



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Naiane Aparecida Guilherme

**Síntese, caracterização estrutural e estudo fotoluminescente de nove novos
cetoprofenatos dos lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} contendo ligantes N,N'-
doadores**

Rio de Janeiro

2024

Naiane Aparecida Guilherme

**Síntese, caracterização estrutural e estudo fotoluminescente de nove novos
cetoprofenatos dos lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} contendo ligantes N,N'-doadores**

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

Coorientador: Prof. Dr. Leonardo Aparecido de Souza

Rio de Janeiro

2024

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

G956 Guilherme, Naiane Aparecida.

Síntese, caracterização estrutural e estudo fotoluminescente de nove novos cetoprofenatos dos lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} contendo ligantes N,N'-doadores. – 2024.

109 f.

Orientador: Lippy Faria Marques.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Luminescência – Teses. 2. Metais de terras raras – Teses. 3. Espectroscopia – Teses.
I. Marques, Lippy Faria. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de
Química. III. Título.

CDU 535.37:621.384.3

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



Assinatura

08/05/2023

Data

Naiane Aparecida Guilherme

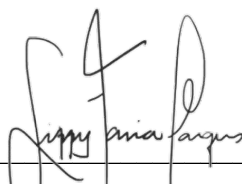
**Síntese, caracterização estrutural e estudo fotoluminescente de nove novos
cetoprofenatos dos lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} contendo ligantes N,N'-doadores**

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.

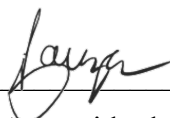
Aprovada em 26 de fevereiro de 2024.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Lippy Faria Marques (Orientador)

Instituto de Química - UERJ



Prof. Dr. Leonardo Aparecido de Souza (Coorientador)

Instituto de Química - UERJ

Documento assinado digitalmente



DAPHNE SCHNEIDER CUKIERMAN REY

Data: 08/05/2024 13:22:55-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a. Daphne Schneider Cukierman Rey

Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente



SERGIO DE PAULA MACHADO

Data: 08/05/2024 16:23:19-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado

Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Romualdo e Marcilene, aos meus irmãos, Geovana e Rafael e ao meu noivo, Allisson.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por toda proteção e por ser meu amparo em todos os momentos.

Aos meus pais, Romualdo e Marcilene por todo amor e apoio, sempre buscando o melhor para nossa família.

Aos meus irmãos, Geovana e Rafael, por estarem sempre comigo, me apoiando e incentivando.

Ao meu noivo, Allisson, pelo amor e generosidade. Seu apoio foi fundamental durante essa jornada.

A toda minha família, por acreditarem em mim e por ser suporte nos momentos difíceis.

A todos os meus amigos mais antigos e aos que fiz na UERJ, que estiveram presentes, sempre me apoiando e torcendo por mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Lippy Faria Marques, pela confiança, por ter me dado a oportunidade de desenvolver meu projeto em seu laboratório de pesquisa e por me incentivar.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Leonardo Aparecido de Souza, pela colaboração, ajuda, apoio e amizade de sempre.

Aos meus colegas de laboratório, Júlia e Emmanuel, por toda ajuda e pela parceria.

Aos Professores Juliana Fonseca, Jaqueline Senra, Nakédia Carvalho, Mônica Marques, Ângela Sanches e Marcos Costa pelas excelentes aulas e por estarem sempre dispostos a ajudar. Aprendi muito com vocês!

Ao secretário Luiz Alberto, pela receptividade e por estar sempre disposto a ajudar, sempre nos auxiliando em todas as necessidades.

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro pela oportunidade de crescimento.

Ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelos apoios financeiros para a execução da pesquisa e pela disponibilidade da bolsa.

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.

José de Alencar

RESUMO

GUILHERME, Naiane Aparecida. *Síntese, caracterização estrutural e estudo fotoluminescente de nove novos cetoprofenatos dos lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} contendo ligantes N,N' -doadores*. 2024. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Os compostos de coordenação de lantanídeos têm sido alvo de intensos trabalhos de pesquisa nas últimas décadas, sobretudo pela perspectiva de se construir materiais complexos com diversas propriedades físico-químicas e funções específicas. Devido às suas propriedades luminescentes, os carboxilatos de lantanídeos contendo ligantes nitrogenados apresentam grande potencial para serem utilizados como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), que podem ser aplicados na confecção de OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*) utilizados em telas de dispositivos eletrônicos, em sensores químicos, na medicina, entre diversas outras áreas. Nesse contexto, no presente trabalho realizamos a síntese, caracterização estrutural e estudo fotoluminescente de nove (9) novos carboxilatos de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} derivados do anti-inflamatório não esteroide cetoprofeno, contendo os ligantes auxiliares N,N' -doadores: 2,2'-bipiridina (bpy), 1,10-fenantrolina (phen) e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy). Os compostos sintetizados foram caracterizados através de diferentes técnicas analíticas e espectroscópicas, tais como: análise elementar (%C, H e N), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e Raman, análise térmica (curvas TG), difração de raios X pelo método de pó (DRXP) e espectroscopia de fotoluminescência (PL), onde foram obtidos os espectros de excitação, de emissão e tempos de vida de luminescência. Além disso, foi utilizado o método semi-empírico Sparkle para se obter as geometrias do estado fundamental dos complexos de Eu^{3+} , que foram utilizadas para o cálculo de diversos parâmetros de luminescência e confrontados com aqueles obtidos experimentalmente. Tais parâmetros apresentaram excelente concordância com aqueles obtidos experimentalmente.

Palavras-chave: lantanídeos; luminescência; espectroscopia; cetoprofeno.

ABSTRACT

GUILHERME, Naiane Aparecida. *Synthesis, structural characterization and photoluminescence study of nine new ketoprofenates of the lanthanides Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} containing N,N' -donor ligands*. 2024. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Coordination compounds of lanthanides have been the subject of intense research in recent decades, particularly from the perspective of constructing complex materials with diverse physicochemical properties and specific functions. Due to their luminescent properties, lanthanide carboxylates containing nitrogenous ligands have great potential to be used as Light-Converting Molecular Devices (LCMDs), which can be applied in the fabrication of OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes) used in electronic device screens, chemical sensors, medicine, among various other areas. In this context, the present work carried out the synthesis, structural characterization, and photoluminescent study of nine (9) new carboxylates of Eu^{3+} , Gd^{3+} , and Tb^{3+} derived from the non-steroidal anti-inflammatory drug ketoprofen, containing the auxiliary N,N' -donor ligands: 2,2'-bipyridine (bpy), 1,10-phenanthroline (phen), and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-dmbpy). The synthesized compounds were characterized using various analytical and spectroscopic techniques, such as: elemental analysis (%C, H, and N), vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR) and Raman, thermal analysis (TG curves), powder X-ray diffraction (PXRD), and photoluminescence spectroscopy (PL), where excitation and emission spectra, as well as luminescence lifetimes, were obtained. Additionally, the semi-empirical Sparkle method was used to obtain the ground state geometries of the Eu^{3+} complexes, which were used to calculate various luminescence parameters and compared with those obtained experimentally. These parameters showed excellent agreement with those obtained experimentally.

Keywords: lanthanides; luminescence; spectroscopy; ketoprofen.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tabela periódica: destaque para os elementos lantanídeos e terras raras.....	20
Figura 2 - Gráfico das funções de distribuições radiais: efeito de penetração.	23
Figura 3 - Diagrama de Jablonski: ilustração do efeito antena.....	25
Figura 4 - Representação do efeito antena para um complexo de íon Ln^{3+}	26
Figura 5 - Diagrama de Dieke com os níveis de energia dos íons Ln^{3+} (diagrama parcial).....	32
Figura 6 - Geometrias dos estados fundamentais (estruturas otimizadas pelo modelo SPARKLE) dos complexos derivados do AINE ibuprofeno e suas respectivas luminescências, sob excitação com uma lâmpada de luz negra em nosso laboratório.	34
Figura 7 - Fórmula estrutural do cetoprofeno (CETO).....	35
Figura 8 - Esquema representativo de síntese dos cetoprofenatos de lantanídeos – método de agitação em temperatura ambiente.	37
Figura 9 - Esquema de síntese dos nove (9) complexos de lantanídeos derivados do cetoprofeno com ligantes nitrogenados.	38
Figura 10 – À esquerda: compostos sintetizados sob luz normal; à direita: compostos sintetizados irradiados com luz negra.....	40
Figura 11 - Espectros na região do infravermelho para o cetoprofeno e seu sal de sódio.	49
Figura 12 - Espectros na região do infravermelho para os ligantes ancilares.	49
Figura 13 - Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (1). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (1), expandido na região de $850\text{-}600\text{ cm}^{-1}$	50
Figura 14 - Figura 14. Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (2). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (2), expandido na região de $850\text{-}600\text{ cm}^{-1}$	52
Figura 15 - Figura 15. Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (3). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (3), expandido na região de $850\text{-}600\text{ cm}^{-1}$	53
Figura 16 - Figura 16. Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (4). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (4), expandido na região de $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$	53

Figura 17 - Figura 17. Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (5). Inserido na figura o espectro de infravermelho do NaCETO e (5), expandido na região de $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.	54
Figura 18 - Figura 18. Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (6). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (6), expandido na região de $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.	54
Figura 19 - Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (7). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (7), expandido na região de $850\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.	55
Figura 20 - Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (8). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (8), expandido na região de $850\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.	55
Figura 21 - Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (9). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (9), expandido na região de $850\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.	56
Figura 22 - (a) Curvas TG para os complexos (1) – (3); (b) curvas TG para os complexos (4) – (6) e (c) curvas TG para os complexos (7) – (9).	57
Figura 23 - Difrátogramas dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (1), Gd^{3+} (2) e Tb^{3+} (3)).	59
Figura 24 - Difrátogramas dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (4), Gd^{3+} (5) e Tb^{3+} (6)).	59
Figura 25 - Difrátogramas dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (7), Gd^{3+} (8) e Tb^{3+} (9)).	60
Figura 26 - Geometrias do estado fundamental dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (a), $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (b) e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (c), calculadas através do modelo Sparkle/RM1. Código de cores: preto: carbono; vermelho: oxigênio; azul: nitrogênio e verde: európio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.	61
Figura 27 - Os três modos de coordenação dos grupos COO^- encontrados nos complexos sintetizados.	62
Figura 28 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (1) no estado sólido a 77 K.	63
Figura 29 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (4) no estado sólido a 77 K.	63

Figura 30 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (7) no estado sólido a 77 K.	64
Figura 31 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (3) no estado sólido a 77 K.	65
Figura 32 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (6) no estado sólido a 77 K.	65
Figura 33 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (9) no estado sólido a 77 K.	66
Figura 34 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (1) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	67
Figura 35 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (4) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	67
Figura 36 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (7) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	68
Figura 37 - Primeira esfera de coordenação dos complexos: (a) $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (4) e (b) $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (1), ilustrando a influência do grupo $-\text{CH}_3$ no deslocamento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (efeito nefelauxético) e aumento da polarizabilidade sobre os átomos de nitrogênio do ligante 4,4'-dmbpy.	69
Figura 38 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (3) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	70
Figura 39 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (6) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	70
Figura 40 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (9) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	71
Figura 41 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (1).	72
Figura 42 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (4).	73
Figura 43 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (7).	73
Figura 44 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (3).	74

Figura 45 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (6).	74
Figura 46 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (9).	75
Figura 47 - Espectros de fosforescência do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (2) obtidos na temperatura de 77 K: a) no estado estacionário e b) com <i>delay</i> de 1,0 ms.....	76
Figura 48 - Espectro de fosforescência do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (5) obtido na temperatura de 77 K: a) no estado estacionário e b) com <i>delay</i> de 1,0 ms.....	77
Figura 49 - Espectro de fosforescência do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (8) obtido na temperatura de 77 K: a) no estado estacionário e b) com <i>delay</i> de 1,0 ms.....	77
Figura 50 - Diagramas de transferência de energia para os cetoprofenatos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (a), $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (b) e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (c), mostrando os possíveis canais de transferência de energia.	82
Figura 51 - Diagrama CIE para: (a) $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (1) e $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (3); (b) $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (4) e $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (6); (c) $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (7) e $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (9).	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Abundância dos elementos lantanídeos na crosta terrestre.	21
Tabela 2 - Elementos lantanídeos e seus estados de oxidação.	22
Tabela 3 - Valores aproximados dos raios iônicos dos elementos lantanídeos em picômetros (pm).	24
Tabela 4 - Nomes para os termos (2S+1) de acordo com a multiplicidade.....	29
Tabela 5 - Valores de momento angular total (L) e termos espectroscópicos correspondentes.	29
Tabela 6 – Reagentes e solventes utilizados no trabalho.....	36
Tabela 7 - Complexos sintetizados e seus rendimentos reacionais.	47
Tabela 8 - Porcentagens em massa (calculadas e experimentais) dos elementos C, H e N.	48
Tabela 9 - Número de onda (cm ⁻¹) para os modos vibracionais de estiramentos simétrico, assimétrico e de deformação, e os respectivos valores de Δv encontrados para cada composto.	51
Tabela 10 - Parâmetros calculados e experimentais de intensidade Ω_2 , Ω_4 , e Ω_6 , taxas de decaimento radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nr}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) para os complexos [Eu ₂ (CETO) ₆ (bpy) ₂] (1), [Eu ₂ (CETO) ₆ (4,4'-dmbpy) ₂] (4) e [Eu ₂ (CETO) ₆ (phen) ₂] (7).	79
Tabela 11 - Valores calculados das taxas de transferência de energia (W_{ET}) e retro-transferência de energia (W_{BT}) para os complexo [Eu ₂ (CETO) ₆ (bpy) ₂] (1), [Eu ₂ (CETO) ₆ (4,4'-dmbpy) ₂] (4) e [Eu ₂ (CETO) ₆ (phen) ₂] (7)	80
Tabela 12 - Coordenadas de cromaticidade dos complexos de Eu ³⁺ e Tb ³⁺	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Delta\nu$	Variação de estiramento assimétrico e simétrico
$\delta(\text{CH})$	Deformação angular C-H fora do plano
$\nu(\text{CH})_{\text{alif.}}$	Estiramento C-H de carbono alifático
$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$	Estiramento C-H de carbono aromático
$\nu_{\text{assim.}}$	Estiramento assimétrico
$\nu_{\text{sim.}}$	Estiramento simétrico
4,4'-dmbpy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
AINE	Anti-Inflamatório Não Esteroidal
A_{nrad}	Taxa de decaimento não-radiativo
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativo
ATR	Reflectância total atenuada
bpy	2,2'-bipiridina
CETO	Cetoprofeno
DMCLs	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
DRXP	Difração de raios X pelo método de pó
Eu	Európio
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
Gd	Gadolínio
GQCEL	Grupo de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos
Ln^{3+}	Íon lantanídeo trivalente
phen	1,10-fenantrolina
PL	Espectroscopia de fotoluminescência
Tb	Térbio
TG	Curva TG
TR	Terras Raras
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
UFS	Universidade Federal de Sergipe
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1. OBJETIVOS	19
1.1. Objetivos gerais	19
1.2. Objetivos específicos.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Os elementos lantanídeos e as terras raras	20
2.2. Propriedades dos lantanídeos.....	22
2.3. Transferência intramolecular de energia e luminescência nos complexos de lantanídeos.....	24
2.4. Microestados eletrônicos e termos espectroscópicos	28
2.5. Complexos de lantanídeos derivados de anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs)	32
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	36
3.1. Materiais e reagentes.....	36
3.3. Síntese dos cetoprofenatos de lantanídeos com ligantes N,N'-doadores	37
3.4. Síntese do precursor iônico cetoprofenato de sódio (NaCETO).....	40
3.5. Caracterizações.....	41
3.5.1. <u>Análise elementar (%C, H, N)</u>	41
3.5.2. <u>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)</u>	42
3.5.3. <u>Espectroscopia Raman</u>	42
3.5.4. <u>Análise termogravimétrica (TG)</u>	42
3.5.5. <u>Difração de raios X por policristais (DRXP)</u>	43
3.5.6. <u>Espectroscopia de fotoluminescência (PL)</u>	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Análise elementar (%C, H e N)	48

4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e Raman	48
4.4. Difração de raios X pelo método de pó (DRXP)	58
4.5. Determinação da geometria do estado fundamental dos cetoprofenatos de Eu^{3+}	60
4.6. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)	62
4.6.1. <u>Espectros de excitação e emissão dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+}</u>	62
4.6.2. <u>Tempos de vida de decaimento e transferência de energia nos cetoprofenatos de Eu^{3+} e Tb^{3+}</u>	71
4.6.3. <u>Fosforescência dos complexos de Gd^{3+}</u>	75
4.6.4. <u>Diagramas de cromaticidade (CIE)</u>	82
CONCLUSÕES	84
PERSPECTIVAS	86
REFERÊNCIAS	87
MATERIAL SUPLEMENTAR	92

INTRODUÇÃO

Os elementos conhecidos como lantanídeos, de números atômicos 57 a 71, constituem uma família com propriedades químicas e físicas muito semelhantes. Juntamente com os elementos escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$) formam o grupo de elementos conhecido como “terras-raras”. Esse termo foi utilizado para designar esses elementos devido ao fato de que, inicialmente, foram conhecidos na forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Porém, essa expressão é imprópria para se referir a esses elementos, visto que, além de não serem terras, também não são raros, pois os lantanídeos são mais abundantes que muitos outros elementos químicos. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm), que são os lantanídeos menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) (Cotton, 2006). Os lantanídeos ocorrem geralmente juntos na natureza e sua separação com a obtenção de espécies relativamente puras oferece grande dificuldade, mas é perfeitamente possível em nossos dias.

Todos os elementos lantanídeos, no estado neutro, possuem em comum o subnível $6s^2$ e uma ocupação variável no subnível 4f (com exceção do lantânio, que não possui elétrons 4f no seu estado fundamental), por ser energeticamente mais favorável. A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida da seguinte forma: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ (com n variando de 1 a 14). Através dessa configuração eletrônica, pode-se notar que os orbitais 4f se encontram protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda, 5d e 6s (Moeller, 1967).

Dentre os estados de oxidação possíveis, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de lantanídeos, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Como dito, nos compostos com íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelo octeto de elétrons dos orbitais 5s e 5p, tem extensão radial limitada e não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes, conferindo a tais compostos um comportamento espectroscópico semelhante ao íon livre, mesmo após a complexação.

Portanto, devido à ausência de efeitos significativos do campo cristalino nos complexos de íons lantanídeos, seus espectros de emissão (luminescência), correspondentes às transições 4f-4f, possuem pouco alargamento vibracional, com as bandas de emissão (e

absorção) se apresentando bastante estreitas, ou seja, geram emissão de luz em comprimentos de onda específicos, resultando em um elevado caráter monocromático de luminescência.

Com base em suas propriedades espectroscópicas, os compostos de lantanídeos são bastante explorados como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), pois são capazes de converter a luz ultravioleta absorvida em luz visível (Marques *et al.*, 2015). Nesse caso, ocorre uma transferência de energia, onde os ligantes orgânicos atuam como grupos cromóforos, sendo capazes de absorver a radiação U.V. e transferi-la ao íon lantanídeo, que, por fim, emite a luminescência, que é característica para cada íon. Esse processo de transferência de energia é popularmente conhecido como “efeito antena”, uma vez que os ligantes orgânicos atuam como se fossem antenas, que captam a luz U.V. e a transferem intramolecularmente ao íon Ln^{3+} (Jablonski, 1933).

Os DMCLs têm aplicações em diversas áreas como, dispositivos eletroluminescentes (OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*)), marcadores na determinação direta de analitos orgânicos e ácidos nucleicos, como sondas luminescentes em imuno-diagnósticos e incorporadas em matrizes sólidas para aplicações ópticas, como marcadores de munições de armas de fogo (Sabbatini; Guardigli, 1993; Eliseeva; Bünzli, 2011; Silva *et al.*, 2022; Gomes *et al.*, 2023).

Dessa forma, os compostos de coordenação de lantanídeos têm sido alvo de intensos trabalhos de pesquisa nas últimas décadas, sobretudo pela perspectiva da construção de materiais complexos com diversas propriedades físico-químicas e funções específicas. Diante disto, os carboxilatos bimetálicos contendo ligantes nitrogenados apresentam grande potencial para serem utilizados como DMCLs (Santos *et al.*, 2021).

Em particular, o anti-inflamatório não esteroideal ácido (RS)-2-(3-benzoil-fenil)propanóico, conhecido comercialmente como cetoprofeno (CETO), possui em sua estrutura um grupo ácido carboxílico e grupos cromofóricos, o que o torna promissor para captar a energia da luz UV e atuar como “antena”, transferindo-a ao íon lantanídeo, fazendo com que haja a emissão do mesmo com a consequente luminescência do composto. Na literatura, não há relatados estudos que envolvam complexos de lantanídeos contendo o ligante cetoprofeno e ligantes N,N'-doadores, o que foi uma das motivações para a realização desse trabalho. O ligante nitrogenado tem o principal papel de saturar a esfera de coordenação do íon Ln^{3+} , impedindo a coordenação de moléculas de água, que ao vibrarem, dissipam energia e promovem uma supressão (*quenching*) da luminescência.

Tendo em vista essa discussão, este trabalho propõe a síntese, caracterização estrutural e elucidação do mecanismo de transferência de energia de 9 (nove) novos complexos dos íons

lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} contendo o ligante cetoprofeno (CETO) e os ligantes N,N'-doadores (ligantes ancilares): 2,2'-bipiridina (bpy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy) e 1,10-fenantrolina (phen).

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivos gerais

Sintetizar, caracterizar estruturalmente, realizar o estudo fotoluminescente e de transferência de energia em carboxilatos de lantanídeos (Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) provenientes do anti-inflamatório não esteroide cetoprofeno (CETO) e dos ligantes N,N'-doadores: 2,2'-bipiridina (bpy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy) e 1,10-fenantrolina (phen).

1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar estruturalmente nove (9) complexos homobimetálicos de fórmulas gerais: $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ e $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+} , CETO = cetoprofeno, bpy = 2,2'-bipiridina, 4,4'-dmbpy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e phen = 1,10-fenantrolina;

- Estudar o papel da influência do tipo de ligante N,N'-doador no contexto da transferência intramolecular de energia (efeito antena), através de diversos parâmetros experimentais e teóricos de luminescência, 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 lantanídeos, parâmetros de intensidades experimentais de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) e eficiência quântica de emissão ($\% \eta$);

- A fim de desvendar o processo de transferência de energia, obter cálculos teóricos através do método semi-empírico Sparkle (Pacote LUMPAC - <https://lumpac.pro.br/>), onde serão quantificados as taxas de transferência de energia ($\text{T}_1:\text{Ligantes} \rightarrow ({}^5\text{D}_1, {}^5\text{D}_0:\text{Eu}^{3+})$ e retro-transferência de energia ($({}^5\text{D}_1, {}^5\text{D}_0:\text{Eu}^{3+}) \rightarrow \text{T}_1:\text{Ligantes}$), assim como um diagrama de Jablonski, exibindo os mais prováveis canais de transferência de energia intramolecular.

principalmente, na forma de seus óxidos, nos minérios ítria (Y_2O_3), céria (CeO_2), monazita ((La, Ce, Th) PO_4) (Galvão; Menezes, 2015; Toledo; Pereira, 2003). A expressão “terras raras” é relativamente incorreta, uma vez que esses elementos não são terras e muito menos raras, visto que possuem reservas abundantes. O túlio (Tm), elemento de menor abundância da série, é tão comum como o bismuto e se encontra em maior quantidade que o arsênio, cádmio, mercúrio e selênio (Rosental, 2005). Na Tabela 1 é mostrada a abundância desses elementos na crosta terrestre (Cotton, 2005).

Tabela 1 - Abundância dos elementos lantanídeos na crosta terrestre.

Elemento	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Concentração (ppm)	35	66	9,1	40	0	7,0	2,1	6,1	1,2	4,5	1,3	3,5	0,5	3,1	0,8

Fonte: Cotton, 2005.

O primeiro registro das TR foi relatado no ano de 1751, pelo sueco Axel Frederik Cronstedt, que descobriu um material denominado “pedra pesada de Bastnäs”, que em seguida foi chamado de cerita. Porém, pode-se dizer que o responsável pelo início do estudo das TR foi o também sueco Carl Axel Arrhenius, em 1787, com a descoberta da Yterbita, que posteriormente foi chamada de gadolinita. A partir desse material que, em 1794, o finlandês Johan Gadolin isolou a “terra” que deu o nome de “ítria”, reconhecendo o ítrio como um novo elemento químico (Souza Filho; Serra, 2014). A descoberta de novos elementos terras raras foi possível devido à evolução dos métodos de separação.

A China possui cerca de 60% da reserva mundial (que é de 150 milhões de toneladas) e é responsável pela maior produção de elementos lantanídeos no mundo. O país comercializa cerca de 95% dos compostos derivados desses elementos em formas de metais e de óxidos. Isso é decorrente do seu avanço na tecnologia, já que esses elementos estão presentes em diversos aparelhos eletrônicos, catalisadores, baterias, entre outros (Martins; Isolani, 2005). Além disso, os lantanídeos são amplamente utilizados na bioquímica, principalmente como sondas espectroscópicas (Bünzli, 2010). Os elementos lantanídeos podem ser classificados como leves e pesados com base em seus números atômicos, da seguinte maneira:

- Elementos leves (números atômicos entre 57 e 64): La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu e Gd;
- Elementos pesados (de números atômicos entre 65 e 71): Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.

2.2. Propriedades dos lantanídeos

As propriedades químicas dos elementos lantanídeos são dadas, principalmente, em virtude de suas configurações eletrônicas: $[\text{Xe}] 4f^n 5d^{0-1} 6s^2$ ($n = 0$ a 14), onde há um preenchimento gradual de elétrons do subnível “4f”, que interage pouco com o ambiente químico externo por serem protegidos (blindados) radialmente pelos elétrons mais externos $5s^2$ e $5p^6$ (Galaço; Lima; Serra, 2018). Na Tabela 2 são mostrados os estados de oxidação dos lantanídeos. Dentre os possíveis estados de oxidação dos elementos lantanídeos, o mais comum é o íon trivalente (Ln^{3+}), o que é justificado pela maior estabilidade comparado aos demais íons com outros estados de oxidação. Os cátions bivalentes e tetravalentes também ocorrem, porém, em menor proporção e estabilidade que os cátions trivalentes (Souza; Sigoli, 2012). Pelo fato de terem praticamente apenas um estado de oxidação mais estável, os lantanídeos possuem propriedades químicas muito semelhantes uns aos outros.

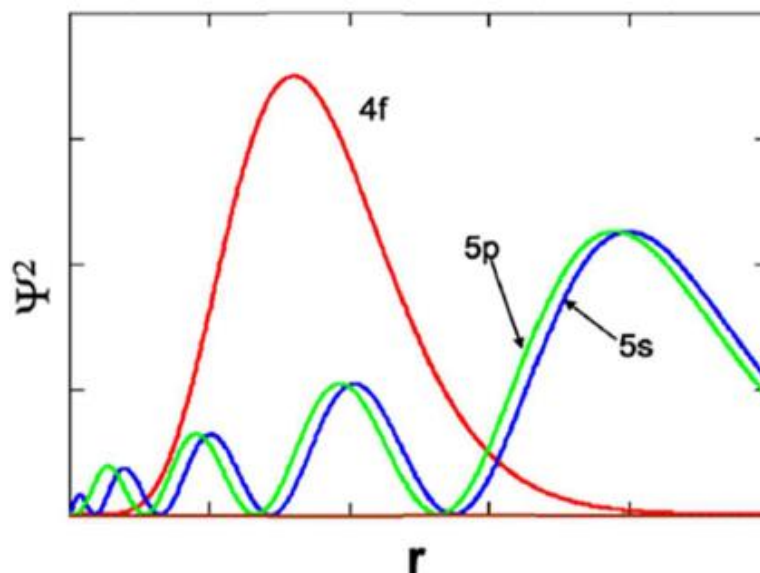
Tabela 2 - Elementos lantanídeos e seus estados de oxidação.

Elemento	Configuração eletrônica	Estados de oxidação		
Lantânio	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$		3+	
Cério	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$		3+	4+
Praseodímio	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$		3+	4+
Neodímio	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	2+	3+	
Promécio	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	2+	3+	
Samário	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	2+	3+	
Európio	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	2+	3+	
Gadolínio	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$		3+	
Térbio	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$		3+	4+
Disprósio	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$		3+	4+
Hólmio	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$		3+	
Érbio	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$		3+	
Túlio	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	2+	3+	
Íterbio	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	2+	3+	
Lutécio	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$		3+	

Fonte: Adaptado de Cotton, 2006.

Os lantanídeos possuem características físicas e químicas particulares e distintas em relação a outros metais, visto que os orbitais 4f são mais internos radialmente do que os orbitais 5s² e 5p⁶ (Marques, 2014) (Figura 2). Dessa forma, os orbitais 4f dos íons Ln³⁺ não participam das ligações químicas diretamente, tendo um caráter predominantemente iônico em suas ligações químicas – um dos motivos dos seus elevados números de coordenação. Esse fato também explica as bandas finas e características em um espectro eletrônico (tanto de excitação quanto de emissão) dos lantanídeos, o que resulta em emissão de cores altamente puras, ou seja, com elevado caráter monocromático (Gomes, 2018).

Figura 2 - Gráfico das funções de distribuições radiais: efeito de penetração.



Fonte: Marques, 2014.

Uma propriedade muito importante dos lantanídeos é a chamada “contração lantanídica”, na qual os raios atômicos e iônicos são reduzidos com o aumento do número atômico. Isso é explicado devido à fraca blindagem dos elétrons presentes no subnível 4f, uma vez que estes são menos penetrantes quando comparados aos elétrons dos demais subníveis. Sendo assim, é gerado um aumento na carga nuclear efetiva (Z_{ef}) subsequente ao aumento do número atômico, ocorrendo uma diminuição progressiva dos raios atômicos e iônicos, do lantânio ao lutécio, em torno de 16%. (Gomes, 2018; Marques, 2014; Galaço; Lima; Serra, 2018). Na Tabela 3, através dos valores dos raios atômicos dos lantanídeos, é possível observar essa propriedade.

Tabela 3 - Valores aproximados dos raios iônicos dos elementos lantanídeos em 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.

Em relação à sua reatividade, os lantanídeos mostram uma maior afinidade por ligantes duros, devido à formação de cátions com elevada razão carga/raio. A explicação para tal fato vem do Princípio de Pearson, onde esses cátions podem ser classificados como ácidos duros (Pearson, 1968; Pearson; Parr, 1983). Esse caráter empírico explica a ocorrência natural desses elementos quase que unicamente na forma de óxidos ou fluoretos (Souza Filho; Serra, 2014), tendo, portanto, bastante afinidade por ligantes com sítios de coordenação oxigenados (carboxilatos, β -dicetonatos, fosfinas) e até mesmo os diferentes tipos de ligantes nitrogenados (derivados piridínicos). Outro efeito da “contração lantanídica” é o aumento da acidez dos íons ao longo da série, ou seja, ocorre uma diminuição invariável do grau de basicidade do lantânio até o lutécio (Cotton; Raithby, 2017; Nunes; Matos, 2013). Segundo a teoria de acidez e basicidade de Lewis, quanto menor é o raio atômico ou iônico de uma espécie, maior será sua tendência em receber pares de elétrons, ou seja, maior é sua acidez.

Como dito anteriormente, por apresentarem grandes raios iônicos, os lantanídeos atuam como centros de coordenação grandes, o que favorece elevados números de coordenação, sendo os mais comuns: 8, 9 e 10 (Galaço; Lima; Serra, 2018). Os complexos de lantanídeos que apresentam número de coordenação igual ou inferior a 6 são raros e ocorrem, na maioria das vezes, com ligantes volumosos. Ao contrário dos complexos com metais do bloco d, que saturam (na maioria das vezes) sua esfera de coordenação com 6 ligações químicas, complexos hexacoordenados de lantanídeos são raros (Souza; Sigoli, 2012).

2.3. Transferência intramolecular de energia e luminescência nos complexos de lantanídeos

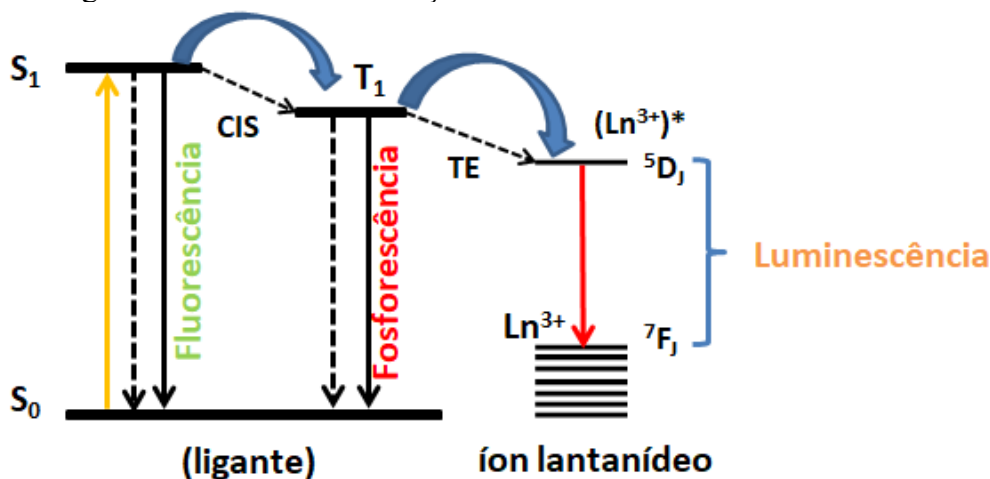
Transferência de energia é um termo utilizado para descrever transferência de excitação eletrônica de uma espécie química, seja ela uma molécula, um íon ou um elemento para outro elemento ou entre grupos de um composto.

As transições eletrônicas $4f \rightarrow 4f$ dos íons lantanídeos isolados são proibidas pela regra de seleção de Laporte e, portanto, apresentam baixa absortividade molar ($\sim 1\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dessa forma, esses íons absorvem pouca luz, o que resulta em uma fraca emissão luminescente. Uma maneira de melhorar a emissão desses íons é realizar a inserção de ligantes orgânicos que possuem grupos cromofóricos em suas estruturas (Weissman, 1942; Wang *et al.*, 2019). Esses ligantes atuam como “antenas”, captando a energia e transferindo-a diretamente (transferência intramolecular) ao íon lantanídeo, fazendo com que haja uma intensa emissão luminescente (Souza; Sigoli, 2012).

Por sua vez, a luminescência é definida como a emissão de luz de uma substância, que ocorre após a absorção de energia radiativa, por meio de processos de sensibilização que envolve processos de transferência de energia (Whelan *et al.*, 2021). A luminescência de compostos lantanídeos é explicada através da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo, como já mencionado. Esta transferência de energia é dada por um fenômeno popularmente conhecido como “efeito antena” (Souza; Sigoli, 2012). O processo de transferência de energia intramolecular em compostos de lantanídeos foi observado primeiramente por Weissman em 1942 (Weissman, 1942). Porém, a denominação desse processo como “efeito antena”, que até hoje é amplamente utilizada, foi proposta pelo cientista Jean-Marie Lehn, ganhador do prêmio Nobel de Química de 1987.

Para descrever a transferência de energia intramolecular nos compostos de coordenação de lantanídeos, é utilizado um diagrama de níveis de energia denominado diagrama de Jablonski, mostrado na Figura 3, proposto pelo físico russo Aleksander Jablonski, em 1933 (Jablonski, 1933).

Figura 3 - Diagrama de Jablonski: ilustração do efeito antena.

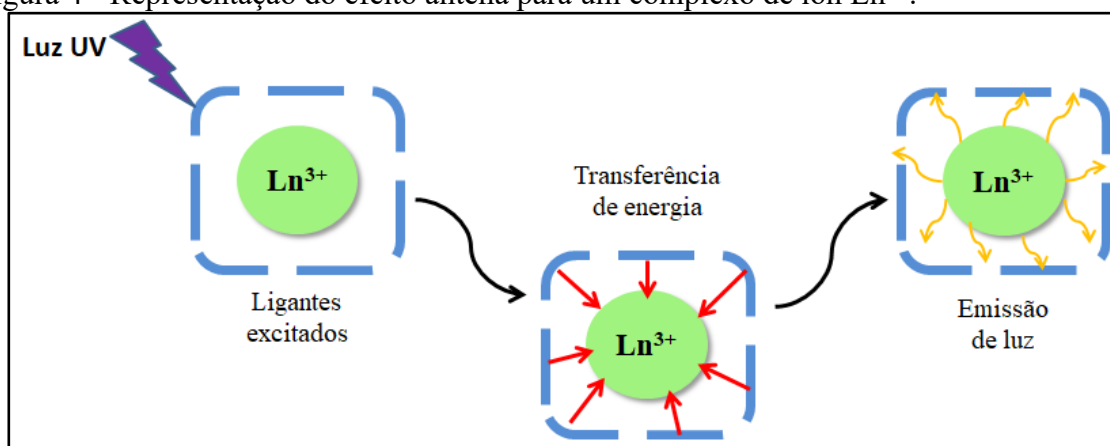


Legenda: As setas sólidas indicam processos radiativos e as setas pontilhadas, processos não radiativos.
Fonte: Adaptado de Gomes, 2018.

