



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**Avaliação Espectroscópica da Substituição
Sistemática de Moléculas de Água
Coordenadas por Ligantes β -dicetonas em
Complexos com Íons Lantanídeos**

Michelle Patrícia Teixeira da Silva

Recife-PE-Brasil

Abril/2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

Avaliação Espectroscópica da Substituição Sistemática de Moléculas de Água Coordenadas por Ligantes β -dicetonas em Complexos com Íons Lantanídeos

Michelle Patrícia Teixeira da Silva*

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da UFPE como parte dos
requisitos para a obtenção do título
de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

***Bolsista CAPES**

Recife-PE-Brasil

Abril/2008

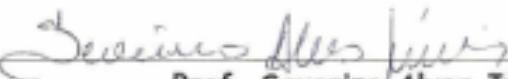
Silva, Michelle Patrícia Teixeira da
Avaliação espectroscópica da substituição
sistêmática de moléculas de água coordenadas por
ligantes β -dicetonas em complexos com íons
lantanídeos / Michelle Patrícia Teixeira da Silva -
Recife : O autor, 2008.
xi, 73 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal
de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental,
2008.

1. Lantanídeos. 2. Complexos metálicos. 3.
Espectroscopia I. Título.

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:


Prof. Severino Alves Júnior

Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)


Prof. Hélcio José Batista

Departamento de Química da UFRPE


Profa. Beate Saegesser Santos

Departamento de Ciências Farmacêuticas da UFPE

"Avaliação Espectroscópica da Substituição Sistêmática de Moléculas
de Água Coordenadas por ligantes β -dicetonas
em Complexos com Íons Lantanídeos"

por

MICHELLE PATRÍCIA TEIXEIRA DA SILVA

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
14 DE ABRIL DE 2008

“Ao meu esposo Deive Sérgio”.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me iluminar nos momentos difíceis.

Ao meu orientador prof. Dr Severino Alves Júnior pela amizade, paciência, compreensão e pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos meus pais, por todas as oportunidades que eles sempre me proporcionaram, pelo amor e incentivo para que eu conseguisse superar todos os desafios.

Ao meu esposo Deive pelo amor, carinho, força, compreensão e apoio em todos momentos.

Às minhas irmãs Danielle e Emanuelle por toda força e amor.

A toda minha família, em especial ao meu tio Antônio (tio tonho) e a minha tia Diva que sempre me incentivaram para que eu conseguisse superar todos os obstáculos.

Aos meus sogros, pelo apoio e incentivo.

A Maurílio e Patrícia por todo apoio recebido.

A dona Ângela (Pós-graduação em ciência dos materiais) pelas conversas, conselhos e orientações.

Aos professores do departamento de química fundamental que contribuíram para a minha formação.

Ao professor Marcelo Navarro.

Aos amigos e colegas do BSTR: Andreza, Ana Rosa, Bruno, Dilmo, Elisabeth, Kaline, Marcelo, Michele France, Wagner Eduardo e especialmente a Ana Paula e a Mônica que me ajudaram muito na realização deste trabalho.

Aos meus amigos Raphael, Denise, Kaline e Marcelo que ajudaram nos momentos mais difíceis.

À central analítica do DQF, especialmente a Eliete, Ricardo e seu Lúcio.

Aos professores e funcionários da UFRPE, por todo incentivo, dedicação, carinho e amizade demonstrada desde a graduação, em especial aos professores José Bezerra, Ângela campos, Rejane Martins, Luciano de Azevedo, Kátia Freitas, Elinaldo Alcoforado, e aos funcionários Cineide, Noêmia, Margarida, Jane, Leonardo, Aécio, Julião e outros.

Aos meus ex-orientadores professor Marcelo Carneiro Leão e professor Cristiano de Almeida C. Marcelino Júnior por todos os ensinamentos e pela amizade.

Ao professor Pavão por todo incentivo

Ao amigo e professor Valberes Nascimento por todos os ensinamentos e por todo carinho que sempre demonstrou.

Ao meu grande amigo professor Taperoá pelo carinho, amizade e pelos ensinamentos.

Ao amigo Robson que me ajudou na realização dos espectros de UV

Ao professor Walter Mendes de Azevedo

Ao professor Alexandre do departamento de física da UFPE

A Ricardo pelos filmes finos.

Às minhas amigas Maria José (Mary) e Elaine por toda força quando eu mais precisei.

À minha querida amiga Débora, por todo apoio recebido.

Às amigas Fernanda, Juliana Manso e Liliana.

Aos amigos Michelly e Romeu.

Aos amigos Vandeilson, Juliana, Darla e Odelúcia.

Aos amigos da UFRPE: Cláudia Bejan e André Lavorante.

A todos amigos e colegas do DQF: Aderivaldo, Adriana, Ana Clara, Ana Cláudia, Camila, Cledir, Euzébio, Everaldo, Gilson, Givaldo, Jefferson, Jadson, Joacy, João Carlos, Linhares, Márcio, Maria Danielle, Natércia, Nathália, Nélio, Rodrigo, Sidicleia, Sidney e José Carlos.

Ao Professor Anderson Stevens Leônidas Gomes do Departamento de Física pelas determinações dos tempos de vida dos complexos, especialmente ao aluno de doutoramento Eroni por toda ajuda.

A CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados quinze compostos de coordenação de íons lantanídeos ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}) com os ligantes β -dicetonas 2,4-pantanodiona (ACAC) e 1,1,1-trifluor-2,4-pantanodiona (TFA); e com o ligante β -cetoéster etil 4,4,4-trifluor-acetoacetato (ETA). Os complexos apresentam fórmulas gerais: $[\text{Ln(acac)}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ln(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $[\text{Ln(tfa)}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ln(tfa)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Ln(eta)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$. Os compostos foram obtidos na forma de pó, tendo sido caracterizados por: análise elementar, espectroscopia de absorção nas regiões UV-visível e infravermelho, espectroscopia de excitação e de emissão e por medidas de tempo de vida. Os resultados são consistentes com as fórmulas apresentadas acima. O nosso objetivo foi investigar a intensificação da luminescência ao variarmos a quantidade β -dicetonas (uma ou duas) nos complexos e ainda comparar complexos de uma β -dicetona com complexos de um β -cetoéster similar. Determinamos as taxas não-radiativas 4f-4f para os complexos de Eu^{3+} através dos dados obtidos dos espectros de emissão e das medidas de decaimento dos estados excitados realizadas a temperatura ambiente. Observou-se que o complexo $[\text{Eu(acac)}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ apresenta a maior taxa não radiativa (97% da taxa total), em relação aos demais complexos com o íon európio. O que justifica, portanto, a sua menor eficiência quântica quando comparado a todos os outros complexos desse íon.

Palavras-chaves: Lantanídeos, complexos metálicos e espectroscopia

ABSTRACT

In this work, lanthanide complexes with β -diketones (2,4-pentanedione and trifluoroacetylacetone) and β -keto esters (ethyl 4,4,4,-trifluoro-2,4- pentanedione) ligands have been synthesized. The complexes showed general formulas: $[\text{Ln}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $[\text{Ln}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ln}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Ln}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$. The compounds were obtained in the powder form and were characterized by elemental analysis, IR and UV-vis spectroscopies, luminescence spectroscopy and lifetime measurements. The results are in agreement with the proposed formulas. Our objective was to investigate the luminescence intensification when the amount of β -diketones was varied. We also compared complexes of the one determinated β -diketone ligand with complexes of the one similar β -keto ester ligand. We determineted the non-radiative rates to the europium complexes through emission spectra data and lifetime measurements. The complex $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ showed the larger non-radiative rate than the other complexes with the europium ion, and it correponds to 97% of the total rate. The complex $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ which differs of the $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ by one more ACAC ligand and by less two molecules of water, the non-radiative rate is around 75%, this difference can be attributed mainly to the number of water in each one of the complexes.

Key words: Lanthanide, complexes metals e spectroscopy

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Os lantanídeos	01
1.2. Propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos	02
1.3. Complexos de íons lantanídeos	04
1.3.1. As β-dicetonas	05
1.3.2. Complexos com ligantes β-dicetonas	06
1.3.3. Complexos com ligantes β-cetoésteres	07
1.4. Ligantes estudados	09
1.5. Transferência de energia	10
1.6. Determinação experimental dos parâmetros de intensidade Ω_λ a partir do espectro de emissão do Eu³⁺	12
1.7. Tempo de vida da luminescência	13
1.8. Determinações de rendimento quântico	14
REFERENCIAS	15
OBJETIVOS	18
2. METODOLOGIA	20
2.1. Materiais utilizados: reagentes e solventes	20
2.2. Preparação dos sais de lantanídeos	21
2.2.1. Síntese do cloreto de európio	21
2.2.2. Síntese do cloreto de térbio	21
2.3. Síntese dos complexos	22
2.3.1. Síntese dos complexos [Ln(acac)6H₂O]Cl₂ e [Ln(tfa)6H₂O]Cl₂	22
2.3.2. Síntese dos complexos [Ln(acac)₂4H₂O]Cl e [Ln(tfa)₂4H₂O]Cl	22
2.3.3. Síntese dos complexos com β-cetoésteres	23
2.4. Caracterização	24
2.4.1. Análise elementar	24
2.4.2. Espectroscopia vibracional de infravermelho	25
2.4.3. Espectroscopia de absorção UV/Visível	25
2.4.4. Espectroscopia de excitação e de emissão	25
2.4.5. Determinações dos tempos de vida	26

2.4.6. Medidas de rendimento quântico	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
3.1. Análise elementar	28
3.2. Espectroscopia de absorção UV-Visível	29
3.3. Espectroscopia na região do Infravermelho	36
3.4. Espectroscopia de excitação	39
3.4.1. Espectros de excitação dos complexos de európio	39
3.4.2. Espectros de excitação dos complexos de térbio	42
3.4.3. Espectros de excitação dos complexos de gadolínio	44
3.5. Espectroscopia de emissão	47
3.5.1. Espectros de emissão dos complexos de európio	47
3.5.2. Espectros de emissão dos complexos de térbio	50
3.5.3. Espectros de emissão dos complexos de gadolínio	53
3.6. Tempo de vida	57
3.7. Medidas de rendimento quântico	60
REFERÊNCIAS	62
4. CONCLUSÕES	64
5. PERSPECTIVAS	65
APÊNDICE 1- Espectros na região do infravermelho	66
APÊNDICE 2- Curvas de decaimento (tempo de vida)	70

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Materiais utilizados nas sínteses dos complexos e nas medidas experimentais.	20
Tabela 2. Resultados das análises elementares – estudo do número de ligantes.	28
Tabela 3. Resultados das análises elementares – estudo comparativo.	29
Tabela 4. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção dos ligantes ACAC, TFA e ETA e dos complexos com esses ligantes e o íon Eu ³⁺ .	35
Tabela 5. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção dos ligantes ACAC, TFA e ETA e dos complexos com esses ligantes e o íon Tb ³⁺ .	35
Tabela 6. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção dos ligantes ACAC, TFA e ETA e dos complexos com esses ligantes e o íon Gd ³⁺ .	36
Tabela 7. Principais bandas de absorção no infravermelho dos ligantes e dos complexos.	39
Tabela 8. Energias do estado tripleno dos ligantes nos complexos com gadolinio.	56
Tabela 9. Tempo de vida dos complexos de Eu ³⁺ , Tb ³⁺ e Gd ³⁺ com o ligante ACAC.	57
Tabela 10. Tempo de vida dos complexos de Eu ³⁺ , Tb ³⁺ e Gd ³⁺ com o ligante TFA.	57
Tabela 11. Tempo de vida dos complexos de Eu ³⁺ , Tb ³⁺ e Gd ³⁺ com o ligante ETA.	58
Tabela 12. Taxas radiativas, taxas não radiativas, taxas totais, eficiência quântica e parâmetros de intensidade dos complexos de európio.	59
Tabela 13. Coeficientes de reflexão, fluxo integrado de fôtons (fôtons/s) e rendimentos quânticos(%) de emissão dos compostos de Eu ³⁺ e do salicilato de sódio com excitação em 370 nm.	60

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estados eletrônicos dos íons lantanídeos definidos pelos termos espectroscópicos.	02
Figura 2. Interações intra-atômicas e de campo ligante que atuam sob a configuração $4f^N$.	03
Figura 3. Estruturas de algumas β -dicetonas mais usadas na formação de complexos com íons terras raras.	05
Figura 4. Equilíbrio ceto-enol para o ligante acetilacetona (ACAC).	06
Figura 5. Complexo tetrakis acetilacetonato de Cério (IV)	06
Figura 7. Representação do complexo $[\text{Eu}_4(\text{ETA})_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$: (a) antiprisma quadrado distorcido do Eu(2 - 4); (b) prisma trigonal tricarpado distorcido do Eu(1) e (c) representação poliédrica de um cristal $[\text{Eu}_4(\eta^3\text{-ETA})_3(\eta^2\text{-ETA})_6(\mu_3\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]$.	08
Figura 8. Fórmulas estruturais dos ligantes β -dicetonas estudados.	09
Figura 9. Fórmulas estruturais do ligante β -cetoéster (ETA) e do ligante β -dicetonas (TFA).	09
Figura 10. Esquema representativo do primeiro mecanismo de excitação e decaimento energético num complexo com íon lantanídeo.	10
Figura 11. Esquema representativo do segundo mecanismo de excitação e decaimento energético num complexo com íon lantanídeo.	11
Figura 12. Esquema representativo do terceiro mecanismo de excitação e decaimento energético num complexo com íon lantanídeo.	11
Figura 13. Representação do sistema reacional usado nas sínteses de $[\text{Ln}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ln}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	22
Figura 14. Representação do sistema reacional usado nas sínteses de $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ $[\text{Ln}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	23
Figura 15. Representação do sistema reacional usado nas sínteses dos complexos com β -cetoésteres.	24
Figura 16. Espectros de absorção: - ligante ACAC, - $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	30
Figura 17. Espectros de absorção: - ligante ACAC, - $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Tb}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	31

Figura 18. Espectros de absorção: - ligante ACAC, - $[\text{Gd(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Gd(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	31
Figura 19. Espectros de absorção: - ligante TFA, - $[\text{Eu(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Eu(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	32
Figura 20. Espectros de absorção: - ligante TFA, - $[\text{Tb(tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Tb(tfa)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	32
Figura 21. Espectros de absorção: - ligante TFA, - $[\text{Gd(tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Gd(tfa)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	33
Figura 22. Espectros de absorção: - ligante ETA e – $[\text{Eu(eta)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	33
Figura 23. Espectros de absorção: - ligante ETA e – $[\text{Tb(eta)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	34
Figura 24. Espectros de absorção: - ligante ETA e – $[\text{Gd(eta)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	34
Figura 25. Espectros de infravermelho do ligante ACAC e dos complexos com o íon európio: - ligante ACAC, - $[\text{Eu(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Eu(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	37
Figura 26. Espectros de infravermelho do ligante TFA e dos complexos com o íon európio: - ligante TFA, - $[\text{Eu(tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Eu(tfa)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	38
Figura 27. Espectros de infravermelho do ligante ETA e dos complexos com o íon európio: - ligante ETA, e – $[\text{Eu(eta)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	38
Figura 28. Espectro de Excitação do complexo $[\text{Eu(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	40
Figura 29. Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	40
Figura 30. Espectros de excitação dos complexos: - $[\text{Eu(tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e - $[\text{Eu(tfa)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	41
Figura 31. Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu(eta)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	41
Figura 32. Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	42
Figura 33. Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	43
Figura 34. Espectros de excitação dos complexos: - $[\text{Tb(tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Tb(tfa)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	43
Figura 35. Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb(eta)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	44
Figura 36. Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	45
Figura 37. Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	45
Figura 38. Espectros de excitação dos complexos: - $[\text{Gd(tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Gd(tfa)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	46

Figura 39. Espectro de excitação do complexo $[Gd(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	46
Figura 40. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	48
Figura 41. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	48
Figura 42. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	49
Figura 43. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	49
Figura 44. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	50
Figura 45. Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	51
Figura 46. Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	51
Figura 47. Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	52
Figura 48. Espectro de emissão $[\text{Tb}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	52
Figura 49. Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	53
Figura 50. Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ $\lambda_{\text{exct}} = 370 \text{ nm}$.	54
Figura 51. Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ $\lambda_{\text{máx}} = 373 \text{ nm}$.	54
Figura 52. Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ $\lambda_{\text{exct}} = 371 \text{ nm}$.	55
Figura 53. Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ $\lambda_{\text{exct}} = 368 \text{ nm}$.	55
Figura 54. Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ $\lambda_{\text{exct}} = 362 \text{ nm}$.	56
Figura 55. Espectro de emissão do salicilato de sódio com $\lambda_{\text{excit}} = 370$	61
Figura 56. Espectro de reflectância do MgO com $\lambda_{\text{excit}} = 370 \text{ nm}$	61
Figura 57. Espectros de infravermelho: - ligante ACAC, - $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e - $[\text{Tb}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	67
Figura 58. Espectros de infravermelho: - ligante TFA, - $[\text{Tb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e - $[\text{Tb}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	67
Figura 59. Espectros de infravermelho: - ligante ETA e - $[\text{Tb}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	68
Figura 60. Espectros de infravermelho: - ligante ACAC, - $[\text{Gd}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e - $[\text{Gd}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	68
Figura 61. Espectros de infravermelho: - ligante TFA, - $[\text{Gd}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e - $[\text{Gd}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.	69

Figura 62. Espectros de infravermelho: - ligante ETA, e — [Gd(eta)₂(H₂O)₄]Cl. 69

Figura 63. Curva de decaimento da emissão a partir do estado ⁵D₀ do complexo [Eu(tfa)(H₂O)₆]Cl₂. 71

Figura 64. Curva de decaimento da emissão a partir do estado ⁵D₄ do complexo [Tb(tfa)₂(H₂O)₄]Cl. 71

Figura 65. Curva de decaimento do estado triplex do complexo [Gd(tfa)(H₂O)₆]Cl₂. 71

LISTA DE ABREVIATURAS E DOS SÍMBOLOS MAIS USADOS

IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
Ln ³⁺	Íons lantanídeos trivalentes
H ₀	Hamiltoniano de campo central
H _C	Hamiltoniano da repulsão intereletrônica
H _{SO}	Hamiltoniano da interação spin-órbita
H _{CL}	Hamiltoniano do campo ligante
LCMDs	<i>Light conversion molecular devices</i>
ACAC	2,4-Pantanodiona
TFA	1,1,1-Trifluor-2,4-pantanodiona
ETA	Etil 4,4,4-trifluor-acetoacetato
EAA	Etil acetoacetato
MEAA	3-Metil etilacetoacetato
EBA	Etil benzoilacetoacetato
EEAA	3-Etil etilacetoacetato
BZAC	Benzoilacetona
BTFAC	Benzoiltrifluoracetona
DBM	Dibenzoilmetano
HFAC	Hexafluoracetilacetona
TTA	2-Tenoiltrifluoracetona
OLED	<i>Organic light-emitting diode</i>

1. INTRODUÇÃO

1.1. Os Lantanídeos

Os lantanídeos compreendem 15 elementos químicos (do lantânio Z=57 até o lutécio Z=71) que fazem parte do bloco f da tabela periódica. A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda a inclusão do lantânio aos elementos desta série muito embora o mesmo não tenha elétrons no subnível 4f. Esta inclusão é justificada pelas semelhanças químicas do lantânio aos demais elementos [1, 2].

A expressão terras raras se refere aos lantanídeos juntamente com ítrio e escândio [4]. Estes elementos receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos na forma de óxidos, semelhantes aos materiais conhecidos como terras. O “raras”, é impróprio para designar esses elementos, visto que, os lantanídeos são mais abundantes do que muitos outros elementos químicos. O túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm), por exemplo, são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre e mesmo assim, ainda superam a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) [3, 5].

Os lantanídeos caracterizam-se pelo preenchimento da subcamada 4f, a qual é fortemente “blindada” da interação com a vizinhança química pelas subcamadas preenchidas mais externas $5s^2$ e $5p^6$. Devido a essa “blindagem” os estados eletrônicos da configuração $4f^N$ são afetados muito pouco pela vizinhança preservando ainda muita das características dos estados atômicos [18].

A partir do conhecimento acerca das propriedades dos lantanídeos e com o desenvolvimento tecnológico, estes elementos e os seus compostos passaram a ter diversas aplicações. Eles são utilizados em baterias recarregáveis, possuem aplicações metalúrgicas, são usados como catalisadores no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo, são também usados na fabricação de laser e como materiais luminescentes, “fósforos” na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão [6-14].

1.2. Algumas propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos

Os íons lantanídeos trivalentes apresentam uma grande diversidade de estados eletrônicos, cada estado pode ser representado pelos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, onde L corresponde ao momento angular orbital total, S é o número quântico de momento angular spin total e, J é o número quântico que descreve o momento angular total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). A Figura 1 mostra os níveis de energia correspondentes a estados de configuração $4f^N$, para os íons dos íons Ln^{3+} [15].

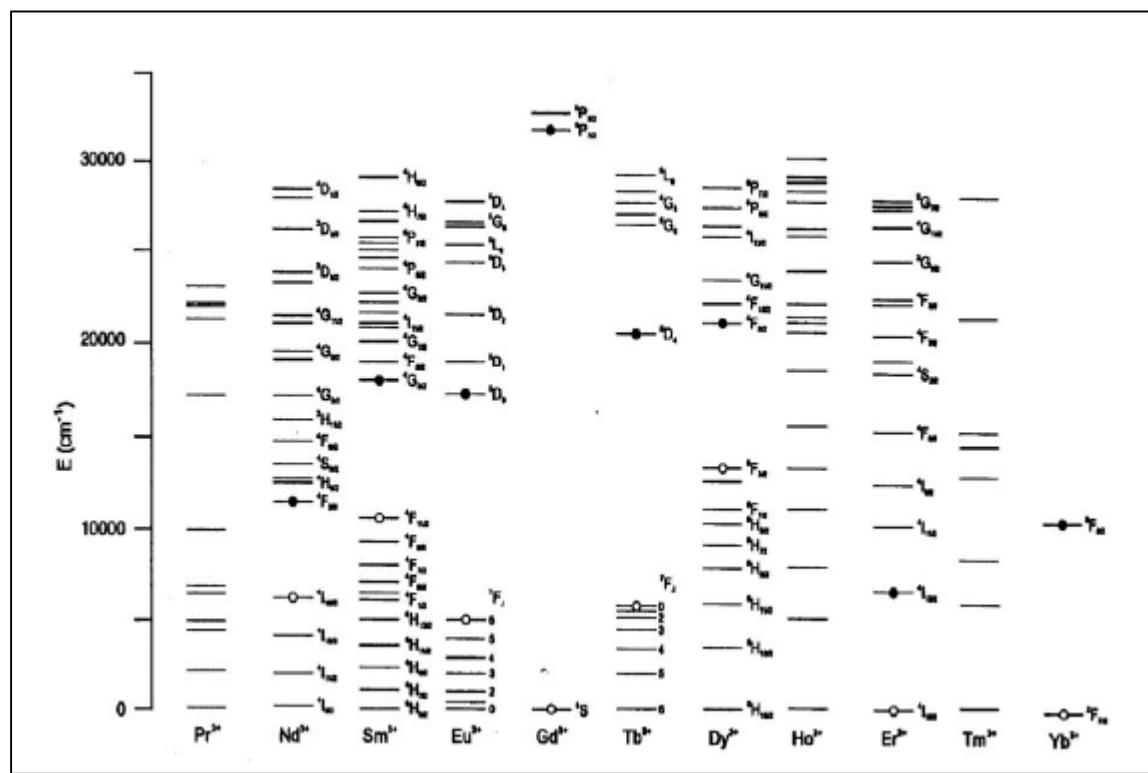


Figura 1. Níveis de energia da configuração $4f^N$ dos íons lantanídeos definidos pelos termos espectroscópicos dos íons trivalentes.

