



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Técnicas Computacionais Aplicadas a
Complexos de Lantanídeos Luminescentes

Ana Carolina Roma

Recife-PE Brasil

Maio / 2004



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Técnicas Computacionais Aplicadas a Complexos de Lantanídeos Luminescentes

Ana Carolina Roma*

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

***Bolsista CAPES**

Recife-PE Brasil

Maio / 2004

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

Aprovada:

Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(orientador)

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

Prof. Dr. Milan Trsic
Instituto de Química – USP – São Carlos

***"Técnicas Computacionais Aplicadas a Complexos de
Lantanídeos Luminescentes"***

por

Ana Carolina Roma

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
28 de maio de 2004

Resumo

Os efeitos dos ligantes orgânicos nas posições dos níveis de energia dos estados excitados em complexos foram investigados com o objetivo de otimizar a transferência de energia dos ligantes para o íon lantanídeo. Mais especificamente, foram estudadas as substituições em ligantes dos tipos: β -dicetonas, β -ceto-sulfóxidos, β -ceto-sulfonas, β -dissulfóxidos, β -dissulfonas, e β -sulfóxido-sulfonas livres e/ou complexados aos íons Eu(III) e Tm(III).

As estruturas moleculares destes ligantes livres foram obtidas com os métodos semi-empíricos MNDO-d e AM1 e com o método *ab initio* RHF/6-31G*, e as dos complexos com os métodos SMLCII-AM1 e RHF/6-31G. Os estados excitados dos ligantes e da parte orgânica dos compostos com íons lantanídeos foram então calculados com o método INDO/S-CIS.

Os efeitos dos substituintes nas posições R_1 , R_2 e R_3 nos ligantes, por exemplo, $R_1\text{--CO--CHR}_3\text{--SO--R}_2$, foram analisados e padrões foram observados. Por exemplo, substituintes doadores de elétrons, em geral, elevam as energias dos estados tripletos nas posições terminais (R_1 e R_2), enquanto substituintes retiradores de elétrons causam uma diminuição destas energias. Na posição central R_3 , os substituintes retiradores (doadores) de elétrons elevam (diminuem) as energias dos estados tripletos.

O método INDO/S-SOCI que inclui os efeitos do acoplamento spin-órbita sobre os estados eletrônicos foi utilizado na determinação das transições envolvendo os elétrons $4f$ de complexos com íons lantanídeos. Desde que este método ainda foi muito pouco utilizado para tais cálculos, iniciou-se o um estudo preliminar com o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ explorando-se a dependência das energias de transição $f\text{--}f$ com os fatores associados aos cálculos, isto é, parâmetro $\hat{a}_{\text{Eu-O}}$, fatores de interação na matriz de recobrimento, valor da constante de acoplamento spin-órbita (ζ_f), espaço configuracional (CIS, CISD e CISDT), multiplicidade do estado de referência CI e campo ligante. As energias de transição $f\text{--}f$ no complexo foram fortemente dependentes do ζ_f , do espaço configuracional e da referência, e do campo ligante. As comparações com os dados experimentais indicam concordância semiquantitativa, pois eles foram obtidos em solução aquosa, e os cálculos foram realizados para o complexo isolado.

Abstract

The effects of the organic ligands in the excited states energy levels of complexes were investigated in order to optimize the energy transfer from the ligands to the lanthanide ion. In particular, substitutions in ligands such as: β -diketones, β -keto-sulfoxides, β -keto-sulfones, β -disulfoxides, β -disulfones, and β -sulfoxide-sulfones were studied for the free and/or coordinated ligands to Eu(III) and Tm(III) ions.

The molecular structures of these free ligands were obtained with the MNDO-d and AM1 semi-empirical methods and with the *ab initio* RHF/6-31G* method, and those of the complexes with the SMLCII-AM1 and RHF/6-31G methods. The excited states of the ligands and the organic part of the lanthanide coordination compounds were then calculated with the INDO/S-CIS method.

