

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DOS PARÂMETROS DE JUDD-OFELT DE COMPOSTOS β -DICETONATOS DE Eu(III) OU Sm(III)

Maria I. X. Scapolan^a, Daniel H. de Oliveira^a, Jorge H. S. K. Monteiro^b, Marian R. Davolos^c e Renata D. Adati^{a,*}

^aDepartamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 81280-340 Curitiba – PR, Brasil

^bDepartment of Chemistry, Humboldt State University, Arcata, CA 95521, USA

^cInstituto de Química, Universidade Estadual Paulista (Unesp), 14800-060 Araraquara – SP, Brasil

Recebido em 19/02/2021; aceito em 10/06/2021; publicado na web em 06/07/2021

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND JUDD-OFELT ANALYSIS OF Eu(III) OR Sm(III) β -DIKETONATE COMPLEXES. The lanthanide complexes $[\text{Ln}(\text{bmdm})_3(\text{L})]$ where $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu}$ and Sm were synthesized successfully using the diketone (1-(4-methoxyphenyl)-3-(4-tert-butylphenyl) propane-1,3-dione) (bmdm) and (L) = 1,10-phenanthroline (phen), 2,2'-bipyridine (bipy) ligands. The coordination modes were determined as bidentate chelate by the FT-IR. The ground state geometry was determined using the Sparkle/AM1 implemented in MOPAC2016 package. Europium complexes exhibit the characteristic emission bands that arise from ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 0-4$); the presence of just one ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ line transition means that this site is without the center of inversion. Samarium complexes display transitions at ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$ ($J = 5/2; 7/2; 9/2$ and $11/2$), being the ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ the most intense, indicating that the forced electric dipole mechanism is predominant when compared with the magnetic dipole ones. The intensity parameters Ω_2 and Ω_4 were calculated according to the emission spectra for Eu(III) and absorption spectra for Sm(III). The high Ω_2 values demonstrated that the lanthanide ion in bipy or phen complexes is in a highly polarizable chemical environment. The emission lifetime (τ) increases compared with that of precursor aquo complexes, confirming that the non-radiative quenching is minimized. The low quantum efficiency is a result of NIR emissions and non-radiative transitions of Sm(III).

Keywords: lanthanide β -diketonates; photoluminescence; Sparkle Model; Judd-Ofelt parameters.

INTRODUÇÃO

As propriedades fotoluminescentes dos compostos de coordenação de lantanídeos são interessantes sobretudo pela diversidade de aplicações, como para a construção de dispositivos ópticos, imageamento celular, sensores, entre outros.¹⁻⁴ A peculiaridade da configuração eletrônica desses elementos é estabelecida por orbitais $4f$ mais internos com respeito aos $5s$, $5p$ e $6s$, tornando-os pouco afetados pelo campo ligante onde os íons lantanídeos se inserem, característica que confere espectros eletrônicos com transições $f-f$ bastante estreitas.

Em 1962, Judd e Ofelt^{5,6} descreveram o modo como as transições $f-f$ ocorrem, por estabelecerem que a presença de ligantes, ou seja, de um campo cristalino, modifica a intensidade e posição dos baricentros das transições. Os denominados parâmetros de intensidade são amplamente divulgados na literatura para o íon Eu(III). Devido à singularidade da estrutura eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$, é possível obter tais parâmetros a partir do espectro de emissão do composto puro. Essa configuração gera estados não degenerados e possibilita associar a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ como referência para esse íon, o que facilita a interpretação dos espectros por correlacionar de forma direta à microsimetria em torno do íon, como também à quantidade de sítios ocupados por íons Eu(III).^{4,7,8}

Mesmo que os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt possam ser calculados para qualquer lantanídeo a partir do espectro de absorção,⁹ é pouco comum pesquisadores explorarem este recurso devido às condições de obtenção do espectro, que normalmente ocorre com o complexo disperso em uma matriz, acarretando interações com os ligantes e interferência no perfil espectral, portanto, os valores obtidos dos parâmetros não representam a realidade do complexo de interesse. Apenas compostos contendo o íon Eu(III) tem os parâmetros

de Judd-Ofelt amplamente estudados a partir do espectro do complexo isolado.¹⁰ Em contraste com o que é observado para o íon Eu(III), o íon Sm(III) tem suas propriedades luminescentes pouco estudadas, isso devido a sua estrutura eletrônica mais complexa, que gera estados pelo menos duplamente degenerados quando inserido em um campo ligante.^{11,12} Porém, seu nível emissor ${}^4\text{G}_{5/2}$ é próximo em energia do tripleto de diversos ligantes orgânicos, podendo gerar compostos de coordenação de alta intensidade de emissão devido a transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$ ($J = 5/2; 7/2; 9/2$ e $11/2$), na região de cor laranja.¹³

Especialmente quanto a classificação dos compostos de coordenação, os íons lantanídeos são denominados como ácidos duros, e estabelecem ligação de caráter iônico em preferência por ligantes com sítios que contém átomos eletronegativos como carboxilatos,¹⁴⁻¹⁶ fosfinatos¹² e β -dicetonatos.^{17,18} A presença do ligante, além de relaxar a regra de Laporte, pode auxiliar no processo de sensibilização do metal através do efeito antena,^{19,20} transferindo energia de seu nível excitado para o metal. As condições necessárias para esse mecanismo são bem estabelecidas na literatura e dependem da posição do estado tripleto do ligante, que deve estar posicionado acima do nível emissor do lantanídeo.²¹ Alguns estudos ainda reportam e avaliam que a distância adequada entre o doador e receptor também é fator que pode ser considerado nesse mecanismo.^{2,22,23}