Os estados eletrônicos dos íons Ln^{3+} nos seus compostos podem ser descritos pelo hamiltoniano (H):

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} + H_{CL} \quad (1)$$

Os três primeiros termos são relacionados ao íon livre, os quais correspondem ao hamiltoniano de campo central, hamiltoniano da repulsão intereletrônica, hamiltoniano spin-órbita, respectivamente e o último termo decorre da interação do íon com os ligantes.

Embora a interação entre os elétrons $4f$ e o ambiente químico seja fraca, ela é responsável pela quebra da degenerescência no J , originando $2J+1$ microestados. Este efeito é conhecido como efeito Stark. A Figura 2 mostra uma representação esquemática das interações intra-atômicas e de campo ligante que atuam na configuração $4f^N$.

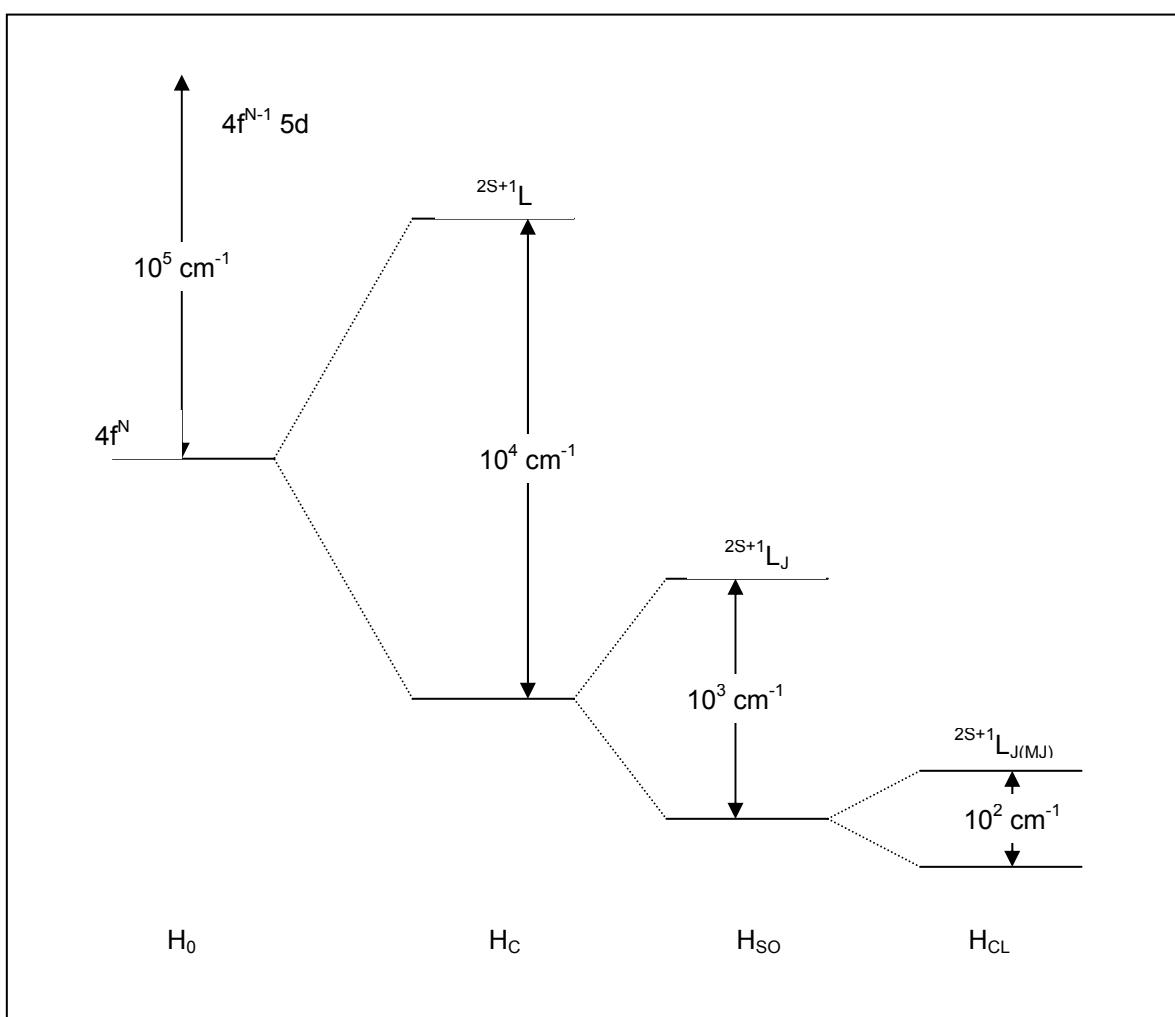


Figura 2. Interações intra-atômicas e de campo ligante que atuam sob a configuração $4f^N$.

Os íons lantanídeos (III) absorvem radiação nas regiões do ultravioleta, visível, raios-x e infravermelho [17], que são áreas espectrais de fácil acesso experimental. Nestas regiões as transições estão relacionadas aos subníveis $4f$

incompletos e geralmente podem ser de três tipos: Intra-4fⁿ, 4fⁿ→ 4fⁿ⁻¹5d¹ e transferência de carga entre o íon lantanídeo e os ligantes [18].

As transições 4fⁿ→ 4fⁿ⁻¹5d¹ ocorrem na região do ultravioleta próximo para os compostos de Ce³⁺, Pr³⁺ e Tb³⁺. As quais se apresentam como bandas largas no espectro. Bandas de transferência de carga resultam quando um ligante oxidado facilmente está ligado ao lantanídeo trivalente, o qual pode ser reduzido ao estado bivalente, ou quando um ligante está ligado a um íon tetravalente [18]. Transições semelhantes são comumente observadas no espectro de complexos de Sm⁴⁺, Eu³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ e Ce⁴⁺. As posições destas bandas no espectro dependem de propriedades dos ligantes e íons metálicos. As transições mais comuns e interessantes no espectro de complexos de lantanídeos são as transições intra-4f [19]. Elas ocorrem a partir de um termo espectroscópico de uma configuração 4f para outro termo da mesma configuração, a banda de absorção é extremamente estreita e bem definida. As bandas são similares aquelas de átomos livres e totalmente diferentes das bandas largas d-d nos complexos de metais de transição. Os espectros de absorção de todos os íons Ln³⁺ são caracterizados por pequenos valores de coeficientes de absorção molar na faixa do visível ($\varepsilon < 10$), devido a regra de Laporte.

1.3. Complexos de íons lantanídeos

O interesse nas propriedades fotofísicas dos complexos com íons lantanídeos vem crescendo consideravelmente desde que Lehn [20] propôs que estes complexos podem ser usados como dispositivos moleculares conversores de luz (LCMDs - *light conversion molecular devices*) quando apresentam alta eficiência quântica de emissão.

O *design* de complexos de lantanídeos eficientes é sem dúvida uma importante área de pesquisa, a qual tem despertado um grande fascínio por grupos de pesquisas de todo o mundo [21-36], que trabalham com diferentes classes de ligantes como podantes [22, 23], calixarenos [23], ligantes

macrocíclicos [21, 22], β -dicetonas [29, 37], ligantes heterobiários [38], derivados de ácidos carboxílicos [38], ligantes terfenil [39] e outros.

De uma forma geral, os complexos formados pelos íons lantanídeos são estáveis e apresentam forte luminescência. Por isso, por exemplo, são usados em sondas luminescentes para ensaios biomédicos [40], em sensores luminescentes para espécies químicas e em dispositivos eletroluminescentes [41].

1.3.1. As β -dicetonas

Dentre as diversas classes de ligantes utilizadas em compostos de coordenação com íons lantanídeos, podemos destacar a das β -dicetonas, que foram objeto de estudo deste trabalho.

As β -dicetonas são ligantes 1,3-dicetonas que possuem duas carbonilas separadas por um átomo de carbono, que é o carbono α (alfa). Na maioria das β -dicetonas, os substituintes no carbono α são átomos de hidrogênio. A β -dicetona mais simples é a acetilacetona (ACAC), na qual os substituintes em ambos grupos carbonilas são grupos metil. Todas as outras β -dicetonas podem ser consideradas derivadas da acetilacetona pela substituição dos grupos CH₃. A Figura 3 mostra algumas das β -dicetonas mais usadas para formação de complexos com íons terras raras.

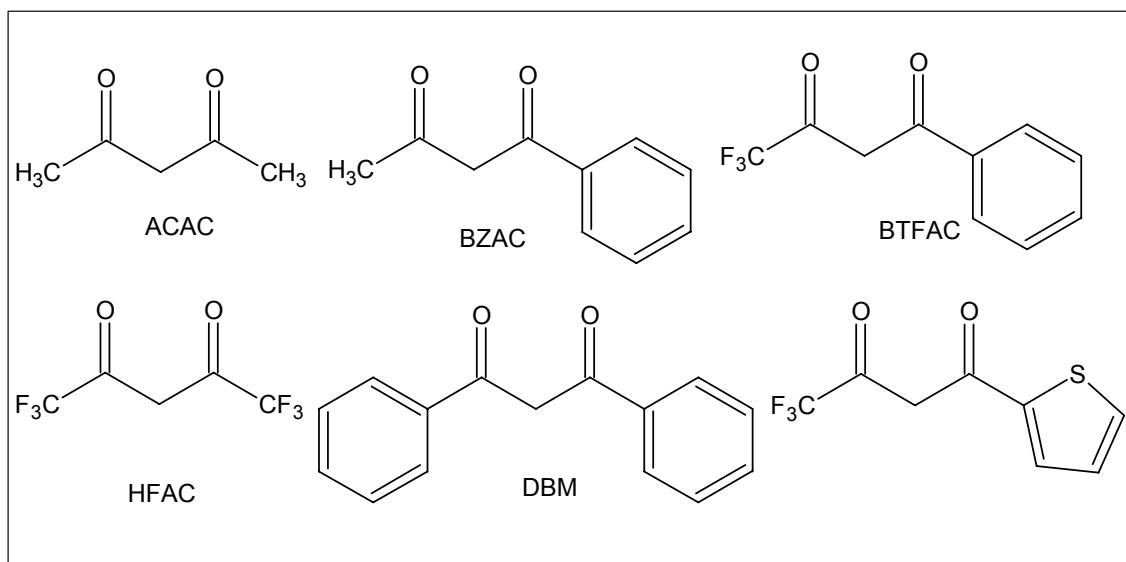


Figura 3. Estruturas de algumas β -dicetonas mais usadas na formação de complexos com íons terras raras.

As β -dicetonas apresentam tautomerismo ceto-enol, no qual o átomo de hidrogênio do carbono α é ativado pelos grupos C=O, e um sistema conjugado é formado.

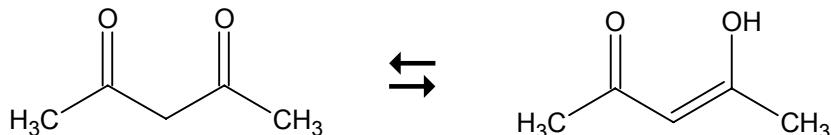


Figura 4. Equilíbrio ceto-enol para o ligante acetilacetona (ACAC).

1.3.2. Complexos com Ligantes β -dicetonas

São os compostos de coordenação mais conhecidos e mais investigados, devido ao fato de que muitas β -dicetonas estão disponíveis comercialmente e principalmente pelo potencial deles para o uso em várias aplicações. Os primeiros β -dicetonatos de terras raras foram preparados por Urbain no final do século XIX (Urbain, 1897). Ele sintetizou o complexo tetrakis acetilacetonato de Ce⁴⁺ (Figura 5) e os complexos hidratados tris acetilacetonato de La (III), gadolínio (III) e ítrio (III) [42].

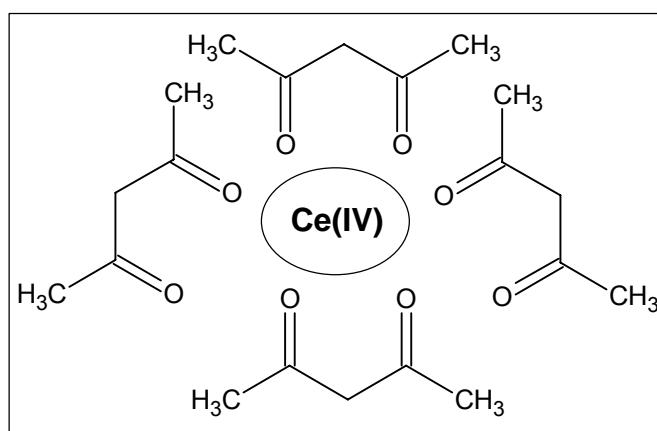


Figura 5. Complexo tetrakis acetilacetonato de Cério (IV) [42].

Há quatro diferentes períodos de interesse em β -dicetonatos de lantanídeos que podem ser destacados: No final de 1950 e no início de 1960, esses compostos foram utilizados em processos de extração. Na metade de

1960, os β -dicetonatos de terra rara foram reconhecidos como compostos com ativo potencial para laser no estado líquido. Os anos de ouro dos β -dicetonatos de terras raras foram no período entre 1970-1985 quando esses compostos foram freqüentemente usados como reagentes de deslocamento em RMN. Em 1990, um novo período de intensa atividade de pesquisa sobre β -dicetonatos de terra rara começou, agora provocado pela aplicação desses compostos como materiais eletroluminescentes em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [44], como reagentes voláteis para deposição química de vapor ou como catalisadores em reações orgânicas e dosímetros de radiação ultravioleta (Figura 6) [45, 46].



Figura 6. Foto de um nano-dosímetro baseado em complexos contendo β -dicetonas [45, 46].

1.3.2. Complexos com Ligantes β -cetoésteres

Existem poucos relatos na literatura de complexos de lantanídeos com ligantes β -cetoésteres. Dentre eles, podemos destacar, as contribuições de Dutt *et al.* [47] na qual a fluorescência dos complexos com Eu^{3+} foram estudadas para investigar a possibilidade do uso deles como materiais em lasers. Este estudo incluiu uma nova série de complexos similares com β -cetoésteres como etil acetoacetato (EAA), 3-metil etilacetoacetato (MEAA), etil benzoilacetoacetato (EBA) e 3-etil etilacetoacetato (EEAA) junto com outros ligantes quelantes. Os complexos apresentaram fórmulas gerais iguais a:

$[\text{Eu(A)(B)(H}_2\text{O)}]$, $[\text{Eu(A)}_2\text{(B)}]$ e $[\text{Eu(A)(B)}_2]$; onde A = β -cetoéster e B = dibenzoilmetano.

Em 2005, nosso grupo [48, 43] desenvolveu um estudo teórico e experimental com alguns desses ligantes e os íons lantanídeos Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} para investigar as propriedades luminescentes deles, e verificou que os complexos formados, $[\text{Ln(ETA)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, apresentavam propriedades ópticas semelhantes às exibidas por complexos de β -dicetonas. Os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} com o ligante etil-4,4,4-trifluoracetato (ETA) apresentaram sublimação nas curvas de análise térmica, sugerindo que os mesmos poderiam ser usados na produção de filmes finos. Recentemente, Ana Paula *et al* [43] sintetizou e caracterizou espectroscopicamente um novo complexo com o mesmo ligante (ETA), o qual apresentou estrutura tetramérica $[\text{Eu}_4(\text{ETA})_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, sendo um dos poucos exemplos de sistema com essa estrutura.

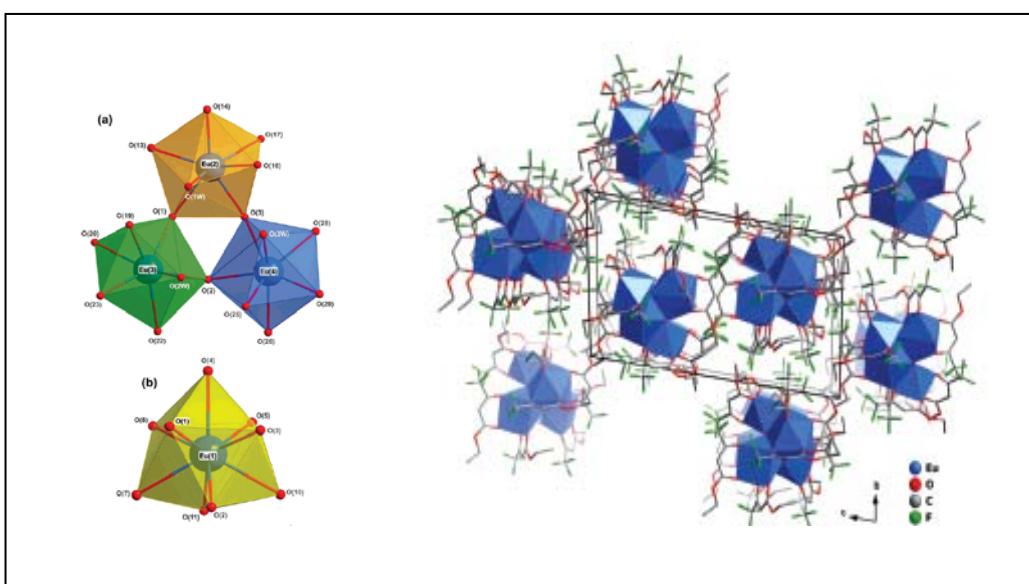


Figura 7. Representação do complexo $[\text{Eu}_4(\text{ETA})_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$: (a) antíprisma quadrado distorcido do Eu(2 - 4); (b) prisma trigonal tricarpado distorcido do Eu(1) e (c) representação poliédrica de um cristal $[\text{Eu}_4(\eta^3\text{-ETA})_3(\eta^2\text{-ETA})_6(\mu_3\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3\cdot(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]$ [43].

1.3.3. Ligantes estudados

Devido aos compostos com β -dicetona terem sido estudados quase que exclusivamente para os complexos com fórmula geral $[Ln(\beta\text{-dk})_3(H_2O)_3]$, surgiu o interesse em realizar um trabalho, experimental, envolvendo a substituição sistemática de moléculas de água coordenadas por estes ligantes para a avaliar a eficiência do processo de transferência de energia.

Neste trabalho utilizamos os ligantes β -dicetonas 2,4-pantanodiona (ACAC) e 1,1,1-trifluor-2,4-pantanodiona (TFA) e o ligante β -cetoéster etil 4,4,4-trifluor-acetoacetato (ETA), o qual apresenta uma estrutura similar ao TFA. As fórmulas estruturais desses ligantes estão apresentadas na Figura 8.

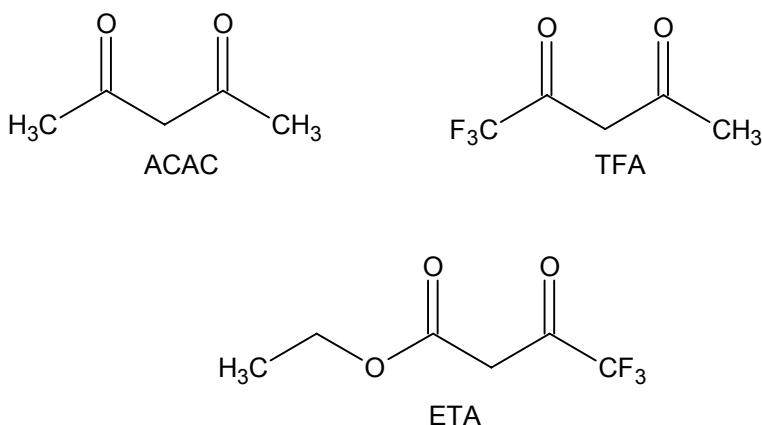


Figura 8. Fórmulas estruturais dos ligantes estudados.

1.4. Transferência de energia

No processo de luminescência de um complexo, a energia absorvida pelo ligante poderá ser transferida ao íon metálico por três mecanismos. Estes mecanismos serão descritos a seguir:

No primeiro mecanismo, após a absorção da radiação pelo ligante ocorre um cruzamento inter-sistema do estado excitado S_1 do ligante para o estado T_1 do ligante; desse estado, T_1 , ocorre a transferência de energia para os estados E_3 ou E_2 do íon lantanídeo, quando a transferência de energia ocorre entre T_1 e E_3 haverá ainda uma conversão interna $E_3 \rightarrow E_2$. Por fim, ocorre a emissão de radiação característica pelo íon metálico. Este mecanismo

é bastante considerado na literatura [41, 49]. A Figura 10 mostra uma representação esquemática deste mecanismo.

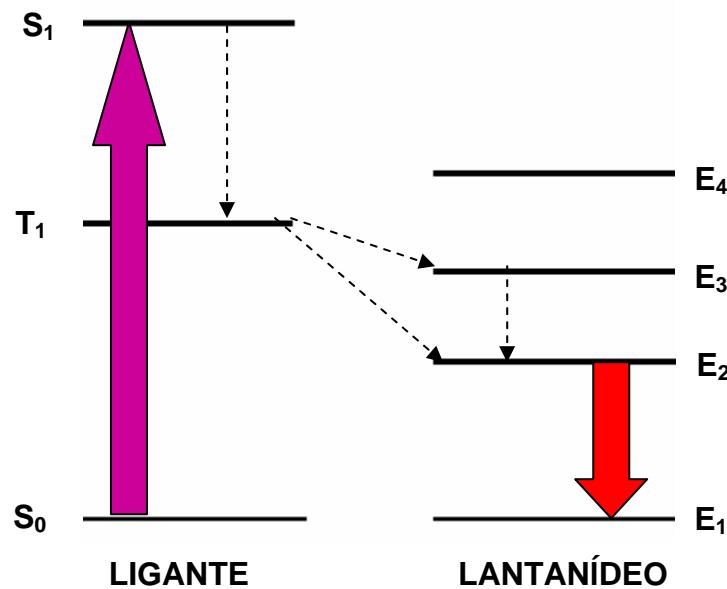


Figura 9. Esquema representativo do primeiro mecanismo de excitação e decaimento energético num complexo com íon lantanídeo.

No segundo mecanismo, após a absorção da radiação pelo ligante ocorre a transferência de energia do estado excitado S_1 do ligante para o estado E_4 do lantanídeo, então ocorre decaimentos não radiativos para o estado E_2 e a emissão de radiação característica pelo íon metálico. A Figura 11 mostra uma representação esquemática deste mecanismo.

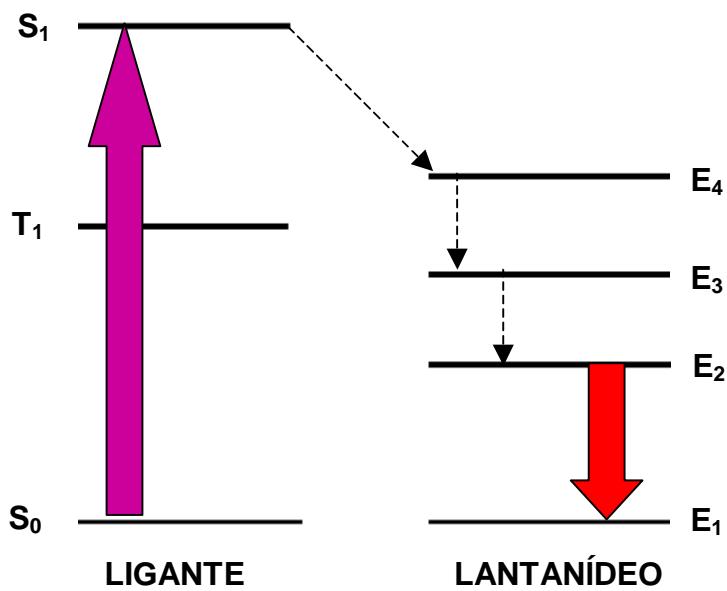


Figura 10. Esquema representativo do segundo mecanismo de excitação e decaimento energético num complexo com íon lantanídeo.