Essa transferência de energia ocorre basicamente em três etapas (ver Figuras 3 e 4):

- Inicialmente, o ligante absorve energia na região do ultravioleta. Esta absorção de energia promove uma transição de estado singlete (S_0) fundamental para um estado singlete excitado (S_1);
- O estado singlete excitado transfere energia para um estado tripleto (T_1) excitado de menor energia através de um cruzamento intersistemas (CIS), que consiste em um decaimento não radiativo (Souza; Sigoli, 2012);
- O estado tripleto de menor energia do ligante (T_1) transfere energia não radiativa para algum estado emissor específico do íon lantanídeo. Por exemplo, no caso do íon Eu^{3+} estes estados são o $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$. Já no caso do íon Tb^{3+} , o estado emissor é o $^5\text{D}_4$. Por fim, essa energia decai de forma radiativa para os estados de menor energia dos íons Ln^{3+} , o que resulta, dessa forma, na fotoluminescência do complexo (Marques, 2014; Gomes, 2018).
- OBSERVAÇÃO: Esses processos podem ocorrer concomitantemente aos processos de fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$) e retrotransferências de energia, como por exemplo: ($T_1 \rightarrow ^5\text{D}_0, ^5\text{D}_1$ – para o íon Eu^{3+}) e ($T_1 \rightarrow ^5\text{D}_4$ – para o íon Tb^{3+}). Esses processos de transferência de energia podem promover uma séria supressão da luminescência em um dado composto de coordenação de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Figura 4 - Representação do efeito antena para um complexo de íon Ln^{3+} .



Fonte: Adaptado de Gomes, 2018.

Existem alguns fatores que podem influenciar diretamente a eficiência da transferência de energia e, com isso, afetar a intensidade da luminescência de um complexo. Dentre eles, podemos exemplificar: a energia do estado tripleto T_1 em relação ao nível emissor do íon lantanídeo trivalente, a temperatura, a natureza do ligante, o solvente e a presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Ln^{3+} (Alexander, 1995; Gomes, 2018). Dessa forma, é necessário um controle desses fatores para a obtenção de complexos de lantanídeos com elevadas eficiências quânticas de emissão.

No processo de transferência de energia, a excitação do complexo é realizada diretamente no comprimento de onda relativo à banda de maior intensidade de absorção do ligante, que transfere essa energia para os níveis emissores 4f dos íons Ln^{3+} (Oliveira *et al.*, 2017). A emissão (comprimento de onda e consequentemente a cor da luminescência) resultante é característica para cada íon Ln^{3+} . Em função da emissão de luz, os íons são classificados em quatro grupos:

- La^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$): não exibem luminescência, pois não é possível a transição eletrônica $4f \rightarrow 4f$;
- Gd^{3+} ($4f^7$): exibe luminescência na região do ultravioleta, uma vez que possui camada semipreenchida muito estável e seu primeiro estado excitado possui valor de energia elevado em relação ao seu estado fundamental;
- Sm^{3+} ($4f^5$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{3+} ($4f^7$) e Dy^{3+} ($4f^8$): apresentam luminescência na região do visível uma vez que o *gap* (diferença) de energia entre o estado excitado e o estado fundamental se encontra na região do visível no espectro eletromagnético. O íon Sm^{3+} apresenta emissão na região do laranja; o íon Eu^{3+} na região do vermelho; o íon Tb^{3+} na região do verde e o íon Dy^{3+} na região do amarelo;
- Ce^{3+} ($4f^1$), Pr^{3+} ($4f^2$), Nd^{3+} ($4f^3$), Ho^{3+} ($4f^{10}$), Er^{3+} ($4f^{11}$), Tm^{3+} ($4f^{12}$) e Yb^{3+} ($4f^{13}$): seus complexos, na maioria das vezes, apresentam baixa intensidade de fotoluminescência, na região do infravermelho próximo (IVP), pois os pequenos *gaps* de energia entre os níveis de energia favorecem processos de decaimento não radiativos por meio do acoplamento com os modos vibracionais dos ligantes.

Os materiais luminescentes têm sido muito explorados e amplamente utilizados na confecção de OLEDs, sensores, displays, dispositivos ópticos, lasers, marcadores de munições de armas de fogo, entre outros, devido às suas intensas e características emissões, que resultam em cores de elevada monocromaticidade (Galaço; Lima; Serra, 2018; Martins; Isolani, 2005; Silva *et al.*, 2022; Gomes *et al.*, 2023).

Ligantes que atuam como sensibilizadores são utilizados na síntese de complexos com lantanídeos, uma vez que promovem uma maior eficiência da luminescência desses complexos. Esses ligantes têm o papel de transferir energia diretamente ao íon lantanídeo (Galaço; Lima; Serra, 2018). No presente trabalho, os ligantes que atuam como potenciais sensibilizadores de luminescência desses complexos são os íons carboxilatos (provenientes do anti-inflamatório não esteroide cetoprofeno) e os ligantes nitrogenados (ancilares) (2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina).

2.4. Microestados eletrônicos e termos espectroscópicos

Os diferentes níveis energéticos de um íon metálico são designados pelos termos espectroscópicos. Para a elucidação do processo de transferência de energia e compreensão dos diagramas de Jablonski propostos para complexos de íon lantanídeos, considera-se os diferentes níveis de energia do íon metálico, que são representados por esses termos, que podem ser distinguidos espectroscopicamente. Estes íons podem apresentar diferentes arranjos para seus elétrons e cada arranjo pode gerar diferentes estados (microestados) de energia e, com isso, termos espectroscópicos distintos. Para determinar os possíveis termos espectroscópicos que um íon metálico possui, é preciso levar em consideração os diferentes arranjos eletrônicos deste íon (Bettencourt-Dias, 2014).

As possibilidades (microestados) são descritas através de novos números quânticos: o momento angular orbital total (L), obtido por meio do somatório do número quântico m_l e o momento angular de spin total (S), obtido através do somatório do número quântico m_s . Através do acoplamento spin-órbita, que acontece entre L e S , um novo número quântico é obtido, denominado como momento angular total (J), também conhecido como número quântico de Russell-Saunders, e é dado por $L+S$. O termo espectroscópico fundamental (estado de menor energia) de uma determinada configuração eletrônica é determinado a partir

de L, S e J, utilizando a representação $(2S+1)L_J$, onde o sobrescrito $(2S+1)$ indica a multiplicidade de spin eletrônico (Sen *et al.*, 1991). Para cada valor de S, existe um valor de multiplicidade, que pode ser denominado de acordo com a Tabela 4 a seguir:

Tabela 4 - Nomes para os termos $(2S+1)$ de acordo com a multiplicidade.

S	Multiplicidade $(2S+1)$	termo
0	1	singleto
1/2	2	dubleto
1	3	triplete
3/2	4	quarteto
2	5	quinteto

Fonte: Gomes, 2018.

Para o momento angular total (L) são atribuídas letras, que são correlacionadas com o número quântico azimutal, onde para cada número uma letra (S, P, D, F, ...) é designada. Os valores de L e os termos correspondentes são mostrados na Tabela 5 a seguir:

Tabela 5 - Valores de momento angular total (L) e termos espectroscópicos correspondentes.

L	0	1	2	3	4	5
termo	S	P	D	F	G	H

Fonte: Gomes, 2018.

Para a determinação no número de microestados possíveis para uma configuração eletrônica, pode-se utilizar a Equação (1), que leva em consideração o número de orbitais e o número de elétrons:

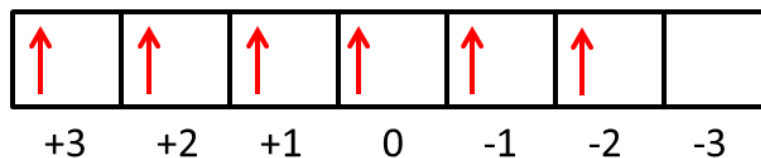
$$\frac{n!}{r!(n-r)!} \quad (1)$$

Onde “n” é o dobro do número de orbitais e “r” é o número de elétrons e ambos são fatoriais. Tendo como exemplo a configuração eletrônica f^5 , o valor de n é igual a 14 e o de r, igual a 5. Dessa forma, o número de microestados nesse caso será igual a:

$$\frac{14!}{5!(14-5)!} = 2.002 \text{ microestados}$$

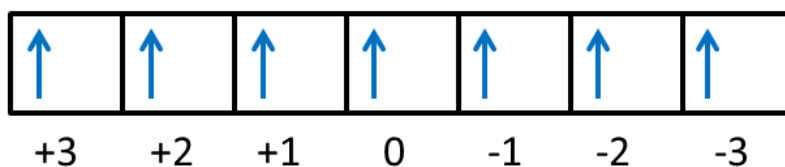
No presente trabalho, foram propostos complexos contendo os íons lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , em que seus termos espectroscópicos serão mostrados a seguir. Para a determinação desses termos, primeiro é feita a distribuição dos elétrons dos orbitais f de acordo com a regra de Hund.

❖ Eu^{3+} (configuração eletrônica $4f^6$):



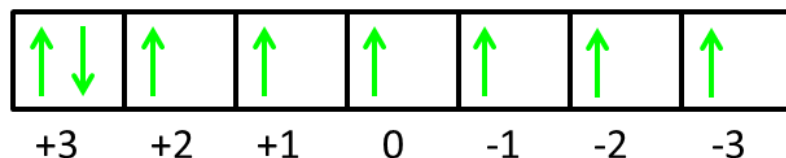
- $L = \sum m_l = +3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = +3$ (corresponde ao termo F);
- $S = 6 \cdot (1/2) = 3$;
- Multiplicidade $(2S+1) = 7$;
- Possíveis termos J: 6, 5, 4, 3, 2, 1 e 0;
- Possíveis termos espectroscópicos: ${}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3, {}^7F_2, {}^7F_1$ e 7F_0 .

❖ Gd^{3+} (configuração eletrônica $4f^7$):



- $L = \sum m_l = +3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3 = 0$ (corresponde ao termo S);
- $S = 7 \cdot (1/2) = 7/2$;
- Multiplicidade $(2S+1) = 8$
- Possíveis termos J: $7/2$;
- Possíveis termos espectroscópicos: ${}^8S_{7/2}$.

❖ Tb^{3+} (configuração eletrônica $4f^8$):



- $L = \sum m_l = +3 + 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3 = +3$ (corresponde ao termo F);
- $S = 6 \cdot (1/2) = 3$;
- Multiplicidade $(2S+1) = 7$;
- Possíveis termos J: 6, 5, 4, 3, 2, 1 e 0;
- Possíveis termos espectroscópicos: 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 , 7F_3 , 7F_2 , 7F_1 e 7F_0 .

Os termos espectroscópicos podem ser dispostos em ordem de energia através de um enunciado feito por Hund, resumido em três regras práticas, uma vez que não é necessário realizar cálculos relacionados às interações eletrostáticas e magnéticas. Essas regras são:

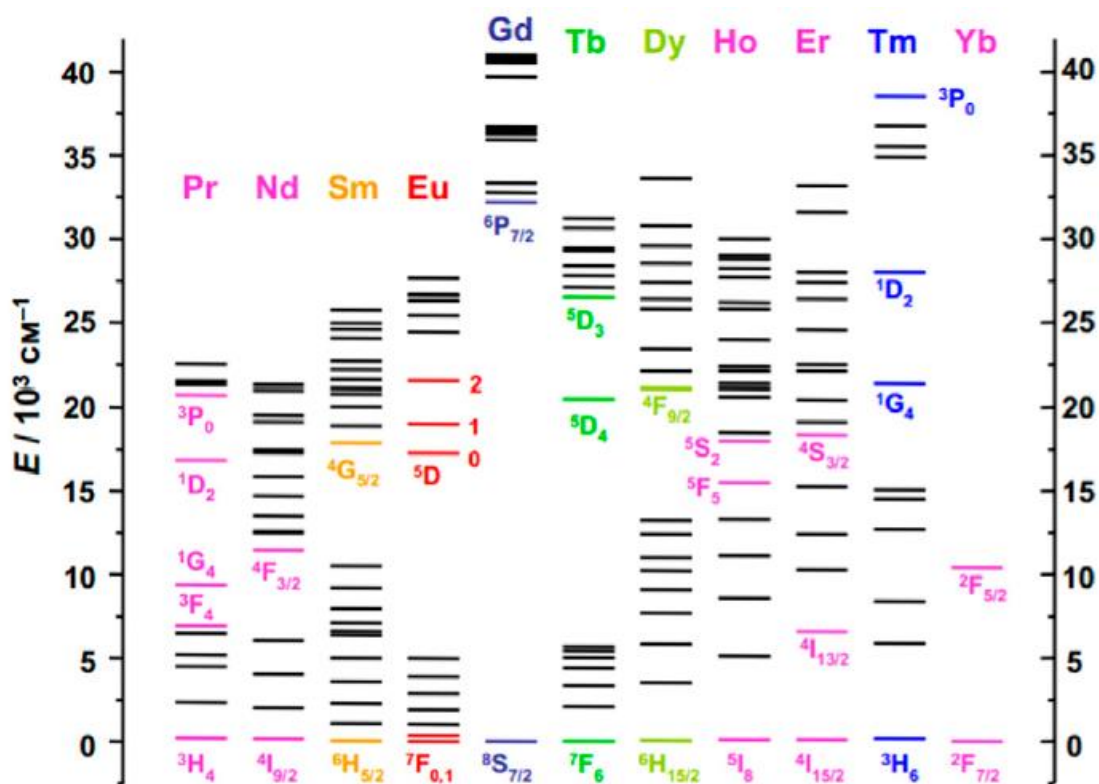
1. Quanto maior o valor da multiplicidade de spin, menor é a energia do termo. Essa regra é conhecida como “Regra da multiplicidade máxima”;
2. Quando os termos possuem mesma multiplicidade, deve ser levado em consideração o momento angular total (L), onde quanto maior for o valor de L, menor é a energia do termo;

Se os termos possuírem o mesmo valor de multiplicidade e de L, o valor de J deve ser levado em consideração para diferenciar a energia dos termos. Se houver menos elétrons em um subnível do que a quantidade necessária para o deixar semipreenchido, o estado de menor energia será aquele com o menor valor de J. Porém, se o subnível tiver um número de elétrons maior do que o necessário para que fique semipreenchido, o estado de menor energia será aquele com o maior valor de J (Miessler; Fischer; Tarr, 2008)

Abaixo, na Figura 5, é mostrado um diagrama parcial (Diagrama de Dieke) dos níveis de energia dos íons lantanídeos (Ln^{3+}), com os termos espectroscópicos dos estados fundamentais e dos estados excitados. Através dele é possível obter as diferenças de energia

entre os níveis eletrônicos, sendo possível estimar as possíveis transições eletrônicas permitidas (Kariaka *et al.*, 2023).

Figura 5 - Diagrama de Dieke com os níveis de energia dos íons Ln^{3+} (diagrama parcial).



Fonte: Kariaka *et al.*, 2023.

2.5. Complexos de lantanídeos derivados de anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs)

Os ligantes carboxilatos são amplamente utilizados em sínteses de compostos de coordenação com diversos íons metálicos, o que resulta em uma gama de complexos com diferentes propriedades estruturais (tais como dimensionalidade, topologia, diferentes geometrias em seus íons metálicos) e físico-químicas (como diferentes estabilidades térmicas, capacidades adsorptivas e fenômenos espectroscópicos). Os íons lantanídeos, por serem ácidos duros, têm facilidade em se coordenar a esses ligantes, já que estes são classificados como bases duras (Pearson, 1968; Pearson; Parr, 1983). Existem diferentes modos de coordenação para os ânions carboxilatos, como: monodentado, bidentado, em ponte, entre outros. Com

isso, há diversos trabalhos publicados a respeito de compostos de coordenação de íons lantanídeos contendo ligantes carboxilatos, levando a uma rica diversidade estrutural.

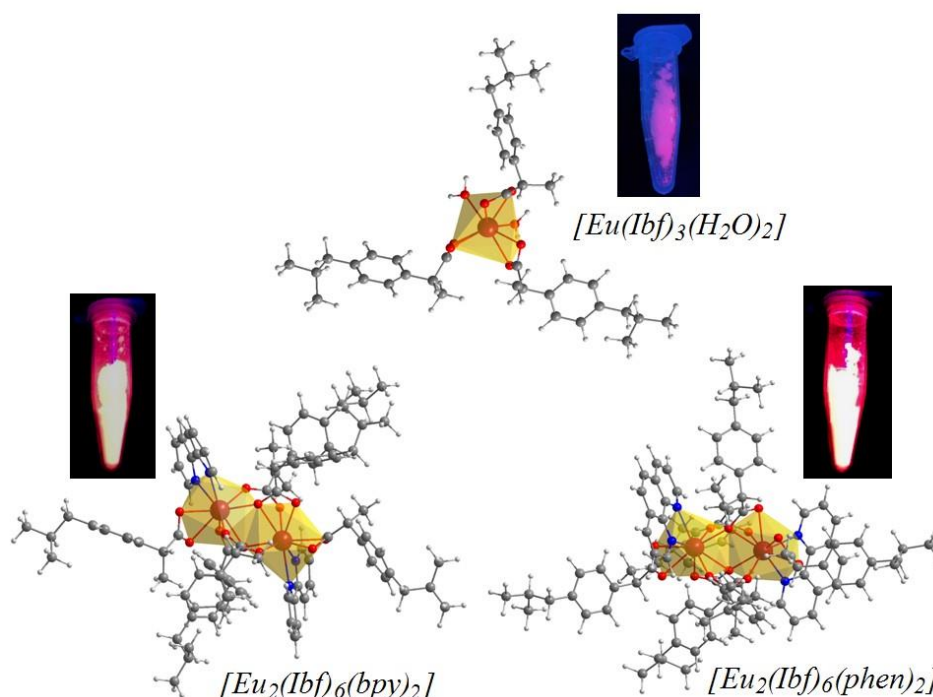
Em particular, os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) estão na classe dos agentes terapêuticos analgésicos e antitérmicos mais utilizados, onde existem mais de 50 tipos diferentes de AINEs (Sandoval *et al.*, 2017). Suas estruturas químicas são semelhantes, contendo grupos carboxilatos e anéis aromáticos (grupos cromofóricos) que, quando coordenados a íons lantanídeos, podem atuar como antenas, captando a energia e transferindo-a ao íon metálico. Nosso grupo de pesquisa (GQCEL – Grupo de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos) já publicou alguns trabalhos a respeito de compostos de íons lantanídeos com os AINEs ibuprofeno e naproxeno e com diferentes ligantes nitrogenados. Foi realizado o completo estudo de transferência de energia, obtendo resultados bastante interessantes (Oliveira *et al.*, 2017, 2018; Gomes *et al.*, 2019; De Souza *et al.*, 2022).

Uma maneira de intensificar a luminescência em complexos de íons lantanídeos é a inserção de um segundo ligante orgânico, como ligantes N,N'-doadores (também chamados de ligantes ancilares), evitando que moléculas de água se coordenem ao centro metálico, saturando a primeira esfera de coordenação do íon metálico. Essa segunda molécula, o ligante nitrogenado, assim como o ânion carboxilato, é capaz de transferir energia ao íon lantanídeo, fazendo com que a taxa de decaimento não radiativo diminua e que a luminescência do composto seja intensificada (Chai *et al.*, 2011).

Um estudo realizado por Oliveira e colaboradores em 2017 propôs a síntese, caracterização estrutural e estudo fotoluminescente de compostos homobimetálicos dos íons lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , o anti-inflamatório não esteroidal ibuprofeno (Ibf) (ânion carboxilato) e os ligantes nitrogenados 2,2'-bipiridina (bpy) e 1,10-fenantrolina (phen). Foi feito também, o estudo de compostos monometálicos hidratados, com fórmula geral $[\text{Ln}(\text{Ibf})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, contendo os mesmos íons Ln^{3+} . Foi observado que a substituição das moléculas de H_2O pelos ligantes N,N'-doadores aumentou consideravelmente a eficiência quântica dos compostos, além da intensificação da emissão monocromática na região do vermelho e verde do espectro eletromagnético (Oliveira *et al.*, 2017) (

Figura 6).

Figura 6 - Geometrias dos estados fundamentais (estruturas otimizadas pelo modelo SPARKLE) dos complexos derivados do AINE ibuprofeno e suas respectivas luminescências, sob excitação com uma lâmpada de luz negra em nosso laboratório.

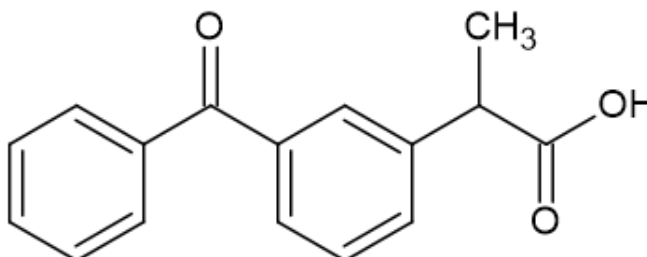


Fonte: Oliveira *et al.*, 2017.

Em outro trabalho, realizado por nosso Grupo, em 2018, foi realizada a síntese, a caracterização estrutural e o estudo fotoluminescente de compostos homobimetálicos dos íons lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , contendo o anti-inflamatório não esteroide naproxeno (nap) (ânion carboxilato) e os ligantes nitrogenados 2,2'-bipiridina (bpy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy) e 1,10-fenantrolina (phen). Foi feito também, o estudo de compostos monometálicos hidratados com fórmula geral $[Ln(nap)_3(H_2O)_2]$, contendo os mesmos íons Ln^{3+} . Assim como no trabalho anterior, que utilizou o ânion carboxilato ibuprofeno, os resultados obtidos mostraram que a troca dos ligantes H_2O pelos ligantes N,N'-doadores aumentou a eficiência quântica dos compostos, além de ter contribuído para uma emissão monocromática mais intensa desses complexos (Gomes *et al.*, 2018). Interessantemente, esse trabalho também mostrou que o ligante naproxenato não é eficaz na transferência de energia para o íon Tb^{3+} , diferentemente ao observado para o ligante ibuprofenato, que gera compostos

de Tb^{3+} altamente luminescentes. Dentre todos os AINEs existentes, o cetoprofeno é o agente foco do estudo desse trabalho. Sua estrutura química é mostrada na Figura 7.

Figura 7 - Fórmula estrutural do cetoprofeno (CETO).



Fonte: A autora, 2023.

O cetoprofeno (CETO) é um fármaco pertencente à classe dos anti-inflamatórios não estereoidais (AINEs), que possui propriedades analgésicas, anti-inflamatórias e antipiréticas. O mecanismo de ação desses anti-inflamatórios baseia-se na inibição de um grupo de enzimas conhecido como ciclooxigenases (COX), que pode ter como consequência a diminuição de dor e do processo inflamatório. Tal fato faz com que os anti-inflamatórios sejam os agentes terapêuticos mais utilizados no mundo (Kuczyńska; Nieradko-Iwanicka, 2021). Em contraste com seus benefícios, estes medicamentos podem apresentar efeitos colaterais bastante conhecidos como náuseas, cefaleia, dores abdominais, entre outros (Carbone *et al.*, 2013). Dessa forma, com o intuito de buscar caminhos para diminuir as toxicidades desses fármacos, muitos estudos envolvendo compostos de coordenação contendo estes anti-inflamatórios como ligantes têm sido realizados.

Em 2014, Gálico e colaboradores publicaram um estudo luminescente, espectroscópico e biológico relacionado aos compostos de coordenação de lantanídeos (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e ítrio (Y) derivados do cetoprofeno, com fórmula geral $[ML_3]$ (M = íon lantanídeo e L = cetoprofeno). Os resultados desse estudo mostraram que esses complexos possuem um bom desempenho óptico, o que os torna promissores para serem aplicados em dispositivos moleculares e em marcadores biológicos, por exemplo (Gálico *et al.*, 2014).

Este trabalho tem o papel de preencher uma lacuna da literatura com este ligante, utilizando o cetoprofeno como sensibilizador da luminescência e trazendo como ponto inédito a incorporação dos ligantes nitrogenados N,N'-doadores como potenciais sensibilizadores para o aumento de intensidade da luminescência. Dessa forma, sendo possível estudar a influência de cada um desses ligantes no processo de transferência de energia, ou seja,

estabelecer uma relação entre as diferentes estruturas químicas de tais ligantes ancilares na luminescência.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e reagentes

A Tabela 6 a seguir mostra os reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos complexos deste trabalho.

Tabela 6 – Reagentes e solventes utilizados no trabalho.

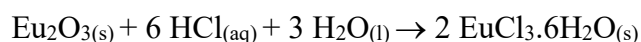
Itens	Fabricante
Cetoprofeno	Pharmanostra®
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Obtido através de reação entre Eu_2O_3 e HCl P.A
$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
2,2'-bipiridina	Sigma Aldrich
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina	Sigma Aldrich
1,10-fenantrolina	Sigma Aldrich
Etanol 96% P.A Hidratado	Proquímios
Água destilada	GQCEL - UERJ

Fonte: A autora, 2023.

3.2. Síntese do cloreto de európio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Na síntese do cloreto de európio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) utilizou-se 1,0018g de óxido de európio (Eu_2O_3), que foi adicionado em um béquer de 50,0 mL, seguido da adição de cerca de 25 mL água destilada e formou-se uma suspensão de coloração branca. Essa suspensão foi mantida sob agitação constante e realizada a adição gota-a-gota de ácido clorídrico concentrado (37% m/m) até que a solução ficasse incolor (Zhang *et al.*, 2019).

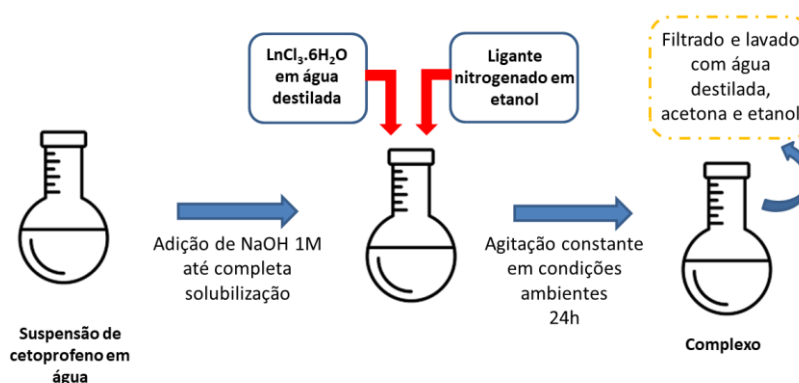
Após essa etapa, a solução foi transferida para um recipiente de vidro, mantida sob agitação e a temperatura do sistema foi elevada até a ebulição da solução. O pH durante essa etapa estava próximo de zero e por isso, foram realizadas adições sucessivas de água destilada pela parede do recipiente, seguidas de evaporações, com o intuito de elevar o pH da solução. Esse procedimento foi repetido até que o pH da solução estivesse próximo de 6. Após essa etapa, todo o solvente foi evaporado, até a formação de um sólido de coloração parda. O cloreto de európio obtido foi cristalizado e seco em aproximadamente 200 mL de acetona, até a obtenção de um sólido branco. O produto obtido foi colocado em um frasco e armazenado em um drybox do nosso laboratório. A reação química envolvida nessa síntese é dada por:



3.3. Síntese dos cetoprofenatos de lantanídeos com ligantes N,N'-doadores

A rota sintética adotada para a obtenção dos complexos propostos neste projeto envolveu, basicamente, duas etapas: a primeira consiste na reação do ácido carboxílico com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}) para a formação do respectivo precursor iônico (sal do ácido carboxílico). Já a segunda etapa consiste na obtenção dos complexos através da reação “*in situ*” do precursor iônico obtido anteriormente com os respectivos cloretos de lantanídeos e ligantes nitrogenados. A Figura 8 exibe detalhadamente o esquema de síntese que foi utilizado neste trabalho.

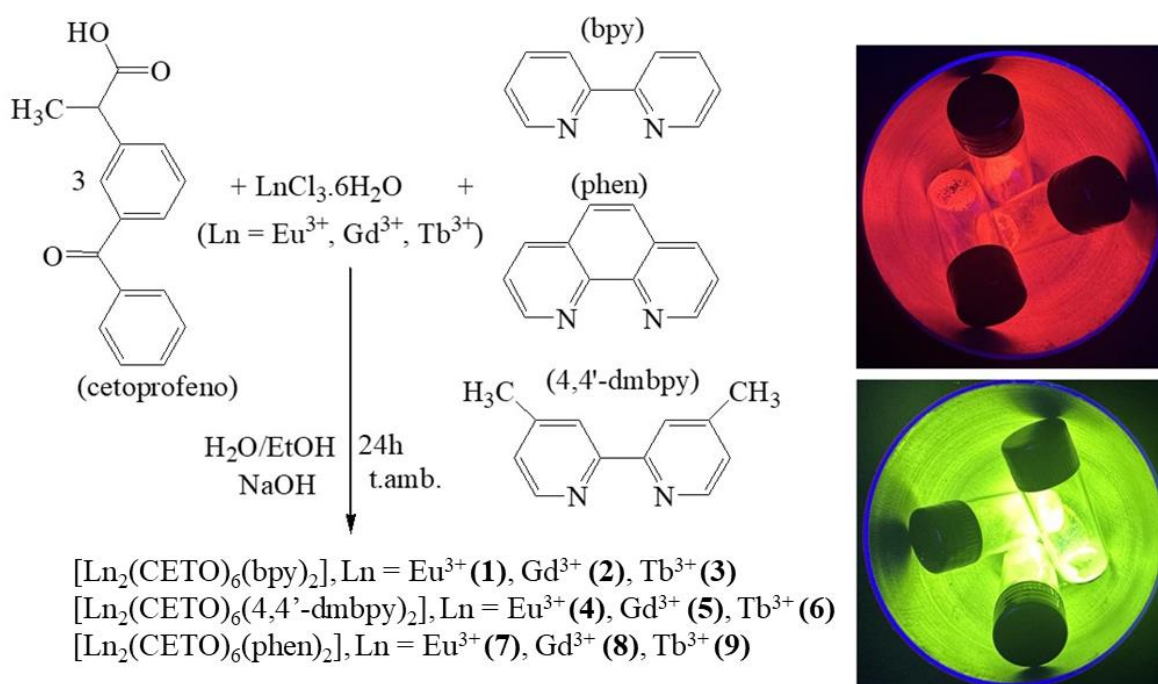
Figura 8 - Esquema representativo de síntese dos cetoprofenatos de lantanídeos – método de agitação em temperatura ambiente.



Fonte: A autora, 2023.

A reação química envolvida na síntese dos compostos é mostrada na Figura 9 a seguir:

Figura 9 - Esquema de síntese dos nove (9) complexos de lantanídeos derivados do cetoprofeno com ligantes nitrogenados.



Fonte: A autora, 2023.

A seguir, serão descritas, em detalhes, as metodologias de síntese de cada uma das 3 séries de compostos.

3.3.1. Síntese dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (1), Gd^{3+} (2), Tb^{3+} (3)):

Em um balão de fundo redondo contendo uma suspensão aquosa de cetoprofeno (0,57 mmol – 145,7 mg em 10 mL de água destilada) foi adicionado 0,60 mL de NaOH 1 mol L⁻¹, sob agitação constante, até a completa solubilização do ácido carboxílico. Em seguida, foi adicionado 10 mL da solução aquosa contendo 70 mg (0,19 mmol) dos respectivos cloretos de lantanídeos ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Posteriormente, foi adicionada 5,0 mL de uma solução etanólica contendo 30,0 mg (0,19 mmol) do ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina (bpy). Foi observada

uma intensa precipitação de um sólido branco após essa adição. O sistema foi mantido em agitação constante, em temperatura ambiente, durante 24h. Após esse período, o produto formado foi filtrado e lavado com água, pequenas porções de acetona e etanol, a fim de remover possíveis resíduos dos precursores reacionais. Em seguida, o sólido obtido foi armazenado em um drybox a vácuo contendo sílica-gel.

3.3.2. Síntese dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (**4**), Gd^{3+} (**5**), Tb^{3+} (**6**)):

Em um balão de fundo redondo contendo uma suspensão aquosa de cetoprofeno (0,57 mmol – 145,7 mg em 10 mL de água destilada) foi adicionado 0,60 mL de NaOH 1 mol L⁻¹, sob agitação constante, até a completa solubilização do ácido carboxílico. Em seguida, foi adicionado 10 mL da solução aquosa contendo 35,0 mg (0,19 mmol) dos respectivos cloretos de lantanídeos ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Posteriormente, foi adicionada 5,0 mL de uma solução etanólica contendo 35,0 mg (0,19 mmol) ligante nitrogenado 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy). Foi observada uma intensa precipitação de um sólido branco após essa adição. O sistema foi mantido em agitação constante, em temperatura ambiente, durante 24h. Após esse período, o produto formado foi filtrado e lavado com água e pequenas quantidades de acetona e etanol. Em seguida, o sólido obtido foi armazenado em um drybox a vácuo contendo sílica-gel.

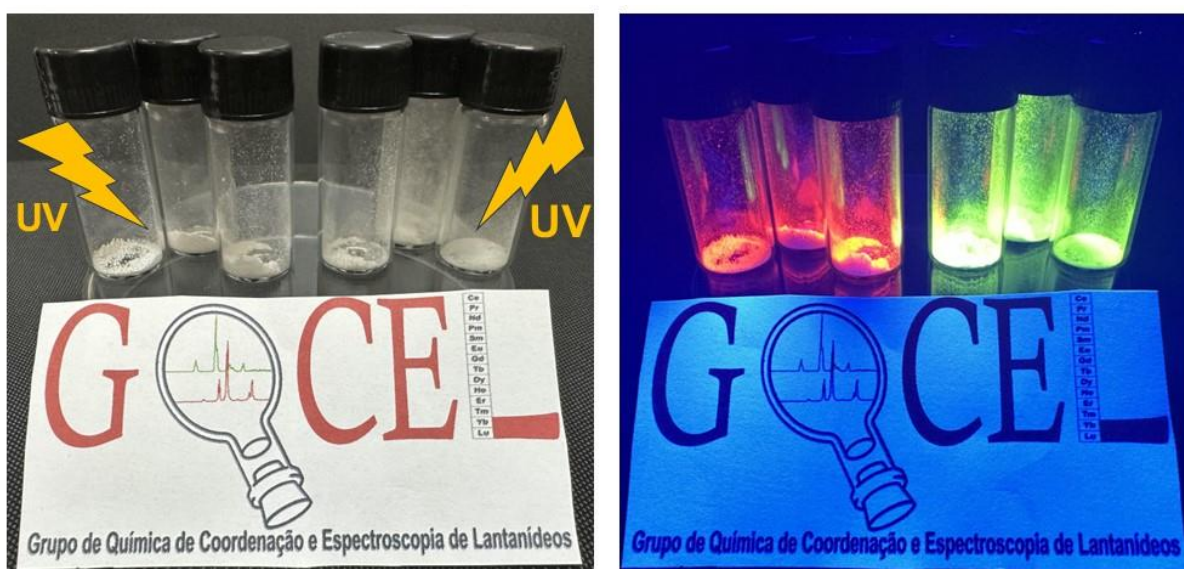
3.3.3. Síntese dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (**7**), Gd^{3+} (**8**), Tb^{3+} (**9**)):

Em um balão de fundo redondo contendo uma suspensão aquosa de cetoprofeno (0,57 mmol – 145,7 mg em 10 mL de água destilada) foi adicionado 0,60 mL de NaOH 1 mol L⁻¹, sob agitação constante, até a completa solubilização do ácido carboxílico. Em seguida, foi adicionado 10 mL da solução aquosa contendo 34,0 mg (0,19 mmol) dos respectivos cloretos de lantanídeos ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Posteriormente, foi adicionada 5,0 mL de uma solução etanólica contendo 34,0 mg (0,19 mmol) do ligante nitrogenado 1,10-fenantrolina (phen). Foi observada uma intensa precipitação de um sólido branco após essa adição. O sistema foi mantido em agitação constante, em temperatura ambiente, durante 24h. Após esse período, o

produto formado foi filtrado e lavado com água e pequenas quantidades de acetona e etanol. Em seguida, o sólido obtido foi armazenado em um drybox a vácuo contendo sílica-gel.

Todos os complexos sintetizados apresentaram coloração branca, estabilidade ao ar e não sendo higroscópicos. Os compostos contendo o íon Eu^{3+} apresentam intensa luminescência na região do vermelho quando são submetidos à luz UV. Já os compostos contendo o íon Tb^{3+} apresentam uma intensa emissão na região do verde, na mesma condição. Na Figura 10 é possível observar a luminescência desses compostos.

Figura 10 – À esquerda: compostos sintetizados sob luz normal; à direita: compostos sintetizados irradiados com luz negra.



Fonte: A autora, 2023.

3.4. Síntese do precursor iônico cetoprofenato de sódio (NaCETO)

O precursor iônico, cetoprofenato de sódio (NaCETO), foi sintetizado com o intuito de utilizá-lo na análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para sugerir os modos de coordenação do grupo carboxilato (COO^-) presentes nos complexos.

Primeiramente, foi preparada uma solução de NaOH na concentração de $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ (4,0 g de NaOH dissolvidos em 100 mL de água). Em seguida foi preparada uma suspensão contendo 500 mg de cetoprofeno, que foi mantida em agitação constante à temperatura ambiente enquanto foi gotejada a solução de NaOH previamente preparada até que a solução

ficasse límpida, resultando na formação do sal proveniente do cetoprofeno, que é solúvel em água. Após essa etapa, foi realizada a evaporação da água na temperatura de aproximadamente 100 °C. Em seguida, adicionou-se cerca de 50 mL de acetona (para secar o produto), até a obtenção de um sólido de coloração parda (NaCETO). O produto obtido foi armazenado no dessecador pressurizado.

3.5. Caracterizações

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados através de técnicas analíticas e espectroscópicas, como: análise elementar (%C, H e N), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e Raman, análise térmica (curvas TG) e difração de raios X pelo método de pó (DRXP) e espectroscopia de fotoluminescência (PL) (espectros de excitação, emissão e tempos de vida de luminescência). Através da geometria do estado fundamental dos compostos de Eu^{3+} , que foram obtidas através do modelo SPARKLE/RM1, foram calculados diversos parâmetros de luminescência, como: taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e decaimento não radiativo (A_{nrad}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), eficiência (η) e rendimento (q) quânticos. Esses mesmos parâmetros foram obtidos experimentalmente (através dos espectros de emissão do íon Eu^{3+}), e foram confrontados com aqueles previamente calculados.