O (1-(4-metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil) propano-1,3-diona), butil metoxi-dibenzoil-metano ou avobenzona (bmdm), é uma molécula em potencial para coordenação em lantanídeos, pois possui alta absorvidade molar e absorção na região ultravioleta, atuando como uma antena eficiente. Têm sido amplamente utilizada na composição de protetores solares²⁴ e foi pouco reportada na literatura em compostos de coordenação, entretanto, apresenta-se promissora para a investigação das propriedades espectroscópicas de compostos tris e tetrakis β -dicetonatos, sobretudo por ser um ligante comercial de baixo custo. Os compostos de coordenação são obtidos por rotas sintéticas simples e exibem elevada estabilidade térmica e pureza de

*e-mail: renataadati@utfpr.edu.br

cor.^{18,25-27} Dentre as aplicações, OLEDs contendo tris beta-dicetonados foram empregados para a construção de dispositivos bicamadas e tricamadas que exibem alta pureza de cor.²⁶ Para a confecção de filmes de Langmuir-Blodgett luminescentes, foram investigados na proposta de sistemas mistos, ou por alteração de substituintes (R) da beta-dicetona bmdm.^{28,29}

Embora as propriedades fascinantes dos compostos de coordenação luminescentes, existem muitos relatos sobre a dificuldade na obtenção de monocristais, ocasionados principalmente pelo grande volume desses compostos. Nesse sentido, ferramentas para o design de compostos de coordenação podem ser utilizadas para determinar suas geometrias do estado fundamental, como, por exemplo, o modelo *Sparkle/RM1 (Recife Model I)*,³⁰ uma reparametrização do *Sparkle/AM1 (Austin Model I)*. Esses modelos estão implementados no programa MOPAC2016,³¹ que apresenta as vantagens de um modelo semiempírico, como baixo custo computacional e resultados que podem ser comparáveis a de outros métodos. Especialmente quando aplicado para os lantanídeos, expande a possibilidade de aplicações, pois no desenvolvimento do modelo RM1, uma maior diversidade de compostos foi usada em relação aos modelos semiempíricos anteriores.

Frente ao exposto, neste trabalho temos por objetivo explorar a síntese e propriedades espectroscópicas do íon Eu(III) e Sm(III) inseridos em diferentes ambientes químicos da beta-dicetona bmdm e ligantes ancilares (phen ou bipy). Buscamos, ainda, oferecer divulgação para amplo uso dos parâmetros de Judd-Ofelt para compostos de coordenação de Sm(III), determinados a partir do espectro de absorção. A modelagem semiempírica será utilizada como ferramenta para a elucidação estrutural, e as comparações entre os resultados experimentais e teóricos serão discutidas e avaliadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Para a obtenção das soluções aquosas de cloretos de lantanídeos foi realizada a digestão dos óxidos de lantanídeos (Eu₂O₃, Sm₂O₃ ou Gd₂O₃) 99,9%, procedência Sigma-Aldrich, com volume estequiométrico de HCl concentrado, procedência Hexis Científica®. O pH das soluções foi ajustado com hidróxido de amônio 0,1 mol L⁻¹ em torno de 4,0-4,5. A beta-dicetona (bmdm), procedência Neoheliopan, 98%, foi utilizada para a síntese dos tris beta-dicetonados contendo os ligantes ancilares (bipy) e (phen) 99%, procedência Sigma-Aldrich.

Síntese dos compostos de coordenação

[Ln(bmdm)₃(H₂O)₂]

Inicialmente o ligante Hbmdm (3,0 mmol) foi dissolvido em etanol e neutralizado com solução aquosa de NaOH (1,0 mol L⁻¹) na proporção 1:1 para a formação do enolato correspondente (bmdm⁻). A solução aquosa de LnCl₃ (1,0 mmol) (Ln(III) = Eu, Sm ou Gd) foi, então, adicionada lentamente à solução do ligante, na proporção 1:3 (Ln:bmdm). A reação foi conduzida sob agitação a 60 °C por 2 h. Identificou-se a formação de precipitado amarelo, o produto foi filtrado e lavado com água deionizada e posteriormente seco em dessecador. O rendimento da síntese foi de 76-82%.

[Ln(bmdm)₃(L)]

Os complexos [Ln(bmdm)₃(L)], (L) = phen ou bipy, foram preparados a partir de soluções etanólicas do aquo-complexo e ligante desejado na razão molar (1:1) e submetidos a agitação magnética por 2 h a 60 °C. O produto obtido foi filtrado e lavado com etanol. Os rendimentos com substituintes bipy ou phen foram calculados entre 60-72% para os beta-dicetonados de európio, samário ou gadolínio.

Caracterização dos compostos

As análises elementares de C, H e N foram realizadas em microanalisador Perkin Elmer modelo 2400. Os teores de lantanídeo foram determinados por titulação complexométrica com solução padrão de ácido etileno diamino tetra-acético (edta) 0,01 mol L⁻¹ em solução tamponada ácido acético/acetato (pH = 5,9) utilizando Alaranjado de Xilenol como indicador.³² As curvas de análise termogravimétrica (TG) foram registradas em analisador térmico TA modelo STD 1960, utilizando aproximadamente 7 mg de amostra em cadinho de platina e Al₂O₃ como referência, atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 600 °C. Espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer, FT-IR SPECTRUM 2000, com transformada de Fourier. Os ligantes e compostos sintetizados foram dispersos em KBr, e submetidos a pressão de aproximadamente 10 kbar em prensa uniaxial para a conformação de pastilhas.