No terceiro mecanismo, após a absorção da radiação pelo ligante ocorre a transferência de energia do estado excitado S_1 do ligante para o estado E_4 do lantanídeo, este, transfere a energia para o estado T_1 do ligante, daí a energia é transferida para os estados E_3 ou E_2 do lantanídeo e a emissão da radiação característica do íon metálico é observada. A Figura 12 mostra uma representação esquemática deste mecanismo.

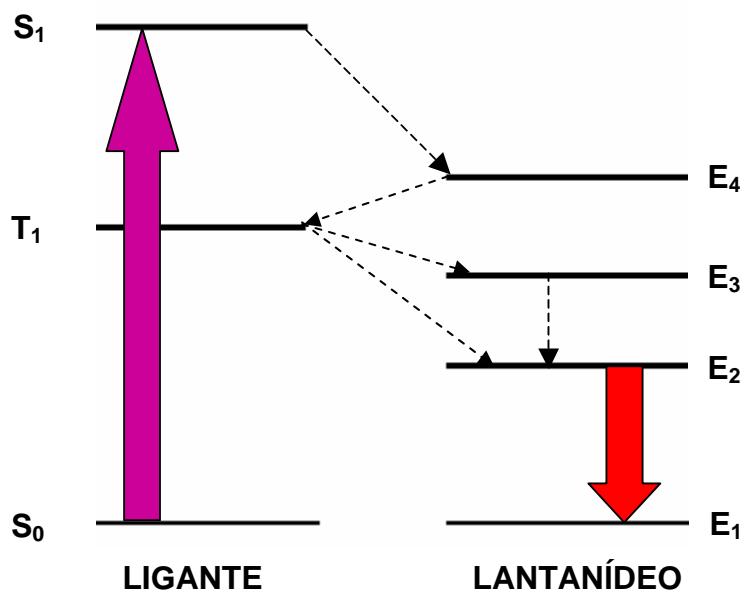


Figura 11. Esquema representativo do terceiro mecanismo de excitação e decaimento energético num complexo com íon lantanídeo.

1.5. Determinação experimental dos parâmetros de intensidade Ω_λ a partir do espectro de emissão do Eu³⁺

O parâmetro de intensidade Ω_2 está relacionado com ambiente químico ao redor do íon. Valores altos de Ω_2 em torno de $30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [50], por exemplo, indicam que o íon está em um ambiente químico altamente polarizável [16]. O parâmetro de intensidade Ω_4 descreve os efeitos estéricos a longas distâncias relacionados com o íon terra rara [50].

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 podem ser obtidos, baseados no espectro de emissão dos complexos de Eu³⁺, a partir das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$.

Inicialmente determinamos o coeficiente de emissão espontânea para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, pela expressão:

$$A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} \cdot n^3 (\nu_{01})^3 \quad (2)$$

Onde: n é o índice de refração (cujo valor é 1,5) [37] e ν_{01} é o número de onda da transição em cm^{-1} .

Em seguida, determinamos os coeficientes de emissão espontânea para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, pela expressão:

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right) \quad (3)$$

Onde: S é a área sob a curva do espectro de emissão, referente a transição analisada.

E, finalmente determinamos os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 pela expressão:

$$\Omega_J = \frac{3\hbar c^3 A_{0J}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7\text{F}_J | U^{(\lambda)} | {}^5\text{D}_0 \rangle} \quad (4)$$

Na qual:

ω é a freqüência angular e se relaciona linearmente com o número de onda da transição, ou seja $\omega = 2\pi\nu_{0J}$;

χ é o fator de correção de Lorentz que pode ser obtido por $\chi = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$ com $n = 1,5$;

$\langle {}^7F_J || U^{(\lambda)} || {}^5D_0 \rangle$ são os elementos de matriz reduzidos ao quadrado, com valores de 0,0032 [51] e 0,0023 para as transições ${}^5D_0 - {}^7F_2$ e ${}^5D_0 - {}^7F_4$ do íon európio, respectivamente.

1.6. Tempo de vida da luminescência

Através das curvas de decaimento do estado emissor podemos obter informações sobre a população do estado excitado [52]. O tempo de vida do estado emissor (5D_0 para o Eu^{3+} e 5D_4 para o Tb^{3+}) pode ser determinado experimentalmente através do decaimento da intensidade de emissão. Utilizando a aproximação de dois níveis, definiremos o tempo de vida da luminescência. A variação da população do nível emissor em função do tempo é dada por:

$$\frac{d\eta_{emissor}}{dt} = -A_T \eta_{emissor} \quad (5)$$

Onde: $\eta_{emissor}$ é a população do nível emissor e K_T é a soma da taxa radiativa com a taxa não radiativa. A partir da integração da equação (5) obtém-se um decaimento exponencial da luminescência, cujo tempo de vida é definido como o tempo necessário para a população do nível emissor decair a 1/e da população inicial.

A taxa total de decaimento (A_T) equivale a soma da taxa de decaimento radiativo (A_{RAD}) com a taxa de decaimento não-radiativo (W_{NR}), e ela é igual ao inverso do tempo de decaimento [37].

$$A_T = \tau^{-1} = A_{RAD} + W_{NR} \quad (6)$$

Podemos determinar a eficiência quântica através da seguinte expressão:

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + W_{NR}} \quad (6)$$

A eficiência quântica equivale a relação entre a quantidade de fótons emitidos e a quantidade total de fótons que populam o estado emissor.

1.8. Determinações de Rendimento Quântico

Podemos definir o rendimento quântico (q) de emissão como sendo a razão entre o número de fótons emitidos por um certo estado e o número de fótons absorvidos pelo ligante. De acordo com Bril e colaboradores [45] o valor de q para uma determinada amostra pode ser determinado pela comparação com o rendimento quântico de um fósforo padrão. Assim, o rendimento quântico pode ser determinado pela seguinte expressão:

$$q_x = \left[\left(\frac{1 - r_p}{1 - r_x} \right) \cdot \left(\frac{\Delta\Phi_x}{\Delta\Phi_p} \right) \right] \cdot q_p \quad (7)$$

Na equação (7), q_p representa o rendimento do fósforo padrão, r_p a quantidade de radiação excitante refletida pelo padrão, r_x a quantidade de radiação excitante refletida pela amostra, $\Delta\Phi_x$ e $\Delta\Phi_p$ os fluxos de fótons integrado para a amostra e para o padrão.

Os valores dos fluxos de fótons integrados de $\Delta\Phi_x$ e $\Delta\Phi_p$ das amostras e do padrão são determinados integrando-se a intensidade de emissão sobre o intervalo espectral total no espectro de emissão.

REFERÊNCIAS

- [1] C. J. Jones, *A Química dos Elementos dos Blocos d e f.* Porto Alegre: Bookman (2002) p. 10 e 11.
- [2] T. S. Martins, P. C. Isonali *Quím. Nova Vol 28 Nº 1 (2005)* 111-117.
- [3] J.D. Lee, *Química orgânica não tão concisa*, Tradução: H. E. Toma, São Paulo: Edgard Blücher Ltda (1999) cap. 29 p. 437.
- [4] D. Xue, S. Zuo, H. Ratajczak, *Physica B* 352 (2004) 99-104.
- [5] Greenwood, N. M.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press: Great Britain, 1984.
- [6] Kilbourn, B. T.; *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993.
- [7] Niinistö, L. *Inorg. Chim. Acta* 140 (1987) 339.
- [8] Lannou, M. I.; Hélion, F.; J. L.; *Tetrah.* 59 (2003) 10551.
- [9] Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G.; *Catal. Today* 50 (1999) 353.
- [10] Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Machado, V. G.; Nome, F.; *Quím. Nova* 26 (2003) 745.
- [11] Baudry-Barbier, D.; Dormond, A.; Duriau-Montagne, F.; *J Mol. Catal. A: Chem.* 149 (1999) 215.
- [12] Maestro, P.; Huguenin, D.; *J. Alloys compd.* 225 (1995) 520.
- [13] Wisniewski, S.; Belkouch, J.; Monceaux, L.; *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. Lic, Chim./Chem.* 3 (2000) 443.
- [14] Baugis, G. L.; Brito, H. F.; Oliveira, W.; Castro, F. R.; Falabela S-A, E.; *Microporous Mesoporous Mater.* 49 (2001) 179.
- [15] Dissertação de Mônica Freire Belian (2004), do Departamento de Química Fundamental, da UFPE.
- [16] O. L. Malta, L. D. Carlos *Quím. Nova* 26, 6, (2003) 889-895.
- [17] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, New York, 1968.
- [18] G. E. Buono-Core and H. Li, *Coord. Chem. Rev.* 99 (1990) 55-87.
- [19] T. Moeller, *in Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford, (1973) [20] J. -M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1304.
- [20] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1304.

- [21] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, A. K. Rout, *Pure Appl. Chem.* 65 (1993) 563.
- [22] N. sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Casnati, R. Ziessel, G. Ullrich, Z. Asfari, J. –M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 135.
- [23] N. Sabbatini, M. Guardigli, J. –M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201.
- [24] B. Alpha, V. Balzani, J. –M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1266.
- [25] G. Mathis, *Clin. Chem.* 41 (1995) 1391.
- [26] B. Alpha, J. –M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 266.
- [27] I. A. Hemmilä, *Applications of Fluorescence in Immunoassays*, Wiley, New York (1991).
- [28] H. Mikola, H. Takkalo, I. Hemmilä, *Bioconj. Chem.* 6 (1995) 235.
- [29] J. –C. G. Bünzli, F. Ihringer, *Inorg. Chim. Acta* 246 (1996) 195.
- [30] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2005.
- [31] G. F. de Sá, W. M. de Azevedo, A.S.L. Gomes, *J. Chem. Res. (S)* (1994) 234.
- [32] G.F. de Sá, F. R. G. e Silva, O. L. Malta, *J. Alloys Comp.* 207/208 (1994) 457.
- [33] C. de Mello Donegá, S. Alves Jr., G. F. de Sá, *Chem. Commun.* (1996) 1199.
- [34] S. Alves Jr., F. V. Almeida, G. F. de Sá, C. de Mello Donegá, *J. Lumin.* 72/73 (1997) 478.
- [35] B.S. Santos, C. de Donegá, G.F. de Sá, *J. Lumin.* 72/74 (1997) 535.
- [36] B.S. Santos, C. de Donegá, G.F. de Sá, L. F. C. de Oliveira, P.S. Santos, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 2237.
- [37] C. de Melo Donegá, S. Alves Jr., G. F. de Sá, *J. Alloys Comp.* 250 (1997) 478.
- [38] G.F. de Sá, L. H. ^a Nunes, Z.-M. Wang, G. R. Choppin, *J. Alloys Comp.* 196 (1993) 17.
- [39] S. Petoud, J.-C.G. Bunzli, K.J. Schenk, C. Piguet, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1345.

- [40] M.R. Robinson, M.B. O'Regan, G.C. Bazan, *Chem. Commun.*(2000) 1645.
- [41] J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2357-2368.
- [42] K. Biennemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 35, Interscience Inc., Eds. K.A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli, V.K. Pecharsky (2005)107-272.
- [43] A.P. Souza, F.A. Almeida da Paz, R.O. Freire, L.D. Carlos, O.L. Malta, S.A. Junior and G.F. de Sá, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 9228.
- [44] W.G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, P.P. Lima, S.A. Junior, O.L. Malta, *Thin Solid Films* 494 (2006) 23.
- [45] C.G. Gameiro, C.A. Achete, R.A. Simão, E.F. da Silva Jr., G.F. de Sá, P.A. Santa-Cruz, *J. Alloys Comp.* 344(2002)385.
- [46] C.G. Gameiro, E.F. da Silva Jr., S. Alves Jr., G.F. de Sá, P.A. Santa-Cruz, *Materials Science Fórum*, Holanda, v. 315 (1999) 249.
- [47] N.K. Dutt, S. Sur and S.Rahut, *J. Inorg. Nucl. Chem.* vol.33 (1971) 1717.
- [48] Dissertação de Mestrado de Ana Paula Teixeira de Souza (2005), do Departamento de Química Fundamental, da UFPE.
- [49] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 2909–2945.
- [50] R.D. Adati, S.A.M. Lima, M.R. Davolos ., M. Jafelicci Jr., *J. Alloys Comp.* 418 (2006) 222–225.
- [51] W.T. Carnall, H. Crosswhite and H.M. Crosswhite, *Energy Levels and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory (1977).
- [52] A. Bril, W. de Jager-Vennis, *J. Res. Nat. Bureau Stand.* 80A (1976) 401.

OBJETIVOS

- ✓ Sintetizar e caracterizar através das técnicas de análise elementar, espectroscopia de absorção UV-Visível e espectroscopia vibracional de Infravermelho os complexos $[Ln(\beta\text{-dk})_n(H_2O)_m]Cl_x$, e onde $Ln = Eu^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} ; $\beta\text{-dk} = ACAC$ ou TFA ; $n = 1$ e 2 ; $m = 6$ e 4 , $x = 1$ e 2 .
- ✓ Avaliar a influência do número de β -dicetonas nos complexos sintetizados em relação à intensificação da luminescência, através da análise dos seus espectros de emissão, das curvas de decaimento do nível emissor (tempo de vida) e dos rendimentos quânticos;
- ✓ Sintetizar e caracterizar através das técnicas de análise elementar, espectroscopia de absorção UV-Visível e espectroscopia vibracional de Infravermelho os complexos $[Ln(\beta\text{-ke})_2(H_2O)_4]Cl$ onde $Ln = Eu^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} ; $\beta\text{-ke} = ETA$.
- ✓ Realizar um estudo comparativo entre os complexos de β -cetoésteres e os complexos de β -dicetonas quanto à intensidade da luminescência;

CAPÍTULO 2

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais utilizados: reagentes e solventes

Os reagentes utilizados nas sínteses dos complexos e nas determinações experimentais estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 1. Materiais utilizados nas sínteses dos complexos e nas medidas experimentais.

REAGENTES / SOLVENTES	PROCEDÊNCIA
Eu ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
Gd ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
Tb ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
Ácido Clorídrico HCl PA	Merk
Álcool Etílico Absoluto PA	Aldrich
Álcool Metílico PA	Aldrich
Tetrahidrofurano PA (THF)	Ecibra
Cloreto de amônio PA (NH ₄ Cl)	Vetec
Sódio metálico	Aldrich
2,4-Pantanodiona (ACAC)	Aldrich
1,1,1-Trifluor-2,4-Pantanodiona (TFA)	Aldrich
Etil 4,4,4-Trifluor-Acetoacetato (ETA)	Aldrich
Trietylortoformiato	Aldrich
Hidreto de Lítio (LiH)	Aldrich
Dimetilformamida	Aldrich
Hidróxido de sódio (NaOH)	Aldrich
Salicilato de sódio	Aldrich
Óxido de magnésio (MgO)	Aldrich

2.2. Preparação dos sais de lantanídeos

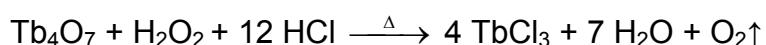
2.2.1 – Síntese do cloreto de európio

Pesou-se 0,258g (1mmol) de óxido de európio, em um béquer; em seguida, adicionou-se 20mL de água destilada e 0,5mL (6mmol) de ácido clorídrico concentrado PA. O sistema foi mantido sob agitação mecânica e aquecimento (110-150°C), até o seu conteúdo evaporar, quase que totalmente; adicionou-se mais água destilada, verificou-se o pH, utilizando papel indicador universal e manteve-se o sistema sob aquecimento e agitação, repetindo-se este processo até que o pH atingisse valores entre 5-6; então, deixou-se evaporar toda água e em seguida, adicionou-se álcool etílico absoluto PA, que foi em seguida evaporado. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes. O produto obtido foi armazenado em dessecador. Para preparar o cloreto de gadolínio, o mesmo procedimento foi utilizado, partindo-se do óxido de gadolínio.



2.2.2 – Síntese do cloreto de térbio

Pesou-se 0,748g (1mmol) de óxido misto de térbio (III e IV), em um béquer; em seguida, adicionou-se 20mL de água destilada e 1mL (12mmol) de ácido clorídrico concentrado PA, mantendo-se o sistema sob agitação magnética. Adicionou-se peróxido de hidrogênio PA à mistura que estava no béquer, até que a mesma adquirisse o aspecto incolor. Após ocorrer uma completa dissolução, o sistema foi mantido sob agitação e aquecimento (110-150°C), quando então ocorreu a evaporação (até quase total secura) do solvente; mais água foi adicionada, verificou-se o pH e o sistema foi mantido sob aquecimento e agitação, repetindo-se este procedimento até que o pH atingisse valores entre 5-6. Evaporou-se toda água e em seguida, adicionou-se álcool etílico absoluto PA, que foi evaporado. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes e, então, o produto formado foi armazenado em dessecador.



2.3 Síntese dos complexos

2.3.1 – Síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ln}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$

Uma solução do ligante β -dicetona (1mmol) em etanol (20 mL) foi adicionada gota-a-gota, através de um funil de adição, a um balão que continha LnCl_3 (1mmol) em etanol (20 mL) sob agitação. O pH foi ajustado com uma solução etanólica de NaOH 0,1mol/L até atingir um valor em torno de 6,0. Em seguida, a mistura reacional permaneceu sob refluxo a 70°C por 4 horas, ao término das quais encerrou-se o aquecimento e manteve-se a agitação mecânica por mais 12 horas. O solvente foi evaporado e o resíduo (complexo) foi lavado com etanol, seco sob vácuo e armazenado em dessecador.

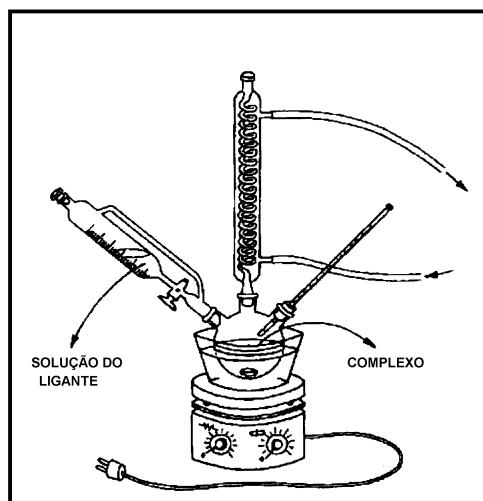


Figura 12. Representação do sistema reacional usado nas sínteses de $[\text{Ln}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ln}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$

2.3.2 – Síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Ln}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$

Inicialmente, preparamos o sal de sódio da β -dicetona, pela mistura equimolar de metóxido de sódio com solução metanólica da β -dicetona sob agitação mecânica por 4 horas. Após esse período evaporamos o solvente e o sal formado foi usado na síntese do complexo.

Para sintetizarmos o complexo, em um balão dissolvemos 2 mmol do sal de sódio da β -dicetona em etanol (20 mL), adicionamos uma solução de LnCl_3 (1 mmol) em etanol (20 mL) e iniciamos a agitação mecânica que foi mantida por 12 horas. O solvente foi evaporado e o resíduo (complexo) foi lavado com etanol, seco sob vácuo e armazenado em dessecador.

Inicialmente, sintetizamos os β -dicetonatos de Ln^{3+} pela metodologia tradicional, entretanto, por existir relatos na literatura [13] de sínteses bem sucedidas através desta última metodologia, utilizamos esta metodologia na síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Ln}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ devido ser mais simples, pois não utiliza refluxo.

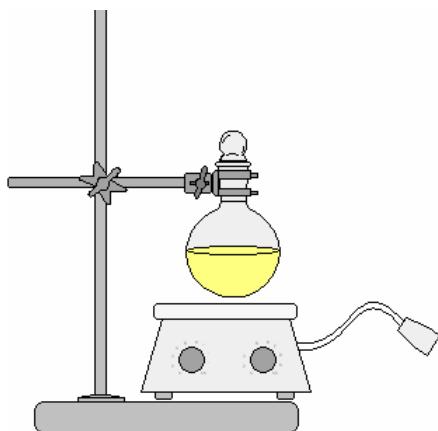


Figura 13. Representação do sistema reacional usado nas sínteses de $[\text{Ln}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ $[\text{Ln}(\text{tfa})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$

2.3.3. Síntese dos complexos com β -cetoésteres

Os complexos foram preparados em atmosfera de argônio, utilizando 1mmol do cloreto de lantanídeo dissolvido em 3mL de trietilortoformiato, permanecendo sob agitação durante alguns minutos, em seguida a mistura foi secada a vácuo e foi adicionado 15mL de THF seco. Paralelamente, o ligante ETA (2mmol) foi desprotonado com LiH em 10mL de THF seco, para então, ser transferido com o auxílio de uma cânula para o balão que contém o cloreto de lantanídeo. Esta mistura permaneceu sob agitação por 24 horas. O solvente foi evaporado e o complexo foi neutralizado com NH_4Cl , filtrado, lavado com água, seco sob vácuo e armazenado em dessecador.

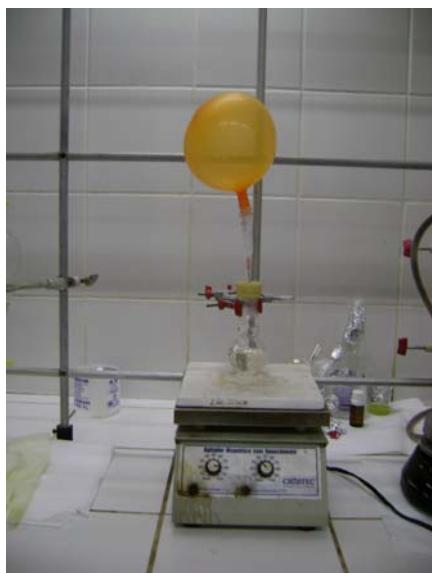


Figura 14. Representação do sistema reacional usado nas sínteses dos complexos com β -cetoésteres.

2.4. Caracterização

As caracterizações foram realizadas por análise elementar, espectroscopia vibracional de infravermelho, absorção UV-Visível, espectroscopia de excitação e emissão, determinações do tempo de vida da luminescência e por medidas do rendimento quântico.

2.4.1. Análise elementar

As análises elementares CHNS foram realizadas pela Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em um equipamento modelo EA 1110 da Carlo Erba (CE Instruments) utilizando gás hélio como arraste.

2.4.2. Espectroscopia Vibracional de Infravermelho

Os espectros vibracionais dos ligantes e dos complexos foram obtidos em um espectrofotômetro com transformada de Fourier de Bruker modelo IF66, utilizando a técnica de pastilha de KBr na região de 4000 a 400 cm⁻¹. As medições foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

2.4.3. Espectroscopia de Absorção UV/Visível

Os espectros nas regiões do ultravioleta-visível dos ligantes e dos complexos foram obtidos em um espectrofotômetro CHEM2000-UV-Vis da Ocean Optics, Inc. As medidas foram obtidas a partir de soluções etanólicas dos ligantes e complexos com concentrações em torno de 10⁻⁵ a 10⁻⁶ mol/L.

2.4.4. Espectroscopia de Excitação e de Emissão

Os espectros de excitação e emissão dos complexos foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia I, do Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), e, registrados pelo equipamento ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer. As medições foram realizadas com as amostras no estado sólido (pó) à temperatura de 298 K para os complexos de európio e térbio e à temperatura de 77 K (temperatura do nitrogênio líquido) para os complexos de gadolínio. Nas medições a 77 K, as amostras foram colocadas em cubetas de quartzo imersas em nitrogênio líquido num frasco Dewar com janela também de quartzo.

2.4.5. Determinações dos Tempos de Vida

Foram realizadas no Laboratório de Fenômenos Ultrarápidos do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), utilizando um laser de Nd:YAG acoplado a um osciloscópio digital. As medições foram realizadas com as amostras no estado sólido à temperatura de 298 K para os complexos de európio e térbio e à temperatura de 77 K para os complexos de gadolínio.

