



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química


Guilherme Lessa dos Santos Oliveira

**Estudo das propriedades fotoluminescentes de hidrocina-matos de
Eu³⁺ e Gd³⁺ contendo ligantes N,N-bidentados e N,N,N-tridentado**

Rio de Janeiro
2021

Guilherme Lessa dos Santos Oliveira

**Estudo das propriedades fotoluminescentes de hidrocinaamatos de Eu^{3+} e Gd^{3+}
contendo ligantes N,N-bidentados e N,N,N-tridentado**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Lippy Faria Marques

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

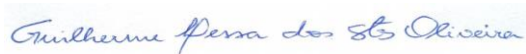
O48 Oliveira, Guilherme Lessa dos Santos.
Estudo das propriedades fotoluminescentes de hidrocinamatos de
Eu³⁺ e Gd³⁺ contendo ligantes N,N-bidentados e N,N,N-tridentado. –
2021.
102 f.

Orientador: Lippy Faria Marques.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Fotoluminescência – Teses. 2. Metais de terras raras – Teses. I.
Marques, Lippy Faria. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química. III. Título.

CDU 535.37

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou
parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



06/10/2021

Assinatura

Data

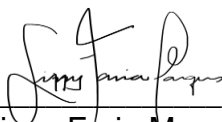
Guilherme Lessa dos Santos Oliveira

**Estudo das propriedades fotoluminescentes de hidrocinamatos de Eu^{3+} e Gd^{3+}
contendo ligantes N,N-bidentados e N,N,N-tridentado**

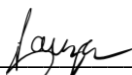
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em 05 de agosto de 2021

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Lippy Faria Marques (Orientador)
Instituto de Química - UERJ



Prof. Dr. Leonardo Aparecido De Souza
Instituto de Química - UERJ



Prof.^a Dr.^a. Flávia Cavalieri Machado
Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora

Rio de Janeiro
2021

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Edinai e Celino, e meu irmão, Diego, que sempre me incentivaram ao longo de toda a minha caminhada acadêmica e profissional.

Dedico também a todos os professores que tive ao longo da minha caminhada acadêmica

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por sua infinita misericórdia e permitir que chegasse até aqui, meu Deus, meu Refúgio e minha Fortaleza. A Deus toda honra, toda glória e todo louvor.

À minha família, minha base e meu alicerce, de quem recebi todo apoio e incentivo.

Ao meu orientador, professor Dr. Lippy Faria Marques por toda dedicação, atenção, todo ensinamento, todo incentivo e por acreditar que podemos ir sempre além e alcançar voos inimagináveis.

Ao professor Marcos Vinícius Colaço por todo apoio, incentivo, atenção e pela parceria com nosso trabalho se fazendo sempre presente e solícito.

Aos professores: Ângela, Juliana, Mônica, Maurício, Marcos Costa, Nakédia, Ivana, Jaqueline; pela contribuição de cada um nessa trajetória. Cada conhecimento, cada detalhe abordado é de suma importância em minha formação. Minha gratidão aos meus queridos professores.

Aos incríveis amigos que fiz no Instituto de Química, Emmanuel, meu irmãozão de laboratório. Luiz Claudio, meu parceirão, meu amigão de café. Aos queridos Júlio, Renan, Carla, Júlia, Jorge, Lucas, Douglas, Bruno, Adriano, Elisson, Amanda, Handerson, Rayanne e Ana Cristina.

A todos que colaboraram de forma direta e indireta nessa caminhada.

Ao secretário Luiz por ser sempre solícito e disposto a ajudar.

A Universidade do Estado do Rio de Janeiro pela oportunidade de crescimento acadêmico.

À FAPERJ pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa.

Ó profundidade das riquezas, tanto da sabedoria, como da ciência de Deus!
Quão insondáveis são os seus juízos, e quão inescrutáveis, os seus caminhos!

Por que quem me compreendeu o intento do Senhor? Ou quem foi seu
conselheiro?

Ou quem lhe deu primeiro a Ele, para que lhe seja recompensado?
Porque Dele, e por Ele, e para Ele são todas as coisas; glória, pois, a Ele
eternamente. Amém!

Bíblia Sagrada – Romanos 11: 33 – 36.

RESUMO

OLIVEIRA, Guilherme Lessa dos Santos. *Estudo das propriedades fotoluminescentes de hidrocinaamatos de Eu^{3+} e Gd^{3+} contendo ligantes N,N -bidentados e N,N,N -tridentado*. 2021. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

O estudo sobre os compostos de coordenação de íons lantanídeos tem se tornado a cada dia mais explorado, devido à sua enorme variedade de aplicações, sejam elas catalíticas, biológicas, magnéticas, óticas, dentre outras. Uma das principais características dos compostos de coordenação de lantanídeos é sua propriedade fotoluminescente e, assim, esses compostos apresentam enorme potencial para atuarem como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs). Portanto, o presente trabalho tem como proposta a síntese, caracterização estrutural e estudo fotoluminescente de seis compostos de coordenação de lantanídeos (Eu^{3+} e Gd^{3+}) derivados do ácido hidrocinâmico e contendo ligantes ancilares, tais como: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy), batofenantrolina (bath) e 2,2':6',2''-terpiridina (terpy). Tais compostos foram sintetizados e devidamente caracterizados pelas técnicas: análise elementar (%C, H, N), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios X pelo método de policristal. O estudo fotofísico dos complexos de Eu^{3+} foram obtidos através dos espectros de excitação e de emissão (295 e 77 K), tempo de vida do estado emissor do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$) e fosforescência dos respectivos compostos de Gd^{3+} . O processo de transferência de energia foi completamente elucidado com a obtenção de cálculos teóricos pelo método SPARKLE, fornecendo as taxas de transferências e retro-transferência de energia entre os diversos níveis de energia em tais compostos. Adicionalmente, pode ser obtida uma relação estrutura-fotoluminescência dos compostos estudados, evidenciada por meio dos valores dos parâmetros de intensidades experimentais de (Judd-Ofelt) Ω_2 e Ω_4 .

Palavras-chave: Lantanídeos. Luminescência. Complexos. Ácido hidrocinâmico.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Guilherme Lessa dos Santos. *Study of the photoluminescent properties of Eu^{3+} and Gd^{3+} hydrocinnamates containing N,N -bidentates and N,N,N -tridentate ligands*. 2021. 102 f. Dissertação (Mestrado Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

The study on lanthanide ions coordination compounds has become increasingly explored, due to its enormous variety of applications, be they catalytic, biological, magnetic, optical, among others. One of the main characteristics of lanthanide coordination compounds is their photoluminescent property and, thus, these compounds have enormous potential to act as Light Converting Molecular Devices (DMCLs). Therefore, the present work proposes the synthesis, structural characterization and photoluminescent study of six coordination compounds of lanthanides (Eu^{3+} and Gd^{3+}) derived from hydrocinnamic acid and containing ancillary ligands, such as: 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-dmbpy), batophenanthroline (bath) and 2,2':6',2''-terpyridine (terpy). Such compounds were synthesized and properly characterized by techniques: elementary analysis (% C, H, N), infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction using the polycrystalline method. The photophysical study of the Eu^{3+} complexes were obtained through excitation and emission spectra (295 and 77 K), Eu^{3+} lifetime of the emitting state and phosphorescence of the respective Gd^{3+} compounds. The energy transfer process was completely elucidated by obtaining theoretical calculations by the SPARKLE method, providing the energy transfer and back-transfer rates between the different energy levels in such compounds. Additionally, a structure-photoluminescence relationship of the studied compounds can be obtained, evidenced by the values of the parameters of the Ω_2 and Ω_4 experimental intensities (Judd-Ofelt parameters).

Keywords: Lanthanides. Luminescence. Complexes. Hydrocinnamic acid.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Tabela periódica – destaque para os elementos lantanídeos e terras-raras.....	22
Figura 2 –	Aparência característica de alguns óxidos de terras raras.....	23
Figura 3 –	Gráfico das funções de distribuições radiais, mostrando a natureza interna dos elétrons 4f	27
Figura 4 –	Diagrama de Jabłoński, mostrando a ocorrência do efeito antena (transferência intramolecular de energia) em um composto de coordenação de Eu^{3+}	29
Figura 5 –	Processo resumido da transferência de energia intramolecular em complexos de lantanídeos	30
Figura 6 –	(Esquerda) Esquema de formação de uma rede metalo-orgânica, através de um cátion metálico e o ligante para-benzenodicarboxilato. (Direita) uma pequena porção de uma MOF. Legenda: M, roxo; O, vermelho; C, cinza.....	33
Figura 7 –	(a) porção da MOF $[\text{EuHbtec}]_n$. (b) poliedro de coordenação para o íon Eu^{3+} , (c) modos de coordenação dos carboxilatos no ânion Hbtec^{3-} e (d) a rede 3D da estrutura MOF.....	34
Figura 8 –	Resíduos de tiros luminescentes observados nos cartuchos deflagrados (a) e (b), dentro do cano da pistola (c) e (d) e no chão do local do disparo (e). As fotos foram capturadas sob luz normal (a e c) e sob irradiação com luz UV (b, d e e)	35
Figura 9 –	Fórmulas estruturais dos AINEs cetoprofeno, naproxeno e ibuprofeno	36
Figura 10 –	(a) Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(\text{bipy})_2]$, derivado do AINE ibuprofeno e do ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina, (b)	

poliedro de coordenação e (c) sua intensa fotoluminescência vermelha. Na estrutura molecular, os átomos de hidrogênios foram omitidos, para uma melhor visualização	37
Figura 11 – Fotoluminescência em solução mista de água/etanol e no estado sólido, dos complexos de Eu^{3+} derivados de ibuprofeno e ligantes N,N'-doadores (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina).....	38
Figura 12 – Fórmula estrutural do ácido hidrocínâmico	38
Figura 13 – À esquerda: estrutura cristalina do complexo bimetálico $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$. À direita: poliedros de coordenação de ambos os íons metálicos no composto.....	40
Figura 14 – Estrutura química dos ligantes nitrogenados ancilares utilizados neste projeto.....	41
Figura 15 – Esquema de síntese dos seis (6) complexos de lantanídeos derivados do ácido hidrocínâmico com os ligantes nitrogenados selecionados	43
Figura 16 – Fotoluminescência dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (a), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_3(\text{bath})_2]$ (b) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (c), quando irradiados com luz UV, no laboratório	45
Figura 17 – Espectros do sal de sódio e dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{LN})_2]$ (1 e 3 – LN= terpy) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5) – LN = (4,4-dmbpy) e (bath)	51
Figura 18 – Espectros vibracionais nas regiões (1120 – 600 cm^{-1}) dos complexos de Eu^{3+} , ligantes ancilares e sal de sódio.	52
Figura 19 – Espectros dos ligantes nitrogenados terpy, 4,4-dmbpy e bath.....	53
Figura 20 – Difractogramas da série $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$, com Ln = Eu^{3+} e Gd^{3+}	55

Figura 21 –	Difratogramas da série $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} .	55
Figura 22 –	Difratogramas da série $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}	56
Figura 23 –	(a) Estrutura do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1); (b) Poliedro de coordenação com geometria prisma trigonal triencapuzado distorcido. [Legenda: verde (Eu^{3+}), vermelho (O), azul (N), cinza (C), branco (H)].....	58
Figura 24 –	(a) Estrutura do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3); (b) Poliedro de coordenação com geometria prisma trigonal triencapuzado distorcido. [Legenda: verde (Eu^{3+}), vermelho (O), azul (N), cinza (C), branco (H)].....	59
Figura 25 –	(a) Poliedro de coordenação com geometria prisma trigonal biencapuzado distorcido; (b) Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5); [Legenda: verde (Eu^{3+}), vermelho (O), azul (N), cinza (C), branco (H)].....	60
Figura 26 –	Modos de coordenação dos ânions carboxilatos, encontrados nos hidrocinaamatos sintetizados.....	61
Figura 27 –	(a) Estruturas moleculares dos complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) conectadas por ligação de hidrogênio clássicas e formando as unidades duplas, (b) estrutura supramolecular 1D, que se prolonga ao longo do eixo cristalográfico c.....	62
Figura 28 –	Estrutura supramolecular 1D do complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), (vista ao longo do eixo cristalográfico b) formada através das ligações de hidrogênio não clássicas do tipo (C-H \cdots O).....	63
Figura 29 –	Espectro de excitação dos hidrocinaamatos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	

	(5), no estado sólido e a 77 K.....	66
Figura 30 –	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5), no estado sólido e a 77 K. Para cada composto encontra-se a ampliação das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	67
Figura 31 –	Ambiente de coordenação do $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ 1, $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5), mostrando a influência do número de coordenação e dos modos de coordenação dos carboxilatos no grau de polarizabilidade em torno dos íons Eu^{3+}	69
Figura 32 –	Espectro de fosforescência resolvido no tempo do $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (2), na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).....	71
Figura 33 –	Espectro de fosforescência resolvido no tempo do $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (4), na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).....	72
Figura 34 –	Espectro de fosforescência resolvido no tempo do $[\text{Gd}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (6), na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).....	72
Figura 35 –	Perfil de decaimento de luminescência do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3), no estado sólido, à temperatura ambiente (297 K) e com a excitação em nível singleto do complexo.....	75
Figura 36 –	Perfil de decaimento de luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5), no estado sólido, à temperatura ambiente (297 K) e com a excitação no nível singleto do complexo.....	76
Figura 37 –	Perfil de decaimento de luminescência para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1), no estado sólido, à temperatura ambiente (297 K) e com a excitação no nível singleto do	

	complexo	77
Figura 38 –	Diagrama de transferência de energia para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1) (a), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) (b) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) (c), mostrando os canais mais prováveis para o processo de transferência de energia intramolecular	79
Figura 39 –	Diagrama de cromaticidade dos hidrocinaamatos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), mostrando suas emissões de elevada pureza. Nesta figura, estão inseridas as fotografias dos complexos (com câmera digital) exibindo a intensa fotoluminescência na região do vermelho, sob irradiação UV	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Cronologia da descoberta dos elementos lantanídeos.....	24
Tabela 2 – Elementos lantanídeos e seus estados de oxidação.....	25
Tabela 3 – Raios atômicos dos lantanídeos (picômetros, pm).....	28
Tabela 4 – Materiais e reagentes utilizados.....	42
Tabela 5 – Fórmulas moleculares dos complexos e porcentagens de C, H, N ..	49
Tabela 6 – Números de onda referentes às bandas de estiramento (ν_{CH}) alifático e aromático, e das bandas de estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos, do sal de sódio e nos complexos	50
Tabela 7 – Dados cristalográficos dos complexos $[Eu_2(cin)_6(bath)_2]$ (3) e $[Eu(cin)_3(H_2O)(terpy)].H_2O$ (5).....	56
Valores experimentais e teóricos de eficiências quânticas ($\% \eta$), rendimentos quânticos ($\% \phi$), taxas de decaimento radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}) (em s^{-1}) e parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) (em $10^{-20} cm^2$), para os hidrocinamatos de Eu^{3+} em estudo.....	74
Tabela 8 –	
Tabela 9 – Valores calculados de transferência de energia intramolecular e taxas de retro-transferência	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4,4'-dmbpy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
5,5'-dmbpy	5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina
A_{nrad}	Taxa de decaimento não radiativo
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativo
A_{total}	Taxa de decaimento total
Bath	Batofenantrolina
Bpy	2,2'-bipiridina
Cin	Íon hidrocínâmato
DMCL	Dispositivo Molecular Conversor de Luz
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
Hcin	Ácido hidrocínâmico
Ln^{3+}	Íon lantanídeo trivalente
LN	Ligante nitrogenado
LQCEL	Laboratório de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz
Phen	1,10-fenantrolina
RTE	Retrotransferência de Energia
TE	Transferência de Energia
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFABC	Universidade Federal do ABC
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
UNESP	Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
1	OBJETIVOS	21
1.1	Objetivo geral	21
1.2	Objetivos específicos	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1	Os elementos lantanídeos e as terras raras	22
2.2	Propriedades dos lantanídeos	25
2.3	Transferência de energia e luminescência em complexos de Eu³⁺ ..	29
2.4	Compostos de coordenação de lantanídeos derivados de ligantes carboxilatos	32
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42
3.1	Materiais e reagentes	42
3.2	Preparação dos compostos de coordenação	43
3.2.1	<u>Síntese dos complexos [Ln₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] (Ln = Eu³⁺ e Gd³⁺)</u>	44
3.2.2	<u>Síntese dos complexos [Ln₂(cin)₆(bath)₂] (Ln = Eu³⁺ e Gd³⁺)</u>	44
3.2.3	<u>Síntese dos complexos [Ln(cin)₃(H₂O)(terpy)].H₂O (Ln = Eu³⁺ e Gd³⁺)</u> .	45
3.3	Métodos de caracterização estrutural e estudo fotofísico	46
3.3.1	<u>Análise elementar (%CHN)</u>	47
3.3.2	<u>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)</u>	47
3.3.3	<u>Difração de raios X pelo método de policristal (DRXP)</u>	47
3.3.4	<u>Espectroscopia de fotoluminescência</u>	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	Análise elementar (%CHN)	48
4.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	49
4.3	Difração de raios X pelo método de policristal (DRXP)	54
4.4	Estruturas moleculares	56
4.5	Estudo fotoluminescente	63
4.5.1	<u>Espectros de excitação e emissão</u>	65
4.5.2	<u>Mecanismo de transferência de energia nos complexos de hidrocinaurato de Eu³⁺</u>	70

CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS	83
APÊNDICE – Artigo publicado	89

INTRODUÇÃO

Os elementos lantanídeos e seus complexos possuem propriedades de enorme interesse, nas mais variadas áreas da ciência, principalmente devido às suas propriedades espectroscópicas diferenciadas, comparadas a metais do bloco d. Tais propriedades espectroscópicas fazem com que esses compostos possam ser ativados por absorção de fótons (fotoluminescência), calor (termoluminescência), reação química (quimiluminescência), eletricidade (eletroluminescência) ou atrito (triboluminescência) (GÁLICO, 2014; MARQUES, 2014; SANTOS et al., 2008; BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Esses compostos possuem diversas aplicações na tecnologia, tais como sensores luminescentes, confecção de dispositivos OLEDs, sondas luminescentes em imunodiagnósticos e outras diversas matrizes para aplicações ópticas, além de materiais magnéticos (ímãs), catalisadores automotivos, utilização em craqueamento de petróleo, entre outras (MARQUES, 2014; ELISEEVA; BÜNZLI, 2011; SABBATINI; GUARDIGLI, 1993).

Dessa forma, os elementos lantanídeos (Ln) são utilizados para a preparação de compostos de coordenação, que por sua vez, se apresentam como “Dispositivos Moleculares Conversores de Luz” (DMCLs). Nestes compostos, há a conversão de luz (na região do ultravioleta-UV) em luz visível (VIS) ou no infravermelho próximo (IVP). Essas emissões ocorrem mediante um mecanismo de transferência de energia, chamado “efeito antena”, onde um ligante orgânico é excitado por uma fonte de luz ultravioleta, transferindo energia ao íon lantanídeo (Ln^{3+}), para que este possa emitir radiação em comprimentos de ondas (λ) característicos, monocromáticas e com elevados tempos de vida. Por exemplo, os complexos contendo íon Eu^{3+} , emitem luz na região do vermelho (~ 614 nm), os compostos de Tb^{3+} , na região do verde (~ 544 nm) e os compostos de Tm^{3+} , na região do azul (~ 476 nm). Evidente que para que se obtenha uma intensa luminescência desses complexos, é necessário utilizar ligantes que contenham grupos cromóforos, ou seja, capazes de absorver energia na região do UV, porém com estado tripleto mais energético (e em um *gap* de energia ideal) que o estado emissor do íon lantanídeo (GOMES et al., 2019; WEI et al., 2018; GÁLICO et al., 2014).

Uma classe de ligantes com diferentes grupos cromóforos é a classe dos ligantes carboxilatos, podendo formar um grande número de compostos com as mais variadas propriedades e estruturas (JANICKI; MONDRY; STARYNOWICZ, 2017). Dentro deste contexto, se inclui o ácido hidrocínâmico que possui um anel aromático, com excelente absorção de energia, sendo um potencial “antena” em complexos de íons lantanídeos. Adicionalmente, para completar a esfera de coordenação, pode-se incorporar ligantes ancilares nesses complexos, tais como os ligantes N,N-bidentados e N,N,N-tridentados. Esses ligantes ancilares, além de impedir a coordenação de moléculas de água ao íon Ln^{3+} (completando a sua esfera de coordenação), possuem também o papel de sensibilizadores, absorvendo energia UV, e aumentando a eficiência quântica de emissão (GOMES et al., 2019; MARQUES, 2014; OLIVEIRA, 2017).

Portanto, o presente trabalho abordará a síntese, caracterização estrutural e o estudo fotofísico de seis complexos de lantanídeos (Eu^{3+} e Gd^{3+}), derivados do ácido hidrocínâmico e contendo os ligantes nitrogenados ancilares do tipo N,N-bidentados: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy) e batofenantrolina (bath) e N,N,N-tridentado: 2,2':6',2''-terpiridina ou simplesmente, terpiridina (terpy).

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Síntese, caracterização estrutural e estudo fotoluminescente de carboxilatos de lantanídeos (Eu^{3+} e Gd^{3+}) derivados do ácido hidrocínâmico e de ligantes nitrogenado ancilares N,N-bidentados: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy), batofenantrolina (bath) e N,N,N-tridentado: terpiridina (terpy). Adicionalmente, através dos dados fotofísicos experimentais e cálculos teóricos, esse trabalho tem como objetivo a elucidação do processo de transferência de energia nos compostos de Eu^{3+} .

1.2 Objetivos específicos

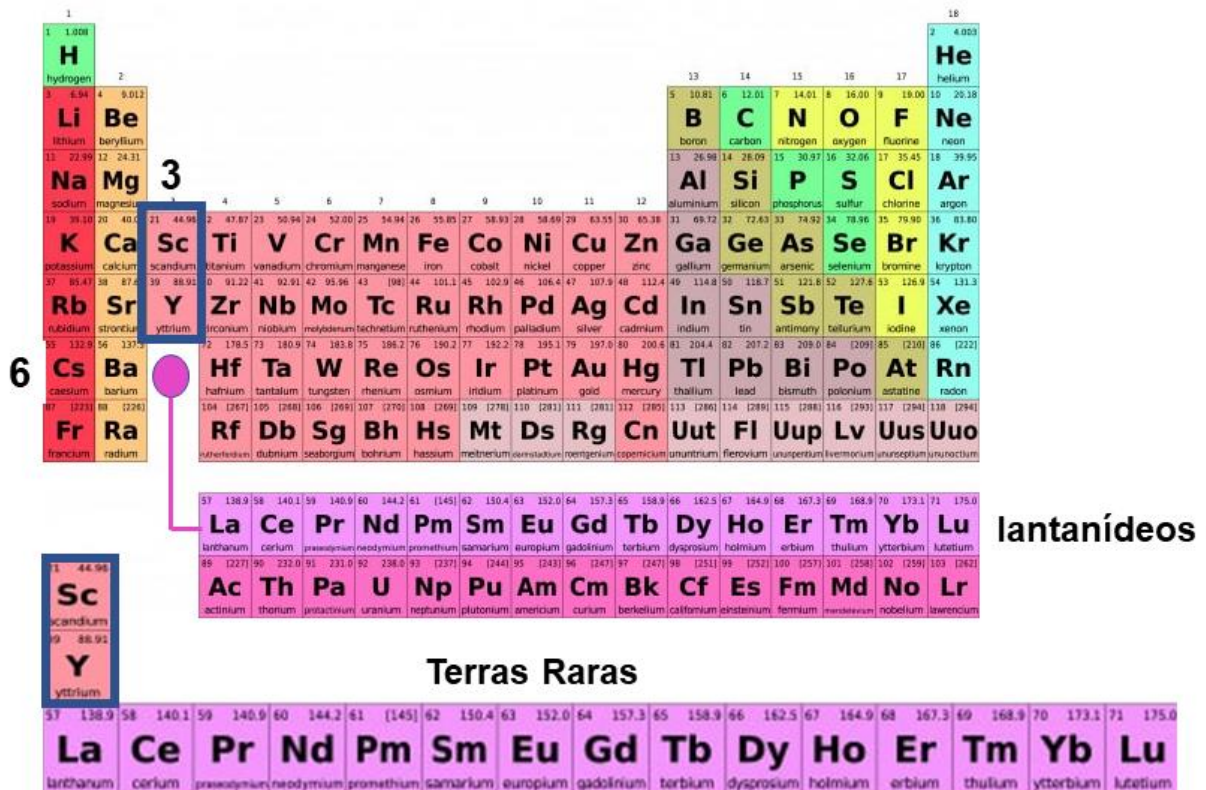
- Sintetizar seis (6) hidrocínamatos de lantanídeos (três (3) de Eu^{3+} e três (3) de Gd^{3+});
- Caracterizar todos os compostos sintetizados, através de técnicas analíticas e espectroscópicas, tais como: análise elementar (%C, H, N), ponto de fusão, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios X por policristais;
- Estudar o mecanismo de transferência intramolecular de energia, através de diversos parâmetros fotoluminescentes experimentais e teóricos, tais como: taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), transferência (TE) e retro-transferência de energia (RTE) entre os estados tripleto (do sistema ligante) e dos principais níveis emissores dos íons Eu^{3+} .

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Os elementos lantanídeos e as terras raras

A série dos elementos lantanídeos encontra-se no sexto período da tabela periódica e compreende o grupo de elementos do lantânio (La, Z = 57) até o Lutécio (Lu, Z = 71). Quando a essa série são incluídos o escândio (Sc, Z = 21) e o ítrio (Y, Z = 39), obtém-se o grupo denominado elementos das terras-raras (SOUZA FILHO; SERRA, 2014), como pode-se ver pela Figura 1.

Figura 1- Tabela periódica: destaque para os elementos lantanídeos e terras-raras.



Fonte: O autor, 2021.

Os elementos “terras-raras” recebem essa denominação, pois em sua descoberta, entre os séculos XVIII e XIX, foram isolados nas formas de seus óxidos, que eram chamados, de “terras”. Já o termo “raras”, se dá pela pressuposta raridade desses metais, uma vez que os primeiros foram encontrados em pequenas

concentrações na cidade de Ytterby, localizada na Suécia (SOUZA FILHO; SERRA, 2014). A Figura 2 mostra os aspectos de alguns óxidos de terras-raras.

Figura 2- Aparência característica de alguns óxidos de terras raras.



Fonte: MARQUES, 2018.

A expressão “terras-raras” é inapropriada, pois esses elementos não são terras e muito menos raras, visto que a abundância é alta. Por exemplo, os elementos túlio (Tm) e lutécio (Lu), elementos de menor abundância da série, são tão comuns como o bismuto e se encontram em maior quantidade que o arsênio, cádmio, mercúrio, selênio e prata (GEENWOOD, 1984; ROSENAL, 2005).

Em 1751 inicia-se a química dos elementos lantanídeos, com um novo mineral descoberto pelo sueco Axel Frederik Cronstedt. O mineral, que fora encontrado nas minas de Bastnäs, na Suécia, foi inicialmente descrito como sendo “avermelhado incomumente denso”, e posteriormente, foi denominado cerita (SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2015). Em 1787, um tenente sueco da artilharia, Carl Axel Arrhenius, mineralogista amador, descobriu um mineral escuro que possuía elevada densidade na vila de Ytterby, nas proximidades de Estocolmo, na Suécia. Esse mineral é a itterbita e dele foram isoladas diversas substâncias, sendo uma delas o óxido de ítrio (GALVÃO; MENEZES, 2015; SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2015). Em 1794, o químico finlandês Johan Gadolin realizou a separação química dos elementos presentes nesse mineral e, também, conseguiu isolar um óxido que foi nomeado por “Ytterbia” (GOMES, 2018). Por fim, em anos seguintes, o químico Anders Gustaf Ekeberg, renomeou a Ytterbia, com a intenção de contrair seu nome, para “Yttria”. A ítria é um óxido misto contendo cerca de dez elementos, que além de possuir o óxido de ítrio, possui também os lantanídeos mais pesados

(Gd-Lu). Já a cerita é um óxido misto que possui os óxidos dos lantanídeos leves (La-Eu), com exceção do promécio (SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2015). Um sumário cronológico completo, com o ano da descoberta e cada descobridor dos elementos lantanídeos, segue na Tabela 1.

Tabela 1- Cronologia da descoberta dos elementos lantanídeos.

LANTANÍDEO	DESCOBRIDOR	ANO
Cério	Cronstedt	1751
Lantânio	Mosander	1839
Térbio e Érbio	Mosander	1843
Itérbio	DeMarignac	1878
Túlio e Holmio	Cleve	1879
Samário	De Boisbaudrau	1879
Disprósio	De Boisbaudrau	1886
Gadolínio	De Boisbaudrau	1886
Neodímio e Praseodímio	Von Welsbach	-----
Európio	Demarcay	1901
Lutécio	Urbain, Von Welsbach	1907
Promécio	Marinsky e Coryell	1948

Fonte: MARQUES, 2014.

Para mais, os elementos terras-raras possuem propriedades equivalentes, além de serem encontrados na natureza, principalmente, na forma de seus óxidos: minérios ítria (Y_2O_3), céria (CeO_2) e monazita (fosfato, arsenato ou silicato de lantanídeos), sendo a monazita muito comum no Brasil (GALVÃO; MENEZES, 2015; TOLEDO; PEREIRA, 2003), principalmente no estado do Espírito Santo, dando uma coloração escura à areia de suas praias.

2.2 Propriedades dos lantanídeos

As propriedades químicas dos lantanídeos se dão, majoritariamente, pelas suas configurações eletrônicas, que podem ser escritas de uma forma geral: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ ($n = 1$ a 14), onde há um preenchimento gradual de elétrons no subnível “4f”, e que interagem pouco com o ambiente químico externo por serem protegidos (blindados) radialmente pelos elétrons mais externos $5s^2$ e $5p^6$ (GOMES, 2018; GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018). Além disso, a química dos elementos lantanídeos é amplamente dominada pelos seus cátions trivalentes (Ln^{3+}). Os elementos lantanídeos possuem propriedades bastantes semelhantes, de maneira bem mais próxima que os elementos do bloco “d”. Essa semelhança é associada ao fato desses metais terem estado de oxidação, predominantemente, estável (3+) (LEE, 1999; HOUSECROFT; SHARPE, 2013), com exceção do cério que pode ter estado de oxidação (4+) estável em solução aquosa, e dessa forma, atuar como um potencial agente oxidante (MARTINS; ISOLANI, 2005). Uma outra consequência da semelhança em suas propriedades é a similaridade em suas configurações eletrônicas, pois os elementos lantanídeos em seus estados fundamentais podem ser entendidos com uma estrutura eletrônica geral: $[Xe] 4f^n 6s^2 5d^x$ com $0 \leq n \leq 14$ e $x=1$ para La, Ce, Gd e Lu (com $x = 0$ para os demais). Ao se escrever tais configurações eletrônicas em ordem crescente de número quântico principal, nota-se que as mesmas tomam uma forma do tipo: $[Kr] 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^x 6s^2$, com o elétron mais energético não se encontrando na camada mais externa do átomo. Em vista disso, os elementos lantanídeos são conhecidos como elementos de transição interna (MARTINS; ISOLANI, 2005; SOUZA FILHO; SERRA, 2014). Os cátions bivalentes e tetravalentes também ocorrem, porém em menor abundância e estabilidade que os íons trivalentes (LEE, 1999) conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2- Elementos lantanídeos e seus estados de oxidação.

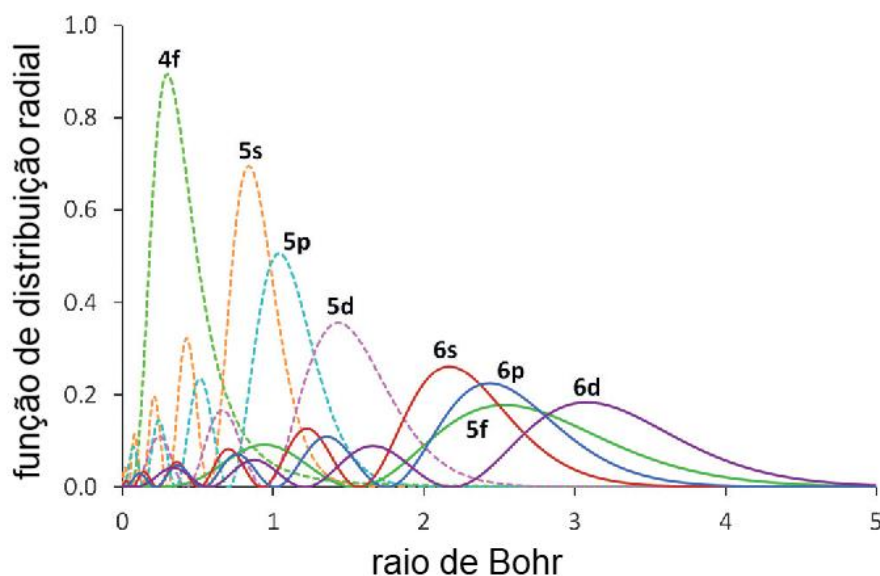
ELEMENTO	Configuração eletrônica	Estados de Oxidação		
Lantânio	$[Xe] 5d^1 6s^2$		3+	

Cério	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²		3+	4+
Praseodímio	[Xe] 4f ³ 6s ²		3+	4+
Neodímio	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	2+	3+	
Promécio	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	2+	3+	
Samário	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	2+	3+	
Európio	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	2+	3+	
Gadolínio	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		3+	
Térbio	[Xe] 4f ⁹ 6s ²		3+	4+
Disprósio	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²		3+	4+
Hólmio	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²		3+	
Érbio	[Xe] 4f ¹² 6s ²		3+	
Túlio	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	2+	3+	
Itérbio	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	2+	3+	
Lutécio	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		3+	

Fonte: LEE, 1999.

Tendo em vista que os orbitais 4f são mais internos radialmente do que os orbitais 5s² e 5p⁶, os lantanídeos possuem características físicas e químicas particulares e distintas em relação aos outros metais, especialmente aos metais do bloco d (MARQUES, 2014). Os elétrons que se encontram no subnível 4f encontram-se protegidos do ambiente químico externo, pois estão mais próximos do núcleo e são blindados pelo octeto 5s²5p⁶, visto que os elétrons desses orbitais possuem maior extensão radial do que os elétrons pertencentes ao subnível 4f (MOELKER, 1975; GOMES, 2018), como mostra a Figura 3.

Figura 3- Gráfico das funções de distribuições radiais, mostrando a natureza interna dos elétrons 4f.



Fonte: MARQUES, 2014.

Essa fraca interação dos orbitais (e dos elétrons opticamente ativos) 4f com o ambiente externo, explica as bandas extremamente finas e características em um espectro de emissão de um composto de coordenação de lantanídeo. Essa característica, resulta em emissão de cores altamente puras, ou seja, praticamente monocromáticas (GOMES, 2018), encontrando importantes aplicações em diversas áreas, como na construção de dispositivos OLEDs, lasers, e diversos tipos de marcadores ópticos (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Outra característica interessante em relação à configuração eletrônica desses elementos se dá pela fraca blindagem dos elétrons presentes no subnível 4f sobre os demais elétrons, ocorrendo um aumento da carga nuclear efetiva (Z_{ef}) subsequente ao aumento do número atômico. E devido a esse aumento de carga nuclear efetiva, ocorre diminuição progressiva dos raios iônicos e atômicos, em torno de 16%, do elemento lantânio ao elemento lutécio, como pode ser observado pela Tabela 3. Esse fenômeno é chamado contração lantanídica (GOMES, 2018; MARQUES, 2014; GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018). Outro efeito causado pela contração lantanídica é uma diminuição invariável do grau de basicidade do lantânio até o lutécio (LUIZ; NUNES, 2013).

Tabela 3- Raios atômicos dos lantanídeos (picômetros, pm).

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
116	114	113	111	109	108	107	105	104	103	102	100	99	99	98

Fonte: HOUSECROFT; SHARPE, 2013.

