



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL EM COMPLEXOS  
CONTENDO ÍONS TERRAS RARAS COM LIGANTE  $\beta$ -  
DICETONATO: UMA ABORDAGEM TEÓRICO-  
EXPERIMENTAL**

**Leonardo Laércio dos Santos**

Recife  
Março/2017

**Leonardo Laércio dos Santos\***

**FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL EM COMPLEXOS  
CONTENDO ÍONS TERRAS RARAS COM LIGANTE  $\beta$ -  
DICETONATO: UMA ABORDAGEM TEÓRICO-  
EXPERIMENTAL**

Dissertação de mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Química como requisito necessário à  
obtenção do título de Mestre em  
Química pela Universidade Federal  
Rural de Pernambuco.

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Angeiras Batista da Silva**

**Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula de Souza de Freitas**

**\*Bolsista FACEPE**

Recife  
Março/2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Nome da Biblioteca, Recife-PE, Brasil

S237f Santos, Leonardo Laércio dos  
Fluxionalidade estrutural em complexos contendo íons terras raras com ligante  $\beta$ -dicetonato: uma abordagem teórico-experimental / Leonardo Laércio dos Santos. – 2017.  
112 f. : il.

Orientadora: Juliana Angeiras Batista da Silva.  
Coorientadora: Ana Paula de Souza de Freitas.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Química, Recife, BR-PE, 2017.  
Inclui referências, anexo(s) e apêndice(s).

1. Química computacional 2. Compostos baseados em lantanídeos 3. Materiais luminescentes 4. Ressonância magnética nuclear 5. Fluxionalidade estrutural I. Silva, Juliana Angeiras Batista da, orient. II. Freitas, Ana Paula de Souza de, coorient.  
III. Título

CDD 540

Leonardo Laércio dos Santos

**FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL EM COMPLEXOS  
CONTENDO ÍONS TERRAS RARAS COM LIGANTE  $\beta$ -  
DICETONATO: UMA ABORDAGEM TEÓRICO-  
EXPERIMENTAL**

DISSERTAÇÃO AVALIADA E APROVADA PELA BANCA EM:

\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Angeiras Batista da Silva (Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza/CAA – Universidade Federal de Pernambuco)

**Orientadora**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula de Souza de Freitas (Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza/CAA – Universidade Federal de Pernambuco)

**Co-orientadora**

---

Prof. Dr. Sérgio de Lemos Campello (Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza/CAA – Universidade Federal de Pernambuco)

**Membro Externo**

---

Prof. Dr. Hélcio José Batista (Departamento de Química – Universidade Federal Rural de Pernambuco)

**Membro Interno**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Roberta Pereira Dias (Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza/CAA – Universidade Federal de Pernambuco)

**Membro Suplente Externo**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mônica Freire Belian (Departamento de Química - Universidade Federal Rural de Pernambuco)

**Membro Suplente Interno**

*Dedico esta dissertação as minhas queridas orientadoras Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Angeiras Batista da Silva e Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula de Souza de Freitas por todos os ensinamentos ao longo da Graduação e Mestrado.*

## AGRADECIMENTOS

À DEUS, por derramar suas bênçãos e permitir que eu esteja sempre sob sua graça.

Aos meus familiares, em especial, a minha querida mãe, por todo carinho, esforço, cuidado e zelo.

À minha orientadora e amiga Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Angeiras B. Silva pela paciência, por todas as valiosas discussões durante a realização deste trabalho, pelo carinho e pela confiança depositada durante todo este tempo.

À minha querida co-orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula S. Freitas pelos ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Ricardo L. Longo pelas importantes indicações, sugestões, ajuda e preocupação para com o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hércio J. Batista pelas valiosas contribuições.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mônica F. Belian pelas valiosas indicações e sugestões no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Fernando Hallwass pelas medidas de RMN.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ivani Malvestiti por ceder o Laboratório de Metodolgia e Síntese (LMS) para execução deste trabalho.

À colega Kelly do LMS pelas valiosas orientações nas sínteses dos compostos investigados.

À Audrey Nunes do Laboratório de Síntese Orgânica por toda ajuda na síntese dos compostos.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Érica Marinho por permitir acesso ao Laboratório de Química e aos equipamentos de Infravermelho e Uv-Vís da UFPE/CAA.

Aos meus amigos e colegas do Grupo de Química Computacional do Agreste (UFPE/CAA), em especial a Lucelma P. Carvalho pelas valiosas dicas de modelagem molecular.

Ao Laboratório de Química Teórica e Computacional do dQF-UFPE, em especial, Keylla pelas colaborações científicas em termos de química teórica e computacional.

Aos mestres e colegas de turma, em especial, Heliana Caroline, pelo incentivo, carinho e contribuição na vida acadêmica.

À FACEPE pelo financiamento deste trabalho.

## RESUMO

Complexos com íons lantanídeos têm sido extensivamente estudados devido às suas aplicações como materiais luminescentes e/ou magnéticos para imagens e diagnósticos, tanto na forma cristalina como em filmes finos, matrizes vítreas ou poliméricas e em solução. As aplicações envolvendo suas propriedades luminescentes têm sido destacadas pelo fato de que estes compostos apresentam alta eficiência quântica, alta intensidade de emissão, boas estabilidades químicas e térmicas e espectros de emissão em linhas, possibilitando seu uso em diversas áreas, como fotônica, *displays*, ensaios biológicos, sensores, catalisadores etc.

Recentemente, um número crescente de trabalhos experimentais baseados em dados de deslocamento químico - RMN em solução foram relatados na literatura e sugerem estruturas fluxionais em uma ampla variedade de compostos de coordenação contendo íons de terras raras. Embora o comportamento fluxional de complexos de lantanídeos já seja conhecido e estudado há muitos anos, a descrição dos mecanismos de fluxionalidade para estes compostos ainda não está estabelecida. Não existem estudos experimentais e/ou computacionais sistemáticos na literatura elucidando tais mecanismos. Além disso, o fato da escala temporal das medidas de RMN estarem na mesma ordem de grandeza dos estados emissores dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  sugere que a determinação dos mecanismos fluxionais pode ajudar a compreender a supressão da luminescência de compostos de lantanídeos em solução e pode explicar o baixo rendimento quântico em solução do que no estado sólido. Outra questão importante que permanece aberta é, tendo em vista os aspectos supracitados, que estrutura deve ser utilizada na modelagem de propriedades luminescentes.

Compostos de coordenação de íons lantanídeos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos têm aplicações importantes principalmente como sondas luminescentes. Assim, as suas estruturas cristalinas e em solução são relevantes, e a utilização das medidas de RMN de deslocamento induzido por lantanídeos (LIS) pode proporcionar informação estrutural sobre esses complexos bem como biomoléculas em solução. O complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$ , onde BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e BIPY = 2,2'-bipiridina, tem uma estrutura cristalográfica de raios X bem definida e os seus sinais de  $^1\text{H}$  RMN foram inequivocamente atribuídos e utilizados para produzir diferenças estruturais entre as fases cristalina e de solução.

Motivados por esses achados, investigamos uma série de compostos de coordenação com íons lantanídeos do tipo  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{L}]$ , em que  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $[\text{Y}(\text{BTFA})_3\text{L}]$  e  $\text{L} = \text{BIPY}$  ou  $\text{PHEN}$  ( $\text{PHEN} = 1,10$ -fenantrolina), dos pontos de vista teórico e experimental (síntese, caracterização, medidas de RMN e cálculos computacionais), com o objetivo de determinar os fatores relevantes na estrutura dos compostos que favorecem ou não o comportamento fluxional e também investigar a relação desse comportamento com a supressão de luminescência em solução.

A estrutura molecular dos complexos foi calculada com o funcional DFT híbrido PBE0, utilizando MWBX/6-31+G(O, N)/6-31G(F, C, H) e os resultados foram obtidos em concordância muito boa com os dados cristalográficos. Com base nos dados de RMN, foi proposto que pode existir uma estrutura fluxional em solução. De fato, para o complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$ , a diferença de energia obtida entre as estruturas é pequena, porém, a barreira à interconversão estrutural por uma via dissociativa foi bastante alta e não pôde explicar as observações experimentais. Assim, propôs-se um mecanismo de pseudo-rotação de ligantes e calculou-se a barreira de ativação para a rotação dos ligantes BTFA e BIPY. Os resultados computacionais mostraram que a estrutura é altamente fluxional, concordando com os resultados obtidos de deslocamento químico – RMN, bem como com a temperatura de coalescência muito pequena, embora haja um aumento na barreira de ativação ao longo da série dos lantanídeos (devido à diminuição do raio iônico e conseqüente aumento do efeito estérico). Os cálculos TD-DFT mostram que diferentes conformações do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  alteram a posição dos estados envolvidos na transferência de energia para o íon, o que pode levar à mudança dos mecanismos de transferência de energia que levam à luminescência. Também a energia necessária para promover tal mecanismo de fluxionalidade pode favorecer a supressão da luminescência em solução. Estes resultados podem auxiliar na proposição racional de compostos mais luminescentes e dispositivos mais eficientes.

**Palavras-chave:** Química computacional, compostos baseados em lantanídeos, materiais luminescentes, ressonância magnética nuclear, fluxionalidade estrutural.



## ABSTRACT

Complexes with lanthanide ions have been extensively studied due to their applications as luminescent and/or magnetic materials and for imaging and diagnostics, both as in crystalline form or thin films, glass or polymer matrices, and in solution. Applications involving their luminescent properties has been highlighted due to the fact that these compounds present high quantum efficiency, high emission intensity, good chemical and thermal stabilities, and emission spectra with narrow lines, making possible its use in various technology areas, such as photonics, displays, biological assays, sensors, catalysts etc.

Recently, an increasing number of experimental works based on chemical shift data – NMR in solution have been reported in the literature and suggest fluxional structures in a wide variety of coordination compounds containing rare earth ions. Although fluxional behavior of lanthanides complexes is already known and studied for many years, the description of fluxionality mechanisms for these compounds is not yet established. There are no experimental and/or computational systematic studies in the literature elucidating such mechanisms. Also, the fact that the time scale of NMR measurements is in the same order of magnitude of the emitting states of  $\text{Ln}^{3+}$  lifetimes suggests that the determination of the fluxional mechanisms may assist in understanding quenching of luminescence of lanthanide compounds in solution, and may explain the lower quantum yield in solution than in the solid state. Another important question which remains open is, in view of the above mentioned results, which structure should be used in modeling luminescent properties.

$\beta$ -diketonate coordination compounds with lanthanide ions have important applications mainly as luminescent probes. Thus, their structures in crystal and solution are relevant, and the use of the lanthanide induced shift (LIS) NMR measurements can provide structural information about these complexes as well as biomolecules in solution. The  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  complex, where BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedionate and BIPY = 2,2'-bipyridyl, has a well-defined X-ray crystallographic structure and its  $^1\text{H}$  NMR signals have been unambiguous assigned and used to yield structural differences between crystalline and solution phases.

Motivated by these findings, we investigated a series of lanthanide-based coordination compounds of the type  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{L}]$ , where  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$  or  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $[\text{Y}(\text{BTFA})_3\text{L}]$  and L = BIPY or PHEN (PHEN = 1,10-phenanthroline) in the theoretical-

experimental point of view (synthesis, characterization, NMR measurements and computational calculations) aiming determine the relevant factors in the structure of the compounds that favor or not fluxional behavior and also investigate the relationship of that behavior to the quenching of luminescence in solution.

Measurements of the  $^1\text{H}$  NMR signals at variable temperature in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  of the  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{L}]$  complexes suggest that these compounds have a fluxional structure, because the crystal structure has the hydrogen atoms of non-equivalent btfa ligands, while the time scale on which are performed by measures of NMR at room temperature, all of the hydrogen atoms btfa ligands are equivalent, as well as for the hydrogen atoms of the bipy or phen ligand. For the  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  complex, the broadening of the signals also suggests that the structure is starting to become rigid at this temperature, and should, at lower temperatures, show the asymmetry observed in the crystal. This behavior indicates that this complex has a fluxional structure.

The structure of the complexes have been calculated with the hybrid DFT functional PBE0, using MWBX/6-31+G(O,N)/6-31G(F,C,H) and yielded results in very good agreement with the crystallographic data. Based on NMR data was proposed that it may provide a fluxional structure in solution. In fact, for the  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  complex, the energy difference obtained between the structures are small, however, the barrier to structural interconversion through via dissociative was found to be quite high and could not explain the experimental observations. Thus, a mechanism of pseudo-rotation of ligands was proposed and the activation barrier was calculated for the rotation of btfa and bipy ligands. The computational results showed that the structure is highly fluxional, agreeing with the results obtained by chemical shift – NMR measurements as well as to the very small coalescence temperature, although there is an increase in the activation barrier along the lanthanide series (due to the decrease of the ionic radius and consequent increase of the steric effect). TD-DFT calculations show that different conformations of the complex  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  alter the position of the states involved in the transfer of energy to the ion, which can lead to the change of the mechanisms of energy transfers that lead to luminescence. These results can aid in the rational design of more luminescent compounds and more efficient devices.

**Keywords:** Computational chemistry, lanthanide-based compounds, luminescent materials, nuclear magnetic resonance, structural fluxionality.

## Sumário

<b>Capítulo 1-Introdução e Objetivos .....</b>	<b>20</b>
<b>1.1 Introdução .....</b>	<b>21</b>
<b>1.2 Objetivos .....</b>	<b>27</b>
<b>1.2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>27</b>
<b>1.2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>27</b>
<b>Capítulo 2-Fundamentação Teórica .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Compostos com ligantes <math>\beta</math>-dicetonatos.....</b>	<b>31</b>
<b>2.2 Compostos com ligantes carboxilatos .....</b>	<b>34</b>
<b>2.3 Fluxionalidade estrutural .....</b>	<b>41</b>
<b>2.4 Modelagem computacional de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos.....</b>	<b>45</b>
<b>Capítulo 3-Procedimentos Experimentais e Computacionais .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1 Locais de realização das sínteses, caracterizações e estudos teóricos. 55</b>	
<b>3.2 Preparação dos cloretos de lantanídeos .....</b>	<b>55</b>
<b>3.3 Síntese dos complexos <math>\beta</math>-dicetonatos e carboxilatos de lantanídeos</b>	<b>55</b>
<b>3.4 Caracterização .....</b>	<b>57</b>
<b>3.4.1 Ponto de fusão.....</b>	<b>57</b>
<b>3.4.2 Teste de solubilidade .....</b>	<b>57</b>
<b>3.4.3 Análise elementar por combustão .....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.4 Espectroscopia de infravermelho .....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.5 Espectroscopia de absorção eletrônica .....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.6 RMN <math>^1\text{H}</math> e <math>^{13}\text{C}</math> .....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.7 Difratomia de Raios-X.....</b>	<b>59</b>
<b>3.5 Procedimentos Computacionais utilizados na modelagem computacional dos complexos.....</b>	<b>59</b>
<b>Capítulo 4-Resultados e Discussão .....</b>	<b>62</b>
<b>4.1 Complexos de íons terras raras contendo o ligante <math>\beta</math>-dicetonato BTFA. 63</b>	
<b>4.1.1 Síntese, Caracterização e Fluxionalidade Estrutural.....</b>	<b>63</b>
<b>4.1.2 Modelagem Computacional: Propriedades estruturais, fluxionalidade estrutural e propriedades espectroscópicas. ....</b>	<b>73</b>

**4.2 Extensão da investigação para complexos de íons lantanídeos contendo ligantes carboxilatos .....80**

**Capítulo 5-Conclusões e Perspectivas .....91**

**5.1 Conclusões .....92**

**5.2 Perspectivas.....94**

**Referências Bibliográficas.....95**

**Apêndice..... 101**

A. Dados do complexo [Eu(BTFA)<sub>3</sub>BIPY] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Espectros obtidos em 400 e 300 MHz. ....102

B. Dados do complexo [Eu(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Espectros obtidos em 400 MHz. ....106

C. Dados do complexo [Yb(BTFA)<sub>3</sub>BIPY] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Espectros obtidos em 300 MHz.109

D. Dados do complexo [Yb(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Espectros obtidos em 300 MHz110

E. Dados do complexo [Eu(ABZ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl].H<sub>2</sub>O em CDCl<sub>3</sub>. Espectros obtidos em 400 MHz.....111

F. Dados do complexo [Gd(ABZ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl].H<sub>2</sub>O em CDCl<sub>3</sub>. Espectros obtidos em 400 MHz.....111

G. Dados do complexo [La(ABZ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl].H<sub>2</sub>O em CDCl<sub>3</sub>. Espectros obtidos em 400 MHz.....112

H. Atividades Paralelas Desenvolvidas durante a vigência no Programa de Pós-Graduação de Química da UFRPE .....112

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Equilíbrio ceto-enólico em acetilacetona.....32
- Figura 2.** Exemplos de complexos  $\beta$ -dicetonatos de lantanídeos: (a)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , (b)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BZA})_2]$ , (c)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PZA})]$ , (d)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DMAC})_2]$ .....34
- Figura 3.** Diferentes modos de coordenação adotados pelo grupo carboxilato: (a) Unidentado; (b) Quelante; (c) Unidentado em ponte; (d) Bidentado em ponte; (e) Bidentado em ponte; (f) Bidentado em ponte; (g) Quelante/unidentado em ponte; (h) Unidentado e unidentado.....36
- Figura 4.** Modos de coordenação em ponte observados em complexos diméricos e poliméricos de lantanídeos com ligantes carboxilatos. ....37
- Figura 5.** Estrutura do polímero obtido com ácido benzóico em DMF. ....38
- Figura 6.** Estrutura do polímero  $[\text{Y}(\text{ABZ})_3(\text{DMSO})]$  (a), e do dímero  $[\text{Y}(\text{ABZ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$  (b), ambos com ácido benzoico (ABZ). ....39
- Figura 7.** (a) Estrutura linear 1D do complexo polimérico de Tb (LI LI et al. 2015). (b) Unidade assimétrica do complexo  $([\text{Tb}(\text{FBA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\text{H}_2\text{O})_n$ . ....40
- Figura 8.** Estrutura dos complexos diméricos de  $\text{Eu}^{3+}$  (a) e  $\text{Tb}^{3+}$  (b).....41
- Figura 9.** Estrutura dos complexos de Pr e Er mostrando a variação de ocupação dos ligantes a medida que o raio iônico diminui. ....42
- Figura 10.** Exemplos de interconversão estrutural intramolecular no qual há troca entre ligantes coordenados e/ou não coordenados ao íon metálico: (a) Sistema tridentado  $\text{B}(\text{pz})_4$  possui três grupos pirazol coordenados ao íon  $\text{Sm}^{3+}$  e um grupo pirazol não coordenado; (b) Representação esquemática das estruturas possíveis dos complexos  $\text{Ln}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{Cy}_3\text{PO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  ao longo do eixo PO-Ln-OP. ....43

<b>Figura 11.</b> Fluxograma da síntese do complexo tetrakis Na[La(ABZ) <sub>4</sub> ](s). .....	56
<b>Figura 12.</b> Esquema da aparelhagem utilizada na síntese dos complexos. ....	56
<b>Figura 13.</b> Espectros de infravermelho dos complexos [Eu(BTFA) <sub>3</sub> (PHEN)] e [Yb(BTFA) <sub>3</sub> (PHEN)].....	64
<b>Figura 14.</b> Difractogramas de raios-X (pó) dos complexos β-dicetonatos [Eu(BTFA) <sub>3</sub> BIPY], [Gd(BTFA) <sub>3</sub> BIPY], [La(BTFA) <sub>3</sub> BIPY] e [Yb(BTFA) <sub>3</sub> BIPY]. ....	66
<b>Figura 15.</b> Espectro de <sup>1</sup> H RMN a 25 °C para os complexos [Eu(BTFA) <sub>3</sub> PHEN] (a), [Eu(BTFA) <sub>3</sub> BIPY] (b), [Yb(BTFA) <sub>3</sub> PHEN] (c), [Yb(BTFA) <sub>3</sub> BIPY] (d). Também estão mostrados labels utilizados para as atribuições nas estruturas moleculares dos ligantes.....	67
<b>Figura 16.</b> Espectro de <sup>1</sup> H RMN para o complexo [Eu(BTFA) <sub>3</sub> PHEN] a 25 °C com a correção da linha de base ( <i>baseline correction</i> ).....	69
<b>Figura 17.</b> Espectros de <sup>1</sup> H RMN obtidos em diferentes temperaturas (indicadas nos gráficos) para os complexos [Eu(BTFA) <sub>3</sub> PHEN] (a), [Yb(BTFA) <sub>3</sub> PHEN], [Yb(BTFA) <sub>3</sub> BIPY] (c) e [Y(BTFA) <sub>3</sub> PHEN] (d).....	71
<b>Figura 18.</b> Gráfico da energia relativa das estruturas com ângulo diedro 7-8-1-9 (números relativos aos átomos mostrados na (Figura 15) variados através do procedimento de scan (varredura) para o complexo [Eu(BTFA) <sub>3</sub> PHEN] realizado no nível de teoria PBE1PBE/MWB52/6-31G. Ao lado, está enfatizado os planos que compõem o ângulo diédrico em questão.....	76
<b>Figura 19.</b> Estrutura molecular do complexo [Eu(BTFA) <sub>3</sub> PHEN] obtida com o método PBE1PBE/MWB52/6-31+G(N,O), 6-31G(F,C,H).....	77

**Figura 20** - Energias dos estados excitados tripleto (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dos ligantes calculadas com o funcional B3LYP para o complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  para três estruturas de equilíbrio.....78

**Figura 21** - Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível do ligante ABZ e dos complexos  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .....81

**Figura 22** - Espectros de infravermelho do ligante ABZ e dos complexos  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (a) e  $[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (b).....82

**Figura 23** - Estruturas moleculares obtidas após o procedimento de otimização no nível de teoria B3LYP/MWB52/X. As figuras (a) e (b) são complexos diméricos de  $\text{Eu}^{3+}$  com os ligantes ABZ e DMF e ABZ e DMSO, respectivamente. As figuras (c) e (d) são complexos diméricos de  $\text{Eu}^{3+}$  com os ligantes ABZ e BIPY e ABZ e PHEN, respectivamente.....84

**Figura 24** - Esferas de coordenação dos complexos  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$  e  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{BIPY})(\text{H}_2\text{O})]_2$  obtidas com o funcional B3LYP. Em destaque, a (as) simetria observada dos ligantes carboxilatos coordenados com o modo ponte.....86

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Fórmulas moleculares mínimas dos complexos sintetizados previstas pela análise elementar de C, H e N. ....63

**Tabela 2.** Distâncias de ligação (Å) obtidas no nível PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O,N)/6-31G(F, C, H) a partir do procedimento de otimização de geometria dos complexos do tipo [Ln(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] com Ln = Eu e Tb. Os números dos átomos correspondem aos labels da Figura 16. As linhas com cores iguais correspondem às ligações relativas à átomos em um mesmo ligante.....81

**Tabela 3.** Deslocamentos químicos <sup>1</sup>H RMN obtidos para o complexo [Eu(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (400 MHz) (exp) e calculados no nível de teoria PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O,N)/6-31G/EPR-II(H) (calc).....79

**Tabela 4.** Fórmulas mínimas dos complexos sintetizados previstas pela análise elementar de C e H.....80

**Tabela 5.** Distâncias de ligação Eu<sup>3+</sup>-ligante (em Å) no complexo [Eu(ABZ)<sub>3</sub>(DMF)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>.....84

**Tabela 6.** Distâncias de ligação Eu<sup>3+</sup>-ligante (em Å) no complexo [Eu(ABZ)<sub>3</sub>(DMSO)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>.....85

**Tabela 7.** Distâncias de ligação Eu<sup>3+</sup>-ligante (em Å) no complexo [Eu(ABZ)<sub>3</sub>(BIPY)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>.....85

**Tabela 8.** Distâncias de ligação Eu<sup>3+</sup>-ligante (em Å) no complexo [Eu(ABZ)<sub>3</sub>PHEN]<sub>2</sub> .....85

**Tabela 9.** Distâncias de coordenação Eu<sup>3+</sup>-O (em Å) nos complexos [Eu(ABZ)<sub>3</sub>(DMF)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>, [Eu(ABZ)<sub>3</sub>(DMSO)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>, [Eu(ABZ)<sub>3</sub>(BIPY)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> e [Eu(ABZ)<sub>3</sub>PHEN]<sub>2</sub>. ....86



**Tabela 10.** Frequências vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) selecionadas obtidas com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d) (N), 6-31+G (O), 6-31G (C, H) para os complexos com ligantes carboxilatos. Também estão destacados em negrito os ângulos de ligação O-C-O para os respectivos ligantes benzoatos .....89

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1</b>	Reação de obtenção do cloreto de lantanídeo.....	55
------------------	--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>Ln</b>	Lantanídeo
<b>TR</b>	Terras Raras
<b>BTFA</b>	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona
<b>BIPY</b>	2,2'-bipiridina
<b>PHEN</b>	1,10-fenantrolina
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>gCOSY</b>	Homonuclear COrrrelation SpectroscopY
<b>gHSQC</b>	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<b>gHMBC</b>	Heteronuclear MultipleQuantum Coherence
<b>NOESY</b>	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
<b>DFT</b>	Teoria do Funcional da Densidade
<b>TD-DFT</b>	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
<b>ECP</b>	Potencial Efetivo de Carço
<b>RECP</b>	Potencial Efetivo de Carço Relativístico
<b>ABZ</b>	Ácido Benzóico
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>FBA</b>	Ácido Fluorobenzóico
<b>SEP</b>	Superfície de Energia Potencial
<b>CETENE</b>	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
<b>o-MOBA</b>	Ácido Orto-Metilbenzóico
<b>DMCL's</b>	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
<b>LED's</b>	Dispositivos Eletroluminescentes
<b>INDO/S-CI</b>	Intermediate Neglect Differential Overlap/Spectroscopic-Configuration Interaction
<b>LIS</b>	Lanthanide Induced Shift
<b>SCF</b>	Self Consistent Field
<b>HF</b>	Hartree - Fock
<b>STOs</b>	Orbitais Atômicos Tipo Slater
<b>SCF</b>	Self Consistent Field

# **Capítulo 1**

## **Introdução e Objetivos**

## 1.1 Introdução

A química de coordenação dos lantanídeos apresenta uma rica diversidade estrutural e funcionalidade dos estados fundamental e excitados, e isso explica porque a maior parcela da extração comercial de íons lantanídeos (cerca de 1/3) está relacionada a aplicações devido às características luminescentes, visto o potencial interesse econômico e industrial. Em consequência disso, é crescente o interesse acadêmico envolvendo estudos desses compostos, como pode ser constatado a partir da pesquisa acerca do tema luminescência de lantanídeos e correlatos em bancos de dados de literatura científica, que pode retornar um valor da na ordem de dezenas de milhares (BÜNZLI, 2015).

Os lantanídeos (Ln) pertencem ao bloco f da tabela periódica e fazem parte da família 3 (ou grupo III) e sexto período, que vai do lantânio ( $Z = 57$ ) ao lutécio ( $Z = 71$ ). Juntamente com o Y e Sc, compõem a classe de elementos conhecidos como terras raras (TR). Entretanto, a expressão “Terras Raras” não é muito adequada, visto que essa terminologia remete a uma falsa ideia de escassez: o elemento túlio (0,5 ppm) e o lutécio (0,8 ppm), por exemplo, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm). O termo “Terras Raras” está associado ao fato de que estes compostos foram inicialmente encontrados em suas formas de óxidos, muito semelhantes aos materiais conhecidos como terras, mas de difícil separação em espécies puras (GREENWOOD, 1984).

Os íons lantanídeos em seu estado de oxidação 3+ são mais estáveis termodinamicamente e essa estabilidade não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço energético envolvendo as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções (LEE, 1999; GSCHNEIDNER, 1987; ZINNER, 1982; SINHA, 1966; MOELLER, 1975). Nesse estado de oxidação, esses íons apresentam configuração eletrônica no estado fundamental  $[Xe]4f^N$  e, ao longo da série lantanídica, são caracterizados pelo preenchimento gradativo da subcamada 4f, que se encontra protegida das interações com o meio (campo ligante) pelas subcamadas 5s e 5p, que estão totalmente preenchidas e são radialmente mais estendidas que a subcamada 4f (KRUPA, 1987). Essa característica é responsável pela formação de complexos com ligações de natureza predominantemente iônica, devido ao envolvimento muito pequeno dos orbitais 4f com os orbitais dos ligantes. O fato de os orbitais f estarem

preenchidos, ou vazios, influencia, portanto, muito pouco as propriedades químicas desses elementos. Por outro lado, as propriedades físicas, notadamente as magnéticas, luminescentes e espectroscópicas em geral, são dependentes do número de elétrons no sub-nível 4f.

Compostos de coordenação contendo íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) mostram, em geral, uma ampla variedade de números de coordenação (6-12), grande diversidade estrutural, diferenças na natureza das ligações químicas presentes, por exemplo, ligações  $\text{Ln}^{3+}$ -ligante apresentam contribuição predominantemente iônica, ligações intra-ligantes, grande covalência (múltiplas ligações e conjugação) e interações entre os ligantes que podem ser do tipo van der Waals, empacotamento do tipo  $\pi$ , ligação de hidrogênio etc. A estrutura de tais compostos normalmente é determinada pelo número e tipos de ligantes e as interações entre eles, bem como do meio em que se encontram, podendo sofrer, inclusive, efeito solvente.

Os compostos formados com esses íons compõem uma classe promissora de materiais luminescentes, podendo se apresentar em diversas formas, tais como cristalina, filmes, ou em uma variedade de tipos de matrizes, tais como vítreas ou poliméricas, e mesmo em solução. Estes compostos podem apresentar alta eficiência quântica, estabilidades química e térmica adequadas para certas aplicações, e espectros de emissão em linhas, características essenciais para aplicações nas mais diversas áreas. Por exemplo, em fotônica, na produção de *displays*, sensores, como catalisadores, em técnicas de diagnóstico médico, em ensaios biológicos, entre outras.

Alguns compostos de coordenação de íons lantanídeos trivalentes com ligantes orgânicos quando excitados com uma fonte de radiação UV, exibem uma intensificação no espectro de emissão correspondente às transições 4f-4f características do íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Baseado nesse efeito, Weissman foi um dos pioneiros a explicar o processo de transferência de energia levando em consideração a forte luminescência de alguns compostos contendo o íon európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ), visto que o coeficiente de absorção molar de íons lantanídeos trivalentes é pequeno e, mesmo em condições de rendimento quântico elevado, a intensidade de luminescência é pequena (BÜNZLI, 2015). Então, em 1942, ele propôs que os processos de emissão de íons lantanídeos em compostos contendo ligantes orgânicos poderiam ser promovidos quando a excitação ocorresse através dos níveis eletrônicos excitados dos ligantes. A energia seria, então, “canalizada” para os níveis excitados

do íon metálico por transferência de energia intramolecular. Este efeito ficou conhecido na literatura como efeito antena (WEISSMAN, 1942).

Diversos fatores influenciam as propriedades luminescentes de compostos contendo íons lantanídeos, dentre eles, os aspectos estruturais e eletrônicos são os mais importantes. Portanto, para o *design* de compostos que apresentem propriedades luminescentes relevantes do ponto de vista tecnológico e acadêmico é necessário conhecer detalhadamente a influência de tais aspectos nas propriedades luminescentes. Por exemplo, a escolha do ligante orgânico influencia diretamente nas propriedades luminescentes do complexo de  $\text{Ln}^{3+}$ , uma vez que diferentes ligantes, bem como diferentes estruturas adotadas por eles, podem alterar a energia dos estados eletrônicos singletos e tripleto, influenciando a luminescência do íon. Inúmeros trabalhos na literatura descrevem a utilização de ligantes carboxilatos e  $\beta$ -dicetonatos na síntese de complexos com  $\text{Ln}^{3+}$  evidenciando a mudança dos níveis de energia centrados nos ligantes e, conseqüentemente, uma alteração no processo de transferência de energia ligante-metal (LATVA et al. 1997; DEITERS et al. 2009; JIANGBO et al. 2011; ALPHA et al. 1990; ZHURAVLEV et al. 2011). Recentemente, também foi registrado na literatura estudos que relacionam efeitos estéricos entre os ligantes às variações nas propriedades luminescentes dos compostos (FERREIRA et al., 2006).

Por meio de pequenas modificações estruturais é possível observar alterações nas propriedades espectroscópicas dos complexos, como, por exemplo, a variação de contra-íons na esfera de coordenação externa (WADA et al., 2008) e modificações nos substituintes dos ligantes coordenados (ZOLIN et al., 2008) são estratégias bastante difundidas na literatura com o objetivo de alterar e/ou melhorar as propriedades luminescentes de determinados materiais.

Sendo assim, compreender a influência de aspectos estruturais dos ligantes coordenados aos íons lantanídeos e os processos que podem levar a um aumento da taxa de transferência de energia, que podem causar supressão da luminescência, em particular, para os complexos em solução, é de fundamental importância para o planejamento e síntese de compostos mais luminescentes e dispositivos mais eficientes.

Nesse sentido, tem-se observado na literatura um número cada vez maior de trabalhos realizados por grupos experimentais utilizando técnicas de RMN para a investigação da estrutura molecular em estado sólido e em solução de uma variedade de complexos contendo íons lantanídeos. Os resultados sugerem que

alguns compostos contendo íons  $\text{Ln}^{3+}$  devem apresentar estruturas fluxionais em solução.