2.4.6. Medidas de Rendimento Quântico

As medidas de emissão e reflectância, que foram posteriormente utilizadas para determinar o rendimento quântico de emissão dos complexos de Eu³⁺, foram obtidas no Laboratório de Espectroscopia I, do Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), e, registrados pelo equipamento ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer. Todas as medidas foram realizadas no mesmo comprimento de onda de excitação, mantendo-se constantes a largura das fendas, a intensidade da lâmpada, a granulometria e a orientação geométrica de suporte [46].

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Elementar

Os complexos sintetizados foram obtidos na forma de pó, com coloração variando entre branco e amarelo. Os resultados obtidos da análise elementar são mostrados nas Tabelas 4 e 5. Observamos um erro médio de 4%, para porcentagem de carbono presente nas amostras, nos resultados experimentais comparados aos teóricos e um erro médio acima de 10% para a porcentagem de hidrogênio. Essas diferenças podem ser atribuídas a resíduos dos ligantes empregados nas sínteses e ao elevado caráter higroscópico apresentado pelos complexos sintetizados.

Tabela 2. Resultados das Análises Elementares – estudo do número de ligantes.

COMPLEXO	% CARBONO		% HIDROGÊNIO	
	TEÓRICA	EXPERIMENTAL	TEÓRICA	EXPERIMENTAL
[Eu(acac)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	13,91	12,49	4,63	4,07
[Eu(acac) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	26,10	24,35	5,22	2,94
[Eu(tfa)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	12,36	12,21	3,50	3,32
[Eu(tfa) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	21,14	20,22	3,17	1,42
[Tb(acac)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	13,69	14,54	4,56	3,04
[Tb(acac) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	25,71	27,05	5,14	3,31
[Tb(tfa)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	12,19	11,89	3,45	2,17
[Tb(tfa) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	20,88	22,39	2,13	1,91
[Gd(acac)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	13,74	13,86	4,58	3,90
[Gd(acac) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	25,80	24,14	5,16	2,83
[Gd(tfa)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	12,23	12,13	3,46	2,47
[Gd(tfa) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	20,94	22,96	3,14	1,99

Os resultados da análise elementar dos compostos sintetizados para análise comparativa da luminescência entre os complexos de β -dicetonas e de β -cetoésteres similares estão apresentados na Tabela 5. Estes resultados apresentam um erro médio em torno de 9%, acreditamos que essa maior diferença deve-se, principalmente, a resíduos oriundos dos ligantes empregados nas sínteses.

Tabela 3. Resultados das Análises Elementares – estudo comparativo.

TIPO DE LIGANTE	COMPLEXO	%CARBONO		%HIDROGÊNIO	
		TEÓRICO	EXPER.	TEÓRICO	EXPER.
β -dicetona	$[\text{Eu}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	21,14	20,22	3,17	1,42
β -cetoéster	$[\text{Eu}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	22,94	19,35	3,50	3,63
β -dicetona	$[\text{Tb}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	20,88	22,39	2,13	1,91
β -cetoéster	$[\text{Tb}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	22,68	21,06	3,46	3,16
β -dicetona	$[\text{Gd}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	20,94	22,96	3,14	1,99
β -cetoéster	$[\text{Gd}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	22,74	20,51	3,47	3,80

3.2 Espectroscopia de Absorção UV-Visível

Os espectros foram obtidos a partir de soluções etanólicas nas concentrações molares de 10^{-5} mol/L ou 10^{-6} mol/L.

Quando o espectro de um íon lantanídeo complexado é comparado com o do ligante livre três efeitos nas bandas de absorção podem ser observados: (1) pequeno deslocamento para comprimentos de onda maiores ou menores, (2) desenvolvimento de estruturas finas, mas apenas em certas bandas, e (3) mudanças na intensidade, também em certas bandas [4].

Nos espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ (Figura 15) podemos observar o deslocamento das bandas correspondentes às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ para comprimentos de onda maiores (deslocamento para o vermelho ou batocrômico) em comparação com espectro

do ligante livre. E, uma inversão na relação de intensidade das bandas que aparece em 220nm e 286nm para o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ quando comparado ao ligante livre e com o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$. Observamos ainda uma saturação na intensidade de absorção, na banda centrada em torno de 300nm, para o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, a qual foi atribuída ao efeito da concentração do composto estudado.

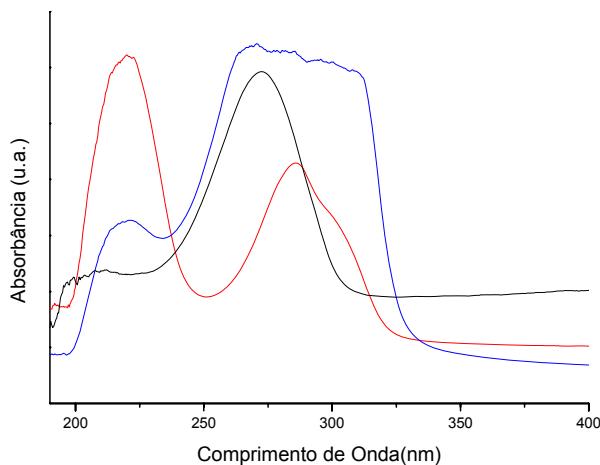


Figura 15. Espectros de absorção: - ligante ACAC, - $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e - $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

Nos espectros dos complexos $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Tb}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ (Figura 16) também observamos o deslocamentos batocrômico em comparação com espectro do ligante livre. E, uma inversão na relação de intensidade das bandas que aparece em 226nm e 298nm para o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ quando comparado ao ligante livre e com o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

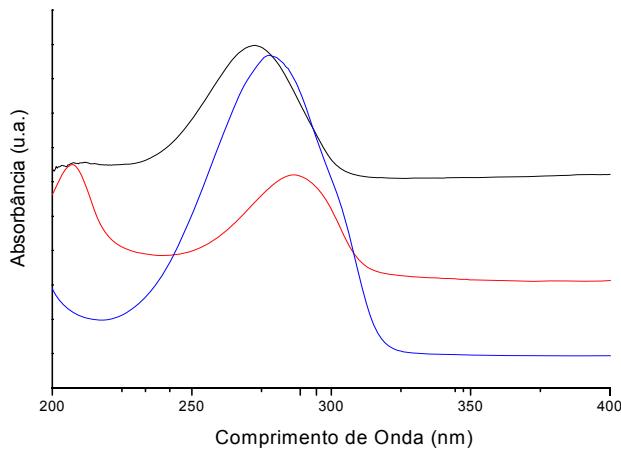


Figura 16. Espectros de absorção: - ligante ACAC, - $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e - $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

Nos espectros dos complexos $[\text{Gd}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Gd}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ (Figura 17) observamos apenas o deslocamento das bandas correspondentes às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ para comprimentos de onda maiores.

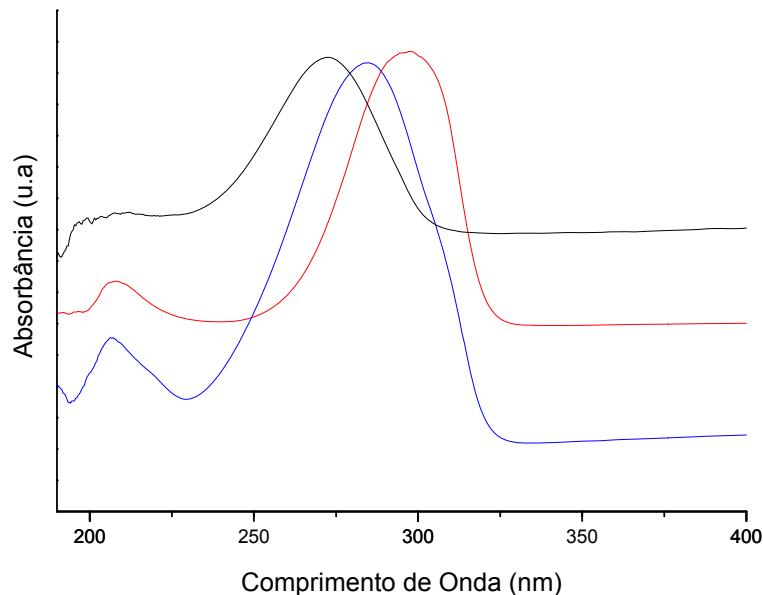


Figura 17. Espectros de absorção: - ligante ACAC, - $[\text{Gd}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e - $[\text{Gd}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$

Nos espectros ilustrados nas figuras 18, 19 e 20 observamos que os complexos com o ligante TFA apresentaram comportamento semelhante para os diferentes lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}), neles podemos observar apenas o deslocamento das bandas correspondentes às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ para comprimentos de onda maiores.

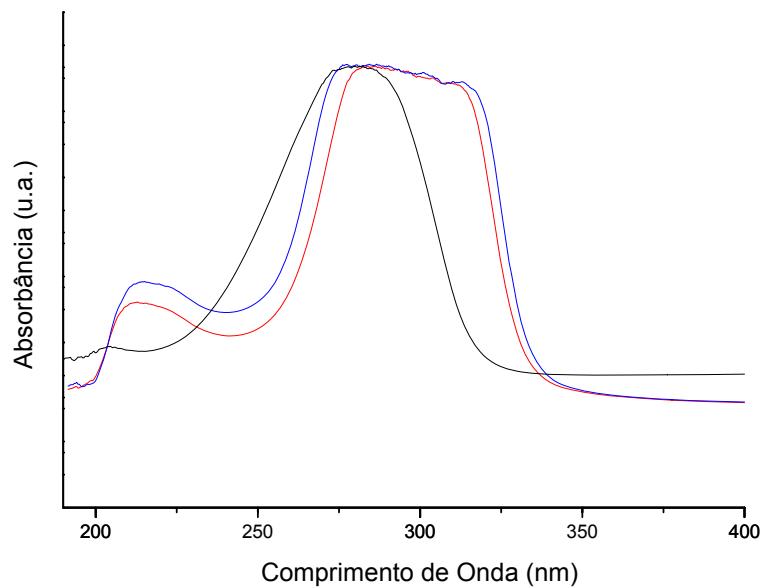


Figura 18. Espectros de absorção: - ligante TFA, - $[\text{Eu}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Eu}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$

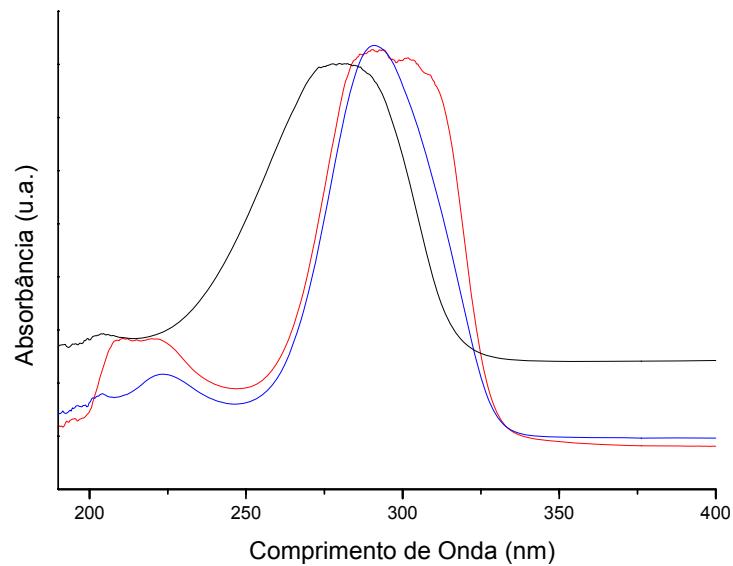


Figura 19 Espectros de absorção: - ligante TFA, - $[\text{Tb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Tb}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$

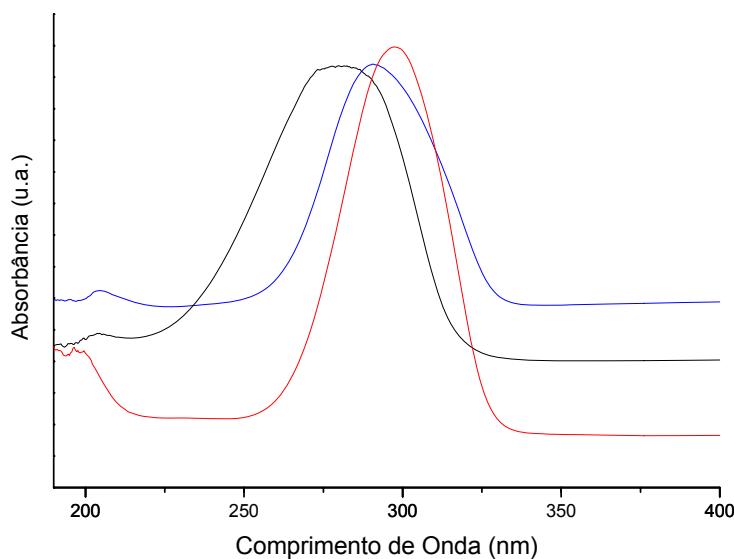


Figura 20. Espectros de absorção: - ligante TFA, - $[Gd(tfa)(H_2O)_6]Cl_2$ e – $[Gd(tfa)_2(H_2O)_4]Cl$

Os espectros dos complexos com o ligante ETA (Figuras 21, 22 e 23) apresentaram comportamento semelhante para os diferentes lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}), nele podemos observar o deslocamento das bandas correspondentes às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ para comprimentos de onda maiores. Observamos ainda, o aparecimento de uma bandas nos espectros dos complexos $[Eu(\eta)_2(H_2O)_4]Cl$, $[Tb(\eta)_2](H_2O)_4]Cl$ e $[Gd(\eta)_2(H_2O)_4]Cl$ em torno de 217nm, 204nm e 203nm, respectivamente.

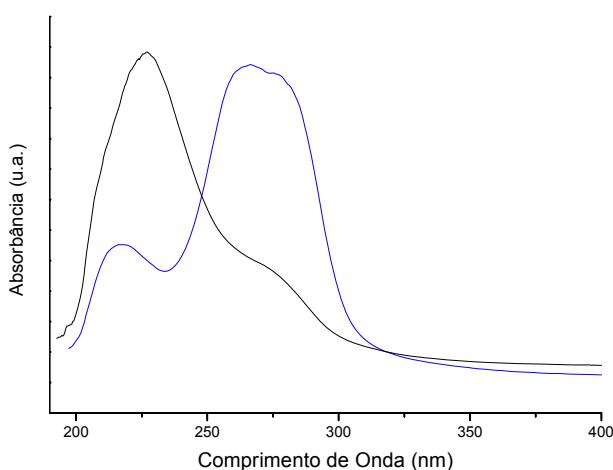


Figura 21. Espectros de absorção: - ligante ETA e – $[Eu(\eta)_2(H_2O)_4]Cl$

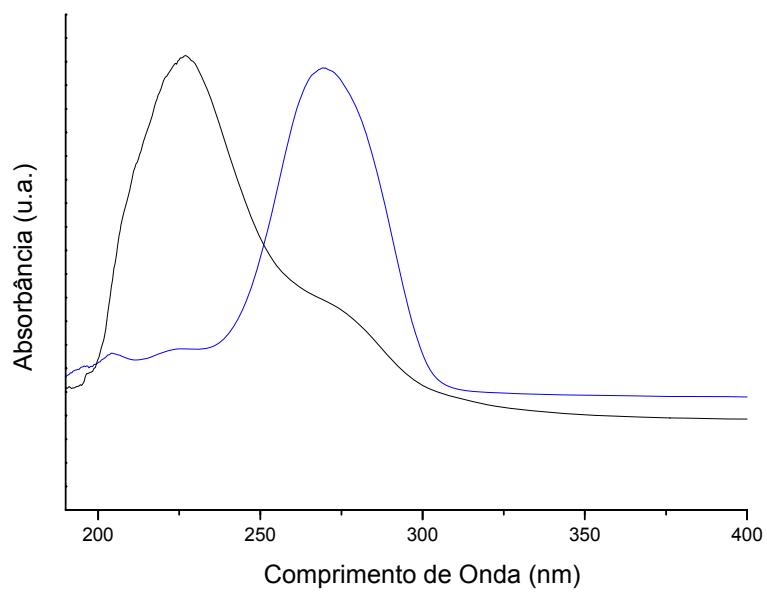


Figura 22. Espectros de absorção: - ligante ETA e – $[\text{Tb}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$

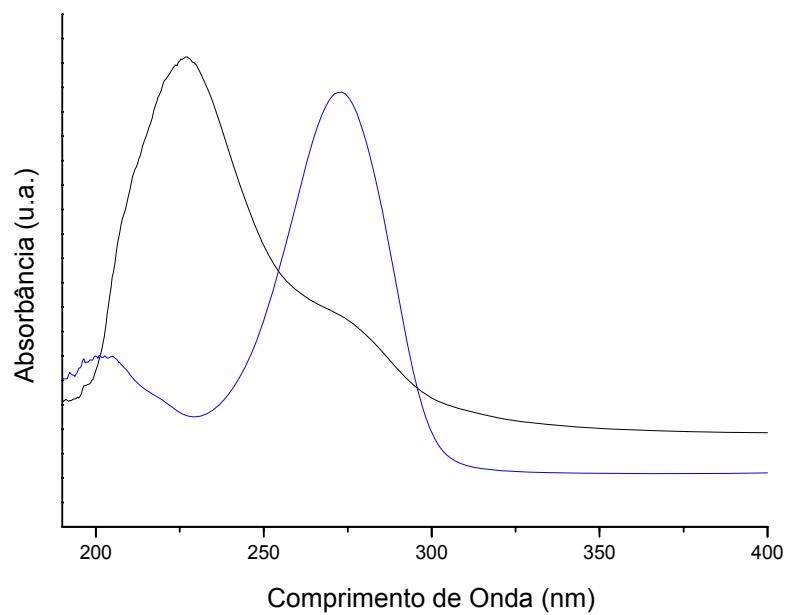


Figura 23. Espectros de absorção: - ligante ETA e – $[\text{Gd}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$

Com base em tudo que foi mencionado anteriormente podemos sugerir que ocorreu a coordenação dos ligantes aos sítios metálicos. As Tabelas 6, 7 e 8 apresentam os posicionamentos das bandas de absorção correspondentes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ para os ligantes (ACAC, TFA e ETA) e para todos os complexos sintetizados de európio, térbio e gadolínio, respectivamente.

Tabela 4. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção dos ligantes ACAC, TFA e ETA e dos complexos com esses ligantes e o íon Eu³⁺.

COMPOSTOS	COMPRIMENTO DE ONDA(nm)
Ligante ACAC	210; 272
[Eu(acac)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	220; 286
[Eu(acac) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	287
Ligante TFA	204; 280
[Eu(tfa)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	215; 295
[Eu(tfa) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	217; 270
Ligante ETA	227; 275
[Eu(eta) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	217; 266

Tabela 5. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção dos ligantes ACAC, TFA e ETA e dos complexos com esses ligantes e o íon Tb³⁺.

COMPOSTOS	COMPRIMENTO DE ONDA(nm)
Ligante ACAC	210; 272
[Tb(acac)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	226; 298
[Tb(acac) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	203; 284
Ligante TFA	204; 280
[Tb(tfa)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	217; 298
[Tb(tfa) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	224; 291
Ligante ETA	227; 275
[Tb(eta) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	205; 270

Tabela 6. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção dos ligantes ACAC, TFA e ETA e dos complexos com esses ligantes e o íon Gd^{3+} .

COMPOSTOS	COMPRIMENTO DE ONDA(nm)
Ligante ACAC	210; 272
$[\text{Gd(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	208; 297
$[\text{Gd(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	207; 285
Ligante TFA	204; 280
$[\text{Gd(tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	200; 298
$[\text{Gd(tfa)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	205; 291
Ligante ETA	227; 275
$[\text{Gd(eta)}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$	203, 273

3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada como método de caracterização complementar para a identificação de grupos funcionais presentes nas estruturas dos ligantes. Esta caracterização se dá comparando os deslocamentos das bandas referentes aos grupos funcionais dos ligantes livres com os grupos funcionais dos ligantes coordenados aos íons metálicos.

As principais bandas envolvidas nos estudos da interação β -dicetonatos-íon metálico são aquelas associadas às freqüências de estiramento ν_s (C=O) ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), ν_{ass} (C=O) ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$), ν_s (C=C) ($\sim 1531 \text{ cm}^{-1}$) e ν ($\text{O-M}^{\text{n}+}$) ($\sim 450 \text{ cm}^{-1}$) [12].

O comportamento dos modos vibracionais ν (C=O) e ν_s (C=C) nos β -dicetonatos foram intensamente estudados por Holtzclaw e Collman [13], que sugeriram que o caráter de ligação dupla C=C no anel quelante dos β -dicetonatos é relativamente fraca e que a freqüência de absorção do grupo carbonila está relacionada com:

- (i) A densidade eletrônica das ligações σ , que é geralmente controlada pelos grupos substituintes ligados aos carbonílicos;
- (ii) A massa dos grupos substituintes ligados às carbonilas;
- (iii) A interação dos grupos carbonílicos com os orbitais do íon metálico.

O espectro vibracional da β -dicetona ACAC na região do infravermelho possui duas bandas fortes em 1715cm^{-1} e 1627cm^{-1} , as quais são atribuídas aos modos de estiramento ν (C=O) e a uma mistura de ν (C=C) e ν (C=O), respectivamente. Nos complexos de európio (Figura 24) a primeira banda é significativamente deslocada para região de menos freqüência ($\sim 77\text{ cm}^{-1}$) $[\text{Eu(acac)}(\text{H}_2\text{O})_6]$ e $\sim 114\text{cm}^{-1}$ para $[\text{Eu(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, enquanto que na segunda banda observamos apenas o deslocamento para o composto $[\text{Eu(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Esses resultados sugerem que o ACAC está como quelante coordenando-se aos íons Ln^{3+} através dos átomos de oxigênio dos grupos carbonilas. A Tabela 9 apresenta atribuição das principais bandas na região do infravermelho para caracterizar a coordenação dos ligantes aos íons lantanídeos.

É interessante reportar que os complexos hidratados exibem banda alargada de OH atribuída à água coordenada ao íon metálico. É observado que devido à forma enol-cetona do ACAC, esta banda está ausente no espectro do ligante isolado. É observado o mesmo comportamento do deslocamento das bandas ν (C=O) e de mistura ν (C=O) e ν (C=C). Para os compostos com TFA e ETA (Figuras 25 e 26). Entretanto, o TFA apresenta uma forte banda referente ao ν (O-H).