Devido a formação de cátions com elevada razão carga/raio, os lantanídeos mostram uma afinidade maior pelos chamados "ligantes duros" (bases duras, como os íons carboxilatos), uma vez que segundo a teoria de Pearson, são classificados como ácidos duros, o que explica também a sua ocorrência natural quase que unicamente na forma de óxidos ou fluoretos (SOUZA FILHO; SERRA, 2014). Os íons lantanídeos são capazes de interagir com um grande número de átomos, apresentando números de coordenação elevados. Porém, para ligantes orgânicos, os íons lantanídeos trivalentes possuem preferência de interação pelos átomos de oxigênio aniônicos (ânions carboxilatos e dicetonatos) e de ligantes neutros (como sulfóxidos, água e ligantes nitrogenados bidentados e tridentados) que atuem como "bases duras" na esfera de coordenação do complexo. Também é importante frisar que os elementos lantanídeos trivalentes possuem ordem de preferência de ligação: $O > N > S$ (TEOTONIO, 2004).

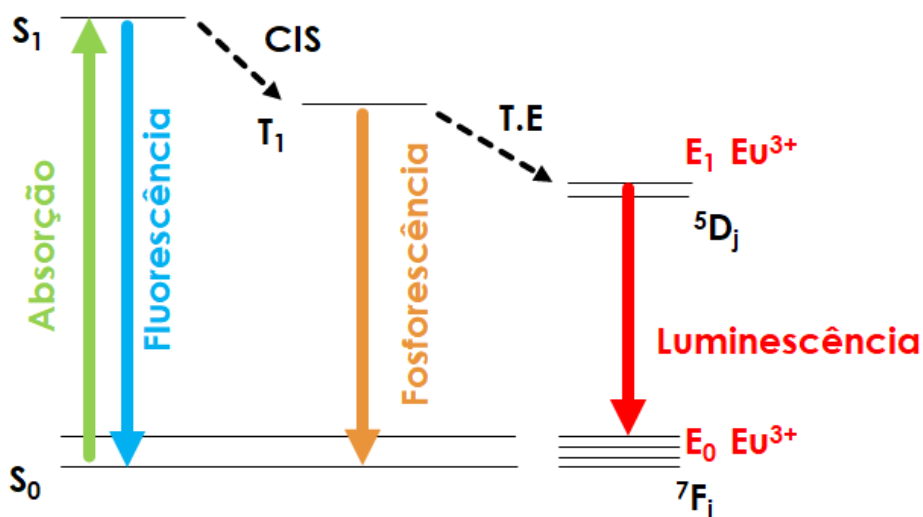
Os compostos de coordenação de íons lantanídeos, que apresentam número de coordenação inferiores a 6 são raros e ocorre, geralmente, com ligantes volumosos. (LEE, 1999; BRADLEY et al., 1977). Dessa forma, os números de coordenação mais comuns dos íons lantanídeos nos compostos de coordenação são 8 e 9, e isso se deve ao elevado tamanho dos átomos dos íons lantanídeos, além do que, ligantes como óxidos, haletos, água, tiocianatos ou hidróxidos, têm influência direta nos elevados números de coordenação dos complexos (COTTON, 2005). Mais uma possível explicação para esses elevados números de coordenação é a natureza não direcional de suas ligações químicas, resultando em compostos de elevado caráter iônico (MARQUES, 2014).

2.3 Transferência de energia e luminescência em complexos de Eu^{3+}

Os íons lantanídeos apresentam baixa absortividade molar, devido as transições $4f - 4f$ serem proibidas pela regra de seleção de Laporte, em outras palavras, estes íons possuem baixa eficiência no processo de absorção de luz resultando em baixa emissão luminescente quando isolados (MARQUES, 2014). Uma forma de contornar este problema e sintetizar os compostos de coordenação desses elementos, onde os ligantes orgânicos irão atuar como absorvedores de luz UV (chamados de antenas), sensibilizando a emissão luminescente dos íons Ln^{3+} , através da transferência de energia intramolecular $\text{LIGANTE} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ (GOMES, 2018; GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018).

Como dito, os compostos de coordenação de íons lantanídeos podem ter sua emissão de luz explicada pela transferência de energia do ligante para o metal, ou seja, uma transferência intramolecular de energia. Esse processo é mais conhecido pelo nome de "efeito antena" (SOUZA; SIGOLI, 2012). Para descrever a transferência de energia intramolecular dos compostos de coordenação de lantanídeos, utiliza-se um diagrama de níveis de energia, chamado diagrama de Jabłoński (Figura 4), proposto pelo cientista russo Aleksander Jabłoński em 1933 (JABŁOŃSKI, 1933).

Figura 4- Diagrama de Jabłoński, mostrando a ocorrência do efeito antena (transferência intramolecular de energia) em um composto de coordenação de Eu^{3+} .



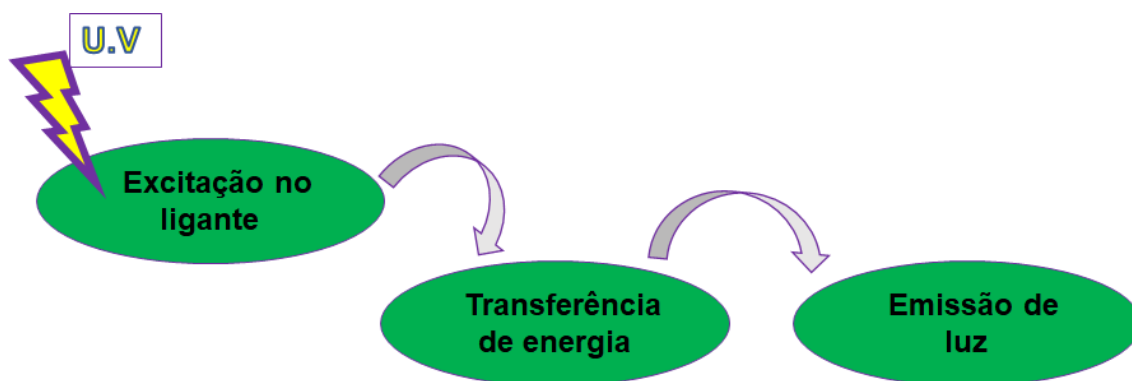
Resumindo, a transferência de energia em compostos de coordenação de íons lantanídeos baseia-se em:

(1) inicialmente, um ligante absorve energia na região do ultravioleta. Esta absorção de energia promove uma transição do estado singlete (S_0) fundamental para um estado singlete excitado (S_1). Esse estado singlete excitado pode sofrer decaimento energético, voltando ao seu estado singlete fundamental por conta de perda de energia de emissão espontânea de radiação. Esse processo é denominado fluorescência (MARQUES, 2014; GOMES, 2018);

(2) o estado singlete excitado transfere energia não radiativa para um estado tripleto (T_1) excitado de menor energia através de cruzamento intersistemas (CIS), que ocorre de maneira eficiente, devido ao alto valor do coeficiente de acoplamento spin-órbita, que também pode sofrer decaimento energético retornando para o estado singlete fundamental. Esse processo é denominado fosforescência (GOMES, 2018; D'ALEO et al., 2008);

(3) o estado tripleto (T_1) do ligante pode transferir energia de forma não radiativa para um estado excitado do íon lantanídeo (5D_J). Por sua vez, essa energia decai de forma radiativa para o estado emissor (7F_J), o que resulta, na fotoluminescência do complexo (MARQUES, 2014; GOMES, 2018). A Figura 5 a seguir, ilustra o processo de transferência de energia de maneira mais simplificada.

Figura 5- Processo resumido da transferência de energia intramolecular em complexos de lantanídeos.



Fonte: O autor, 2019.

Existem questões de suma importância que afetam a transferência de energia e, ainda, a intensidade de luminescência dos compostos em questão, como:

- natureza do ligante;
- *gap* de energia entre os estados tripleto dos ligantes e os estados emissores dos íons lantanídeos;
- temperatura do meio;
- solvente;
- existência de moléculas de água coordenadas ao íon Ln^{3+} (GOMES, 2018).

Assim, levando-se em consideração a possibilidade de converter luz UV em luz visível, os compostos de coordenação de íons lantanídeos tem sido alvo de exploração contínua e ampla, para confecção de OLEDs, sensores, displays, dispositivos ópticos, lasers, marcador tumoral, células solares, aplicações magnéticas, entre outros (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018; MARTINS; ISOLANI, 2005; WEI et. al, 2019; VALLEJO et. al, 2012; ZHU; PEYGHAMBARIAN, 2010). No entanto, é importante ressaltar que a escolha do íon Ln^{3+} é de extrema importância no planejamento dos Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), uma vez que nem todos os íons Ln^{3+} emitem luminescência na região do visível.

- La^{3+} e Lu^{3+} – Possuem, respectivamente, o subnível 4f vazio e totalmente preenchido, devido a isso, não possuem capacidade de emitir luminescência por não realizarem transições 4f – 4f;

- Gd^{3+} – Possui seu subnível 4f totalmente semipreenchido, apresentando, assim, elevada estabilidade e, por conseguinte, possui seu primeiro estado excitado com alto valor de energia em relação ao seu estado fundamental, além de possuir, também, esse estado excitado com nível de energia bem mais alto que o estado tripleto dos ligantes;

- Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} e Dy^{3+} – São os mais usados na pesquisa e produção de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz de acordo com o *gap* de energia entre estados excitado e fundamental; e dessa maneira emitem cores características na região do visível, sendo elas: laranja (Sm^{3+}), vermelho (Eu^{3+}), verde (Tb^{3+}), azul (Tm^{3+}) e amarelo (Dy^{3+});

- Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} – Por fim, esses íons apresentam um *gap* de energia entre seus estados excitados e fundamentais bastante próximos, apresentando luminescência na região do infravermelho próximo (IVP) (GOMES, 2018; FENG; ZHANG, 2013).

É importante frisar novamente que, para um maior valor de eficiência quântica de emissão em um complexo de Eu^{3+} são utilizados ligantes que atuam como sensibilizadores, ou seja, que possuem o papel de transferir energia intramolecularmente ao íon lantanídeo (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018). Os dois fatores intimamente relacionados a esse processo de sensibilização da luminescência do lantanídeo é a absorção de energia UV por parte do ligante e a posição de energia do estado tripleto do sistema ligante (MARQUES, 2014). Em relação ao primeiro fator, espera-se que um ligante que contenha grupos cromofóricos seja capaz de absorver radiação UV, para conseqüente transferência ao íon lantanídeo. O segundo fator é de suma importância, pois de nada adianta um ligante com grande absorvidade molar, se não houver um *gap* ideal de energia entre o estado tripleto (T_1) do sistema ligante e o nível emissor do íon Ln^{3+} . Levando-se em consideração o íon Eu^{3+} tal *gap* (${}^3\pi\pi^* - {}^5D_J$) se encontra na faixa de: $\Delta E (T_1 - {}^5D_0) = 2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Esse valor de energia é determinado pela chamada regra empírica de Latva (LATVA, et al., 1997). No presente trabalho, os ligantes que atuam como potenciais sensibilizadores de luminescência desses complexos são os ânions carboxilatos (hidrocinamatos) e os ligantes nitrogenados ancilares (4,4'-dmbpy, bath e terpy). Estes últimos ligantes, além de bons absorvedores de energia UV, tem o importante papel de impedir a coordenação de moléculas de água aos íons Ln^{3+} , uma vez que a presença de moléculas de água promove uma séria supressão de luminescência.

2.4 Compostos de coordenação de lantanídeos derivados de ligantes carboxilatos

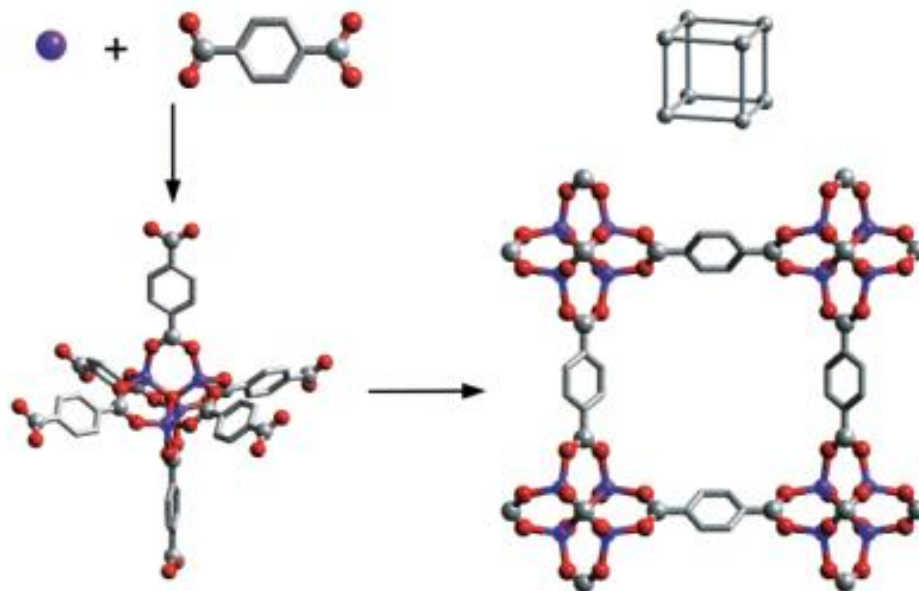
Os ânions carboxilatos são ligantes bastante versáteis, podendo formar complexos com diversos modos de coordenação. Além disso, como já abordado, muitos desses ligantes podem atuar como sensibilizadores da luminescência dos íons Ln^{3+} . Do ponto de vista da química de coordenação, tais ligantes são considerados bases duras, formando compostos de coordenação bastante estáveis com os íons Ln^{3+} , considerados como ácidos duros. Dessa forma, os ligantes carboxilatos reagem prontamente com os íons lantanídeos trivalentes, sem

condições exigentes relacionadas a temperatura, pressão, solventes ou catalisadores (JANICKI; MONDRY; STARYNOWICZ, 2017).

Seja devido à sua natureza politópica ou pelo número de grupos carboxílicos, tais ligantes carboxilatos podem formar uma variedade de compostos de coordenação, tais como estruturas monometálicas, homo/heterobimetálicas e até mesmo aquelas estruturas contendo uma rede infinita, as chamadas redes metalo-orgânicas, conhecidas como MOFs.

Tais redes metalo-orgânicas são estruturas supramoleculares, que possuem potenciais espaços vazios em sua constituição, como canais, lamelas ou poros. A Figura 6 abaixo, exemplifica a estrutura de uma rede metalo-orgânica.

Figura 6- (Esquerda) Esquema de formação de uma rede metalo-orgânica, através de um cátion metálico e o ligante para-benzenodicarboxilato. (Direita) uma pequena porção de uma MOF. Legenda: M, roxo; O, vermelho; C, cinza.



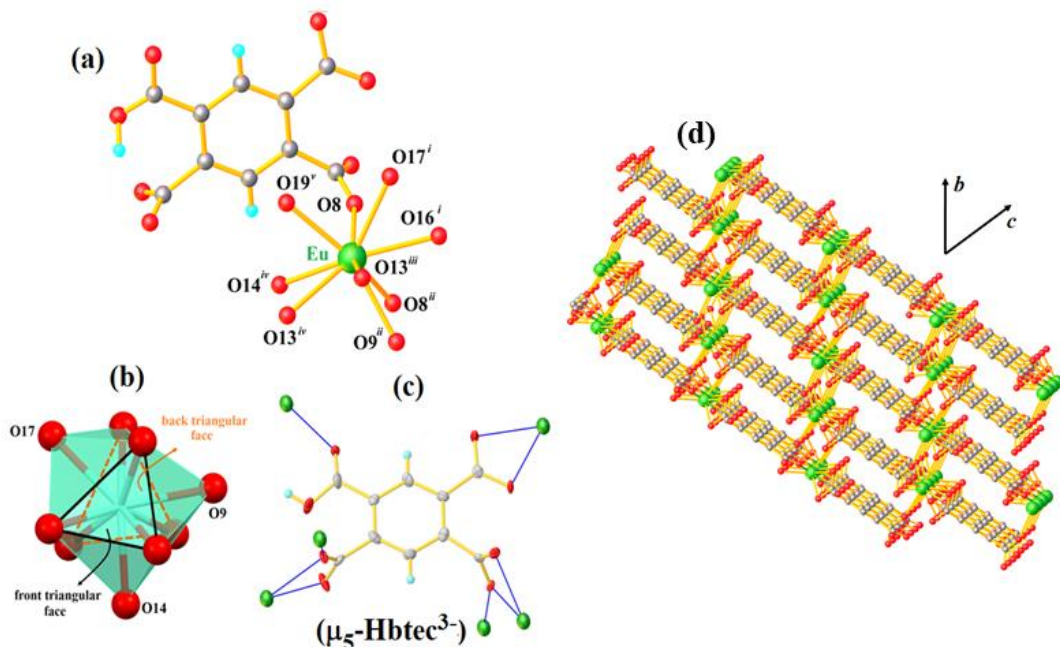
Fonte: EDDAOUD et al., 2001.

Essas estruturas possuem diversas propriedades, tais como: adsorventes para gases e corantes, nanocarreadores de fármacos (*drug delivery*), catalisadores heterogêneos, sensores fotoluminescentes, materiais fotônicos e marcadores fotoluminescentes (SILVA et al., 2019). Vale ressaltar que, para um ligante carboxilato atuar na formação de uma MOF há a necessidade desse íon ligante

possuir dois ou mais grupamentos carboxilatos em sua estrutura, para que possa se coordenar em ponte entre diversos íons metálicos e formar a rede de coordenação (EDDAOUD et al., 2001).

No ano de 2020, nosso grupo de pesquisa, o Laboratório de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos (LQCEL), reportou na revista científica um artigo que traz a síntese hidrotérmica, completa caracterização estrutural no estado sólido e mecanismo de transferência de energia em uma MOF de Eu^{3+} , contendo o ligante Hbtec^{3-} , proveniente do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (Figura 7).

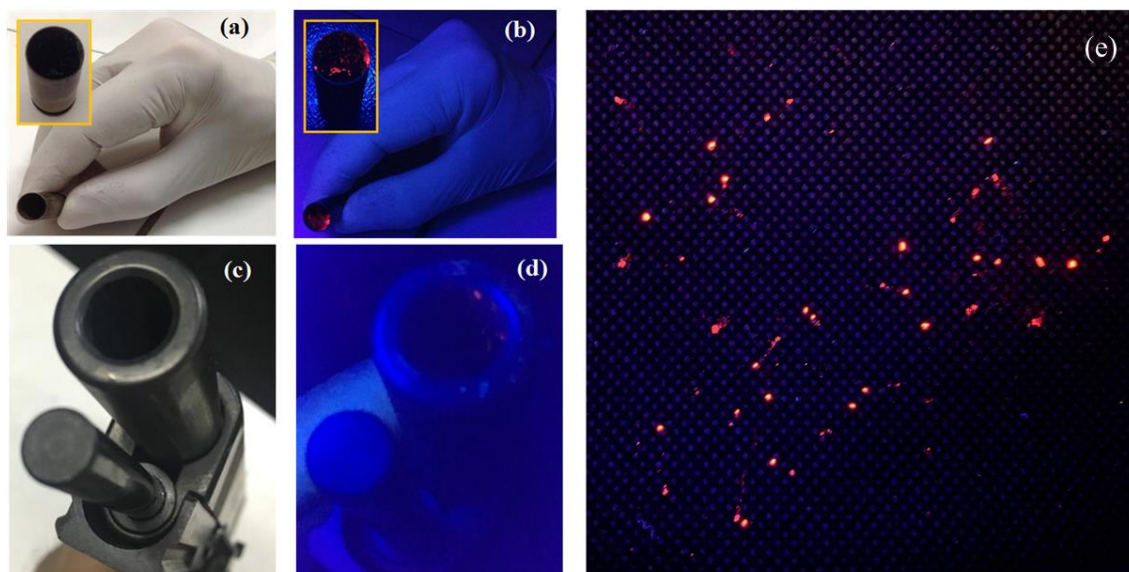
Figura 7- (a) porção da MOF $[\text{EuHbtec}]_n$. (b) poliedro de coordenação para o íon Eu^{3+} , (c) modos de coordenação dos carboxilatos no ânion Hbtec^{3-} e (d) a rede 3D da estrutura MOF.



Fonte: ASSUMPÇÃO JÚNIOR et al., 2020.

Esse composto mostrou uma elevada eficiência quântica de emissão e uma alta estabilidade térmica ($\sim 490\text{ }^\circ\text{C}$), podendo ser aplicado como um eficiente marcador de munição de pistola .40. (ASSUMPÇÃO JÚNIOR et al., 2020). Como pode ser visto na Figura 8 abaixo, após o disparo da arma de fogo, podemos detectar os resíduos de tiros luminescentes dentro do cano da pistola, no cartucho deflagrado e no chão do local do disparo.

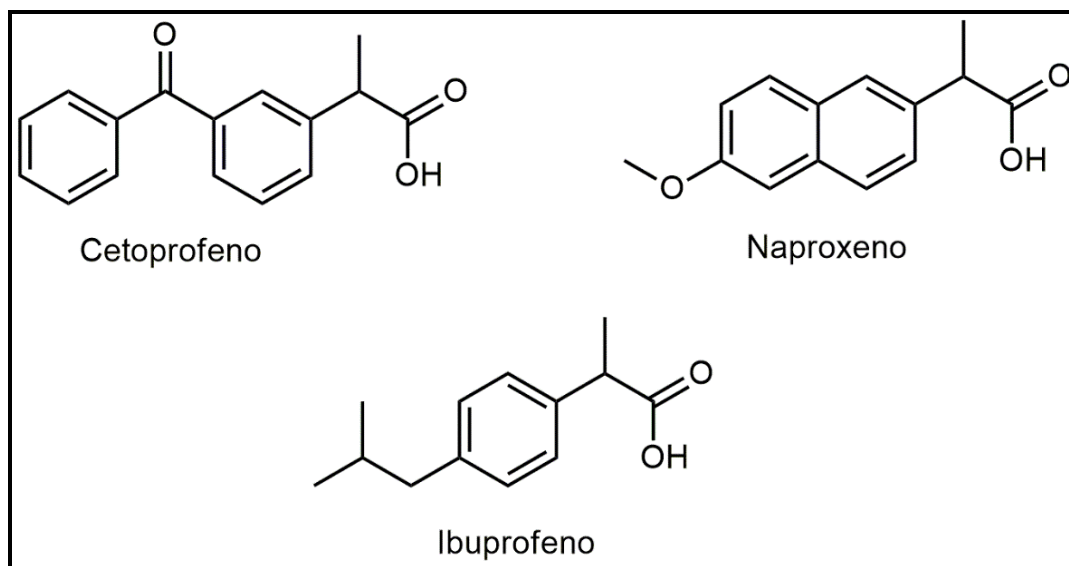
Figura 8- Resíduos de tiros luminescentes observados nos cartuchos deflagrados (a) e (b), dentro do cano da pistola (c) e (d) e no chão do local do disparo (e). As fotos foram capturadas sob luz normal (a e c) e sob irradiação com luz UV (b, d e e).



Fonte: ASSUMPÇÃO JÚNIOR et al., 2020.

Outros ligantes carboxilatos bastante promissores na síntese de compostos de coordenação, pertencem à classe dos anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), como por exemplo, cetoprofeno, naproxeno e ibuprofeno (GÁLICO et al., 2014; LAHOUD et al., 2016; GOMES et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2017). Tais moléculas, são bastante conhecidas devido à suas atividades farmacológicas, e, apresentam requisitos para atuarem como eficientes antenas: grupos cromofóricos, capazes de absorver radiação UV e energia dos estados tripleto maiores do que o estado emissor de alguns íons lantanídeos, tais como Eu^{3+} e Tb^{3+} , resultando em compostos altamente fotoluminescentes. As fórmulas estruturais desses AINEs são mostradas na Figura 9.

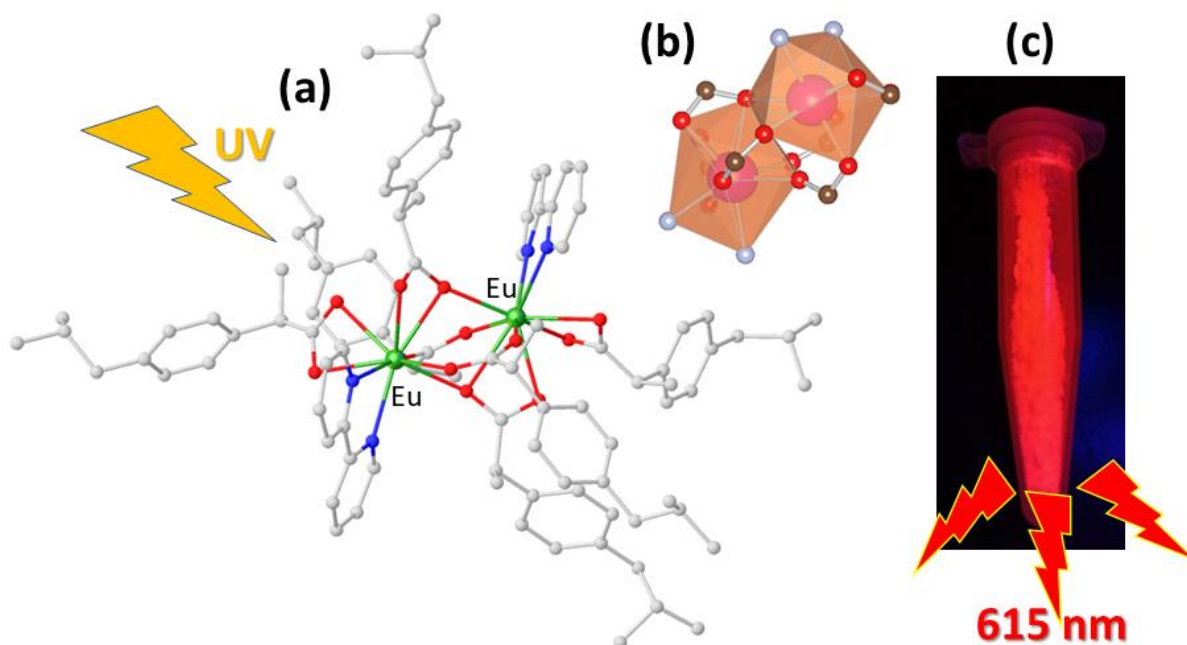
Figura 9- Fórmulas estruturais dos AINEs cetoprofeno, naproxeno e ibuprofeno.



Fonte: O autor, 2021.

Nosso grupo de pesquisas vem obtendo resultados bastante interessantes e significativos, abordando a síntese e elucidação dos processos de transferência de energia em compostos de lantanídeos (principalmente Eu^{3+} e Tb^{3+}) derivados dos AINEs. O artigo recentemente publicado (OLIVEIRA et al., 2017) aborda a elucidação do processo de transferência de energia em complexos de lantanídeos derivados do ibuprofeno. Neste trabalho foi observado o aumento da eficiência quântica de emissão quando são incorporados os ligantes nitrogenados (2,2'-bipiridina e 1,10'-fenantrolina), nos complexos $[\text{Ln}_2(\text{ibf})_6(\text{LN})_2]$ (onde Ln = íon lantanídeo, ibf = ânion ibuprofenato e LN = ligante nitrogenado), em comparação aos ibuprofenatos de lantanídeos que possuem moléculas de água de coordenação $[\text{Ln}(\text{ibf})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. As eficiências quânticas de emissão (η) dos compostos de Eu^{3+} contendo os ligantes nitrogenados estão na faixa de 69 – 80%, enquanto para o ibuprofenato hidratado de Eu^{3+} temos o valor de $\eta = 22\%$. A Figura 10 mostra a respectiva estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(\text{bipy})_2]$ abordado, o seu poliedro de coordenação e a sua intensa fotoluminescência vermelha quando irradiado com luz UV.

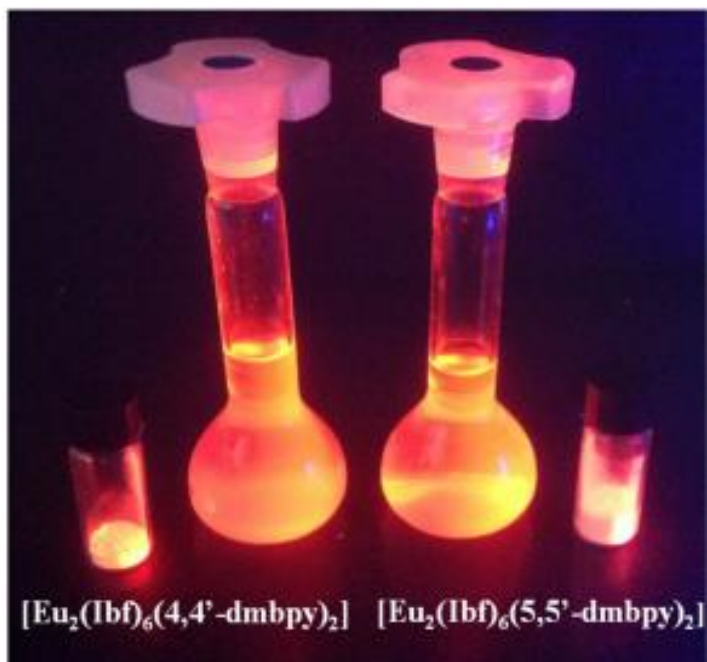
Figura 10- (a) Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(\text{bipy})_2]$, derivado do AINE ibuprofeno e do ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina, (b) poliedro de coordenação e (c) sua intensa fotoluminescência vermelha. Na estrutura molecular, os átomos de hidrogênios foram omitidos, para uma melhor visualização.



Fonte: OLIVEIRA et al., 2017 (adaptada).

Em outro trabalho do nosso grupo, Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA et al., 2018), estudaram o processo de elucidação de transferência de energia nos inéditos complexos, de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{ibf})_6(\text{LN})_2]$ (onde: LN = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina), destacando a influência da posição dos grupos metil ($-\text{CH}_3$) (presente nos ligantes nitrogenados) sobre as propriedades fotoluminescentes dos compostos sintetizados. Através do deslocamento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, nos espectros de emissão dos complexos contendo íon Eu^{3+} , fica evidente um maior caráter covalente no complexo contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, devido ao efeito eletrônico (ortoparadirigente) dos grupos metil diretamente sobre os átomos de nitrogênio doadores. A Figura 11 abaixo, mostra a intensa emissão na região do vermelho para os compostos de Eu^{3+} sintetizados.

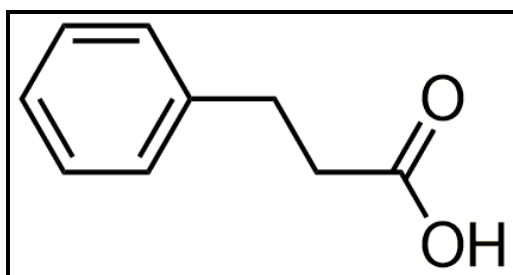
Figura 11- Fotoluminescência em solução mista de água/etanol e no estado sólido, dos complexos de Eu^{3+} derivados de ibuprofeno e ligantes N,N'-doadores (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina).



Fonte: OLIVEIRA et al., 2018.

Além de todos os carboxilatos supracitados, outro promissor ligante carboxilato para a síntese de compostos de coordenação fotoluminescentes de lantanídeos é o ânion hidrocínâmato, derivado do ácido 3-fenilpropanoico, conhecido também como ácido hidrocínâmico. A Figura 12 mostra a fórmula estrutural do ácido hidrocínâmico.

Figura 12- Fórmula estrutural do ácido hidrocínâmico.



Fonte: O autor, 2021.

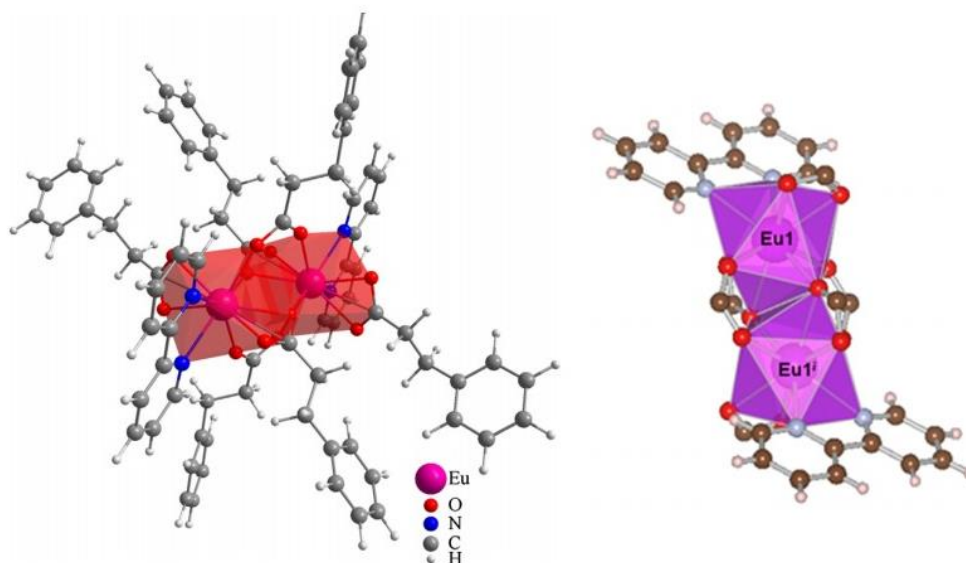
Na literatura, se encontram reportados três trabalhos envolvendo a síntese, caracterização estrutural e estudo das propriedades fotofísicas de hidrocínâmato

fotoluminescentes de lantanídeos (MARQUES et al., 2013; MARQUES et al., 2014; MARQUES et al., 2016), sendo tais trabalhos provenientes da tese de doutorado do orientador do presente trabalho.

Em um desses trabalhos, Marques e colaboradores (MARQUES et al., 2013) reportaram a síntese hidrotérmica e o estudo espectroscópico de cinco compostos de coordenação de lantanídeos trivalentes (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+}) derivados do ácido hidrocínâmico. Através das estruturas cristalinas, determinadas pela difração de raios X por monocristal, os cinco hidrocinamatos se apresentaram isoestruturais, com fórmula geral $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{Hcin}$. Os resultados obtidos pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho, confirmaram os modos de coordenação quelato dos grupos carboxilatos, assim como a presença de moléculas de ácido hidrocínâmico nas redes dos complexos. Através das medidas de energia do estado tripleto, inferiu-se que o processo de transferência de energia intramolecular é factível, com os complexos de Eu^{3+} possuindo um baixo valor de eficiência quântica de emissão ($\eta \sim 11\%$), devido a presença das três moléculas de água de coordenação, promovendo uma supressão da luminescência através de seus modos vibracionais. Além disso, foi determinado também o nível de energia do estado tripleto do ligante hidrocinamato pelo comprimento de onda mais curto (transição 0-0 fônon), através do espectro de fosforescência do respectivo complexo de Gd^{3+} . Além disso, o complexo apresentou eficiência quântica de emissão (η) de 11%.

Em um outro trabalho, Marques e colaboradores (MARQUES et al., 2014) reportaram o estudo espectroscópico teórico e experimental de hidrocinamatos de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} contendo ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina (bpy). Tais compostos são isoestruturais, e se apresentam como complexos homobimetálicos, de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (Figura 13). A espectroscopia na região do infravermelho sugere até dois modos de coordenação para os ligantes carboxilatos, nestes compostos: quelato e ponte, formando uma estrutura “dimérica bastante conhecida para monocarboxilatos de lantanídeos com ligantes nitrogenados. Esses complexos apresentaram elevada luminescência, alcançando, aproximadamente, 67% de eficiência quântica de emissão (η) e atuando como eficientes Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).

Figura 13- À esquerda: estrutura cristalina do complexo bimetálico $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$. À direita: poliedros de coordenação de ambos os íons metálicos no composto.