3.5.1. Análise elementar (%C, H, N)

A análise do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio (%C, H e N) das amostras foi realizada através de um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo 2400. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

3.5.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos através de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O equipamento utilizado é da marca PerkinElmer FT-IR/ FIR Frontier. Foi utilizado o modo reflectância total atenuada (ATR). Nas análises foram usadas 8 acumulações e a faixa espectral foi de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . As medidas foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

3.5.3. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos através de um espectrômetro FT-Raman da marca Bruker com um laser de Nd:YAG com comprimento de onda de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo (laser de $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$), com potência variável para cada amostra, para a faixa espectral de 100 a 3500 cm^{-1} , utilizando o detector CCD refrigerado por N_2 líquido. As medidas foram realizadas no Centro de Pesquisa em Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

3.5.4. Análise termogravimétrica (TG)

As curvas TG foram obtidas em um equipamento TGA Q50 da marca TA Instruments. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento selecionada de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, com aquecimento de 50°C até 800°C . As medidas foram realizadas em atmosfera inerte de gás N_2 . As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

3.5.5. Difração de raios X por policristais (DRXP)

As medidas de difração de raios X das amostras foram realizadas no Laboratório de DRX Multiusuário, localizado na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). O difratômetro utilizado foi o Bruker D8 Advance com tubo anódico de cobre operando com tensão de 40KV e corrente de 40 mA, resultando em comprimento de onda de $\lambda = 1,542\text{\AA}$ (Cu K α). Cada medição foi realizada variando 2θ de 5° a 30° com um ângulo de passo de $0,04^\circ$.

3.5.6. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência foi realizada através de um espectrofluorímetro Jobin Yvon modelo Fluorolog FL322, equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928, lâmpada de xenônio (450 W) como fonte de excitação e monocromadores duplos TRIAX 320 tanto na excitação quanto na emissão. As medidas de decaimento de emissão foram obtidas com os mesmos monocromadores, utilizando-se a lâmpada de xenônio pulsada (5mJ/pulso de 3 μ s). As análises foram realizadas no Departamento de Química Geral e Inorgânica da Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP, Araraquara).

Os parâmetros de intensidades experimentais, nomeados por Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), para os três cetoprofenatos de Eu^{3+} foram determinados usando os respectivos espectros de emissão e a Equação (2) (Carnall, 1978).

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

Nesta equação, χ é o chamado campo local de Lorentz, que é um termo de correção, sendo dado por $\chi = n(n+2)^2$, com $\langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle$ sendo um elemento de matriz quadrado reduzido, que assume o valor de 0,0032 para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e 0,0023 para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Neste caso, o número (n) tem o valor de 1,5. Neste trabalho, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ não foi observada experimentalmente, e conseqüentemente, o parâmetro Ω_6 não foi obtido. O coeficiente de emissão espontânea (A_{01}), dado pela expressão $A_{01} = 0,31 \times 10^{-11}(n)^3(v_{01})^3$ leva a um valor constante de 50 s^{-1} , correspondendo ao índice de refração (n) definido acima. Na

Equação (2), o termo $A_{0\lambda}$ (com $\lambda = 2$ e 4), representando os coeficientes de emissão espontânea das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ pode ser calculado a partir da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que é tomada como referência. Desta forma, essa transição permitida por dipolo magnético é praticamente não afetada pela mudança do ambiente químico. Dessa forma, $A_{0\lambda}$ é dado pela Equação (3).

$$A_{0\lambda} = \frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} (A_{01}) \quad (3)$$

Nesta equação, S_{01} e $S_{0\lambda}$ correspondem às áreas integradas sobre as curvas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$. Os parâmetros ν_{01} e $\nu_{0\lambda}$ são os seus baricentros de energia, respectivamente.

3.5.7. Determinação das geometrias dos estados fundamentais dos compostos de Eu^{3+}

As geometrias dos estados fundamentais dos compostos de Eu^{3+} foram determinadas através de cálculos semi-empíricos, utilizando-se o modelo SPARKLE/RM1 (Freire; Rocha; Simas, 2005), em colaboração com o Professor Dr. Ricardo Oliveira Freire, do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Os cálculos teóricos foram utilizados para estudar o passo a passo do processo de luminescência associado aos complexos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$. O procedimento completo é implementado no programa LUMPAC (Dutra; Bispo; Freire, 2014) e começa com o cálculo da geometria do estado fundamental dos complexos. Dentre os modelos de química quântica disponíveis para esta etapa (Freire; Rocha; Simas, 2005, 2006; Freire; Simas, 2010; Dutra *et al.*, 2013; Filho *et al.*, 2013, 2014), escolhemos o modelo RM1, que foi parametrizado considerando orbitais 5d, 6s e 6p para descrever a camada de valência, que sempre contém 3 elétrons para tricação do európio (Filho *et al.*, 2014). A escolha deste método é justificada em estudos publicados anteriormente envolvendo complexos semelhantes (Oliveira *et al.*, 2018; Gomes *et al.*, 2019).

A partir das geometrias do estado fundamental calculadas utilizando o modelo RM1, foram realizados cálculos para as energias dos estados excitados singleto e tripleto. Esses cálculos foram realizados utilizando o método INDO/S-CIS (Oliveira *et al.*, 2018; Gomes *et*

al., 2019) implementado no programa Orca (Neese, 2012). Usamos uma carga pontual de $+3e$ para representar o íon trivalente európio.

As etapas subsequentes estão associadas ao cálculo de propriedades luminescentes dos sistemas, tais como: parâmetros de intensidade, taxas de transferência e retrotransferência de energia, taxas de emissão radiativa e não-radiativa, eficiência quântica e rendimento quântico.

A Teoria de Judd-Ofelt, foi utilizada para calcular os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) (Judd, 1962; Ofelt, 1962). Os cálculos foram realizados no programa LUMPAC utilizando modelos de unidade de QDC. De acordo com a Teoria de Judd-Ofelt, os parâmetros de intensidade são calculados através da Equação (4):

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t=\lambda-1}^{\lambda+1(\text{odd})} \sum_{p=-t}^{t(\text{all})} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)} \quad (4)$$

Onde o termo $B_{\lambda tp}$ é a soma das contribuições do acoplamento dinâmico do dipolo elétrico forçado, dado pela Equação (5):

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t + \left(- \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \right) \quad (5)$$

Todos os termos que aparecem nesta equação estão detalhadamente explicados na homepage do LUMPAC (<https://www.lumpac.pro.br/theory>).

As taxas de transferência e retrotransferência de energia foram calculadas utilizando um modelo recente publicado por Malta e colaboradores (Carneiro Neto *et al.*, 2019). Os cálculos foram realizados utilizando o programa LUMPAC. De acordo com esse modelo, as taxas de transferência de energia, WET, podem ser determinadas a partir da soma de dois termos através da Equação (6):

$$W_{ET} = W_{ET}^{mm} + W_{ET}^{em} \quad (6)$$

O termo W_{ET}^{mm} corresponde à taxa de transferência de energia obtida do mecanismo multipolar e é dado pela Equação (7):

$$W_{ET}^{mm} = \frac{2\pi}{\hbar} = \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 + \frac{4\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)GR_L^6} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{ed} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (7)$$

O termo W_{ET}^{em} se refere às taxas de transferência de energia obtidas a partir do mecanismo de troca e é dado pela Equação (8):

$$W_{ET}^{em} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2 (1 - \sigma_0)^2}{(2J + 1)R_L^4} F \langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2 \sum_m \left| \left\langle \varphi \left| \sum_k \mu_z(k) s_m(k) \right| \varphi' \right\rangle \right|^2 \quad (8)$$

A taxa de emissão radiativa (A_{rad}) é calculada considerando os mecanismos de dipolo magnético e elétrico forçado. Este cálculo é realizado a partir da Equação (9):

$$A_{rad} = \sum_{J=0}^6 A(^5D_0 - ^7F_J) \quad (9)$$

Onde ($A(^5D_0 - ^7F_J)$) é dado pela Equação (10):

$$A(^5D_0 - ^7F_J) = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J + 1)} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (10)$$

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 3$ e 5) são proibidas pelos mecanismos dipolo magnético e dipolo elétrico forçado, ou seja, suas contribuições são iguais a 0.

Não existem equações analíticas para calcular a taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}). Sendo assim, A_{nrad} é determinada pelo tempo de vida experimental (τ) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ usando a Equação (11):

$$A_{nrad} = \frac{1}{\tau} - A_{rad} \quad (11)$$

A eficiência quântica (η) é calculada dividindo A_{rad} pela soma de A_{rad} e A_{nrad} (A_{total}). Por fim, o rendimento quântico de emissão (q), que representa a razão entre a energia absorvida e a energia emitida, é calculado através da Equação (12):

$$q = \frac{A_{nrad} \eta_{^5D_0}}{\phi \eta_{S_0}} \quad (12)$$

O termo $\eta_{^5D_0}$ é a população do nível 5D_0 e o termo η_{S_0} corresponde à população do nível singleto, S_0 . O termo ϕ corresponde à taxa de absorção. Os níveis populacionais normalizados, η_j , são obtidos a partir das equações de taxas apropriadas, que são detalhadas na página inicial do LUMPAC (<https://www.lumpac.pro.br/theory>).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao todo, foram sintetizados 9 (nove) cetoprofenatos dos lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} contendo 3 diferentes ligantes nitrogenados, através de uma rota sintética de apenas uma etapa. Os rendimentos reacionais obtidos foram elevados, estando na faixa de 83,1 a 94,4%, como mostrado na Tabela 7. Tais compostos se apresentam como sólidos de coloração branca, não higroscópicos e solúveis em dimetilformamida (DMF), metanol, etanol, tolueno, acetona, clorofórmio e dimetilsulfóxido (DMSO), o que pode permitir seus testes como potenciais agentes anti-inflamatórios.

Tabela 7 - Complexos sintetizados e seus rendimentos reacionais.

Numeração	Fórmula	Rendimento (%)
(1)	$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$	89,5
(2)	$[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$	87,9
(3)	$[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$	88,8
(4)	$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$	85,1
(5)	$[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$	83,1
(6)	$[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$	84,9
(7)	$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$	80,9
(8)	$[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$	80,7
(9)	$[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$	80,9

Fonte: A autora, 2023.

A seguir, serão discutidos todos os resultados obtidos através das caracterizações dos compostos utilizando as seguintes técnicas: análise elementar (%C, H e N), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e Raman, análise térmica (curvas TG), difração de raios X pelo método de pó (DRXP), determinação das geometrias dos estados fundamentais dos compostos de Eu^{3+} juntamente com os seus respectivos cálculos teóricos e espectroscopia de fotoluminescência (PL – espectros de excitação, emissão e tempos de vida de decaimento dos estados emissores $^5\text{D}_0$, para o íon Eu^{3+} e $^5\text{D}_4$, para o íon Tb^{3+}), elucidando o mecanismo de transferência de energia nesses compostos.

4.1. Análise elementar (%C, H e N)

As porcentagens em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidas experimentalmente através da técnica de análise elementar. Na Tabela 8 são mostrados esses valores, assim como os valores calculados. Tais dados obtidos indicaram a proporção estequiométrica de 1: 3: 1 (Ln^{3+} : CETO: LIGANTE NITROGENADO), com desvios entre os valores experimentais e os calculados menores do que 5%.

Tabela 8 - Porcentagens em massa (calculadas e experimentais) dos elementos C, H e N.

Complexo	%C (Calc.)	%C (Exp.)	%H (Calc.)	%H (Exp.)	%N (Calc.)	%N (Exp.)
[Eu ₂ (CETO) ₆ (bpy) ₂] (1)	65,23	65,31	4,44	4,42	2,62	2,61
[Gd ₂ (CETO) ₆ (bpy) ₂] (2)	64,91	64,98	4,41	4,42	2,61	2,60
[Tb ₂ (CETO) ₆ (bpy) ₂] (3)	68,41	68,70	4,41	4,43	2,61	2,60
[Eu ₂ (CETO) ₆ (4,4'-dmbpy) ₂] (4)	65,75	65,75	4,69	4,68	2,56	2,54
[Gd ₂ (CETO) ₆ (4,4'-dmbpy) ₂] (5)	65,44	65,38	4,67	4,69	2,54	2,55
[Tb ₂ (CETO) ₆ (4,4'-dmbpy) ₂] (6)	65,34	65,33	4,66	4,64	2,54	2,51
[Eu ₂ (CETO) ₆ (phen) ₂] (7)	65,99	65,88	4,34	4,33	2,57	2,56
[Gd ₂ (CETO) ₆ (phen) ₂] (8)	65,68	65,62	4,32	4,33	2,55	2,56
[Tb ₂ (CETO) ₆ (phen) ₂] (9)	65,58	65,48	4,31	4,33	2,55	2,54

Fonte: A autora, 2023.

4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e Raman

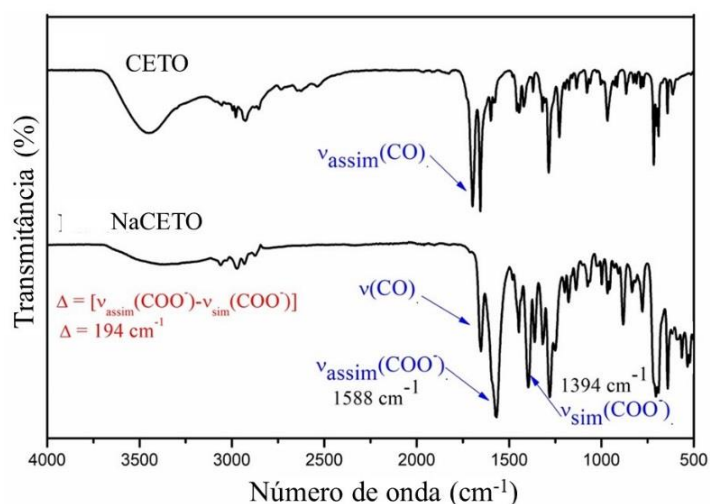
Através dessas duas técnicas é possível determinar os grupos funcionais presentes na amostra e consequentemente estimar a presença e os modos de coordenação dos respectivos ligantes aos centros metálicos de lantanídeos. Especificamente, os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (FTIR) e os espectros Raman foram muito úteis para a determinação do modo de coordenação do ligante carboxilato (cetoprofeno) e para verificar a coordenação dos ligantes nitrogenados ao centro metálico.

Neste trabalho, foram obtidos os espectros vibracionais na região do infravermelho dos nove (9) compostos sintetizados e o espectro do precursor iônico do cetoprofeno, o sal cetoprofenato de sódio, previamente sintetizado. É possível observar uma grande semelhança entre os espectros dos compostos de uma mesma série de ligantes nitrogenados, sugerindo a formação de três novas séries isoestruturais de cetoprofenatos de lantanídeos:

$[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1-3**), $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4-6**), $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7-9**), como esperado. Os espectros vibracionais na região do infravermelho do cetoprofeno e do sal de sódio NaCETO (precursor) são mostrados na Figura 11. Já os espectros vibracionais dos respectivos ligantes anciliares bpy, 4,4'-dmbpy e phen são mostrados na

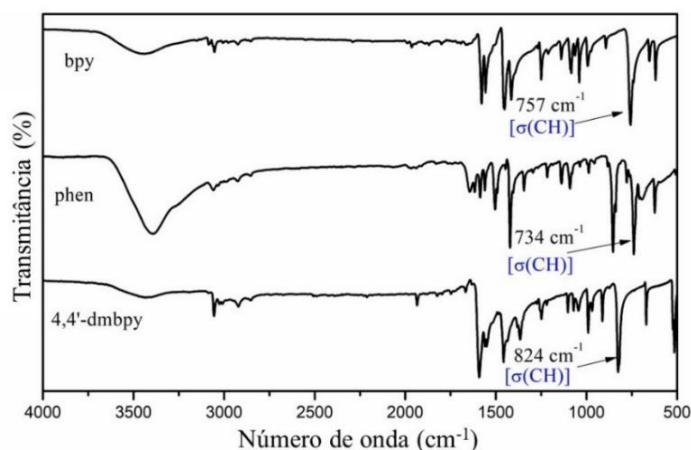
Figura 12.

Figura 11 - Espectros na região do infravermelho para o cetoprofeno e seu sal de sódio.



Fonte: A autora, 2023.

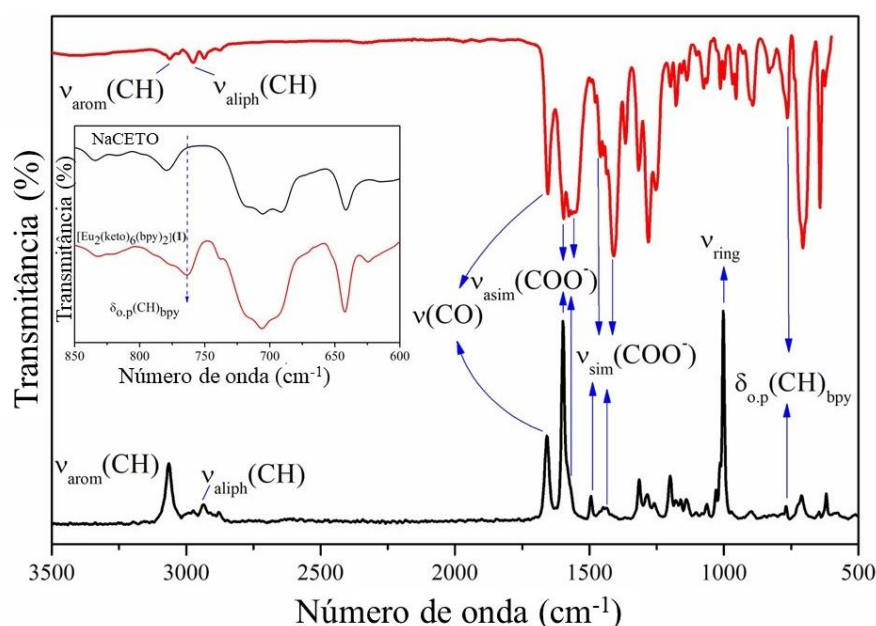
Figura 12 - Espectros na região do infravermelho para os ligantes anciliares.



Fonte: A autora, 2023.

Abaixo são mostrados os espectros Raman e infravermelho do composto $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) (Figura 13), que será utilizado como exemplo de discussão dos seus congêneres $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**2**) e $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**3**). Como a discussão do comportamento vibracional é praticamente idêntica para as outras duas séries de cetoprofenatos (com os ligantes ancilares phen e 4,4'-dmbpy), os respectivos espectros vibracionais dos compostos destas séries são mostrados nas Figuras 14-21. A espectroscopia na região do infravermelho é de grande importância quando se trabalha com carboxilatos, uma vez que esta técnica permite inferir uma proposta para os modos de coordenação dos ânions COO^- (Carnal, 1995). De acordo com os espectros abaixo, a banda larga geralmente observada na região de $3.500 - 3.300 \text{ cm}^{-1}$ não aparece, indicando a ausência de moléculas de água na composição dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Eu}^{3+} = \text{(1)}$, $\text{Gd}^{3+} = \text{(2)}$ e $\text{Tb}^{3+} = \text{(3)}$), em acordo com os dados térmicos que serão discutidos. Em ambos os espectros (infravermelho e Raman) observamos bandas de pequena intensidade, atribuídas aos modos de estiramento $\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$ (em 3.065 cm^{-1} no infravermelho e 3.069 cm^{-1} no Raman) e $\nu_{\text{alif}}(\text{CH})$ (em 2.979 cm^{-1} no infravermelho e 2.977 cm^{-1} no Raman).

Figura 13 - Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (**1**), expandido na região de $850\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$.



Fonte: A autora, 2023.

Segundo Deacon (Deacon; Phillips, 1980), a diferença entre os estiramentos assimétrico e simétrico [$\Delta = \nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$] do sal de sódio precursor comparado com o Δ dos complexos sintetizados são bastante utilizados para se sugerir os modos de coordenação dos ligantes carboxilatos. Para o sal de sódio NaCETO, $\Delta = 194 \text{ cm}^{-1}$: no complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (1) são atribuídas duas bandas para o $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$ ($1.605/1.558 \text{ cm}^{-1}$ no infravermelho e $1.604/1.558 \text{ cm}^{-1}$ no Raman). O mesmo se repete em relação ao $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ ($1.411/1.447 \text{ cm}^{-1}$ no infravermelho e $1.411/1.448 \text{ cm}^{-1}$ no Raman). Isso acarreta em dois diferentes valores de Δ , iguais a 194 cm^{-1} , indicando um modo de coordenação em ponte, e 111 cm^{-1} sugerindo a existência de grupos carboxilatos bidentados. Uma intensa banda em 1650 cm^{-1} (em ambos os espectros vibracionais) é atribuída ao estiramento do grupo carbonila ($\nu(\text{CO})$) do cetoprofenato. A coordenação dos ligantes ancilares geralmente é inferida através do modo vibracional $\nu(\text{CC/CN})$ (Marinho *et al.*, 2012). Entretanto, a atribuição para este modo vibracional não é simples, visto que nesta mesma região espectral se encontram muitas bandas, incluindo os estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos. Desse modo, a coordenação do ligante ancilar pode ser inferida através do modo vibracional de deformação fora do plano $\delta_{\text{o.p}}(\text{CH})$ do ligante bpy, presente em 763 cm^{-1} no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (1). Esse mesmo modo vibracional aparece em 756 cm^{-1} no ligante bpy livre e se encontra ausente no sal de sódio precursor (

Figura 13), sugerindo fortemente a coordenação deste ligante aos centros metálicos de Ln^{3+} . A Tabela 9 resume os principais modos vibracionais (com os seus respectivos valores de números de onda) para o sal de sódio precursor (NaCETO), o cetoprofeno (CETO), os ligantes ancilares bpy, 4,4'-dmbpy e phen e os nove complexos sintetizados.

Tabela 9 - Número de onda (cm^{-1}) para os modos vibracionais de estiramentos simétrico, assimétrico e de deformação, e os respectivos valores de $\Delta\nu$ encontrados para cada composto.

Composto	$\nu\text{CH}(\text{alif.})$	$\nu\text{CH}(\text{arom.})$	$\nu(\text{CO})$	$\sigma(\text{CH})$	$\nu_{\text{assim}}(\text{CO}_2^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$
NaCETO	2970 (f)	3050 (f)	1653 (i)	-	1588 (i)	1394 (i)
bpy	-	3050 (f)	-	757 (mi)	-	-
4,4'-dmbpy	-	3053 (f)	-	824 (i)	-	-
phen	-	3056 (f)	-	738 (i)	-	-
	2979 (f)	3065 (f)	1650 (i)		1605 (i)	1411 (mi)

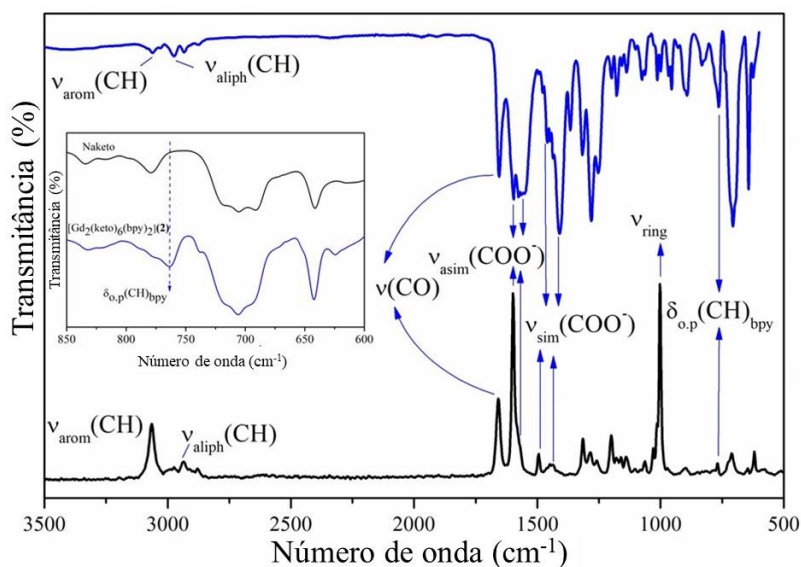
(1)				763 (m)	1558 (i)	1447 (m)
(2)	2979 (f)	3065 (f)	1650 (i)	763 (m)	1605 (i)	1411 (mi)
					1558 (i)	1447 (m)
(3)	2979 (f)	3065 (f)	1650 (i)	763 (m)	1605 (i)	1411 (mi)
					1558 (i)	1447 (m)
(4)	2974 (f)	3061 (f)	1656 (i)	826 (m)	1604 (i)	1411 (mi)
					1555 (i)	1449 (m)
(5)	2973 (f)	3061 (f)	1656 (i)	826 (m)	1604 (i)	1411 (mi);
					1555 (i)	1449 (m)
(6)	2971 (f)	3061 (f)	1656 (i)	826 (m)	1604 (i)	1411 (mi)
					1555 (i)	1448 (i)
(7)	2971 (f)	3062 (f)	1652 (i)	728 (m)	1636 (i)	1446 (mi)
					1590 (m)	1410 (m)
(8)	2971 (f)	3062 (f)	1652 (i)	728 (m)	1636 (i)	1446 (mi)
					1590 (i)	1410 (m)
(9)	2971 (f)	3062 (f)	1652 (i)	728 (m)	1636 (i)	1446 (m)
					1590 (i)	1410 (mi)

Legendas: *assim.* – assimétrico; *sim.* – simétrico

Intensidade das bandas: (i) – intensa; (mi) – muito intensa; (m) – média, (f)

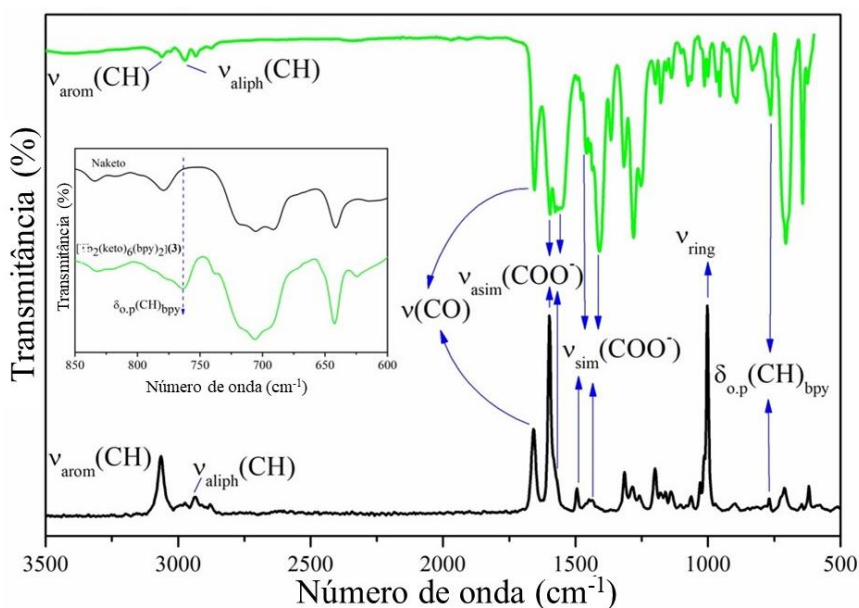
Fonte: A autora, 2023.

Figura 14 - Figura 14. Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (2). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (2), expandido na região de $850\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.



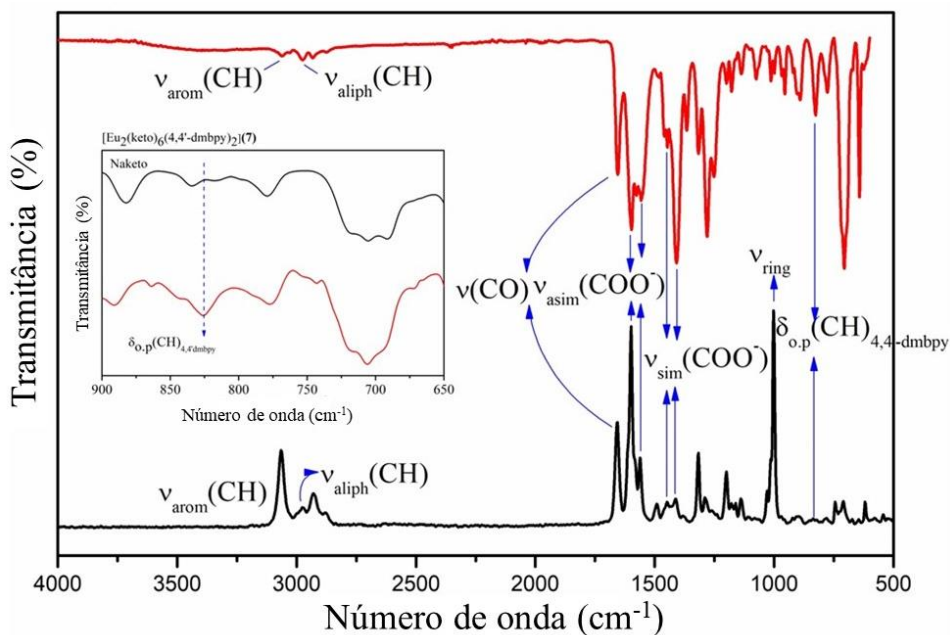
Fonte: A autora, 2023.

Figura 15 - Figura 15. Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (3). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (3), expandido na região de $850\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.



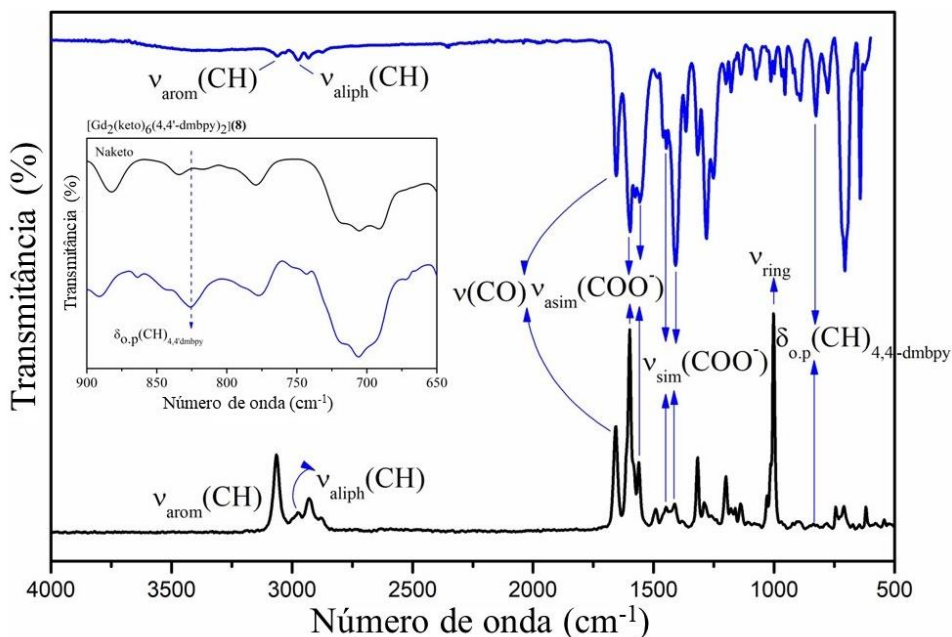
Fonte: A autora, 2023.

Figura 16 - Figura 16. Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (4). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (4), expandido na região de $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.



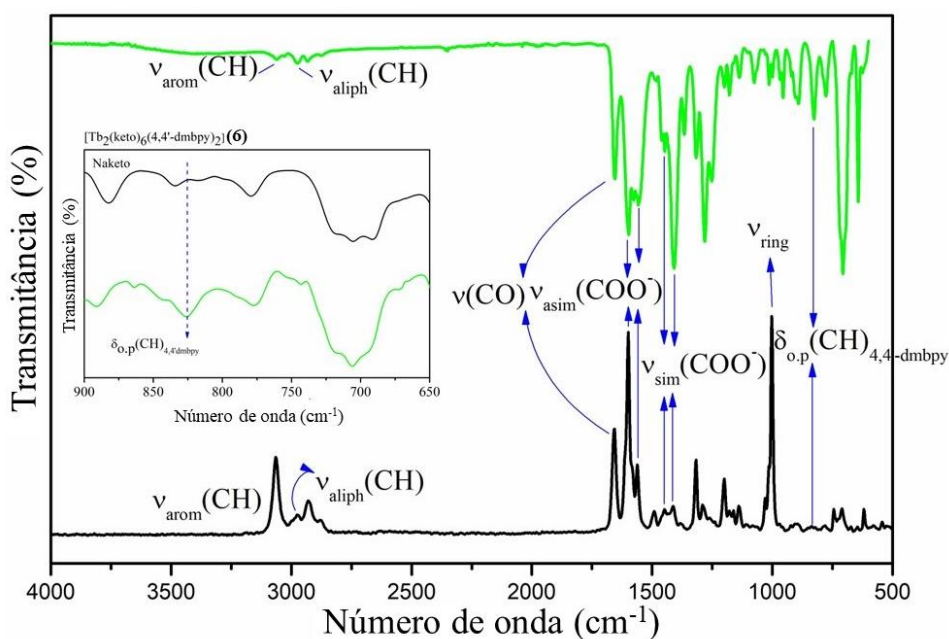
Fonte: A autora, 2023.

Figura 17 - Figura 17. Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**5**). Inserido na figura o espectro de infravermelho do NaCETO e (**5**), expandido na região de $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.



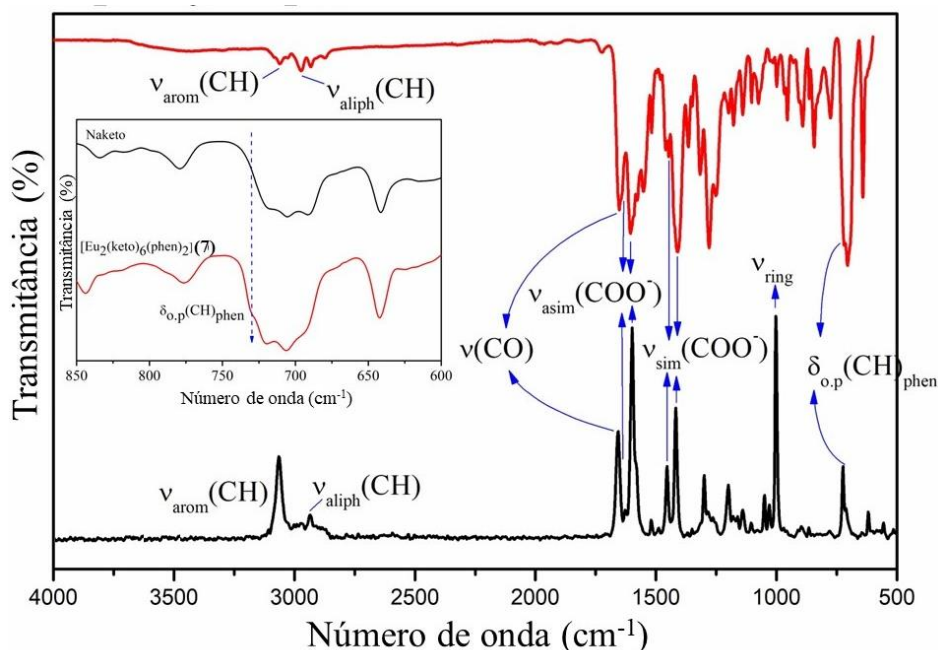
Fonte: A autora, 2023.

Figura 18 - Figura 18. Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**6**). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (**6**), expandido na região de $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.



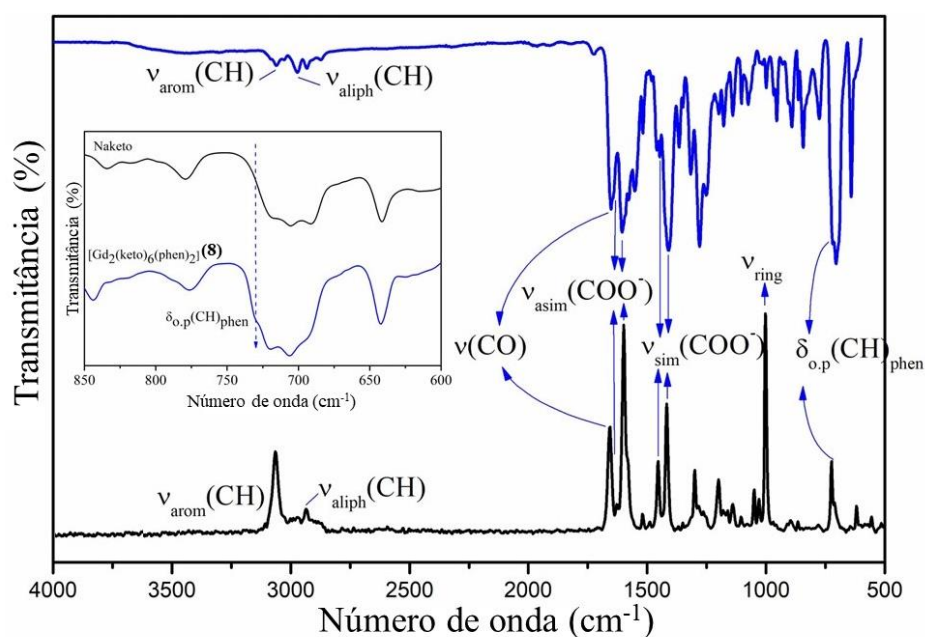
Fonte: A autora, 2023.

Figura 19 - Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (**7**), expandido na região de 850-600 cm^{-1} .