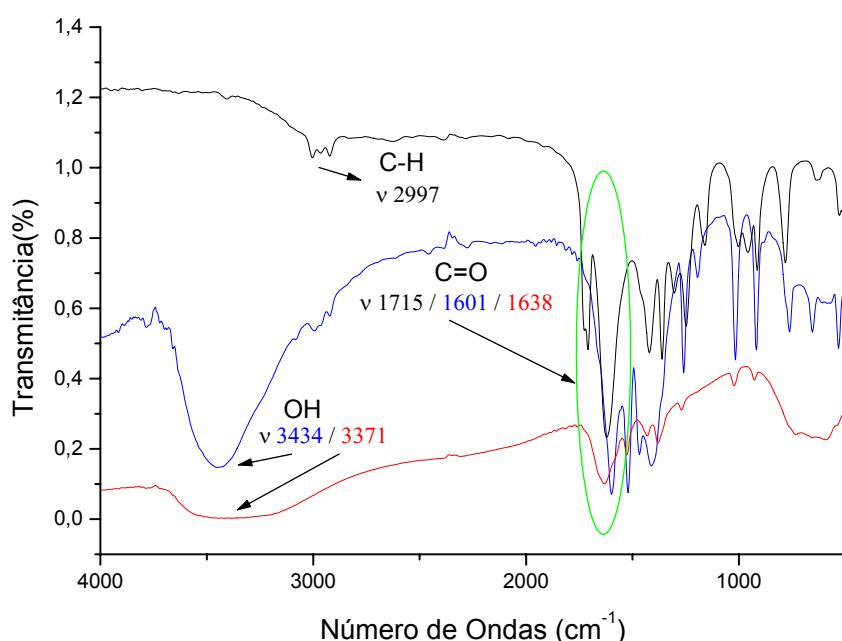


Figura 24. Espectros de infravermelho do ligante ACAC e dos complexos com o íon európio: - ligante ACAC , - $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

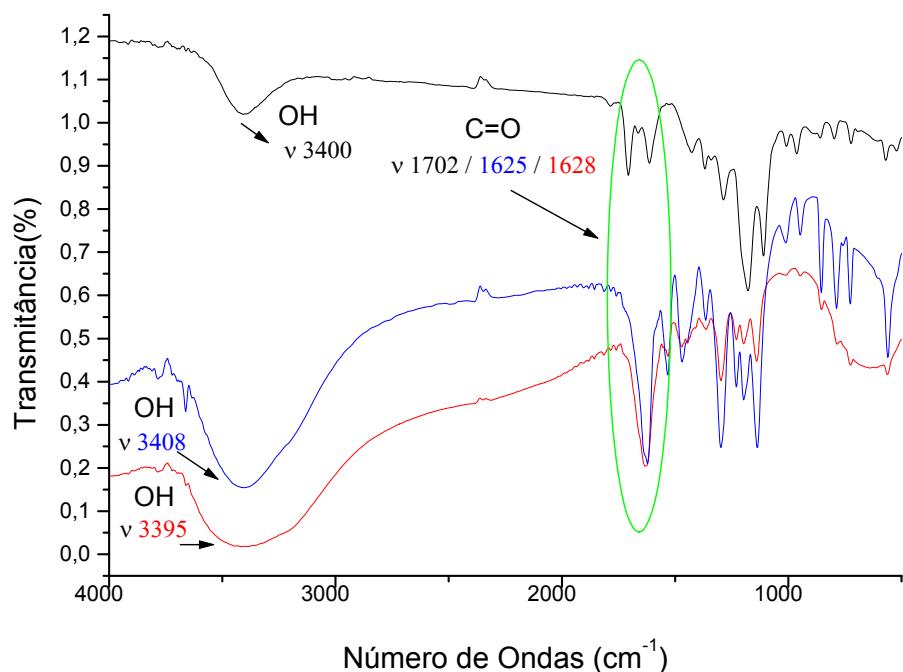


Figura 25. Espectros de infravermelho do ligante TFA e dos complexos com o íon európio: - ligante TFA, - $[\text{Eu}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Eu}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

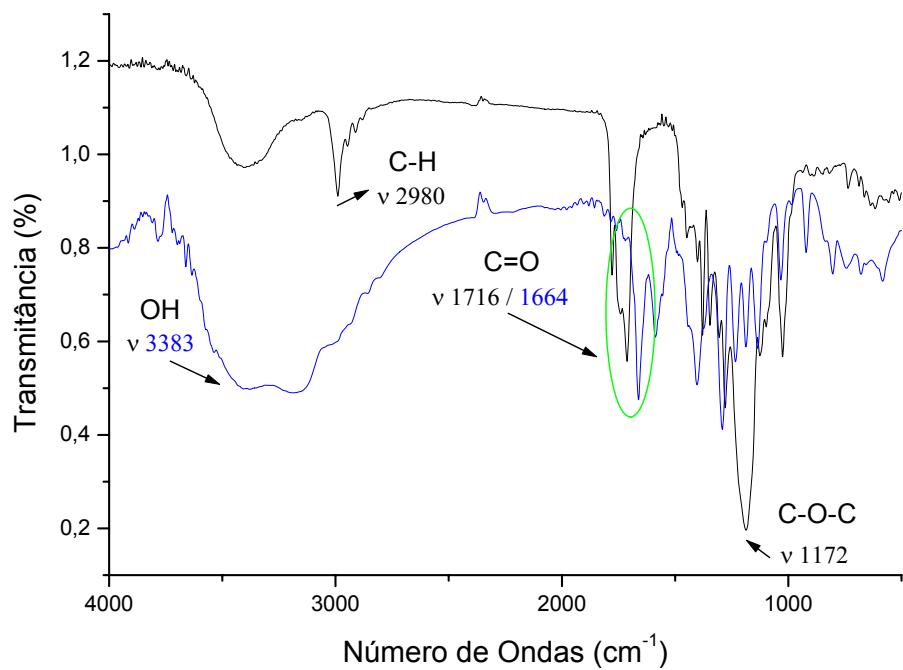


Figura 26. Espectros de infravermelho do ligante ETA e dos complexos com o íon európio: - ligante ETA, e – $[\text{Eu}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

Tabela 7. Principais bandas de absorção no infravermelho dos ligantes e dos complexos.

Ligantes/complexos	ν C=O(cm ⁻¹)	Mistura C=C e C=O (cm ⁻¹)	ν OH(cm ⁻¹)
ACAC	1715(F)*	1627(F)*	-
[Eu(acac)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	1638(F)*	-	3371(F)*
[Eu(acac) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	1601(F)*	1518(F)*	3434(M)*
TFA	1702(F)*	-	3400(F)*
[Eu(tfa)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	1628(F)*	-	3395(F)*
[Eu(tfa) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	1625(F)*	-	3408(F)*
ETA	1716(F)*	-	-
[Eu(eta) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	1664(F)*	-	3383(F)*

*F = Forte e M = Média.

Devido aos demais compostos de Tb³⁺ e Gd³⁺ apresentarem características semelhantes aos complexos de Eu³⁺ não iremos discutir nesta seção. Portanto todos os outros espectros são ilustrados no apêndice 1.

3.4 Espectroscopia de Excitação

3.4.1 Espectros de excitação dos complexos de európio

Os espectros foram obtidos na região de 200-400 nm, a partir dos compostos no estado sólido (pó) a temperatura de 298 K, sob monitoramento da emissão na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. (~612nm). Todos os espectros foram obtidos utilizando no monocromador de emissão e excitação fendas de 2nm. As determinações foram realizadas no mesmo dia, sob as mesmas condições.

Os espectros dos complexos apresentam, de forma geral, bandas largas. Nos espectros de excitação dos complexos [Eu(acac)(H₂O)₆]Cl₂ (Figura 27) e [Eu(acac)₂(H₂O)₄]Cl (Figura 28) observamos o máximo de excitação em torno de 390 nm, que se refere a excitação direta do íon európio referente a

transição intraconfiguracional do estado 7F_0 para o estado 5L_6 ($\sim 25000\text{ cm}^{-1}$). Pode-se concluir que a luminescência observada é devida à contribuição do nível excitado do íon. Observamos ainda, bandas em 309nm e 306nm para os complexos $[\text{Eu(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Eu(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, respectivamente, que são atribuídas à transição $S_0 \rightarrow S_1$, pertencente ao ligante ACAC. Os espectros de excitação dos demais complexos de európio estão apresentados nas Figuras 29 e 30.

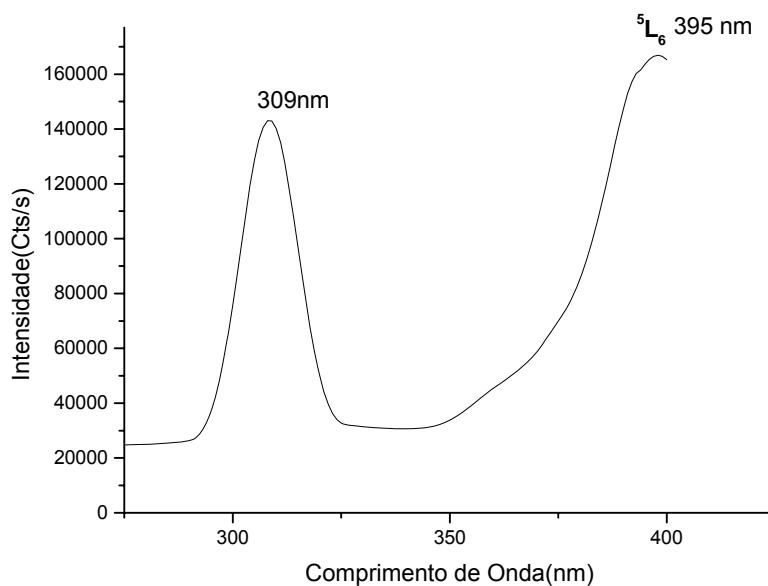


Figura 27. Espectro de Excitação do complexo $[\text{Eu(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

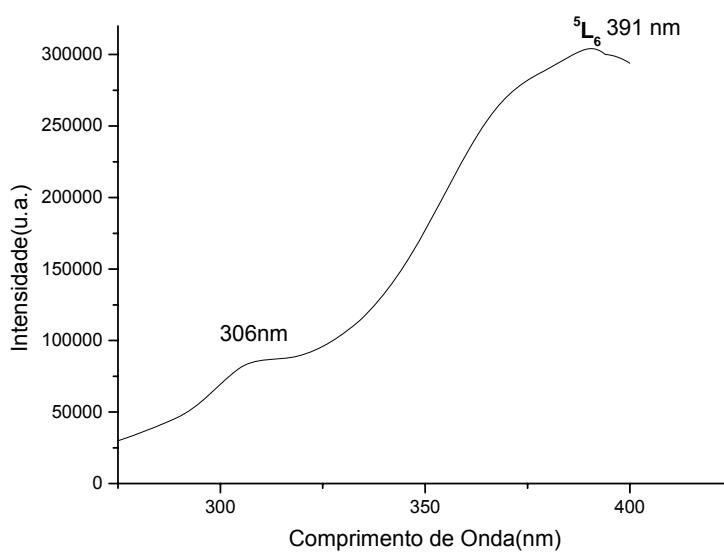


Figura 28. Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

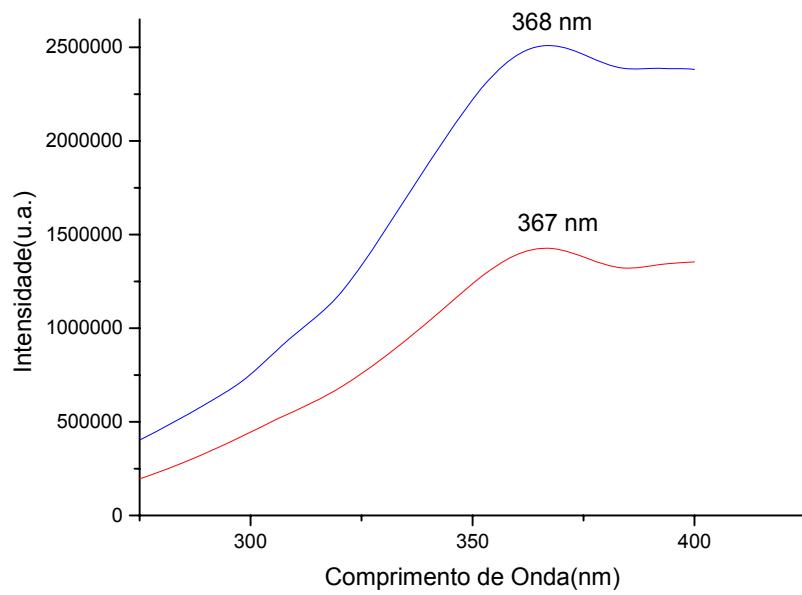


Figura 29. Espectros de excitação dos complexos: - $[\text{Eu}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e - $[\text{Eu}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

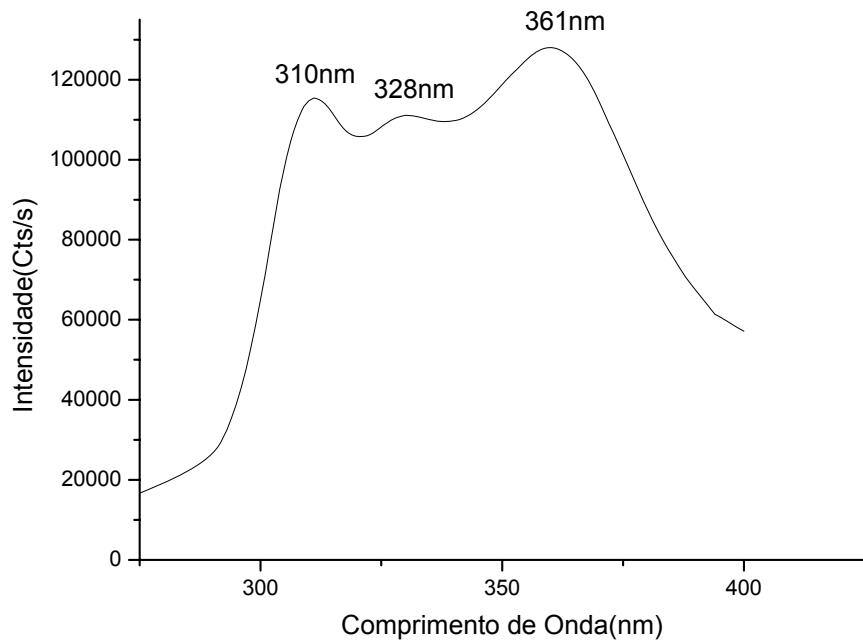


Figura 30. Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

Os comprimentos de onda correspondentes ao máximo de excitação dos complexos com o íon európio foram 395nm, 391nm, 367nm, 368nm e 361nm para os complexos $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Eu}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, respectivamente. Utilizamos os máximos de excitação para obter os espectros de emissão dos complexos.

3.4.2 Espectros de excitação dos complexos de térbio

Os espectros foram obtidos na região de 200-400 nm, a partir dos compostos no estado sólido a temperatura de 298 K, monitorando em 540nm (transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$). Todos os espectros foram obtidos utilizando no monocromador de emissão e excitação fendas de 2mm. As determinações foram realizadas no mesmo dia, sob as mesmas condições.

As Figuras 31, 32, 33 e 34 mostram os espectros de excitação dos complexos com o íon térbio, os quais apresentam máximos de excitação em 330nm, 322nm, 332nm, 346nm e 353nm para os complexos $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Tb}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $[\text{Tb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Tb}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Tb}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, respectivamente.

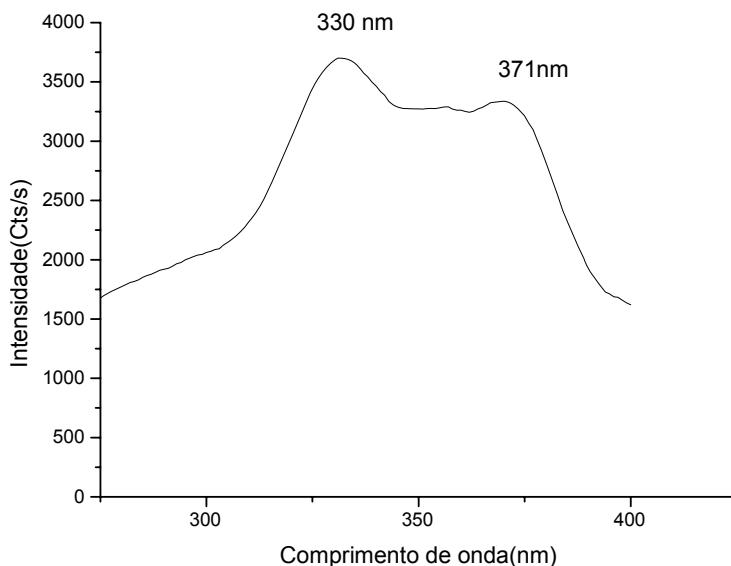


Figura 31. Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

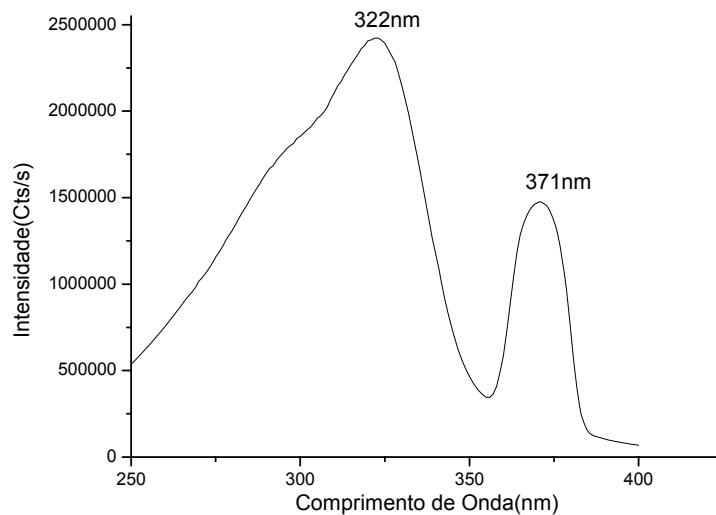


Figura 32. Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

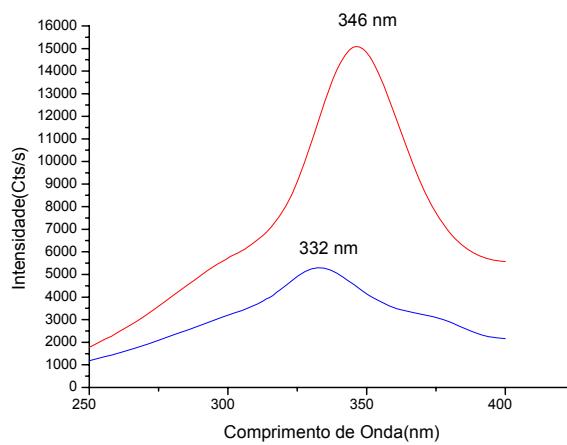


Figura 33. Espectros de excitação dos complexos: - $[\text{Tb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e - $[\text{Tb}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

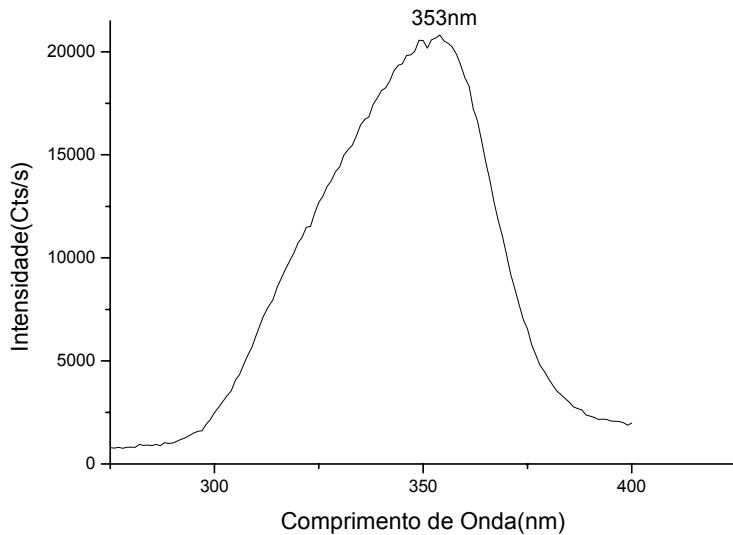


Figura 34. Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

3.4.3 Espectros de excitação dos complexos de gadolínio

Os espectros foram obtidos na forma de pó na região de 200-400 nm, a partir dos compostos no estado sólido a temperatura de 77 K, monitorando na região do verde(~ 540nm). Todos os espectros foram obtidos utilizando no monocromador de emissão e excitação fendas de 2mm. As determinações foram realizadas no mesmo dia, sob as mesmas condições. As Figuras 35, 36, 37 e 38 mostram os espectros de excitação dos complexos com o íon gadolínio, os quais apresentam máximos de excitação em 370nm, 373nm, 371nm, 368nm e 362nm para os complexos $[\text{Gd}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Gd}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $[\text{Gd}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Gd}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Gd}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, respectivamente.

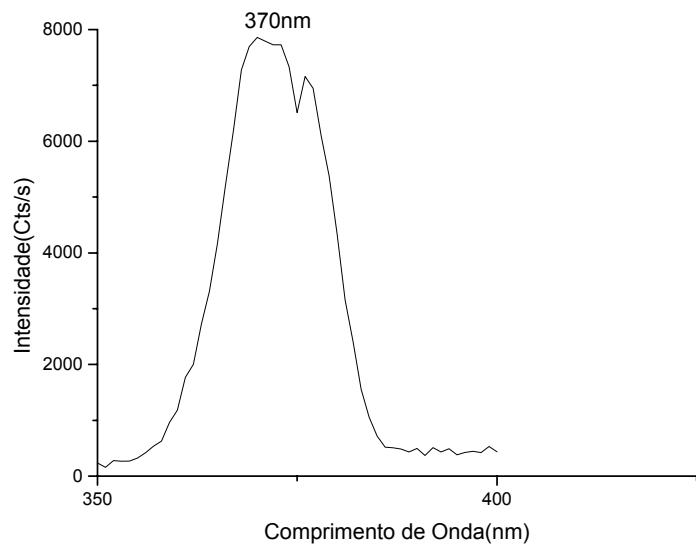


Figura 35. Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

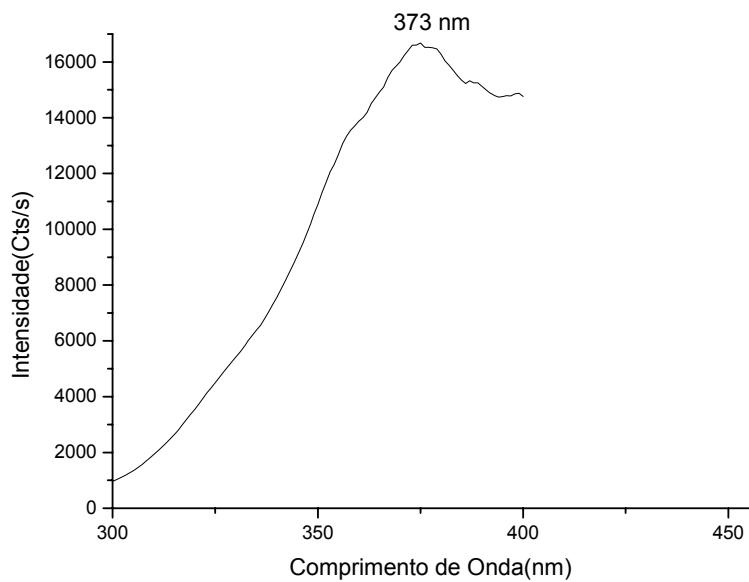


Figura 36. Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

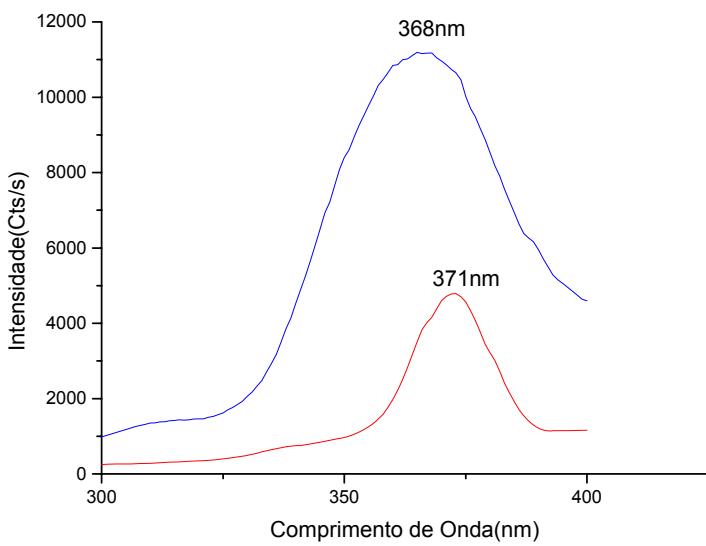


Figura 37. Espectros de excitação dos complexos: - $[Gd(tfa)(H_2O)_6]Cl_2$ e - $[Gd(tfa)_2(H_2O)_4]Cl$.