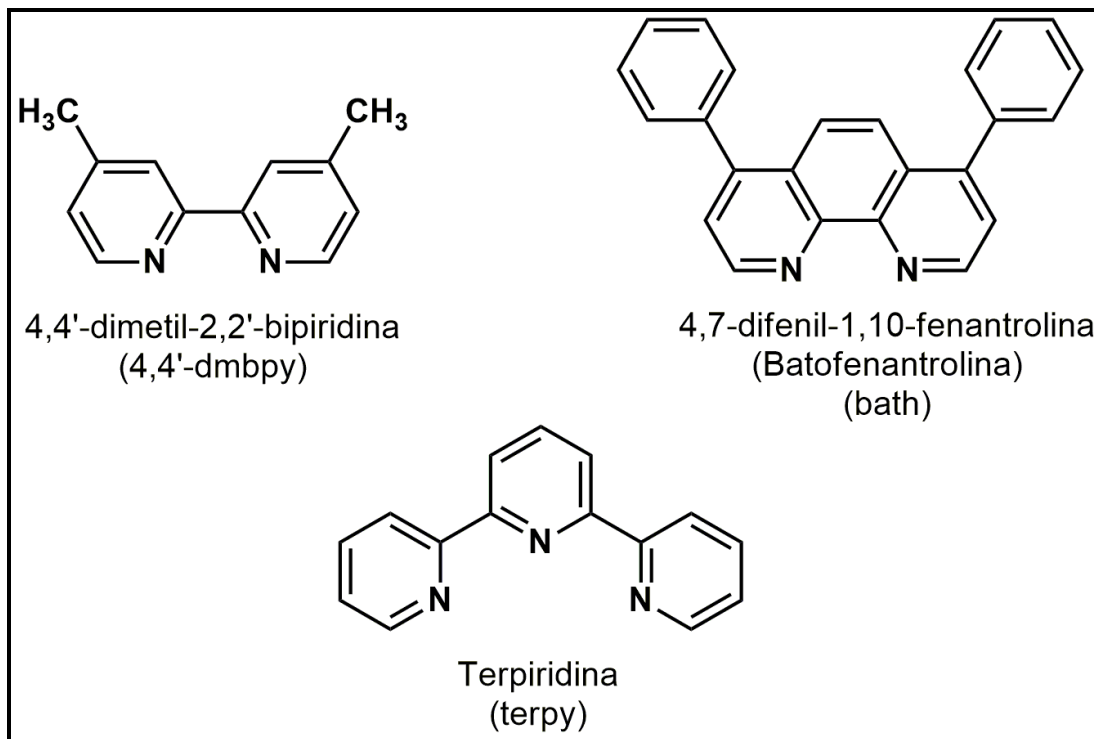
Fonte: MARQUES et al., 2014.

Seguindo a mesma linha de pesquisa, Marques e colaboradores (MARQUES et al., 2016) reportaram outra classe de hidrocinaamatos bimetálicos, dessa vez contendo o ligante nitrogenado 1,10-fenantrolina (phen), de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{phen})_2]$. Os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} se mostraram eficientes emissores de luz, na região do vermelho e verde, respectivamente, com o composto $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{phen})_2]$ apresentando alta eficiência quântica de emissão (η), de aproximadamente 72%. O maior valor desse parâmetro em relação ao observado para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ descrito anteriormente, se deve a maior rigidez estrutural do ligante 1,10-fenantrolina (phen), quando comparado ao ligante 2,2'-bipiridina (bpy).

Apesar dos diferentes artigos escritos e publicados acerca da tese do orientador deste trabalho sobre hidrocinaamatos, ainda existem lacunas a serem preenchidas na literatura, principalmente considerando outros ligantes nitrogenados ancilares no processo de síntese, o que poderá levar a uma diversidade estrutural e compostos com diferentes valores de eficiências quânticas de emissão. Assim, neste trabalho serão utilizados três novos ligantes nitrogenados ancilares N,N-bidentados: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy) e batofenantrolina (bath) e N,N,N-tridentado: terpiridina (terpy) (Figura 14). Os dois primeiros ligantes são bidentados e o último ligante é tridentado, o que poderá resultar em complexos com estruturas diferentes

dos trabalhos reportados por nosso grupo: da clássica estrutura bimetálica $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{LN})_2]$ (onde Ln = íon lantanídeo e LN = ligante nitrogenado).

Figura 14- Estrutura química dos ligantes nitrogenados ancilares utilizados neste projeto.



Fonte: O autor, 2021.

Nas seções a seguir, serão apresentados a metodologia experimental para síntese, caracterização estrutural e estudo fotofísico dos novos hidrocina-matos propostos.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e reagentes

A Tabela 4 a seguir mostra os materiais e reagentes utilizados para a síntese dos compostos de coordenação propostos no presente trabalho.

Tabela 4- Materiais e reagentes utilizados.

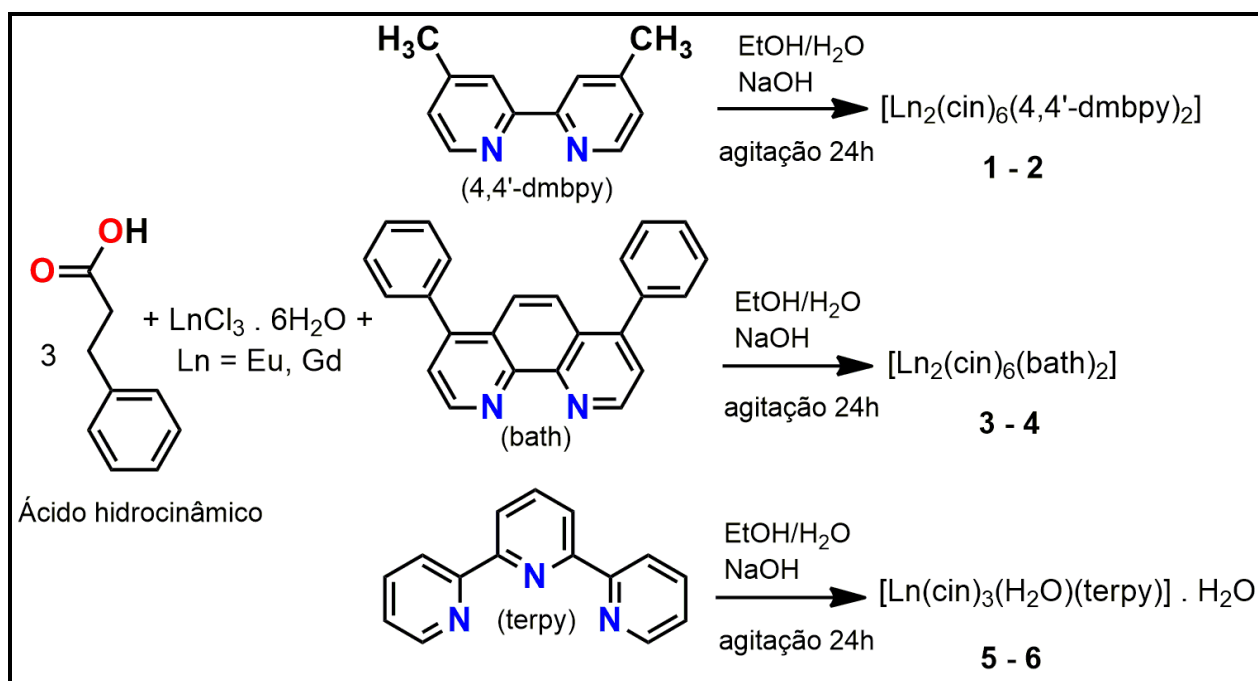
Itens	Propriedades	Fabricante
Ácido hidrocínâmico	Pureza: 99%	Sigma Aldrich
EuCl₃.6H₂O	Pureza: 99%	Obtido através da reação entre Eu ₂ O ₃ e HCl (P.A)
GdCl₃.6H₂O	Pureza: 99%	Sigma Aldrich
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy)	Pureza: 99%	Sigma Aldrich
batofenantrolina (bath)	Pureza: 99%	Sigma Aldrich
terpiridina (terpy)	Pureza: 99%	Sigma Aldrich
etanol 96% P.A Hidratado	Pureza: 99%	Proquímios
Água destilada		Laboratório de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos- IQ-UERJ

Fonte: O autor, 2021.

3.2 Preparação dos compostos de coordenação

A rota sintética adotada para a obtenção dos complexos propostos neste trabalho envolve, basicamente, duas etapas: a primeira etapa consiste na reação do ácido carboxílico com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), para a formação do respectivo precursor iônico (sal do ácido carboxílico). A segunda etapa consiste na obtenção dos complexos, através da reação do precursor iônico obtido anteriormente com os respectivos cloretos de lantanídeos e ligantes nitrogenados, como pode ser visto pela Figura 15, onde podemos observar a proposta de formação de 3 classes de hidrocinaamatos de lantanídeos (Eu^{3+} e Gd^{3+}) contendo diferentes ligantes nitrogenados: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy) e batofenantrolina (bath) e terpiridina (terpy).

Figura 15- Esquema de síntese dos seis (6) complexos de lantanídeos derivados do ácido hidrocinaâmico com os ligantes nitrogenados selecionados.



Fonte: O autor, 2021.

A seguir, serão descritos os detalhes dos procedimentos sintéticos de todos os compostos de coordenação propostos nesse projeto.

3.2.1 Síntese dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+})

Inicialmente, foi preparado uma suspensão de 110,6 mg de ácido hidrocínâmico em 40 mL de água. A esta suspensão foi adicionado 0,737 mL de uma solução aquosa de NaOH (1 mol L^{-1}), para promover a desprotonação do grupo carboxila do ácido hidrocínâmico (formando o precursor iônico). Seguidamente, a solução contendo o hidrocínamato de sódio foi transferida para um balão de fundo redondo, sendo adicionada uma solução aquosa (15 mL) contendo 90 mg dos respectivos cloretos de lantanídeos. No momento da adição da solução contendo os íons lantanídeos, pôde-se observar a imediata formação de um precipitado branco. Por fim, foi adicionada uma solução etanólica contendo 45 mg do ligante nitrogenado 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy). O sistema foi mantido em agitação por 24 horas, à temperatura ambiente, com os respectivos produtos isolados, devidamente lavados com água destilada e etanol P.A. e mantidos no dessecador.

3.2.2 Síntese dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+})

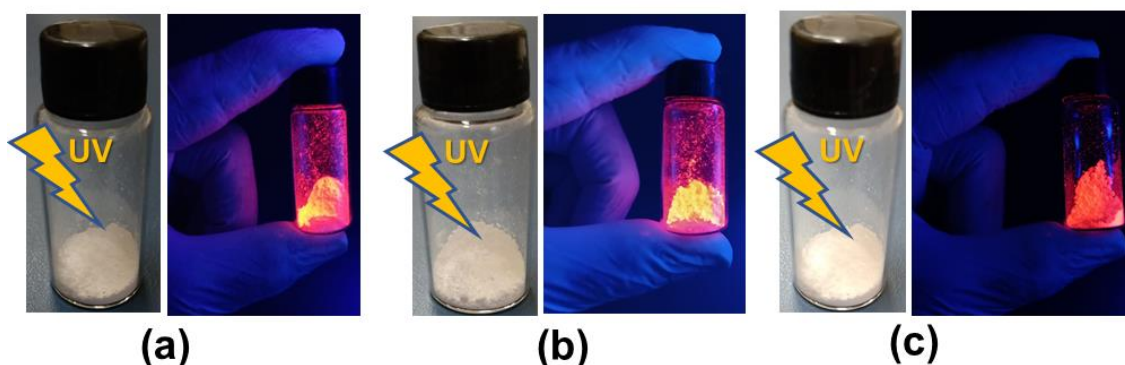
Inicialmente, foi preparado uma suspensão de 110,6 mg de ácido hidrocínâmico em 40 mL de água. A esta suspensão foi adicionado 0,737 mL de uma solução aquosa de NaOH (1 mol L^{-1}), para promover a desprotonação do grupo carboxila do ácido hidrocínâmico (formando o precursor iônico). Seguidamente, a solução contendo o hidrocínamato de sódio foi transferida para um balão de fundo redondo, sendo adicionada uma solução aquosa (15 mL) contendo 90 mg dos respectivos cloretos de lantanídeos. No momento da adição da solução contendo os íons lantanídeos, pôde-se observar a imediata formação de um precipitado branco. Por fim, foi adicionada uma solução etanólica contendo 81,6 mg do ligante nitrogenado batofenantrolina (bath). O sistema foi mantido em agitação por 24 horas, à temperatura ambiente, com os respectivos produtos isolados, devidamente lavados com água destilada e etanol P.A. e mantidos no dessecador.

3.2.3 Síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+})

Inicialmente, foi preparado uma suspensão de 110,6 mg ácido hidrocínâmico em 40 mL de água. A esta suspensão foi adicionado 0,737 mL de uma solução aquosa de NaOH (1 mol L^{-1}), para promover a desprotonação do grupo carboxila do ácido hidrocínâmico (formando o precursor iônico). Seguidamente, a solução contendo o hidrocinamato de sódio foi transferida para um balão de fundo redondo, sendo adicionada uma solução aquosa (15 mL) contendo 90 mg dos respectivos cloretos de lantanídeos. No momento da adição da solução contendo os íons lantanídeos, pôde-se observar a imediata formação de um precipitado branco. Por fim, foi adicionada uma solução etanólica contendo 57,3 mg do ligante nitrogenado terpiridina (terpy). O sistema foi mantido em agitação por 24 horas, à temperatura ambiente, com os respectivos produtos isolados, devidamente lavados com água destilada e etanol P.A. e mantidos no dessecador.

OBSERVAÇÃO: Todos os produtos obtidos foram isolados na forma de um pó branco, não higroscópicos e com os compostos de Eu^{3+} mostrando uma intensa emissão luminescente na região do vermelho, quando excitados com luz UV, como mostra a Figura 16.

Figura 16- Fotoluminescência dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (a), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_3(\text{bath})_2]$ (b) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (c), quando irradiados com luz UV, no laboratório.



Fonte: O autor, 2021.

3.3 Métodos de caracterização estrutural e estudo fotofísico.

Os compostos de coordenação sintetizados foram devidamente caracterizados (no estado sólido) através de técnicas analíticas e espectroscópicas, tais como: análise elementar (%C, H, N), espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) e difração de raios X (pelo método de pó). O estudo fotofísico dos compostos de Eu^{3+} foram obtidos através dos espectros de excitação, emissão e tempos de vida de luminescência (à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido). Foram obtidos os espectros de fosforescência resolvidos no tempo dos respectivos compostos de Gd^{3+} , a fim de se obter a energia dos estados tripleto de menor energia do sistema ligante. O processo de transferência de energia foi completamente elucidado através dos cálculos teóricos, obtidos pelo método semi-empírico Sparkle. Nestes cálculos, através da geometria do estado fundamental dos complexos de Eu^{3+} , foram calculados os diversos parâmetros de luminescência, sendo eles: taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), eficiência (η) e rendimento (q) quânticos de emissão, estando em excelente concordância com tais parâmetros obtidos experimentalmente.

Toda a infraestrutura necessária para a síntese e parte da caracterização dos compostos está disponível no Instituto de Química da UERJ. As medidas de difração de raios X, pelo método de pó, foram feitas sob a supervisão do professor Dr. Marcos Vinícius Colaço (Instituto de Física da Universidade do Estado do Rio de Janeiro-UERJ). O estudo fotoluminescente foi realizado em parceria com o professor Dr. Sidney José Lima Ribeiro do Instituto de Química UNESP-Araraquara. Os cálculos teóricos (método de Sparkle) foram obtidos em parceria com o professor Dr. Ricardo Oliveira Freire do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe.

3.3.1 Análise elementar (%CHN)

A análise elementar para a determinação das concentrações percentuais (%CHN) foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ. Para esta análise, foi utilizado o equipamento da marca Perkin Elmer, modelo 2400.

3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi procedida em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, da marca Perkin Elmer e modelo Spectrum One. As análises foram feitas no laboratório de caracterização instrumental, na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, com as amostras analisadas em modo ATR e com uma média de 128 varreduras, com resolução espectral de 4 cm^{-1} na região entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

3.3.3 Difração de raios X pelo método de policristal (DRXP)

Os difratogramas de raios X, pelo método de policristais, foram obtidos utilizando um difratômetro de marca STOE, modelo STADI P que fornece dados em alta resolução. Os resultados foram obtidos com a utilização de tubo de cobre e radiação $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056\text{ \AA}$), filtrada por um monocromador de Germânio em um feixe primário, corrente de 40mA e tensão de 40kV. O equipamento contém um raio primário de 260 mm e seu raio secundário é de 191 mm. As amostras foram acondicionadas em duas folhas de celulose-acetato que possui espessura de 0,014 mm e massa específica de $1,3\text{ g.cm}^{-3}$ e um porta amostras com orifício de 3 mm de diâmetro. Para a coleta de dados, foi utilizado um detector Silicon Strip unidimensional, modelo Mythen 1K, de marca DECTRIS. Esta análise foi realizada

no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural de Materiais da Universidade Federal do ABC (UFABC).

3.3.4 Espectroscopia de fotoluminescência

Para a obtenção dos espectros de excitação e emissão, foi utilizado um espectrofluorímetro Jobin Yvon modelo fluorolog FL-322 equipado com fotomultiplicadora Hamamatsu R928, lâmpada de xenônio de 450W como fonte de excitação e monocromadores duplos TRIAX 320 na excitação e emissão. As medidas de decaimento de emissão foram obtidas com os mesmos monocromadores, utilizando-se a lâmpada de xenônio pulsada (5 mJ/pulso de 3 μ s). As análises foram realizadas no Departamento de Química Inorgânica da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP, Araraquara).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram sintetizados 6 (seis) compostos de coordenação em única etapa, através da rota sintética de agitação em temperatura ambiente. A seguir serão discutidos os resultados obtidos através da titulação complexométrica, análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X pelo método de policristal. Por fim, serão apresentados os resultados de fotoluminescência e cálculos teóricos, que permitiram a elucidação do processo de transferência de energia nos hidrocinaamatos estudados.

4.1 Análise elementar (%CHN)

Os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio, teóricos e os determinados experimentalmente podem ser vistos na Tabela 5. Através dos valores

encontrados verificamos que todos os compostos apresentaram desvios entre os valores experimentais e os calculados, dentro de uma faixa de erro menor que 5%. Os dados obtidos através da análise elementar e da titulação complexométrica, indicaram a proporção 1: 3: 2: 1 (Ln^{3+} : cin: H_2O : LN) para os complexos 5 – 6 e 1: 3: 1 (Ln^{3+} : cin: LN), onde LN = 4,4'-dmbpy para os complexos 1 – 2 e LN = bath para os complexos 3 – 4. Esta última, foi a proporção estequiométrica utilizada na síntese.

Tabela 5- Fórmulas moleculares dos complexos e porcentagens de C, H, N.

Complexo	%C (calc)	%H (calc)	%N (calc)	%C (exp)	%H (exp)	%N (exp)
[Eu ₂ (cin) ₆ (4,4-dmbpy) ₂] (1)	59,77	5,01	3,57	59,90	5,08	3,55
[Gd ₂ (cin) ₆ (4,4-dmbpy) ₂] (2)	59,37	4,98	3,55	59,25	4,79	3,60
[Eu ₂ (cin) ₆ (bath) ₂] (3)	65,73	4,65	3,00	66,00	4,64	3,08
[Gd ₂ (cin) ₆ (bath) ₂] (4)	65,36	4,62	2,99	66,05	4,71	3,12
[Eu(cin) ₃ (H ₂ O)(terpy)].H ₂ O (5)	58,06	4,87	4,83	57,90	4,82	4,83
[Gd(cin) ₃ (H ₂ O)(terpy)].H ₂ O (6)	57,71	4,84	4,80	57,76	4,80	4,88

Fonte: O autor, 2021.

4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

O espectro infravermelho do sal de sódio (Nacin), [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] (1), [Eu₂(cin)₆(bath)₂] (3) e [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)].H₂O (5) são mostrados na Figura 17. A Tabela 6 mostra os valores dos principais modos vibracionais dos compostos. É de conhecimento, que o ânion carboxilato é um ligante muito versátil e pode assumir diferentes modos de coordenação, quando combinado com cátions metálicos. Esta variedade nos modos de coordenação pode ser inferida pela posição relativa das vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos (COO^-). Nos complexos monodentados, os valores de $\Delta\nu = [\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)]$ são comparativamente maiores do que os valores encontrados para o precursor iônico (sal de sódio). Por outro lado, $\Delta\nu$ menores são encontrados no caso de complexos

com ligantes COO^- bidentados e, finalmente, $\Delta\nu$ dos complexos com ligante em ponte é próximo ao do sal de sódio (DEACON; PHILLIPS, 1980).

Neste contexto, dois valores diferentes de $\Delta\nu$ são encontrados para o complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5): 165 e 105 cm^{-1} , indicando os modos de coordenação monodentado e bidentado dos grupos COO^- , corroborando os dados de difração de raios X. Nos compostos bimetálicos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1) e $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3), dois valores $\Delta\nu$ são encontrados em cada composto: 104 e 138 cm^{-1} para (1) e 102 e 137 cm^{-1} para (3), indicando pelo menos dois modos de coordenação diferentes dos grupos carboxilato: bidentado e em ponte. Nestes espectros vibracionais, a ausência da banda larga de absorção na faixa espectral de 3200 - 3500 cm^{-1} , confirma a ausência de moléculas de água nas estruturas dos complexos (1) e (3), enquanto a banda centrada em 3317 cm^{-1} , no espectro vibracional do complexo (5), indica a presença de moléculas de água na estrutura. Dois outros conjuntos de bandas fracas, nas regiões de 2863 – 2941 e 3020 – 3076 cm^{-1} , são atribuídos aos modos de estiramento $\nu(\text{C} - \text{H})$ do anel aromático e da cadeia alifática, respectivamente, a partir dos ligantes.

Tabela 6- Números de onda referentes às bandas de estiramento (νCH) alifático e aromático, e das bandas de estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos, do sal de sódio e nos complexos.

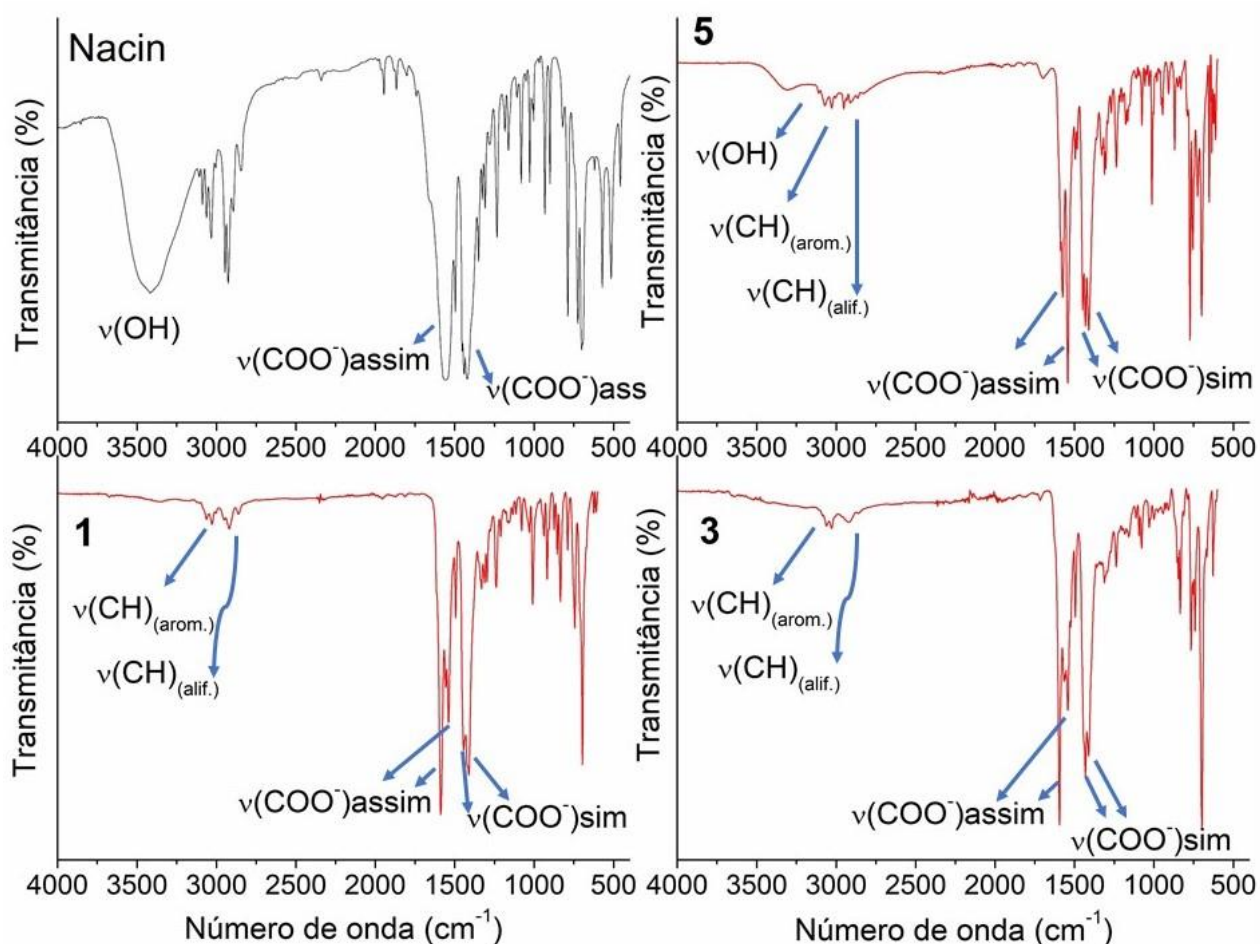
Compostos	$\nu\text{CH}_{(\text{alif})}$	$\nu\text{CH}_{(\text{arom})}$	$\rho(\text{CH})$	$\nu_{\text{assim}}(\text{CO}_2^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
Nacin	2946 (m); 2927 (i)	3065 (m); 3031 (i)	-	1553 (s)	1418 (m)	135
4,4'-dmbpy	2919 (f)	3056 (m)	912 (i); 875 (m)	-	-	-
bath	-	3056 (f)	842 (i); 766 (i)	-	-	-
terpy	-	3051 (f)	832 (m); 651 (i)	-	-	-
1	2924 (f); 2857 (f)	3024 (f)	912 (i); 875 (f)	1583 (i); 1538 (m)	1445 (m); 1434 (i)	138; 104
3	2918 (f)	3059 (f)	842 (f); 766 (m)	1542 (i); 1568 (i)	1440 (i); 1431 (m)	102 137

5	2941 (f); 2908 (f)	3076 (f)	832 (f); 651 (m)	1576 (i); 1544 (m)	1411 (i); 1449 (m)	165; 105
----------	-----------------------	----------	---------------------	-----------------------	-----------------------	-------------

Legenda: (f) – fraca; (m) – média; (i) – intensa.

Fonte: O autor, 2021.

Figura 17- Espectros do sal de sódio e dos complexos $[Eu_2(cin)_6(LN)_2]$ (1 e 3 – LN= 4,4-dmbpy e bath) e $[Eu(cin)_3(H_2O)(terpy)].H_2O$ (5) – LN = (4,4-dmbpy) e (bath).

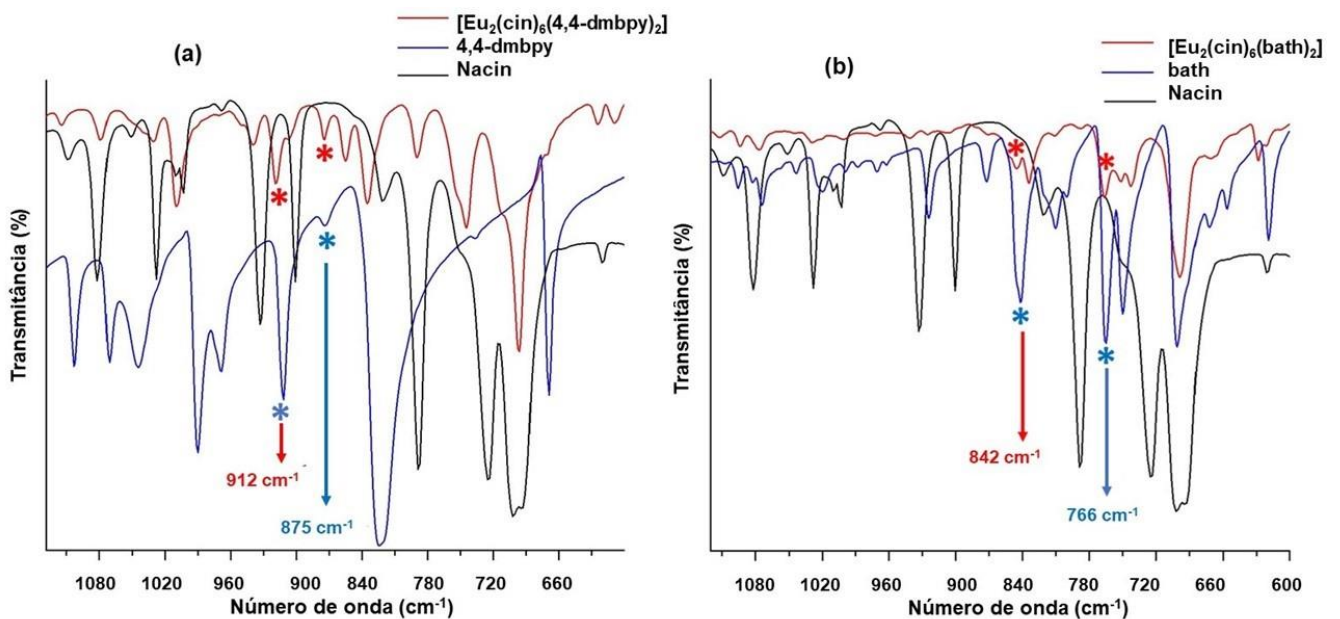


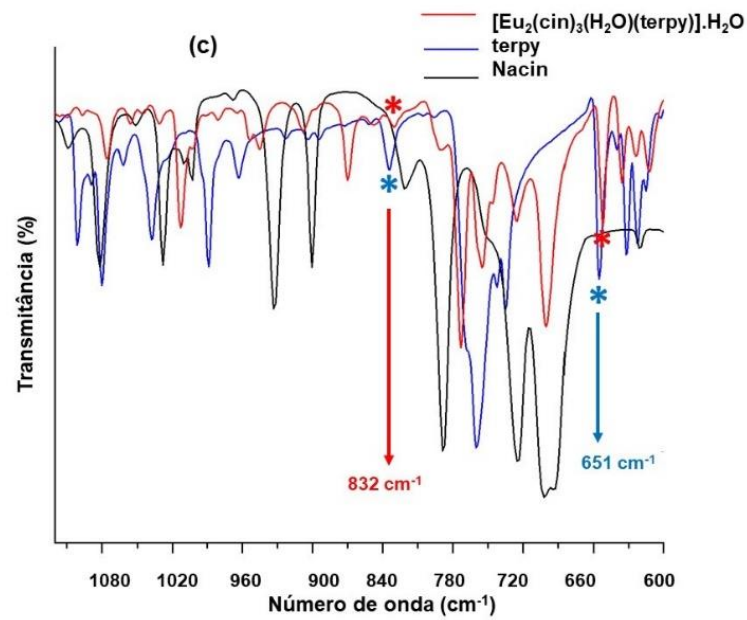
Fonte: O autor, 2021.

A coordenação dos ligantes ancilares pode ser estudada através do estiramento $\nu(C = N)$ (MARINHO et al., 2012; MARQUES et al., 2011), que aparece originalmente em 1580, 1596 e 1594 cm^{-1} nos ligantes ancilares terpy, 4,4'-dmbpy e bath livres, respectivamente (Figura 19). Esses modos vibracionais são deslocados para números de onda mais altos (1613, 1618 e 1591 cm^{-1}) nos complexos (1), (3) e (5) respectivamente. Os modos vibracionais descritos acima aparecem em uma região espectral complexa, onde as vibrações dos grupos carboxilato também estão

localizadas. Como resultado, a indicação da coordenação de ligantes ancilares também pode ser inferida pelo monitoramento dos modos vibracionais de deformação fora do plano $\rho(\text{CH})$ dos anéis piridínicos (GOMES et al., 2019; PAPAEFSTATHIOU, 2007). Essas bandas aparecem em 912 e 875 cm^{-1} para $\rho(\text{CH})_{4,4'\text{-dmbpy}}$ (no complexo 1), 842 e 766 cm^{-1} para $\rho(\text{CH})_{\text{bath}}$ (no complexo 3) e 832 e 651 cm^{-1} para $\rho(\text{CH})_{\text{terpy}}$ (no complexo 5) que estão ausentes no espectro vibracional do sal de sódio (Nacin) (Figuras 18 a-c).

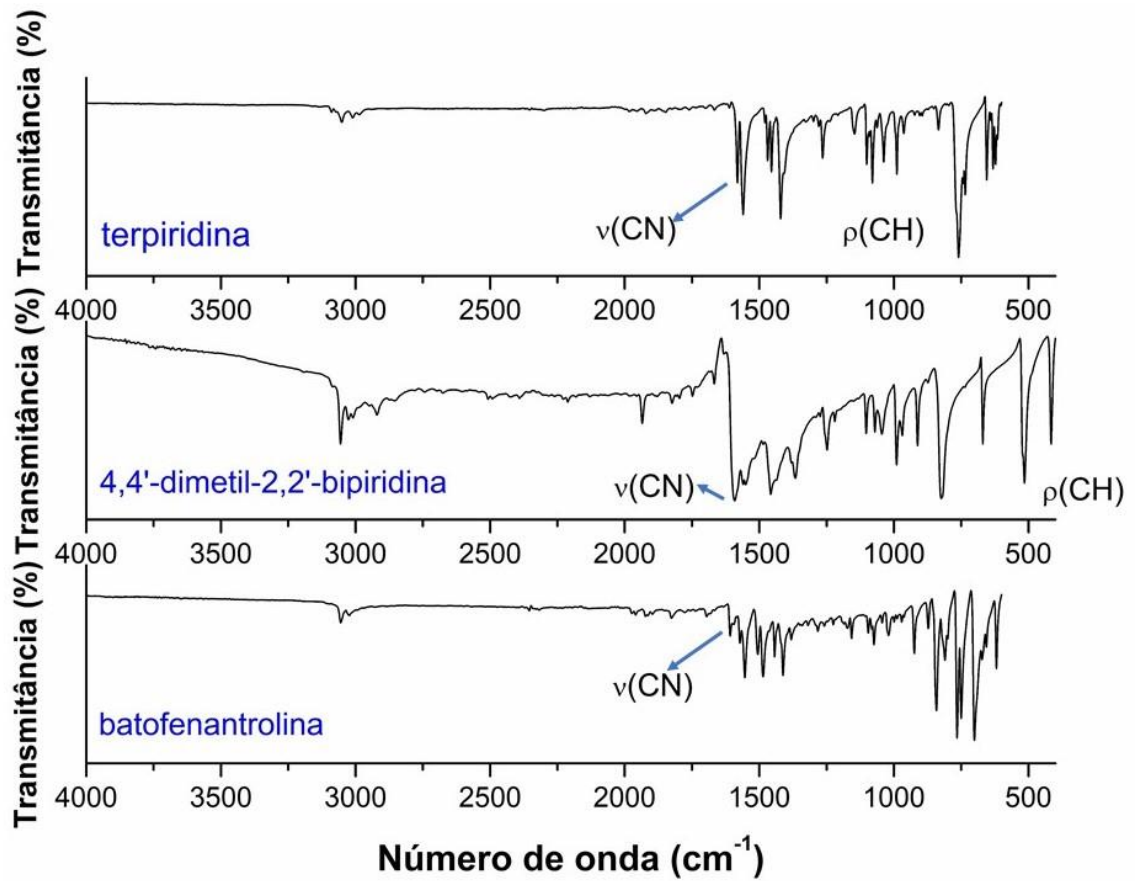
Figura 18- Espectros vibracionais nas regiões ($1120 - 600$ cm^{-1}) dos complexos de Eu^{3+} , ligantes ancilares e sal de sódio.





Fonte: O autor, 2021.

Figura 19- Espectros dos ligantes nitrogenados terpy, 4,4-dmbpy e bath.



