



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Estudos sobre interações da
2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina (tppz) com európio e
efeitos na luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{tfa})_3$**

Fernanda Pupim Fugisawa

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: Química

RIBEIRÃO PRETO-SP

2008



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Estudos sobre interações da
2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina (tppz) com európio e
efeitos na luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{tfa})_3$**

Fernanda Pupim Fugisawa

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra

RIBEIRÃO PRETO-SP

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA DESDE QUE CITADA A FONTE.

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pela Biblioteca Central do Campus Administrativo de
Ribeirão Preto / USP**

Fugisawa, Fernanda Pupim

Estudos sobre interações da 2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina (tppz) com európio e efeitos na luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$

61 p. : 29 il. ; 30 cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Serra, Osvaldo Antonio.

1. química de coordenação. 2. tppz. 3. európio. 4. luminescência. 5. filme LB.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Fernanda Pupim Fugisawa

Estudos sobre interações da 2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina (tppz) com európio e efeitos na luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Química.

Aprovado em: __/__/__

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

“Tente! E não diga que a vitória está perdida

Se é de batalhas que se vive a vida...”

(Raul Seixas)

Dedico essa Dissertação

Aos meus pais, Carlos e Lucia...

A vocês que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade,
A vocês que iluminaram meus caminhos com afeto e dedicação para que os trilhasse sem
medo e com muitas esperanças,
A vocês que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos para que, muitas vezes, eu
pudesse realizar os meus,

A vocês... pais por natureza, por opção e amor...
Amo vocês de tal forma que não consigo traduzir em palavras...
Obrigada por tudo!

Ao meu marido, Fernando...

Ter você ao meu lado é caminhar pela vida confiante, sem medo de errar,
sem medo de me entregar... é andar pelas flores, mesmo com arranhões...
Ter você ao meu lado é querer ser melhor, é querer dar o melhor de mim...
É ver as coisas de uma melhor forma, é ter força para lutar, crer, vencer...
É poder te olhar nos olhos a cada chegada e ficar com saudades a cada partida...
É olhar no meu coração e ver que nele pulsa a minha vida, nele pulsa você!
Te amo!

Agradeco

Ao Prof. Osvaldo Antonio Serra pela oportunidade, amizade e orientaco.

Aos amigos do laborat3rio de Bioinorgânica, Prof^a. Yassuko, Chiquinho, Ariane, Lucas, Heide, Juliana e Nicolás pela boa convivência, à amiga Luciana pelas ótimas conversas e pela força em todos os momentos e em especial ao Kleber pela disposiçao em ajudar a todos.

Aos amigos do Laborat3rio de Terras Raras, Juju, Ana Paula, Edimar, Cláudio e Ana Cecília pela boa convivência, idéias, risadas, conversas inteligentes (ou não) e tudo mais que acrescentou ao desenrolar deste trabalho e em especial ao PC pela amizade e valiosíssima contribuico científica.

Aos amigos que já passaram por esse laborat3rio Daniel, Anderson, Perê, Looser, Marquim, Caco, Luciano, Vinícius, Rebeca, Maria Elisa e Aninha que de alguma forma contribuíram para esse trabalho e em especial à Lívia, Simone e Jana, pela amizade, pelo carinho, apoio e idéias.

Às minhas queridas amigas Chris e Tati pela companhia, pela ajuda, pelo apoio, pela compreensao, pelas juquices e por todos os momentos maravilhosos que passamos juntas.

À minha grande amiga Pri, pela companhia em todos os momentos, pela cumplicidade, incentivo, dedicaco, enfim... por fazer parte da minha vida... sem você eu não teria chegado até aqui. Obrigada por tudo!

À Prof^a. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli e à sua aluna e querida amiga Ana Paula, pela força e ajuda num momento em que tudo parecia estar perdido, pela disponibilidade dos equipamentos, auxílio nos estudos, discussões e correções.

Ao Prof. Sérgio Emanuel Galembeck e seu aluno Ricardo Vessecchi Lorenço pela colaboraco nos cálculos teóricos de pKa.

Ao Prof. Grégoire Jean-François Demets e a Prof^a. Sofia Nikolaou pela imensa atenção e valiosas sugestões durante o Exame de Qualificação.

Ao amigo Rodrigo, pelo apoio e auxílio com a língua inglesa.

Ao meu querido irmão Gabriel que, mesmo de longe, sempre me apoiou e me presenteou com muito amor e carinho.

À Família Del Toso que me acolheu de tal forma que não saberei retribuir.

À toda minha família e todos os meus verdadeiros amigos, pelo incentivo, pelo incondicional afeto e pela torcida.

A todos os docentes e funcionários do Departamento de Química e da Seção de Pós-Graduação.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Índice

<i>Resumo</i>	vii
<i>Abstract</i>	viii
<i>Lista de Figuras</i>	ix
<i>Lista de Tabelas</i>	xii
<i>Lista de Siglas</i>	xiii
<i>Lista de símbolos</i>	xiv
1. Introdução	1
1.1. Elementos de Transição	1
1.2. Terras Raras (TR).....	2
1.3. Luminescência	7
1.3.1. Tempo de vida da luminescência.....	8
1.3.2. Transferência de Energia.....	9
1.4. Monocamadas de Langmuir e Filmes de Langmuir-Blodgett.....	11
1.4.1. Adsorção, orientação em interfaces e monocamadas de Langmuir	11
1.4.2. Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)	15
1.5. Ligante 2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina e seus complexos.....	17
2. Objetivos	19
3. Parte Experimental	20
3.1. Preparo de sais de európio(III).....	20
3.1.1. Cloreto de európio, EuCl_3	20
3.1.2. Triflato de európio, $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	20

3.1.3.	Perclorato de európio, $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$	21
3.2.	Preparo dos complexos de Eu^{3+} com tffa.....	22
3.3.	Interações entre $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e compostos nitrogenados	22
3.3.1.	$\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e tppz: Método da Razão Molar	22
3.3.2.	$\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e tppz: Método de Job	23
3.3.3.	$\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e lutidina.....	24
3.4.	Experimentos para isolamento do complexo entre a tppz e o Eu^{3+}	24
3.4.1.	Refluxo e soxhlet	25
3.4.2.	Tratamento hidrotermal.....	25
3.4.3.	Difusão de solvente	26
3.5.	Filmes LB contendo tppz e Eu^{3+}	26
4.	<i>Resultados e Discussão</i>	28
4.1.	Interações entre $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e compostos nitrogenados	28
4.1.1.	$\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e tppz: Método da Razão Molar	28
4.1.1.a.	Interação entre $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e tppz.....	28
4.1.1.b.	Interação entre $\text{Eu}(\text{tffa})_3$, em diferentes valores de pH, e tppz	32
4.1.1.c.	Interação entre $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ (previamente isolado) e tppz.....	39
4.1.2.	$\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e tppz: Método de Job	42
4.1.3.	$\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e lutidina.....	45
4.2.	Isolamento do complexo entre tppz e Eu^{3+}	47
4.3.	Filmes LB contendo tppz e Eu^{3+}	47
5.	<i>Conclusões</i>	53
6.	<i>Referências Bibliográficas</i>	56

Resumo

Fugisawa, F. P., **Estudos sobre interações da 2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina (tppz) com európio e efeitos na luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{tfa})_3$** . 2008. 61f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

Neste trabalho realizamos estudos sobre interações entre o composto 2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina (tppz) e Eu^{3+} em diferentes situações. Na primeira delas fizemos um estudo detalhado sobre as interações que ocorrem, em solução, entre o complexo tris(tenoiltrifluoroacetato)európio(III), $\text{Eu}(\text{tfa})_3$, e a tppz, em que verificamos que a tppz age como um supressor de luminescência, provavelmente através de uma segunda esfera de coordenação.

Foram feitos, também, experimentos para o isolamento de cristais de complexos entre tppz e Eu^{3+} , porém em nenhum dos métodos utilizados o complexo foi isolado, pois, quando o meio reacional voltava à temperatura ambiente a tppz precipitava.

Por fim, como última tentativa de se obter complexos entre tppz e Eu^{3+} , foram obtidos filmes por meio da técnica de Langmuir-Blodgett (LB) a partir de monocamadas mistas contendo 1-octadecanol e tppz, uma vez que a tppz sozinha não possui atividade superficial. Como resultado, foram obtidos filmes com os quais, através da espectroscopia de fotoluminescência, constatamos a formação do complexo.

Palavras-chave: química de coordenação, tppz, európio, luminescência, filme LB.

Abstract

Fugisawa, F. P., **Studies on the interactions of 2,3,5,6-tetra(α -pyridyl)pyrazine (tppz) with europium and effects on the luminescence of the $\text{Eu}(\text{tta})_3$ complex.** 2008. 61f. Dissertation (Master) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

In this work, we have conducted studies on the interactions of 2,3,5,6-tetra(α -pyridyl)pyrazine (tppz) with Eu^{3+} in different situations. In the first of them, we have made a detailed study on the ongoing interactions in solution between tris(thenoiltrifluoroacetate)europium(III), $\text{Eu}(\text{tta})_3$ and tppz, where it was verified that tppz act as a luminescence suppressor, probably through a second coordination sphere.

Also, we have performed experiments with the aim of isolation crystals of complexes formed by tppz and Eu^{3+} . However, in none of the methods used the complexes were isolated, because tppz precipitated when the reaction medium returned to the room temperature.

As a last attempt to obtain the complexes between tppz and Eu^{3+} , Langmuir-Blodgett (LB) films were formed from mixed monolayers containing 1-octadecanol and tppz, since tppz alone does not show surface activity. As a result, we have obtained films in which the complex formation was confirmed by photoluminescence spectroscopy.

Keywords: coordination chemistry, tppz, europium, luminescence, LB film.

Lista de Figuras

Figura 1: Tabela periódica dos elementos e as TR.....	2
Figura 2: Estrutura molecular geral de uma β -dicetona.....	6
Figura 3: Representação esquemática dos níveis de energia ²⁹ dos íons Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} (reproduzido por de <i>Sousa Filho, P.C.</i>).....	8
Figura 4: Representação esquemática do efeito antena de um ligante orgânico para um íon de Terra Rara emissor ^{21,31} ,. CIS: Conversão inter-sistema, TE: Transferência de Energia, Abs: Absorção, Fluor: Fluorescência e Fosf: Fosforescência.....	10
Figura 5: Adsorção de moléculas anfífilas formando uma monocamada orientada na interface ar-água (vapor-água).....	11
Figura 6: Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada de DPPC (dipalmitoil fosfatidil colina) puro. Representação esquematizada das fases de uma monocamada de Langmuir com as diferentes regiões de compressão do filme. ³³	13
Figura 7: Cuba de Langmuir e acessórios utilizados na obtenção de monocamadas de Langmuir e filmes de Langmuir- Blodgett.	16
Figura 8: Estruturas moleculares dos compostos 2,6-bis-(α -piridil)piridina (terpy) e 2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina (tppz).	17
Figura 9: Estrutura molecular de complexos metálicos da tppz com coordenação tridentada. ⁴⁷	18
Figura 10: Estrutura molecular da tenoiltrifluoroacetona.....	21
Figura 11: Espectro de emissão medido à temperatura ambiente, de uma solução de $Eu(tffa)_3$, 10^{-5} mol L^{-1} , em etanol:acetonitrila, sob excitação em 345 nm, em que estão indicadas as atribuições das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ relativas ao íon Eu^{3+}	23
Figura 12: Estrutura molecular da 2,6-dimetilpiridina (lutidina).....	24
Figura 13: Estrutura proposta para o complexo entre tppz e Eu^{3+}	25

Figura 14: a) Espectros de Excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm), b) Espectros de Emissão ($\lambda_{ex}=\lambda_{max}$ correspondente), c) Gráfico de intensidade máxima de emissão (em 613 nm) vs fração molar de tppz das soluções contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e tppz.....	29
Figura 15: a) Espectros de Excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm), b) Espectros de Emissão ($\lambda_{ex}=\lambda_{max}$ correspondente), c) Gráfico de intensidade máxima de emissão (em 613 nm) vs fração molar de tppz das soluções contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e tppz.....	31
Figura 16: Espectros de a) Excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm), b) Emissão ($\lambda_{ex}=\lambda_{max}$ correspondente), c) intensidade máxima de emissão ($\lambda = 613$ nm) vs fração molar de tppz e d) Absorção na região do UV-vis das misturas contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ ($\text{pH}_A = 4,03$) e tppz.....	33
Figura 17: Espectros de a) Excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm), b) Emissão ($\lambda_{ex}=\lambda_{max}$ correspondente), c) intensidade máxima de emissão ($\lambda = 613$ nm) vs fração molar de tppz e d) Absorção na região do UV-vis das misturas contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ ($\text{pH}_B = 5,18$) e tppz.....	34
Figura 18: Espectros de a) Excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm), b) Emissão ($\lambda_{ex}=\lambda_{max}$ correspondente), c) intensidade máxima de emissão ($\lambda = 613$ nm) vs fração molar de tppz e d) Absorção na região do UV-vis das misturas contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ ($\text{pH}_C = 7,34$) e tppz.....	35
Figura 19: Curvas de absorção na região do UV-vis do complexo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e da tppz, em acetonitrila:etanol.....	36
Figura 20: Formas tautoméricas e aniônica da tenoiltrifluoroacetona.	37
Figura 21: Duas possíveis reações de protonação da tppz.....	38
Figura 22: a) Espectros de Excitação ($\lambda_{em} = 611$ nm), b) Espectros de Emissão ($\lambda_{ex}=\lambda_{max}$ correspondente), c) Gráfico de intensidade máxima de emissão (em 611 nm) vs fração molar de tppz das soluções contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e tppz partindo do $\text{Eu}(\text{tffa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólido.	40
Figura 23: a) Espectros de Excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm), b) Espectros de Emissão ($\lambda_{ex}=\lambda_{max}$ correspondente), c) Espectros de Absorção na região do UV-vis das misturas contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e tppz, onde a soma das concentrações das duas espécies foi igual a 10^{-5} mol L ⁻¹	43

Figura 24: a) λ_{\max} de absorção da banda na região de 340 nm vs a fração molar de tppz e b) intensidade máxima de emissão ($\lambda=613$ nm) vs fração molar de tppz dos sistemas contendo $\text{Eu}(\text{tta})_3$ (pH=7,34) e tppz (Método de Job).	44
Figura 25: Espectros de a) Excitação ($\lambda_{\text{em}} = 613$ nm), b) Emissão ($\lambda_{\text{ex}}=\lambda_{\text{max}}$ correspondente), c) Absorção na região do UV-vis e d) intensidade máxima de emissão ($\lambda = 613$ nm) vs fração molar de tppz das misturas contendo $\text{Eu}(\text{tta})_3$ (pH=4,03) e lutidina.	46
Figura 26: Curvas de pressão superficial para monocamadas de 1-octadecanol (OH) contendo tppz (2:1) e 1-octadecanol puro, preparadas sobre água e EuCl_3 , 1×10^{-5} mol L ⁻¹	48
Figura 27: Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}}= 394$ nm) dos filmes LB, com duas camadas, contendo 1-octadecanol puro ou misturado ao tppz, depositados em quartzo (subfase: $\text{EuCl}_3(\text{aq})$).	50
Figura 28: Espectros de emissão de filmes LB, com duas camadas, de 1-octadecanol (—) e 1-octadecanol: 1 tppz, 2:1, (—), EuCl_3 (S) (—) e 1-octadecanol fundido + Eu^{3+} na proporção de 100:1 (—).	52
Figura 29: a) micrografia da região onde foi feito o mapeamento dos átomos de b) carbono, c) nitrogênio, d) oxigênio e e) európio.	53

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição percentual (em massa) dos principais minérios contendo TR ⁷	4
Tabela 2: Configurações eletrônicas dos lantanóides (Ln) ¹⁶	5
Tabela 3: Valores de pKa calculados para os sítios de protonação, P1 e P2, empregando o modelo B3LYP/6-31+G(d,p)-PCM	39
Tabela 4: Tempo de vida (τ) das misturas contendo Eu(ttfa) ₃ e tppz nas proporções indicadas	41
Tabela 5: Tempo de vida (τ) das soluções de Eu(ttfa) ₃ em diferentes concentrações	42
Tabela 6: Área mínima das isotermas contendo 1-ocatadecanol e o módulo compressional (C_s^{-1}) das monocamadas	48
Tabela 7: Razão das intensidades das bandas das transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) / (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)	51

Lista de Siglas

AE	ácido esteárico
DPPC	dipalmitoil fosfatidil colina
htfa	tenoiltrifluoroacetona
LB	Langmuir Blodgett
Ln	lantanoíde
lutidina	2,6-dimetilpiridina
teof	trietilortoformato
terpy	2,6-bis-(α -piridil)piridina
tppz	2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina
TR	Terra Rara
tffa	tenoiltrifluoroacetato
u.a.	unidades arbitrarias
UV-vis	Ultravioleta-visível
vs	<i>versus</i>

Lista de Símbolos

ppb	parte por bilhão
ton	tonelada
μL	microlitro
mL	mililitro
L	litro
Å	angstrom
nm	nanômetro
mm	milímetro
λ	comprimento de onda
mg	miligrama
h	hora
s	segundo
°C	grau Celsius
W	watts

1. Introdução

1.1. Elementos de Transição

Na tabela periódica, os elementos químicos podem ser agrupados em blocos, de acordo com o preenchimento dos orbitais atômicos mais externos. Os elementos dos blocos **s** e **p** constituem os *elementos representativos*. Entre esses dois blocos de elementos, existem outros dois que contêm os *elementos de transição* (bloco **d** e bloco **f**).

Os elementos do bloco **d** são geralmente conhecidos como metais de transição. Os elementos compreendidos entre o escândio e o cobre são muitas vezes chamados de primeira série de transição ou metais do primeiro período de transição. Os elementos que se encontram entre o ítrio e a prata formam a segunda série de transição (ou segundo período) e os que se encontram entre o lantânio e o ouro formam a terceira série ou o terceiro período.

Já os elementos do bloco **f** compreendem duas séries, chamados de *elementos de transição interna*, sendo que a primeira delas começa no lantânio e vai até o lutécio e a segunda do actínio ao laurêncio; tais séries são denominadas lantanóides e actinóides, respectivamente.¹

Os elementos de transição possuem várias propriedades características, como, por exemplo, todos são metais, bons condutores de calor e de eletricidade, formam ligas uns com os outros e com elementos representativos metálicos.² Com exceção do mercúrio, que é líquido à temperatura ambiente, todos são sólidos lustrosos com elevados pontos de fusão e ebulição.

e a sua ocorrência na forma de óxidos (“terras” na nomenclatura arcaica). As TR podem ser separadas por técnicas como precipitação, cristalização, extração por solvente, troca iônica e quelação.⁷

Existem mais de 250 minerais contendo quantidades variáveis de TR.⁸ De maneira geral, esses minerais podem ser divididos em três classes:

- 1) minerais que possuem traços de TR,
- 2) minerais que contêm uma quantidade mínima de TR, onde esses elementos não são seus componentes básicos,
- 3) minerais (minérios) que são compostos predominantemente por TR.