Os espectros de emissão e excitação dos complexos na forma de pó foram obtidos a ~77 e ~298 K em espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222, em configuração *front-face* e utilizando lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação. Para a determinação dos tempos de vida de emissão, as curvas de decaimento de emissão foram registradas no mesmo equipamento, com excitação na banda do ligante utilizando como fonte de excitação lâmpada de xenônio pulsada de 150 W. Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) dos compostos de Eu(III) foram calculados a partir dos espectros de emissão dos compostos registrados em temperatura ambiente. Para o estudo comparativo, o espectro de absorção no infravermelho próximo dos complexos de Sm(III) foram registrados a partir de pastilhas de KBr com proporção 100:6 (m/m) KBr:complexo em equipamento Cary 5G.¹⁰

As geometrias do estado fundamental foram obtidas utilizando o modelo *Sparkle/AM1* implementado no *software* MOPAC2016, usando as palavras-chave: *AMI, SPARKLE, XYZ, BFGS, PRECISE, GNORM=0, CHARGE=0*. A partir da estrutura otimizada os estados excitados foram calculados utilizando INDO/S-CIS, com lantanídeo representado por uma carga 3+, no programa ORCA versão 2.0.8.³³ Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, taxas de transferência de energia e eficiência quântica teóricos, foram obtidos com as equações adequadas implementadas no pacote LUMPAC versão 1.3.0.³⁴

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por análise elementar (CHN) e titulação complexométrica (Tabela 1S) indicam que a estequiometria dos compostos corroboram às propostas inicialmente, segundo a proporção 1:3:1 de Ln(III):bmdm:L. Nas curvas de análise termogravimétrica (TG) dos tris-complexos de európio contendo os ligantes ancilares bipy ou phen, presentes na Figura 1S, identifica-se que o início de eventos de decomposição dos compostos ocorre respectivamente em 215 e 375 °C, resultado que confirma a efetiva substituição de moléculas de água.

Cabe destacar que a maior estabilidade térmica dos compostos atende alguns dos requisitos para a construção de dispositivos OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*) na deposição a partir do método de evaporação térmica resistiva. A estabilidade dos compostos preserva propriedades da camada emissora do dispositivo, já que a deposição de um filme fino ocorre na fase de vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*) ao se aquecer o material a baixa pressão (10⁻³ Pa) e a uma temperatura na qual sua pressão de vapor é alta o suficiente para que suas partículas possam difundir da fonte para o substrato onde será depositado.²⁶ Neste trabalho, os compostos contendo o ligante phen são ligeiramente mais estáveis termicamente em relação ao composto

contendo bipy e resultam na decomposição completa em temperatura próxima de 500 °C. A decomposição térmica de complexos análogos de Sm(III) exibem perfis de decomposição semelhantes.

Na Figura 1 estão apresentados os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos compostos de Eu(III). A alteração do perfil espectral na região entre 1640-1580 cm^{-1} nos compostos de coordenação indica a coordenação do ligante bmdm, uma vez que essas bandas são relacionadas aos modos vibracionais simétricos e assimétricos da ligação C=O no tautômero ceto e C-O do enol da beta-dicetona, em que na sua forma livre observa-se um perfil largo da banda, ocasionado pela presença da ligação de hidrogênio intramolecular; e que ao coordenar-se ao metal tem os modos vibracionais alterados e, portanto, o perfil da banda torna-se mais estreito. Além da mudança no perfil da banda, o deslocamento de 12 cm^{-1} para menores números de onda nos espectros dos complexos indica o enfraquecimento da ligação C=O devido à coordenação característica do modo de coordenação bidentado quelante, comum para complexos beta-dicetonatos de lantanídeos. Outro indicativo desse modo de coordenação pelo íon enolato é a presença de bandas $\nu(\text{C}=\text{C})$ mais intensas na região de 1550-1500 cm^{-1} no espectro dos complexos em relação ao ligante.³⁵

Ao comparar espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{L})]$ com o precursor aquo, observam-se desdobramentos e intensificação de bandas, principalmente na região entre 1600 e 1550 cm^{-1} , correspondente aos modos vibracionais das ligações C=C, C=N e C=O, que indicam mudança do ambiente químico, ocasionados pela inserção do ligante orgânico L = bipy ou phen.³⁶ Os espectros de absorção na região do infravermelho do ligante livre e dos compostos beta-dicetonatos de Sm(III) apresentam perfis semelhantes aos dos análogos de európio e estão disponíveis no Material Suplementar.

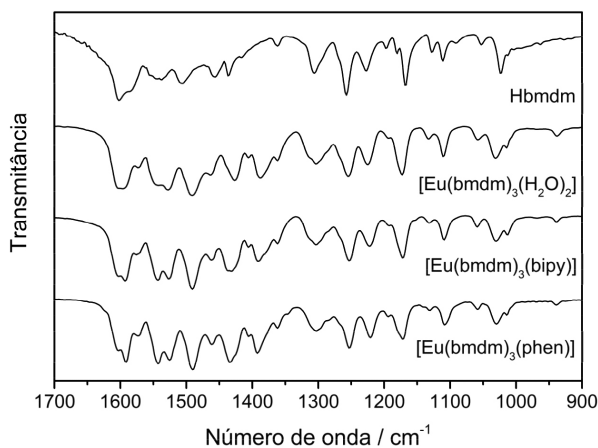


Figura 1. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, de 1700 a 900 cm^{-1} , do ligante Hbmdm e complexos tris beta-dicetonatos de európio

As geometrias do estado fundamental de cada composto de Eu(III) foram determinadas pelo método *Sparkle/AM1*,³⁷ implementado no programa MOPAC2016 (Figura 2). A distância média obtida para as ligações Eu-O do ligante bmdm e Eu-N de phen ou bipy, obtidos por esse método, foram 2,38 Å e 2,52 Å, respectivamente. Se comparado com as distâncias de ligação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, de geometria análoga,³⁸ observa-se pequeno desvio dos valores experimentais. Além disso, os comprimentos de ligação calculados utilizando diferentes parametrizações da aproximação *Sparkle* para o complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})]$ quando comparado com resultados obtidos por Raio-X de monocristal do mesmo complexo demonstraram erro inferior a 2%.²⁷ Portanto, os resultados obtidos neste trabalho exibem distâncias de ligação calculadas pelo modelo

Sparkle/AM1 próximas dos obtidos experimentalmente para um composto de geometria semelhante, e evidencia que esse é um método confiável para a predição de estruturas e propriedades.³⁹ A coordenada esférica de cada átomo diretamente coordenado está presente nas Tabelas 3S e 4S do Material Suplementar.