Fonte: O autor, 2021.

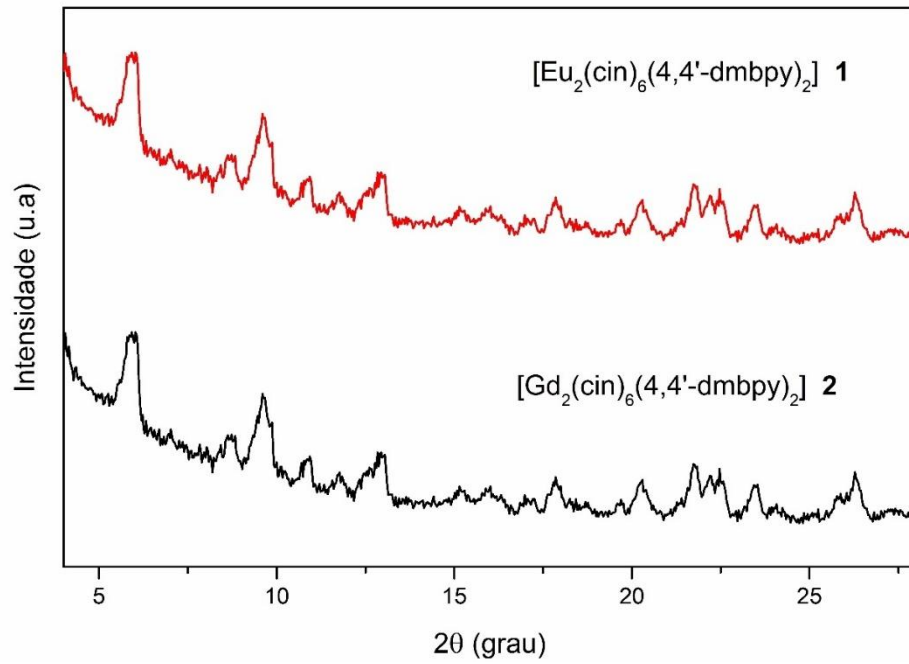
4.3 Difração de raios X pelo método de policristal (DRXP)

No campo da química de coordenação, a determinação estrutural é de suma importância. Ainda, nos estudos fotofísicos dos compostos de coordenação de lantanídeos o conhecimento molecular é imprescindível, pois, juntamente pode-se obter uma relação entre a estrutura e a transferência de energia nos compostos estudados. Dessa forma, várias tentativas a fim de obter os monocristais dos complexos 1 – 6 foram procedidas, tais como: mudança de solventes durante a síntese, tentativa de cristalização dos produtos reacionais em diversos solventes e mistura desses além de tentativas de síntese pelo método solvotermal, todos infrutíferos.

Assim, para obter as possíveis estruturas cristalinas, foi feito um processo de indexação (descobrimento dos grupos de simetria e grupos espaciais dos materiais) com o auxílio do software DASH, onde o background foi feito por um filtro implementado ao DASH. Além disso, houve, também, o ajuste individual dos 20 primeiros picos e utilização deles no procedimento de indexação. As informações obtidas pelo software DASH foram utilizadas com a estrutura química para determinação da estrutura cristalina de duas séries dos complexos derivados de ácido hidrocínâmico com os seus respectivos ligantes nitrogenados (ligantes ancilares).

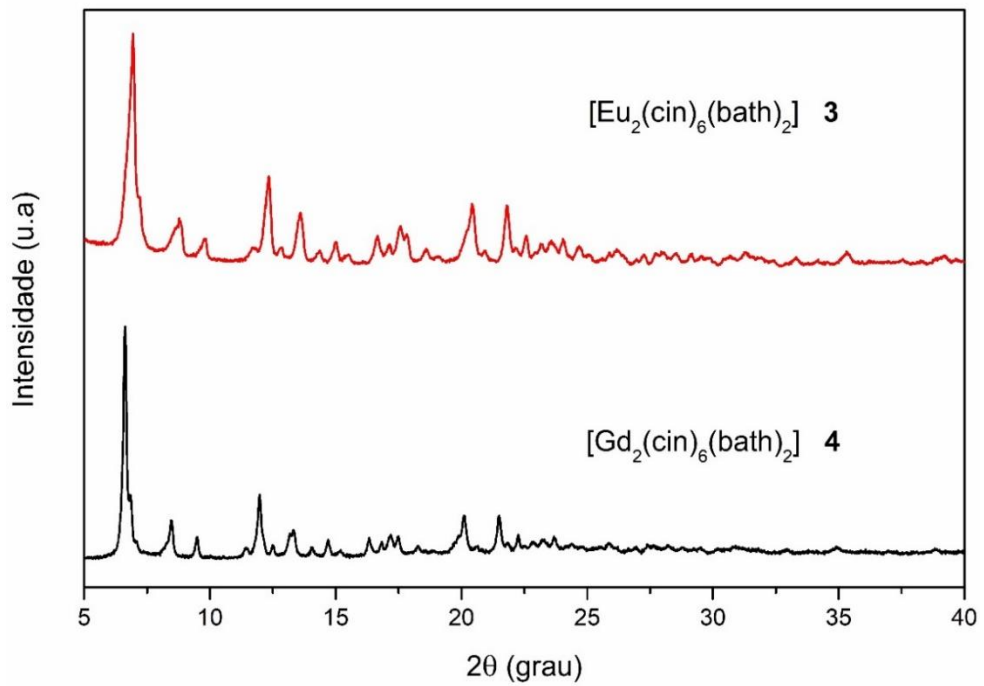
Para todos os compostos em estudo foram obtidos os respectivos difratogramas, sendo possível a determinação das estruturas cristalinas dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5), que serão descritas a seguir. Entretanto, para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1) não foi possível obter uma indexação, visto a baixa cristalinidade desse hidrocínamato, caracterizado pelos seus picos pouco intensos e sobrepostos. A isoestruturalidade dos respectivos compostos de Gd^{3+} (entre os pares 1 e 2; 3 e 4) foi confirmada pela análise comparativa entre os seus difratogramas, como pode ser visto nas Figuras 20 e 21. A Figura 22 exhibe os difratogramas dos complexos $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5) e $[\text{Gd}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (6), com este último se apresentando praticamente amorfo, não podendo então inferir a isoestruturalidade com o seu respectivo congênere de Eu^{3+} .

Figura 20- Difratomogramas da série $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} .



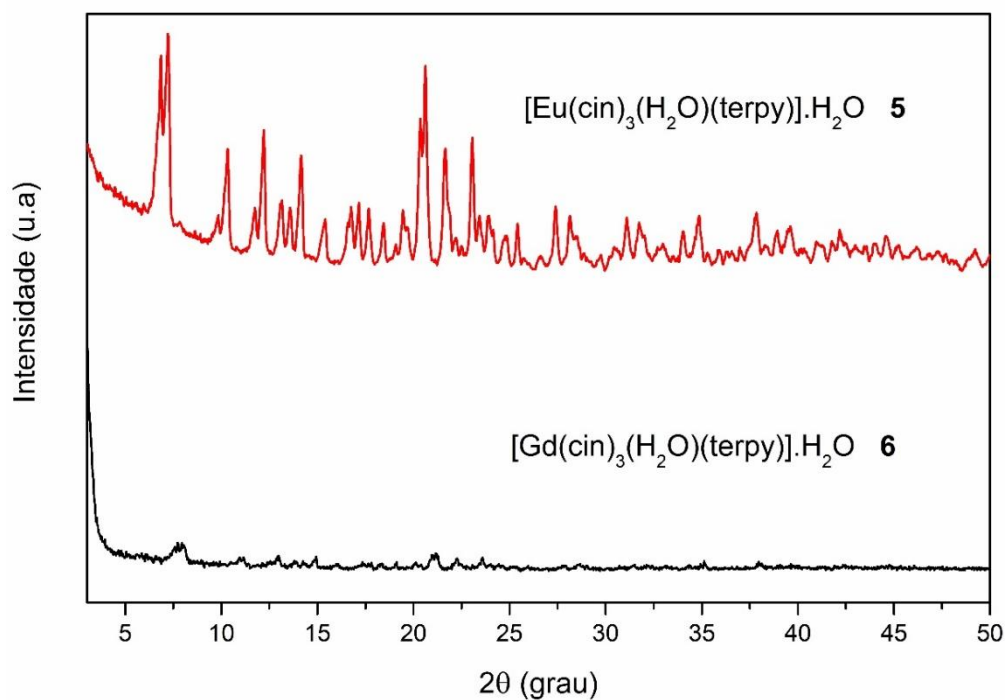
Fonte: O autor, 2021.

Figura 21- Difratomogramas da série $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} .



Fonte: O autor, 2021.

Figura 22- Difratomogramas da série $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} .



Fonte: O autor, 2021.

4.4 Estruturas moleculares

Como já abordado, os complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5) tiveram suas estruturas cristalinas determinadas pelo método da difração de raios X por policristais. A Tabela 7 mostra os principais parâmetros cristalográficos para estes compostos.

Tabela 7- Dados cristalográficos dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5).

Composto	(3) $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$	(5) $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$
Fórmula empírica	$\text{C}_{102} \text{H}_{86} \text{N}_2 \text{O}_{12} \text{Eu}_2$	$\text{C}_{42} \text{H}_{42} \text{N}_2 \text{O}_6 \text{Eu}_2$
Peso molecular / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1863,775	868,77
Comp. Onda / Å	1,54056	1,54056

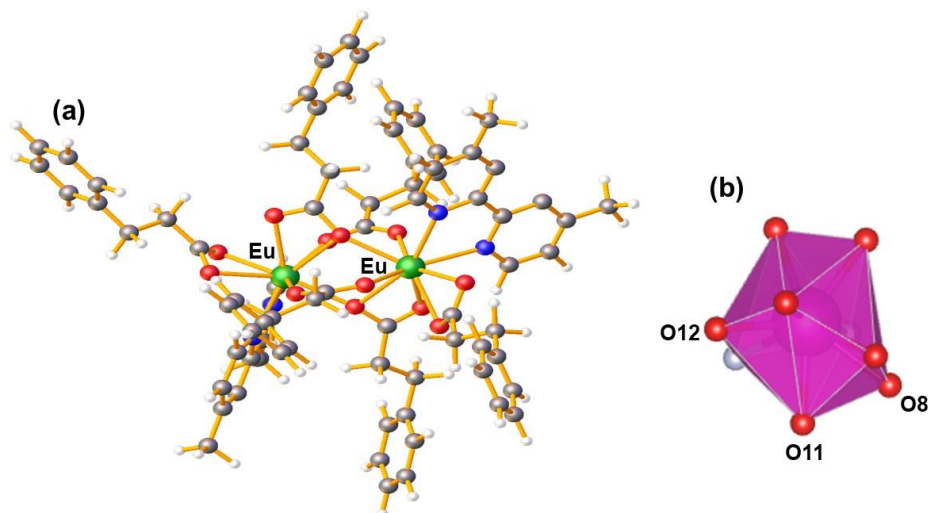
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Cc	P2 ₁ /c
a / Å	7.23946(15)	13,0051(4)
b / Å	8.01342(14)	22.2268(5)
c / Å	8.78494(18)	14.4069(4)
α / °	65.4059(14)	90
β / °	86.2486(19)	115.818(18)
γ / °	84.3189(17)	90
Volume / Å ³	460.963(17)	3749.02(18)
Z, Z'	4, 1	4, 1
Densidade / g.cm ⁻³	2.8969(1)	1.53919 (7)
R _{exp} / %	5.271	1.367
R _{wp} / %	9.709	5.388
R _{Bragg} / %	2.953	2.635
GOF	1.842	3.940

Fonte: O autor, 2021.

Já a estrutura molecular do complexo [Eu₂(cin)₆(4,4-dmbpy)₂] (1) foi obtida através da otimização da sua geometria no estado fundamental, pelo método SPARKLE. Vale ressaltar que para todos os compostos, as respectivas estruturas moleculares estão em perfeita concordância com todos os resultados analíticos e espectroscópicos já discutidos.

O composto [Eu₂(cin)₆(4,4-dmbpy)₂] (1), apresenta-se como um dímero homobimetálico, contendo dois íons Eu³⁺, seis ânions hidrocinaamatos e dois ligantes 4,4'-dmbpy (Figura 23).

Figura 23- (a) Estrutura do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1); (b) Poliedro de coordenação com geometria prisma trigonal triencapuzado distorcido. [Legenda: verde (Eu^{3+}), vermelho (O), azul (N), cinza (C), branco (H)].

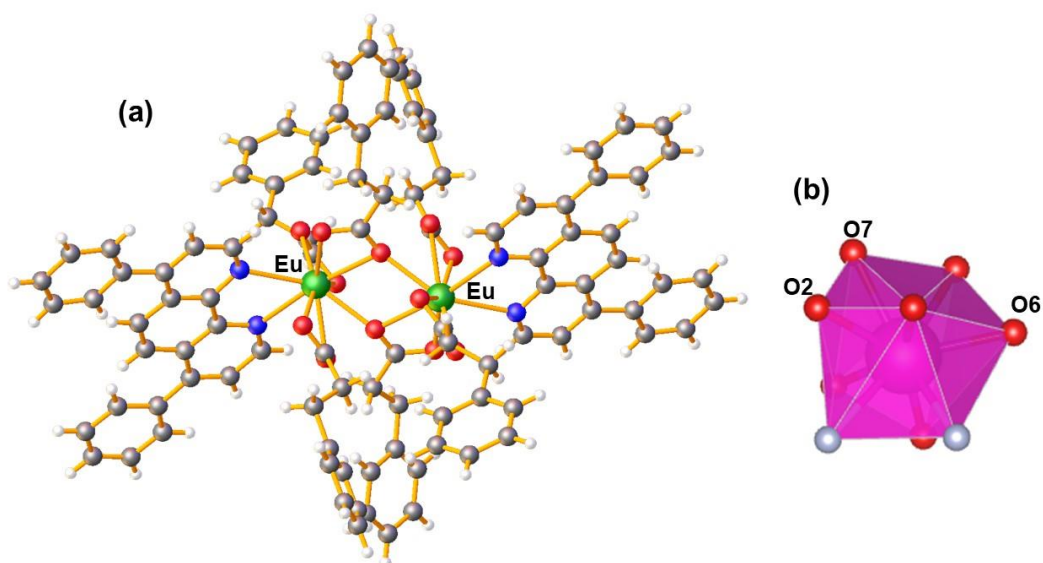


Fonte: O autor, 2021

Neste composto, cada íon Eu^{3+} possui um número de coordenação igual a nove, formado pela coordenação de sete átomos de oxigênios dos grupos carboxilatos e dois átomos de nitrogênio provenientes do ligante ancilar. Neste caso, o poliedro de coordenação dos íons Eu^{3+} pode ser dado por um prisma trigonal triencapuzado distorcido, onde os átomos O8, O11 e O12 são os formadores dos capuzes.

Os dados de difratometria de raios X, mostra que o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) se cristaliza no sistema monocínico e no grupo espacial C_c , sendo um homobimetálico (Figura 24a). Neste complexo, os íons metálicos possuem um ambiente de coordenação bastante semelhante ao observado no complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1), discutido anteriormente: os íons Eu^{3+} se encontram coordenados por nove átomos, sendo 7 átomos de oxigênios provenientes dos grupos carboxilatos e dois átomos de nitrogênio provenientes do ligantes ancilares batofenantrolina, com o íon metálico ocupando o centro de um prisma trigonal triencapuzado, onde os átomos O2, O6 e O7 são os formadores dos capuzes (Figura 24b).

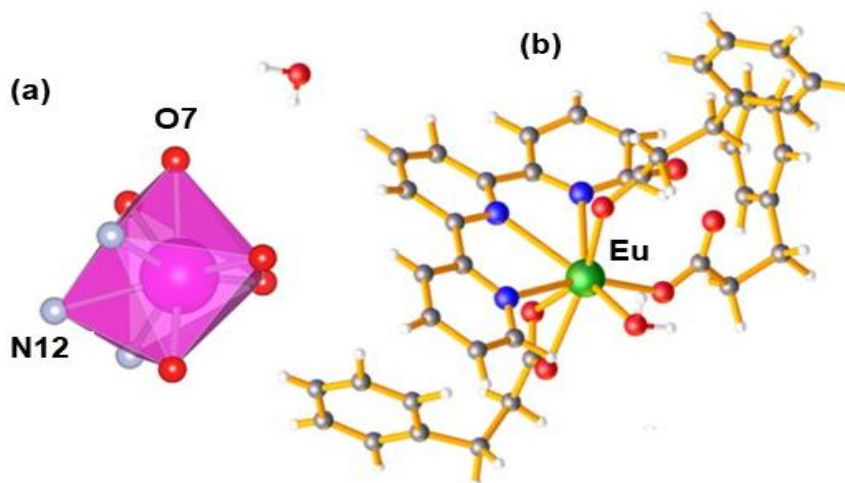
Figura 24- (a) Estrutura do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3); (b) Poliedro de coordenação com geometria prisma trigonal triencapuzado distorcido. [Legenda: verde (Eu^{3+}), vermelho (O), azul (N), cinza (C), branco (H)].



Fonte: O autor, 2021

O composto $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5) se cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial $P21/c$, se apresentando como um complexo monometálico (Figura 25b), onde o íon Eu^{3+} se encontra coordenado por cinco átomos de oxigênios (provenientes de 3 ligantes carboxilatos e uma molécula de água de coordenação) e três átomos de nitrogênios, provenientes do ligante ancilar terpy. Neste complexo, o íon Eu^{3+} assume uma geometria de um prisma trigonal biencapuzado distorcido, com os átomos O7 e N12 formando os dois capuzes, deste poliedro de coordenação (Figura 25a).

Figura 25- (a) Poliedro de coordenação com geometria prisma trigonal bicapuzado distorcido; (b) Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5); [Legenda: verde (Eu^{3+}), vermelho (O), azul (N), cinza (C), branco (H)].



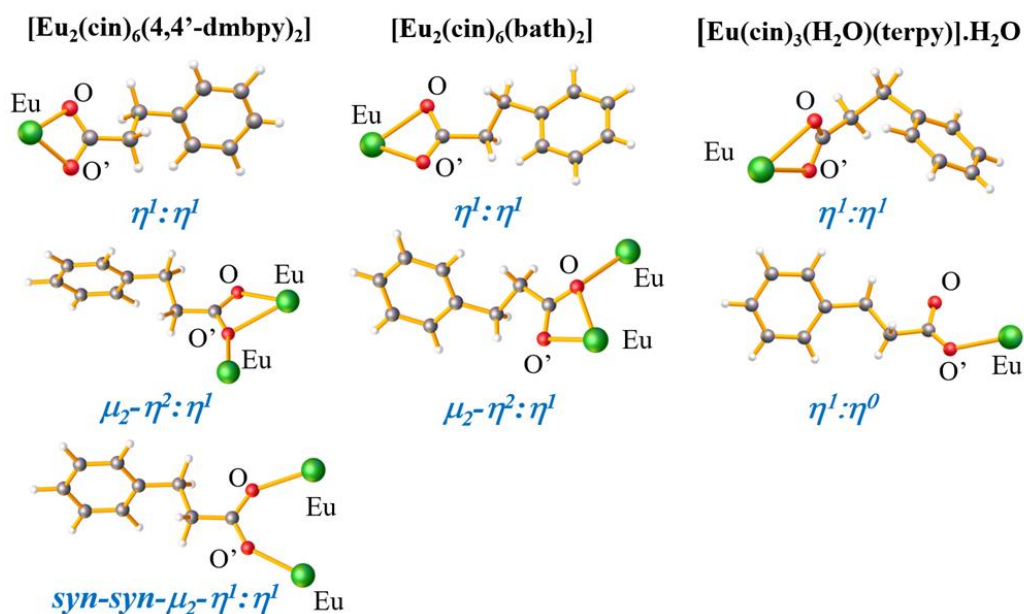
Fonte: O autor, 2021.

Como podemos observar pelas discussões acerca das estruturas moleculares, a princípio, a natureza bimetálica ou monometálica dos complexos está associada ao tipo de ligante ancilar utilizado, ou seja: nas reações com ligantes ancilares nitrogenados N,N-bidentados (4,4'-dmbpy ou bath), houve a formação de estruturas bimetálicas (hidrocinamatos 1 e 3). Quando se utiliza um ligante ancilar N,N,N-tridentado, como a terpiridina (terpy), obtivemos uma estrutura monometálica (hidrocinamato 5).

Outra diferença acerca das estruturas moleculares discutidas diz respeito aos modos de coordenação dos grupos carboxilatos. As estruturas dos compostos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1) e $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3), embora bastante semelhantes, diferem entre si pelos modos de coordenação dos seus grupos carboxilatos, derivados dos ligantes hidrocinamatos. No complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$, existem grupos COO^- em três modos de coordenação diferentes: (i) quelato bidentado $\eta^1: \eta^1$, onde os dois átomos de oxigênio do grupo carboxilato estão coordenados ao mesmo centro metálico de Eu^{3+} , (ii) modo de coordenação ponte, com o grupo carboxilato conectando um par de íons Eu^{3+} em uma forma *syn*, *syn*- $\mu_2\text{-}\eta^1: \eta^1$, e (iii) ponte μ -oxo, onde um dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato está simultaneamente coordenado a dois íons Eu^{3+} , em um modo $\mu_2\text{-}\eta^2: \eta^1$. No complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$, apenas os modos de coordenação quelato e a ponte

monoatômica estão presentes. Em ambos os complexos, os íons Eu^{3+} são nonacoordenados por sete átomos de oxigênio dos ânions hidrocinaurato e dois átomos de nitrogênio dos ligantes ancilares (4,4'-dmbpy ou bath). Já no complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, dois dos ânions carboxilatos adotam um modo de coordenação monodentado $\eta^1:\eta^0$, com o outro grupo COO^- atuando em um modo quelato $\eta^1:\eta^1$, conforme sugerido pela espectroscopia vibracional. A Figura 28 abaixo ilustra os modos de coordenação dos ânions hidrocinauratos nos complexos sintetizados.

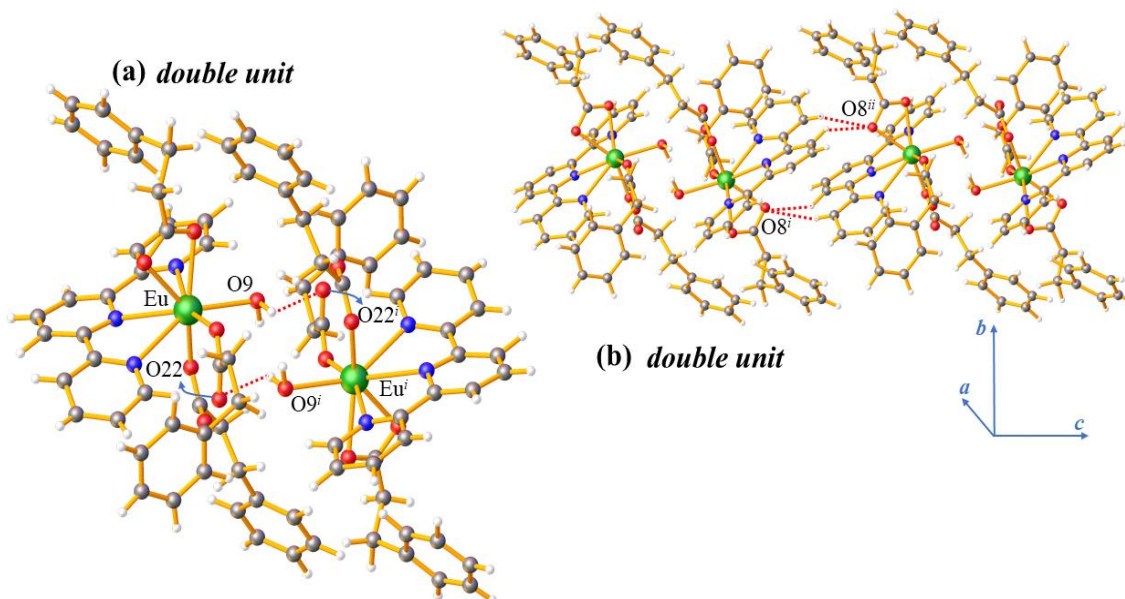
Figura 26- Modos de coordenação dos ânions carboxilatos, encontrados nos hidrocinauratos sintetizados.



Fonte: O autor, 2021.

A estrutura supramolecular dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5) foram estudadas através das ligações de hidrogênio estabelecidas. No empacotamento cristalino do $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5), as unidades monometálicas são conectadas por ligações de hidrogênios clássicas entre o átomo de oxigênio não coordenado (O22) do grupo carboxilato e a molécula de água coordenada ($\text{O}9^i$, $i = x, 1-y, 2-z$), com $(d(\text{O}9^i \dots \text{O}22) = 2,248 \text{ \AA})$, formando as unidades duplas (Figura 27a).

Figura 27- (a) Estruturas moleculares dos complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) conectadas por ligação de hidrogênio clássicas e formando as unidades duplas, (b) estrutura supramolecular 1D, que se prolonga ao longo do eixo cristalográfico *c*.

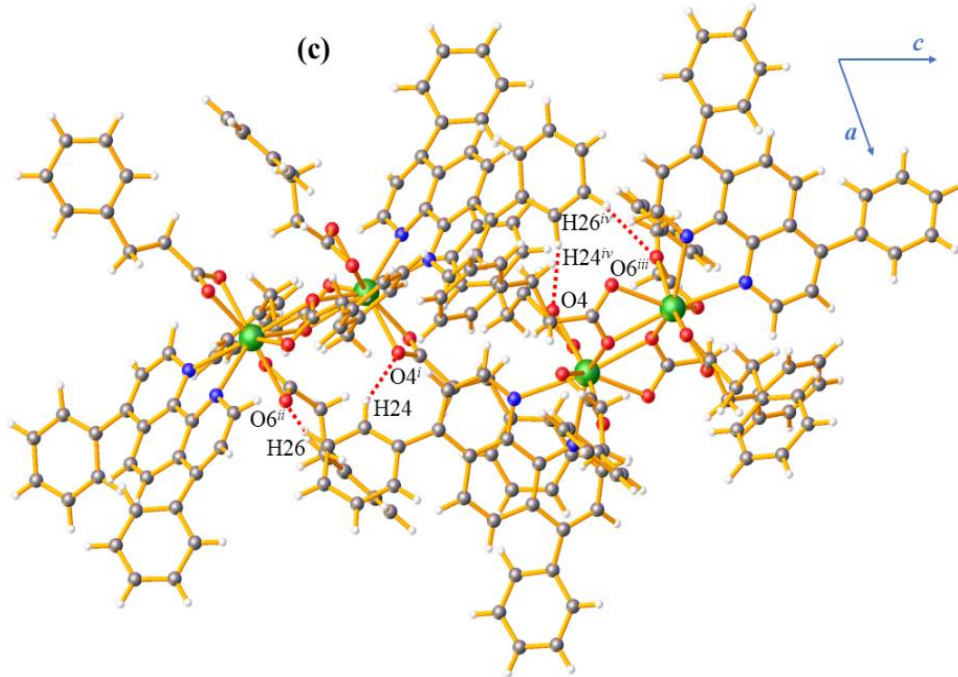


Fonte: O autor, 2021.

A cadeia supramolecular unidimensional é formada pelas unidades duplas, que são conectadas através de ligações de hidrogênio não clássicas fracas do tipo (C-H \cdots O) entre os átomos de carbono do ligante de terpiridina (C27 e C31) e os átomos de oxigênio (O8) do grupo carboxilato bidentado ($d(\text{C}27 \cdots \text{O}8^i) = 3,186 \text{ \AA}$ e $d(\text{C}31 \cdots \text{O}8^{ii}) = 3,519 \text{ \AA}$) (Figura 27b). O mesmo tipo de ligações de hidrogênio é responsável pela formação de estruturas supramoleculares 2D e 3D neste complexo.

O composto $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) não possui moléculas de água em sua estrutura, impossibilitando a formação de ligação de hidrogênio clássicas (OH \cdots O) como as encontradas no complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5). Neste hidrocinaurato bimetálico, a formação da cadeia supramolecular 1D ocorre apenas através de ligações de hidrogênio não clássicas (CH \cdots O), entre dois átomos de carbono adjacentes do ligante de batofenantrolina (C45 e C55) e átomos de oxigênio (O4 i e O6 ii) de dois grupos carboxilato bidentados ($d(\text{C}45 \cdots \text{O}4^i) = 3,480 \text{ \AA}$ e $d(\text{C}55 \cdots \text{O}6^{ii}) = 3,398 \text{ \AA}$) ($i = i = x, y, 1 / 2-z$; $ii = x, -y, -1 / 2-z$) (Figura 28), que também são responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares 2D e 3D.

Figura 28- Estrutura supramolecular 1D do complexo [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)].H₂O (5), (vista ao longo do eixo cristalográfico *b*) formada através das ligações de hidrogênio não clássicas do tipo (C-H...O).



Fonte: O autor, 2021.

4.5 Estudo fotoluminescente

Devido a intensa emissão na região do vermelho, obtida para os hidrocinaamatos de Eu³⁺ (ver Figura 16), esses compostos tiveram seu estudo fotofísico e de transferência de energia efetuados. Primeiramente, foram obtidos os espectros de excitação, emissão e tempos de decaimento de estado emissor (⁵D₀) do íon Eu³⁺, na temperatura ambiente e do nitrogênio líquido (77 K). A partir dos espectros de emissão, foram obtidos os parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 , também chamados de parâmetros de Judd-Ofelt, utilizando a equação 1.

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow J}}{4e^2 \omega^3 \chi \left\langle {}^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2} \quad (1)$$

Nesta equação χ é a correção para o campo local de Lorentz, dado por $\chi = n(n+2)^2/9$ e $\langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ é o elemento de matriz reduzido, com valor de 0,0032 para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e 0,0023 para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. O índice de refração (n) é assumido com um valor de 1,5. Nos espectros de emissão obtidos, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ não foi observada experimentalmente, assim o valor do parâmetro Ω_6 não pôde ser obtido. Também a partir dos espectros de emissão foram obtidos os coeficientes de emissão espontâneos ($A_{0\lambda}$), usando $A_{01} = 0.31 \times 10^{-11}(n)^3(v_{01})^3$, e com o valor de aproximadamente 50 s^{-1} , estimado a partir desta relação e para o índice de refração definido acima. Esses coeficientes de emissão são obtidos através da equação 2.

$$A_{0\lambda} = \frac{v_{01}}{v_{0\lambda}} \frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} (A_{01}) \quad (2)$$

Nesta equação, o termo $A_{0\lambda}$ (onde $\lambda = 2$ e 4) representam os coeficientes de emissão espontâneos referentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente, e podem ser calculadas a partir da transição referência ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, sendo permitida por um mecanismo de dipolo magnético e praticamente não afetada pelo ambiente químico externo. S_{01} e $S_{0\lambda}$ correspondem as áreas sobre as curvas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$, com v_{01} e $v_{0\lambda}$ sendo os baricentros de energia dessas transições, respectivamente.

De posse dos valores dos parâmetros espectroscópicos experimentais, foram efetuados cálculos teóricos semi-empíricos, utilizando o método Sparkle. Primeiramente, os complexos de Eu^{3+} tiveram suas geometrias do estado fundamental otimizadas. Posteriormente, foram obtidos as taxas de transferência (TE) e retro-transferência de energia (RTE), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}), eficiência (η) e rendimento (ϕ) quânticos e os parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 . Tais parâmetros calculados foram então comparados com aqueles obtidos experimentalmente (a partir dos espectros de emissão), dando uma maior confiabilidade nas estruturas propostas.

De posse dos valores de ($A_{0\lambda}$) também chamado de “taxas de decaimento radiativo (A_{rad})” e dos tempos de vida de luminescência experimentais (τ), podemos

calcular a eficiência quântica (η) do nível emissor 5D_0 para o íon Eu^{3+} , a qual é definida como o produto entre A_{rad} e τ , de acordo com a equação 3.

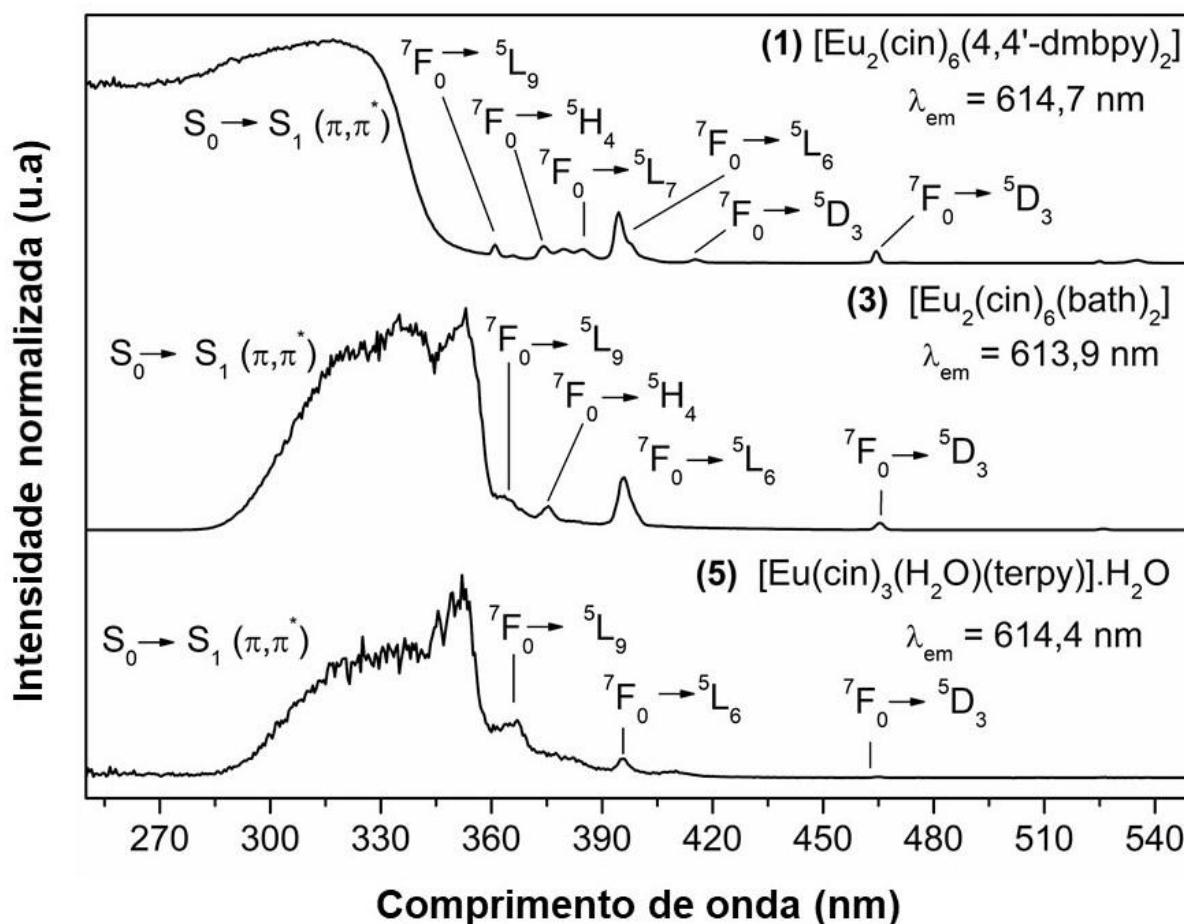
$$\eta = A_{rad} \times \tau \quad (3)$$

4.5.1 Espectros de excitação e emissão

Como supracitado, os três complexos de Eu^{3+} , derivados do ânion hidrocinaurato apresentaram elevada e intensa emissão na região do vermelho ao serem excitados por radiação ultravioleta, tendo seu estudo fotofísico e de transferência de energia realizados. É muito importante ressaltar que são muito escassos os estudos que envolvem propriedades fotofísicas de hidrocinauratos de lantanídeos trivalentes. Os poucos trabalhos encontrados na literatura, foram reportados pelo orientador desse projeto durante a execução de sua tese de doutorado (MARQUES et al., 2014, 2016) e os resultados obtidos nesses trabalhos serão comparados com os dos compostos desta dissertação. Assim, o presente trabalho visa dar continuidade aos estudos dessa importante classe de compostos de coordenação de lantanídeos, que tem apresentado altos valores de eficiência quântica de emissão (η) e, como resultado, atuar como promissores Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).

