  of binder and state  $\text{D}_2$  of ion near  $440 \text{ cm}^{-1}$  e  $550 \text{ cm}^{-1}$ , respectively.

Key words: Carboxylic acids, Complexes, Lanthanide ions, Luminescence



## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
<b>Figura 1.</b> Representação do efeito antena no complexo de Eu-ATB-3:1	1
<b>Figura 2.</b> Gráfico da densidade de probabilidade eletrônica, mostrando o efeito de blindagem causado pelos subníveis 5s e 5p sobre os orbitais 4f dos íons Lantanídeo.	3
<b>Figura 3.</b> Diagrama simplificado de Jablonski. CI: conversão interna; CIS: cruzamento intersistemas; S <sub>0</sub> : estado fundamental;- S <sub>1</sub> : primeiro estado excitado singleto; S <sub>2</sub> : segundo estado excitado singleto; T <sub>1</sub> : primeiro estado excitado tripleto; V <sub>n</sub> : níveis vibracionais.	5
<b>Figura 4.</b> Termos espectroscópicos e J's estados fundamentais para o íon Eu <sup>3+</sup>	7
<b>Figura 5.</b> Esquematização do efeito antena do anel aromático com o íon Eu <sup>3+</sup>	8
<b>Figura 6.</b> Esquema representativo do mecanismo de transferência de energia S <sub>1</sub> → Em <sub>2</sub> .	9
<b>Figura 7.</b> Esquema representativo do mecanismo de transferência de energia S <sub>1</sub> → Em <sub>1</sub> → T <sub>1</sub> → Em <sub>2</sub> .	9
<b>Figura 8.</b> Esquema representativo do mecanismo de transferência de energia S <sub>1</sub> → T <sub>1</sub> →Em <sub>2</sub> .	10
<b>Figura 9.</b> Diagrama de energia exemplificando a competição pela emissão entre os níveis de energia do Eu <sup>3+</sup> e os níveis vibracionais da água.	11
<b>Figura 10.</b> Representação estrutural das possíveis formas de complexação do carboxilato com o metal	12
<b>Figura 11.</b> Estrutura do Ácido trans-3-(3-tienil) acrílico e do Ácido 4-(2-tienil) Butírico, respectivamente.	13
<b>Figura 12.</b> Esquema da síntese do Etóxido de Sódio.	17
<b>Figura 13.</b> Esquema de síntese do Acrilato ( <i>E</i> )-3-(tiofen-3-il) de sódio (ATANa).	17
<b>Figura 14.</b> Esquema de síntese do Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (ATBNa).	18
<b>Figura 15.</b> Espectros vibracionais na região do Infravermelho do Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico (ATA) e do com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (ATANa)	22

<b>Figura 16.</b> Espectros vibracionais na região do Infravermelho do Ácido 4-(2-tienil) Butírico (ATB) e do Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (ATBNa).	<b>23</b>
<b>Figura 17.</b> Espectros vibracionais na região do Infravermelho do Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico (ATA), do Complexo de $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Gd}^{3+}$ com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (Eu-ATA-3:1) e (Gd-ATA-3:1).	<b>24</b>
<b>Figura 18.</b> Espectro de excitação do Eu-ATA-3:1.	<b>25</b>
<b>Figura 19.</b> Espectros de emissão do Eu-ATA-3:1 com excitação em diferentes comprimentos de onda	<b>26</b>
<b>Figura 20.</b> Espectros vibracionais na região do Infravermelho do Complexo de $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Gd}^{3+}$ com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (Eu-ATA-4:1) e (Gd-ATA-4:1).	<b>27</b>
<b>Figura 21.</b> Espectro de excitação do Eu-ATA-4:1.	<b>28</b>
<b>Figura 22.</b> Espectro de emissão do Eu-ATA-4:1.	<b>30</b>
<b>Figura 24.</b> Diagrama de energia dos complexos de Gadolínio e do íon $\text{Eu}^{3+}$ .	<b>31</b>
<b>Figura 25.</b> Espectros vibracionais na região do Infravermelho do Ácido 4-(2-tienil) Butírico e dos Complexos de $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Gd}^{3+}$ com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (Eu-ATB-3:1) e (Gd-ATB-3:1).	<b>32</b>
<b>Figura 26.</b> Espectro de excitação do Eu-ATB-3:1.	<b>33</b>
<b>Figura 27.</b> Espectro de emissão do Eu-ATB-3:1.	<b>34</b>
<b>Figura 28.</b> Espectros vibracionais na região do Infravermelho do Ácido 4-(2-tienil) Butírico e dos Complexos de $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Gd}^{3+}$ com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (Eu-ATB-4:1) e (Gd-ATB-4:1).	<b>35</b>
<b>Figura 29.</b> Espectro de excitação do Eu-ATB-4:1	<b>36</b>
<b>Figura 30.</b> Espectro de emissão do Eu-ATB-4:1	<b>37</b>
<b>Figura 31.</b> Fosforescência dos complexos Gd-ATB-3:1 e Gd-ATB-4:1	<b>38</b>
<b>Figura 32.</b> Diagrama de energia dos complexos de Gadolínio e do íon $\text{Eu}^{3+}$ .	<b>39</b>
<b>Figura 33.</b> Espectros de emissão do Gd-ATA-3:1, Gd-ATA-4:1, Gd-ATB-3:1 e Gd-ATB-4:1	<b>147</b>

## LISTA DE ABREVIACÃO

**ATA** - Ácido trans-3-(3-tienil) acrílico

**ATANa** - Acrilato (*E*)-3-(tiofen-3-il) de Sódio

**ATB** - Ácido 4-(2-tienil) Butírico

**ATBNa** - Butanoato 4-(2-tienil) de Sódio

**ATR** - Refletância Total Atenuada

**DMCL** – Dispositivo Molecular Conversores De Luz

**DMSO** - Dimetilsulfóxido

**FTIR** – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

**HSAB** - Ácidos e bases duros e moles

**HOMO** - *Highest Occupied Molecular Orbital* (orbital molecular mais alto ocupado)

**LASER** - *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (amplificação da luz por emissão estimulada de radiação)

**LED** – Diodos Emissores De Luz

**LUMO** - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (orbital molecular mais baixo desocupado)

## SUMÁRIO

---

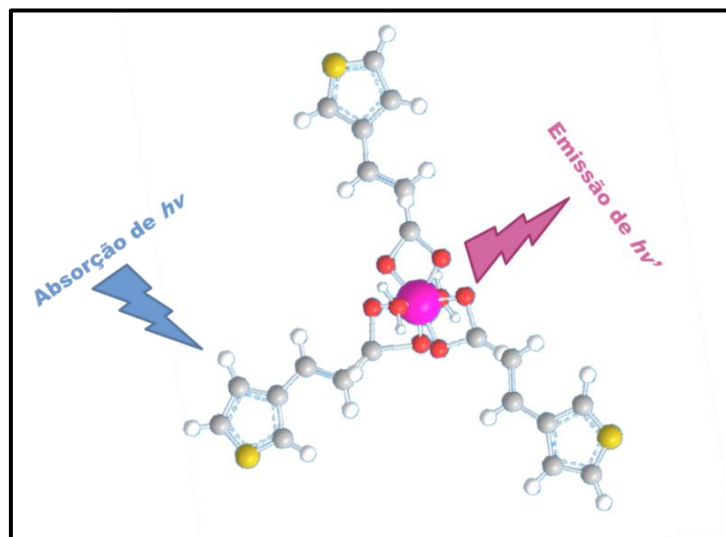
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	2
1.1.1 Objetivos específicos.....	2
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	3
2.1. ÍONS LANTANÍDEOS.....	3
2.2. LUMINESCÊNCIA E OS ÍONS LANTANÍDEOS.....	4
2.3. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....	7
2.4. COMPLEXOS.....	12
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	15
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS: SOLVENTE E REAGENTES.....	15
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	15
3.2.1. <i>Espectroscopia de Infravermelho</i> .....	15
3.2.2. <i>Espectroscopia Eletrônica de Luminescência</i> .....	16
3.3. COMPOSTOS SINTETIZADOS.....	16
3.3.1. <i>Síntese dos sais de Lantanídeos</i> .....	16
3.3.2. <i>Desprotonação dos ligantes</i> .....	17
3.3.3. <i>Síntese dos complexos</i> .....	18
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	20
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES.....	22
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS.....	24
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	41
<b>6. PERSPECTIVAS</b> .....	42
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	43
<b>8. APÊNDICE</b> .....	47

## 1. INTRODUÇÃO

Grupos carboxilatos coordenados a íons lantanídeos trivalentes têm despertado grande interesse em pesquisas atuais, pois como sabe-se, esses íons ligam-se preferencialmente a átomos doadores e ligantes contendo átomos de oxigênio. Quando coordenados a metais, os carboxilatos que são ligantes bidentados podem assumir diversas formas, como quelato, unidentado, entre outras. (RZĄCZYŃSKA et al, 2011)

Desse modo, a partir do ligante escolhido para formação do complexo, a fluorescência desses íons é diretamente afetada, podendo ser ampliada ou suprimida, pois o ligante é responsável pela transferência de energia para o metal, ou seja, absorvem energia na região do ultravioleta, transferem internamente para o metal, que a emite na região do visível, Figura 1, esse processo é chamado de Efeito Antena. Com o intuito de que ocorra essa transferência do ligante para o íon, é necessário que o ligante apresente boa absortividade molar e transfira a energia absorvida para o íon, para isso, é interessante que o ligante possua estados tripleto próximos ao nível emissor do íon. (XIANG, 2017)

**Figura 1.** Representação do efeito antena no complexo de Eu-ATB-3:1



Fonte: Próprio autor

Os íons lantanídeos são metais de transição interna, eles apresentam propriedades fotofísicas únicas que são amplamente estudadas, principalmente em decorrência das transições f-f. Neles há diversos mecanismos de relaxação dos estados excitados, por meio de transições radiativas e não radiativas, onde ocorre a luminescência.

Diante disso, foram estudadas a influência das ligações  $\pi$  sobre a luminescência de novos complexos contendo os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com os ligantes carboxilatos derivados do Ácido trans-3-(3-tienil) acrílico e do Ácido 4-(2-tienil) Butírico em diferentes proporções, 3:1 e 4:1 (Ligante :  $\text{Ln}^{3+}$ ) por meio de estudos espectroscópicos e da eficiência da transferência de energia dos estados tripleto do ligante para os íons.

## 1.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a influência das ligações  $\pi$  e das razões estequiométricas entre ligantes e metal na luminescência de complexos contendo íons lantanídeos.

### 1.1.1. *Específicos*

- Sintetizar complexos de lantanídeos com os íons  $\text{Eu(III)}$  e  $\text{Gd(III)}$ ;
- Caracterizar os complexos sintetizados através de espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de luminescência (emissão e excitação);
- Realizar o estudo espectroscópico dos novos complexos sintetizados;
- Definir os estados tripleto através da fosforescência dos complexos contendo íons  $\text{Gd(III)}$ ;
- Estudar a diferença na luminescência entre os complexos sintetizados.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

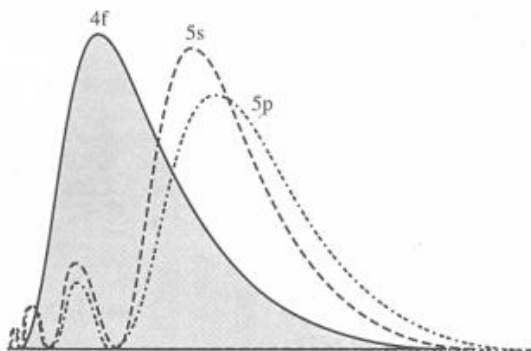
### 2.1. Íons Lantanídeos

A série dos lantanídeos são elementos encontrados no 6º período da tabela periódica e corresponde aos elementos do lantânio (La, Z=57) ao lutécio (Lu, Z=71), mas acrescentar o Ítrio (Y, Z=) e o Escândio (Sc, Z=) são conhecidos como Terras Raras. Todos os Lantanídeos possuem configuração eletrônica  $6s^2$ , com ocupação variante no orbital 4f, exceto o lantânio, em razão de não possuir elétrons no orbital 4f no seu estado fundamental (SHRIVER e ATKINS, 2008).

Por volta de 1751, no período da sua descoberta, existia uma complexa forma de separação desses elementos, decorrente das semelhanças nas propriedades físicas e químicas, isso fez com que as primeiras aplicações surgissem apenas séculos depois, dentre elas, a fabricação de camisas de lampiões, “*mischmetal*” pedras de isqueiro, baterias recarregáveis, entre outras (MARTINS e ISOLANI, 2005)

Uma característica interessante desses metais de transição interna é a diminuição do raio iônico ao longo da série, causado pelo aumento da carga nuclear efetiva conforme o aumento de elétrons na subcamada 4f. Outra ocorrência comum é o estado de oxidação 3+, onde a configuração eletrônica é  $[xe] 4f^n$  ( $n=0-14$ ). Os elétrons no orbital 4f são protegidos pelos subníveis 5s e 5p, Figura 2, causando uma forte atração elétron-núcleo, resultando em propriedades espectroscópicas especiais. (FILHO e SERRA, 2014)

**Figura 2.** Gráfico da densidade de probabilidade eletrônica, mostrando o efeito de blindagem causado pelos subníveis 5s e 5p sobre os orbitais 4f dos íons Lantanídeo. (BELIAN, 2008)



Outro fator a ser considerado é o número de coordenação, uma vez que esses metais possuem números de oxidação  $\geq 2$ , e por isso adquirem como consequência altos números de coordenação, no qual os mais comuns são 8 e 9 para espécies trivalentes, onde 9 é geralmente encontrado para espécies coordenadas com água, mas existem também o número de coordenação 10 e 12 presente em espécies tetravalentes.

Na teoria proposta por Pearson, os íons lantanídeos são ácidos duros, pois uma regra prática geral diz que cátions pequenos e com carga elevada, são fracamente polarizáveis, são duros e formam complexos com ânions pequenos, logo, ligam-se preferencialmente a bases duras, como oxigênio e nitrogênio (SHRIVER e ATKINS, 2008).

