



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE
COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS COM
LIGANTES DERIVADOS DE ÁCIDOS
DICARBOXÍLICOS**

por

Patrícia Pereira de Lima

**Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química
Fundamental como parte dos requisitos necessários para a obtenção do
Título de Mestre em Ciências**

Orientador: Prof. Dr. Oscar M. L. Malta

Co-orientador: Prof. Dr. Severino A. Júnior

RECIFE, MAIO DE 2003

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 Ciências.

Aprovada:

Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(orientador)

Profa. Dra. Fabiana Roberta Gonçalves e Silva
Departamento de Química da UFRN

Prof. Dr. André Galembeck
Departamento de Química Fundamental da UFPE

*"Estudo Espectroscópico de Complexos de Íons Lantanídeos
com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos"*
por

PATRICIA PEREIRA DE LIMA

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
23 de Maio de 2003

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente na minha vida me dando força.

Ao meu orientador Prof. Dr. Oscar Malta, pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Severino Alves Júnior, pela dedicação na co-orientação e pela sua amizade.

Ao meu irmão científico Rodrigo, pela companhia e incentivo aos estudos.

Ao amigo Gerd, pela modelagem dos complexos.

Ao amigo Wagner, pelas discussões científicas.

Aos amigos da sala da pós-graduação, pela companhia: Israel, Maryene, Ana Paula, Suzana, Elisangela e Bruno.

Aos amigos da pós-graduação: Paula Teresa, Rosane, Tupoleveck, Sidney, Jaime, José Expedito, Tommaso, Clécio, Josiane, Joacy, Silvânia, José Carlos, Ribamar, Elisa, Claudia Cristina, Idália, Patrícia (Zinha), Gilmara, Ricardo, etc.

À Prof. Dr^a. Angela Campos, pelo incentivo e amizade.

Aos meus sobrinhos: Nathan, Nathália, Natacha, Vladimir e Moisés, pela torcida.

Aos meus amigos: Daniela Barros, Jair Nunes, Jefferson Cunha e Geovane Marcelo, pelo incentivo.

À minha irmã Marise, pelo incentivo aos estudos.

À minha cunhada Cleide, pela força e incentivo aos estudos.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química Fundamental.

“Os lábios da sabedoria estão fechados,
exceto aos ouvidos do Entendimento.”

Hermes Trimegismo

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados nove compostos de coordenação de íons lantanídeos ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}) com os ligantes: ácido dipicolínico (DPA), ácido quelidâmico (DAMIC) e ácido quelidônico (DONIC). Os complexos apresentam fórmulas gerais: $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{DPA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ln}_2(\text{DAMIC}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Foram obtidos na forma de pó, tendo sido caracterizados por: determinação do ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia de absorção nas regiões UV-visível e infravermelho e espectroscopia de emissão. Os resultados são consistentes com as fórmulas apresentadas acima. Através dos espectros de emissão do íon Eu^{3+} foi possível identificar que este íon encontra-se num ambiente de simetria baixa e que há evidência de apenas uma espécie emissora.

Foram determinadas as taxas não-radiativas 4f-4f para os complexos de Eu^{3+} através de dados obtidos dos espectros de emissão e das medidas de decaimento dos estados excitados realizadas a temperatura ambiente e a 77 K. Observou-se que a taxa não-radiativa para o complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ era bastante elevada, comparando com os outros dois complexos de Eu^{3+} . Isto foi explicado através da ressonância envolvendo quatro fônons, a qual pôde ser avaliada pelos espectros de infravermelho dos complexos do íon Eu^{3+} de acordo as bandas referentes aos modos vibracionais da água.

O rendimento quântico de emissão experimental foi determinado usando-se o salicilato de sódio como padrão. O complexo $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{DPA})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ apresentou maior rendimento quântico (42,2%), e o complexo $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresentou o menor rendimento quântico (6,3%).

Foi determinada teoricamente a geometria do estado fundamental do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ usando-se o modelo Sparkle. Após a determinação da geometria do estado fundamental desse complexo foram calculados os níveis eletrônicos singletos (importantes na obtenção do espectro eletrônico) e tripletos (importantes no estudo de possíveis mecanismos de transferência de energia). Com isso, foram calculados os parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt, as taxas

de transferência de energia e rendimento quântico teórico para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$.

ABSTRACT

In this work nine lanthanide (Ln) coordination compounds (Ln = Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+}) with the ligands dipicolinic acid (DPA), chelidamic acid (DAMIC) and chelidonic acid (DONIC) were synthesized. The complexes present general formulae $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{DPA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ln}_2(\text{DAMIC}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. They were obtained in powder form, having been characterized by melting point, elementary analysis, UV-visible and infrared absorption spectroscopy and emission spectroscopy. The results are consistent with the formulae presented above. From the emission spectra of the Eu^{3+} ion it was possible to conclude that this ion is found in a chemical environment of very low symmetry and only one emitting species is present.

We have determined 4f-4f non-radiative decay rates for the complexes of the Eu^{3+} ion through the data obtained from the emission spectra and from measurements of decay times of the excited states at room temperature and at 77 K. We have observed that the non-radiative rate for the $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ complex is much high (one order of magnitude) than in the case of the other two Eu^{3+} complexes. This was explained through a resonance involving four phonons assigned to vibrational modes of the water molecules in the first coordination sphere.

The experimental emission quantum yields were determined using sodium salicylate as the standard. The $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{DPA})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ complex presented the highest emission quantum yield (42,2%), and the $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ complex presented the smallest one (6,3%). For the sake of comparison between theoretical and experimental quantum yields we have determined theoretically the ground state geometry of the $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ complex using the sparkle model, allowing the calculations of 4f-4f intensity parameters, ligand singlet and triplet states, intramolecular energy transfer rates and, finally, the emission quantum yield. A detailed discussion of the results is made.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	01
Referências	04
OBJETIVOS	05
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	07
1.1. Os lantanídeos: considerações gerais	07
1.1.1. O efeito antena	08
1.1.2. Os lantanídeos e seus complexos de coordenação	09
1.1.3. Processo de transferência de energia intramolecular	09
1.2. O Modelo Sparkle	11
1.2.1. Cálculo dos espectros eletrônicos	11
1.3. Teoria do campo ligante	12
1.4. Transições radiativas e não-radiativas	15
1.5. Taxa de transferência de energia	17
1.6. Parâmetros de intensidade e coeficiente de emissão espontânea	18
1.7. Rendimento quântico de emissão	19
1.8. Tempo de vida de luminescência	20
1.9. Medidas de rendimento quântico	21
1.10. Referências	22
2. PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1. Materiais Utilizados: Reagentes e Solventes	25
2.2. Síntese dos complexos	25
2.2.1. Procedimento para a síntese dos complexos	25
2.3. Caracterização	27
2.3.1. Ponto de fusão	27
2.3.2. Análise Elementar	27
2.3.3. Espectros de Absorção Eletrônica UV-visível	27
2.3.4. Espectros de Infravermelho	27
2.3.5. Espectros de Emissão	28
2.3.6. Medidas de Tempo de Vida	28
2.4.7. Medidas de Rendimento Quântico	29
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.1. Aspectos Gerais	31
3.2. Espectroscopia de Infravermelho	33

3.2.1. Os complexos $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{DPA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	33
3.2.2. Os complexos $\text{Ln}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	36
3.2.3. Os complexos $\text{Ln}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	39
3.3. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível	42
3.3.1. Os complexos $\text{Ln}(\text{DPA})_3^{3-}$	42
3.3.2. Os complexos $\text{Ln}_2(\text{DONIC})_3$	44
3.3.3. Os complexos $\text{Ln}_2(\text{DAMIC})_3$	46
3.4. Espectros de emissão	48
3.4.1. Os espectros de emissão dos complexos com o íon Eu^{3+}	48
3.4.2. Os espectros de emissão dos complexos com o íon Tb^{3+}	56
3.4.3. Os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} e dos ligantes	60
3.5. Determinação do tempo de decaimento dos estados excitados	64
3.5.1. Decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+}	64
3.5.2. Decaimento dos níveis emissores $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} e do tripleto nos complexos do íon Gd^{3+}	70
3.6. Medidas de rendimento quântico	74
3.7. Discussão dos resultados teóricos	79
3.7.1. Geometria de coordenação	79
3.7.2. Espectro eletrônico	82
3.7.3. Parâmetros de intensidade das transições 4f-4f	83
3.7.4. Taxas de transferência de energia	85
3.7.5. Rendimento quântico teórico	87
3.8. Referências	89
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	90
4.1. Conclusões	90
4.2. Perspectivas	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Materiais utilizados na síntese dos complexos	25
Tabela 2.2	Solventes utilizados para dissolver os ligantes	26
Tabela 3.1	Dados analíticos dos complexos	32
Tabela 3.2	Principais frequências vibracionais do ligante DPA e dos complexos $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{DPA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	34
Tabela 3.3	Principais frequências vibracionais do ligante DONIC e dos complexos $\text{Ln}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	37
Tabela 3.4	Principais frequências do ligante DAMIC e dos complexos $\text{Ln}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	40
Tabela 3.5	Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção do ligante DPA e dos complexos $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ e $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$	42
Tabela 3.6	Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção do ligante DONIC e dos complexos $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ e $\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3$	44
Tabela 3.7	Posicionamento da banda máxima de absorção nos espectros do ligante DAMIC e dos complexos $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ e $\text{Tb}_2(\text{DAMIC})_3$	46
Tabela 3.8	Posicionamento dos máximos (nm) observados nos espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} a 300 e a 77 K	50
Tabela 3.9	Razão entre as intensidades ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, (η_{12}), nos complexos $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ e $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$	54
Tabela 3.10	Parâmetros experimentais de intensidade (Ω_2 e Ω_4)	55
Tabela 3.11	Posicionamento dos máximos (nm) observados nos espectros de emissão dos complexos de Tb^{3+} a 300 e a 77 K	56
Tabela 3.12	Níveis de energia dos estados tripletos dos ligantes nos complexos de Gd^{3+} e dos ligantes livres	61
Tabela 3.13	Tempos de vida (τ), taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e eficiência de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ e $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$	65
Tabela 3.14	Tempo de vida dos estados excitados nos complexos de Tb^{3+} e Gd^{3+}	70

Tabela 3.15	Coeficientes de reflexão e fluxo integrado de fótons (fótons/s) dos compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} e do salicilato de sódio	75
Tabela 3.16	Rendimentos quânticos de emissão (%) dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+}	77
Tabela 3.17	Posições dos estados singleto e tripleto teórico e experimental no complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	83
Tabela 3.18	Coordenadas esféricas dos nove átomos coordenados ao íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	84
Tabela 3.19	Parâmetros de intensidades calculados para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	85
Tabela 3.20	Taxas de transferência de energia no composto $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	87
Tabela 3.21	Rendimento quântico teórico a 300 K e 77 K, e rendimento quântico experimental a 300 K para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$.	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fórmulas estruturais dos ligantes utilizados	01
Figura 1.1	Representação esquemática do Efeito Antena	08
Figura 1.2	Diagrama de níveis de energia mostrando os possíveis processos de NIET em compostos de coordenação de íons lantanídeos	10
Figura 1.3	Interações dos potenciais H_O , H_C , H_{SO} e H_{CL} com os níveis de energia da configuração $4f^N$ do íon lantanídeo	14
Figura 2.1	Montagem utilizada na síntese dos complexos	26
Figura 3.1	Estrutura proposta para o dímero obtido com o ligante DONIC	32
Figura 3.2	Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido dipicolínico e dos complexos $Na_3Gd(DPA)_3 \cdot 6H_2O$, $Na_3Tb(DPA)_3 \cdot 9H_2O$ e $Na_3Eu(DPA)_3 \cdot 9H_2O$, obtidos em pastilha de KBr	35
Figura 3.3	Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido quelidônico e dos complexos $Gd_2(DONIC)_3 \cdot 7H_2O$, $Tb_2(DONIC)_3 \cdot 7H_2O$ e $Eu_2(DONIC)_3 \cdot 7H_2O$, obtidos em pastilha de KBr	38
Figura 3.4	Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido quelidâmico e dos complexos $Gd_2(DAMIC)_3 \cdot 12H_2O$, $Tb_2(DAMIC)_3 \cdot 15H_2O$ e $Eu_2(DAMIC)_3 \cdot 15H_2O$, obtidos em pastilha de KBr	41
Figura 3.5	Espectro de absorção do DPA no UV-visível	43
Figura 3.6	Espectro de absorção do complexo $[Eu(DPA)_3]^{3-}$ no UV-visível	43
Figura 3.7	Espectro de absorção do complexo $[Tb(DPA)_3]^{3-}$ no UV-visível	43
Figura 3.8	Espectro de absorção do DONIC no UV-visível	45
Figura 3.9	Espectro de absorção do complexo $Eu_2(DONIC)_3$ no UV-visível	45
Figura 3.10	Espectro de absorção do complexo $Tb_2(DONIC)_3$ no UV-visível	45
Figura 3.11	Espectro de absorção do DAMIC no UV-visível	47
Figura 3.12	Espectro de absorção do complexo $Eu_2(DAMIC)_3$ no UV-visível	47
Figura 3.13	Espectro de absorção do complexo $Tb_2(DAMIC)_3$ no UV-visível	47

Figura 3.14	Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ a 300 K	51
Figura 3.15	Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ a 77 K	51
Figura 3.16	Espectro de emissão do $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ a 300 K	52
Figura 3.17	Espectro de emissão do $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ a 77 K	52
Figura 3.18	Espectro de emissão do $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ a 300 K	53
Figura 3.19	Espectro de emissão do $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ a 77 K	53
Figura 3.20	Espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$, a 300 K	57
Figura 3.21	Espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$, a 77 K	57
Figura 3.22	Espectro de emissão do $\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3$, a 300 K	58
Figura 3.23	Espectro de emissão do $\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3$, a 77 K	58
Figura 3.24	Espectro de emissão do $\text{Tb}_2(\text{DAMIC})_3$, a 300 K	59
Figura 3.25	Espectro de emissão do $\text{Tb}_2(\text{DAMIC})_3$, a 77 K	59
Figura 3.26	Espectro de emissão do $\text{Gd}_2(\text{DONIC})_3$, a 77 K	61
Figura 3.27	Espectro de emissão do $\text{Gd}_2(\text{DAMIC})_3$, a 77 K	61
Figura 3.28	Espectro de fosforescência do ligante DPA	62
Figura 3.29	Espectro de fosforescência do ligante DONIC	62
Figura 3.30	Espectro de fosforescência do ligante DAMIC	62
Figura 3.31	Estrutura dos ligantes e energia dos estados tripleto dos ligantes observadas nos complexos obtidos com o íon Gd^{3+}	63
Figura 3.32	Espectros vibracionais dos complexos de Eu^{3+}	67
Figura 3.33	Curva de decaimento do $^5\text{D}_0$ do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ a 300 K	68
Figura 3.34	Curva de decaimento do $^5\text{D}_0$ do complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ a 300 K	68
Figura 3.35	Curva de decaimento do $^5\text{D}_0$ do complexo $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ a 300 K	68
Figura 3.36	Curva de decaimento do $^5\text{D}_0$ do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ a 77 K	69
Figura 3.37	Curva de decaimento do $^5\text{D}_0$ do complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ a 77 K	69
Figura 3.38	Curva de decaimento do $^5\text{D}_0$ do complexo $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ a 77 K	69

Figura 3.39	Curva de decaimento do 5D_4 do complexo $[Tb(DPA)_3]^{3-}$ a 300 K	71
Figura 3.40	Curva de decaimento do 5D_4 do complexo $Tb_2(DONIC)_3$ a 300 K	71
Figura 3.41	Curva de decaimento do 5D_4 do complexo $Tb_2(DAMIC)_3$ a 300 K	71
Figura 3.42	Curva de decaimento do 5D_4 do complexo $[Tb(DPA)_3]^{3-}$ a 77 K	72
Figura 3.43	Curva de decaimento do 5D_4 do complexo $Tb_2(DONIC)_3$ a 77 K	72
Figura 3.44	Curva de decaimento do 5D_4 do complexo $Tb_2(DAMIC)_3$ a 77 K	72
Figura 3.45	Curva de decaimento do estado tripleto no complexo $[Gd(DPA)_3]^{3-}$	73
Figura 3.46	Curva de decaimento do estado tripleto no complexo $Gd_2(DAMIC)_3$	73
Figura 3.47	Curva de decaimento do estado tripleto no complexo $Gd_2(DONIC)_3$	73
Figura 3.48	Espectro de emissão do salicilato de sódio	76
Figura 3.49	Espectro de reflectância do MgO	76
Figura 3.50	Níveis de energia dos estados tripletos dos ligantes nos complexos de Gd^{3+} e níveis emissores dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+}	78
Figura 3.51	Gráfico de q (rendimento quântico dos complexos de Tb^{3+}) x energia dos estados tripletos dos ligantes nos complexos de Gd^{3+}	78
Figura 3.52	Estrutura dos ligantes DPA, DONIC e DAMIC otimizadas pelo método AM1	80
Figura 3.53	Estrutura molecular do complexo $[Eu(DPA)_3]^{3-}$, obtida pelo modelo Sparkle	81
Figura 3.54	Espectro otimizado calculado do complexo $[Eu(DPA)_3]^{3-}$ comparado com o espectro experimental	82
Figura 3.55	Diagrama de níveis de energia dos estados excitados do ligante e do íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(DPA)_3]^{3-}$	86

INTRODUÇÃO

O estudo da coordenação de ligantes orgânicos a íons lantanídeos é sem dúvida uma das áreas mais estudadas da química inorgânica. Este enorme interesse se deve ao fato de que esses compostos podem atuar como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL), absorvendo radiação no ultravioleta e emitindo no visível [1]. Essa propriedade faz com que esses compostos apresentem diversas aplicações químicas e biológicas [2-8].

Dentre os diversos ligantes orgânicos que são utilizados na síntese de compostos de coordenação de íons lantanídeos, os ligantes tridentados derivados de ácidos dicarboxílicos, têm se destacado por apresentarem excelente luminescência [9].

Objetivando uma melhor compreensão dos fatores que influenciam a luminescência destes compostos, foi realizado um estudo experimental e teórico. Este estudo consiste na síntese, caracterização e determinação das propriedades espectroscópicas de complexos de íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes ácidos dicarboxílicos contendo três grupos de coordenação.

Os ligantes utilizados neste trabalho são: o ácido piridina-2,6-dicarboxílico (ácido dipicolínico, DPA – $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$), o ácido quelidônico (DONIC – $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6$) e o ácido 4-hidroxipiridina-2,6-dicarboxílico (ácido quelidâmico, DAMIC – $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_5$), os quais são ilustrados na figura 1.

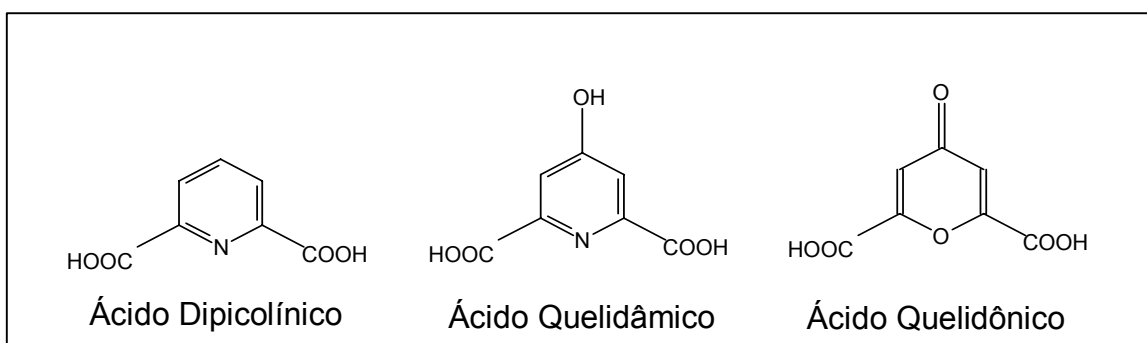


Figura 1. Fórmulas estruturais dos ligantes utilizados.

Neste trabalho, os compostos serão identificados pelas fórmulas gerais $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ para identificar os complexos $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{DPA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ln}_2(\text{L})_3]$ para os demais complexos (ligantes DAMIC e DONIC). Dentre os nove complexos obtidos, podemos destacar a síntese de dois complexos inéditos: $\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Deve-se ressaltar que as estruturas químicas do ácido quelidâmico e do ácido dipicolínico são similares e ambos ligantes quelidamato (DAMIC^{2-} ou DAMIC^{3-}) e dipicolinato (DPA^{2-}) se coordenam ao íon lantanídeo pelo átomo de oxigênio das duas carboxilas e pelo átomo de nitrogênio do anel piridínico. Com isso as espécies $\text{Eu}(\text{DPA})_3^{3-}$ e $\text{Eu}(\text{DAMIC})_3^{6-}$ apresentam propriedades estereoquímicas similares. Mas em solução aquosa neutra, o complexo do íon Eu^{3+} com o ácido quelidâmico existe na forma de uma mistura de equilíbrio das espécies $[\text{Eu}(\text{cda})_n(\text{Hcda})_{3-n}]^{(n+3)-}$ ($n = 0, 1$ ou 2) [10,11]. O ligante, aqui denominado DAMIC, também é conhecido como cda [10,11] ou chedam [12].

Dentro de um contexto interdisciplinar, esta pesquisa realizou-se na fronteira entre a química experimental e a química teórica, pelos grupos de Espectroscopia de Terras Raras e de Arquitetura Molecular do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE, utilizando uma estratégia baseada tanto em cálculos teóricos (determinação da geometria, posição e natureza dos estados excitados do ligante no complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, como também determinação do rendimento quântico de emissão deste composto), quanto em investigações experimentais (estudos das propriedades fotofísicas).

Esta dissertação consiste em quatro capítulos, onde descreveremos a síntese dos compostos de coordenação com os íons lantanídeos, bem como seus estudos espectroscópicos teóricos e experimentais.

- No primeiro capítulo, será apresentada a teoria que envolve o presente trabalho com a abordagem das propriedades apresentadas pelos íons lantanídeos e seus compostos de coordenação, como também a metodologia utilizada para obter os resultados teóricos.

- No segundo capítulo, serão apresentadas, a metodologia usada na síntese dos complexos e as técnicas envolvidas na parte experimental do trabalho.
- No terceiro capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados da síntese e caracterização dos complexos e o estudo espectroscópico teórico e experimental.
- No quarto e último capítulo, as conclusões e as perspectivas serão apresentadas.

Referências

- [1] J. -M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29, 1304, **1990**.
- [2] J. C. G. Bünzli, *Lanthanide Probes in Life*, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice, Elsevier, **1979**.
- [3] A. K. Saha, K. Cross, E. D. Kloszewski, D. A. Upson, J. L. Torner, R. A. Snow, C. D. V. Black and V. C. Desai, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11032, **1993**.
- [4] W. S. Xia, C. H. Huang, T. R. Cheng, L. B. Gan, X. S. Zhao e A. C. Yu, *J. Mater. Chem.*, 6 (9), 1493, **1996**.
- [5] S. B. Meshkova, Z. M. Topilonova, M. O. Lozinsky, L. S. Kudryavtseva e Y. E. Shapiro, *Acta Chimica Hungarica-Models in Chemistry*, 129, (3-4), 325, **1992**.
- [6] C. R. Roda, *J. Alloys Comp.*, 225, 534, **1995**.
- [7] G. F. de Sá, S. Alves Jr., B. J. P. da Silva, E. F. da Silva Jr., *Opt. Mater.* 11, 23, **1998**.
- [8] J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura e K. Nagai, *J. Appl. Phys.*, 35, 394, **1996**.
- [9] M. Latva, H. Takalo, V. M. Mikkala, C. Matescu, J. C. Rodríguez-Ubis e J. Kankare, *J. Lum.*, 75, 149, **1997**.
- [10] D. H. Metcalf, S. W. Snyder, J. N. Demas e F. S. Richardson, *J. Phys. Chem.*, 94, 7143, **1990**.
- [11] D. H. Metcalf, S. W. Snyder, J. N. Demas e F. S. Richardson, *J. Solid State Inorg. Chem.*, 28, 65, **1991**.
- [12] M. Devereux, M. McCann, V. Leon, V. McKee e R. J. Ball, *Polyhedron*, 21, 1063, **2002**.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos a síntese, caracterização e estudo espectroscópico de compostos de coordenação de íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) com os ligantes: ácido dipicolínico (DPA), ácido quelidônico (DONIC) e ácido quelidâmico (DAMIC), visando especificamente:

- Obter informações sobre efeitos de grupos substituintes na luminescência do íon lantanídeo (Eu^{3+} e Tb^{3+}).
- Determinar teoricamente a geometria do estado fundamental do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ usando o modelo Sparkle, cujo motivo para a escolha apenas desse complexo na determinação de sua geometria será discutida posteriormente.
- Determinar o rendimento quântico teórico do complexo de $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ e compará-lo com o valor determinado experimentalmente.