Recentemente, uma investigação preliminar do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$ , em que BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e BIPY = 2,2'-bipiridina realizada por grupos de pesquisa do dQF-UFPE, a partir da análise de medidas dos sinais de  $^1\text{H}$  RMN em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  e a temperatura variável, sugerem que este complexo possui uma estrutura fluxional, visto que a estrutura cristalina apresenta os átomos de hidrogênio dos ligantes BTFA não equivalentes (ou seja, os sinais atribuídos aos núcleos dos átomos dos ligantes em posição equatorial são diferentes aos dos átomos correspondentes do ligante em axial), enquanto na escala temporal em que são realizadas as medidas de RMN em temperatura ambiente todos os átomos de hidrogênio dos ligantes BTFA um a um são equivalentes. Os estudos computacionais preliminares desse sistema, em que se determinou a estrutura do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  e, baseado na variação do perfil energético com a mudança de conformação, indicam que há um mecanismo fluxional não dissociativo, compatível com os resultados obtidos por RMN. Resultados similares também foram obtidos para o complexo  $[\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  (ALBUQUERQUE et al., 2014).

Métodos de Química Computacional tem sido amplamente utilizados para modelar propriedades estruturais e eletrônicas de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos, sendo ferramentas importantes e complementares às medições experimentais, auxiliando na determinação estrutural, interpretações e atribuições dos espectros de absorção, de emissão e de excitação destes complexos. Diversos níveis de cálculo, a depender do tamanho do sistema, na exatidão pretendida e da propriedade investigada, podem ser utilizados.

Entretanto, assim como existem desafios experimentais, existem desafios do ponto de vista teórico/computacional, tais como a descrição de sistemas de tamanhos médios (sistemas que contém mais do que 200 átomos) grande diversidade estrutural e de interações (covalência e múltiplas ligações intra-ligantes, ligações com caráter predominantemente iônica, presença de interações intermoleculares inter-ligantes etc.), camada aberta, ou seja, estes métodos tem que ser capazes de descrever propriedades de sistemas com elevados multipletos, com estados de energia quasi-degenerados e efeitos relativísticos que podem se tornar importantes por conta dos elementos lantanídeos. O tratamento adequado dessas peculiaridades pode exigir alta demanda computacional, mas algumas delas



podem ser adequadamente descritas com a utilização de certos recursos metodológicos. Por exemplo, o uso de potenciais efetivos de caroço (ECP's) que incluem os elétrons 4f no caroço que, além de diminuir a demanda computacional, pois diminui o número de elétrons que serão tratados explicitamente, torna esses compostos de camada fechada, evitando vários problemas de convergência nos procedimentos computacionais, podendo até informar certo grau de correção relativística (inclusão de correção escalar massa-velocidade relativística através do uso de potenciais efetivos de caroço, no qual são denominados RECP).

Para a determinação estrutural, duas abordagens têm sido mais utilizadas: (i) os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT - *density functional theory*), com o uso de ECP's para elementos do bloco f (KRINSKY et al., 2011; LIU e DOLG, 1998); (ii) os métodos semiempíricos baseados no modelo Sparkle para a descrição do metal (ANDRADE et al., 1994), que por causa da interação predominantemente iônica entre o íon lantanídeo e os ligantes, considera o íon lantanídeo como uma partícula, ou caroço polarizável, com a carga formal do íon, e os ligantes, com o método AM1, por exemplo (ROCHA et al., 2004); Esse último, apesar do custo computacional menor em relação aos métodos DFT, pode apresentar algumas dificuldades, por exemplo, associadas à determinação estrutural de espécies contendo ligantes pequenos, tais como água, bem como espécies poliméricas. Contudo, ambas as abordagens atendem à maioria das estruturas.

Para a modelagem das propriedades luminescentes de compostos contendo íons lantanídeos, além da determinação estrutural de tais compostos, uma das etapas essenciais é a obtenção dos estados eletrônicos excitados relevantes no processo de luminescência. Devido às dificuldades inerentes ao tratamento teórico adequado dos íons lantanídeos, o procedimento que normalmente é adotado envolve a obtenção dos estados excitados singletos e tripletos centrados nos ligantes. Para isso, os métodos quânticos semi-empíricos (ZERNER, 1991) vêm sendo amplamente utilizados para a realização desses cálculos. Dentre esses, o modelo INDO/S-CI (do inglês, "*Intermediate Neglect Differential Overlap/Spectroscopic - Configuration Interaction*") (RIDLEY e ZERNER, 1973, 1976; ZERNER et al., 1980; CORY et al., 1994; KOTZIAN et al., 1992) implementado no programa ZINDO (ZERNER, 2000), que por ser um método semi-empírico, sua demanda computacional permite sua aplicação para um grande número de compostos contendo íons lantanídeos de maneira eficiente.

Entretanto, esse modelo pode apresentar alguns problemas relativos, por exemplo, à compostos que contenham ligantes com características muito diferentes daqueles para os quais o método foi parametrizado, tal como ligantes contendo fósforo (VIEIRA, 2014), e ao fato de simular os íons  $\text{Ln}^{3+}$  por uma carga pontual  $+3e$ , visto que os efeitos desta aproximação nos estados excitados nos ligantes podem ser significativos, embora já exista uma proposta na literatura para remediar tal problema (BATISTA e LONGO, 2002).

A modelagem computacional de compostos desse tipo pode auxiliar na determinação estrutural, atribuição dos espectros de RMN, elucidação do mecanismo de fluxionalidade, influência da conformação estrutural nos níveis de energia dos estados eletrônicos excitados e na proposição de ligantes derivados dos íons carboxilatos e  $\beta$ -dicetonatos mais eficientes quanto às propriedades luminescentes de complexos contendo íons lantanídeos.

A presente dissertação buscou investigar mecanismos de fluxionalidade estrutural em compostos de coordenação contendo íons lantanídeos, em particular, complexos contendo ligante  $\beta$ -dicetonato dos pontos de vista experimental e teóricos. Os objetivos estão detalhados na próxima seção. Neste momento, faz-se necessário destacar as colaborações com outros grupos de pesquisa que foram fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho, que envolveu metodologias experimentais e computacionais. Experimentalmente, aspectos relacionados à estrutura molecular foram investigados, em colaboração com os grupos de pesquisa da Profa Ivani Malvestiti e do Prof. Fernando Hallwass, ambos do dQF/UFPE, que envolveram a síntese e caracterização estrutural no estado sólido e em solução. A partir da modelagem computacional de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos, trabalho que foi realizado em colaboração com o estudante de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química Caio Albuquerque e com o Prof. Ricardo Longo, ambos do dQF/UFPE, a partir desse trabalho pode-se sugerir um procedimento computacional para a investigação estrutural, incluindo a fluxionalidade de tais complexos, o efeito de diferentes íons lantanídeos e ligantes no mecanismo fluxional, além do efeito da conformação estrutural nos estados eletrônicos excitados relevantes no processo de luminescência.

No capítulo 2 estão descritas as propriedades estruturais de compostos contendo íons lantanídeos, em particular, de compostos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos e carboxilatos, e a fluxionalidade estrutural envolvendo compostos desse tipo.

Nesse capítulo também estão brevemente descritos os métodos de estrutura eletrônica para a obtenção de propriedades estruturais e energéticas de compostos com íons lantanídeos.

No capítulo 3 estão descritas as metodologias experimentais e os procedimentos computacionais adotados nesse trabalho.

No capítulo 4 são discutidos os resultados obtidos ao longo do mestrado, destacando os aspectos que possam auxiliar no entendimento de mecanismos de fluxionalidade, que podem levar à supressão da luminescência, e no planejamento racional de sistemas mais luminescentes.

No capítulo 5 estão descritas as principais conclusões e as perspectivas.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e investigar as propriedades estruturais e eletrônicas, bem como os mecanismos de fluxionalidade em compostos de coordenação contendo íons lantanídeos, em particular, complexos com o ligante  $\beta$ -dicetonato (BTFA).

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Preparar complexos  $\beta$ -dicetonatos de lantanídeos dos tipos  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  e  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$ , em que BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanediona, BIPY = 2,2'-bipiridina e PHEN = 1,10-phenanthroline;
- Caracterizar os complexos pelas técnicas de ponto de fusão, teste de solubilidade, análise elementar de C, H e N, difração de raios X, RMN, espectroscopia de absorção no infravermelho, e espectroscopia eletrônica.
- Realizar medidas de  $^1\text{H}$  RMN para os complexos em solução e com temperatura variável na tentativa de correlacionar tais dados com o comportamento estrutural de tais compostos em solução.

- Investigar, por meio da modelagem computacional, propriedades estruturais (estrutura molecular e fluxionalidade estrutural) e espectroscópicas (frequências vibracionais, energia dos estados eletrônicos excitados singletos e tripletos) dos complexos  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$ ,  $[\text{Ln}(\text{ABZ})_3\text{PHEN}]_2$ ,  $[\text{Ln}(\text{ABZ})_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]_2$  e  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  (em que  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{ABZ} =$  ácido benzóico e  $\text{L} = \text{DMF}$  (dimetilformamida) ou  $\text{DMSO}$  (dimetilsulfóxido), e correlacionar tais dados com os resultados obtidos experimentalmente.
- Estender a análise para complexos de íons lantanídeos contendo outros tipos de ligante, tais como derivados de carboxilatos, do tipo  $[\text{Ln}(\text{ABZ})_n(\text{H}_2\text{O})_n]$ .

# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

**Propriedades estruturais de compostos contendo íons lantanídeos**

**Compostos com ligantes carboxilatos**

**Compostos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos**

**Fluxionalidade estrutural**

**Modelagem computacional de propriedades estruturais e energéticas**

Neste capítulo estão discutidos alguns aspectos estruturais de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos, mecanismos de fluxionalidade estrutural de compostos contendo terras raras e alguns métodos de estrutura eletrônica para a obtenção de propriedades estruturais e eletrônicas também estão brevemente discutidos nesse capítulo.

O *design* e síntese de novos complexos com íons lantanídeos tem atraído grande atenção devido não só às suas propriedades espectroscópicas resultantes das peculiaridades estruturais, mas também devido à ampla possibilidade de aplicações dos seus compostos nas mais diversas áreas, como no desenvolvimento de sensores luminescentes (CHEN et al. 2007), dispositivos eletroluminescentes (KIDO et al. 2002), fibras óticas (SMIRNOV et al. 2006), marcadores luminescentes para fluoroimunoensaios (HEMMILA, 1991), entre outros.

Compostos de coordenação contendo íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) podem apresentar uma grande variedade de números de coordenação, que vai desde 6 até 12, grande diversidade estrutural. diferenças na natureza das ligações químicas presentes, por exemplo, ligações  $\text{Ln}^{3+}$ -ligante apresentam contribuição predominantemente iônica, ligações intra-ligantes apresentam grande covalência (múltiplas ligações e conjugação) e interações entre os ligantes que podem ser do tipo van der Waals, empacotamento do tipo  $\pi$ , ligação de hidrogênio etc. A estrutura de tais compostos normalmente é determinada pelo número e tipos de ligantes e as interações entre eles, bem como do meio em que se encontram, podendo sofrer, inclusive, efeito solvente.

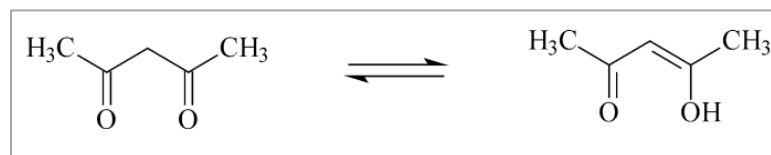
Zhuravlev et al. (2011) destacam a grande diversidade de séries de ligantes orgânicos complexados com íons lantanídeos que têm sido analisadas a fim de se conhecer suas peculiaridades estruturais, luminescência e as intensidades de transferência de energia. A depender do tipo do ligante, devido às correspondentes energias dos seus estados tripleto  $T_1$ , pode ocorrer uma maior ou menor promoção de luminescência do íon lantanídeo envolvido (LATVA et al., 1997). Os ligantes carboxilatos aromáticos, por exemplo, geralmente apresentam as energias dos estados tripletos  $T_1$  entre 18500 e 27000  $\text{cm}^{-1}$ , favorecendo fortemente a transferência de energia intramolecular ligante-íon  $\text{Eu}^{3+}$ , visto que, por exemplo, os três primeiros níveis excitados do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que se encontram em 17.293, 19.027 e 21.483  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem aos estados  $^5D_0$ ,  $^5D_1$  e  $^5D_2$ , respectivamente.

Na próxima seção, estão destacadas algumas características estruturais de compostos de terras raras contendo ligantes  $\beta$ -dicetonatos. Embora não tenha sido o foco desse trabalho, na seção 3.2 também são abordados alguns aspectos estruturais de compostos contendo ligantes carboxilatos, em particular, ligantes derivados do ácido benzóico, visto que alguns resultados preliminares foram obtidos nesse trabalho para compostos desse tipo.

## 2.1 Compostos com ligantes $\beta$ -dicetonatos

Os compostos de íons lantanídeos com ligantes  $\beta$ -dicetonas, em sua maioria, são mononucleares contendo três íons dicetonatos e ligantes neutros, que protegem a esfera de coordenação do íon lantanídeo de outras moléculas supressoras de luminescência (SILVA, 2011). Esses complexos são os mais populares e mais intensamente investigados, e essa popularidade é parcialmente devido ao fato de muitas  $\beta$ -dicetonas estarem comercialmente disponíveis e a síntese dos correspondentes compostos ser relativamente fácil (BINNEMANS, 2005). No entanto, o principal impulso para a pesquisa desses compostos foi e ainda é seu potencial para utilização em várias aplicações (URBANIAC et al. 2011), por apresentarem propriedades químicas, eletrônicas, magnéticas e estruturais relevantes do ponto de vista tecnológico, tais como conversores de luz, agentes de deslocamento de RMN e determinação estrutural, catalisadores etc.

Urbaniak et al. (2011) destacam que a característica crucial das  $\beta$ -dicetonas é o tautomerismo ceto-enólico, ou seja, o equilíbrio entre as formas dicetona e ceto-enólica (Figura 1). No caso das  $\beta$ -dicetonas, esse equilíbrio é fortemente deslocado para a forma ceto-enólica, devido à formação da estrutura de ressonância distinta como um anel de seis membros, cujo hidrogênio do grupo enol estaria compartilhado entre este grupo e o grupo cetona (não mostrado na Figura 1) e, no caso de coordenação ao íon metálico, seria perdido para a formação do correspondente ânion  $\beta$ -dicetonato. O equilíbrio ceto-enólico é afetado por uma série de outros fatores, sendo os mais importantes a polaridade do solvente e a presença de substituintes (tanto os terminais quanto os do grupo metileno). Entretanto, as  $\beta$ -dicetonas apresentam elevada capacidade de formar complexos estáveis com a maioria dos metais de transição e terras raras, o que é uma consequência direta da ocorrência de tais compostos na forma ceto-enólica.

**Figura 1** - Equilíbrio ceto-enólico em acetilacetona

Fonte: BINNEMANS, 2005.

Três tipos principais de complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras raras merecem destaque (BINNEMANS, 2005): complexos tris ( $\beta$ -dicetonatos ternários de terras raras); adutos (ou seja, o produto da adição direta de duas ou mais moléculas diferentes) de base de Lewis dos complexos tris; e complexos tetrakis. Os complexos tris neutros ou tris ( $\beta$ -dicetonatos) possuem três ligantes  $\beta$ -dicetonatos para cada íon  $\text{Ln}^{3+}$  e podem ser representados pela fórmula geral  $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3]$ . Uma vez que a esfera de coordenação do íon  $\text{Ln}^{3+}$  é insaturada nestes complexos hexacoordenados, este pode expandir a sua esfera de coordenação para formação de oligômeros (com ligantes  $\beta$ -dicetonatos em ponte), bem como para formação de adutos com bases de Lewis, tais como a água, 1,10-fenantrolina, 2,2-bipiridina ou óxido de tri-*n*-octilfosfina. É também possível dispor quatro ligantes  $\beta$ -dicetonato em torno de um único íon  $\text{Ln}^{3+}$  e deste modo formam-se complexos tetrakis ou tetrakis( $\beta$ -dicetonato) com fórmula geral  $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ . Estes complexos são aniônicos e a neutralidade elétrica é conseguida por um contra cátion. O cátion pode ser um íon de metal alcalino ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ), ou mais frequentemente uma base orgânica protonada (piridínio, piperidínio, isoquinolínio etc.) ou um íon de amônio quaternário ( $\text{Et}_4\text{N}$ ,  $\text{But}_4\text{N}$ ,  $\text{Hex}_4\text{N}$  etc.).

Devido às características químicas dos compostos de lantanídeos formados com ligantes desse tipo, os mesmos podem ser utilizados na preparação de cetoiminas (por condensação com aminas), tiocetonas e vários compostos heterocíclicos (por exemplo, derivados de pirimidina), substratos para a fabricação de catalisadores homogêneos e heterogêneos, como catalisadores de polimerização (complexos metálicos) e substâncias que modificam as propriedades dos polímeros resultantes (resistência UV, resistência ao oxigênio) (URBANIÁK et al. 2011). Ainda, os complexos de  $\beta$ -dicetonas são frequentemente utilizados como catalisadores de reações, tais como oxidação de olefinas e epoxidação ou oxigenação (CULLEN et al. 1989; RAO et al. 1981; LEWIS et al. 1995).



Além disso, a coordenação de ligantes  $\beta$ -dicetonatos a determinados íons lantanídeos permite sua aplicação como dispositivos luminescentes, devido à capacidade de converter luz ultravioleta em luz visível (NOCKEMANN, et al. 2005; WANG, et al. 2009; WANG, et al. 2011). Os  $\beta$ -dicetonatos formam uma das classes de ligantes mais estudados como sensibilizadores na obtenção de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) contendo íons  $\text{Ln}^{3+}$  (LENH, 1990). Além desses ligantes preencherem este requisito, atuando como “antenas” eficientes, seus complexos são geralmente fáceis de serem sintetizados (MELBY et al. 1964; SATO et al. 1970). Por exemplo, complexos de európio (III) podem ser utilizados na detecção de ânions, no reconhecimento de proteínas, na medida de pH, em LED's, em dispositivos optoeletrônicos, em imunoenaios, incorporados em polímeros etc. (LEONARD, et al. 2007; SHAO, et al. 2012; HAGAN, et al. 2011). Nesses sistemas, o grupo 1,3-dicarbonil apresenta um sítio de coordenação eficiente, além de funcionarem como antenas eficientes no mecanismo de transferência de energia para o íon európio (WEISSMAN, 1942; ADATI et al. 2005; LIMA, et al. 2014; KAI, et al. 2011; GIBELLI, et al. 2013).

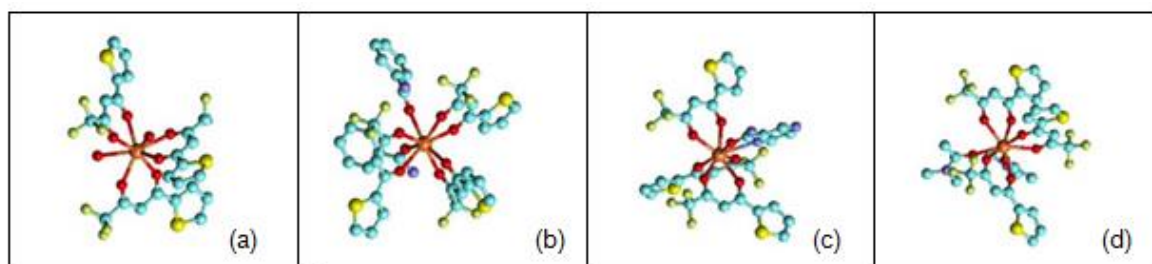
Sato et al. (1970), ao realizarem um estudo detalhado sobre a influência dos substituintes aromáticos nas energias dos estados tripletos dos  $\beta$ -dicetonatos derivados do benzoiltrifluoroacetato (BTFA), constatou que a energia do estado tripleto (T) diminui à medida que aumenta o número e o acoplamento dos anéis aromáticos.

Yang et al. (1994), em estudos comparativos entre  $\beta$ -dicetonatos e carboxilatos de  $\text{TR}^{3+}$ , verificaram que a deslocalização dos elétrons  $\pi$  do sistema quelante não somente diminui a energia dos estados tripletos, como ainda aumenta a estabilidade dos complexos em solução. Essa estabilidade e consequente rigidez dos complexos contribuem significativamente para a eficiência no processo de sensibilização da luminescência do íon  $\text{TR}^{3+}$  pelo ligante antena.

Diversas séries de ligantes  $\beta$ -dicetonatos têm sido utilizadas na síntese de complexos com íons lantanídeos que vem sendo investigados do ponto de vista estrutural e fotoluminescente, no qual as  $\beta$ -dicetonas mais comuns (em suas formas aniônicas) são: benzoilacetona (Hbzac), benzoiltrifluoroacetona (HBTFac), dibenzoilmetano (Hdbm), hexafluoroacetilacetona (Hhfac), tenoiltrifluoroacetona (Htta), 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadiona (Hthd) e 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadiona (BINNEMANS, 2005).

Silva (2011) e Teotônio (2004) destacam os complexos  $\beta$ -dicetonatos mais comuns, como sendo aqueles que contêm o TTA (tenoiltrifluoroacetona) (Figura 2) e ressaltam que as propriedades espectroscópicas desses complexos são bem semelhantes entre si, especialmente em relação às energias dos estados tripleto dos ligantes coordenados.

**Figura 2** - Exemplos de complexos  $\beta$ -dicetonatos de lantanídeos: (a)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , (b)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BZA})_2]$ , (c)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PZA})]$ , (d)  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DMAC})_2]$ .



Fonte: SILVA 2011; TEOTÔNIO 2004.

Os complexos de lantanídeos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos podem também ser bastante úteis como reagentes de deslocamentos RMN e para as determinações estruturais baseadas nas técnicas LIS (*Lanthanide Induced Shift*), visto o paramagnetismo apresentado por quase todos os íons lantanídeos que promove deslocamentos de sinais nos espectros de RMN de qualquer molécula orgânica coordenada à estes íons.

## 2.2 Compostos com ligantes carboxilatos

Ligantes carboxilatos são, em geral, bastante atrativos quando se trata da síntese de compostos de coordenação com íons lantanídeos, porque, a partir de seus diversificados modos de coordenação, esses ligantes podem, via grupos carboxilatos, quelar-se eficazmente com íons lantanídeos, e são capazes de absorver fortemente energia na região do UV e transferi-la eficientemente para o metal lantanídeo. Além disso, os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros (Teoria Ácidos e Bases Duros e Moles de Pearson), por apresentarem natureza altamente oxofílica (afinidade por ligantes duros como o íon oxo), e interagem, dessa forma, fortemente com o grupo carboxilato, resultando em compostos com elevada estabilidade térmica (SIVAKUMAR et al. 2010; SILVA,

1999; *apud* BELIAN, 2004; BUßKAMP et al. 2007, LUCKY et al. 2011, e HILDER et al. 2010).

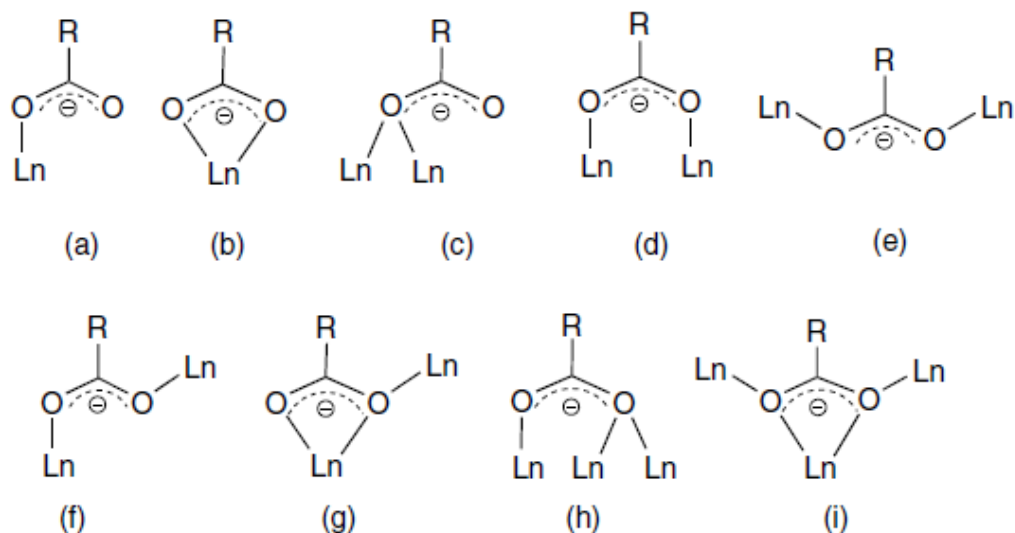
O íon carboxilato pode apresentar diversos modos de coordenação e os íons lantanídeos podem suportar um número de coordenação flexível (6-12). Assim, em termos estruturais, a interação de ligantes desse tipo com os íons lantanídeos pode resultar em materiais com fascinantes arquiteturas moleculares, além do grande potencial de aplicação, levando em consideração as propriedades fotofísicas que os mesmos podem apresentar (OLIVEIRA, 2012).

Os ácidos benzóicos funcionalizados conjugados apresentam grande influência sobre a distribuição da densidade dos elétrons  $\pi$  do ligante, o que é refletido nas energias dos estados excitados do ligante, relevantes nos processos de transferência de energia ligante-metal, afetando fortemente a resposta luminescente dos compostos de coordenação obtidos (YIN et al., 2011). Em termos estruturais, a introdução de uma segunda funcionalidade (não carboxilato) pode proporcionar estruturas bem diversificadas, uma vez que o ligante contendo apenas um grupo carboxilato favorece a obtenção de compostos de coordenação de baixa dimensão.

Na literatura estão descritos inúmeros trabalhos com ligantes carboxilatos principalmente aqueles derivados do ácido benzoico, na formação de complexos “mono”, “bi” e mesmo polinucleares, ou seja, contendo um, dois ou mais íons lantanídeos, respectivamente. Esses trabalhos têm enfoque puramente estrutural e/ou espectroscópico.

O grupo carboxilato,  $R-COO^-$ , originado da desprotonação de um ácido carboxílico, destaca-se na síntese de complexos por apresentar versáteis modos de coordenação e elevada estabilidade termodinâmica na presença de metais de transição e lantanídeos (SILVA, 2010). Dentre os modos de coordenação possíveis, os mais comuns são; monodentado, quelante, bidentado ou ponte (Figura 3) (ZELENÁK ET AL., 2007; ZHIPING ZHENG, 2012).

**Figura 3** - Diferentes modos de coordenação adotados pelo grupo carboxilato: (a) Unidentado; (b) Quelante; (c) Unidentado em ponte; (d) Bidentado em ponte; (e) Bidentado em ponte; (f) Bidentado em ponte; (g) Quelante/unidentado em ponte; (h) Unidentado e unidentado ponte. (i) Unidentado e unidentado ponte.

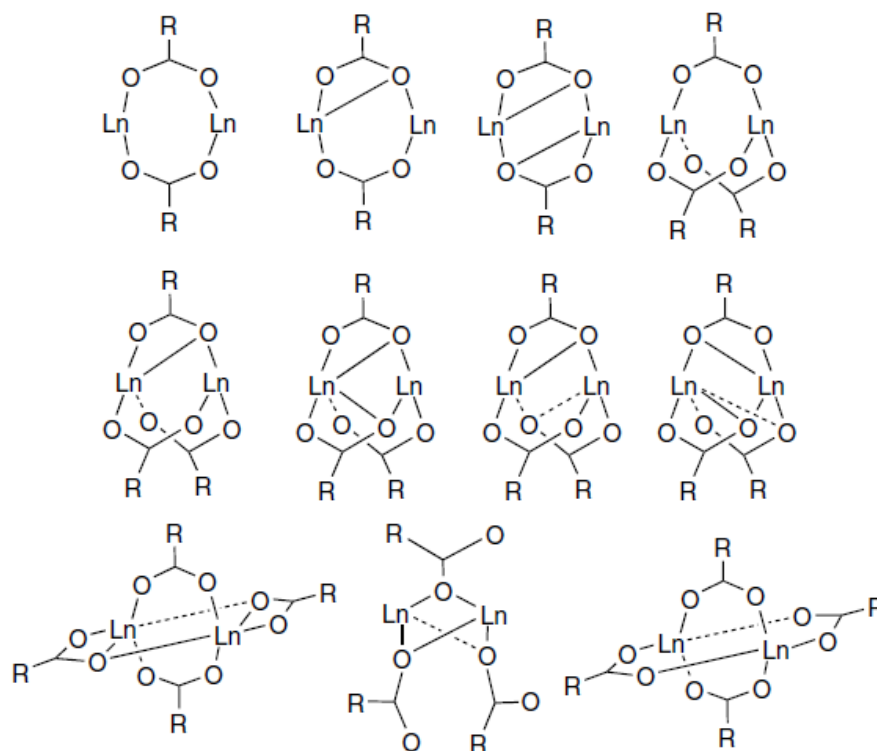


Fonte: ZELENÁK et al. 2007.

Ouchi et al. (1988) citam que muitos complexos de metais de transição contendo ligantes carboxilatos apresentam ligantes coordenados de modo monodentado, embora existam exceções frequentes, como por exemplo em complexos binucleares de cobre (II), em que o íon carboxilato se liga de forma bidentada. No caso dos carboxilatos de terras raras, diversos modos de coordenação são observados, conforme discutido anteriormente. Entretanto, embora apenas formas típicas sejam mais frequentemente relatadas, formas intermediárias também são encontradas, como, por exemplo, o modo tridentado (intermediário do bidentado), em que nesse tipo de coordenação a distância M-O da ligação em ponte é mais longa do que aquelas nos modos mais comuns.

Zhiping Zheng (2012) ainda vem destacar que, para além destes variados modos de coordenação exibidos por um único grupo carboxilato, há ainda uma variedade de fascinantes dímeros formados através de várias interações como em ponte, como mostrado na Figura 4.

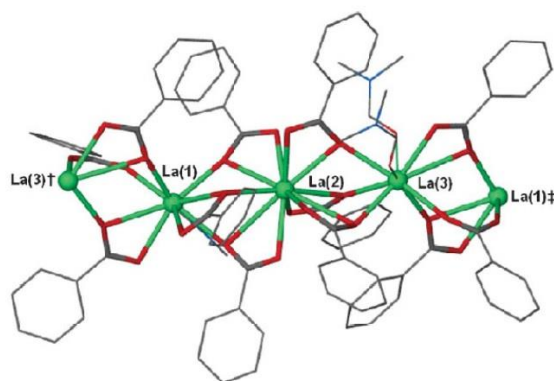
**Figura 4** - Modos de coordenação em ponte observados em complexos diméricos e poliméricos de lantanídeos com ligantes carboxilatos.



Fonte: ZHIPING ZHENG 2012.

Bußkamp et al. (2007), por exemplo, sintetizaram uma série de compostos de lantânio utilizando ácido benzóico e alguns derivados deste: ácidos *o*- e *m*-metilbenzóicos, 2,4,6-trimetilbenzóico, 4-*tert*-butilbenzóico, 2-metilaminobenzóico, *m*- e *p*-nitrobenzóico, *p*-metóxi-benzóico, *m*- e *p*-metóxi-benzóico e 3,4-dimetóxi-benzóico. Foi observado que para o ácido benzóico, obtém-se um polímero unidimensional de estrutura não muito comum, em que o íon carboxilato apresentou apenas um modo de coordenação: bidentado ponte. O número de coordenação do íon lantanídeo foi igual a sete e na esfera de coordenação existia apenas uma molécula de solvente, o DMSO. O número de ligantes na forma ponte alternava entre dois e quatro ao longo da cadeia. Quando se utiliza o DMF como solvente, o polímero obtido (Figura 5) apresenta três íons lantanídeos com números de coordenação e/ou com esferas ou ambientes de coordenação distintos, sendo seus números de coordenação, 9 (La1), 11 (La2) e 9 (La3). O modo de coordenação predominante na estrutura é o modo tridentado, existindo apenas uma ligação coordenada na forma bidentada ponte: entre o lantânio-1 e o lantânio-3. As esferas de coordenação dos lantânios 1 e 3 são completadas por uma e duas moléculas de DMF, respectivamente.

**Figura 5** - Estrutura do polímero obtido com ácido benzóico em DMF.

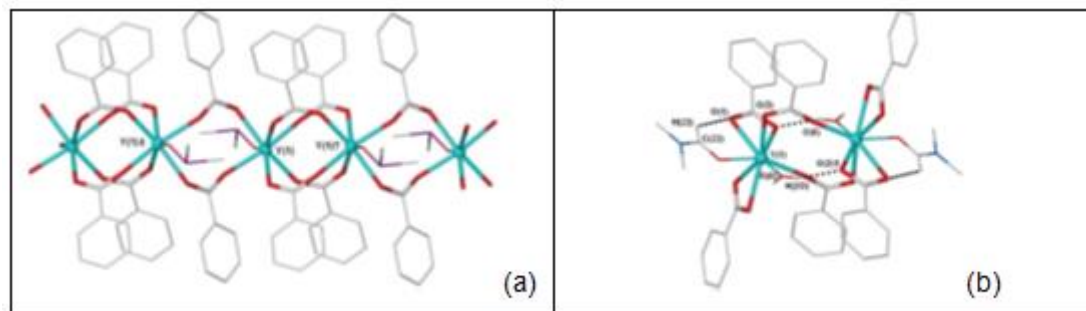


Fonte: BUßKAMP et al. 2007.