Estes minerais são agrupados de acordo com sua composição química. Os mais importantes e explorados comercialmente são os minérios: *bastnasita*, *monazita* e *xenotima*. O primeiro é um fluorocarbonato e os outros dois são fosfatos. A monazita é o principal minério, de TR, encontrado no Brasil principalmente nas praias do Espírito Santo. A Tabela 1 apresenta a composição média de TR nesses três minérios.

Tabela 1: Composição percentual (em massa) dos principais minérios contendo TR⁷

	Monazita	Bastnasita	Xenotima
La ₂ O ₃	22	25,7	3,2
CeO ₂	44	49,8	4,4
Pr ₆ O ₁₁	5	4,8	0,8
Nd ₂ O ₃	15	15,6	2,8
Sm ₂ O ₃	2	1,8	1,2
Eu ₂ O ₃	0,05	traços	8,1
Gd ₂ O ₃	1	0,09	2,8
Tb ₄ O ₇	0,002	-	0,9
Dy ₂ O ₂	0,1	-	7,6
Ho ₂ O ₃	0,03	-	1,8
Er ₂ O ₃	0,05	-	5,9
Tm ₂ O ₃	0,005	-	0,8
Yb ₂ O ₃	0,01	-	5
Lu ₂ O ₃	0,001	-	0,3
Y ₂ O ₃	2	0,2	61,5
ThO ₂	9	0,1	0,5

O país que contém a maior reserva de Terra Raras é a China (36x10⁶ ton), seguida pelos Estados Unidos da América (4,9x10⁶ ton).⁹

O campo de aplicação desses elementos é amplo, compreendendo muitas áreas em desenvolvimento como, por exemplo, em vidros, metalurgia, catálise heterogênea, cerâmicas, magnetos, luminóforos e pigmentos.^{10,11} Além disso, compostos de coordenação de TR têm sido utilizados como sondas estruturais e marcadores em sistemas biológicos.¹²⁻¹⁴

Os lantanóides possuem elétrons nos orbitais **f** do quarto nível de energia (4fⁿ). No decorrer da série ocorre o preenchimento do orbital interno 4f, obtendo-se a configuração eletrônica [Xe] 4fⁿ 5d¹ 6s² (0 ≤ n ≤ 14). Esse preenchimento resulta

numa contração progressiva dos raios atômicos e iônicos (“contração lantanídica”) pois, apesar de cada aumento na carga nuclear ser balanceado por um aumento na carga eletrônica, o pequeno efeito de blindagem dos elétrons 4f (internos) sobre os elétrons mais externos provoca um aumento da carga nuclear efetiva e conseqüente diminuição do raio atômico. Os raios dos íons La^{3+} e Lu^{3+} contraem de 1,16Å para 0,98Å, respectivamente, para o número de coordenação oito.¹⁵

A Tabela 2 mostra as configurações eletrônicas dos lantanóides. Essa disposição eletrônica explica a maioria de suas propriedades físico-químicas. Devido ao efeito protetor dos elétrons 5s e 5p sobre os elétrons 4f, os níveis eletrônicos 4f são apenas ligeiramente afetados pelo campo ligante.

Tabela 2: Configurações eletrônicas dos lantanóides (Ln)¹⁶

Elemento	Símbolo	Ln^0 [Xe]	Ln^{2+} [Xe]	Ln^{3+} [Xe]	Ln^{4+} [Xe]
Lantânio	La	$5d^1 6s^2$	-	$4f^0$	-
Cério	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	-	$4f^1$	$4f^0$
Praseodímio	Pr	$4f^3 6s^2$	-	$4f^2$	$4f^1$
Neodímio	Nd	$4f^4 6s^2$	-	$4f^3$	-
Promécio	Pm	$4f^5 6s^2$	-	$4f^4$	-
Samário	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$	-
Európio	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$	-
Gadolínio	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	-	$4f^7$	-
Térbio	Tb	$4f^9 6s^2$	-	$4f^8$	$4f^7$
Disprósio	Dy	$4f^{10} 6s^2$	-	$4f^9$	-
Hólmio	Ho	$4f^{11} 6s^2$	-	$4f^{10}$	-
Érbio	Er	$4f^{12} 6s^2$	-	$4f^{11}$	-
Túlio	Tm	$4f^{13} 6s^2$	-	$4f^{12}$	-
Ítérbio	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	-
Lutécio	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	-	$4f^{14}$	-

Como pode ser observado, o lantânio não tem elétrons em 4f, sendo, contudo, classificado como um lantanóide devido às similaridades no comportamento químico.

Esses elementos podem ter número de oxidação 0, +2, +3 e +4, sendo que o estado +3 é o mais comum (Tabela 2). A maioria dos íons com estado de oxidação +3 possui propriedades luminescentes únicas, tais como um longo tempo de vida de luminescência e bandas de emissão estreitas. Além dessas propriedades, os lantanóides podem formar complexos altamente luminescentes com um grande número de grupos ligantes¹⁷⁻²⁰ e essa luminescência é freqüentemente intensificada pela forte absorção de um ligante e uma eficiente transferência de energia do mesmo para o íon metálico (“efeito antena”).^{20,21}

As TR são classificadas de acordo com os conceitos de Pearson como ácidos duros e, por isso, se coordenam preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores. O estudo de complexos de TR tornou-se alvo de intensa pesquisa, com trabalhos utilizando diferentes classes de ligantes, como criptatos, calixarenos, β -dicetonas, derivados de ácidos carboxílicos, etc.^{17,18,20}

Dentre estes ligantes, as β -dicetonas (Figura 2) vêm sendo empregadas com grande eficácia em processos de transferência de energia para íons de TR.^{17, 22-28}

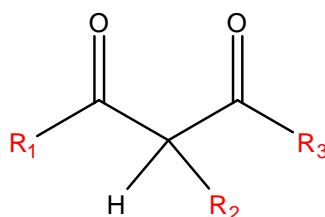


Figura 2: Estrutura molecular geral de uma β -dicetona.

1.3. Luminescência

Luminescência é o nome dado à emissão de luz na região do visível por uma espécie eletronicamente excitada. A energia de excitação (energia absorvida) necessária para a formação do estado excitado pode ser proveniente de diferentes fontes: radiação eletromagnética, feixe de elétrons, calor, diferença de potencial, energia mecânica ou energia liberada numa reação química. De acordo com o tipo da energia absorvida, tem-se uma nomenclatura diferente para o fenômeno da luminescência, por exemplo, a *Fotoluminescência* apresenta excitação pela radiação eletromagnética, através da absorção de fótons de baixa energia, especialmente a radiação Ultravioleta-visível.¹⁶

A luminescência pode ser classificada em dois tipos de processos, a fluorescência e a fosforescência. A **fluorescência** é o decaimento radiativo de um estado excitado de mesma multiplicidade que a do estado fundamental. Como a transição é permitida por spin, os tempos de vida dos estados excitados nos processos de fluorescência são pequenos, da ordem de nano segundos. A **fosforescência** é o decaimento radiativo de um estado de multiplicidade diferente do estado fundamental. Este é um processo proibido por spin e, conseqüentemente, é consideravelmente mais lento que a fluorescência.

A camada **f** parcialmente preenchida pode participar de transições na região visível do espectro. Pelo fato de os orbitais **f** serem internos em um átomo e se sobrepõem fracamente com os orbitais do ligante, o campo ligante pouco interfere nas propriedades químicas dos complexos dos lantanóides e seu espectro pode ser discutido no limite do íon livre.

As configurações eletrônicas dos lantanóides são representadas pelo número quântico de momento angular orbital total **L** ($L = 0, 1, 2, 3, \dots$, correspondendo a S,

P, D, F, ... , respectivamente), o número quântico de momento angular de spin total **S** e o número quântico de momento angular total **J**. Juntos, eles dão origem aos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, com degenerescência $2J + 1$.

As transições intraconfiguracionais $4f \rightarrow 4f$ são, em princípio proibidas por Laporte, visto que não ocorrem mudanças na paridade da função de onda dos elétrons, porém, essas transições ocorrem devido a misturas de estados de energia.

A Figura 3 mostra os níveis de energia de alguns íons de TR.²⁹

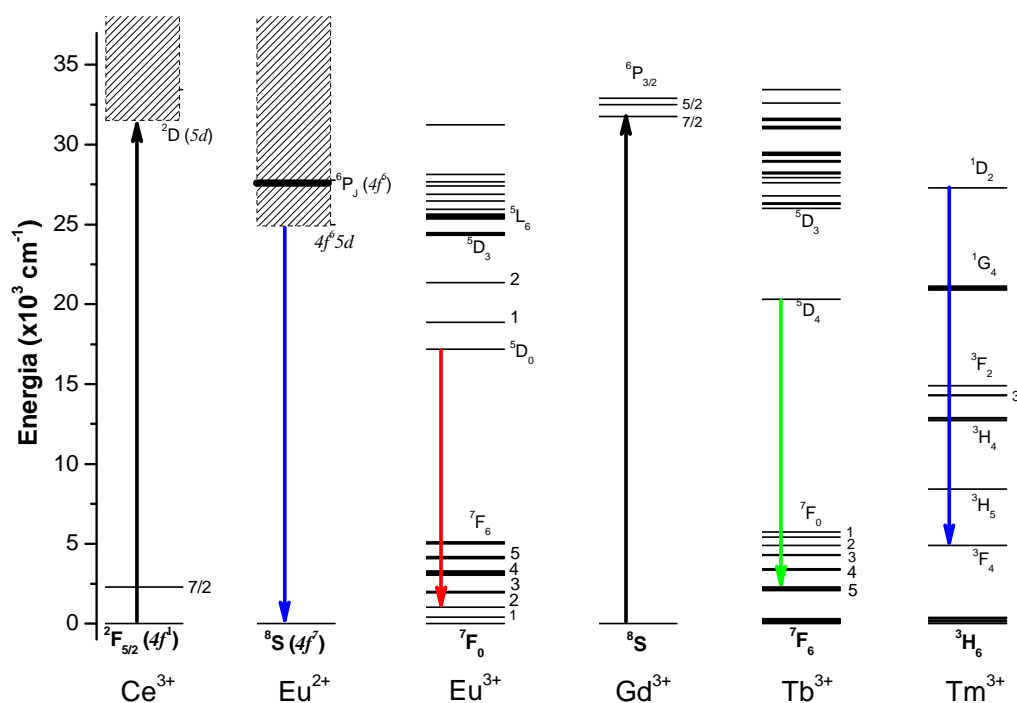


Figura 3: Representação esquemática dos níveis de energia²⁹ dos íons Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} (reproduzido por de Sousa Filho, P.C.).

1.3.1. Tempo de vida da luminescência

Todo estado excitado, uma vez populado, tende a relaxar ao estado fundamental através de decaimentos radiativos e não radiativos. Os decaimentos radiativos obedecem, em princípio, a um comportamento cinético de primeira ordem

ou pseudo-primeira ordem, já que a intensidade de decaimento só depende da população inicial do estado. Desta forma, a taxa com que ocorre o decaimento da intensidade de emissão é dada pela Equação 1:

$$\frac{dI}{dt} = -k_1 I \text{ ou } \frac{dI}{I} = -k_1 \cdot dt \quad (1)$$

em que k_1 é a constante de velocidade e I é a intensidade no tempo t .

Integrando-se ambos os termos da Equação 1, tem-se a Equação 2:

$$I = I_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (2)$$

em que I_0 é a intensidade num tempo $t=0$, evidenciando assim que o decaimento evolui exponencialmente com o tempo.

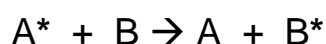
Por definição, o recíproco do somatório das constantes de velocidade, que podem ser tomadas como probabilidade de transição, é chamado de tempo de vida médio (Equação 3):

$$\tau = \frac{1}{k_1} \quad (3)$$

sendo que τ representa o tempo para a população de um estado excitado decair a $1/e$ da população inicial²⁹.

1.3.2. Transferência de Energia

Transferência de energia é o fenômeno que ocorre quando uma molécula, um íon ou grupo de íons (ou de átomos), num estado excitado, transfere energia para outra espécie.³⁰



Os íons lantanóides absorvem pouco na região espectral do visível e ultravioleta próximo, mas em quelatos a eficiência de absorção é intensificada. Quando um ligante orgânico absorve radiação, há uma transição eletrônica do seu

estado singlete fundamental para um estado singlete excitado. A partir deste, o ligante pode decair radiativamente (fluorescência) ou não radiativamente para o estado fundamental, ou passar para o estado triplete excitado (cruzamento inter-sistema), cuja ocupação é favorecida pelo acoplamento spin-órbita. Uma vez no estado triplete, o ligante pode transferir energia para o íon metálico (“efeito antena”, Figura 4), ou liberá-la através de decaimento radiativo (fosforescência).

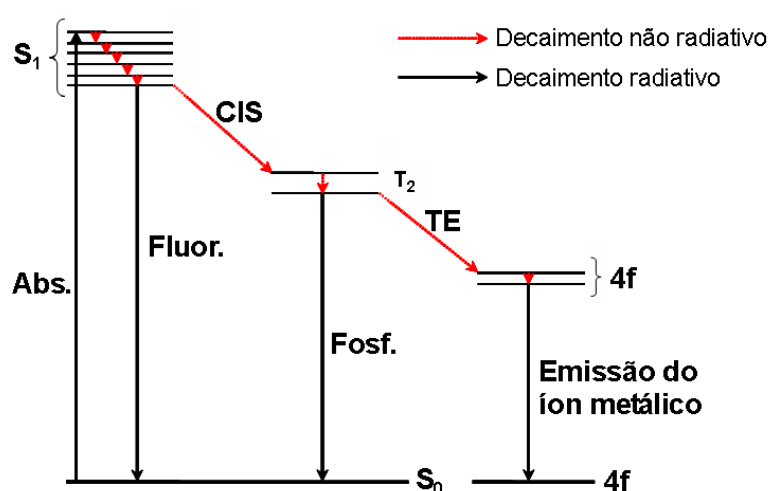


Figura 4: Representação esquemática do efeito antena de um ligante orgânico para um íon de Terra Rara emissor.^{21,31} CIS: Conversão inter-sistema, TE: Transferência de Energia, Abs: Absorção, Fluor: Fluorescência e Fosf: Fosforescência.

A eficiência deste processo de conversão de energia, ou seja, a seqüência *absorção – transferência – emissão*, envolve três fatores:

1. a absorvidade do ligante
2. a eficiência na transferência de energia ligante-metal
3. a eficiência da luminescência (emissão) do íon metálico^{21,31}

1.4. Monocamadas de Langmuir e Filmes de Langmuir-Blodgett

1.4.1. Adsorção, orientação em interfaces e monocamadas de Langmuir

Uma molécula anfifílica é aquela que apresenta duas regiões distintas e separadas em sua estrutura: uma região apolar, comumente composta por uma cadeia hidrocarbônica, e uma região polar. Por modificarem a tensão superficial da água quando presentes em pequenas quantidades são chamadas de tensoativos (ativas sobre a tensão superficial, do inglês, *surfactant*). Se solúveis, essas moléculas dividem-se entre o interior e a interface ar-água; se insolúveis espalham-se nesta interface. Em ambos os casos elas se orientam de maneira a manter os grupos hidrofílicos na fase aquosa e as cadeias carbônicas lipofílicas na fase vapor (Figura 5). Essa situação é energeticamente mais favorável do que a dissolução completa em qualquer uma das duas fases.³²

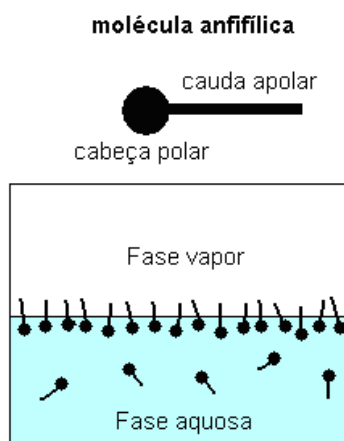


Figura 5: Adsorção de moléculas anfifílicas formando uma monocamada orientada na interface ar-água (vapor-água).

A forte adsorção de substâncias desse tipo em superfícies de líquidos forma camadas monomoleculares orientadas ou, simplesmente, monocamadas. Podemos

ter monocamadas de Gibbs formadas a partir de moléculas anfifílicas solúveis, ou as monocamadas de Langmuir formadas a partir de moléculas anfifílicas insolúveis. No caso das monocamadas de Langmuir, à medida que a monocamada vai sendo comprimida, a área disponível para as moléculas vai sendo reduzida e a interface sofre modificações associadas a uma redução crescente na tensão superficial e conseqüente aumento na pressão superficial (π). A pressão superficial é definida de acordo com a Equação 4:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (4)$$

em que γ_0 é a tensão superficial da subfase pura e γ é a tensão superficial da subfase na presença da monocamada de tensoativo.

No caso de substâncias anfifílicas solúveis, a formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, ela é governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface e, também, pela velocidade de dessorção. Para os anfifílicos insolúveis a formação depende do processo de espalhamento na interface, evaporação do solvente e possíveis rearranjos das moléculas na interface. Assim, pode decorrer um certo tempo até que uma solução de uma substância tensoativa atinja sua tensão superficial de equilíbrio, especialmente se a solução for diluída e se as moléculas do soluto forem grandes e assimétricas.³²

No caso de monocamadas de Langmuir, a descrição da monocamada é feita comumente em termos de uma curva de pressão superficial *versus* área por molécula que, se determinada em temperatura constante, corresponde à isoterma superficial. Podem ser definidas várias fases para a monocamada. Para ilustrar tais fases, segue-se a discussão da isoterma de um fosfolípido³³, o dipalmitoil fosfatidil colina (DPPC), mostrada na Figura 6.