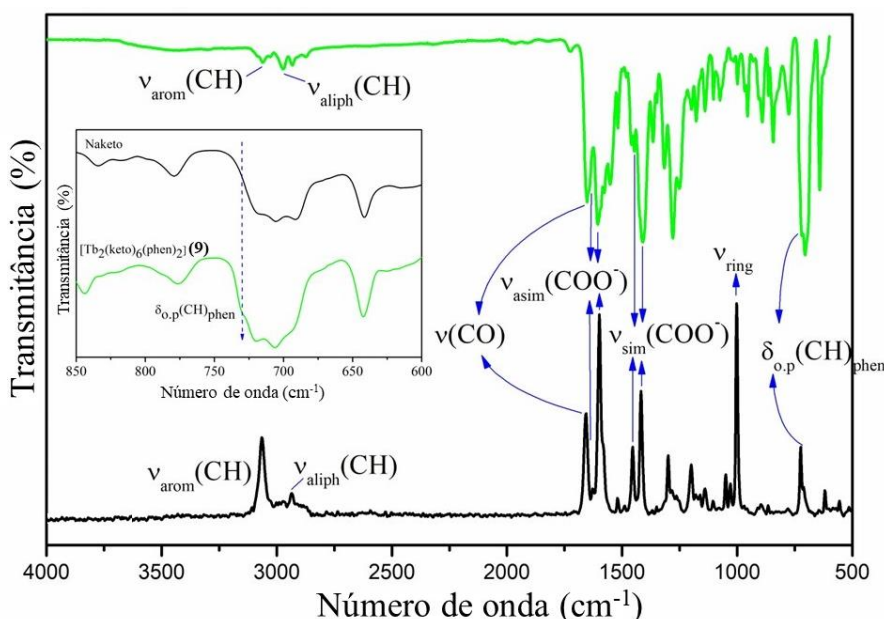
Fonte: A autora, 2023.

Figura 20 - Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**8**). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (**8**), expandido na região de 850-600 cm^{-1} .



Fonte: A autora, 2023.

Figura 21 - Espectros (infravermelho e Raman) do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**9**). Inserido na figura, o espectro de infravermelho do NaCETO e (**9**), expandido na região de $850\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

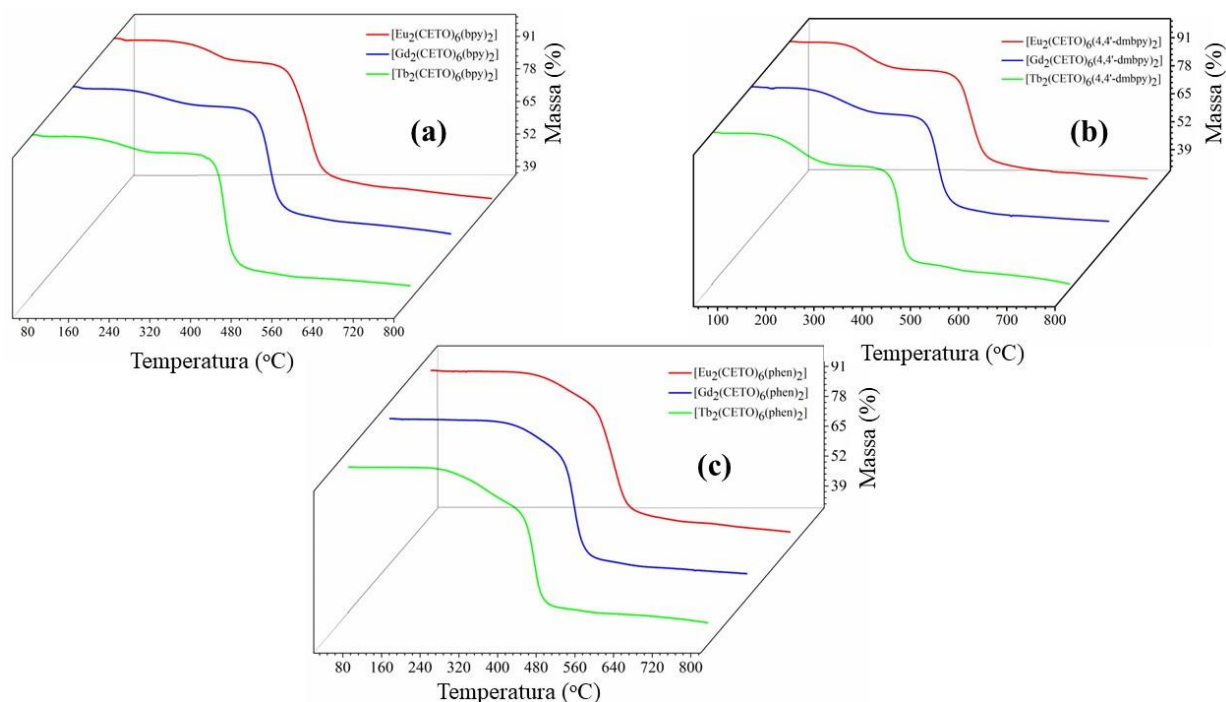


Fonte: A autora, 2023.

4.3. Análise térmica (curvas TG)

As análises obtidas pelas curvas TG são de extrema importância para o estudo da estabilidade térmica e presença de moléculas de solventes coordenadas (ou na rede) dos compostos de coordenação. As curvas TG de cada uma das três séries de compostos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (**1**), Gd^{3+} (**2**), Tb^{3+} (**3**)) (Figura 22a), $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (**4**), Gd^{3+} (**5**), Tb^{3+} (**6**)) (Figura 22b) e $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (**7**), Gd^{3+} (**8**), Tb^{3+} (**9**)) (Figura 22c), foram obtidas em atmosfera inerte de N_2 , até a temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$. O perfil térmico de todas as curvas possui um certo grau de semelhança, assim como as estabilidades térmicas dos complexos estudados: em $182\text{ }^\circ\text{C}$ para a série $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$, em $151\text{ }^\circ\text{C}$ para a série $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$, e em $189\text{ }^\circ\text{C}$ para a série $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$, sugerindo a ausência de moléculas de água ou etanol na estrutura dos compostos sintetizados, em perfeito acordo com os resultados de análise elemental e espectroscopia vibracional.

Figura 22 - (a) Curvas TG para os complexos (1) – (3); (b) curvas TG para os complexos (4) – (6) e (c) curvas TG para os complexos (7) – (9).



Fonte: A autora, 2023.

A primeira perda de massa, para a primeira série de compostos (1) – (3), ocorre entre 182-336 °C: essa perda está condizente com a termodecomposição de duas moléculas do ligante 2,2'-bipyridina (bpy). De forma semelhante, a primeira perda de massa para os compostos (4) – (6) (entre 189-348 °C) e (151-337 °C) para os compostos (7) – (9), sugerem a termodecomposição dos ligantes ancilares phen e 4,4'-dmbpy, respectivamente. As próximas perdas de massa para todos os compostos estão associadas à saída de parte dos ligantes cetoprofenatos. Fica bastante claro que, até a temperatura de 800 °C, ainda temos uma porcentagem razoável de massa para cada complexo, indicando que a termodecomposição continua após essa temperatura, sendo provavelmente formado os respectivos óxidos (Eu_2O_3 , Gd_2O_2 e Tb_4O_7) em temperaturas superiores. Também é interessante notar que os complexos contendo o ligante phen possuem as maiores estabilidades térmicas, o que pode estar relacionado à natureza deste ligante ancilar, que possui uma maior rigidez estrutural do que os outros ligantes ancilares utilizados (bpy e 4,4'-dmbpy). A Tabela 10 traz os dados de perda de massa calculados e experimentais de cada complexo sintetizado.

Tabela 10 – Valores de perda de massa para os complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1-3**), $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4-6**) e $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7-9**) ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+}).

Complexo		Primeira perda	Segunda perda	Resíduo
$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ 1	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	14,6	68,9	16,5
	$\Delta m_{\text{exp.}}/\%$	9,07	49,0	24,2
$[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ 2	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	14,6	68,6	16,9
	$\Delta m_{\text{exp.}}/\%$	9,3	40,8	39,5
$[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ 3	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	14,6	68,6	16,9
	$\Delta m_{\text{exp.}}/\%$	9,3	51,5	39,5
$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ 4	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	16,1	67,1	16,8
	$\Delta m_{\text{exp.}}/\%$	13,9	50,0	36,2
$[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ 5	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	16,7	66,5	16,8
	$\Delta m_{\text{exp.}}/\%$	13,3	49,2	37,7
$[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4\text{-dmbpy})_2]$ 6	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	16,8	66,7	17,0
	$\Delta m_{\text{exp.}}/\%$	15,9	54,4	29,7
$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ 7	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	16,5	67,4	16,1
	$\Delta m_{\text{exp.}}/\%$	15,3	54,7	29,4
$[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ 8	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	17,0	67,0	16,5
	$\Delta m_{\text{exp.}}/\%$	15,8	54,8	32,5
$[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ 9	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	16,5	67,3	16,2
	$\Delta m_{\text{exp.}}/\%$	15,8	52,0	32,2

Fonte: A autora, 2023.

4.4. Difração de raios X pelo método de pó (DRXP)

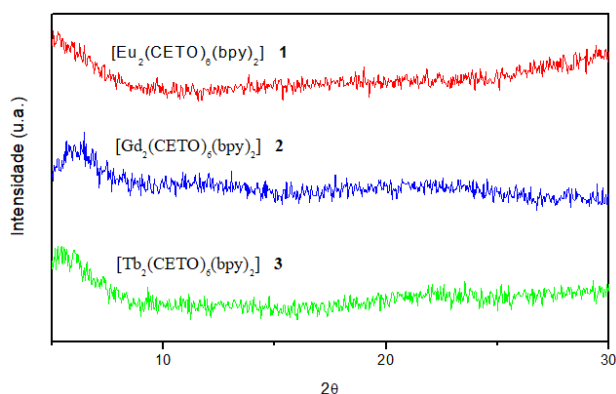
Como já dito, foram tentadas várias rotas sintéticas e métodos de cristalização (solubilizando o produto obtido em diferentes misturas de solventes), a fim de se obter monocristais susceptíveis à difração de raios X por monocristais, ou até mesmo um material com um caráter mais cristalino, mas sem sucesso. Recorrendo a pesquisas na literatura, podemos observar que compostos de coordenação derivados de anti-inflamatórios não esteroidais geralmente não tendem a formar monocristais, sendo raros os exemplos de estruturas determinadas através da técnica de difração de raios X. A

Figura 23 exibe os difratogramas para a série de compostos, de fórmula geral $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (1), Gd^{3+} (2) e Tb^{3+} (3)), onde podemos observar que nenhum dos três (3) compostos possui qualquer padrão de difração razoável, portanto, se apresentando com baixo grau de cristalinidade. Os difratogramas para as séries de complexos com fórmulas gerais $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (4), Gd^{3+} (5) e Tb^{3+} (6)) e $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (7), Gd^{3+} (8) e Tb^{3+} (9)) são mostrados nas

Figura 24 e

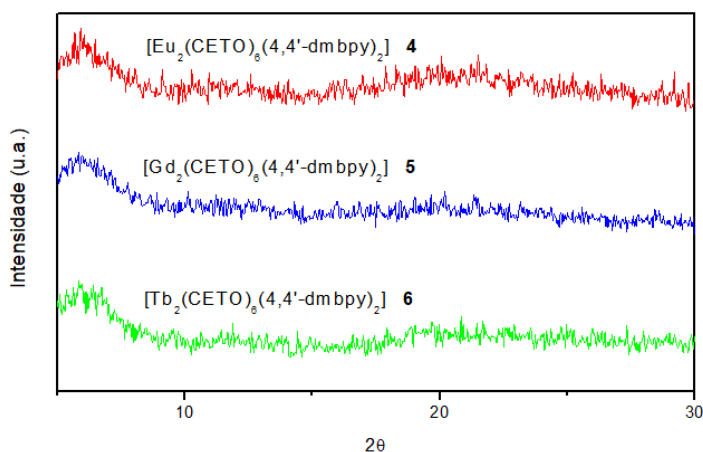
Figura 25, respectivamente, exibido esse mesmo comportamento.

Figura 23 - Difratogramas dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (1), Gd^{3+} (2) e Tb^{3+} (3)).



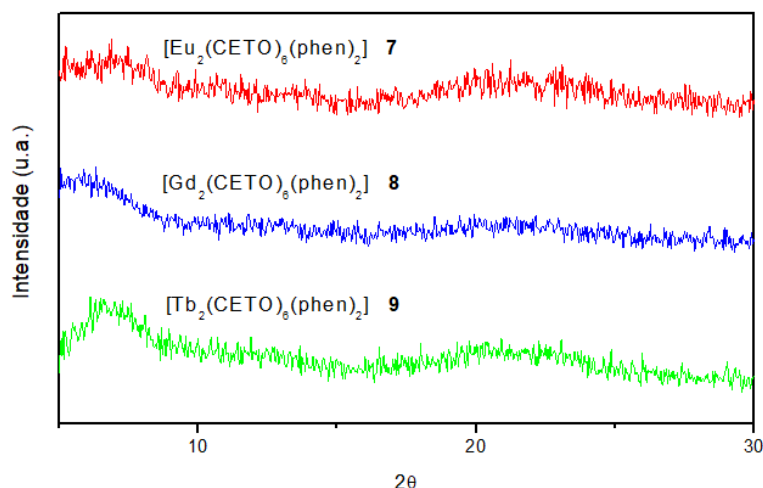
Fonte: A autora, 2023.

Figura 24 - Difratogramas dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (4), Gd^{3+} (5) e Tb^{3+} (6)).



Fonte: A autora, 2023.

Figura 25 - Difrátogramas dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (7), Gd^{3+} (8) e Tb^{3+} (9)).



Fonte: A autora, 2023.

4.5. Determinação da geometria do estado fundamental dos cetoprofenatos de Eu^{3+}

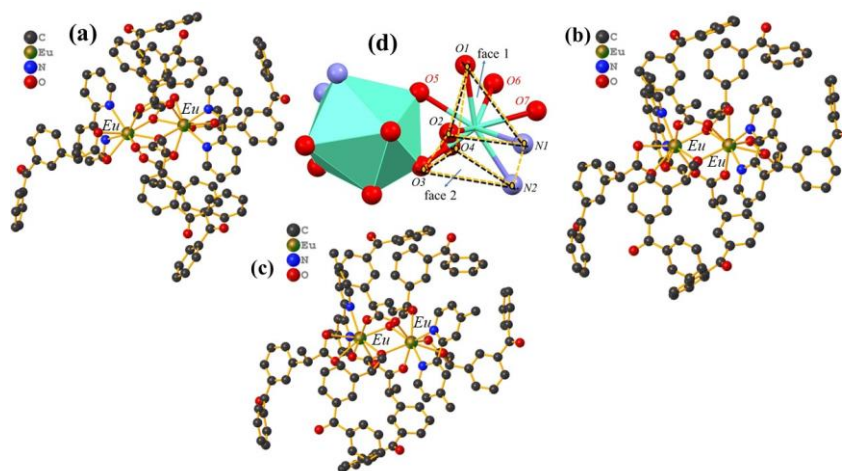
Apesar das diversas rotas sintéticas adotadas em nosso laboratório, infelizmente não conseguimos a obtenção de monocristais susceptíveis à difração de raios X. Dessa forma, as estruturas moleculares (geometrias dos estados fundamentais dos complexos de Eu^{3+}) foram obtidas através do método SPARKLE/RM1 (Filho *et al.*, 2013). Esse estudo foi realizado apenas para os complexos de Eu^{3+} , pois os complexos de Tb^{3+} possuem alta complexidade em seus sistemas, resultante da degenerescência dos níveis fundamental ($^7\text{F}_6$) e excitado ($^5\text{D}_4$), o que não ocorre nos complexos de Eu^{3+} , uma vez que são não-degenerados.

Como já discutido, o conhecimento do poliedro de coordenação é de importância crucial para se calcular as propriedades espectroscópicas e para a elucidação do mecanismo de transferência de energia em cada um dos complexos estudados. Sendo assim, os diversos parâmetros espectroscópicos calculados através do poliedro de coordenação são confrontados com aqueles obtidos experimentalmente (através dos espectros de emissão dos compostos de Eu^{3+}). Uma vez que haja boa consonância entre os parâmetros espectroscópicos calculados

(método SPARKLE) e os experimentais (espectros de emissão), há uma excelente confiabilidade nas estruturas moleculares proposta para os complexos. A discussão destes parâmetros espectroscópicos será abordada na seção 4.6 – Espectroscopia de fotoluminescência.

A Figura 26 exhibe as geometrias do estado fundamental para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ **(a)**, $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ **(b)** e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **(c)**. Vale ressaltar que tais estruturas moleculares pertencem à mesma família de monocarboxilatos contendo ligantes bipyridínicos, ou seja, são formados complexos homobimetálicos, com grupos carboxilatos atuando em ponte, bidentado e monoatômico, como tem sido amplamente reportado na literatura e por nosso Grupo de Pesquisa (Santos *et al.*, 2021; (Marques *et al.*, 2014) (Marques *et al.*, 2016).

Figura 26 - Geometrias do estado fundamental dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ **(a)**, $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ **(b)** e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **(c)**, calculadas através do modelo Sparkle/RM1. Código de cores: preto: carbono; vermelho: oxigênio; azul: nitrogênio e verde: európio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.



Fonte: A autora, 2023.

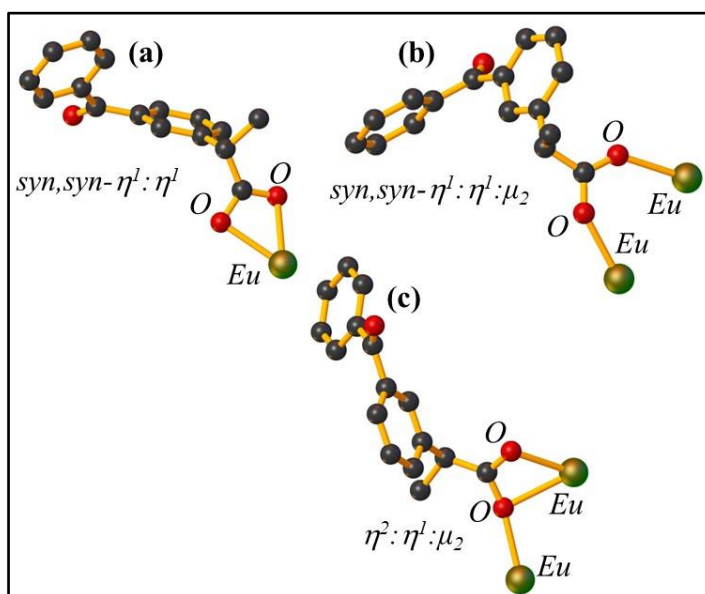
Vale ressaltar que tais propostas estruturais se encontram em perfeito acordo com os dados analíticos e espectroscópicos que discutidos. Nas estruturas em estudo, cada íon metálico se encontra coordenado por sete átomos de oxigênio provenientes dos carboxilatos e dois átomos de nitrogênio provenientes dos ligantes ancilares 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, resultando em um número de coordenação igual a nove para os centros de Eu^{3+} , com estes metais adotando uma geometria de um prisma trigonal triencapuzado distorcido (

Figura 26d). Em especial, os ânions carboxilatos adotam três modos distintos de coordenação aos íons Eu^{3+} : bidentado (

Figura 27a), ponte $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ (Figura 27b), com tais modos de coordenação podendo ser previstos através dos respectivos espectros de infravermelho e Raman. Finalmente, o modo de coordenação monoatômico também é observado, onde um átomo de oxigênio do grupo carboxilato se coordena simultaneamente a dois centros metálicos distintos (

Figura 27c). As respectivas Tabelas contendo as coordenadas esféricas obtidas a partir da otimização dos cetoprofenatos de Eu^{3+} se encontram no Material Suplementar desta dissertação.

Figura 27 - Os três modos de coordenação dos grupos COO^- encontrados nos complexos sintetizados.



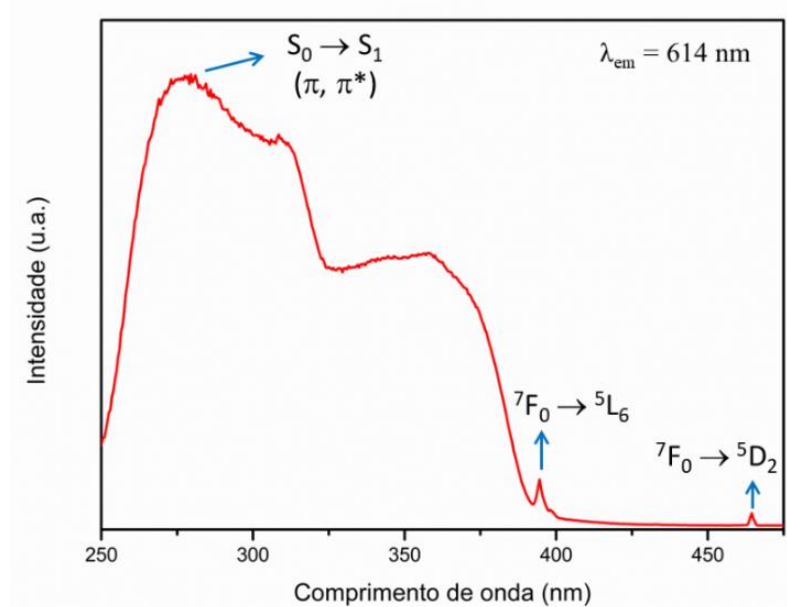
Fonte: A autora, 2023.

4.6. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

4.6.1. Espectros de excitação e emissão dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+}

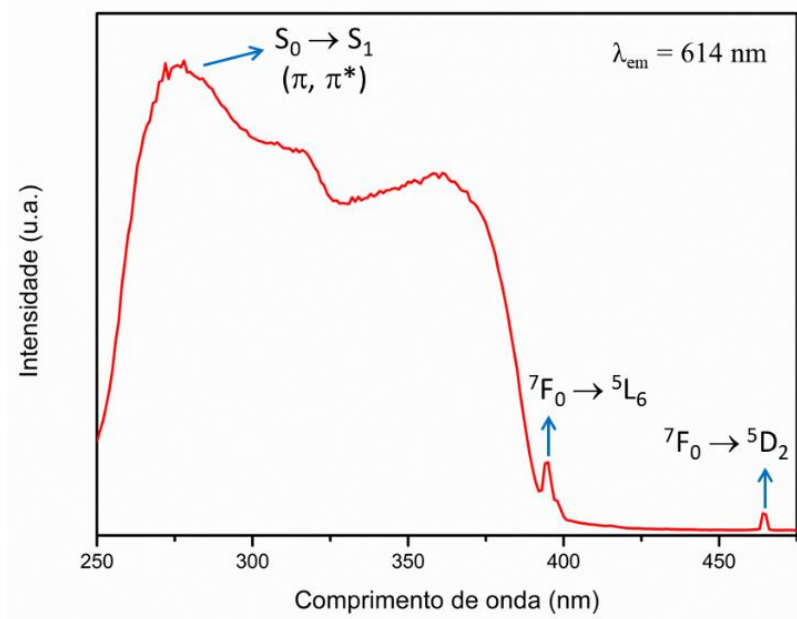
Os cetoprofenatos de Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentaram intensas emissões nas regiões do vermelho e verde, respectivamente (como mostrado na Figura 9). De fato, as moléculas de anti-inflamatórios não esteroidais (NSAIDs), como o ibuprofeno, naproxeno e agora, o cetoprofeno, tem atuado como eficientes sensibilizadores, principalmente para o íon Eu^{3+} . As Figuras 28, 29 e 30 exibem os espectros de excitação para todos os complexos de Eu^{3+} enquanto que as Figuras 31, 32 e 33 exibem os mesmos espectros para os cetoprofenatos de Tb^{3+} . Em todos os espectros dos cetoprofenatos de Eu^{3+} podemos observar uma larga banda de absorção (de 250 nm a 380 nm), atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*), sendo um excelente canal para a sensibilização da luminescência nesses compostos de coordenação.

Figura 28 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) no estado sólido a 77 K.



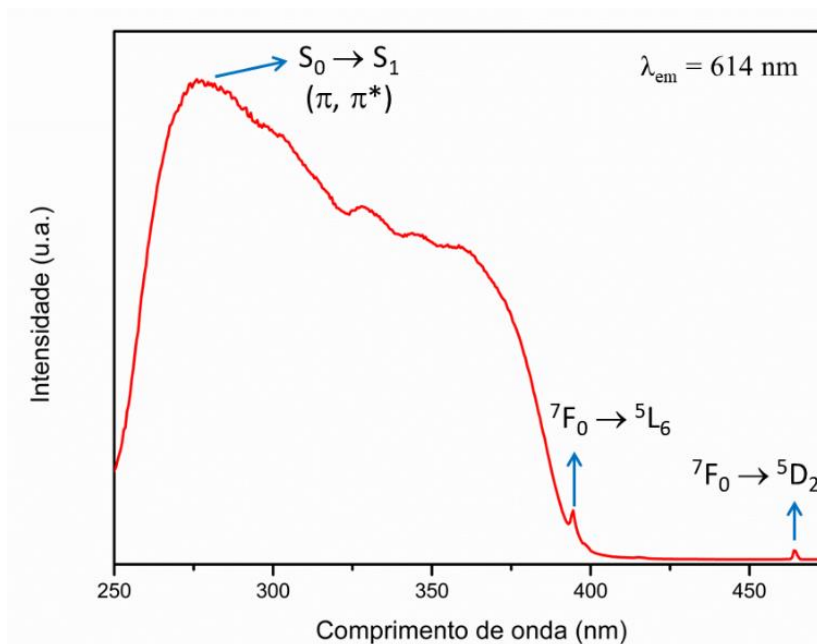
Fonte: A autora, 2023.

Figura 29 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) no estado sólido a 77 K.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 30 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**) no estado sólido a 77 K.



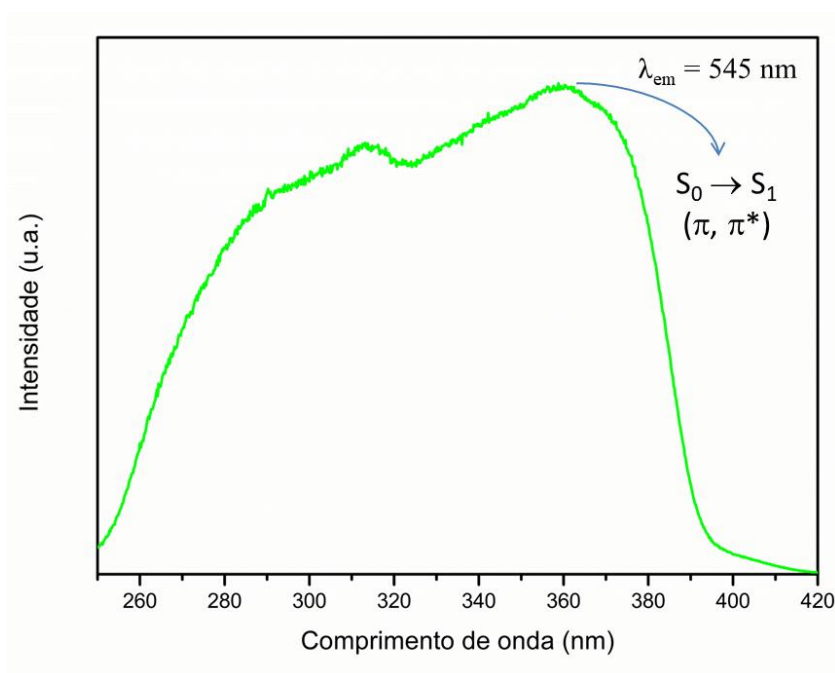
Fonte: A autora, 2023.

Para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) o máximo dessa banda ocorre em 284,72 nm, para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) em 285,60 nm e para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**) em 287,08 nm. Todos esses comprimentos de ondas de absorção ocorrem basicamente na faixa do U.V.B. Uma possível aplicação para estes compostos, devido a essa intensa e larga banda de absorção na região do ultravioleta é atuar como uma espécie de dosímetro de radiação U.V. Vale ressaltar que, essa larga banda de absorção

encobre diversas transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} , como por exemplo: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$ (~ 361 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_4$ (~ 376 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ (~ 381 nm), aparecendo somente a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (~ 394 nm) e, mais ao final do espectro, a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (~ 464 nm).

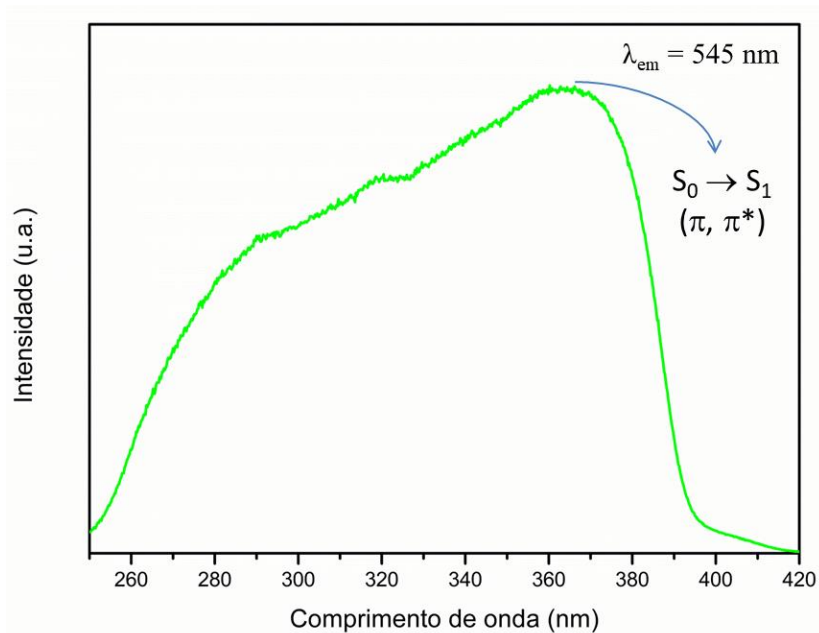
Os espectros de excitação dos complexos de Tb^{3+} ($[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**3**), $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**6**) e $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**9**)) (Figuras 31, 32 e 33) mostram praticamente o mesmo comportamento dos seus congêneres de Eu^{3+} : uma larga banda de excitação, com máximo em 359,80 nm para (**3**), 363,10 nm para (**6**) e 362,57 nm para (**9**), sendo também os canais mais eficientes para a sensibilização da luminescência do íon Tb^{3+} . Uma diferença observável entre os espectros de excitação dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} é a largura da banda de excitação referente ao sistema ligante. Nos complexos de Tb^{3+} essas bandas se encontram um pouco mais largas, também encobrindo algumas transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon Tb^{3+} , tais como: ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_9$ (~ 351 nm), ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_5$ (~ 358 nm), ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$ (~ 368 nm), ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$ (~ 378 nm) e ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (~ 486 nm).

Figura 31 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**3**) no estado sólido a 77 K.



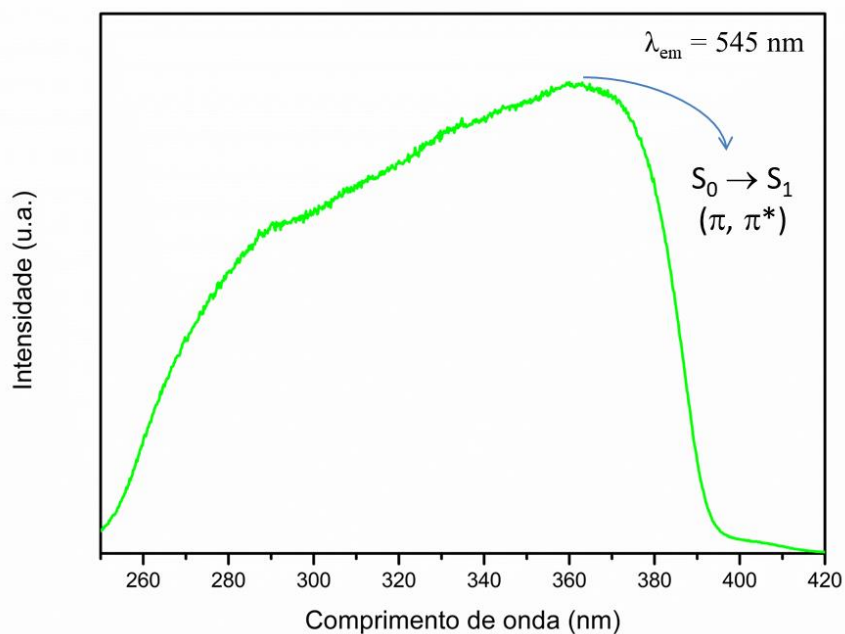
Fonte: A autora, 2023.

Figura 32 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**6**) no estado sólido a 77 K.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 33 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**9**) no estado sólido a 77 K.

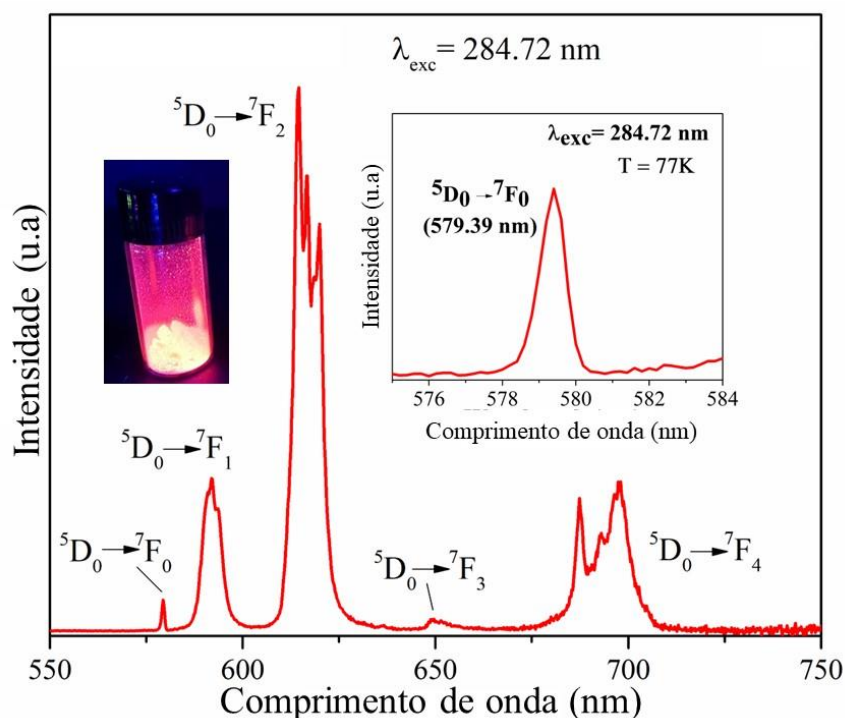


Fonte: A autora, 2023.

Os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} são mostrados abaixo (Figuras 34, 35 e 36), com perfis espectrais bastante semelhantes entre si. Em todos esses espectros, há a predominância da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, justificando a intensa luminescência observada para os respectivos complexos. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é estritamente proibida pela teoria de Judd-Ofelt (Binnemans, 2015). O aparecimento dessa transição é um exemplo da quebra de uma

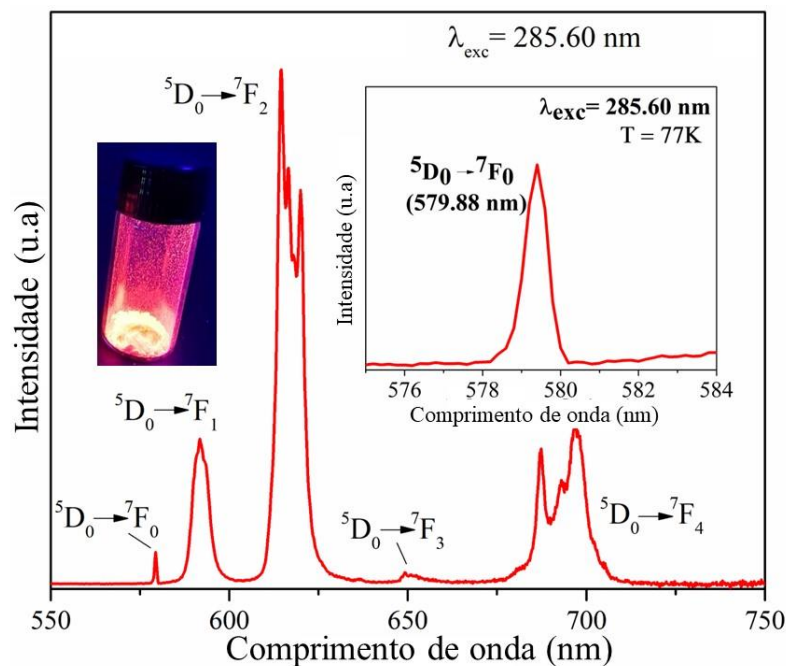
regra de seleção, e sua presença no espectro de emissão indica que o íon Eu^{3+} ocupa uma microsimetria do tipo C_n , C_{nv} ou C_s (Lima; Malta; Alves, 2005). Em grande parte dos casos relatados, essa transição é muito pouco intensa, mesmo para o íon Eu^{3+} nas microsimetrias supracitadas. Uma característica estrutural muito importante é que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é capaz de indicar a presença de sítios de Eu^{3+} não equivalentes em uma mesma estrutura. Nos espectros dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**); $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**), essa transição se encontra não desdobrada, indicando que todos os sítios de Eu^{3+} experimentam a mesma força de campo cristalino (ver porção ampliada na região de 575-584 nm nas respectivas Figuras 34, 35 e 36).

Figura 34 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.