The effects of the substituents in the R_1 , R_2 and R_3 positions in the ligands, such as, $R_1\text{--CO--CHR}_3\text{--SO--R}_2$, were analyzed and some patterns were observed. For instance, electron donor groups in the terminal positions (R_1 and R_2), in general, raised the triplet energy levels, whereas electron withdrawing groups in these positions caused a reduction of these energies. In the central position R_3 , the electron withdrawing (donor) groups raised (decreased) the triplet state energies.

The INDO/S-SOCI method that includes the spin-orbit coupling between electronic states of different multiplicities was used in the calculation of transitions involving $4f$ electrons in lanthanide complexes. Considering that this method has been scarcely applied for such a calculations, a preliminary study with the complex $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ was performed by determining the dependence of the $f\text{--}f$ transition energies with the factors associated to the calculations, namely, the $\hat{a}_{\text{Eu-O}}$ parameter, the interaction factors in the overlap matrix, the spin-orbit coupling constant (ζ_f), the configurational space (CIS, CISD and CISDT), the multiplicity of the CI reference state, and the ligand field. The $f\text{--}f$ transition energies in the complex have a strong dependence upon the ζ_f , the configurational space and the reference, and the ligand field. The comparisons with the experimental data indicate a semi-quantitative agreement, even though they were obtained in aqueous solution, and the calculations were performed for the isolated complex.

Agradecimentos

Ao meu orientador Ricardo Longo, dono de uma inteligência ímpar e de personalidade admirável, por toda dedicação e paciência no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Júnior, por me ceder muitos dos artigos e dados experimentais utilizados neste trabalho. Aos professores Willian, Ivani, Oscar, Bosco, Benício, Mohan e demais professores do DQF.

Aos meus orientadores na iniciação científica, professores Carlos Alexandre, Marcos Couto, em especial ao Nivan pela amizade, incentivo e por me apresentar Recife. Aos demais professores do DQI/UFS, especialmente à Ledjane, Luiz Eduardo, Eliane e Djalma, por tudo que me ensinaram. À D.Ednalva, pela amizade.

Aos amigos Maíra, Elisa, Andréia, Patrícia Lima, Ana Paula, Gerd, Rodrigo, Hércio, Patrícia (Zinha), Patrícia e Dimas, pelo companheirismo e pelos momentos agradáveis que passamos juntos.

Aos colegas de grupo e a todos os colegas do Grupo de Química Teórica e Computacional pelo ambiente de trabalho agradável, especialmente ao Sidney, pela prestatividade mesmo quando estava muito ocupado.

Aos funcionários do DQF, pela gentileza no tratamento.

Aos amores da minha vida, minha mãe Maria José e meus irmãos Frederico e Samira pelo amor que nos une. Ao Ricardo, pelo amor, incentivo e (enorme) paciência.

À minha amada família, meus tios Lucimar, Edmilton, Samuel, Édila, Lélis, Silvina, Batuíra, Sulamita e Estela, aos meus primos Luisa, Tiago, Henrique, Ana Paula, Guilherme, Raquel e à minha querida avó Geralda (In Memoriam) de quem guardo as mais doces lembranças.

À minha segunda família, Rosa, Monteiro, Thais, Fernando, Eduardo, Cecília e ao meu querido avô Antônio Oliveira (In Memoriam), por me acolherem com todo amor.

Aos amigos de Aracaju, Milena, Fabiane, Vitor, Luciana, Johny, Ruskaja, Daniel, Noélia, Euler, Rogério e Angeline, grandes incentivadores do meu sucesso.

Aos meus avós postíços, Maria e Moisés, pelo carinho que têm por mim.

À CAPES pela bolsa concedida, ao Renami e Cenapad-SP.

À Deus, especialmente, por me cercar de pessoas maravilhosas sem as quais eu jamais chegaria a lugar algum.