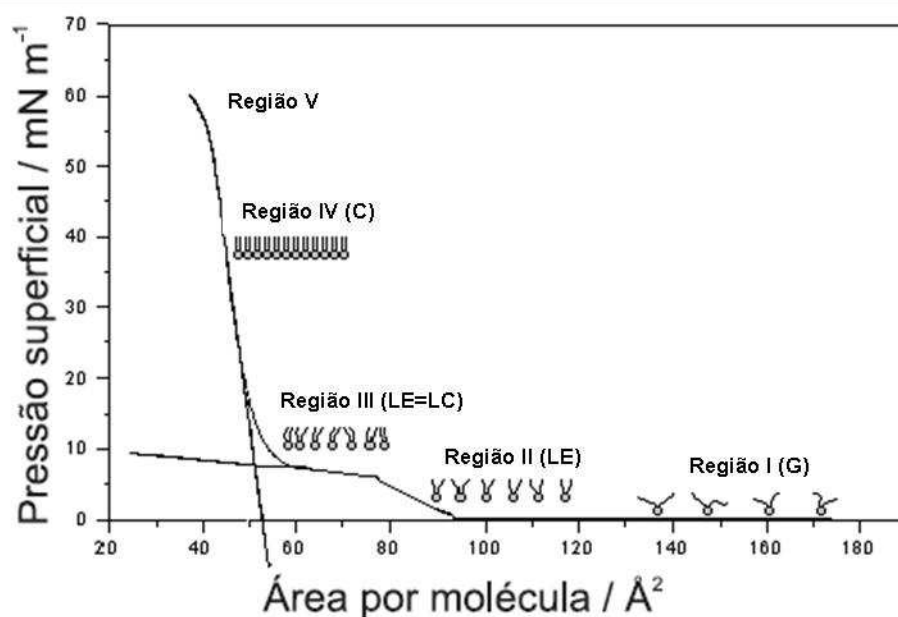


Figura 6: Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada de DPPC (dipalmitoil fosfatidil colina) puro. Representação esquematizada das fases de uma monocamada de Langmuir com as diferentes regiões de compressão do filme.³³

Para áreas superficiais extensas, as moléculas encontram-se na fase gasosa (G); essa é a **região I**, onde as moléculas estão muito distantes umas das outras, não há interação entre elas e a pressão superficial é zero.

A fase líquida ocorre quando as moléculas se aproximam umas das outras e a área por molécula diminui. Dependendo da molécula a ser estudada, podem estar presentes as fases líquido-expandida (LE), representada pela **região II** onde as moléculas se aproximam mais ou menos entre 100 e 80 Å², e/ou a líquido-condensada (LC), onde a compressibilidade é alta, mas não se tem, ainda, o empacotamento molecular da fase condensada. Pode também ocorrer coexistência das fases LE e LC (**região III**).

Para áreas ainda menores, a compressibilidade da monocamada diminui drasticamente, atingindo uma fase “sólida”, mais corretamente denominada de “condensada” (C), própria de um cristal bi-dimensional. Essa parte da curva é

representada pela **região IV** (mais ou menos entre 50 e 45 Å²) e, a partir desse ponto, maiores compressões levam ao colapso da monocamada. O colapso ocorre quando o ordenamento cristalino é destruído, a monocamada forma estruturas diferentes daquela monomolecular, dando lugar a agregados, dissolução na subfase, bicamadas e multicamadas (**região V**, abaixo de 45 Å²).

Traçando-se uma linha na região da fase condensada e extrapolando-a ao eixo x, a interseção fornecerá a área limite da dispersão molecular, ou seja, indica a área ocupada por uma molécula que não pode ser mais comprimida em uma monocamada de Langmuir.

No caso de filmes mistos, o contato íntimo das moléculas dos componentes diferentes pode provocar interações que também não ocorrem em outros tipos de filmes. Não é incomum que as propriedades dos filmes mistos difiram consideravelmente das propriedades dos materiais em separado. A interação no filme de Langmuir, sobre subfase aquosa, pode ser identificada mesmo para compostos macromoleculares. Há duas possibilidades principais para filmes mistos com 2 componentes:

- i) separação de fases entre os componentes, caso em que a área por molécula varia linearmente com a concentração relativa dos componentes. Neste caso, não há interação no nível molecular entre os componentes
- ii) com interação no nível molecular, e não havendo miscibilidade ideal, a área por molécula não varia linearmente com a concentração relativa

Assim, a isoterma superficial indica qual é a pressão em que as moléculas estão densamente empacotadas e uniformemente orientadas para a transferência da monocamada líquida para substratos sólidos (Filmes de Langmuir-Blodgett).

A compressibilidade da monocamada é diretamente afetada pela variação da temperatura, bem como as interações entre as moléculas e os fatores entrópicos envolvidos quando a monocamada é submetida a uma compressão.³⁴ Um parâmetro bastante utilizado para caracterizar monocamadas líquidas é a compressibilidade isotérmica de superfície, C_s , também definida de maneira análoga ao caso tridimensional (Equação 5), ou o seu inverso, o módulo compressional, C_s^{-1} , que tem unidades de (mN m^{-1}).

$$C_s = -A \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right) T \quad (5)$$

Este parâmetro é obtido por meio do cálculo do coeficiente angular da região correspondente à fase condensada na curva $\pi \times A$.

1.4.2. Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Filmes LB são obtidos por meio de sucessivas deposições de monocamadas, sobre suportes sólidos, em que cada camada pode ter a espessura de uma única molécula. Nesta técnica, a monocamada é formada, através de compressão, sobre a interface líquido/ar e transferida para um suporte sólido, através da imersão e emersão vertical na subfase. A repetição dos processos de imersão e emersão permite deposição de multicamadas com espessuras variadas, que podem ser altamente organizadas.^{35,36}

As monocamadas são geralmente obtidas através da dissolução da substância apropriada em um solvente apolar, volátil, seguida da sua distribuição sobre a superfície da subfase. Os filmes são produzidos numa cuba de Langmuir³⁷, usualmente de forma retangular e feita de um material hidrofóbico, como o Teflon (poli(tetrafluoroetileno)), que contém a subfase aquosa (Figura 7).

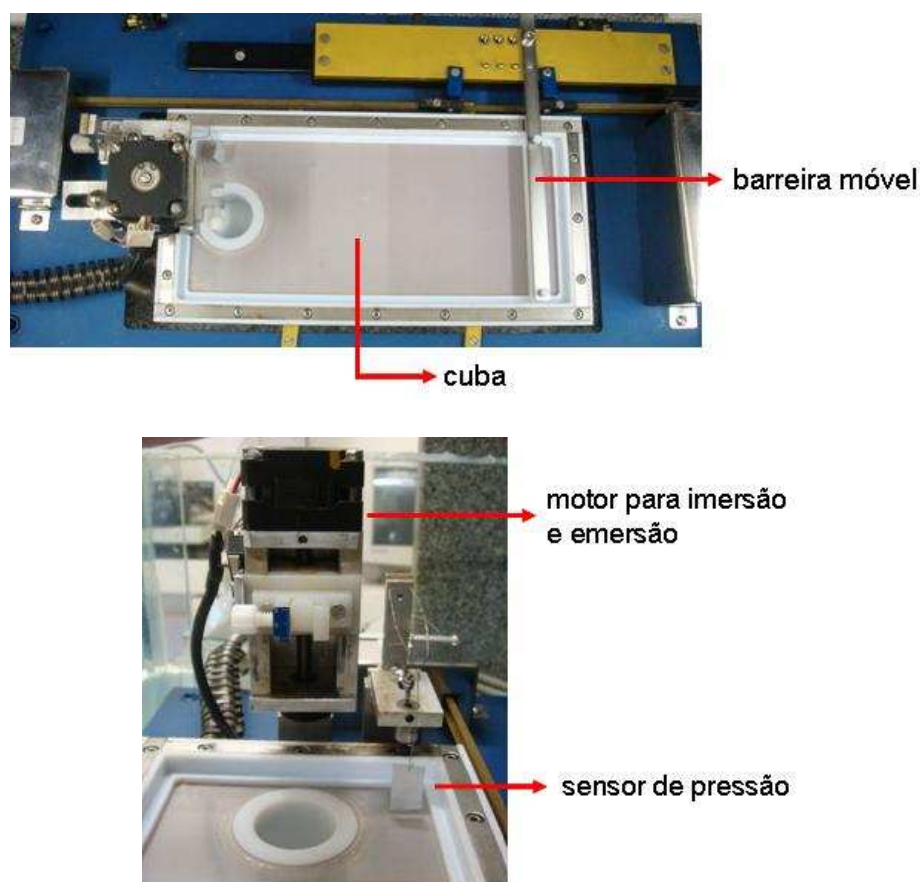


Figura 7: Cuba de Langmuir e acessórios utilizados na obtenção de monocamadas de Langmuir e filmes de Langmuir- Blodgett.

Para que o filme seja tão fino a ponto de se atingir a espessura de uma molécula, esta área superficial deve ser suficientemente extensa e/ou a quantidade de material espalhado suficientemente pequena. A solução é espalhada sobre toda a superfície e o solvente evapora. Se a área superficial para o filme for diminuída, através da compressão do filme com uma barreira móvel, as moléculas interagirão progressivamente à medida que a área média ocupada por molécula diminuir. Geralmente, os filmes são transferidos aos suportes sólidos em pressões correspondentes ao estado condensado, onde se tem o maior nível de organização molecular.

Diferentes aplicações têm sido sugeridas para os filmes LB^{33,38}, quase sempre explorando suas características de filmes ultrafinos e com controle da arquitetura molecular. Além disso, vários trabalhos relatam filmes contendo lantanóides.³⁹⁻⁴³

1.5. Ligante 2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina e seus complexos

Ligantes derivados de polipiridinas são particularmente atraentes por formarem complexos altamente estáveis e por estabilizarem metais em múltiplos estados de oxidação.^{44,45}

O composto 2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina (tppz) foi primeiramente relatado por Goodwin e Lions em 1959.⁴⁶ Esse composto possui estrutura com um plano de simetria dividindo a molécula em duas partes, em que os três átomos de nitrogênio das estruturas piridínicas e da pirazina são dispostos de forma semelhante aos átomos de nitrogênio do composto 2,6-bis(α -piridil)piridina (terpy) (Figura 8).

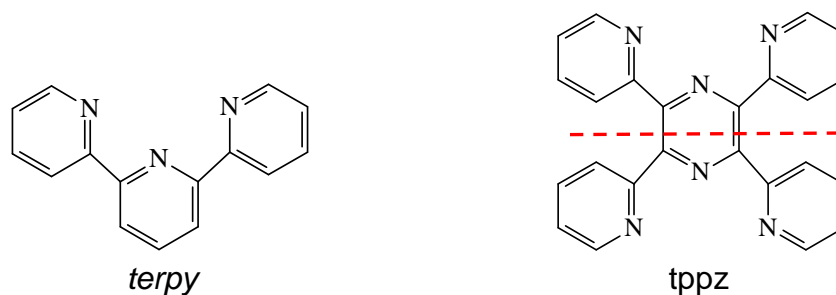


Figura 8: Estruturas moleculares dos compostos 2,6-bis-(α -piridil)piridina (terpy) e 2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina (tppz).

Por causa de seus átomos de nitrogênio, a tppz é uma extraordinária doadora de elétrons, além de possuir uma grande variedade de modos de ligação. Desta forma, há um contínuo interesse pela tppz e seus quelatos.⁴⁷⁻⁵¹ Porém, existem poucos trabalhos entre tppz e lantanóides.⁵²

Um estudo computacional feito por Padgett *et al.* mostra que a tppz possui 14 conformações situadas na faixa de menor energia. Todos os confôrmeros diferem pelas posições relativas dos quatro átomos de nitrogênio dos grupos piridínicos, sendo que o solvente a ser utilizado nas cristalizações favorece certas conformações em relação a outras.

A tppz pode ser classificada como mono, bi ou tridentada. Dentre as possíveis conformações, existem três estruturas que podem apresentar coordenação monodentada e nove estruturas que podem atuar como um ligante bidentado, podendo ser mono-, bis- ou tris(bidentado). No modo de coordenação tridentada há três classes de estrutura: $M(\text{tppz})$, $M_2(\mu\text{-tppz})$, $M(\text{tppz})_2$ (Figura 9). A mais simples dessas estruturas é a $M(\text{tppz})$ que envolve a coordenação da tppz mono-tridentada com um único metal, deixando o outro lado do ligante livre.⁴⁷

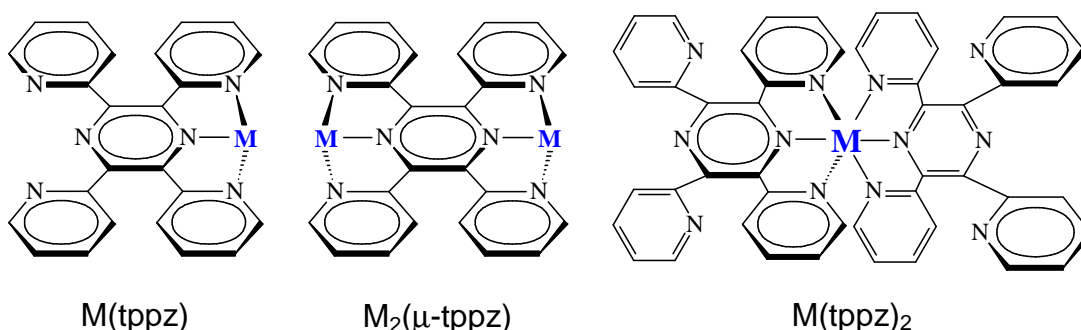


Figura 9: Estrutura molecular de complexos metálicos da tppz com coordenação tridentada.⁴⁷

Os resultados da análise estrutural realizada por Padgett *et al.* podem ser usados para sugerir novas estratégias sintéticas para a obtenção de novos complexos de tppz.

2. Objetivos

Tendo em vista as propriedades dos lantanóides e da tppz, os objetivos deste trabalho foram:

- ✓ estudo detalhado sobre as interações que ocorrem em solução entre o complexo tris(tenoiltrifluoroacetato)europio(III) e tppz,
- ✓ experimentos para a obtenção (isolamento) de cristais de complexos entre tppz e Eu^{3+} ,
- ✓ experimentos para a obtenção de complexos entre tppz e Eu^{3+} por meio da técnica de monocamadas de Langmuir e filmes LB.

3. Parte Experimental

3.1. Preparo de sais de európio(III)

3.1.1. Cloreto de európio, EuCl_3

As soluções de EuCl_3 foram preparadas a partir do óxido de európio(III), Eu_2O_3 , que foi calcinado durante 3 h a 900 °C (para a eliminação de água e carbonatos possivelmente presentes).

O óxido calcinado (0,8798 g) foi transferido para um béquer, ao qual foram adicionados 2,00 mL de ácido clorídrico (HCl , 1 mol L^{-1}). As soluções foram aquecidas sem ebulição até que o volume fosse reduzido quase à secura para eliminação do excesso de HCl e, subseqüentemente, adicionou-se água. O procedimento foi repetido 3-4 vezes até que o pH final das soluções ficasse entre 5 e 6 (medido com papel indicador universal). A concentração final das soluções estoque foi 0,10 mol L^{-1} , porém para serem utilizadas na formação dos complexos, a água foi trocada por etanol através da adição de um excesso deste álcool e posterior evaporação, sendo o processo repetido ~ 4 vezes.

3.1.2. Triflato de európio, $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

O triflato de európio foi preparado a partir de 87,5 mg de Eu_2O_3 (previamente calcinado) e posterior adição de 1,10 mL do ácido trifluorometanossulfônico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 1,13 mol L^{-1}).⁵³ A mistura ficou sob agitação durante 24 h, foi filtrada, rota-evaporada e o sal deixado sob vácuo durante 5 h num dessecador contendo sílica gel.

3.1.3. Perclorato de európio, $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$

O perclorato de európio foi preparado para ser utilizado no isolamento do complexo entre európio e tppz. Este sal foi obtido diretamente a partir do óxido (11,6 mg) pela adição de 2,00 mL de ácido perclórico, (HClO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), adicionado lentamente e sob aquecimento brando; a água foi trocada por etanol e adicionaram-se 2 gotas de trietilortofornato (teof) para eliminar a água possivelmente presente.

3.2. Preparo dos complexos de Eu^{3+} com ttfa

A β -dicetona utilizada neste trabalho foi a tenoiltrifluoroacetona, mostrada na Figura 10. Como pode se observar, esta β -dicetona possui o grupo trifluorometil que leva a um cruzamento intersistema mais eficiente devido ao efeito similar do átomo pesado (ocasionado pelos três átomos de flúor). Este fato torna possível uma maior sensibilização do íon de TR, uma vez que a transferência de energia do estado triplete excitado do ttfa para o metal é mais eficiente.⁵⁴

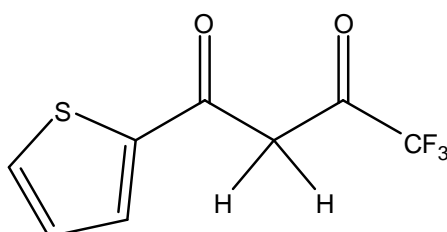


Figura 10: Estrutura molecular da tenoiltrifluoroacetona.

O complexo $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ (ttfa: tenoiltrifluoroacetato) foi sintetizado de acordo com Charles *et al.*⁵⁵, porém, com uma quantidade menor de hidróxido de amônio (NH_4OH) para garantir que o complexo permanecesse em solução. Em um balão de

fundo redondo de 50 mL foram adicionados 33,3 mg de ttfa, 19 mL de etanol, 90 μL de uma solução 1 mol L⁻¹ de NH₄OH e 2 mL de EuCl₃ (alcoólico). Em seguida, foi acrescentado etanol para completar 25 mL. A reação ficou sob agitação moderada durante 16 h e ao final adicionou-se acetonitrila.

Em todas as sínteses, a concentração final das soluções foi 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ e o solvente utilizado foi uma mistura de acetonitrila:etanol (1:1 v/v). A mesma metodologia foi usada com variações no valor do pH do meio reacional, sendo que os valores finais de pH dos sistemas foram pH_A = 4,03, pH_B = 5,18 e pH_C = 7,34. Além desses complexos em solução, foi obtido também o complexo isolado, Eu(ttfa)₃.2 H₂O.

3.3. Interações entre Eu(ttfa)₃ e compostos nitrogenados

3.3.1. Eu(ttfa)₃ e tppz: Método da Razão Molar

Para estudar as interações entre o complexo de Eu³⁺ e a tppz, foi utilizado o princípio do Método da Razão Molar, em que a concentração do complexo manteve-se constante (1x10⁻⁵ mol L⁻¹) e a da tppz foi variada (de 10⁻⁵ a 10⁻⁴ mol L⁻¹). Os sistemas contendo essas espécies foram obtidos pela simples mistura de suas respectivas soluções, ambas em acetonitrila:etanol nas seguintes proporções molares de Eu(ttfa)₃ e tppz: 1:0, 1:1, 1:3, 1:5 e 1:9. No caso do Eu(ttfa)₃, que foi previamente isolado, não foi usada uma mistura de solventes, utilizou-se o 1,2-dicloroetano. Posteriormente, as misturas foram analisadas por espectroscopias eletrônicas de fotoluminescência, em temperatura ambiente, em um espectrofluorímetro Jobin Yvon SPEX TRIAX 550 FLUOROLOG 3, equipado com lâmpada de Xe de 450 W, e espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis) em um espectrofotômetro HP 8453A Diode Array. Algumas das

misturas também tiveram seus tempos de vida medidos utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D, equipado com lâmpada pulsada de Xe de 150 W (acoplado ao FLUOROLOG 3).