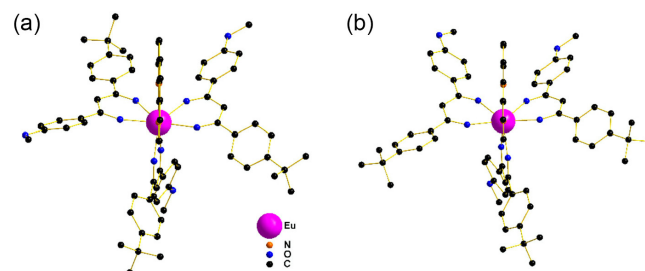


Figura 2. Geometrias do estado fundamental dos compostos (a) $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{bmbm})_3(\text{bipy})]$

Os espectros de excitação dos compostos $[\text{Eu}(\text{bmbm})_3(\text{phen})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$, obtidos monitorando a transição hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em ~612 nm (Figura 3S), apresentam bandas largas relacionadas à absorção dos ligantes, resultado da atuação destes como antenas. O perfil dos espectros é semelhante, entretanto um deslocamento para maiores comprimentos de onda é observado para banda atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo C=O do composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$, o que pode indicar uma interação mais forte deste grupo com o metal. É possível também observar a linha correlacionada à transição $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ em 464 nm em ambos espectros.

Os espectros de emissão (Figura 3) exibem linhas atribuídas às transições $f-f$ intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ dos compostos. Observa-se, em todos os espectros, a predominância da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em relação à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que indica que os mecanismos de dipolo elétrico forçado são predominantes em relação aos mecanismos de dipolo magnético nesses complexos. Consequentemente, pode-se concluir que o íon Eu(III) se encontra em sítios de simetria sem centro de inversão.⁴

A mudança do perfil espectral sugere diferente microsimetria ao redor do íon Eu(III). Ao inserir um novo ligante (bipy ou phen) na esfera de coordenação, observa-se maior número de linhas, resultado de um campo ligante de baixa simetria. Em destaque, a única transição atribuída a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ revela que existe pelo menos um sítio de simetria com ausência de um centro de inversão em torno do íon Eu(III).⁴ A partir do valor do centroide dessa transição é também possível determinar o grau de covalência da ligação Eu-O; quanto menor for o valor do centroide, maior será o grau de covalência. A partir dessa análise, é possível afirmar que no composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ (17294 cm^{-1}) a ligação Eu-O tem menor caráter covalente do que no composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ (17229 cm^{-1}).⁴⁰

Para o complexo com ligante bipy, observa-se um desdobramento dessa transição, que pode estar relacionado à presença de outro sítio de emissão, ou seja, que alguns centros luminescentes podem estar inseridos em ambientes químicos de diferente simetria.

Os espectros de excitação dos compostos de Sm(III), de forma análoga aos de Eu(III), também exibem bandas largas referentes às transições dos ligantes, quando monitorados no comprimento de onda da transição sensível $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$. Os espectros de emissão (Figura 4) exibem linhas atribuídas às transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$, onde $J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$. Quando excitado no comprimento de onda de absorção dos ligantes, a presença de $J+1/2$ linhas indica que há ao menos um sítio de simetria. A maior intensidade das emissões que ocorrem pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado com relação à transição por dipolo magnético ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, não afetada pelo campo elétrico em torno do íon), indica que os ligantes induzem um ambiente de alta

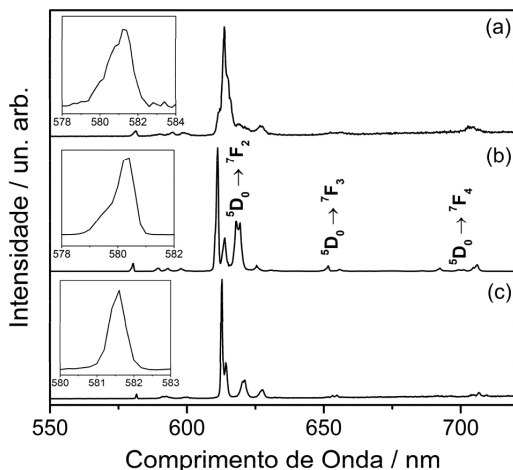


Figura 3. Espectros de emissão dos compostos $[Eu(bmdm)_3(H_2O)_2]$ (a), $[Eu(bmdm)_3(bipy)]$ (b) e $[Eu(bmdm)_3(phen)]$ (c), obtidos a ~ 77 K. Em destaque transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$

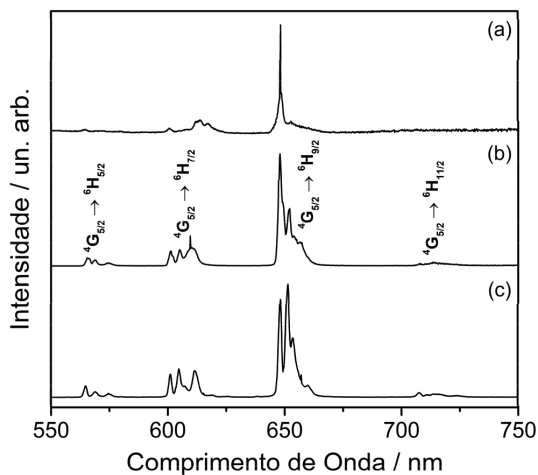


Figura 4. Espectros de emissão dos compostos $[Sm(bmdm)_3(H_2O)_2]$ (a), $[Sm(bmdm)_3(bipy)]$ (b) e $[Sm(bmdm)_3(phen)]$ (c), obtidos a ~ 77 K

polarizabilidade e de baixa simetria, relaxando as regras de seleção e tornando transições antes proibidas em permitidas.