Siglas e Notações

AM1	"Austin Model version 1"
bipy	bipiridina
C.N.	Número de coordenação
CI	Método de interação de configurações
CIS	Interação de configuração com substituições simples
CISD	Interação de configuração com substituições simples e duplas
CISDT	Interação de configuração com substituições simples, duplas e triplas
ECP	Potencial efetivo de caroço
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
INDO	Método de desprezo intermediário de diferentes recobrimentos "Intermediate Neglect of Differential Overlap"
INDO/S	Método INDO com parametrização espectroscópica
LCMD	Dispositivo molecular de conversão de luz
Ln(III)	Íons lantanídeos trivalentes
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
MNDO-d	Método modificado de desprezo intermediário de recobrimentos diatômicos ("Modified Neglect of Diatomic Overlap") com orbitais <i>d</i> para elementos do segundo período.
<i>o</i> -fen	<i>o</i> -fenantrolina
PCA	Análise de componentes principais
RHF	Método de Hartree-Fock restrito
ROHF	Método de Hartree-Fock restrito para camada aberta
SMLC II	Modelo Sparkle para complexos de lantanídeos – versão II
SOCI	Método de interação de configurações com acoplamento spin-órbita

Lista de Figuras

		<u>página</u>
Figura 2.1.	Diagrama de níveis de energia para íons lantanídeos trivalentes.	10
Figura 2.2.	Ilustração do efeito antena em complexos de lantanídeos.	12
Figura 2.3.	Diagrama de Jablonski para os processos básicos envolvidos na fotoluminescência. ISC denota processos de cruzamento intersistemas e TE processos de transferência de energia. As linhas pontilhadas referem-se a processos não-radiativos.	15
Figura 2.4.	Estrutura básica de um dispositivo orgânico emissor de luz.	17
Figura 2.5.	Ilustração do processo de recombinação elétron-buraco.	19
Figura 2.6.	Diagrama de Jablonski para os processos básicos envolvidos na eletroluminescência.	21
Figura 2.7.	Ilustração dos processos de transferência de energia em materiais eletroluminescentes.	21
Figura 3.1.1.	(a) Ligante livre e (b) Ligante coordenado ao íon metálico.	33
Figura 3.1.2.	Gráfico dos "loadings" para análise das energias dos estados tripletos em uma série de ligantes livres.	36
Figura 3.1.3.	Gráfico dos "scores" para análise das energias dos estados tripletos em uma série de ligantes livres.	37
Figura 3.1.4.	Dendrograma para uma série de ligantes livres segundo as energias dos seus estados tripletos.	37
Figura 3.2.1.	(a) Estruturas calculadas dos complexos de Eu(III) com β -dicetonas e (b) Estruturas calculadas dos complexos de Eu(III) com β -ceto-sulfóxidos. R ₁ , R ₂ e R ₃ são as posições das possíveis substituições.	43
Figura 3.2.2.	Diagrama de energias dos níveis singletos (par de níveis no topo do diagrama) e tripletos (dupla no fundo do diagrama) nos complexos [Eu(R ₁ -CO-CR ₃ -CO-R ₂) ₃ bipy], calculadas com o método INDO/S-CIS.	45
Figura 3.2.3.	Diagrama de energias dos níveis singletos (par de níveis no topo do diagrama) e tripletos (dupla no fundo do diagrama) nos complexos [Eu(R ₁ -CO-CR ₃ -SO-R ₂) ₃ bipy] homquirais, calculadas com o método INDO/S-CIS.	48

- Figura 3.3.1 Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ calculada, vista sob diversos ângulos. 56
- Figura 3.3.2. Energias (10^3 cm^{-1}) do nível $^5\text{D}_0$ e dos $(2J + 1)$ níveis para os $^7\text{F}_J$ do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ (a) experimental; (b) estado de referência septeto, espaço configuracional CISD/CIS/CIS; (c) estado de referência septeto, espaço configuracional CIS/CIS/CIS; (d) estado de referência quinteto, espaço configuracional CISD/CISD/CIS; (e) estado de referência quinteto, espaço configuracional CIS/CISD/CIS; (f) estado de referência quinteto, espaço configuracional CIS/CIS/CIS. 62
- Figura 3.3.3. Estruturas idealizadas: cúbica, antiprisma quadrada e cúbica distorcida do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. 63
- Figura 3.3.4. Dependência das energias do nível $^5\text{D}_0$ e dos $(2J + 1)$ níveis para os $^7\text{F}_J$ com o campo ligante no complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. (a) experimental; (b) geometria cúbica; (c) geometria antiprisma quadrada; e (d) geometria de cúbica distorcida. 65
- Figura A.1. Estruturas moleculares de ligantes contendo grupos carbonila, sulfóxido e sulfona. 73
- Figura A.2. Estruturas moleculares de complexos de Eu(III) com ligantes β -dicetonas. 74
- Figura A.3. Estruturas moleculares de complexos de Tm(III) com ligantes β -ceto-sulfóxidos. 74
- Figura A.4. Estruturas moleculares de complexos de Eu(III) contendo ligantes β -ceto-sulfóxidos. 75
- .