Os espectros de excitação dos hidrocinauratos de Eu^{3+} , mostrados na Figura 29 a – c, no estado sólido e na temperatura do nitrogênio líquido (77K), foram obtidos monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, com $\lambda = 614,7$ nm para $[Eu_2(cin)_6(4,4-dmbpy)_2]$ (1), 613,9 nm para $[Eu_2(cin)_6(bath)_2]$ (3) e 614,4 nm para $[Eu(cin)_3(H_2O)(terpy)].H_2O$ (5).

Figura 29- Espectro de excitação dos hidrocinaamatos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), no estado sólido e a 77 K.



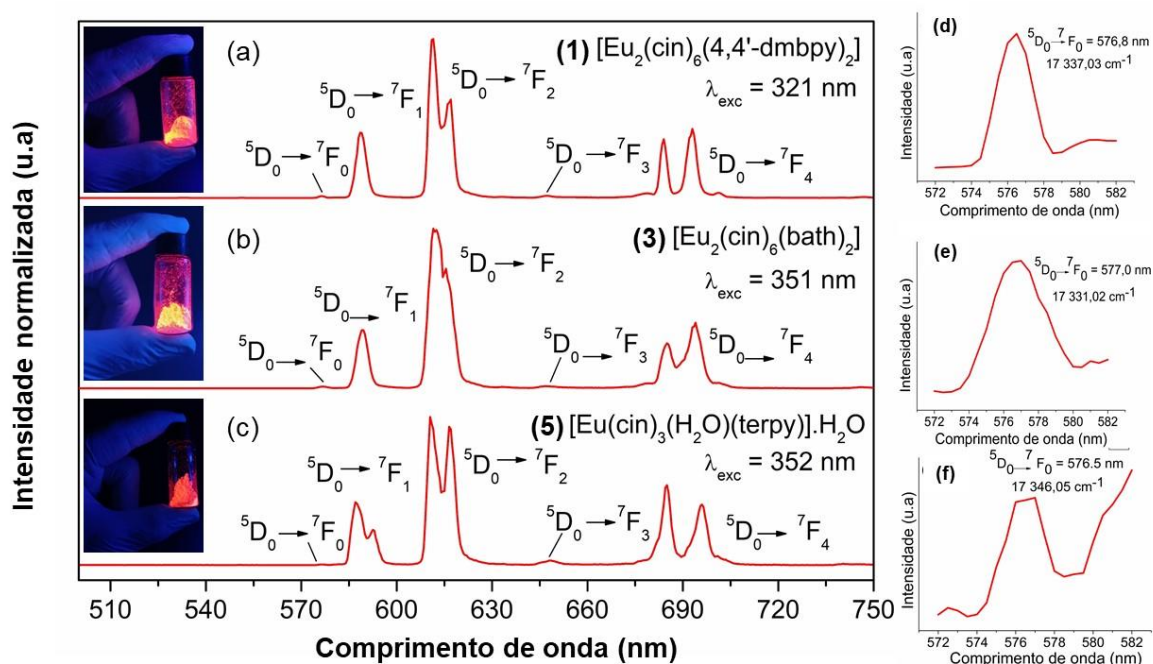
Fonte: O autor, 2021.

Em todos os espectros de excitação podem ser observadas bandas largas, atribuídas às transições $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ do ânion hidrocinaamato e ligantes ancilares (máximo a 321 nm para (1); 352 nm para (3) e (5)). Adicionalmente, podemos observar as linhas $4f^6$ - intraconfiguracionais, atribuídas às transições do estado 7F_0 aos estados excitados 5L_9 (360 nm), 5H_4 (374 nm), 5L_7 (384 nm), 5L_6 (394 nm), 5D_3 (415 nm) e 5D_2 (564 nm), que permanecem praticamente invariáveis nos três hidrocinaamatos de Eu^{3+} . Nos complexos $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) e $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3), o número de transições intraconfiguracionais são menos evidentes, devido à maior largura das bandas referentes aos ligantes, quando comparados ao complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1). Outra característica observada nos espectros de excitação é relativa à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, em $\lambda = 394$ nm: esta transição é mais intensa nos complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1) e

[Eu₂(cin)₆(bath)₂] (3), quando comparada com o complexo [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)].H₂O (5), indicando que a fotoluminescência por excitação direta no nível ⁵L₆ pode ser alcançado de forma mais eficiente nos dois primeiros complexos.

Os espectros de emissão dos hidrocinaamatos de Eu³⁺ foram obtidos na temperatura de 77K e podem ser observados na Figura 30 a – c, com as emissões características ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3 e 4) do íon Eu³⁺.

Figura 30- Espectros de emissão dos complexos [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] (1), [Eu₂(cin)₆(bath)₂] (3) e [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)].H₂O (5), no estado sólido e a 77 K. Para cada composto encontra-se a ampliação das transições ⁵D₀ → ⁷F₀.



Fonte: O autor, 2021.

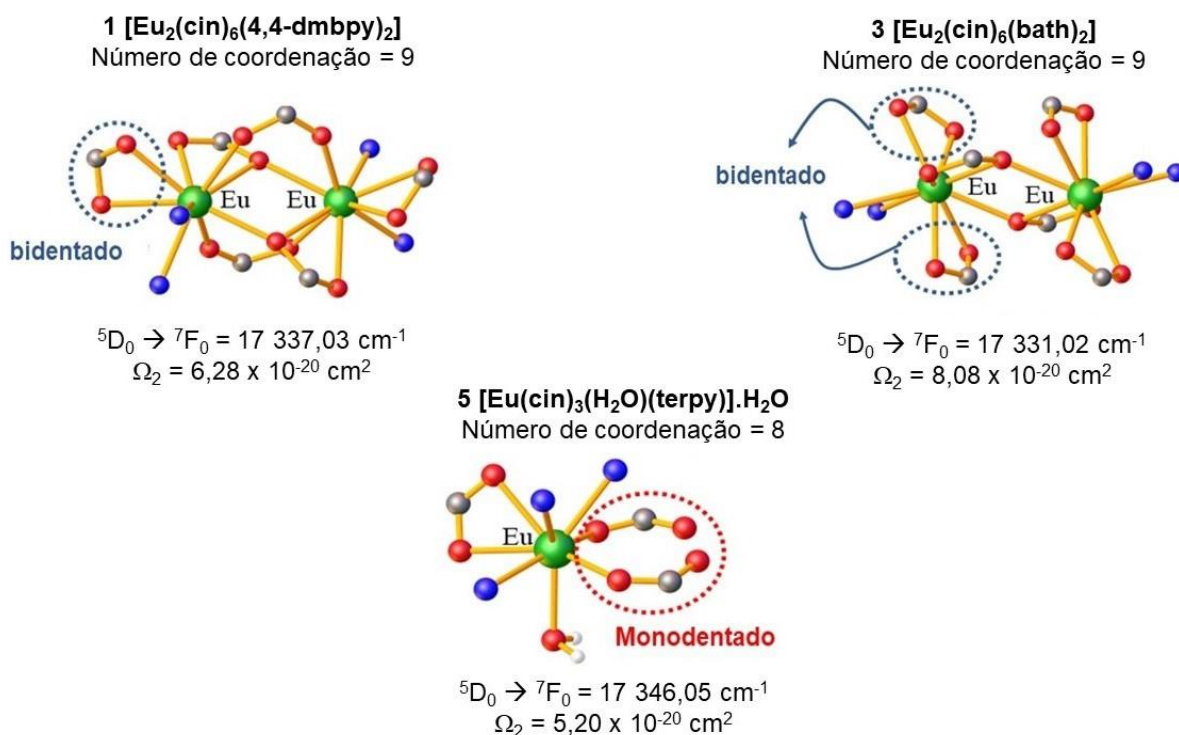
Em cada um desses casos, a excitação foi obtida no máximo da banda de absorção $S_0 \rightarrow S_1$, correspondendo às absorções dos ligantes, como observado nos espectros de excitação. Os perfis espectrais dos três hidrocinaamatos de Eu³⁺ são semelhantes, sendo as transições ⁵D₀ → ⁷F₀ de baixa intensidade e as transições hipersensíveis ⁵D₀ → ⁷F₂ dominando tais espectros e justificando a intensa emissão vermelha apresentada por esses compostos de coordenação. Como pode ser observado, o espectro do complexo [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)].H₂O (5) possui um número maior de componentes *Starks* do que o observado nos espectros dos complexos [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] (1) e [Eu₂(cin)₆(bath)₂] (3). Isso pode ser explicado levando-

se em consideração a micro-simetria dos íons Eu^{3+} nos compostos (GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1996): os complexos (1) e (3) são bimetálicos (com micro-simetrias semelhantes), enquanto o complexo (5) é monometálico. Ainda neste contexto, a distorção no ambiente de simetria do íon Eu^{3+} pode ser inferida através da intensidade relativa entre as transições (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) (dipolo magnético) e (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) (dipolo elétrico). As razões $[I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)]$ possuem valores de 3,55, 4,57 e 2,93 para $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), respectivamente. Esses valores sugerem que o arranjo das cargas em torno dos íons Eu^{3+} em todos os complexos é não centrossimétrico e com baixa simetria do campo cristalino. Adicionalmente, para todos os espectros de emissão, a intensidade de transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é maior que ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, indicando que o mecanismo de dipolo elétrico forçado e os mecanismos de acoplamento dinâmico são dominantes em relação àquele de dipolo magnético, uma vez que os íons Eu^{3+} estão em baixa simetria local.

Como de conhecimento, a presença da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ aparece em ambientes de baixa simetria, como nos grupos pontuais C_{nv} , C_s ou C_n (TANNER, 2011) conforme as regras de seleção para a transição permitida por dipolo elétrico. Assim, as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ nos hidrocinamatos de Eu^{3+} ocorrem em 576,2 nm para 1; 577,0 nm para (3); e 576,2 nm para (5), indicando a baixa simetria na geometria de coordenação nestes compostos. Outra característica relacionada à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é encontrada em seu não desdobramento (apenas um pico), indicando a presença de um único tipo de sítio emissor de Eu^{3+} em cada complexo (inserido na Figura 30). Esta observação sugere que os íons Eu^{3+} experimentam a mesma intensidade do campo cristalino e ocupam locais de mesma simetria nos complexos. O grau de polarizabilidade em torno do ambiente químico do íon Eu^{3+} pode ser correlacionado com a energia da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (FREY; HORROCKS, 1995; CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005). Nesse contexto, os baricentros de energia das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ foram determinados, e esses valores são: 17.337,03 cm^{-1} para $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), 17.331,02 cm^{-1} para $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ 3 e 17.346,05 cm^{-1} para $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) (Figuras 30d, 30e e 30f, respectivamente). Esses resultados sugerem que o grau de polarizabilidade em torno do íon Eu^{3+} é menor no complexo (5), quando comparado aos complexos (1) e (3). Esse fato pode ser explicado pela análise das estruturas moleculares dos complexos: no composto (5), existem carboxilatos monodentados,

resultando em um íon Eu^{3+} com menor número de coordenação e, conseqüentemente, com um ambiente químico menos polarizável. Comparando o baricentro de energia da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ dos compostos homobimetálicos (1) e (3), o desvio para o vermelho observado para o complexo (3) (de $17.337,03 \text{ cm}^{-1}$ em (1), para $17.331,02 \text{ cm}^{-1}$ em (3)) sugere que os íons Eu^{3+} ocupam sítios com maiores valores de polarizabilidade no complexo 1 (Figura 31).

Figura 31- Ambiente de coordenação do, $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5), mostrando a influência do número de coordenação e dos modos de coordenação dos carboxilatos no grau de polarizabilidade em torno dos íons Eu^{3+} .



Fonte: O autor, 2021.

Mais uma vez, a diferença nos graus de polarizabilidade em torno do microambiente dos íons Eu^{3+} pode ser explicada pelas respectivas estruturas moleculares dos complexos: embora os ambientes de coordenação nos complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1) e $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) sejam semelhantes, no último composto há um maior número de ligantes carboxilato atuando em modo de coordenação quelato, o que aumenta levemente o valor de polarizabilidade em torno do íon metálico. Corroborando nossas previsões, Tanner mostrou que vários fatores

podem influenciar a energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (TANNER, 2013), como por exemplo a natureza do ligante ancilar. Recentemente, nosso grupo de pesquisas reportou a influência da posição dos grupos metil nas propriedades fotoluminescentes de alguns ibuprofenatos de Eu^{3+} , de fórmula geral $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(\text{L})_2]$ (onde: ibf = ânion ibuprofenato e L = 4,4'-dmbpy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 5,5'-dmbpy = 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina) (OLIVEIRA et al., 2018). Outros resultados semelhantes foram reportados, considerando os complexos $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{bpy}]$ e $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{phen}]$ (FAUSTINO, 2006). A polarizabilidade em torno dos íons Eu^{3+} mostra que o grau de covalência pode estar relacionado à natureza do ligante ancilar empregado. Considerando o exposto, em nosso trabalho, o maior caráter covalente é encontrado no complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), enquanto que o menor caráter covalente pode ser atribuído ao complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5). É importante notar que os valores de Ω_2 para os três complexos estão em perfeita concordância com a análise do grau de polarizabilidade discutida, com Ω_2 ($5,20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5) $< \Omega_2$ ($6,28 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1) $< \Omega_2$ ($8,08 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3).

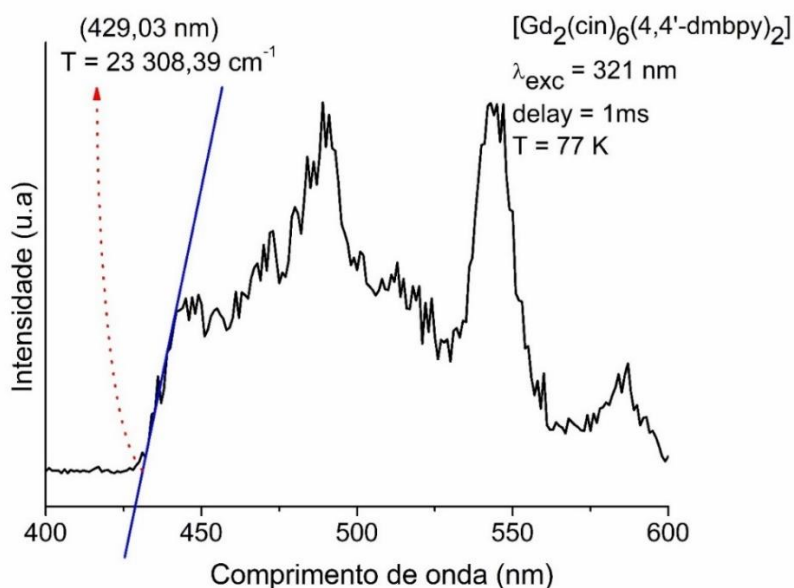
4.5.2 Mecanismo de transferência de energia nos complexos de hidrocinaamatos de Eu^{3+}

A análise do espectro de emissão dos complexos de Gd^{3+} permite a identificação do estado tripleto de mais baixa energia do sistema ligante, em complexos de lantanídeos. Compostos com Gd^{3+} são úteis para esse fim devido a sua semelhança estrutural em relação aos complexos com Eu^{3+} e Tb^{3+} , mimetizando de forma bastante eficiente tais compostos, uma vez que os raios iônicos entre os íons Gd^{3+} e Eu^{3+} diferem em menos de 1% em seus valores. A fosforescência do ligante nos espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} se deve a combinação entre os efeitos do paramagnetismo (TOBITA, 1985) e do átomo pesado (TOBITA, 1984). Além disso, o íon Gd^{3+} não apresenta um estado acceptor apropriado para a transferência de energia proveniente das antenas, devido ao fato de que seu

primeiro estado excitado (${}^6P_{7/2}$) se encontra 32000 cm^{-1} acima de seu estado fundamental.

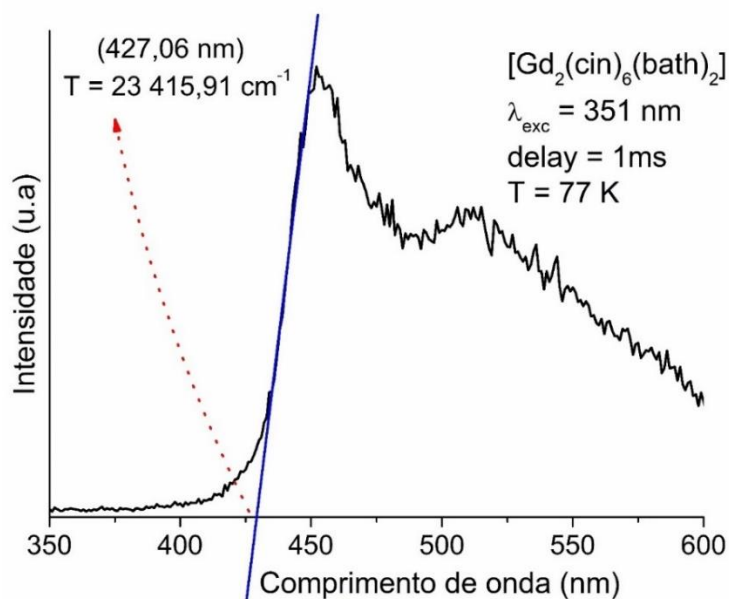
Assim, a energia dos estados tripleto (T_1) de menor energia dos ligantes orgânicos foi estimada a partir dos espectros de fosforescência dos respectivos complexos isoestruturais: $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (2); $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (4) e $[\text{Gd}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (6), a fim de promover o estudo da transferência de energia nos complexos de Eu^{3+} derivados do ânion hidrocinamato, conforme mostram as Figuras 32, 33 e 34.

Figura 32- Espectro de fosforescência resolvido no tempo do $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (2), na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).



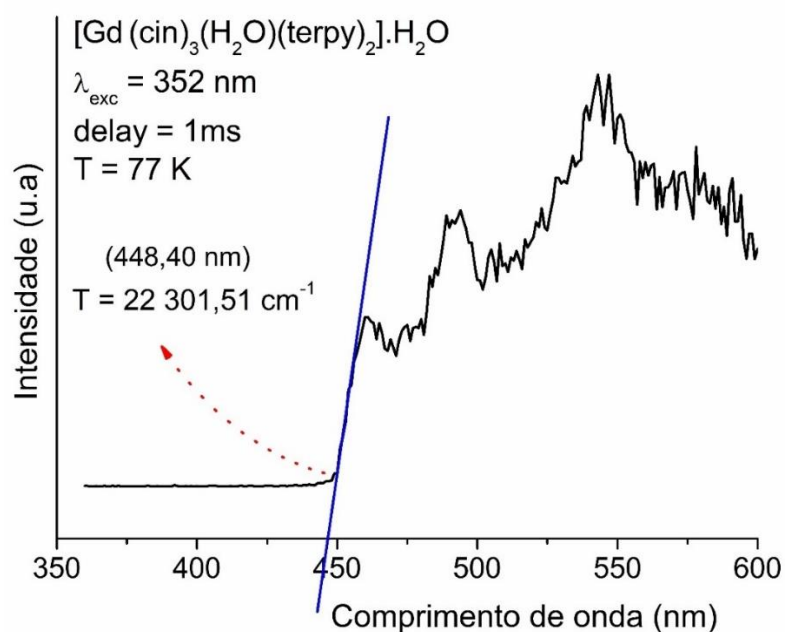
Fonte: O autor, 2021.

Figura 33- Espectro de fosforescência resolvido no tempo do $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (4), na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).



Fonte: O autor, 2021.

Figura 34- Espectro de fosforescência resolvido no tempo do $[\text{Gd}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6), na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).



Fonte: O autor, 2021.

Os espectros de fosforescência foram obtidos na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), uma vez que a energia térmica facilita a população dos níveis

vibracionais mais elevados do estado singleto excitado (S_1), dificultando o cruzamento intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$). As energias dos estados tripleto dos ligantes orgânicos foram obtidos a partir da transição de fônon 0-0 (marcados com a ajuda de uma reta tangente, em azul) com valores: 429,03 nm ($23.308,39 \text{ cm}^{-1}$) para $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (2), 427,06 nm ($23.415,91 \text{ cm}^{-1}$) para $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (4) e 448,4 nm ($22.301,51 \text{ cm}^{-1}$) para $[\text{Gd}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6). Como pode ser observado, todos esses estados T_1 possuem energia superior ao principal estado emissor (5D_0) do íon Eu^{3+} , comprovando a possibilidade de transferência de energia intramolecular nestes complexos. A eficiência do processo de luminescência nos carboxilatos Eu^{3+} pode ser afetada pela diferença de energia entre o estado tripleto de energia mais baixa (T_1) do sistema ligante e o estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} . De acordo com Latva, um processo ideal de transferência de energia [ligante] $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ requer $\Delta E (T_1 - ^5D_0) = 2.500 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ (LATVA et al., 1997). Nos hidrocinaamatos de Eu^{3+} em estudo, esses *gaps* de energia estão na ordem de: $5.971,36 \text{ cm}^{-1}$ em $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), $6.084,89 \text{ cm}^{-1}$ em $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $4.955,46 \text{ cm}^{-1}$ em $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5). Como pode ser observado, os valores dos *gaps* de energia encontrados são superiores do que aqueles estabelecidos pela regra empírica de Latva, mas mesmo assim, tais complexos mostraram-se altamente fotoluminescentes sob irradiação UV, com valores consideráveis de eficiência quântica ($\% \eta$). Como já mencionado, as propriedades estruturais e fotofísicas dos hidrocinaamatos de lantanídeos são escassas. Até onde sabemos, apenas dois sistemas com ligantes nitrogenados ancilares são relatados: os complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (MARQUES et. al., 2014) e $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{phen})_2]$ (MARQUES et al., 2016). Assim, tais complexos reportados servirão como sistemas comparativos na racionalização do mecanismo de transferência de energia dos sistemas em estudo: $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5). A Tabela 8 mostra os valores experimentais (obtidos a partir dos espectros de emissão) e teóricos, para a eficiência quântica ($\% \eta$), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}) e os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), para os hidrocinaamatos de Eu^{3+} (1), (3), (5) dos recentemente reportados $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (MARQUES et. al., 2014) e $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{phen})_2]$ (MARQUES et. al., 2016) publicados pelo orientador dessa dissertação.

Tabela 8- Valores experimentais e teóricos das eficiências (% η) e rendimentos (% ϕ) quânticos, taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativos (A_{nrad}) (em s^{-1}) e parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) (em $10^{-20} cm^2$), para os hidrocinamatos de Eu^{3+} em estudo, e recentemente publicados.

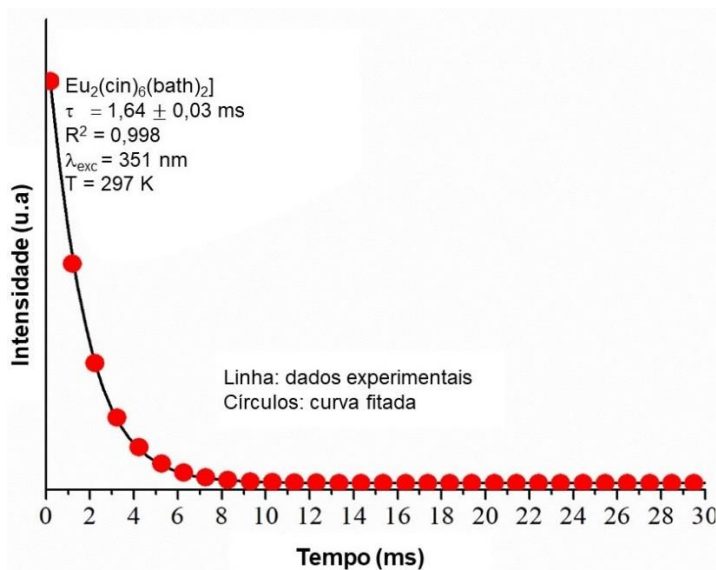
Complexo	$\Omega_2(\text{exp})$	$\Omega_4(\text{exp})$	$\Omega_6(\text{calc})^*$	$A_{rad}(\text{exp})$	$A_{nrad}(\text{exp})$	$\eta(\text{exp})$	$q(\text{calc})$
	$\Omega_2(\text{calc})$	$\Omega_4(\text{calc})$		$A_{rad}(\text{calc})$	$A_{nrad}(\text{calc})$	$\eta(\text{calc})$	
$[Eu_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1)	6,28	7,10	0,0545	351,75	171,81	67,18	64,66
	6,28	7,11		345,61	177,95	66,01	
$[Eu_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3)	8,08	9,37	0,158	440,88	168,88	72,30	71,28
	8,50	8,92		439,78	169,98	72,12	
$[Eu(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5)	5,20	7,04	0,115	319,28	1014,06	23,95	23,18
	5,20	7,04		312,19	1021,14	23,41	
$[Eu_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$	7,17	8,96	0,320	412,50	204,70	67,00	65,00
	7,30	8,80		404,31	211,80	65,60	
$[Eu_2(\text{cin})_6(\text{phen})_2]$	7,91	8,33	0,314	383,50	145,61	72,11	71,86
	7,88	8,33		369,99	144,58	72,22	

* (Parâmetro Ω_6 não pôde ser estimado, pois ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ não é observado).

Fonte: O autor, 2021.

A análise dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 refletem a excelente concordância entre os dados teóricos e experimentais nos complexos estudados. Como discutido, o ambiente químico menos polarizável no complexo $[Eu(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5) é refletido por seu parâmetro Ω_2 de menor valor. Como observado, os complexos $[Eu_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1) e $[Eu_2(\text{cin})_6(\text{bipy})_2]$ (MARQUES et al., 2014) possuem estruturas similares, levando a uma proximidade nos seus respectivos parâmetros Ω_2 , com o mesmo raciocínio sendo aplicado para os complexos $[Eu_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[Eu_2(\text{cin})_6(\text{phen})_2]$ (MARQUES et. al., 2016). Analisando as eficiências quânticas de emissão (η), os maiores valores são encontrados nos dois últimos complexos (72,30% e 72,11%, respectivamente). Esse fato pode ser atribuído devido aos elevados tempos de vida de emissão (τ): 1,64 ms para $[Eu_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) (mostrado na Figura 35) e 1,89 ms para $[Eu_2(\text{cin})_6(\text{phen})_2]$ (MARQUES et. al., 2016).

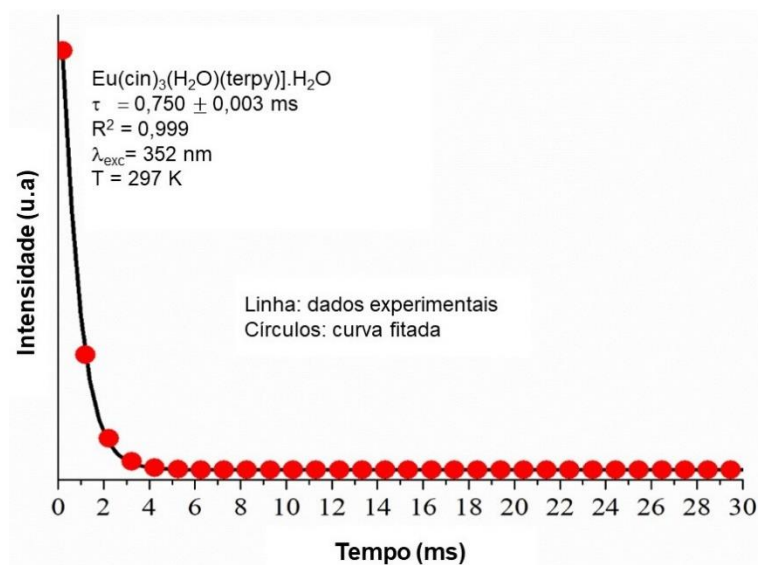
Figura 35- Perfil de decaimento de luminescência do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3), no estado sólido, à temperatura ambiente (297 K) e com a excitação em nível singleto do complexo.



Fonte: O autor, 2021.

Como esperado, o complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) apresenta o menor valor de tempo de vida ($\tau = 0,75 \text{ ms}$, conforme mostra a Figura 36) devido à presença da molécula de água de coordenação, que atua como desativador dos estados emissores do íon Eu^{3+} , através de seus modos vibracionais. Especificamente, o *gap* de energia entre os níveis do estado emissor e fundamental do íon Eu^{3+} [$\Delta(^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_6)$] é de aproximadamente 12.300 cm^{-1} , podendo estar em um mecanismo de ressonância com as vibrações dos osciladores O - H ($\nu_{\text{OH}} \sim 3.300 - 3.500 \text{ cm}^{-1}$), de número quântico $\nu = 3$, o que leva à supressão efetiva do estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} . Essa supressão de luminescência também pode ser confirmada pela alta taxa não radiativa no complexo (5) ($A_{\text{nrad}} = 1.014,06 \text{ s}^{-1}$), como pode ser visto na Tabela 9.

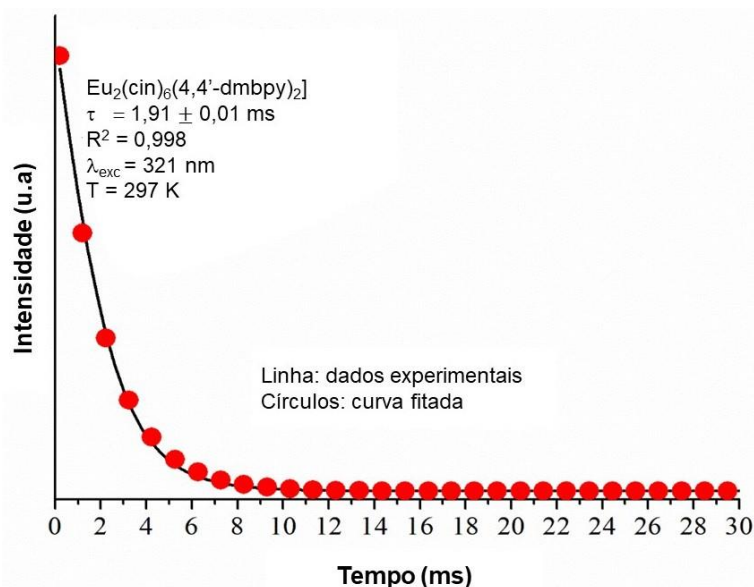
Figura 36- Perfil de decaimento de luminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5), no estado sólido, à temperatura ambiente (297 K) e com a excitação no nível singlete do complexo.



Fonte: O autor, 2021.

O complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (MARQUES et al., 2014) possui em sua estrutura molecular o ligante ancilar 2,2'-bipiridina, enquanto o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1) foi sintetizado utilizando o ligante ancilar dissustituído, com grupos $-\text{CH}_3$ nas posições *para* dos anéis aromáticos. As eficiências quânticas para esses dois compostos são aproximadamente idênticas (67,00% para $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ (MARQUES et al., 2014) e 67,15% para (1), demonstrando que a presença dos grupos metil não tem influência neste parâmetro. O valor do tempo de vida do complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1) é 1,91 ms conforme mostra a Figura 37, maior que o de seu congênere $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ ($\tau = 1,62$ ms) (MARQUES et al., 2014), sendo compensado por seu menor A_{rad} (Tabela 9), explicando os valores próximos de suas eficiências quânticas de emissão. Vale ressaltar que todos os tempos de vida obtidos foram ajustados a um decaimento monoexponencial (através da equação $I = I_0 \exp(-t/\tau)$), indicando que nos hidrocinamatos de Eu^{3+} estudados há um único ambiente químico em torno dos íons Eu^{3+} , como já sugerido através das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Figura 37- Perfil de decaimento de luminescência para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1), no estado sólido, à temperatura ambiente (297 K) e com a excitação no nível singlete do complexo.



Fonte: O autor, 2021.

A Tabela 9 apresenta as taxas de transferência (TE) e retro-transferência (RTE) de energia para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5), obtidos através dos cálculos semi-empríricos. Como podemos observar, os estados tripletos T_1 são os principais responsáveis pela transferência de energia em todos os hidrocinaamatos de Eu^{3+} , principalmente através dos canais $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ e $T_1 \rightarrow {}^5D_0$. Nesse sentido, as maiores taxas de transferência de energia são encontradas no composto (5), que apresenta um estado tripleto em melhor condição de ressonância com os níveis emissores 5D_0 e 5D_1 do íon Eu^{3+} .

Tabela 9- Valores calculados para as taxas de transferência (TE) e retro-transferência (RTE) de energia intramolecular para os hidrocinaamatos de Eu^{3+} .

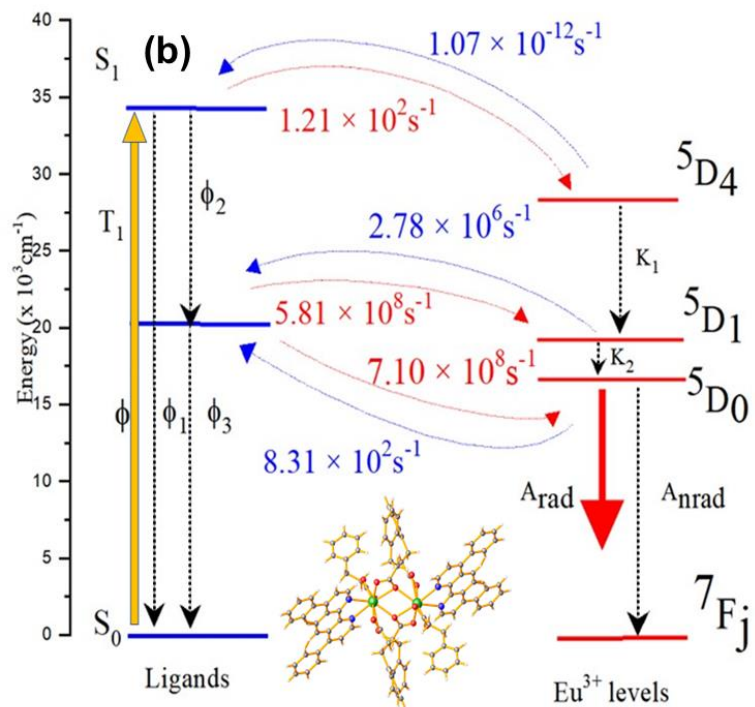
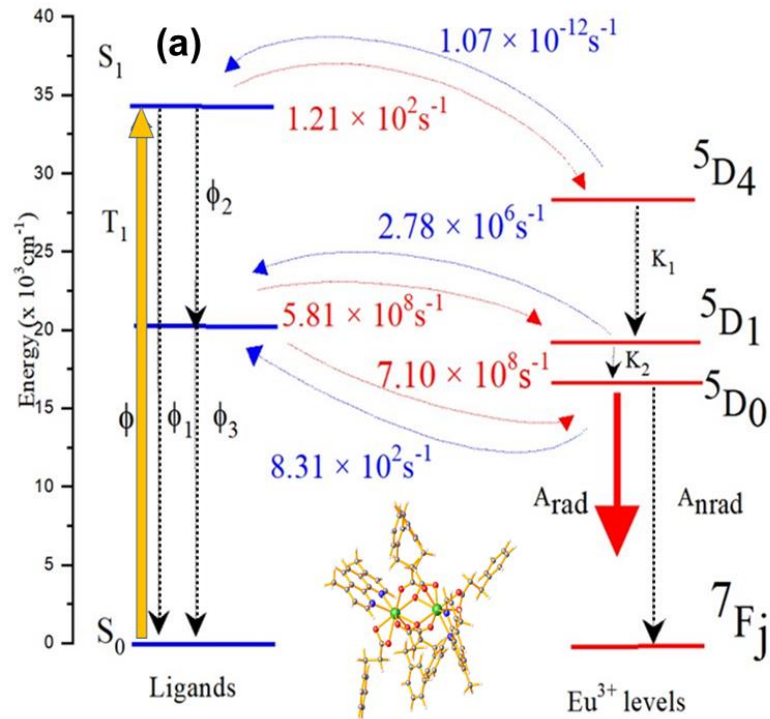
Complexos	TE (s^{-1}) ^a		RTE (s^{-1}) ^b	
$[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ (1)	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	1.11×10^2	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	2.12×10^{-14}
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	5.76×10^6	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	8.12×10^{-3}
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	3.45×10^6	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	1.19×10^{-6}
$[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3)	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	7.78×10^{-1}	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	1.38×10^{-22}
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	3.82×10^7	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	1.03×10^{-4}
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	1.70×10^7	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	1.12×10^{-8}

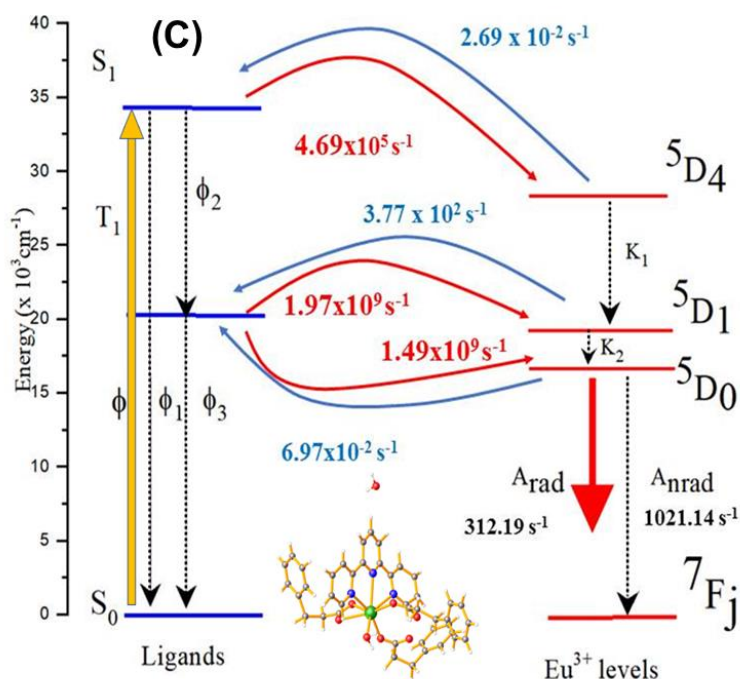
[Eu(cin) ₃ (H ₂ O)(terpy)].H ₂ O (5)	S ₁ → ⁵ D ₄	4.69 x 10 ⁵	⁵ D ₄ → S ₁	2.69 x 10 ⁻²
	T ₁ → ⁵ D ₁	1.97 x 10 ⁹	⁵ D ₁ → T ₁	3.77 x 10 ⁻²
	T ₁ → ⁵ D ₀	1.49 x 10 ⁹	⁵ D ₀ → T ₁	6.97 x 10 ⁻²

Fonte: O autor, 2021.