Parâmetros de intensidade experimentais utilizando o espectro de emissão do Eu(III) e de absorção do Sm(III)

Não é comum a obtenção dos valores de Ω_λ de compostos de coordenação de Eu(III) a partir do seu espectro de absorção, isso porque as fracas transições intra-configuracionais *f-f* desse íon encontram-se majoritariamente na região do ultravioleta e visível, sendo encobertas por absorções de ligantes. Porém, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Eu(III) podem ser obtidos experimentalmente através do espectro de emissão do composto, devido à característica única de sua configuração eletrônica.

A intensidade de uma transição no espectro de emissão é dada pela Equação 1, em que $\hbar\omega$ é a energia da transição, A é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein e N é a população do estado emissor.

$$I = \hbar\omega AN \quad (1)$$

Admitindo que todos os estados J são populados igualmente, ou seja, que N é igual para todas as transições, é possível rearranjar a equação e determinar a expressão para A_{0J} de uma transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4$), de acordo com a Equação 2.³⁹ Nessa equação, toma-se como referência a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, pois essa é insensível ao ambiente

químico, visto que é permitida somente por dipolo magnético. Portanto, ao admitir que $N_{02} = N_{01}$ e que a energia de transição experimentalmente é equivalente ao baricentro da transição, ou seja, $\hbar\omega = \sigma$, temos que:

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \right) \quad (2)$$

em que $A_{01} = 50 \text{ s}^{-1}$, sob um índice de refração $n = 1,5$; I_{0J} é a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4$) e I_{01} corresponde a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, obtidos pela área integrada de cada banda no espectro de emissão; e σ_{01} é o baricentro de cada transição correspondente.

A partir do valor de A_{0J} é possível calcular o valor dos parâmetros de intensidade experimentais, Ω_λ , de acordo com a equação 3. Em que a expressão correta para o fator de correção de Lorentz é,

$$\chi = \frac{n \left\{ (n^2 + 2) \right\}^2}{9}, \quad n = 1,5 \text{ é o índice de refração e os elementos de matriz do operador unitário } \langle {}^7F_J \| U^J \| {}^5D_0 \rangle \text{ dos quais os valores são } 0, 0032 \text{ e } 0, 0023 \text{ para } J = 2 \text{ e } J = 4, \text{ respectivamente.}$$

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 \cdot A_{0J}}{4e^2 \cdot \omega^3 \cdot \chi \langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (3)$$

A determinação dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt experimentais dos compostos de samário foi realizada segundo procedimento proposto por Monteiro *et al.*¹⁰ Para esse íon, a obtenção dos parâmetros de Judd-Ofelt não pode ser realizada a partir do espectro de emissão, pois diferente do íon Eu(III), não possui transições que atuem como referência interna. Foram utilizados os espectros de absorção na região do infravermelho próximo de pastilhas de KBr contendo os compostos. Nessa região do espectro não há transições relacionadas ao ligante ou a matriz, impedindo que ocorra interferência, além disso o KBr interage muito pouco com o complexo, e a baixa concentração dele na pastilha minimiza interações complexo-complexo. Dessa forma, os valores de Ω_J obtidos refletem apenas a influência dos ligantes diretamente coordenados ao centro metálico, sem a interferência de uma matriz.

Os espectros de absorção obtidos estão presentes na Figura 5. As bandas são atribuídas às transições permitidas por spin do estado fundamental ${}^6H_{5/2}$ para estados excitados 6F_J ($J = 1/2; 3/2; 5/2; 7/2; 9/2$ e $11/2$) e ${}^6H_{11/2}$.

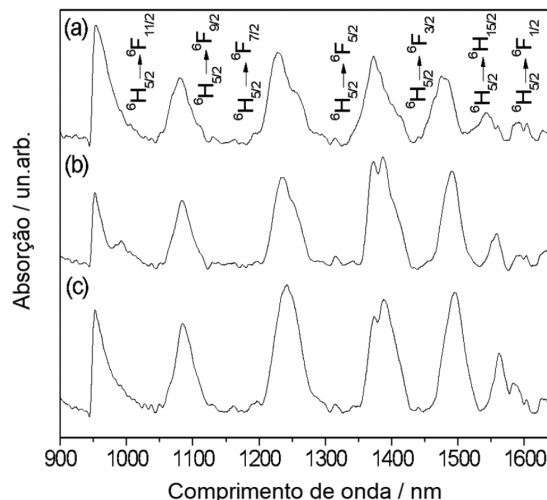


Figura 5. Espectros de absorção dos complexos (a) $[Sm(bmdm)_3(H_2O)_2]$, (b) $[Sm(bmdm)_3(phen)]$ e (c) $[Sm(bmdm)_3(bipy)]$

A força do oscilador de uma dada transição é obtida experimentalmente pela equação 4.

$$P_{\text{exp}} = \frac{m \cdot c}{\pi \cdot e^2 \cdot N} \int \alpha(\nu) \cdot d\nu \quad (4)$$

em que m e e são a massa e a carga elementar do elétron, respectivamente, c é a velocidade da luz, N é a densidade de íons lantanídeos (íon cm^{-3}) e $\int \alpha(\nu) d\nu$ é a área integrada da transição em um espectro do coeficiente de absorção (α/cm^{-1}) versus frequência (ν/s^{-1}).