CAPÍTULO 1

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1. Os lantanídeos: considerações gerais

Os lantanídeos (Ln) formam uma série de 15 elementos, iniciando com o Lantânio (La), de número atômico 57, e terminando com o Lutécio (Lu), de número atômico 71. Os íons Ln^{3+} no estado fundamental, têm configuração eletrônica $\{\text{Xe}\} 4f^n$ ($n=0, 1, \dots, 14$), tanto no estado sólido como em solução.

Os lantanídeos (La-Lu), o escândio (Sc) e o ítrio (Y) fazem parte de um grupo de elementos conhecido por terras raras. O termo “terra rara” foi atribuído porque foram inicialmente encontrados na forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais que conhecemos como terras, tais como calcário e semelhantes.

Esses elementos não são escassos quando considerados em termos de abundância na crosta terrestre, pois o cério, uma das terras raras, é mais abundante do que o estanho (Sn), a prata (Ag), o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg), o antimônio (Sb), o tungstênio (W) ou a platina (Pt) [1].

Os elétrons 4f de um íon lantanídeo são blindados da vizinhança química pelos orbitais 5s e 5p preenchidos. Esse efeito de blindagem faz com que os níveis eletrônicos 4f sejam apenas ligeiramente afetados pelo campo ligante, conseqüentemente, esses íons trivalentes apresentam um comportamento semelhante ao íon livre, na maioria dos casos, tornando semelhantes muitas de suas propriedades químicas.

Alguns compostos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes orgânicos, quando excitados na região ultravioleta, via absorção pelo ligante, exibem um espectro de emissão com linhas estreitas que correspondem às transições 4f-4f no íon central. Este processo foi inicialmente investigado por Weissman [2] para descrever a forte luminescência de certos compostos de európio com ligantes orgânicos, sendo depois investigado por outros autores [3,4].

1.1.1. O efeito antena

Os compostos de íons trivalentes com ligantes orgânicos são chamados de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL), quando apresentam uma alta eficiência quântica de emissão. Nesses sistemas, a radiação pode ser absorvida pelo ligante, que atua como “antena”, a qual é transferida ao íon lantanídeo que então emite sua radiação característica no visível. Este processo é chamado de “efeito antena” (Figura 1.1) [5]. O processo de conversão de luz é regido pelas três seguintes etapas:

- i) Absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes que atuam como “antenas”, seguida de processos não-radiativos internos, populando assim os níveis excitados destas moléculas;
- ii) Transferência de energia (ΔE) do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon metálico;
- iii) Emissão de radiação característica no visível pelo íon metálico.

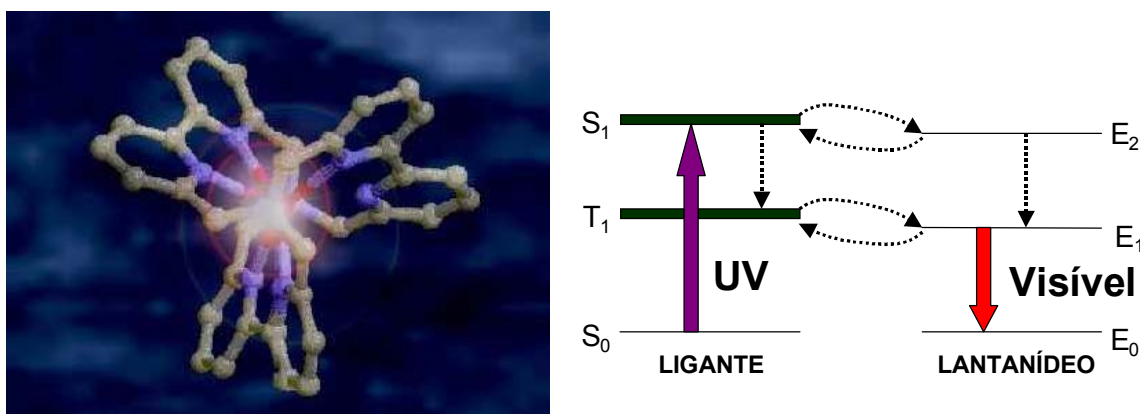


Figura 1.1. Representação esquemática do Efeito Antena: a radiação é absorvida pelo ligante e a energia eletrônica é transferida para espécie luminescente central.

1.1.2. Os lantanídeos e seus complexos de coordenação

As configurações $4f^N$ possuem níveis discretos de energia caracterizados pelo número quântico azimutal L , o número quântico de spin total S e o número quântico de momento angular total J ($|L-S| \leq J \leq L+S$), descritos pelo símbolo $^{2S+1}L_J$. O número J compõe um multiplete de degenerescência $2J+1$.

Quando um íon lantanídeo encontra-se num ambiente químico, os níveis de energia de J desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança ao redor do íon. Isto significa que o campo ligante nos íons lantanídeos atua quebrando a degenerescência contida no número quântico J . Esse é o conhecido efeito Stark, que depende da simetria ao redor do íon, sendo geralmente da ordem de 200 cm^{-1} em magnitude.

Na série lantanídica, as perturbações que atuam sobre as configurações $4f^n$ para remover suas degenerescências são colocadas na seguinte ordem:

Repulsão intereletrônica > acoplamento spin-órbita >> campo cristalino ≥ energia térmica.

1.1.3. Processo de Transferência de Energia Intramolecular

A luminescência exibida pelos íons lantanídeos trivalentes no visível, decorre de transições $4f-4f$ nesses íons.

As propriedades luminescentes fazem com que os íons lantanídeos tenham importantes aplicações, como por exemplo, eles podem ser utilizados em televisão a cores e lâmpadas “fluorescentes” tricromáticas [6,7].

Os complexos de íons lantanídeos também encontram aplicações como marcadores luminescentes em imunologia, em Ressonância Magnética Nuclear (imagens), em cromatografia gasosa, em cromatografia líquida de adsorção, em análises espectrofotométricas e como antioxidantes [8-10].

Um passo fundamental para um alto rendimento quântico de emissão em complexos de íons lantanídeos, o que faz com que eles sejam considerados sistemas moleculares conversores de luz, é a transferência de

energia entre ligantes e íon lantanídeo. Isto primeiro foi elucidado por Weissman [11].

Um esquema típico do diagrama dos níveis de energia que mostra os possíveis canais de transferência de energia é apresentado na figura 1.2 [12].

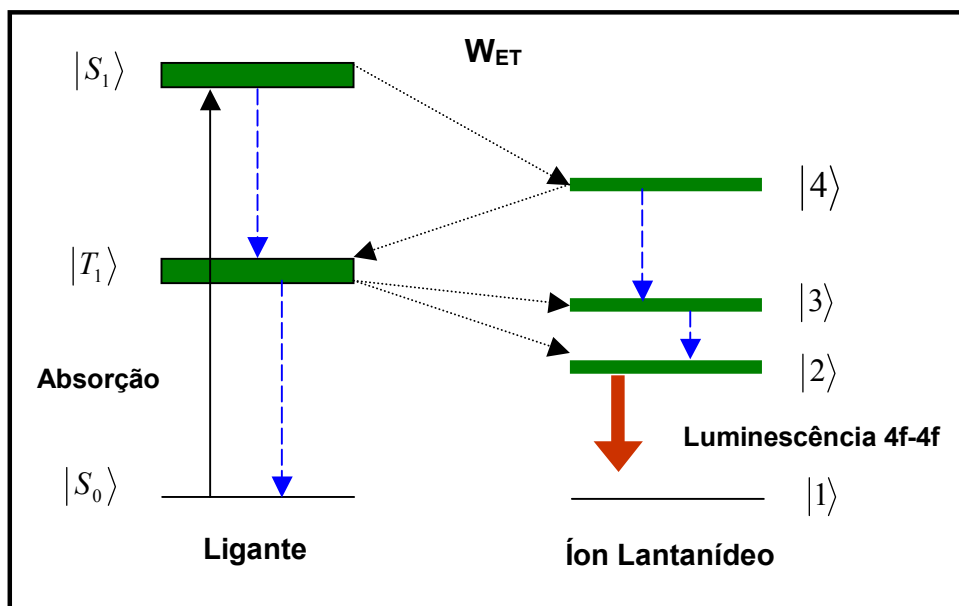


Figura 1.2. Diagrama de níveis de energia mostrando os possíveis processos de NIET em compostos de coordenação de íons lantanídeos. As setas tracejadas azuis indicam o decaimento não radiativo e as setas tracejadas pretas indicam a transferência de energia.

Depois da forte absorção pelo ligante de um estado singlete $|S_0\rangle$ para um estado $|S_1\rangle$, três processos de NIET “Nonradiative Intramolecular Energy Transfer” podem ocorrer através do qual o estado emissor 4f $|2\rangle$ pode ser populado. (i) O estado doador $|S_1\rangle$ transfere energia ao mais alto estado excitado 4f $|4\rangle$ que então decai não radiativamente populando finalmente o estado $|2\rangle$. (ii) O estado $|4\rangle$ transfere energia de volta ao estado tripleto do ligante $|T_1\rangle$, que então transfere energia aos estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$. (iii) O estado $|S_1\rangle$ decai não radiativamente para o estado $|T_1\rangle$ que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$. No caso dos íons trivalentes Eu^{3+} e Tb^{3+} , há evidências experimentais e teóricas de que o processo (iii) é dominante.

1.2. O Modelo Sparkle

O modelo chamado SMLC “Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes” [13] tem sido aplicado no grupo de arquitetura molecular do Departamento de Química Fundamental (UFPE) com o objetivo de calcular e prever propriedades espectroscópicas, tais como, posição de níveis excitados, singletos e tripletos e espectros eletrônicos de complexos de íons lantanídeos [14-17]. Com isso é possível construir equações de taxas, que envolvem mecanismos de transferência de energia, para determinar rendimentos quânticos e eficiência de luminescência para esses complexos [14-17].

Este modelo semi-empírico considera que os orbitais 4f dos íons lantanídeos não participam efetivamente da ligação química entre o íon e os átomos da primeira esfera de coordenação em ligantes volumosos [13]. O recobrimento entre os orbitais 4f do íon lantanídeo trivalente e os orbitais dos átomos dos ligantes é muito pequeno, conferindo à ligação química um grande comportamento eletrostático.

O modelo SMLC/AM1 “Austin Model 1” tem sido testado com geometrias experimentais conhecidas (dados cristalográficos) para vários complexos de Eu^{3+} com números de coordenação 7,8 e 9, fornecendo excelentes resultados [18].

1.2.1. Cálculo dos espectros eletrônicos

Para o cálculo dos espectros eletrônicos da parte orgânica dos complexos de Eu^{3+} foi utilizado o método INDO/S-CI “Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic-Configuration Interaction” [19]. Obtendo-se a geometria do estado fundamental através do SMLC/AM1, o sparkle é substituído por uma carga +3 e a estrutura eletrônica da parte orgânica do complexo com o íon Eu^{3+} é então calculada pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO, permitindo a obtenção dos níveis de energia e das forças de oscilador das transições [19] nos ligantes.

Os estados excitados singletos e tripletos e as forças do oscilador das transições singleto-singlete são obtidos através de uma interação de

configuração com todas as configurações simples (CIS) geradas dentro de um conjunto de orbitais moleculares virtuais. Este conjunto de orbitais utilizados no cálculo é aumentado até não se observar mudanças significativas nos espectros de absorção. Com os valores de energia dos níveis singletos e seus respectivos valores de força do oscilador é feito um ajuste da curva lorentziana possuindo largura de banda compatível com a dos espectros de absorção experimentais.

1.3. Teoria do Campo Ligante

O Hamiltoniano para um íon sob influência do campo ligante pode ser dado por

$$H = H_{IL} + H_{CL} \quad (1)$$

onde H_{IL} corresponde ao Hamiltoniano do íon livre e H_{CL} a interação promovida pelo campo ligante.

A interação responsável pelo efeito Stark dos níveis 4f é comumente escrita como [20]

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (2)$$

onde k pode assumir os valores 2, 4 e 6 e $q = -k, -k+1, \dots, k-1, k$. C_q^k são operadores tensoriais de Racah e B_q^k são parâmetros de campo ligante.

Como já foi dito anteriormente na seção 1.1.2, quando um íon lantanídeo encontra-se num ambiente químico, os níveis de energia de J desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança ao redor do íon. Isto significa que o campo ligante nos íons lantanídeos atua quebrando a degenerescência contida no número quântico J. Esse é o conhecido efeito Stark, em que o desdobramento dos níveis ocorre dependendo da simetria ao redor do íon.

A figura 1.3 apresenta as magnitudes das interações dos potenciais H_O , H_C , H_{SO} e H_{CL} com os níveis de energia da configuração $4f^N$ do íon lantanídeo. O Hamiltoniano do campo central, H_O , descreve as energias das diferentes

configurações eletrônicas para cada íon, dependendo unicamente dos números quânticos n_l que caracterizam uma configuração, equação (3).

$$H_o = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{ze^2}{r_i} \quad (3)$$

H_C representa a interação coulombiana entre pares de elétrons, num mesmo sistema multi-eletrônico e atua quebrando a degenerescência das configurações nos níveis ^{2S+1}L , equação (4) [21-23].

$$H_C = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

O H_{SO} , equação (5), representa o acoplamento entre o momento magnético do elétron e o campo magnético devido ao seu movimento em torno do núcleo. Este Hamiltoniano distingue as energias de cada nível J em torno de um termo $^{2S+1}L_J$.

$$H_{SO} = \sum_i \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (5)$$

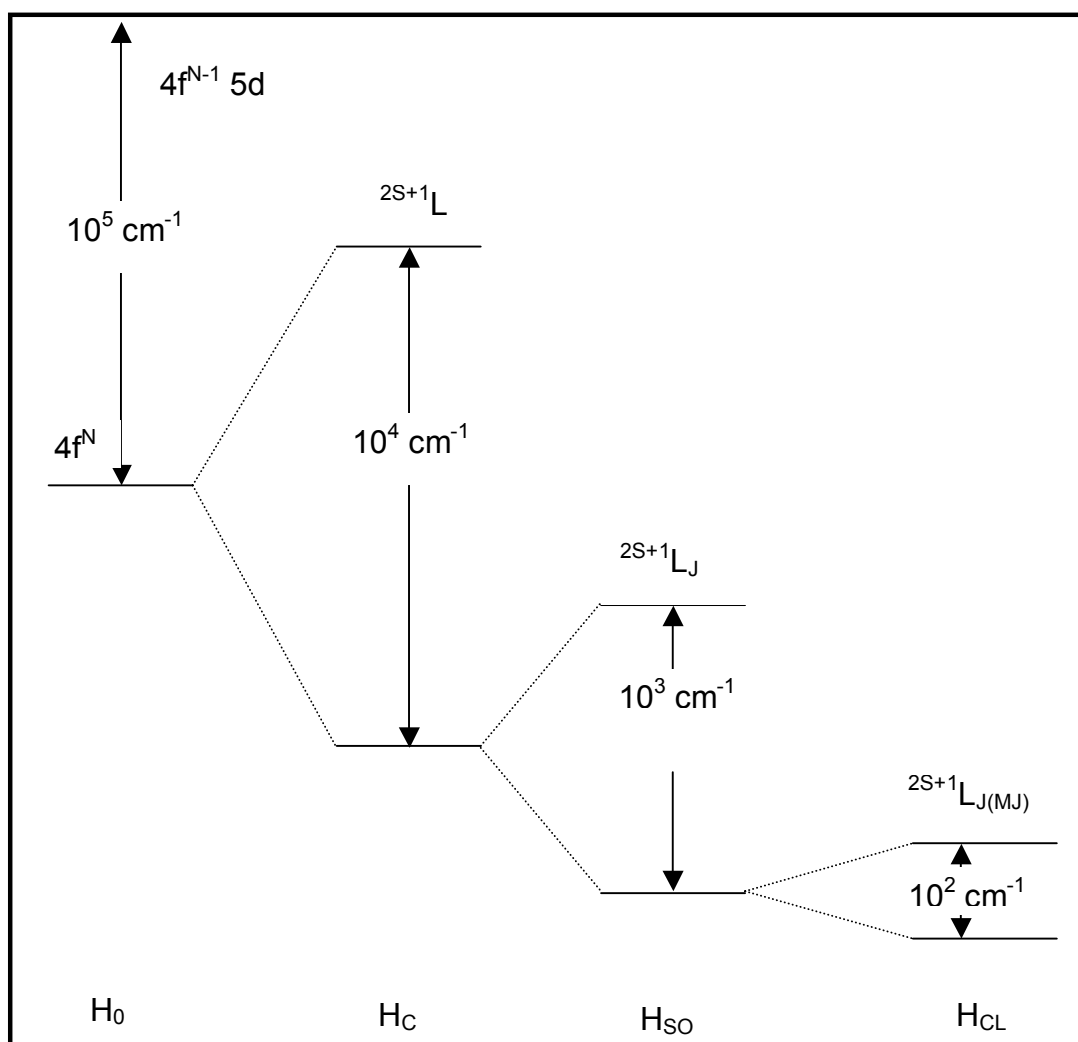


Figura 1.3. Interações dos potenciais H_0 , H_c , H_{so} e H_{cl} com os níveis de energia da configuração $4f^N$ do íon lantanídeo.

1.4. Transições radiativas e não-radiativas

As propriedades ópticas dos lantanídeos estão diretamente relacionadas com as transições 4f-4f na configuração eletrônica $4f^N$. Essas transições são proibidas por dipolo elétrico, mas são permitidas pelos mecanismos de quadrupolo elétrico, vibrônico, dipolo magnético e dipolo elétrico forçado [24]. O coeficiente de emissão espontânea de uma transição entre dois estados J e J' na configuração eletrônica $4f^N$ do íon lantanídeo é dado pela expressão

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2+2)}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (6)$$

onde ω é a frequência angular da transição $J \rightarrow J'$, e é a carga eletrônica, c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do meio, cujo valor, adotado em nossos cálculos foi de 1,5 e $\hbar$ é a constante de Planck-Dirac. As forças de dipolo elétrico e magnético, respectivamente, S_{ed} e S_{md} (em unidades de e^2), são dadas por

$$S_{ed} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle J' \| U^{(\lambda)} \| J \rangle^2 \quad (7)$$

onde as quantidades Ω_{λ} são os chamados parâmetros de intensidades [21,22] e

$$S_{md} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} \langle J' \| L + 2S \| J \rangle^2 \frac{1}{(2J+1)} \quad (8)$$

onde m é a massa do elétron. Os elementos de matriz reduzidos das equações (7) e (8) podem ser obtidos da literatura [26]. A expressão para força do oscilador é dada por

$$P_{J'J} = \frac{2J+1}{2J'+1} \frac{mc^2}{2\omega^2 e^2 n^2} A_{JJ'} \quad (9)$$

Os parâmetros de intensidades, Ω_λ , são relacionados às transições J-J', e podem ser determinados experimentalmente a partir de espectros de emissão (coeficiente de emissão de Einstein) ou espectros de absorção (força do oscilador) e teoricamente a partir de dados estruturais. O parâmetro de intensidade Ω_λ depende do ambiente químico e do íon lantanídeo, e teoricamente a expressão utilizada para determinar seu valor é dada por

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{tp} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)} \quad (10)$$

onde as quantidades $B_{\lambda tp}$ são expressas por

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (11)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^{N-1}5d$ e a configuração fundamental $4f^N$, σ_λ são fatores de blindagem, $\langle r^\lambda \rangle$ é igual a integral radial $\langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle$ e as quantidades $\theta(t, \lambda)$ são fatores numéricos característicos de cada íon. O primeiro termo à esquerda na equação (11) corresponde ao mecanismo por dipolo elétrico forçado, enquanto o segundo corresponde ao mecanismo por acoplamento dinâmico. A dependência geométrica e química dos $B_{\lambda tp}$ estão nos parâmetros γ_p^t e Γ_p^t que são dados por

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \quad (12)$$

e

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{1/2} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \quad (13)$$

onde os índices j denotam os ligantes, e g_j e α_j seus respectivos fatores de carga e polarizabilidades. O parâmetro ρ_j é a magnitude do recobrimento total entre as funções de onda dos ligantes e os orbitais 4f.

1.5. Taxa de transferência de energia

A taxa de transferência de energia ligante-íon lantanídeo tem sido estimada entre 10^5 e 10^{12} s^{-1} . Teoricamente, de acordo com a regra de ouro de Fermi e a aproximação de Born-Oppenheimer, a taxa de transferência é dada pela expressão:

$$W_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi' \phi | H | \psi \phi \rangle \right|^2 F \quad (14)$$

onde ψ e ϕ são estados eletrônicos inicial do íon lantanídeo e do ligante, respectivamente. Depois da transferência de energia, estas espécies são encontradas nos estados eletrônicos ψ' e ϕ . H é o Hamiltoniano de interação coulombiana e o fator dependente da temperatura, F , contém a soma sobre os fatores de Franck-Condon e a condição de ressonância energética apropriada. Uma expressão aproximada para este fator é [12]:

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (15)$$

onde γ_L é a largura de banda a meia altura do ligante e Δ é a diferença entre as energias dos estados doador e receptor envolvidos no processo de transferência de energia.

O Hamiltoniano H da equação (14) é separado em duas partes, uma correspondente a interação coulombiana direta e a outra a interação coulombiana de troca. As expressões relevantes para a taxa de transferência de energia considerando apenas o Hamiltoniano da primeira parte são dadas por [16]:

$$W_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (16)$$

que corresponde ao mecanismo dipolo- 2^{λ} pólo, com $\lambda = 2, 4$ e 6 , e

$$W_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)GR_L^6} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{e.d.} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (17)$$

que corresponde ao mecanismo dipolo-dipolo, também com $\lambda = 2, 4$ e 6 . Os fatores $\Omega_{\lambda}^{e.d.}$ são os parâmetros de intensidades da teoria de Judd-Ofelt; levam em consideração apenas as contribuições por dipolo elétrico forçado e γ_{λ} é dado por [16]

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda+1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 \quad (18)$$

onde σ_{λ} são os fatores de blindagem e $\langle r^{\lambda} \rangle$ é igual a integral radial $\langle 4f | r^{\lambda} | 4f \rangle$.

Se o Hamiltoniano da equação (14) tiver apenas o termo correspondente a interação de troca, W_{TE} pode ser expressa por

$$W_{TE} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2 (1 - \sigma_0)^2}{(2J+1)GR_L^4} F \langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2 \sum_m \left\langle \phi \left| \sum_k \mu_z(k) S_m(k) \right| \phi' \right\rangle^2 \quad (19)$$

onde S é o operador de spin total para o íon lantanídeo, μ_z é a componente z do operador de dipolo elétrico do ligante e S_m ($m=0\pm1$) é uma componente esférica do operador de spin. O termo σ_0 é o fator de blindagem com $\lambda = 0$.

1.6. Parâmetros de Intensidades e coeficiente de emissão espontânea

Os parâmetros experimentais de intensidades das transições $4f-4f$, Ω_2 e Ω_4 se baseiam na seguinte expressão da intensidade de emissão:

$$I = \hbar \omega A_{RAD} N \quad (20)$$

onde N é a população do nível emissor, $\hbar \omega$ a energia da transição e A_{RAD} é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein é dado pela expressão

$$A_{RAD} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left\langle {}^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2 \frac{1}{2J+1} \quad (21)$$

onde $\chi = n(n^2+2)^2 / 9$ é um fator de correção de Lorentz e n é o índice de refração do meio (igual a 1,5) e $J=2$ e 4 .

A transição permitida por dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é tomada como referência, e os elementos de matriz reduzidos, $\left\langle {}^5D_0 \left\| U^{(2)} \right\| {}^7F_J \right\rangle^2$, estão estabelecidos na referência [26], cujos valores são: $\left\langle {}^5D_0 \left\| U^{(2)} \right\| {}^7F_2 \right\rangle^2 = 0,0032$ e $\left\langle {}^5D_0 \left\| U^{(2)} \right\| {}^7F_4 \right\rangle^2 = 0,0023$.

1.7. Rendimento quântico de emissão

O rendimento quântico de emissão, q , pode ser definido como a razão entre as intensidades de luz absorvidas ou emitidas ou razão entre os números de fótons emitidos e absorvidos. A expressão para o valor de q é dada por:

$$q = \frac{A \eta_{5D_0}}{\Phi \eta_{S_0}} \quad (22)$$

onde η_{5D_0} e A são as populações e taxa radiativa total de emissão do nível 5D_0 , respectivamente e η_{S_0} e Φ é a população e taxa de absorção do nível singleto S_0 , respectivamente.