## 2.2. Luminescência e os Íons Lantanídeos

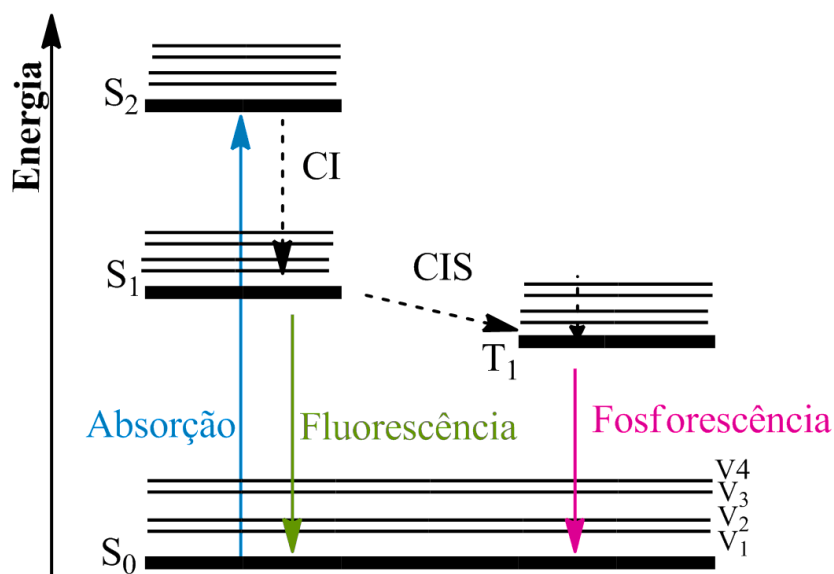
Atualmente, na literatura é relatada uma variedade de aplicações dos íons lantanídeos decorrente das suas propriedades fotofísicas, como em diodos emissores de luz (LEDs); células fotovoltaicas fluorescentes; lentes oftalmológicas especiais; *lasers*; sensores luminescentes; análises biomédicas com sondas luminescentes; agentes de contraste, obtendo imagens de células e tecidos, incluindo as células cancerígenas (BUNZLI, 2010) (SILVA, CAPELO e ALBUQUERQUE, 2016) (KURIKI e KOIKE, 2002) (LEVCHENKO, 2018) (GONÇALVES e RAMALHO, 2017).

No geral, a luminescência é um processo de emissão da radiação eletromagnética, após a transição de um estado excitado para um estado de menor energia. Entretanto, o primeiro a introduzir a palavra luminescência foi Wiedeman, em 1888, sendo para todo fenômeno de luz em que não é necessário um processo térmico (VALEUR, 2002)

A promoção para um estado excitado ocorre através da absorção de fótons e a emissão na região do visível, chama-se fotoluminescência, a qual pode ser dividida em fosforescência e fluorescência. Os processos de relaxação da luminescência são destacados no diagrama de Jablonski, Figura 3. Tais processos envolvem mecanismos de transições radiativas, onde ocorre a fluorescência e a fosforescência, além das transições não radiativas, através da desativação vibracional de um estado eletrônico, entre os níveis vibracionais (Convenção Interna e Cruzamento Intersistema) (ITOH, 2012) (BAADER.; STEVANI e BECHARA, 2015).



**Figura 3.** Diagrama simplificado de Jablonski. CI: conversão interna; CIS: cruzamento intersistemas;  $S_0$ : estado fundamental;  $S_1$ : primeiro estado excitado singlete;  $S_2$ : segundo estado excitado singlete;  $T_1$ : primeiro estado excitado tripleto;  $V_n$ : níveis vibracionais.



A fosforescência ocorre a partir de um decaimento radiativo entre estados eletrônicos de multiplicidades distintas ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) e geralmente é um processo lento, já que no mecanismo, o spin excitado mantém-se em orientações paralelas e o processo inversão necessita de um tempo maior para ocorrer. Enquanto isso, a fluorescência conserva a direção antiparalela (pareado) do spin, tornando-a comumente um processo rápido, a partir do retorno de mesma multiplicidade ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) (ATKINS e JONES, 2012) (SKOOG et al, 2014).

Como a fluorescência resulta da absorção na região do ultravioleta, esta necessita de alta energia, logo, em cromóforos, grupos insaturados orgânicos, são observados esse fenômeno, ocorrendo em compostos contendo transições eletrônicas com baixas energias: ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) e/ou ( $n \rightarrow \pi^*$ ), como por exemplo, benzeno ou butadieno que possuem ligações  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A rigidez na estrutura, formada por anéis aromáticos condensados e/ou coordenados a um metal também aumenta a fluorescência (HARNNIEN e HARMA, 2010).

É importante evidenciar que em compostos com duplas conjugadas, os níveis eletrônicos de um cromóforo ficam mais próximos, necessitando de uma quantidade menor de energia para a excitação eletrônica, ou seja, sai do orbital molecular ocupado

de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), aumentando a intensidade de absorção da energia e o comprimento de onda, decorrente da fácil transição eletrônica (PAVIA et al, 2010).

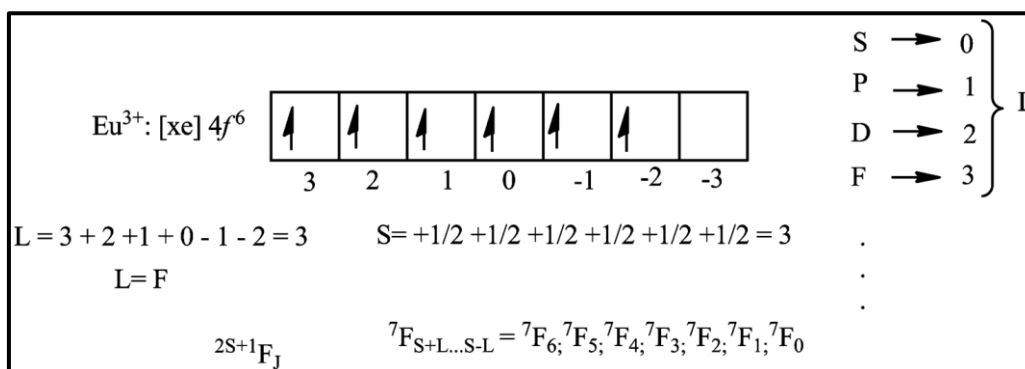
Segundo *Stokes*, o comprimento de onda da emissão deve ser sempre maior que o de absorção e a distancia entre esses comprimentos é chamado de Deslocamento de Stokes, ou seja, a radiação absorvida na região do ultravioleta ou violeta é emitida no azul ou vermelho do espectro, essa regra é comumente utilizada na fluorescência. O espectro de absorção geralmente compreende a faixa de 200 a 400 nm, enquanto no de emissão esta na faixa ocorre geralmente de 400 a 700 nm (CASTILLO, 2012).

Mas, ao explorar as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos trivalentes, é importante ressaltar que são decorrentes das transições *f-f*, porém de acordo com a Regra de *Laporte*, moléculas simétricas com transições de mesma paridade (*d-d*, *f-f*, *s-s* e *p-p*); são proibidas, mas quando estão em complexos sem centro de inversão, essa regra é relaxada, já que ocorre a mistura dos estados *4f* e *5d*. Porém, esses íons não sofrem grandes variações do campo ligante, resultando em espectros de absorção e emissão com bandas finas e bem definidas, uma vez que os orbitais *f* são fracamente afetados pelo campo ligante (MARQUES et al, 2014).

Os níveis de energia para um íon lantanídeo livre podem ser descritos através dos estados  $^{2S+1}L_J$ , no qual, por  $2S+1$  se obtém a multiplicidade total de spin, *L* é o número quântico do momento angular orbital total representado por letras maiúsculas S,P,D,F...; e o número quântico momento angular total dos elétrons *f* é representado por *J*. Quando coordenado, os *J*-níveis são separados em ( $2J+1$  estados) concordando com o número possíveis de bandas encontradas no espectro de emissão.

Para o espectro de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  com configuração  $[\text{Xe}] 4f^6$ , os principais estados excitados e suas energias aproximadas são encontradas na Tabela 1. Sabe-se que as emissões ocorrem do estado excitado de menor energia  $^5\text{D}_0$  para  $^7\text{F}_J$  em que  $J = (0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ e } 6)$ , de acordo com a Figura 4, obtendo-se as linhas espectrais. A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  é hipersensível, sendo característica desse íon, presente no espectro de emissão em 620 nm, ou seja, na região do vermelho. As transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , referentes à transição por dipolo magnético e dipolo elétrico forçado/acoplamento dinâmico, respectivamente, no qual são menos energéticas que a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  e estão próximos a 590 nm e 690 nm, respectivamente. (BELIAN, 2008).

**Figura 4.** Termos espectroscópicos e J's estados fundamentais para o íon  $\text{Eu}^{3+}$



**Tabela 1.** Estados excitados do  $\text{Eu}^{3+}$  e suas respectivas energias aproximadas.

Estados excitados do $\text{Eu}^{3+}$	Energia
${}^5D_0$	$\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$
${}^5D_1$	$\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$
${}^5D_2$	$\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$
${}^5D_3$	$\sim 24000 \text{ cm}^{-1}$
${}^5L_6$	$\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$
${}^5D_4$	$\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$

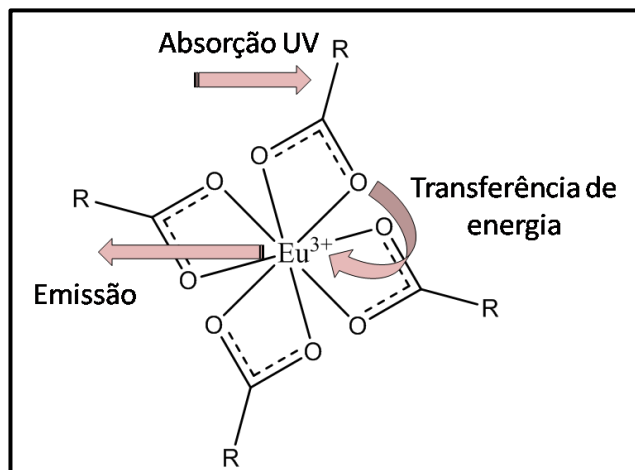
Enquanto isso, o íon  $\text{Gd}^{3+}$  possui emissão na região do ultravioleta, decorrente da transição do estado fundamental para  ${}^6P_{7/2}$  com energia de aproximadamente  $32500 \text{ cm}^{-1}$ , isso possibilita observar o comportamento dos ligantes no espectro de emissão, sem a interferência de picos relacionados ao íon, já que não ocorre população no estado excitado do íon (BUNZLI e PIGUET, 2005).

### 2.3. Transferência de Energia Ligante - Íon Lantanídeo

*Weissman* foi o primeiro a relatar que após a excitação dos ligantes orgânicos, as características luminescentes obtidas eram referentes ao íon metálico central. Esse processo pode ser chamado de Efeito Antena, ou seja, é a transferência intramolecular

da energia absorvida pelo ligante para um ou vários níveis excitados do íon metálico, seguido da emissão de luz, Figura 5 (SILVA, 2006).

**Figura 5.** Esquemática do efeito antena de ligantes carboxilatos com  $\text{Eu}^{3+}$



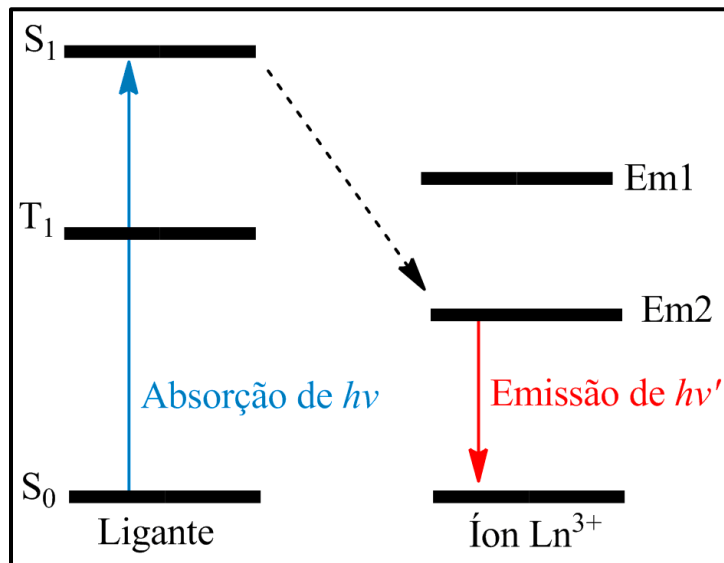
Fonte: Próprio autor

Dessa forma, ligantes que apresentam alta absorvidade molar e são capazes de transferirem energia para os estados emissores dos  $\text{Ln}^{3+}$ , formam compostos com elevada luminescência quando coordenados aos íons lantanídeos, já que absorvem e transfere energia de forma eficiente para o metal, responsável pela emissão da radiação. Após a absorção da radiação ultravioleta pelo ligante, a partir do efeito antena, seguida dos processos radiativos e não radiativos, e da população dos estados excitados ( $T_1$  e/ou  $S_1$ ), ocorrem os processos de transferência de energia nos complexos de lantanídeos (LIMA, MALTA e JUNIOR, 2005).

Segundo Souza e Sigoli (2012), os processos de transferência de energia radiativa e não radiativa entre o ligante e o Lantanídeo, podem ocorrer por 3 mecanismos:

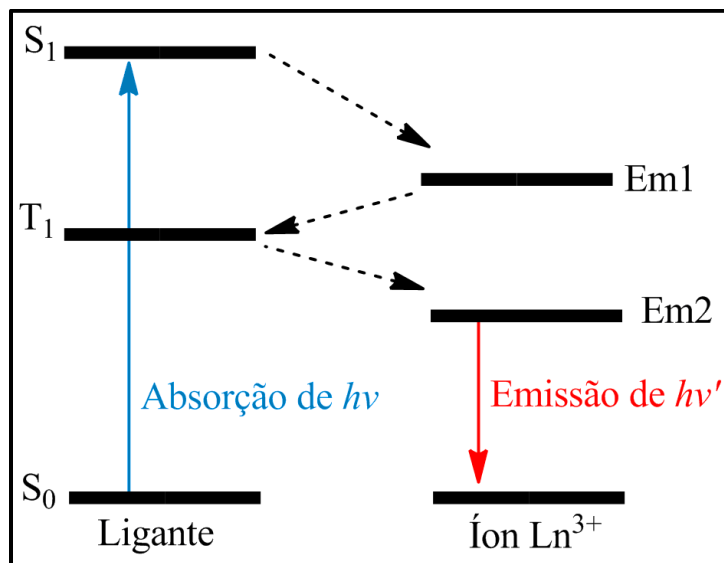
- a) O estado excitado  $S_1$  do ligante transfere energia não radiativa para o estado emissor 2 do íon ( $\text{Em}_2$ ) e em seguida para o estado fundamental do íon metálico, de acordo com a Figura 6.