Lista de Tabelas

	<u>página</u>
Tabela 3.1.1. Energias médias dos estados tripletos (cm^{-1}) obtidas dos espectros de fosforescência de complexos de Ln(III).	26
Tabela 3.1.2. Energias dos estados tripletos para complexos com Gd(III).	26
Tabela 3.1.3. Energias dos estados singletos e tripletos para complexos de La(III).	27
Tabela 3.1.4. Energias dos estados tripletos para complexos com Gd(III).	27
Tabela 3.1.5. Energias dos níveis tripleto para complexos de Gd(III) e ligantes livres.	28
Tabela 3.1.6. Estruturas básicas dos ligantes.	29
Tabela 3.1.7. Energias calculadas (cm^{-1}) pelo método INDO/S-CI dos estados singleto e tripleto mais baixos para ligantes β -dicetonas. Geometria indica o método utilizado para a determinação da estrutura molecular.	31
Tabela 3.1.8. Energias calculadas (cm^{-1}) pelo método INDO/S-CI dos estados singleto e tripleto mais baixos para ligantes contendo grupos sulfóxidos e/ou sulfonas. Geometria indica o método utilizado para a determinação da estrutura molecular.	32
Tabela 3.1.9. Estrutura dos ligantes, nome e fórmula molecular, método utilizado na determinação das geometrias e energias (cm^{-1}) calculadas (INDO/S-CIS) dos estados singleto e tripleto.	34
Tabela 3.1.10. Estrutura (MNDO-d) e fórmula molecular, ângulos diédricos, estereoquímica dos grupos sulfóxidos e energias (cm^{-1}) dos estados tripletos mais baixos (INDO/S-CI).	39
Tabela 3.2.1. Energias (cm^{-1}) calculadas (INDO/S-CIS) dos estados singletos e tripletos associados aos ligantes nos complexos de Eu(III). As estruturas moleculares foram determinadas com o método RHF/6-31G/ECP(4f).	41
Tabela 3.2.2. Energias (cm^{-1}) calculadas (INDO/S-CIS) dos estados singletos e tripletos associados aos ligantes nos complexos de Tm(III). As estruturas moleculares foram determinadas com o método RHF/6-31G/ECP(4f).	42

Tabela 3.2.3.	Energias mais baixas dos estados excitados associados aos ligantes nos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-CO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$, calculadas com o método INDO/S-CIS.	46
Tabela 3.2.4.	Energias (cm^{-1}) dos estados singletos associadas aos ligantes β -ceto-sulfóxidos nos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ homôquiais, calculadas com o método INDO/S-CIS.	49
Tabela 3.2.5.	Energias (cm^{-1}) dos estados tripleto associadas aos ligantes β -ceto-sulfóxidos nos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ homôquiais, calculadas com o método INDO/S-CIS.	50
Tabela 3.2.6.	Entalpias de formação padrão (ΔH^0) dos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ homôquiais calculadas com o método SMLCII/AM1.	51
Tabela 3.3.1.	Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para os $^7\text{F}_J$ do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ considerando o quinteto como estado de referência. ζ_f representa a constante de acoplamento spin-órbita, os números 9, 7 e 5 se referem à multiplicidade de spin e as siglas CIS, CISD e CISDT estabelecem o espaço configuracional utilizado.	59
Tabela 3.3.2.	Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para os $^7\text{F}_J$ do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ considerando o septeto como estado de referência. ζ_f representa a constante de acoplamento spin-órbita, os números 9, 7 e 5 se referem à multiplicidade de spin e as siglas CIS, CISD e CISDT estabelecem o espaço configuracional utilizado.	60
Tabela 3.3.3.	Energias de transição experimentais para o íon Eu(III) em D_2O .	61
Tabela 3.3.4.	Dependência das energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis com o campo ligante para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, variando-se a simetria e as distâncias de ligação Eu(III)-O , utilizando a referência do CI quinteto, o valor padrão para ζ_f e espaço configuracional CIS para todas multiplicidades.	64