As populações dos níveis são obtidas de uma série de equações de taxas apropriadas do tipo:

$$\frac{d\eta_j}{dt} = -\left(\sum_{i \neq j} P_{ij}\right)\eta_j + \sum_{i \neq j} P_{ji}\eta_i \quad (23)$$

onde P_{ij} representa a taxa de transição de j para i e P_{ji} a taxa de transição de i para j . As equações de taxas constituem, portanto, um sistema de equações acopladas envolvendo taxas de transições e populações. No regime estacionário $d\eta_j/dt = 0$. As populações dos níveis também devem satisfazer a condição

$$\sum_j \eta_j = 1 \quad (24)$$

1.8. Tempo de vida da luminescência

As medidas de tempo de vida de decaimento de estados excitados fornecem informações sobre população do estado excitado, bem como os processos competitivos de decaimento radiativo e não-radiativo. O tempo de vida de luminescência de complexos com o íon lantanídeo (Ln^{3+}) é obtido usando-se a aproximação de um sistema de dois níveis. A variação da população do nível emissor com o tempo é dada por

$$\frac{d\eta_{\text{emissor}}}{dt} = -K_T \eta_{\text{emissor}} \quad (25)$$

onde η_{emissor} é a população do nível emissor. Usualmente, K_T é definido com sendo igual a $A_{\text{RAD}} + W_{\text{NR}}$. Integrando-se a equação (25), 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.

O tempo de decaimento τ de um estado excitado é constituído de componentes radiativas e não-radiativas

$$\tau^{-1} = A_T = A_{\text{RAD}} + W_{\text{NR}} \quad (26)$$

onde A_T é a taxa total de decaimento, e A_{RAD} e W_{NR} são as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, respectivamente.

1.9. Medidas de rendimento quântico

O rendimento quântico “q” de emissão, expresso em porcentagem é a razão entre o número de fótons emitidos por um certo estado e o número de fótons absorvidos pelo ligante. Seguindo o método desenvolvido por Bril e colaboradores nos laboratórios de pesquisa da Philips [27-29], o valor de q de uma amostra é determinado pela comparação com o rendimento do fósforo padrão, cujos rendimentos quânticos foram previamente determinados por métodos absolutos. O valor do rendimento quântico q_x de uma amostra é determinado de acordo com a equação:

$$q_x = \left[\left(\frac{1-r_p}{1-r_x} \right) \cdot \left(\frac{\Delta\Phi_x}{\Delta\Phi_p} \right) \right] \cdot q_p \quad (27)$$

onde q_p é o rendimento do fósforo padrão, r_p e r_x são as quantidades de radiação excitante refletida pelo padrão e pela amostra, respectivamente, $\Delta\Phi_p$ e $\Delta\Phi_x$ são os fluxos de fótons integrado para a amostra e para o padrão.

Os valores de r_p , r_x , $\Delta\Phi_p$ e $\Delta\Phi_x$ devem ser obtidos no mesmo comprimento de onda de excitação, mantendo-se constante a largura das fendas, a intensidade da lâmpada, a granulometria e a orientação geométrica do suporte.

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

1.10. Referências

- [1] J.R.F. Freitas, *A Nova Química* - Instituto Brasileiro de Difusão Cultural S.A., São Paulo, **1960**.
- [2] S.I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, 10, 214, **1942**.
- [3] G.A. Crosby, *Mol. Crystals*, 1, 37, **1996**.
- [4] G.F. Buono-Core, H. Li e B. Marciniaki, *Coord. Chem. Rev.*, 99, 55, **1990**.
- [5] J.M. Lehn, *Angew. Chem. Int.*, Ed. Engl, 29, **1990**.
- [6] M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman, *J. Lumin.*, 65, 227, **1995**.
- [7] O.A. Serra, E.J. Nassar, P.S. Calefi, I.L.V. Rosa, *J. Alloys Comp.* 838, 275, **1998**.
- [8] I. Hemmilä, *J. of Alloys Comp.*, 225, 480, **1995**.
- [9] M.J.M. Prata, A.C. Santos, C.F.G. Geraldies, J.J.P. Lima, *J. Inorg. Biochem.*, 79, 359, **2000**.
- [10] P. Maestro, *Materials "Today and Tomorrow" Rhône-Poulenc*, Ed. Paris, 301, **1991**.
- [11] Weissman S. I., *J. Chem. Phys.*, 10, 214-7, **1942**.
- [12] O. L. Malta, *J. Lumin.*, 71, 229, **1997**.
- [13] A.V.M.de Andrade; N.B. da Costa Jr.; A.M. Simas; G.F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.*, 227, 349, **1994**.
- [14] (a) de Andrade, A.V.M.; da Costa Jr., N.B.; Longo, R.L.; Malta, O.L.; Simas, A.M.; e de Sá, G. F., *Mol. Eng.*, 7, (1997) 293. (b) de Andrade, A.V.M.; da Costa Jr, N.B.; Simas, A.M.; e de Sá, G.F., *Quim. Nova*, 21, (1998) 51.
- [15] (a) Rocha, G.B.; de Mesquita, M.E.; Simas, A.M.; e de Sá, G.F., *Mater. Sci. Forum*, 315-3, (1999) 400. (b) Albuquerque, R.Q.; Rocha, G.B.; Malta, O.L.; e Porcher, P., *Chem. Phys. Lett.*, 331 (2000) 519. (c) Malta, O.L.; Brito, H.F.; Menezes, J.F.S.; Gonçalves e Silva, F.R.; Alves Jr, S.; Faria Jr, F.S.; e de Andrade, A.V.M., *J. Lumin.*, 75, (1997) 255. (d) (f) de Sá G.F.; Alves Jr, S.; da Silva, B.J.P.; e et al., *Opt. Mater.*, 11, (1998) 23. (e) Malta, O.L. e Gonçalves e Silva, F.R., *Spectrochim. Acta A*, 54, (1998) 1593.
- [16] G.F. de Sá; O.L. Malta; C.D. Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz e E. F. da Silva, *Coord. Chem. Rev.*, 196, 165, **2000**.
- [17] W. M. Faustino, G. B. Rocha, F. R. Gonçalves e Silva, O. M. Malta, G. F. de Sá e A. M. Simas, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1-3, 527, 245, **2000**.

-
- [18] A. V. de Andrade, N. B. da Costa Jr., R. L. Longo, O. L. Malta, A. M. Simas, G. F. de Sá, *Química Nova*, 21(1), 51, **1998**.
- [19] (a) J.E. Ridley e M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 32, 11, **1973**. (b) J.E. Ridley e M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 42, 11, **1976**. (c) M.C. Zerner, G.K. Loew, R.F. Kirchner e U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 589, **1980**. (d) M.C. Zerner, *ZINDO Manula*, QTP, University of Florida, Gainesville, FL, **1990**.
- [20] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Argonne National Laboratory.
- [21] The Theory of Atomic Spectra, E. U. Condon and G. H. Shortley, Cambridge University Press, **1935**.
- [22] Operator Techniques in atomic Spectroscopy, B. R. Judd, Mc Graw Hill, **1963**.
- [23] Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations, C. W. Nielsen and G. F. Koster, M. I. T. Press, Cambridge, **1964**.
- [24] R. D. Peacock, *Struct. Bond.* 22, 83, **1975**.
- [25] B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127, 750, **1962**.
- [26] W. T. Carnall, H. Crosswhite, *Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory.
- [27] A. Bril, W. De Jager-Vennis, *J. Res. Nat. Bureau Stand.* 80A, 401, **1976**.
- [28] A. Bril, W. De Jager-Vennis, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 396, **1976**.
- [29] W. De Jager-Vennis, A. Bril, *Philips J. Res.*, 33, 124, **1978**.

CAPÍTULO 2

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais Utilizados: Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados na síntese dos complexos e nas medidas de rendimento quântico experimental são apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Materiais utilizados na síntese dos complexos.

Reagentes/ Solventes	Procedência
Cloreto de Európio ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Aldrich
Cloreto de Térbio ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Aldrich
Cloreto de Gadolínio ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Aldrich
Ácido Dipicolínico (99%)	Aldrich
Ácido Quelidônico (98%)	Aldrich
Ácido Quelidâmico (97%)	Aldrich
Etanol Absoluto	Merck
Hidróxido de Sódio	Merck
Óxido de Magnésio	Merck
Salicilato de Sódio	Merck

2.2. Síntese dos complexos

A síntese dos complexos foi realizada num sistema idêntico ao que está apresentado na figura 2.1.

A seguir há uma breve descrição de como ocorreu a síntese dos complexos dos íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) com os ligantes DPA, DONIC e DAMIC.

2.2.1. Procedimento para a síntese dos complexos

Inicialmente, foi adicionado 1,0 mmol de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução etanólica ao balão de três bocas. Em seguida, 3,0 mmol do ligante foram dissolvidos em seu respectivo solvente (Tabela 2.2) e adicionados gota-a-gota

ao balão, através de um funil de adição. Após 30 minutos de refluxo, numa temperatura de 65 °C, uma solução etanólica de NaOH 0,1 mol/L foi adicionada gota à gota até atingir pH por volta de 6,0. Geralmente, logo após a neutralização da solução, ocorre a precipitação do complexo formado. Então, o refluxo permaneceu por mais quatro horas sob agitação. O precipitado obtido foi filtrado e lavado e depois seco a vácuo sob P_2O_5 a uma temperatura de 60 °C, durante quatro horas, e posteriormente permanecendo sob vácuo a temperatura ambiente, por mais 24 horas.

Tabela 2.2. Solventes utilizados para dissolver os ligantes.

Ligante	Solvente
Ácido dipicolínico	Etanol (aquecido)
Ácido quelidônico	Etanol (temperatura ambiente)
Ácido quelidâmico	Água (aquecida)

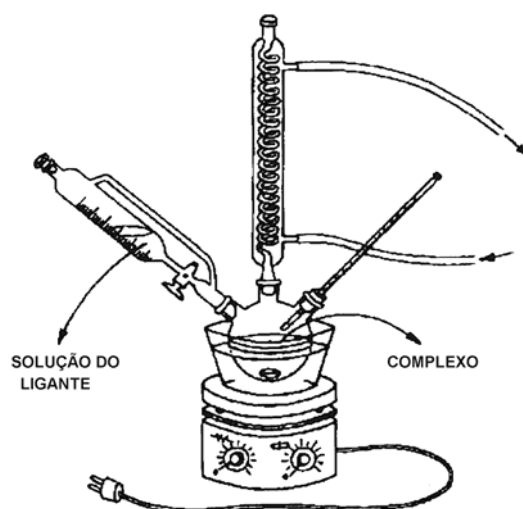


Figura 2.1. Montagem utilizada na síntese dos complexos.

2.3. Caracterização

2.3.1. Ponto de Fusão

A ação da temperatura sobre os complexos foi avaliada usando-se o aparelho digital Electrothermal modelo 9100. As medidas foram realizadas em tubos capilares de aproximadamente 1 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento.

2.3.2. Análise Elementar

A análise elementar de C, N e H foi realizada pelo Laboratório Microanalítico da Universidade de São Paulo e pela Central Analítica da Universidade Federal de Pernambuco.

2.3.3. Espectros de Absorção Eletrônica UV-visível

Os espectros de absorção no UV-visível, dos complexos e ligantes em solução com concentrações em torno de 10^{-5} mol/L, foram obtidos num espectrofotômetro Perkim Elmer modelo Lambda 6, operando com uma lâmpada de tungstênio, que abrange uma região de 800 a 340 nm, e com lâmpada de deutério, que abrange a faixa de 350 - 190 nm.

2.3.4. Espectros de Infravermelho

Os espectros vibracionais no infravermelho dos ligantes e complexos foram obtidos com o uso da técnica de pastilhas de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Bruker modelo IF66, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . A resolução espectral foi de 4 cm^{-1} .

2.3.5. Espectros de Emissão

Os espectros de emissão foram obtidos no laboratório de espectroscopia de terras-raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

As medidas dos espectros de emissão foram obtidas usando-se uma lâmpada de xenônio (150 W) para fazer a excitação num espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Ivon modelo U1000 de 1,0 m. A emissão dispersa foi detectada por uma fotomultiplicadora RCA C31034-02 refrigerada por um sistema Peltier. O registro e processamento do sinal foram feitos através de uma interface Spectralink ligada a um computador.

Todos os espectros foram obtidos com amostras sólidas dos complexos. As medidas de emissão para os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} foram realizadas a temperatura ambiente (300 K) e na temperatura do N_2 líquido (77 K). As medidas de emissão dos complexos de Gd^{3+} e dos ligantes (fosforescência) foram realizadas a 77 K.

Para a obtenção dos espectros a 77 K, as amostras sólidas foram colocadas numa cubeta de quartzo imersa em nitrogênio líquido num frasco Dewar com janela também de quartzo.

2.3.6. Medidas de Tempo de Vida

As medidas de tempo de vida dos níveis excitados $^5\text{D}_0$ (complexos de Eu^{3+}), $^5\text{D}_4$ (complexos de Tb^{3+}) e do tripleto do ligante (complexos de Gd^{3+}) foram realizadas na Universidade de São Paulo.

As curvas de decaimento dos níveis emissores foram registradas em um espectrofluorímetro SPEX Fluorolog F212 acoplado com um fosforímetro modelo 1934 D com lâmpada pulsada de xenônio de 150 W.

Os dados de emissão e excitação foram coletados a um ângulo de $22,5^\circ$ “front face” referente à luz incidente, em um espectrofluorímetro (SPEX-Fluorolog 2) com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se uma lâmpada de xenônio contínua de 450 W como fonte de excitação.

As medidas foram realizadas com amostras sólidas a temperatura ambiente e 77 K para os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} e apenas a 77 K para os complexos de Gd^{3+} .

2.3.7. Medidas de Rendimento Quântico

As medidas de emissão e reflectância, que foram posteriormente utilizadas para determinar o rendimento quântico de emissão dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , foram realizadas no Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os espectros de emissão foram obtidos mediante excitação com lâmpada de Xe-Hg (150 W), usando um espectrômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 com monocromadores duplos de 1,0 m. A emissão dispersa foi detectada por uma fotomultiplicadora RCA C31034-02 refrigerada por um sistema Peltier. O sinal fotodetector foi processado pelo sistema de aquisição de dados do Jobin Ivon Spectralink.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Aspectos Gerais

Os complexos de íons lantanídeos foram obtidos na forma de pó. Os compostos com o ligante ácido quelidônico (DONIC) apresentam uma coloração amarela, enquanto que os demais apresentam coloração branca. O ponto de fusão dos complexos ficaram em torno de 285 °C para o $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ e $\text{Ln}_2(\text{DONIC})_3$ e acima de 300 °C para os demais complexos, os quais não puderam ter uma avaliação da ação da temperatura sobre eles, uma vez que o equipamento opera no máximo a 300 °C. Todos os complexos obtidos são hidratados, tendo entre 6 e 15 moléculas de água. Os resultados da análise elementar estão em concordância com as formulações gerais indicadas na tabela 3.1.

Os complexos com o ácido quelidônico e ácido quelidâmico sugerem a existência de dímeros, o que foi possível identificar de acordo com os resultados da análise elementar. Até mesmo porque a proporção molar utilizada na síntese dos complexos foi de 1:3 (metal: ligante). Mas considerando que os complexos foram formados em solução, então possivelmente houve uma habilidade maior na formação das estruturas de dímeros, ou seja, obtivemos esses complexos numa proporção molar 2:3 (metal: ligante) e não tivemos a proporção desejada que era de 1:3.

Os complexos formados nessas condições de proporção molar e com NaOH no ajuste do pH poderiam ter favorecido que o íon sódio entrasse como contra-íon ao invés de um outro íon lantanídeo, o que para surpresa nossa não ocorreu em todos os casos.

Como os complexos foram obtidos em forma de pó, não foi possível obter a estrutura cristalográfica deles, mas a figura 3.1 mostra como poderia ser a estrutura do dímero obtido com o ligante DONIC. Vale ressaltar que não podemos afirmar que essa é a estrutura real de um dos dímeros obtidos nesse trabalho.

Vale ainda ressaltar que esses complexos estão sendo sintetizados novamente por uma aluna de iniciação científica, utilizando uma proporção molar de 2:3 (metal: ligante).

Tabela 3.1. Dados analíticos dos complexos.

Complexos	%C		%N		%H	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.
$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30,93	30,58	5,19	5,09	2,43	2,50
$\text{Na}_3\text{Tb}(\text{DPA})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	28,89	28,48	4,79	4,75	3,01	3,05
$\text{Na}_3\text{Gd}(\text{DPA})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	28,06	28,54	4,69	4,75	3,15	3,05
$\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25,19	25,82	-	-	2,29	2,05
$\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25,42	25,46	-	-	2,25	2,02
$\text{Gd}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25,65	25,54	-	-	2,01	2,33
$\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	23,67	23,71	4,05	3,95	3,09	3,10
$\text{Tb}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	22,31	22,28	3,30	3,71	3,19	3,45
$\text{Gd}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	22,04	22,34	3,59	3,72	3,61	3,46

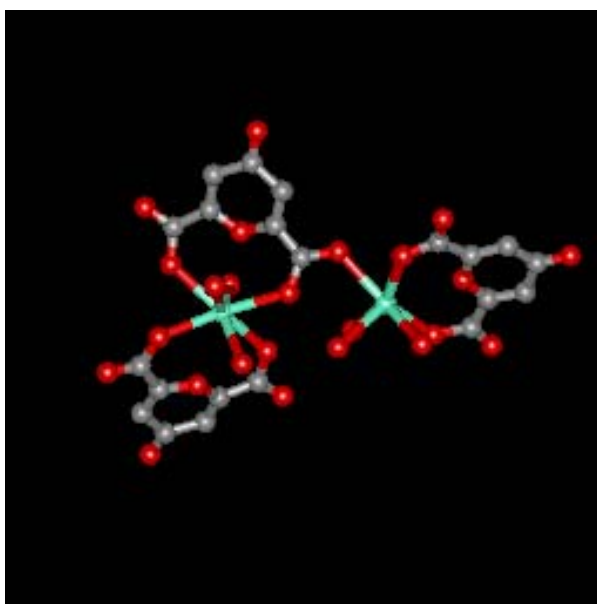


Figura 3.1. Estrutura proposta para o dímero obtido com o ligante DONIC.

3.2. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia vibracional de infravermelho é usada para facilitar a identificação dos grupos funcionais pertencentes a uma molécula, portanto, é uma das ferramentas mais importantes e de grande utilidade para a análise das estruturas dos compostos.

Neste trabalho a utilização da espectroscopia de infravermelho tem como objetivo investigar a possível coordenação dos ligantes ao íon lantanídeo, comparando os espectros vibracionais do ligante e dos complexos, e também verificar a presença de moléculas de água nos complexos de íons lantanídeos.

3.2.1. Os complexos $Na_3Ln(DPA)_3 \cdot nH_2O$

O espectro de infravermelho do ligante DPA foi estudado por Brzaska e Ozga [1]. A banda forte e larga observada em torno de 1699 cm^{-1} (Figura 3.2 e Tabela 3.2) é originária do estiramento assimétrico do grupo COOH e a banda na região de 1414 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico deste grupo.

Todas as bandas atribuídas ao grupo carboxila apresentam-se deslocadas nos complexos quando comparadas ao ligante livre DPA.

Nos espectros de infravermelho dos complexos (Figura 3.2 e Tabela 3.2) as bandas de vibrações assimétricas e simétricas do grupo OCO^- , aparecem em torno de $1624\text{-}1627\text{ cm}^{-1}$, e as bandas de vibrações simétricas deste grupo aparecem em torno de $1433\text{-}1437$ e $1392\text{-}1394\text{ cm}^{-1}$ indicando a coordenação dos oxigênios dos carboxilatos ao íon Ln^{3+} .

A banda associada ao estiramento CN mostrou-se ligeiramente deslocada para frequência mais baixa nos espectros dos complexos quando comparadas ao ligante livre e sugerindo a coordenação do átomo de nitrogênio do anel piridínico com o metal.

Nos espectros dos complexos, a presença das bandas situadas em torno de 3413 cm^{-1} é atribuída ao grupo OH, e sugere a existência de moléculas de água nos complexos. Os espectros dos complexos apresentam bandas bem semelhantes.

A banda que aparece em torno de 470 cm^{-1} nos espectros dos complexos está associada à ligação Ln-O [1].

Tabela 3.2. Principais frequências vibracionais do ligante DPA e dos complexos $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{DPA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (em cm^{-1})

DPA	$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{Tb}(\text{DPA})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{Gd}(\text{DPA})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Atribuições
1699,7				$\nu(\text{CO})$
	3413,5	3413,2	3412,4	$\nu(\text{OH})$
	1195,7-1152,0	1192,6-1151,3	1191,0-1151,3	$\sigma(\text{OH})$
1573,7	1627,6	1624,8	1626,4	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$
1414,1	1437,3-1394,0	1435,3-1393,4	1433,1-1392,6	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$
1299,7	1266,5	1270,0	1267,9	$\nu(\text{CN})$
993,6	923,8	923,6	922,5	$\nu(\text{CH})$
	470,9	470,6	470,5	$\nu(\text{Ln-O})$

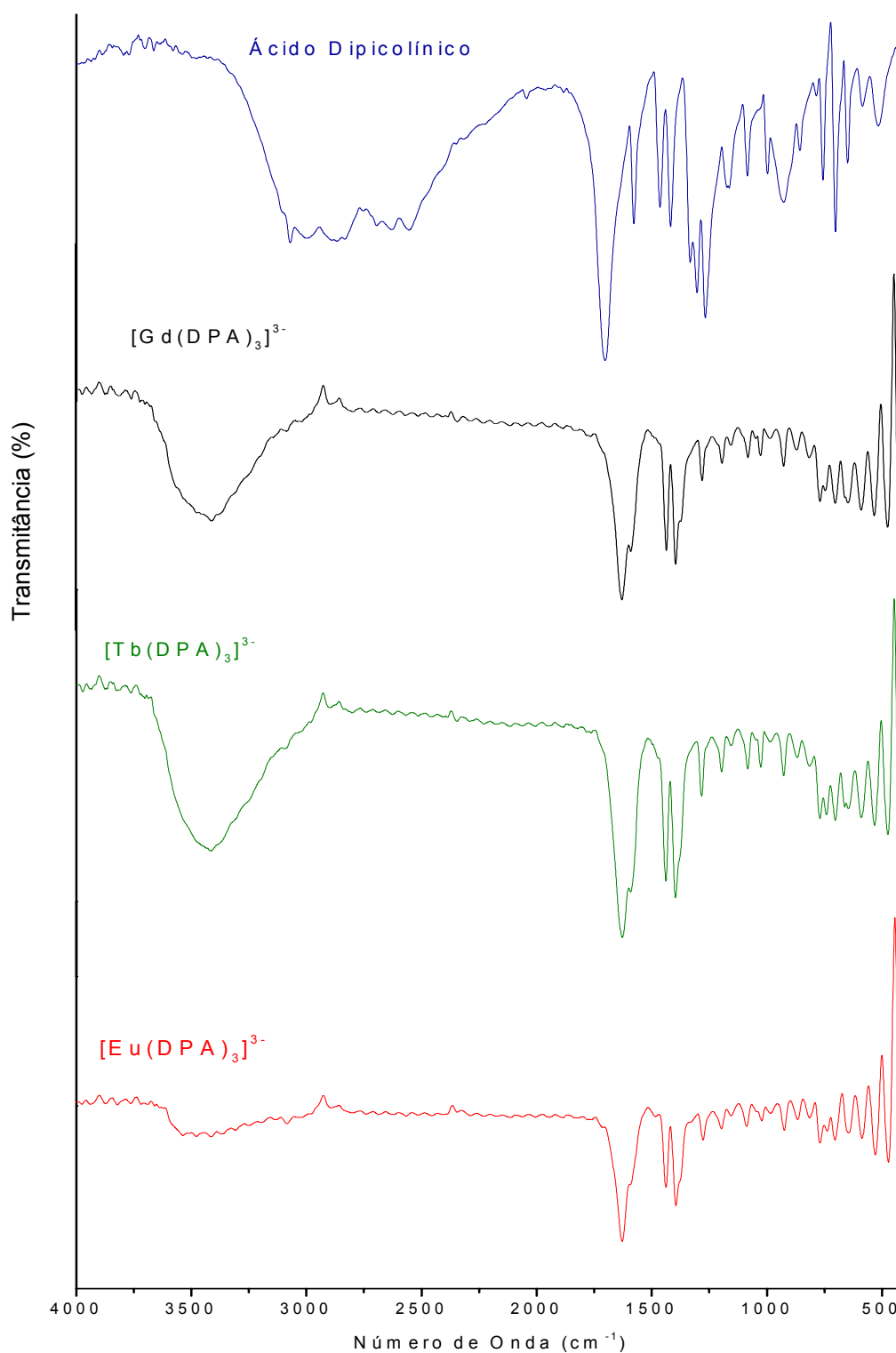


Figura 3.2. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido dipicolínico e dos complexos $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{DPA})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{DPA})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, obtidos em pastilha de KBr.