**Figura 6.** Esquema representativo do mecanismo de transferência de energia  $S_1 \rightarrow Em_2$ .



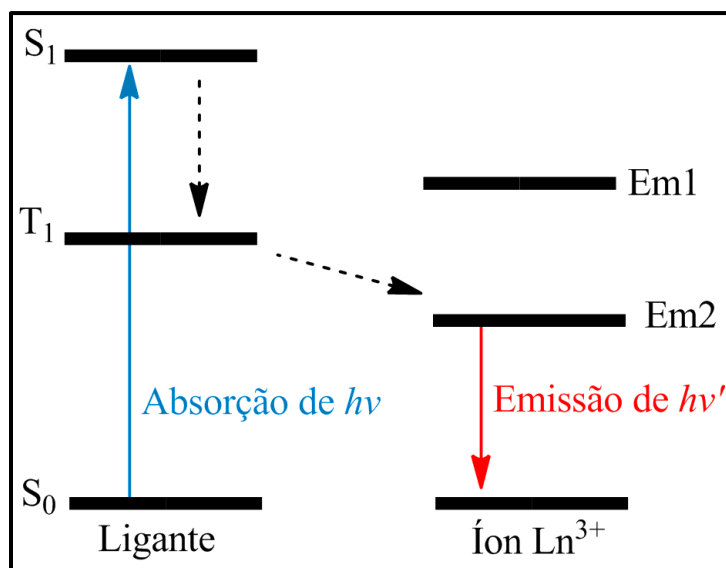
- b) Do singlete  $S_1$  há a transferência para o estado excitado de mais alta energia do íon ( $Em_1$ ) e posteriormente ocorre a transferência da energia para o /triplete de menor energia do ligante ( $T_1$ ), do qual transfere para o estado excitado de mais baixa energia do íon lantanídeo ( $Em_2$ ), até o decaimento para o estado fundamental, Figura 7.

**Figura 7.** Esquema representativo do mecanismo de transferência de energia  $S_1 \rightarrow Em_1 \rightarrow T_1 \rightarrow Em_2$ .



- c) No estado excitado  $S_1$  de mais alta energia do ligante ocorre um mecanismo de cruzamento intersistema, onde decai para o tripleto  $T_1$  de mais baixa energia do ligante, consecutivamente transfere energia para o estado de mais baixa energia do íon lantanídeo ( $Em_2$ ) e em seguida há a transferência para o estado fundamental do íon lantanídeo, Figura 8.

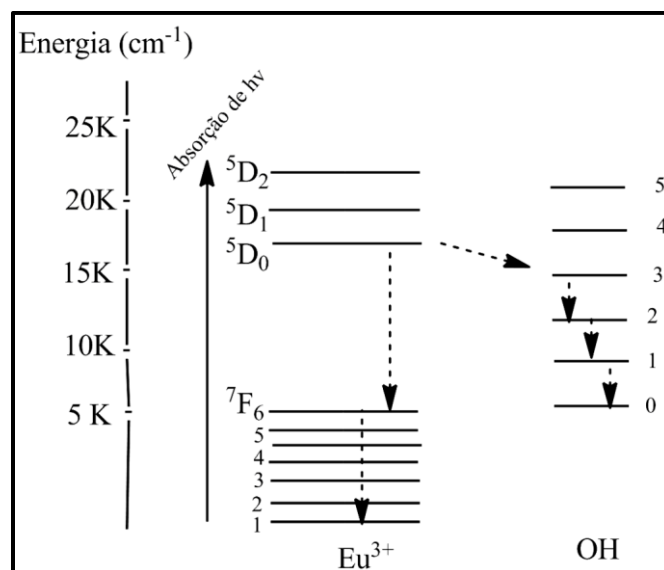
**Figura 8.** Esquema representativo do mecanismo de transferência de energia  $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow Em_2$ .



O mecanismo (c) é o mais comum e aceito pela comunidade científica, no qual, durante o decaimento para o estado fundamental do  $Ln^{3+}$ , há a emissão de radiação característica na região do visível pelo íon, por exemplo, o  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ , que possuem uma emissão particularmente forte e característica quando coordenados (HIRAI, NAKAISHI e HASEGUAWA, 2016) (BUNZLI, 2015).

Um ponto importante para a luminescência desses íons é o efeito solvente, principalmente em moléculas que apresentam grupos O-H, ou qualquer composto com ligações N-H e C-H; pois possuem desativação entre os níveis vibracionais de alta frequência, ocorrendo uma competição entre os processos radiativos e os não-radiativos durante a emissão do íon, Figura 9, diminuindo assim, a intensidade de luminescência, ou seja, causa um efeito de supressão (BELLUSCI et al, 2004).

**Figura 9.** Diagrama de energia exemplificando a competição pela emissão entre os níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  e os níveis vibracionais da água.



Fonte: Próprio autor

O trabalho de Hasegawa, Wada, e Yanagida (2004) defende que para a criação de luminescência com termo sensibilização de alta performance é necessário a transferência de energia do íon lantanídeo (III) para o estado tripleto dos ligantes e a volta dessa energia deve estar próxima ao nível de emissão do íon envolvido. Dessa forma, ocorre uma transferência eficiente de energia e assim, um bom desempenho na emissão.

Para obter o estado tripleto dos ligantes, utiliza-se dos complexos de gadolínio (III), pois não existem ligantes com nível tripleto próximos para a transferência da energia. O estado tripleto pode ser obtido através de medida experimental de fosforescência (luminescência à baixa temperatura), pois devido ao efeito do íon pesado, acredita-se que o cruzamento intersistema do  $S_1 \rightarrow T_1$  do ligante é facilitado, induzindo uma elevada população do  $T_1$ . O estado  $T_1$  adquire caráter  $S_1$  pelo acoplamento spin-órbita, evidenciando a fosforescência (MARTINS et al, 2010).

Uma transferência eficiente de energia do  $T_1$  do ligante para o íon requer que o tripleto esteja ressonante ao nível de energia do íon, algo em torno de  $1.000$  a  $2.000 \text{ cm}^{-1}$  de diferença, formando com isso os Dispositivos Moleculares para Conversão de Luz

(DMCL) com alta eficiência quântica, mas se essa diferença for muito pequena pode ocorrer uma transferência reversa de energia, ativada terminicamente. Com isso, a energia do estado tripleto do ligante deve ser estudada e ajustada de modo a diminuir o máximo possível a transferência de retorno. (CUI, CHEN e QIAN, 2014)

## 2.4. Complexos e Ligantes

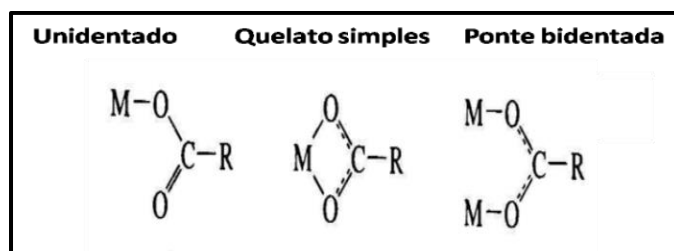
Alfred Werner, considerado o pai da Química de Coordenação, comprovou que o íon metálico é responsável por atrair os ligantes (moléculas neutras ou íons) ao seu redor, dirigindo a entrada e a forma espacial na sua esfera de coordenação, obtendo os complexos ou compostos de coordenação. Ele considerou o NOX do íon como sendo a valência primária e a capacidade de coordenação dos ligantes no íon central como uma segunda valência. Desse forma ele comprovou a possibilidade de existir diversas geometrias e isomerias (TOMA, 2014).

Os ligantes podem ser monodentado, bidentado, tridentado ou mais, dependendo das bases de Lewis de um único ligante que participará da união com o ácido de Lewis (íon metálico), tais ligantes são moléculas ou íons que dispõem de pelo menos um par de elétrons a ser doado. Uma classe interessante para complexação com íons lantanídeos são os ácidos carboxílicos, por serem bases duras, já que os oxigênios presente são átomos pequenos, concordante com a teoria proposta por Pearson no princípio HSAB (ácidos e bases duros e moles), e por possuírem transição  $n \rightarrow \pi^*$  (COTTON e WILKSON, 1980).

As transições eletrônicas dos carboxilatos proporcionam absorção na região do ultravioleta e geralmente estruturas rígidas, ideal para complexos com íons lantanídeos. Por serem bidentados, possuem diversas formas de coordenação com metais, dentre elas as mais comuns, unidentado, quelato simples e ponte bidentada, onde a forma da ligação está presente na Figura 10.



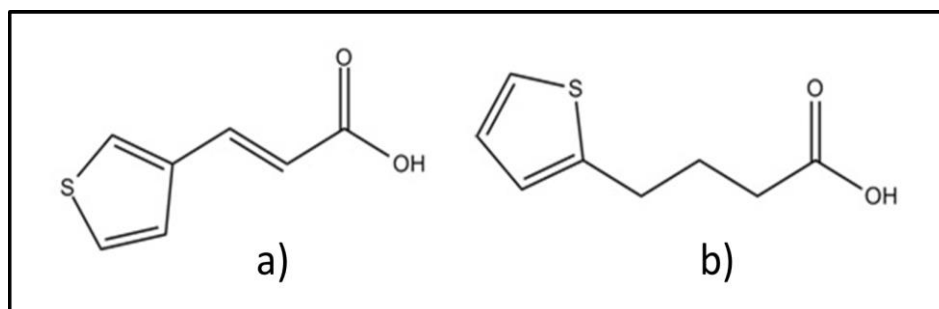
**Figura 10.** Representação estrutural das formas mais comuns possíveis de complexação do carboxilato com o íon metálico. Adaptado (NAKAMOTO, 1997)



Por ser mais estável, o quelato contribui para que os complexos adquiram estruturas rígidas, porém apenas através de caracterizações, como por exemplo, Análise Termogravimétrica (TGA) ou Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) que é possível determinar as formas de complexação do ligante – metal. Artigos recentes como o de KUMARA et al (2019), expõem que a correlação entre a constante de formação dos complexos com o pKa do ligante, evidenciando que a forma unidentada via oxigênio do carboxilato é mais provável.

O Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico e o Ácido 4-(2-tienil) Butírico possuem vários sítios de coordenação, dentre estes, dois átomos de oxigênio ressonantes do carboxilato e um átomo de enxofre, porém, sabe-se que o enxofre é uma base mole e portanto não é esperada uma coordenação favorável com os íons lantanídeos, pois estes se coordenam preferencialmente à bases duras, como os oxigênios, encontrados na extreminidade do carboxilato. Ambos os ligantes, tanto o Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico quanto o Ácido 4-(2-tienil) Butírico, Figura 11, possuem uma estrutura semelhante, diferindo na posição em que a cadeia está ligada ao anel, na quantidade de carbonos da cadeia carbônica e em possuir ou não uma dupla ligação entre o tiofeno e o ácido carboxílico.

**Figura 11.** A) Estrutura do Ácido trans-3-(3-tienil) acrílico B) do Ácido 4-(2-tienil) Butírico, respectivamente.



A ligação dupla na estrutura do Ácido trans-3-(3-tienil) acrílico torna possível a transferência da energia de um extremo ao outro da molécula e pode potencializar a luminescência do íon lantanídeo, possibilitando o estudo sobre a relação entre a ressonância encontrada em cadeia ressonante  $\pi \rightarrow \pi^*$  e a luminescência dos complexos propostos, decorrente da emissão característica do íon lantanídeo.

É importante enfatizar que complexos com íons lantanídeos, principalmente com  $\text{Eu}^{3+}$ , são facilmente encontrados na literatura e amplamente estudados, pelas várias formas de melhorar a luminescência, produzindo ótimos DMCLs, utilizando ligantes com altas absorvidades de energia, com estados tripletos próximos ao emissor do  $\text{Eu}^{3+}$  obtendo um bom cruzamento intersistema e uma eficiente transferência de energia, além conter o mínimo possível de processos não radiativos, projetando complexos para aplicações específicas.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Materiais Utilizados: Solventes e Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses do composto de coordenação estão listados abaixo na Tabela 2.

**Tabela 2.** Solventes e reagentes utilizados nas sínteses.

Reagentes/Solventes	Procedência
Acetato de etila 99,5%	NEON
Ácido 4-(2-tienil) Butírico 98%	Aldrich
Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico 98%	Aldrich
Ácido Clorídrico P.A.	Merck
DMSO P.A.	Vetec
Etanol P.A.	Cinética
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,9%	Aldrich
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,9%	Recictan – Alfa Aesar
Metanol P.A.	J. T. Baker
Sódio Metálico	Dinâmica

#### 3.2. Técnicas de Caracterização

##### 3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais foram obtidos a partir da técnica de ATR. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier modelo IRTracer-100

da Shimadzu® abrangendo a região de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . A resolução espectral foi de 4  $\text{cm}^{-1}$  e a composição do cristal das análises de ATR é de diamante e seleneto de zinco.

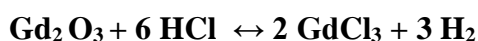
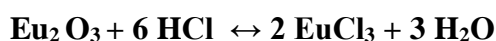
### 3.2.2. Espectroscopia Eletrônica de Luminescência

Os espectros de emissão e excitação dos complexos de Európio e de Gadolínio foram realizados no LaMTESA ( Laboratório de medicamentos, tecnologias, energias e soluções ambientais) do departamento de Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco. O equipamento utilizado foi o FF-5301 PC da Shimadzu® com lâmpada de xenônio. Todos os espectros realizados partiram de amostras sólidas, em temperatura ambiente, com fendas de 3 mm e em uma janela de 220 – 500nm para excitação e 400 – 700nm para emissão de complexos com Európio, mas nos complexos contendo gadolínio a janela de excitação foi de 200-400nm. Os espectros de excitação de complexos com európio foram realizados em emissão fixa em 620 nm, referente a transição hipersensível do íon ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ).