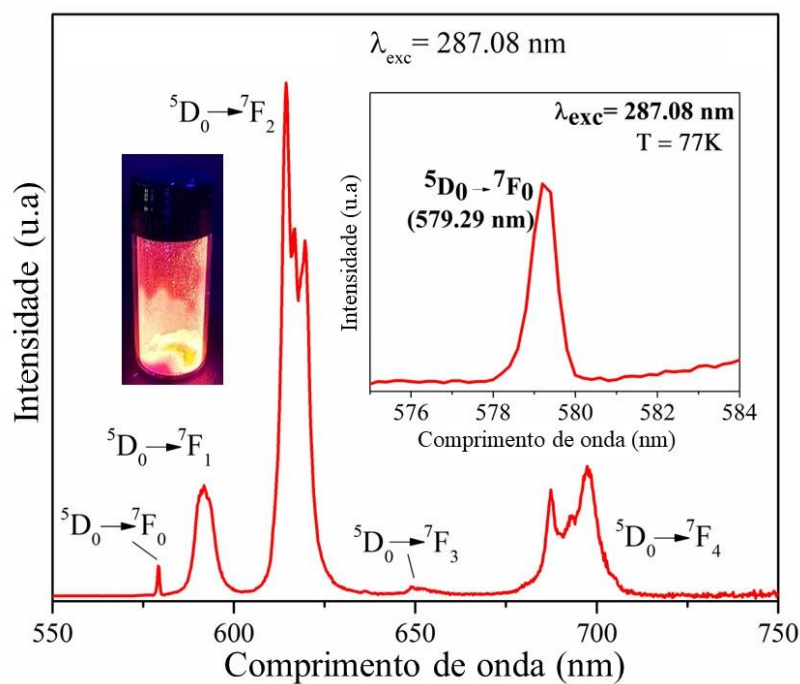
Fonte: A autora, 2023.

Figura 35 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 36 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.



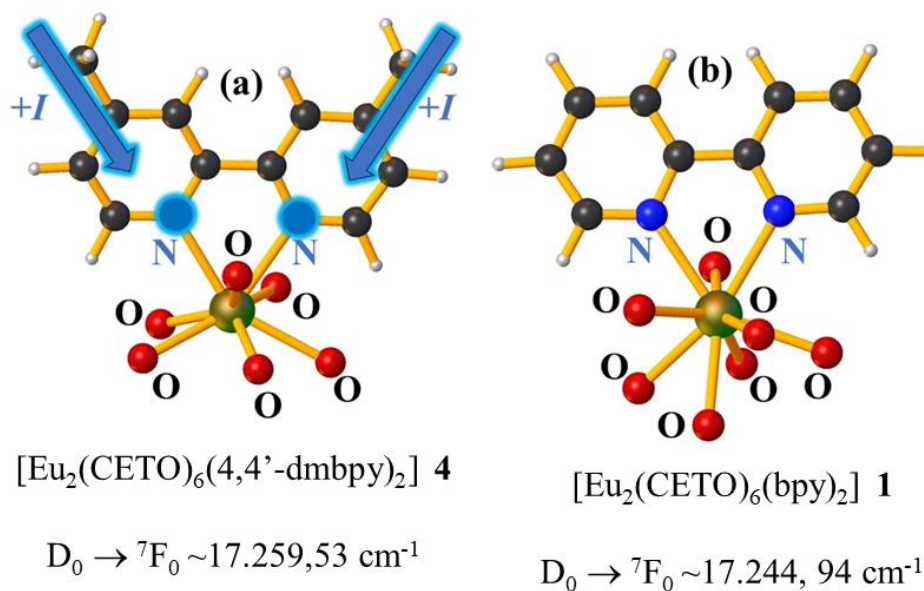
Fonte: A autora, 2023.

Outra importante contribuição da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é estabelecer uma relação com o grau de covalência das ligações Eu-ligantes: neste caso, há um deslocamento para a região do vermelho dessa transição (efeito nefelauxético). O baricentro de energia da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow$

7F_0 para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) é igual a 579,39 nm ($\sim 17.259,53 \text{ cm}^{-1}$), enquanto que para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) é de 579,88 nm ($\sim 17.244,94 \text{ cm}^{-1}$), gerando um $[\Delta(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)] = 14,58 \text{ cm}^{-1}$. A explicação para este deslocamento da energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ se encontra na estrutura química dos ligantes nitrogenados bpy e 4,4'-dmbpy.

Este último ligante possui grupos metil ($-\text{CH}_3$) substituintes, nas posições 4,4' dos anéis piridínicos, provocando um efeito indutivo positivo (+I) principalmente nas posições *orto* e *para*, ou seja, sobre os átomos de nitrogênio que se coordenam ao íon Eu^{3+} . Esse aumento de densidade eletrônica sobre os átomos de N torna o ligante 4,4'-dmbpy mais básico do que o ligante 2,2'-bipiridina, aumentando o poder de coordenação. Ou seja, quanto maior o caráter covalente das ligações Eu-ligante, para menor energia a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ tende a se deslocar (Figura 37a-b).

Figura 37 - Primeira esfera de coordenação dos complexos: (a) $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) e (b) $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**), ilustrando a influência do grupo $-\text{CH}_3$ no deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (efeito nefelauxético) e aumento da polarizabilidade sobre os átomos de nitrogênio do ligante 4,4'-dmbpy.



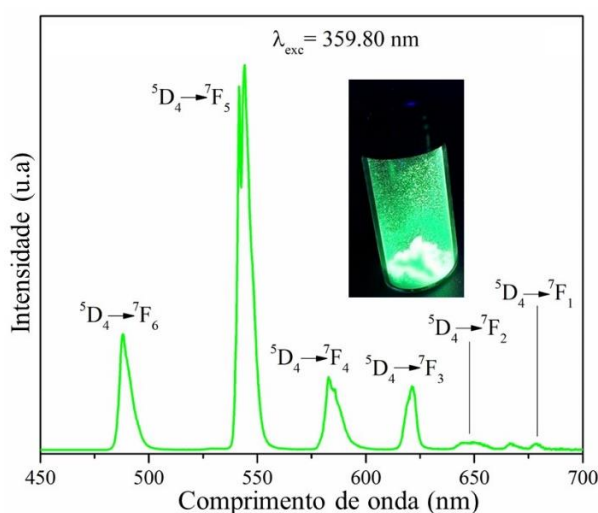
Fonte: A autora, 2023.

Esse efeito da estrutura do tipo de ligante já foi observado em trabalhos anteriores. Marques e colaboradores relataram a influência da posição dos grupos $-\text{CH}_3$ no deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, em ibuprofenatos de Eu^{3+} . Nesse caso foi possível construir uma escala empírica de covalência para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ e

[Eu₂(ibf)₆(5,5'-dmbpy)₂] (Oliveira *et al.*, 2018). Também foi possível discutir a influência dos ligantes ancilares no processo de transferência de energia. Outros resultados similares foram encontrados, nos complexos [Eu(Et₂NCS₂)₃(bpy)] e [Eu(Et₂NCS₂)₃(phen)], evidenciando mais uma vez que o grau de covalência em torno do íon Eu³⁺ depende da natureza do ligante nitrogenado (Faustino *et al.*, 2006). A razão entre as intensidades da transição hipersensitiva ⁵D₀ → ⁷F₂ e a transição ⁵D₀ → ⁷F₁ [$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$] é frequentemente utilizada como medida da assimetria em torno dos íons Eu³⁺. Tais valores são: 4,46 para [Eu₂(CETO)₆(bpy)₂] (**1**), 5,11 para [Eu₂(CETO)₆(phen)₂] (**7**) e 4,53 para o complexo [Eu₂(CETO)₆(4,4'-dmbpy)₂] (**4**), sugerindo que os complexos não possuem centro de inversão. Outra característica a se notar no espectro de emissão é a elevada intensidade da transição ⁵D₀ → ⁷F₄, o que pode sugerir a presença de sítios metálicos de Eu³⁺ próximos, como observado em uma estrutura homobimetálica.

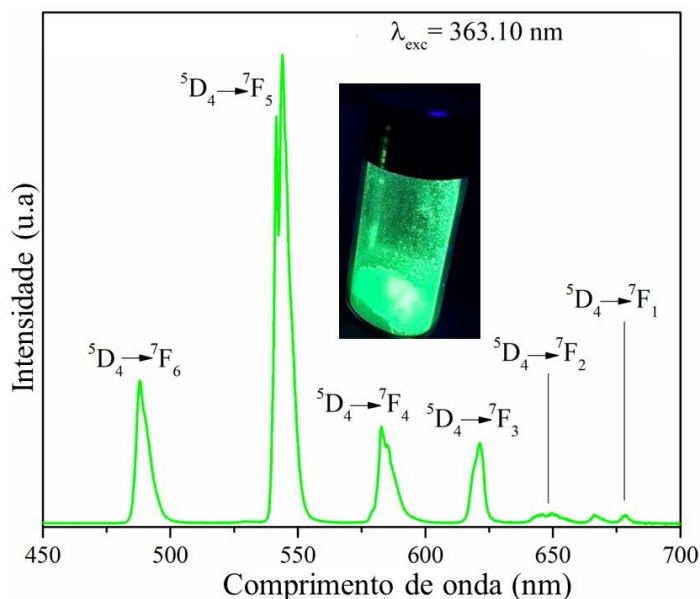
Nas Figuras 38, 39 e 40 são mostrados os espectros de emissão dos complexos [Tb₂(CETO)₆(bpy)₂] (**3**) [Tb₂(CETO)₆(4,4'-dmbpy)₂] (**6**) e [Tb₂(CETO)₆(phen)₂] (**9**), respectivamente, obtidos no estado sólido, na temperatura de 77K e com excitação no comprimento de onda de máxima absorção do sistema ligante de cada complexo.

Figura 38 - Espectro de emissão do complexo [Tb₂(CETO)₆(bpy)₂] (**3**) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição ⁵D₄ → ⁷F₅.



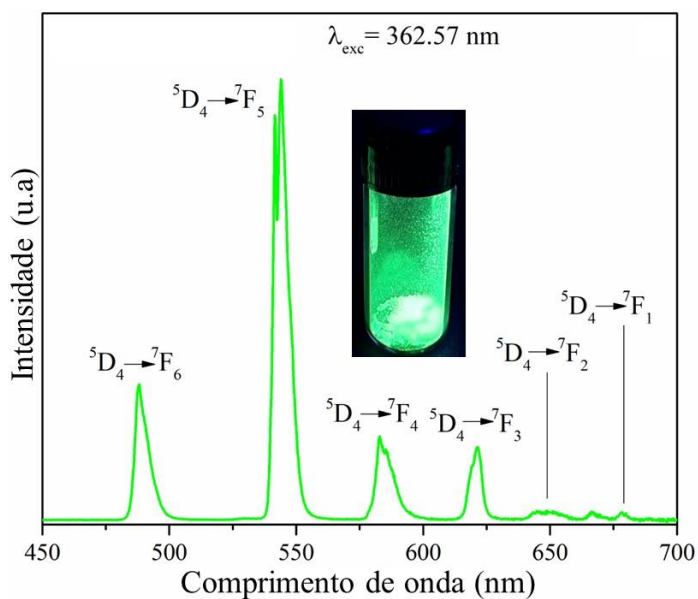
Fonte: A autora, 2023.

Figura 39 - Espectro de emissão do complexo [Tb₂(CETO)₆(4,4'-dmbpy)₂] (**6**) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição ⁵D₄ → ⁷F₅.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 40 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**9**) no estado sólido a 77 K, com destaque para a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$.



Fonte: A autora, 2023.

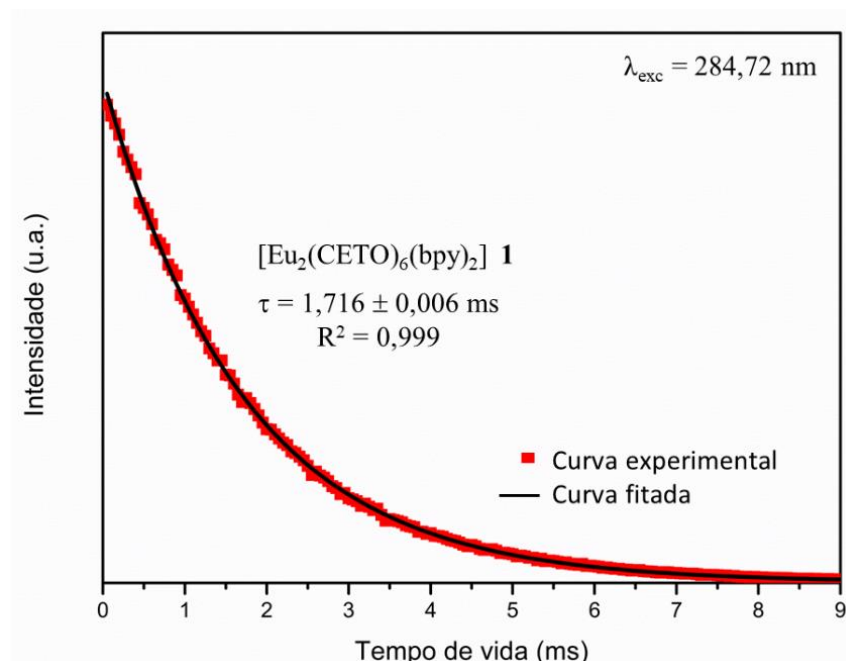
São observadas nos espectros as características transições intraconfiguracionais $4f^8$ pertencente ao íon Tb^{3+} , tais como: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (488,90 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (541,65 e 544,33 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (583,15 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (621,62 nm) de maiores intensidades, e aquelas de menores intensidades: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (647,84 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (679,02 nm). Essas bandas permanecem praticamente invariáveis em energia para os três compostos de Tb^{3+} , devido às

suas semelhanças estruturais. Tanto nos espectros de emissão dos cetoprofenatos de Eu^{3+} e Tb^{3+} não são observadas transições provenientes dos estados eletrônicos dos ligantes, sugerindo uma eficiente transferência de energia $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{ligantes}$.

4.6.2. Tempos de vida de decaimento e transferência de energia nos cetoprofenatos de Eu^{3+} e Tb^{3+}

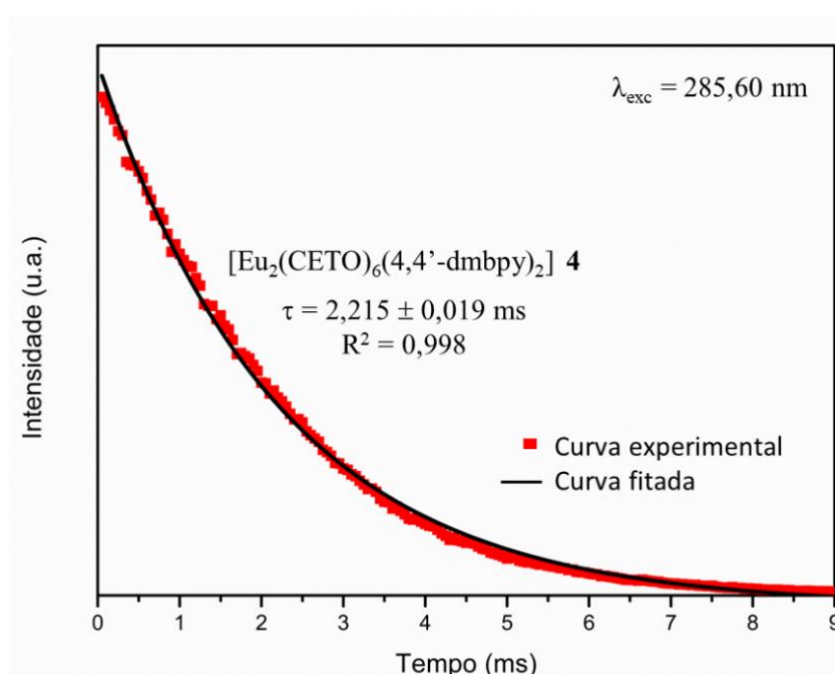
Os tempos de vida de decaimentos dos estados emissores dos cetoprofenatos de Eu^{3+} [$\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2$] (**1**), [$\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2$] (**4**) e [$\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2$] (**7**) são mostrados nas Figuras 41, 42 e 43. As curvas experimentais são ajustadas segundo um decaimento monoexponencial, de equação $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$, sugerindo que em cada composto existe apenas um tipo de sítio emissor, em concordância com os espectros de emissão. Os valores de tempo de vida encontrados foram $\tau = 1,716 \pm 0,006$ ms para (**1**), $\tau = 2,215 \pm 0,006$ ms para (**4**) e $\tau = 1,399 \pm 0,012$ ms para (**7**). As Figuras 44, 45 e 46 exibem as curvas de decaimento para os complexos [$\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2$] (**3**), [$\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2$] (**6**) e [$\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2$] (**9**), respectivamente. Seguindo a mesma linha de raciocínio discutida para os complexos de Eu^{3+} , todas as curvas de decaimento dos compostos de Tb^{3+} foram ajustadas a um decaimento monoexponencial, sugerindo a existência de apenas um tipo emissor de íon Tb^{3+} em cada composto, com valores: $\tau = 1,623 \pm 0,002$ ms para (**3**), $\tau = 1,713 \pm 0,009$ ms para (**6**) e $\tau = 1,584 \pm 0,003$ ms para (**9**). Um fato curioso, tanto para a série dos cetoprofenatos de Eu^{3+} quanto para a série dos de Tb^{3+} , são os respectivos complexos [$\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2$] (**4**) e [$\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2$] (**6**) apresentarem os maiores valores de tempos de vida, mesmo possuindo um maior número de osciladores do tipo $-\text{CH}_3$ (provenientes do ligante ancilar 4,4'-dmbpy).

Figura 41 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo [$\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2$] (**1**).



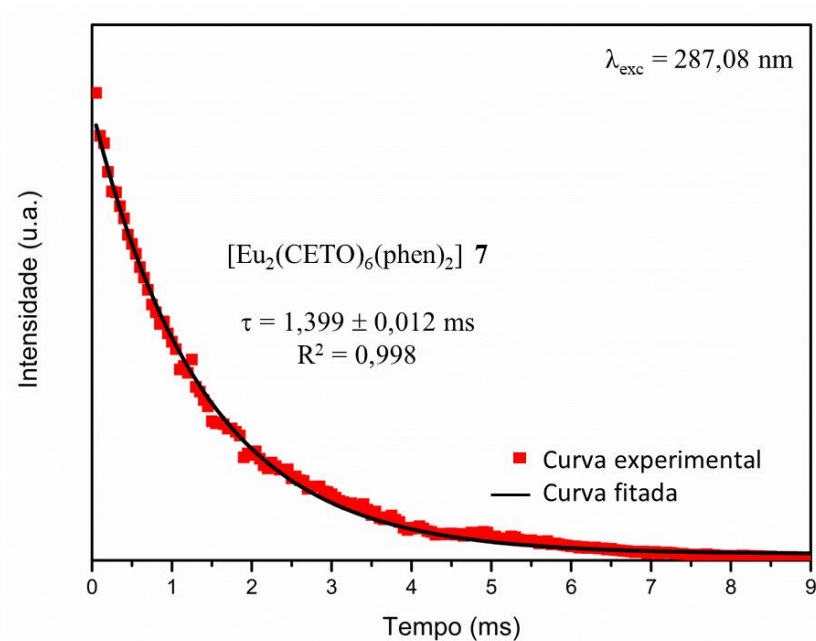
Fonte: A autora, 2023.

Figura 42 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**).



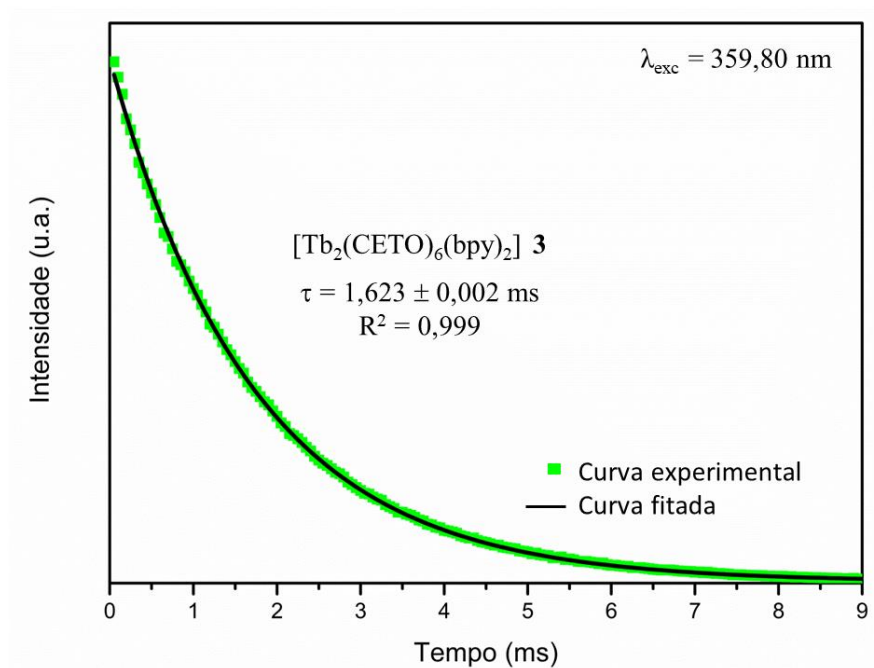
Fonte: A autora, 2023.

Figura 43 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (7).



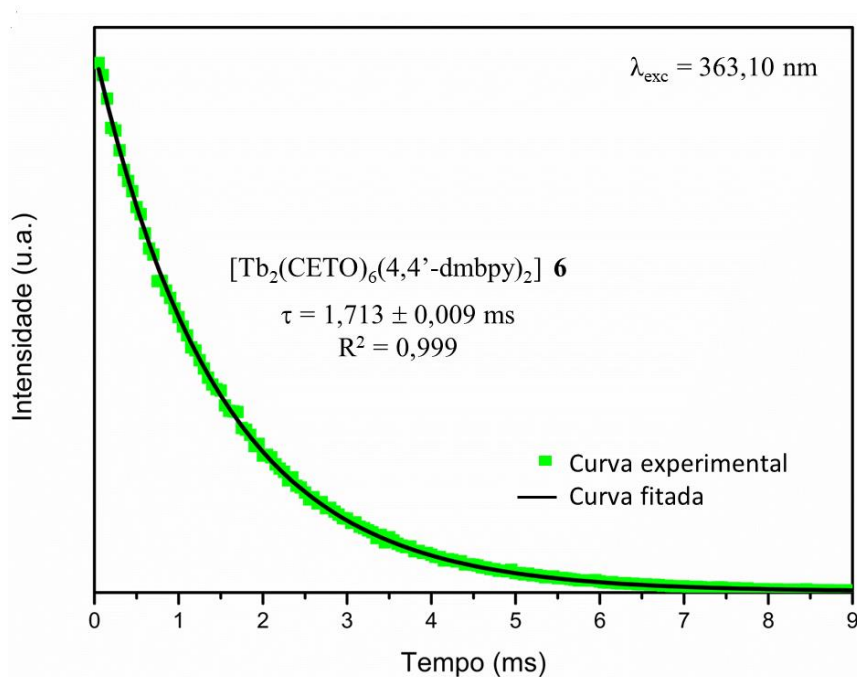
Fonte: A autora, 2023.

Figura 44 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (3).



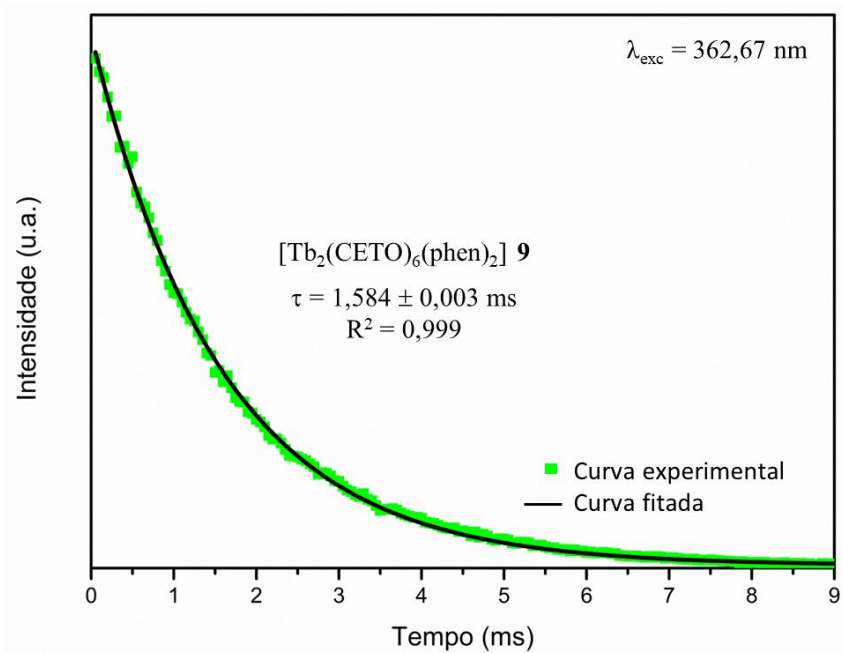
Fonte: A autora, 2023.

Figura 45 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**6**).



Fonte: A autora, 2023.

Figura 46 - Curva de decaimento da fotoluminescência para o complexo $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**9**).



Fonte: A autora, 2023.

4.6.3. Fosforescência dos complexos de Gd³⁺

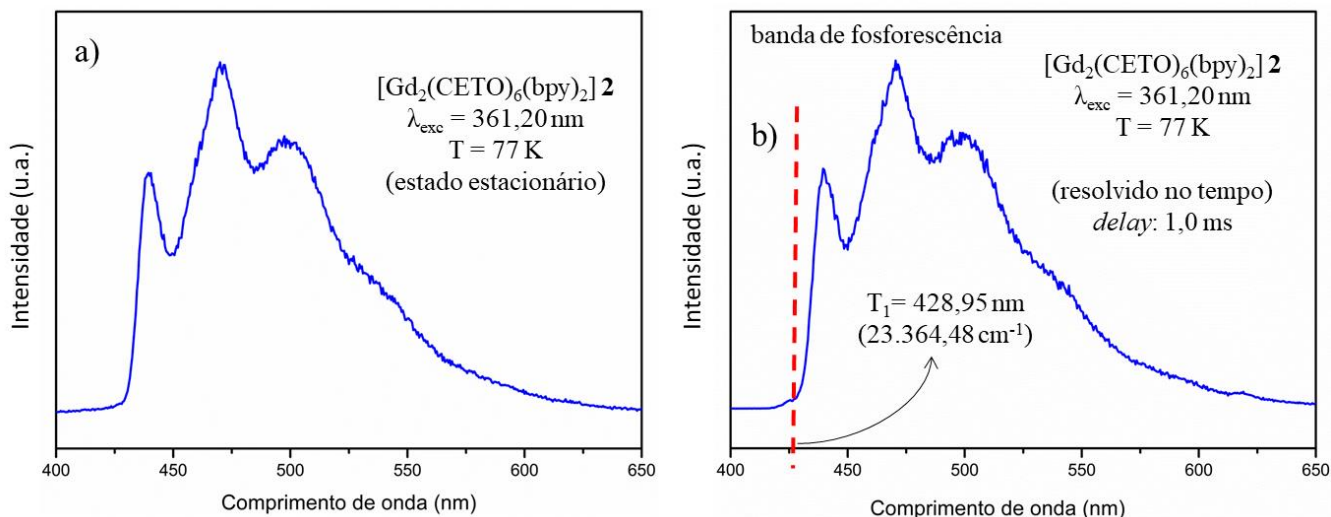
O principal objetivo da análise espectroscópica da fosforescência dos complexos isoestruturais de Gd³⁺ é a determinação da energia do estado tripleto (T₁) (George *et al.*, 2021). É a partir desse estado eletrônico que ocorre a transferência de energia intramolecular nos complexos, que resulta na emissão de luz (fotoluminescência). Logo, conhecendo-se a energia deste estado eletrônico, é possível estimar a possibilidade de transferência de energia e mensurar diversos parâmetros espectroscópicos, tais como: transferência (TE) e retro-transferência de energia (RTE) e taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}). O motivo dos complexos de Gd³⁺ serem utilizados para essa finalidade é por serem estruturalmente semelhantes aos complexos de Eu³⁺ e Tb³⁺ (raio iônico muito semelhante) e, além disso, dificilmente ocorre transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo nesses sistemas. Isso é explicado pelo fato de que o nível emissor de mais baixa energia no íon Gd³⁺ (⁶P_{7/2}) se encontra aproximadamente 32.000 cm⁻¹ acima de seu estado fundamental, com energia mais elevada que o primeiro estado excitado tripleto (T₁) da maioria dos ligantes orgânicos, de modo que a transferência de energia intramolecular não ocorra em termos energéticos (Taydakov *et al.*, 2020). Dizemos, portanto, que os complexos de Gd³⁺ são “bons mimetizadores” para os complexos de Eu³⁺ e Tb³⁺.

Sendo assim, ao serem excitados, quem emite energia é o sistema ligante, que aparece como largas bandas na região do ultravioleta. Nesse caso, o que ocorre é a fosforescência do ligante, onde o valor da energia do estado tripleto (T₁) é determinado a partir da transição 0-0 fônon (localizada no início da banda de fosforescência), obtida a partir do espectro de emissão, a 77 K (temperatura do N₂ líquido) (Rodrigues *et al.*, 2023). Com o intuito de determinar a energia da transição 0-0 fônon dos complexos Gd³⁺ com a maior precisão possível, foram obtidos espectros de fosforescência resolvidos no tempo, que consiste na aplicação de um *delay* (geralmente na ordem de milissegundos) entre os processos de excitação e de emissão. Esse procedimento é realizado para eliminar a banda de fluorescência, uma vez que esse processo consiste em um decaimento mais rápido. Dessa forma, resta apenas a banda de fosforescência, permitindo que a energia seja determinada de forma mais precisa (Tanner *et al.*, 2022).

Os espectros de fosforescência dos complexos de Gd³⁺ no estado estacionário e resolvido no tempo foram obtidos após excitações em 361,20 nm (bpy), 360,34 nm (4,4’-

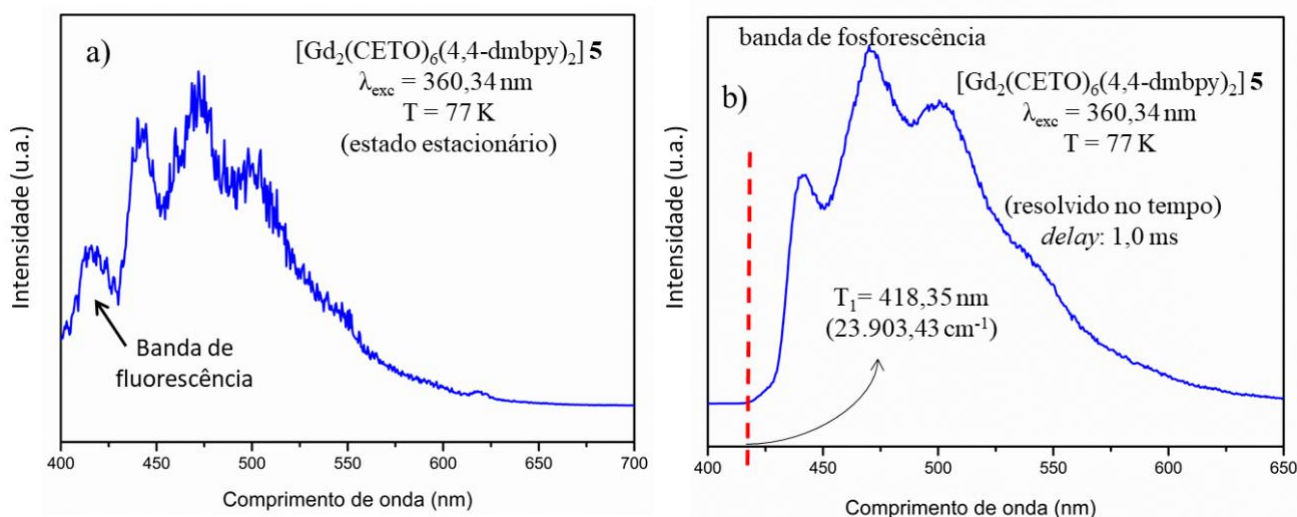
dmbpy) e 362,22 nm (phen), e com delay 1,0 ms, como pode ser visto nas Figuras 47, 48 e 49, respectivamente.

Figura 47 - Espectros de fosforescência do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**2**) obtidos na temperatura de 77 K: a) no estado estacionário e b) com delay de 1,0 ms.



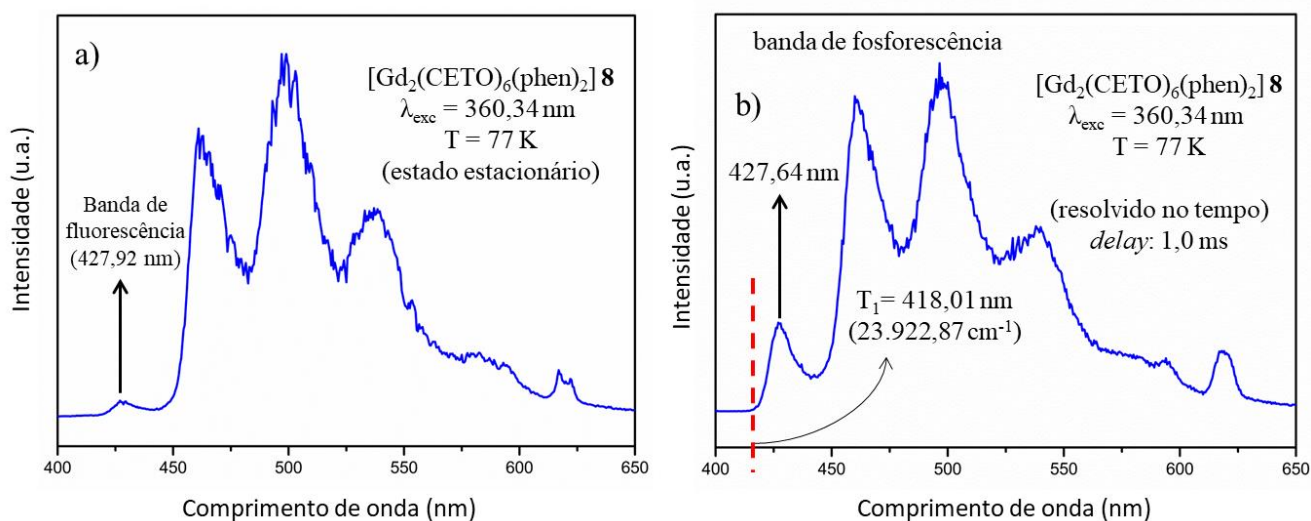
Fonte: A autora, 2023.

Figura 48 - Espectro de fosforescência do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**5**) obtido na temperatura de 77 K: a) no estado estacionário e b) com delay de 1,0 ms.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 49 - Espectro de fosforescência do complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**8**) obtido na temperatura de 77 K: a) no estado estacionário e b) com delay de 1,0 ms.



Fonte: A autora, 2023.

Com a análise dos espectros, foi possível observar uma larga banda, associada à transição $T_1 \rightarrow S_0$, correspondente à fosforescência dos ligantes. O início dessa banda de emissão, nos espectros resolvidos no tempo, é atribuído à transição 0-0 fônon, a partir da qual é determinada a energia do estado tripleto do ligante. Essa transição é apenas eletrônica, ou seja, ocorre entre dois níveis vibracionais de mais baixa energia situados em dois estados eletrônicos diferentes (Zhang *et al.*, 2021).

Não há diferenças significativas no modo de aquisição dos espectros (estado estacionário ou resolvido no tempo) para o composto $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2] \mathbf{(2)}$ (Figura 47a e 47b): o estado tripleto deste sistema foi estimado a partir da transição 0-0 fônon em 428,95 nm ($\sim 23.364,48 \text{ cm}^{-1}$). A aquisição do espectro de fosforescência resolvido no tempo foi especialmente relevante para o composto $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2] \mathbf{(5)}$ (Figura 48b). Neste espectro ocorre o desaparecimento da banda de fluorescência centrada em 416,35 nm (ver Figura 48a). A energia do estado tripleto foi obtida a partir do início da banda de fosforescência, em 418,35 nm ($\sim 23.903,43 \text{ cm}^{-1}$). No espectro obtido no estado estacionário para o complexo $[\text{Gd}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2] \mathbf{(8)}$ (Figura 49a) podemos observar uma banda de baixa intensidade em 427,92 nm, que inicialmente foi atribuída a um processo de fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$). Ao se obter o espectro de emissão resolvido no tempo (Figura 49b), ocorreu a permanência e um aumento na intensidade dessa banda (centrada em 427,64 nm), evidenciando se tratar de uma transição ($T_1 \rightarrow S_0$). Assim, a energia do estado tripleto foi estimada em 418,01 nm ($\sim 23.922,87 \text{ cm}^{-1}$). Por fim, é importante ressaltar que todos os estados tripletos determinados se encontram em uma maior energia quando comparado aos estados emissores do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_1 \sim 19.027 \text{ cm}^{-1}$ e $^5\text{D}_0 \sim 17.293 \text{ cm}^{-1}$) e Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \sim 20.566$

cm⁻¹) (Carnal, 1995), comprovando a transferência de energia intramolecular nesses complexos. Através de uma breve análise fica bastante claro a equivalência das estruturas calculadas pelo método Sparkle/RM1 com dados analíticos e espectroscópicos. A Tabela 11 exibe uma comparação entre os parâmetros espectroscópicos experimentais e aqueles calculados para os três cetoprofenatos de Eu³⁺. Os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) estão em excelente concordância com aqueles obtidos a partir dos espectros de emissão. Ainda, os valores de Ω_2 entre tais compostos de Eu³⁺ são bastante próximos, evidenciando que os três complexos possuem estruturas bastante semelhantes, como já esperado. Além dos valores aproximados dos parâmetros Ω_2 para os complexos supracitados, os valores das taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) também são próximos, sugerindo semelhantes mecanismos de transferência de energia nesses sistemas. De fato, os respectivos valores de energia dos estados tripletos (T_1) são próximos: 23.364,48 cm⁻¹ (experimental)/23.018,70 cm⁻¹ (calculado) para [Eu₂(CETO)₆(bpy)₂] (**1**), 23.908,43 cm⁻¹ (experimental)/23.959,20 cm⁻¹ (calculado) para [Eu₂(CETO)₆(4,4'-dmbpy)₂] (**4**) e 23.922,87 cm⁻¹ (experimental)/23.754,60 cm⁻¹ (calculado) para [Eu₂(CETO)₆(phen)₂] (**7**).