Os espectros de emissão, sob excitação na β -dicetona, indicaram que a banda com intensidade máxima é aquela relativa à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} , em 613 nm (Figura 11), assim, as medidas posteriores foram realizadas no intervalo referente a essa banda.

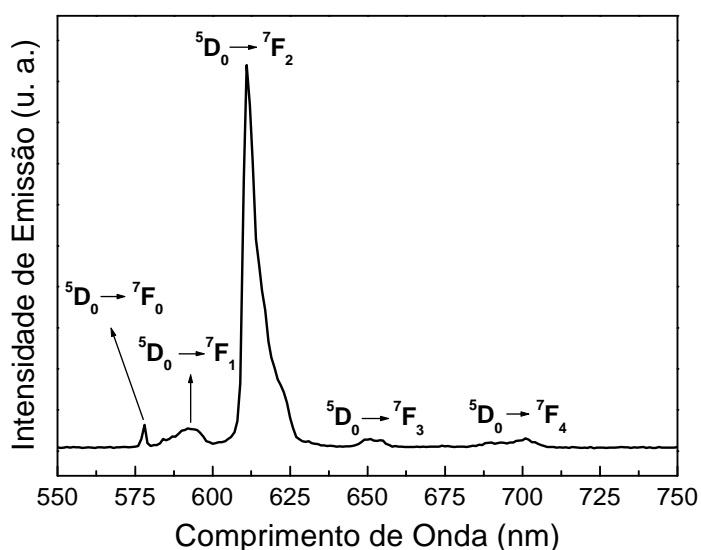


Figura 11: Espectro de emissão medido à temperatura ambiente, de uma solução de $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$, 10^{-5} mol L^{-1} , em etanol:acetonitrila, sob excitação em 345 nm, em que estão indicadas as atribuições das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ relativas ao íon Eu^{3+} .

3.3.2. $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ e tppz: Método de Job

As interações do $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ com tppz, em $\text{pH} = 7,34$, também foram estudadas a partir do Método de Job. A soma das concentrações finais das espécies foi 1×10^{-5} mol L^{-1} e as proporções molares utilizadas de $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$:tppz foram 9:1, 6:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6 e 1:9. Os sistemas contendo as espécies foram obtidos pela simples mistura de suas respectivas soluções, ambas em acetonitrila:etanol.

As misturas foram analisadas por espectroscopia eletrônica de fotoluminescência e de absorção na região do UV-vis.

3.3.3. *Eu(ttfa)₃ e lutidina*

O composto 2,6-dimetilpiridina (lutidina), representado na Figura 12, foi utilizado para avaliar o comportamento de emissão dos sistemas contendo $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$, em $\text{pH} = 4,03$, e comparar os resultados com aqueles obtidos a partir da tppz.

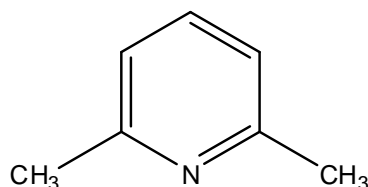


Figura 12: Estrutura molecular da 2,6-dimetilpiridina (lutidina).

Para este experimento também foi utilizado o princípio do Método da Razão Molar. A concentração do $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ manteve-se constante ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e a da lutidina foi variada (de 10^{-5} a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Os sistemas contendo essas espécies foram obtidos pela simples mistura de suas respectivas soluções, ambas em acetonitrila:etanol, nas seguintes proporções molares de $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ e lutidina: 1:0, 1:1, 1:3, 1:5 e 1:9. Posteriormente, as misturas foram analisadas por espectroscopia eletrônica de fotoluminescência e de absorção na região do UV-vis.

3.4. *Experimentos para isolamento do complexo entre tppz e Eu^{3+}*

Para estes experimentos, foram utilizados Eu^{3+} e tppz na razão estequiométrica encontrada na literatura para outros metais⁵⁶⁻⁵⁸ de 2 tppz :1 Eu^{3+} .

Os sais utilizados como precursores foram o EuCl_3 , $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ e $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. O composto **esperado** encontra-se representado na figura a seguir (Figura 13).

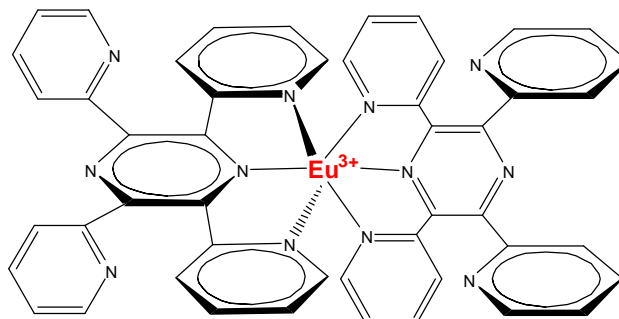


Figura 13: Estrutura proposta para o complexo entre tppz e Eu^{3+} .

Os métodos utilizados com o intuito de isolar esse complexo (Figura 13) estão descritos a seguir.

3.4.1. Refluxo e soxhlet

Estes experimentos foram realizados em meio de etanol, acetonitrila ou ambos, sob refluxo comum ou utilizando soxhlet, durante diferentes intervalos de tempo. Adicionaram-se 0,1673 mg de tppz, 80 mL de solvente e 2,15 mL de EuCl_3 0,1 mol L⁻¹.

3.4.2. Tratamento hidrotermal

Este experimento foi realizado a uma temperatura maior que a temperatura de refluxo dos solventes (i.e., em elevadas pressões de vapor). As reações foram realizadas em um tubo de vidro hermeticamente fechado (Ace pressure tube, Aldrich). Inicialmente, 20 mL de etanol foram adicionados ao tubo e levados à ebulição com aproximadamente 200 μL de teof; em seguida acrescentaram-se

25,9 mg de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. O tubo foi fechado e a temperatura mantida a $\sim 90^\circ\text{C}$, durante 2 h.

3.4.3. Difusão de solvente

Primeiramente, 42 mg de tppz foram dissolvidos em aproximadamente 30 mL de etanol:acetonitrila (1:1 v/v); em seguida, adicionaram-se 32 mg de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Essa mistura foi colocada em uma placa de petri mantida num dessecador contendo sílica gel. Dentro do mesmo dessecador foram colocados também vários béqueres contendo acetona para que ocorresse a difusão entre os solventes.

3.5. Filmes LB contendo tppz e Eu^{3+}

Esta etapa do trabalho foi realizada em colaboração com o grupo de pesquisa da Prof^a. Dr^a. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli do Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Colóides.

O objetivo do desenvolvimento de filmes LB foi a obtenção de um complexo entre tppz e Eu^{3+} por meio da técnica de monocamadas de Langmuir, pois esta técnica permite a obtenção de complexos formados na interface líquido-ar.

Foram preparadas soluções $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de tppz em clorofórmio, assim como soluções $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido esteárico e 1-octadecanol. O ácido esteárico foi utilizado apenas em estudos preliminares.

Como subfase utilizou-se solução aquosa $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de EuCl_3 ou apenas água. As monocamadas contendo tppz foram preparadas através da diluição da solução do ligante em solução dos tensoativos (1-octadecanol ou ácido esteárico) na proporção 1:2 (1 tppz: 2 tensoativo), uma vez que a tppz sozinha não possui

atividade superficial. Essa mistura foi espalhada na superfície de uma cuba de Langmuir (Insight-Brasil) e após 30 minutos foi comprimida com uma velocidade de $0,42 \text{ mm s}^{-1}$. Todas as isotermas foram obtidas em temperatura controlada por banho termostaticado a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e quando foram transferidas utilizou-se um suporte sólido (quartzo), sendo que a velocidade de imersão e emersão foi de $0,038 \text{ mm s}^{-1}$.

4. Resultados e Discussão

4.1. Interações entre $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ e compostos nitrogenados

4.1.1. $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ e tppz: Método da Razão Molar

4.1.1.a. Interação entre $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ e tppz

As misturas, $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ + tppz, foram preparadas ao mesmo tempo, ficaram em repouso e depois de 5 h foram analisadas por espectroscopia de fotoluminescência.

A Figura 14 mostra os espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$), emissão ($\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{max}}$ correspondente) e os gráficos de intensidade máxima de emissão versus fração molar de tppz das misturas contendo os complexos de Eu^{3+} e a tppz.

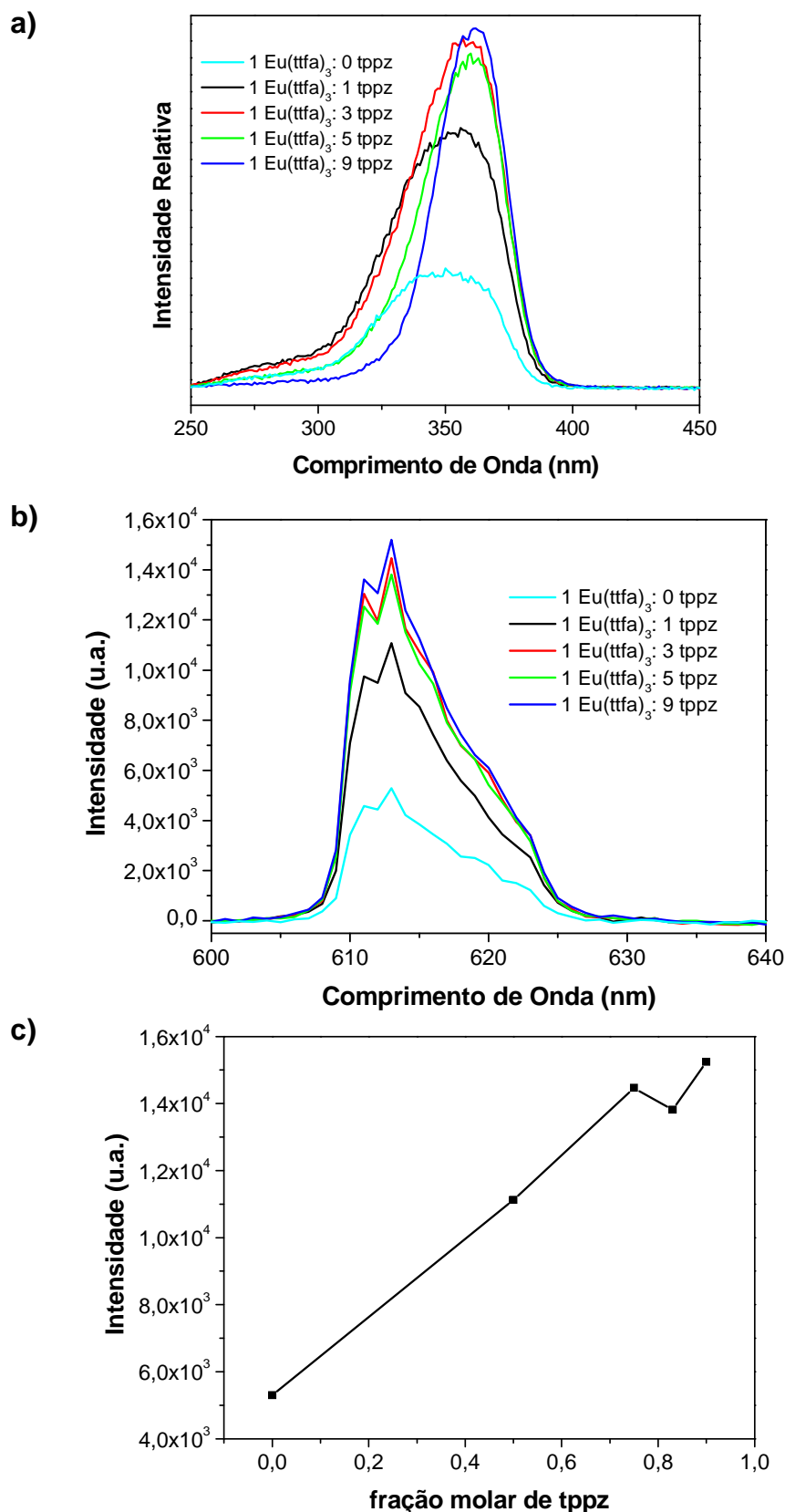


Figura 14: a) Espectros de Excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm), b) Espectros de Emissão ($\lambda_{ex} = \lambda_{max}$ correspondente), c) Gráfico de intensidade máxima de emissão (em 613 nm) vs fração molar de tppz das soluções contendo $\text{Eu}(\text{tfa})_3$ e tppz.

Como pode ser observado na Figura 14, a adição de tppz às soluções dos complexos de európio provocou um aumento na intensidade de emissão, o que sugere que a tppz estaria transferindo energia ao íon emissor.

Para verificar a reprodutibilidade dos resultados obtidos, uma nova síntese do complexo $\text{Eu}(\text{tfa})_3$ foi realizada (conforme item 3.2) e o experimento foi repetido preparando-se misturas deste novo complexo com tppz.

Ao refazer a análise por fotoluminescência (Figura 15) o comportamento da intensidade de emissão em função da fração molar de tppz foi inverso ao obtido anteriormente (Figura 14).

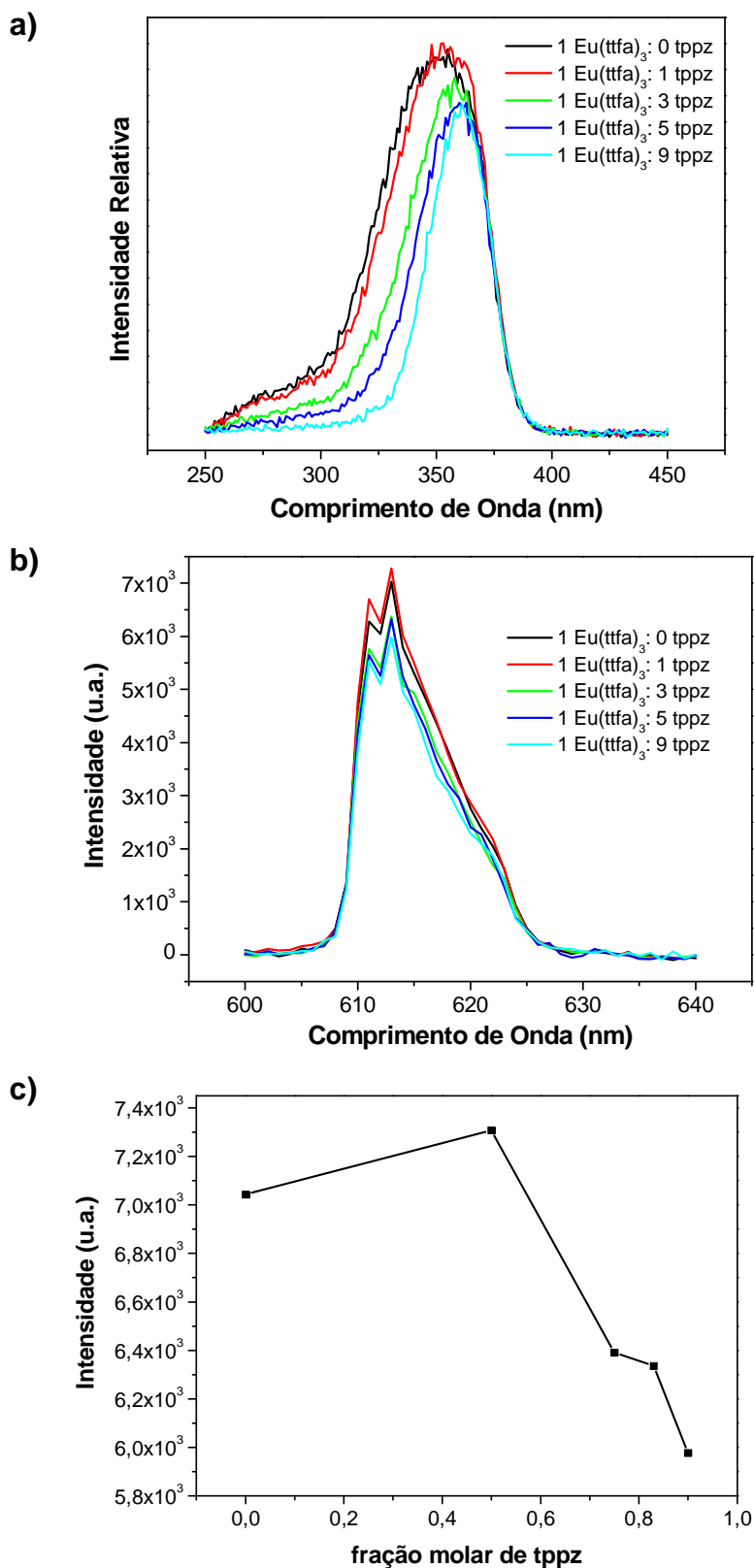


Figura 15: a) Espectros de Excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm), b) Espectros de Emissão ($\lambda_{ex} = \lambda_{max}$ correspondente), c) Gráfico de intensidade máxima de emissão (em 613 nm) vs fração molar de tppz das soluções contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e tppz.

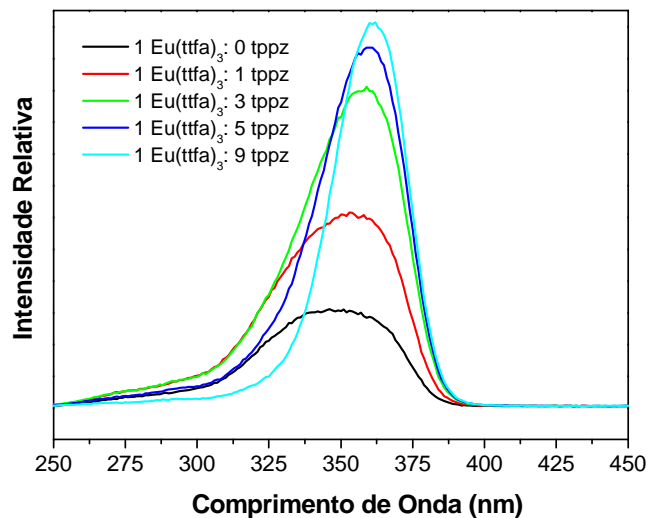
Tendo em vista tais resultados, em princípio contraditórios, algumas possíveis causas foram sugeridas considerando que os experimentos foram realizados a partir de diferentes soluções de EuCl_3 (i.e., preparadas em ocasiões diferentes). A primeira possível causa seria a contaminação do óxido precursor por outras TR, porém, utilizou-se o mesmo óxido em todas as soluções (Eu_2O_3 - 99,9%). Outra interferência sugerida foi a presença de água nos sistemas, uma vez que solução etanólica contém uma quantidade significativa de água (~ 8%); isso levaria à supressão da luminescência do európio. Contudo, esta interferência causaria o mesmo efeito de supressão em todos os casos visto que a quantidade de água é aproximadamente a mesma. Por fim, inferiu-se que as diferenças observadas no comportamento espectroscópico do európio estavam relacionadas ao pH das soluções estoque, que não foi sistematicamente controlado.