## 3.3. Compostos sintetizados

### 3.3.1. Síntese dos Sais de Lantanídeos

Pesou-se 2mmol de óxido de európio ou gadolínio, e o transferiu para um béquer de 25 mL, em seguida adicionou-se 1mL de ácido clorídrico concentrado e 10mL de água destilada, deixando o sistema sob aquecimento (110-150°C). Deixou-se a solução chegar a ponto de secura; e neste momento, adicionou-se mais água destilada e aferiu-se o pH. Verificando que o mesmo estava entre a faixa 5-6, deixou-se evaporar todo o solvente e adicionou-se 2 mL de álcool etílico absoluto. Seguem as equações estequiométricas utilizadas como base para os cálculos.

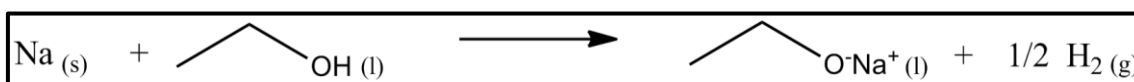


### 3.3.2. Desprotonação dos Ligantes

### 1) Síntese do Etóxido de Sódio

Para a síntese dos sais carboxílicos é necessário a desprotonação dos ácidos carboxílicos, desse modo, inicialmente fez-se a reação do sódio metálico com etanol, de acordo com a Figura 12.

**Figura 12.** Esquema da síntese do Etóxido de Sódio.

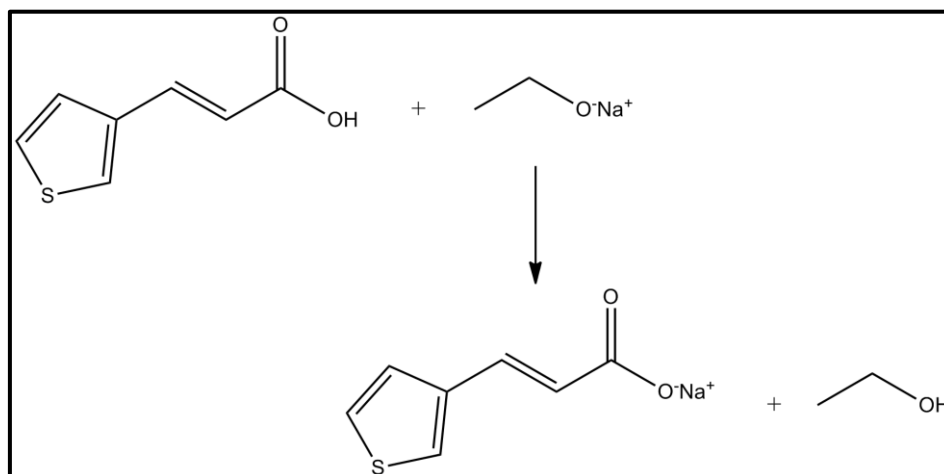


Em um béquer com hexano pesou-se 23mg (1mmol) de sódio metálico. O metal pesado foi adicionado a um balão de fundo redondo contendo 15 mL de etanol, colocou-se a mistura sob agitação até o consumo do sódio.

### 2) Desprotonação do Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico (ATA)

Pesou-se 154,2 mg (1mmol) do Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico que foram adicionados a solução do etóxido de sódio sob agitação por 2 horas, até a obtenção de um precipitado branco, referente ao Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (ATANa), de acordo com a Figura 13.

**Figura 13.** Esquema de síntese do Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (ATANa).

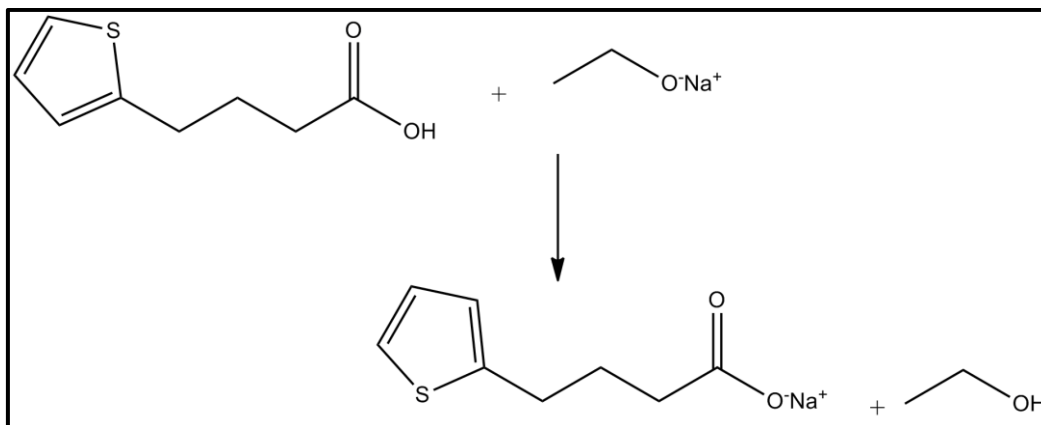


Logo após, filtrou-se a vácuo o precipitado e posteriormente o lavou 3 vezes com etanol. O Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (ATANa) foi seco e caracterizado.

### 3) Desprotonação do Ácido 4-(2-tienil) Butírico (ATB)

Com auxílio de um pipetador automático, foram medidos 142  $\mu\text{L}$  (1mmol) do Ácido 4-(2-tienil) Butírico e adicionados a solução de etóxido de sódio sob agitação por 2 horas, até a obtenção de uma solução com coloração rosa-laranja, referente ao Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (ATBNa) de acordo com a Figura 14.

**Figura 14.** Esquema de síntese do Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (ATBNa).



Em seguida, a mistura foi rotaevaporada, obtendo-se um sólido com uma coloração marrom claro. O Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (ATBNa) foi seco e caracterizado.

### 3.3.3. Síntese dos Complexos

#### 1) Complexo de $\text{Eu}^{3+}$ com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (ATANa) 3:1

Pesou-se 132,14 mg do ATANa (0,75 mmol) e o dissolveu em um balão de fundo redondo, sob agitação, com 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Em seguida, adicionou-se 65 mg do  $\text{EuCl}_3$  (0,25 mmol) e a mistura reacional permaneceu sob agitação por 24 horas. O complexo foi liofilizado e caracterizado. Seguiu o mesmo esquema de síntese para o íon  $\text{Gd}^{3+}$ , utilizando-se 65,875 mg de  $\text{GdCl}_3$  (0,25 mmol).

#### 2) Complexo de $\text{Eu}^{3+}$ com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (ATANa) 4:1

Pesou-se 176 mg do ATANa (1mmol) e o dissolveu em um balão de fundo redondo, sob agitação, com 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Em seguida, adicionou-se 65 mg do  $\text{EuCl}_3$  (0,25 mmol) e a mistura reacional permaneceu sob agitação por 24 horas. O

complexo foi liofilizado e caracterizado. Seguiu o mesmo esquema de síntese para o íon  $Gd^{3+}$ , utilizando-se 65,875 mg de  $GdCl_3$  (0,25 mmol).

### 3) Complexo de $Eu^{3+}$ com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (ATBNa) 3:1

Pesou-se 144,2 mg do ATBNa (0,75 mmol) e o dissolveu em um balão de fundo redondo, sob agitação, com 15 mL de EtOH . Em seguida, adicionou-se 65 mg do  $EuCl_3$  (0,25 mmol) e a mistura reacional permaneceu sob agitação por 24 horas. O complexo foi rotaevaporado e caracterizado. Seguiu o mesmo esquema de síntese para o íon  $Gd^{3+}$ , utilizando-se 65,875 mg de  $GdCl_3$  (0,25 mmol).

### 4) Complexo de $Eu^{3+}$ com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (ATBNa) 4:1

Pesou-se 193 mg do ATBNa (1 mmol) e o dissolveu em um balão de fundo redondo, sob agitação, com 15 mL de EtOH . Em seguida, adicionou-se 65 mg do  $EuCl_3$  (0,25 mmol) e a mistura reacional permaneceu sob agitação por 24 horas. O complexo foi rota-evaporado e caracterizado. Seguiu o mesmo esquema de síntese para o íon  $Gd^{3+}$ , utilizando-se 65,875 mg de  $GdCl_3$  (0,25 mmol).

#### 3.3.4 Ensaio de Solubilidade

Ensaio de solubilidade com: ATA, ATANa, ATB, ATBNa, Eu-ATA-3:1, Eu-ATA-4:1, Eu-ATB-3:1, Eu-ATB-4:1, Gd-ATA-3:1, Gd-ATA-4:1, Gd-ATB-3:1 e Gd-ATB-4:1 foram realizados para verificar quais solventes seriam utilizados nas sínteses seguintes e nas caracterizações. Aos tubos de ensaio contendo em cada um 2 mg dos compostos, adicionou-se 2 ml dos solventes: Álcool etílico, Álcool metílico, Acetato de etila, Água destilada e DMSO.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Teste de Solubilidade

Os testes de solubilidade realizados dos ligantes foram necessários para definir os meios reacionais que as sínteses dos complexos seriam realizadas. No qual, de acordo com a Tabela 2, o Acido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico (ATA), insolúvel em água destilada, entretanto ao desprotoná-lo, formando o Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (ATANa) solúvel em água.

É possível observar que o Ácido 4-(2-tienil) Butírico é solúvel em todos os solventes utilizados, enquanto o produto da desprotonação não é solúvel em Acetato de Etila, mas a síntese foi realizada com Alcool Etílico, pois se observou que ao rotaevaporar o produto precipitou.

**Tabela 2.** Testes de solubilidade dos ligantes

Solvente	Ligantes			
	ATA	ATANa	ATB	ATBNa
Álcool etílico	S	IS	S	S
Álcool metílico	S	IS	S	S
Acetato de etila	S	IS	S	IS
Água destilada	IS	S	S	S
DMSO	S	IS	S	S

\*S- solúvel; IS- insolúvel

Foram realizados testes de solubilidade para os complexos sintetizados, Tabela 3, no qual é possível observar similaridades na solubilidade dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com ATA nas proporções de 3:1 e 4:1. A mesma similaridade não foi observada nos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com ATB nas proporções de 3:1 e 4:1, sugerindo formas estruturais diferentes.



**Tabela 3.** Testes de solubilidade dos Complexos

Solvente	Complexos							
	Eu-ATA-3:1	Eu-ATA-4:1	Gd-ATA-3:1	Gd-ATA-4:1	Eu-ATB-3:1	Eu-ATB-4:1	Gd-ATB-3:1	Gd-ATB-4:1
Álcool etílico	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS
Álcool metílico	IS	IS	IS	IS	IS	S	S	IS
Acetato de etila	IS	IS	IS	IS	IS	S	S	S
Água destilada	IS	S	IS	S	IS	IS	IS	IS
DMSO	S	IS	IS	IS	S	S	S	S

\*S- solúvel; IS- insolúvel

## 4.2 Caracterização dos ligantes

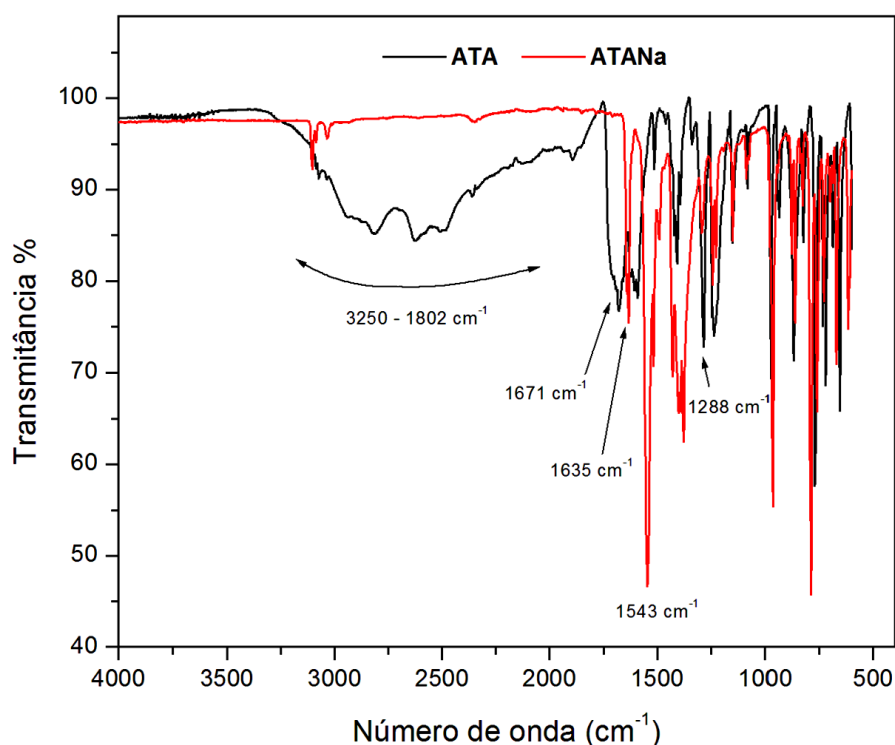
Os ligantes foram inicialmente desprotonados, no qual se obteve um sólido branco referente ao ATANa, imediatamente precipitado quando adicionou-se ao Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico (ATA) o etóxido de sódio. O ATBNa é um sólido de coloração marrom claro, obtido após o álcool etílico ser rotaevaporado. Foram realizadas Espectroscopia de Infravermelho dos ácidos e dos produtos obtidos pela desprotonação para confirmação da mesma.