3.2.2. Os complexos $\text{Ln}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

No espectro do ligante ácido quelidônico o estiramento assimétrico do grupo COOH está em $1720,7 \text{ cm}^{-1}$ (Tabela 3.3 e Figura 3.3). Este modo vibracional não é observado no espectro dos complexos. Nos espectros dos complexos as bandas assimétricas e simétricas do grupo OCO^- , aparecem em torno de 1641 cm^{-1} e 1413 cm^{-1} (Figura 3.3). Essas bandas indicam que os íons Ln^{3+} estão coordenados pelos átomos de oxigênio do grupo carboxilato. De acordo com a literatura [2] o ligante DONIC provavelmente só coordena ao íon lantanídeo pelos átomos de oxigênio do carboxilato, ou seja, este ligante possivelmente é bidentado. Na realidade, não é possível afirmar que possa haver coordenação entre o átomo de oxigênio do anel deste ligante ao íon lantanídeo, uma vez que esses complexos só foram obtidos em forma de pó, tanto nesse neste trabalho como na literatura [2].

Foi feita uma tentativa de modelagem de um complexo de Eu^{3+} com o DONIC, considerando apenas a espécie $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$, através do modelo Sparkle, o qual mostrou que a distância entre o átomo de oxigênio do anel e o íon lantanídeo fica em torno de $3,16 \text{ \AA}$. Isso pode indicar que possivelmente não ocorre coordenação entre essas duas espécies.

O espectro do complexo $\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3$ apresenta uma banda em 3408 cm^{-1} proveniente do estiramento OH da água, enquanto que os espectros dos complexos $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ e $\text{Gd}_2(\text{DONIC})_3$ apresentam duas bandas em torno de 3495 cm^{-1} e 3067 cm^{-1} , também provenientes do estiramento OH da água, indicando assim a presença de água de coordenação nestes complexos.

Observa-se uma certa semelhança entre os espectros dos complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} .

Tabela 3.3. Principais frequências vibracionais do ligante DONIC e dos complexos $\text{Ln}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (em cm^{-1})

DONIC	$\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Atribuições
1720,7				$\nu(\text{C}=\text{O})$
	3360,7-3075,3	3408,0	3495,4-3067,7	$\nu(\text{OH})$
1583,0	1641,5	1641,5	1641,6	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$
1417,9	1413,4	1405,3	1422,1	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$

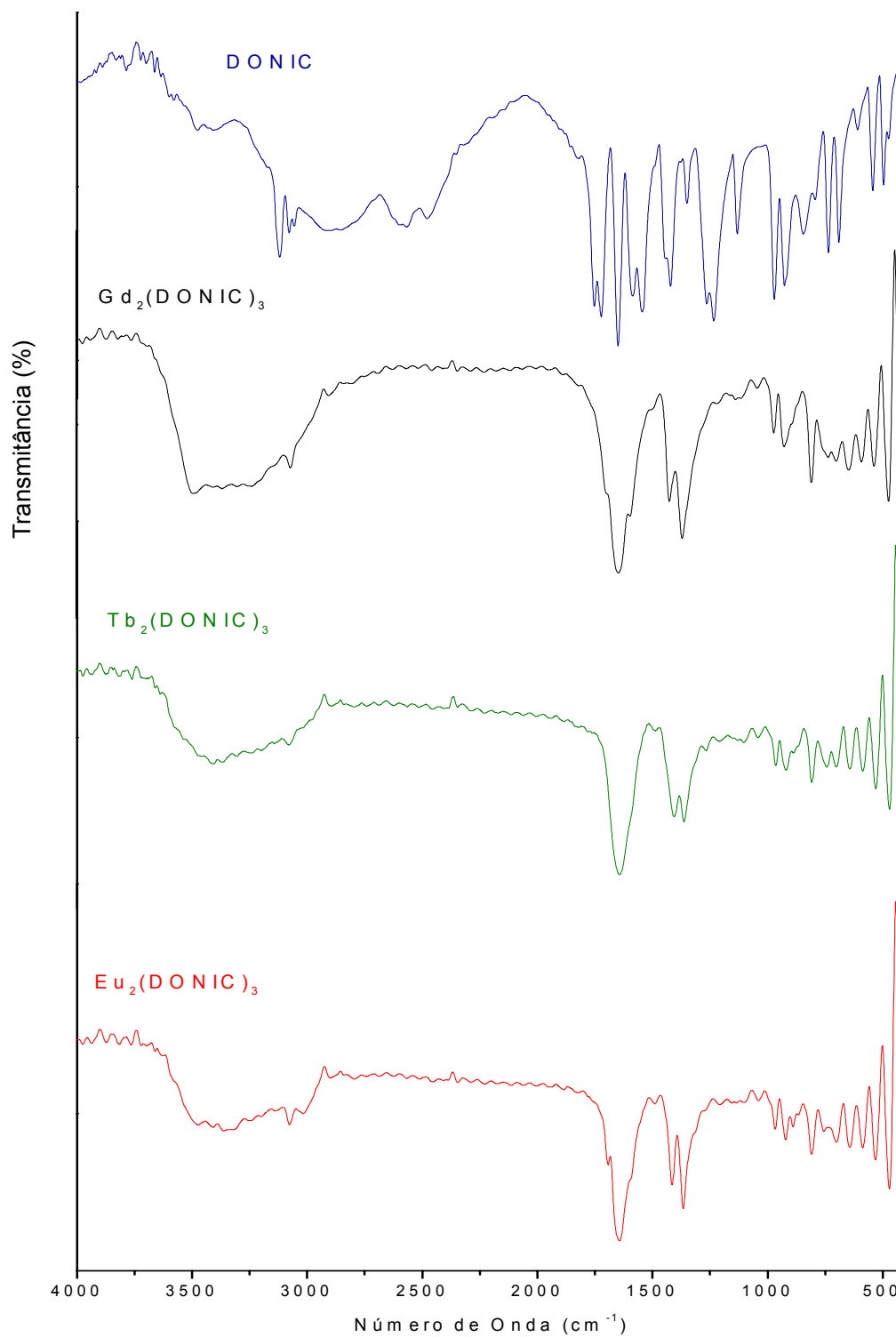


Figura 3.3. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido quelidônico e dos complexos $Gd_2(DONIC)_3 \cdot 7H_2O$, $Tb_2(DONIC)_3 \cdot 7H_2O$ e $Eu_2(DONIC)_3 \cdot 7H_2O$, obtidos em pastilha de KBr.

3.2.3. Os complexos $Ln_2(DAMIC)_3 \cdot nH_2O$

O espectro de infravermelho do ligante DAMIC (Figura 3.4) apresenta uma banda na região de $1720,8\text{ cm}^{-1}$ referente ao grupo COOH. Esta banda não aparece nos espectros dos complexos. As bandas assimétricas e simétricas do grupo OCO^- aparecem em torno de 1615 e 1389 cm^{-1} (Tabela 3.4). Essas bandas indicam que os íons Ln^{3+} estão coordenados pelos átomos de oxigênio do grupo carboxilato. O deslocamento da banda referente ao grupo CN nos espectros dos complexos, quando comparadas com a banda no espectro do ligante, é um indicativo que o ligante também está coordenado pelo átomo de N do anel piridínico. A estrutura química do ácido quelidâmico é similar a do ácido dipicolínico, e o ligante DAMIC se coordena ao íon lantanídeo de forma semelhante ao ligante DPA, ou seja, pelos dois oxigênios do carboxilato e pelo nitrogênio do anel piridínico [3,4].

No espectro de infravermelho do ácido quelidâmico, a absorção do estiramento OH (ligado) do anel piridínico aparece em 3445 cm^{-1} . A banda que aparece $3605,7\text{ cm}^{-1}$ é referente ao estiramento OH (livre).

Os espectros dos complexos (Figura 3.4) são bem semelhantes e apresentam uma banda na região em torno de 3440 cm^{-1} , proveniente do estiramento OH da água, indicando assim a presença de água de coordenação nestes complexos.

Tabela 3.4. Principais frequências do ligante DAMIC e dos complexos $\text{Ln}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (em cm^{-1})

DAMIC	$\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Tb}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	Atribuições
1720,8				$\nu(\text{CO})$
3445,1	3431,5	3448,7	3444,2	$\nu(\text{OH})$
1614,7	1610,9	1621,3	1618,8	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$
1395,8	1389,6	1389,8	1389,9	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$
1340,0	1258,8	1260,5	1260,1	$\nu(\text{CN})$
987,4	943,3	944,95	944,7	$\nu(\text{CH})$

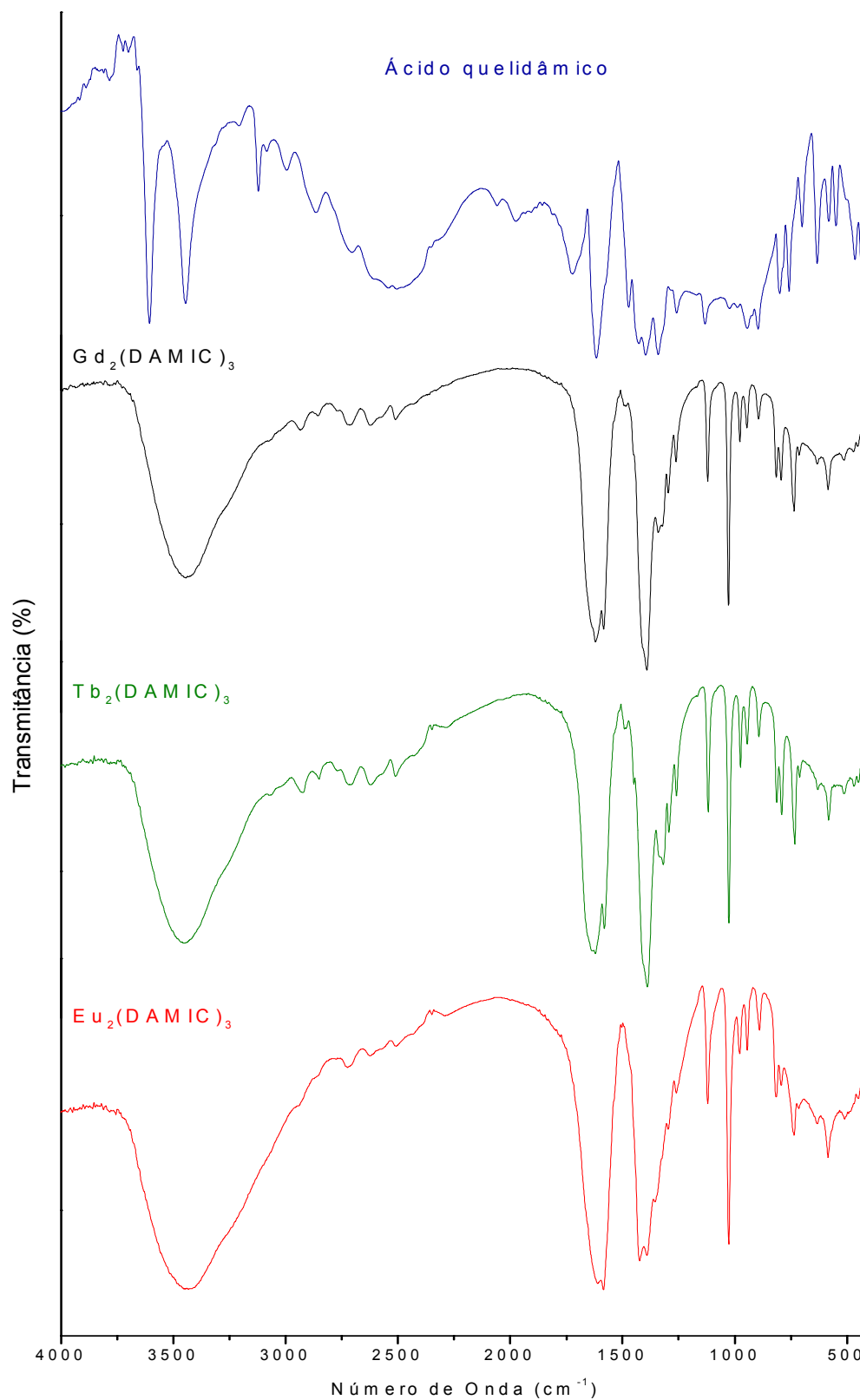


Figura 3.4. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido quelidâmico e dos complexos $\text{Gd}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, obtidos em pastilha de KBr.

3.3. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível

Os espectros de absorção no ultravioleta dos ligantes e dos complexos foram medidos em concentração em torno de 10^{-5} mol/L. Para a obtenção destes espectros, o DAMIC e os complexos $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$, e $\text{Ln}_2(\text{DAMIC})_3$ foram dissolvidos em água, o $\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3$, $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$, DPA e o DONIC foram dissolvidos em etanol, e o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ foi dissolvido em metanol.

3.3.1. Os complexos $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$

O espectro de absorção eletrônica do DPA, apresentado na figura 3.5, apresenta bandas de absorção em 223, 265, 270 e 277 nm. Essas bandas correspondem às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [5]. O espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ apresenta bandas em 220, 264, 272, 279 nm (Figura 3.6). No espectro do complexo $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$ (Figura 3.7), as bandas centradas em 270 e 277 nm no espectro do ligante, são ligeiramente deslocadas para maiores comprimentos de onda. A banda de absorção em 223 nm no espectro do ligante é ligeiramente deslocada para uma região de menor comprimento de onda no espectro do complexo $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$. O deslocamento dessas bandas é um indicativo de coordenação do ligante ao íon Tb^{3+} . O máximo de absorção observado para o DPA foi de 270 nm e para os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} com este ligante foi de 272 nm. A tabela 3.5 apresenta o posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção do ligante e dos complexos.

Tabela 3.5. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção do ligante DPA e dos complexos $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ e $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$.

Compostos	Região no UV (nm)
DPA	223, 265, 270, 277
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	220, 264, 272, 279
$[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$	221, 266, 272, 279

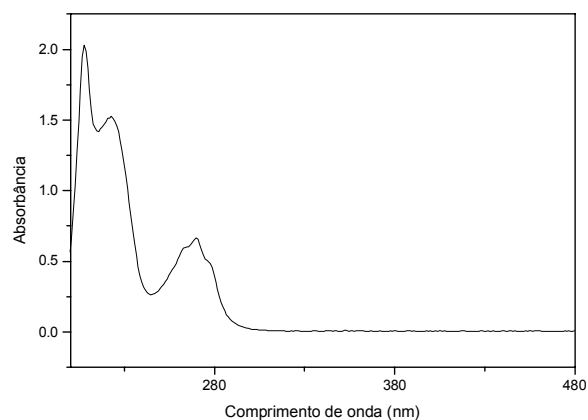


Figura 3.5. Espectro de absorção do ligante DPA no UV-visível, em etanol.

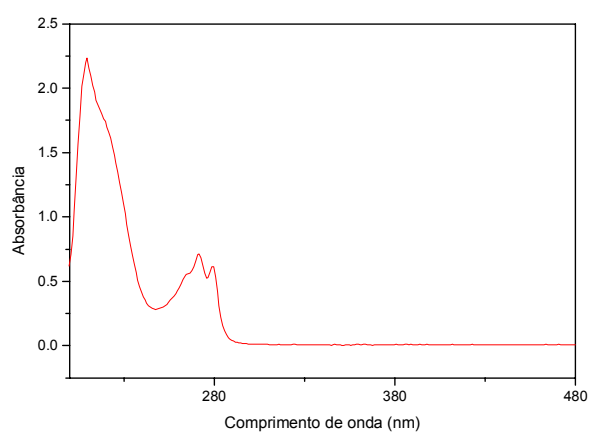


Figura 3.6. Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ no UV-visível, em metanol.

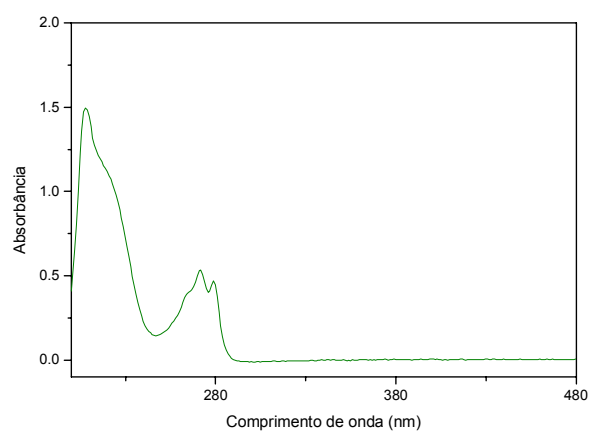


Figura 3.7. Espectro de absorção do complexo $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$ no UV-visível, em etanol.

3.3.2. Os complexos $Ln_2(DONIC)_3$

O espectro de absorção eletrônica do DONIC (Figura 3.8) apresenta duas bandas em 222 e 270 nm. O espectro de absorção eletrônica do complexo $Eu_2(DONIC)_3$ (Figura 3.9) apresenta bandas em 222 e 269 nm. A banda centrada em 270 nm no espectro de absorção do ligante está ligeiramente deslocada para uma região de menor comprimento de onda no espectro do complexo $Tb_2(DONIC)_3$ (Figura 3.10), onde os valores encontram-se na tabela 3.6. Esse deslocamento possivelmente é um indicativo da coordenação do ligante DONIC ao íon Eu^{3+} .

Tabela 3.6. Posicionamento das bandas observadas nos espectros de absorção do ligante DONIC e dos complexos $Eu_2(DONIC)_3$ e $Tb_2(DONIC)_3$.

Compostos	Região no UV (nm)
DONIC	222, 270
$Eu_2(DONIC)_3 \cdot 7H_2O$	223, 269
$Tb_2(DONIC)_3 \cdot 7H_2O$	222, 266

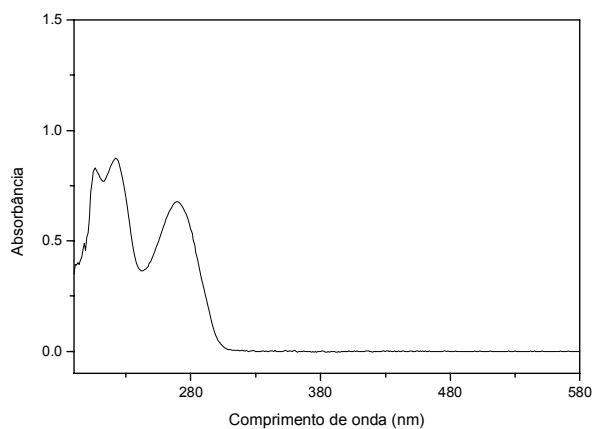


Figura 3.8. Espectro de absorção do ligante DONIC no UV-visível, em etanol.

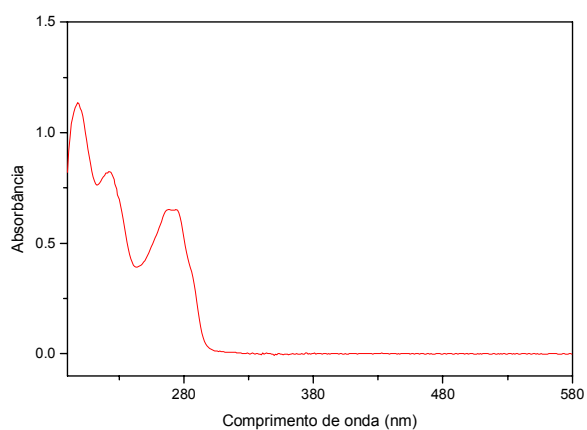


Figura 3.9. Espectro de absorção do complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ no UV-visível, em água.

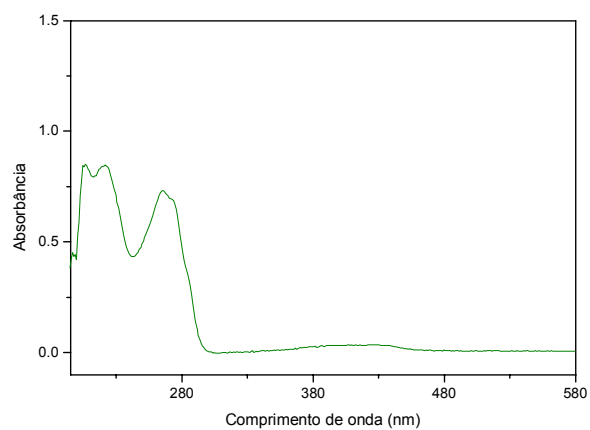


Figura 3.10. Espectro de absorção do complexo $\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3$ no UV-visível, em etanol.

3.3.3. Os complexos $Ln_2(DAMIC)_3$

O espectro de absorção no UV-visível do DAMIC (Figura 3.11) apresenta uma banda de absorção em 276 nm, que corresponde à transição eletrônica do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [6]. Essa banda encontra-se ligeiramente deslocada pra uma região de maior comprimento de onda nos espectros de absorção eletrônica dos complexos $Eu_2(DAMIC)_3$ (Figura 3.12) e $Tb_2(DAMIC)_3$ (Figura 3.13). O deslocamento dessas bandas é um indicativo da coordenação do íon lantanídeo trivalente ao ligante.

A tabela 3.7 apresenta o posicionamento das bandas máximas de absorção do ligante e dos complexos.

Tabela 3.7. Posicionamento da banda máxima de absorção nos espectros do ligante DAMIC e dos complexos $Eu_2(DAMIC)_3$ e $Tb_2(DAMIC)_3$.

Compostos	Região no UV (nm)
DAMIC	276
$Eu_2(DAMIC)_3$	278
$Tb_2(DAMIC)_3$	278

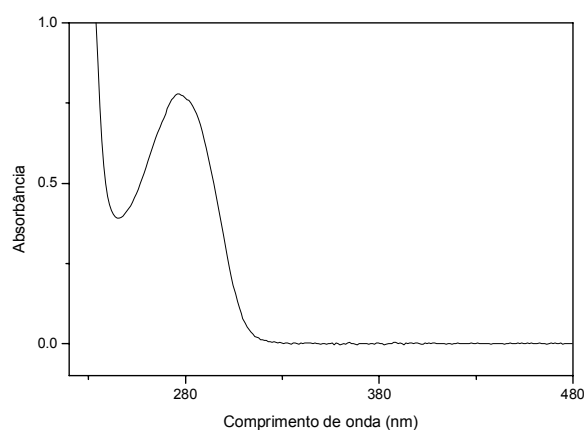


Figura 3.11. Espectro de absorção do ligante DAMIC no UV-visível.

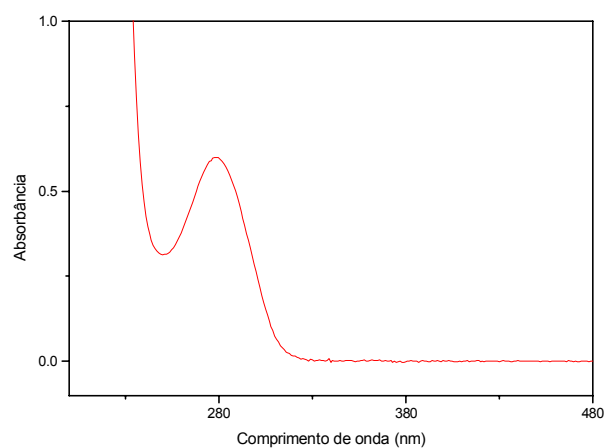


Figura 3.12. Espectro de absorção do complexo $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ no UV-visível, em água.

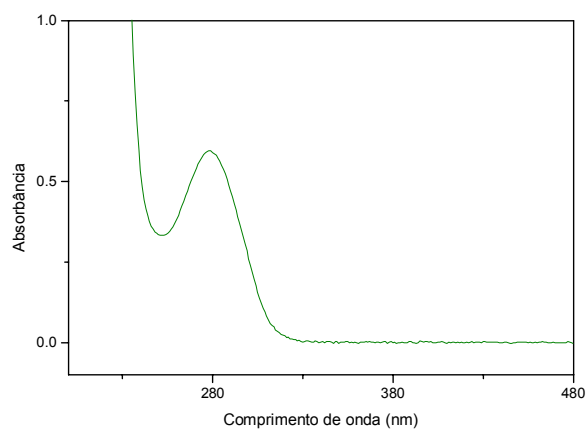


Figura 3.13. Espectro de absorção do complexo $\text{Tb}_2(\text{DAMIC})_3$ no UV-visível, em água.