Apesar dessas altas taxas de transferência, a eficiência quântica do complexo (5) é baixa, devido à presença da molécula de água de coordenação, como já discutido. Adotando a mesma linha de raciocínio, no composto [Eu₂(cin)₆(bath)₂] (3), as taxas T₁ → ⁵D₁ e T₁ → ⁵D₀ são comparáveis às observadas em [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] (1), devido aos valores comparáveis de seus estados tripletos. No entanto, o composto (3) possui valores com duas ordens de magnitude maiores para as taxas de retro-transferência ⁵D₁ → T₁ e ⁵D₀ → T₁, justificando o maior valor de eficiência quântica observado neste complexo. Com base no que foi discutido, a Figura 38 exibe os diagramas de transferência de energia propostos para os complexos [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] (1), [Eu₂(cin)₆(bath)₂] (3) e [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)].H₂O (5), respectivamente. Nestes diagramas, as linhas cheias correspondem às transições radiativas, e as linhas tracejadas correspondem aos processos não radiativos. As linhas curvas estão relacionadas a transferência de energia ligante → Eu³⁺ ou retro-transferência.

Figura 38- Diagrama de transferência de energia para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1) (a), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) (b) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5) (c), mostrando os canais mais prováveis para o processo de transferência de energia intramolecular.



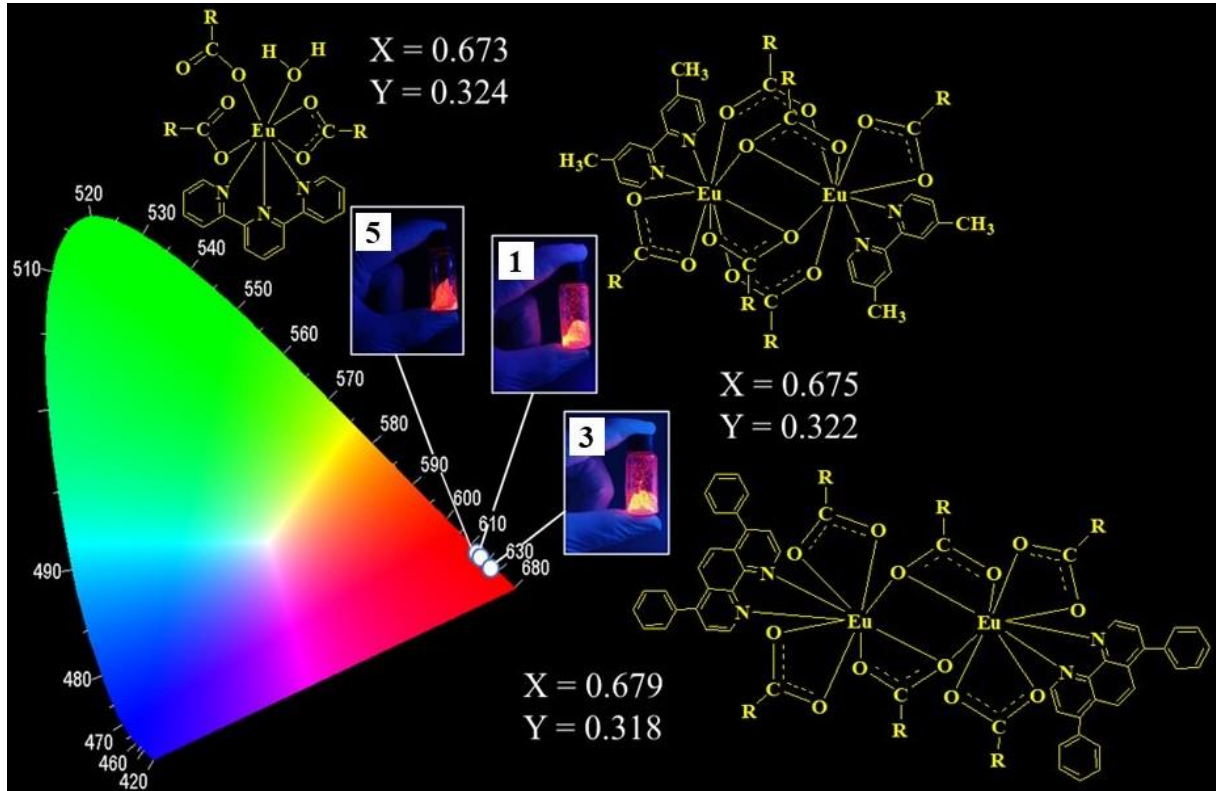


Fonte: O autor, 2021.

As coordenadas de cromaticidade, coordenadas CIE, de *Commission Internationale l'Eclairage*, para os hidrocinaamatos de Eu^{3+} estudados são: ($X = 0,675$ e $Y = 0,322$) para $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), ($X = 0,679$ e $Y = 0,318$) para $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e ($X = 0,673$ e $Y = 0,324$) para $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), que estão localizados na região do vermelho do diagrama de cromaticidade CIE, como pode ser visto na Figura 39.

O complexo $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) tem suas coordenadas de cor mais próximas da borda do diagrama, indicando uma maior monocromaticidade em sua emissão vermelha. Por outro lado, as coordenadas CIE obtidas para o composto $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) apresentam uma emissão mais deslocada e próxima do laranja. Como observado, os hidrocinaamatos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) sintetizados neste trabalho, produzem uma intensa emissão quando excitados no comprimento de onda de máxima absorção dos ligantes, atuando como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).

Figura 39- Diagrama de cromaticidade dos hidrocinaamatos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5), mostrando suas emissões de elevada pureza. Nesta figura, estão inseridas as fotografias dos complexos (com câmera digital) exibindo a intensa fotoluminescência na região do vermelho, sob irradiação UV.



Fonte: O autor, 2021.

CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram sintetizadas e devidamente caracterizados (através de técnicas analíticas e espectroscópicas) três novas classes de hidrocinnamatos de Eu^{3+} altamente fotoluminescentes, contendo ligantes N,N-bidentados (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e batofenantrolina) e N,N,N-tridentado (terpiridina). Esses complexos possuem fórmulas gerais $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$, $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}), com a natureza mono/homobimetálica podendo ser atribuída ao tipo de ligante ancilar utilizado. As estruturas cristalinas dos compostos $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3) e $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (5) foram obtidas através da difração de raios X pelo método de pó (DRXP), evidenciando uma diversidade estrutural entre esses compostos. O estudo fotofísico dos complexos sintetizados foi obtido, através dos espectros de excitação/emissão, tempos de vida do estado emissor do íon Eu^{3+} . Esses dados fotofísicos nos permitiram obter uma relação estrutura/fotoluminescência, sendo possível inferir o grau de polarizabilidade através das energia das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, que se encontram dependentes do tipo de estrutura molecular. As medidas de fosforescência dos respectivos complexos de Gd^{3+} e os valores das taxas de transferência (TE) e retro-transferência (RTE) de energia (obtidas através dos cálculos semi-empíricos) mostraram que o principal canal de transferência de energia está associado ao nível tripleto de energia dos sistemas ligantes. A fim de se compreender melhor o processo de transferência de energia nessa importante classe de compostos de coordenação, os parâmetros espectroscópicos dos hidrocinnamatos de Eu^{3+} em estudo foram comparadas a dois outros compostos semelhantes, publicados recentemente pelo orientador da presente dissertação.

Vale ressaltar que um artigo intitulado: ***“A relation between the structural diversity and photoluminescent properties in three new classes of Eu^{3+} hydrocinnamate complexes containing N,N-bidentate and N,N,N-tridentate ancillary ligands”*** foi submetido no periódico *Journal of Luminescence* (F.I = 3.28), QUALIS A2, com o discente sendo o primeiro autor deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ASSUMPÇÃO JUNIOR, J. C. et al. A new Eu^{III} pyromellitic metal-organic framework of intense red-orange luminescence and high thermal stability for marking in gunshot residues. *Journal of the Physical Chemistry C*, v. 124, n. 18, p. 9996–10006, 2020
- BLASSE, G; GRABMAIER, B. C. A general introduction to luminescent materials. In: *Luminescent materials*. Berlin: Springer, 1994. p. 1–9
- BRADLEY, D. C. et al. Low Co-ordination Numbers in Lanthanoid and Actinoid Compounds. Part 2.I Syntheses, Properties, and Crystal and Molecular Structures of Triphenylphosphine Oxide and Peroxo-derivatives of [Bis(trimethylsilyl)-amido]lanthanoids. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n. 12, p. 1166–1172, 1977.
- BÜNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. *Chemical Science*, v. 4, n. 5, p. 1939–1949, 2013.
- CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. *Chemical Physics Letters*, v. 415, n. 4–6, p. 238–242, 2005.
- COTTON, S. A. Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. *Comptes Rendus Chimie*, v. 8, n. 2, p. 129–145, 2005.
- D'ALÉO, A. et al. Efficient sensitization of europium, ytterbium, and neodymium functionalized tris-dipicolinate lanthanide complexes through tunable charge-transfer excited states. *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 22, p. 10258–10268, 2008
- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 33, n. 3, p. 227–250, 1980.
- DEXTER, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953.
- EDDAOUDI, M. et al. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, v. 34, n. 4, p. 319–330, 2001.
- ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New Journal of Chemistry*, v. 35, n. 6, p. 1165–1176, 2011.
- FAUSTINO, W. M. et al. Photoluminescence of Europium(III) Dithiocarbamate Complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer. *The Journal of the Physical Chemistry A*, v. 110, n. 7, p. 2510–2516, 2006.
- FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 1, p. 387–410, 2013.

FREY, S. T.; HORROCKS, H. D. On correlating the frequency of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition in Eu^{3+} complexes with the sum of “nephelauxetic parameters” for all the coordinating atoms. *Inorganica Chimica Acta*, v. 229, n. 1–2, p. 383–390, 1995.

GALAÇO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. *Química Nova*, v. 41, n. 6, p. 678–690, 2018.

GÁLICO, D. A. Síntese e caracterização de complexos de naproxeno com lantanídeos (III) e ítrio (III) no estado sólido com exceção do promécio. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo, 2014.

GÁLICO, D. A. et al. Thermal, spectroscopic and in vitro biological studies of the lanthanum complex of naproxen. *Thermochimica Acta*, v. 644, p. 43–49, 2016.

GÁLICO, D. A. et al. Spectroscopic, luminescence and in vitro biological studies of solid ketoprofen of heavier trivalent lanthanides and yttrium(III). *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 140, p. 160–166, 2014.

GALVÃO, R.; MENEZES J. F. S. M. Breve Discussão Histórica sobre a “Descoberta” dos Lantanídeos e sua Relação com as Teorias de Luz e Cores de Maxwell e Einstein. *História da Química*, v. 38, 2015.

GREENWOOD, N. M.; EARSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Grã Bretanha: Pergamon Press, 1984.

GOMES, E. M. Síntese, caracterização estrutural e mecanismo de transferência de energia em complexos fotoluminescentes de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} derivados do anti-inflamatório não esteroide naproxeno. 2018. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

GOMES, E. M. et al. Study of energy transfer mechanism in the Eu^{III} and Gd^{III} homobimetallic complexes containing the anti-inflammatory drug naproxen and N,N-donors ligands. *Journal of Luminescence*, v. 210, p. 104–118, 2019.

GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. *Rationalization of crystal-field parametrization. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdã: Elsevier, v. 23, p. 121–283, 1996.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. *Química Inorgânica*. 4. ed. Rio de Janeiro: Gen LTC, 2013. 2v.

JABŁOŃSKI, A. Efficiency of anti stokes fluorescence in dyes. *Nature*, v. 131, n. 3319, p. 839–840, 1933.

JANICKI, R.; MONDRY, A.; STARYNOWICZ, P. Carboxylates of rare earth elements. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 340, n. december, p. 98–133, 2017.

LAHOUD M. G. et al. Intriguing light-emission features of ketoprofen-based Eu(III) adduct due to a strong electron–phonon coupling. *Journal of Luminescence*, v. 170, p. 357–363, 2016

LATVA M. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*, v. 75, n. 2, p. 149–169, 1997

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LUIZ, J. M.; NUNES, R. S. Síntese, caracterização e comportamento térmico de amidossulfonatos de terras raras. *Química Nova*, v. 36, n. 3, p. 426–430, 2013.

LYLE, S. J.; RAHMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—II: comparison of direct methods. *Talanta*, v. 10, n. 11, p. 1177–1182, 1963.

MARINHO, M. V. M. et al. Solvothermal synthesis, crystal structure and magnetic properties of homometallic Co(II) and Cu(II) chains double di(4-pyridyl)sulfide as bridges. *Polyhedron*, v. 45, n. 1, p. 1–8, 2012.

MARQUES, L. F. et al. Synthesis, and crystal structure of a cobalt(II) coordination polymer constructed from 2,6-pyridinedicarboxylate anion and 1,3-bis-(4-pyridyl)propane nitrogen ligand. *Inorganica Chimica Acta*, v. 365, n. 1, p. 454 – 457, 2011.

MARQUES, L. F. *Novos Complexos de Lantanídeos Contendo Ânions Carboxilatos e Ligantes Nitrogenados: Busca por Novos Dispositivos Moleculares Conversores de Luz*. 2014. 255 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.

MARQUES, L. F. et al. First crystal structures of lanthanide-hydrocinnamate complexes: hydrothermal synthesis and photophysical studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 252, p. 69-76, 2013.

MARQUES, L. F. et al. Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu (III), Tb (III) and Gd (III) with bidentate 2,2'-bipyridine ligand. *Journal of luminescence*. v. 148, p. 307-316, 2014.

MARQUES, L. F. et al. Energy transfer process in highly photoluminescent binuclear hydrocinnamate of europium, terbium and gadolinium containing 1,10-phenanthroline as ancillary ligand. *Inorganica Chimica Acta*, v. 441, p. 67-77, 2016.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. *Química Inorgânica*. 5. ed. São Paulo: Pearson Press, 2014.

MOELKER, T. *The Chemistry of the Lanthanides*. New York: Pergamon Press, 1975.

OLIVEIRA, T. C. de. Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoluminescentes de carboxilatos de lantanídeos derivados do anti-inflamatório ibuprofeno. 2018. 171 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018

OLIVEIRA, T. C. de et al. Synthesis, characterization and spectroscopic studies of binuclear lanthanide complexes containing the anti-inflammatory drug Ibuprofen and CH₃-disubstituted bipyridine ligands: Influence of methyl group position in the photoluminescence. *Journal of Luminescence*, v. 194, p. 747–759, 2018

_____. Elucidating the energy transfer process in mononuclear and binuclear lanthanide complexes of the anti-inflammatory drug ibuprofen: From synthesis to high luminescence emission. *Journal of Luminescence*, v. 181, p. 196–210, 2017.

PAPAEFSTATHIOU, G. S. et al. 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline and 2,2':6',2''-terpyridine in gallium(III) chemistry: complexes containing the {Ga^{III}₂(m-OH)₂}⁴⁺ core. *Journal of Molecular Structure*, v. 837, n. 1–3, p. 5–14, 2007

PAVIA, D. L. et al. *Introdução à espectroscopia*. 4. ed. São Paulo: Cengage, 2010.

PONS, L.; WOOD, M. A rare-earth approach to tracing soil erosion. *Agricultural Research*, v. 53, n. 6, p. 10, 2005.

RANG, H.P. et al. *Farmacologia*. 5. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2003

ROSENTAL, S. *Terras Raras, Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 123, p. 201–228, 1993.

SANTOS, C. M. G. et al. Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 252, n. 23-24, p. 2512-2527, 2008.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; SOUSA FILHO, P. C. A Luz e as Terras Raras. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 1, p. 242-264, 2015

SILVA, M. A. et al. A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: Synthesis, structural characterization and application as a potential marker for gunshot residues. *Inorganica Chimica Acta*, v. 495, p. 118967, 2019

SILVERSTEIN, R. M. et al. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 8. ed. Rio de Janeiro: Gen LTC, 2019

SINGH, L. J.; SINGH, R. H. Synthesis and Characterization of Heteronuclear Copper(II)-Lanthanide(III) Complexes of N,N'-1,3-Propylenebis(Salicylaldiminato) Where Lanthanide(III) = Gd or Eu. *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2013

SOUSA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A. Terras Raras No Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios Fundamentais e Modelos de Transferência de Energia Inter e Intramolecular. *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1841 – 1847, 2012.

SUBRAMANIAN, N.; OLIVEIRA, S. F. Algumas Considerações sobre a Regra de Hund e a Estrutura Eletrônica de Átomos no Ensino de Química. *Química Nova*, [s.l.], v. 20, n. 3, p. 313–318, 1997.

TANNER, P. A. *In Lanthanide Luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. 7. ed. Berlin: P. Hanninen and H. Harma; Springer, 2011. p. 183-233.

TANNER, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 12, p. 5090 – 5101, 2013.

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. 2004. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004

TEOTONIO, Ercules E. S. et al. Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm³⁺, Eu³⁺ and Tb³⁺) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer. *Inorganica Chimica Acta*, v. 357, n. 2, p. 451-460, 2004.

TOLEDO, M. C. M. de; PEREIRA, V. P. Ocorrência e Variabilidade de Composição dos Fosfatos do Grupo da Monazita em Carbonatitos. *Pesquisas em Geociências (UFRGS)*, Porto Alegre, v. 30, n. 1, p. 83-98, 2003.

TOBITA, S; ARAKAWA, M; TANAKA, I. The paramagnetic metal effect on the ligand localized S1. apprx.. fwdarw. T1 intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 89, n. 26, p. 5649-5654, 1985.

TRUJILLO, L. N. Estudo da transferência de energia tipo Förster em sistemas hóspede-hospedeiro a partir de corantes encapsulados em Zeólita L. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

VALLEJO, J. et al. Slow Magnetic Relaxation in Carbonato-Bridged Dinuclear Lanthanide(III) Complexes with 2,3-Quinoxalinediolate Ligands. *Chemical Communications*, v. 48, n. 62, p. 7726–7728, 2012

WEI, C. et al. Advances in luminescent lanthanide complexes and applications. *Science China Technological Sciences*, v. 61, n. 9, p. 1265-1285, 2018.

ZHU, X.; PEYGHAMBARIAN, N. High-Power ZBLAN Glass Fiber Lasers: Review and Prospect. *Advances in OptoElectronics*, n. 501956, 2010



A relation between the structural diversity and photoluminescent properties in three new classes of Eu^{3+} hydrocinnamate complexes containing N,N-bidentate and N,N,N-tridentate ancillary ligands

Guilherme L. dos Santos^a, Júlia P.O. Silva^a, Gustavo Galleani^g, Marcos V. Colaço^b, Fabio F. Ferreira^c, Isadora T.S. Bastos^{b,f}, Mônica S. Ferreira^d, Ricardo O. Freire^d, Lippy F. Marques^{a,*}

^a Laboratório de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos (LQCEL), Instituto de Química, Universidade Do Estado Do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 20550-013, Brazil

^b Laboratório de Física Médica, Instituto de Física, Universidade Do Estado Do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 25550-013, Brazil

^c Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal Do ABC, Santo André-SP, 09210-580, Brazil

^d Pople Computational Chemistry, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, 49100-000, Brazil

^e Departamento de Física Do Estado Sólido, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 40170-115, Brazil

^f Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 13566-590, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Photophysical properties
Luminescence
Lanthanides
Ancillary ligands

ABSTRACT

In this work, we present the synthesis, solid state characterization and complete photoluminescence study of three new photoluminescent Eu^{3+} hydrocinnamate complexes containing the N,N- bidentate and N,N,N-tridentate ancillary ligands 2, 2': 6',2'-terpyridine (terpy), 4,4'-dimethyl-2,2'- bipyridine (4,4'-dmbpy) and bathophenanthroline (bath). The spectroscopic and analytical techniques indicate the formation of compounds with the formulas $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]$, H_2O (1), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (2) and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ (3), with the monometallic and homobimetallic nature related to the type of ancillary ligand, as evidenced by powder X-ray diffraction data. Through the RM1 model, the optimized ground state geometries of the complexes were obtained, and posteriorly used in the energy transfer elucidation process. The photoluminescent properties show an intimate relationship with the molecular structures, where the ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition energy and Ω_2 Judd-Ofelt parameter value are reflected in the coordination numbers and modes of the carboxylate groups. The intense red emission and structure/photoluminescence interrelationship can opens the possibility to development of new spectroscopic probes based on the Eu^{3+} coordination compounds.

1. Introduction

According to the IUPAC, the lanthanides, also called lanthanoids, comprise a group of metallic chemical elements (La, with $Z = 57$ to Lu, with $Z = 71$) [1]. These elements have their chemistry dominated by the trivalent cation (Ln^{3+}), with their electronic configurations represented by $[\text{Xe}]4f^n$, where n varies from 1, in Ce^{3+} to 14, in Lu^{3+} . Due to their magnetic and spectroscopic properties, lanthanides find application in highly strategic materials, as contrast agents in medical imaging [2], single molecule magnets [3], telecommunications [4], lasers [5], and phosphors for displays [6]. In light-emitting materials, the 4f-4f transitions are responsible for interesting photophysical properties, as long

lifetimes, and line-like spectra. Despite these characteristics, the Ln^{3+} ions have low light absorption coefficients ($\epsilon < 1\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $M = \text{molar}$), with the 4f-4f intraconfigurational transitions being forbidden by the Laporte selection rule. One way to overcome this problem is to synthesize the coordination compounds using ligands with chromophore groups, capable of transferring ultraviolet radiation to the excited states of the lanthanide ions, resulting in highly luminescent compounds [7]. In these coordination compounds, the light emission process can be summarized in four steps: (a) incidence of ultraviolet light and its absorption by chromophoric ligands, with the excited singlet state (S_1) being populated, (b) intersystem crossing (ISC) from singlet excited state to triplet state (T_1), (c) intramolecular energy transfer, from triplet state

* Corresponding author.

E-mail address: lippy Marques@j@gmail.com (L.F. Marques).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118398>

Received 7 June 2021; Received in revised form 25 July 2021; Accepted 11 August 2021

Available online 17 August 2021

0022-2313/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

to Ln^{3+} ion and (d) Ln^{3+} emission. For instance, among lanthanide ions, the Eu^{3+} is one of the most studied, due to its intense red emission and special electronic configuration, with the main ${}^5\text{D}_0$ emitting level and the ${}^7\text{F}_0$ ground state, being both non-degenerate [8]. In this context, trivalent lanthanide ions form very stable luminescent compounds with ligands containing oxygen and nitrogen donor atoms, as predicted by Pearson's principle [9,10]. In addition to having high complexing power, the aromatic carboxylates also act as efficient Eu^{3+} ion sensitizers [11–13]. In particular, the phenylpropanoic acid (also known as hydrocinnamic acid, Hcin), widely used in cosmetics and food additives, meets the requirements mentioned above, generating lanthanide complexes of high stability and intense photoluminescence [14,15]. To achieve these compounds, with high quantum efficiency values, another class of molecules (ancillary ligands) becomes especially important, since in addition to acting as an energy absorber, it prevents the coordination of water molecules to Eu^{3+} ion, avoiding the luminescence quenching [16,17]. It is important to highlight the scarcity of studies reporting the chemical and spectroscopic properties of lanthanide hydrocinnamates. Our research group is responsible by results found in the literature, and these results will be discussed together with the new ones obtained, opening the possibility of a relationship between the structural diversity and their photoluminescent properties. Thus, the lanthanide hydrocinnamates act as excellent Light Conversion Molecular Devices (LCMDs), generating compounds with high quantum efficiency. Due to the great appeal for light emitting systems, we propose here, the synthesis and solid state characterization of three new Eu^{3+} hydrocinnamates [Eu (cin)₃(H₂O) (terpy)]. H₂O (1), [Eu₂ (cin)₆ (4,4'-dmbpy)₂] (2) and [Eu₂ (cin)₆ (bath)₂] (3) (where: terpy = 2,2': 6', 2''-terpyridine, 4,4'-dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and bath = bathophenanthroline). As the main purpose, we will investigate the energy transfer process, and the role of ancillary ligands in the emission process. For this, several spectroscopic properties, like energy transfer (W_{ET}), back-transfer (W_{BT}), radiative (A_{rad}) and nonradiative ($A_{\text{nr,rad}}$) decay rates, Ω_i intensity parameters ($\lambda = 2, 4$ and 6), quantum efficiency (η) and quantum yield (q) will be theoretically modeled and compared with the experimental values.

2. Experimental

2.1. Materials and measurements

Europium chloride hexahydrate salt was prepared by dissolving the respective oxide in hydrochloric acid solution and then dried. The hydrocinnamic acid (Hcin) and ancillary ligands (terpy, 4,4'-dmbpy and bath) were purchased from Aldrich (Brazil) and used as received. The melting point was determined using a Mettler melting point apparatus (Mettler-Toledo, Leicester, UK). Elemental analyses for C, H and N were carried out using a PerkinElmer 2400CHN analyzer. The Eu^{3+} contents, in the complexes, were determined by complexometric titrations with standard EDTA solution and using xylenol orange as indicator [18]. FTIR spectra were recorded with a PerkinElmer Spectrum One model, using the ATR mode in the wavenumber range of 4000 - 400 cm^{-1} , with an average of 128 scans and 4 cm^{-1} of spectral resolution.

To perform the powder X-ray diffraction (PXRD) analysis, the samples were gently hand-ground in a pestle and mortar, with the diffractograms being recorded at room temperature on a STADI-P powder diffractometer, (Stoe®, Darmstadt, Germany) in transmission geometry by using $\text{CuK}\alpha 1$ radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), selected by a curved monochromator Ge (111), with a tube voltage of 40 kV and a current of 40 mA. The data scans were collected from 3° to 65° (2 θ) with steps sizes of 0.015° and integration time of 200 s at each 1.05°. The first step of data analysis was the indexing of powder diffraction patterns using the TOPAS-Academic v.7 software [19], and Pawley fits [20]. 3D models of the molecules were created with MarvinSketch version 21.3.0-12862, 2021, ChemAxon (<http://www.chemaxon.com>) for subsequent use in the crystal structure step. Crystal structure determination of the

compounds was conducted by the DASH software using a simulated annealing approach [21]. After 25 runs (3×10^5 movements), the results were analyzed, and the best one was then considered in the Rietveld refinement for each structure [22]. For this end, the background was fit using a Chebyshev polynomial (20 terms), the modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt function was used to fit the peak profiles, and the preferred orientation of the crystallites was adjusted using a spherical harmonics function [22]. The Mercury software [23] was used to introduce the hydrogen atoms into calculated positions considering the orbital geometry and, in sequence, refined using the *H_ride* macro implemented in TOPAS-Academic, which constrains their average bond distances to the atoms they are connected to Ref. [24]. For all structure solutions, equivalent isotropic atomic displacements (B_{eq}) were constrained to be equal for all non-hydrogen atoms; 1.2 times larger values were used for hydrogen atoms. A rigid-body formalism was employed to perform the final stages of Rietveld refinement [25]. The luminescence excitation and emission spectra were recorded using a Jobin-Yvon Model Fluorolog FL3-22 spectrophotometer, equipped with a R928 Hamamatsu photomultiplier and 450 W xenon lamp as the excitation source. The spectra were corrected for the Xe lamp intensity and spectrometer response. Measurements of emission decay were performed with the same equipment by using a pulsed Xe (3 μs bandwidth) source. Experimental intensity parameters, Ω_i , for the Eu^{3+} hydrocinnamates, were determined from the emission spectra using the following Eq [26,27]:

$$\Omega_i = \frac{3hc^3 A_{0-i}}{4\pi^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_J \| U^{(i)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (1)$$

where χ is the Lorentz local field correction term, given by $\chi = n(n+2)^2/9$ and $\langle {}^7F_J \| U^{(i)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ is a squared reduced matrix element, with the value of 0.0032 for the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition and 0.0023 for the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ one. The refractive index (n) has been assumed equal to 1.5. In this work, the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ transition was not observed experimentally; thus, the experimental Ω_6 parameter could not be estimated. The spontaneous emission coefficient, $A_{01} = 0.31 \times 10^{-11} (n^3 \nu_{01})^3$, was used, leading to an estimated value around 50 s^{-1} for the refractive index (n) defined above. In Eq. (1), the A_{0i} term, where $\lambda = 2$ and 4, represents the spontaneous emission coefficients of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ transitions, which can be calculated from ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ reference transition (magnetic dipole mechanism); therefore, this transition is practically insensitive to chemical environment changing, Eq. (2).

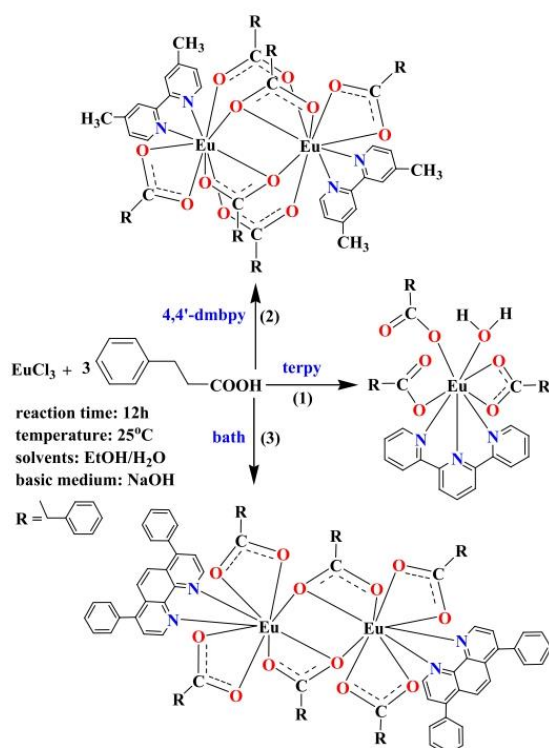
$$A_{0i} = \frac{\nu_{01} S_{0i}}{\nu_{0i} S_{01}} (A_{01}) \quad (2)$$

where S_{01} and S_{0i} are the areas under the curves of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_i$ transitions, with ν_{01} and ν_{0i} being their energy barycenters, respectively.

2.2. Synthetic procedure for the hydrocinnamates complexes

The Eu^{3+} hydrocinnamates were prepared at room temperature, following the synthetic route show in Scheme 1. Initially, a solution of sodium hydrocinnamate (Nacin) was prepared by the addition of NaOH aqueous solution (0.40 mL, 1 mol L⁻¹) to an aqueous suspension (30 mL) containing 61 mg (0.40 mmol) of hydrocinnamic acid (Hcin). To this solution, an aqueous solution of europium chloride was added (10 mL, 0.13 mmol), followed by the addition of an ethanolic solution (10 mL) containing the ancillary ligands: terpy (32 mg), 4,4'-dmbpy (25 mg) or bath (45 mg), with immediate precipitation of the complexes in the form of a white powder. The precipitates were washed three times with hot distilled water, filtered and dried in a desiccator over anhydrous calcium chloride.

[Eu (cin)₃(H₂O) (terpy)]. H₂O 1: Yield: 78%. Anal. Calc. for C₄₂H₄₂O₉N₃Eu: %C: 58.0, %H: 4.87, %N: 4.84, %Eu:17.5; Found: %C:

Scheme 1. Synthetic route for the Eu^{3+} hydrocinnamates.

57.9, %H: 4.82, %N: 4.83, %Eu: 17.7.

$[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2**: Yield: 73%. Anal. Calc. for $\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Eu}_2$: %C: 59.7, %H: 5.02, %N: 3.57, %Eu: 19.4; Found: %C: 59.9, %H: 5.08, %N: 3.55, %Eu: 19.3.

$[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3**: Yield: 77%. Anal. Calc. for $\text{C}_{102}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Eu}_2$: %C: 65.7, %H: 4.65, %N: 3.01, %Eu: 16.3; Found: %C: 66.0, %H: 4.64, %N: 3.08, %Eu: 16.8.

2.3. Theoretical procedure

The calculations were performed following the protocol implemented in LUMPAC software [28], which follows the steps: i) Geometry optimization, ii) calculation of singlet and triplet excited states energies iii) Judd-Ofelt intensity parameters calculations iv) determination of energy transfer and back-transfer rates v) Calculation of radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nrad}) emission rates and vi) calculation of quantum efficiency (η) and the quantum yield (q).

2.3.1. Ground state geometry and excited state energies

The ground state geometries were calculated using RM1 semi-empirical model [29] using the MOPAC program [30]. The keywords used were: RM1 (the Hamiltonian used), SPARKLE (the Sparkle model used to treat the europium trivalent ions), GEO-OK (override interatomic distance and other safety checks), XYZ (cartesian coordinate system to be used), GNORM = 0.25 (used to stop the calculations when the gradient norm drops below 0.25) and ALLVEC (print all eigenvectors). The ground state geometries were used as input for the triplet and singlet energy calculations. The singlet and triplet excited states energies were performed by using the semiempirical INDO/S-CIS [31] (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic - Configuration

Interaction Singles Approach) implemented in ORCA [32].