### 1) Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (ATANa)

Segundo o PAVIA et al (2010), a carbonila de ácidos carboxílicos forma dímeros, decorrente da ligação de hidrogênio, no qual há o enfraquecimento da ligação C=O, resultando na diminuição da frequência da carbonila de ácidos saturados, como observado no espectro do ATA, Figura 15, onde o pico de C=O de ácido está em 1671

$\text{cm}^{-1}$ . Já o pico de C-O é encontrado em  $1288 \text{ cm}^{-1}$  e a larga banda referente ao -OH de ácido está entre  $3250$  e  $1802 \text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 15.** Espectros vibracionais na região do Infravermelho do Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico (ATA) e do com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (ATANa)



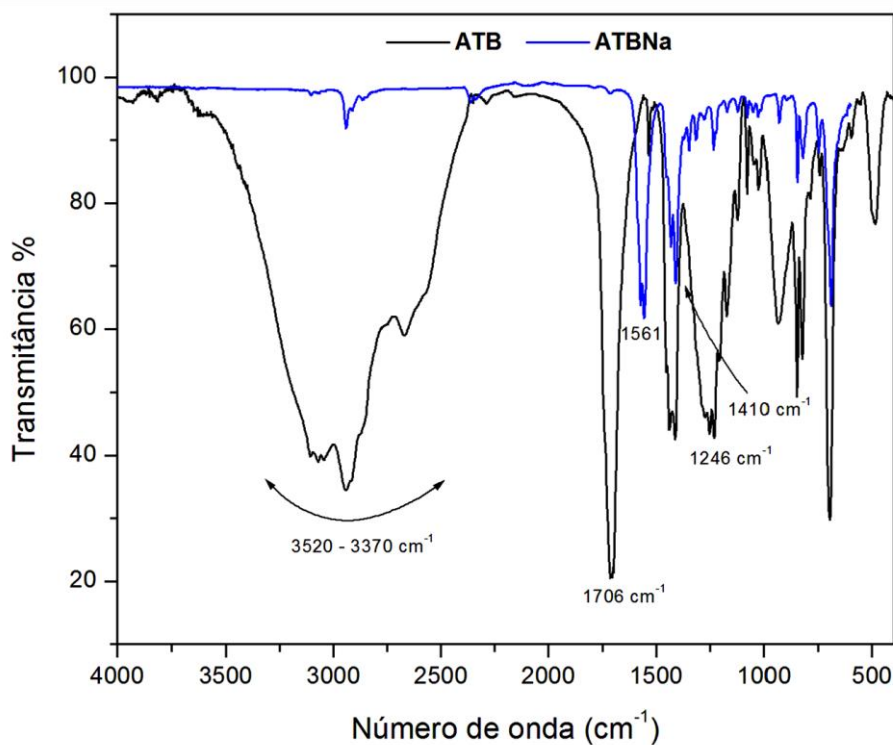
Nos sais, as duas ligações C-O possuem comprimentos iguais, e o grupo carboxilato apresentam duas vibrações, com um estiramento simétrico e um assimétrico. O espectro do ATANa comprova a desprotonação por meio do desaparecimento da banda de -OH, da presença do estiramento simétrico em  $1635 \text{ cm}^{-1}$  e do forte estiramento assimétrico em  $1547 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2) Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (ATBNa)

O espectro do ATB possui um pico intenso em  $1706 \text{ cm}^{-1}$  referente à vibração C=O do ácido carboxílico, um pico em  $1246 \text{ cm}^{-1}$  referente à ligação C-O e uma banda larga de  $3520$  a  $3370 \text{ cm}^{-1}$  característica da ligação -OH de ácido, de acordo com a

Figura 16. É possível observar a desprotonação decorrente do desaparecimento da banda de -OH, do pico próximo a 1561  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico, seguido do estiramento assimétrico em 1410  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 16.** Espectros vibracionais na região do Infravermelho do Ácido 4-(2-tienil) Butírico (ATB) e do Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (ATBNa).



### 4.3 Caracterização dos Complexos

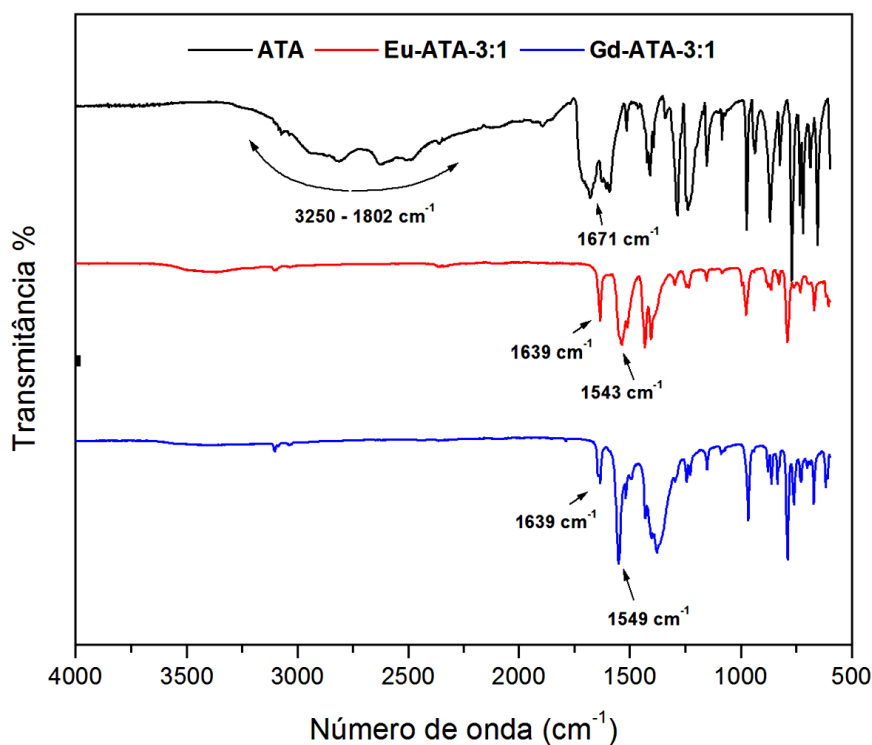
Todos os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio, tanto os com proporção 3:1, quanto 4:1 (ligante:metal), foram sólidos brancos, enquanto os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio formaram sólidos marrons.

- 1) Complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (Eu-ATA-3:1) e (Gd-ATA-3:1)

Como visto anteriormente, o espectro de Infravermelho do ATA apresenta uma banda larga entre 3250 e 1802  $\text{cm}^{-1}$  referente a O-H de ácido carboxílico. Ao comparar as frequências vibracionais ( $\nu$ ) deste com os complexos contendo os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ , todos apresentaram deslocamentos, de acordo com a Figura 17 e Tabela 4.

Os complexos de Eu-ATA-3:1 e Gd-ATA-3:1 possuem bandas em frequências iguais em 1639  $\text{cm}^{-1}$ , referente à ligação  $\text{OCO}^-$  assimétricas; 1543 e 1549  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, para as vibrações simétricas deste grupo.

**Figura 17.** Espectros vibracionais na região do Infravermelho do Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico (ATA), do Complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (Eu-ATA-3:1) e (Gd-ATA-3:1).



**Tabela 4.** Principais frequências vibracionais do Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico (ATA), do Complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (Eu-ATA-3:1) e (Gd-ATA-3:1).

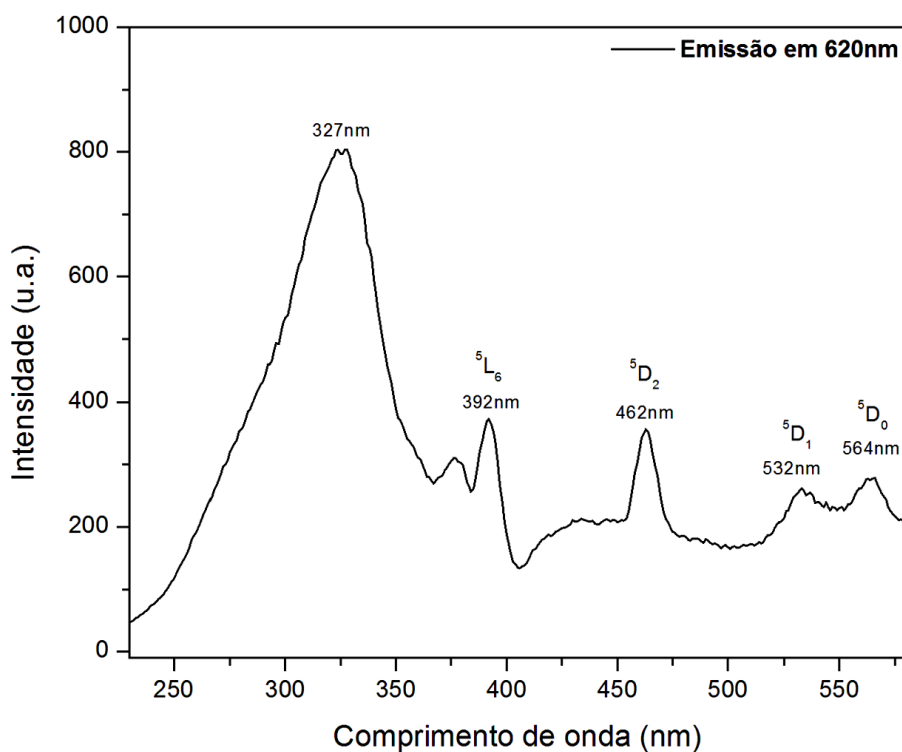
Atribuições	Eu-ATA-3:1	Gd-ATA-3:1	ATA
$\nu$ (C=O)			1671

$\nu$ (O-H)			3250-1802
$\nu$ (OCO)as	1639	1543	
$\nu$ (OCO)s	1639	1549	

Tanto no espectro de infravermelho do Eu-ATA-3:1, quanto no Gd-ATA-3:1 houve o deslocamento para frequências menores, evidenciando a formação dos complexos, por meio da coordenação ligante – metal.

O espectro de excitação do complexo Eu-ATA-3:1, obteve máximo em torno de 327 nm referente ao ligante, Figura 18. As bandas em 392, 462, 532 e 564 nm são características e referentes às transições  $^5L_6$ ,  $^5D_2$ ,  $^5D_1$  e  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente.

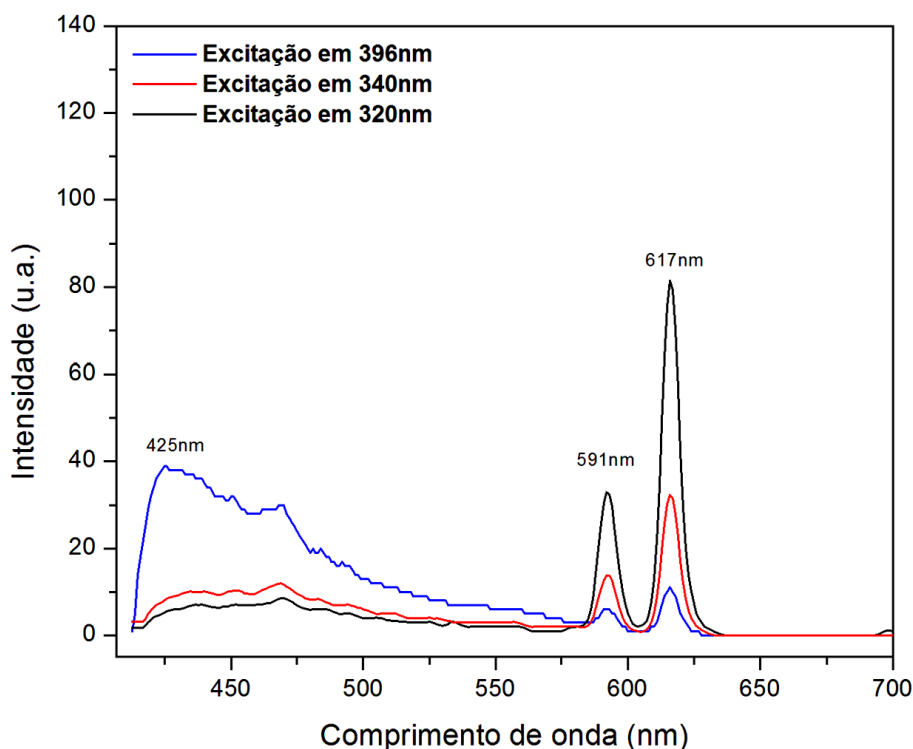
**Figura 18.** Espectro de excitação do Eu-ATA-3:1.



A Figura 19 apresenta os espectros de emissão do complexo Eu-ATA-3:1 com excitação em diferentes comprimentos de onda, na região do ligante, responsáveis pela transferência de energia para o íon em 320nm, 340nm e 396nm. Nos espectros de

emissão pode-se observar uma larga banda, referente ao ligante, mas com duas bandas intensas pertencentes às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , em respectivamente 591nm e 617nm.

**Figura 19.** Espectros de emissão do Eu-ATA-3:1 com excitação em diferentes comprimentos de onda.

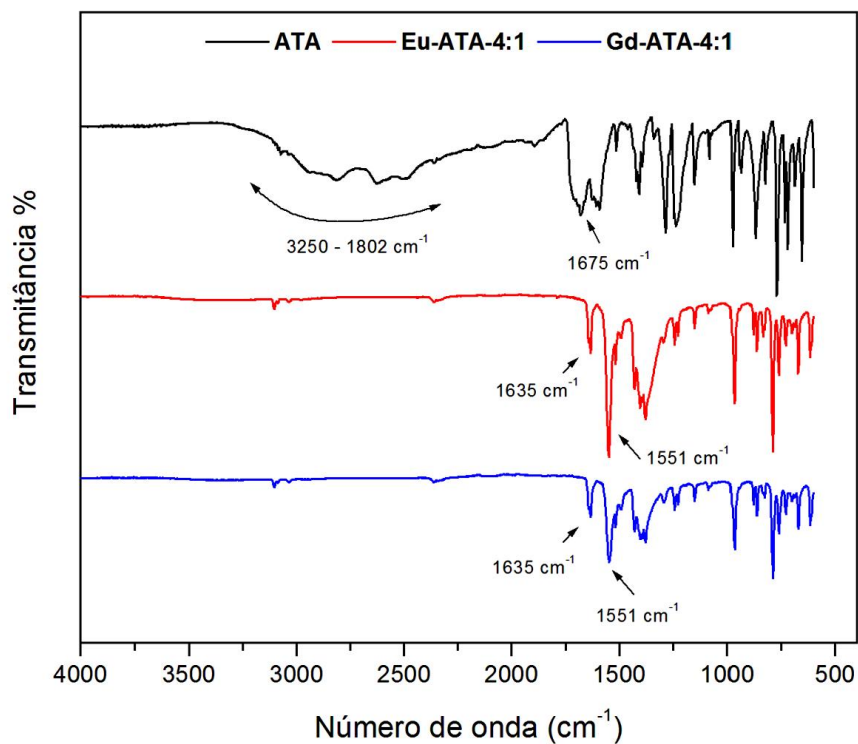


Pode-se observar na Figura 19 que a excitação em 396 nm, referente ao máximo do ligante obteve uma banda intensa em 425 nm, enquanto que a maior intensidade no comprimento de onda referente a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

2) Complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (Eu-ATA-4:1) e (Gd-ATA-4:1)

Os complexos de Eu-ATA-4:1 e Gd-ATA-4:1 apresentaram bandas de  $\text{OCO}^-$  assimétricas com a mesma frequência, em  $1635 \text{ cm}^{-1}$ , Tabela 5 e Figura 20. Assim como as bandas referente as vibrações simétricas do grupo  $\text{OCO}^-$ , iguais em  $1551 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro não apresenta bandas referentes ao grupo O-H, de acordo com as estruturas propostas.