Tabela 11 - Parâmetros calculados e experimentais de intensidade (Ω_2 , Ω_4 , e Ω_6), taxas de decaimento radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) para os complexos [Eu₂(CETO)₆(bpy)₂] (**1**), [Eu₂(CETO)₆(4,4'-dmbpy)₂] (**4**) e [Eu₂(CETO)₆(phen)₂] (**7**).

[Eu ₂ (CETO) ₆ (bpy) ₂] (1)	Ω_2 (cm ²)	Ω_4 (cm ²)	Ω_6 (cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	5,50	1,73	---	244,00	337,39	1,716	41,97	---
Sparkle/PM3	5,49	1,74	0,0281	240,38	341,01	---	41,35	40,93
[Eu ₂ (CETO) ₆ (4,4'-dmbpy) ₂] (4)	Ω_2 (cm ²)	Ω_4 (cm ²)	Ω_6 (cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	5,78	1,96	---	256,72	195,77	2,215	56,73	---
Sparkle/PM3	5,78	1,97	0,0223	252,56	199,92	---	55,82	48,76
[Eu ₂ (CETO) ₆ (phen) ₂] (7)	Ω_2 (cm ²)	Ω_4 (cm ²)	Ω_6 (cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	5,52	1,74	---	244,98	474,45	1,399	34,05	---
Sparkle/PM3	5,52	1,74	0,0196	241,27	478,15	---	33,54	26,45

Fonte: A autora, 2023.

As maiores taxas de decaimento não-radiativo (A_{nrad}) ocorre no sistema $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**), sendo quase quatro vezes maior do que a observada no composto $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**), levando a um maior valor de tempo de vida (τ) neste último. A Tabela 12 exibe os valores das taxas de transferência (W_{ET}) e retro-transferência (W_{BT}) de energia para os complexos (**1**), (**4**) e (**7**). As taxas de transferência de energia $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) são quatro ordens de grandeza maior do que aquelas observadas para os outros dois cetoprofenatos de Eu^{3+} . Essa observação pode ser relacionada com a chamada regra empírica de Latva (Latva *et al.*, 1997). Essa regra leva em consideração a diferença de energia entre o estado T_1 do sistema ligante e o nível emissor ${}^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} : para tais compostos, existe um *gap* $[\Delta(T_1 - {}^5\text{D}_0)] \sim 2.500 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ ideal para uma eficiente transferência de energia.

Tabela 12 - Valores calculados das taxas de transferência de energia (W_{ET}) e retro-transferência de energia (W_{BT}) para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**), $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**).

$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (1)	$W_{\text{ET}} (\text{s}^{-1})$		$W_{\text{BT}} (\text{s}^{-1})$	
Sparkle/PM3	$S_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	$1,46 \times 10^2$	${}^5\text{D}_4 \rightarrow S_1$	$3,90 \times 10^{-12}$
	$T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	$2,00 \times 10^9$	${}^5\text{D}_1 \rightarrow T_1$	9,69
	$T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	$1,27 \times 10^9$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow T_1$	$1,51 \times 10^{-3}$
$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (4)	$W_{\text{ET}} (\text{s}^{-1})$		$W_{\text{BT}} (\text{s}^{-1})$	
Sparkle/PM3	$S_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	$6,77 \times 10^1$	${}^5\text{D}_4 \rightarrow S_1$	$5,00 \times 10^{-14}$
	$T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	$4,88 \times 10^5$	${}^5\text{D}_1 \rightarrow T_1$	$2,00 \times 10^{-5}$
	$T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	$2,50 \times 10^5$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow T_1$	$3,27 \times 10^{-9}$
$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (7)	$W_{\text{ET}} (\text{s}^{-1})$		$W_{\text{BT}} (\text{s}^{-1})$	
Sparkle/PM3	$S_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	9,74	${}^5\text{D}_4 \rightarrow S_1$	$5,54 \times 10^{-14}$
	$T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	$2,55 \times 10^5$	${}^5\text{D}_1 \rightarrow T_1$	$3,62 \times 10^{-5}$
	$T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	$1,37 \times 10^5$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow T_1$	$4,76 \times 10^{-9}$

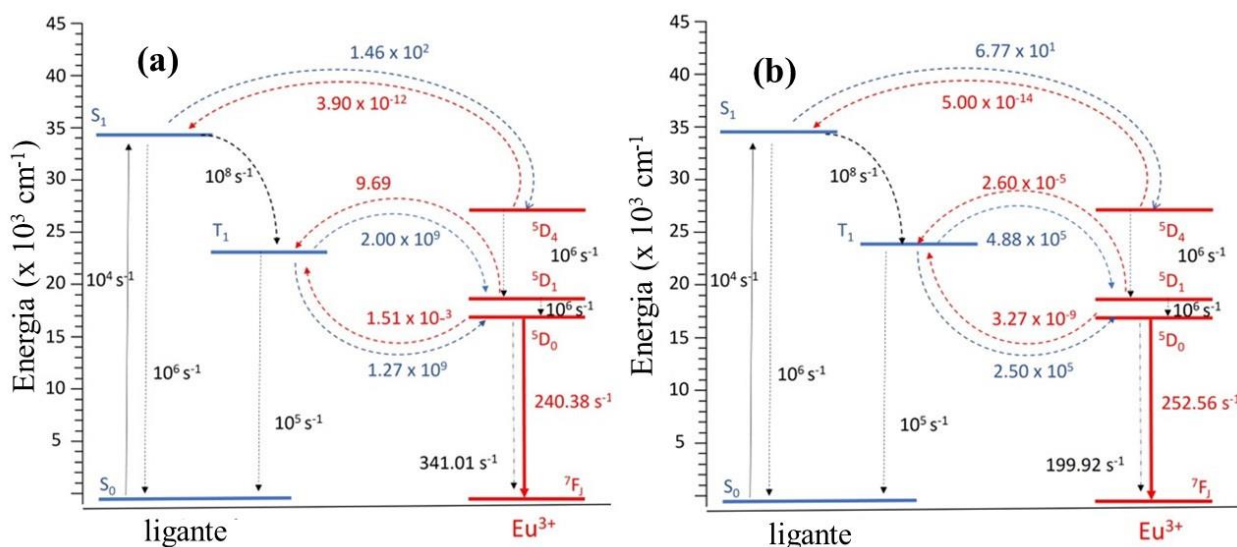
Fonte: A autora, 2023.

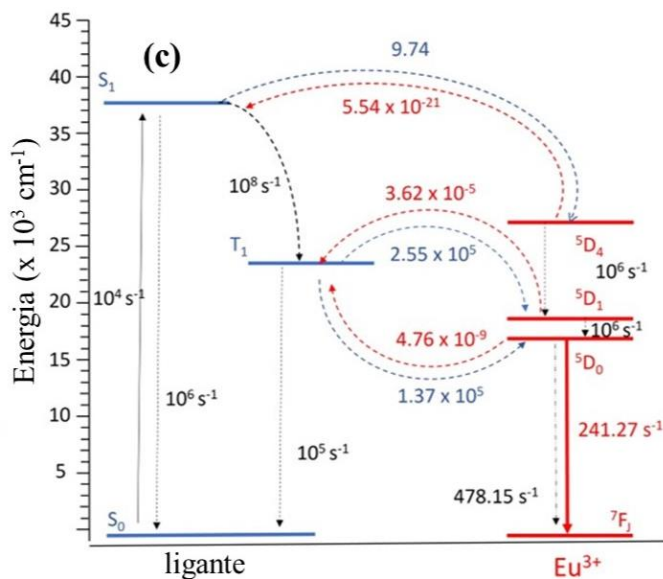
No composto $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**), $[\Delta(\text{T}_1 - {}^5\text{D}_0)] = 6.104,95 \text{ cm}^{-1}$, para o composto $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**), $[\Delta(\text{T}_1 - {}^5\text{D}_0)] = 6.658,49 \text{ cm}^{-1}$ e para o composto $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**), $[\Delta(\text{T}_1 - {}^5\text{D}_0)] = 6.660,36 \text{ cm}^{-1}$. Dessa forma, o maior valor das taxas de transferência de energia $\text{T}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e $\text{T}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ calculadas para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) estão de acordo com a melhor condição de ressonância entre o nível emissor ${}^5\text{D}_0$ (do íon Eu^{3+}) e o estado T_1 . Ainda nessa linha de raciocínio, o composto $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**), com o maior valor de $[\Delta(\text{T}_1 - {}^5\text{D}_0)]$, possui as menores taxas de retro-transferência (W_{BT}) de energia quando comparado ao complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**). É escasso o estudo fotofísico detalhado de compostos de coordenação de lantanídeos contendo anti-inflamatórios não esteroidais, o que não nos permite comparações a um nível mais detalhado. Gálico e colaboradores sintetizaram, caracterizaram e promoveram o estudo das propriedades anti-inflamatórias de cetoprofenatos de fórmula geral $[\text{ML}_3]$ (onde $\text{M} = \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ e Y^{3+} ; $\text{M} = \text{ânion cetoprofenato}$) (Gálico *et al.*, 2014). Em outro trabalho, Lahoud e colaboradores promoveram um estudo fotofísico mais detalhado do complexo $[\text{Eu}(\text{CETO})_3(\text{H}_2\text{O})]$, revelando que o espectro de emissão deste composto possui forte dependência com a temperatura, mas com uma baixa eficiência quântica de emissão (Lahoud *et al.*, 2016). É interessante notar que não existe na literatura cetoprofenatos de lantanídeos contendo ligantes ancilares, como os estudados neste trabalho. Tais ligantes, além de serem eficientes na sensibilização dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , saturam a primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo, impedindo a coordenação de moléculas de água e consequentemente resultando em complexos altamente luminescentes. Nosso grupo tem reportado uma série de trabalhos de complexos de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} contendo anti-inflamatórios não esteroidais (ibuprofeno (Oliveira *et al.*, 2017, 2018) e naproxeno (Gomes *et al.*, 2019)) com diferentes tipos de ligantes ancilares, provando o aumento na eficiência quântica de emissão dos compostos contendo esses ligantes nitrogenados, quando comparados aos compostos contendo somente o ânion carboxilato. Tais complexos possuem potencial para serem testados como agentes anti-inflamatórios (Gálico *et al.*, 2014) e ainda como marcadores biológicos (Maturi *et al.*, 2019).

As eficiências quânticas de emissão dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**), $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**) são $\eta = 41,9,7\%$, $\eta = 56,73\%$ e $\eta = 34,05\%$, respectivamente. O maior valor de eficiência quântica foi encontrado no complexo (**4**), o que pode ser explicado pelo seu maior tempo de vida ($\tau = 2,215 \pm 0,006 \text{ ms}$) e através de suas menores taxas de decaimento não-radiativo ($A_{\text{nrad}} = 195,77 \text{ s}^{-1}$). Todos os valores de

eficiência quântica dos complexos em estudo são consideravelmente maiores do que o reportado para o complexo $[\text{Eu}(\text{CETO})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (Lahoud *et al.*, 2016). Essa característica torna tais compostos melhores dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) do que os reportados na literatura e, conseqüentemente, promissores no campo da marcação biológica. A Figura 50 (a-c) exibe os diagramas de transferência de energia para os complexos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**), $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**), respectivamente, com os seus principais canais de transferência de energia intramolecular (ver também Tabela 12). Nos diagramas, as setas pontilhadas indicam os processos não radiativos, enquanto que as setas cheias indicam os processos radiativos.

Figura 50 - Diagramas de transferência de energia para os cetoprofenatos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (a), $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (b) e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (c), mostrando os possíveis canais de transferência de energia.



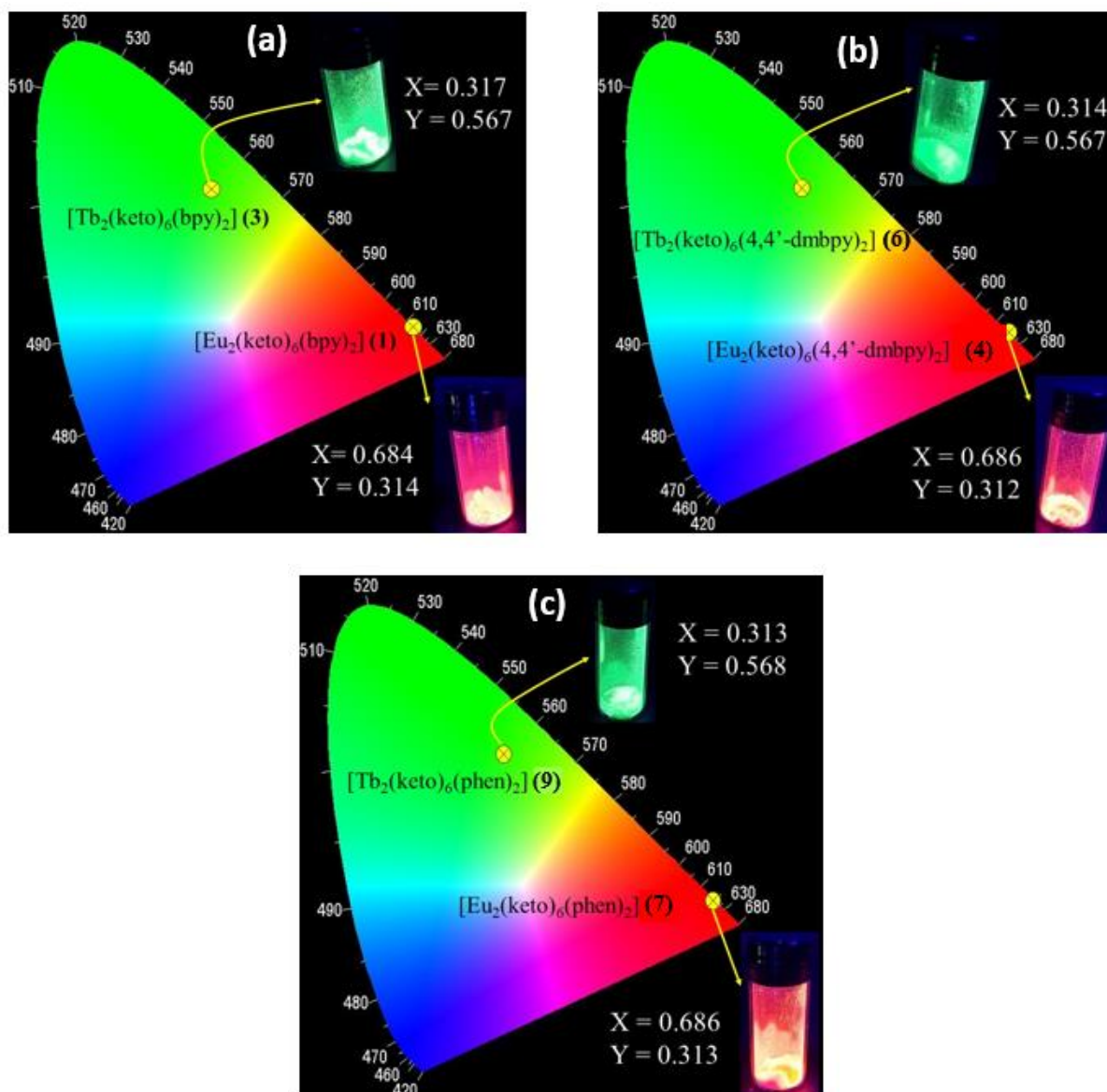


Fonte: A autora, 2023.

4.6.4. Diagramas de cromaticidade (CIE)

A pureza das cores de emissão dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} foram avaliadas através de diagramas de cromaticidade CIE (*Commision Internationale I'Eclairage*). A partir dos espectros de emissão são obtidas as chamadas coordenadas de cromaticidade X e Y. Nesse diagrama, quanto mais próximos do vértice do diagrama se localizar tais coordenadas, maior a monocromaticidade da emissão do complexo. As cores fundamentais (azul, verde e vermelho) estão localizadas nos vértices do diagrama e no centro do diagrama se localiza a cor branca. As Figuras 51, 52 e 53 exibem os digramas de cromaticidade para os pares de complexos $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ contendo os mesmos ligantes N,N'-doadores: $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) / $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**3**), $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) / $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**6**) e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**) / $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**9**). As coordenadas de cromaticidade dos complexos são exibidas na Tabela 13.

Figura 51 - Diagrama CIE para: (a) $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) e $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**3**); (b) $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) e $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**6**); (c) $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**) e $[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**9**).



Fonte: A autora, 2023.

Tabela 13 - Coordenadas de cromaticidade dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Complexos	Coordenadas	
	X	Y
$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (1)	0,684	0,314
$[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (3)	0,317	0,567
$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (4)	0,686	0,312
$[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (6)	0,314	0,567
$[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (7)	0,685	0,313
$[\text{Tb}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (9)	0,313	0,568

Fonte: A autora, 2023.

Através dos dados apresentados na Tabela 13 e dos diagramas de cromaticidade, pode-se notar que os complexos de Eu^{3+} apresentaram suas coordenadas (X, Y) muito semelhantes e próximas dos vértices dos diagramas, resultando em uma emissão de elevado caráter monocromático vermelha. Os complexos de Tb^{3+} também apresentaram suas coordenadas de cromaticidade muito próximas e emissão verde. Com isso, esses novos complexos atuam como eficientes Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), produzindo emissões altamente monocromáticas e intensas, o que é de suma importância em ensaios biológicos para o reconhecimento de anti-inflamatórios não esteroidais como o cetoprofeno (Egorova *et al.*, 2015), na construção de displays e marcadores químicos.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados três novas séries de complexos de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , derivados do anti-inflamatório não esteroide cetoprofeno e três diferentes ligantes ancilares. Os nove compostos de coordenação possuem fórmulas gerais $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) – (**3**), $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) – (**6**) e $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**) – (**9**) sendo totalmente caracterizados através de diferentes técnicas analíticas e espectroscópicas, sugerindo uma estrutura homobimetálica, típica de monocarboxilatos de lantanídeos contendo ligantes nitrogenados. Os dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman indicaram os modos de coordenação do ligante cetoprofenato e a presença dos ligantes ancilares bpy, 4,4'-dmbpy e phen, através do modo de deformação fora do plano $[\delta_{\text{o,p}}(\text{CH})]$ dos anéis piridínicos. As curvas TG indicam que não estão presentes moléculas de água ou etanol na estrutura desses compostos, com a maior estabilidade térmica sendo encontrada para os complexos da série $[\text{Ln}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**) – (**9**), possivelmente devido à maior rigidez estrutural do ligante ancilar phen.

Os compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} se apresentaram altamente fotoluminescentes e com as características transições intraconfiguracionais 4f-4f. No caso dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) foi possível estabelecer um maior grau de covalência para o composto (**4**), devido ao efeito indutivo dos grupos $-\text{CH}_3$ (+I), aumentando a polarizabilidade dos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos. Os espectros de fosforescência dos complexos isoestruturais de Gd^{3+} mostraram que o estado tripleto do

sistema ligante se encontra em perfeita condição para uma excelente transferência de energia aos estados emissores dos íons Eu^{3+} ($^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$) e Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$). Todas as curvas de tempo de vida foram ajustadas a um decaimento monoexponencial, indicando que em todos os compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} existe apenas um tipo de sítio emissor. Através dos cálculos teóricos obtidos pelo método Sparkle/RM1, foram calculados os diferentes parâmetros espectroscópicos (A_{rad} , A_{nrad} , $\% \eta$, Ω_2 e Ω_4), estando em excelente concordância com aqueles obtidos experimentalmente, reforçando as estruturas propostas neste trabalho. O maior valor de eficiência quântica ($\eta = 56,73\%$) foi encontrado no complexo **(4)**, o que pode ser explicado pelo seu maior tempo de vida ($\tau = 2,215 \pm 0,006$ ms) e através de suas menores taxas de decaimento não-radiativo ($A_{\text{nrad}} = 19,77 \text{ s}^{-1}$). Vale ressaltar que, todos os valores de eficiência quântica dos complexos em estudo são consideravelmente maiores do que aquele encontrado para o complexo $[\text{Eu}(\text{CETO})_3(\text{H}_2\text{O})]$ reportado na literatura, que é $\eta = 2,1\%$ (Lahoud *et al.*, 2016). Não existem exemplos na literatura de cetoprofenatos de lantanídeos contendo ligantes ancilares, fazendo com que este trabalho preencha uma lacuna importante na investigação desses promissores compostos, que podem atuar tanto como poderosos agentes anti-inflamatórios quanto como marcadores biológicos.

PERSPECTIVAS:

- Dentre os complexos sintetizados neste trabalho, três deles ($[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$) se mostraram com elevada eficiência quântica de emissão, o que os tornam promissores em aplicação biomédica, principalmente como marcadores biológicos. Para isso, é necessário seguir os seguintes passos: testar a toxicidade e capacidade anti-inflamatória desses complexos e, feito isso, proceder com os testes de marcação.

- Finalização e publicação do estudo teórico ressaltando os parâmetros termodinâmicos de formação dos complexos sintetizados através de cálculos DFT, que está

sendo realizado sob supervisão do coorientador deste trabalho, o Professor Dr. Leonardo Aparecido de Souza.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, V. Design and synthesis of macrocyclic ligands and their complexes of lanthanides and actinides. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 2, p. 273–342, 1995.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, p. 1–45, 2015.
- BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 5, p. 2729–2755, 2010.
- CARBONE, C. *et al.* The safety of ketoprofen in different ages. *Journal of Pharmacology and Pharmacotherapeutics*, v. 4, p. 99–103, 2013.
- CARNAL, W. T. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of trivalent lanthanides in LaF₃. *Energy*, p. 195, 1995.

CARNALL, W. T., CROSSWHITE, H. M. Energy structure and transitions probabilities in LnF_3 of the trivalent lanthanides. Lemont: Argonne National Laboratory Report, p.195, 1978. Technical Report.

CARNEIRO NETO, A. N. *et al.* Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: a critical review and recent advances. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, v. 56, p. 55–162, 2019.

CHAI, W. J. *et al.* Fluorescence enhancement of lanthanide(III) perchlorate by 1,10-phenanthroline in bis(benzoylmethyl) sulfoxide complexes and luminescence mechanism. *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 2, p. 225–230, 2011.

COTTON, S. A. Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. *Comptes Rendus Chimie*, v.8, n. 2, p. 129-145, 2005.

COTTON, S. A. Lanthanide and actinide chemistry. Oakham: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

COTTON, S. A.; Raithby, P. R. Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 30, p. 220-231, 2017.

BETTENCOURT-DIAS, A. *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, Reno, v.1, 2014.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 33, p. 227–250, 1980.

DUTRA, J. D. L. *et al.* Sparkle/PM7 lanthanide parameters for the modeling of complexes and materials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 9, n. 8, p. 3333–3341, 2013.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC. Lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. *Journal of Computational Chemistry*, v. 35, n. 10, p. 772–775, 2014.

EGOROVA, A. V. *et al.* Determination of a series of nonsteroidal anti-inflammatory drugs using the sensitized luminescence of lanthanides. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 70, n. 4, p. 440–449, 2015.

FAUSTINO, W. M. *et al.* Photoluminescence of europium(III) dithiocarbamate complexes: Electronic structure, charge transfer and energy transfer. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 7, p. 2510–2516, 2006.

FILHO, M. A. M. *et al.* Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Advances*, v. 3, n. 37, p. 16747–16755, 2013.

FILHO, M. A. M. *et al.* RM1 model for the prediction of geometries of complexes of the trications of Eu, Gd, and Tb. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, n. 8, p. 3031–3037, 2014.

FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Modeling rare earth complexes: Sparkle/AM1 parameters for thulium (III). *Chemical Physics Letters*, v. 411, n. 1–3, p. 61–65, 2005a.

FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). *Inorganic Chemistry*, v. 44, n. 9, p. 3299–3310, 2005b.

FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Modeling rare earth complexes: Sparkle/PM3 parameters for thulium(III). *Chemical Physics Letters*, v. 425, n. 1–3, p. 138–141, 2006.

FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Suplementar information - Sparkle / PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La (III) to Lu (III). *J. Chem. Theory Comput*, v. 6, n. 6, p. 2019–2023, 2010.

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

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. Breve discussão histórica sobre a "Descoberta" dos lantanídeos e sua relação com as teorias de luz e cores de Maxwell e Einsten. *História da Química*, v. 38, 2015.

GEORGE, M. R. *et al.* Modified pyridine-2,6-dicarboxylate acid ligands for sensitization of near-infrared luminescence from lanthanide ions ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$). *Journal of Luminescence*, v. 230, n. October 2020, 2021.

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. 121f. 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.

GOMES, E. M. *et al.* Two highly photoluminescent Eu^{3+} β -diketonates complexes with ϵ -caprolactam as ancillary ligands: From synthesis to the first example as gunshot residue markers. *Optical Materials*, v. 137, 2023.

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

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

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, v. 127, n. 3,

p. 750–761, 1962.

KARIAKA, N. S. *et al.* Eu³⁺ and Tb³⁺ coordination compounds with phenyl-containing carbacylamidophosphates: comparison with selected Ln³⁺ β-diketonates. *Frontiers in Chemistry*, v. 11, p. 1–21, 2023.

KUCZYNSKA, J.; NIERADKO-IWANICKA, B. Future prospects of ketoprofen in improving the safety of the gastric mucosa. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, v. 139, 2021.

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.

LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005.

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

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

MARQUES, L. F. *Novos complexos de lantanídeos contendo ânions carboxilatos e ligantes nitrogenados: busca por novos dispositivos moleculares conversores de luz*. 2014. 255f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.

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.

MATURI, F. E. *et al.* Luminescent mesoporous silica nanohybrid based on drug derivative terbium complex. *Materials*, v. 12, n. 6, 2019.

MESSLER, G.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. *Inorganic Chemistry*. 5. ed. [S.l.: s.n.], 2008. p. 405–412.

MOELLER, T. *Coordination chemistry of the lanthanide elements: one hundred years of development and understanding*. [S.l.: s.n.], 1967.

NEESE, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.

OLIVEIRA, T. C. *et al.* 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.

OLIVEIRA, T. C. *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, n. May 2017, p. 747–759, 2018.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.

PEARSON, R. G., PARR, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal American Chemical Society*, v. 105, n. 26, p. 7512 - 7516, 1983.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: fundamental principles. *Journal of Chemical Education*, v. 45, n. 9, p. 581–587, 1968.

RODRIGUES, F. S. *et al.* Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies of the new lanthanide complexes. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 296, 2023.

ROSENTAL, S. 30. Terras Raras. *Rochas e Minerais Industriais - CETEM*, p. 629–653, 2005.

SANDOVAL, A. C. *et al.* The indiscriminated use of non-steroid anti-inflammatory (Nsaid). *Revista Científica Da Faculdade De Educacao E Meio Ambiente*, v. 8, n. 2, p. 165–176, 2017.

SANTOS, G. L. *et al.* A relation between the structural diversity and photoluminescent properties in three new classes of Eu³⁺ hydrocinnamate complexes containing N,N-bidentate and N,N,N-tridentate ancillary ligands. *Journal of Luminescence*, v. 239, 2021.

SEN, Z. *et al.* A new method of deducing atomic spectroscopic terms: the method of number arrangement. *Journal of Chemical Education*, v. 68, n. 3, p. 205–207, 1991.

SILVA, J. P. O. *et al.* Exploring the intense lanthanide luminescence and high thermal stability in a new mixed Eu³⁺/Tb³⁺organic framework series for marking in gunshot residues. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 126, n. 38, p. 16568–16577, 2022.

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.

SOUZA, L. A. *et al.* Structure and stability of Eu³⁺ complexes derivatives from non-steroidal

anti-inflammatory drug ibuprofen through a DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1209, p. 113602, 2022.

TANNER, P. A. *et al.* Energy transfer mechanism and quantitative modeling of rate from an antenna to a lanthanide ion. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 126, n. 41, p. 7418–7431, 2022.

TAYDAKOV, I. V. *et al.* Synthesis, crystal structure and photophysical properties of mixed-ligand lanthanide complexes with 1,3-diketonates bearing pyrazole moieties and 1,10-phenanthroline. *Inorganica Chimica Acta*, v. 513, p. 119922, 2020.

TOLEDO, M. C. M.; 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.

WANG, L. *et al.* Review on the electroluminescence study of lanthanide complexes. *Advanced Optical Materials*, v. 7, n. 11, p. 1–49, 2019.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. *The Journal of Chemical Physics*, v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942.

WHELAN, É. *et al.* Tuning photoactive metal–organic frameworks for luminescence and photocatalytic applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 437, 2021.

ZHANG, M. *et al.* A highly efficient and durable fluorescent paper produced from bacterial cellulose/Eu complex and cellulosic fibers. *Nanomaterials*, v. 9, n. 9, p. 1–10, 2019.

ZHANG, Y. *et al.* Determination of triplet state energy and the absorption spectrum for a lanthanide complex. *Journal of Physical Chemistry*, v. 125, n. 13, p. 7022–7033, 2021.

MATERIAL SUPLEMENTAR

ANEXO A – Coordenadas atômicas esféricas, obtidas através do modelo RM1, relativas aos complexos $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**), $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**) e $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ (**7**), fator g e polarizabilidade (α) dos átomos coordenados.

Tabela MS1 – Coordenadas atômicas para o poliedro de coordenação, fatores de carga (g) e polarizabilidade (α) dos átomos ligantes pra o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**).

Átomo	R (Å)	Θ (°)	Φ (°)	g	α (Å ³)
Eu	0.0000	0.00	0.00	--	--
O	2.4509	84.82	5.93	0.1625	2.095

O	2.4670	97.90	123.73	0.1695	0.850
O	2.4318	110.89	298.74	0.1647	1.436
O	2.4262	59.44	287.00	0.1651	0.996
N	2.5588	53.80	198.17	0.1346	3.424
N	2.5536	112.45	225.70	0.1348	1.218
O	2.4748	98.83	55.53	0.1696	1.788
O	2.4517	167.57	89.17	0.1664	0.779
O	2.4471	36.31	74.16	0.1664	3.488

Fonte: A autora, 2023.

Tabela MS2 – Coordenadas atômicas para o poliedro de coordenação, fatores de carga (g) e polarizabilidade (α) dos átomos ligantes pra o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**4**).

Átomo	R (Å)	Θ (°)	Φ (°)	g	α (Å ³)
Eu	0.0000	0.00	0.00	--	--
O	2.5210	79.03	4.42	0.1335	1.965
O	2.4201	101.41	128.77	0.1344	1.199
O	2.5034	109.17	303.99	0.1345	2.198
O	2.4756	59.99	287.09	0.1342	0.746
N	2.5240	55.65	201.04	0.1098	3.692
N	2.5002	116.92	226.75	0.1099	1.182
O	2.6267	97.41	50.83	0.1352	1.755
O	2.3944	164.74	46.35	0.1352	1.390
O	2.4026	35.88	79.26	0.1357	3.077

Fonte: A autora, 2023.

Tabela MS3 – Coordenadas atômicas para o poliedro de coordenação, fatores de carga (g) e polarizabilidade (α) dos átomos ligantes pra o complexo $[\text{Eu}_2(\text{CETO})_6(\text{phen})_2]$ **7**.

Átomo	R (Å)	Θ (°)	Φ (°)	g	α (Å ³)
Eu	0.0000	0.00	0.00	--	--
O	2.5210	89.46	359.72	0.1334	2.027
O	2.4190	90.36	125.41	0.1343	1.119

O	2.5027	119.90	296.95	0.1344	1.984
O	2.4742	68.94	287.16	0.1341	0.677
N	2.5295	47.48	204.58	0.1095	3.246
N	2.5043	113.01	217.58	0.1096	1.372
O	2.6233	100.09	48.56	0.1352	1.250
O	2.3942	163.85	86.30	0.1351	1.174
O	2.4029	34.16	58.10	0.1356	3.08

Fonte: A autora, 2023.

ANEXO B – Artigo publicado no periódico *Journal of Luminescence* intitulado como: “First Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} complexes containing the non-steroidal anti-inflammatory drug and N,N’-donors ligands: Synthesis, solid state characterization and photoluminescence studies” (2024)



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Full Length Article

First Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} complexes containing the non-steroidal anti-inflammatory drug ketoprofen and N,N-donors ligands: Synthesis, solid state characterization and photoluminescence studies

Naiane A. Guilherme^a, Júlia Pereira de Oliveira Silva^a, Marcos V. Colaço^b,
Moliria V. dos Santos^c, Roberta S. Pugina^d, Francisco R. Torres^e, Ricardo O. Freire^f,
Cláudio M. Barreto^f, Lippy F. Marques^{a,*}

^a Grupo de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos (GQCEL), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro –UERJ, Rio de Janeiro, RJ, 20550-013, Brazil

^b Laboratório de Física Médica (LabFisMed), Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro –UERJ, Rio de Janeiro, RJ, 25550-013, Brazil

^c BioSmart Nanotechnology, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP, 14808-162, Brazil

^d Instituto de Química, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho – UNESP, Araraquara, SP, 14800-060, Brazil

^e Instituto de Química, Universidade de São Paulo – USP, Ribeirão Preto, SP, 14040-900, Brazil

^f Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe –UFS, São Cristóvão, SE, 49100-000, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Photophysical properties
Carboxylates
Lanthanides
Ketoprofen

ABSTRACT

Reports on lanthanide complexes derived from non-steroidal anti-inflammatory drug molecules are still quite scarce in the literature, despite the potential properties of these molecules as therapeutic agents and biological markers. The current literature reports only lanthanide compounds containing the ketoprofenate ligand, most of the time containing coordination water molecules, which causes serious luminescence suppression. This study reports three new classes of highly photoluminescent lanthanide ketoprofenates with general formulas $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1)–(3), $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4)–(6) and $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7)–(9) (where: Ln = Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} ; keto = ketoprofenate anion, bpy = 2,2'-bipyridine, phen = 1,10-phenanthroline and 4,4'-dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine). These nine complexes were fully characterized and the photophysical studies were carried out in detail. Furthermore, the energy transfer mechanism was completely elucidated with the aid of theoretical calculations using the Sparkle/RM1 method, closely related to the nature of the employed ancillary ligand. The calculated luminescence spectroscopic parameters are in excellent agreement with those obtained experimentally, reinforcing the homobimetallic structure for these complexes. With the highest values of quantum efficiencies (% η) ever reported for lanthanide ketoprofenates, these compounds comprise potential molecules for use as biological markers or anti-inflammatory agents.

1. Introduction

Lanthanides comprise a family of metallic elements located in group 3 of the Periodic Table, with atomic numbers ranging from 57 (La) to 71 (Lu). When Sc and Y are added to this group, the term “rare earth” is applied to these elements. Although this term is used to designate lanthanides, these elements are neither rare nor earths. For example, cerium is more abundant than tin, silver, cadmium, mercury, antimony, tungsten, and platinum [1]. Furthermore, these elements were initially discovered and isolated in the form of their ores, which are very similar

to earth. Other criteria have not been yet well defined, such as which elements are part of group 3 of the Periodic Table. In this sense, the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) formed a working group to standardize which elements can be allocated to this group. To this end, criteria such as chemical and physical properties, spectral data and electronic structure were considered [2–5]. In 2021, a brief progress report from this working group was published [6]. One of the most explored characteristics of lanthanide elements is their light emission, from the near infrared to the ultraviolet region. In this sense, without a shadow of a doubt, elements europium and terbium are the

* Corresponding author.

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

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120472>

Received 20 December 2023; Received in revised form 12 January 2024; Accepted 21 January 2024

Available online 2 February 2024

0022-2313/© 2024 Published by Elsevier B.V.

most explored, due to their luminescence in the red and green regions, respectively. However, when isolated, ions Eu^{3+} and Tb^{3+} display a low light absorption coefficient, resulting in low luminescence. One way to overcome this problem is the synthesis of coordination compounds employing these metallic ions, with the organic ligand acting as an ultraviolet (U.V) light absorber, transferring this energy intramolecularly to the lanthanide ion, which ultimately emits luminescence [7,8]. The non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are a class of compounds used as antipyretic, anti-inflammatory, and analgesic agents. These effects make NSAIDs useful for treating muscle pain, dysmenorrhea, arthritic conditions, pyrexia, gout, migraines, and used as opioid-sparing agents in certain acute trauma cases [9]. Such molecules are divided into groups based on their chemical structure and selectivity: acetylated salicylates (aspirin), non-acetylated salicylates (diflunisal), propionic acids (naproxen, ibuprofen, diclofenac, indomethacin), enolic acids (mefenamic acid, piroxicam) anthranilic acids (meclofenamate, mefenamic acid) and selective COX-2 inhibitors (celecoxib, etoricoxib). In particular, the NSAIDs are excellent sensitizers for the luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions: containing chromophoric groups responsible for high U.V light absorption coefficients, resulting in an efficient binding energy transfer process $\rightarrow \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$. In this context, our group has studied the photophysical properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} -ibuprofenates [10,11] and naproxenates [12]. Such compounds exhibit high quantum emission efficiency values, such as $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ [11] ($\eta = 87.73\%$) and $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ [12], with $\eta = 98.14\%$ (where ibf and nap = ibuprofenate and naproxenate anions, 4,4'-dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and phen = 1,10-phenanthroline). A very interesting fact is that luminescence sensitization occurs only for Eu^{3+} in naproxen-derived complexes, since the energy of the triplet state (T_1) of the ligand system in this class of complexes is practically resonant with the main emitting level of Tb^{3+} (5D_4), promoting high $^5D_4 \rightarrow T_1$ back-transfer rates. In the present study, we continue our investigation into Ln coordination compounds derived from non-steroidal anti-inflammatory drugs. To this end, a total of nine new complexes containing the ketoprofenate anion were synthesized and fully characterized through different analytical and spectroscopic techniques. Detailed photophysical studies based on experimental and theoretical data were also conducted.