3.4. Espectros de emissão

Devido à blindagem dos elétrons 4f pelos orbitais 5s e 5p preenchidos, os espectros de emissão dos íons lantanídeos apresentam linhas finas. Isso porque essa blindagem leva a um fraco acoplamento dos elétrons 4f com a vizinhança química. Serão discutidos a seguir os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} .

3.4.1. Os espectros de emissão dos complexos com o íon Eu^{3+}

Os espectros de emissão dos complexos apresentam as bandas características do Eu^{3+} devido às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). Geralmente a luminescência originada do nível $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_3$ são as mais fracas, enquanto que as mais intensas são associadas às transições para os níveis $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$ e $^7\text{F}_4$. Em nosso caso só iremos avaliar as transições observadas na região de 570 a 720 nm.

Os espectros de emissão dos complexos de európio foram obtidos através de excitação das amostras (sólidas) em 370 nm, observando um máximo de emissão em 616 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

A tabela 3.8 apresenta as posições dos máximos observados nesses espectros à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura do N_2 líquido (77 K).

Todos os espectros dos complexos de Eu^{3+} aparentemente apresentaram apenas um pico na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, possivelmente existe apenas um sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} . A presença dessa transição também indica que o íon Eu^{3+} nos complexos $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ e $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ está num ambiente de simetria baixa, podendo ocupar um sítio de simetria C_{nv} , C_n ou C_s .

Os espectros de emissão dos complexos de európio a 300 K e a 77 K são mostrados nas figuras 3.14 a 3.19. Nesses espectros a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi ampliada para melhor visualização.

Comparando-se os espectros do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ à 300 K e à 77 K notamos que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresenta apenas um pico de intensidade muito baixa, enquanto que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é bastante intensa,

apresentando três picos a temperatura ambiente e quatro a 77 K. Já a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresentou dois picos em ambas temperaturas. Entretanto, as linhas espectrais a 77 K ficaram bem mais resolvidas. Os dois picos apresentados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ para esse complexo apresentaram intensidade muito baixa nas duas temperaturas em que os espectros foram obtidos. Observa-se que os espectros são bem semelhantes, e que a simetria desse complexo provavelmente deve ser alta, pois a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é fraca e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ tem uma intensidade muito forte.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ aparentemente apresenta apenas um pico de baixíssima intensidade, porém, a 77 K esta linha é um pouco mais intensa do que a temperatura ambiente. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresenta dois picos a temperatura ambiente e três a baixa temperatura (77 K). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresenta três picos a temperatura ambiente e cinco a 77 K. Nota-se que os dois espectros obtidos nas temperaturas de 300 K e 77 K, são bem diferentes, e isto provavelmente indica que a simetria ao redor do íon Eu^{3+} mudou com o abaixamento de temperatura.

Para o complexo $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$, é observado apenas um pico de baixa intensidade a 77 e 300 K para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ são observados dois picos a temperatura ambiente e três a 77 K. Enquanto que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para esse complexo apresenta três picos a 300 K e cinco a 77 K. Nota-se uma certa diferença entre os espectros obtidos a 300 K e 77 K, o que provavelmente indica que ocorreu uma mudança na simetria do complexo com o abaixamento da temperatura.

Tabela 3.8. Posicionamento dos máximos (nm) observados nos espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} a 300 e a 77 K entre parênteses.

Complexos	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	581 (581)	593 (593)	616 (615)	650 (650)	688 (687)
		594 (594)	619 (616)	652 (651)	696 (695)
			620 (618)		700 (700)
			----- (619)		704 (703)
$\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$	580 (581)	591 (591)	613 (616)	650 (650)	689 (687)
		596 (592)	616 (617)	652 (652)	696 (689)
		----- (596)	620 (618)		705 (694)
			----- (620)		----- (697)
			----- (621)		----- (704)
$\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$	579 (580)	589 (591)	613 (613)	650 (650)	687 (688)
		598 (593)	616 (615)	653 (651)	699 (695)
		----- (595)	619 (616)	654 (654)	703 (699)
			624 (618)		
			----- (618)		

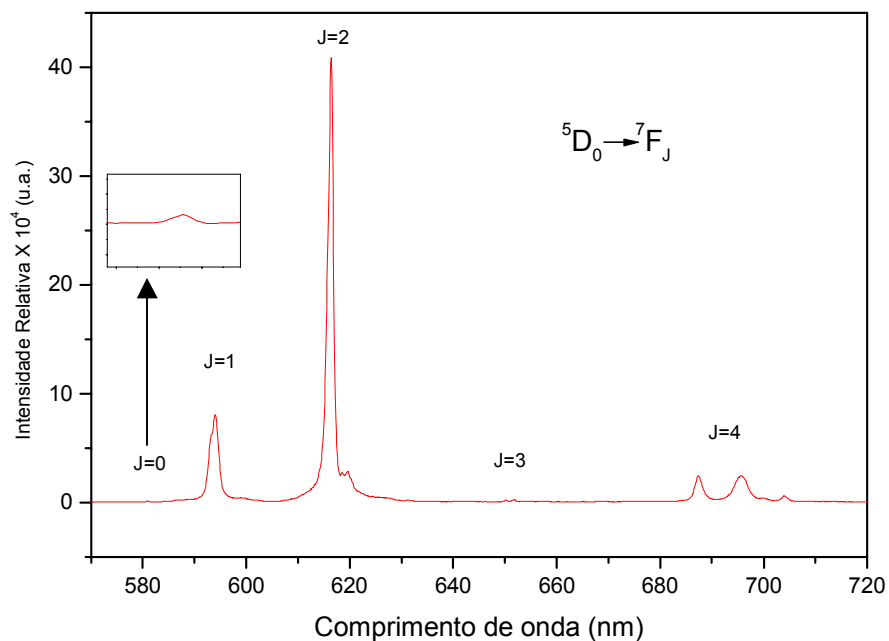


Figura 3.14. Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ a 300 K, com $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm. Para melhor visualização a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi ampliada.

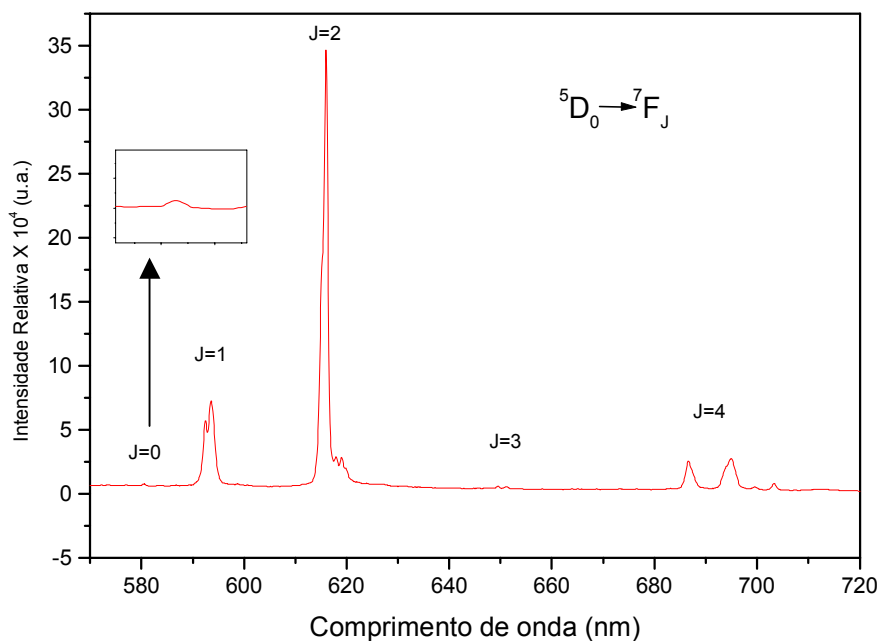


Figura 3.15. Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ a 77 K, com $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm. Para melhor visualização a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi ampliada.

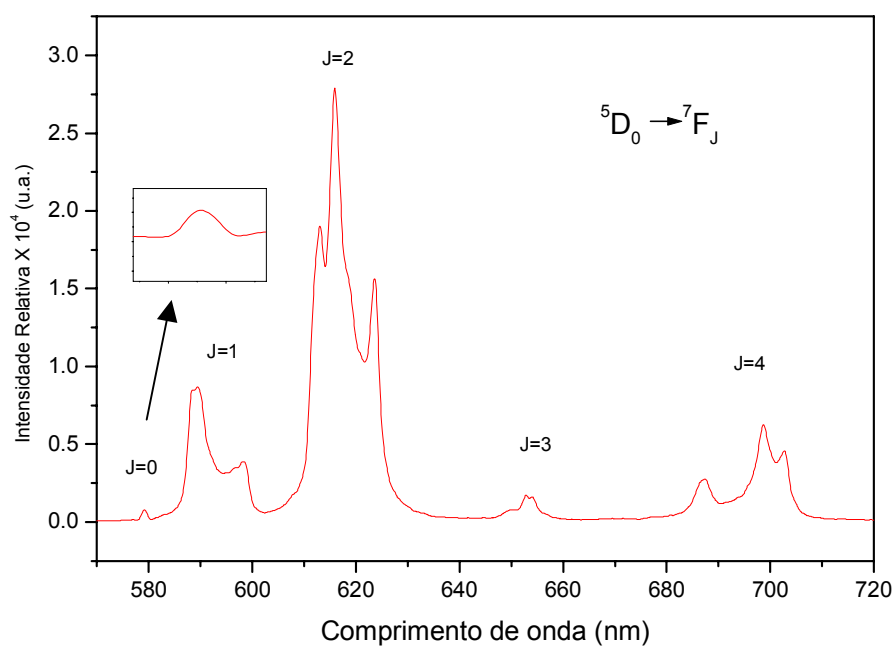


Figura 3.16. Espectro de emissão do $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ a 300 K, com $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm. Para melhor visualização a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi ampliada.

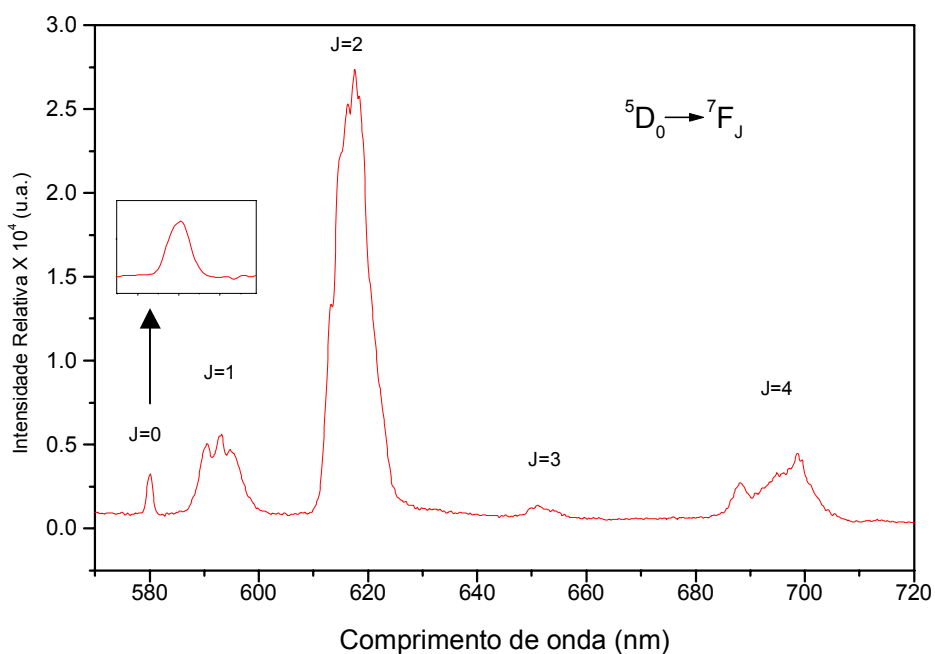


Figura 3.17. Espectro de emissão do $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ a 77 K, com $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm. Para melhor visualização a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi ampliada.

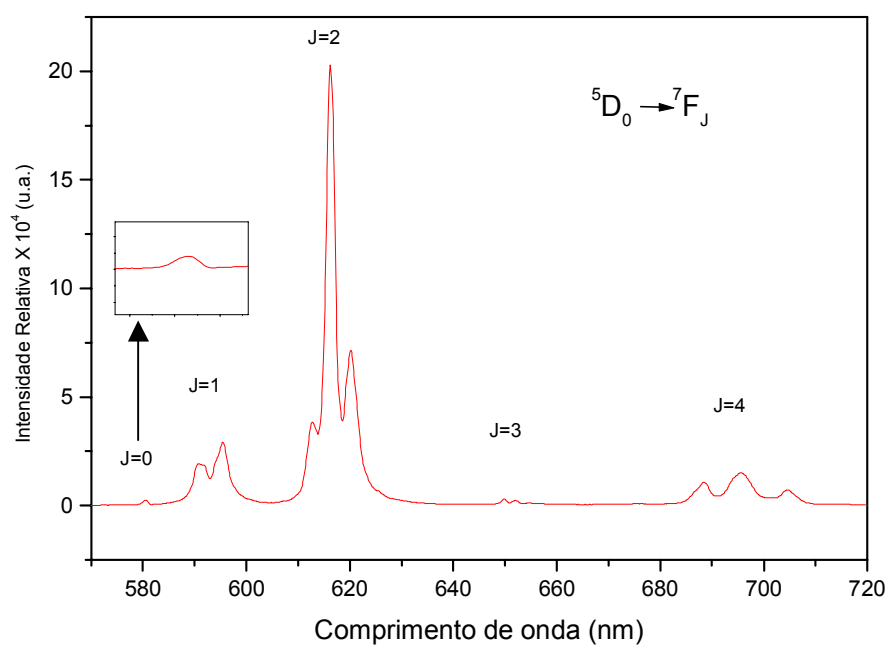


Figura 3.18. Espectro de emissão do $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ a 300 K, com $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm. Para melhor visualização a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi ampliada.

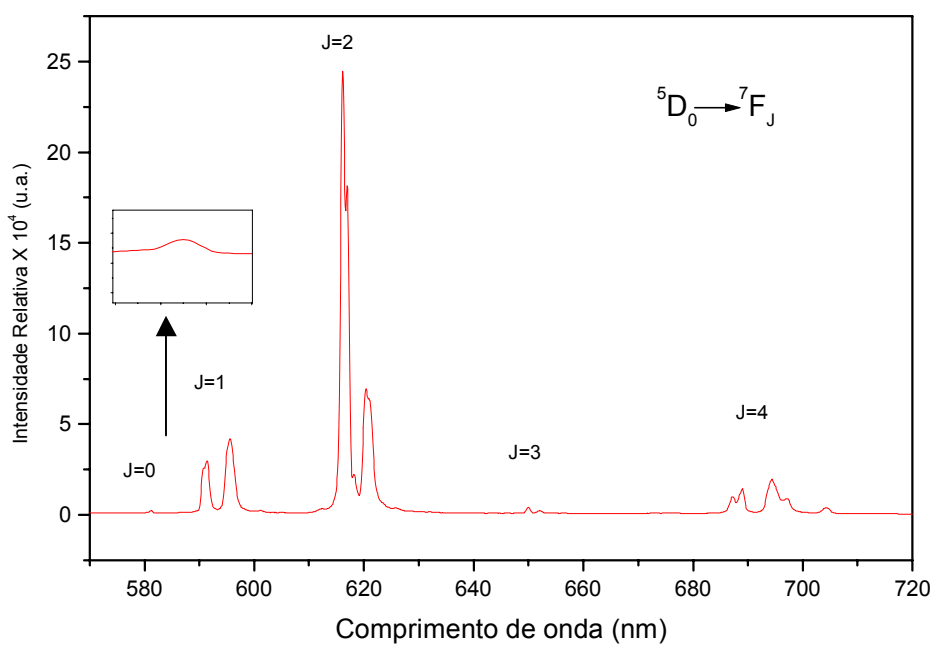


Figura 3.19. Espectro de emissão do $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ a 77 K, com $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm. Para melhor visualização a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi ampliada.

A influência da simetria do campo ligante nos espectros de emissão do európio pode ser inferida pela razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (η_{12}).

$$\eta_{12} = \frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1} \quad (28)$$

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é tomada como referência porque é fracamente afetada pelo campo ligante, uma vez que tem caráter de dipolo-magnético. Geralmente verifica-se nos complexos de Eu^{3+} que quanto maior o parâmetro η_{12} , menor é a simetria do complexo [7].

A tabela 3.9 apresenta os valores da razão η_{12} para os complexos de Eu^{3+} a temperatura ambiente e a 77 K. Esses valores foram obtidos integrando as áreas referentes às transições em questão.

Tabela 3.9. Razão entre as intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, (η_{12}), nos complexos $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ e $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$.

Complexo	η_{12} (300 K)	η_{12} (77 K)
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	4.06	2.96
$\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$	3,76	4.25
$\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$	4.64	4.10

De acordo com a tabela 3.9, nota-se que os valores da razão η_{12} a 77 K são menores para os complexos $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ e $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ do que aqueles a temperatura ambiente. Isso pode ser atribuído ao estreitamento das linhas para as medidas realizadas a 77 K. Porém, para o complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$, nota-se que o valor da razão aumenta a 77 K, o que indica que a simetria desse complexo ficou mais baixa nessa temperatura.

Os valores experimentais dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 foram obtidos a partir do espectro de emissão dos complexos de Eu^{3+} . Esses parâmetros são determinados usando-se as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente, tendo como referência à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ que é permitida por dipolo magnético. Os complexos de Eu^{3+} apresentaram valores de Ω_2 relativamente baixos quando comparados com alguns complexos com β -dicetonas [8], em que esses valores chegam até a serem mais do que o dobro dos valores aqui encontrados. Com isso pode-se dizer que os valores de Ω_2 obtidos neste trabalho sugerem que o íon Eu^{3+} está num ambiente químico não muito polarizável.

A tabela 3.10 apresenta os valores dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 a temperatura ambiente e 77 K.

Tabela 3.10. Parâmetros experimentais de intensidade (Ω_2 e Ω_4), em unidades de 10^{-20} cm^2 .

Complexos	Ω_2	Ω_4
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	6,125	3,545
$\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$	7,723	3,536
$\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$	6,391	3,484
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3- *}$	5,212	3,536
$\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3 *$	7,201	2,912
$\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3 *$	7,658	4,25

Os valores com asteriscos correspondem às medidas realizadas com temperatura de 77 K.

3.4.2. Os espectros de emissão dos complexos com o íon Tb^{3+}

Os espectros de emissão dos complexos $[Tb(DPA)_3]^{3-}$, $Tb_2(DONIC)_3$ e $Tb_2(DAMIC)_3$ foram obtidos através de amostras sólidas dos complexos a temperatura ambiente (300 K) e na temperatura do N_2 líquido (77 K). Para obtenção das medidas foi utilizada uma fenda de 2 mm e as amostras foram excitadas em 370 nm. Os espectros de emissão desses complexos são resultantes das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$, sendo a de maior intensidade a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Os espectros foram obtidos na região de 400 a 700 nm e são apresentados nas figuras 3.20 a 3.25.

Os complexos $[Tb(DPA)_3]^{3-}$ e $Tb_2(DAMIC)_3$ apresentaram máximo de emissão em 543 nm, enquanto que o complexo $Tb_2(DONIC)_3$ apresentou máximo de emissão em 544 nm referente a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

A tabela 3.11 apresenta as posições dos máximos observados nesses espectros à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura do N_2 líquido (77 K).

Tabela 3.11. Posicionamento dos máximos (nm) observados nos espectros de emissão dos complexos de Tb^{3+} a 300 e a 77 K entre parênteses.

Complexos	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$
$[Tb(DPA)_3]^{3-}$	489 (489)	544 (543)	579 (578)	622 (621)
	492 (493)	547 (544)	583 (579)	----- (623)
		550 (547)	587 (583)	
		----- (550)	592 (587)	
			----- (592)	
$Tb_2(DAMIC)_3$	488 (488)	543 (540)	580 (580)	622 (618)
	493 (492)	548 (542)	583 (583)	----- 621
	----- (493)	550 (543)	588 (587)	----- 622
		----- (545)	593 (593)	----- 623
		----- (548)		----- 625
		----- (550)		
$Tb_2(DONIC)_3$	489 (489)	543 (542)	583 (582)	622 (621)
		544 (544)	587 (588)	----- (619)
		----- (548)		

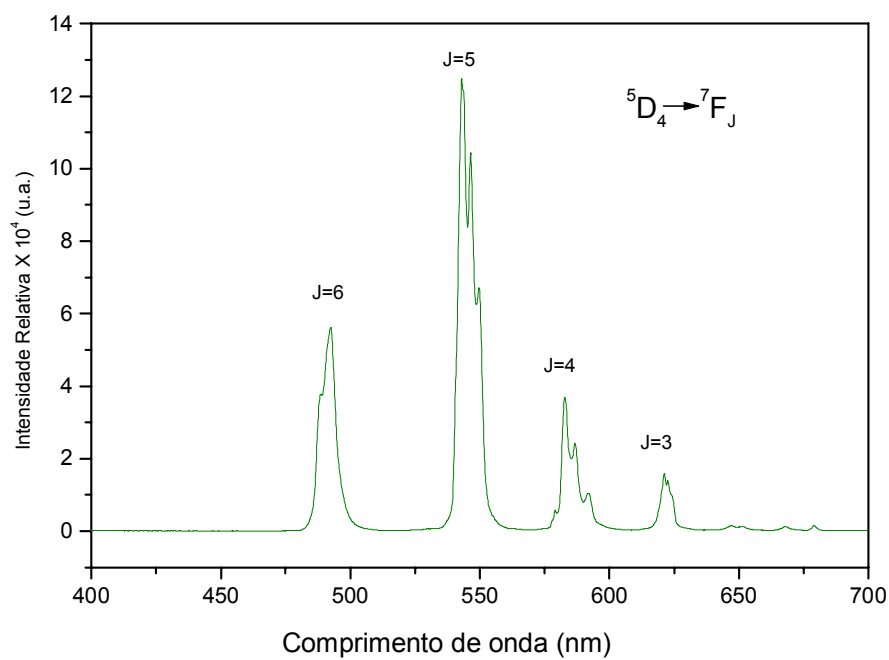


Figura 3.20. Espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$, a 300 K, com $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm.

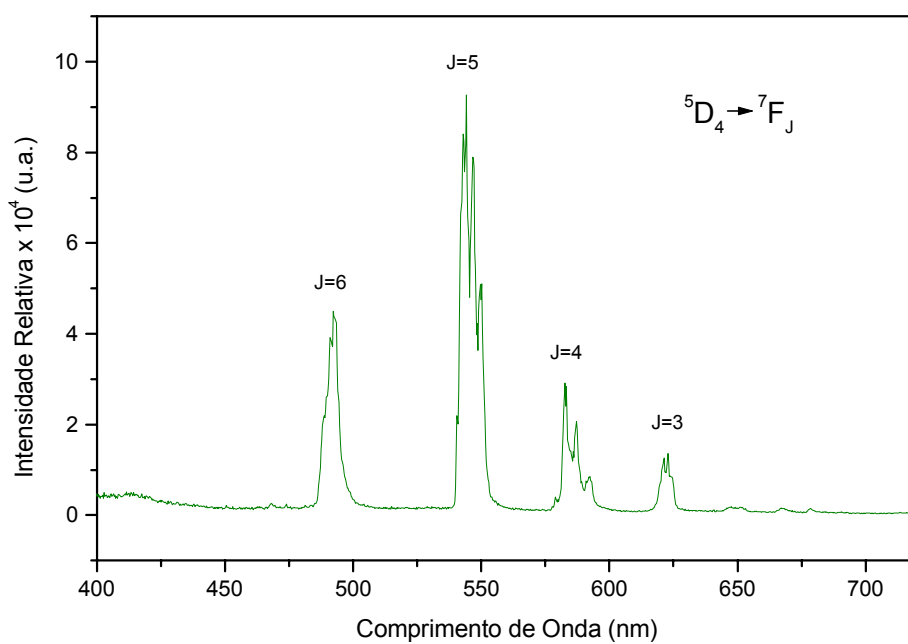


Figura 3.21. Espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$, a 77 K, com $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm.