**Figura 20.** Espectros de infravermelho do Complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (Eu-ATA-4:1) e (Gd-ATA-4:1).



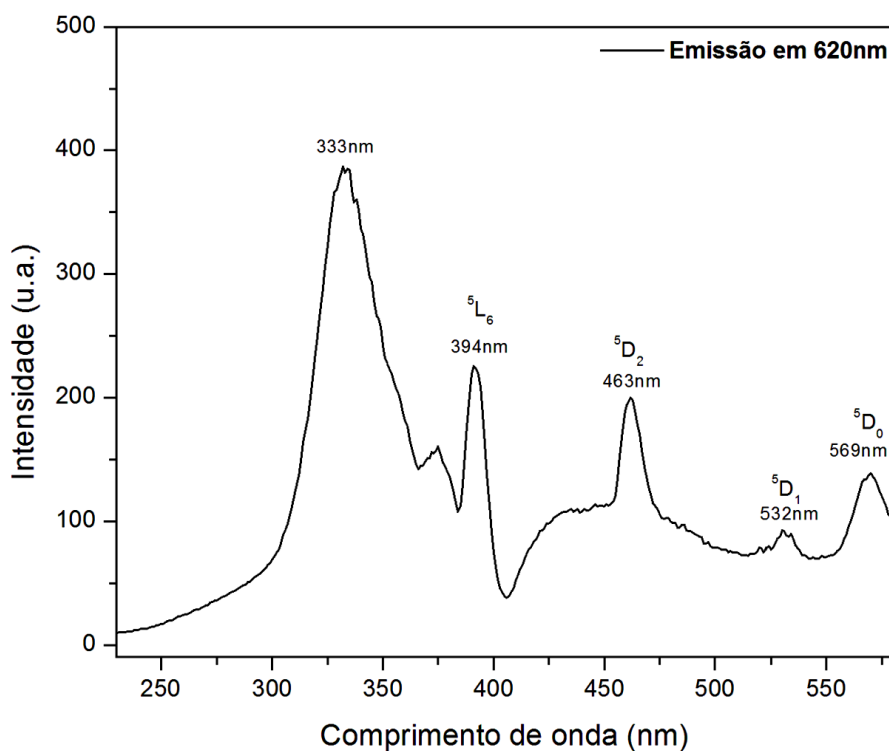
**Tabela 5.** Principais frequências vibracionais do Ácido (E)-3-(tiofen-3-il) Acrílico (ATA), do Complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Acrilato (E)-3-(tiofen-3-il) de sódio (Eu-ATA-4:1) e (Gd-ATA-4:1).

<i>Atribuições</i>	<i>Eu-ATA-4:1</i>	<i>Gd-ATA-4:1</i>	<i>ATA</i>
$\nu$ (C=O)			1675
$\nu$ (O-H)			3250-1802
$\nu$ (OCO) <i>as</i>	1635	1635	
$\nu$ (OCO) <i>s</i>	1551	1551	

Tanto no espectro do Eu-ATA-4:1, quanto no do Gd-ATA-4:1 houve igual deslocamento para menores números de onda, evidenciando a formação dos complexos, por meio da coordenação ligante – metal.

O espectro de excitação do complexo Eu-ATA-4:1 obteve máximo em torno de 333 nm referente ao ligante, Figura 21. As bandas em 394, 463, 532 e 569 nm são características referentes às transições  $^5L_6$ ,  $^5D_2$ ,  $^5D_1$  e  $^5D_0$  para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 21.** Espectro de excitação do Eu-ATA-4:1.

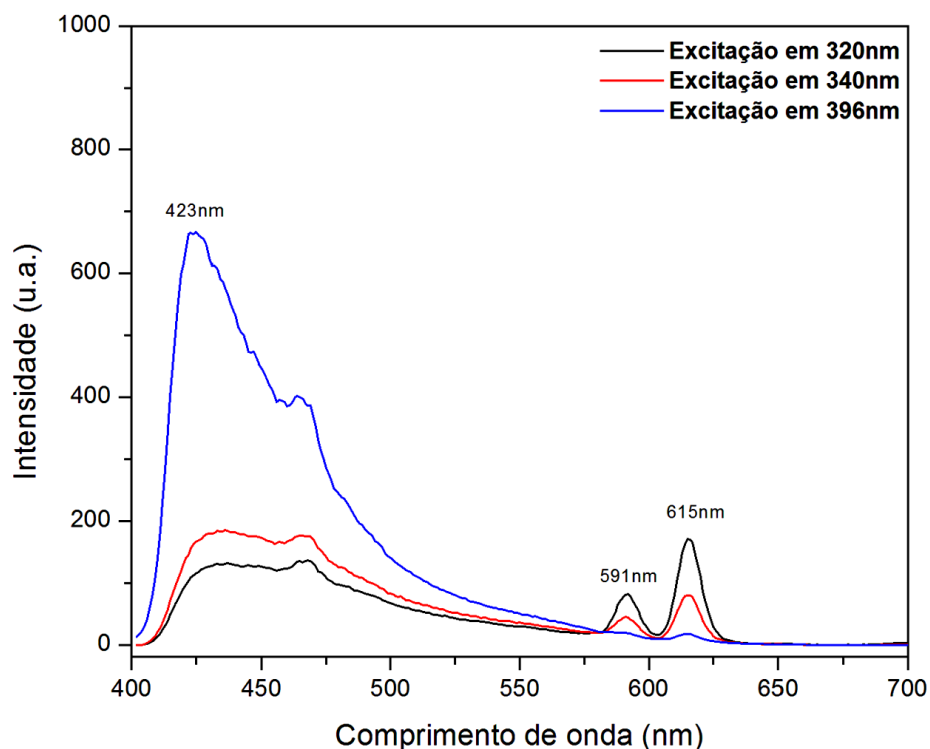


A Figura 22 apresenta o espectro de emissão pertencente ao complexo Eu-ATA-4:1. Há uma larga banda com máximo em 423 nm referente ao ligante, mas com duas bandas pertencentes às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , em 591 e 615 nm, respectivamente.

Pode-se observar, que assim como no espectro de emissão do Eu-ATA-3:1, ele também obteve melhores resultados na transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  quando excitado em 320 nm, ou seja, excitado diretamente no máximo do ligante.



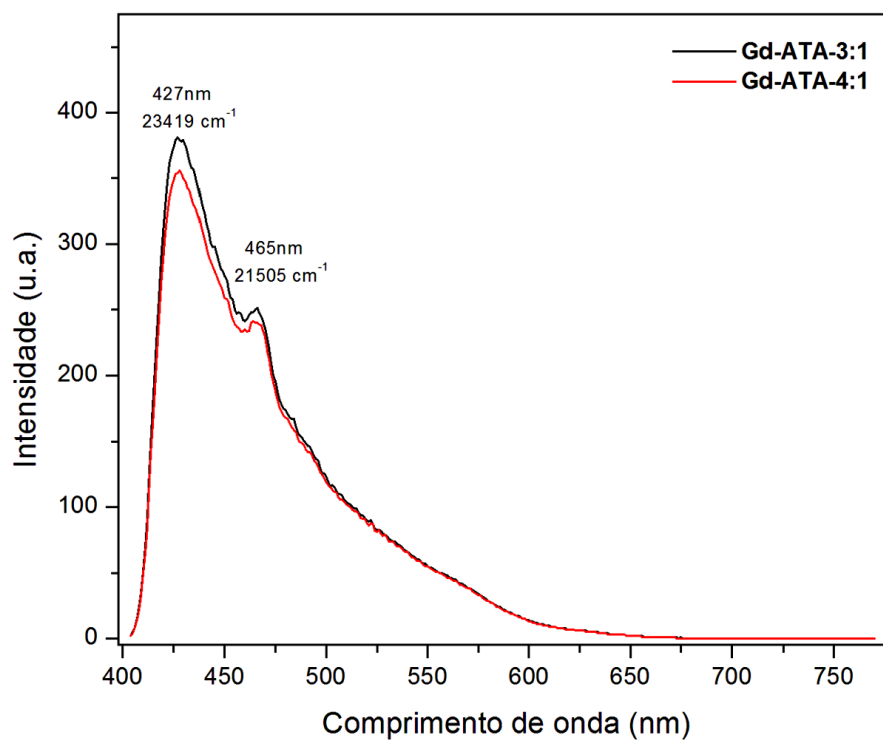
**Figura 22.** Espectro de emissão do Eu-ATA-4:1.



Os espectros de fosforescência dos complexos de gadolínio são necessários para identificar os estados tripleto dos ligantes, já que o  $Gd^{3+}$  possui nível excitado numa faixa elevada de energia muito acima do nível dos doadores, impossibilitando a transferência de energia para o emissor, o metal. Estes estados do ligante são considerados tripleto pelo efeito do íon pesado, ou também conhecido como acoplamento spin - orbita.

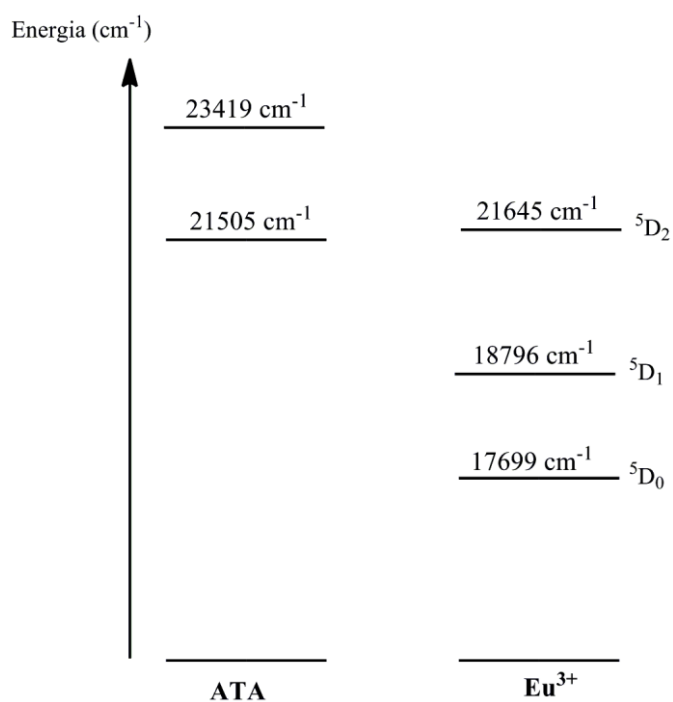
A Figura 23 apresenta os espectros de fosforescência do Gd-ATA-3:1 e do Gd-ATA-4:1. Ambos espectros possuem máximos em comprimentos de onda iguais, em 427 nm e um ombro em 465 nm.

**Figura 23.** Fosforescência dos complexos Gd-ATA-3:1 e Gd-ATA-4:1



Desse modo, o diagrama de energia para os complexos Gd-ATA-3:1, Gd-ATA-4:1 e  $\text{Eu}^{3+}$  é sugerido na Figura 24, é obtido pelo espectro da Figura 23. Nele pode-se propor como ocorre a transferência de energia entre os tripletos do ligante e os estados excitados do íon. De acordo com as energias do ATA, a transferência de energia entre o tripleto do ligante íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode ocorrer de diversas formas, sendo a mais comum do  $T_1$  (21505  $\text{cm}^{-1}$ ) para  ${}^5D_1$  (18796  $\text{cm}^{-1}$ ).

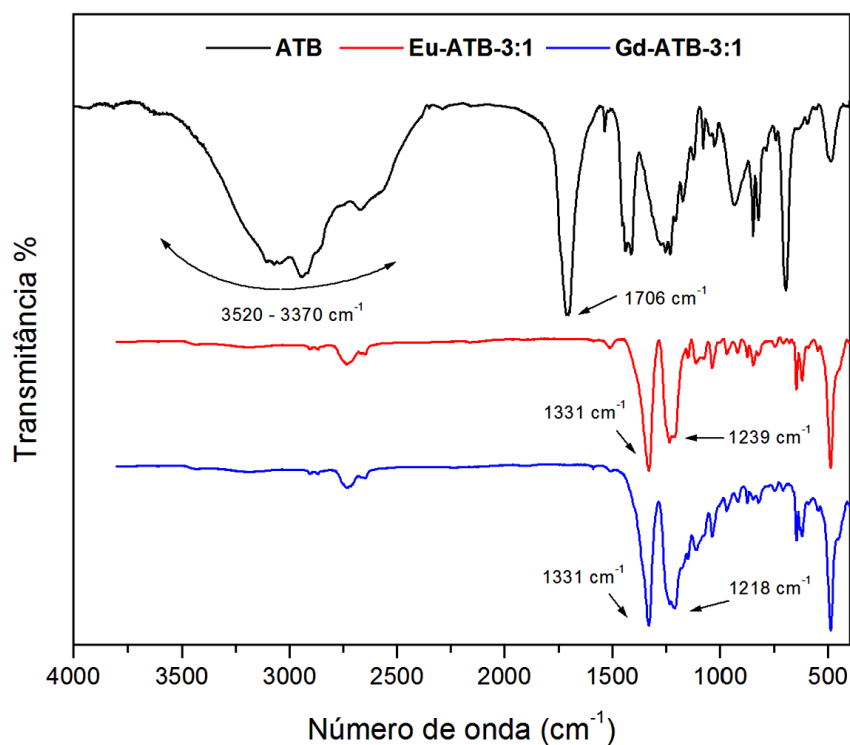
**Figura 24.** Diagrama de energia dos ligantes e do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



- 3) Complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (Eu-ATB-3:1) e (Gd-ATB-3:1)

O espectro de Infravermelho do ATB apresenta uma banda larga entre 3520 e 3370  $\text{cm}^{-1}$  pertencente ao O-H de ácido carboxílico. Pode-se observar que os complexos Eu-ATB-3:1 e Gd-ATB-3:1 possuem bandas na mesma frequência, em 1331  $\text{cm}^{-1}$  referente a ligação  $\text{OCO}^-$  assimétricas, além das bandas em 1239 e 1218  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, para as vibrações simétricas deste grupo, Figura 25 e Tabela 6.