Assim, para explicar estes resultados, foram realizados experimentos com variações no pH da formação do complexo com tffa.

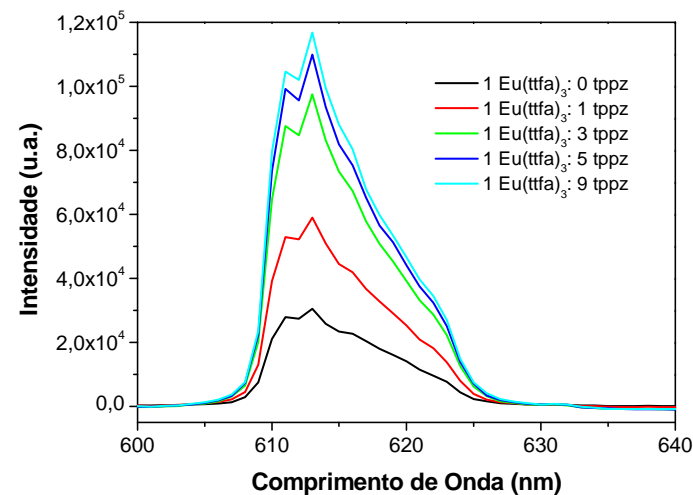
4.1.1.b. Interação entre $\text{Eu}(\text{tffa})_3$, em diferentes valores de pH, e tppz

Este experimento foi realizado variando-se o pH na formação do complexo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$. Foram feitas 3 soluções em que o pH final, após a mistura com tppz, foi $\text{pH}_A=4,03$, $\text{pH}_B=5,18$ e $\text{pH}_C=7,34$. Em seguida, essas novas misturas foram analisadas através da espectroscopia eletrônica de fotoluminescência e de absorção na região do UV-vis (Figura 16, Figura 17 e Figura 18) e a Figura 19 mostra as curvas de absorção na região do UV-vis, em meio de acetonitrila:etanol, do complexo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ e da tppz.

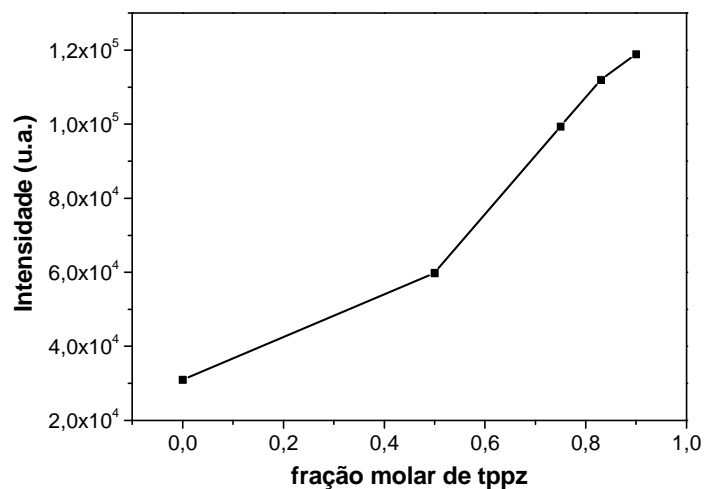
➤ $\text{pH}_A = 4,03$



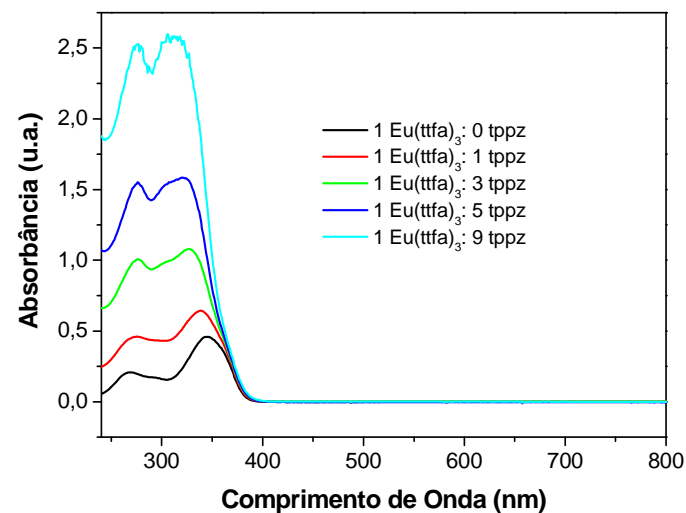
a)



b)



c)



d)

Figura 16: Espectros de **a)** Excitação ($\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$), **b)** Emissão ($\lambda_{ex} = \lambda_{max}$ correspondente), **c)** intensidade máxima de emissão ($\lambda = 613 \text{ nm}$) vs fração molar de tppz e **d)** Absorção na região do UV-vis das misturas contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ ($\text{pH}_A = 4,03$) e tppz.

➤ $\text{pH}_B = 5,18$

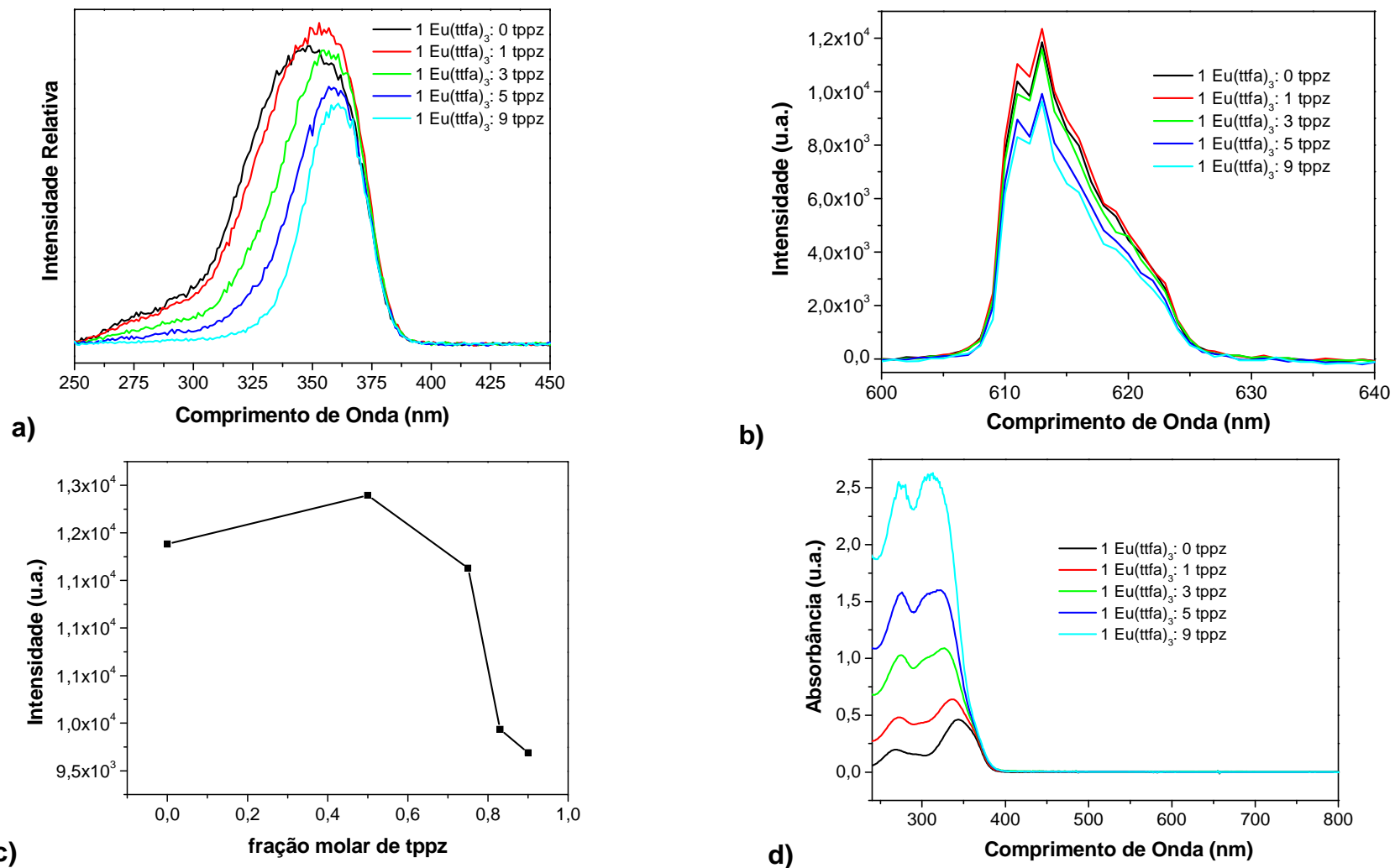
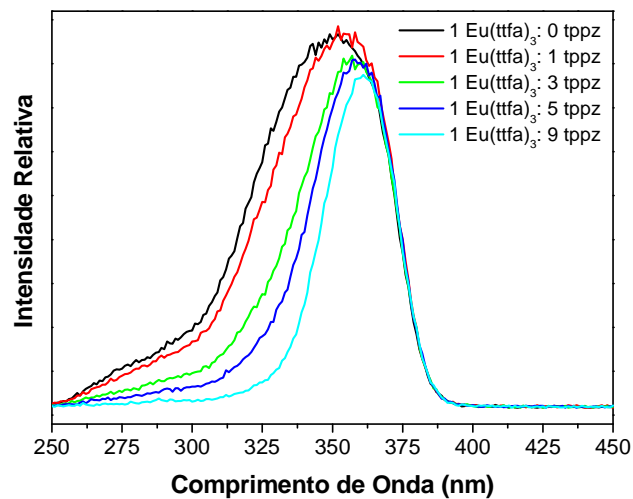
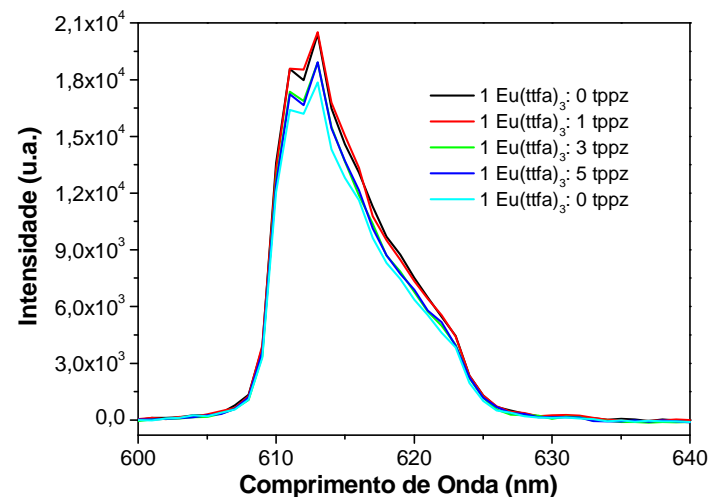


Figura 17: Espectros de **a)** Excitação ($\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$), **b)** Emissão ($\lambda_{ex} = \lambda_{max}$ correspondente), **c)** intensidade máxima de emissão ($\lambda = 613 \text{ nm}$) vs fração molar de tppz e **d)** Absorção na região do UV-vis das misturas contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ ($\text{pH}_B = 5,18$) e tppz.

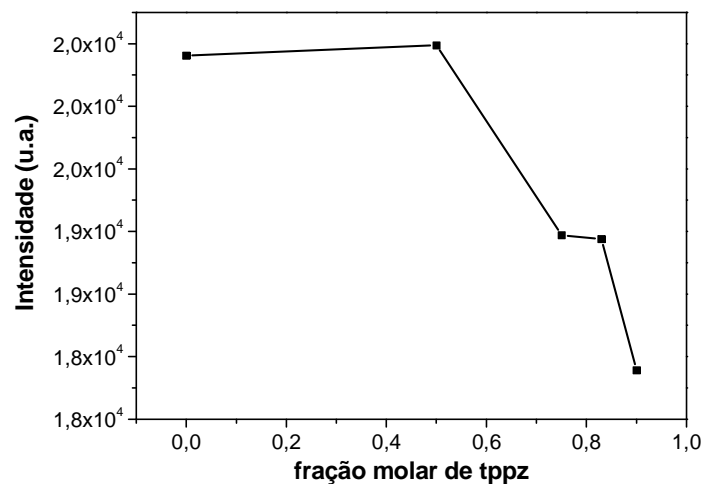
➤ $\text{pH}_C = 7,34$



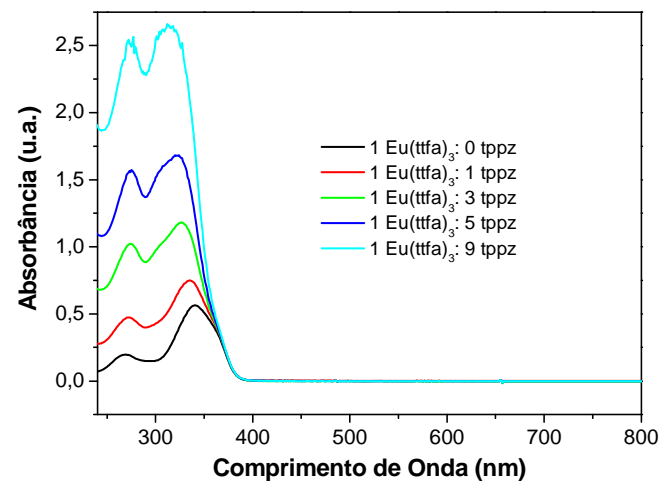
a)



b)



c)



d)

Figura 18: Espectros de **a)** Excitação ($\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$), **b)** Emissão ($\lambda_{ex} = \lambda_{max}$ correspondente), **c)** intensidade máxima de emissão ($\lambda = 613 \text{ nm}$) vs fração molar de tppz e **d)** Absorção na região do UV-vis das misturas contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ ($\text{pH}_C = 7,34$) e tppz.

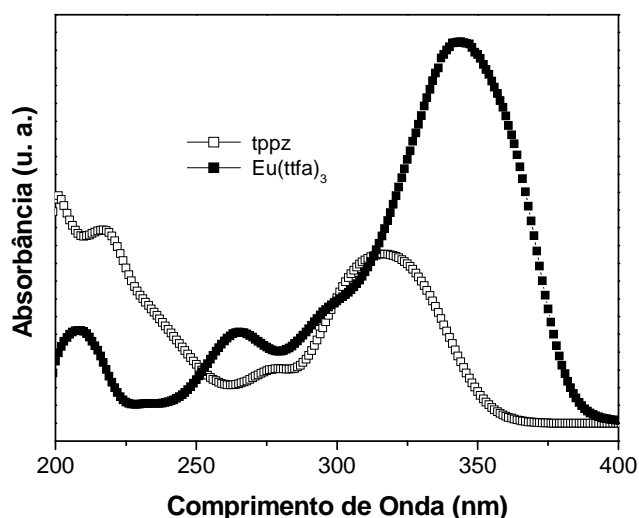


Figura 19: Curvas de absorção na região do UV-vis do complexo $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ e da tppz, em acetonitrila:etanol.

A partir dos espectros de absorção na região do UV-vis das Figuras 16, 17 e 18-d, observa-se uma pequena intensificação das bandas na região de 260 nm, além de um deslocamento batocrômico da banda em ~ 340 nm. Assim, conclui-se que essas observações estão relacionadas ao aumento da concentração de tppz, uma vez que seu máximo de absorção local ocorre em ~ 320 nm (Figura 19). Além disso, verifica-se também que o pH não apresenta influência considerável no perfil de absorção dos sistemas estudados.

Nos demais gráficos das Figuras 16, 17 e 18, observa-se que à medida que o pH da mistura aumenta, a intensidade de emissão diminui com a adição de tppz. Este fato nos faz sugerir que em pH baixo a tppz funciona como uma base de Brönsted-Lowry (ou uma “esponja de prótons”^{59,60}) e favorece a formação do complexo, pois desloca o equilíbrio da Figura 20 para a formação do tenoiltrifluoroacetato. Concomitantemente, a tppz é protonada (ainda que parcialmente) dificultando sua interação com o complexo formado. Assim, há um aumento da concentração do complexo $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$, bem como de sua intensidade de emissão.

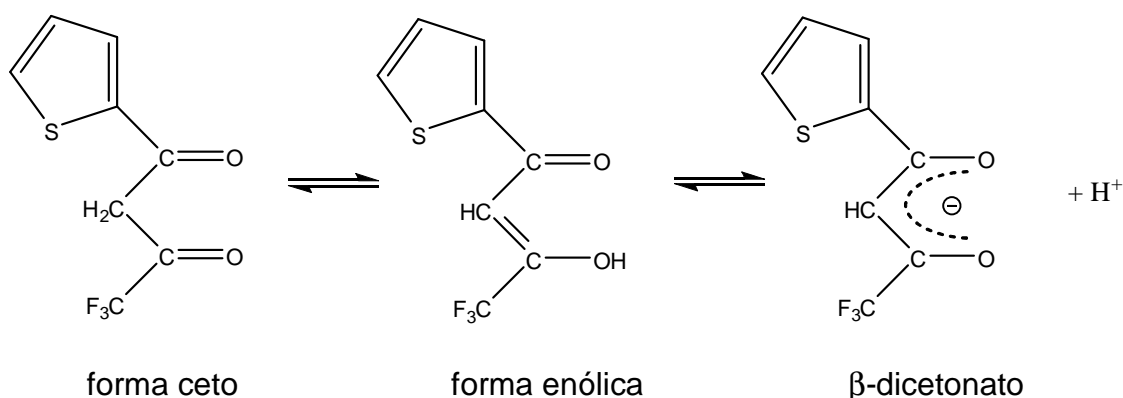


Figura 20: Formas tautoméricas e aniônica da tenoiltrifluoroacetona.

Em pH um pouco mais elevado, a tppz não mais altera a quantidade do β-dicetonato e conseqüentemente do complexo, agindo agora na forma neutra como agente supressor de emissão radiativa.

Também foi observado um deslocamento nas bandas de excitação enquanto que os perfis de emissão permanecem inalterados (há apenas alterações nas intensidades). Assim, podemos sugerir que a tppz não se liga diretamente ao íon, mas sim ao complexo, formando uma segunda esfera de coordenação.