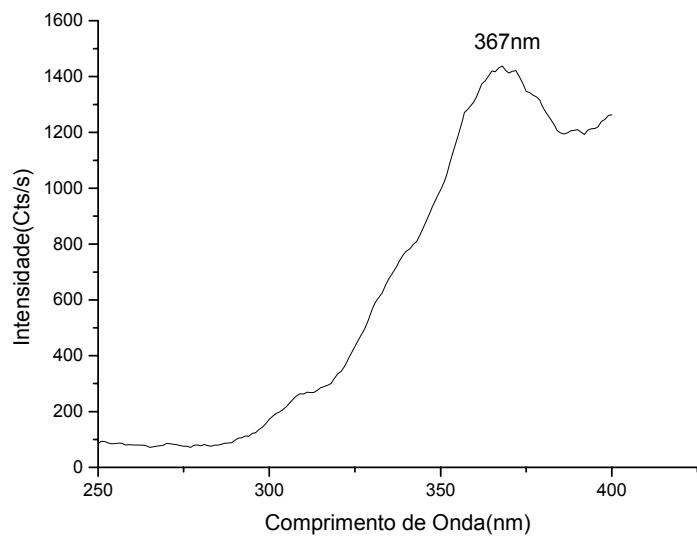


Figura 38. Espectro de excitação do complexo $[Gd(\text{eta})_2(H_2O)_4]Cl$.

3.5 Espectroscopia de Emissão

3.5.1 Espectros de emissão dos complexos de európio

Os espectros foram obtidos na região de 570-720 nm, a partir dos compostos no estado sólido (pó) a temperatura de 298 K. Todos os espectros foram obtidos utilizando no monocromador de emissão e excitação fendas de 2mm. As determinações foram realizadas no mesmo dia, sob as mesmas condições.

Os complexos $[\text{Eu(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Eu(acac)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $[\text{Eu(tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Eu(tfa)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Eu(eta)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ foram excitados em 395 nm, 391 nm, 367 nm, 368 nm e 361 nm, respectivamente. Nas Figuras de 39 a 43 são observadas as transições características do nível excitado $^5\text{D}_0$ para seus níveis fundamentais $^7\text{F}_J$ ($J \rightarrow 0-4$). Observa-se que a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, denominada hipersensível, cresce quando aumentamos o número de ligantes β -dicetonas nos respectivos compostos com íon Eu^{3+} .

A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ nos compostos sugere que o íon nos respectivos complexos $[\text{Eu(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Eu(tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Eu(tfa)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Eu(eta)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ encontra-se num ambiente de baixa simetria C_{nv} , C_n e C_s . Como também devido à assimetria desta transição ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) podemos sugerir a presença de isômeros conformacionais. Vale salientar que esta transição é proibida, tanto por dipolo elétrico quanto por dipolo magnético no íon livre, mas devido ao campo ligante há uma relaxação nas regras de seleção nos “Js”, o que nos leva inferir estas propriedades.

Na Figura 39 é observado um aumento na linha de base, o que sugere que apenas um ligante ACAC não transfere de forma eficiente a energia para os níveis excitados do íon Eu^{3+} do complexo $[\text{Eu(acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. Além disso, as seis moléculas de água coordenadas devem contribuir desativando via modos vibracionais o processo de transferência de energia do ligante ACAC para o íon Eu^{3+} no complexo. É importante ressaltar que o ACAC quando coordenado ao íon Eu^{3+} na proporção 2:1 (ligante: Eu^{3+}) apresenta boa luminescência comparado com o complexo obtido na proporção 1:1.

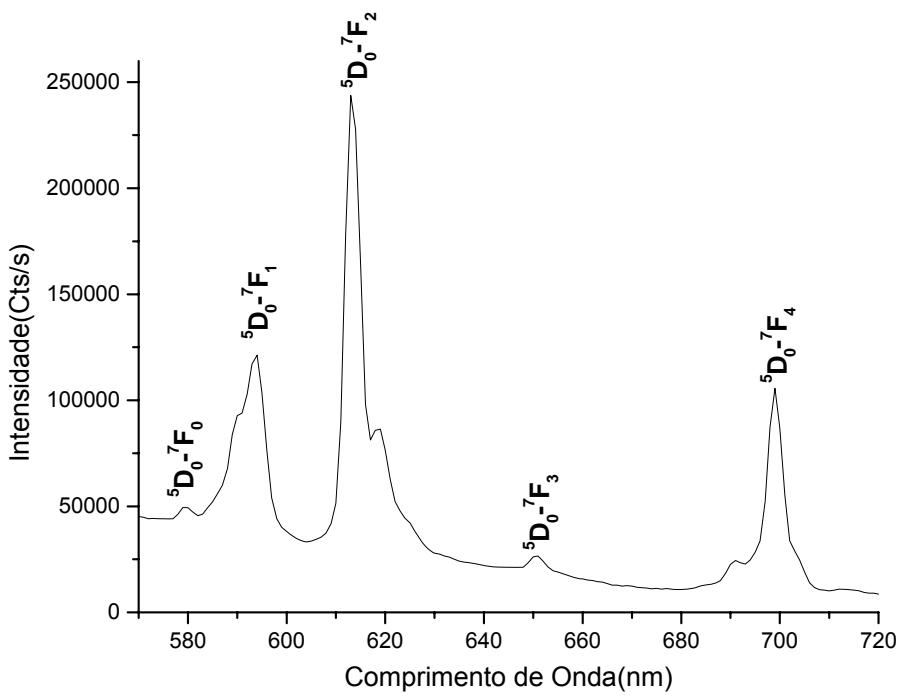


Figura 39. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

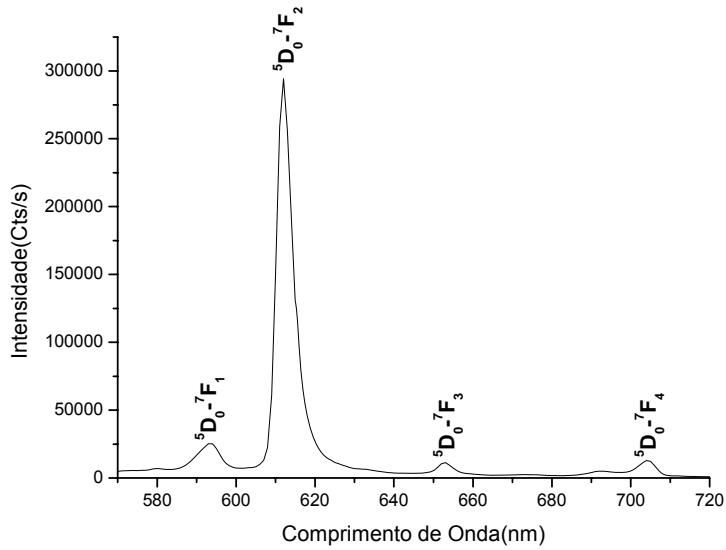


Figura 40. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

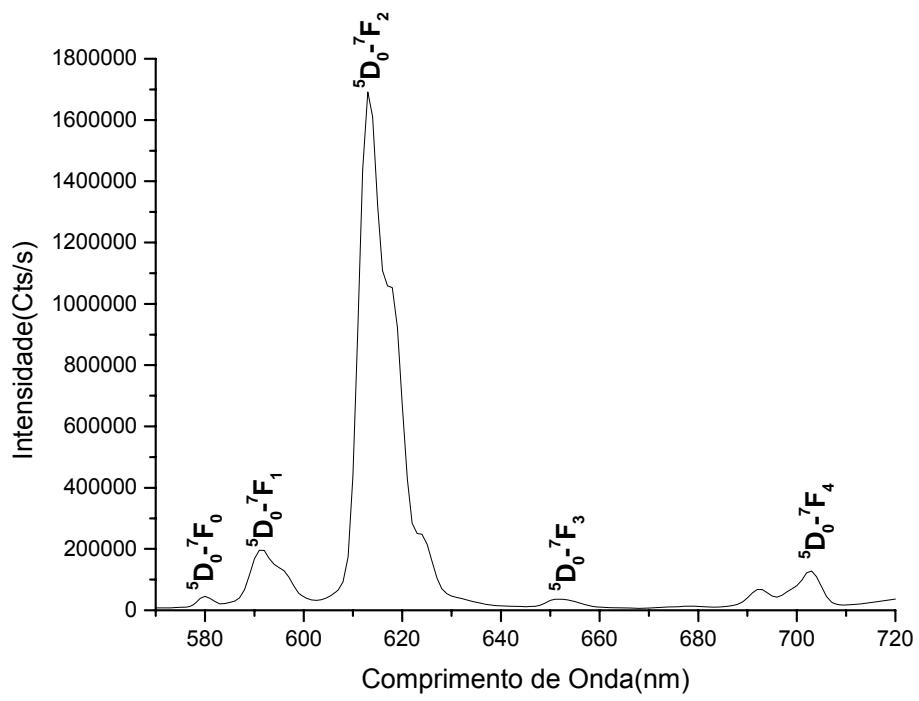


Figura 41. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

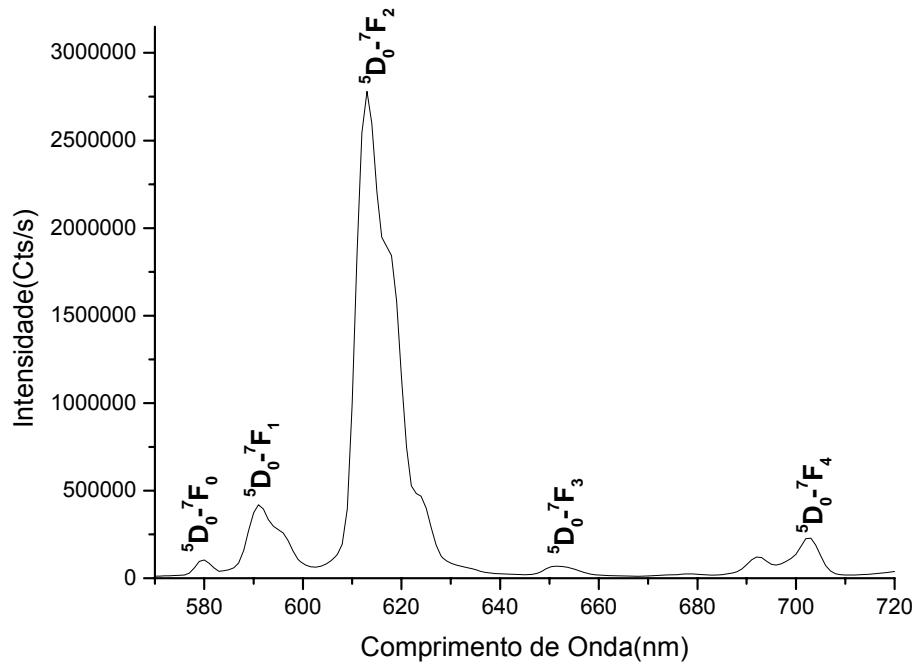


Figura 42. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

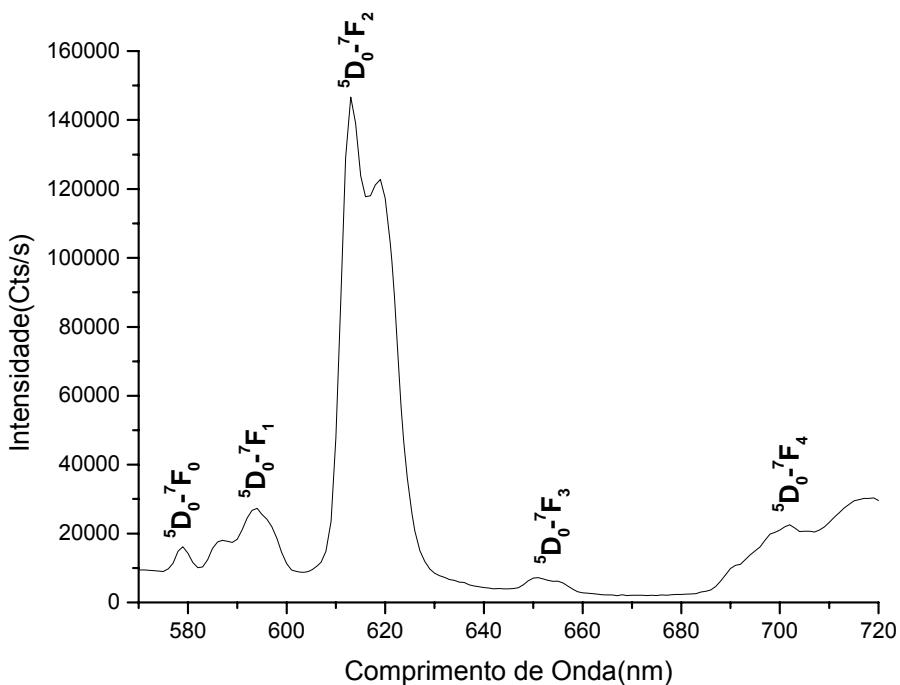


Figura 43. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

3.5.2 Espectros de emissão dos complexos de térbio

Os espectros foram obtidos na região de 450-700 nm, a partir dos compostos no estado sólido (na forma de pó) a temperatura de 298 K. Todos os espectros foram obtidos utilizando no monocromador de emissão e excitação fendas de 2mm. As determinações foram realizadas no mesmo dia, sob as mesmas condições.

Os complexos $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Tb}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $[\text{Tb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Tb}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Tb}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ foram excitados em 330 nm, 321 nm, 332 nm, 346 nm e 353 nm, respectivamente. O íon Tb^{3+} apresentou transições características do nível excitado 5D_4 para os níveis 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 , e 7F_3 . Observa-se um aumento da intensidade de todas as transições quando o número de ligantes (ACAC ou TFA) aumenta. Devido à ausência de bandas largas referentes aos níveis de energia do ligante, podemos sugerir que a transferência de energia se dá de forma eficiente para os complexos com o

íon Tb^{3+} . Os espectros dos complexos já mencionados estão apresentados nas Figuras 44, 45, 46, 47 e 48.

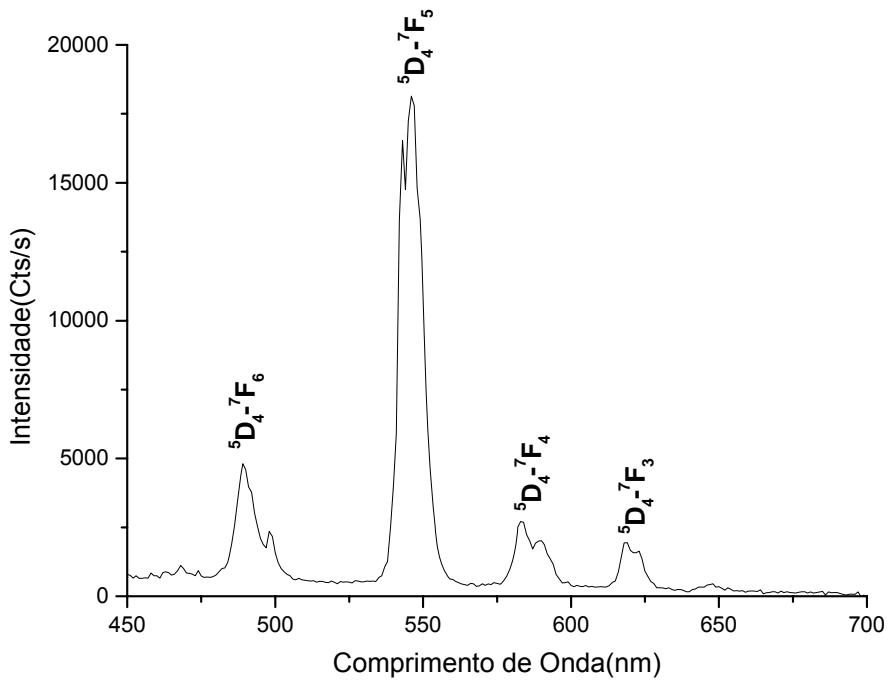


Figura 44. Espectro de emissão do complexo $[Tb(acac)(H_2O)_6]Cl_2$.

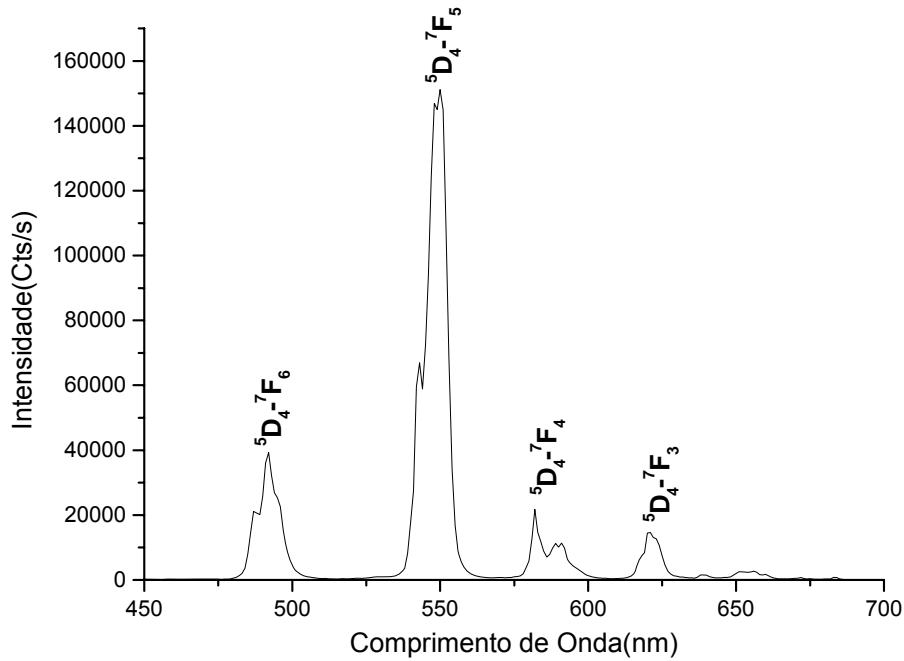


Figura 45. Espectro de emissão do complexo $[Tb(acac)_2(H_2O)_4]Cl$.

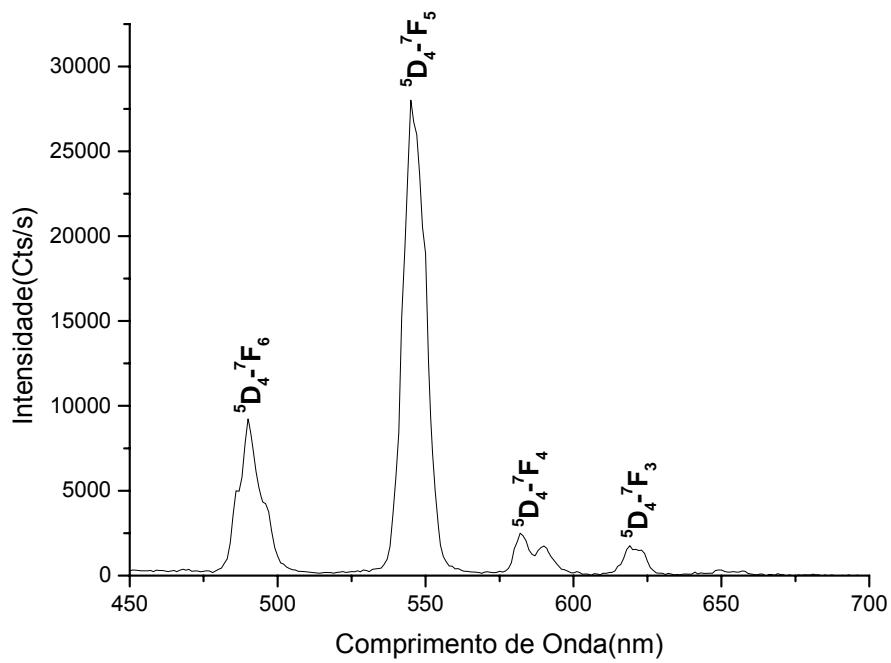


Figura 46. Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

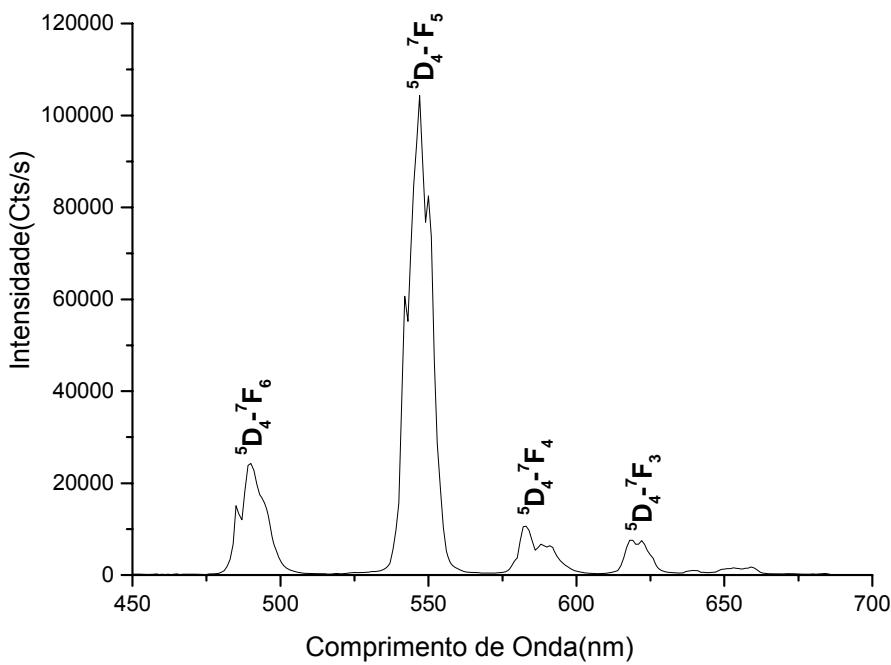


Figura 47. Espectro de emissão $[\text{Tb}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

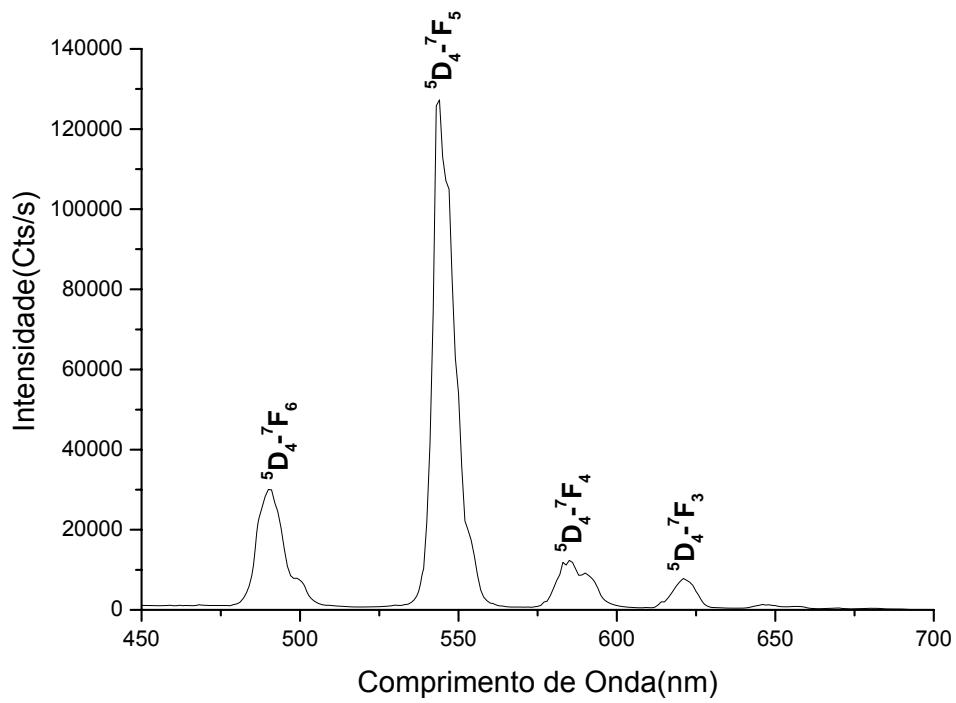


Figura 48. Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

3.5.3 Espectros de emissão dos complexos de gadolínio

Os espectros foram obtidos na região de 400-700 nm, a partir dos compostos no estado sólido a temperatura de 77 K, pois a fosforescência do ligante não é observada à temperatura ambiente [5]. Todos os espectros foram obtidos utilizando no monocromador de emissão e excitação fendas de 2mm. As determinações foram realizadas no mesmo dia, sob as mesmas condições. Os complexos $[\text{Gd}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Gd}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $[\text{Gd}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Gd}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ e $[\text{Gd}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ foram excitados em 370 nm, 373 nm, 371 nm, 368 nm e 362 nm, respectivamente. A transferência de energia dos estados tripletos dos ligantes para o estado excitado do íon Gadolínio (Gd^{3+}) é praticamente inviável, considerando que o primeiro estado excitado de menor energia $^6\text{P}_{7/2}$ é $\sim 32000\text{cm}^{-1}$ e encontra-se acima dos estados tripletos das moléculas orgânicas, que no caso das β -dicetonas encontram-se no intervalo de 13000 a 26000 [15].