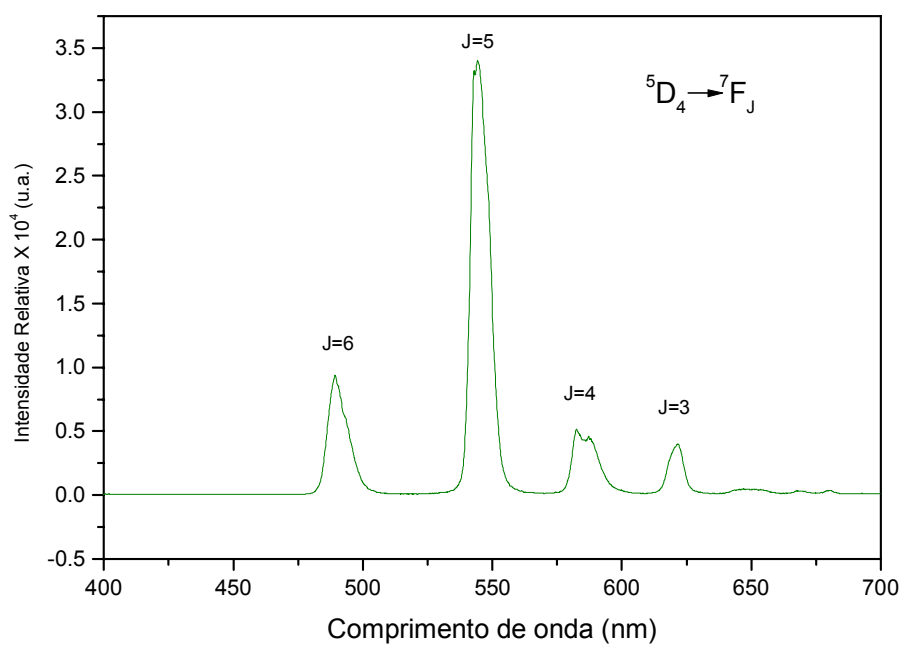


Figura 3.22. Espectro de emissão do $\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3$, a 300 K, com $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm.

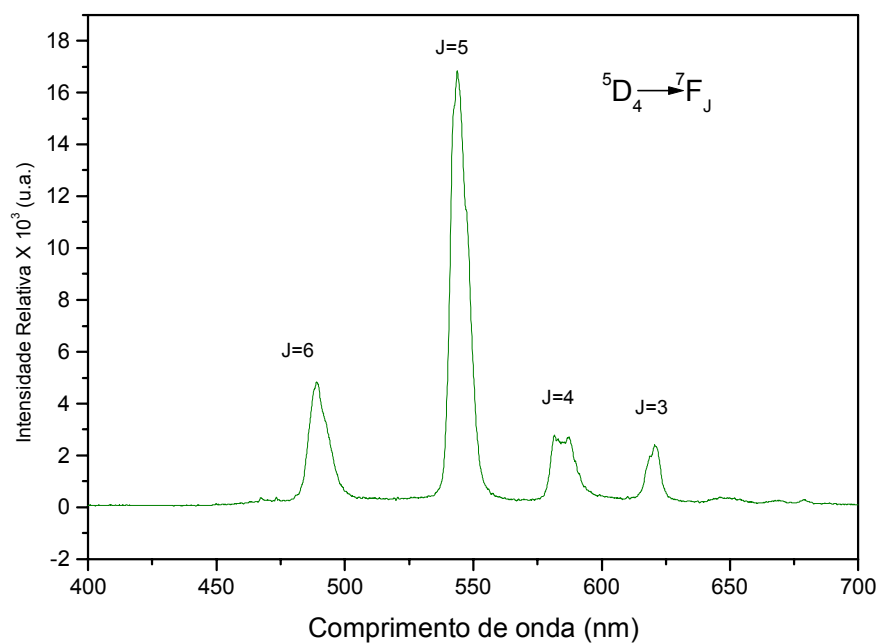


Figura 3.23. Espectro de emissão do $\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3$, a 77 K, com $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm.

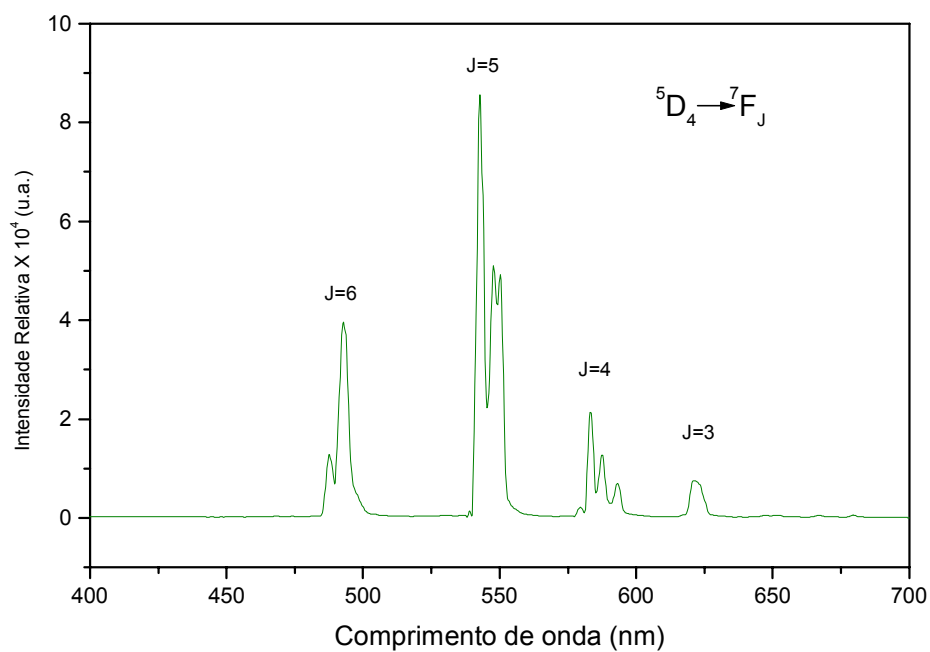


Figura 3.24. Espectro de emissão do $Tb_2(DAMIC)_3$, a 300 K, com $\lambda_{exc}=370$ nm.

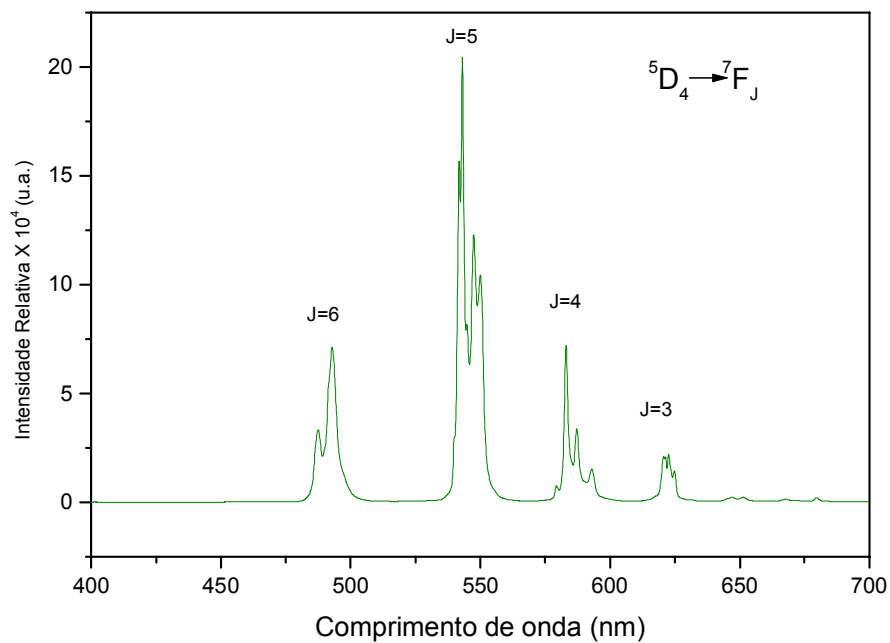


Figura 3.25. Espectro de emissão do $Tb_2(DAMIC)_3$, a 77 K, com $\lambda_{exc}=370$ nm.

3.4.3. Espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} e dos ligantes

Os espectros de emissão dos ligantes livres e dos complexos de gadolínio foram obtidos através de amostras sólidas na temperatura do N_2 líquido, 77 K.

Os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} foram excitados em 370 nm. As figuras 3.26 e 3.27 apresentam os espectros dos complexos $Gd_2(DONIC)_3$ e $Gd_2(DAMIC)_3$. A região espectral tanto para os complexos de gadolínio, quanto para os ligantes livres foi de 400 a 700 nm. Os espectros dos complexos de gadolínio apresentam bandas provenientes dos ligantes, isto porque os níveis de energia do Gd^{3+} são geralmente mais altos em energia do que os níveis de energia do ligante, e também porque no ligante a força do oscilador é bem maior do que no íon Gd^{3+} . Dessa forma não ocorre transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo.

As bandas centradas em 477 nm no $Gd_2(DONIC)_3$, 464 nm no $Gd_2(DAMIC)_3$ e 412 nm no $[Gd(DPA)_3]^{3-}$ são atribuídas a emissão do estado tripleto de mais baixa energia localizado nos ligantes (Tabela 3.12). Todos os estados tripletos excitados estão localizados acima dos níveis emissores dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Os espectros de fosforescência dos ligantes DPA e DONIC foram excitados em 310 nm, enquanto que o ligante DAMIC foi excitado em 350 nm. Os espectros foram obtidos através das amostras sólidas dos ligantes. A tabela 3.12 também mostra as posições dos níveis tripletos dos ligantes livres. Comparando-se com as posições dos tripletos obtidos nos espectros dos complexos com Gd^{3+} com as do ligante livre, nota-se que há um deslocamento nas bandas dos espectros de Gd^{3+} para uma região de maior energia, sendo isso um indicativo de coordenação do ligante ao íon metálico. As figuras 3.30-3.32 apresentam os espectros de fosforescência dos ligantes DPA, DONIC e DAMIC.

Tabela 3.12. Níveis de energia dos estados tripleto dos ligantes nos complexos de Gd^{3+} e dos ligantes livres.

Complexos	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	Ligante	λ (nm)	E (cm ⁻¹)
$[Gd(DPA)_3]^{3-}$	412	24272	DPA	431	23202
$Gd_2(DAMIC)_3$	464	21413	DAMIC	525	19048
$Gd_2(DONIC)_3$	477	20964	DONIC	494	20243

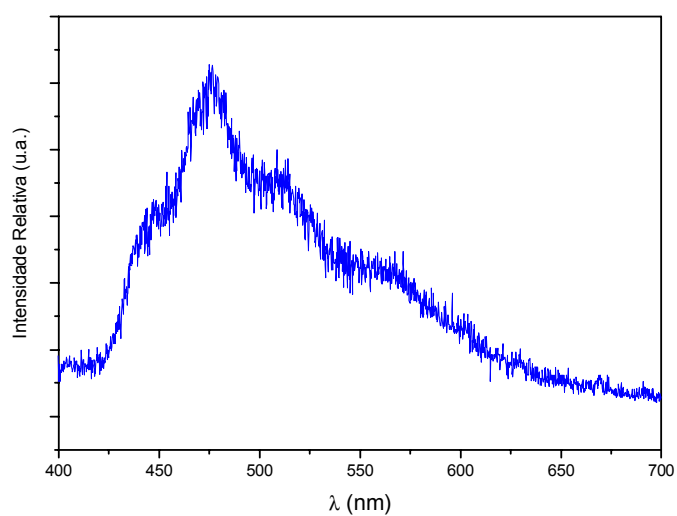


Figura 3.26. Espectro de emissão do $Gd_2(DONIC)_3$, a 77 K, com $\lambda_{exc}=370$ nm.

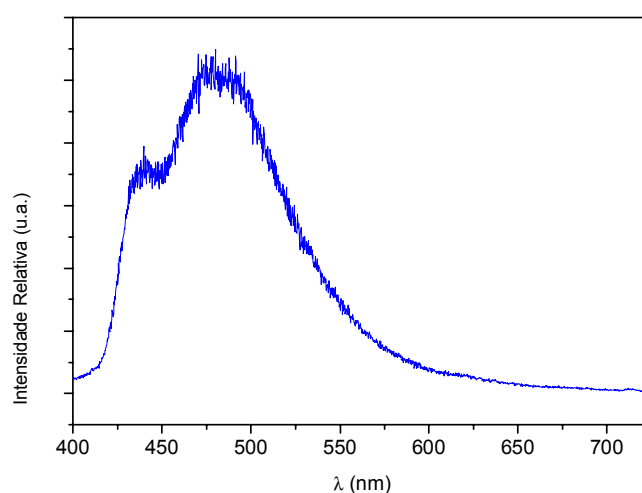


Figura 3.27. Espectro de emissão do $Gd_2(DAMIC)_3$, a 77 K, com $\lambda_{exc}=370$ nm.

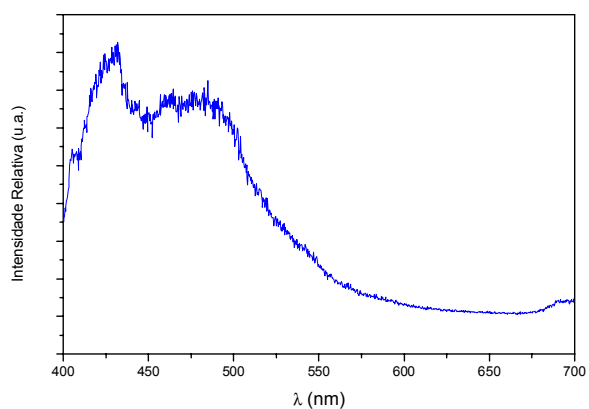


Figura 3.28. Espectro de fosforescência do ligante DPA excitado em 310 nm.

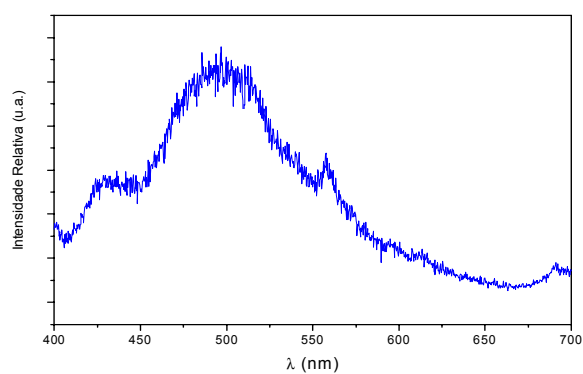


Figura 3.29. Espectro de fosforescência do ligante DONIC excitado em 310 nm.

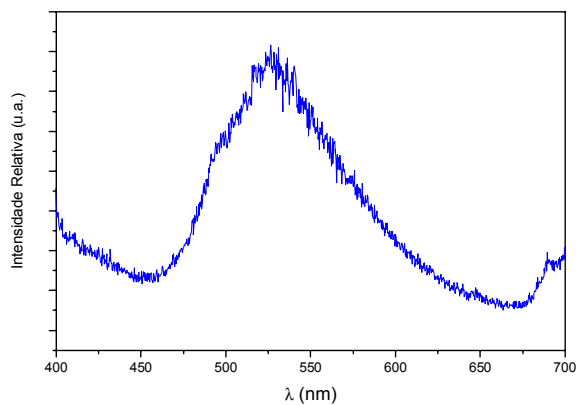


Figura 3.30. Espectro de fosforescência do ligante DAMIC excitado em 350 nm.

Observando as estruturas dos ligantes e as energias dos estados tripleto (Figura 3.31), é possível verificar o efeito dos grupos substituintes, tanto aqueles que estão dentro, quanto os que estão fora do anel. De acordo com a figura 3.31 percebe-se que a energia do tripleto aumenta, a medida em que o átomo de oxigênio é substituído de dentro ou de fora do anel, por um outro átomo. Por exemplo, observando os ligante DONIC e DAMIC, nota-se que o DONIC tem um átomo de oxigênio dentro do anel, enquanto que o DAMIC tem um átomo de nitrogênio dentro do anel. Para estes dois ligantes, quando mudamos o grupo dentro (oxigênio por nitrogênio) e fora do anel (carbonila por hidroxila), a energia do tripleto teve um ligeiro aumento. Observando os ligantes DAMIC e DPA, nota-se que a diferença entre esses dois ligantes está fora do anel, ou seja, diferente do DAMIC, o DPA não tem o átomo de oxigênio fora do anel (hidroxila) e a energia do tripleto desse ligante é bem maior que a do DAMIC.

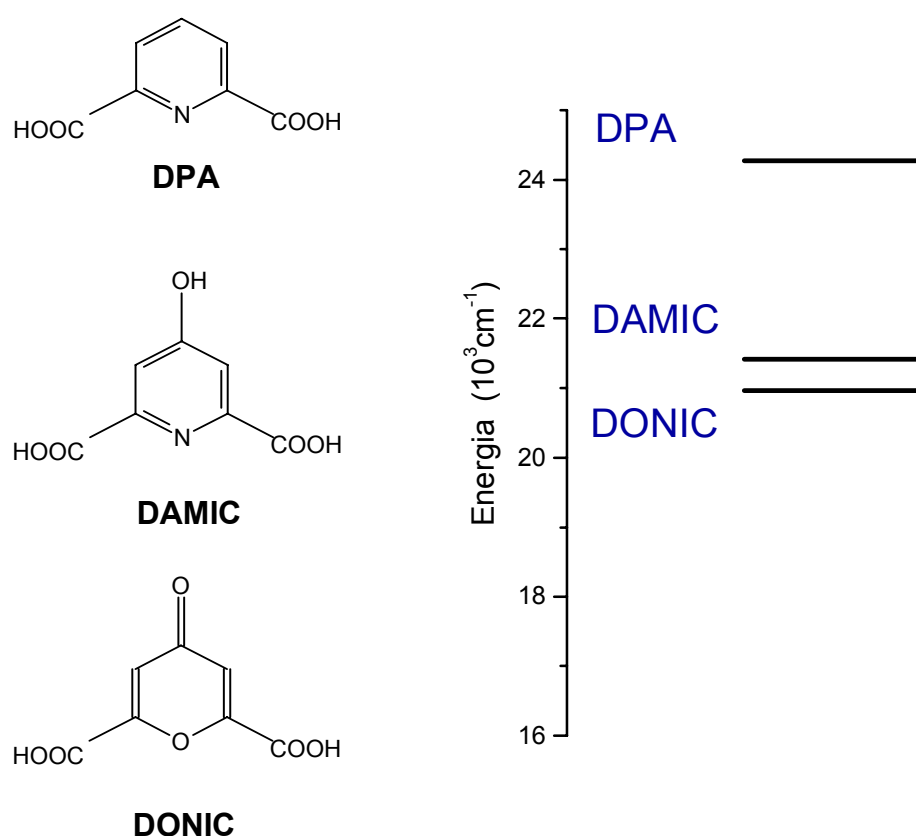


Figura 3.31. Estrutura dos ligantes (esquerda) e energia dos estados tripleto dos ligantes (direita) observadas nos complexos obtidos com o íon Gd^{3+} .

3.5. Determinação dos tempos de decaimento dos estados excitados

Neste trabalho foram realizadas medidas de tempo de vida (τ) dos níveis emissores 5D_0 do íon Eu^{3+} , 5D_4 do íon Tb^{3+} a temperatura ambiente (300 K) e a temperatura do nitrogênio líquido (77 K), e do tripleto nos complexos de Gd^{3+} (77 K).

As medidas foram realizadas com amostras sólidas dos complexos sintetizados. Os valores obtidos nas medidas de tempo de decaimento dos níveis excitados a temperatura ambiente e a 77 K foram praticamente os mesmos. Os complexos em que foi possível notar um ligeiro aumento no tempo de vida dos níveis excitados com o abaixamento da temperatura foram os seguintes: $Eu_2(DONIC)_3$ e $Tb_2(DONIC)_3$.

Para alguns complexos houve uma diminuição no tempo de vida do nível emissor nas medidas realizadas a 77 K, o que pode ser observado de acordo com as tabelas 3.13 e 3.14. Como ocorreu essa diminuição no tempo de vida dos estados excitados de alguns complexos, essas medidas serão realizadas novamente.

3.5.1. Decaimento do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+}

A tabela 3.13 apresenta os valores dos tempos de vida (τ) para o estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} . Todas as medidas foram obtidas com $\lambda_{em}=612$ nm e $\lambda_{exc}=394$ nm.

As curvas de decaimento, a 300 K e 77 K, do 5D_0 nos complexos de európio são apresentadas nas figuras 3.33 a 3.38.

A tabela 3.13 também apresenta as taxas de decaimento radiativo e não radiativo e ainda os valores da eficiência quântica dos complexos de Eu^{3+} . A taxa de decaimento radiativo (A_{RAD}) é calculada com base nos espectros de emissão e a taxa total decaimento (A_T) é obtida através do tempo de vida de luminescência (Equação 26), com esses dois valores calcula-se a taxa de decaimento não-radiativo (A_{NRAD}).

A eficiência quântica de emissão (η) é determinada pela expressão

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad (29)$$

onde A_{RAD} é a taxa radiativa de emissão que é dado por $A_{RAD} = \sum_J A_{0J}$ e A_{NRAD} é a taxa de decaimento não-radiativo do nível emissor 5D_0 .

Tabela 3.13. Tempos de vida (τ), taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e eficiência de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ e $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$.

Complexos	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	276	312	588	1,7	47
$\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$	308	601	909	1,1	34
$\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$	262	3017	3333	0,3	08
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-*}$	232	435	667	1,5	33
$\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3^*$	281	671	952	1,05	29
$\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3^*$	310	2916	3226	0,31	10

Os valores com asteriscos correspondem às medidas realizadas com temperatura de 77 K.

O tempo de vida é inversamente proporcional à soma das taxas de processos radiativos e não-radiativos. O complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ apresentou um tempo de vida baixo com relação aos demais complexos, e conseqüentemente sua taxa de decaimento não radiativo foi um tanto elevada, chegando a ser quase dez vezes maior que o valor para a taxa de decaimento não radiativo do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$.

O valor da taxa não-radiativa para o complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ é 3017 s^{-1} , enquanto que para os complexos $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ e $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ os valores referentes a essa taxa são 312 s^{-1} e 601 s^{-1} , respectivamente. Existe uma diferença muito grande entre os valores do complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ e os outros dois. Porém esta discrepância pode ser explicada observando-se os espectros vibracionais na região do infravermelho desses complexos. O espectro de

absorção no infravermelho do complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ apresenta bandas de absorção do grupo OH (água) em 3360 cm^{-1} e 3075 cm^{-1} e os complexos $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ e $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ apresentam apenas uma banda em 3413 cm^{-1} e 3431 cm^{-1} , respectivamente. As bandas dos dois últimos complexos estão numa região de maior energia do que as bandas que aparecem no espectro do $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$. Entretanto, a outra banda que deveria aparecer nos complexos $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ e $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ na região entre 3000 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} encontra-se suprimida de forma que não é possível identificá-las nos espectros. Isto pode ser observado na figura 3.33 que mostra as bandas referentes aos modos vibracionais do grupo OH na região de 3000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} . Sabe-se que a diferença de energia entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_6$ para o íon Eu^{3+} é de aproximadamente 12300 cm^{-1} . Portanto, nota-se que há uma melhor condição de ressonância envolvendo quatro fônons ($4 \times 3075\text{ cm}^{-1}$) no caso do complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$, provocando um aumento considerável na taxa de decaimento não-radiativo $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$.