O conceito de coordenação na 2^a esfera foi inicialmente introduzido por Alfred Werner e reproduzido por Bjerrum⁶¹ que distinguiu este conceito entre as seguintes possibilidades:

1. Um grupo na segunda esfera está diretamente coordenado com um ligante da primeira esfera de coordenação. Por exemplo, ligantes que apresentam grupos aceptores ou doadores de prótons, capazes de interagir com outras espécies ácidas ou básicas.
2. Um complexo com sua primeira esfera completa tem uma afinidade residual por outros grupos ligantes. Por exemplo, interações com o solvente ou interações eletrostáticas com outras espécies em solução.

Assim, as observações experimentais sugerem que o presente caso pode ser enquadrado na primeira possibilidade, sendo que a tppz e o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3$ apresentam uma interação ácido-base de Brønsted-Lowry.

Dessa forma, na Figura 16 o deslocamento do máximo de excitação pode ser atribuído à formação do tenoiltrifluoroacetato, uma vez que a tppz favorece a desprotonação da tenoiltrifluoroacetona. Portanto, como a forma aniônica da β -dicetona apresenta uma maior deslocalização de elétrons e um efeito antena mais eficiente, o máximo de excitação é deslocado para menores energias.

Para confirmar os resultados obtidos, buscou-se calcular os valores de pKa da tppz, os quais não foram encontrados na literatura. A determinação dos valores de pKa devem-se principalmente ao emprego de técnicas experimentais, porém, no caso da tppz, a medida experimental não foi possível devido à sua insolubilidade. Assim, os valores de pKa foram estimados através de cálculos teóricos, os quais foram realizados em colaboração com o Laboratório de Química Quântica Computacional, sob a supervisão do professor Sérgio Galembeck, empregando o modelo B3LYP/6-31+G(d,p)-PCM.⁶²⁻⁶⁴

Os dois sítios passíveis à protonação estão indicados na Figura 21 e os valores calculados de pKa para esses sítios estão indicados na Tabela 3.

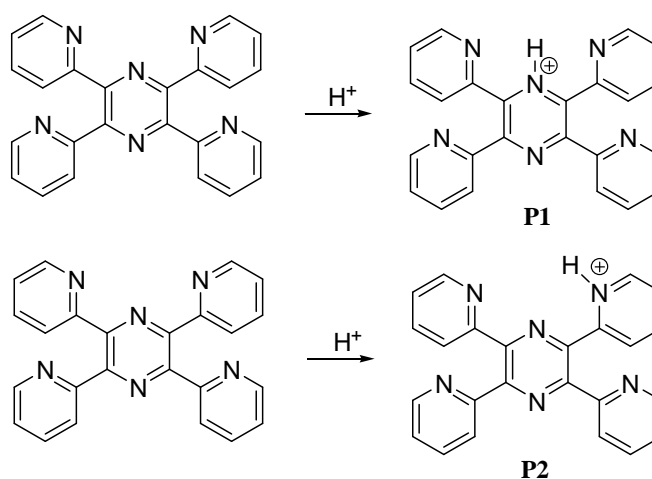


Figura 21: Duas possíveis reações de protonação da tppz.

Tabela 3: Valores de pKa calculados para os sítios de protonação, P1 e P2, empregando o modelo B3LYP/6-31+G(d,p)-PCM

	Acetonitrila	Etanol
P1	5,65	5,13
P2	5,50	5,02

A partir dos valores de pKa encontrados, Tabela 3, observa-se que não há uma grande diferença quando se altera o solvente. Apesar de o meio utilizado ter sido uma mistura entre acetonitrila e etanol, acredita-se que os valores de pKa nesse meio são muito próximos desses encontrados. Dessa forma, os resultados obtidos estão em concordância com as análises experimentais, nas quais se sugere que a protonação da tppz interfere na formação do tenoiltrifluoroacetato e também na emissão dos sistemas.

4.1.1.c. Interação entre $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ (previamente isolado) e tppz

Para comprovar o efeito supressor da tppz, quando na forma neutra, foi realizado um experimento a partir do $\text{Eu}(\text{tffa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ previamente isolado. As misturas, $\text{Eu}(\text{tffa})_3 + \text{tppz}$, foram preparadas ao mesmo tempo, ficaram em repouso e depois de 5 h foram analisadas por espectroscopia de fotoluminescência, cujos resultados estão representados na Figura 22. Nesta figura encontram-se os espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$), emissão ($\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{max}}$ correspondente) e os gráficos de intensidade máxima de emissão *versus* fração molar de tppz das misturas contendo os complexos de Eu^{3+} e tppz, em 1,2-dicloroetano.

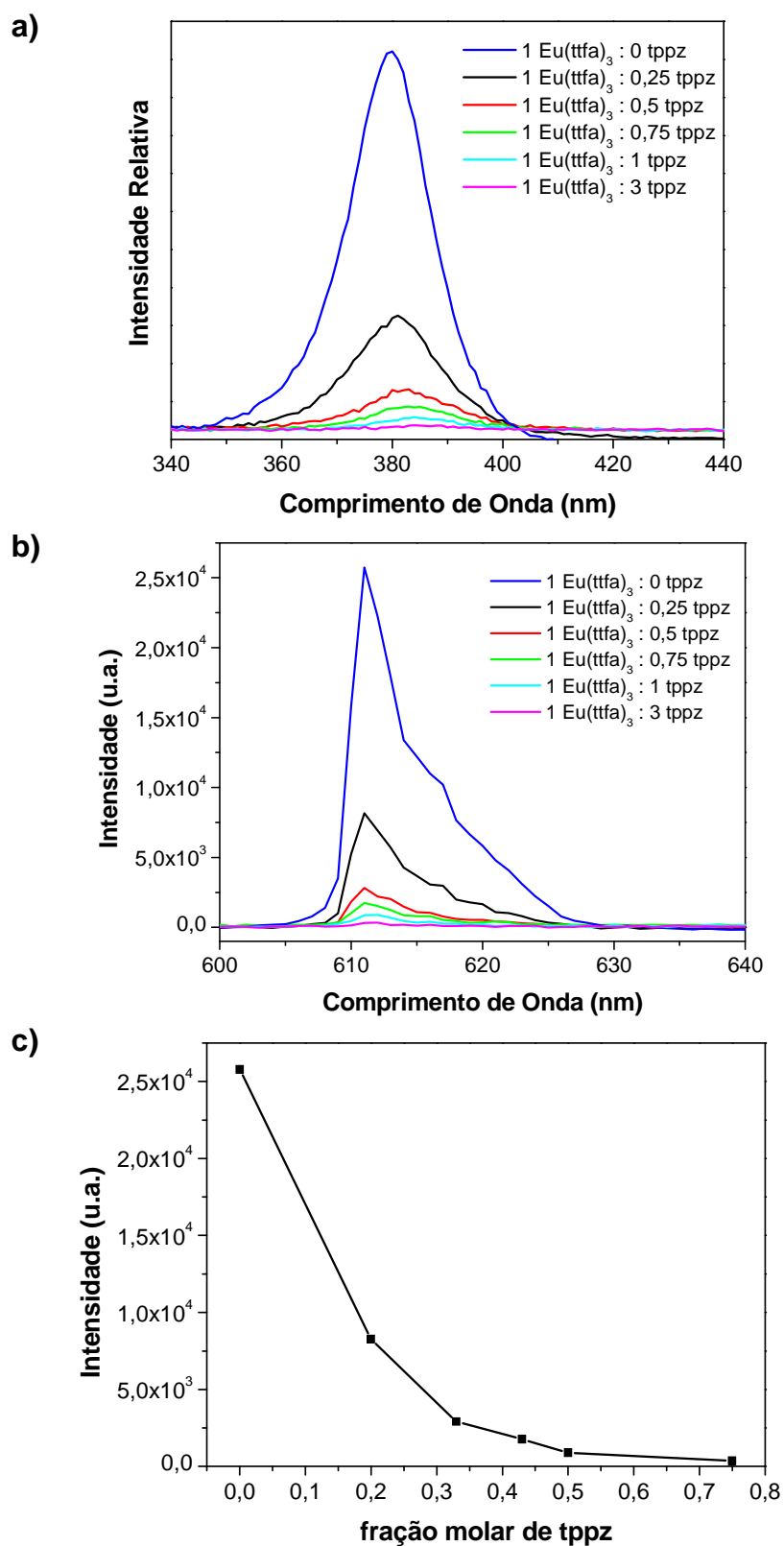


Figura 22: a) Espectros de Excitação ($\lambda_{em} = 611$ nm), b) Espectros de Emissão ($\lambda_{ex} = \lambda_{max}$ correspondente), c) Gráfico de intensidade máxima de emissão (em 611 nm) vs fração molar de tppz das soluções contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e tppz partindo do $\text{Eu}(\text{tffa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólido.

Neste caso, como todas as moléculas de β -dicetona estão na forma de enolato (de modo a balancear a carga do centro metálico) não há possibilidade da tppz atuar como base em relação ao $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$. Contudo, através dos gráficos da Figura 22, observa-se que o aumento da concentração da tppz resulta numa drástica redução da intensidade de emissão, demonstrando a existência de uma interação. Assim, pode-se afirmar que a tppz quando não tem a função de uma base, age como um supressor de luminescência através de uma segunda esfera de coordenação.

Neste experimento também foram determinados os tempos de vida de estado excitado ($^5\text{D}_0$) das misturas de $\text{Eu}(\text{ttfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e tppz. A Tabela 4 mostra os valores de tempo de vida das respectivas misturas.

Tabela 4: Tempo de vida (τ) das misturas contendo $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ e tppz nas proporções indicadas

$\text{Eu}(\text{ttfa})_3$:tppz	τ (ms)
1:0	0,29
1:0,25	0,34
1:0,5	0,39
1:0,75	0,45
1:1	0,45
1:3	0,45

O aumento dos valores de tempo de vida com o aumento da concentração de tppz é condizente com os menores valores de concentração de $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ sem a presença da tppz na esfera externa. Esta menor concentração leva a um menor “quenching” de concentração e conseqüente maior tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$. Para demonstrar este efeito foram preparadas soluções de $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ de

diferentes concentrações (1×10^{-5} , 5×10^{-6} e 1×10^{-6} mol L⁻¹), em 1,2-dicloroetano, e os tempos de vida de seu estado excitado foram determinados (Tabela 5).

Tabela 5: Tempo de vida (τ) das soluções de Eu(ttfa)₃ em diferentes concentrações

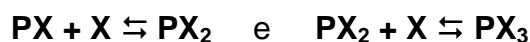
Eu(ttfa) ₃ , mol L ⁻¹	τ (ms)
1×10^{-5}	0,29
5×10^{-6}	0,31
1×10^{-6}	0,37

Como esperado os valores de tempo de vida do estado excitado aumentaram com a diminuição da concentração, conseqüência do efeito de “quenching” de concentração.

4.1.2. Eu(ttfa)₃ e tppz: Método de Job

Seja o equilíbrio: $\mathbf{P} + \mathbf{X} \rightleftharpoons \mathbf{PX}$

Supõe-se que vários complexos podem ser formados, como por exemplo:



Se um complexo predomina, o *Método de Job* permite identificar a estequiometria do complexo predominante.⁶⁵

O procedimento clássico considera a mistura de alíquotas de soluções equimolares de **P** e **X** tal que a concentração total de **P + X** permaneça constante. Mede-se a absorvância de cada solução em um comprimento de onda adequado e constrói-se um gráfico da absorvância corrigida *versus* a fração molar de **X**. A absorvância máxima é alcançada na composição correspondente à estequiometria do complexo predominante. Porém, neste trabalho, utilizaram-se tanto medidas de absorvância quanto medidas fotoluminescentes. A Figura 23 traz os espectros de excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm), de emissão ($\lambda_{ex} = \lambda_{max}$ correspondente) e de absorção na região do UV-vis das misturas contendo Eu(ttfa)₃ e tppz nas proporções molares indicadas nos gráficos.

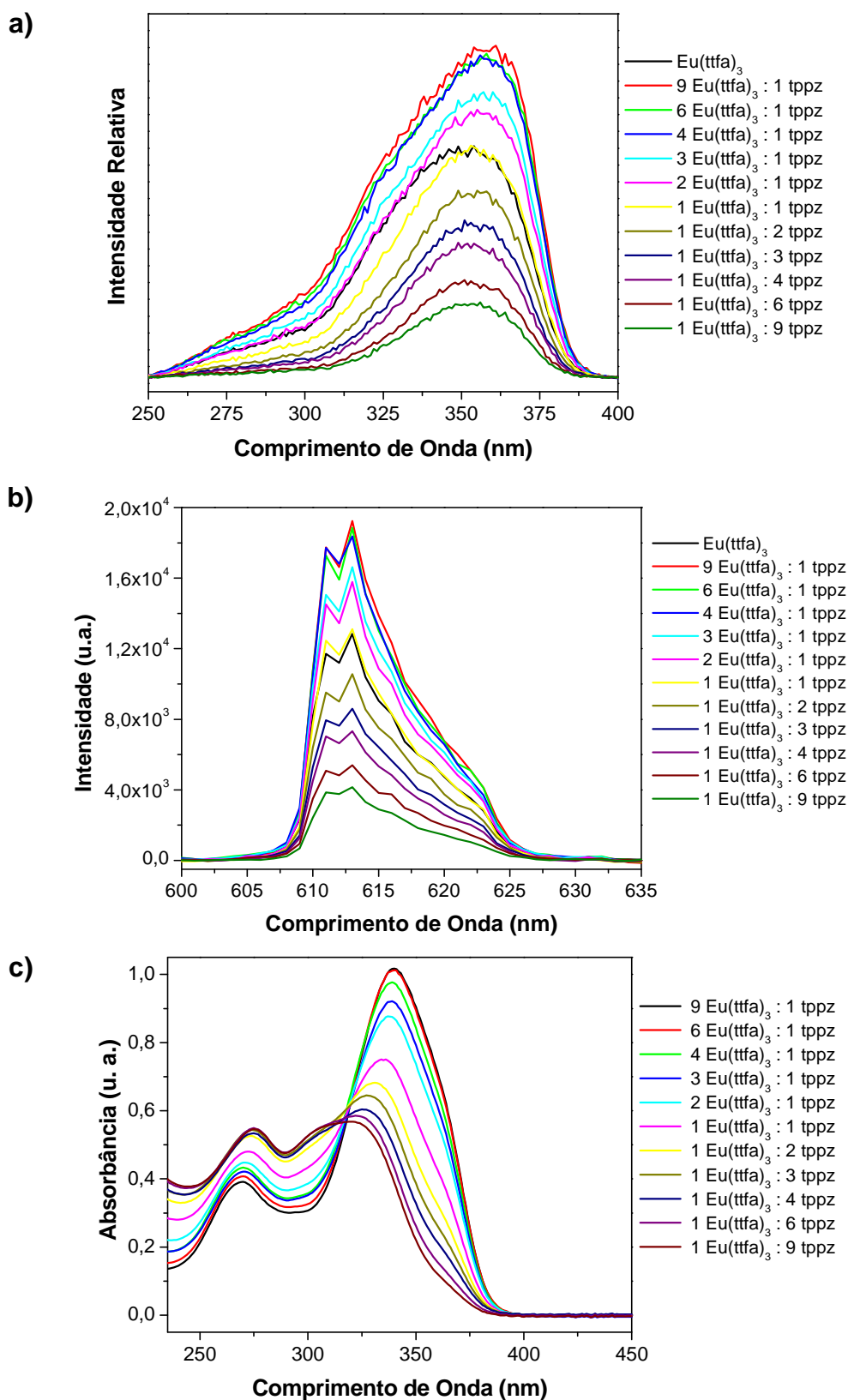


Figura 23: a) Espectros de Excitação ($\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$), b) Espectros de Emissão ($\lambda_{ex} = \lambda_{max}$ correspondente), c) Espectros de Absorção na região do UV-vis das misturas contendo $\text{Eu}(\text{tfa})_3$ e tppz, onde a soma das concentrações das duas espécies foi igual a $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 23-c vemos que à medida que tppz é adicionada à solução de $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ há um deslocamento da banda originalmente em 340 nm para comprimentos de onda menores. Assim, mais uma vez, conclui-se que essas observações estão relacionadas ao aumento da concentração de tppz, uma vez que seu máximo de absorção local ocorre em ~ 320 nm (Figura 19).

Para prever a estequiometria do complexo dominante, foram feitos dois gráficos em função da fração molar de tppz; um deles a partir do λ_{max} de absorção (Figura 24-a) e o outro a partir da intensidade máxima de emissão medida em 613 nm (Figura 24-b).

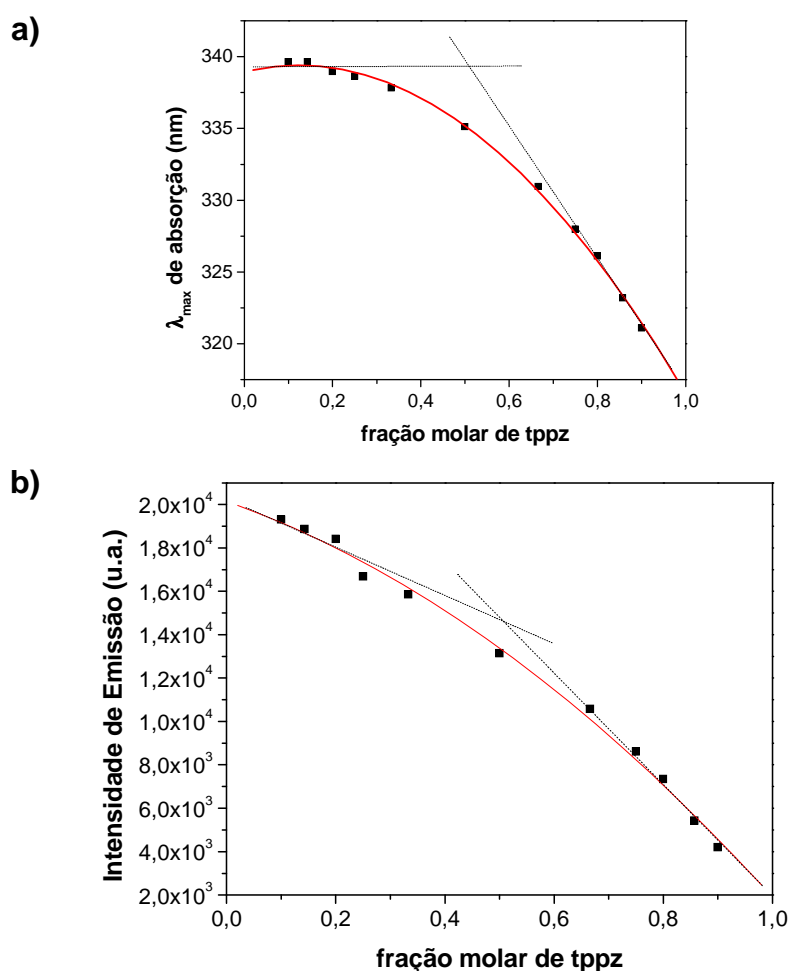


Figura 24: a) λ_{max} de absorção da banda na região de 340 nm vs a fração molar de tppz e b) intensidade máxima de emissão ($\lambda=613$ nm) vs fração molar de tppz dos sistemas contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ (pH=7,34) e tppz (Método de Job).