Com relação aos ligantes alquilbenzóicos investigados por Bußkamp et al. (2007), todos levaram à formação de polímeros ou redes de coordenação, exceto o produto da síntese com o ácido 2,4,6-trimetilbenzóico, que rendeu um dímero, consequência da existência do modo de coordenação bidentado quelato terminal. Vale ressaltar que todos os polímeros apresentam modo de coordenação ponte, seja bidentada ou tridentada.

Deacon et al. (2007) sintetizaram e caracterizaram uma série de complexos benzoatos de ítrio e térbio utilizando os solventes DMF ou DMSO e H<sub>2</sub>O e observaram que as estruturas destes complexos variaram consideravelmente em função do volume espacial dos ligantes e do grau de solvatação. Devido aos íons trivalentes de ítrio e térbio apresentarem raios iônicos próximos, se comportaram de modo semelhante com a formação de vários complexos isomorfos, sendo a maioria na forma dimérica. A troca do solvente de cristalização de DMSO para DMF resultou em uma estrutura significativamente diferente, enquanto se observou a formação de polímeros com DMSO, com DMF foi obtida uma estrutura dimérica (Figura 6).

**Figura 6** - Estrutura do polímero  $[Y(ABZ)_3(DMSO)]$  (a), e do dímero  $[Y(ABZ)_3(DMF)(H_2O)]_2$  (b), ambos com ácido benzoico (ABZ).



Fonte: DEACON et al. 2007.

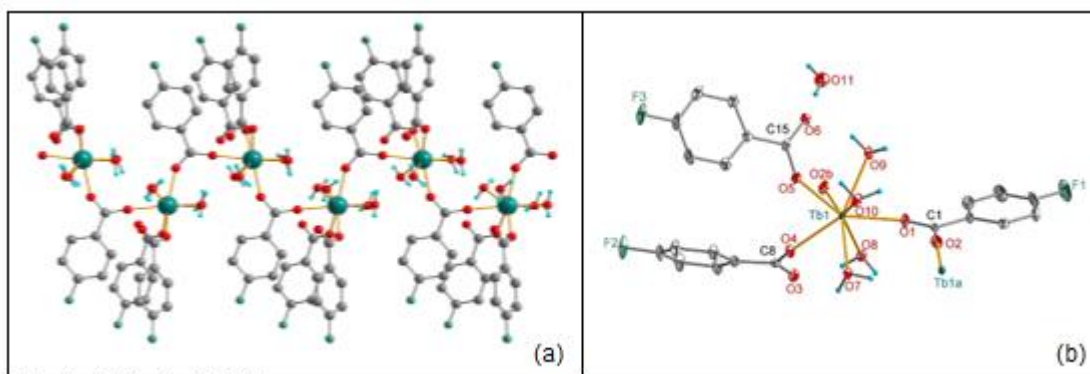
Os ligantes metilbenzóicos levaram à formação de dímeros em todos os casos, exceto o *o*-metil, o qual resultou em um polímero, cujo íon ítrio, com número de coordenação sete, não apresenta solvente, de coordenação ou de cristalização, independentemente do solvente utilizado na recristalização, DMF ou DMSO. Os dímeros obtidos com ítrio possuem números de coordenação oito, dois modos de coordenação bidentados quelato, dois bidentados ponte, uma molécula de água e outra de solvente. Estruturas diméricas também foram obtidas a partir do ácido *p*-metóxi-benzóico tanto para o ítrio quanto para o térbio, em que são encontrados os mesmos modos de coordenação descritos para os ácidos *m*- e *p*-metilbenzóicos. (DEACON et al. 2007).

Quanto aos compostos obtidos com o ligante derivado do ácido *m*-nitrobenzóico coordenados ao íon trivalente ítrio ou térbio, Deacon et al. (2007) também obteve polímeros de coordenação em DMF. Em DMSO, o polímero obtido com ítrio apresenta, além dos modos típicos de coordenação mencionados, uma ligação coordenada no modo monodentado. Em relação aos compostos obtidos com o ácido *p*-nitrobenzóico, apenas um se apresentou como dímero, o complexo com térbio e DMF, apresentando de forma atípica quatro ligações do íon carboxilato na forma bidentada ponte e uma bidentada quelato.

Li Li et al. (2015) sintetizaram complexos de európio e térbio com o ácido 4-fluorobenzoico (FBA) pelo método hidrotermal, que se trata da utilização de um forno de microondas convencional, adaptado a um controlador de temperatura, em que o sistema é composto de um termopar, uma câmara de reação hermética feita de teflon, manômetro e uma válvula de segurança. A caracterização por cristalografia de raios-X revelou que os complexos de  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  eram isoestruturais, e havia também polímeros que cristalizaram-se em uma cadeia

unidimensional através da coordenação em modo ponte dos grupos carboxilatos bidentados, conforme mostrado na Figura 7 (a). Os complexos poliméricos cristalizaram-se no grupo espacial centrossimétrico ortorrômbico  $Pbca$ . Cada unidade assimétrica  $[Ln(FBA)_3(H_2O)_4] \cdot H_2O$  (Figura 7 (b)), é composta por um íon  $Ln^{3+}$  em que ( $Ln^{3+} = Tb^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$ ), três ligantes FBA, quatro moléculas de água diretamente coordenadas, e uma molécula de  $H_2O$  livre, que ocupa o espaço vazio da estrutura. Especificamente, na unidade com o íon  $Tb^{3+}$ , cada íon é octacoordenado, com oito átomos de oxigênio, sendo quatro de moléculas de água (O7, O8, O9 e O10), dois de grupos carboxílicos monodentados O4 e O5, e dois de grupos carboxílicos com modo de ligação ponte O1 e O2.

**Figura 7** - (a) Estrutura linear 1D do complexo polimérico de Tb (LI LI et al. 2015). (b) Unidade assimétrica do complexo  $[(Tb(FBA)_3(H_2O)_4)H_2O]_n$ .

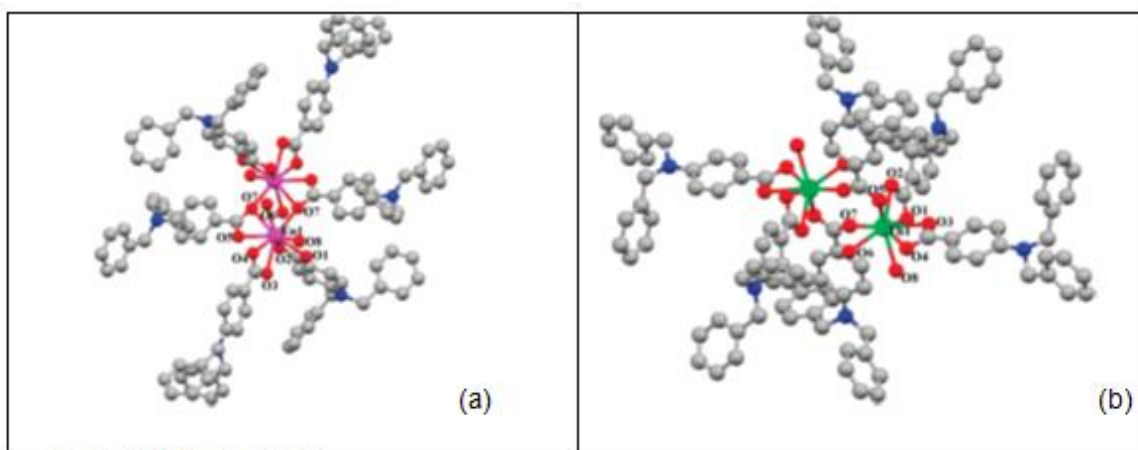


Fonte: LI LI et al. 2015.

Ramya et al. (2010) utilizando o ácido *p*-(dibenzilamino) benzóico, obtiveram estruturas diméricas para os compostos contendo os íons trivalentes európio ou térbio (Figura 8). O dímero de térbio apresentou número de coordenação oito e os modos de coordenação dos ânions carboxilatos apresentados são: bidentado ponte e bidentado quelato terminal. Por outro lado, o dímero de európio, cujo íon possui um raio iônico pouco maior que o íon trivalente de térbio, apresenta número de coordenação nove e cada íon está coordenado a dois íons carboxilatos na forma bidentada quelato e dois íons na forma tridentada, a esfera de coordenação é preenchida por duas moléculas de água.



**Figura 8** - Estrutura dos complexos diméricos de  $\text{Eu}^{3+}$  (a) e  $\text{Tb}^{3+}$  (b).



Fonte: RAMYA et al. 2010.

### 2.3 Fluxionalidade estrutural

Estudos envolvendo modificações estruturais de complexos em solução têm sido investigados e tem-se observado na literatura um número crescente de trabalhos experimentais baseados em dados de RMN em solução que sugerem estruturas fluxionais em uma grande variedade de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos.

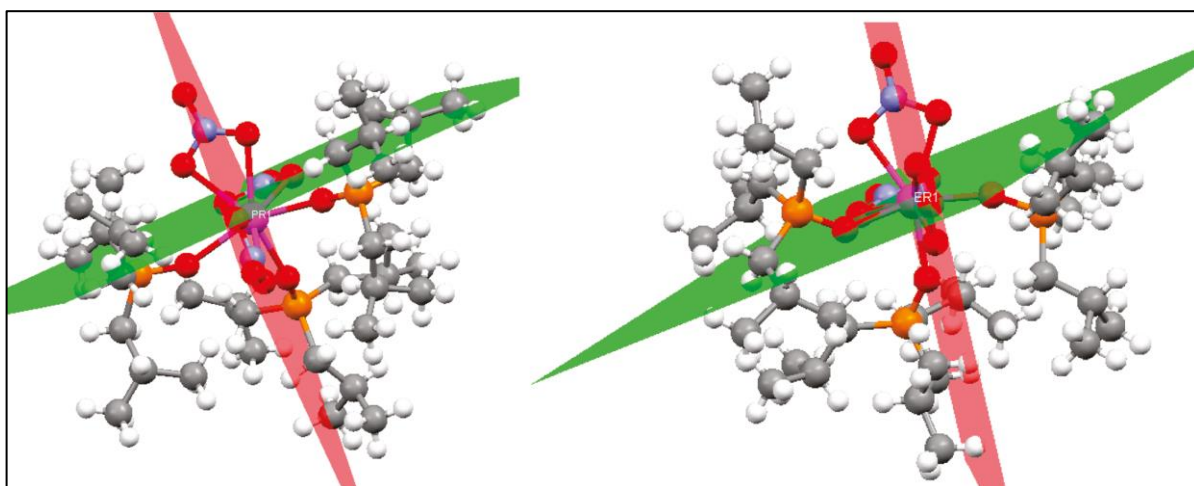
A diferença de energia entre geometrias diferentes para complexos com números de coordenação elevados, tais como para os complexos formados por tais íons, geralmente é pequena (BOWDEN et al., 2011). Assim, em solução à temperatura ambiente, é provável que esses complexos possuam várias estruturas possíveis além daquela observada no estado sólido, podendo o espectro de RMN ser explicado baseado na rápida troca ou interconversão entre tais estruturas alternativas para muitos complexos contendo íons lantanídeos.

Bowden et al. (2011) sintetizaram e caracterizaram uma série de complexos de lantanídeos ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ , excluindo o Pm) envolvendo nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) e óxido de tri-isobutilfosfina ( ${}^i\text{Bu}_3\text{PO}$ ) e constataram, por meio da espectroscopia de RMN em temperatura variável ( ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^{15}\text{N}$  e  ${}^{31}\text{P}$ ) e  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , que os espectros dos complexos dos primeiros lantanídeos são consistentes com a presença de uma única espécie em solução, enquanto que os dos lantanídeos mais pesados mostram que mais de um complexo está presente em solução e que dois ambientes de fósforo inequivalentes são observáveis a baixa temperatura, conforme ilustra a Figura 9. Os autores sugerem que o comportamento fluxional é dependente do tamanho do

íon lantanídeo, haja vista que, conforme verificado pelos dados de RMN, íons menores apresentaram estruturas mais rígidas em temperatura mais elevadas.

Complexos com óxido de triciclohexilfosfina ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ), também investigado por Bowden et al. (2011), mostraram que o comportamento de RMN dinâmico está também relacionado com o tamanho do ligante. Os autores ainda colocam que as diferenças de comportamento dos complexos de ( $^i\text{Bu}_3\text{PO}$ ) em comparação com os de ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ), nos quais as estruturas estáticas não são observadas para qualquer um dos íons lantanídeos, é difícil de explicar por motivos estéricos, uma vez que as fosfinas precursoras têm propriedades muito semelhantes; e que neste caso, é provável que o  $^i\text{Bu}_3\text{PO}$  seja um melhor doador para os íons lantanídeos do que o  $\text{Ph}_3\text{PO}$ . Isto implicaria uma interação mais forte entre o ligante e o íon lantanídeo, o que pode aumentar a barreira ao comportamento fluxional.

**Figura 9** - Estrutura dos complexos de Pr e Er mostrando a variação de ocupação dos ligantes a medida que o raio iônico diminui.



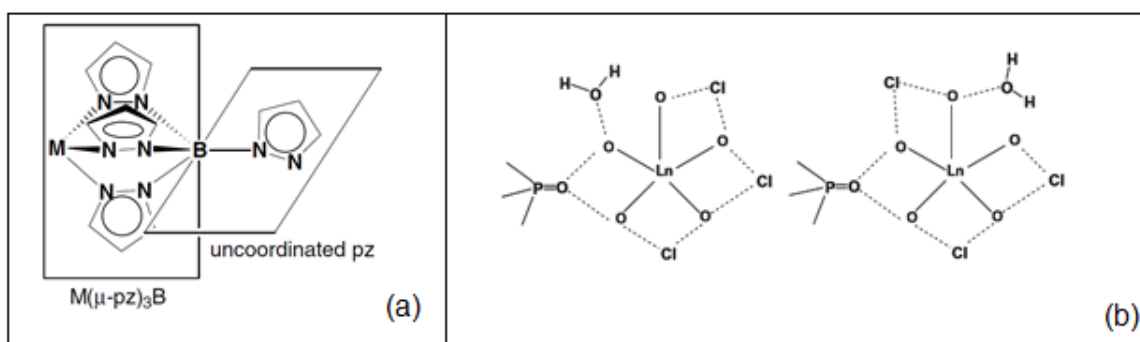
Fonte: BOWDEN et al. 2011.

Onishi et al. (2004), também observaram interconversão estrutural intramolecular no complexo  $[\text{Sm}\{\text{B}(\text{pz})_4\}(\text{L-L})]$ , em que  $\text{pz}$  = pirazol e  $\text{L-L}$  =  $\beta$ -cetoenolato em solução. O sistema tridentado  $\text{B}(\text{pz})_4$  possui três grupos pirazol coordenados ao íon  $\text{Sm}^{3+}$  e um grupo pirazol não coordenado (Figura 10 (a)). Entretanto, foi observada equivalência espectroscópica de  $^1\text{H}$  RMN em altas temperaturas para todos os quatro grupos pirazol, sugerindo que há uma rápida troca entre grupos pirazol coordenado e não coordenado.

Também Lees et al. (2014) sugerem que no complexo  $\text{Er}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{Cy}_3\text{PO}) \cdot 3\text{Cl} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , há troca entre o ligante  $\text{Cy}_3\text{PO}$  (óxido de

triciclohexilfosfina) coordenado ao íon lantanídeo com aquele que está interagindo via ligação de hidrogênio, conforme esquema mostrado na Figura 10 (b).

**Figura 10** - Exemplos de interconversão estrutural intramolecular no qual há troca entre ligantes coordenados e/ou não coordenados ao íon metálico: (a) Sistema tridentado B(pz)<sub>4</sub> possui três grupos pirazol coordenados ao íon Sm<sup>3+</sup> e um grupo pirazol não coordenado; (b) Representação esquemática das estruturas possíveis dos complexos Ln(Cy<sub>3</sub>PO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>·(Cy<sub>3</sub>PO)·H<sub>2</sub>O ao longo do eixo PO-Ln-OP.



Fonte: ONISHI et al. 2004 e LEES et al. 2014.

Casellato et al. (1999), realizaram um estudo espectroscópico de <sup>1</sup>H RMN detalhado em CD<sub>3</sub>OD para complexos diamagnéticos e paramagnéticos do tipo [Ln(H<sub>2</sub>LA)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub>, em que (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e Y, e (LA = ligantes do tipo coroa (N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)), com o intuito de se comparar as suas estruturas em solução com as encontradas no estado sólido. A análise quantitativa dos deslocamentos químicos dos prótons paramagnéticos indica que os complexos de La a Tm são isoestruturais, mantêm em solução o mesmo tipo de poliedro de coordenação encontrado no estado sólido, com o íon metálico invariavelmente coordenado no compartimento da coroa O<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e apresentam um grau elevado de flexibilidade estereoquímica. Ressalta-se que no caso do complexo de Lu, a fluxionalidade verificada é devido ao raio iônico reduzido que, assim, permite a observação de duas espécies isoméricas no espectro de <sup>1</sup>H RMN em baixa temperatura.

Comportamento similar também foi observado por Renaud et al. (1997) nos complexos [Ln(L<sup>9</sup>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> em que L<sup>9</sup> é o ligante tetradentado N,N,N',N'-tetraetilpiridina-2,6-dicarboxiamida, que apresentam estruturas helicoidais no estado sólido. Em solução, medidas de LIS (*lanthanide induced shift* – LIS) mostram que estas

estruturas se mantêm, mas é observada uma interconversão helicoidal, para a qual complexos com cátions menores ( $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Lu}^{3+}$ ) apresentam uma estrutura média em solução (na escala temporal em que foram realizadas as medidas de RMN) com simetria  $D_3$ , enquanto com cátions maiores ( $\text{La}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$ ) a simetria torna-se  $D_{3h}$ . As barreiras para interconversão do complexo  $[\text{Ln}(\text{L}^9)_3]^{3+}$  foram relacionadas com a magnitude da interação entre o íon  $\text{Ln}^{3+}$  e o anel piridina coordenado e os resultados termodinâmicos para o complexo em acetonitrila sugerem que existe aumento monotômico na estabilidade desses complexos com a diminuição do raio iônico do íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Entretanto, efeitos de menores magnitudes ainda precisam ser explorados e a explicação fornecida para efeitos relacionados à interação íon-ligante são apenas conjecturas, visto que são ainda mais difíceis de serem interpretados ou determinados a partir desses dados.

Recentemente, uma investigação preliminar do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$ , em que BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e BIPY = 2,2'-bipiridina realizada por grupos de pesquisa do dQF-UFPE, a partir da análise de medidas dos sinais de  $^1\text{H}$  RMN em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  e em temperatura variável, sugerem que este complexo possui uma estrutura fluxional, visto que a estrutura cristalina apresenta os átomos de hidrogênio dos ligantes BTFA não equivalentes, enquanto na escala temporal em que são realizadas as medidas de RMN em temperatura ambiente todos os átomos de hidrogênio dos ligantes BTFA um a um são equivalentes. Os estudos computacionais preliminares desse sistema, em que se determinou a estrutura do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  e, baseado na variação do perfil energético com a mudança de conformação, indicam que há um mecanismo fluxional não dissociativo, compatível com os resultados obtidos por RMN. Resultados similares também foram obtidos para o complexo  $[\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  (ALBUQUERQUE et al., 2014).

Também se deve mencionar aqui que uma das estratégias sintéticas que vem crescendo e se destacando devido à sua versatilidade para a preparação de compostos mais luminescentes e mais fotoestáveis ou que possam combinar características de luminescência com outras propriedades de interesse tecnológico, tais como magnéticas, é a combinação de mais de um íon metálico na estrutura dos compostos de coordenação (compostos polinucleares) (CHEN et al., 2007; ANDRÉ et al., 2002; IRFANULLAH e IFTIKHAR, 2013). Vários aspectos relativos às propriedades desses compostos ainda não estão bem estabelecidos na literatura, como por exemplo, o mecanismo de transferência de energia que leva à

luminescência. Quanto aos possíveis mecanismos de supressão da luminescência em compostos desse tipo, uma questão que surge é quanto à fluxionalidade estrutural de espécies binucleares. Por exemplo, ligantes derivados de ácidos carboxílicos tendem a formar complexos binucleares ou diméricos ou mesmo formar redes de coordenação, dependendo do tamanho do íon lantanídeo, como discutido nos trabalhos de Bußkamp et al. (2007) e Deacon et al. (2007). Assim, observando-se a estrutura formada por ligantes benzoatos que estão coordenados com o modo de coordenação do tipo ponte, e tendo em vista que alguns compostos contendo íons lantanídeos podem apresentar, percebe-se que esses ligantes podem realizar movimentos no plano do anel contendo os íons lantanídeos levando à uma estrutura fluxional. Entretanto, ainda não existem dados na literatura acerca de mecanismos de fluxionalidade estrutural associados a compostos bi- ou polinucleares.

Apesar da fluxionalidade de complexos com íons lantanídeos ser conhecida e estudada há vários anos, a descrição do mecanismo de fluxionalidade em compostos de coordenação com íons lantanídeos ainda não está estabelecida. Não há na literatura nenhum estudo experimental e/ou computacional sistemático propondo e elucidando o seu mecanismo. Também o fato de que a escala temporal das medidas de RMN (de  $\mu\text{s}$  à  $\text{ms}$ ) ser da mesma ordem de grandeza do tempo de vida dos estados emissores de  $\text{Ln}^{3+}$ , sugere que a determinação dos mecanismos fluxionais em complexos com íons lantanídeos pode auxiliar no entendimento da supressão da luminescência de compostos com íons lantanídeos em solução, podendo explicar ainda o menor rendimento quântico em solução que no estado sólido. Outra questão importante e que permanece em aberto é, tendo em vista os resultados citados anteriormente, qual estrutura deve ser utilizada na modelagem de propriedades luminescentes.

#### **2.4 Modelagem computacional de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos**

Os cálculos computacionais mecânico-quânticos têm se tornado ferramentas bastante utilizadas para prever propriedades estruturais e eletrônicas de moléculas e materiais. Os métodos utilizados têm sido continuamente melhorados de modo a descrever melhor os sistemas, procurando manter um baixo custo computacional. A realização de cálculos mecânico-quânticos para moléculas poliatômicas é uma tarefa muito mais complicada do que para moléculas

diatômicas, pois nesta última a função de onda eletrônica é função somente da distância internuclear. Por outro lado, a função de onda de uma molécula poliatômica depende de vários parâmetros como distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedrais. Em um procedimento de otimização de geometria com tais métodos, por exemplo, são encontrados os valores destes parâmetros que minimizam a energia do sistema. Os cálculos de propriedades moleculares podem ser realizados por meio de abordagens classificadas em quatro tipos: métodos *ab initio*, métodos semiempíricos, métodos do funcional da densidade, e o método da mecânica molecular (SZABO e OSTLUND, 1996; LEVINE, 2009; YOUNG, 2001).

Os métodos *ab initio* (em latim, “do início”) não utilizam dados experimentais, apenas valores das constantes físicas fundamentais (GERASIMENKO et al., 1984). Exemplo de método *ab initio* é o método Hartree-Fock, que busca a função  $\Phi$ , produto antissimetrizado de funções de um elétron, que minimiza a energia do sistema, sem a utilização de nenhum parâmetro. Por outro lado, os métodos semiempíricos utilizam um Hamiltoniano mais simples e parâmetros cujos valores são ajustados de modo a concordarem com dados experimentais ou resultados de cálculos *ab initio*. Já o método do funcional da densidade, que será brevemente discutidos a seguir, possui uma filosofia um pouco diferente, e alguns funcionais podem também apresentar parametrizações à cálculos exatos e/ou dados experimentais. O método da mecânica-molecular não é um método mecânico-quântico e não utiliza um operador Hamiltoniano ou função de onda, pois neste método não há representação explícita dos elétrons e a energia molecular é expressa como função das distâncias, ângulos, constantes de força para flexões e estiramentos de ligações, entre outros parâmetros.

A mecânica quântica está baseada na resolução da equação de Schrödinger, introduzida em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger. A estrutura eletrônica e propriedades das moléculas podem ser obtidas através da fórmula independente do tempo:

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad 2.4.1$$

O Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  é um operador de energia que descreve a energia cinética e potencial de uma partícula.  $\psi$  é a função de onda, que caracteriza o movimento de partículas em um sistema, e  $E$  é a energia do sistema (SZABO e OSTLUND, 1996).

Entretanto, poucos sistemas físicos possuem solução analítica e mesmo uma solução numérica aproximada que possa ser computacionalmente viável. Por exemplo, somente podem ser obtidas soluções analíticas exatas da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio e átomos hidrogenóides.

Uma das principais aproximações é a aproximação de Born-Oppenheimer (SZABO e OSTLUND, 1996; LEVINE, 2009; YOUNG, 2001), que separa os movimentos dos elétrons e dos núcleos. Isso se justifica pelo fato de que os movimentos dos núcleos e dos elétrons terem escalas temporais distintas (JENSEN, 1999). Assim, com essa aproximação a função de onda  $\psi$  depende apenas parametricamente das posições dos núcleos. Dessa forma, a função de onda pode ser escrita como o produto de duas funções:

$$\psi_{tot}(nuc, ele) = \psi(ele)\psi(nuc) \quad 2.4.2$$

$\psi_{nuc}$  depende da posição dos núcleos e  $\psi_{ele}$  das posições dos elétrons, mas também apresenta dependência com as posições nucleares.

A equação de Schrödinger pode ser resolvida mediante a aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer e tratando separadamente os elétrons e os núcleos:

$$\mathcal{H}_{ele}\psi_{ele} = E_{ele}\psi_{ele} \quad 2.4.3$$

Calculando a energia eletrônica,  $E_{ele}$ , é possível construir uma superfície de energia potencial (SEP) para diferentes configurações dos núcleos.

A teoria dos orbitais moleculares é uma abordagem que simplifica a determinação da função de onda. Ela aproxima a função de onda como o produto de uma série de funções de onda de um elétron ou orbitais (LEACH, 2001):

$$\psi_{eletrônico} = |\psi_1\psi_2 \dots \psi_N| \quad 2.4.4$$

Cada função de onda de um elétron é um orbital molecular que consiste de um termo espacial e de spin (CARVALHO, 2011). No entanto, isso não satisfaz o princípio de exclusão de Pauli, que exige que a função de onda seja assimétrica (ou seja, o sinal da função de onda deve mudar se as coordenadas do spin espacial e

de dois elétrons são alteradas). A solução para este problema é construir a função de onda a partir de um determinante, que posteriormente foi denominado de Determinante de Slater. Se houver  $N$  elétrons em orbitais com spin  $x_1, x_2 \dots x_N$ ,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix}. \quad 2.4.5$$

Todos os elementos da coluna do determinante envolvem os mesmos spin-orbitais, e os elementos da mesma linha envolvem os mesmos elétrons (LEVINE, 2009). Alterar quaisquer duas linhas do determinante é equivalente à troca de dois elétrons, e o sinal do determinante muda.

Outra aproximação bastante utilizada é a de combinar linearmente orbitais atômicos para se construir um orbital molecular, procedimento conhecido como LCAO (*Linear Combination Atomic Orbitals*):

$$\psi_i = \sum_{\mu}^L c_{i\mu} \varphi_{\mu}, \quad 2.4.6$$

em que o termo  $\psi_i$  é o orbital molecular contendo  $L$  orbitais atômicos  $\varphi_{\mu}$ . Muitos dos programas de Química Computacional expressam os orbitais atômicos como combinações lineares de funções gaussianas (funções de base). Funções gaussianas são particularmente convenientes do ponto de vista computacional. Cada orbital molecular na teoria HF é expresso como uma combinação linear de funções de base, os coeficientes sendo determinados de modo iterativo na solução das equações HF pelo método de campo auto consistente (SCF – *Self Consistent Field*). A função de onda completa é expressa como um determinante de Slater formado a partir dos orbitais moleculares ocupados (LEACH, 2001).

De fato, um aspecto importante nos cálculos utilizando métodos baseados na mecânica quântica é a escolha do conjunto de base (Jensen, 1999; Leach, 2001), que é um conjunto de funções matemáticas a partir das quais a função de onda é construída. Computacionalmente, cada orbital molecular é expresso como uma combinação linear de funções de base, os coeficientes sendo determinados de modo iterativo na solução das equações Hartree-Fock (no caso de métodos DFT, a implementação computacional é muito similar) pelo método SCF. A função de onda completa é expressa como um determinante de Slater formado a partir dos orbitais



moleculares ocupados. Geralmente os grandes conjuntos de base produzem resultados mais precisos, entretanto requerem maior demanda computacional.

Os de conjuntos de base mais difundidos são do tipo mínimo ou estendidas. Um conjunto de base mínimo contém apenas um número de funções necessárias para representar os orbitais em cada átomo, ou seja, para acomodar todos os elétrons de cada átomo. Este conjunto utiliza orbitais dos tipos atômicos e de tamanhos fixos. O conjunto de base STO-3G, que consiste de expansões de orbitais atômicos tipo Slater (STOs) em termos de 3 funções gaussianas, é um exemplo de conjunto de base mínimo. As funções do tipo Slater levam a resultados muito precisos, mas são difíceis e os cálculos são demorados. A substituição dos orbitais do tipo Slater por orbitais do tipo Gaussiana, resulta em uma equação computacionalmente mais fácil de resolver, embora não seja uma representação melhor do que as do tipo Slater. No entanto, a precisão pode ser aumentada por meio de uma combinação linear de funções Gaussianas para representar cada orbital atômico. Verifica-se que pelo menos três gaussianas são necessárias para representar adequadamente um orbital do tipo Slater.

Já os conjuntos de base estendidas levam em conta vários recursos que melhoram a representação dos orbitais. Os conjuntos mais usados são *double zeta* e *split valence*. O conjunto de bases *double zeta* define o dobro do número de funções eletrônicas em relação ao conjunto de base mínima. O conjunto de base *split valence* define o dobro do número de funções usadas para representar os elétrons de valência, mas usa uma única função para as camadas internas. A utilização de número menor para descrever os orbitais do núcleo em relação aos orbitais de valência é razoável, visto que tem pouco efeito sobre as propriedades químicas e apenas variem ligeiramente em todas as moléculas e ainda pode diminuir consideravelmente a demanda computacional.

Outras funções também podem ser incluídas nos conjuntos de base, tais como, funções de polarização, que levam em conta a polarização dos orbitais atômicos, devido a presença de núcleos de outros átomos, adicionando orbitais com momento angular além do que é necessário para o estado fundamental na descrição de cada átomo, e funções difusas, que são versões de tamanho grande de funções tipo s e p, permitindo ocuparem uma região maior do espaço. Conjuntos de bases com funções difusas são importantes para sistemas onde os elétrons estão relativamente longe do núcleo, tais como moléculas com pares isolados de elétrons, ânions, sistemas em seus estados excitados etc.

A modelagem molecular de compostos de coordenação tem sido de grande importância para a determinação das propriedades estruturais, uma vez que há grande dificuldade na obtenção de monocristais para muitos sistemas, impossibilitando a determinação de estruturas pela técnica de difratometria de raios X. Cálculos mecânico-quânticos também contribuem para a otimização de uma determinada propriedade para fins específicos (LEVINE, 2009).

Dentre os quatro métodos computacionais mais amplamente utilizados em Química Computacional, brevemente citados no início desta seção, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é o mais recente, embora a teoria exista por mais de 40 anos (JENSEN, 2007), e talvez o método que tenha atualmente seu uso mais amplamente difundido para modelar propriedades de moléculas, agregados e sólidos no estado fundamental (ADAMO E JACQUEMIN, 2013). Diferentemente dos métodos *ab initio*, que dependem da determinação da função de onda eletrônica para obter a energia ou outras propriedades mensuráveis do sistema, os métodos DFT baseiam-se na determinação da densidade eletrônica  $\rho$ .

Na década de 50, Llewellyn Thomas e Enrico Fermi mostraram que havia uma correspondência entre a densidade eletrônica de uma molécula e a função de onda de uma molécula com múltiplos elétrons (MARCH, 1957). Em 1964, Hohenberg e Kohn usaram o teorema de Thomas-Fermi para desenvolver uma versão mais detalhada da DFT, reformulando a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons e  $3N$  variáveis, como uma equação da densidade eletrônica com apenas três variáveis (HOHENBERG e KOHN, 1964). Esta, por sua vez, foi adaptada por Kohn e Sham em uma versão prática da Teoria do Funcional da Densidade, representando um passo importante na aplicação desta teoria em sistemas reais (KOHN e SHAM, 1965).