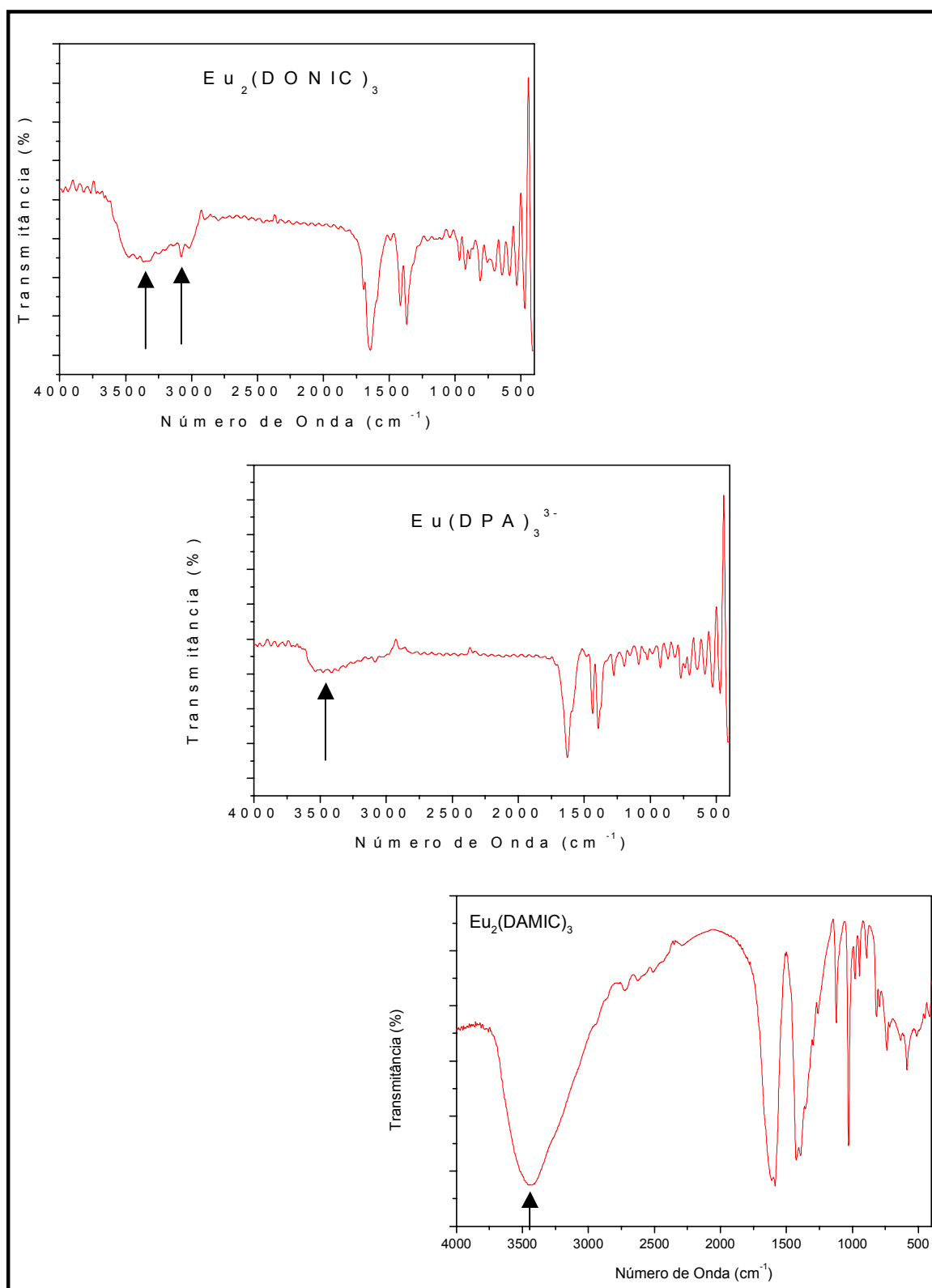


Figura 3.32. Espectros vibracionais dos complexos de Eu^{3+} . As setas indicam os modos vibracionais que aparecem na região entre 3000 a 3500 cm^{-1} referentes ao grupo OH.

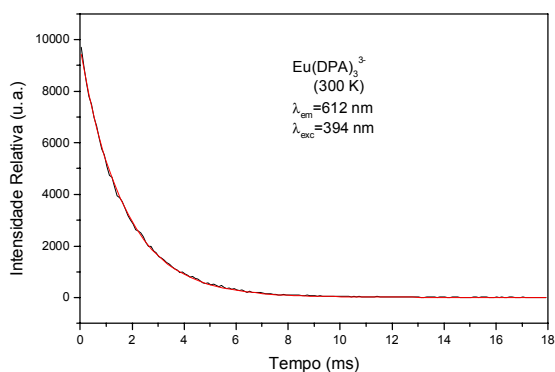


Figura 3.33. Curva de decaimento do 5D_0 do complexo $[Eu(DPA)_3]^{3-}$ a 300 K.

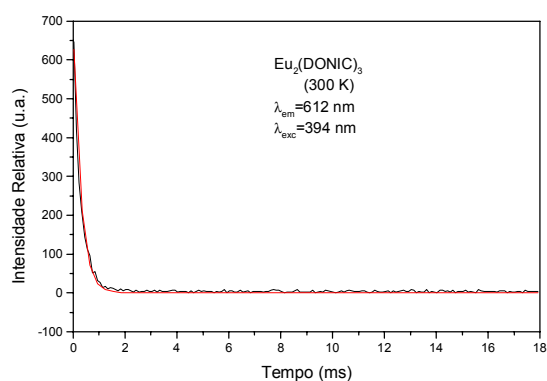


Figura 3.34. Curva de decaimento do 5D_0 do complexo $Eu_2(DONIC)_3$ a 300 K.

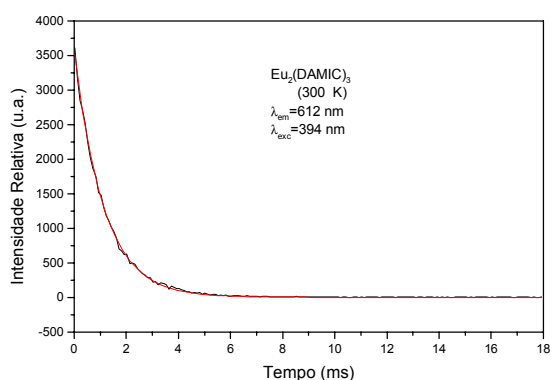


Figura 3.35. Curva de decaimento do 5D_0 do complexo $Eu_2(DAMIC)_3$ a 300 K.

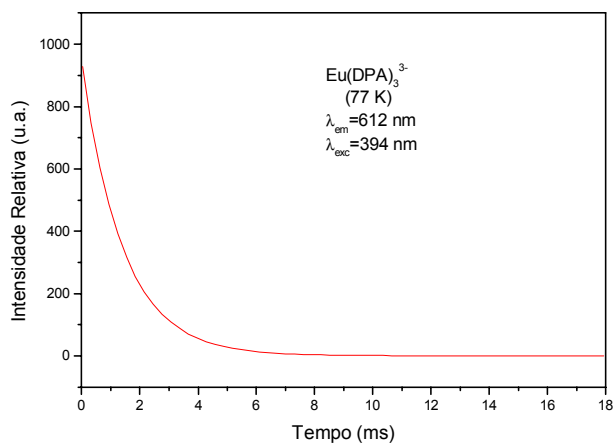


Figura 3.36. Curva de decaimento do ⁵D₀ do complexo [Eu(DPA)₃]³⁻ a 77 K.

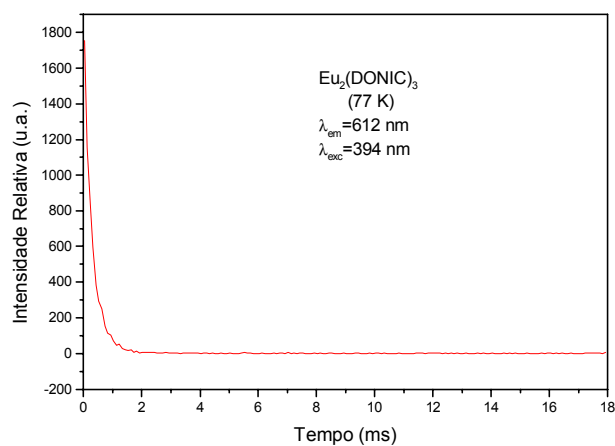


Figura 3.37. Curva de decaimento do ⁵D₀ do complexo Eu₂(DONIC)₃ a 77 K.

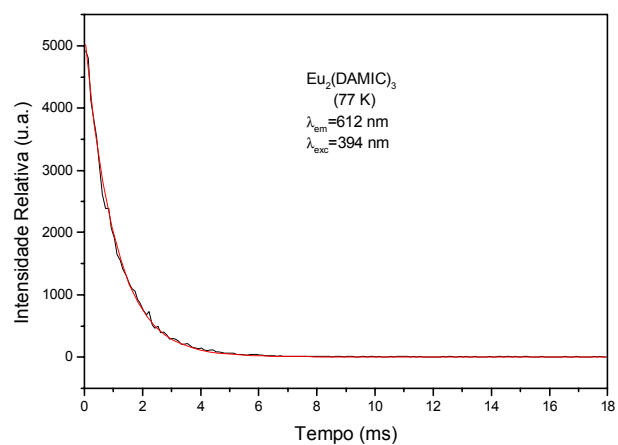


Figura 3.38. Curva de decaimento do ⁵D₀ do complexo Eu₂(DAMIC)₃ a 77 K.

3.5.2. Decaimento dos níveis emissores 5D_4 do íon Tb^{3+} e do tripleto nos complexos do íon Gd^{3+}

Os valores do tempo de vida de decaimento do 5D_4 do íon Tb^{3+} e do tripleto nos complexos do íon Gd^{3+} são apresentados na tabela 3.14.

As medidas de decaimento do 5D_4 do íon Tb^{3+} foram obtidas com $\lambda_{em}=542$ nm e $\lambda_{exc}=350$ nm, enquanto que para as medidas do tempo de vida do nível tripleto observado nos complexos de Gd^{3+} o $\lambda_{exc}=300$ nm para todos os complexos e $\lambda_{em}=412$, 468 e 470 nm para os complexos $[Gd(DPA)_3]^{3-}$, $Gd_2(DAMIC)_3$ e $Gd_2(DONIC)_3$, respectivamente.

As curvas de decaimento a 300 K e 77 K para os complexos de Tb^{3+} e Gd^{3+} são apresentadas nas figuras de 3.39 a 3.47.

Para as medidas de tempo de vida nos complexos de gadolínio (Tabela 3.14), os valores mostram que o estado emissor é um tripleto, já que um estado singlete teria um tempo de vida da ordem da 10 ns [9].

Tabela 3.14. Tempo de vida dos estados excitados nos complexos de Tb^{3+} e Gd^{3+} .

Complexo	$\tau (^5D_4)$ a 300 K (ms)	$\tau (^5D_4)$ a 77 K (ms)	Tripleto a 77K (ms)
$[Tb(DPA)_3]^{3-}$	1,70	1,60	
$Tb_2(DAMIC)_3$	1,40	1,26	
$Tb_2(DONIC)_3$	0,80	0,90	
$[Gd(DPA)_3]^{3-}$			3,80
$Gd_2(DAMIC)_3$			5,45
$Gd_2(DONIC)_3$			4,85

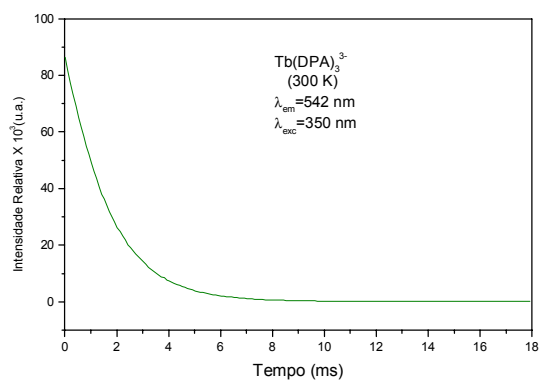


Figura 3.39. Curva de decaimento do 5D_4 do complexo $[Tb(DPA)_3]^{3-}$ a 300 K.

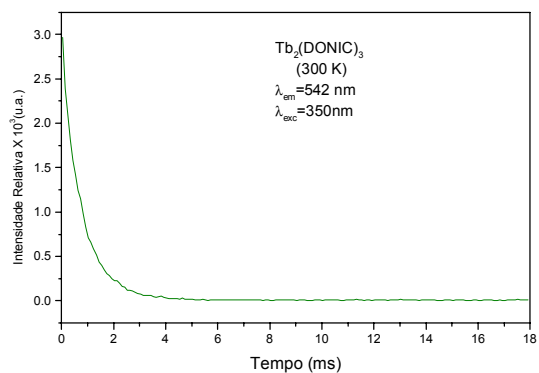


Figura 3.40. Curva de decaimento do 5D_4 do complexo $Tb_2(DONIC)_3$ a 300 K.

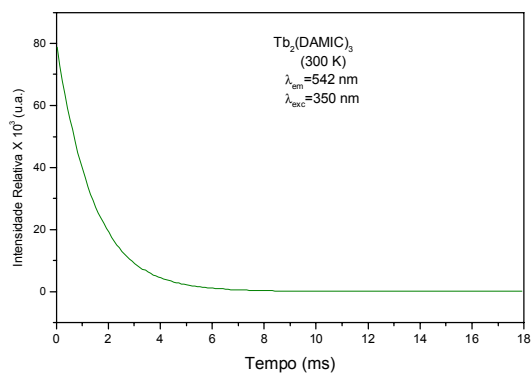


Figura 3.41. Curva de decaimento do 5D_4 do complexo $Tb_2(DAMIC)_3$ a 300 K.

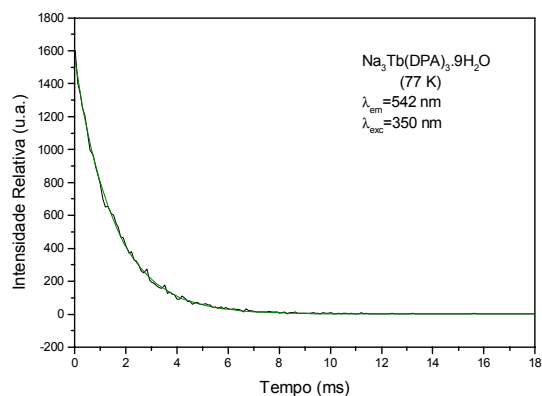


Figura 3.42. Curva de decaimento do 5D_4 do complexo [Tb(DPA)₃]³⁻ a 77 K.

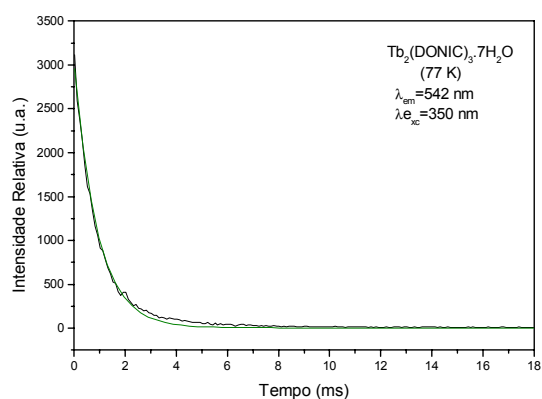


Figura 3.43. Curva de decaimento do 5D_4 do complexo Tb₂(DONIC)₃ a 77 K.

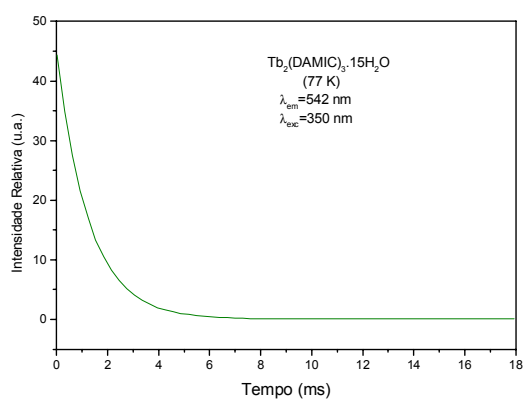


Figura 3.44. Curva de decaimento do 5D_4 do complexo Tb₂(DAMIC)₃ a 77 K.

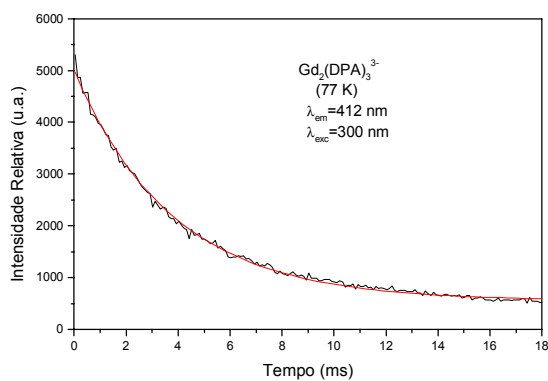


Figura 3.45. Curva de decaimento do estado tripleto no complexo $[\text{Gd}(\text{DPA})_3]^{3-}$.

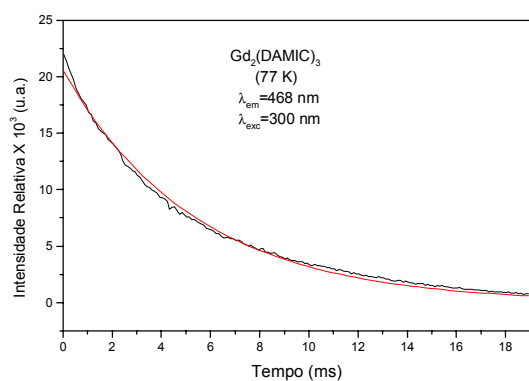


Figura 3.46. Curva de decaimento do estado tripleto no complexo $\text{Gd}_2(\text{DAMIC})_3$.

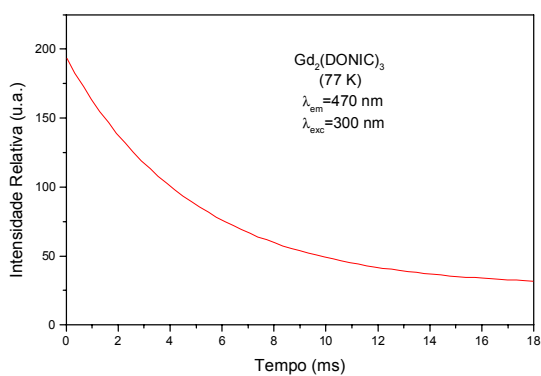


Figura 3.47. Curva de decaimento do estado tripleto no complexo $\text{Gd}_2(\text{DONIC})_3$.

3.6. Medidas de rendimento quântico

Para as medidas de rendimento quântico foi utilizado o salicilato de sódio como padrão. O salicilato de sódio apresenta um rendimento quântico de 55%, essencialmente constante de 250 a 370 nm [10], sendo, portanto útil para utilização em 370 nm, região máxima de excitação dos complexos de európio e térbio. O espectro de emissão do salicilato de sódio está apresentado na figura 3.48.

O padrão de reflectância (branco) escolhido foi o MgO de alta pureza, que apresenta uma reflectância (r) de 0,91 [11] e dessa forma funciona como um espalhador ideal.

Foram realizadas medidas de reflectância para o MgO (Figura 3.49), salicilato de sódio e para os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , e ainda foram realizadas medidas de emissão do salicilato de sódio e dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} . Todas essas medidas foram feitas a temperatura ambiente. Os valores dos coeficientes de reflectância e fluxo integrado de fótons dos complexos de európio e térbio e salicilato de sódio estão apresentados na tabela 3.15.

Foi utilizado um filtro para as medidas de reflectância dos complexos e do MgO. Em todas as medidas, o comprimento de onda de excitação foi fixado em 370 nm e foi utilizada uma fenda de 2 mm na entrada do monocromador e fenda de 0,5 mm na saída do monocromador.

Tabela 3.15. Coeficientes de reflexão e fluxo integrado de fótons (fótons/s) dos compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} 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 $\Delta\Phi_x$)
Salicilato de sódio	0,3779	511530
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	0,6057	94395
$\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$	0,7084	230387
$\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$	0,5388	289220
$[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$	0,6020	623510
$\text{Tb}_2(\text{DONIC})_3$	0,7079	144840
$\text{Tb}_2(\text{DAMIC})_3$	0,6529	577070

Os valores da tabela 3.15 foram obtidos de acordo com a equação (27).

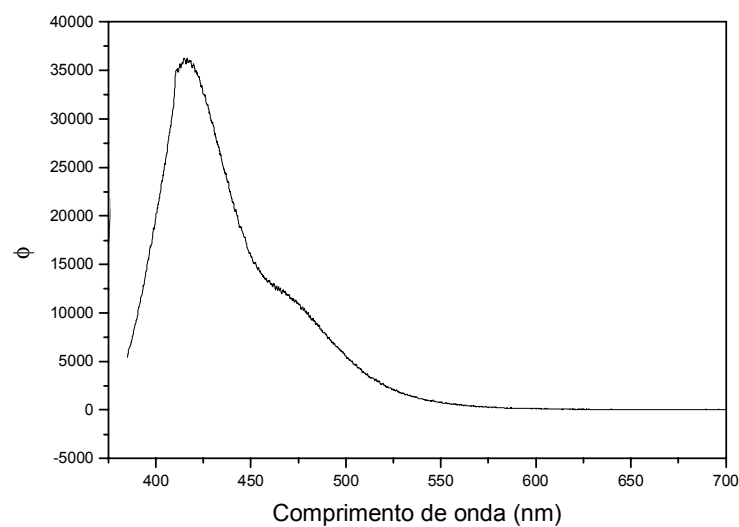


Figura 3.48. Espectro de emissão do salicilato de sódio com $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm.

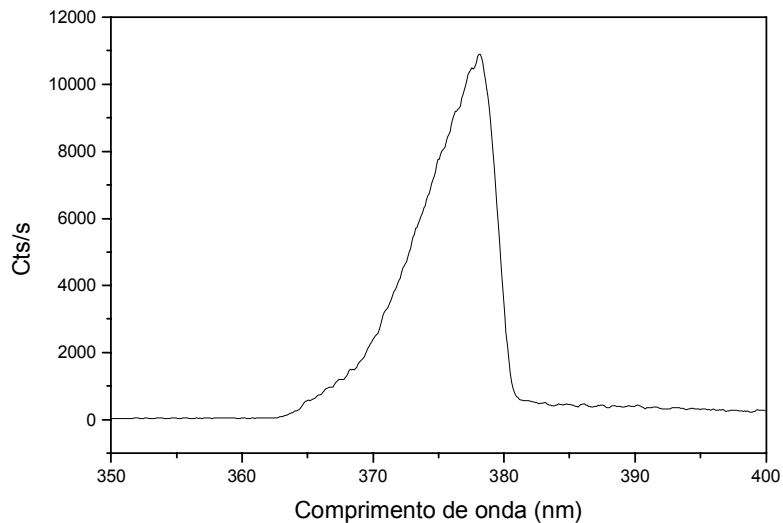


Figura 3.49. Espectro de reflectância do MgO com $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm.

Os valores do rendimento quântico (%) da emissão do nível 5D_0 dos complexos de Eu^{3+} e do nível 5D_4 dos complexos de Tb^{3+} são apresentados na tabela 3.16.

Tabela 3.16. Rendimentos quânticos de emissão (%) dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Complexos	$q_{300\text{ K}}$ (%) - λ_{exc} 370 nm	Complexos	$q_{300\text{ K}}$ (%) - λ_{exc} 370 nm
$Eu_2(DAMIC)_3$	22%	$[Tb(DPA)_3]^{3-}$	42,2%
$Eu_2(DONIC)_3$	13%	$Tb_2(DAMIC)_3$	36%
$[Eu(DPA)_3]^{3-}$	6,3%	$Tb_2(DONIC)_3$	8,4%

De acordo com a tabela 3.16, podemos verificar que o complexo de Tb^{3+} que apresentou maior rendimento quântico foi o $[Tb(DPA)_3]^{3-}$, este resultado está de acordo com a posição do tripleto (24272 cm^{-1}) observado no espectro de emissão do complexo $[Gd(DPA)_3]^{3-}$. O estado tripleto excitado do ligante DPA está mais distante do nível emissor 5D_4 ($\sim 20600\text{ cm}^{-1}$), e com isso é bem possível que não ocorra retro-transferência de energia entre esses níveis. Os estados tripletos dos ligantes DONIC e DAMIC estão em melhor condição de ressonância com o nível emissor 5D_4 do Tb^{3+} , favorecendo dessa forma uma eficiente retro-transferência de energia entre esses níveis, o que colabora para que os valores do rendimento quântico dos complexos $Tb_2(DAMIC)_3$ e $Tb_2(DONIC)_3$ sejam menores do que para o complexo $[Tb(DPA)_3]^{3-}$ (Figura 3.50). Os valores de rendimento quântico para os complexos do íon Tb^{3+} aumentam de acordo com a posição do nível tripleto dos ligantes nos complexos do íon Gd^{3+} (Figura 3.51) [12].

O complexo $[Eu(DPA)_3]^{3-}$ apresentou o menor rendimento quântico experimental. Este resultado está coerente devido à distância entre o nível tripleto (Tabela 3.12) do ligante DPA e os níveis emissores 5D_1 (19027 cm^{-1}) e 5D_0 (17293 cm^{-1}) do Eu^{3+} . Para os complexos $Eu_2(DAMIC)_3$ e $Eu_2(DONIC)_3$ os valores do rendimento quântico foram maiores do que pro $[Eu(DPA)_3]^{3-}$. Isso devido a uma melhor condição de ressonância entre os estados tripletos do

DONIC e DAMIC, que favorecem uma melhor transferência de energia entre esses estados e os estados emissores do íon Eu^{3+} (Figura 3.50).

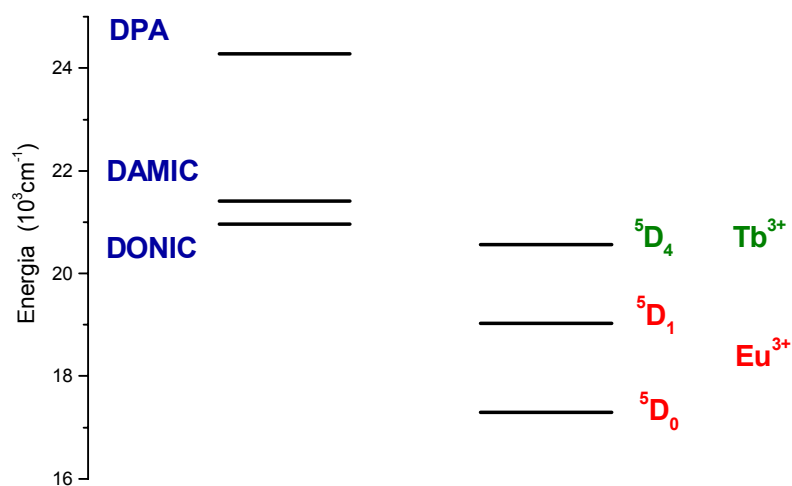


Figura 3.50. Níveis de energia dos estados tripletos (esquerda) dos ligantes nos complexos de Gd^{3+} e níveis emissores dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} (direita).