2.3.2. Intensity parameter calculations

The theoretical intensity parameters, Ω_k^{calc} ($\lambda = 2, 4$ and 6), are calculated using the Judd-Ofelt theory [33,34] which is described mathematically in Eq. (3). These parameters try to describe the interaction between the lanthanide ion and the ligands in each coordination compound.

$$\Omega_k = \left(2\lambda + 1 \right) \sum_{t=\lambda-1}^{\lambda+1(\text{odd})} \sum_{p=-t}^t \frac{|B_{\lambda p}^{\text{calc}}|^2}{(2t+1)} \quad (3)$$

In Eq. (3) The parameters $B_{\lambda p}$ are calculated by Eq. (4), in which the first term $B_{\lambda p}^{\text{dc}}$ refers to the contribution of the forced electric dipole (de), shown in Eq. (5) and the second term, $B_{\lambda p}^{\text{dc}}$ corresponds to the contribution of the dynamic coupling (dc), defined by Eq. (6).

$$B_{\lambda p} = B_{\lambda p}^{\text{dc}} + B_{\lambda p}^{\text{dc}} \quad (4)$$

$$B_{\lambda p}^{\text{dc}} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{\lambda+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p' \quad (5)$$

$$B_{\lambda p}^{\text{dc}} = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^{\lambda} \rangle (1-\sigma_x) \langle f || C^{(\lambda)} || f \rangle \Gamma_p^{\lambda} \delta_{\lambda, \lambda+1} \quad (6)$$

The predefined values for the Eu^{3+} [35] for the radial integrals are arranged in the form: $\langle r^2 \rangle = 0,9175$ a. u., $\langle r^4 \rangle = 2,0200$ a. u., $\langle r^6 \rangle = 9,0390$ a. u. and $\langle r^8 \rangle = 110,0323$ a. u. The constant ΔE is the energy difference between the ground state barycenters and the first lower energy excited state configuration of opposite parity.

The terms $\theta(t, \lambda)$ in Eq. (5) are numerical factors associated with each lanthanide ion estimated from radial integrals of Hartree-Fock calculations [36]. The values of $\theta(t, \lambda)$ for the Eu^{3+} ion is presented according to the numerical factor and value data respectively: $\theta(1,2)/-0.170$, $\theta(3,2)/0.345$, $\theta(3,4)/0.180$, $\theta(5,4)/-0.240$, $\theta(5,6)/-0.240$ and $\theta(7,6)/0.240$. In Eq. (6), the quantity $(1-\sigma_x)$ corresponds to the shielding due to the external orbitals of the lanthanide ions on the $4f$ orbitals. The term $3C^{(\lambda)}3$ is a tensor operator of rank λ ($\lambda = 2, 4$ and 6). $\delta_{\lambda, \lambda+1}$ is the Kronecker delta function.

The parameters γ_p' ($t = 1, 3, 5$ e 7) of Eq. (5), are so-called odd-rank ligand field parameters, and contains a sum over the surroundings atoms, and this quantity is defined by Eq. (7), in which the index j runs through all the bonding atoms, ρ_j e β_j represent the correction induced by the SOM (Simple Overlap Model) for the crystal field parameters of the Electrostatic Point Charge Model (PCEM) [37].

$$\gamma_p' = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t-1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{\sigma}(\theta_j, \phi_j) \quad (7)$$

The parameters Γ_p^{λ} ($t = 1, 3, 5$ and 7) presents in Eq. (6) are also dependent on the geometry of the coordination polyhedron of the lanthanide ion, being given by Eq. (8).

$$\Gamma_p^{\lambda} = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{\sigma}(\theta_j, \phi_j) \quad (8)$$

The major limitation in the calculation of the Judd-Ofelt parameters is the determination of γ_p' (dependent on the charge factors) and Γ_p^{λ} (dependent on the polarizabilities), since there are no expressions that make possible the purely theoretical calculation of the factors charge and polarizability. In view of this, the common strategy is to use the experimental intensity parameters and perform the adjustment of the theoretical ones, so that the charge factors and polarizabilities are systematically modified with the intention that the theoretical intensity parameters (Ω_k^{calc}) reproduce the experimental values (Ω_k^{exp}), with $\lambda = 2$ and 4 .

2.3.3. Energy transfer and back-transfer rates

The determination of energy transfer (W_{ET}) and back-transfer (W_{BT}) rates is made from the theoretical model developed by Malta and collaborators [38]. The energy transfer rates, W_{ET} , are given by the sum of two terms as shown in Eq. (9).

$$W_{ET} = W_{ET}^{mm} + W_{ET}^{em} \quad (9)$$

The term W_{ET}^{mm} corresponds to the energy transfer rate obtained from the multipolar mechanism and is given by Eq. (10). The energy transfer rates obtained from the exchange mechanism correspond to the second term of Eq. (9) W_{ET}^{em} , and are calculated by Eq. (11).

$$W_{ET}^{mm} = \frac{2\pi}{\hbar} = \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 + \frac{4\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)GR_L^2} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^d \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (10)$$

$$W_{ET}^{em} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2 (1-\sigma_0)^2}{(2J+1)R_L^2} F \langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2 \sum_m \left| \langle \phi | \sum_k \mu_z(k) s_m(k) | \phi' \rangle \right|^2 \quad (11)$$

In Eq. (10), J is the total angular momentum quantum number of the lanthanide ion, G is the degeneracy of the initial state of the ligand and S_L is the dipole strength associated with the $\varphi \rightarrow \varphi'$ transitions in the ligands. In Eq. (11), s_m ($m = -1, 0, 1$) is the spherical component of the electron spin operator. The μ_z is the z component of the dipole operator and S is the total spin operator of the lanthanide ion. The term Ω_{λ}^{ed} depicts the contributions of the electric dipole to the intensity parameters, taking into account only the contributions of the parameters B_{λ}^{ed} and $\langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle$ are reduced matrix elements of the tensor operator $U^{(\lambda)}$. The parameters γ_{λ} and F (temperature dependent factor and contains a sum of the Frank-Condon factors) are obtained by calculation by Eqs. (12) and (13), respectively.

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda+1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{2\lambda+2})^2} (3 \| C^{(\lambda)} \| 3)^2 (1-\sigma_{\lambda})^2 \quad (12)$$

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (13)$$

To calculate the value of R_L present in the definition of W_{ET}^{mm} e W_{ET}^{em} , it is necessary to estimate the coefficients of the atomic orbitals of the i atom (c_i) and the distances from the i atom (R_i) to the Eu^{3+} ion. The c_i and R_i quantities are calculated from data obtained from excited state calculations using the semiempirical INDO/S-CIS model. Thus, R_L is obtained by Eq. (14)

$$R_L = \frac{\sum_i c_i^2 R_{L,i}}{\sum_i c_i^2} \quad (14)$$

To obtain the energy back transfer rates (W_{BT}) are obtained by multiplying the energy transfer rate (W_{ET}) by the Boltzmann factor $\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ considering the ambient temperature. refers to the energy difference between the donor and acceptor levels, and k_B is the Boltzmann constant.

2.3.4. Emission radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nrad}) rates calculation

The calculation of the theoretical radiative decay rate (A_{rad}) consists of the sum of all the emission coefficients of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ [39] transitions, Eq. (15).

$$A_{rad} = \sum_{J=0}^6 A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J) \quad (15)$$

To obtain the non-radiative decay rate (A_{nrad}) the difference is made

between the experimental lifetime, determined by the exponential luminescent decay curve of the emitter level (5D_0) and the radiative emission rate and the radiative emission rate, Eq. (16).

$$A_{nrad} = \frac{1}{\tau} - A_{rad} \quad (16)$$

2.3.5. Quantum efficiency and quantum yield calculation

The quantum emission efficiency is determined from the ratio of the radiative decay rate by the sum of the radiative and non-radiative decay rates. Eq. (17) describes this quantity [40].

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (17)$$

The emission quantum yield, given by Eq. (18), is defined as the ratio between the number of photons emitted by the lanthanide ion over the number of photons absorbed by the ligands [41].

$$q = \frac{A_{nrad} \eta_i D_0}{\phi \eta_{S_0}} \quad (18)$$

where is the population of the 5D_0 level and e correspond to the population and absorption rate of the singlet level S_0 , respectively. The normalized population levels, η_i , are obtained from the appropriate rate equations given by Eq. (19), where W_{ij} or W_{ji} represent the transfer rates between states i and j, or j and i.

$$\frac{d\eta_i}{dt} = - \left(\sum_{j \neq i} W_{ji} \right) \eta_i + \sum_{j \neq i} W_{ij} \eta_j \quad (19)$$

The population of the 5D_0 level depends on the non-radiative emission rate, which cannot yet be calculated purely theoretically, but can be quantified by Eq. (16).

3. Results and discussion

3.1. Vibrational spectroscopy

The infrared spectra of the sodium salt (Nacin), $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]$, H_2O **1**, $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** are shown in Fig. 1, while the infrared spectra of the terpyridine, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and bathophenanthroline are shown in Figure S1, in the Supplementary Material. Table 1 shows the values of the main vibrational modes of the complexes and ligands.

The carboxylate anion is a very versatile ligand and can assume different coordination modes, when combined with metal cations. This variety in the coordination modes can be inferred by the relative position of the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the carboxylate (COO^-) groups. In the monodentate complexes, the values of $\Delta\nu = [\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)]$ are comparatively higher than the values found for the ionic precursor (sodium salt). On the other hand, smaller $\Delta\nu$ are found in complexes with bidentate COO^- ligands, and finally, $\Delta\nu$ of the bridging complexes is close to that of the sodium salt [42]. In this context, two different $\Delta\nu$ values are found for the $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]$, H_2O **1** complex: 165 and 105 cm^{-1} , indicating the monodentate and bidentate coordination modes of COO^- groups, corroborating the powder X-ray diffraction data (Fig. 1).

In the same way, in the $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** homobimetallic compounds, two $\Delta\nu$ values are found: 104 and 138 cm^{-1} for **2** and 102 and 137 cm^{-1} for the **3**, indicating at least two different coordination modes of the carboxylate groups: bidentate and bridging. In these vibrational spectra, the absence of the broad absorption band at 3200–3500 cm^{-1} spectral range, confirms the absence of water molecules in structures of the complexes **2** and **3**, while the band centered in 3317 cm^{-1} , in the vibrational spectrum of complex **1**, indicates the presence of water molecules in the structure. In the 2863–2941 and 3020–3076 cm^{-1} regions, two other sets of weak bands,

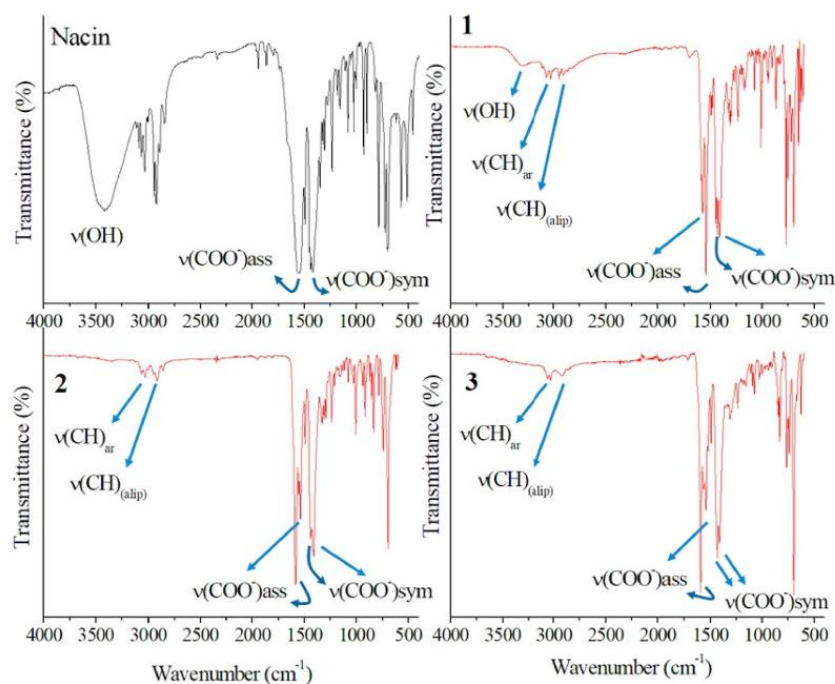


Fig. 1. Vibrational spectra of the sodium salt (Nacin), [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)]·H₂O **1**, [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] **2** and [Eu₂(cin)₆(bath)₂] **3** complexes.

Table 1

IR wavenumbers (in cm⁻¹) and tentative assignment of the most important bands for the ligands (Nacin, terpy, 4,4'-dmbpy and bath) and 1–3 complexes.

Compounds	ν(CH) (aliph)	ν(CH) (arom)	ρ(CH)	ν _{asym} (CO ₂ ⁻)	ν _{sym} (CO ₂ ⁻)	Δν/cm ⁻¹
Nacin	2946 (m); 2927 (s)	3065 (m); 3031 (s)	–	1553 (s)	1418 (m)	135
Terpy	–	3051 (w)	832 (m); 651 (s)	–	–	–
4,4'-dmbpy	2919 (w)	3056 (m)	912 (s); 875 (m)	–	–	–
Bath	–	3056 (w)	842 (s); 766 (s)	–	–	–
1	2941 (w); 2908 (w)	3076 (w)	832 (w); 651 (m)	1576 (s); 1544 (m)	1411 (s); 1449 (m)	165; 105
2	2924 (w); 2857 (w)	3024 (w)	912 (s); 875 (w)	1583 (s); 1538 (m)	1445 (m); 1434 (s)	138; 104
3	2918 (w)	3059 (w)	842 (w); 766 (m)	1568 (s); 1542 (s)	1431 (m); 1440 (s)	137 102

* (w) = weak; (m) = medium and (s) = strong.

are attributed to the ν(C–H) stretching modes of the aromatic ring and aliphatic chain, from the ligands, respectively. The coordination of the ancillary ligands can be studied through of the ν(C=N) stretching [43, 44], which appears originally at 1580, 1596 and 1594 cm⁻¹ in the free terpy, 4,4'-dmbpy and bath, respectively. These vibrational modes are shifted to higher wavenumbers: 1591 cm⁻¹ in **1**, 1613 cm⁻¹ in **2** and 1618 cm⁻¹ in **3**. These vibrational modes appear in a complex spectral region, where the vibrations of the carboxylate groups are also located. As a result, the coordination of ancillary ligands can also be inferred by monitoring the out-of-plane ρ(CH) pyridine vibrations [13,45] (Fig. 2a–c). Such bands appear at 832 and 651 cm⁻¹ for ρ(CH)_{terpy} (in complex **1**), 912 and 875 cm⁻¹ for ρ(CH)_{4,4'-dmbpy} (in complex **2**) and 842 and 766 cm⁻¹ for ρ(CH)_{bath} (in complex **3**), which are absent in the vibrational spectrum of the sodium salt (Nacin) (Fig. 2a–c).

3.2. Powder X-ray diffraction

The PXRD patterns of the [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)]·H₂O **1**, [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] **2** and [Eu₂(cin)₆(bath)₂] **3** were obtained and revealed that complex **2** did not present a degree of crystallinity necessary for indexing and crystal structure determination (Figure S2, in Supplementary Material). The [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)]·H₂O **1** was indexed in a monoclinic crystal system, crystallizing in the P2₁/c space group. The initial models to perform the simulated annealing process were monometallic and bimetallic molecules, the former being the most plausible. However, a reasonable amount of void fraction in the unit cell was found for this configuration. Based on the FTIR results, indicating the presence of a water molecule, the simulated annealing was run, including a water molecule in the solution. The result was satisfactory, and the Rietveld refinement was performed. The background was fit with a 6-term Chebyshev polynomial, the peak profiles were modeled with the modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt function, and the preferred orientation of the crystallites was adjusted using a

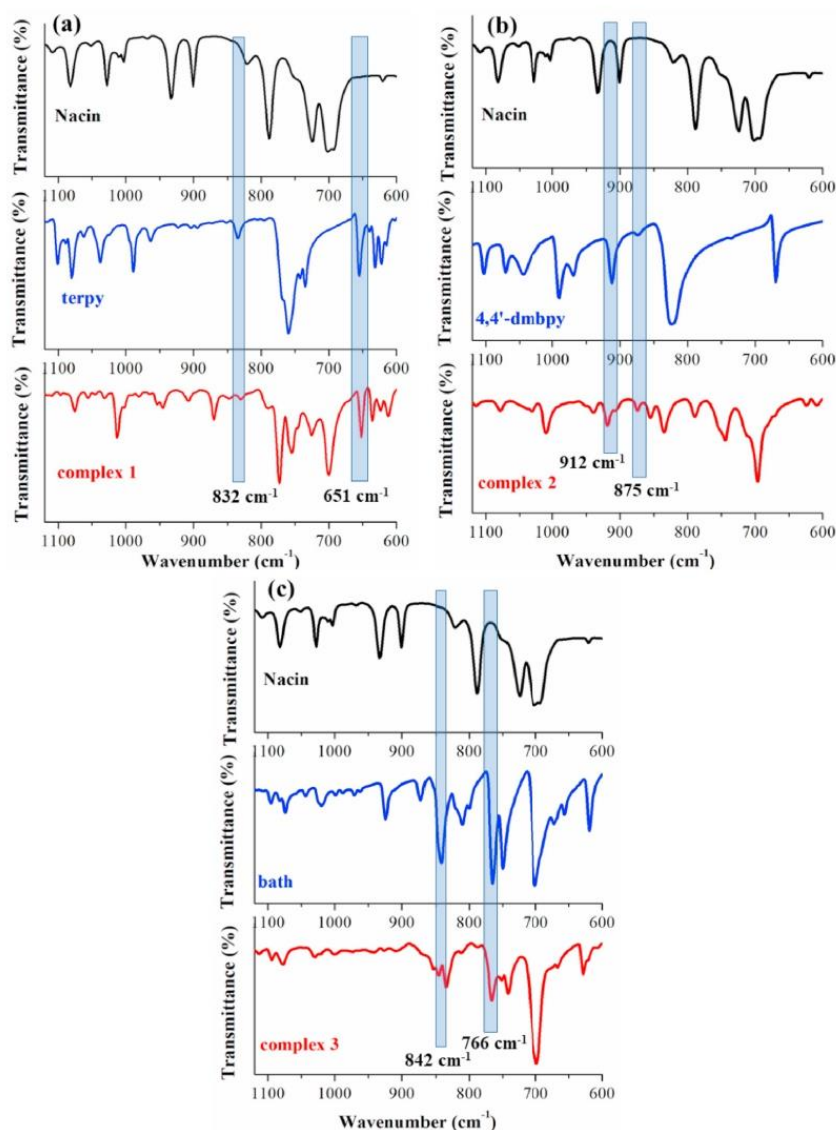


Fig. 2. Spectral region (1120–600 cm^{-1}) of the vibrational spectra of the Eu^{3+} hydrocinnamates, ancillary ligands, and sodium salt.

spherical harmonics function. The bond lengths and valence angles were checked using the Mogul software, which provides precise information on preferred molecular geometries and defines the restraints to improve the molecular conformation. With bond and angles corrected, the cin ligands were set up as a rigid body, and, finally, the torsion angles were adjusted. The terpyridine ligand did not need to be set as a rigid body to perform the Rietveld refinement since it achieved a suitable conformation adjusting the bonds and angles restraints. The $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2] \mathbf{3}$ was indexed in a monoclinic crystal system, with space group *Cc*. The simulated annealing process was performed considering a bimetallic molecule in the asymmetric unit. Using the information from the Mogul database, the bond lengths and valence angles were adjusted with the same refinement strategy used for complex 1.

Table 2 presents the crystallographic and *R*-factors and goodness-of-fit indicators obtained from the Rietveld refinements. Fig. 3a and b shows the final Rietveld plots for the complexes $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **1** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2] \mathbf{3}$, respectively. It is worth noting that the complexes $[\text{Gd}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ and $[\text{Gd}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ were synthesized: through the PDRX patterns, can be observed that $[\text{Gd}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ is practically amorphous and the last two Gd^{3+} complexes are isostructural with complexes 2 and 3, respectively (Figures S2–S4, in Supplementary Material).

Table 2
Selected crystallographic data for the compounds **1** and **3**.

Formula	C ₄₂ H ₄₂ N ₃ O ₉ Eu	C ₁₀₂ H ₉₆ N ₄ O ₁₂ Eu
Molecular weight/g mol ⁻¹	868.76	1863.69
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	Cc
a/Å	13.0051 (4)	27.1885 (10)
b/Å	22.2268 (5)	15.4324 (5)
c/Å	14.4069 (4)	23.0441 (7)
α/°	90	90
β/°	115.8108 (18)	111.5975 (19)
γ/°	90	90
V/Å ³	3749.02 (18)	8990.1 (5)
Z, Z'	4, 1	4, 1
ρ _{calc} /g cm ⁻³	1.53919 (7)	1.37697 (8)
R _{exp} /%	1.367	1.6156
R _w /%	5.388	3.096
R _{int} /%	2.635	1.317
GOF	3.940	1.916

3.3. X-ray crystal structures and geometry optimization

The ground state geometry of the Eu³⁺ hydrocinnamate complexes is crucial to predict spectroscopic properties and help in elucidating of the energy transfer process, and will be discussed later. The optimized ground state geometries of the [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)]. H₂O **1**, [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] **2** and [Eu₂(cin)₆(bath)₂] **3** complexes were determined using the RM1 model, with the coordination environment of the Eu³⁺ ions depicted in **Figures S5-S7**, in Supplementary Material. **Tables S1-S3** (Supplementary Material) show the atomic spherical coordinates for polyhedron coordination, charge factors (g), and polarizabilities (α) of the coordinated ligating atoms. It is worth mentioning that all the characterization results discussed herein are in excellent agreement with the optimized structures, which were further proved with the fitting of the theoretically calculated Judd-Ofelt parameters with those experimentally observed.

The molecular structures of the [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)]. H₂O **1** and [Eu₂(cin)₆(bath)₂] **3** complexes will be discussed through of their crystal structures, obtained from powder X-ray powder diffraction

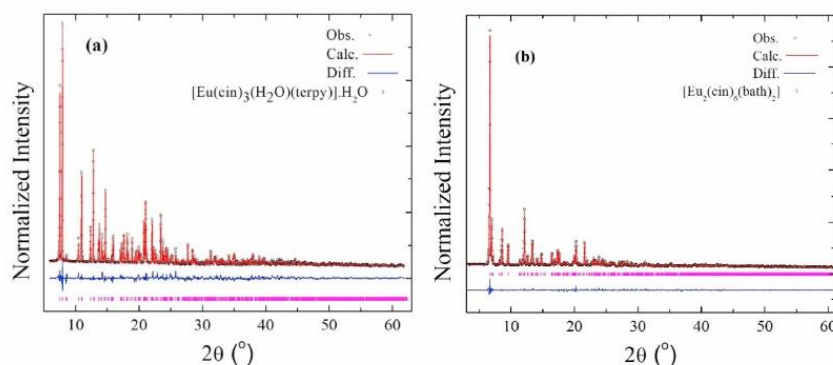


Fig. 3. Rietveld plot for (a) [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)]. H₂O **1** and (b) [Eu₂(cin)₆(bath)₂] **3**. Black circles represent observed data, the red line indicates the calculated pattern, and the blue line at the bottom represents the difference between the observed and calculated patterns. Magenta vertical bars indicate the Bragg reflections.

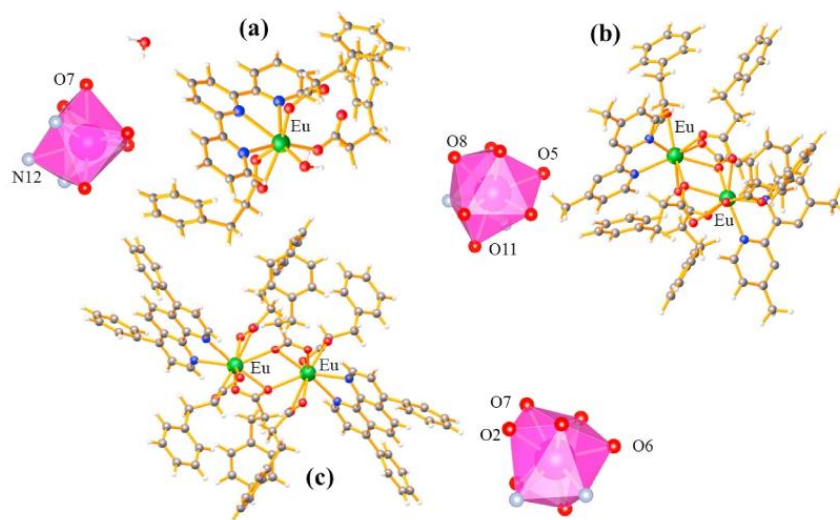


Fig. 4. Molecular structures of the [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)]. H₂O **1**, [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] **2** and [Eu₂(cin)₆(bath)₂] **3**.

(PXRD). The molecular structure of the $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** can be visualized through of the optimized ground state geometry, obtained from SPARKLE/RM1 model. The crystallographic data for the first two compounds and statistical parameters of the Rietveld refinements are presented in Table 2. Fig. 4 shows the structures of the Eu^{3+} hydrocinnamates, being the compounds **2** and **3** homobimetallics (Fig. 4b and c) and the compound **1** monometallic (Fig. 4a).

In the crystal structure of the compound **1**, the Eu^{3+} ion is octa-coordinated by five oxygen atoms, from three hydrocinnamates anions (O5, O6, O7, and O8), one coordination water molecule (O9) and three nitrogen atoms (N10, N11, and N12) from terpyridine ligand. The geometry of the Eu^{3+} ion can be described by a distorted bicapped trigonal prismatic polyhedron, where the O7 and N12 atoms form the capped in two faces of the polyhedron (Fig. 4a). In this molecule, two of the carboxylate anions adopt a $\eta^1:\eta^0$ monodentate coordination mode, with the other COO^- group acting in a $\eta^1:\eta^1$ chelating fashion, as suggested by the vibrational spectroscopy (Fig. 5). The compounds **2** and **3** appear as homobimetallic structures, with each molecule containing two Eu^{3+} ions, two ancillary ligands and six hydrocinnamate anions, ensuring electric charge neutrality. The structures of these two compounds, although quite similar, differ from each other through of the coordination modes of their carboxylate groups, derived from hydrocinnamate ligands. In the complex **2**, there are COO^- groups in three different coordination modes: (i) bidentate chelating, where the ligand toward one Eu^{3+} center with two oxygen atoms from carboxylate group, (ii) bidentate bridging fashion, with the carboxylate group connecting a pair of Eu^{3+} ions in a *syn*, *syn*- μ_2 - $\eta^1:\eta^1$ fashion, and (iii) bridge or μ -oxo bridge, where one of the oxygen atoms of the carboxylate group is simultaneously coordinated to two Eu^{3+} ions, in a μ_2 - $\eta^2:\eta^1$ fashion. In the complex **3**, only the bidentate chelating and monoatomic bridge are present (Fig. 5).

In both complexes, the Eu^{3+} ions are nonacoordinating by seven oxygen atoms from hydrocinnamate anions, and two nitrogen atoms from ancillary ligands (4,4-dmbpy or bath). In these cases, the geometries of the Eu^{3+} ions can be described by a distorted tricapped trigonal prismatic polyhedron, where the O8, O5, and O11 atoms (in compound **2**) and O2, O7, and O6 atoms (in compound **3**) forms the capped in three faces of the polyhedron (Fig. 4b and c). In the crystal packing of the $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})]$ **1**, the monometallic units are connected by hydrogen bonds between non-coordinated oxygen atom (O22) from carboxylate group and the coordinated water molecule (O9ⁱ, $i = x, 1-y, 2-z$), with $d(\text{O9}^i \cdots \text{O22}) = 2.248 \text{ \AA}$ (Table 3), forming the double units (Fig. 6a). The one-dimensional supramolecular chain is formed by

Table 3
Selected hydrogen bonding parameters of $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})]$ **1** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3**.

Compound 1				
D-H...A (°)	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	D-H...A
73.02	0.978	2.330	2.248	O9-H4...O22 ⁱ
152.54	1.002	2.263	3.186	C27 [#] -H5 [#] ...O8 ⁱ
141.21	1.062	2.628	3.519	C31 [#] -H10 [#] ...O8 ⁱ
149.14	0.993	1.451	2.359	O1 [#] -H2 [#] ...O5
Compound 3				
D-H...A (°)	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	D-H...A
149.62	0.960	2.618	3.480	C45-H24...O4 ⁱ
129.41	0.961	2.706	3.398	C55-H26...O6 ⁱ

double units, which are connected through of weak non-classical hydrogen bonds (C-H...O) between carbon atoms from terpyridine ligand (C27 and C31) and oxygen atoms (O8) from bidentate carboxylate groups ($d(\text{C27} \cdots \text{O8}^i) = 3.186 \text{ \AA}$ and $d(\text{C31} \cdots \text{O8}^i) = 3.519 \text{ \AA}$) (Fig. 6b). The same type of hydrogen bond is responsible for the formation of 2D and 3D supramolecular structures in this complex. The compound $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** does not have water molecules in its structure, making it impossible the formation of classic hydrogen bonds (O-H...O) like those found in $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})]$ **1**. In this bimetallic hydrocinnamate complex, the formation of the 1D supramolecular chain occurs only through of nonclassical hydrogen bonds (C-H...O), between two adjacent carbon atoms from bathophenanthroline ligand (C45 and C55) and oxygen atoms (O4ⁱ and O6ⁱ) from two bidentate carboxylate groups ($d(\text{C45} \cdots \text{O4}^i) = 3.480 \text{ \AA}$ and $d(\text{C55} \cdots \text{O6}^i) = 3.398 \text{ \AA}$) ($i = i = x, y, 1/2-z; ii = x, -y, -1/2-z$) (Fig. 6c), which also are responsible by 2D and 3D supramolecular structures.

Symmetry codes: for compound **1**: $i = x, 1-y, 2-z$; $ii = x, y, 1+z$, $iii = -x, 1-y, 1-z$; for compound **3**: $i = x, y, 1/2-z$, $ii = x, -y, -1/2-z$.

3.4. Photoluminescent studies

The three Eu^{3+} hydrocinnamate complexes showed an intense red emission, when excited under ultraviolet light (see Fig. 8), having their energy transfer study performed. It is important to highlight that are extremely scarce works involving photophysical properties of lanthanide hydrocinnamates. To the best of our knowledge, our group reported the examples found in the literature [14,15], and these results will be compared with those of the compounds in study. Thus, this work aims to continue the studies of this important class of lanthanide coordination compounds, which has shown high values of emission quantum

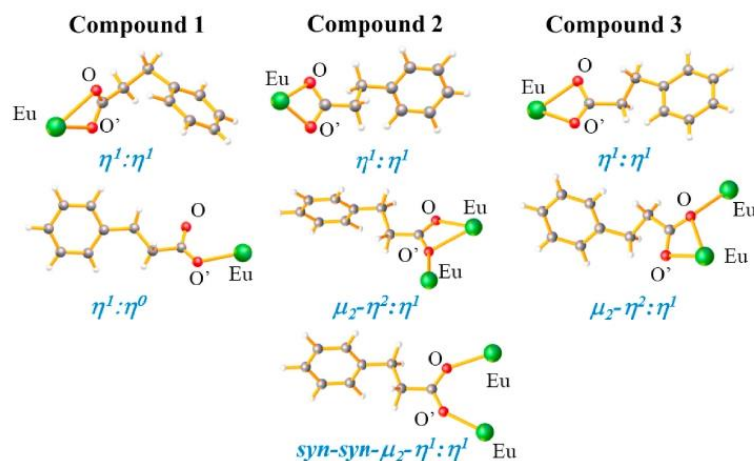


Fig. 5. Coordination modes of the carboxylate groups in the three Eu^{3+} hydrocinnamate complexes.

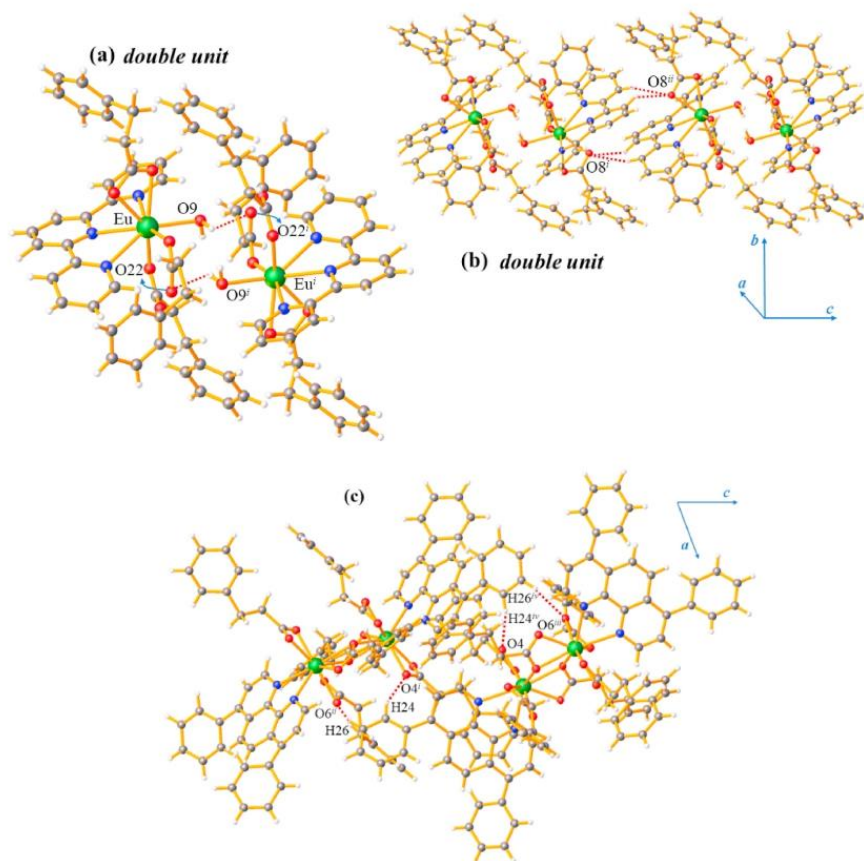


Fig. 6. (a) Hydrogen bonds between two complexes, forming the double unit. (b) double units interacting by non-classical hydrogen bonds for the formation of the 1D supramolecular structure, in compound 1 (Symmetry codes: $i = x, 1-y, 2-z$; $ii = x, y, 1+z$). (c) non-classical hydrogen bonds responsible by 1D supramolecular structure in compound 3. (Symmetry codes: $i = x, y, 1/2-z$; $ii = x, -y, -1/2-z$; $iii = -x, -y, 1-z$; $iv = -x, y, 1/2-z$).

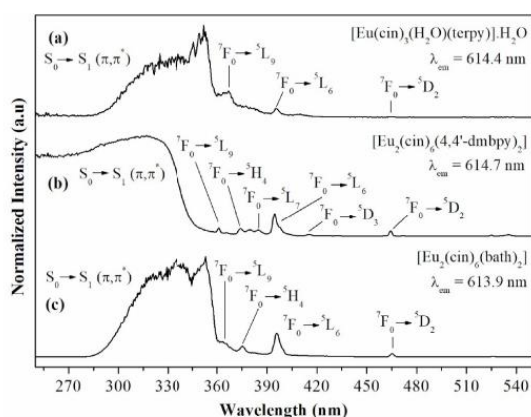


Fig. 7. Excitation spectra of the $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 (a), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ 2 (b) and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ 3 (c) complexes, in the solid state and at 77 K.

efficiencies, and consequently acting as promising Light Conversion Molecular Devices (LCMDs).

The excitation spectra of the Eu^{3+} hydrocinnamate complexes (Fig. 7a–c), in the solid state and nitrogen liquid temperature (77 K), were obtained by monitoring the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition, with $\lambda = 614.4$ for 1, 614.7 for 2 and 613.9 nm for 3.

In all the spectra can be observed the broad bands assigned to $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ (π, π^*) transitions of the hydrocinnamate anion and ancillary ligands (maximum at 352 nm for 1, 321 nm for 2, and 351 nm for 3). The intraconfigurational $4f^6$ lines originated from the ${}^7\text{F}_0$ level to the excited states ${}^5\text{L}_9$ (360 nm), ${}^5\text{H}_4$ (374 nm), ${}^5\text{L}_7$ (384 nm), ${}^5\text{L}_6$ (394 nm), ${}^5\text{D}_3$ (415 nm) and ${}^5\text{D}_2$ (564 nm) are detected, remaining practically invariable in the excited Eu^{3+} hydrocinnamate complexes. In the $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ 3 complexes, the intraconfigurational transitions are less evident, due to the greater width of the bands referring to the ligands, when compared to $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ 2 complex. Other characteristic observed in the excitation spectra is relative to ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ transition, in $\lambda = 394$ nm: this transition is more intense in complexes 2 and 3, when compared with the complex 1, indicating that the photoluminescence by direct excitation in the level ${}^5\text{L}_6$ can be achieved more efficiently in the first two complexes.