Os espectros de emissão dos complexos com o íon gadolínio estão apresentados nas Figuras 49, 50, 51, 52 e 53. Observamos que quando aumenta o número de ligantes β -dicetonas ou β -cetoésteres (ACAC ou TFA) coordenado ao íon Gd^{3+} , há um alargamento das bandas. A posição do nível excitado dos ligantes foi estimada no início da cauda da banda de emissão dos complexos de Gd^{3+} .

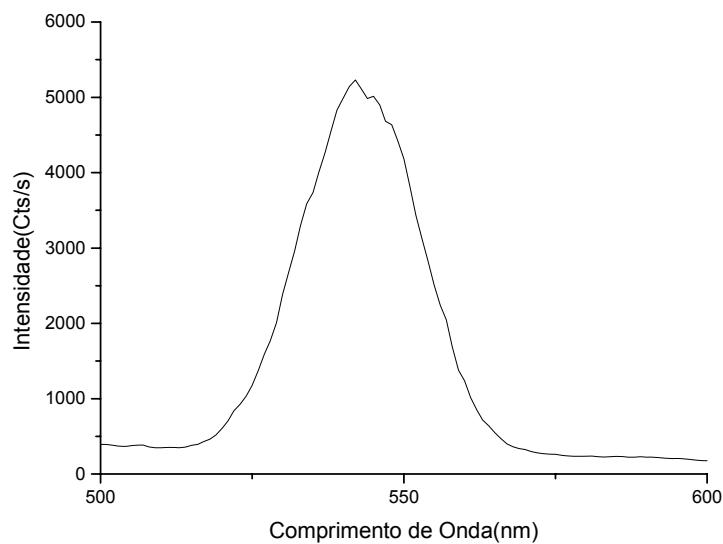


Figura 49. Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{acac})_6\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_2$ $\lambda_{\text{exct}} = 370$ nm.

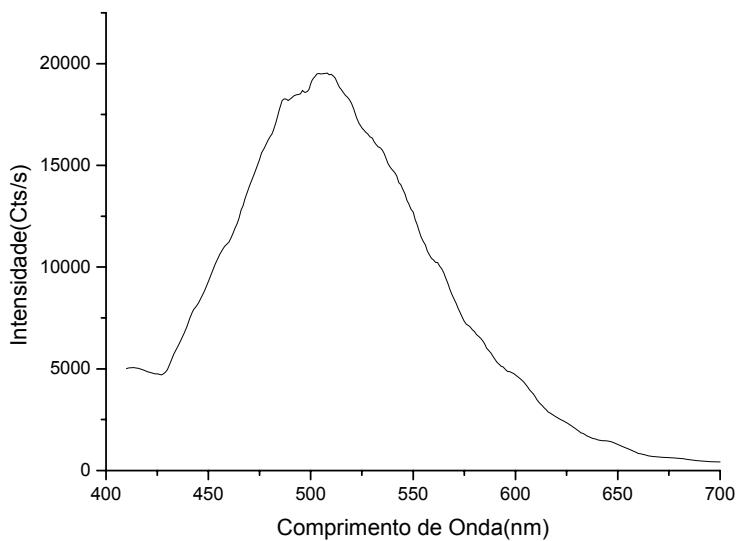


Figura 50. Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}$ $\lambda_{\text{máx}} = 373$ nm.

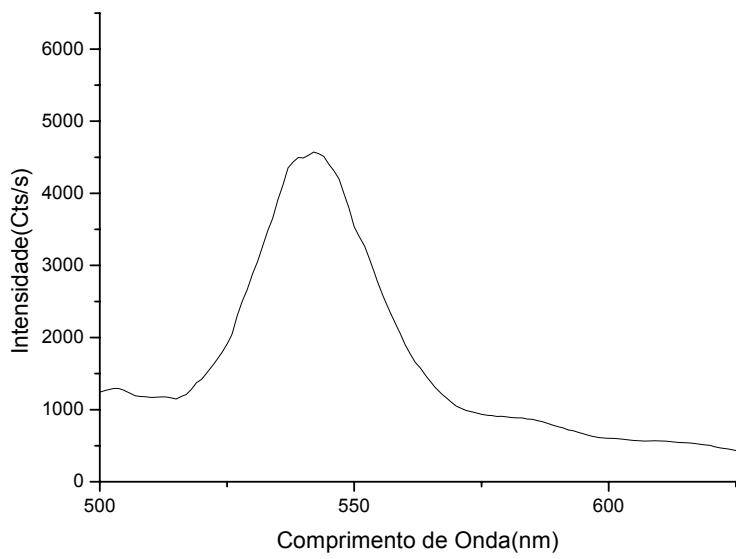


Figura 51. Espectro de emissão do complexo $[Gd(tfa)_6H_2O]Cl_2 \lambda_{exct} = 371$ nm.

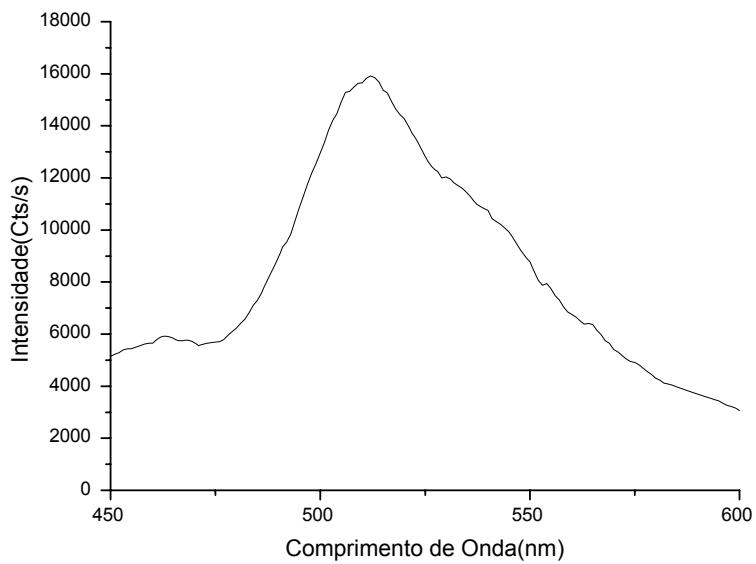


Figura 52. Espectro de emissão do complexo $[Gd(tfa)_24H_2O]Cl \lambda_{exct} = 368$ nm.

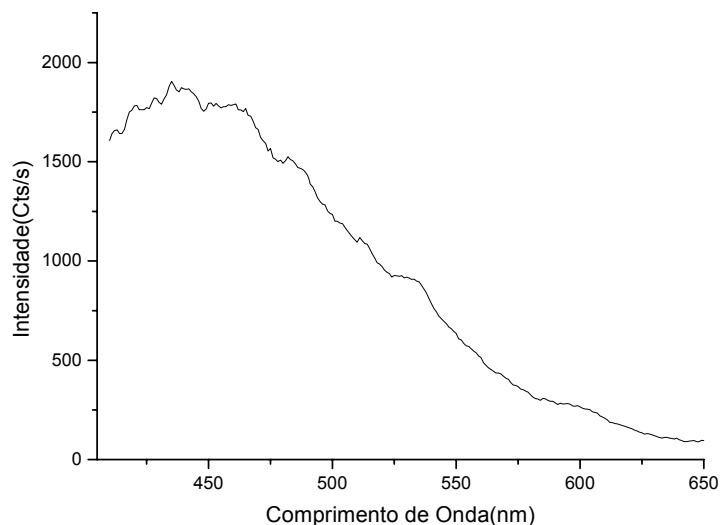


Figura 53. Espectro de emissão do complexo $[Gd(\text{eta})_24\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ $\lambda_{\text{exct}} = 362 \text{ nm}$.

Tabela 8. Energias do estado tripleno dos ligantes nos complexos com gadolíno

COMPLEXO	E(cm ⁻¹)	λ (nm)
$[Gd(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	19417	515
$[Gd(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	23419	427
$[Gd(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	26000	385
$[Gd(\text{tfa})6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$	19455	514
$[Gd(\text{tfa})_24\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	21008	476
$[Gd(\text{eta})_24\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	24450	409

3.6 Tempo de Vida (ou tempo de decaimento do nível emissor)

Os tempos de vida da luminescência para os complexos de európio e terbio foram determinados à temperatura de 298 K e para os complexos de gadolínio a 77 K. Para os complexos de Eu³⁺ ou Tb³⁺ obtivemos as curvas de decaimento da emissão dos estados excitados do íon e para os complexos de Gd³⁺ as curvas de decaimento da emissão dos estados excitados dos ligantes. Os tempos de vida determinados estão mostrados nas Tabelas 10, 11 e 12.

Tabela 9. Tempo de vida dos complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com o ligante ACAC.

COMPLEXO	TEMPO DE VIDA (ms)
[Eu(acac)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	0,22
[Eu(acac) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	0,48
[Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₃] [*]	0,46
[Tb(acac)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	1,22
[Tb(acac) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	0,73
[Gd(acac)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	0,83
[Gd(acac) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	0,32

*[2]

Tabela 10. Tempo de vida dos complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com o ligante TFA.

COMPLEXO	TEMPO DE VIDA (ms)
[Eu(tfa)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	0,30
[Eu(tfa) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	0,30
[Eu(tfa) ₃ (H ₂ O) ₃] [*]	0,33
[Tb(tfa)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	0,05
[Tb(tfa) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	0,38
[Gd(tfa)(H ₂ O) ₆]Cl ₂	0,27
[Gd(tfa) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl	0,30

*[2]

Tabela 11. Tempo de vida dos complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com o ligante ETA.

COMPLEXO	TEMPO DE VIDA (ms)
[Eu(eta) ₂ 4H ₂ O]Cl	0,36
[Tb(eta) ₂ 4H ₂ O]Cl	0,38
[Gd(eta) ₂ 4H ₂ O]Cl	0,47

Os valores dos tempos de vida dos complexos de európio com os ligantes ACAC aumentaram quando o número de moléculas de água diminuiu, o que se atribui à mudança na quantidade dos ligantes.

Os tempos de vida determinados para os complexos sintetizados estão na mesma ordem que os tempos de vida encontrados na literatura, como, por exemplo, o do complexo de Eu³⁺ com três ligante ACAC, que possui tempo de vida igual 0,46 ms [2]. Este valor é muito próximo ao que foi determinado neste trabalho para o complexo [Eu(acac)₂4H₂O]Cl (0,48ms), que possui dois ACAC. Já a sua comparação com o complexo [Eu(acac)6H₂O]Cl₂ (0,22ms) demonstra uma diferença importante, pois este possui uma quantidade de moléculas de água maior que o [Eu(acac)₂4H₂O]Cl.

Os complexos [Eu(tfa)6H₂O]Cl₂ e [Eu(tfa)₂4H₂O]Cl apresentaram tempos de vida iguais a 0,30 ms. Este valor está bem próximo a 0,33 ms encontrado na literatura para um complexo similar que possui três ligantes TFA [2].

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15 verificou-se que os complexos de európio apresentaram tempos de vida menores que os dos complexos de térbio correspondentes.

Determinamos as taxas radiativas (A_{RAD}), as taxas não radiativas (W_{NR}), as taxas totais (A_T), a eficiência quântica (η) e os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4) para os complexos [Eu(acac)6H₂O]Cl₂, [Eu(acac)₂4H₂O]Cl, [Eu(tfa)6H₂O]Cl₂, [Eu(tfa)₂4H₂O]Cl e [Eu(eta)₂4H₂O]Cl. Estes valores estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 12. Taxas radiativas, taxas não radiativas, taxas totais, eficiência quântica e parâmetros de intensidade dos complexos de európio

COMPLEXO	A_{RAD}	W_{NR}	A_T	$\eta(\%)$	$\Omega_2(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4(10^{-20} \text{ cm}^2)$
[Eu(acac)6H ₂ O]Cl ₂	149	4396	4545	3,2	2,4	1,7
[Eu(acac) ₂ 4H ₂ O]Cl	517	1566	2083	25	14,4	1,8
[Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₃] ^{**}	1127	2522	3649	33	30	12
[Eu(tfa)6H ₂ O]Cl ₂	509	2759	3268	16	14,3	1,96
[Eu(tfa) ₂ 4H ₂ O]Cl	451	2744	3195	14	12,5	1,73
[Eu(tfa) ₃ (H ₂ O) ₃] [*]	306	2743	3049	10	6,1	2,2
[Eu(eta) ₂ 4H ₂ O]Cl	472	2306	2778	17	12	4,3

*Dados obtidos a partir da referência [2] ** Referência [11]

O complexo [Eu(acac)6H₂O]Cl₂ apresentou a maior taxa não radiativa (97% da taxa total), em relação aos demais complexos com o íon európio. Isto justifica, portanto, a sua menor eficiência quântica quando comparado a todos os outros complexos desse íon. Se fizermos uma comparação entre os complexos com um, com dois e com três [11] ligantes ACAC, poderemos perceber que a eficiência quântica aumenta devido a diminuição das taxas não radiativas 97%, 75% e 70% para [Eu(acac)6H₂O]Cl₂, [Eu(acac)₂4H₂O]Cl e [Eu(acac)₃(H₂O)₃]; respectivamente. Esta diferença pode ser atribuída principalmente a diminuição do número de moléculas de água, pois as taxas de desativação da radiação dos Ln(III) dependem do número de osciladores OH na primeira esfera de coordenação [3].

Os valores de eficiência quântica nos complexos de európio com o ligante ACAC estão de acordo com a intensificação da luminescência, proporcionada pela diminuição da quantidade de moléculas de água na primeira esfera de coordenação.

Para os complexos com um, com dois e com três [2] ligantes TFA, a eficiência quântica diminuiu um pouco e, consequentemente foi observado um pequeno aumento nas taxas não radiativas 84%, 86% e 90% para [Eu(tfa)6H₂O]Cl₂, [Eu(tfa)₂4H₂O]Cl e [Eu(tfa)₃(H₂O)₃]; respectivamente.

Para os complexos $[\text{Eu(tfa)}_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu(eta)}_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ que têm o mesmo número de moléculas de água e que apresentam ligantes similares, observamos que o complexo $[\text{Eu(eta)}_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ apresentou uma taxa não radiativa um pouco menor. Sua eficiência quântica foi, assim, maior.

Ocorre um aumento nos valores do parâmetro Ω_2 quando o número de ligantes ACAC cresce e a quantidade de moléculas de água diminui. Portanto, a substituição das moléculas de água pelo ligante ACAC aumenta a polarizabilidade do ambiente químico do Eu^{3+} , também aumenta o comportamento hipersensível da transição $0 \rightarrow 2$ [8].

3.7. Medidas de Rendimento Quântico

Para as medidas de rendimento quântico utilizamos o salicilato de sódio como padrão. O salicilato de sódio apresenta um rendimento quântico de 55%, essencialmente constante de 250 a 370 nm, sendo, portanto útil para utilização em 370 nm.

O padrão de reflectância (branco) usado foi o MgO de alta pureza, que apresenta uma reflectância (r) de 0,91 e dessa forma funciona como espalhador ideal.

Foram realizadas medidas de reflectância para o MgO, salicilato de sódio e para os complexos de Eu^{3+} , realizamos ainda medidas de emissão do salicilato de sódio e dos complexos de Eu^{3+} . As medidas foram feitas à temperatura ambiente. Na tabela 14 estão apresentados os coeficientes de reflexão, os fluxos integrados de fótons e os rendimentos quânticos(%) de emissão do nível $^5\text{D}_0$ dos complexos de Eu^{3+} .

Os valores de r_p , r_x , $\Delta\Phi_x$ e $\Delta\Phi_p$ foram obtidos no mesmo comprimento de onda de excitação, mantendo-se constantes a largura das fendas, a intensidade da lâmpada, a granulometria e a orientação geométrica de suporte [46].

Tabela 13. Coeficientes de reflexão, fluxo integrado de fótons (fótons/s) e rendimentos quânticos(%) de emissão dos compostos de Eu³⁺ e do salicilato de sódio com excitação em 370 nm.

Composto	Absorção (1-r _p ou 1-r _x)	Fluxo de fótons integrado ($\Delta\Phi_p$ ou $\Delta\Phi_x$)	q _x (%)
[Eu(tfa)6H ₂ O]Cl ₂	0,87	57638	9,9%
[Eu(tfa) ₂ 4H ₂ O]Cl	0,60	60852	15,1%
Salicilato de sódio	0,75	271890	55%

O complexo [Eu(tfa)₂4H₂O]Cl apresentou rendimento quântico de emissão maior que o complexo [Eu(tfa)6H₂O]Cl₂, o que pode ser justificado pela diminuição do número de moléculas de água, implicando em uma menor taxa de decaimento não-radiativo e possivelmente pela posição do nível triplete do ligante.

As Figuras 54 e 55 mostram os espectros de emissão do salicilato de sódio e espectro de reflectância do óxido de magnésio, respectivamente.

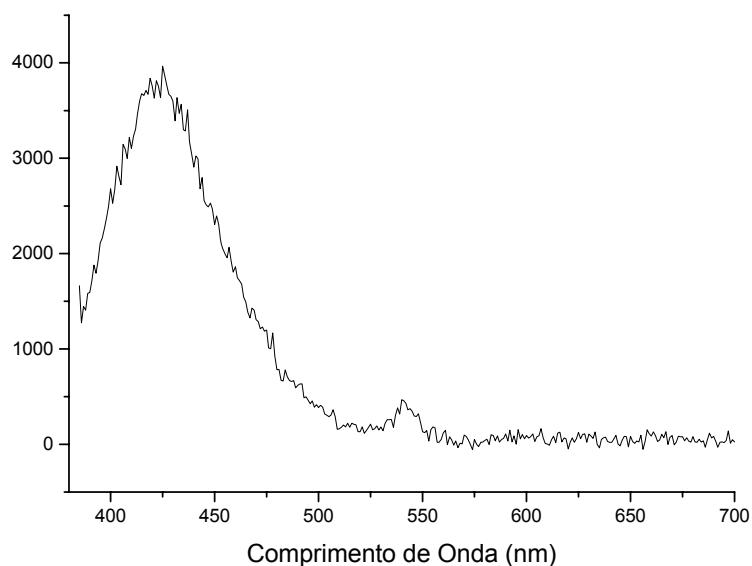


Figura 54. Espectro de emissão do salicilato de sódio com $\lambda_{\text{excit}} = 370$

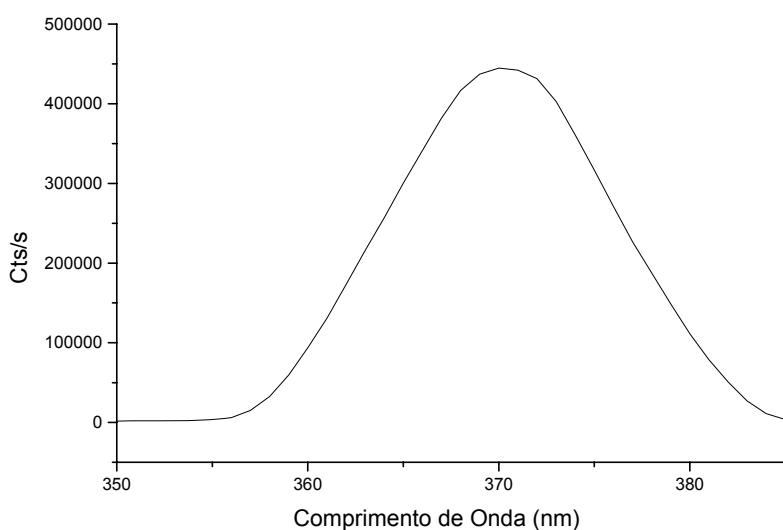


Figura 55. Espectro de reflectância do MgO com $\lambda_{\text{excit}} = 370$ nm

REFERÊNCIAS

- [1] Hünfner, S. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, San Francisco and London, 1978.
- [2] X. Fan, X. Wu, M. Wang, J. Qiu, Y. Kawamoto; *Materials Letters* 58 (2004) 2217
- [3] N. Arnaud, J. Georges; *Spectrochimica Acta Part A* 59 (2003) 1829
- [4] G. E. Buono-Core and H. Li, *Coordination Chemistry Reviews* 99 (1990) 55-87
- [5] G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165-195.
- [6] C. de Mello Donegá, S. Alves Junior, G. F. de Sá *Journal of alloys and compounds* 250 (1997) 422-426
- [8] A. O. Ribeiro, P. S. Calefi, A. M. Pires, O. A. Serra, *Journal of Alloys and compounds* 374 (2004) 151-153.
- [9] C. de Melo Donegá, S. Alves Junior, G. F. de Sá, *Journal of Alloys and Compounds* 250 (1997) 422-426.
- [10] W.T. Carnall, H. Crosswhite and H.M. Crosswhite, *Energy Levels and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory (1977).
- [11] D.F. Parra. A. Mucciolo. H.F. Brito and L.C. Thompson, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 412.
- [12] Mehrota, R.C.; Bohra, R.; Gaur, D.P.; "Metal β -diketonates and Allied Derivatives" Academic Press, London, (1978)
- [13] Holtzdaw Jr., H.F.; Cllman, J.P.; *J.Am.Chem.Soc.* 79 (1957) 3318.
- [14] E.J. Nassar, O.A. Serra, *Quím. Nova* 23 (2000) 16
- [15] K. Biennemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 35, Interscience Inc., Eds. K.A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli, V.K. Pecharsky (2005) 107-272

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSÕES

- ✓ Os complexos sintetizados, $[Ln(\beta\text{-dk})_n(H_2O)_m]Cl_x$, onde $Ln = Eu^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} ; $\beta\text{-dk} = ACAC$ ou TFA ; $n = 1$ e 2 ; $m = 6$ e 4 , $x = 1$ e 2 , e $[Ln(\beta\text{-ke})_2(H_2O)_4]Cl$ onde $Ln = Eu^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} ; $\beta\text{-ke} = ETA$ foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV/Visível, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de emissão e excitação e por determinações dos tempos de vida da luminescência. Os resultados obtidos estão em concordância com as fórmulas moleculares propostas;
- ✓ Os deslocamentos das bandas $\nu(C=O)$ características dos ligantes nos espectros de ultravioleta dos respectivos complexos com os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} podem ser atribuídos à coordenação desses íons ao ligante;
- ✓ Os espectros de emissão apresentaram as transições características dos íons európio e térbio trivalentes. Nos complexos de európio com o ligante ACAC a luminescência foi intensificada pela diminuição do número de moléculas de água coordenadas.
- ✓ O complexo $[Tb(tfa)_2(H_2O)_4]Cl$ apresentou forte luminescência e portanto é um candidato promissor para aplicações em dispositivos eletroluminescentes.
- ✓ Como os valores de Ω_2 e Ω_4 para o complexo $[Eu(acac)_2(H_2O)_4]Cl$ são maiores que os do $[Eu(acac)(H_2O)_6]Cl_2$. Pode-se dizer, que a substituição de duas moléculas de água por um ACAC aumentou a polarizabilidade do ambiente químico do Eu^{3+} , e que também aumentou o comportamento hipersensível da transição $0 \rightarrow 2$
- ✓ O complexo com ligante β -cetoéster $[Eu(eta)_24H_2O]Cl$ apresentou uma taxa não radiativa um pouco menor que a apresentada pelo complexo com a β -dicetona similar a ele, $[Eu(tfa)_24H_2O]Cl$, e coerentemente, a eficiência quântica foi maior.