Os gráficos da Figura 24 indicam que o complexo majoritário possui a proporção 1 $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$:1 tppz.

4.1.3. $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ e lutidina

A lutidina foi utilizada para comparar os resultados obtidos com tppz, uma vez que essa substância possui características básicas semelhantes às da tppz e pequeno efeito coordenante devido a fatores estéricos (Figura 12).

Foram feitas misturas entre o complexo de európio (pH=4,03) e a lutidina, em acetonitrila:etanol, e elas foram analisadas através da espectroscopia eletrônica de luminescência e de absorção na região do UV-vis (Figura 25).

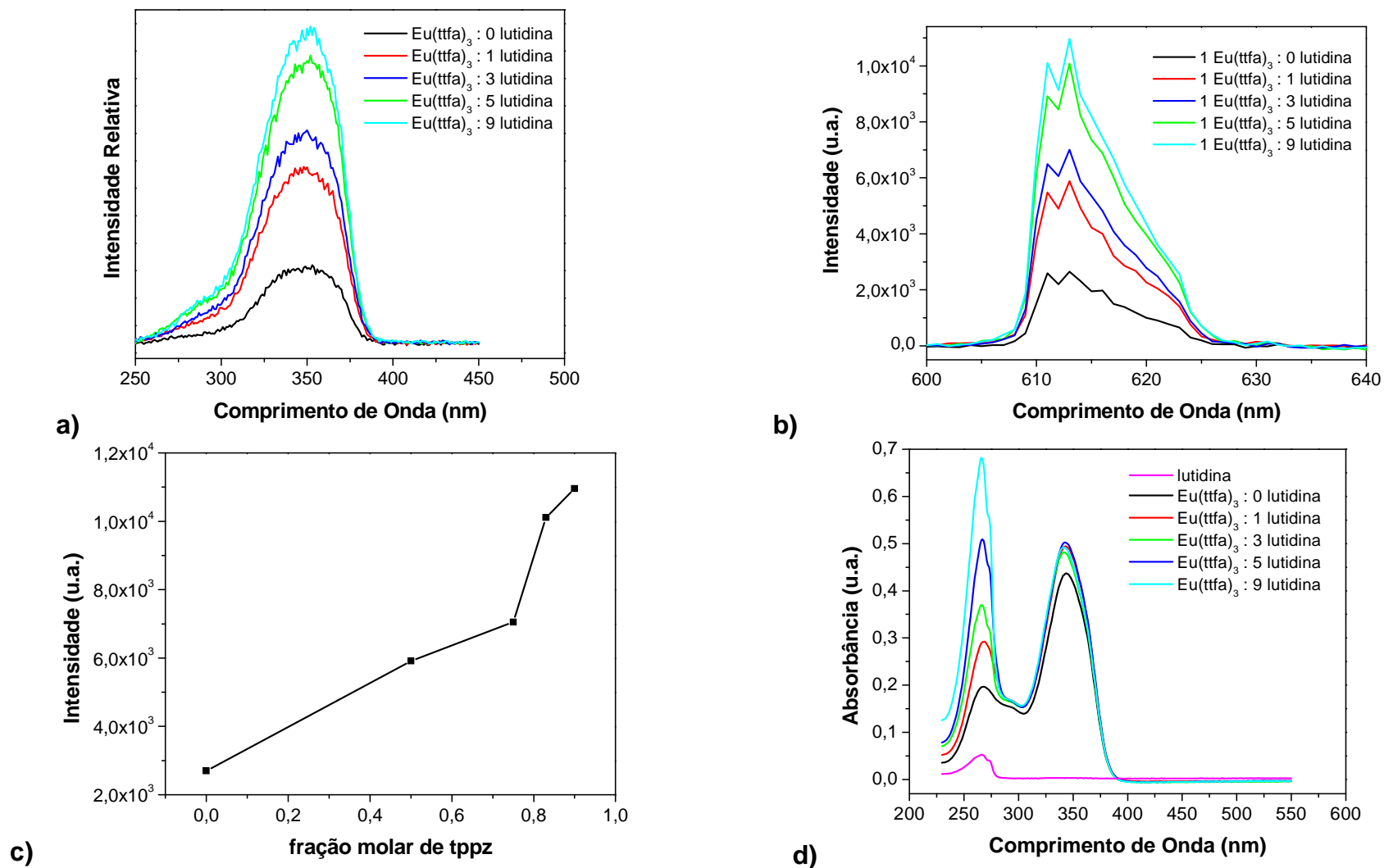


Figura 25: Espectros de **a)** Excitação ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$), **b)** Emissão ($\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{max}}$ correspondente), **c)** Absorção na região do UV-vis e **d)** intensidade máxima de emissão ($\lambda = 613 \text{ nm}$) vs fração molar de tppz das misturas contendo $\text{Eu}(\text{tffa})_3$ (pH=4,03) e lutidina.

A partir desses resultados, observa-se que esses sistemas possuem comportamento muito semelhante àqueles contendo tppz (Figura 16). Assim, fica evidente que, em pHs próximos de 4, a presença de bases suscetíveis à protonação pela β -dicetona resulta em um aumento da concentração da espécie emissora e, conseqüentemente, da intensidade emissão.

4.2. Isolamento do complexo entre tppz e Eu^{3+}

Nesses experimentos as variáveis foram: solvente (etanol, acetonitrila ou ambos), tipo e tempo de refluxo (refluxo comum ou soxhlet), sal de európio (EuCl_3 , $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ e $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$) e eliminação de água (adição de teof). Porém, o complexo não foi isolado em nenhuma das tentativas, pois quando o meio voltava à temperatura ambiente a tppz precipitava.

4.3. Filmes LB contendo tppz e Eu^{3+}

Como dito anteriormente, o objetivo do desenvolvimento de filmes LB foi a obtenção de um complexo entre tppz e Eu^{3+} , uma vez que os métodos anteriores não foram satisfatórios.

A Figura 26 mostra as isotermas de pressão superficial para a tppz da mistura 1 tppz:2 (1-octadecanol) e também do 1-octadecanol puro, usando como subfase água ou solução aquosa de EuCl_3 1×10^{-5} mol L^{-1} . A Tabela 6 fornece os valores de área mínima dessas isotermas.

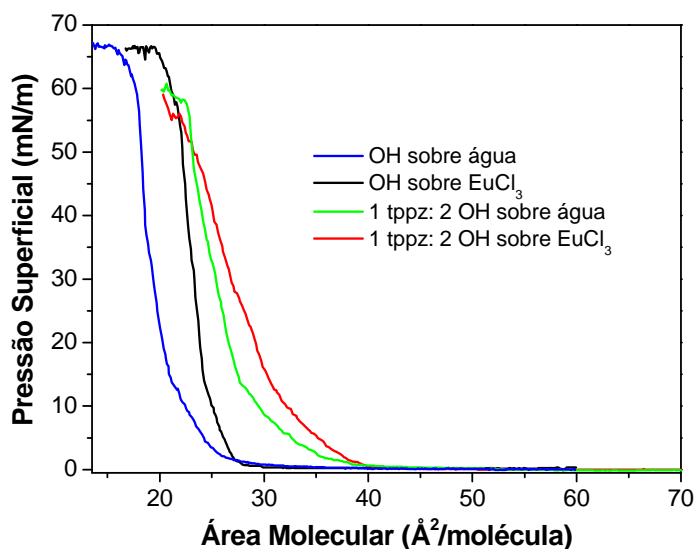


Figura 26: Curvas de pressão superficial para monocamadas de 1-octadecanol (OH) contendo tppz (2:1) e 1-octadecanol puro, preparadas sobre água e EuCl_3 , $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 6: Área mínima das isotermas contendo 1-octadecanol e o módulo compressional (C_s^{-1})^{*} das monocamadas

Isoterma	sub-fase	área mínima (Å^2)	C_s^{-1} (mN m^{-1})
OH	EuCl_3 (aq)	24,9	20,9
OH	água	20,9	31,3
1 tppz: 2 OH	EuCl_3 (aq)	33,0	5,4
1 tppz: 2 OH	água	28,2	10,1

Na Figura 26 observa-se que a presença de tppz causa uma maior inclinação na região correspondente à fase condensada e pode-se dizer que quanto menor a tangente da curva, menos condensada encontra-se a monocamada e maior será sua compressibilidade (C_s). Os valores do módulo compressional mostrados na Tabela 6 mostram que as monocamadas tornam-se mais expandidas na presença da tppz, o que indica que ela pode estar adsorvida na interface ocupando, assim, o lugar de moléculas do 1-octadecanol.

Estudos preliminares feitos com o ácido esteárico (AE) mostraram que as isotermas obtidas com tppz (1 tppz:2 AE), 15 e 30 minutos após o espalhamento, possuem uma diminuição da área mínima após tempo de espera maior, que pode ser atribuído a uma maior compactação das moléculas de AE devido à interação com a tppz ou até mesmo à complexação do ligante com os íons európio presentes na subfase, que pode ter uma cinética mais lenta.

Assim, pode-se dizer que na presença da tppz, após 30 minutos, as isotermas tornam-se mais expandidas, o que pode ser interpretado como a sua adsorção na interface ar-líquido, ocupando espaço das moléculas tensoativas e podendo, desta forma, interagir tanto com os íons európio presentes na subfase quanto com as moléculas tensoativas presentes na interface.

Observa-se também (Figura 26) que, na presença de európio, tanto a monocamada mista com tppz quanto a do álcool puro possuem áreas mínimas maiores quando comparadas com as monocamadas obtidas sobre água pura como subfase. Desta forma podemos dizer que o íon európio promove a agregação de moléculas na interface levando à formação de estruturas maiores ou até mesmo complexos contendo európio, fato que pode ser confirmado por meio da detecção de európio nos filmes LB (Figura 27), ou seja, os íons európio interagem com as moléculas na interface.

Para atestar a interação do európio com o grupo -OH do álcool e com o nitrogênio da tppz, monocamadas contendo apenas o álcool e monocamadas mistas contendo tppz, 2 (1-octadecanol): 1 tppz, ambas em presença de európio, foram transferidas a suportes sólidos e caracterizadas por espectroscopia de fotoluminescência, em que se observou a presença de Eu^{3+} (Figura 27). Também foram realizadas medidas de tempo de vida do estado excitado ($^5\text{D}_0$) desses filmes.

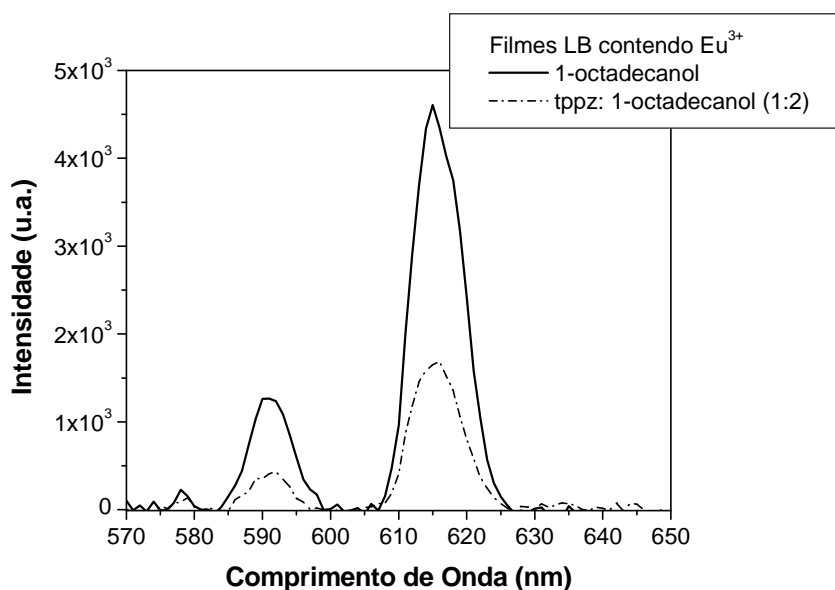


Figura 27: Espectros de emissão ($\lambda_{exc}= 394$ nm) dos filmes LB, com duas camadas, contendo 1-octadecanol puro ou misturado ao tppz, depositados em quartzo (subfase: $\text{EuCl}_{3(aq)}$).

As bandas de maior intensidade observadas em 591 e 614 nm, referem-se, respectivamente, às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} . A razão entre as áreas das bandas correspondentes a essas transições (Tabela 7) fornece informações a respeito da simetria do sítio de ligação ao qual os íons estão ligados. Observa-se que a razão de intensidade das bandas muda em presença da tppz (de 4,2 para 5,4), mostrando que o Eu^{3+} está ligado a um sítio diferente daquele observado em filmes contendo apenas o 1-octadecanol. O aumento dessa razão, em presença da tppz, indica que os íons európio estão em ambiente de menor caráter centrossimétrico^{29,66}, ainda que possa não participar da primeira esfera de coordenação, a tppz pode provocar distorções no sistema $\text{Eu}^{3+}/1\text{-octadecanol}/\text{tppz}$. A menor intensidade de emissão indica também que a tppz leva a decaimentos não radiativos do íon, fato que já foi observado anteriormente no sistema $\text{Eu}^{3+}/\text{tfa}/\text{tppz}$.

Tabela 7: Razão das intensidades das bandas das transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) / (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)

Filme LB	(${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) / (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)
1-octadecanol - Eu^{3+}	4,2
1-octadecanol: tppz (2:1) - Eu^{3+}	5,4

A partir desses mesmos filmes foram determinados os tempos de vida de estado excitado (5D_0). No filme LB contendo apenas 1-octadecanol o valor do tempo de vida encontrado foi 0,45 ms e para o filme que contém 1-octadecanol + tppz o valor encontrado foi 0,29 ms. Este resultado é mais uma evidência de que os íons Eu^{3+} estão coordenados a dois diferentes sítios (1-octadecanol e 1-octadecanol+tppz).

Para mostrar o efeito da organização dos filmes no espectro de emissão do európio, foi realizado um simples experimento: 2 mg de 1-octadecanol foi fundido e sobre ele adicionou-se uma solução 1×10^{-2} mol L^{-1} de EuCl_3 de modo que a proporção molar entre eles fosse de 100:1, respectivamente. Esse sólido foi resfriado e analisado por espectroscopia de fotoluminescência juntamente com uma amostra de EuCl_3 (s). A Figura 28 traz os espectros de emissão dos filmes LB contendo 1-octadecanol e 1-octadecanol:tppz (2:1), bem como os espectros da amostra obtida a partir do álcool fundido e também o EuCl_3 (s).

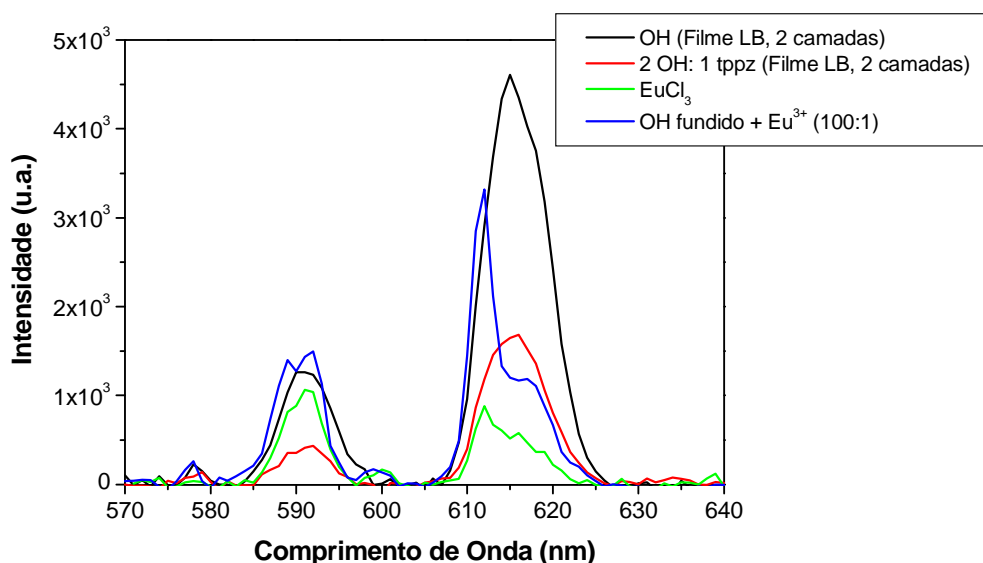


Figura 28: Espectros de emissão de filmes LB, com duas camadas, de 1-octadecanol (—) e 1-octadecanol: 1 tppz, 2:1, (—), EuCl_3 (s) (—) e 1-octadecanol fundido + Eu^{3+} na proporção de 100:1 (—).

Comparando os espectros que contém apenas o 1-octadecanol e Eu^{3+} , observa-se que ocorre uma significativa alteração no perfil da banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (deslocamento do máximo e mudança na distribuição das componentes).

A distribuição do Eu^{3+} pelo filme de Langmuir-Blodgett também foi avaliada em um filme LB misto com três camadas de tppz e 1-octadecanol (1:2), em presença de európio, depositados em substrato de quartzo. A distribuição dos compostos pôde ser verificada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 29), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50, acoplado a espectrômetro de fluorescência de raios-X (energia dispersiva) IXRF Systems SphinX 130. As imagens mostram que os átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio estão presentes nos filmes LB, mostrando que o álcool e a tppz estão distribuídos de forma homogênea. No entanto, os íons Eu^{3+} não estão distribuídos de uma forma muito homogênea, ou

seja, eles provavelmente estão ligados a apenas algumas molécula de 1-octadecanol e tppz.