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iv
Agradecimentos	v
Siglas e Notações	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Capítulo 1	01
1.1. Introdução e Motivação	02
1.2. Objetivos	04
1.3. Relevância e Originalidade	05
Capítulo 2	06
2.1. Íons lantanídeos e seus complexos	07
2.1.1. Propriedades Luminescentes de Complexos de Lantanídeos	08
2.1.1.1. Fotoluminescência	12
2.1.1.2. Eletroluminescência	15
2.1.2. Complexos de íons lantanídeos contendo ligantes sulfóxidos	22
2.1.3. Métodos Teóricos para o Tratamento de Lantanídeos	23
Capítulo 3	25
3.1. Modelagem de Ligantes	26
3.2. Modelagem de complexos	40
3.3. Teste do modelo INDO/S-SOCI para determinação das energias de transição $f-f$ em complexos de lantanídeos	53
Capítulo 4	67
4.1. Conclusões	68
4.2. Perspectivas	69
Referências	70
Apêndice A. Estruturas moleculares de ligantes e complexos calculados.	73

CAPÍTULO 1

1.1. Introdução

Compostos de coordenação com íons lantanídeos na forma cristalina ou em solução ou em filmes finos ou em matrizes vítreas são utilizados como materiais luminescentes, pois apresentam alta eficiência quântica e boa estabilidade térmica e química, além das características linhas estreitas do espectro de emissão. Logo, estes materiais são aplicados e apresentam potenciais aplicações em várias áreas, desde dispositivos moleculares conversores de luz (LCMDs)¹, podendo ser utilizados como sondas luminescentes em sistemas biológicos², a dispositivos eletroluminescentes³, que são de interesse acadêmico e tecnológico, principalmente na área de visualização e displays⁴, justificando o investimento de tempo e recursos no estudo de sistemas contendo estes íons.

As transições $f-f$ dos íons lantanídeos livres são proibidas de acordo com a regra de seleção de Laporte⁵. Segundo esta regra, em uma molécula ou íon centrossimétrico, somente transições acompanhadas por mudanças de paridade são permitidas por dipolo elétrico. Quando a simetria é diminuída pela presença de um campo cristalino, estas transições tornam-se permitidas, podendo-se observar luminescência dos íons lantanídeos devido às transições $f-f$.

Complexos com íons lantanídeos têm propriedades fotoluminescentes peculiares, tais como, linhas de emissão estreitas e intensas. Logo, espera-se que estes complexos tenham também propriedades eletroluminescentes apropriadas, isto é, alta intensidade de emissão e cores puras. Apesar dos mecanismos de excitação e de transferência de energia em eletroluminescência e fotoluminescência serem distintos, espera-se que a quase-ressonância entre os níveis excitados tripleto de menores energias do ligante e os níveis excitados do íon lantanídeo, seja um dos fatores determinantes da eficiência destes dispositivos. Dessa forma, a luminescência de complexos com lantanídeos é afetada pela estrutura do ligante, sendo assim, a determinação das propriedades moleculares e espectroscópicas de ligantes e complexos de lantanídeos deverá servir de guia para o desenvolvimento de complexos para dispositivos eletroluminescentes mais eficientes, não apenas pela sua alta eficiência da luminescência e pureza espectral, mas também porque estes complexos se apresentam como bons portadores de carga para fins de eletroluminescência⁶.