5. PERSPECTIVAS

- ✓ Repetir as sínteses de alguns complexos, purificar melhor os produtos formados, visto que os resultados de análise elementar apresentaram pequenas diferenças em relação aos valores teóricos que podem ser atribuídas a resíduos dos ligantes empregados nas sínteses. E, com esses novos complexos determinar o rendimento quântico experimental dos complexos de Eu³⁺ e Tb³⁺;
- ✓ Estender o estudo realizado a outros ligantes com β-dicetonas e β-cetoésteres, visto que, inicialmente trabalhamos com três β-dicetonas [2,4-pantanodiona (ACAC), 1,1,1-trifluor-2,4-pantanodiona (TFA), 1-benzoilacetona(BZAC)] e com três β-cetoésteres [metil-4-metóxiacetatoacetoacetato, (MMA), etil 4,4,4-trifluor acetoacetato (ETA) e etil benzoil acetoacetato (EBA)] similares às β-dicetonas escolhidas. Entretanto, neste trabalho foram excluídos alguns complexos por não ter sido possível a realização da caracterização completa dos mesmos;
- ✓ Avaliar a possibilidade da produção de filmes finos com os complexos sintetizados de európio e térbio, em virtude de termos produzido filmes finos com os complexos [Tb(acac)₂(H₂O)₄]Cl e [Tb(acac)₃(H₂O)₃] que apresentaram luminescência sob radiação UV. O último complexo não fez parte deste trabalho;
- ✓ Realizar novas sínteses com o objetivo de conseguir complexos com três β-dicetonas e complexos com três β-cetoésteres.

ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

APÊNDICE 1

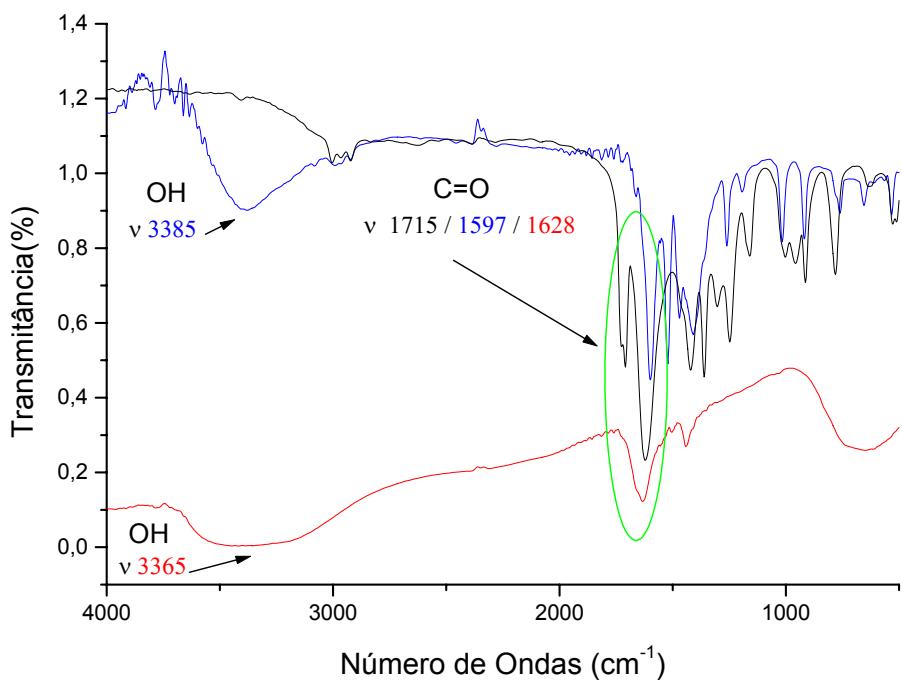


Figura 56. Espectros de infravermelho: - ligante ACAC, - $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Tb}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

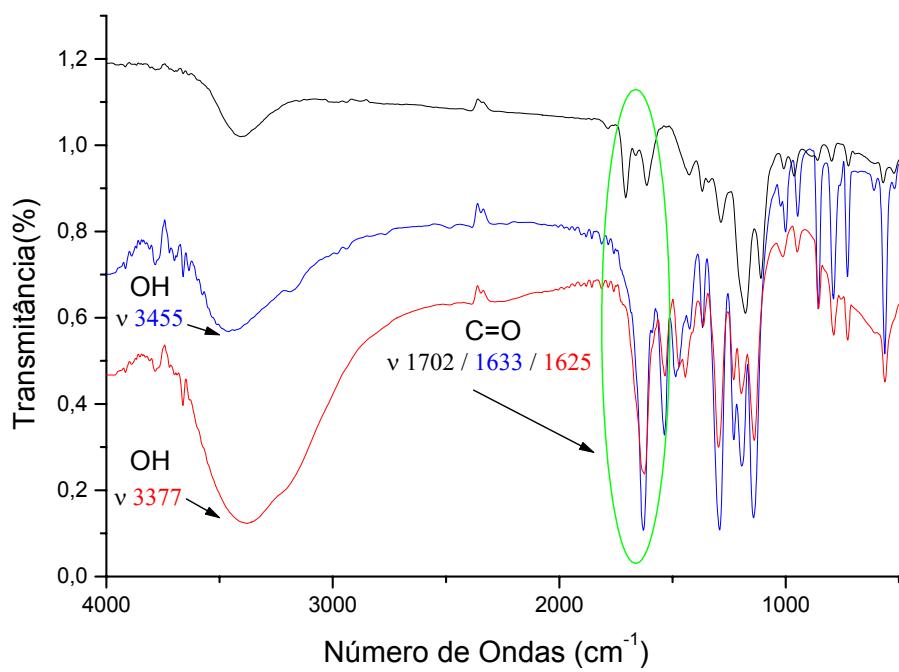


Figura 57. Espectros de infravermelho: - ligante TFA, - $[\text{Tb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Tb}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

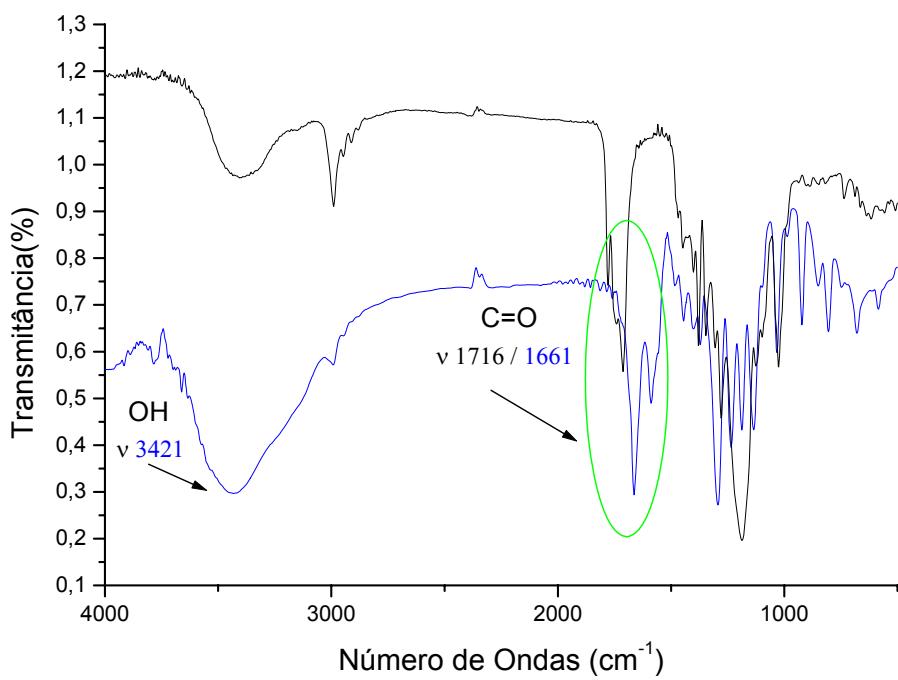


Figura 58. Espectros de infravermelho: - ligante ETA e – $[\text{Tb}(\text{eta})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

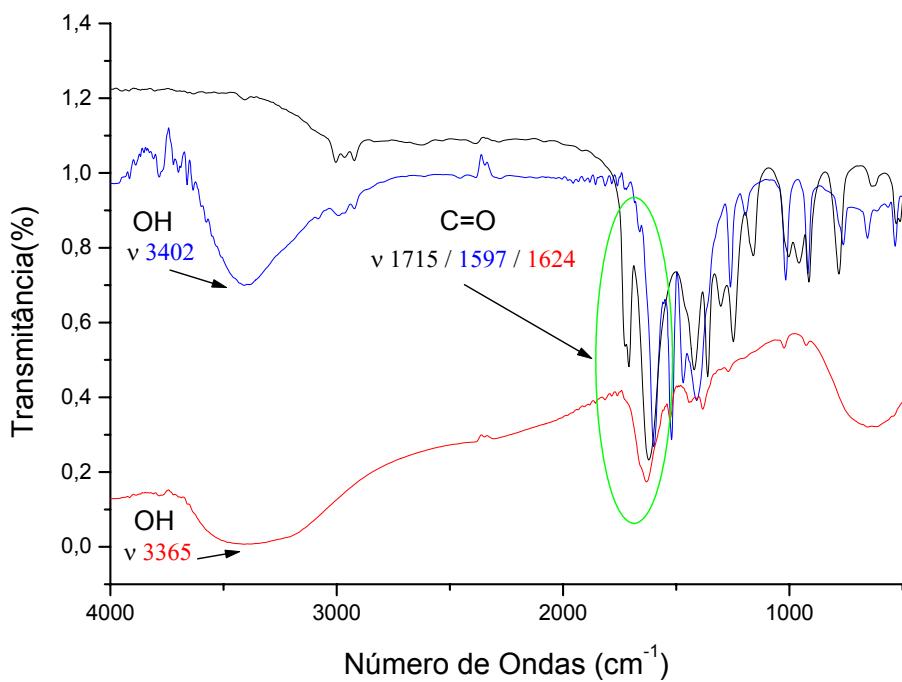


Figura 59. Espectros de infravermelho: - ligante ACAC, - $[\text{Gd}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e – $[\text{Gd}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

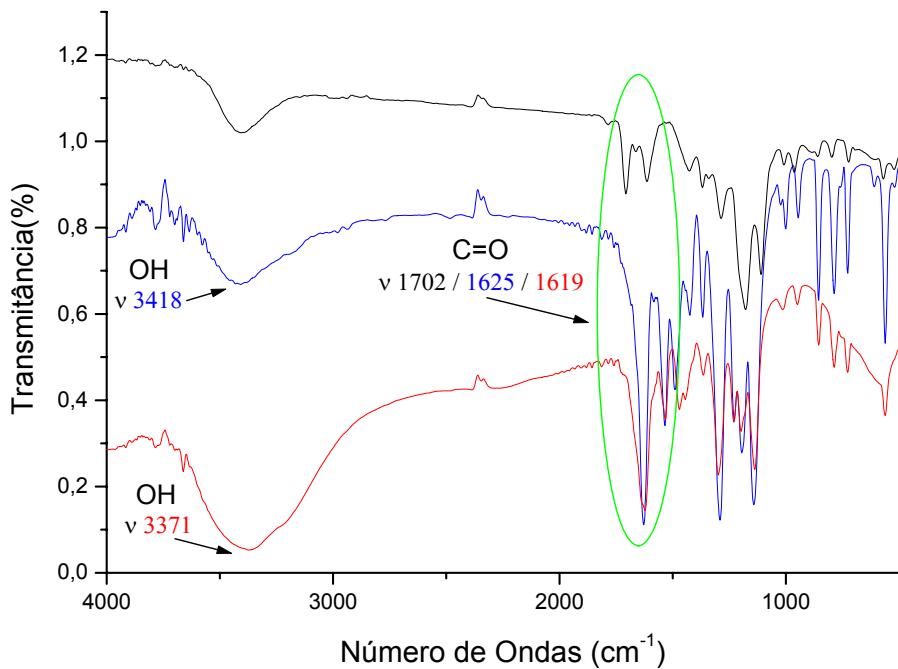


Figura 60. Espectros de infravermelho: - ligante TFA, - $[Gd(tfa)(H_2O)_6]Cl_2$ e – $[Gd(tfa)_2(H_2O)_4]Cl$.

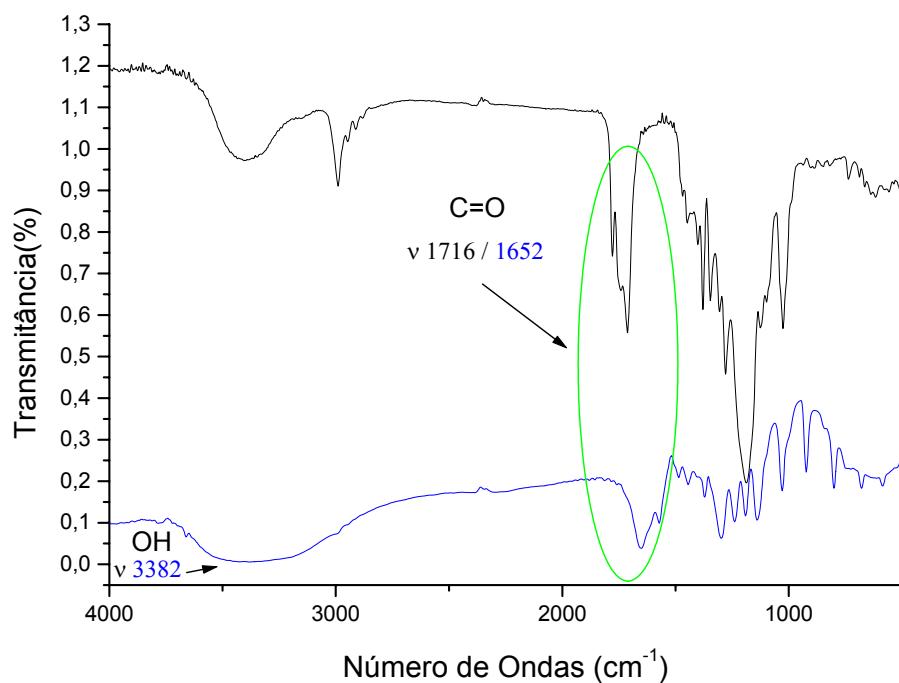


Figura 62. Espectros de infravermelho: - ligante ETA, e – $[Gd(\eta)_2(H_2O)_4]Cl$.

CURVAS DE DECAIMENTO (TEMPO DE VIDA)

APÊNDICE 2

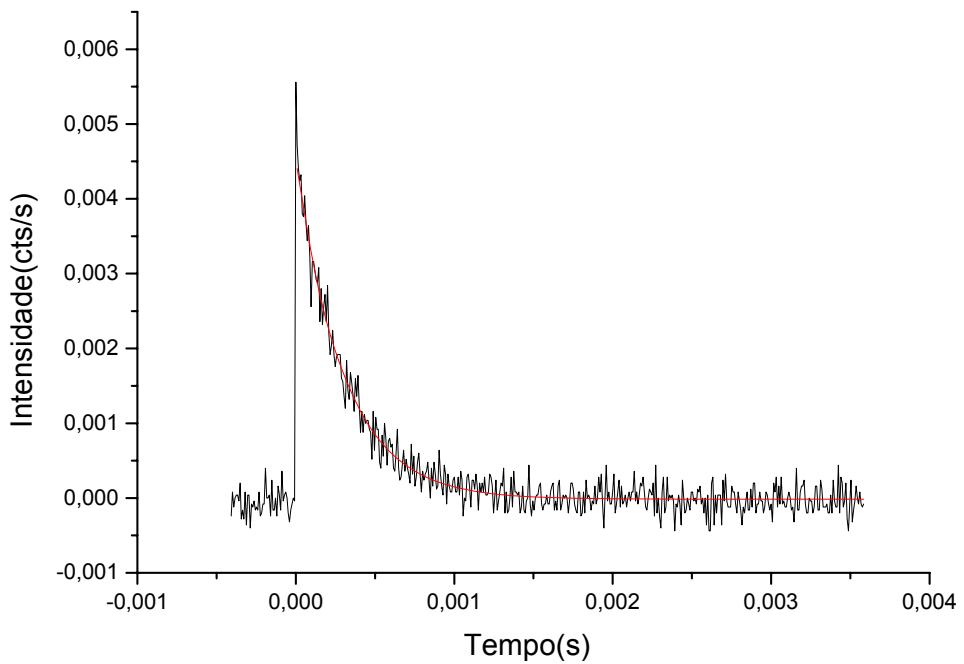


Figura 63. Curva de decaimento do 5D_0 do complexo $[\text{Eu}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

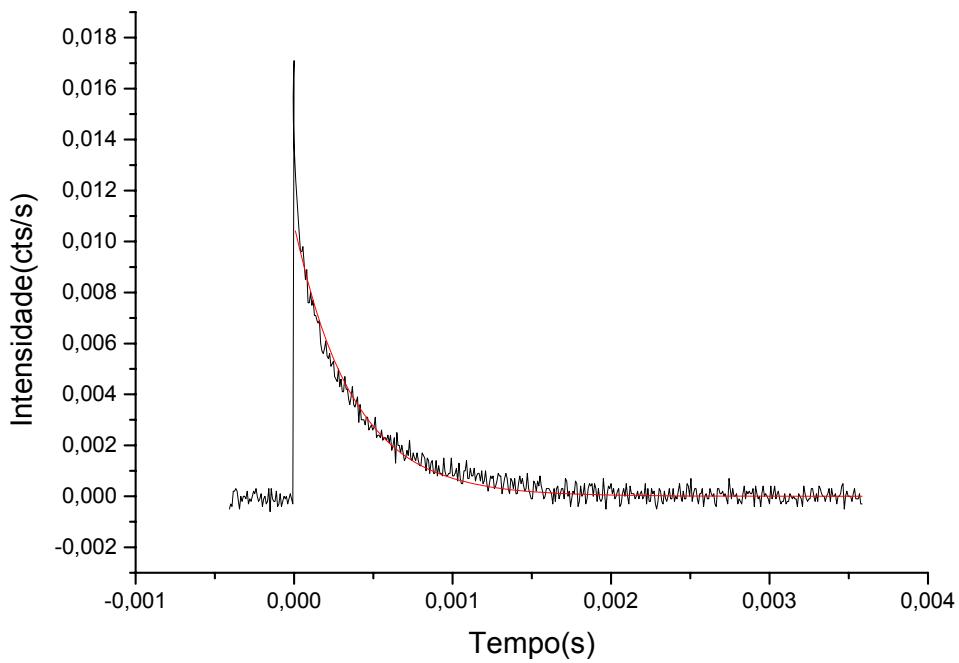


Figura 64. Curva de decaimento do 5D_4 do complexo $[\text{Tb}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

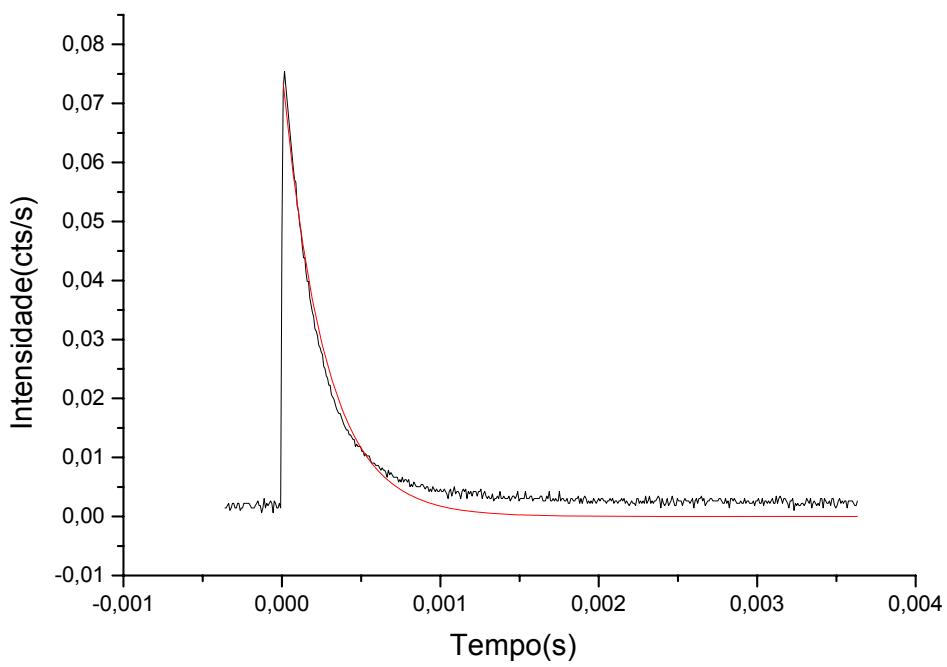


Figura 65. Curva de decaimento do estado tripleto do complexo $[\text{Gd}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

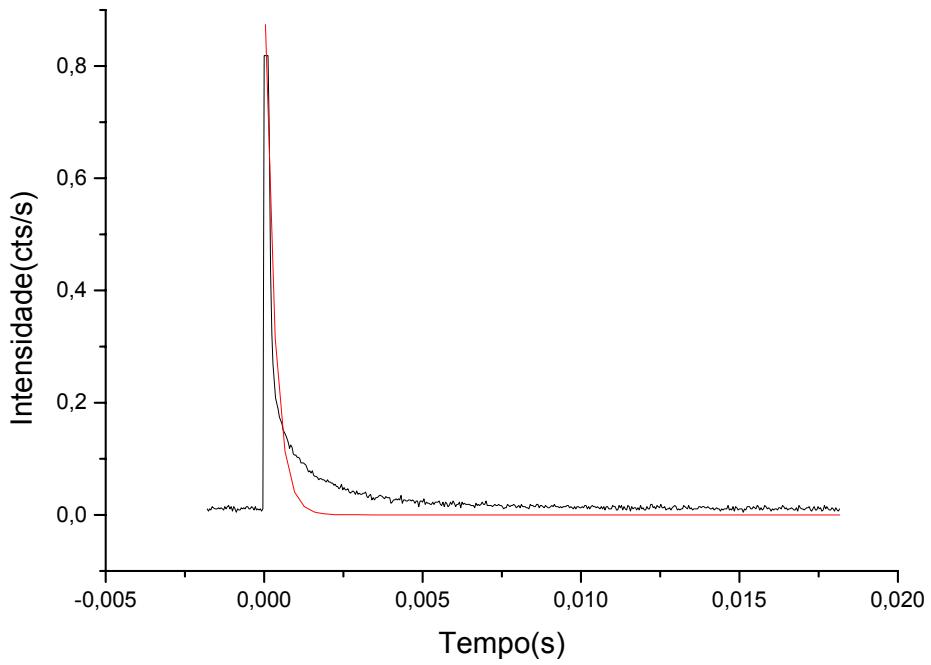


Figura 65. Curva de decaimento do ${}^5\text{D}_4$ do complexo $[\text{Gd}(\text{tfa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.