A força desse oscilador pode também ser obtida teoricamente a partir da equação 5, negligenciando a contribuição de transições que ocorrem pelo mecanismo de dipolo magnético. Nessa equação, ν é a frequência da transição, h é a constante de Plank, J é o número quântico de momento angular total inicial e S_{ed} , dado pela equação 6, é a força da transição, em que o termo $\left\langle aJ \left\| U^{(\lambda)} \right\| bJ' \right\rangle^2$ são os elementos da matriz reduzida ao quadrado, determinados por Carnall *et al.*⁴¹

$$P_{\text{calc}} = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \nu}{3 \cdot h \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot e^2 \cdot n^2} [\chi_{ed} \cdot S_{ed}] \quad (5)$$

$$S_{ed} = e^2 \cdot \sum_{\lambda}^{2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle aJ \left\| U^{(\lambda)} \right\| bJ' \right\rangle^2 \quad (6)$$

Para cada um dos valores experimentais haverá um correspondente teórico, dessa forma, através da relação obtida na equação 7, os valores dos parâmetros de intensidade poderão ser obtidos por um sistema de equações. Na equação, a constante C é dada por $C = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \nu \cdot \chi_{ed}}{3 \cdot h \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot n^2}$.

$$P_{\text{exp}} = P_{\text{calc}} \leftrightarrow P_{\text{exp}} = C \cdot \left[\left(\Omega_2 \left\langle aJ \left\| U^{(2)} \right\| bJ' \right\rangle^2 \right) + \left(\Omega_4 \left\langle aJ \left\| U^{(4)} \right\| bJ' \right\rangle^2 \right) + \left(\Omega_6 \left\langle aJ \left\| U^{(6)} \right\| bJ' \right\rangle^2 \right) \right] \quad (7)$$

A partir dos parâmetros de intensidade, outros parâmetros espectroscópicos podem ser calculados, como taxa radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}) de energia, e eficiência quântica (η). A expressão que determina A_{rad} é a descrita pela equação 8.

$$A = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot \nu^3}{3 \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot h \cdot c^3} [\chi_{ed} \cdot S_{ed}] \quad (8)$$

Nas equações 9 e 10, temos a relação entre as taxas radiativas de energia e o tempo de vida do estado emissor (τ) e eficiência quântica (η).

$$A_{\text{tot}} = \frac{1}{\tau} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (9)$$

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (10)$$

Os parâmetros de Judd-Ofelt obtidos para os compostos de coordenação sintetizados estão dispostos na Tabela 1.

Os tempos de vida dos estados emissores monitorando as transições de $\Delta J = 2$ seguiram ajuste monoexponencial. Houve um incremento no tempo de vida dos compostos contendo bipy ou phen em relação ao aquo-complexo precursor. Esse resultado é atribuído à minimização dos processos não radiativos causados pelo acoplamento vibrônico das vibrações O-H.

Ao comparar valores de eficiência quântica dos compostos, os resultados obtidos para compostos de Sm(III) são muito inferiores aos análogos de Eu(III). Esse fato pode ser justificado pela presença de transições entre o estado emissor ${}^4G_{5/2}$ e os níveis 6F_J ($J = 1/2; 3/2; 5/2; 7/2; 9/2$ e $11/2$), que são próximos em energia do nível fundamental 6H_1 , e ocorrem na região do infravermelho próximo, não sendo inclusas no cálculo das taxas radiativas. Os compostos utilizando ligante phen demonstraram os maiores valores de eficiência quântica, o que indica menores taxas de decaimento não-radiativo na presença desse ligante. Para os complexos análogos de gadolínio, nos espectros de emissão registrados a baixas temperaturas foi obtida a energia dos níveis tripletos 19045, 19955 e 20181 cm^{-1} , respectivamente para $[\text{Gd}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Gd}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ e $[\text{Gd}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ (Figura 4S Material Suplementar). Esse resultado está de acordo com o observado para compostos de Eu(III) e Sm(III), em que a inserção do ligante fenantrolina ou biperidina alterou o estado tripleto, bem como rigidez do sistema, favorecendo a transferência de energia para os estados emissores dos metais.

Quanto aos parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_2 está relacionado à simetria local do lantanídeo. É observado um aumento do valor de Ω_2 quando há presença dos ligantes bipy ou phen, que indica diferentes ambientes de coordenação em torno dos íons Eu(III) e Sm(III).

Entretanto, para os compostos contendo Sm(III), observa-se que o composto contendo ligante phen possui maior valor de Ω_2 , o que sugere menor simetria do ambiente de coordenação para esta espécie em relação a $[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$. Na série de complexos contendo a beta-dicetona 2-tenoiltrifluoroacetona (tta) reportados na literatura, o observado foi um ambiente menos simétrico para o composto $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{bipy})]$.¹⁰ Além disso, ao comparar valores de Ω_2 e Ω_4 dos complexos contendo ligantes ancilares bipy e phen, observou-se diferença mais acentuada do que a obtida neste trabalho, que está relacionada à natureza das interações e do ambiente químico imposto pela β -dicetona tta devido aos grupos CF_3 , mais polarizantes, que modificam o ambiente químico de maneira mais intensa, em contraste com ligante bmdm.²⁵

Interações de longo alcance bem como simetria local são relacionadas ao parâmetro Ω_4 . Para este trabalho, ambos os complexos contendo o ligante phen apresentaram os maiores valores de Ω_4 , o que indica que há fortes interações π - π entre os ligantes bmdm e phen. Os grupos doadores ligados aos anéis aromáticos da β -dicetona induzem

Tabela 1. Valores experimentais de Ω_2 , Ω_4 , taxas radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}) de emissão, tempo de vida (τ) e rendimento quântico (η)

	$\Omega_2 / 10^{20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{20} \text{ cm}^2$	$A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$	τ / ms	$\eta (\%)$
$[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	19,9	4,6	714,8	2226,4	0,34	24,3
$[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$	28,2	6,0	982,8	425,7	0,71	69,8
$[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$	29,7	4,3	1010,6	1057,2	0,48	48,9
$[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	1,62	4,30	350,3	$2,668 \times 10^4$	0,037	1,3
$[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$	2,39	9,26	608,3	$1,663 \times 10^4$	0,058	3,5
$[\text{Sm}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$	1,90	4,64	378,7	$1,629 \times 10^4$	0,060	2,3

elétrons que fortalecem a interação de longo alcance com ligante phen, que é altamente conjugado.