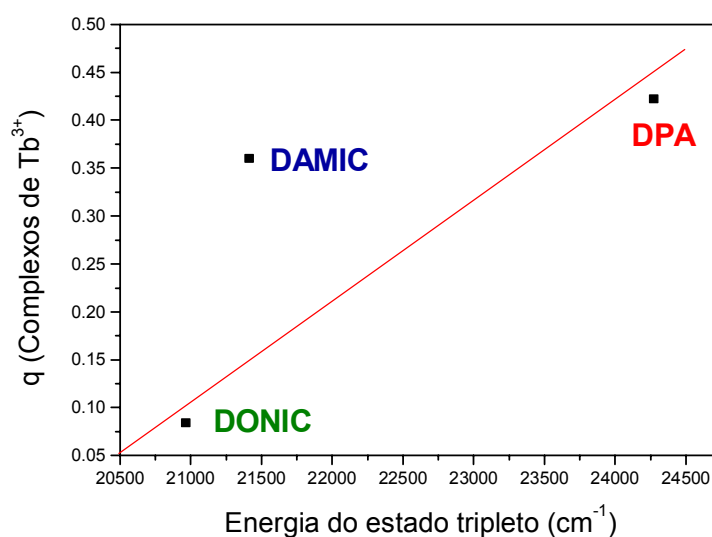


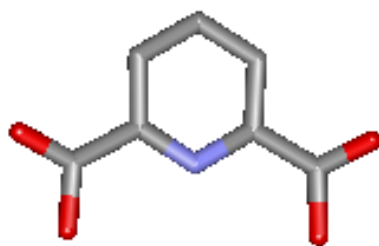
Figura 3.51. Gráfico de q (rendimento quântico dos complexos de Tb^{3+}) x energia dos estados tripletos dos ligantes nos complexos de Gd^{3+} .

3.7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS TEÓRICOS

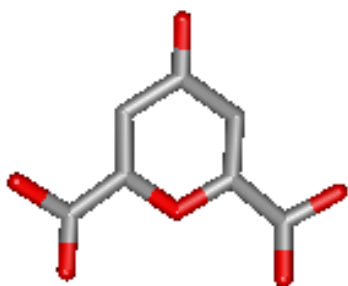
3.7.1. Geometria de coordenação

A otimização da geometria de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ foi determinada pelo recém doutor do Departamento de Química Fundamental, Gerd Bruno da Rocha. Neste trabalho apenas a geometria do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ foi determinada, isto porque o complexo do íon Eu^{3+} com os ligantes DONIC e DAMIC, de acordo com os dados da análise elementar sugerem a existência de dímero. Esses outros complexos não puderam ter suas respectivas geometrias determinadas porque o modelo Sparkle ainda se encontra em processo de parametrização para então ser possível determinar a geometria de dímeros. Espera-se que brevemente esses outros complexos tenham suas geometrias determinadas e também tenham seus estudos teóricos desenvolvidos.

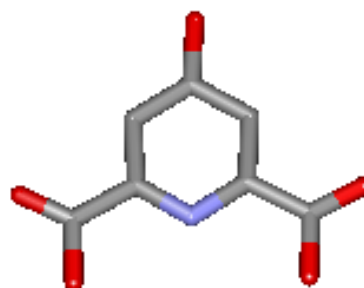
As geometrias dos ligantes estão apresentadas na figura 3.52. A estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ encontra-se ilustrada na figura 3.53, onde consideramos que esta espécie é observada no complexo $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para esse complexo, apenas sua primeira esfera de coordenação foi considerada na determinação de sua geometria usando o modelo Sparkle. O número de coordenação para esse complexo é 9, pois a coordenação do ligante DPA ao íon Eu^{3+} é feita através do nitrogênio da piridina e pelo átomo de oxigênio das duas carboxilas.



DPA



DONIC



DAMIC

Figura 3.52. Estrutura dos ligantes DPA, DONIC e DAMIC otimizadas pelo método AM1.

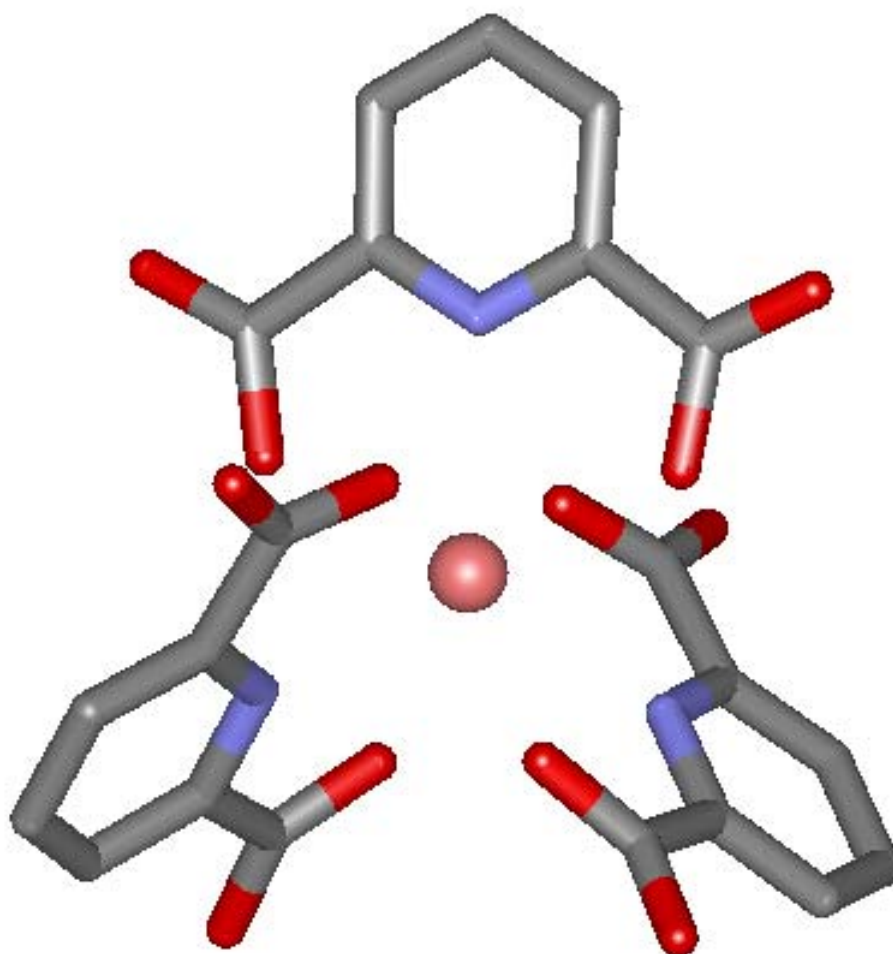


Figura 3.53. Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, obtida pelo modelo Sparkle.

3.7.2. Espectro eletrônico

Comparando-se o espectro calculado para o $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ com o seu respectivo espectro experimental (Figura 3.54), obtido em metanol, observa-se que há um deslocamento nas posições dos picos para comprimentos de onda menores. O espectro obtido experimentalmente apresenta mais bandas de absorção que o espectro calculado. Isso possivelmente se deve ao fato de que nos espectros teóricos as moléculas são tratadas isoladamente e não são levadas em consideração as interações com o solvente ou efeitos de rede cristalina, como também ao fato de que estamos considerando a espécie $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ na obtenção desses espectros, de forma que as moléculas de água não estão sendo consideradas neste modelo.

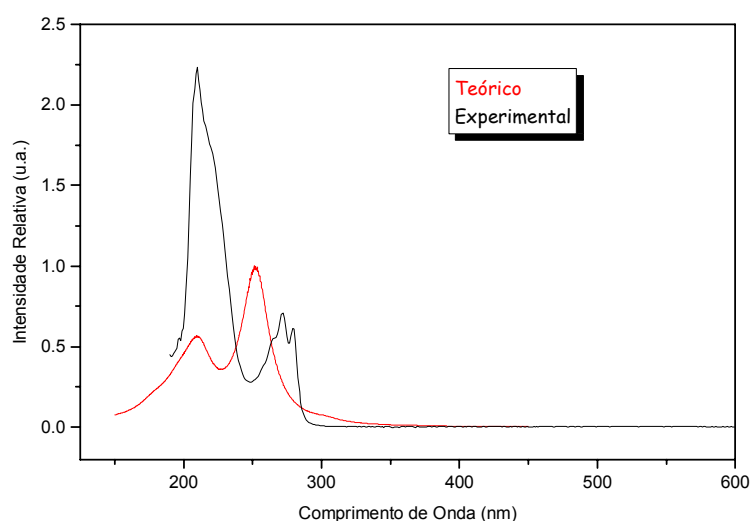


Figura 3.54. Espectro otimizado calculado do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ comparado com o espectro experimental obtido em metanol.

As energias teóricas dos níveis singleto e tripleto do ligante no complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, obtidas através do método espectroscópico INDO/SCI, estão apresentadas na tabela 3.17. As energias dos níveis singleto e tripleto experimentais, as quais foram obtidas dos espectros de absorção do complexo

de Eu^{3+} e do espectro de luminescência com o Gd^{3+} , também estão apresentadas na tabela 3.17.

Tabela 3.17. Posições dos estados singleto e tripleto teórico e experimental no complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$.

Singleto Teórico (cm^{-1})	Singleto Experimental (cm^{-1})	Tripleto Teórico (cm^{-1})	Tripleto Experimental (cm^{-1})
32617	35482	19295	24272
33157		27647	
34859		27909	

Os três estados singleto e tripleto teóricos apresentados na tabela 3.17 são os que possuem mais baixa energia. O tripleto experimental foi determinado a partir do valor máximo da banda de absorção observada no espectro de emissão do complexo com gadolínio. Nota-se que os valores do estado singleto teórico são mais baixos que os valores obtidos experimentalmente.

Para a montagem dos diagramas de níveis de energia foi considerado um valor médio para os estados tripletos teóricos.

3.7.3. Parâmetros de intensidade das transições 4f-4f

A partir da geometria do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ foram determinadas as coordenadas esféricas dos primeiros vizinhos do íon Eu^{3+} (Tabela 3.18) que foram utilizadas no cálculo dos parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt, $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$, os quais contêm apenas contribuições por dipolo elétrico forçado e $\Omega_{\lambda}^{\text{tot}}$, que também contêm a contribuição do acoplamento dinâmico [13].

É importante ressaltar que os eixos das coordenadas esféricas estão centradas no íon lantanídeo.

Tabela 3.18. Coordenadas esféricas dos nove átomos coordenados ao íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, obtidas no modelo Sparkle.

Átomo	R(Å)	θ (grau)	ϕ (grau)
N	2,54	89,68	19,99
O	2,48	88,91	83,99
O	2,48	90,80	316,01
N	2,54	50,38	150,82
O	2,48	18,09	16,26
O	2,48	113,05	164,75
N	2,54	130,09	249,64
O	2,48	161,21	23,66
O	2,48	67,55	235,08

Para calcular os parâmetros de intensidades, $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$, tomou-se as polarizabilidades média de todos os ligantes nulas. Com isso, a equação (11) é reduzida apenas ao primeiro termo à esquerda, que contém a contribuição por dipolo elétrico forçado.

Para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, os valores dos fatores de carga, g , utilizados para se obter os valores teóricos dos parâmetros de intensidades, $\Omega_{\lambda}^{\text{tot}}$, foi 1 para o nitrogênio do anel piridínico e 0,8 para os dois oxigênios das carboxilas, e as polarizabilidades adotadas para esses átomos foram respectivamente 1 e $4.5 \text{ \AA}^3$. Esses valores foram retirados das referências [14,15].

A contribuição dipolo-dipolo para a taxa de transferência de energia é calculada usando-se os valores teóricos dos $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$ (em unidades de 10^{-20} cm^2). Esses valores para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ encontram-se na tabela 3.19, junto com os valores dos $\Omega_{\lambda}^{\text{tot}}$ e $\Omega_{\lambda}^{\text{exp}}$.

Tabela 3.19. Parâmetros de intensidades calculados para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, em unidades de 10^{-20} cm^2 .

$\Omega_2^{d.e.}$	0,029	Ω_2^{tot}	6,176	Ω_2^{exp}	6,125
$\Omega_4^{d.e.}$	0,016	Ω_4^{tot}	1.400	Ω_4^{exp}	3,545
$\Omega_6^{d.e.}$	0,051	Ω_6^{tot}	0,035	Ω_6^{exp}	-----

De acordo com os dados da tabela 3.19, nota-se uma grande discrepância entre os valores de Ω_4^{tot} e Ω_4^{exp} . Isso pode ser mais um indicativo de que a geometria de coordenação prevista pelo modelo Sparkle não deve corresponder à geometria de coordenação real que seria obtida a partir de dados cristalográficos. Como já foi comentado antes (seção 3.7.2.), isto se deve ao fato de que estamos considerando a espécie $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, sem as moléculas de água do complexo e sem os átomos de sódio que funcionam como contra íon.

3.7.4. Taxas de transferência de energia

O diagrama de níveis de energia (Figura 3.55) foi construído com os valores de energia obtidos para os níveis singleto e tripleto nos complexos, os quais foram apresentados na tabela 3.17.

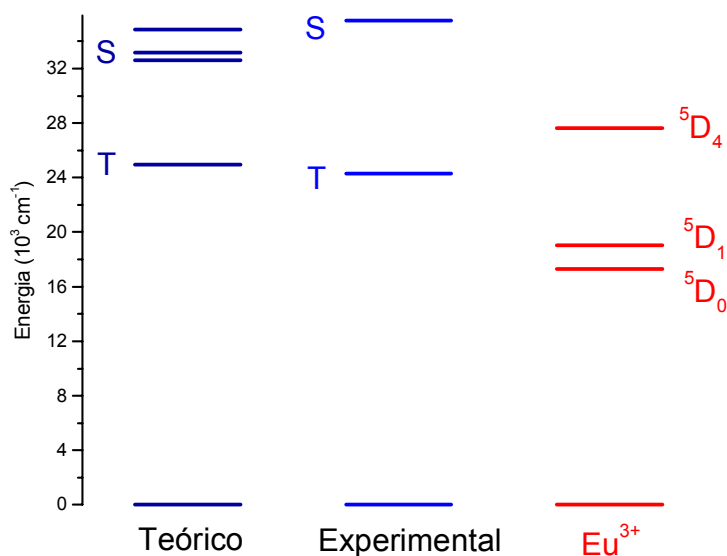


Figura 3.55. Diagrama de níveis de energia dos estados excitados do ligante e do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$. As energias teóricas dos estados excitados do ligante foram obtidas pelo modelo Sparkle.

De acordo com o diagrama apresentado na figura 3.55 podemos inferir os prováveis mecanismos de transferência de energia entre o ligante e o íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$. São considerados os níveis experimentais do ligante que estão em ressonância com os do íon Eu^{3+} . Pode-se observar que a posição do nível tripleto (experimental) do ligante está numa boa condição de ressonância com o nível $^5\text{D}_1$. Por isso, o processo de transferência deve ser via tripleto para este nível e posteriormente para o nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} .

Pelas regras de seleção para o processo de transferência de energia [12], no caso do íon Eu^{3+} , através do mecanismo multipolar, os níveis $^5\text{D}_2$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{G}_6$ e $^5\text{D}_4$ são bons candidatos, enquanto que através do mecanismo de troca, um forte candidato é o nível $^5\text{D}_1$. Então, para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, o processo predominante na transferência de energia neste é o mecanismo de troca.

As taxas de transferência e retro-transferência de energia apresentadas na tabela 3.20, foram utilizadas para o cálculo de rendimento quântico teórico do nível $^5\text{D}_0$ no complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$. Foram adotados os valores típicos de 10^4 , 10^8 e 10^6 s^{-1} para as taxas de excitação, cruzamento intersistema e conversão interna, respectivamente, nos ligantes coordenados, assim como o

valor típico de 10^6 s^{-1} para as taxas de decaimento não-radiativos dos níveis $^5\text{D}_4$ e $^5\text{D}_1$ do íon Eu^{3+} .

Tabela 3.20. Taxas de transferência de energia no composto $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$.

Níveis	R_L (Å)	Δ (cm^{-1})	Taxa de Transferência (s^{-1})	Taxa de Retro-transferência (s^{-1})
$\text{S} \rightarrow ^5\text{D}_4$	3,5	8242	$3,05 \cdot 10^5$	$2,68 \cdot 10^{-12}$
$\text{T} \rightarrow ^5\text{D}_1$	3,5	5202	$1,38 \cdot 10^{10}$	$2,36 \cdot 10^{-1}$
$\text{T} \rightarrow ^5\text{D}_0$	3,5	7072	$2,31 \cdot 10^9$	$5,36 \cdot 10^{-6}$

Na tabela 3.20, R_L é a distância do íon lantanídeo para a região da molécula em que o estado doador (ou receptor) do ligante está localizado e Δ é a diferença de energia entre o doador e o receptor envolvido no processo de transferência. De acordo com a tabela 3.20, os valores das taxas de transferência de energia indicam que a transferência de energia é predominante do estado tripleto do ligante para os níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} .

3.7.5. Rendimento Quântico Teórico

Os valores de rendimento quântico teórico a 300 K e 77 K para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ e rendimento quântico experimental, que já foi apresentado na tabela 3.16, estão apresentados na tabela 3.21, para que esses resultados possam ser comparados e discutidos. As equações de taxas utilizadas nesse trabalho para o cálculo de rendimento quântico foram retiradas da referência [14].

Tabela 3.21. Rendimento quântico teórico a 300 K e 77 K, e rendimento quântico experimental a 300 K para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$.

q_{exp} (%) a 300 K	q_{teo} (%) a 300 K	q_{teo} (%) a 77 K
6,3	46,5	34,5

De acordo com os resultados da tabela 3.21, verifica-se que existe uma grande divergência entre os valores de rendimento quântico experimental e teórico. O rendimento quântico experimental para este complexo foi de 6,3% e teórico de 46,5%. Essa divergência pode ser explicada, talvez, pela existência de alguma banda de transferência de carga situada energeticamente próxima aos estados excitados do ligante e do íon lantanídeo, o que poderia levar a uma grande supressão de luminescência 4f-4f. Esse possível efeito não foi levado em consideração em nossos cálculos. Uma outra razão poderia ser o tempo de vida do nível emissor do complexo, cujas medidas serão realizadas novamente em futuro próximo.

3.8. Referências

- [1] W. Brzyska, W. Ozga, *Thermochimica Acta*, 247, 329, **1994**.
- [2] M. A. V. de Almeida e G. F. de Sá, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1503, **1980**.
- [3] D. H. Metcaf, S. W. Snyder, J. N. Demas e F. S. Richardson, *J. Phys. Chem.*, 94, 7143, **1990**.
- [4] D. H. Metcalf, S. W. Snyder, J. N. Demas e F. S. Richardson, *J. Solid State Inorg. Chem.*, 28, 65, **1991**.
- [5] F. Peral e E. Gallego, *Spectrochem. Acta Part A*, 56, 2149, **2000**.
- [6] S. P. Bag, Q. Fernando e H. Freiser, *Inorg. Chem.*, 1, Nº 4, 887, **1962**.
- [7] R. Reisfeld, C. K. "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", North-Holland, Amsterdam, **1987**.
- [8] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F. S. Farias Jr. e A. V. M. de Andrade, *J. Luminescence*, 75, 255, **1997**.
- [9] M. D. Lumb, "*Luminescence Spectroscopy*", Academic Press Inc., London, 109, **1978**.
- [10] A. Bril and A. W. de Jager-Veenis, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 396, **1976**.
- [11] A. Bril "Absolute Efficiencies of Phosphors with Ultraviolet and Cathode-ray Excitation", "Luminescence of Organic and Inorganic Materials", Ed. Kallman & Spruch, (John Wiley & Sons, **1962**) p. 479.
- [12] M. Latva, H. Takalo, V. M. Mikkala, C. Matescu, J. C. Rodríguez-Ubis e J. Kankare, *J. Lum.*, 75, 149, **1997**.
- [13] G. F. de Sá, O. L. Malta, C de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.*, 196, 165, **2000**.
- [14] F. R. G. e Silva, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, **1995**.
- [15] W. M. Faustino, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, **2001**.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1 Conclusões

- Foram sintetizados complexos de íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) com os ácidos dipicolínico, quelidônico ou quelidâmico, onde entre esses complexos apenas $\text{Ln}_2(\text{DONIC})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$ e Gd^{3+}) são inéditos.
- Os resultados da análise elementar sugeriram que os complexos com os ácidos quelidâmico e quelidônico apresentam uma formulação $\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sugerindo assim, a formação de dímeros. Os complexos sintetizados com o ácido dipicolínico apresentaram estrutura $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{DPA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
- Nos espectros de luminescência do íon Gd^{3+} , o deslocamento das bandas com relação aos espectros dos ligantes, indicou a ocorrência da coordenação.
- Os espectros de infravermelho sugerem que os ligantes DPA e DAMIC se coordenam ao íon lantanídeo pelos oxigênios dos carboxilatos e pelo nitrogênio do anel piridínico, enquanto que o ligante DONIC provavelmente se coordena ao íon lantanídeo pelos oxigênios dos carboxilatos.
- Os resultados obtidos nas medidas de rendimento quântico experimental para os complexos de Tb^{3+} foram coerentes com a posição dos níveis tripleto dos ligantes. Sendo assim, o complexo do íon Tb^{3+} o que apresentou o maior rendimento quântico experimental foi o $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$ (42,2%), e o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ apresentou o menor rendimento quântico experimental (6,3%).
- Os valores obtidos do parâmetro de intensidade experimental, Ω_2 , para os complexos de európio sugeriram íon Eu^{3+} está num ambiente químico não muito polarizável.

-
- Foi possível associar o efeito dos grupos substituintes com as energias dos níveis tripletos.
 - No complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, de acordo com as posições dos níveis singleto e tripleto experimentais no diagrama de níveis de energia e dos valores de taxas de transferência, foi possível identificar que o processo de transferência de energia ocorre via o mecanismo de troca, partindo do nível tripleto de mais baixa energia do DPA para o nível $^5\text{D}_1$ do íon Eu^{3+} e posteriormente para o nível $^5\text{D}_0$.
 - O rendimento quântico teórico determinado para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ não teve concordância com o rendimento quântico experimental, talvez devido a alguma banda de transferência de carga ou pelas medidas de tempo de vida.
 - A taxa de decaimento não-radiativo para o complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ teve um valor muito elevado com relação aos complexos $\text{Eu}_2(\text{DAMIC})_3$ e $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$. Isto ocorreu devido uma melhor condição de ressonância envolvendo quatro fônons ($4 \times 3075 \text{ cm}^{-1}$), no caso do complexo $\text{Eu}_2(\text{DONIC})_3$ provocando um aumento considerável na taxa de decaimento não-radiativo $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$.

4.2. Perspectivas

Este trabalho de mestrado não termina nesta dissertação, ele deve ter continuidade numa tentativa de esclarecer melhor alguns processos desconhecidos que ocorreram em algumas situações, e que até o presente momento não foi possível esclarecer muito bem. Então, diante disso, este trabalho tem as seguintes perspectivas:

- Refazer as medidas de tempo de vida dos complexos de térbio e európio a temperatura ambiente e a 77 K.
- Fazer a modelagem para os complexos de európio (dímeros) com os ligantes DAMIC e DONIC usando o modelo Sparkle.
- Calcular as taxas de transferência e retro-transferência de energia, os parâmetros de intensidades teóricos e rendimento quântico teórico para os complexos de Eu^{3+} com os ligantes DAMIC e DONIC.
- Determinar o número de moléculas de água coordenadas aos complexos via análise térmica.
- Cristalizar os complexos e determinar suas estruturas através da difratometria de Raios-X.
- Fazer um estudo espectroscópico nos complexos que estão sendo sintetizados com os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com os ligantes DPA, DONIC e DAMIC numa proporção molar 2:3 (metal: ligante).
- Estudar o processo de transferência de energia $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ nos dímeros sintetizados com os ligantes DONIC e DAMIC.
- Fazer medidas de excitação seletiva para analisar a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ nos complexos de Eu^{3+} .