2. Methods

2.1. Materials and measurements

The 2,2'-bipyridine (bpy), 1,10-phenanthroline (phen), 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-dmbpy), terbium chloride hexahydrate were purchased from commercial vendors (Sigma Aldrich Brazil) and used as received. Europium chloride hexahydrate salt was obtained by the addition of hydrochloric acid into a europium oxide suspension. After the complete dissolution of the Eu_2O_3 , the pH was adjusted to ~ 6 through repeated evaporations. The (R,S)-2-(3-benzoylphenyl)propionic acid - Ketoprofen (keto) - was obtained from Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ-RJ) with 98 % of purity. The elemental analyses for C and H were carried out using a PerkinElmer 2400CHN analyzer. All the FTIR spectra were obtained using the ATR mode, in the wavenumber range of $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, with an average of 128 scans and 4 cm^{-1} spectral resolution, conducted on a Shimadzu IR Prestige-21 spectrophotometer. The Raman spectra were recorded at room temperature. For this, a Bruker RFS 100 instrument was used operating with a Nd:YAG laser (1064 nm) at 7 m W cm^{-2} . This equipment has a CCD detector (cooled with liquid N_2), with such measurements obtained with 4 cm^{-1} of spectral resolution (average of 1000 scans). The thermogravimetric curves were obtained in a simultaneous module, using a thermobalance (model SDT Q600, TA Instruments, USA) in which the temperature ranges from 25 to 800°C , and alumina crucibles, containing $\sim 3 \text{ mg}$ of the samples, under a synthetic air flow (100 mL min^{-1}), and at a heating

rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. X-ray diffraction measurements of the samples were performed in the XRD Multiuser Laboratory at Rio de Janeiro State University. The diffractometer used was the Bruker D8 Advance with a copper anode tube operating at 40 KV voltage and 40 mA of current, resulting in a wavelength of $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$). Each measurement was carried out ranging 2θ from 5° to 30° with step angle of 0.04° . The luminescence excitation and emission spectra were recorded using a Jobin-Yvon Model Fluorolog FL3-22 spectrophotometer, equipped with an R928 Hamamatsu photomultiplier and 450 W xenon lamp as the excitation source. The spectra were corrected concerning the Xe lamp intensity and spectrometer response. Measurements of emission decay were performed with the same equipment, by using a pulsed Xe ($3 \mu\text{s}$ bandwidth) source. Intensity experimental parameters, named for Ω_i , for the three Eu^{3+} -ketoprofen complexes were determined using the emission spectra and the Equation [13,14]:

$$\Omega_i = \frac{3hc^3A_{0-i}}{4e^2\omega^3\chi^2 F_j \|U^{(i)}\|^2 \|^5D_0\|^2} \quad (1)$$

In this Equation, χ is the Lorentz local field, which is a term of correction and given by $\chi = n(n+2)^2$, with $\langle F_j \| U^{(i)} \| ^5D_0 \rangle$ being a squared reduced matrix element, which takes a value of 0.0032 for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition and 0.0023 for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ one. In this case, the number (n) has the value of 1.5 . In this work, the $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ transition was not observed experimentally, and consequently, the Ω_6 parameter is not obtained. The spontaneous emission coefficient (A_{01}), given by the expression $A_{01} = 0.31 \times 10^{-11}(n)^3(n_{01})^3$, leads to a value close to 50 s^{-1} , corresponding to refractive index (n) defined above. In the (Eq. (1)), the A_{01} term (with $\lambda = 2$ and 4 , representing the spontaneous emission coefficients of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transitions which can be calculated from $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ reference transition. Therefore, this magnetic dipole transition is practically insensitive to chemical environment changing, Eq. (2).

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

In this Equation, S_{01} and S_{0i} correspond to the areas under the curves of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_i$ transitions. The parameters n_{01} and n_{0i} are their energy barycenters, respectively.

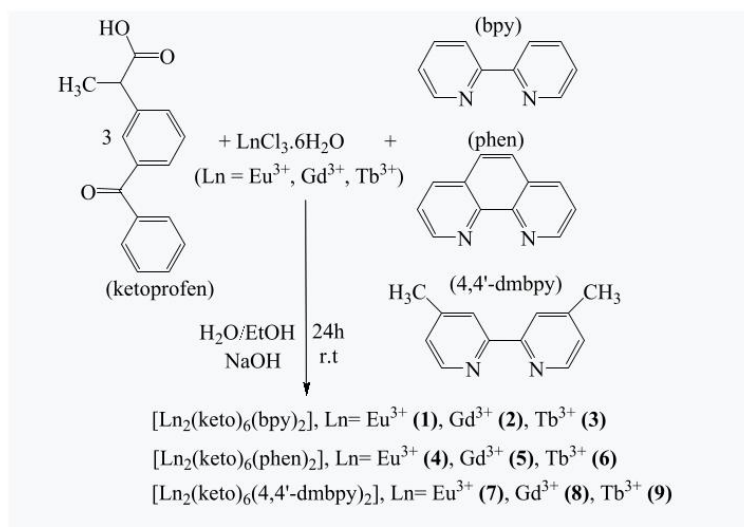
2.2. General synthetic procedure for the ketoprofen complexes

All ketoprofen complexes were synthesized at room temperature (r.t) by the stirring method, through the reaction between the respective lanthanide chlorides hexahydrate ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), the ketoprofen (previously deprotonated using an aqueous NaOH , 1 mol L^{-1} solution) and three different ancillary ligands: 2,2'-bipyridine (bpy), 1,10-phenanthroline (phen) and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-dmbpy) (see Scheme 1).

After 24 h of reaction, solid white products were isolated and dried in a drybox. Compounds derived from Eu^{3+} exhibited an intense emission in the red region. In contrast, those derived from Tb^{3+} emitted an intense luminescence in the green region when excited with a black light lamp in our laboratory (Fig. 1). Below the syntheses of the six complexes will be described in detail, including the volumes of solvents and amounts of matter (in mmol).

2.2.1. Synthesis of the $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ complexes ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (1), Gd^{3+} (2), Tb^{3+} (3))

A ketoprofen-derived salt solution (NaKeto) was initially prepared by adding 0.40 mL of a NaOH aqueous solution (1 mol L^{-1}), followed by addition of an aqueous solution (10 mL , 0.13 mmol) of the respective hexahydrate lanthanide chlorides ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and 10 mL of an ethanolic solution containing 25 mg (0.13 mmol) of the ancillary ligand 2,2'-bipyridine (bpy). The three complexes were obtained as a white precipitate, which was washed three



Scheme 1. Synthetic route adopted for ketoprofen complexes.

Fig. 1. Eu^{3+} and Tb^{3+} -ketoprofen complexes and their respective luminescence, when irradiated with a U.V lamp (28 W, $\lambda = 365$ nm).

times with hot water and ethanol, for remotion of the reactional precursors.

2.2.2. Synthesis of the $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ complexes ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (4), Gd^{3+} (5), Tb^{3+} (6))

Compounds $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4), $[\text{Gd}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (5) and $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (7) were synthesized according to the same procedure for complexes (1)–(3), except for the addition of 10 mL (25 mg, 0.13 mmol) of an ethanolic solution containing 1,10-phenanthroline (phen).

2.2.3. Synthesis of the $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ complexes ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (7), Gd^{3+} (8), Tb^{3+} (9))

Compounds $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7), $[\text{Gd}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (8) and $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (9) were synthesized according to the same procedure for complexes (1)–(3), except for the addition of 10 mL (25 mg, 0.13 mmol) of an ethanolic solution containing 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-dmbpy). Table 1 displays the respective reaction yields and elemental analysis results.

2.2.4. – Theoretical calculations

Theoretical calculations were used to study step-by-step, the luminescence process associated to $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$

Table 1

Reaction yields and elemental analysis results for the synthesized ketoprofen compounds.

Compound	Yield %	Found (calculated) %		
		C	H	N
$[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1) ^a	89.5	65.31 (65.23)	4.42 (4.44)	2.61 (2.62)
$[\text{Gd}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (2) ^a	87.9	64.98 (64.91)	4.42 (4.41)	2.60 (2.61)
$[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (3) ^a	88.8	68.70 (68.41)	4.43 (4.41)	2.60 (2.61)
$[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4) ^b	80.9	65.88 (65.99)	4.33 (4.34)	2.56 (2.57)
$[\text{Gd}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (5) ^b	80.7	65.62 (65.68)	4.33 (4.32)	2.56 (2.55)
$[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (6) ^b	80.9	65.48 (65.58)	4.33 (4.31)	2.54 (2.55)
$[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7) ^c	85.1	65.75 (65.75)	4.68 (4.69)	2.54 (2.56)
$[\text{Gd}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (8) ^c	83.1	65.38 (65.44)	4.69 (4.67)	2.55 (2.54)
$[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (9) ^c	84.9	65.33 (65.34)	4.64 (4.66)	2.51 (2.54)

^a The data for compounds (1)–(3) are calculated for $\text{Ln}_2\text{C}_{116}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_{18}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ and Tb^{3+}).

^b The data for compounds (4)–(6) are calculated for $\text{Ln}_2\text{C}_{120}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_{18}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ and Tb^{3+}).

^c The data for compounds (7)–(9) are calculated for $\text{Ln}_2\text{C}_{120}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_{18}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ and Tb^{3+}).

and $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ complexes. The complete procedure is implemented in the LUMPAC program [15] and begins with the calculation of the ground state geometry of the complexes. Among the quantum chemical models available for this stage [16–21], we chose the RM1 model, which was parameterized considering 5d, 6s, and 6p orbitals to describe the valence shell, which always contains 3 electrons for europium trication [21]. The choice of this method is justified in previously published studies involving similar complexes [11,12]. At this stage, all calculations were performed using the MOPAC2016 software [22], version: 18.117W, and the keywords used in the calculations were RM1; PRECISE; GNORM = 0.25; T = 10D; BFGS, GEO – OK and XYZ.

From the ground state geometries calculated using the RM1 model, calculations for the energies of excited singlet and triplet states were performed. These calculations were conducted using the INDO/S-CIS method [23,24] implemented in the Orca program [25]. We have used a point charge of +3e to represent the trivalent europium ion.

The subsequent steps are associated with calculating luminescent properties of the systems such as: (i) intensity parameters; (ii) rates of energy transfer and back-transfer; (iii) rates of radiative and non-radiative emission; (iv) quantum efficiency; and (v) quantum yield.

The Judd-Ofelt theory [26,27] were used to calculate the Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ and 6) intensity parameters. The calculations were carried out in LUMPAC program using the QDC oneness models [28]. According to the Judd-Ofelt theory the intensity parameters are calculated through Eq. (5):

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t=\lambda-1}^{\lambda+1(\text{odd})} \sum_{p=-t}^t \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)} \quad (3)$$

Where the $B_{\lambda tp}$ term is the sum of the forced electric dipole (ed) dynamics coupling (dc) contributions:

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma'_p + \left(- \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r_\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma'_p \delta_{t,\lambda+1} \right) \quad (4)$$

All the terms appearing in this equation are thoroughly explained in reference [22] and in the LUMPAC homepage (<https://www.lumpac.pro.br/theory>).

The energy transfer and back-transfer rates were calculated using a recent model published by Malta e co-works [29]. The calculations were performed using the LUMPAC program. According to this model, the energy transfer rates, W_{ET} , can be determined from the sum of two terms:

$$W_{ET} = W_{ET}^{mm} + W_{ET}^{em} \quad (5)$$

The W_{ET}^{mm} term corresponds to the energy transfer rate obtained from the multipolar mechanism:

$$W_{ET}^{mm} = \frac{2\pi}{h} = \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_\lambda \gamma_\lambda \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 + \frac{4\pi}{h} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)GR_L^2} F \sum_\lambda \Omega_\lambda^{ed} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (6)$$

and the W_{ET}^{em} term refers to the energy transfer rates obtained from the exchange mechanism:

$$W_{ET}^{em} = \frac{8\pi}{3h} \frac{e^2(1-\sigma_0)^2}{(2J+1)R_L^4} F \langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2 \sum_m \left| \langle \varphi | \sum_k \mu_z(k) s_m(k) | \varphi' \rangle \right|^2 \quad (7)$$

All the terms appearing in this equation are thoroughly explained in reference [11] and in the LUMPAC homepage (<https://www.lumpac.pro.br/theory>).

The emission radiative (A_{rad}) rate is calculated considering the magnetic dipole and forced electric dipole mechanisms. This calculation is carried out the following equation:

$$A_{rad} = \sum_{J=0}^6 A(^3D_0 - ^7F_J) \quad (8)$$

Where:

$$A(^3D_0 - ^7F_J) = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (9)$$

The transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 3$ and 5) are forbidden by magnetic dipole and forced electric dipole mechanisms, that is, their contributions

are equal to 0.

There are no analytical equations to calculate the non-radiative emission rate (A_{nrad}), so the A_{nrad} is determined by the experimental lifetime (τ) of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition using Eq. (10):

$$A_{nrad} = \frac{1}{\tau} - A_{rad} \quad (10)$$

The quantum efficiency (η) is calculated by dividing A_{rad} by the sum of A_{rad} and A_{nrad} (A_{total}). Finally, the quantum yield of emission (q), which represents the ratio between absorbed energy and emitted energy, is calculated using Eq. (11):

$$q = \frac{A_{nrad} \eta_{S_0}}{\phi \eta_{S_0}} \quad (11)$$

The term η_{S_0} is the 5D_0 level population and the term η_{S_0} correspond to the S_0 singlet level population. ϕ correspond to absorption rate. The normalized population levels, η_j , are obtained from the appropriate rate equations which are detailed in Ref. [12] and in the LUMPAC homepage (<https://www.lumpac.pro.br/theory>).

3. Results & discussion

3.1. Vibrational spectroscopy (infrared and Raman)

Vibrational spectra in the infrared region of the Naketo ketoprofen precursor sodium salt are displayed in Fig. S1 (Supplementary Material). The vibrational spectra of the respective ancillary ligands bpy, phen and 4,4'-dmbpy are depicted in Fig. S2 (Supplementary Material). The Raman and infrared spectra of compound $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1) (Fig. 2), which will be used as an example of the discussion for its counterparts $[\text{Gd}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (2) and $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (3), are displayed below. As the vibrational behavior discussion is practically identical for the other two ketoprofenate series prepared with the ancillary ligands phen and 4,4'-dmbpy, the respective vibrational spectra of the compounds in these series are also reported in the Supplementary Material (Figs. S3–S10). Infrared spectroscopy is paramount when working with carboxylates, as this technique allows for the inference of COO^- anion coordination modes [13]. According to the spectra depicted below, the broad band generally observed between 3500 - 3300 cm^{-1} is not present, indicating the absence of water molecules in the $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Eu}^{3+} = (1)$, $\text{Gd}^{3+} = (2)$ and $\text{Tb}^{3+} = (3)$) complex compositions, in accordance with the thermal data discussed ahead. Low intensity bands are noted for both spectra (infrared and Raman), attributed to $\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$ (at 3065 cm^{-1} in the infrared and 3069 cm^{-1} in Raman) and $\nu_{\text{aliph}}(\text{CH})$ (at 2979 cm^{-1} in the infrared and 2977 cm^{-1} in Raman) stretching modes. According to Deacon [30], the difference between the asymmetric and symmetric [$\Delta = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$] stretches of the precursor sodium salt compared to the Δ of the synthesized complexes are widely used to suggest coordination modes of carboxylate ligands. For the Naketo Sodium Salt, $\Delta = 194 \text{ cm}^{-1}$; concerning the $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1) complex, and two bands are assigned to the $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$ (1605/1558 cm^{-1} in the infrared and 1604/1558 cm^{-1} in Raman). The same is noted for $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ (1411/1447 cm^{-1} in the infrared and 1411/1448 cm^{-1} in Raman). This leads to two different Δ values, of 194 cm^{-1} , indicating a bridged coordination mode, and 111 cm^{-1} suggesting the existence of bidentate carboxylate groups. An intense band at 1650 cm^{-1} in both vibrational spectra is attributed to ketoprofenate carbonyl group ($\nu(\text{CO})$) stretching. Ancillary ligand coordination is generally inferred through the $\nu(\text{CC}/\text{CN})$ vibrational mode [31,32]. However, the assignment of this vibrational mode is not simple, since many bands are found in this same spectral region, including asymmetric and symmetric carboxylate group stretching. Thus, ancillary ligand coordination can be inferred through the vibrational mode of out-of-plane $\delta_{\text{op}}(\text{CH})$ deformation [33] of the bpy ligand at 763 cm^{-1} in the infrared spectrum of complex

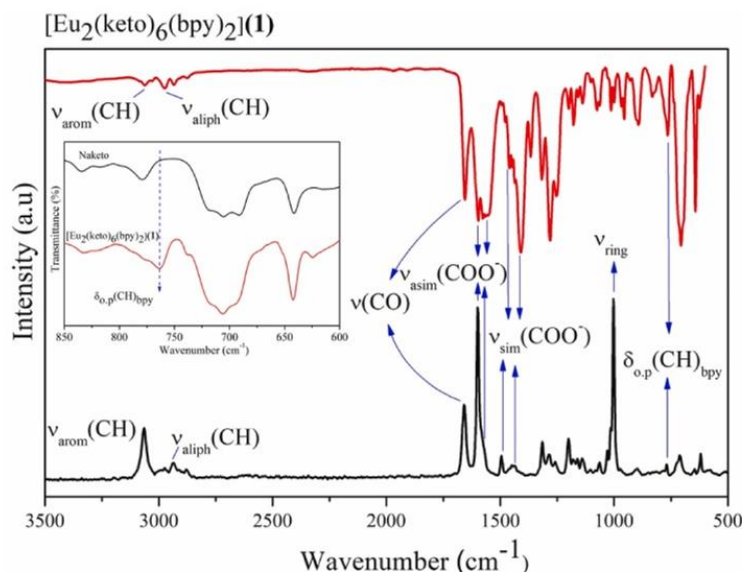


Fig. 2. Vibrational spectra (infrared in red) and Raman (in black) of the compound $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1). Together are inserted the infrared spectra of Naketo and $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1), in the expanded region of $850\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

$[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1). This same vibrational mode appears at 756 cm^{-1} in the free bpy ligand and is absent in the precursor sodium salt (Fig. 2), strongly suggesting this ligand's coordination to Ln^{3+} metallic centers. Table 2 summarizes the main vibrational modes (with their respective wavenumber values) for the precursor sodium salt (Naketo), ketoprofen (keto), the ancillary ligands bpy, phen, 4,4'-dmbpy and the nine synthesized complexes.

3.2. Thermal analysis (TGA curves)

The TG curves of each of the three series of compounds $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (1), Gd^{3+} (2), Tb^{3+} (3)) (Fig. 3a), $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (4), Gd^{3+} (5), Tb^{3+} (6)) (Fig. 3b) e $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (7), Gd^{3+} (8), Tb^{3+} (9)) (Fig. 3c) were obtained under an inert N_2 atmosphere up to 800°C . The thermal profile of all curves is similar, as are the thermal stabilities of the studied complexes at 182°C for $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$, at 189°C for the $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ series and at 151°C for the $[\text{Ln}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ series. This suggests no water or ethanol molecules in the synthesized compounds, in perfect agreement with the elemental analysis and vibrational spectroscopy results.

The first mass loss for the first series of compounds (1) – (3) takes place between 182 and 336°C , consistent with the thermodecomposition of two 2,2'-bipyridine (bpy) ligand molecules. Similarly, the first mass loss for compounds (4) – (6) between 189 and 348°C and between 151 and 337°C for compounds (7) – (9) suggest the thermodecomposition of the ancillary ligands 1,10-phenanthroline (phen) and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-dmbpy), respectively. The next mass losses for all compounds are associated with the loss of part of the ketoprofenate ligands. It is quite clear that a reasonable mass percentage of each complex is still present up to 800°C , indicating that thermodecomposition continues after this temperature, with the respective oxides (Eu_2O_3 , Gd_2O_3 and Tb_2O_3) probably being formed at higher temperatures. It is also interesting to note that complexes containing the phen ligand exhibit the highest thermal stabilities. This may be due to the nature of this ancillary ligand, which presents greater structural rigidity

than the other ancillary ligands (bpy and 4,4'-dmbpy).

3.3. X-ray powder diffraction

All sets of compounds present amorphous structure (Figs. S11–S13, in Supplementary Material). The lack of crystalline structure does not allow us to apply any procedure to indexing even less to solve molecular structure. To perform structure solution by means of X-ray diffraction methods is needed that the compound could be produced as a good single crystal or as crystalline polycrystals (powder sample) [34]. Even though another method to study crystal structure, such as XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) [35] and PDF (Pair Distribution Function) [36] analysis could be applied, however they are more accessible in synchrotron sources. To minimize this problem, different analytical and spectroscopic analyses were carried out, as well as theoretical calculations for the luminescence parameters, since such parameters are closely related to the coordination polyhedron of the proposed structures, as discussed later. In fact, coordination compounds derived from anti-inflammatory drugs rarely appear as single crystals, making their structural determination impossible through the X-ray diffraction technique using single crystals or polycrystals [10–12].

3.4. Molecular structures of the Eu^{3+} -ketoprofenates by Sparkle/RM1 model

Despite the various synthetic routes adopted in our laboratory, single crystals susceptible to X-ray diffraction were unfortunately not obtained. Therefore, the geometries of the ground states of the Eu^{3+} complexes were obtained through the Sparkle/RM1 method [37]. Tables S1–S3 (Supplementary Material) depict the spherical atomic coordinates for the coordination polyhedra of the three Eu^{3+} ketoprofenates, as well as the charge (g) and polarizability (a) factors of the atoms directly coordinated to the metal centers. Such geometries are paramount in elucidating the energy transfer mechanism of each of the studied complexes. It is important to note that such structures are in perfect agreement with the discussed analytical and spectroscopic data. Fig. 4 displays the

Table 2
Infrared (IR) and Raman (R) wavenumbers (in cm^{-1}) of the most important bands the complexes (1) – (9).

(1)	(2)		(3)		(4)		(5)		(6)		(7)		(8)		(9)		assignment	
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	
3065 (w)	3069 (m)	3065 (w)	3069 (m)	3065 (w)	3069 (m)	3062 (w)	3066 (m)	3062 (w)	3066 (m)	3062 (w)	3066 (m)	3061 (s)	3061 (s)	3061 (w)	3061 (w)	3061 (w)	3061 (w)	$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$
2979 (w)	2977 (m)	2979 (w)	2977 (m)	2979 (w)	2977 (m)	2971 (w)	2973 (m)	2971 (w)	2973 (m)	2971 (w)	2973 (m)	2971 (w)	2971 (w)	2971 (w)	2971 (w)	2971 (w)	2971 (w)	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph}}$
1650 (vs)	1650 (vs)	1650 (vs)	1650 (vs)	1650 (vs)	1650 (vs)	1652 (s)	1652 (s)	1652 (s)	1652 (s)	1652 (s)	1652 (s)	1656 (vs)	1656 (vs)	1656 (vs)	1656 (vs)	1656 (vs)	1656 (vs)	$\nu(\text{CO})$
1605 (s)	1604 (s)	1605 (s)	1604 (s)	1605 (s)	1604 (s)	1635 (s)	1636 (s)	1635 (s)	1635 (s)	1635 (s)	1636 (s)	1604 (s)	1604 (s)	1604 (s)	1604 (s)	1604 (s)	1604 (s)	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$
1558 (m)	1558 (m)	1558 (m)	1558 (m)	1558 (m)	1558 (m)	1590 (s)	1590 (s)	1590 (s)	1590 (s)	1590 (s)	1590 (s)	1555 (s)	1555 (s)	1555 (s)	1555 (s)	1555 (s)	1555 (s)	
1411 (s)	1411 (s)	1411 (s)	1411 (s)	1411 (s)	1411 (s)	1446 (m)	1446 (m)	1446 (m)	1446 (m)	1446 (m)	1446 (m)	1411 (s)	1411 (s)	1411 (m)	1411 (m)	1411 (m)	1411 (m)	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$
1447 (m)	1448 (m)	1447 (m)	1448 (m)	1447 (m)	1448 (m)	1410 (s)	1410 (s)	1410 (s)	1410 (s)	1410 (s)	1410 (s)	1448 (s)	1448 (s)	1448 (s)	1448 (s)	1448 (s)	1448 (s)	
763 (m)	763 (m)	763 (m)	763 (m)	763 (m)	763 (m)	728 (s)	728 (s)	728 (s)	728 (s)	728 (s)	728 (s)	826 (s)	826 (s)	826 (s)	826 (s)	826 (s)	826 (s)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$

Table legend: (vs) = very strong; (s) = strong; (m) = medium; (w) = weak; $\Delta = 193$ e 110 cm^{-1} for complexes (4) – (6) and $\Delta = 193$ and 106 cm^{-1} for complexes (7) – (9).

ground state geometries for the $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1) (a), $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4) (b) and $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7) (c) complexes, which are very similar to the carboxylate structures containing ancillary ligands [38–42]. For example, such compounds are homobimetallic, containing two neutral ancillary ligands and six carboxylate anions, neutralizing the electrical charge of the metallic Eu^{3+} centers. Each metal ion in the investigated structures is coordinated by seven oxygen atoms from the carboxylates and two nitrogen atoms from the ancillary ligands 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, resulting in a coordination number of nine for the Eu^{3+} centers, with these metals adopting a distorted tricapped trigonal prism as geometry. Carboxylate anions adopt three distinct coordination modes with Eu^{3+} ions, namely a bidentate (Fig. S14a), *syn,syn*- $\eta^1\text{-}\eta^2\text{-}\mu_2$ bridge (Fig. S14b), with such coordination modes predicted through the respective infrared and Raman spectra. Finally, a bidentate chelate coordination mode is also observed, where an oxygen atom from the carboxylate group coordinates simultaneously to two distinct metal centers (Fig. S14c).

Our Group has dedicated itself to the study of Eu^{3+} and Tb^{3+} carboxylates derived from non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs). Such compounds, in addition to exhibiting high emission intensities, can be used for the development of sensors for NSAID detection. In one of our studies, eight complexes containing the NSAID naproxen [12] were synthesized, with this ligand sensitizing the emission only in complexes containing Eu^{3+} . This is associated with the energy position of the triplet state (T_1) of the ligand system, practically in resonance with the $^5\text{D}_4$ emission level of the Tb^{3+} ion. In another example, two series of compounds were synthesized with general formulas $[\text{Ln}_2(\text{ibf})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ and $[\text{Ln}_2(\text{ibf})_6(5,5'\text{-dmbpy})_2]$ (where: $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ and Tb^{3+} , 4,4'-dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine and ibf = anion ibuprofenate). In that study, we studied the influence of the position of the $-\text{CH}_3$ groups from the ancillary ligands on the energy transfer process [11]. In the same investigation, syntheses containing another position isomer (6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine) were attempted, without success, to obtain $[\text{Ln}_2(\text{ibf})_6(6,6'\text{-dmbpy})_2]$. The non-formation of compounds with the 6,6'-dmbpy ligand can be explained by the stereochemical effect provided by the $-\text{CH}_3$ groups, which prevent the coordination of the Eu^{3+} and Tb^{3+} cations as they are closer to the pyridine nitrogen atoms. This evidence was proven through the publication of a completely theoretical study [44]. Despite our Group's expertise in the synthesis and study of the photoluminescent properties of Ln^{3+} compounds derived from NSAIDs, literature examples are still very scarce, with some studies focusing only on the thermal properties of these compounds [45,46], despite their emissions. Therefore, we understand that there is a gap to be filled concerning the spectroscopic and structural study of these important coordination compounds, mainly aiming at the development of possible sensors and biological markers [47].

3.5. Photophysical studies: excitation and emission spectra

The Eu^{3+} and Tb^{3+} -ketoprofenates synthesized herein exhibit intense emissions in the red and green regions, respectively (see Fig. 1). In fact, NSAIDs such as ibuprofen, naproxen and now, ketoprofen, act as efficient sensitizers, mainly for Eu^{3+} . Fig. S14 (in Supplementary Material) displays the excitation spectra for all Eu^{3+} (Figs. S15a–c) and Tb^{3+} (Figs. S15d–f) complexes. A broad absorption band from 250 nm to 380 nm is present in all Eu^{3+} -ketoprofenate spectra, attributed to the $S_0 \rightarrow S_1$ (π,π^*) transition, comprising an excellent channel for sensitizing luminescence in these coordination compounds. The maximum peak of this band for the $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1) complex occurs at 284.72 nm, for $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4), at 287.08 nm and for $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7), at 285.60 nm. These absorption wavelengths occur basically in the U.V.B range. A possible application for these compounds, due to this intense and broad absorption band in the U.V region, is to act as U.V radiation dosimeters. It is important to note that this

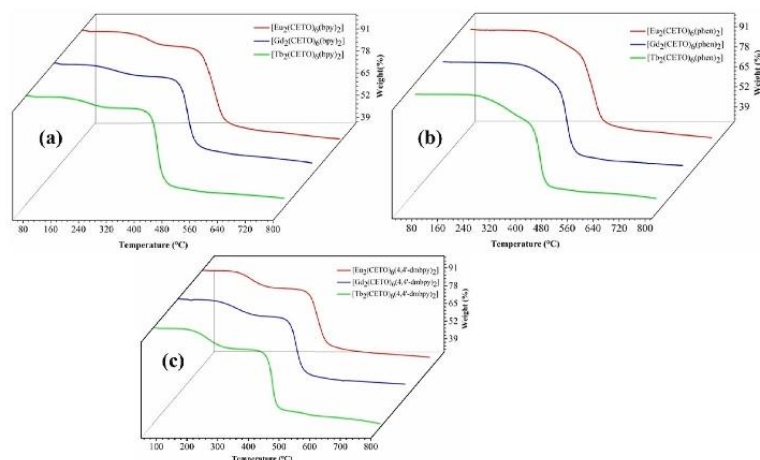


Fig. 3. (a) TG curves for complexes (1) – (3); (b) TG curves for complexes (4) – (6) and (c) TG curves for complexes (7) – (9).

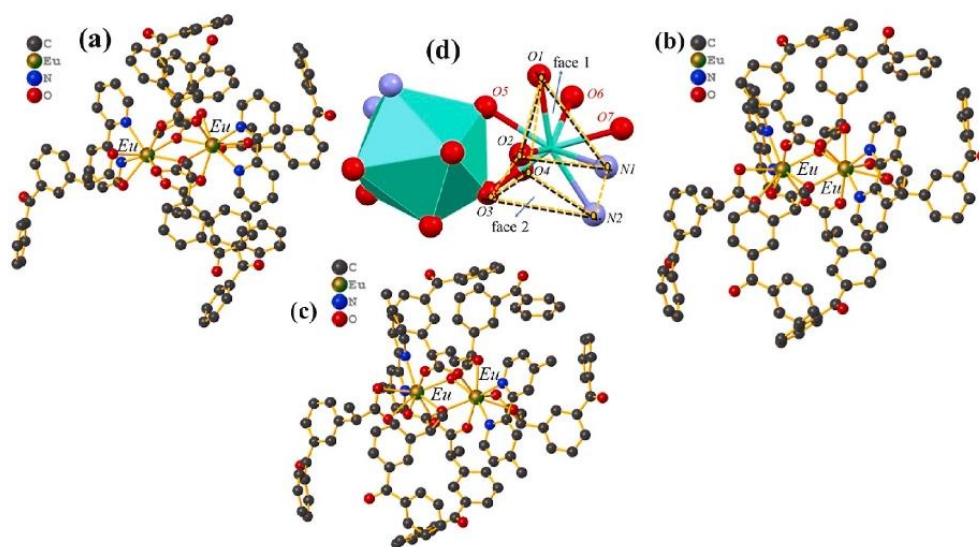


Fig. 4. Ground state geometry of the complexes (a) [Eu₂(keto)₆(bpy)₂] (1), (b) [Eu₂(keto)₆(phen)₂] (4) and (c) [Eu₂(keto)₆(4,4'-dmbpy)₂] (7), calculated by Sparkle/RM1 model and draw using OLEX software [43]. Color codes: black: carbon; red: oxygen; blue: nitrogen and green: europium. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

broad absorption band covers several intraconfigurational Eu³⁺ ion transitions, such as $^7F_0 \rightarrow ^5G_3$ (~361 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5H_4$ (~376 nm) and $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ (~381 nm), appearing $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (~394 nm) only and towards the end of the spectrum, the $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (~464 nm) transition.

The excitation spectra of the Tb³⁺ complexes ([Tb₂(keto)₆(bpy)₂] (3), [Tb₂(keto)₆(phen)₂] (6) and [Tb₂(keto)₆(4,4'-dmbpy)₂] (9)) (Fig S15d, S15e and S15f) exhibit practically the same behavior as their Eu³⁺ congeners, namely a broad excitation band with a maximum peak at 359.80 nm for (3), 362.57 nm for (6) and 363.10 nm for (9), also comprising the most efficient channels for sensitizing Tb³⁺ luminescence. An observable difference between the excitation spectra of the Eu³⁺ and Tb³⁺ complexes is the width of the excitation band relative to the ligand system. These bands are slightly wider in the Tb³⁺ complexes, also covering some 4f-4f intraconfigurational transitions of the Tb³⁺ ion,

such as $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ (~351 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5G_5$ (~358 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ (~368 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$ (~378 nm) and $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (~486 nm).

The emission spectra of the Eu³⁺ complexes are depicted below (Fig. 5a–c), all displaying very similar spectral profiles. A predominance of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition is noted, justifying the intense luminescence observed for these complexes. The $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition is strictly prohibited by the Judd-Ofelt theory [48]. The appearance of this transition is an example of breaking a selection rule, and its presence in the emission spectrum indicates that the Eu³⁺ ion occupies a micro-symmetry of the C_n, C_{nv} or C_s type [49]. This transition is very weak in most reported cases, even for the Eu³⁺ ion in the aforementioned microsymmetries. A very important structural feature is that the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition can indicate the presence of non-equivalent Eu³⁺ sites in the same structure. This transition is unfolded in the [Eu₂(keto)₆(bpy)₂]

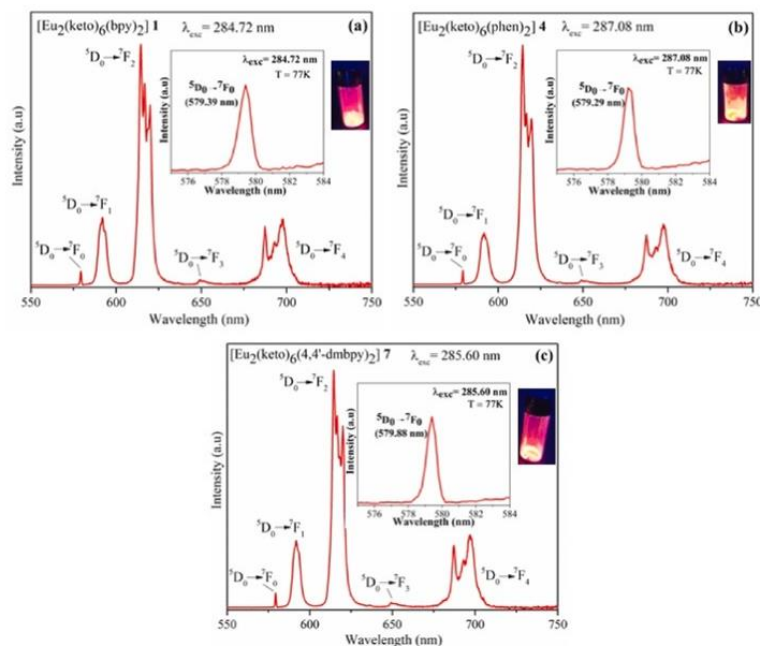


Fig. 5. Emission spectra of (a) $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**); (b) $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (**4**) and (c) $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**7**), in the solid state, at 77 K, and with excitation in the maximum wavelength ($S_0 \rightarrow S_1$) of each complex.

(**1**); $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (**4**) and $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**7**) spectra, indicating that all Eu^{3+} sites experience the same crystal field strength (see enlarged are in the 575–584 nm region in Fig. 5a–c).

Another important contribution of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition encompasses establishing a relationship with the degree of covalence of the Eu–ligand bonds. In this case, there is a shift to the red region of this transition (nephelauxetic effect). The energy barycenter of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition for $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) is 579.39 nm ($\sim 17,259.53 \text{ cm}^{-1}$), while for the complex $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**7**) this is shifted to 579.88 nm ($\sim 17,244.94 \text{ cm}^{-1}$), generating $[\Delta(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0)] = 14.58 \text{ cm}^{-1}$. The explanation for this shift in the energy of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition lies in the chemical structure of the nitrogenous ligands 2,2'-

bipyridine (bpy) and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-dmbpy). The latter contains methyl group ($-\text{CH}_3$) substituents, in the 4,4' positions of the pyridine rings, causing a positive inductive effect (+I) mainly in the ortho and para positions, that is, concerning the nitrogen atoms coordinated to the Eu^{3+} ion. This increase in electron density over the N atoms makes the 4,4'-dmbpy ligand more basic than the 2,2'-bipyridine ligand, increasing coordination power. In other words, the greater the covalent character of the Eu–ligand bonds, the more the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition tends to shift to a lower energy (Fig. 6a and b).