Assim, para se determinar qualquer propriedade mensurável de um sistema, pela DFT, bastaria conhecer o funcional (que pode ser definido como uma função que depende de outra função) da densidade que descreve tal propriedade. Por exemplo, a energia de uma molécula é dada por (MORGON e CUSTODIO, 1995),

$$\text{Energia} = F[\rho(x, y, z)]. \quad 2.4.7$$

Hohenberg e Kohn (1964) determinam o potencial externo através da densidade eletrônica, determinando, assim, o operador Hamiltoniano. Com isso, pode-se determinar a energia. Entretanto, diferentemente de métodos *ab initio*

convencionais, a energia é calculada para um sistema fictício de elétrons não-interagentes (mesma densidade que a do sistema real) e posteriormente se adicionam as correções para o sistema real. O teorema de Kohn-Sham expressa de forma prática a energia como sendo:

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad 2.4.8$$

em que  $E$  é a energia total,  $T$  representa a energia cinética dos elétrons,  $E_{ne}$  é a energia de atração coulômbica núcleo-elétron,  $J$  é a energia de repulsão elétron-elétron, enquanto  $E_x$  e  $E_c$  correspondem, respectivamente, às energias de troca e correlação elétron-elétron. Uma vez que cada termo dessa equação é uma função da densidade eletrônica  $\rho$ , cada uma das energias  $T$ ,  $E_{ne}$ ,  $J$ ,  $E_x$  e  $E_c$  é um funcional e sua determinação representa o desafio da teoria DFT. Os três primeiros termos podem ser obtidos razoavelmente bem utilizando métodos *ab initio* ou semi-empíricos. Porém, os termos de troca e correlação eletrônica são descritos de forma diferente na DFT (LEACH, 2001; TSIPIS, 2014).

A implementação dos métodos DFT em pacotes de programas de Química Quântica Computacional foi bastante simples pela similaridade entre as equações de Kohn-Sham e as equações de Hartree-Fock, utilizadas nos métodos *ab initio* convencionais. Por exemplo, a equação 2.4.8 pode ser reescrita em termos de orbitais, como:

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left( \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| \sum_k^{n_{\text{núcleos}}} \frac{Z_k}{|r_i - r'_k|} \right| \chi_i \right\rangle \right) + \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' \right| \chi_i \right\rangle + E_{xc}[\rho(r)], \quad 2.4.9$$

em que  $N$  é o número de elétrons e a densidade é

$$\rho(r) = \sum_j^N \langle \chi_j | \chi_j \rangle. \quad 2.4.10$$

A DFT é uma teoria exata, diferentemente da teoria HF, mas para isso, é necessário que o funcional de troca-correlação seja conhecido. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn prove que existe tal funcional, ele nada diz sobre como

encontrá-lo. Isto é motivo de grande pesquisa de funcionais da densidade que possam aproximar razoavelmente bem a energia de troca-correlação. Assim, o maior problema dos métodos DFT-Kohn-Sham consiste na forma adotada para  $V_{XC}$ , que geralmente envolve a separação numa contribuição de troca ( $V_X$ ) e de correlação ( $V_C$ ). As implementações atuais envolvem a parametrização de expressões analíticas para  $V_X$  e/ou  $V_C$  com relação a cálculos exatos e/ou dados experimentais (termodinâmicos).

Já se passou meio século desde a proposição de Kohn-Sham. Desde então, foram propostas inúmeras outras aproximações para o potencial de troca e correlação. Atualmente, a DFT tem abordagens para modelar sistemas em fase gás e estado sólido e, com o avanço bastante expressivo em recursos computacionais, sistemas cada vez maiores (da ordem de centenas e até milhares de átomos).

Um das utilizações de maior sucesso de métodos de estrutura eletrônica é a previsão ou reprodução de estruturas moleculares. Os procedimentos de otimização de geometria, implementados nos programas de Química Computacional, localizam extremos nas superfícies de energia potencial (SEP), prevendo estruturas de equilíbrio (ponto de mínimo na SEP), que correspondem à configuração nuclear que minimiza a energia eletrônica inclusive a repulsão nuclear. Também existem procedimentos para a obtenção de estruturas de transição, caracterizadas por um ponto de sela na SEP, em que as primeiras derivadas da energia, conhecidas como gradientes, são nulas.

Durante a última década, a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (*Time-Dependent Density Functional Theory* – TD-DFT) tornou-se popular para modelar estados excitados resultantes de interações da radiação com a matéria. Devido à natureza dependente do tempo de ondas eletromagnéticas para o estudo de estados excitados resultantes de interações da radiação com a matéria, a DFT teve que ser estendida. Esta aplica a teoria de perturbação dependente do tempo para o estado eletrônico fundamental de uma molécula perturbada por um campo elétrico oscilador espacialmente uniforme dependente do tempo, utilizando a teoria de resposta linear dependente do tempo (LR-TDDFT, ou simplesmente TDDFT) para a obtenção de estados excitados. Além de calcular as energias, o método TDDFT também calcula os momentos de dipolo da transição, permitindo, por exemplo, a previsão do espectro de absorção eletrônico. As energias de excitação eletrônica calculadas com TDDFT apresentam erros médios típicos de apenas 0,1 e 0,5 eV, dependendo da natureza da transição. Esta

metodologia pode falhar para estados excitados envolvendo transferência de carga de longo alcance e com sistemas apresentando moléculas com longas cadeias  $\pi$  conjugadas. Assim, serão necessários testes e validação da metodologia empregada para o tratamento dos sistemas que serão investigados nesse trabalho.

Registros da literatura (NOLASCO et al. 2011; LIMA et al. 2013; ESSAWY et al. 2014; GRECO et al. 2014) apontam um grande número de estudos envolvendo compostos de coordenação de íons  $\text{Ln}^{3+}$  utilizando métodos DFT através de diversos funcionais híbridos, tais como B3LYP, CAM-B3LYP e PBE1PBE. Estes métodos tem mostrado bons resultados na otimização de geometrias e obtenção de estados excitados dos ligantes no campo dos íons.

# Capítulo 3

## Procedimentos Experimentais e Computacionais

**Locais de realização das sínteses, caracterizações e estudos teóricos.**

**Preparação dos cloretos de lantanídeos**

**Síntese dos complexos  $\beta$ -dicetonatos e carboxilatos de lantanídeos**

**Medidas instrumentais**

**Procedimentos computacionais**

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais adotados para a síntese e caracterização dos complexos contendo ligantes  $\beta$ -dicetonatos e carboxilatos, bem como os procedimentos computacionais para a modelagem das propriedades estruturais e eletrônicas dos mesmos.

### 3.1 Locais de realização das sínteses, caracterizações e estudos teóricos.

As atividades experimentais e teóricas aqui descritas foram desenvolvidas no Centro Acadêmico do Agreste da Universidade Federal de Pernambuco (CAA/UFPE) no Laboratório de Química (LQ) e Laboratório de Computação Científica; e no Departamento de Química Fundamental da UFPE (dQF/UFPE) nos Laboratórios de Síntese Orgânica, de Metodologia e Síntese, Laboratório BSTR, Laboratório de Química Teórica e Computacional (LQTC) e na Central Analítica, através das colaborações com os grupos de pesquisa da Prof.<sup>a</sup> Ivani Malvesttiti e do Prof. Fernando Hallwass, ambos do dQF/UFPE, com o estudante de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química Caio H. T. L. S. Albuquerque e com o Prof. Ricardo Longo, ambos do dQF/UFPE.

### 3.2 Preparação dos cloretos de lantanídeos

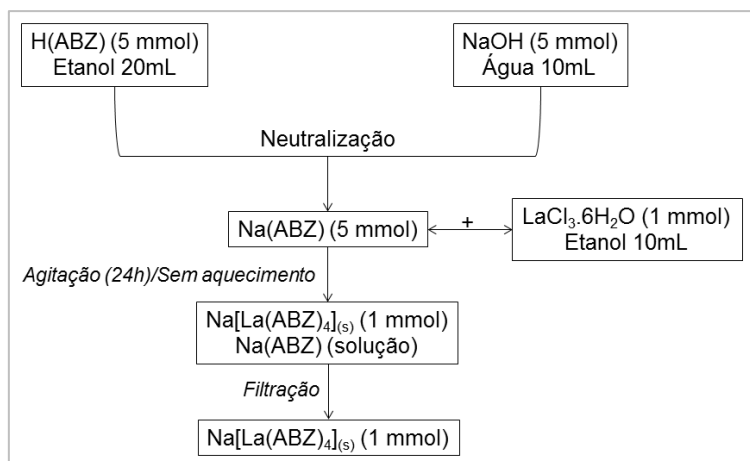
Os cloretos de lantanídeos ( $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) empregados nas sínteses dos complexos  $\beta$ -dicetonatos e carboxilatos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  foram obtidos a partir da reação dos seus respectivos óxidos (Esquema 1) (procedência Sigma-Aldrich) com ácido clorídrico concentrado (procedência Vetec) em suspensão aquosa. O sistema foi mantido sob aquecimento ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) e agitação, com adições e evaporações sucessivas de água destilada até a mistura apresentar pH aproximadamente entre 5 - 6. Em seguida o excesso de água foi evaporado com etanol (EtOH) e o sólido obtido foi armazenado em dessecador para secagem.



### 3.3 Síntese dos complexos $\beta$ -dicetonatos e carboxilatos de lantanídeos

A preparação dos complexos  $\beta$ -dicetonatos e carboxilatos de lantanídeo envolveu diferentes rotas sintéticas. A síntese do complexo tetrakis de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Na}[\text{La}(\text{ABZ})_4]$ , foi adaptada de procedimentos descritos na literatura (BRUNO, et al., 2009) (Figura 11).

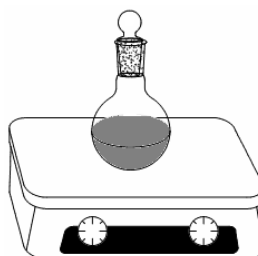
**Figura 11** - Fluxograma da síntese do complexo tetrakis  $\text{Na}[\text{La}(\text{ABZ})_4](\text{s})$ .



Fonte: Rota sintética adaptada de (BRUNO et al., 2009).

Na síntese do complexo tetrakis de  $\text{La}^{3+}$  foram utilizados 5 mmol do ligante ácido benzóico (ABZ) dissolvidos em 20 mL de etanol. Para neutralização do ácido foram utilizados 5 mmol de NaOH dissolvidos em 10 mL de água destilada. À solução do ligante foram adicionados, gota a gota, uma solução do  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$  dissolvido em 10 mL de etanol, e a reação foi mantida em agitação por 24 h (Figura 12). Em seguida, o complexo formado foi filtrado, lavado e armazenado em dessecador para posterior caracterização.

**Figura 12** -. Esquema da aparelhagem utilizada na síntese dos complexos.



Os complexos tris contendo ligantes carboxilatos e os íons  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$  foram obtidos a partir de 1 mmol do cloreto de lantanídeo, dissolvido em 10 mL de



etanol, seguido da adição de 3 mmol do ligante dissolvido no mesmo solvente e ajuste de pH com trietilamina (procedência Sigma-Aldrich) até obtenção de uma solução com pH em torno de 6. O sistema foi assistido por micro-ondas em um reator modelo *CEM Discover* com número de série Du-9010, submetido à temperatura de 110 °C e potência fixada em 150 W, durante 15 min.

Para a síntese dos complexos Tris- $\beta$ -dicetonatos foi utilizada a proporção 3:1 (ligante  $\beta$ -dicetonato: $\text{Ln}^{3+}$ ) com  $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , bem como 3 mmol de hidróxido de sódio (procedência Sigma-Aldrich), suficiente para a neutralização do sistema, e 1 mmol dos co-ligantes bipyridina e 1,10-fenantrolina (procedência Sigma-Aldrich), para substituição de moléculas de água. A  $\beta$ -dicetona utilizada na síntese foi a 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedionate (BTFA) (procedência Sigma-Aldrich). O sistema foi mantido à temperatura ambiente e em agitação por 24 h, em seguida, foi levado à secagem em um rotaevaporador. Todos os compostos obtidos foram lavados com água destilada e etanol para retirar os excessos de ligantes e cloretos de lantanídeos, em seguida foram acondicionados em um dessecador com sílica gel para secagem e posterior caracterização.

### **3.4 Caracterização**

#### **3.4.1 Ponto de fusão**

A ação da temperatura sobre os complexos foi avaliada usando-se o aparelho digital Electrothermal modelo 9100. As medidas foram realizadas em tubos capilares de aproximadamente 1 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento. Para essa medida utilizou-se cerca de 0,5 mg, preenchendo cerca de 1/3 do tubo capilar e submetido ao aquecimento sob temperatura controlada.

#### **3.4.2 Teste de solubilidade**

Para o teste de solubilidade foram utilizados os seguintes solventes: água, etanol, metanol, acetona, hexano e ciclohexano. As condições utilizadas foram à temperatura ambiente e sob aquecimento. Em tubos de ensaio foram adicionados 5 ml de cada solvente e colocado cerca de 0,1 mg de amostra. A constatação de solubilidade foi feita macroscopicamente, após adição dos complexos e transcorridos 60 min.

### 3.4.3 Análise elementar por combustão

A análise elementar de carbono e hidrogênio foi realizada com o objetivo de determinar a fórmula mínima do complexo em termos da quantidade desses átomos. Essas análises foram realizadas na Central Analítica do dQF/UFPE, utilizando um analisador elementar do tipo CHNS – PerKinElmer, series II analyser 2.400, que opera com os gases He, O<sub>2</sub> e ar sintético; sob uma coluna isotérmica de 82,5 °C, um detector de condutividade térmica e um tubo de combustão que pode chegar a 975 °C.

### 3.4.4 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros vibracionais dos complexos e ligantes foram obtidos na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se a técnica de pastilha de KBr. O equipamento usado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Bruker (modelo IF66). Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Química da UFPE/CAA.

### 3.4.5 Espectroscopia de absorção eletrônica

Os espectros na região do UV-visível dos ligantes e complexos foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Nicolet Evolution 100 UV-vis da Thermo Electron Corporation, operando com lâmpada de deutério para excitação na região do ultravioleta, e lâmpada de tungstênio para excitação na região do visível. As medidas foram feitas varrendo-se uma faixa de 190 nm a 800 nm, com concentrações variáveis para os ligantes e para os complexos de európio, gadolínio, lantânio, ítrio e itérbio.

### 3.4.6 RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C

As análises de RMN foram realizadas utilizando um equipamento Varian VNMRS 400 MHz operando a temperatura de 27 °C com frequências de ressonância de 399,75 MHz para o <sup>1</sup>H e 100,51 MHz para o <sup>13</sup>C. Os experimentos foram realizados em solvente CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (D, 99,9%), adquirido da empresa SIGMA-ALDRICH, utilizando um tubo de RMN padrão de 5 mm. Como referência para a calibração dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C utilizou-se o próprio solvente em 5,32 e 54,0ppm respectivamente.

Os experimentos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , gCOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , gHSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , gHMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  e NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  foram necessários para realizar a atribuição completa dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos complexos.

Os valores dos deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm), e as constantes de acoplamento escalar (J) em Hertz (Hz).

As medidas em temperatura variável foram realizadas com nitrogênio líquido e as seguintes misturas criogênicas: etilenoglicol/gelo seco e acetona/gelo seco.

### 3.4.7 Difratomia de Raios-X

Os dados de difração de raios-X pelo método de pó foram obtidos em um difratômetro Rigaku Miniflex, utilizando tubo de Cu, com radiação  $\text{Cu}_{K\alpha}$  de  $\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$ . O equipamento utilizado pertence ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE – Recife/PE).

## 3.5 Procedimentos Computacionais utilizados na modelagem computacional dos complexos

O programa GaussView 5.0 foi utilizado para a criação e visualização das estruturas moleculares. Para os estudos das estruturas moleculares e eletrônicas, bem como para os estudos dos estados excitados dos complexos de íons lantanídeos foi utilizado o programa Gaussian09 (G09).

Na primeira etapa da modelagem computacional, foram obtidas as estruturas moleculares dos complexos contendo ligantes  $\beta$ -dicetonatos, em particular, o ligante BTFA, e o ligante auxiliar PHEN,  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$ , com  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , utilizando o nível de teoria PBE1PBE/MWBX/6-31+G(O,N), 6-31G(C,F,H) em que X corresponde ao número de elétrons de caroço no átomo, incluindo os da subcamada 4f. Por exemplo, para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que possui 60 elétrons no total, com configuração eletrônica  $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$ , ao tratar implicitamente os elétrons f neste RECP, o caroço,  $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^6$ , possui 52 elétrons, e a valência,  $5s^2 5p^6$ , 8 elétrons. A palavra-chave que representa o ECP no programa G09 é MWB52, e os 8 elétrons de valência são tratados explicitamente.

A escolha desse nível de teoria foi baseada em um estudo sistemático da estrutura de compostos contendo o ligante  $\beta$ -dicetonato, DBM (1,3-dibenzoiletanoato). Neste estudo foram utilizados os funcionais DFT B3LYP, PBE1PBE, wB97, wB97X e wB97X-D. Dentre esses funcionais, destacaram-se o

PBE1PBE e o B3LYP, por serem eficientes na obtenção da estrutura molecular em comparação com a estrutura obtida por cristalografia de raios-X, enquanto os funcionais wB97, wB97X e wB97XD forneceram estruturas muito distorcidas, em que os anéis aromáticos tinham a tendência de ficarem paralelos (VIEIRA, 2015).

A investigação da possibilidade desses complexos possuírem ou não uma estrutura fluxional foi realizada por meio de cálculos de scan (varredura) das estruturas dos complexos, no nível de teoria PBE1PBE/MWBX/6-31G, nos quais foram variados ângulos diedros que levam à rotação dos ligantes em torno do íon  $\text{Ln}^{3+}$ . As barreiras de ativação para o mecanismo de pseudo-rotação dos ligantes para alguns destes complexos foram determinadas a partir da obtenção dos estados de transição para esses processos e estão discutidas na seção 4.2.

Também foram realizados cálculos da energia dos estados excitados dos ligantes no complexo através do método TD-DFT com o funcional CAM-B3LYP para obtenção dos estados eletrônicos excitados dos ligantes no complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PHEN})]$  e a previsão do efeito de diferentes conformações do complexo nas propriedades luminescentes. A escolha desse nível de teoria para a obtenção da energia desses estados excitados foi baseada no artigo de revisão de Adamo e Jacquemin (2013), que sugere a utilização de funcionais híbridos para que resultados experimentais possam ser descritos. Híbridos com uma quantidade de troca exata que aumenta com as distâncias intereletrônicas (*range-separated*), tais como CAM-B3LYP e wB97X-D são sugeridos quando se deseja estudar casos em que há transferência de carga e Rydberg EES. Quanto ao conjunto de bases, Adamo e Jacquemin (2013) sugerem conjunto de bases gaussianas triplo zeta com funções difusas.

Na segunda etapa da modelagem computacional, foram realizadas as otimizações das geometrias dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  contendo ligantes carboxilatos, mais especificamente, benzoatos (ABZ), a partir das estruturas cristalográficas dos compostos descritos abaixo, bem como citadas suas referências bibliográficas:

- Os complexos contendo os ligantes ABZ e DMF; e ABZ e DMSO, tiveram como estruturas de partida as estruturas dos dímeros  $[\text{Y}(\text{ABZ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$  e  $[\text{Y}(\text{ABZ})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ , respectivamente, obtidas por Deacon et al. (2007).

- Os complexos contendo os ligantes ABZ e BIPY teve como estrutura de partida a estrutura do dímero  $[\text{Sm}(\text{p-CIBA})_3\text{BIPY}\cdot\text{H}_2\text{O}]_2$ , obtida por Zhang et al. (2010).
- Os complexos contendo os ligantes ABZ e PHEN teve como estrutura de partida a estrutura do dímero  $[\text{Eu}(\text{o-MOBA})_3\text{PHEN}]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , obtida por Zhao et al. (2008).

Para todos esses complexos foi utilizado o funcional DFT B3LYP, e o conjunto de base e o pseudo-potencial de caroço (effective core potential - ECP) MWB52 para o íon európio. Para os outros elementos, foram utilizados os seguintes conjuntos de base: 6-31G(d) para N, 6-31+G para O e 6-31G para C e H. Também nesse caso, a escolha desse nível de teoria foi baseada em um estudo sistemático acerca da estrutura de compostos de íons lantanídeos contendo ligantes carboxilatos realizado por Batista (2015), que investigou métodos semi-empíricos (Sparkle-AM1) e funcional da densidade (B3LYP, wB97, wB97X e wB97XD) para a determinação das estruturas moleculares do complexo dimérico  $[\text{Eu}(4\text{-CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ . Dentre os funcionais utilizados, o B3LYP foi o que melhor descreveu as estruturas do complexo dimérico, fornecendo parâmetros estruturais bem próximos da estrutura cristalográfica de raios-X (experimental). O método Sparkle-AM1 forneceu estruturas mais simétricas, enquanto o funcional wB97XD estruturas bem assimétricas comparadas à estrutura experimental.

Todos os pontos críticos da superfície de energia potencial foram caracterizados pela matriz Hessiana (constantes de força), a partir das quais foram obtidas também as frequências vibracionais. No caso dos complexos contendo ligantes carboxilatos, também foi realizada uma análise das frequências vibracionais para determinar se é possível discriminar os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos carboxilatos coordenados de diferentes maneiras nos sistemas homo- e bi- nucleares contendo íons lantanídeos nos compostos investigados.

# **Capítulo 4**

## **Resultados e Discussão**

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados experimentais e computacionais (seção 4.1) obtidos acerca das propriedades estruturais dos complexos de íons terras raras contendo o ligante  $\beta$ -dicetonato BTFA. Também serão apresentados resultados preliminares da extensão da análise da fluxionalidade estrutural para complexos contendo ligantes benzoatos (seção 4.2). Nesta seção, todas as figuras que contém estruturas moleculares usam representação em bolas e varetas. As bolas em vermelho representam átomos de oxigênio, em azul, átomos de nitrogênio, em amarelo, átomos de enxofre, em verde, átomos de európio e, em verde claro, átomos de flúor. Em algumas delas, os átomos de hidrogênio podem ter sido omitidos para facilitar a visualização.

#### 4.1 Complexos de íons terras raras contendo o ligante $\beta$ -dicetonato BTFA.

##### 4.1.1 Síntese, Caracterização e Fluxionalidade Estrutural

Os complexos  $\beta$ -dicetonatos de íons terras raras foram obtidos na forma de pó, não higroscópicos e solúveis em acetona. Os compostos com o ligante BTFA e co-ligantes ou ligantes auxiliares BIPY e PHEN, apresentaram uma coloração amarela, com exceção do complexo de  $Y^{3+}$  com PHEN que apresentou coloração branca. Os complexos  $\beta$ -dicetonatos [Eu(BTFA)<sub>3</sub>BIP)], [Gd(BTFA)<sub>3</sub>BIPY], [La(BTFA)<sub>3</sub>BIPY] e [Yb(BTFA)<sub>3</sub>BIPY] apresentaram temperaturas de fusão em torno de 285 °C, 290 °C, 284 °C e 296 °C respectivamente. Já os complexos [Y(BTFA)<sub>3</sub>BIPY] e [Y(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] fundiram em 294 °C e 297 °C respectivamente. Todos os complexos obtidos com o ligante BTFA e co-ligantes auxiliares BIPY e PHEN são anidros. As fórmulas moleculares mínimas propostas foram confirmadas por análise elementar (Tabela 1).

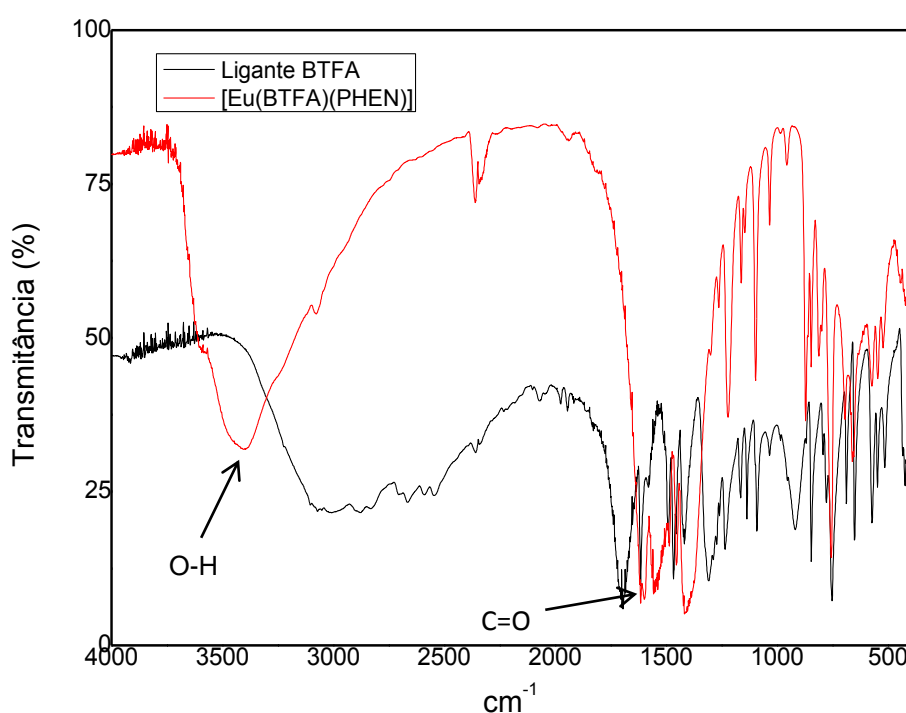
**Tabela 1.** Fórmulas moleculares mínimas dos complexos sintetizados previstas pela análise elementar de C, H e N.

Complexo	%C Teór.	%C Exp.	%H Teór.	%H Exp.	%N Teór.	%N Exp.
[Eu(BTFA) <sub>3</sub> PHEN]	51,39	50,89	2,95	2,86	2,85	2,63
[Eu(BTFA) <sub>3</sub> BIPY]	50,17	50,45	3,03	2,98	2,92	2,46
[Yb(BTFA) <sub>3</sub> PHEN]	50,31	49,84	2,89	2,75	2,79	2,30
[Yb(BTFA) <sub>3</sub> BIPY]	49,10	47,65	2,96	2,69	2,86	2,54

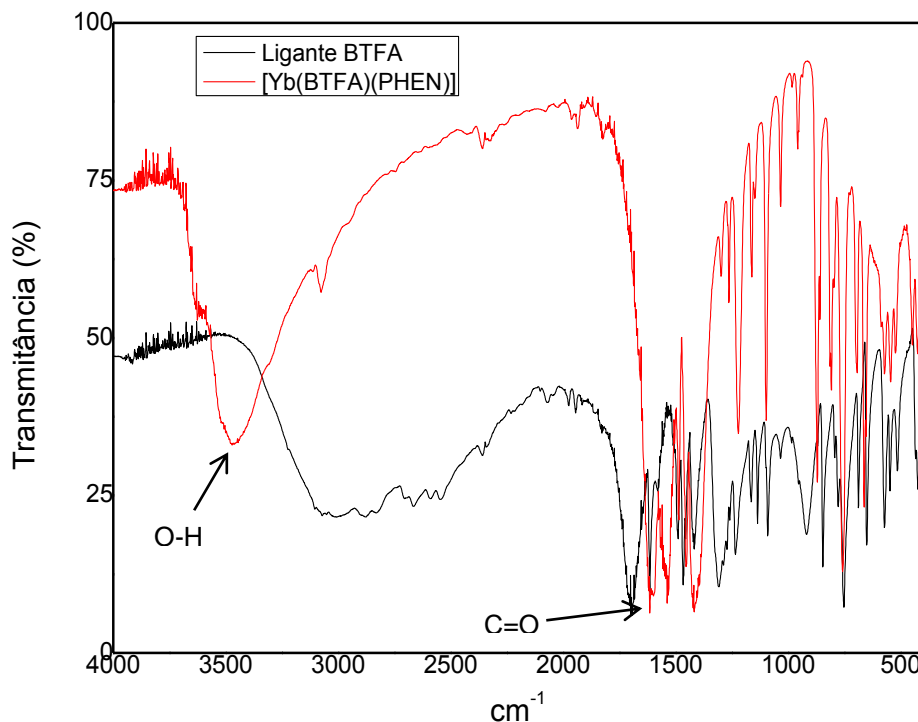
<b>[Gd(BTFA)<sub>3</sub>BIPY]</b>	51,13	50,73	2,94	2,83	2,84	2,73
<b>[La(BTFA)<sub>3</sub>BIPY]</b>	52,08	51,05	2,99	2,90	2,89	2,65
<b>[Y(BTFA)<sub>3</sub>PHEN]</b>	54,92	53,86	3,16	2,99	3,05	2,68

Os espectros de infravermelho (Figura 13) dos complexos [Eu(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] e [Yb(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] evidenciam que o íon metálico está coordenado aos ligantes via grupos C=O e N–O, de acordo com as caracterizações registradas para complexos deste tipo na literatura (DE SÁ et al., 2000), e, quando comparados com os do ligante livre, mostram deslocamentos de algumas bandas, que devem estar associadas aos centros de coordenação ao íon lantanídeo. Por exemplo, o sinal em torno de 1600-1700 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente, no espectro do ligante livre, encontra-se deslocado para maiores valores de número de onda quando comparado com o espectro do complexo, indicando a coordenação do grupo <sup>-</sup>OCCCO<sup>-</sup> ao íon Ln<sup>3+</sup>. Ainda, pode-se dizer que há provavelmente presença de água coordenada devido ao aparecimento das bandas intensas em torno de 3400 cm<sup>-1</sup>, frequência característica de vibrações <sup>-</sup>OH. Entretanto, os dados de análise elementar não confirmam tal hipótese e acredita-se que essas moléculas de água não fazem parte da esfera de coordenação.

**Figura 13.** Espectros de infravermelho dos complexos [Eu(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] e [Yb(BTFA)<sub>3</sub>PHEN].



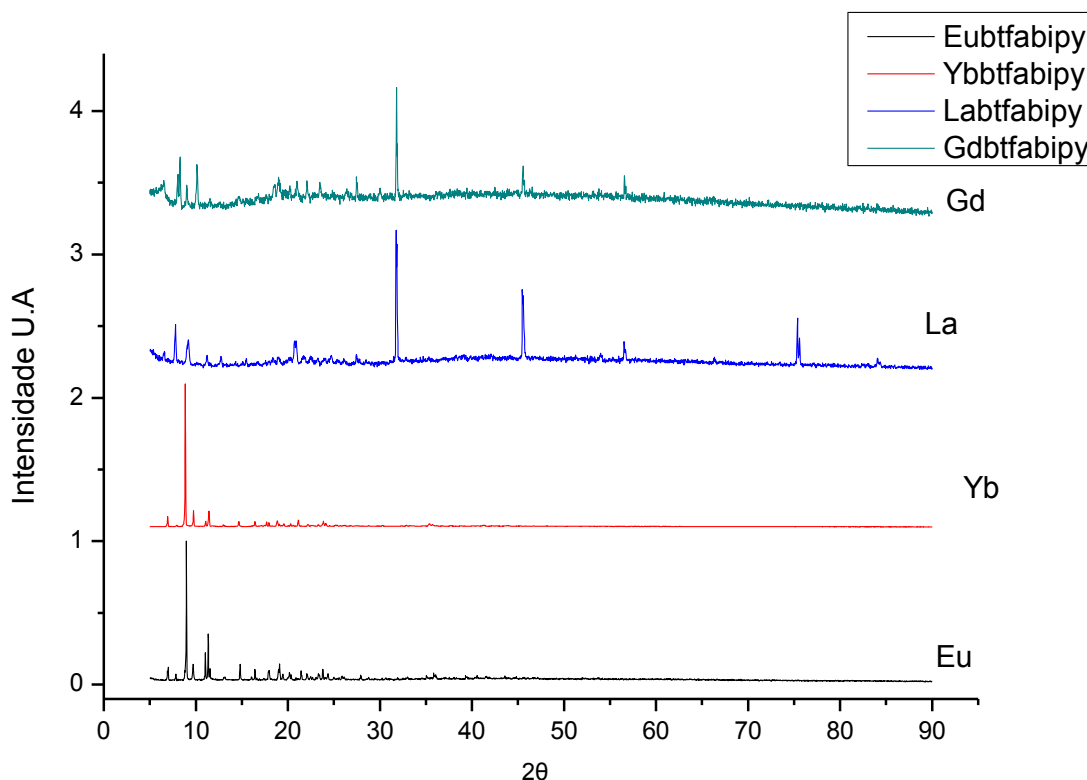




Por meio da técnica de difração de raios-X de pó, foi possível obter informações estruturais acerca dos complexos contendo os ligantes  $\beta$ -dicetonatos, visto que para o complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$ , o grupo experimental da Prof.<sup>a</sup> Ivani Malvestiti já havia determinado a estrutura molecular desse complexo utilizando a técnica de cristalografia de raios-X (monocristal). Assim, a comparação dos difratogramas obtidos para os complexos  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$ , deve fornecer informações sobre isomorfismo e sobre o grau de cristalinidade dos compostos. Os difratogramas dos complexos  $\beta$ -dicetonatos  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$ ,  $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$ ,  $[\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  e  $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  estão mostrados na Figura 14 e sugerem que os complexos do tipo  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  com  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , investigados, são isomórficos. Comparando-se os difratogramas dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  e  $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$ , verifica-se que seus picos de difração apresentam pequenos deslocamentos (em aproximadamente  $2\theta = 10^\circ$ ), em consequência das diferenças entre os raios dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , que formam cristais com diferentes valores de volumes das células cristalinas e de distâncias interatômicas. Os complexos  $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  e  $[\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  apresentaram flutuações e o aparecimento de picos desconhecidos, que pode ser atribuído à presença de impurezas ou a presença de ligantes não coordenados, formação de sal ou hidróxido etc. Por isso, as análises de RMN apenas para os complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  estão mostradas nesse texto. Entretanto, seus isomorfismos pode ser confirmado por meio da

obtenção das estruturas por métodos de química computacional (a ser discutido na seção seguinte).