Parâmetros de intensidade teóricos para o íon Eu(III) e taxas de transferência de energia

Os parâmetros de intensidade teóricos podem ser obtidos através de equações desenvolvidas conforme a teoria de intensidades espectrais $4f-4f$.⁴² A obtenção dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt teóricos é feita pelo ajuste dos valores de fator de carga e polarizabilidade dos átomos ligantes. Esses valores são ajustados para garantir que os parâmetros de Judd-Ofelt calculados sejam os mais próximos possíveis aos obtidos experimentalmente. E a partir dos estados excitados calculados através do *software* ORCA,³³ utilizando o método INDO/CIS, das equações desenvolvidas por Malta, e dos parâmetros de intensidade obtidos teoricamente, é possível calcular as taxas de transferência de energia entre ligante e metal. Todas essas equações estão implementadas no *software* LUMPAC.³⁴

A comparação entre parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt experimentais e teóricos está presente na Tabela 2, bem como os valores calculados da distância entre centro doador e aceitador (R_L). Observa-se concordância entre os resultados, indicando que os métodos aqui utilizados podem ser usados para prever propriedades de sistemas similares.

No diagrama da Figura 6, e na Tabela 3, estão presentes as taxas de transferência de energia entre metal e ligante. Nota-se que o valor próximo de R_L obtido para os dois complexos gera taxas de transferência de mesma ordem de grandeza. Há uma maior tendência da transferência de energia do nível tripleto (T) para o nível 5D_0 em ambos os complexos, as transferências $T \rightarrow ^5D_1$, também possuem altas taxas. Para o composto $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$, há uma menor taxa de transferência de energia a partir do nível T para os níveis 5D_0 e

5D_1 . Esse resultado pode estar associado à menor rigidez do sistema, bem como ao nível tripleto mais alto, observado nos compostos de Gd(III), e pode explicar o fato da eficiência quântica observada para esse complexo ser menor em comparação com $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$.

CONCLUSÕES

Os compostos de coordenação tris beta-dicetonados contendo diferentes ligantes ancilares são de fácil rota sintética e os ligantes selecionados atuam como antena ao transferir energia aos centros metálicos de forma eficiente, gerando compostos de intensa emissão. Através da análise espectroscópica e computacional dos parâmetros de Judd-Ofelt experimentais para Eu(III) e Sm(III), e também teóricos para complexos de európio, observam-se indícios de diferenças causadas nos ambientes químicos ao redor do metal em função dos ligantes coordenados. Maiores valores de eficiência quântica foram identificados para os complexos contendo phen. Por análise teórica, pode-se atribuir maiores taxas de transferência de energia a partir do tripleto correspondente. De forma análoga, compostos com bipy possuem maior retro-transferência da energia. Para os compostos de samário, transições características na região do infravermelho próximo permitidas por spin ocasionaram um menor valor desse parâmetro em relação aos análogos de európio. A interação de longo alcance entre orbitais π do ligante phen levaram a um valor superior de Ω_4 para esses compostos. O ambiente mais covalente e menos simétrico em compostos contendo phen ou bipy ocasionou valores de Ω_2 maiores em comparação com aquo-complexos. O cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt a partir dos espectros de absorção no infravermelho próximo dos compostos de samário mostrou ser uma metodologia viável para análise desses parâmetros, e a utilização de resultados teóricos para comparação e discussão do

Tabela 2. Comparação entre parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt experimentais e teóricos e valores de R_L

Complexo	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$		$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$		$R_L / \text{Å}$
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	
$[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]^*$	29,6	29,7	5,0	4,6	5,2709
$[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]**$	28,2	28,2	6,0	6,0	5,2293

* S = 29730 cm^{-1} e T = 19610 cm^{-1} . **S = 29650 cm^{-1} e T = 19560 cm^{-1} .

Tabela 3. Taxas de transferência de energia

Complexo	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	k_3 / s^{-1}	k_4 / s^{-1}	k_5 / s^{-1}	k_6 / s^{-1}
$[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$	$2,14 \times 10^2$	$4,59 \times 10^{-19}$	$3,73 \times 10^3$	$2,83 \times 10^2$	$5,20 \times 10^3$	$9,64 \times 10^2$
$[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$	$6,18 \times 10^3$	$1,01 \times 10^{-11}$	$3,23 \times 10^3$	$2,02 \times 10^2$	$4,46 \times 10^3$	$6,82 \times 10^2$

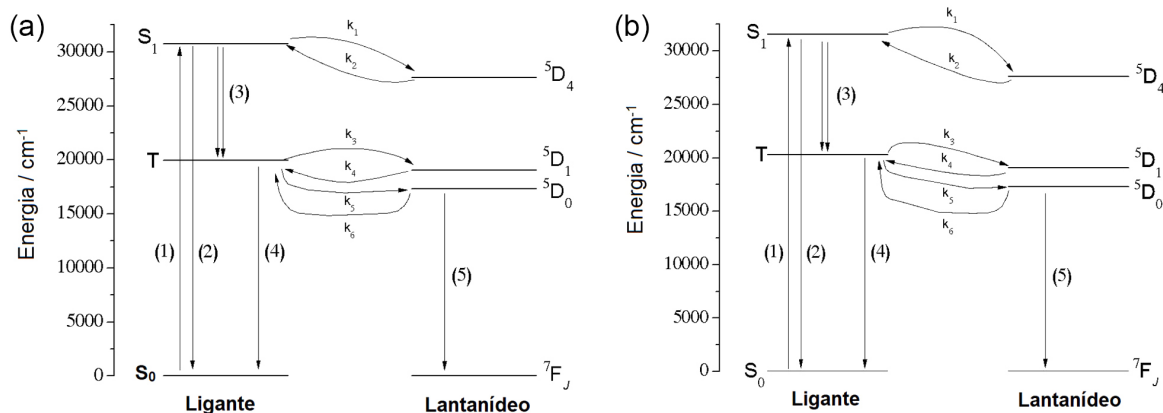


Figura 6. Posição dos níveis singleto fundamental (S_0), singleto excitado (S_1), tripleto (T), 5D_4 , 5D_1 e 5D_0 . As flechas representam os fenômenos de transferência de energia para (a) $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$

observado experimentalmente permite explorar diferentes sistemas luminescentes.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabelas e Figuras com informações sobre os sistemas utilizados neste trabalho estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro nas pesquisas e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro via Edital Universal MCTI/CNPq N° 01/2016 (Processo:424462/2016-8). Os autores agradecem ao LAMAQ - UTFPR pela utilização do equipamento (FT-IR) durante a realização deste trabalho. M. I. X. S. agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