The effect of ligand type structure has already been observed in previous studies. Marques and collaborators reported the influence of the position of $-\text{CH}_3$ groups on the displacement of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$

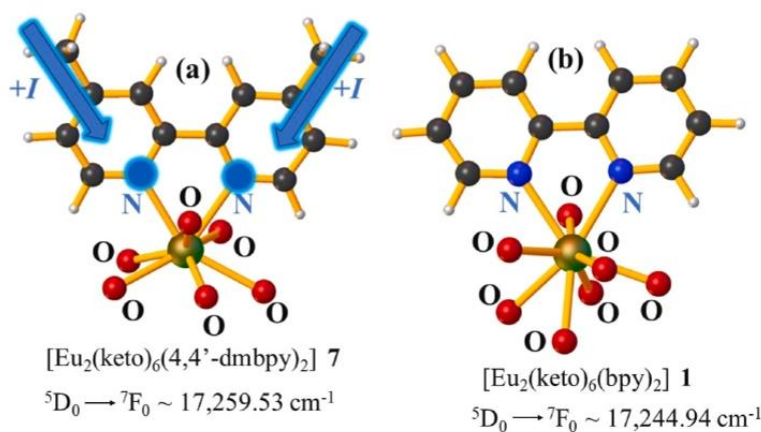


Fig. 6. First coordination sphere of the (a) $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (**7**) and (b) $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**) complexes, illustrating the influence of the $-\text{CH}_3$ group on the displacement of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition (nephelauxetic effect) and increased polarizability on the nitrogen atoms of the 4,4'-dmbpy ligand.

transition in Eu^{3+} -ibuprofenates. In this case, it was possible to construct an empirical covalence scale for the $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ and $[\text{Eu}_2(\text{ibf})_6(5,5'\text{-dmbpy})_2]$ complexes [11]. It was also possible to discuss the influence of ancillary ligands on the energy transfer process. Other similar results were reported for complexes $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3(\text{bpy})]$ and $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3(\text{phen})]$, demonstrating once again that the degree of covalence around the Eu^{3+} ion depends on the nature of the nitrogen ligand [50]. The ratio between the intensities of the hypersensitive transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ [$R(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/R(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$] transition is often used as a measure of the asymmetry around Eu^{3+} ions. Such values are 4.46 for $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1), 5.11 for $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4) and 4.53 for $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7), suggesting that these complexes do not have an inversion center. Another feature to note in the emission spectrum is the high intensity of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transition, which may suggest the presence of nearby Eu^{3+} metallic sites, as observed in homobimetallic structures. Fig. 7d–f displays the emission spectra of the $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (4) $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (6) and $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (9) complexes, in the solid state at 77 K, and with excitation at the maximum ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$) wavelength of each complex.

Characteristic $4f^8$ intraconfigurational transitions belonging to the Tb^{3+} ion is observed, such as $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (488.90 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (541.65 e 544.33 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (583.15 nm) and $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (621.62 nm), all exhibiting higher intensities, as well as those with lower intensities, like $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (647.84 nm) and $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (679.02 nm). These bands remain practically invariant concerning energy for the three Tb^{3+} compounds, due to their structural similarities. Transitions originating from the electronic states of the ligands are not observed in both Eu^{3+} and Tb^{3+} -ketoprofenate emission spectra, suggesting an efficient energy transfer from $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{ligands}$.

3.5.1. Decay lifetimes of the Eu^{3+} and Tb^{3+} -ketoprofenates and energy transfer mechanism

The decay lifetimes of the emission states of Eu^{3+} -ketoprofenates $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4) and $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7) are displayed in Figs. S16–S18 (Supplementary Material). The experimental curves are adjusted according to a monoexponential decay, according to equation $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$, suggesting that each compound contains only one type of emitting site, in agreement with the emission spectra. The determined lifetime values were $\tau = 1.716 \pm 0.006$ ms for (1), $\tau = 1.399 \pm 0.012$ ms for (4) and $\tau = 2.215 \pm 0.006$ ms for (7). Figs. S19–S21 (Supplementary Material) display the decay curves for $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (3), $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (6) and $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (9), respectively. Following the same line of reasoning discussed for the Eu^{3+} complexes, all decay curves of the Tb^{3+} compounds were fitted to a monoexponential decay, suggesting the existence of only one emitting type of Tb^{3+} ion in each compound, with values $\tau = 1.623 \pm 0.002$ ms for (3), $\tau = 1.584 \pm 0.003$ ms for (6) and $\tau = 1.713 \pm 0.009$ ms for (9). A curious fact for both the Eu^{3+} -ketoprofenate series and the Tb^{3+} series is that the respective complexes $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7) and $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (9) present the highest lifetime values, even though they contain a greater number of $-\text{CH}_3$ type oscillators (originating from the ancillary ligand 4,4-dmbpy). One way to prove the efficient transfer of intramolecular energy in the studied compounds is to obtain the phosphorescence spectra of isostructural compounds containing the Gd^{3+} ion, which exhibit its first emitting state $^6\text{P}_{7/2}$ at a higher energy than most T_1 states of organic ligands, making energy transfer from ligands $\rightarrow \text{Gd}^{3+}$ unlikely. Thus, when such compounds are excited, an emission band appears (phosphorescence, $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$), making it possible to estimate the energy value of the triplet state. This phosphorescence is further favored by the so-called “heavy atom effect” and the seven unpaired 4f electrons

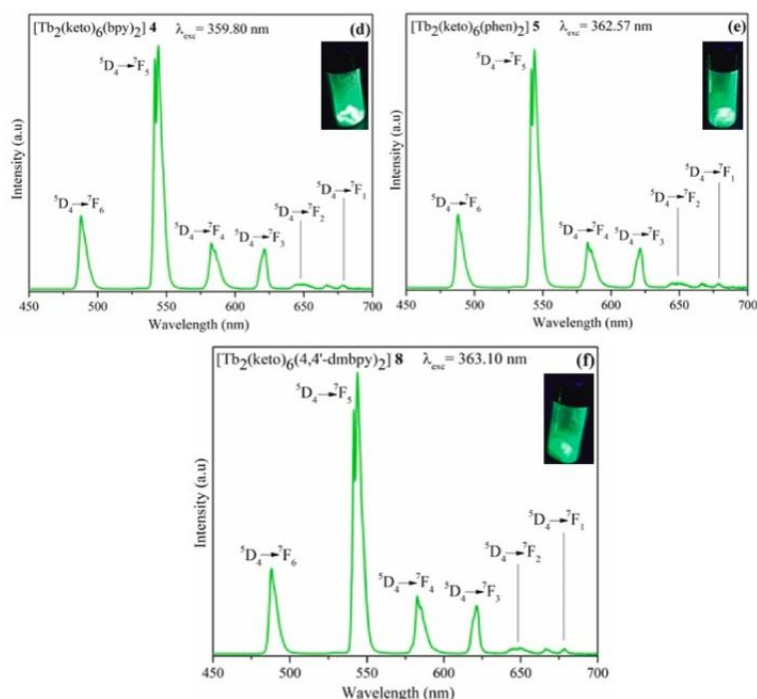


Fig. 7. Emission spectra of (d) $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (4), (e) $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (6) and (f) $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (9), in the solid state, at 77 K, and with excitation in the maximum wavelength ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$) of each complex.

that favor mixing between the singlet and triplet states, increasing the intersystem crossing rate (ISC). Such phosphorescence spectra of Gd^{3+} isostructural compounds are obtained at low temperature (77 K) and in time-resolved mode, eliminating any fluorescence band in the system. Fig. 8a, c and 8e display the steady state emission spectra for compounds $[Gd_2(keto)_6(bpy)_2]$ (**2**), $[Gd_2(keto)_6(phen)_2]$ (**5**) and $[Gd_2(keto)_6(4,4'-dmbpy)_2]$ (**8**), respectively, while Fig. 8b, d and 8f display these same spectra as time-resolved, with a delay of 1.0 ms.

No significant differences for the two spectra acquisition modes (steady state or time-resolved) were noted for $[Gd_2(keto)_6(bpy)_2]$ (**2**) (Fig. 8a and b). The triplet state of this system was estimated at from the 0-0 phonon transition at 428.95 nm ($\sim 23,000.00 \text{ cm}^{-1}$). A low intensity band was noted at 427.92 nm in the steady state spectrum obtained for $[Gd_2(keto)_6(phen)_2]$ (**5**) (Fig. 8c), initially attributed to a ($S_1 \rightarrow S_0$) fluorescence process. This band persisted in the time-resolved emission spectrum (Fig. 8d), with an increased intensity (centered at 427.64 nm), indicating a ($T_1 \rightarrow S_0$) transition. Thus, the energy of the triplet state was estimated as 418.01 nm ($\sim 24,000.00 \text{ cm}^{-1}$). The acquisition of the time-resolved phosphorescence spectrum was especially relevant for compound $[Gd_2(keto)_6(4,4'-dmbpy)_2]$ (**8**) (Fig. 8f). In this spectrum, the fluorescence band centered at 416.35 nm disappears (see Fig. 8e). The

energy of the triplet state was obtained from the beginning of the phosphorescence band, at 418.35 nm ($\sim 24,000.00 \text{ cm}^{-1}$). Finally, it is important to note that all determined triplet states are at a higher energy when compared to the emitting states of the Eu^{3+} ($^5D_1 \sim 19,027 \text{ cm}^{-1}$ e $^5D_0 \sim 17,293 \text{ cm}^{-1}$) and Tb^{3+} ($^5D_4 \sim 20,566 \text{ cm}^{-1}$) ions [51], proving the intramolecular energy transfer in these complexes. A brief analysis clearly indicates the equivalence of the structures calculated by the Sparkle/RM1 method with the analytical and spectroscopic data. Table 3 displays a comparison between the experimental spectroscopic parameters and those calculated for the three Eu^{3+} -ketoprofenates.

The Judd-Olfelt parameters (Ω_2 and Ω_4) are in excellent agreement with those obtained from the emission spectra. Furthermore, the Ω_2 values between these Eu^{3+} compounds are very close, indicating that the three complexes exhibit very similar structures, as expected. In addition to the approximate values of the Ω_2 parameters for the aforementioned complexes, radiative decay rates values (A_{rad}) are also close, suggesting similar energy transfer mechanisms in these systems. In fact, the respective energy values of the triplet states (T_1) are very close, as follows: $23,000.00 \text{ cm}^{-1}$ (experimental)/ $23,018.70 \text{ cm}^{-1}$ (calculated) for $[Eu_2(keto)_6(bpy)_2]$ (**1**), $24,000.00 \text{ cm}^{-1}$ (experimental)/ $23,754.60 \text{ cm}^{-1}$ (calculated) for $[Eu_2(keto)_6(phen)_2]$ (**4**) and $24,000.00 \text{ cm}^{-1}$

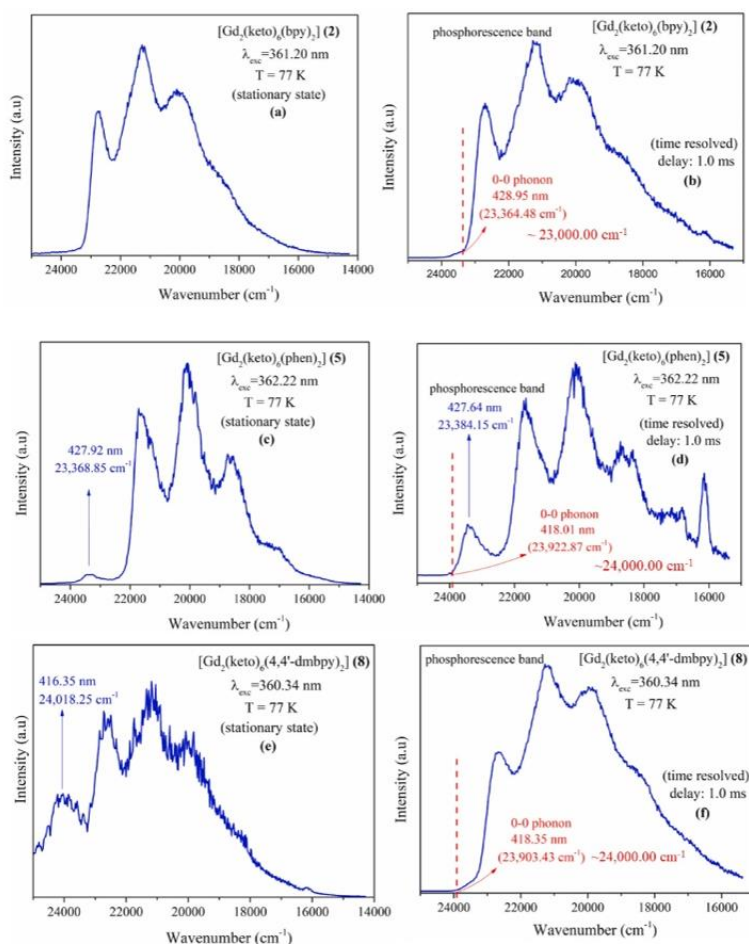


Fig. 8. a, c and e: phosphorescence spectra (in stationary state) for the compounds $[Gd_2(keto)_6(bpy)_2]$ (**2**), $[Gd_2(keto)_6(phen)_2]$ (**5**) e $[Gd_2(keto)_6(4,4'-dmbpy)_2]$ (**8**), respectively. In Fig. 8b, d and 8f the same spectra (in time resolved mode and 1 ms of delay) for the compounds supracited.

Table 3

Theoretical and experimental intensity parameters Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6 , radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nrad}) decay rates, and quantum efficiency (η) and quantum yield (q) for the $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4) and $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7).

$[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$	Ω_2 (cm^2)	Ω_4 (cm^2)	Ω_6 (cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	5.50	1.73	–	244.00	337.39	1.716	41.97	–
Sparkle/PM3 [28], ^a	5.49	1.74	0.0281	240.38	341.01	–	41.35	40.93
$[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$	Ω_2 (cm^2)	Ω_4 (cm^2)	Ω_6 (cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	5.52	1.74	–	244.98	474.45	1.399	34.05	–
Sparkle/PM3 [28], ^a	5.52	1.74	0.0196	241.27	478.15	–	33.54	26.45
$[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$	Ω_2 (cm^2)	Ω_4 (cm^2)	Ω_6 (cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	5.78	1.96	–	256.72	195.77	2.215	56.73	–
Sparkle/PM3 [28], ^a	5.78	1.97	0.0223	252.56	199.92	–	55.82	48.76

^a Energy transfer and back-transfer rates calculated with the model published by Malta in 2019 [28].

(experimental)/23,959.20 cm^{-1} (calculated) for $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7). The highest non-radiative decay rates (A_{nrad}) occur in the $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4) system, being almost four-fold greater than that observed for $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7), leading to a higher lifetime value (τ) for the latter. Table 4 displays the energy transfer values (W_{ET}) and energy back-transfer (W_{BT}) rates for complexes (1), (4) and (7).

The energy transfer rates $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ and $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ for complex $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1) are four orders of magnitude higher than those observed for the other two Eu^{3+} ketoprofenates. This can be linked to the so-called Latva's empirical rule [52]. This rule considers the energy difference between the T_1 state of the ligand system and the ${}^5\text{D}_0$ emitter level of the Eu^{3+} ion where, for such compounds, an ideal $[\Delta(T_1 - {}^5\text{D}_0)]$ gap $\sim 2500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ for an efficient energy transfer is noted. For compound $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1), $[\Delta(T_1 - {}^5\text{D}_0)] = 5740.46 \text{ cm}^{-1}$, for compound $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4), $[\Delta(T_1 - {}^5\text{D}_0)] = 6737.48 \text{ cm}^{-1}$ and for compound $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7) $[\Delta(T_1 - {}^5\text{D}_0)] = 6755.05 \text{ cm}^{-1}$. Thus, the highest energy transfer rate values of the $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ and $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ calculated for $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1) are in accordance with the best resonance condition between the emitter level ${}^5\text{D}_0$ (from the Eu^{3+} ion) and the T_1 state. Still in this line of reasoning, compound $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7), with the highest $[\Delta(T_1 - {}^5\text{D}_0)]$ value, has the lowest back-transfer energy rates (W_{BT}) when compared to complex $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1). Detailed photophysical studies of lanthanide coordination compounds containing NSAIDs are scarce, hindering more

detailed comparisons. Gállico and collaborators synthesized, characterized, and investigated anti-inflammatory properties of ketoprofenates presenting the general formula $[\text{ML}_3]$ (where $\text{M} = \text{Gd}^{3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} and Y^{3+} ; $\text{L} = \text{ketoprofenate anion}$) [53]. In another study, Lahoud and collaborators promoted a more detailed photophysical study of the $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ complex, revealing that the emission spectrum of this compound is strongly dependent on temperature [54], but with a low efficiency quantum emission. It is interesting to note that no lanthanide ketoprofenates containing ancillary ligands, such as those studied herein, are reported in the literature. Such ligands, in addition to being efficient in sensitizing Eu^{3+} and Tb^{3+} ions, saturate the first coordination sphere of the lanthanide ion, preventing the co-ordination of water molecules and consequently resulting in highly luminescent complexes.

Our group has reported a series of studies on Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} complexes containing NSAIDs (ibuprofen [10,11,44] and naproxen [12]) with different types of ancillary ligands, proving the increase in quantum efficiency emission of compounds containing these nitrogen donor ligands compared to compounds containing only the carboxylate anion. Such complexes have the potential to be tested as anti-inflammatory agents [53] and biological markers [47]. The quantum emission efficiencies of complexes $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4) and $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7) are $\eta = 41.97\%$, $\eta = 34.05\%$ and $\eta = 56.73\%$, respectively. The highest quantum efficiency value was noted for complex (7), explained by its longer lifetime ($\tau = 2.215 \pm 0.006 \text{ ms}$) and lower non-radiative decay rates ($A_{\text{nrad}} = 195.77 \text{ s}^{-1}$). All quantum efficiency values of the investigated complexes are considerably higher than that reported for the $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ complex [54]. This makes such compounds better Light Converting Molecular Devices than those reported in the literature and, consequently, promising in the field of biological marking. Fig. 9a–c displays the energy transfer diagrams for the complexes $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4) and $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7), respectively, with their main intramolecular energy transfer channels (also see Table 4).

Fig. S22–S24 (in Supplementary Material) display the Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) chromaticity diagrams for pairs of $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ compounds containing the same nitrogen donor ligands, namely $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1)/ $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (3), $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4)/ $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (6) and $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7)/ $[\text{Tb}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (9), with their respective chromaticity coordinates: $X = 0.684$ and $Y = 0.314$ for (1); $X = 0.317$ and $Y = 0.567$ for (3); $X = 0.685$ and $Y = 0.313$ for (4); $X = 0.313$ and $Y = 0.568$ for (6); $X = 0.686$ and $Y = 0.312$ for (7); $X = 0.314$ and $Y = 0.567$ for (9). These findings demonstrate that the synthesized Eu^{3+} and Tb^{3+} -ketoprofenates are efficient light emitters in the red and green regions, respectively.

4. Conclusions

Three new series of Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} complexes were

Table 4

Calculated values of intramolecular energy transfer and back-transfer rates for the for the $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1), $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4) and $[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7).

$[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{bpy})_2]$ (1)	W_{ET} (s^{-1}) rates	W_{BT} (s^{-1}) rates
Sparkle/PM3 [28], ^a	$S_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 1.46×10^2 $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 2.00×10^9 $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 1.27×10^9	${}^5\text{D}_4 \rightarrow S_1$ 3.90×10^{-12} ${}^5\text{D}_1 \rightarrow T_1$ 9.69 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow T_1$ 1.51×10^{-3}
$[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(\text{phen})_2]$ (4)	W_{ET} (s^{-1}) rates	W_{BT} (s^{-1}) rates
Sparkle/PM3 [28], ^a	$S_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 9.74 $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 2.55×10^5 $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 1.37×10^5	${}^5\text{D}_4 \rightarrow S_1$ 5.54×10^{-21} ${}^5\text{D}_1 \rightarrow T_1$ 3.62×10^{-5} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow T_1$ 4.76×10^{-9}
$[\text{Eu}_2(\text{keto})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ (7)	W_{ET} (s^{-1}) rates	W_{BT} (s^{-1}) rates
Sparkle/PM3 [28], ^a	$S_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 6.77×10^1 $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 4.88×10^5 $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 2.50×10^5	${}^5\text{D}_4 \rightarrow S_1$ 5.00×10^{-14} ${}^5\text{D}_1 \rightarrow T_1$ 2.00×10^{-5} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow T_1$ 3.27×10^{-9}

^a Energy transfer and back-transfer rates calculated with the model published by Malta in 2019 [28].

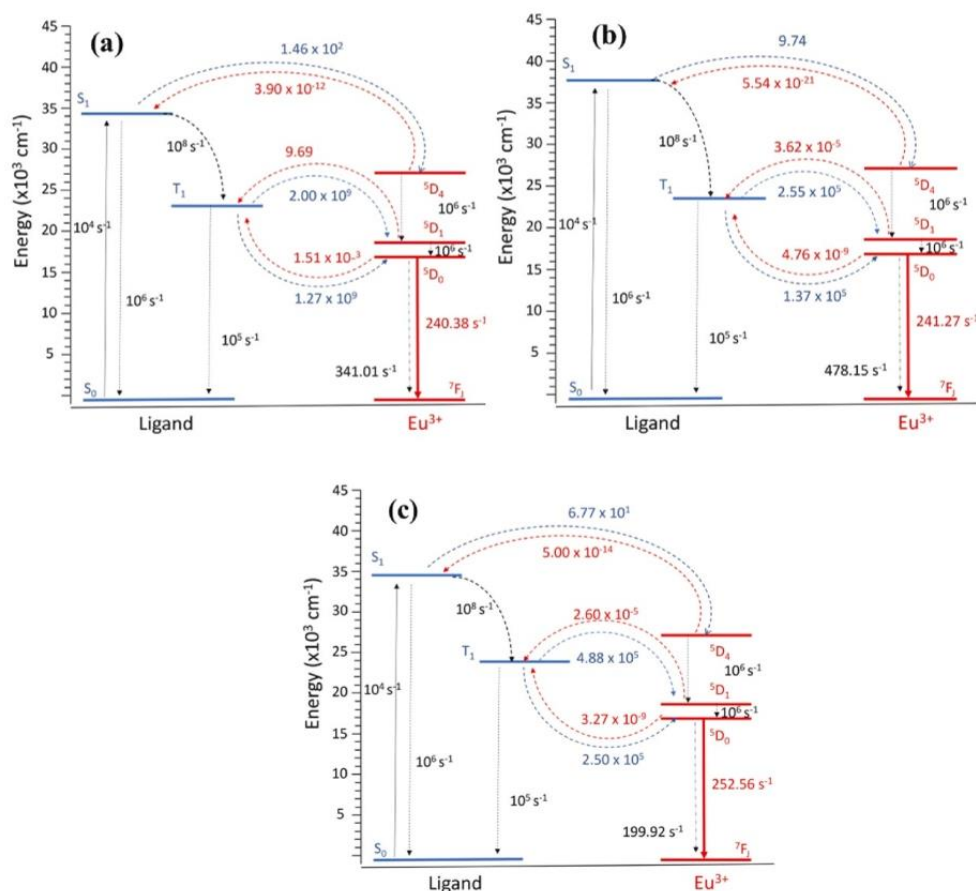


Fig. 9. Schematic energy transfer diagram for (a) [Eu₂(keto)₆(bpy)₂] (1), (b) [Eu₂(keto)₆(phen)₂] (4) and (c) [Eu₂(keto)₆(4,4'-dmbpy)₂] (7) complexes.

synthesized herein, derived from the NSAID ketoprofen and three different ancillary ligands. The nine coordination compounds have general formulas [Ln₂(keto)₆(bpy)₂] (1)–(3), [Ln₂(keto)₆(phen)₂] (4)–(6) and [Ln₂(keto)₆(4,4'-dmbpy)₂] (7)–(9), all fully characterized through different analytical and spectroscopic techniques, suggesting a homobimetallic structure, typical of lanthanide monocarboxylates containing nitrogen donor ligands. Vibrational spectroscopy (infrared and Raman) indicated the coordination modes of the ketoprofenate ligand and the presence of ancillary ligands (2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine), through the out-of-plane deformation mode [$\delta_{o,p}(\text{CH})$] of the pyridine rings. The TG curves indicate that no water or ethanol molecules are present in the structure of these compounds, with the greatest thermal stability being found for complexes in the [Ln₂(keto)₆(phen)₂] (4)–(6) series, possibly due to the greater rigidity of the 1,10-phenanthroline ancillary ligand.

The Eu³⁺ and Tb³⁺ compounds were highly photoluminescent and with the characteristic 4f–4f intraconfigurational transitions. In the case of the complexes [Eu₂(keto)₆(bpy)₂] (1) and [Eu₂(keto)₆(4,4'-dmbpy)₂] (7), it was possible to establish a higher degree of covalence for the compound (7), due to the inductive effect of the –CH₃ (+I) groups, increasing the polarizability of the nitrogen atoms of the pyridine rings. The phosphorescence spectra of the Gd³⁺ isostructural complexes demonstrated that the triplet state of the ligand system is in perfect condition for excellent energy transfer to the emitting states of the Eu³⁺ (⁵D₁ e ⁵D₀) and Tb³⁺ (⁵D₄) ions, as proved by the energy transfer and

back-transfer rates. All lifetime curves were fitted to a monoexponential decay, indicating that there is only one type of emitting site in all Eu³⁺ and Tb³⁺ compounds. Different spectroscopic parameters (A_{rad} , A_{nr} , η , Ω_2 and Ω_4) were calculated through theoretical calculations obtained by the Sparkle/RM1 method, in excellent agreement with those experimentally obtained, reinforcing the structures proposed herein. The highest quantum efficiency value ($\eta = 56.73\%$) was determined for complex (7), which can be explained by its longer lifetime ($\tau = 2.215 \pm 0.006$ ms) and lower non-radiative decay rates ($A_{\text{nr}} = 195.77 \text{ s}^{-1}$). It is important to note that all the quantum efficiency values of the investigated complexes are considerably higher than that determined for complex [Eu(keto)₃(H₂O)] reported in the literature, of $\eta = 2.1\%$ [53]. No lanthanide ketoprofenates containing ancillary ligands have yet been reported in the literature, making this study the first to fill an important gap in the investigation of these promising compounds, which can act as either powerful anti-inflammatory agents or biological markers.

CRedit authorship contribution statement

Naiane A. Guilherme: Investigation, Formal analysis, Data curation. **Júlia Pereira de Oliveira Silva:** Writing – original draft, Formal analysis, Data curation. **Marcos V. Colaço:** Methodology, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation. **Moliría V. dos Santos:** Formal analysis, Data curation. **Roberta S. Pugina:** Formal analysis, Data curation. **Francisco R. Torres:** Formal analysis, Data curation.

Ricardo O. Freire: Writing – original draft, Methodology, Formal analysis, Data curation. **Cláudio M. Barreto:** Formal analysis, Data curation. **Lippy F. Marques:** Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Formal analysis, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Lippy Faria Marques reports financial support was provided by Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro. If there are other authors, they declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

The data that has been used is confidential.

Acknowledgments

Lippy F. Marques thanks to Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) by the research grant (Young Scientist of Our State) (E-26/200.297/2023) and Support Program for Innovation Projects of the Public Safety – FORENSIC SCIENCES 2021 – (E-26/290.044/2021). The corresponding author also thanks to Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (IQ-UNESP) and Prof. Dr. José Maurício Caiati (IQ-USP) by support in using the photoluminescent facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120472>.

References

- [1] L.C. Thompson, Complexes, in: K.A. Gschneider Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 209.
- [2] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon, London, 1959.
- [3] W.F. Luder, Electron configuration as the Basis of the periodic table, *J. Chem. Educ.* 20 (1943) 21–26, <https://doi.org/10.1021/ed020p21>.
- [4] D.C. Hamilton, M.A. Jensen, Mechanism for superconductivity in lanthanum and uranium, *Phys. Rev. Letters* 11 (1963) 205–207, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.11.205>.
- [5] B.T. Matthias, W.H. Zacharisen, G.W. Webb, J.J. Englehardt, Melting-point anomalies, *Phys. Rev. Letters* 18 (1967) 781–784, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.18.78>.
- [6] E. Scerri, Provisional report on discussions on group 3 of the periodic table, *Chem. Int.* 43 (2021) 31–34, <https://doi.org/10.1515/ci-2021-0115>.
- [7] M.G. Lahoud, L.F. Marques, P.B. Silva, C.A.S. de Jesus, C.C.P. da Silva, J. Ellena, R. S. Freitas, M.R. Davolos, R.C.G. Frem, Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a binuclear complex of europium(III) containing 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate, *Polyhedron* 54 (2013) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.01.031>.
- [8] L.F. Marques, A.A.B.C. 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, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.06.034>.
- [9] D.R. Oyler, S.E. Parli, A.C. Bernard, P.K. Chang, L.D. Procter, M.E. Harned, Monopioid management of acute pain associated with trauma: Focus on pharmacologic options, *Trauma Acute Care Surg* 79 (3) (2015) 475–483, <https://doi.org/10.1097/TA.0000000000000755>.
- [10] 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, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.024>.
- [11] 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.* v. 194 (2018) 747–759, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.046>.
- [12] 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) complexes containing the anti-inflammatory drug naproxen and N,N-donors ligands, *J. Lumin.* 210 (2019) 104–118, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.066>.
- [13] W.T. Carnall, H.M. Crosswhite, *Energy Structure and Transitions Probabilities in LnF₃ of the Trivalent Lanthanides*, Argonne National Laboratory Report, Argonne, IL, 1977.
- [14] R. Pavithran, N.S.S. Kumar, S. Biju, M.L.P. Reddy, S.A. Júnior, R.O. Freire, 3-Phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolonate complex of Eu³⁺ with tri-n-octylphosphine oxide as a promising light-conversion molecular device, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2184–2192, <https://doi.org/10.1021/ic051781d>.
- [15] 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, <https://doi.org/10.1002/jcc.23542>.
- [16] R.O. Freire, G.B. Rocha, M. A. Simas, Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III), *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299–3310, <https://doi.org/10.1021/ic048530+>.
- [17] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Modeling rare earth complexes: Sparkle/PM3 parameters for thulium(III), *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006) 138–141, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.103>.
- [18] R.O. Freire, A.M. Simas, Sparkle/PM6 parameters for all lanthanide trications from La(III) to Lu(III), *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2019–2023, <https://doi.org/10.1021/ct100192c>.
- [19] J.D.L. Dutra, M.A.M. Filho, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, Sparkle/PM7 lanthanide parameters for the modeling of complexes and materials, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013) 3333–3341, <https://doi.org/10.1021/ct301012h>.
- [20] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes, *Rsc. Adv.* 3 (2013) 16747–16755, <https://doi.org/10.1039/C3RA41406J>.
- [21] M.A. Filho, J.D.L. Dutra, H.L. 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. Theory Comput.* 10 (2014) 3031–3037, <https://doi.org/10.1021/ct400909w>.
- [22] J.J.P. Stewart, *Stewart Computational Chemistry*, 2016. Colorado Springs, USA.
- [23] J.E. Ridley, M.C. Zerner, Triplet states via intermediate neglect of differential overlap: benzene, pyridine and the diazines, *Theor. Chim. Acta* 42 (1976) 223–236, <https://doi.org/10.1007/BF00574445>.
- [24] M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Muellerwesterhoff, An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes, *Ferrocene*, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 589–599, <https://doi.org/10.1021/ja00522a025>.
- [25] F. Neese, *WIRES Comput. Mol. Sci.* Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 2 (2012) 73–78, <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [26] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earths, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750–761, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
- [27] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511–520, <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [28] N.B.D. Lima, J.D.L. Dutra, S.M.C. Gonçalves, R.O. Freire, A.M. Simas, Chemical partition of the radiative decay rate of luminescence of europium complexes, *Sci. Rep.* 6 (2016) 21204, <https://doi.org/10.1038/srep21204>.
- [29] A.N. Carneiro Neto, E.E.S. Teotonio, Sa de, F. G. H.F. Brito, J. Legendziewicz, L. D. Carlos, M.C.F.C. Felinto, P. Gawryszevskae, R.T. Moura Jr., R.L. Longo, W. M. Faustino, O.L. Malta, Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: a critical review and recent advances. Chapter 310 - modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: a critical review and recent advances, in: J.-C.G. Bunzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 2019, pp. 55–162, <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2019.08.001>.
- [30] G.B. Deacon, R.J. Phillips, J. R. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227–250, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5).
- [31] L.F. Marques, M.V. 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, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.07.077>.
- [32] M.V. Marinho, L.F. Marques, R. Diniz, H.O. Stumpf, L.C. Visentin, M.I. Yoshida, F. C. Machado, F. Lloret, M. Julve, Solvothermal synthesis, crystal structure and magnetic properties of homometallic Co(II) and Cu(II) chains with double di(4-pyridyl)sulfide as bridges, *Polyhedron* 45 (2012) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.045>.
- [33] G.S. Papaefstathiou, A. Sofetis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G.A. Spyroulias, T. F. Zafiroopoulos, 2,2'-Bipyridine, 1,10-phenanthroline and 2,2':6,2''-terpyridine in gallium(III) chemistry: complexes containing the {Ga^{III}(μ-OH)₂}⁴⁺ core, *J. Mol. Struct.* 837 (2007) 5–14, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.09.027>.
- [34] R. Cerný, Crystal structures from powder diffraction: Principles, difficulties and progress, *Crystals* 142 (2017) 1–10, <https://doi.org/10.3390/cryst7050142>.
- [35] J. Yano, V.K. Yaghandra, X-ray absorption spectroscopy, *Photosynth. Res.* 102 (2009) 241–254, <https://doi.org/10.1007/s1120-009-9473-8>.
- [36] M.W. Terban, S.J.L. Billinge, Structural analysis of molecular materials using the pair distribution function, *Chem. Rev.* 122 (2022) 1208–1272, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00237>.

- [37] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III), *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299–3310, <https://doi.org/10.1021/ic048530t>.
- [38] G.L. Dos Santos, J.P.O. Silva, G. Galleani, M.V. Colaço, F.F. Ferreira, I.T.S. Bastos, M.S. Ferreira, R.O. Freire, L.F. Marques, 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, *J. Lumin.* 239 (2021) 118398, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118398>.
- [39] L.F. Marques, C.C. Correa, H.C. Garcia, T.M. Francisco, S.J.L. Ribeiro, J.D.L. Dutra, R.O. Freire, F.C. Machado, 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, *J. Lumin.* 148 (2014) 307–316, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.12.021>.
- [40] L.F. Marques, A. Cuin, G.S.G. de Carvalho, M.V. dos Santos, S.J.L. Ribeiro, F. C. Machado, 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, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.11.009>.
- [41] Q. Xia, Z. Yanbin, L. Xia, Synthesis, crystal structure and fluorescence of a new europium complex with 2-bromobenzoate and 2,2'-bipyridine, *J. Rare Earths* 27 (2009) 797–800, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60337-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60337-3).
- [42] Y. Wang, C.-W. Jin, S.-M. He, N. Ren, J.-J. Zhang, Five novel lanthanide complexes with 2-chloroquinoline-4-carboxylic acid and 1,10-phenanthroline: crystal structures, molecular spectra, thermal properties and bacteriostatic activities, *J. Mol. Struct.* 1125 (2016) 383–390, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.007>.
- [43] O.V. Dolomatov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 339–341, <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- [44] L.A. De Souza, L. Da Silva Ferreira, E.M. Gomes, J.P.O. Silva, J.C. Belchior, L. F. Marques, Structure and stability of Eu^{3+} complexes derivatives from non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen through a DFT study, *Comput. Theor. Chem.* 1209 (2022) 113602, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113602>.
- [45] D.A. Gállico, B.B.C. Holanda, R.B. Guerra, A.O. Legendre, D. Rinaldo, O. Treu-Filho, G. Bannach, Thermal and spectroscopic studies on solid ibuprofen complexes of lighter trivalent lanthanides, *Termochim. Acta.* 575 (2014) 226–232, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.11.005>.
- [46] D.A. Gállico, B.B. Holanda, G.L. Perpétuo, E. Schnitzler, O. Treu-Filho, G. Bannach, Thermal and spectroscopic studies on solid Ketoprofen of lighter trivalent lanthanides, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 371–379, <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1866-1>.
- [47] F.E. Maturi, R.M. Sábio, R.R. Silva, M.G. Lahoud, A.B. Meneguim, G.T. Valente, R. A. Caface, I.S. Leite, N.M. Inada, S.J.L. Ribeiro, Luminescent mesoporous silica nanohybrid based on drug derivative terbium complex, *Materials* 12 (2019) 933, <https://doi.org/10.3390/ma12060933>.
- [48] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [49] K. Binnemans, C. Görller-Walrand, Application of the Eu^{3+} ion for site symmetry determination, *J. Rare Earths* 14 (1996) 173–180.
- [50] W.M. Faustino, O.L. Malta, E.E.S. Teotônio, 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. A.* 110 (2006) 2510–2516, <https://doi.org/10.1021/jp056180m>.
- [51] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 , Argonne National Laboratory, United States, 1978, <https://doi.org/10.2172/6417825>.
- [52] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matyachescu, J.C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *J. Lumin.* 75 (1997) 149–169, [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0).
- [53] D.A. Gállico, M.G. Lahoud, M.R. Davolos, R.C.G. Frem, T.F.C. Fraga-Silva, J. Venturini, M.S.P. Arruda, G. Bannach, Spectroscopic, luminescence and in vitro biological studies of solid ketoprofen of heavier trivalent lanthanides and yttrium (III), *J. Inorg. Biochem.* 140 (2014) 160–166, <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.07.008>.
- [54] M.G. Lahoud, R.C.G. Frem, D.A. Gállico, G. Bannach, M.M. Nolasco, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, Intriguing light-emission features of ketoprofen-based Eu(III) adduct due to a strong electron-phonon coupling, *J. Lumin.* 170 (2016) 357–363, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.050>.