**Figura 25.** Espectros vibracionais na região do Infravermelho do Ácido 4-(2-tienil) Butírico e dos Complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (Eu-ATB-3:1) e (Gd-ATB-3:1).

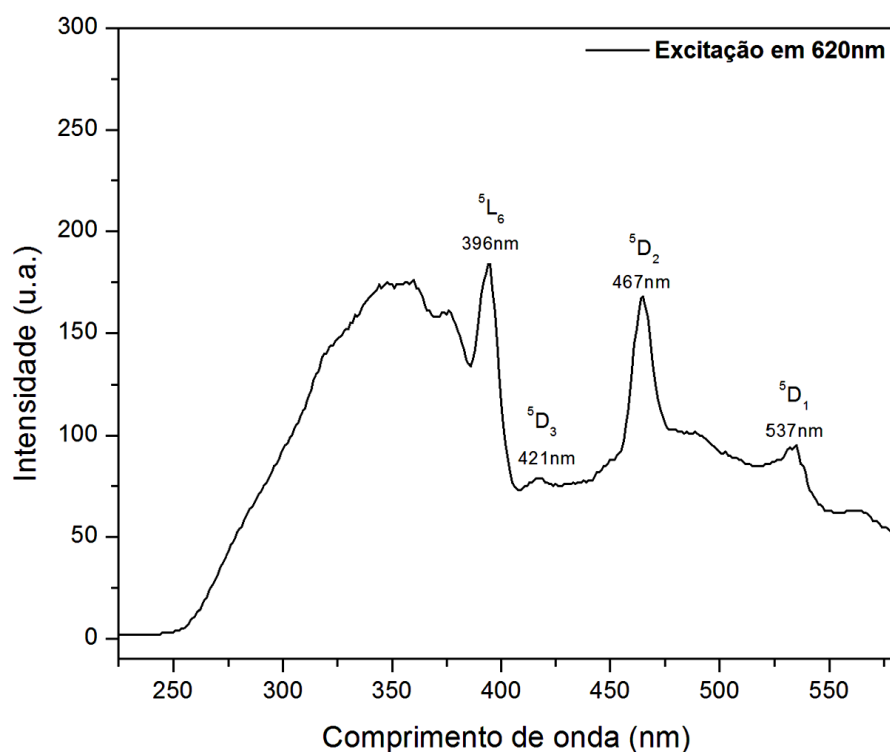


**Tabela 6.** Principais frequências vibracionais do Ácido 4-(2-tienil) Butírico e dos Complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (Eu-ATB-3:1) e (Gd-ATB-3:1)

<i>Atribuições</i>	<i>Eu-ATB-3:1</i>	<i>Gd-ATB-3:1</i>	<i>ATB</i>
$\nu (\text{C}=\text{O})$			<i>1706</i>
$\nu (\text{O}-\text{H})$			<i>3520-3370</i>
$\nu (\text{OCO})_{as}$	<i>1331</i>	<i>1331</i>	
$\nu (\text{OCO})_s$	<i>1239</i>	<i>1218</i>	

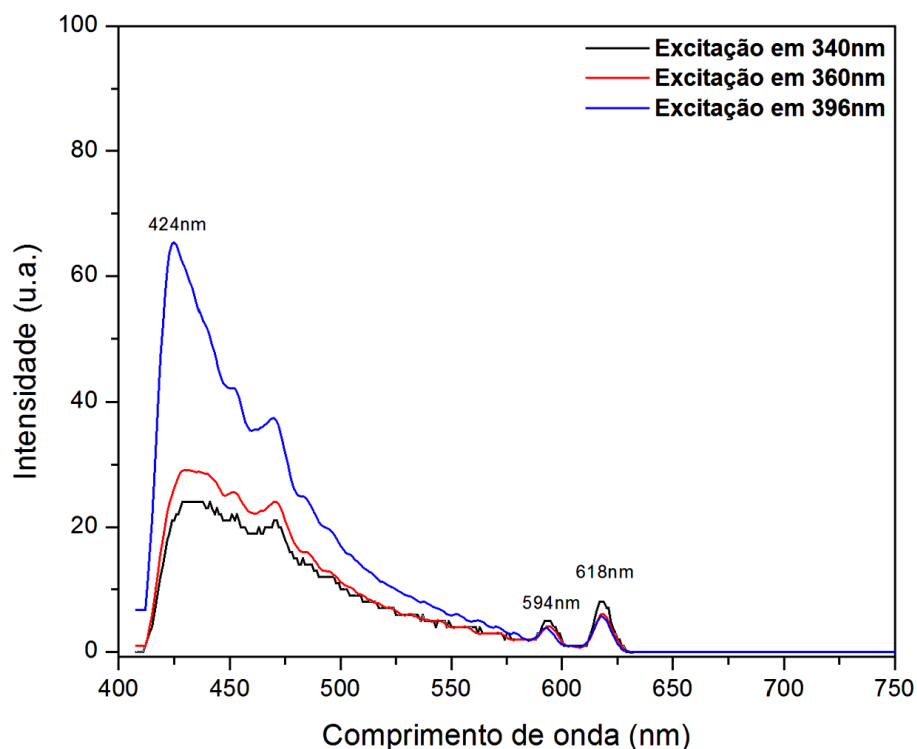
O espectro de excitação do complexo Eu-ATB-3:1, Figura 26, obteve-se máximo em 396nm, referente à transição  $^5L_6$  do íon e outros picos em 421, 467 e 537 nm característicos das transições  $^5D_3$ ,  $^5D_2$  e  $^5D_1$  do íon foram encontrados.

**Figura 26.** Espectro de excitação do Eu-ATB-3:1.



A Figura 27 apresenta os espectros de emissão pertencente ao complexo Eu-ATB-3:1 excitados em diferentes comprimentos de onda, 340, 360 e 396 nm. Há uma larga e intensa banda com um máximo em 424 nm, referente ao ligante. No espectro há também duas bandas de baixa intensidade pertencentes às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , em 594 e 618 nm, respectivamente. A excitação em 340 nm foi significativamente mais eficaz, pois a intensidade na região do ligante foi menor, quando comparado as outras excitações e a intensidade na transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  foi um pouco maior.

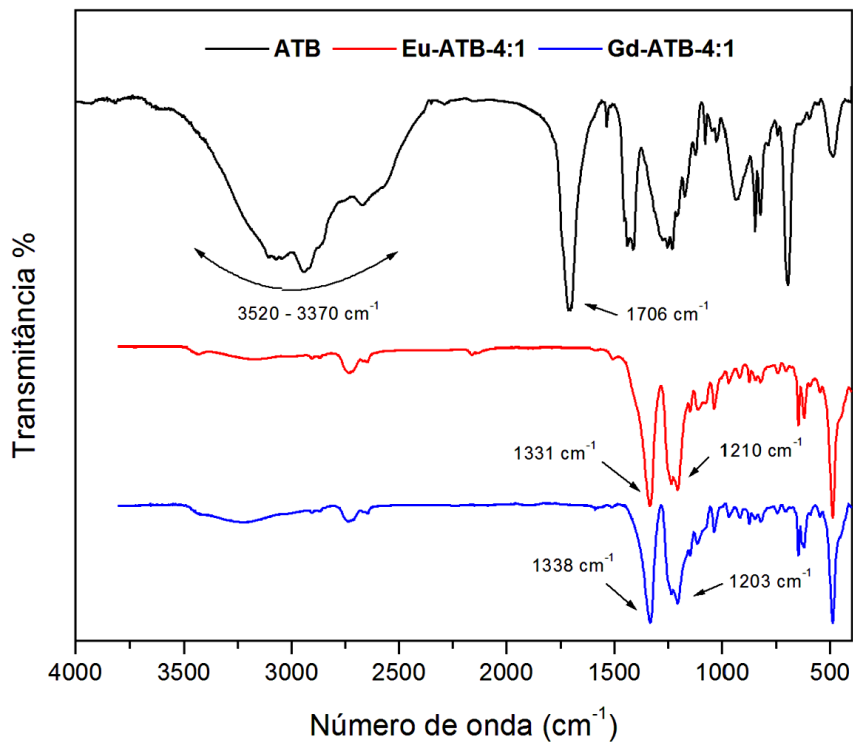
**Figura 27.** Espectro de emissão do Eu-ATB-3:1.



- 4) Complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (Eu-ATB-4:1) e (Gd-ATB-4:1)

O espectro de Infravermelho do ATB apresenta uma banda larga entre 3520 e 3370  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação O-H de ácido carboxílico. Entretanto, os complexos Eu-ATB-4:1 e Gd-ATB-4:1 possuem bandas em frequências próximas, em 1331 e 1338  $\text{cm}^{-1}$  para a ligação  $\text{OCO}^-$  assimétrica, 1210 e 1203  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, para as vibrações simétricas deste grupo, Figura 28 e Tabela 7.

**Figura 28.** Espectros de Infravermelho do Ácido 4-(2-tienil) Butírico e dos Complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (Eu-ATB-4:1) e (Gd-ATB-4:1).



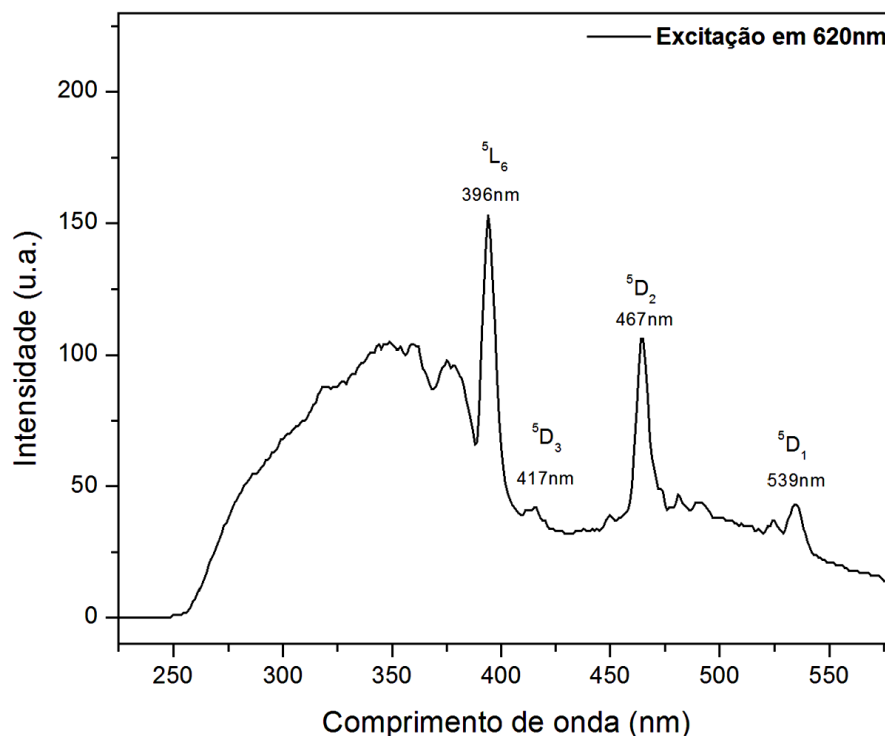
**Tabela 7.** Principais frequências vibracionais do Ácido 4-(2-tienil) Butírico e dos Complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Butanoato 4-(2-tienil) de sódio (Eu-ATB-4:1) e (Gd-ATB-4:1).