REFERÊNCIAS

- Hasegawa, Y.; Wada, Y.; Yanagida, S.; *J. Photochem. Photobiol., C* **2004**, 5, 183.
- Bünzli, J.-C. G.; Eliseeva, S. V.; *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*; Springer-Verlag: Berlin, 2010; pp. 1–45.
- Cotton, S.; *Lanthanide and Actinide Chemistry*; 1st ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Rutland, 2006.
- Binnemans, K.; *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 295, 1.
- Judd, B. R.; *Phys. Rev.* **1962**, 197.
- Ofelt, G. S.; *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 511.
- Teotonio, E. E. S.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Trindade, A. C.; Najjar, R.; Streck, W.; *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 451.
- Galaço, A. R. B. S.; Lima, J. F.; Serra, O. A.; *Quim. Nova* **2018**, 41, 678.
- Terra, I. A. A.; Borrero-González, L. J.; Almeida, J. M. P.; Hernandez, A. C.; Nunes, L. A. O.; *Quim. Nova* **2020**, 43, 188.
- Monteiro, J. H. S. K.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A.; *J. Fluoresc.* **2011**, 21, 2237.
- Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Thompson, L. C.; Young, V. G.; Malta, O. L.; *J. Mol. Struct.* **2005**, 751, 85.
- Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S.; Menezes, J. F. S.; Silva, C. F. B.; Tomiyama, C. S.; Carvalho, C. A. A.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 293.
- Ugale, A.; Kalyani, T. N.; Dhoble, S. J.; *Lanthanide-Based Multifunctional Materials*; Elsevier: Amsterdam, 2018, pp. 59–97.
- Monteiro, J. H. S. K.; Formiga, A. L. B.; Sigoli, F. A.; *J. Lumin.* **2014**, 154, 22.
- Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M.; *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 743.
- Dawson, W. R.; Kropp, J. L.; Windsor, M. W.; *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 2410.
- Binnemans, K. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier B.V.: Amsterdam, 2005; Vol. 35, pp. 107–272.
- Adati, R. D.; Lima, S. A. M.; Davolos, M. R.; Jafelicci, M.; *J. Alloys Compd.* **2006**, 418, 222.
- Bünzli, J. C. G.; *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293–294, 19.
- Weissman, S. I.; *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 214.
- Latva, M.; Takalob, H.; Mikkala, V. M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J.; *J. Lumin.* **1997**, 75, 149.
- Monteiro, J. H. S. K.; De Bettencourt-Dias, A.; Sigoli, F. A.; *Inorg. Chem* **2017**, 56, 712.
- Andres, J.; Chauvin, A. S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 15981.
- Leal, L. H.; Vieno, N.; Temmink, H.; Zeeman, G.; Buisman, C. J. N.; *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 6835.
- Adati, R. D.; Monteiro, J. H. S. K.; Cardoso, L. P.; de Oliveira, D. H.; Jafelicci Jr., M.; Davolos, M. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, 30, 1707.
- Quirino, W. G.; Adati, R. D.; Lima, S. A. M.; Legnani, C.; Jafelicci, M.; Davolos, M. R.; Cremona, M.; *Thin Solid Films* **2006**, 515, 927.
- Monteiro, J. H. S. K.; Adati, R. D.; Davolos, M. R.; Vicenti, J. R. M.; Burrow, R. A.; *New J. Chem.* **2011**, 35, 1234.
- Adati, R. D.; Lima, S. A. M.; Davolos, M. R.; Jafelicci, M.; *J. Alloys Compd.* **2009**, 488, 595.
- Adati, R. D.; Pavinatto, F. J.; Monteiro, J. H. S. K.; Davolos, M. R.; Jafelicci, M.; Oliveira, O. N.; *New J. Chem.* **2012**, 36, 1978.
- Filho, M. A. M.; Dutra, J. D. L.; Cavalcanti, H. L. B.; Rocha, G. B.; Simas, A. M.; Freire, R. O.; *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10, 3031.
- Stewart, J. J. P.; MOPAC2016.
- Barge, A.; Cravotto, G.; Gianolio, E.; Fedeli, F.; *Contrast Media Mol. Imaging* **2006**, 1, 184.
- Neese, F.; *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, 4.
- Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O.; *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 772.
- Tang, R.; Zhang, W.; Luo, Y.; Li, J.; *J. Rare Earths* **2009**, 27, 362.
- Deichmann, V. A. F.; Novo, J. B. M.; Cirpan, A.; Karasz, F. E.; Akcelrud, L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 330.
- de Andrade, A. V. M.; da Costa, N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 349.
- White, J. G.; *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 16, 159.
- de Sá, G.; Malta, O.; de Mello Donegá, C.; Simas, A.; Longo, R.; Santa-Cruz, P.; da Silva, E.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 165.
- Frey, S. T.; Horrocks, W. D. W.; *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 383.
- Carnal, W. T.; *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of Trivalent Lanthanides in LaF₃*; Argonne, 1978.
- Malta, O. L.; *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 88, 353.