**Figura 14** - Difratoogramas de raios-X (pó) dos complexos  $\beta$ -dicetonatos [Eu(BTFA)<sub>3</sub>BIPY], [Gd(BTFA)<sub>3</sub>BIPY], [La(BTFA)<sub>3</sub>BIPY] e [Yb(BTFA)<sub>3</sub>BIPY].



A utilização da técnica de espectroscopia de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) neste trabalho teve como propósito investigar a hipótese do comportamento fluxional associado a tais estruturas e, assim, não está apresentada interpretação e análise detalhada de tais espectros. Vale ressaltar ainda que a maioria dos íons lantanídeos são paramagnéticos e podem interferir de diferentes maneiras no espectro de RMN, tais como alargamento e deslocamento dos picos, dificultando sua interpretação.

A ligação de um ligante à um íon paramagnético induz um deslocamento químico no espectro de RMN com relação ao complexo com um íon diamagnético. Este deslocamento induzido por lantanídeo (*lanthanide-induced shift* - LIS) pode ser calculado como:

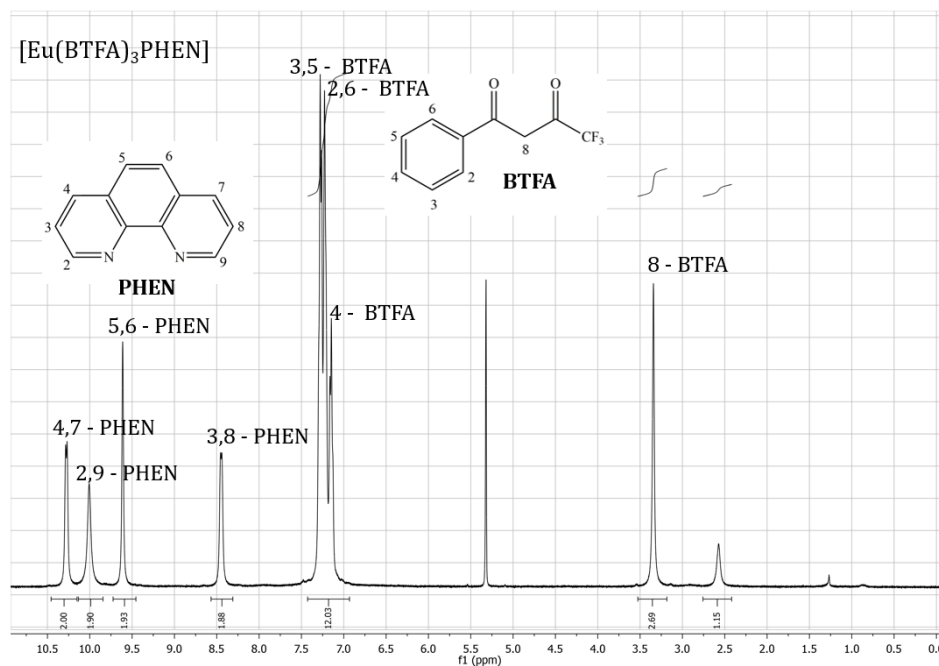
$$\text{LIS}^{\text{N}} = \delta^{\text{N}} (\text{íon paramagnético}) - \delta^{\text{N}} (\text{íon diamagnético}),$$

em que  $\delta^N$  é o deslocamento químico observado nos complexos. O LIS pode ser separado em duas contribuições, contribuições de contato (c) pseudo-contato (pc), em que a última contribuição é dependente da estrutura molecular dos ligantes em torno do íon lantanídeo. Assim, medidas de LIS, ou deslocamento induzido por lantanídeo, tem se mostrado bastante promissoras para a determinação estrutural de complexos bem como de biomoléculas em solução. Entretanto, ainda falta um procedimento geral para extrair informação estrutural a partir dos dados de LIS.

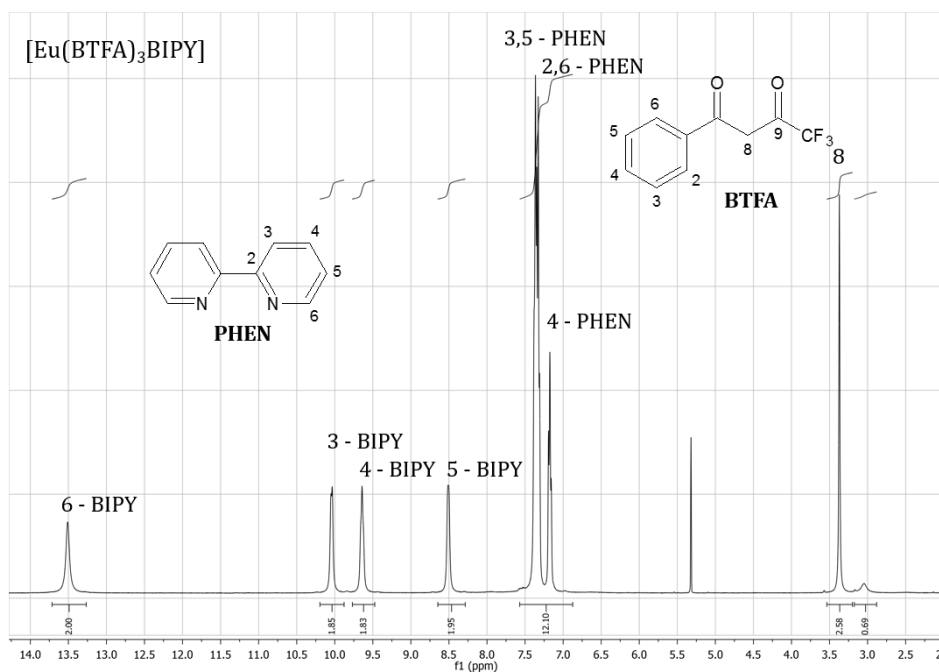
Expressões teóricas para ambas as contribuições foram derivadas por McConnell et al., (1958) e Golding et al., (1972); e podem auxiliar na determinação estrutural. Considerando a separação das contribuições LIS de contato e pseudo-contato, um dos procedimentos para isso é explorar a dependência com a temperatura. Para isso, é necessária a síntese de vários complexos com diferentes íons lantanídeos e que as medidas de RMN sejam realizadas em várias temperaturas. As duas principais desvantagens deste método são a atribuição inequívoca dos sinais de RMN e a separação das contribuições de contacto (c) pseudo-contacto (PC) das medidas de LIS. Assim, complexos do tipo  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  apresentam possibilidade de atribuição inequívoca dos sinais de  $^1\text{H}$  NMR bem como a disponibilidade de dados estruturais de raios-X, conforme discutido a seguir, o que pode fornecer importante informação sobre diferenças estruturais entre as fases cristalina e solução, tais como a determinação da distância entre os íons lantanídeos e os ligantes BTFA e L. Essa análise foge do escopo deste trabalho. Entretanto, foram obtidos dados suficientes para que possa ser realizada, no futuro, tal análise.

A Figura 15 contém os espectros de RMN à temperatura ambiente (25 °C) para os complexos  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  (a),  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  (b) e  $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  (c). Também estão mostradas as prováveis atribuições e os *labels* utilizados para tal, conforme mostrado na representação molecular dos ligantes. Nos apêndices A e B estão apresentados dados complementares e alguns dos espectros dos tipos gCOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , gHSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , gHMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  e NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  que foram utilizados para realizar a atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos complexos com o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . O sinal mostrado em ~5,5 ppm é devido ao  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

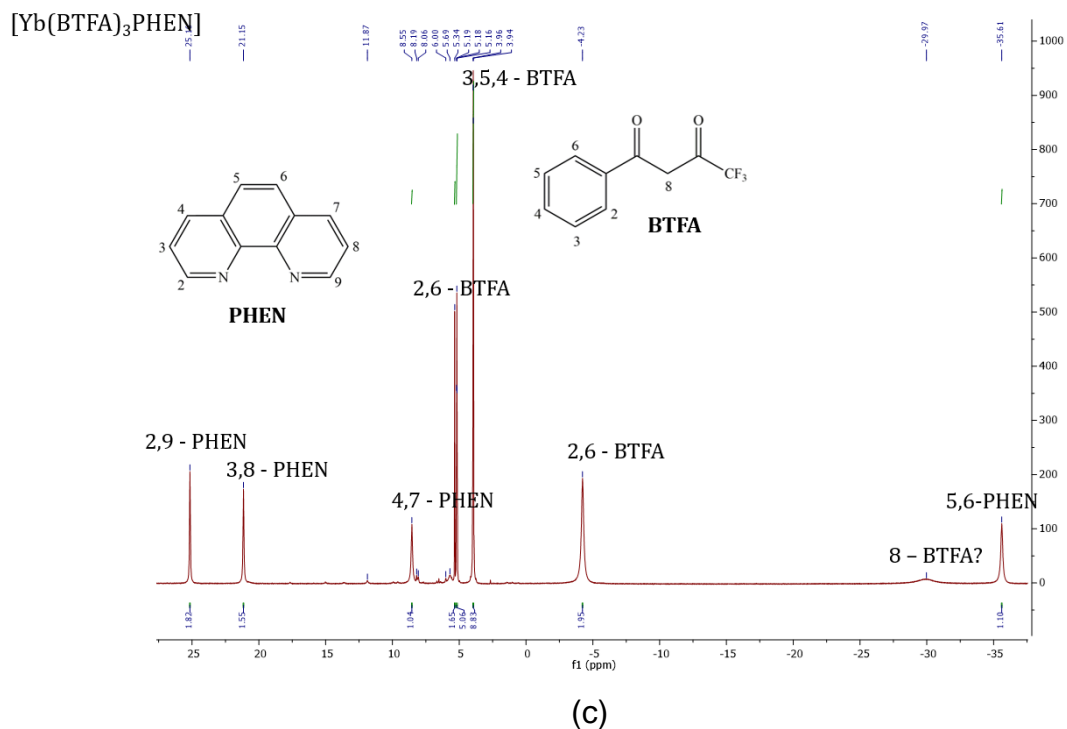
**Figura 15.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 25 °C para os complexos  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  (a),  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  (b) e  $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  (c). Também estão mostrados labels utilizados para as atribuições nas estruturas moleculares dos ligantes.



(a)

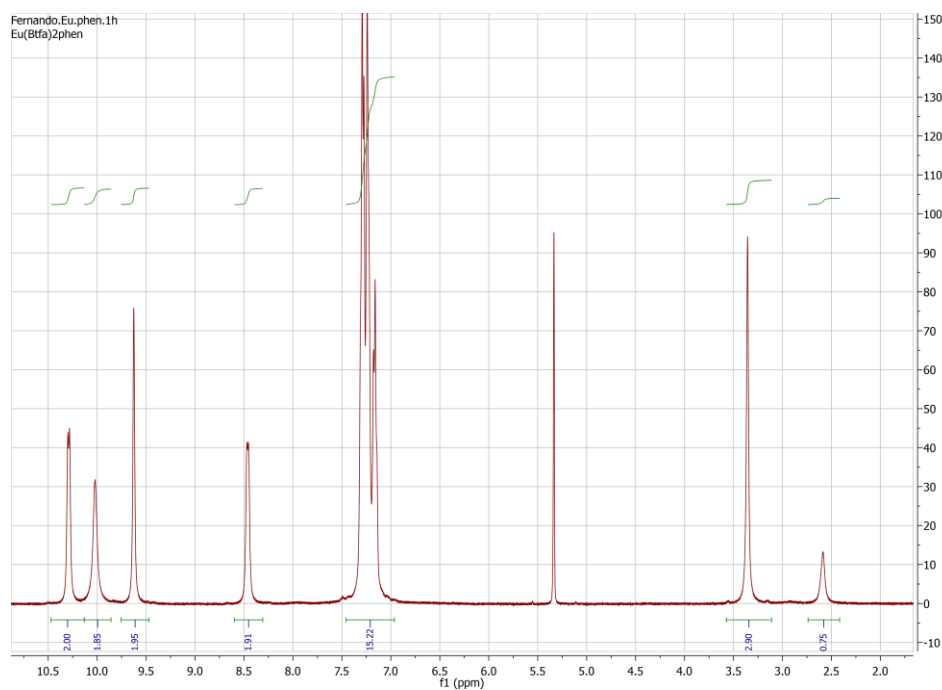


(b)



Vale ressaltar que para a correta integração é necessário fazer a correção da linha de base (*baseline correction*). No espectro do complexo [Eu(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] da Figura 16 essa correção está ilustrada. Como todos os tubos destas amostras foram selados, a concentração é a mesma e o composto é o mesmo, não houve nenhuma impureza adicionada durante o procedimento.

**Figura 16.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN para o complexo [Eu(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] a 25 °C com a correção da linha de base (*baseline correction*).



As atribuições dos sinais na presença de íons paramagnéticos, como  $\text{Yb}^{3+}$ , em geral, são feitas a partir dos deslocamentos químicos no complexo com íon diamagnético,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Y}^{3+}$  (assumindo que os complexos são isomórficos). No caso do  $\text{Yb}^{3+}$ , é mais adequado que seja feita comparação com os espectros dos complexos com  $\text{Lu}^{3+}$  ou  $\text{Y}^{3+}$ , que têm raios iônicos parecidos e, portanto, estruturas próximas. Já as atribuições dos sinais dos complexos com  $\text{Lu}^{3+}$  ou  $\text{Y}^{3+}$  são feitas com base em cálculos quânticos e experimentos de correlação (HMQC, HMBC e COSY). Essas atribuições são importantes também para estabelecer a simetria do complexo em solução.

Vale ressaltar também que os núcleos próximos ao íon lantanídeo podem apresentar sinais muito alargados e, em alguns casos, são impossíveis de detectar. Assim, a largura das linhas também podem auxiliar nas atribuições dos sinais, principalmente, daqueles próximos ao íon lantanídeo. Esse grande alargamento, geralmente acontece para núcleos que produzem grandes deslocamentos, como é o caso do  $\text{Yb}^{3+}$  que pode ter janela espectral de  $^1\text{H}$  entre -40 e +70 ppm. A comparação dos espectros dos complexos com diferentes íons paramagnéticos (pelo menos três deles, tais como  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) pode auxiliar nesta tarefa. Entretanto, pode-se ter ainda alguma dúvida com relação às atribuições de alguns núcleos.

Devido às diferenças dos sinais observadas para os núcleos em complexos com os diferentes íons lantanídeos, esses compostos vem sendo utilizados como reagentes de deslocamento, pois em alguns casos pode simplificar determinados espectros de RMN, visto que a introdução do complexo em uma amostra pode incorporar a força magnética para melhorar a resolução desses espectros. Por exemplo, deslocamento de sais de lantânio desloca à campo baixo (aumenta o valor de deslocamento químico) e de európio a campo alto (diminui o valor de deslocamento químico).

Por exemplo, as diferenças observadas na posição de alguns sinais dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  e  $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  pode ser atribuído às diferenças nas forças magnéticas devido aos diferentes íons e esse efeito se torna maior para os átomos mais próximos do íon. Por exemplo, os sinais atribuídos aos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono 4 e 7 e aos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono 2 e 9, ambos do ligante BTFA, para o complexo de  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  aparecem com posições “trocadas”, ou seja, respectivamente em campo baixo (mais à esquerda do espectro) e campo alto (mais à direita) no

complexo com Eu, e em campo baixo e campo alto no complexo com Yb bem como como localizados em intervalos (ppm) maiores entre si.

Estas considerações sobre as atribuições valem para todos os núcleos  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e no caso dos complexos  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{L}]$  para o  $^{19}\text{F}$ , ou seja, a obtenção de espectros de  $^{19}\text{F}$  pode produzir informações adicionais. De fato, é possível que o sinal do  $^{19}\text{F}$  venha coalescer numa temperatura maior que os sinais do  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$ . Como esse não foi objetivo do trabalho, existe uma perspectiva de que o grupo avance nesta linha de trabalho.

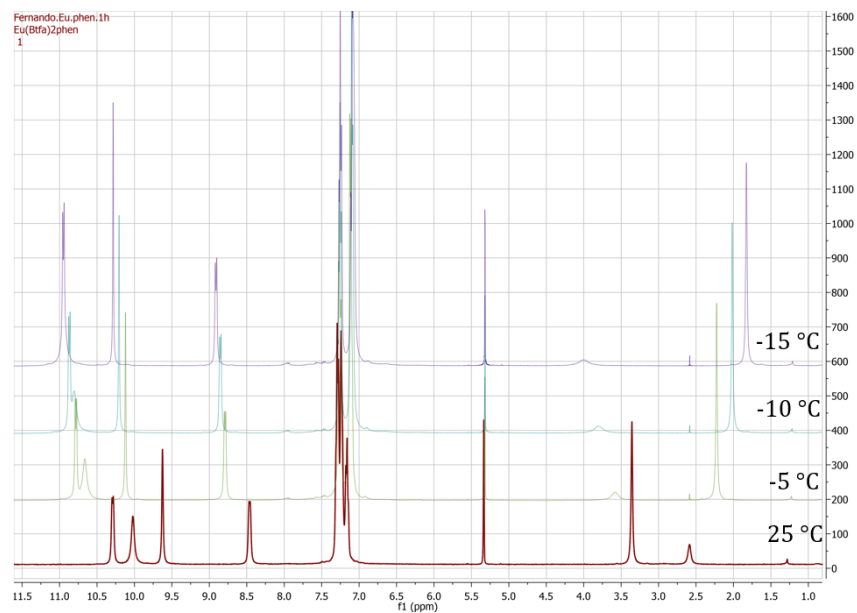
De um modo geral, estes dados mostram que, embora as estruturas cristalinas apresentem os átomos de hidrogênio dos ligantes BTFA não equivalentes, confirmado pela obtenção dos deslocamentos químicos por meio de métodos de química computacional (seção 4.1.2), na escala temporal em que são realizadas as medidas de RMN em temperatura ambiente todos os átomos de hidrogênio dos ligantes BTFA um a um são equivalentes, sugerindo que os complexos deste tipo possuem estruturas moleculares altamente fluxionais.

Análise dos sinais de  $^1\text{H}$  RMN em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  em temperatura variável para os complexos  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$ ,  $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$ ,  $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  e  $[\text{Y}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  (Figura 17) mostra que a distinção entre os átomos de hidrogênio nos ligantes BTFA não foi observada no espectro de RMN na faixa de temperatura estudada, e sugere que a estrutura em solução seja muito flexível.

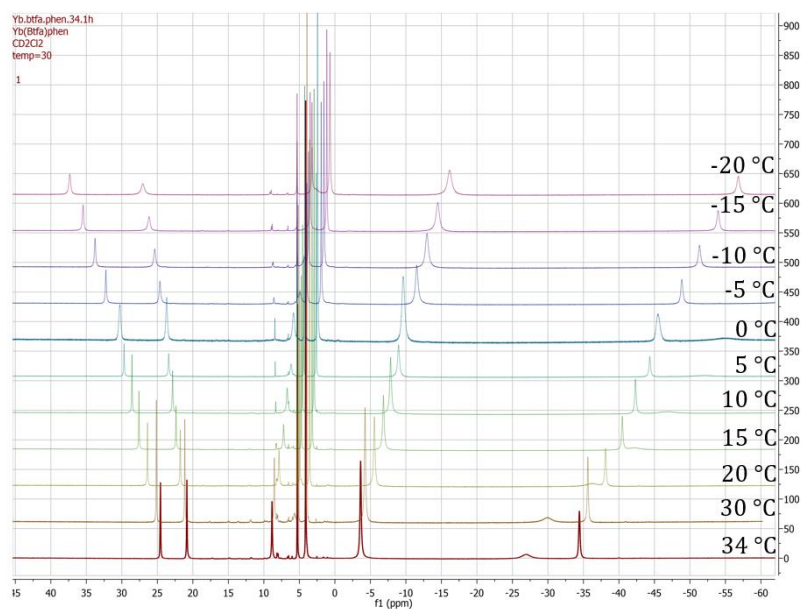
Também foi observado que a variação da temperatura causa diferentes respostas para os complexos com diferentes íons. De fato, o alargamento do sinal observado em  $-70^\circ\text{C}$  para o complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  por Hallwass et al. (2004), atribuído ao fato de que a estrutura vai se tornando mais rígida nesta temperatura, particularmente o ligante BIPY, e deve, em temperaturas mais baixas, mostrar a assimetria observada no cristal, pode também ser notado para os complexos com Yb (Figuras 17b e 17c) em temperaturas menores, o que sugere que a barreira de ativação para o mecanismo de fluxionalidade estrutural é maior. Isso é esperado visto que complexos com íons menores devem ter uma barreira de ativação maior para o mecanismo de interconversão estrutural devido ao aumento do impedimento estérico entre os ligantes.

Conforme esperado, para o complexo com Ítrio (Y) nenhuma variação dos sinais de  $^1\text{H}$  RMN é observada com a variação da temperatura.

**Figura 17.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN obtidos em diferentes temperaturas (indicadas nos gráficos) para os complexos  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  (a),  $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$ ,  $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  (c) e  $[\text{Y}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  (d).

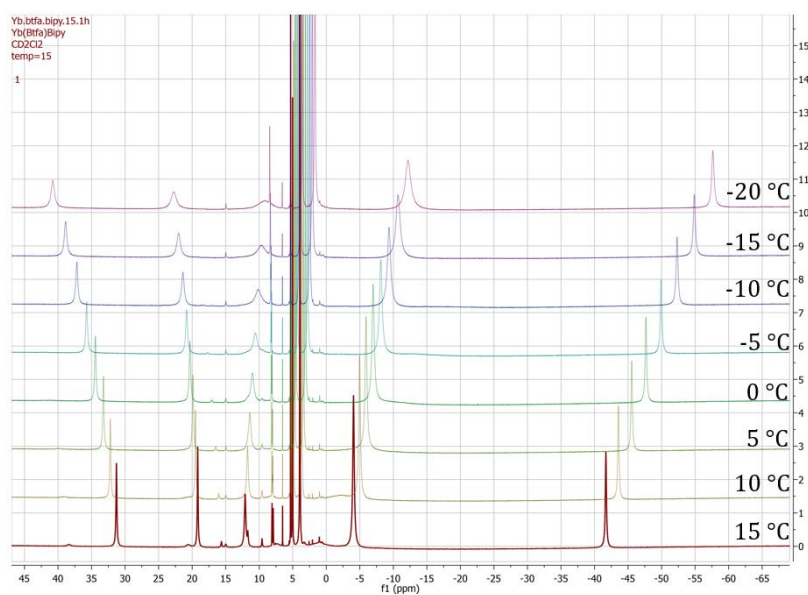


(a)

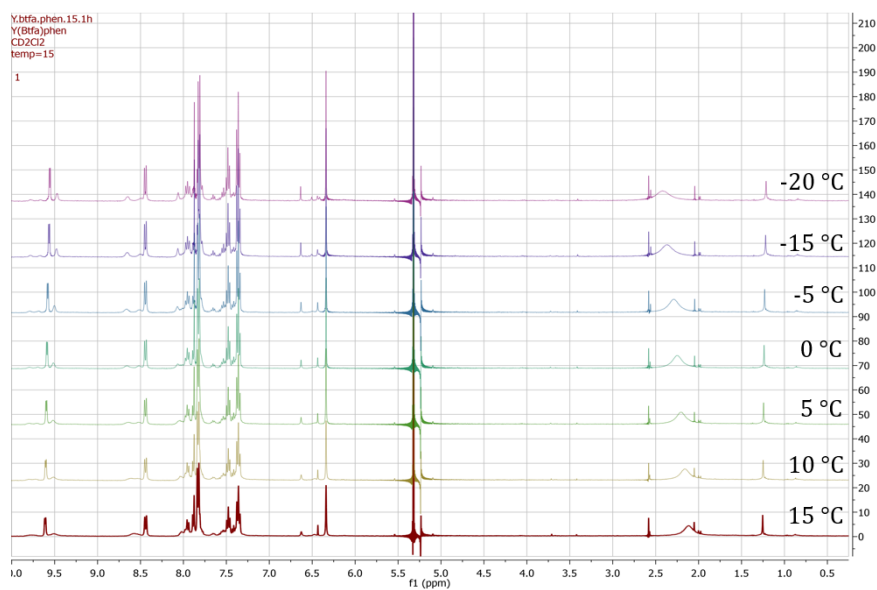


(b)





(c)



(d)

#### 4.1.2 Modelagem Computacional: Propriedades estruturais, fluxionalidade estrutural e propriedades espectroscópicas.

A importância tecnológica e acadêmica de compostos de coordenação com ligantes  $\beta$ -dicetonatos bem como suas características estruturais foram relatadas na seção 2.1. Em particular, complexos contendo o ligante BTFA e o ligante auxiliar BIPY foram recentemente estudados dos pontos de vista experimental e de

modelagem computacional e foi observado que suas estruturas em solução apresentam fluxionalidade estrutural (Albuquerque et al. 2014; Hallwass et al., 2004). Assim, nesse trabalho, buscamos investigar, dos pontos de vista experimental e de modelagem computacional, o efeito que a mudança do ligante auxiliar de BIPY para PHEN e do íon lantanídeo causa no mecanismo de fluxionalidade proposto por Albuquerque et al. (2014) baseado nos resultados obtidos da análise de medidas de  $^1\text{H}$  RMN em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  com temperatura variável.

A partir da estrutura cristalográfica do complexo com BIPY, a estrutura do complexo com PHEN foi construída com o auxílio do programa GaussView e submetida ao procedimento de otimização de geometria no nível PBE1PBE/MWB52/6-31+G(N,O),6-31G(F,C,H), escolhido por ter melhor descrito a estrutura cristalográfica de compostos contendo íons lantanídeos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos em trabalhos realizados no nosso grupo de pesquisa. Por exemplo, a distância média obtida para as ligações  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$  nos complexos com BIPY foi determinada nesse nível de cálculo como sendo 2,37 Å, e para as distâncias de ligações  $\text{Eu}^{3+}\text{-N}$ , 2,60 Å, enquanto esses valores obtidos da estrutura cristalográfica são, respectivamente, 2,36 Å e 2,58 Å. As diferenças obtidas para as geometrias calculadas com os ECP's MWB52 e MWB28 (cujos elétrons 4f estão explícitos) são desprezíveis. Para o complexo contendo  $\text{Eu}^{3+}$  e o ligante PHEN investigado nesse trabalho, os valores obtidos foram, respectivamente, 2,38 Å e 2,61 Å.

A metodologia utilizada também foi capaz de determinar se os compostos contendo diferentes íons lantanídeos, por exemplo,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ , são isomorfos, característica essencial para que possam ser utilizados na técnica LIS, como sugerem os resultados de difração de raios-X de pó, discutidos na seção 4.1.

Na Tabela 2 estão registrados os valores obtidos para os complexos com o ligante PHEN e os íons lantanídeos  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Observa-se uma diminuição das distâncias de coordenação quando se troca o íon  $\text{Eu}^{3+}$  pelo  $\text{Yb}^{3+}$ , característica corretamente descrita pela metodologia computacional relacionada com a contração lantanídeca!! Deve-se notar que se considerarmos uma esfera com raio médio igual à média das distâncias de ligação de todos os átomos coordenados ao íon, observa-se que a cavidade formada em torno de íons menores possui um volume menor que deve influenciar os mecanismos de fluxionalidade associados à pseudo-rotação dos ligantes em torno desses íons, visto que os ligantes devem se tornar mais impedidos para realizar tal movimento.

**Tabela 2.** Distâncias de ligação (Å) obtidas no nível PBE1PBE/MWB52/6-31+G (O,N)/6-31G(F, C, H) a partir do procedimento de otimização de geometria dos complexos do tipo  $[Ln(BTFA)_3PHEN]$  com  $Ln = Eu$  e  $Tb$ . Os números dos átomos correspondem aos labels da Figura 16. As linhas com cores iguais correspondem às ligações relativas à átomos em um mesmo ligante.

Distâncias de ligação (Å)	Eu	Yb
O(2)-Ln	2,39	2,3
O(3)-Ln	2,38	2,31
O(4)-Ln	2,4	2,32
O(5)-Ln	2,38	2,3
O(6)-Ln	2,36	2,27
O(7)-Ln	2,4	2,32
Média O-Ln	2,39	2,3
N(8)-Ln	2,61	2,53
N(9)-Ln	2,61	2,52
Média N-Ln	2,61	2,52
Média global	2,44	2,36

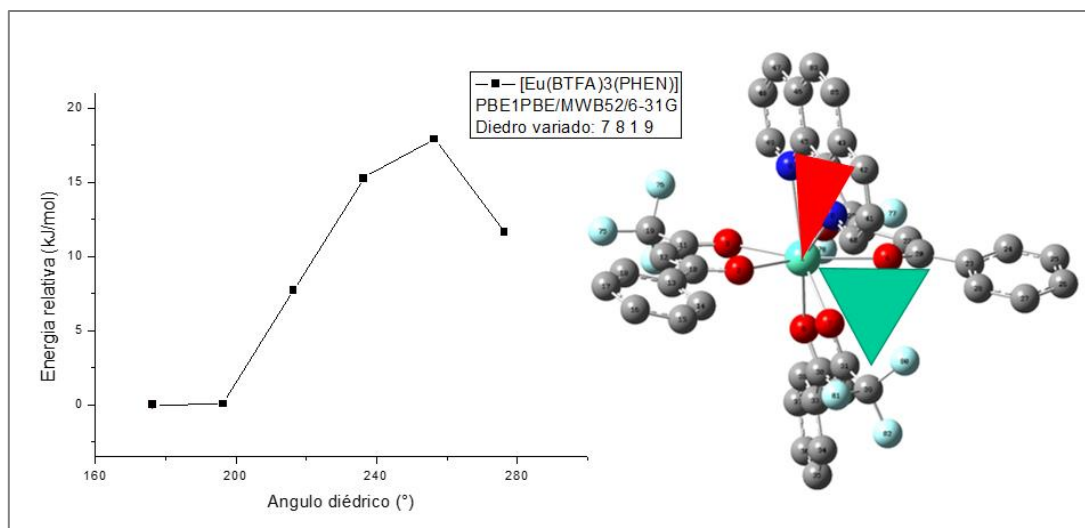
A investigação da fluxionalidade estrutural dos compostos contendo o ligante  $\beta$ -dicetonato e o ligante auxiliar PHEN baseado no mecanismo proposto por Albuquerque et al. (2014), foi realizada através de cálculos de *scan* (varredura) para os complexos  $[Ln(BTFA)_3PHEN]$  nos quais foram variados ângulos diedros que levam à rotação dos ligantes em torno do íon  $Ln^{3+}$ . O resultado da varredura para o complexo  $[Eu(BTFA)_3PHEN]$  está mostrado no gráfico da Figura 18, no qual estão plotados os valores das energias relativas das estruturas obtidas para diferentes ângulos diedros (o ângulo diedro variado foi aquele formado entre os átomos O(7)–8(N)–Eu(1)–N(9) (números relativos aos átomos mostrados na Figura 15). A barreira de ativação para o mecanismo de pseudo-rotação dos ligantes foi determinada a partir do estado de transição para esse mecanismo como sendo de apenas cerca de 18,2 kJ/mol. Estes resultados mostram que a estrutura é altamente fluxional. Comportamento similar foi obtido para o complexo contendo o íon  $Yb^{3+}$ . Mecanismo dissociativo proposto por ALBUQUERQUE et al. (2014) para estruturas desse tipo levam a barreiras de cerca de 80 kJ/mol, o que não estaria compatível com o comportamento de fluxionalidade estrutural sugerido pelos dados de RMN em solução.

Esperava-se, contudo, que ocorresse um aumento na barreira de ativação ao longo da série lantanídeca, tendo em vista a diminuição do raio iônico do lantanídeo

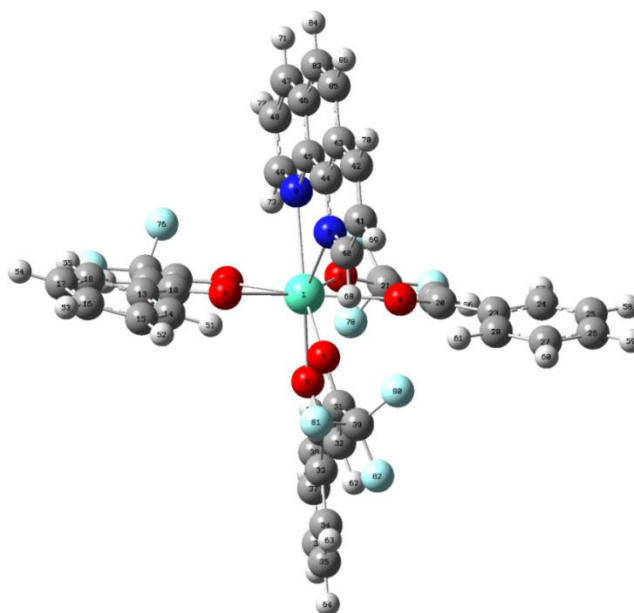
e, portanto, um maior impedimento estérico associado à rotação dos ligantes. A análise do tamanho das cavidades geradas em torno dos íons nesses complexos mostra que há uma redução nesse tamanho quando se troca o íon  $\text{Eu}^{3+}$  pelo íon  $\text{Yb}^{3+}$ . Entretanto, apenas aumento muito pequeno foi observado (18,6 kJ/mol). A análise da temperatura de coalescência a partir de medidas de RMN em temperatura variável pode fornecer informações que corroborem ou auxiliem na determinação do mecanismo de fluxionalidade revelante nesses complexos. De fato, isso foi verificado por meio da comparação entre os espectros em várias temperaturas para os complexos de  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  e  $[\text{Yb}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  (Figuras 17b e 17c) (seção 4.1.1).