Fig. 8a–c shows the emission spectra (at 77 K) of the hydrocinnamate complexes, with the characteristics ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4)

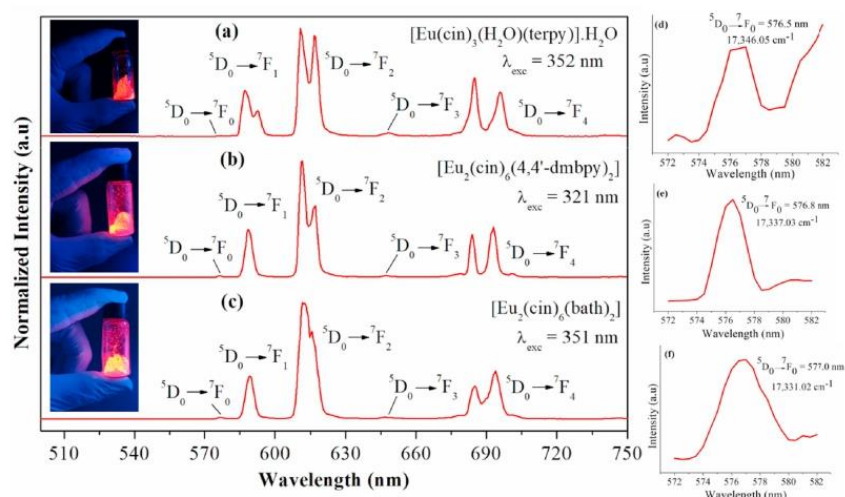


Fig. 8. Emission spectra of the $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1** (a), $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** (b) and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** (c) complexes, in the solid state and at 77 K. In each spectrum, the luminescence of the respective complex is inserted, when irradiated with UV light.

emissions from the Eu^{3+} ion. In each case, the excitation is at the maximum on the $S_0 \rightarrow S_1$ absorption band, corresponding to levels centered in the ligands. The spectral profiles of the three Eu^{3+} hydrocinnamates are similar, with the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transitions being of low intensity and the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ hypersensitive transitions dominating such spectra, justifying the intense red emission presented by these complexes. As can be observed, the spectrum of the complex $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1** has a larger number of Stark components than observed in the spectra of the $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** complexes. This can be explained by taking into account the microsymmetry of the Eu^{3+} ions in the compounds [46]: the complexes **2** and **3** are both homobimetallic (com similar microsymmetries) while the complex **2** is monometallic. The distortion in the Eu^{3+} ion symmetry environment can be inferred through the relative intensity between the magnetic (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) and electric (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) transitions. The ratios $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ are about 2.93, 3.55 and 4.57 for $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1**, $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3**, respectively. These values suggest that the arrangement of the effective charges in the surroundings of Eu^{3+} ions in all the complexes is noncentrosymmetric, with a low symmetry of the crystal field. Additionally, for all emission spectra, the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition intensity is higher than ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ones, indicating that the forced electric dipole and the dynamic coupling mechanisms are dominant in relation to magnetic dipole ones, once the Eu^{3+} ions are in a low symmetry site.

The presence of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition appears in low symmetry environments, such as in the C_m , C_2 or C_n point groups [47] as the selection rules for the electric dipole transition provides. Thus, the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transitions in the Eu^{3+} hydrocinnamate complexes occurs in 576.5 nm for **1**, 576.8 nm for **2** and 577.0 nm for **3**, indicating the low symmetry in the coordination geometry in these compounds. Another characteristic related to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition is found in its non splitting (only one peak), indicating the presence of a single Eu^{3+} site in each complex (inset in Fig. 8). This observation suggests that the Eu^{3+} ions experience the same crystal-field strength and occupy sites of same symmetry in the complexes. The polarizability degree around the chemical environment of the Eu^{3+} ion can be correlated with the energy of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition [48,49]. In this context, the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition centroid energy was determined, and these values are: $17,346.05\text{ cm}^{-1}$ for $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1**, $17,337.03\text{ cm}^{-1}$ for $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,$

$4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** and $17,331.02\text{ cm}^{-1}$ for $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** (Fig. 8d, e and 8f, respectively). These results suggest that the degree of polarizability around the Eu^{3+} ion is lower in complex **1**, when compared to complexes **2** and **3**. This fact can be explained by analyzing the molecular structures of the complexes: in compound **1**, there are monodentate carboxylates, resulting in an Eu^{3+} ion with lower coordination number and, consequently, with a lower polarizable chemical environment. Comparing the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition centroid energy of the homobimetallic compounds **2** and **3**, the red shift observed for complex **3** (of $17,337.03\text{ cm}^{-1}$ in **2**, to $17,331.02\text{ cm}^{-1}$ in **3**) suggests that Eu^{3+} ions occupy sites with a higher polarizability values in complex **2** (Fig. 9).

Once again, the difference in the degrees of polarizability around the microenvironment of Eu^{3+} ions can be explained by the respective molecular structures of the complexes: although the coordination environments in $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** are similar, in the last compound there is a greater number of carboxylate ligands acting in a chelate manner, which slightly increases the polarizability value around the metal ion. In fact, Tanner showed that several factors can influence the energy changes of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition [50], as the nature of the ancillary ligand. Recently, Marques and collaborators evidenced the influence of the methyl group position in the photoluminescence properties of some Eu^{3+} ibuprofen complexes, of general formula $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(\text{L})_2]$ (where: $\text{L} = 4,4'\text{-dmbpy} = 4,4'\text{-dimethyl-2,2'-bipyridine}$ and $5,5'\text{-dmbpy} = 5,5'\text{-dimethyl-2,2'-bipyridine}$) [51]. Other similar results were reported, considering the $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{bpy}]$ and $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{phen}]$ complexes [52]. More one time, the polarizability around the Eu^{3+} ions shows that covalence degree can be related to the nature of ancillary ligand employed, which in turn leads to different types of structures for the complexes: the higher covalent character is found in $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2**, while that the smaller is attributed to the $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1**. It is important to note that the Ω_2 values for the three complexes are in perfect agreement with the analysis of the degree of polarizability discussed, with $\Omega_2(5.20 \times 10^{-20}\text{ cm}^2)$ for $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1**, $\Omega_2(6.28 \times 10^{-20}\text{ cm}^2)$ for $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** < $\Omega_2(8.08 \times 10^{-20}\text{ cm}^2)$ for $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3**.

3.5. Energy transfer mechanism in the Eu^{3+} hydrocinnamate complexes

In order to promote the study of energy transfer in the Eu^{3+}

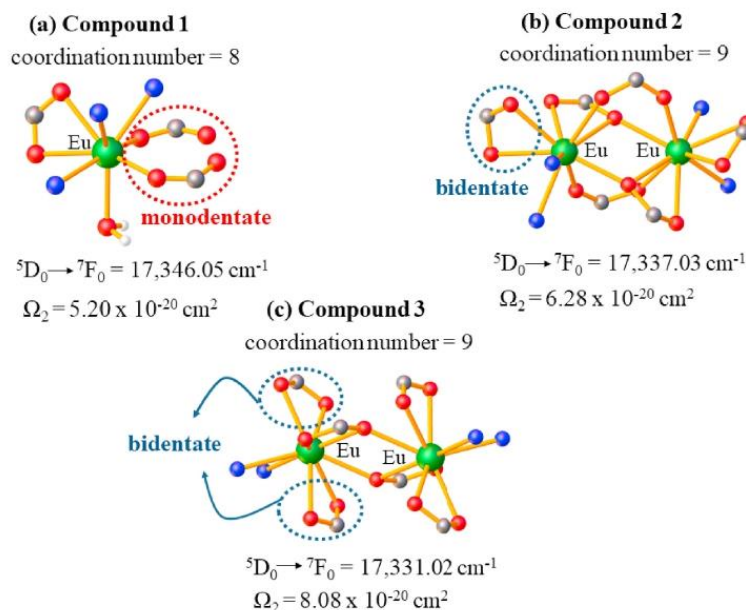


Fig. 9. Coordination environment of the [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)] 1 (a), [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] 2 (b) and [Eu₂(cin)₆(bath)₂] 3 (c), showing the influence of the coordination number and of the carboxylate coordination modes in the polarizability degree around the Eu³⁺ ions.

hydrocinnamates, the lowest triplet (T_1) levels of the organic ligands was estimated from phosphorescence spectra of the isostructural complexes: [Gd(cin)₃(H₂O)(terpy)], H₂O, [Gd₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] and [Gd₂(cin)₆(bath)₂] (Figure S8-S10, in Supplementary Material). The phosphorescence spectra are obtained in nitrogen liquid temperature (77 K), once that the thermal energy facilitate the higher vibrational levels of the singlet excited state (S_1), diffculting the intersystem crossing ($S_1 \rightarrow T_1$). The lowest triplet levels of the organic ligands, obtained from 0 to 0 phonon transition are: 448.4 nm (22,301.51 cm^{-1}) for [Gd(cin)₃(H₂O)(terpy)], H₂O, 429.03 nm (23,308.39 cm^{-1}) for [Gd₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] and 427.06 nm (23,415.91 cm^{-1}) for [Gd₂(cin)₆(bath)₂]. As can be observed, all these T_1 states have energy higher than the main emitting state of Eu³⁺ (5D_0), proving the possibility of intramolecular energy transfer in these complexes. The luminescence efficiency in the Eu³⁺ carboxylates can be affected by energy difference between lowest triplet state (T_1) of the ligand system and the 5D_0 state of the Eu³⁺ ion. According to Latva, an optimal [ligand] \rightarrow Eu³⁺ energy transfer process requires $\Delta E(T_1 - {}^5D_0) = 2500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ [53]. In the Eu³⁺ hydrocinnamates in study, these energy gaps are 4955.46 cm^{-1} for [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)], H₂O 1; 5971.36 cm^{-1} for [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] 2 and 6084.89 cm^{-1} for [Eu₂(cin)₆(bath)₂] 3. Although of the values of $\Delta E(T_1 - {}^5D_0)$ are higher than that established by Latva's empirical rule, such complexes proved to be highly photoluminescent under UV irradiation (see Fig. 8), with considerably values of quantum efficiency (% η). As already mentioned, the structural and photophysical properties of lanthanide hydrocinnamates is scarce. To the best of our knowledge, only two systems with ancillary ligands are reported: [Eu₂(cin)₆(bpy)₂] [14] and [Eu₂(cin)₆(phen)₂] [15]. Thus, such complexes will serve as comparative systems in the rationalization of the energy transfer mechanism for the 1–3 complexes. Table 4 shows the experimental (obtained from the emission spectra) and theoretical values of the quantum efficiency (% η), radiative (A_{rad}) and nonradiative ($A_{\text{nr,rad}}$) rates and the Judd-Ofelt intensity parameters (Ω_2 , Ω_4 and Ω_6), for the Eu³⁺ hydrocinnamates 1–3 and those [Eu₂(cin)₆(bpy)₂] [14] and [Eu₂(cin)₆(phen)₂] [15] published by our group.

Table 4

Experimental and theoretical values of quantum efficiencies (% η), quantum yield (% η), radiative (A_{rad}) and nonradiative ($A_{\text{nr,rad}}$) rates (in s^{-1}) and intensity (Ω_2 , Ω_4 and Ω_6) parameters (in 10^{-20} cm^2), for the Eu³⁺ hydrocinnamates in study.

Complex	Ω_2	Ω_4	Ω_6	A_{rad}	$A_{\text{nr,rad}}$	η	η
	(exp)	(exp)	(calc) ^a	(exp)	(calc)	(exp)	(calc)
1	5.20	7.04	0.115	319.28	1014.06	23.95	23.18
	5.20	7.04		312.19	1021.14		23.41
2	6.28	7.10	0.0545	351.75	171.81	67.18	64.66
	6.28	7.11		345.61	177.95		66.01
3	8.08	9.37	0.158	440.88	168.88	72.30	71.28
	8.50	8.92		439.78	169.98		72.12
[14]	7.17	8.96	0.320	412.50	204.70	67.00	65.00
	7.30	8.80		404.31	211.80		65.60
[15]	7.91	8.33	0.314	383.50	145.61	72.11	71.86
	7.88	8.33		369.99	144.58		72.22

^a (Ω_6 parameter could not be estimated, once that the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ not is observed).

The analysis of the Ω_2 and Ω_4 intensity parameters reflect the excellent agreement between the theoretical and experimental data in the studied complexes. As discussed, the less polarizable chemical environment in [Eu(cin)₃(H₂O)(terpy)], H₂O 1 is reflected by its lower of Ω_2 parameter. As noted, the complexes [Eu₂(cin)₆(4,4'-dmbpy)₂] 2 and [Eu₂(cin)₆(bpy)₂] [14] have similar molecular structures, leading to proximity in the values of their respective Ω_2 parameters, with the same reasoning being applied to the [Eu₂(cin)₆(bath)₂] 3 and [Eu₂(cin)₆(phen)₂] [15] complexes. Analyzing the quantum emission efficiencies (η), the highest values are found in these last two complexes ($\eta = 72.30\%$ and 72.11% , respectively). This fact may be related to the high lifetime values (τ): 1.64 ms for [Eu₂(cin)₆(bath)₂] 3 (Figure S13, in Supplementary Material) and 1.89 ms for [Eu₂(cin)₆(phen)₂] [15], and by presence of the ancillary ligand 1,10-phenanthroline, which has a

more rigid molecular structure, leading to small A_{nrad} values (Table 3). As expected, the $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]$. H_2O **1** complex presents the lowest lifetime value ($\tau = 0.75$ ms, Figure S11 in Supplementary Material) due the presence of the coordination water molecule, which acts as vibrational deactivator of the excited states of the Eu^{3+} ion. Specifically, the energy gap between the radiative and ground state manifolds of Eu^{3+} ion (energy gap between $^5\text{D}_0$ and $^7\text{F}_6$) is approximately $12,300\text{ cm}^{-1}$, matching well the vibrations of O – H oscillators ($\nu_{\text{OH}} \sim 3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$), with the quantum number $\nu = 3$, which leads to effective quenching of the $^5\text{D}_0$ excited state of Eu^{3+} ion. This luminescence quenching can also be confirmed by high non-radiative rate in the complex **1** ($A_{\text{nrad}} = 1014.06\text{ s}^{-1}$). The complex $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ **14** have in their molecular structure the 2,2'-bipyridine ligand, while the complex $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** was synthesized from disubstituted ancillary ligand, with $-\text{CH}_3$ groups in the *para* positions of the aromatic rings. The quantum efficiencies for these two compounds are approximately identical (67.00% for $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ **14** and 67.15% for **2**), demonstrating that the presence of the methyl groups does not influence this parameter. The lifetime value for the complex **2** is 1.91 ms (Figure S12, in Supplementary Material), greater than that of its congener $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ **14** ($\tau = 1.62$ ms), being compensated by its smaller A_{rad} (Table 4), explaining the values close to quantum emission efficiencies. It is worth mentioning that all the measured lifetimes are adjusted to a monoexponential decay (through of the equation $I = I_0 \exp$

$-(t/\tau)$), indicating that in the studied Eu^{3+} hydrocinnamates there is a single chemical environment around Eu^{3+} ions. Table 5 presents the intramolecular energy transfer (W_{ET}) and back-transfer (W_{BT}) rates for the $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]$. H_2O **1**, $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** systems.

As we can observe, the T_1 states are mainly responsible by the energy transfer in all Eu^{3+} hydrocinnamate compounds, especially through of the channels $T_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ and $T_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$, considering W_{ET} only. In this sense, the highest energy transfer rates are found in compound **1**, which has a triplet state in better resonance condition with the emitting levels $^5\text{D}_0$ and $^5\text{D}_1$ of the Eu^{3+} ion. Despite these high transfer rates, the quantum efficiency of this complex is low, due to the presence of the coordination water molecule, as already discussed. Adopting the same line of reasoning, in the compound $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3**, the $T_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ and $T_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ rates are comparable to those observed in $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2**, due to the comparable values of its triplet states. However, compound **3** has values with two orders of magnitude higher for $^5\text{D}_1 \rightarrow T_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow T_1$ back-transfer rates, justifying the higher quantum efficiency value observed in this complex. Based on what was discussed, Fig. 10 shows the proposed energy transfer diagram for the $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]$. H_2O **1**, $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** hydrocinnamate complexes, showing the most probable channels for the intramolecular energy transfer process.

Table 5
Calculated values of intramolecular energy transfer and back-transfer rates.

Complexes		$W_{\text{ET}}(\text{s}^{-1})^a$	$W_{\text{BT}}(\text{s}^{-1})^b$
$[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]$. H₂O 1	$S_1 \rightarrow$	4.69×10^5	$^5\text{D}_4 \rightarrow S_1$ 2.69×10^{-2}
	$^5\text{D}_4$		
	$T_1 \rightarrow$	1.97×10^9	$^5\text{D}_1 \rightarrow T_1$ 3.77×10^2
	$^5\text{D}_1$		
	$^5\text{D}_0$	1.49×10^9	$^5\text{D}_0 \rightarrow T_1$ 6.97×10^{-2}
$[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ 2	$S_1 \rightarrow$	1.11×10^2	$^5\text{D}_4 \rightarrow S_1$ 2.12×10^{-14}
	$^5\text{D}_4$		
	$T_1 \rightarrow$	5.76×10^6	$^5\text{D}_1 \rightarrow T_1$ 8.12×10^{-3}
	$^5\text{D}_1$		
	$^5\text{D}_0$	3.45×10^6	$^5\text{D}_0 \rightarrow T_1$ 1.19×10^{-6}
$[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ 3	$S_1 \rightarrow$	7.78×10^{-1}	$^5\text{D}_4 \rightarrow S_1$ 1.38×10^{-22}
	$^5\text{D}_4$		
	$T_1 \rightarrow$	3.82×10^7	$^5\text{D}_1 \rightarrow T_1$ 1.03×10^{-4}
	$^5\text{D}_1$		
	$^5\text{D}_0$	1.70×10^7	$^5\text{D}_0 \rightarrow T_1$ 1.12×10^{-0}

* (^a W_{ET} = Transfer rate; ^b W_{BT} = Back-transfer rate).

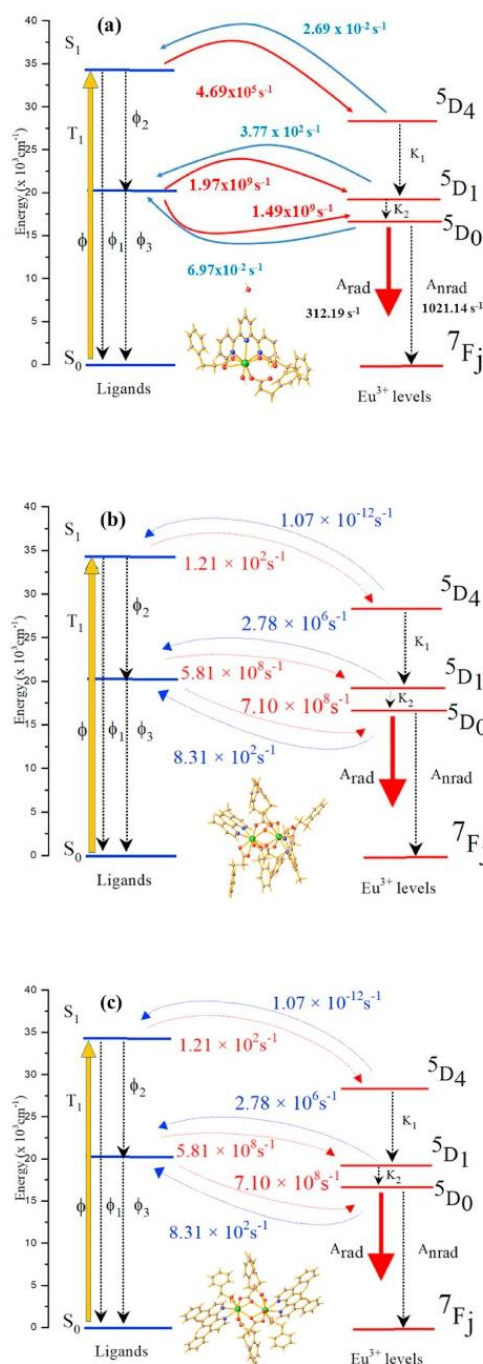


Fig. 10. Schematic energy transfer diagram for $[\text{Eu}(\text{cin})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]$. H_2O **1**, $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2** and $[\text{Eu}_2(\text{cin})_6(\text{bath})_2]$ **3** hydrocinnamate complexes, showing the most probable channels for the intramolecular energy transfer process.

(cin)₃(H₂O) (terpy)]. H₂O **1**, [Eu₂ (cin)₆ (4,4'-dmbpy)₂] **2** and [Eu₂ (cin)₆ (bath)₂] **3** systems. The full lines concern the radiative transitions, whereas the dashed lines concern those associated with non-radiative paths. The curved lines are related to the ligand → Eu³⁺ energy transfer or back-transfer.

The CIE (*Commission Internationale l'Eclairage*) color coordinates, for the complexes are (X = 0.673 and Y = 0.324) for [Eu (cin)₃(H₂O) (terpy)]. H₂O **1**, (X = 0.675 and Y = 0.322) for [Eu₂ (cin)₆ (4,4'-dmbpy)₂] **2** and (X = 0.679 and Y = 0.318) for [Eu₂ (cin)₆ (bath)₂] **3**, which are located in the red region of the CIE chromaticity diagram, as can be seen in Figure S14 (Supplementary Material). The complex **3** has its color coordinates closer to the edge of the diagram, indicating a greater monochromaticity in its red emission. On the other hand, the CIE coordinates obtained for compound **1** show an emission closer to orange. As observed, the compounds **1**, **2** and **3** produce an intense emission, acting as light conversion molecular devices (LCMDs).

4. Conclusion

Three new important classes of highly luminescent monometallic and homobimetallic lanthanide complexes, containing the hydrocinnamate (cin) anion, were synthesized: [Eu (cin)₃(H₂O) (terpy)]. H₂O (**1**), [Eu₂ (cin)₆ (4,4'-dmbpy)₂] (**2**) and [Eu₂ (cin)₆ (bath)₂] (**3**) (where: terpy = 2,2': 6',2''-terpyridine, 4,4'-dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and bath = bathophenanthroline). These compounds were fully characterized through of spectroscopic and analytical techniques. The crystal structures of the compounds **1** and **3** were obtained from powder X-ray diffraction (PXRD), evidencing a structural diversity between these compounds. The photoluminescence properties of the Eu³⁺ hydrocinnamate complexes were studied in detail and compared them with two other similar compounds, recently published by our group. The molecular structures of the Eu³⁺ compounds were determined from Sparkle/RM1 model, with the theoretically predicted values of intramolecular energy-transfer rates being in excellent agreement with those experimentally obtained, corroborating the structural proposals. In the energy transfer mechanism, the rates triplet → Eu³⁺ (⁵D₁ and ⁵D₀) showing to be the channel responsible by intense red emissions in the complexes. The photoluminescent properties showed an intimate relationship with the molecular structures, where the values of the ⁵D₀ → ⁷F₀ transitions and Ω₂ Judd-Ofelt parameters are reflected in the coordination numbers and coordination modes of the carboxylate groups. The intense red emission and structure/photoluminescence interrelationship can open the possibility to development of new spectroscopic probes based on the Eu³⁺ coordination compounds.

Associated content

Supporting information

CCDC 2088517 and 2088518 contain the supplementary crystallographic data for the two structures reported in this paper. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44)1223-336-033; or email: deposit@ccdc.ac.uk.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

The author Lippy F. Marques thanks to CNPq (MCTIC/CNPq No 28/2018 – Universal 437149/2018–8) for financial support and the

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) by the research grant (Young Scientist of Our State) (E-26/202.821/2019). The author Marcos V. Colaço thanks to CNPq (MCTIC/CNPq No 01/2016 – Universal 422264/2016–4) and FAPERJ (E-26/010.001781/2016) for financial support. The author Ricardo O. Freire thanks to CAPES, CNPQ (process N. 421733/2018–7) and (process N. 308338/2018–9), FACEPE (APQ-0675-1.06/14) and FAPITEC-SE (process N. 019.203.01074/2011–1). The corresponding author also thanks to Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (IQ-UNESP) for his support with the photoluminescent facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118398>.

References

- [1] E. Fluck, New notations in the periodic table, *Pure & appl. Chem.* 60 (1988) 431–436, 60.
- [2] S. Faulkner, S.J.A. Pope, B.P. Burton-Pye, Lanthanide complexes for imaging applications, *Appl. Spectrosc. Rev.* 40 (2005) 1–31.
- [3] R.C.A. Vaz, I.O. Esteves, W.X. Oliveira, J. Honorato, F.T. Martins, L.F. Marques, Dos Santos, G. L.; Freire, R. O.; Jesus, L. T.; Pedroso, E. F.; Nunes, W. C.; Julve, M.; Pereira, C. L. M. Mononuclear lanthanide(III)-oxamate complexes as new photoluminescent field-induced single-molecule magnets: solid state photophysical and magnetic properties, *Dalton Trans.* 49 (2020) 16106–16124.
- [4] S.V. Eliseeva, J.-C. Bunzli, G.; Rare earths: jewels for functional materials of the future, *New J. Chem.* 35 (2011) 1165–1176.
- [5] X. Zhu, N. Peyghambarian, High-power ZBLAN glass fiber lasers: review and prospect, *Adv. Optoelectron.* (2010) 501956.
- [6] L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, de Zea Bermudez, V.; Julian-Lopez, B.; Escribano, P. Progress on lanthanide-based organic-inorganic hybrid phosphors, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 536–549.
- [7] S. Weisman, I.; Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium, *J. Chem. Phys.* 10 (4) (1942) 214–217.
- [8] Handbook on the physics and chemistry of rare earths; gschneidner, K. A.; eyring, LeRoy. 1 (1978).
- [9] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (22) (1963) 3533–3539.
- [10] L. Dai, W.-S. Lo, I.D. Coates, R. Pal, G.-L. Law, New class of bright and highly stable chiral cyclen europium complexes for circularly polarized luminescence applications, *Inorg. Chem.* 55 (17) (2016) 9065–9070.
- [11] L.F. Marques, A.A.B. Cantaruti-Júnior, S.J.L. Ribeiro, F.M. Scaldini, F.C. Machado, Synthesis, structural characterization and photophysical properties of highly photoluminescent crystals of Eu(III), Tb(III) and Dy(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate, *Opt. Mater.* 35 (2013) 2357–2365.
- [12] J.C. Júnior, A.; dos santos, G. L.; colaço, M. V.; barroso, R. C.; ferreira, F. F.; dos santos, F. F.; de Campos, N. R.; marinho, M. V.; Jesus, L. T.; freire, R. O.; Marques, L. F. New Eu^{III} pyromellitic metal-organic framework of intense red-orange luminescence and high thermal stability for marking in gunshot residues, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 9996–10006.
- [13] E.M. Gomes, D.F. Franco, S.L. Scarpari, M.V. Colaço, M.S. Ferreira, R.O. Freire, L. F. Marques, Study of energy transfer mechanism in the Eu^{III} and Gd^{III} homobimetallic complexes containing the anti-inflammatory drug naproxen and N, N-donors ligands, *J. Lumin.* 210 (2019) 104–118.
- [14] L.F. Marques, C.C. Correa, H.C. Garcia, S.J.L. Ribeiro, J.D.L. Dutra, R.O. Freire, F. C. Machado, Theoretical and spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,2'-bipyridine ligand, *J. Lumin.* 148 (2014) 307–316.
- [15] L.F. Marques, A. Cuin, G.S.G. de Carvalho, Dos Santos, M. V.; Ribeiro, S. J. L.; Machado, F. C. Energy transfer process in highly photoluminescent binuclear hydrocinnamate of europium, terbium and gadolinium containing 1,10-phenanthroline as ancillary ligand, *Inorg. Chim. Acta.* 441 (2016) 67–77.
- [16] L.F. Marques, H.P. Santos, K.A. D'Oliveira, N.P. Botezine, M.C.R. Freitas, R. O. Freire, J.D.L. Dutra, J.S. Martins, C. Legnani, W.G. Quirino, F.C. Machado, New photo-electroluminescent europium(III) β-diketonate complex containing a p,p'-disubstituted bipyridine ligand: synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies, *Inorg. Chim. Acta.* 458 (2017) 28–38.
- [17] T.C. de Oliveira, H.P. Santos, M.G. Lahoud, D.F. Franco, R.O. Freire, J.D.L. Dutra, A. Cuin, J.F. de Lima, L.F. Marques, Elucidating the energy transfer process in mononuclear and binuclear lanthanide complexes of the anti-inflammatory drug ibuprofen: from Synthesis to high luminescence emission, *J. Lumin.* 181 (2017) 196–210.
- [18] H.A. Flaschka, EDTA Titrations: an Introduction to Theory and Practice, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [19] A.A. Coelho, J. Evans, I. Evans, A. Kern, S. Parsons, The TOPAS symbolic computation system, *Powder Diffr.* 26 (2011) S22–S25.
- [20] G.S. Pawley, Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 357–361.

- [21] W.I.F. David, K. Shankland, J. Van De Streek, E. Pidcock, W.D.S. Motherwell, J. C. Cole, DASH: a program for crystal structure determination from powder diffraction data, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 910–915.
- [22] Book Reviews - The Rietveld Method, IUCr monographs in crystallography, 5, in: D.K. Smith, J. Fiala, E. Ryba (Eds.), International Union of Crystallography, in: R. A. Young (Ed.) vol. 8, Oxford University Press, New York, N.Y., 1993, pp. 252–254, 298. - The Rietveld Method. R. A. Young, Editor, Oxford University Press, Ox. Powder Diffr.
- [23] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, Mercury CSD 2.0-New features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 466–470.
- [24] Robert E. Dinnebier, Andreas Leineweber, John S.O. Evans, Rietveld refinement, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston (2019).
- [25] Robert E. Dinnebier, Rigid bodies in powder diffraction. A practical guide, *Powder Diffr.* 4 (2) (1999) 84–92.
- [26] W.T. Carnall, H.W. Crosswhite, Energy Structure and Transitions Probabilities in LnF₃ of the Trivalent Lanthanides, Argonne National Laboratory Report, 1977. Argonne, IL.
- [27] R. Pavithran, N.S.S. Kumar, S.M. Biju, M.L.P. Reddy, S.A. Júnior, R.O. Freire, 3-Phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone complex of Eu³⁺ with tri-n-octylphosphine oxide as a promising Light-Conversion Molecular Device, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2184–2192.
- [28] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire, LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly, *J. Comput. Chem.* 35 (2014) 772–775.
- [29] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, H.L.B. Cavalcanti, G.B. Rocha, A.M. Simas, R.O. Freire, RM1 model for the prediction of geometries of complexes of the trications of Eu, Gd, and Tb, *J. Chem. Theor. Comput.* 10 (8) (2014) 3031–3037.
- [30] James J.P. Stewart, MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry Colorado Springs, CO, USA (2016).
- [31] J.E. Ridley, M.C. Zerner, Triplet states via intermediate Neglect of differential Overlap: benzene, pyridine and the diazines, *Theor. Chim. Acta* 42 (3) (1976) 223–236.
- [32] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science* 2 (1) (2012) 73–78.
- [33] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127 (3) (1962) 750–761.
- [34] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (3) (1962) 511–520.
- [35] S. Bebars, A.-S. Gadallah, M.A. Khedr, M.T.H. Abou Kana, Judd-ofelt and laser parameters of Eu³⁺ ions doped in network restricted matrices, *J. Lumin.* 192 (2017) 949–956.
- [36] R. Seeger, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XVIII. Constraints and stability in Hartree-Fock theory, *J. Chem. Phys.* 66 (7) (1977) 3045–3050.
- [37] O.L.A. Malta, Simple Overlap model in lanthanide crystal-field theory, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1) (1982) 27–29.
- [38] A.N. Carneiro Neto, E.E.S. Teotonio, G.F. de Sá, H.F. Brito, J. Legendziewicz, L. D. Carlos, M.C.F.C. Felinto, P. Gawryszewska, R.T. Moura, R.L. Longo, W. M. Faustino, O.L. Malta, Chapter 310-modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: a critical review and recent advances, in: Including Actinides; Bünzli, J.-C. G., Pecharsky, V. K. B. T.-H. On the P. and C. of R. E. vol. 56, Elsevier, 2019, pp. 55–162.
- [39] O.L. Malta, Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 4770–4776.
- [40] O.L. Malta, F.R.G.E. Silva, A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol.* 54 (11) (1998) 1593–1599.
- [41] M.O. Rodrigues, N.B. Da Costa, C.A. De Simone, A.A.S. Araújo, A.M. Brito-Silva, F. A. Almeida Paz, M.E. De Mesquita, S.A. Júnior, R.O. Freire, Theoretical and experimental studies of the photoluminescent properties of the coordination polymer [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂] · 4H₂O, *J. Phys. Chem. B* 112 (14) (2008) 4204–4212.
- [42] G.B. Deacon, R.J. Phillips, Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination, *Coord. Chem. Rev.* 33 (3) (1980) 227–250.
- [43] M.V.M. Marinho, L.F. Marques, M.; Diniz, R.; Stumpf, H. O.; Visentin, L. Do Canto.; Yoshida, M. I.; Machado, F. C.; Lloret, F.; Julve, M. Solvothermal synthesis, crystal structure and magnetic properties of homometallic Co(II) and Cu(II) chains double di(4-pyridyl)sulfide as bridges, *Polyhedron* 45 (2012) 1–8.
- [44] L.F. Marques, M.V.N. Marinho, N.L. Speziali, L.C. Visentin, F.C. Machado, Synthesis, and crystal structure of a cobalt(II) coordination polymer constructed from 2,6-pyridinedicarboxylate anion and 1,3-bis-(4-pyridyl)propane nitrogen ligand, *Inorg. Chim. Acta.* 365 (2011) 454–457.
- [45] G.S. Papaefstathiou, A. Sofetis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G.A. Spyroulias, T. F. Zafirooulos, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline and 2,2':6',2''-terpyridine in gallium(III) chemistry: complexes containing the {Ga^{III}₂(μ-OH)₂}⁴⁺ core, *J. Mol. Struct.* 837 (2007) 5–14.
- [46] C. Gortler-Walrand, K. Binnemans, in: K.J. Gscheidner, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1996, pp. 121–283.
- [47] P.A. Tanner, in: P. Hanninen, H. Harma (Eds.), Lanthanide Luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects vol. 7, Springer, Berlin, 2011, pp. 183–233.
- [48] S.T. Frey, H.D. Horrocks, On correlating the frequency of the ⁵D₀ → ⁷F₀ transition in Eu³⁺ complexes with the sum of "nephelauxetic parameters" for all the coordinating atoms, *Inorg. Chim. Acta.* 229 (1995) 383–390.
- [49] L.D. Carlos, O.L. Malta, R.Q. Albuquerque, A covalent fraction model for lanthanide compounds, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 238–242.
- [50] P.A. Tanner, Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5090–5101.
- [51] T.C. de Oliveira, J.F. de Lima, M.V. Colaço, L.T. Jesus, R.O. Freire, L.F. Marques, Synthesis, characterization and spectroscopic studies of binuclear lanthanide complexes containing the anti-inflammatory drug Ibuprofen and CH₃-disubstituted bipyridine ligands: influence of methyl group position in the photoluminescence, *J. Lumin.* 194 (2018) 747–759.
- [52] W.M. Faustino, O.L. Malta, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, A.M. Simas, G.F. de Sá, Photoluminescence of europium(III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 2510–2516.
- [53] M. Latva, H. Takalo, V.M. Mukkala, C. Matachescu, Rodriguez Ubis, J. C.; Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *J. Lumin.* 75 (2) (1997) 149–169.