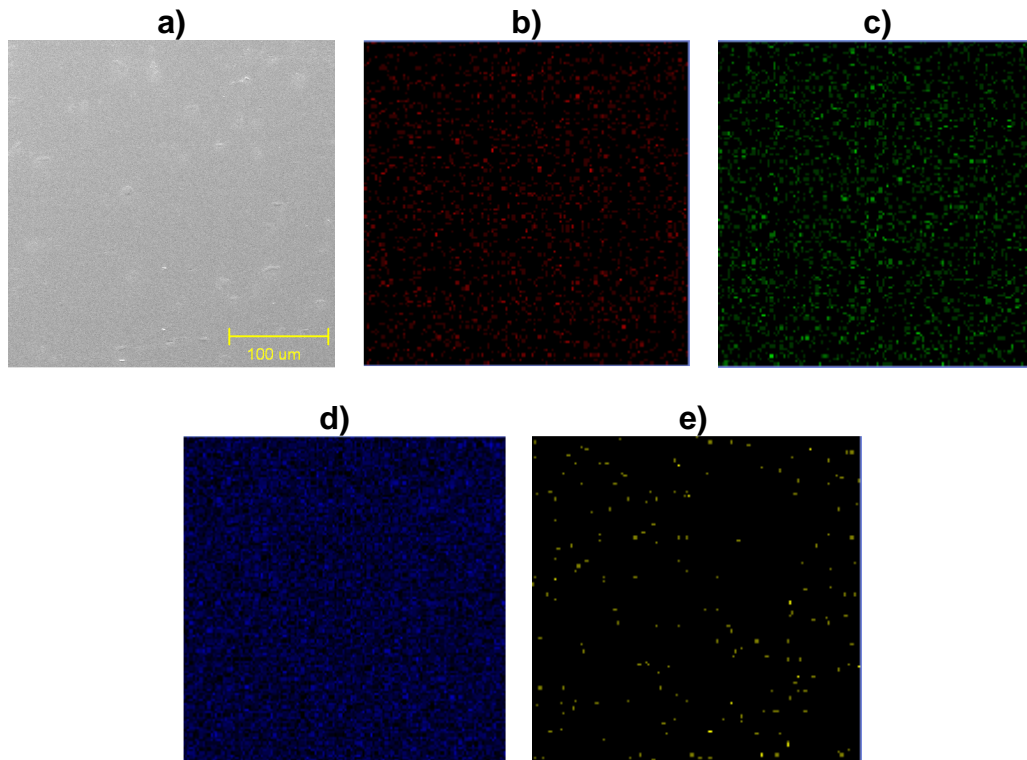


Figura 29: a) micrografia da região onde foi feito o mapeamento dos átomos de b) carbono, c) nitrogênio, d) oxigênio e e) európio.

Em razão das poucas camadas nos filmes preparados, não foi possível verificar bandas de absorção significativas na região do UV-vis e nem na região do infravermelho.

5. Conclusões

Através deste trabalho, foi possível compreender a interação da tppz com o complexo $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$, em solução. Concluímos que em $\text{pH} \sim 4$, a tppz funciona como uma base de Brønsted-Lowry, promovendo a desprotonação da tenoiltrifluoroacetona e favorecendo a formação do complexo de európio. Portanto, essa formação é responsável pelo aumento da intensidade de emissão do sistema, fato que foi comprovado utilizando a lutidina ao invés da tppz. Podemos dizer, então, que a tppz protonada não interage com o complexo.

Já em $\text{pH} \sim 7$, a tppz está em sua forma neutra e, por isso, não altera a concentração do β -dicetonato. Assim, quando a tppz não tem a função de uma base ela age como um supressor de luminescência, através de uma segunda esfera de coordenação, pois foram observadas alterações na posição dos máximos de excitação enquanto que os de emissão permaneceram iguais.

Para comprovar o efeito supressor da tppz, quando na forma neutra, foi realizado um experimento a partir do $\text{Eu}(\text{ttfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ previamente isolado, em que observou-se uma drástica redução da intensidade de emissão. A partir dessas mesmas misturas, observou-se um aumento dos valores de tempos de vida de estado excitado ($^5\text{D}_0$) com o aumento da concentração de tppz. Este fato é condizente com os menores valores de concentração de $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$ sem a presença da tppz na esfera externa, ou seja, esta menor concentração leva a um menor “quenching” de concentração e conseqüente maior tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$.

Além disso, o Método de Job indicou que o complexo majoritário (segunda esfera) possui a proporção 1 $\text{Eu}(\text{ttfa})_3$:1 tppz.

A formação de cristais a partir do Eu^{3+} e da tppz não foi possível devido à baixa solubilidade deste ligante nos meios utilizados.

Finalmente, a cuba de Langmuir foi eficientemente empregada na formação de filmes LB entre tppz, 1-octadecanol e Eu^{3+} . Constatou-se que a complexação de íons Eu^{3+} com tppz e 1-octadecanol na interface líquido/ar é suficientemente estável para que as monocamadas possam ser transferidas a suportes sólidos, formando filmes LB. Esses filmes foram caracterizados por espectroscopia de fotoluminescência. A partir da razão entre as áreas das bandas correspondentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , concluímos que em presença da tppz essa razão aumenta, ou seja, o Eu^{3+} está ligado a um sítio diferente daquele observado em filmes contendo apenas o 1-octadecanol. Assim, podemos inferir que o Eu^{3+} possui uma interação com a tppz em filmes LB.

6. Referências Bibliográficas

- ¹ Connelly, N. G.; Damhus T.; Hartshorn, R. M.; Hutton, A. T.; ***Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations***, RSCPublishing, UK, 2005.
- ² Jones, C. J.; ***A química dos elementos dos blocos d e f***, trad. Maria Domingues Vargas, Bookman, Porto Alegre, 2002.
- ³ Enger, B. C.; Lødeng, R.; Holmen, A.; A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanism over transition metal catalysts, *Appl. Catal. A-Gen*, 346, 1-27, 2008.
- ⁴ Alves, H.; Molinari, A. S.; Xie, H.; Morpurgo, A. F.; Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces, *Nat. Mater.*, 7(7), 574-580, 2008.
- ⁵ Allardyce, C. S.; Dyson, P. J.; Ruthenium in Medicine: Current Clinical uses and future prospects, *Platinum Metals Rev.*, v. 45 (2), 62-69, 2001.
- ⁶ http://www.webelements.com/periodicity/abundance_crust/, acessada em julho de 2008.
- ⁷ Abrão, A.; ***Química e Tecnologia das Terras-Raras***, Ed. CETEM., Rio de Janeiro, 1994.
- ⁸ Zongsen, Y.; Minbo, C.; ***Rare Earth Elements and their Applications, Metallurgical Industry Press***, Beijing, 1995.
- ⁹ Sastri, V. S.; Bünzli, J. –C; Ramachandra Rao, V.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J. R.; ***Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes***, Elsevier B.V., Amsterdam, 2003.
- ¹⁰ Saez, R.; Caro, P. A.; ***Rare Earth***, Ed. Complutense, Madrid, 1998.
- ¹¹ Maestro P. in. ***Materials: Today and Tomorrow*** ed. Lutz M-C.H.; Ouliac R.; Pradel J-P.; Rhone-Poulenc, Paris, p. 301-319, 1991.
- ¹² Terai, T.; Kikuchi, K.; Iwasawa, S. Y.; Kawabe, T.; Hirata, Y.; Urano, Y; Nagano, T.; Modulation of Luminescence Intensity of Lanthanide Complexes by Photoinduced Electron Transfer and its Application to a Long-Lived Protease Probe, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (21), 6938-6946, 2006.

- ¹³ Son, A.; Dosev, D.; Nichkova, M.; Ma, Z.; Kennedy, I. M.; Scow, K. M.; Hristova, K. R.; Quantitative DNA hybridization in solution using magnetic/luminescent core-shell nanoparticles, *Anal. Biochem.*, 370, 186-194, 2007.
- ¹⁴ Bünzli, J. C. G.; Lanthanide-containing luminescent molecular edifices, *J. Alloy. Compd.*, 408-412, 934-944, 2006.
- ¹⁵ Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; **Química Inorgânica**, trad. Maria Aparecida Gomes, 3ª Ed., Bookman, Porto Alegre, 2003.
- ¹⁶ Bünzli, J. C. G.; Choppin, G. R.; **Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences**, Elsevier, Netherlands, 1989.
- ¹⁷ Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donegá, C. de Mello; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; Silva Jr, E. F.; Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 196, 165-195, 2000.
- ¹⁸ Calefi, P. S.; Ribeiro, A. O.; Pires, A. M.; Serra, O. A.; Characterization and spectroscopic studies of Eu³⁺ and Tb³⁺ complexes with 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, *J. Alloys Comp.*, 344, 285-288, 2002.
- ¹⁹ Teotonio, E. E. S., Brito, H.F., Felinto, M. C. F. C., Kodaira, C. A., Malta, O. L.; Luminescence investigations on Eu(III) thenoyltrifluoroacetate complexes with amide ligands, *J. Coord. Chem.*, 56,913-921, 2003.
- ²⁰ Lis, S.; Hnatejko, Z.; Barczynski, P.; Elbanowski, M.; Luminescence studies of Eu(III) mixed ligand complexes, *J. Alloy. Compd.*, 344, 70-74, 2002.
- ²¹ Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J. M.; Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices, *Coord. Chem. Rev.*, 123, 201-228, 1993.
- ²² Serra, O.A.; Nassar, E.J.; Calefi, P.S.; Rosa, I.L.V.; Luminescence of a new Tm³⁺ β-diketonate compound, *J. Alloy. Comp.*, 275-277, 838-840, 1998.
- ²³ Ribeiro, A. O.; Calefi, P. S.; Pires, A. M., Serra, O. A.; Characterization and spectroscopic studies of Eu³⁺ complexes with 3-phenyl-2,4-pentadione, *J. Alloys Comp.*, 374, 151-153, 2004.
- ²⁴ Luo, Y. M.; Chen, Z.; Tang, R. R.; Xiao, L. X.; Peng, H. J.; Investigation into the synthesis and fluorescence properties of Eu(III), Tb(III), Sm(III) and Gd(III) complexes of a novel bis-β-diketone-type ligand, *Spectrochim. Acta A*, 69, 513-516, 2008.

- ²⁵ Bünzli, J. C. G.; Comby, S.; Chauvin, A. S.; Vandevyver, C. D. B.; New Opportunities for Lanthanide Luminescence, *J. Rare Earth*, 25, 257-274, 2007.
- ²⁶ De Oliveira, E.; Neri, C. R.; Serra, O. A.; Prado, A. G. S.; Antenna Effect in Highly Luminescent Eu³⁺ anchored in Hexagonal Mesoporous Silica, *Chem. Mater.*, 19, 5437-5442, 2007.
- ²⁷ De Silva, C. R.; Wang, R.; Zheng, Z.; Highly luminescent Eu(III) complexes with 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine ligand: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies, *Polyhedron*, 25, 3449-3455, 2006.
- ²⁸ Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Electroluminescence mechanisms in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host, *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, nº11, 8049-8055, 2000.
- ²⁹ Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; **Luminescent Materials**, Springer, Germany, 1994.
- ³⁰ Balzani, V. and Scandola, V.; **Supramolecular Photochemistry**, Ellis Horwood Limited, Midsomer Norton (GB), 1991.
- ³¹ Brito, H. F.; Malta, O. L.; Menezes, J. F. S.; Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide, *J. Alloys Comp.*, 303, 336-339, 2000.
- ³² Shaw, D. J.; Maar, J. H.; **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**, trad.: Edgard Blucher - EDUSP, 1975.
- ³³ Ferreira, M.; Caetano, W.; Itri, R.; Tabak, M.; Oliveira Jr., O. N.; Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB), *Quim. Nova*, Vol. 28, Nº 3, 502-510, 2005.
- ³⁴ Nascimento, C. V.; **Influência da Temperatura e de Aditivos na Matriz Fosfolipídica usada para incorporação de fosfatases alcalinas pela técnica de Langmuir-Blodgett**. 61f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.
- ³⁵ Blodgett, K. B.; Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 57, 6, 1007-1022, 1935.
- ³⁶ Blodgett, K. B., Langmuir, I.; Built-up films of barium stearate and their optical properties, *Phys. Rev.*, Vol. 51, 964-982, 1937.

- ³⁷ Langmuir, I.; The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 39(9), 1917, 1848-1906.
- ³⁸ Ferreira, M.; Dinelli, L. R.; Wohnrath, K.; Batista, A. A.; Oliveira Jr., O. N.; Langmuir-Blodgett films from polyaniline/ruthenium complexes as modified electrodes for detections of dopamne, *Thin Solid Films*, 446, 301-306, 2004.
- ³⁹ Serra, O. A.; Rosa, I. L. V.; Medeiros, C. L.; Zaniquelli, M. E. D.; Luminescent properties of Eu³⁺ β -diketonate complexes supported on Langmuir-Blodgett films, *J. Lumin.*, 60&61, 112-114, 1994.
- ⁴⁰ Bian, Z.; Wang, K.; Jin, L.; Huang, C.; Syntheses of new amphiphilic europium(III) complexes for Langmuir-Blodgett films, *Colloid Surface A*, 257-258, 67-70, 2005.
- ⁴¹ Wang, K.; Gao, L.; Huang, C.; Optical properties of the highly ordered Langmuir-Blodgett film of a strongly luminescent Eu(III) complex, *J. Photoch. Photobio. A*, 156, 39-43, 2003.
- ⁴² Gang, Z.; Yanze, Z.; Pingsheng, H.; Fabrication and caractereization of Langmuir-Blodgett films based on rare earth β -diketonate complexes, *Thin solid Films*, 468, 268-272, 2004.
- ⁴³ Gomes, L. F.; de Oliveira, K. T.; Neri, C. R.; de Souza Filho, P. C.; Dal Bianco, M. J.; Ramos, A. P.; Zaniquelli, M. E. D.; Serra, O. A.; Luminescent Langmuir-Blodgett film of a new amphiphilic Eu³⁺ β -diketonate, *J. Lumin.*, 128(8), 1339-1347, 2008.
- ⁴⁴ Chen, X.; Femia, F. J.; Babich, J. W.; Zubieta, J.; Synthesis, characterization and crystal structures of mono-, di- and trinuclear rhenium(I) tricarbonyl complexes with 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine, *Inorg. Chim. Acta*, 315, 66-72, 2001.
- ⁴⁵ Binnemans, K.; ***Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths***, Vol. 35, Chapter 225, Elseiver, 2005.
- ⁴⁶ Goodwin, H. A.; Lions, F.; Tridentate Chelate Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 81(24), 6415-6422, 1959.
- ⁴⁷ Padgett, C. W.; Pennington, W. T.; Hanks, T. W.; Conformations and binding modes of 2,3,5,6-tetra(2'-pyridyl)pyrazine, *Cryst. Growth Des.*, 5, 737-744, 2005.

- ⁴⁸ Toma, L. M.; Armentano, D.; De Munno, G.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M.; 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine (tppz) containing iron(II) complexes: syntheses and crystal structures, *Polyhedron*, 26, 18, 5263-5270, 2007.
- ⁴⁹ Bitzer, R. S.; San Gil, R. A. S.; Filgueiras, C. A. L.; A novel oxidative addition product from [Pt₂(dba)₃]: synthesis and spectroscopic characterization of a bimetallic Pt-η²-tetracyanoethylene complexes containing 2,3,5,6-tetrakis(α-pyridyl)pyrazine, *J. Brazil. Chem. Soc.*, 17, 8, 1600-1604, 2006.
- ⁵⁰ Fantacci, S.; De Angelis, F.; Wang, J. ; Bernhard, S.; Selloni, A.; A combined computational and experimental study of polynuclear Ru-tppz complexes: insight into the electronic and optical properties of coordination polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 31, 9715-9723, 2004.
- ⁵¹ Hadadzadeh, H.; Rezvani, A. R.; Yap, G. P. A.; Crutchley, R. J.; Dinuclear copper(II) chloro complex of the ligand 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine, *Inorg. Chim. Acta*, 358, 4, 1289-1292, 2005.
- ⁵² Yuasa, J.; Fukuzumi, S.; OFF-OFF-ON switching of fluorescence and electron transfer depending on stepwise complex formation of a host ligand with guest metal ions, *J. Am. Chem. Soc.*, 130(2), 566-575, 2008.
- ⁵³ Di Bernardo, P.; Choppin, G. R.; Portanova, R.; Zanonato, P. L.; Lanthanide(III) trifluoromethanesulfonate complexes in anhydrous acetonitrile, *Inorg. Chim. Acta*, 207, 85-91, 1993.
- ⁵⁴ Baek, N. S.; Nah, M. K.; Kim, Y. H.; Kim, H. K.; Ln(III)-cored complexes based on 2-thenoyltrifluoroacetate ligand for near infrared emission: energy transfer pathway and transient absorption behavior, *J. Lumin.*, 127, 707-712, 2007.
- ⁵⁵ Charles, R. G.; Ohlmann, R. C.; Europium thenoyltrifluoroacetate, preparation and fluorescence properties, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27(1), 255-259, 1965.
- ⁵⁶ Campos-Fernández, C. S.; Smucker, B. W.; Clérac, R.; Dunbar, K. R.; Reactivity Studies of 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine (tpzz) with first-row transition metal ions, *Israel J. Chem.*, 41, 207-218, 2001.
- ⁵⁷ Arana, C. R.; Abruña, H. D.; Monomeric and Oligomeric complexes of ruthenium and Osmium with tetra-2-pyridyl-1,4-pyrazine (TPPZ), *Inorg. Chem.*, 32, 194-203, 1993.

- ⁵⁸ Bitzer, R. S.; Filgueiras, C. A. L.; Lopes, J. G. S.; Santos, P. S.; Herbst, M. H.; Mono- and bimetallic chromium(III) complexes containing 2,3,5,6-tetrakis-(α -pyridyl)pyrazine as a tridentate ligands: synthesis and spectroscopic characterization, *Transit. Metal Chem.*, 30(5), 636-642, 2005.
- ⁵⁹ Bock, H.; Vaupel, T.; Näther, C.; Ruppert, K.; Havlas, Z.; Structures of charge-perturbed and sterically overcrowded molecules. 13. Diprotonated tetra(2-pyridyl)pyrazine and its chemical mimesis due to different hydrogen bridges, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31(3), 299-301, 1992.
- ⁶⁰ Staab, H. A.; Saupe, T.; Z.; Proton sponges and the geometry of hydrogen-bonds-aromatic nitrogen bases with exceptional basicities, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27(7), 865-879, 1988.
- ⁶¹ Bjerrum, J.; Coordination in second sphere, *Adv. Chem. Ser.*, (62), 178, 1967.
- ⁶² Becke, A. D.; Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648, 1993.
- ⁶³ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; Development of the Colle-Salvetti correlations-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37, 785-789, 1988.
- ⁶⁴ Miertus, S.; Tomasi, J.; Approximate Evaluations of the Electrostatic Free Energy and Internal Energy Changes in Solutions Processes. *Chem. Phys.*, 65, 239-245, 1982.
- ⁶⁵ Harris, D. C.; **Análise Química Quantitativa**, 6ª Edição, traduzido por José Alberto Portela Bonapace e Oswaldo Esteves Barcia; Ed. LTC; 2005.
- ⁶⁶ Ramos, A. P.; Gonçalves, R. R.; Serra, O. A.; Zaniquelli, M. E. D.; Wong, K.; Europium ion as a probe for binding sites to carrageenans, *J. Lumin.*, 127, 461-468, 2007.