O mecanismo para a pseudo-rotação dos ligantes para os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  contendo os ligantes BTFA e BIPY, investigado por Albuquerque et al. (2014) foi determinado e as barreiras de ativação foram calculadas como sendo de 3,8 kcal/mol e 3,9 kcal/mol, respectivamente. Estes resultados mostraram que a estrutura é altamente fluxional, concordando com os resultados da análise de RMN relacionado ao fato dos ligantes BTFA serem equivalentes, na escala temporal em que as medidas foram realizadas, bem como com a temperatura de coalescência muito pequena. Também comparação do resultado obtido por Albuquerque et al. (2014) com a barreira de ativação obtida nesse trabalho para o complexo com o ligante auxiliar PHEN mostra que esse ligante aumenta um pouco a barreira de ativação para o mecanismo de fluxionalidade proposto. Assim, este trabalho pode auxiliar na proposição de ligantes em complexos deste tipo que aumentem ainda mais essa barreira, que possa até a impedir tal mecanismo a temperatura ambiente.

**Figura 18** - Gráfico da energia relativa das estruturas com ângulo diedro 7-8-1-9 (números relativos aos átomos mostrados na (Figura 15) variados através do procedimento de scan (varredura) para o complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  realizado no nível de teoria PBE1PBE/MWB52/6-31G. Ao lado, está enfatizado os planos que compõem o ângulo diédrico em questão.



**Figura 19** - Estrutura molecular do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  obtida com o método PBE1PBE/MWB52/6-31+G(N,O), 6-31G(F,C,H).

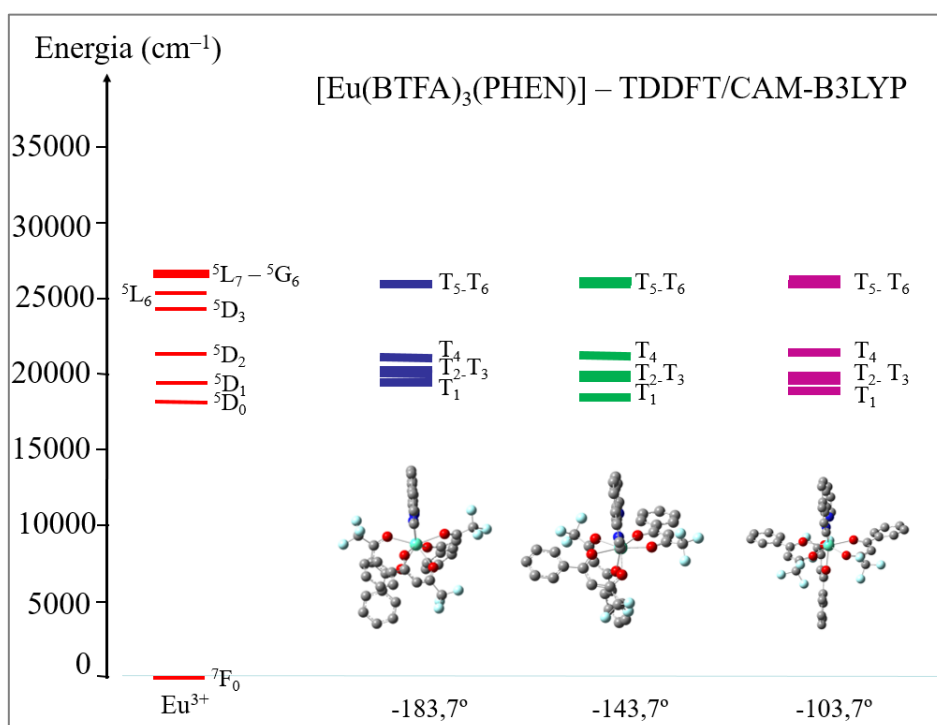


Como as propriedades luminescentes dos complexos com íons lantanídeos, em particular os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , dependem fortemente da posição relativa dos estados excitados dos ligantes com relação aos estados do íon lantanídeo, pode-se sugerir que a fluxionalidade estrutural deva causar mudanças nas energias dos

estados singletos e tripletos dos ligantes e assim afetar a luminescência destes complexos.

Assim, partiu-se da estrutura molecular do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  otimizada com nível de cálculo PBE1PBE/MWB52/6-31G, cuja ângulo diédrico 7-8-1-9 (Figura 19) apresentou valor  $176,3^\circ$  (ou  $-183,7^\circ$ ) e de outras duas estruturas, obtidas para o no procedimento de varredura, cujos ângulos diédricos foram mantidos fixos em  $-143,7^\circ$  (estrutura 3 ou ponto 3 no gráfico da Figura 18) e  $-103,7^\circ$  (estrutura 5 ou ponto 5 no gráfico da Figura 18), selecionadas aleatoriamente, para a realização de cálculos TDDFT no nível CAM-B3LYP/MWB52/6-311g+(d), para a obtenção dos estados excitados dos ligantes no complexo. Os resultados obtidos estão apresentados no diagrama de energia da Figura 20 para os estados excitados tripletos (os estados excitados singletos foram obtidos com energias muito mais altas).

**Figura 20** - Energias dos estados excitados tripletos (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dos ligantes calculadas com o funcional B3LYP para o complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  para três estruturas de equilíbrio.



Da Figura 20, nota-se uma mudança nas energias dos estados tripletos do ligante no complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  quando a estrutura passa do mínimo local com ângulo diédrico  $-183,7^\circ$  para outro mínimo local com ângulo diédrico  $-143,7^\circ$ .

De fato, essa segunda estrutura apresenta ressonância maior com os estados emissores do  $\text{Eu}^{3+}$ , o que deve aumentar as taxas de transferência de energia e assim aumentar, por exemplo, a sensibilização do  $\text{Eu}^{3+}$  e, portanto, a sua luminescência. Entretanto, a mudança de conformação dos ligantes através desse mecanismo pode não ser única, outros mecanismo de baixas barreiras de ativação podem estar associados, que leve à estados tripleto do ligante em posição abaixo dos estados emissores causando, assim, a supressão da luminescência. Esta análise é válida considerando as estruturas estáticas. Entretanto, em solução, esta interconversão estrutural (fluxionalidade) deve ser da ordem de grandeza da escala temporal da técnica de  $^1\text{H}$  RMN, a saber, de micro a milissegundos, que também é da ordem de grandeza do tempo de vida dos estados emissores do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , podendo, portanto, ser um caminho para desativação não-radiativa e de supressão da luminescência.

De fato, os valores calculados de deslocamento químico  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN para o complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  isolado e com a estrutura molecular fixa no nível de teoria PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O,N)/6-31G/EPR-II(H) se correlacionam, na média, com os valores obtidos experimentalmente para a estrutura em solução (Tabela 3). Ou seja, este complexo em fase sólida apresenta ligantes BTFA não-equivalentes, tal que o seu espectro de RMN deve apresentar deslocamentos químicos para os átomos de hidrogênio no ligante btfa anti (ou axial) ao ligante PHEN, distinto dos correspondentes átomos de hidrogênio nos ligantes BTFA syn (ou equatorial) ao ligante PHEN. Os *labels* correspondem aos números dos átomos apresentados na Figura 15. Uma melhor concordância quantitativa dos valores calculados com relação aos valores obtidos experimentalmente poderia ser alcançada com ambos procedimentos de otimização de geometria e determinação da blindagem RMN realizados com métodos que incluam algum tipo de contribuição do efeito solvente e métodos que tratem os elétrons 4f explícitos e levem em consideração o paramagnetismo desses íons.

**Tabela 3.** Deslocamentos químicos  $^1\text{H}$  RMN obtidos para o complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (400 MHz) (exp) e calculados no nível de teoria PBE1PBE/MWB52/6-31+G(O,N)/6-31G/EPR-II(H) (calc).

	Label	$\delta_{\text{calc}}(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta_{\text{exp}}(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta_{\text{calc}}(^{13}\text{C})$ (ppm)	$\delta_{\text{exp}}(^{13}\text{C})$ (ppm)
PHEN	2 e 9	68 (12.0) e 73 (11.0)	10.01	40 (151) e 49 (152)	179
PHEN	3 e 8	69 (8.3) e 72 (8.2)	8.45 (J=6.6 Hz)	41 (120) e 48 (121)	106
PHEN	4 e 7	70 (8.5) e 71 (8.4)	10.28 (J=6.6 Hz)	42 (132) e 47 (132)	150
PHEN	5 e 6	86 (7.9) e 84 (7.9)	9.61	85 (123) e 83 (123)	127
BTFA	2 e 6	51 (9.0) e 55 (7.6) (eq) 57 (7.6) e 61 (8.9) (eq) 63 (7.6) e 67 (9.4) (ax)	7.22	14 (125) e 18 (122)(eq) 24 (122) e 28 (125)(eq) 34 (122) e 38 (126)(ax)	127
BTFA	3 e 5	52 (7.5) e 54 (7.3) (eq) 58 (7.3) e 60 (7.6) (eq) 64 (7.4) e 66 (7.7) (ax)	7.28	15 (124) e 17 (122) (eq) 25 (122) e 27 (124) (eq) 35 (122) e 37 (125) (ax)	125
BTFA	4	53 (7.5) (eq) 59 (7.5) (eq) 65 (7.6) (ax)	7.15	16 (127) (eq) 26 (127) (eq) 36 (128) (ax)	134
BTFA	8	50 (7.4) (eq) 56 (7.2) (eq) 62 (7.4) (ax)	3.34	12 (95) (eq) 22 (96) (eq) 32 (96) (ax)	59

#### 4.2 Extensão da investigação para complexos de íons lantanídeos contendo ligantes carboxilatos

Tendo em vista os resultados obtidos acerca da fluxionalidade estrutural dos compostos de lantanídeos contendo ligantes  $\beta$ -dicetonatos e o crescente interesse por sistemas bi- e polinucleares (brevemente relatado na seção 2.3), nesta seção estão registrados resultados preliminares acerca da síntese, caracterização e modelagem computacional de compostos binucleares de íons lantanídeos contendo ligantes benzoatos. Espera-se que tais resultados possam auxiliar na determinação estrutural de compostos desse tipo no estado sólido e em solução.



Os complexos de íons lantanídeos com o ligante benzoato foram obtidos na forma de pó branco, não higroscópico e com pouca solubilidade em alguns solventes orgânicos e água. O ponto de decomposição dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  foram determinados e registrados em torno de  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $283\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o  $[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Todos os complexos obtidos com o ligante ABZ apresentam 3 moléculas de água na primeira esfera de coordenação e 1 molécula de água de solvatação, diferentemente dos compostos  $\beta$ -dicetonatos que são anidros.

Os dados obtidos da análise elementar por combustão, realizada para os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  e as respectivas fórmulas mínimas sugeridas por tais dados estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Fórmulas mínimas dos complexos sintetizados previstas pela análise elementar de C e H.

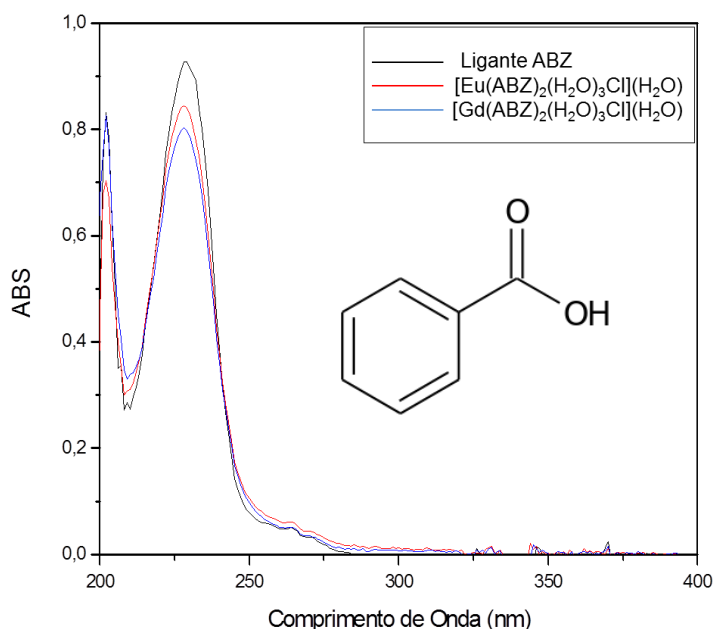
Complexo	%C Teór.	%C Exp.	%H Teór.	%H Exp.
$[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	31,25	31,86	2,97	3,37
$[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	32,00	32,02	2,94	3,94

Os testes de solubilidade realizados para esses complexos a temperatura ambiente e sob aquecimento (água, etanol, metanol, acetona, hexano e ciclohexano), indicaram uma maior dissolução dos complexos no solvente metanol, sendo esse o solvente escolhido para as análises espectroscópicas, como espectroscopia na região do UV-visível e de RMN.

Foram preparadas soluções com concentrações de  $10^{-5}$  mol/L em metanol dos complexos denominados  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e submetidos à análise por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-VIS. Analisando os máximos de absorção desses complexos (Figura 21) e correlacionando-os com o espectro do ligante ABZ, observa-se que a coordenação do ligante aos íons não altera o posição desses máximos (comprimento de onda), pois os cromóforos, nesse caso, são os ligantes ABZ, que são os mesmos nesses complexos. Entretanto, as intensidades, que estão associadas com as forças de oscilador e, por sua vez, dependem dos momentos de dipolo da transição, sofrem alteração. Isso ocorre porque os momentos de dipolo da transição são dependentes

da mudança da densidade eletrônica durante a transição, tendo um comportamento mais semelhante entre os ligantes coordenados ao metal que entre esses e o ligante isolado.

**Figura 21** - Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível do ligante ABZ e dos complexos  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

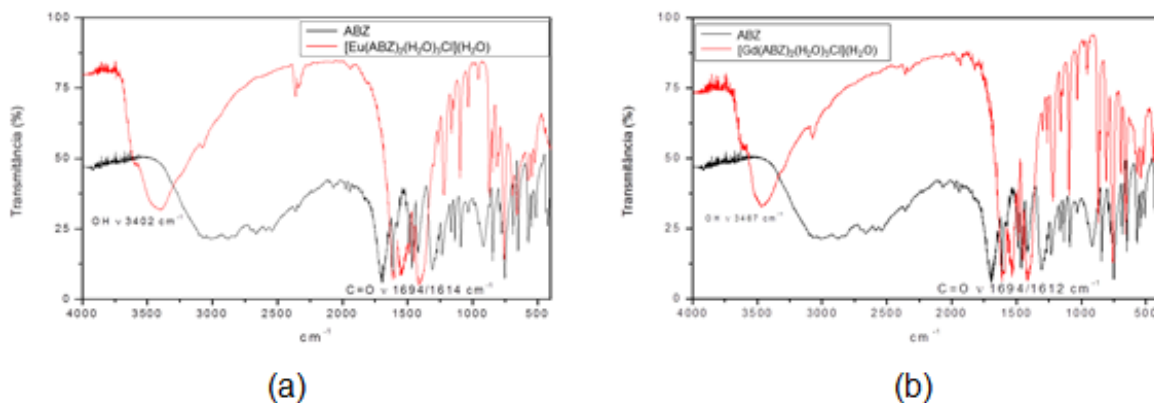


Para os complexos  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , os espectros na região do infravermelho foram obtidos com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes nos ligantes e complexos sintetizados, além disso, os deslocamentos de algumas bandas podem ser associados a possíveis centros de coordenação ao íon metálico. Neste trabalho, essas bandas são referentes ao estiramento da ligação C=O dos grupos carboxilatos que compõem os ligantes.

Todas as bandas atribuídas ao grupo carboxila apresentam-se deslocadas nos complexos quando comparadas ao ligante livre ABZ, e as bandas de vibrações assimétricas e simétricas do grupo  $\text{OCO}^-$ , aparecem em torno de  $1612\text{-}1694\text{ cm}^{-1}$ , indicando a coordenação dos oxigênios dos carboxilatos ao íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Comparação dos espectros vibracionais dos complexos  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  com o espectro do ligante livre (Figura 22), percebe-se um deslocamento para frequências menores das bandas referentes à ligação C=O do ligante nos complexos. Comportamento semelhante foi observado para os complexos  $[\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  e  $[\text{Gd}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  (seção 4.1.1), confirmando a formação dos complexos. Há evidências também de bandas intensas próximas a

3400  $\text{cm}^{-1}$  características do grupo  $\text{OH}^-$ , corroborando com os dados de análise elementar acerca da existência de moléculas de água nos compostos sintetizados.

**Figura 22** - Espectros de infravermelho do ligante ABZ e dos complexos  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (a) e  $[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (b).

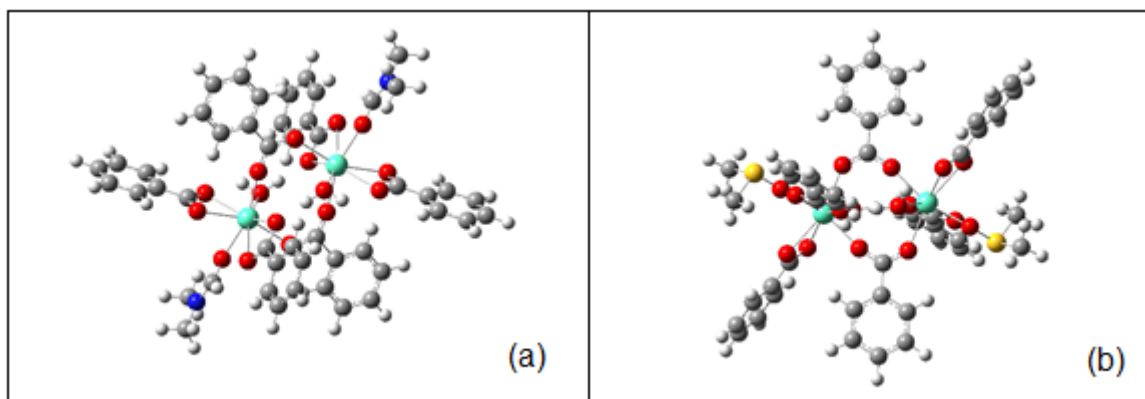


Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN para os complexos contendo os ligantes benzoatos investigados nesse trabalho estão mostrados nos apêndices E-G. Não foi possível fazer a atribuição de todos os sinais, entretanto, o número reduzido dos mesmos e os valores de integração (não corrigida pela linha de base), sugerem a equivalência de vários átomos de hidrogênio presente nos ligantes, o que pode indicar uma rápida troca ou interconversão estrutural em complexos deste tipo.

A modelagem computacional para compostos desse tipo foi realizada com o intuito de auxiliar a interpretação dos dados experimentais e também permitir que informações de difícil medição e/ou interpretação pudessem ser acessadas. As estruturas de partida dos complexos para a modelagem computacional foram obtidas a partir de estruturas cristalográficas similares disponíveis no CCDC, descritas na seção de metodologia (DEACON et al. 2007; ZHANG et al. 2010; ZHAO et al. 2008;). A Figura 23 mostra as estruturas obtidas com o funcional DFT B3LYP, que forneceu estruturas assimétricas para os ligantes carboxilatos que estão coordenados em ponte ao redor do sistema binuclear dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , dados consistentes com a estrutura experimental obtida para os respectivos complexos com o íon  $\text{Y}^{3+}$ . Também foi encontrado que o ligante água nos complexos com os co-ligantes DMF e DMSO estão com distâncias de coordenação menores que para o complexo com BIPY. Dois fatores podem explicar tal observação: o ligante BIPY é bidentado e ocupa um volume no espaço bem maior que os ligantes DMF ou

DMSO, causando um maior impedimento estérico para a coordenação do ligante água e também o fato dessa água, nessa estrutura isolada, formar uma ligação de hidrogênio com um dos dentes do grupo carboxilato, levando a uma interação mais fraca com o íon. O complexo com BIPY apresentou um ligante carboxilato monodentado coordenado a cada íon  $\text{Eu}^{3+}$ , nos quais se observam ligação de hidrogênio entre um dos dentes do ânion carboxilato e a molécula de água coordenada ao íon, que pode ser atribuído ao fato do cálculo ter sido realizado para uma molécula do complexo isolado. A estrutura cristalográfica de raios-X (com o íon  $\text{Y}^{3+}$ ) não apresenta tal tipo de interação, provavelmente devido ao fato deste ligante estar coordenado como ponte a outro íon da rede. As distâncias de coordenação obtidas estão apresentadas nas Tabelas 5-8 e mostram que estão de acordo com os resultados experimentais para complexos deste tipo (DEACON et al. 2007).

**Figura 23** - Estruturas moleculares obtidas após o procedimento de otimização no nível de teoria B3LYP/MWB52/X. As figuras (a) e (b) são complexos diméricos de  $\text{Eu}^{3+}$  com os ligantes ABZ e DMF e ABZ e DMSO, respectivamente. As figuras (c) e (d) são complexos diméricos de  $\text{Eu}^{3+}$  com os ligantes ABZ e BIPY e ABZ e PHEN, respectivamente.



**Tabela 5.** Distâncias de ligação  $\text{Eu}^{3+}$ -ligante (em Å) no complexo  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ .

ÁTOMOS	DISTÂNCIA (Å)	ÁTOMOS	DISTÂNCIA (Å)
O(2) - Eu(1)	2,60	O(60) - Eu(59)	2,60
O(6) - Eu(1)	2,54	O(64) - Eu(59)	2,54
O(9) - Eu(1)	2,51	O(67) - Eu(59)	2,51
O(12) - Eu(1)	2,55	O(70) - Eu(59)	2,55

O(24, H <sub>2</sub> O) - Eu(1)	2,44	O(79) - Eu(59)	2,43
O(21) - Eu(1)	2,43	O(18, P) - Eu(59)	2,31
O(15, P) - Eu(1)	2,37	O(82, H <sub>2</sub> O) - Eu(59)	2,44
O(76, P) - Eu(1)	2,31	O(73, P) - Eu(59)	2,37

**Tabela 6.** Distâncias de ligação Eu<sup>3+</sup>-ligante (em Å) no complexo [Eu(ABZ)<sub>3</sub>(DMSO)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>.

ÁTOMOS	DISTÂNCIA (Å)	ÁTOMOS	DISTÂNCIA (Å)
O(43, DMSO) - Eu(1)	2,40	O(96, DMSO) - Eu(-)	2,40
O(44, H <sub>2</sub> O) - Eu(1)	2,44	O(97, H <sub>2</sub> O) - Eu(-)	2,44
O(45, bi) - Eu(1)	2,53	O(99, bi) - Eu(-)	2,53
O(46, bi) - Eu(1)	2,55	O(98, bi) - Eu(-)	2,55
O(50, ponte) - Eu(1)	2,32	O(47, ponte) - Eu(-)	2,37
O(51, bi) - Eu(1)	2,55	O(104, bi) - Eu(-)	2,55
O(52, bi) - Eu(1)	2,62	O(105, bi) - Eu(-)	2,62
O(100, ponte) - Eu(1)	2,37	O(103, ponte) - Eu(-)	2,32

**Tabela 7.** Distâncias de ligação Eu<sup>3+</sup>-ligante (em Å) no complexo [Eu(ABZ)<sub>3</sub>(BIPY)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>.

ÁTOMOS	DISTÂNCIA (Å)	ÁTOMOS	DISTÂNCIA (Å)
O(2, P) - Eu(1)	2,41	O(3, P) - Eu(64)	2,38
O(6) - Eu(1)	2,39	O(4, P) - Eu(64)	2,45
O(5, P) - Eu(1)	2,35	O(65, P) - Eu(64)	2,41
O(8, H <sub>2</sub> O) - Eu(1)	2,48	O(68, P) - Eu(64)	2,35
O(66, P) - Eu(1)	2,38	O(69) - Eu(64)	2,39
O(67, P) - Eu(1)	2,45	O(71, H <sub>2</sub> O) - Eu(64)	2,48
N(11) - Eu(1)	2,71	N(74) - Eu(64)	2,71
N(12) - Eu(1)	2,68	N(75) - Eu(64)	2,68

**Tabela 8.** Distâncias de ligação Eu<sup>3+</sup>-ligante (em Å) no complexo [Eu(ABZ)<sub>3</sub>(PHEN)]<sub>2</sub>

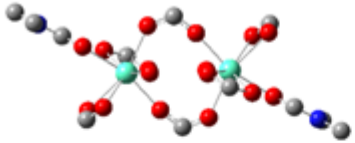
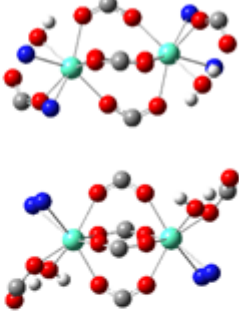
ÁTOMOS	DISTÂNCIA (Å)	ÁTOMOS	DISTÂNCIA (Å)
O(3) - Eu(1)	2,44	O(2) - Eu(63)	2,32
O(4) - Eu(1)	2,49	O(7) - Eu(63)	2,41
O(5) - Eu(1)	2,57	O(65) - Eu(63)	2,44
O(6, H <sub>2</sub> O) - Eu(1)	2,38	O(66) - Eu(63)	2,49
O(64) - Eu(1)	2,32	O(67) - Eu(63)	2,57
O(69) - Eu(1)	2,41	O(68, H <sub>2</sub> O) - Eu(63)	2,38
N(8) - Eu(1)	2,70	N(70) - Eu(63)	2,70
N(9) - Eu(1)	2,67	N(71) - Eu(63)	2,67

A Tabela 9 mostra as distâncias de coordenação  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$  nos complexos  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ ,  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ ,  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{BIPY})(\text{H}_2\text{O})]_2$  e  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{PHEN})]_2$ . Nota-se para o complexo com DMF, diferença de 0,06 Å nas distâncias de coordenação  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ , para os oxigênios dos carboxilatos coordenados no modo ponte. O mesmo foi observado para o complexo com BIPY, entretanto, como esse complexo possui 4 ligantes carboxilatos coordenados no modo ponte, apenas dois deles apresentaram tal comportamento. Os outros dois se mantiveram praticamente simétricos em relação ao anel formado entre esses ligantes e os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , como pode ser observado na Figura 24. Para os outros ligantes, distâncias similares com relação aos dois sítios metálicos foram obtidas, corroborando, assim com os dados das estruturas cristalográficas.

**Tabela 9.** Distâncias de coordenação  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$  (em Å) nos complexos  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ ,  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ ,  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{BIPY})(\text{H}_2\text{O})]_2$  e  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{PHEN})]_2$ .

Complexo	DISTÂNCIA 1 (Å)	DISTÂNCIA 2 (Å)
$[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$	2,37	2,31
$[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$	---	---
$[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{BIPY})(\text{H}_2\text{O})]_2$	2,41, 2,39	2,35, 2,38
$[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{PHEN})]_2$	---	---

**Figura 24** - Esferas de coordenação dos complexos  $\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2$  e  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{BIPY})(\text{H}_2\text{O})]_2$  obtidas com o funcional B3LYP. Em destaque, a (as) simetria observada dos ligantes carboxilatos coordenados com o modo ponte.

	
$[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$	$[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{BIPY})(\text{H}_2\text{O})]_2$
Distância mais curta $\text{Eu}^{3+}\text{-O}(\text{ponte}) = 2,31 \text{ \AA}$ Distância mais longa $\text{Eu}^{3+}\text{-O}(\text{ponte}) = 2,37 \text{ \AA}$	Distância mais curta $\text{Eu}^{3+}\text{-O}(\text{ponte}) = 2,35 \text{ \AA}$ e $2,38 \text{ \AA}$ . Distância mais longa $\text{Eu}^{3+}\text{-O}(\text{ponte}) = 2,41 \text{ \AA}$ e $2,39 \text{ \AA}$ Valores respectivos para os carboxilatos em evidência.

Análises das frequências vibracionais calculadas revelam que no complexo com PHEN, as frequências estão um pouco deslocadas para as regiões com maiores energias, em relação ao complexo com BIPY. Esses dois complexos possuem 4 ligantes carboxilatos em modo de coordenação ponte entre os dois íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Entretanto, quando comparamos as respectivas frequências relacionadas ao movimento dos carboxilatos ponte nos complexos com DMF e DMSO, estas frequências estão deslocadas para região de maiores energias, visto que nesses complexos existem apenas dois carboxilatos ponte.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de se compreender as interações entre o grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) e cátions metálicos divalentes, visto que representam importantes papéis em algumas moléculas biologicamente ativas. Nara et al. (1996) propuseram uma forma de acessar informação acerca das interações metal-ligantes em tais sítios a partir do espectro vibracional, ou mais especificamente, através da determinação da correlação entre as frequências de estiramento do  $\text{COO}^-$  e os tipos de coordenação desse grupo ao  $\text{Ca}^{2+}$ .

A correlação entre as frequências de estiramento do grupo  $\text{COO}^-$  e o tipo ou modo de coordenação foi investigada em vários trabalhos (Deacon e Philips, 1980; Nakamoto, 1986; Ito et al., 1956; Nakamoto et al., 1957; Robinson, e Uttley, 1973, Edwards et al., 1968; Curtis (A e B), 1968). Deacon e Philips (1980) propuseram uma regra empírica para a correlação entre a frequência de separação entre os estiramentos assimétricos e simétricos do grupo  $\text{COO}^-$ , ou seja,  $\Delta v_{a-s}$ , e os diferentes modos de coordenação desse grupo (mais especificamente, para o ânion acetato) à íons metálicos divalentes, que é dada por  $\Delta v_{a-s}(\text{monodentado}) > \Delta v_{a-s}(\text{iônico}) \sim \Delta v_{a-s}(\text{ponte}) > \Delta v_{a-s}(\text{bidentado})$ . Entretanto, essa regra fornece uma tendência mais provável e ainda não existe um embasamento teórico que explique tal regra. Contudo, Nara et al. (1996) sugerem que tal correlação esteja relacionada à mudanças nos comprimentos de ligação CO e do ângulo OCO.

Assim, neste trabalho foi realizada uma análise das frequências vibracionais para determinar se é possível discriminar os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos carboxilatos coordenados de diferentes maneiras nos sistemas homobinucleares de íons lantanídeos nos compostos investigados.

Para o ligante ABZ em fase gás, o valor experimental da frequência vibracional do estiramento simétrico C-O é de cerca de  $1311 \text{ cm}^{-1}$  e do assimétrico,  $1626 \text{ cm}^{-1}$  (STEILL et al., 2008) e, portanto,  $\Delta v_{a-s} = 300 \text{ cm}^{-1}$ . Os respectivos valores obtidos utilizando uma aproximação harmônica, com o funcional DFT B3LYP e os conjuntos de base 6-31G(d) para átomos de nitrogênio, 6-31+G para átomos de oxigênio e 6-31G para átomos de carbono e hidrogênio, são, respectivamente,  $1306 \text{ cm}^{-1}$  e  $1558 \text{ cm}^{-1}$ , ou seja,  $\Delta v_{a-s} = 252 \text{ cm}^{-1}$ . A utilização de um conjunto de base maior para todos os átomos, aug-cc-pVDZ, forneceu os valores  $1338 \text{ cm}^{-1}$  e  $1660 \text{ cm}^{-1}$ , ou seja,  $\Delta v_{a-s} = 322 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que o funcional B3LYP fornece resultado próximo do experimental, entretanto, um conjunto de base maior tem que ser utilizado. Contudo, tendo em vista a demanda computacional exigida para os complexos investigados nesse trabalho, a utilização de um conjunto de bases maior tornaria esses cálculos impraticáveis. Assim, apenas uma análise qualitativa pode ser feita.

Os resultados obtidos nesta aproximação de  $v_s$ ,  $v_a$  e  $\Delta v_{a-s}$  para os ligantes benzoatos nos complexos contendo íons  $\text{Eu}^{3+}$ , estão apresentados na Tabela 10. Como se pode observar, os valores calculados de  $\Delta v_{a-s}$  estão de acordo com a



regra empírica proposta Deacon e Philiphs (1980), e estão no intervalo que define os modos de coordenação do ligante como sendo de forma quelato e/ou ponte.

Como esperado, a frequência do estiramento assimétrico  $\text{COO}^-$  da espécie monodentada no complexo com o ligante BIPY é maior que para as espécies bidentadas. Entretanto, esse grupo  $\text{COO}^-$  forma uma ligação de hidrogênio com a molécula de água também coordenada ao íon metálico (Figura 23), como já discutido anteriormente. Comportamento oposto é observado para os estiramentos simétricos, assim como obtido por Nara et al. (1996).