<i>Atribuições</i>	<i>Eu-ATB-4:1</i>	<i>Gd-ATB-4:1</i>	<i>ATB</i>
$\nu (\text{C=O})$			<i>1706</i>
$\nu (\text{O-H})$			<i>3520-3370</i>
$\nu (\text{OCO})_{as}$	<i>1331</i>	<i>1338</i>	
$\nu (\text{OCO})_s$	<i>1210</i>	<i>1203</i>	

O espectro de excitação do complexo Eu-ATB-4:1, Figura 29, obteve máximo em 396nm diretamente relacionado com a transição  $^5\text{L}_6$  do íon. As bandas em 417, 467

e 539 nm são características referentes às transições  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_2$  e  ${}^5D_1$  também referentes ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 29.** Espectro de excitação do Eu-ATB-4:1

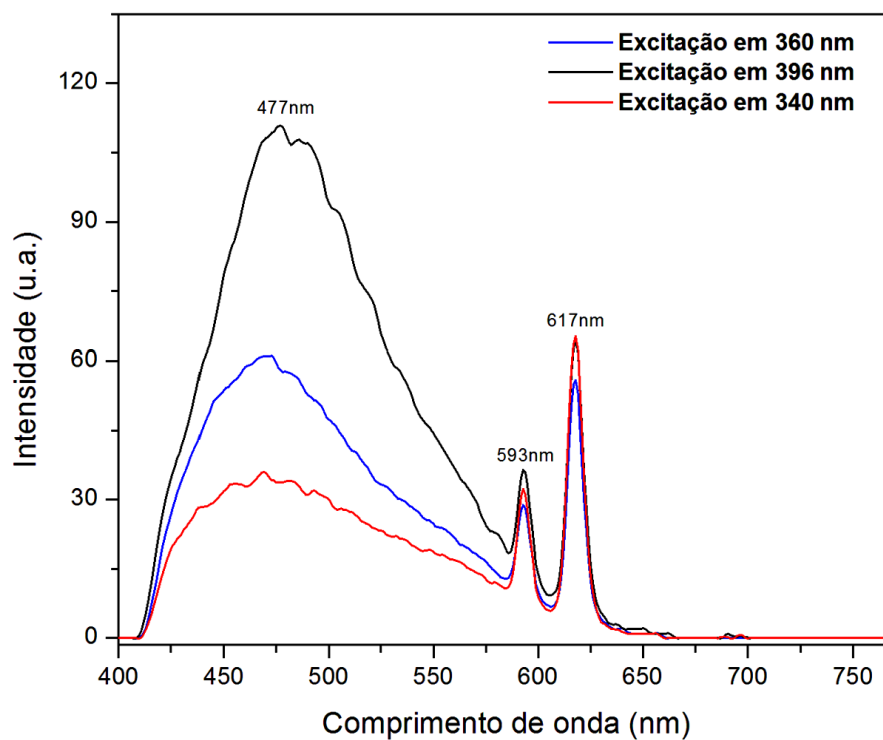


A Figura 30 apresenta os espectros de emissão pertencentes ao complexo Eu-ATB-4:1 com excitação em 340, 360 e 396 nm. Há uma larga e intensa banda com máximo em 477 nm referente ao ligante, mas com duas bandas pertencentes às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , em 593 e 617 nm, respectivamente.

Assim como ocorreu no espectro de emissão do Eu-ATB-3:1, o comprimento de onda responsável por uma emissão um pouco mais intensa na região do íon,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  foi em 340 nm. Com essa excitação também foi observado uma intensidade menor na banda referente a região do ligante.

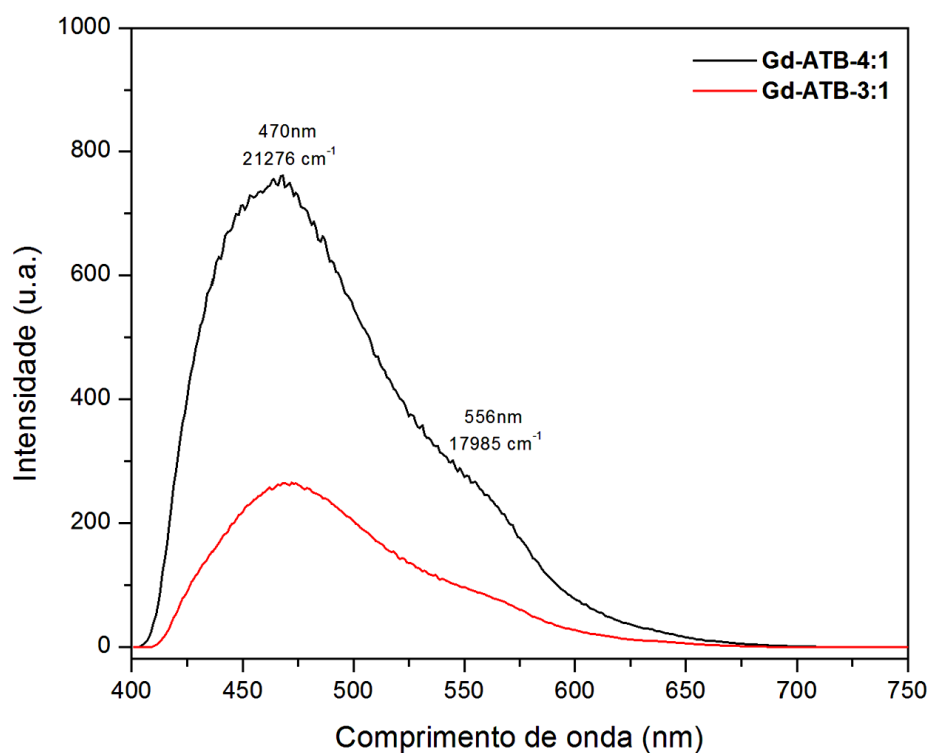


**Figura 30.** Espectro de emissão do Eu-ATB-4:1



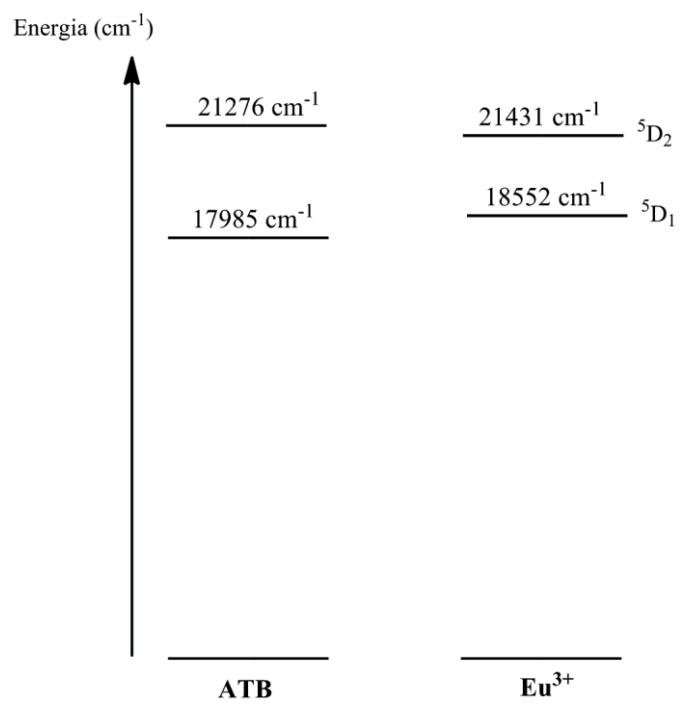
O espectro de fosforescência dos complexos de ATB com íon  $Gd^{3+}$ , Figura 31. Tanto o  $Gd-ATB-3:1$  quanto o  $Gd-ATB-4:1$  possuem máximos iguais, em 470 e 556 nm, respectivamente, mas com uma diferença significativa na intensidade. Os estados tripleto do ligante são sugeridos na Figura 32, onde contém o diagrama com os níveis de energia dos complexos com Gadolínio e os estados excitados do  $Eu^{3+}$ .

**Figura 31.** Fosforescência dos complexos Gd-ATB-3:1 e Gd-ATB-4:1



De acordo com a Figura 32, podem-se observar as energias dos estados tripleto dos ligantes, obtidos a partir dos espectros da Figura 31. Nota-se que a energia do T<sub>1</sub> (17985 cm<sup>-1</sup>) é próxima ao estado excitado <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (18552 cm<sup>-1</sup>), possibilitando a ocorrência de retro-transferência de energia, sendo um dos principais fatores para a supressão da luminescência.

**Figura 32.** Diagrama de energia dos complexos de Gadolínio e do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



## 5 CONCLUSÃO

A desprotonação, tanto do Ácido trans-3-(3-tienil) acrílico, quanto do Ácido 4-(2-tienil) Butírico foram confirmadas a partir da Espectroscopia de Infravermelho, no qual houve a supressão da larga e característica banda referente ao grupo –OH de ácido, além da observação dos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo COO<sup>-</sup>.

O espectro de excitação de todos os complexos de Eu<sup>3+</sup> com ATA obteve máximos na região do ligante, mas também foram encontradas bandas referentes às transições <sup>5</sup>L<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>2</sub> e <sup>5</sup>D<sub>1</sub> do íon, bem como os espectros de emissão também apresentaram comportamento similar, ambos com a excitação mais eficaz em 320 nm, apresentando bandas mais intensas referente as transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>. Já o espectro de excitação dos complexos de Eu<sup>3+</sup> com ATB apresentou máximo referente a transição <sup>5</sup>L<sub>6</sub> do íon, mas outras transições do íon também foram encontradas, <sup>5</sup>D<sub>2</sub> e <sup>5</sup>D<sub>1</sub>, os espectros de emissão foram melhores com excitação em 340 nm, evidenciando que as intensidades das transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> são significativamente maiores no Eu-ATB-4:1.

O estudo dos estados tripletos foram possíveis pela fosforescência dos complexos com Gadolínio, no qual os estados T<sub>1</sub> do ligante estão mais próximos ao estado excitado <sup>5</sup>D<sub>2</sub> do Eu<sup>3+</sup>, com diferenças menores que 560 cm<sup>-1</sup>, podendo então, haver retro-transferência de energia. As intensidades de emissão foram maiores nos complexos Eu-ATA-3:1 e Eu-ATB-4:1, que apresentaram a diferença entre o estado T<sub>1</sub> e o estado D<sub>2</sub> próximo a 440 cm<sup>-1</sup> e 550 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

## **6 PERSPECTIVAS**

Elucidar a estrutura dos complexos por meio de Análises Termogravimétricas, Espectrometria de Massas e Análise Elementar, com o intuito de compreender se as diferentes proporções alteraram a geometria e os grupos ligados ao íon central.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P. W.; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BAADER, W. J.; STEVANI, C. V.; BECHARA, E. J. H. "**Foto**" química sem luz? Revista Virtual de Química, Niterói, v. 7, n. 1, p. 74-102, 2015.
- BELIAN, M. F. Éteres **coroa com íons lantanídeos**: De compostos de coordenação a novos materiais nanoestruturados de sílica. (Tese de doutorado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.
- BELLUSCI, A.; BARBERIO, G.; CRISPINI, A.; GHENDINI, M.; LA DEDA, M.; PUCCI, D. **Synthesis and luminescent properties of novel lanthanide(III)  $\beta$ -diketone complexes with nitrogen p,p'-disubstituted aromatic ligands**. Inog. Chem. 2005, 44, 1818-1825.
- BUNZLI, J-C. G. **Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging**. Chem. Rev. 2010, 110, 2729–2755.
- BUNZLI, J. C. G. **On the design of highly luminescent lanthanide complexes**. Coordination Chemistry Reviews. 2015, 293–294: 19-47.
- BUNZLI, Jean-Claude G.; PIGUET, C. **Taking advantage of luminescent lanthanide ions**. Chem. Soc. Rev., 2005, 34, 104.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry (a comprehensive text)**. 4ed, New York-London, Interscience Publishers, 1980.
- CUI, Y; CHEN, B.; QIAN, G. **Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications**. Coordination Chemistry Reviews 273–274, 2014.
- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. **Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination**. Coordination chemistry reviews, 1980, 33, 227-250.
- FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A. **Terras raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas** Quim. Nova, 2014, 4, 753-760.
- GARCÍA, Benito Del Castillo. **História da luminescência**. CIRCUMSCRIBERE, 2012, 12, 76--83
- GONÇALVEZ, M. A.; RAMALHO, C. T. **Agentes de contraste para imagem por ressonância magnética: uma revisão**. Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (4), 1511-1524.
- HARNNIEN, P.; HARMA, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. Springer-Verlag, 2010.
- HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. **Strategies for desing of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications**. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 2004, 5, 183-202.

HIRAI, Y.; NAKAISHI, T.; HASEGUAWA, Y. J. **Organo-lanthanide luminophores bridged by phosphine oxide ligands.** J. Lumin. 2016; 170: 801-807.

ITOH, T. **Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules.** Chem. Rev. 2012. 112, 4541–4568.

KUMARA, S.; MAJILA, S.; RAMANATHANA, N.; SUNDARARAJANA, K. **Complexation of Eu(III) with furan monocarboxylates in aqueous medium at variable temperatures: Luminescence and computational studies.** Journal of luminescence, 2019, 2012, 83-91.

KURIKI, K.; KOIKE, Y. **Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes.** Chem. Rev. 2002, 102, 2347-2356.

LEVCHENKO, V. **Luminescence of Europium complex enhanced by surface plasmons of goldnanoparticles for possible application in luminescent solar concentrators.** J Lumin. 2018, 193, 5-9.

LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; JUNIOR, S. A. **Estudo espectroscópico de complexos de Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos.** Quím. Nova. 2005, 28, 805-808.

MARQUES, L. F.; CORREA, C. C.; GARCIA, H. C.; FRANCISCO, T. M.; RIBEIRO, S. J. L.; DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O.; MACHADO, F. C. **Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,20-bipyridine ligand.** J. Lumin 2014; 148: 307-316.

MARTINS, R. F.; NERI, C. R.; FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A. **Estudos fotoluminescentes em compostos de íons terras raras coordenados por um derivado carbazólico** Quim. Nova. 2010; 10: 2118-2123.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. **Terras raras: Aplicações industriais e biológicas.** Quim. Nova, 2005, 28, No. 1, 111-117.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.** John Wiley and Sons, Toronto, 1997

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R., **Introdução à Espectroscopia.** Cengage Learning, 2010.

RZĄCZYŃSKA, Z.; KULA A.; SIENKIEWICZ-GROMIUK, J.; SZYBIAK A. **Synthesis, spectroscopic and thermal studies of 2,3-naphthalenedicarboxylates of rare earth elements.** J Therm Anal Calorim, 2011, 103, 275–281.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica.** 4.ed Porto Alegre, Bookman, 2008.

SILVA, F. R. G.; CAPELO, R. G.; ALBUQUERQUE, R. Q. **Recent advances in lanthanide spectroscopy in Brazil.** J Lumin. 2016, 170, 472–83.

SILVA, W. E. **Sistemas Trinucleares Contendo Íons Lantanídeos.** Dissertação (mestrado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2006.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos de Química Analítica**. 1 ed. Cengage Learning, 2014.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. **Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular**. *Quim. Nova*. 2012; 35: 1841-1847.

TOMA, H. E. **Alfred Werner e Heinrichrheinboldt**: genealogia e legado científico *Quim. Nova*. 2014; 3: 574-581

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence**: Principle sand Applications. Wiley-VCH, Weinheim. 2002.



## Apêndices

**Figura 33.** Espectros de emissão do Gd-ATA-3:1, Gd-ATA-4:1, Gd-ATB-3:1 e Gd-ATB-4:1