Ainda, Deacon e Philiphs (1980) relacionaram o fato do valor de  $\Delta\nu_{a-s}$  (quelato)  $<$   $\Delta\nu_{a-s}$  (ponte) com o menor ângulo O-C-O para ligantes acetatos com modo de coordenação quelato que para o modo ponte, corroborado pelos resultados de cálculos (Grigor'ev, 1963), que mostraram que a diminuição do ângulo O-C-O diminui  $\Delta\nu_{a-s}$ . Resultados similares foram obtidos nesse trabalho sugerindo que tal análise também possa ser estendida para benzoatos coordenados à compostos de coordenação contendo íons lantanídeos. Entretanto, esse tipo de correlação deve ser feita com cautela, visto que valores pequenos de  $\Delta\nu_{a-s}$  não estão necessariamente associados com pequenos ângulos e que vários outros fatores, além de comprimentos de ligação C-O e ângulo de ligação O-C-O, podem afetar as frequências de estiramento.

Vale ressaltar que comparação dos valores obtidos através desses métodos com os valores obtidos experimentalmente deve ser feita com cautela, visto que os cálculos das frequências de estiramento têm erros relativos aos experimentais de cerca de 10% e para deformações angulares os erros relativos são maiores, possivelmente devido às deficiências do conjunto de funções de bases que possuem poucas funções com elevado momento angular, bem como da aproximação harmônica.

**Tabela 10.** Frequências vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) selecionadas obtidas com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d) (N), 6-31+G (O), 6-31G (C, H) para os complexos com ligantes carboxilatos. Também estão destacados em negrito os ângulos de ligação O-C-O para os respectivos ligantes benzoatos

Complexo	$\nu_s$ ; I Ponte	$\nu_a$ ; I ponte	$\Delta\nu_{a-s}$ (ponte)	$\nu_s$ ; I quelato bidentado	$\nu_a$ ; I quelato bidentado	$\Delta\nu_{a-s}$ (quelato bidentado)
$\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2$	1429; 2529	1548; 1008	119 <b>O-C-O = 121,7</b>	1429 (grupos lado oposto do H do DMF); 2529  Não detectado	1462 (grupos lado oposto do H do DMF); 355  1481 (grupos lado do H do DMF); 788	33 <b>O-C-O = 119,2</b>  Não calculado
$\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})_2$	1428; 2505	1557; 927	129 <b>O-C-O = 121,9</b>	1422; 657	1462; 277	40 <b>O-C-O = 119,3</b>
$[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{BIPY})(\text{H}_2\text{O})_2]$	1413; 2324	1584; 1870	171 <b>O-C-O = 122,9 e 123,2 (4 pontes)</b>	1397 (monodentado); 868	1527 (monodentado); 605 ;	130 <b>O-C-O = 123,1</b>
$[\text{Eu}(\text{ABZ})_3(\text{PHEN})_2]$	<b>a)</b> 1410; 1075 e  <b>b)</b> 1424; 2102	<b>a)</b> 1570; 2003 e  <b>b)</b> 1570; 2003	<b>a)</b> 160 <b>O-C-O = 124</b> (mesmo plano da PHEN)  <b>b)</b> 146 <b>O-C-O = 121,2</b> (plano perpendicular ao da PHEN)	1416; 576	1468; 305	52

Complexos diméricos ou binucleares vem sendo recentemente sintetizados devido às suas versatilidades para a preparação de compostos mais luminescentes e mais fotoestáveis ou que possam combinar características de luminescência com outras propriedades de interesse tecnológico, conforme citado na introdução. Assim, os resultados obtidos nessa etapa podem auxiliar no entendimento de processos que levam à supressão da luminescência em compostos desse tipo, por mecanismos de fluxionalidade estrutural de espécies binucleares ou diméricas. Assim, observando-se a estrutura formada por ligantes benzoatos que estão coordenados com o modo de coordenação do tipo ponte, foram iniciadas tentativas de realizar movimentos dos ligantes no plano do anel contendo os íons lantanídeos para se investigar se esse é um dos mecanismos que levam à uma estrutura fluxional. Embora vários procedimentos de varredura de determinadas coordenadas de reação tenham sido realizados na tentativa de se determinar se existe um mecanismo de fluxionalidade estrutural associado à estes complexos em solução, até o momento, nenhum mecanismo pode ser proposto, por se tratar de um procedimento bastante complexo de ser realizado computacionalmente. Também os dados preliminares obtidos de  $^1\text{H}$  RMN para os complexos sintetizados sugerem que deve haver algum tipo de fluxionalidade estrutural. Entretanto, ainda é necessário confirmar as fórmulas mínimas, bem como suas estruturas moleculares com o refinamento dos dados obtidos e a utilização de técnicas complementares.

Assim, espera-se que os resultados obtidos nessa etapa possam auxiliar na investigação e/ou elucidação de mecanismos de fluxionalidade estrutural sugeridos pela análise dos dados de RMN.

# **Capítulo 5**

## **Conclusões e Perspectivas**

## 5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigados aspectos experimentais e de modelagem computacional com o intuito de se determinar comportamentos estruturais em complexos de lantanídeos contendo ligantes  $\beta$ -dicetonatos que possam ser relevantes no processo de luminescência, em particular, suprimindo a luminescência. A hipótese de que esses complexos apresentam uma estrutura fluxional à temperatura ambiente foi verificada a partir da análise de medidas de  $^1\text{H}$  RMN e também a partir da modelagem computacional de mecanismos de pseudo-rotação que expliquem tal observação. Os resultados experimentais foram comparados aos de modelagem computacional, quantos aos aspectos estruturais, eletrônicos e possíveis alterações nas propriedades espectroscópicas resultantes das mudanças conformacionais (fluxionalidade estrutural) verificadas nestes compostos.

Foram realizadas sínteses e caracterizações de complexos do tipo  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{L}]$ . A análise dos sinais de  $^1\text{H}$  NMR em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  em várias temperaturas mostra que a distinção entre os átomos de hidrogênio nos ligantes BTFA não foi observada no espectro de RMN na faixa de temperatura estudada, que sugere que a estrutura em solução seja muito flexível. Também foi observado que a variação da temperatura causa diferentes respostas para os complexos com diferentes íons, que é atribuído às diferenças nas respostas magnéticas e às barreiras de ativação, visto que complexos com íons menores devem ter uma barreira de ativação maior para o mecanismo de interconversão estrutural devido ao aumento do impedimento estérico entre os ligantes.

As estruturas moleculares calculadas para os complexos do tipo  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  mostraram que o funcional DFT PBE1PBE reproduz bem a estrutura obtida a partir de cristalografia de raios-X e reproduz o isomorfismo que esses complexos apresentam, necessários para suas utilização nas técnicas LIS. Os resultados acerca dos mecanismos fluxionais mostraram que as estruturas dos complexos  $[\text{Ln}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  são altamente fluxionais. Cálculos TDDFT mostram diferentes conformações do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  alteram a posição dos estados envolvidos na transferência de energia para o íon, o que pode levar à alteração dos mecanismos que levam à luminescência. Também a energia

necessária para promover tal mecanismo de fluxionalidade pode favorecer à supressão da luminescência em solução.

Tendo em vista os resultados obtidos acerca da fluxionalidade estrutural dos compostos de lantanídeos contendo ligantes  $\beta$ -dicetonatos e o crescente interesse por sistemas bi- e polinucleares, também foram obtidos alguns resultados preliminares acerca da estrutura em solução de compostos de íons lantanídeos contendo ligantes benzoatos.

Foram realizadas sínteses de alguns complexos contendo ligantes benzoatos, com fórmula mínima previstas  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , embora ainda sejam necessários refinamentos de tais resultados e caracterizações complementares para a confirmação dessas fórmulas resultantes. Os dados de  $^1\text{H}$  RMN também sugere comportamento fluxional para os complexos investigados em solução. Entretanto, esse resultado ainda não pode ser considerado definitivo.

Foram realizados cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais para quatro complexos diméricos de  $\text{Eu}^{3+}$  com ligantes carboxilatos e os co-ligantes DMF, DMSO, BIPY e PHEN. O método B3LYP/MWB52/6-31G descreve bem a estrutura dos complexos diméricos com os diferentes co-ligantes, inclusive a assimetria observada dos carboxilatos em ponte. A análise das frequências vibracionais conseguiu discriminar os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos carboxilatos coordenados de diferentes maneiras nos sistemas binuclear dos compostos investigados.

Os cálculos para a obtenção das estruturas moleculares dos complexos diméricos de  $\text{Eu}^{3+}$  com ligantes ABZ sugerem que o método B3LYP/MWB52/6-31G descreve bem a estrutura dos complexos diméricos com os diferentes co-ligantes, inclusive a assimetria observada dos carboxilatos em ponte. A análise das frequências vibracionais conseguiu discriminar os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos carboxilatos coordenados de diferentes maneiras nos sistemas binuclear dos compostos investigados.

Espera-se que tais resultados possam auxiliar na determinação de mecanismos associados a fluxionalidade estrutural em compostos desse tipo.

## 5.2 PERSPECTIVAS

O desenvolvimento deste trabalho permitiu a ampliação da investigação da fluxionalidade estrutural de compostos contendo íons terras raras. Alguns pontos que merecem um estudo mais detalhado estão apresentados a seguir:

*i) Complexos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos:*

- ✓ Realizar medidas de RMN no estado sólido.
- ✓ Investigar a possibilidade de ocorrência de outros mecanismos de fluxionalidade estrutural.
- ✓ Verificar a influência da metodologia utilizada na determinação da energia dos estados excitados e das barreiras de ativação para o mecanismo proposto de fluxionalidade estrutural.
- ✓ Investigar o efeito solvente nas propriedades calculadas (estrutura molecular, propriedades espectrocópicas).
- ✓ Determinar uma metodologia adequada para a determinação dos deslocamentos químicos com íons paramagnéticos, em particular, íons lantanídeos em complexos deste tipo.
- ✓ Tendo em vista a grande quantidade de dados de RMN gerados nesse trabalho (várias temperaturas e para complexos com vários íons lantanídeos), obter contribuições de contato e pseudo-contatados para utilização na técnica LIS.

*ii) Complexos com ligantes carboxilatos:*

- ✓ Confirmar as estruturas moleculares propostas com caracterizações adicionais e realizar a modelagem computacional baseada nos compostos sintetizados.
- ✓ Obter dados de RMN para complexos com outros íons lantanídeos e para várias temperaturas.
- ✓ Realizar tentativas de movimentos dos ligantes no plano do anel contendo os íons lantanídeos para se investigar se esse é um dos mecanismos que levam à uma estrutura fluxional. Obter as barreiras de ativação para os mecanismos de fluxionalidade propostos. Esses resultados deverão ser comparados com os resultados das análises das medidas de  $^1\text{H}$  RMN em temperatura variável de complexos deste tipo.
- ✓ Realizar cálculos para a obtenção dos deslocamentos químicos.

## Referências Bibliográficas

ADAMOAB, C., JACQUEMIN, D. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 845-856.

ADATI, R.D., LIMA, S.A.M., DAVOLOS, M.R., JAFELICCI Jr., M. A new  $\beta$ -diketone complex with color purity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, Vol. 418, pp. 222-225.

ALBUQUERQUE, C.H.T.L.S.; SILVA, J. A. B.; LONGO, R. L. TR 2014. Recife, Brasil.

ANDRADE, A. V. M.; DA COSTA JÚNIOR, N. B.; SIMAS, A. M.; DE SÁ, G. F. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 227, 349.

ANDRÉ, N.; SCOPELLITI, R.; HOPFGARTNER, G.; PIGUET, C.; BÜNZLI, J.-C. G. *Chemical Communications*, n. 3, p. 214–215, 2002.

BATISTA, H. J.; LONGO, R. L. *Inter. J. Quantum Chem.* 2002, 90, 924.

BATISTA, M. M. Modelagem Molecular de Complexos Diméricos de Íons Lantanídeos Trivalentes e Benzoatos. Relatório Final de Atividades do Bolsista do PIBIC/CNPq – UFPE (2015). Orientador: Ricardo Luiz Longo.

BELIAN, M.F. Nanopartículas de Sílica com Complexos de Lantanídeos: Sondas Luminescentes para Aplicações em Imunoensaios Ultra-sensíveis. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química Fundamental. Universidade Federal de Pernambuco. UFPE-2004.

BINNEMANS, K. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. [ed.] GSCHNEIDNER Jr., K.A., BÜNZLI, J.C.G, PECHARSKY, V.K. Amsterdam: Elsevier, 2005. Vol. 35.

BRUNO, S.M., FERREIRA, R.A.S., ALMEIDA PAZ, F.A., CARLOS, L.D., PILLINGER, M., RIBEIRO-CLARO, P., GONÇALVES, I.S. *Inorganic Chemistry*, 48 (2009) 4882.

BÜNZLI, J. –C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293, p. 19-47, 2015.

BUBKAMP, H.; DEACON, G. B.; HILDER, M.; JUNK, P. C.; KYNAST, U. H.; LEE, W. W.; and TURNER, D. R.; “Structural variations in rare earth benzoate complexes: Part I. Lanthanum,” *CrystEngComm*, vol. 9, no. 5, pp. 394–411, 2007.

CHEN, X. Y.; BRETONNIÈRE, Y.; PÉCAUT, J.; IMBERT, D.; BÜNZLI, J.; MAZZANTI, M. *Inorganic Chemistry*, v. 46, n. 3, p. 625–637, 2007.



CORY, M. G.; KÖSTLMEIER, S.; KOTZIAN, M.; RÖSCH, N.; ZERNER, M. C. J. Chem. Phys. 1994, 100, 1353.

CROSBY, G.A., WHAN, R.E., ALIRE, R.M., Intramolecular energy transfer in rare Earth chelates. Role of the triplet state. The Journal of Chemical Physics. 1961, Vol. 34, 3, pp. 743-748.

DEACON, G. B.; HEIN, S.; JUNK, P. C.; JU, T.; and TURNER, D. R.; "Structural variations in rare earth benzoate complexes Part II. Yttrium and terbium," CrystEngComm, vol. 9, pp. 1110–1123, 2007.

DEACON, G.B.; PHILLIPS, R.J. Coord. Chem. Rev., 33 (1980) 227-250.

ESSAWY, A.A.; AFIFI, M.A.; MOUSTAFA, H.; EL-MEDANI, S.M., "DFT calculations, spectroscopic, thermal analysis and biological activity of Sm(III) and Tb(III) complexes with 2-aminobenzoic and 2-amino-5-chloro-benzoic acids.," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 131, p. 388, 2014.

FERREIRA, R. A.; DE SÁ, G. F.; NOBRE, S. S.; GRANADEIRO, C. M.; NOGUEIRA, H. I. S.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L. J. Lumin. 2006, 121, 561.

GRECO, C.; MORO, G.; BERTINI, L.; BICZYSKO, M.; BARONE, V.; COSENTINO, U., "Computational Investigation on the Spectroscopic Properties of Thiophene Based Europium  $\beta$ -Diketonate Complexes," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, p. 767, 2014.

GREENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A.; Chemistry of the Elements, Pergamon Press: Great Britain, 1984.

GSCHNEIDNER Jr., K. A.; IVANS; C. H. Em Two Hundred Years of Rare Earths; Gschneidner Jr., K. A.; Capellen, J., eds.; North – Holland: Amsterdam, 1987.

GIBELLI, E. B.; KAI, J.; TEOTONIO, E. E. S.; MALTA, O. L.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F. Photoluminescent PMMA Polymer Films Doped with Eu<sup>3+</sup>-B-Diketonate Crown Ether Complex. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2013**, 251, 154–159.

G.E.B. CORE, H.LI, B. MARCINIAK, Coord. Chem. Rev. 99 (1990) 55.

GOLDING, R. M., HALTON, M. P., Aust. J. Chem. 25, 2577-2581 (1972)

HALLWASS, F. MALVESTTI, I. ALVES JR., S., LONGO, R. L. <sup>1</sup>H RMN Derived Structure from Lanthanide Induced Shift for the [Eu( $\beta$ -Diketonate)<sub>3</sub>bipy] Complex, AUREMN, 2004.

HAGAN, A. K.; ZUCHNER, T. Lanthanide-Based Time-Resolved Luminescence Immunoassays. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, 2847–2864.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

IRFANULLAH, M.; IFTIKHAR, K. *Inorganica Chimica Acta*, v. 394, p. 373–384, 2013.

JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2a ed. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2007.

KAI, J.; FELINTO, M. C. F. C.; NUNES, L. A. O.; MALTA, O. L.; BRITO, H. F. Intermolecular Energy Transfer and Photostability of Luminescence-Tuneable Multicolour PMMA Films Doped with Lanthanide- $\beta$ -Diketonate Complexes. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3796.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

KOTZIAN, M.; RÖSCH, N.; ZERNER, M. C. J. *Theor Chim Acta* 1992, *81*, 201.

KRINSKY, J. L.; MINASIAN, S. G. J. *Arnold, Inorg. Chem.* 2011, *50*, 345.

KRUPA, J. C. Spectroscopic Properties of Tetravalent Actinide Ions in Solids. *Inorganica Chimica Acta*. 1987, Vol. 139, pp. 223-241.

L. Li, X. ZHAO, N. XIAO, Y. WANG, Z. WANG, S. YANG, X. ZHOU. "Synthesis, structure and fluorescence studies of the lanthanide complexes with 4-fluorobenzoic acid". *Inorganica Chimica Acta* 426 (2015) 107–112.

LATVA, M. TAKALO, H. MUKKALA, V.M. MATACHESCUC, C. RODRIGUEZ-UBISD, J.C., KANKARE, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*. 1997, Vol. 75, pp. 149-179.

LEE, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999, cap. 29.

LEVINE, I.; *Quantum Chemistry*, 6. ed., Prentice Hall. Upper Saddle River, 2009.

LEVINE, I.N., *Quantum Chemistry*, 5a ed., Prentice hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2000.

LIMA, P. P.; PAZ, F. A. A.; BRITES, C. D. S.; QUIRINO, W. G.; LEGNANI, C.; COSTA E SILVA, M.; FERREIRA, R. A. S.; JÚNIOR, S. A.; MALTA, O. L.; CREMONA, M.; CARLOS, L. D. White OLED

Based on a Temperature Sensitive Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> B-Diketonate Complex. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 798–808.

LIMA, P. P.; NOLASCO, M. M.; PAZ, F. A. A.; FERREIRA, R. A. S.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Photo-Click Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide  $\beta$ -Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation, *Chemistry of Materials*, v. 25, p. 586-598, 2013.

LIU, W.; DOLG, M. *Phys. Rev. A* 1998, *57*, 1721.

LEONARD, J. P.; DOS SANTOS, C. M. G.; PLUSH, S. E.; MCCABE, T.; GUNNLAUGSSON, T. pH Driven Self-Assembly of a Ternary Lanthanide Luminescence Complex: The Sensing of Anions Using a Beta-Diketonate-Eu(III) Displacement Assay. *Chem. Commun. (Camb)*. **2007**, 129–131.

MARCH, N.H., "The Thomas-Fermi approximation in quantum mechanics," *Adv. Phys.*, vol. 6, n<sup>o</sup> 21, p. 1, 1957.

MCCONNELL, H. M., ROBERTSON, R. E., *J. Chem. Phys.* 29, 1361-1365 (1958).

MOELLER, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade, *Química Nova*, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.

NOLASCO, M.M.; VAZ, P.D.; CARLOS, L.D., "The role of 4,7-disubstituted phenanthroline ligands in energy transfer of europium(III) complexes: a DFT study," *New J. Chem.*, vol. 35, n<sup>o</sup> 11, p. 2435, 2011.

NOCKEMANN, P.; BEURER, E.; DRIESEN, K.; VAN DEUN, R.; VAN HECKE, K.; VAN MEERVELT, L.; BINNEMANS, K. Photostability of a Highly Luminescent Europium Beta-Diketonate Complex in Imidazolium Ionic Liquids. *Chem. Commun. (Camb)*. **2005**, 4354–4356.

PEREIRA, D. K. S. Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos  $\beta$ -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2014.

RAMYA, A. R., REDDY, M. L. P., COWLEY, A. H., and VASUDEVAN, K. V. "Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence of Homodinuclear Lanthanide 4-(Dibenzylamino)benzoate Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 5, pp. 2407–2415, 2010.

RIDLEY, J.; ZERNER, M. C. *Theor. Chim. Acta* 1973, *32*, 111.

RIDLEY, J.; ZERNER, M. C. *Theor. Chim. Acta* 1976, *42*, 223.

ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; DA COSTA JR., N. B.; DE SÁ, G. F.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 2346.

DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA JR., E. F., *Coordination Chemistry Reviews*, 196, 2000, 165.

SILVA, F.R.G., Tese de Doutorado. Departamento de Química Fundamental. Universidade Federal de Pernambuco. UFPE-1999.

SILVA JÚNIOR, F. A. Sínteses e propriedades fotoluminescentes e complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa (PB). 2011.

SINHA, S. P.; *Complexes of the Rare Earths*, Pergamon Press: New York, 1966.

SHAO, G.; LI, Y.; FENG, K.; GAN, F.; GONG, M. Diphenylethyne Based B-Diketonate europium(III) Complexes as Red Phosphors Applied in LED. *Sensors Actuators B Chem.* **2012**, 173, 692–697.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Nova Iorque: Dover Publications, 1996.

TEOTONIO, E.E.S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. *Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP*. 2004.

TSARYUK, V. ZOLIN, V. LEGENDZIEWICZ, J. The structure of ligands and effects of the europium luminescence excitation. *Journal of Luminescence* 102-103 (2003) 744-750.

TSIPIS, A.C., "DFT flavor of coordination chemistry," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 272, p. 1, 2014.

URBAIN, G. *Bull. Soc. Chim.*, vol. 15, p. 347, 1896.

URBANIAK, W., JUREK, K., WITT, K., GORĄCZKO, A. – Faculty of Chemical Technology and Engineering, University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz; Bartosz Staniszewski - Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań. Properties and application of diketones and their derivatives. *CHEMIK* 2011, 65, 4, 273-282

VIEIRA, S. B. Relatório Final de Atividades do Bolsista do PIBIC/CNPq: Modelagem Computacional de Compostos com Íons Lantanídeos Trivalentes e Ligantes Análogos de beta-Dicetonatos Inorgânicos. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

VIEIRA, S.B. Modelagem Computacional de Compostos com Íons Lantanídeos Trivalentes e Ligantes Análogos de beta-Dicetonatos Inorgânicos. Relatório Final de Atividades do Bolsista do PIBIC/CNPq – UFPE (2015). Orientador: Ricardo Luiz Longo.

WADA, A.; WATANABE, M.; YAMANOI, Y.; NISHIHARA, H. *Chem. Commun.* 2008, 1671.

WEISSMAN, S. I.; Intramolecular Energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *Journal of Chemical Physics*, vol. 10, 214, 1942.

WANG, Q.; OGAWA, K.; TOMA, K.; TAMIYAKI, H. Smart pH Sensitive Luminescent Hydrogel Based on Eu(III) B-Diketonate Complex and Its Enhanced Photostability. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, *201*, 87–90.

WANG, H.; HE, P.; YAN, H.; GONG, M. Synthesis, Characteristics and Luminescent Properties of a New europium(III) Organic Complex Applied in near UV LED. *Sensors Actuators B Chem.* **2011**, *156*, 6–11.

WANG, G.; PENG, Q.; LI, Y. Lanthanide-Doped Nanocrystals: Synthesis, Optical-Magnetic Properties, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 322–332.

ZELÉNÁK, V., VARGOVÁ, Z., GYÖRYOVÁ, K. Correlation of infrared spectra of zinc(II) carboxylates with their structures. *Spectrochimica Acta Part A* **66** (2007) 262–272

ZERNER et al., ZINDO Manual, QTP, University of Florida, Gainesville, 2000.

ZERNER, M. C. *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2, chap. 8, VCH, New York, 1991.

ZERNER, M. C.; LOEW, G. H.; KIIRCHNER, R. F.; MUELLER-WESTERHOFF, U. T. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, *102*, 589.

ZHIPING ZHENG. Lanthanide Complexes with Amino Acids. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (2012).

ZINNER, L. B.; *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*, 1982.

ZOLIN, V. F.; TSARYUK, V. I.; KUDRYASHOVA, V. A.; ZHURAVLEV, K. P.; GAWRYSZEWSKA, P.; LEGENDZIEWICZ, J.; SZOSTAK, R.; *J. Alloys Compd.* 2008, *451*, 149.

## Apêndice

### A. Dados do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$ em $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Espectros obtidos em 400 e 300 MHz.

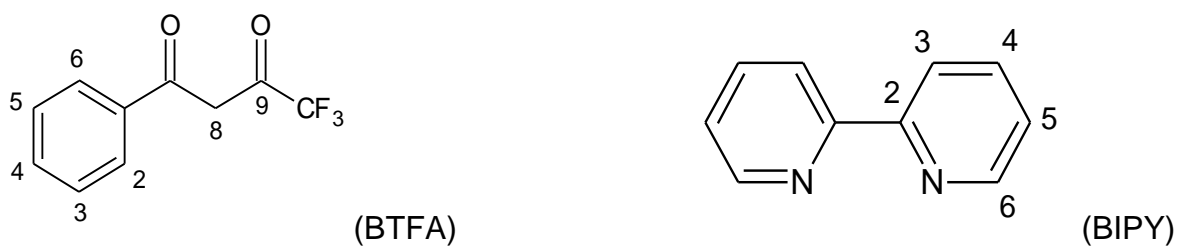


Figura A.1.  $^1\text{H}$  NMR espectro do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  em 400 MHz.

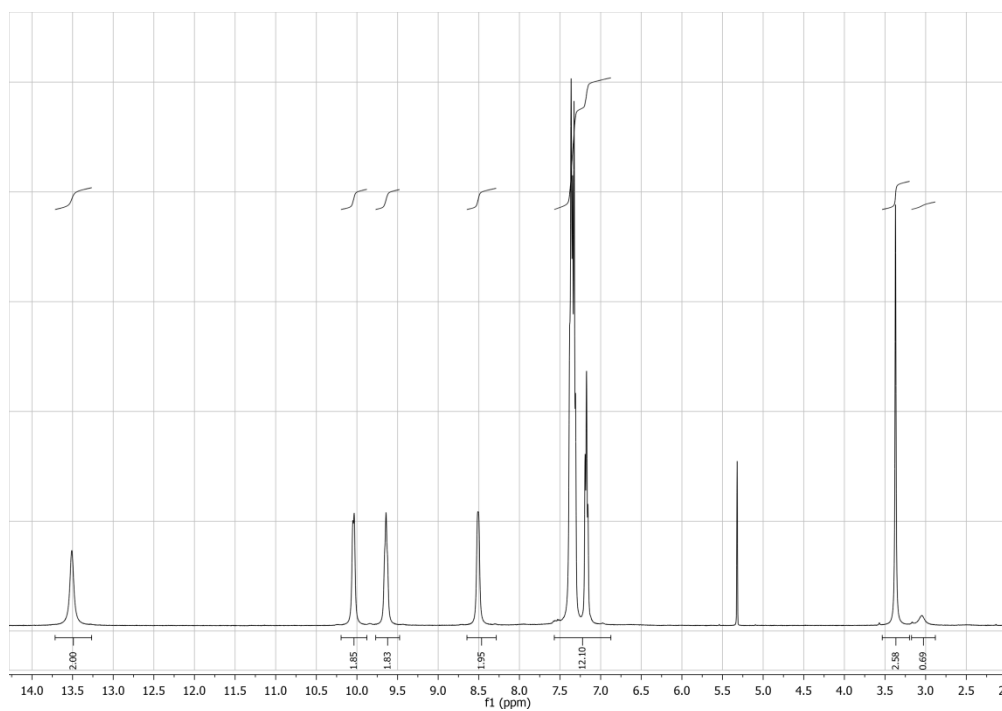


Figura A.2. COSY espectro do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  em 400 MHz.

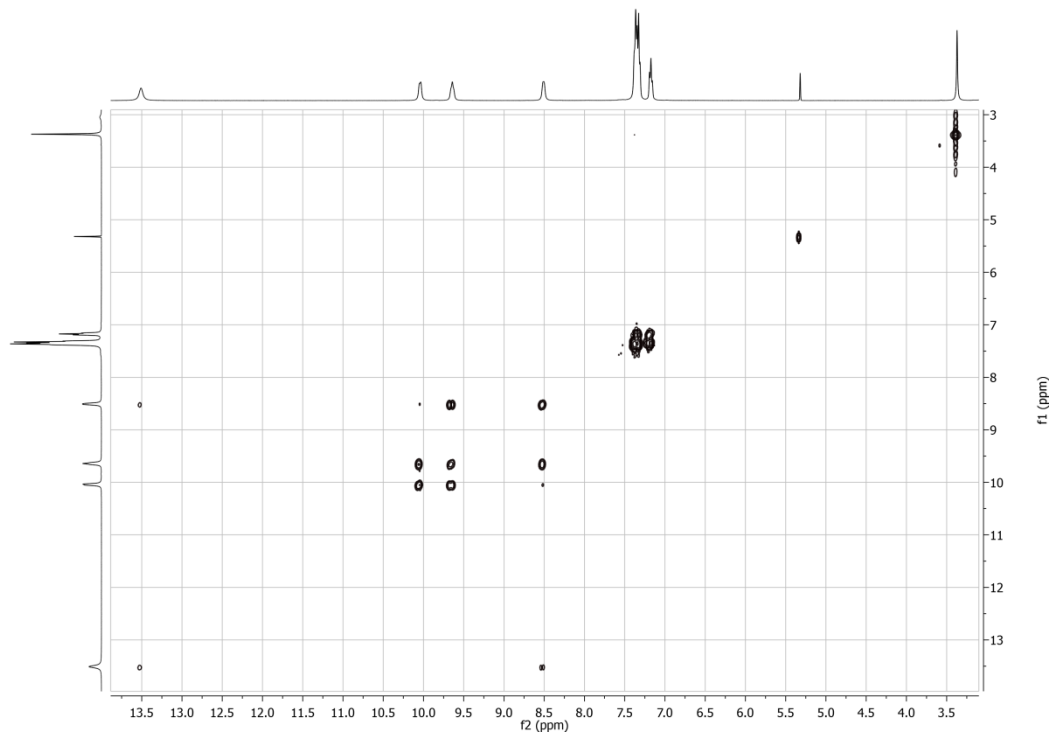
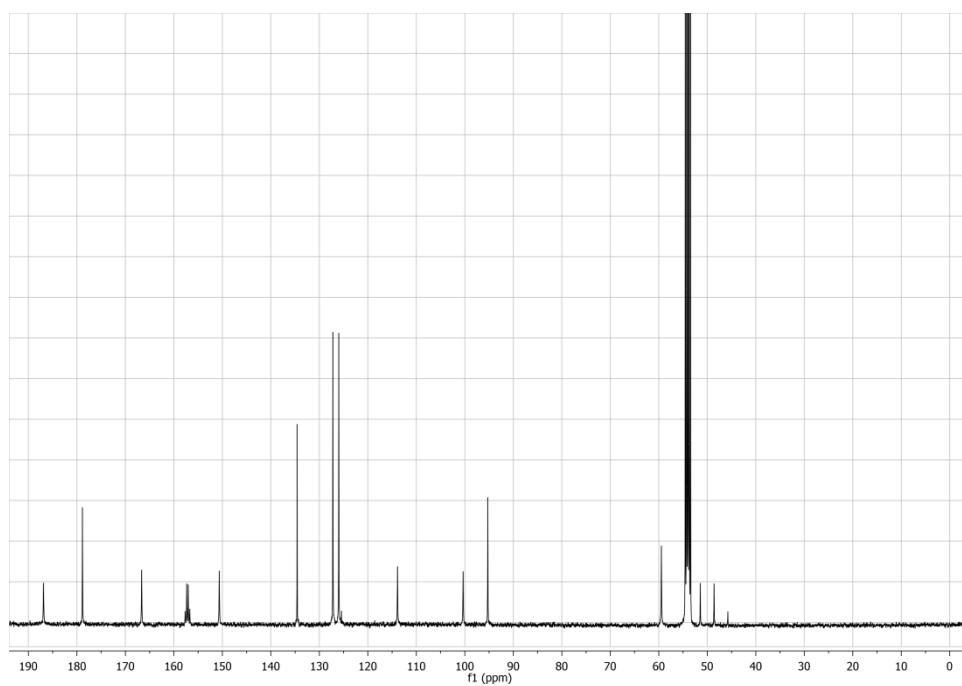
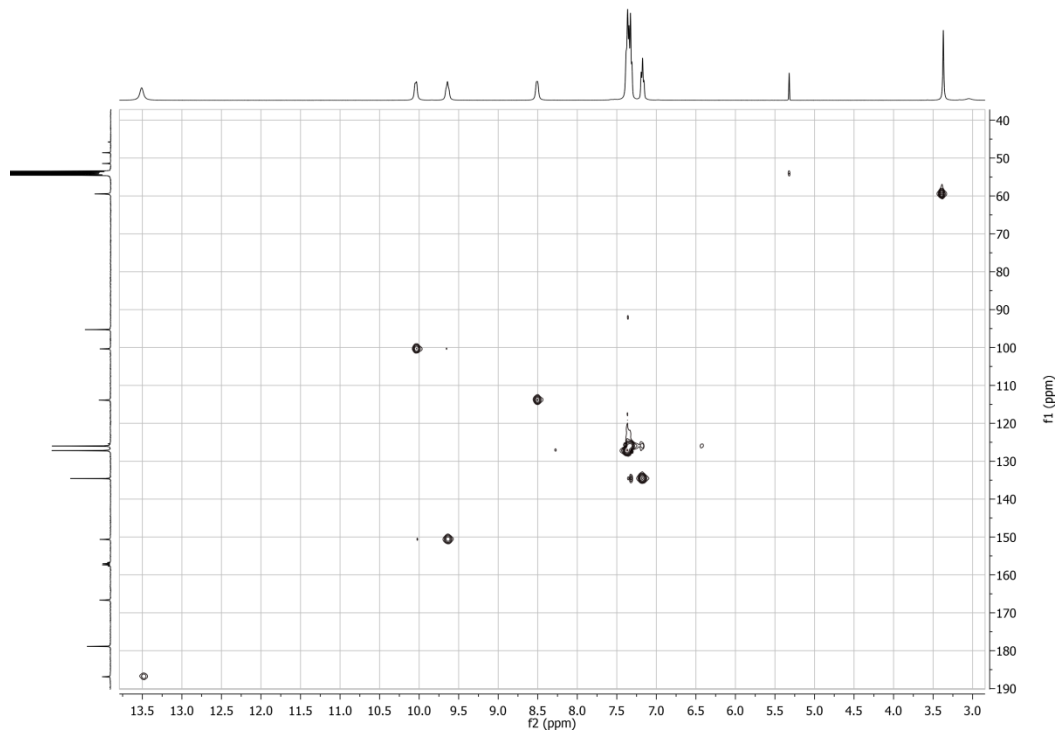


Figura A.3.  $^{13}\text{C}$  espectro do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  em 400 MHz.

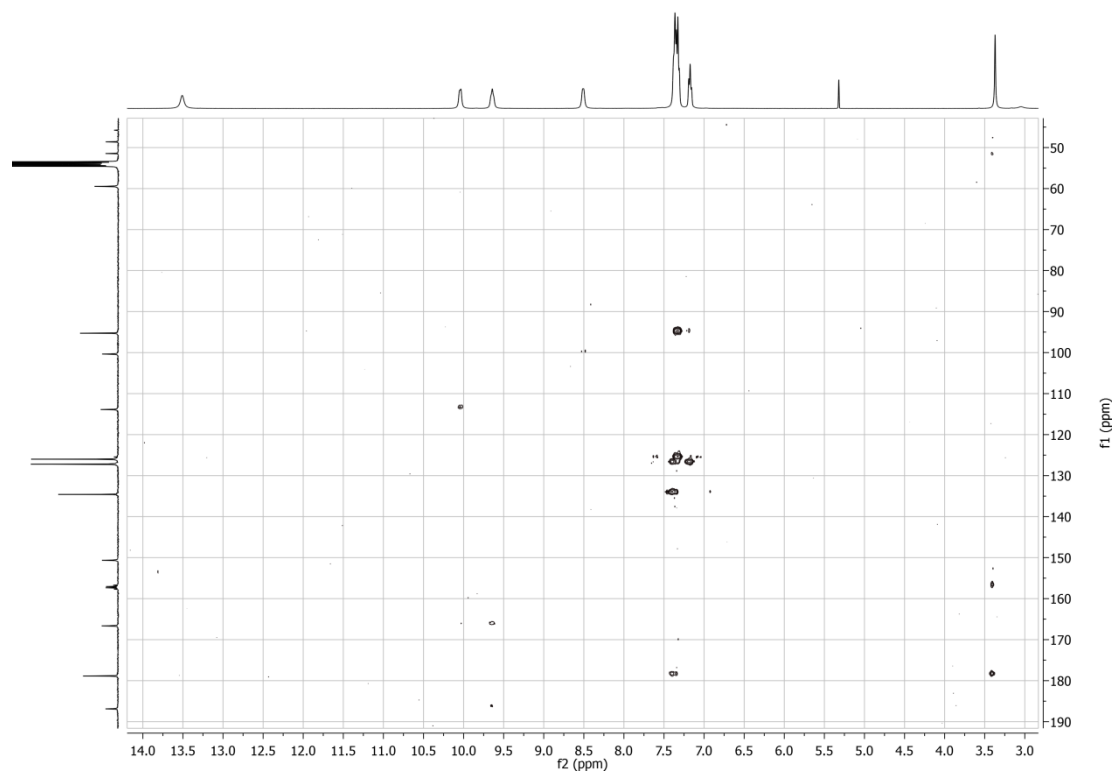


**Figura A.4.** HSQC espectro do complexo [Eu(BTFA)<sub>3</sub>BIPY] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em 400 MHz.



**Figura A.5.** HMBC espectro do complexo [Eu(BTFA)<sub>3</sub>BIPY] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em 300 MHz.



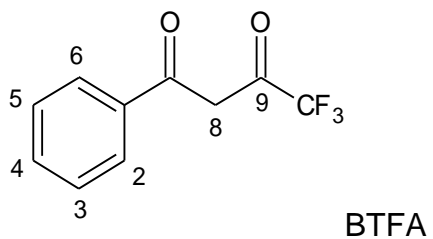
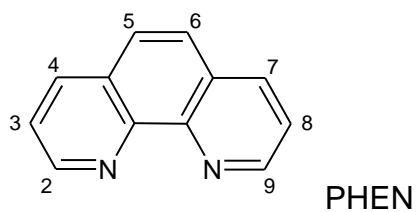


**Tabela A.1:** Deslocamento químico do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{BIPY}]$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  em 400 MHz.

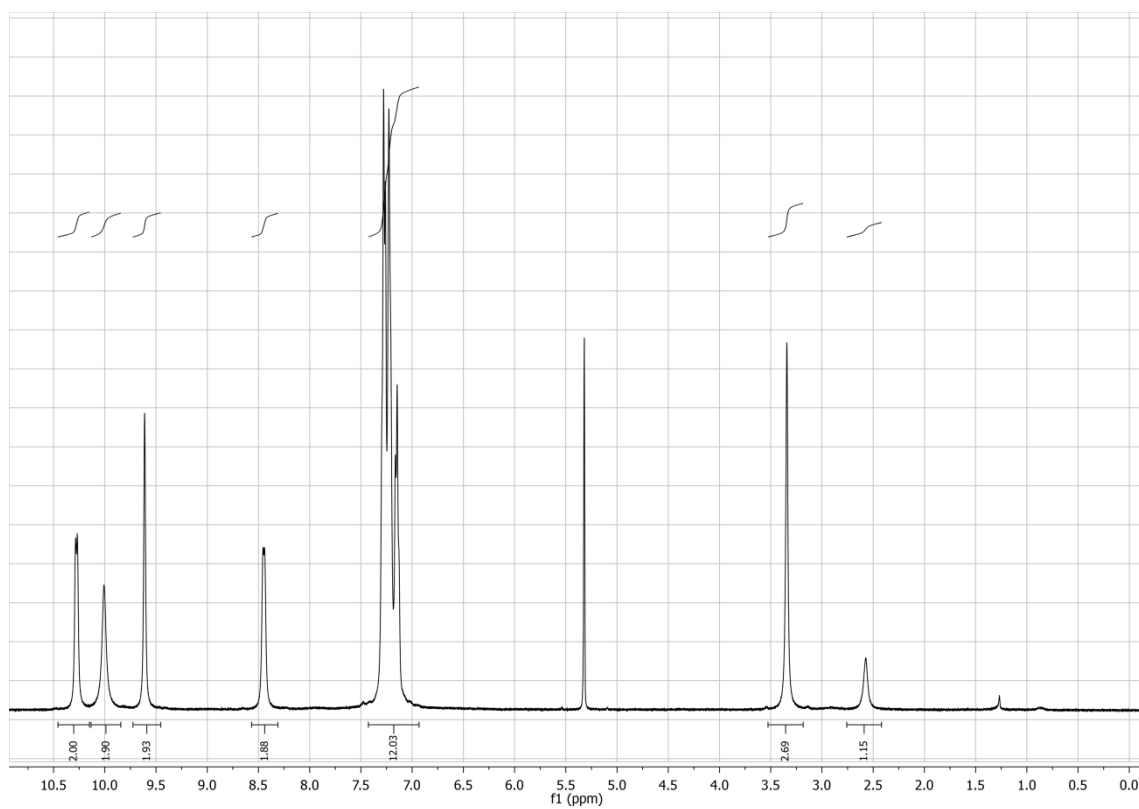
	Número	$^1\text{H}$ (ppm) (27 C/400)	$^{13}\text{C}$ (ppm) (27 C/400)
BIPY	2		166.6
BIPY	3	10.04	100.4
BIPY	4	9.64	150.6
BIPY	5	8.51	113.8
BIPY	6	13.51	186.9
BTFA	1		95.3
BTFA	2 e 6	7.42 – 7.28 (m)	126.0
BTFA	3 e 5	7.42 – 7.28 (m)	127.2
BTFA	4	7.17	134.6
BTFA	8	3.37	59.5

BTFA	7		178.8
BTFA	9		157.2 J(CF)=31 Hz
BTFA	10		50.0 J(CF) = 286 Hz

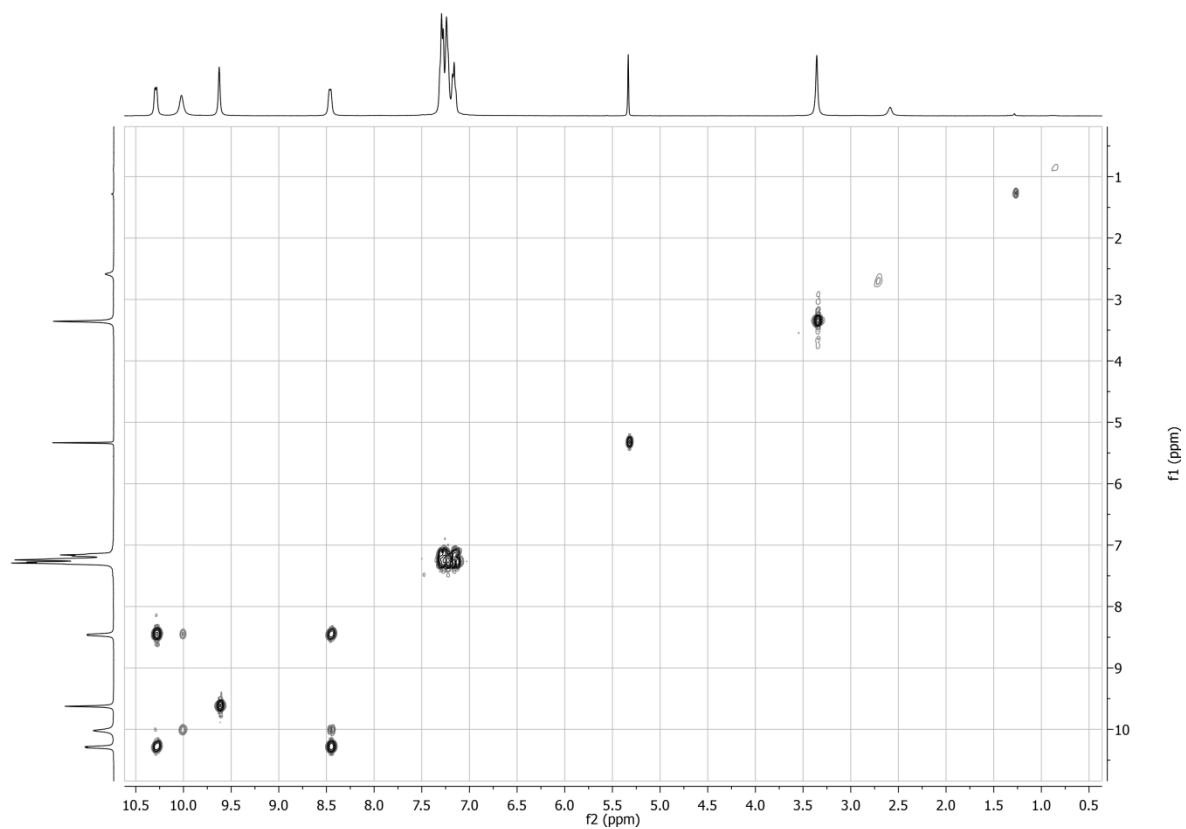
**B. Dados do complexo [Eu(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Espectros obtidos em 400 MHz.**



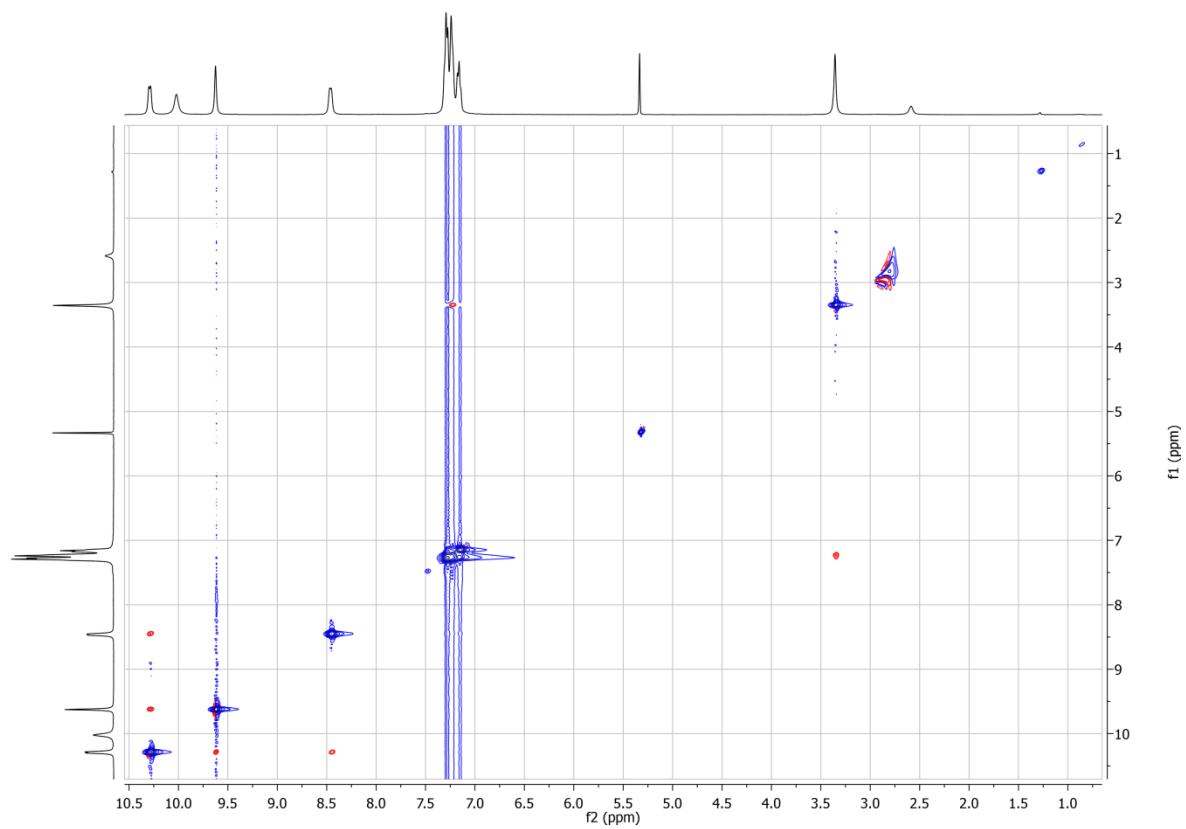
**Figura B.1.** <sup>1</sup>H NMR espectro do complexo [Eu(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em 400 MHz.



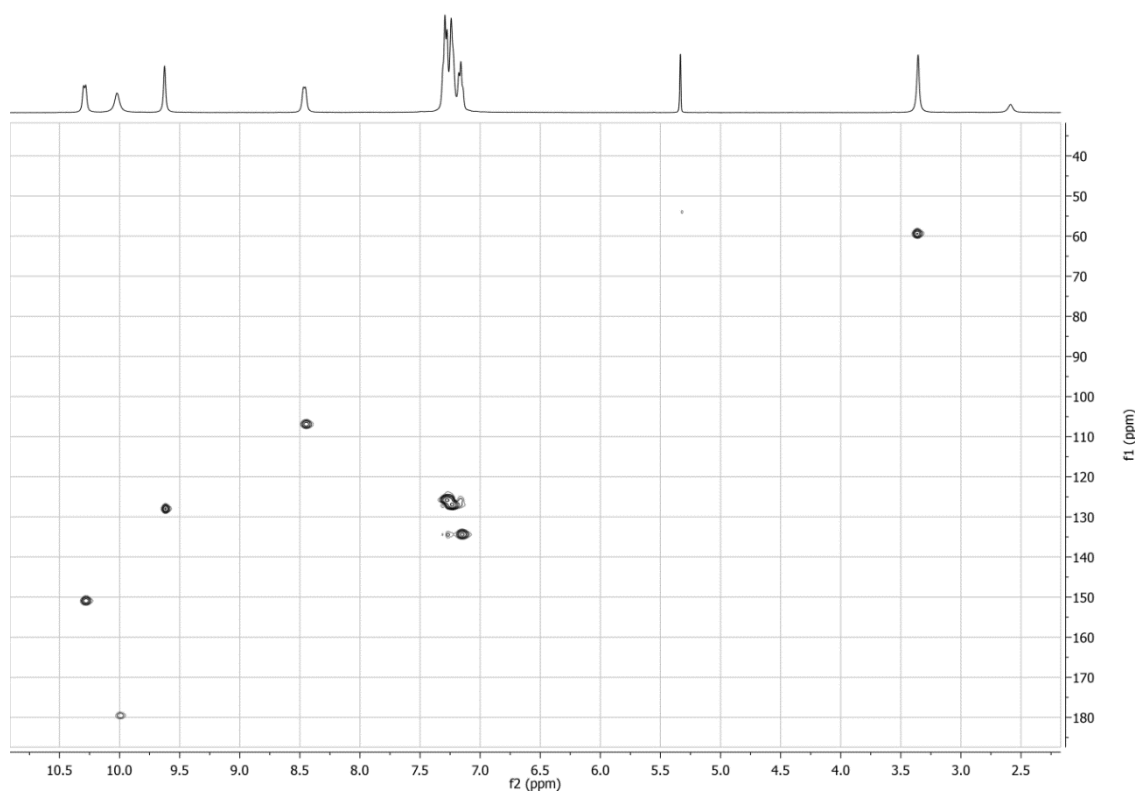
**Figura B.2.** COSY espectro do complexo [Eu(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em 400 MHz.



**Figure B.3.** NOESY espectro do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  em 400 MHz.



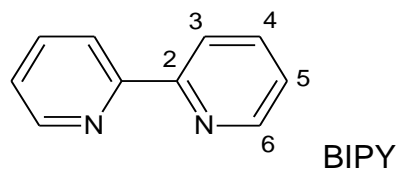
**Figure B.4.** HSQC espectro do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  em 400 MHz.



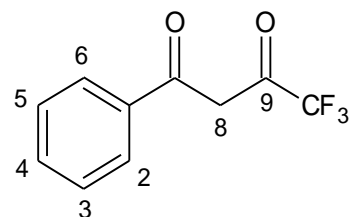
**Tabela B.1:** Deslocamento químico do complexo  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{PHEN}]$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  em 400 MHz.

	Número	$^1\text{H}$ (ppm) (27 C/400)	$^{13}\text{C}$ (ppm) (27 C/400)
PHEN	2 e 9	10.01	179
PHEN	3 e 8	8.45 (J=6.6 Hz)	106
PHEN	4 e 7	10.28 (J=6.6 Hz)	150
PHEN	5 e 6	9.61	127
BTFA	2 e 6	7.22	127
BTFA	3 e 5	7.28	125
BTFA	4	7.15	134
BTFA	8	3.34	59

**C. Dados do complexo [Yb(BTFA)<sub>3</sub>BIPY] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Espectros obtidos em 300 MHz.**



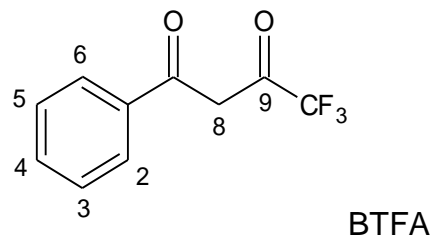
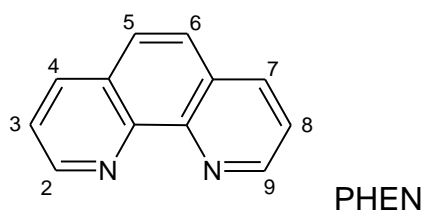
BTFA



**Tabela C.1:** Deslocamento químico do complexo [Yb(BTFA)<sub>3</sub>BIPY] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em 300 MHz (a atribuição pode estar errada).

	Número	<sup>1</sup> H (ppm) (27 C/400)	<sup>13</sup> C (ppm) (27 C/400)
BIPY	2		
BIPY	3	19,0	
BIPY	4	12,9	
BIPY	5	-36	
BIPY	6	30,3	
BTFA	2 e 6	-2,3	
BTFA	3 e 5	4,48	
BTFA	4	5,40	
BTFA	8		

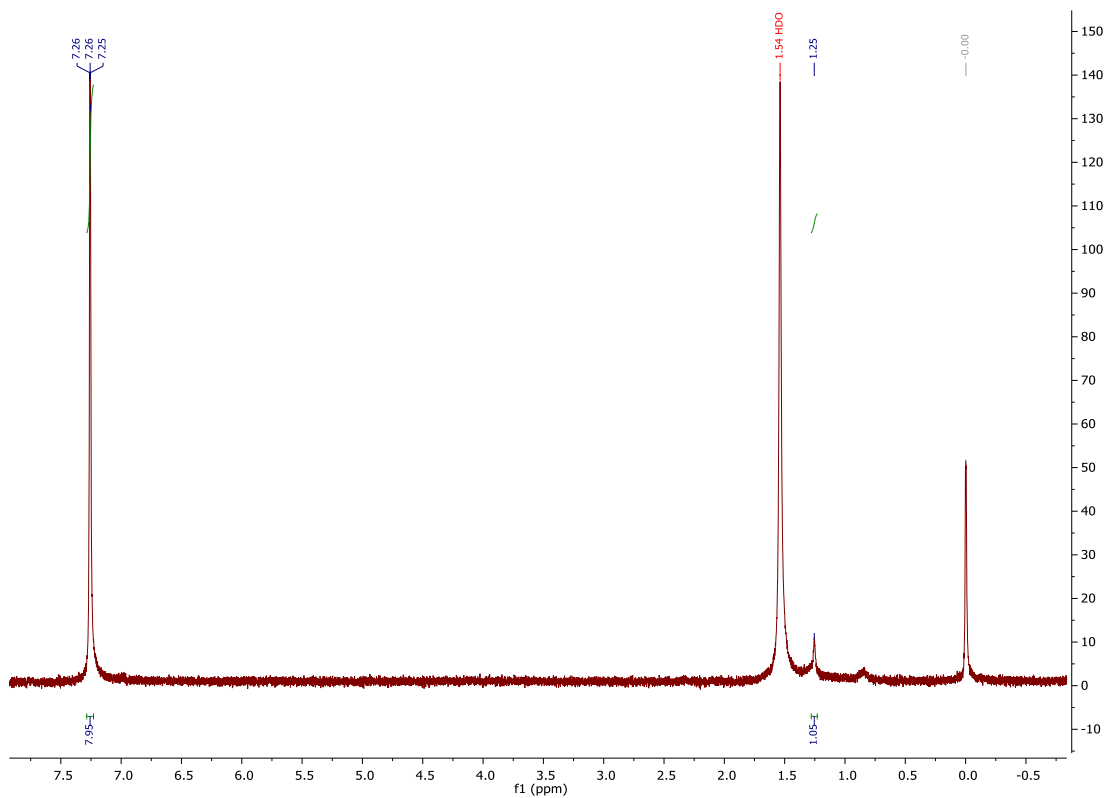
**D. Dados do complexo [Yb(BTFA)<sub>3</sub>PHEN] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Espectros obtidos em 300 MHz.**



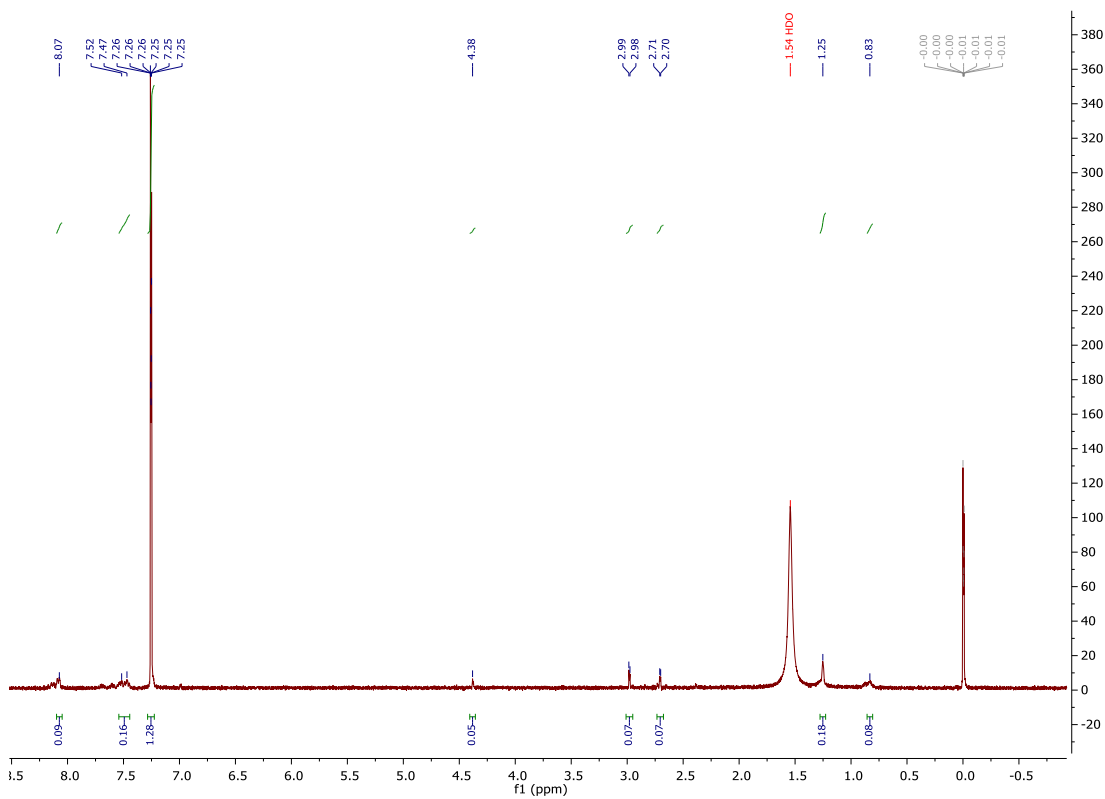
**Tabela D.1:** Deslocamento químico do complexo [Yb(BTFA)<sub>3</sub> PHEN] em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em 300 MHz.

	Número	<sup>1</sup> H (ppm) (27 C/300)	<sup>13</sup> C (ppm) (27 C/300)
PHEN	2 e 9	25,6	
PHEN	3 e 8	21,4	
PHEN	4 e 7	8,3	
PHEN	5 e 6	-37	
BTFA	2 e 6	-4,7	
BTFA	3 e 5	3,79	
BTFA	4		

**E. Dados do complexo  $[\text{Eu}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{CDCl}_3$ . Espectros obtidos em 400 MHz.**

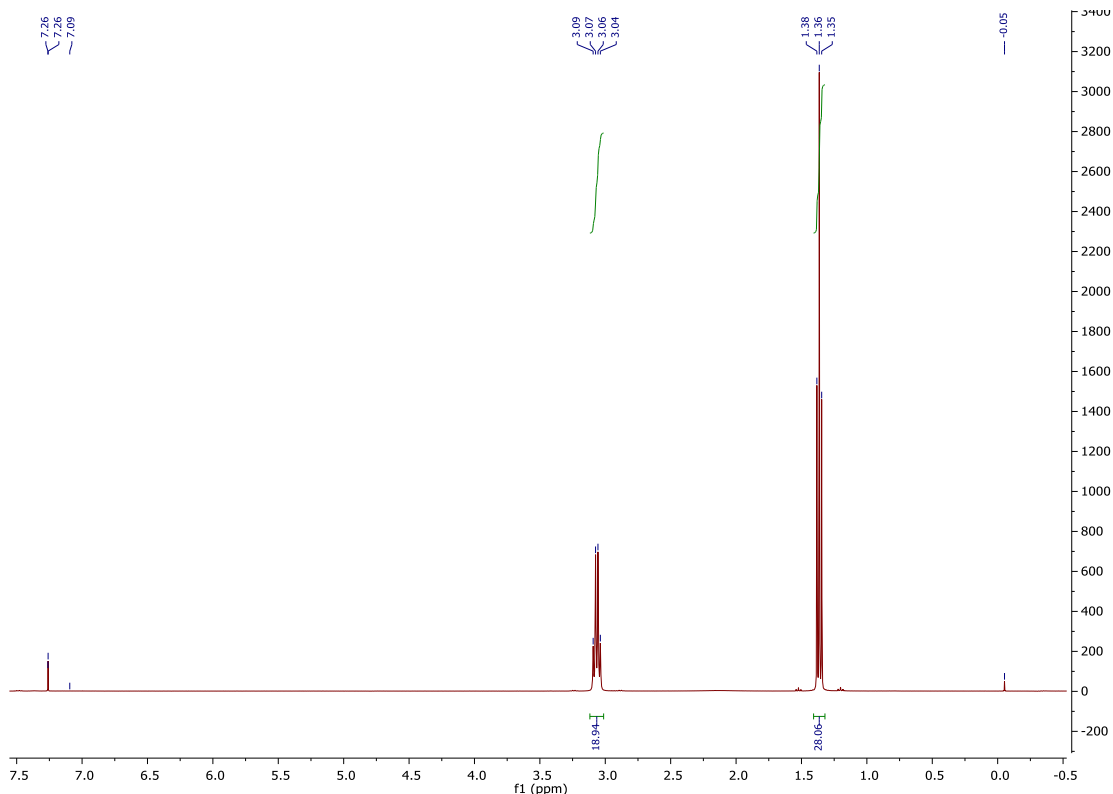


**F. Dados do complexo  $[\text{Gd}(\text{ABZ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{CDCl}_3$ . Espectros obtidos em 400 MHz.**





### G. Dados do complexo $[La(ABZ)_2(H_2O)Cl].H_2O$ em $CDCl_3$ . Espectros obtidos em 400 MHz.



### H. Atividades Paralelas Desenvolvidas durante a vigência no Programa de Pós-Graduação de Química da UFRPE

Paralelamente as atividades acadêmicas da Pós Graduação, o mestrando está atuando como Prof. Substituto na Universidade Federal de Pernambuco, no Centro Acadêmico do Agreste, em Caruaru-PE, e desenvolvendo atividades acadêmicas voltadas para o ensino, pesquisa e extensão.

Na área de ensino tem lecionado disciplinas de Química Básica para os cursos de Química – Licenciatura e Matemática – Licenciatura, Química Inorgânica e Laboratório de Química Geral para o curso de Química – Licenciatura.

Tem participado como membro efetivo do Grupo de Química Computacional do Agreste, desenvolvendo pesquisas na área de Química de Coordenação utilizando métodos de Química Computacional para a investigação de propriedades estruturais, eletrônicas, espectroscópicas e cinética de reação, em particular, a quimiosseletividade de complexos oxo-diperoxo de molibdênio em reações de oxidação e mecanismos de interconversão estrutural, cujos resultados obtidos

durante o período do mestrado estão em fase de preparação de manuscrito para, em breve, serem submetidos à uma revista científica indexada.

Alguns resultados obtidos durante o desenvolvimento desses trabalhos foram apresentados e publicados em eventos científicos, conforme listados abaixo:

**“Understanding the molybdenum oxodiperoxo complexes reactivities through of the IR and  $^{17}\text{O}$ -NMR DFT calculations”**, apresentado no XVIII – Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT/2015) em Pirenópolis – GO/Brasil

**“Modelagem Computacional de Complexos de Íons Lantanídeos com Ligantes Carboxilatos”**, apresentado no 7º SBQ Nordeste e IV Escola de Química (2016), em Recife-PE.

Aliado ao grupo experimental de pesquisa em Química Inorgânica da UFPE/CAA, tem desenvolvido atividades de coorientação de discentes com bolsa BIA (Bolsa de Incentivo Acadêmico), no projeto intitulado **“Estudo da influência de modificações nos substituintes do anel aromático em ligantes carboxilatos nas propriedades espectroscópicas de complexos de európio III”**.

Como atividades de extensão, orientou discentes no desenvolvimento de aulas e demonstrações e/ou investigações experimentais de química, em escolas da rede pública do agreste de Pernambuco, resultando no trabalho **“Oficina de Luminescência: Promoção do saber científico baseado em atividades experimentais”**, apresentado por um dos discentes no XVIII Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ), em Florianópolis-SC.

Também no decorrer dos semestres 2015.1 – 2016.2 participou em organização de eventos, como a SNCT-2015 no Polo da UFPE/CAA, além de orientação de discentes em oficinas de luminescência e palestra ministrada no mesmo evento. Paralelamente a esse evento, também ministrou uma oficina de luminescência química no Colégio Militar do Recife, como parte das atividades da SNCT organizada por este colégio.

Nesse mesmo período tem ministrado também, aulas de química na rede particular de ensino e desenvolvido “miniprojetos” de jovens cientistas para exposições científicas realizadas pelo espaço ciência e feiras regionais de química, além de organização da Olimpíada Pernambucana de Química, promovida, também, pelo espaço ciência.