Complexos de lantanídeos com ligantes do tipo β -dicetonas são altamente luminescentes. Isto é resultado da absorção de radiação na região do ultravioleta pelos ligantes, que atuam como antenas, e a posterior transferência de energia para o íon metálico levando à luminescência (emissão) nas regiões do vermelho, verde e azul se o íon lantanídeo for Eu(III), Tb(III) ou Tm(III), respectivamente. Complexos deste tipo já são bem conhecidos na literatura, e suas aplicações em dispositivos eletroluminescentes tornaram-se viáveis na última década, principalmente com a inclusão de grupos transportadores de elétrons como substituintes na β -dicetona⁶. Contudo, a estabilidade e o rendimento de dispositivos eletroluminescentes, baseados em complexos de lantanídeos, que emitem luz azul são muito baixos e/ou inexistentes⁷. Logo, estudos conjuntos dos grupos de síntese orgânica, de espectroscopia de terras-raras, e de modelagem e simulação computacional do Departamento de Química Fundamental da UFPE têm como objetivo a síntese e modelagem de novos ligantes e complexos que apresentem alta foto- e eletroluminescência, principalmente, na região azul do espectro eletromagnético. Uma destas tentativas consiste na utilização de ligantes do tipo: i) β -ceto-sulfóxidos, ii) β -ceto-sulfonas, iii) β -dissulfóxidos, iv) β -dissulfonas, e v) β -sulfóxido-sulfonas. De fato, resultados preliminares indicam que complexos de Tm(III) com β -ceto-sulfóxidos apresentam forte emissão de luz azul. Esta é então a principal motivação para este trabalho, a saber, a determinação das propriedades estruturais e espectroscópicas destes ligantes e complexos, utilizando ferramentas de química computacional. Em particular, procurou-se verificar a influência sobre a luminescência de complexos de lantanídeos dos grupos substituintes nos ligantes, principalmente, na posição dos níveis tripletos dos ligantes nos complexos, dada a sua importância no processo de transferência de energia para o íon metálico. Para os cálculos espectroscópicos dos complexos foi testado um novo método de química quântica que inclui os efeitos dos acoplamentos spin-órbita nas interações de configuração.

A seguir, serão detalhados os objetivos e a relevância deste trabalho. No capítulo 2, será feita uma abordagem geral sobre íons lantanídeos, enfocando os aspectos referentes a sua luminescência e aos métodos teóricos para o tratamento de complexos de lantanídeos, além de uma discussão sobre ligantes sulfóxidos. No capítulo 3 será apresentada a metodologia utilizada, bem como as discussões dos resultados obtidos. No capítulo 4 serão apresentadas as principais conclusões e perspectivas deste trabalho.

1.2. Objetivos

Materiais orgânicos eletroluminescentes têm suscitado grande interesse devido às suas (potenciais) aplicações tecnológicas. Complexos contendo íons lantanídeos compõem uma promissora classe de materiais eletroluminescentes.

A utilização de ferramentas computacionais permite a modelagem e o desenvolvimento racional de novos ligantes e complexos com íons lantanídeos a serem utilizados em dispositivos eletroluminescentes.

O objetivo geral deste trabalho consiste na determinação da estrutura molecular e eletrônica de complexos de lantanídeos com ligantes contendo funções cetona, sulfóxido e sulfona, a fim de selecionar os mais promissores para a síntese.

1.2.1. Modelagem de ligantes e complexos de lantanídeos

O objetivo principal deste trabalho consiste em verificar a influência que substituintes doadores e retiradores de elétrons em ligantes do tipo β -dicetonas, β -ceto-sulfóxidos, β -ceto-sulfonas, β -dissulfóxidos, β -dissulfonas e β -sulfóxido-sulfonas, acarretam sobre a posição dos níveis tripletos em complexos contendo íons lantanídeos trivalentes európio, Eu(III), e túlio, Tm(III). A determinação dos estados excitados tripletos dos ligantes fornecerá uma indicação dos complexos mais promissores para a síntese, uma vez que a quase-ressonância entre os níveis tripletos do ligante e o nível emissor do metal é uma condição importante para a eficiência da transferência de energia do ligante para o íon de lantanídeo. Espera-se ainda com este estudo, encontrar ligantes com níveis tripletos quase-ressonantes com o nível emissor do Tm(III), na tentativa de obter novos complexos com eficiente emissão de luz azul, cor fundamental na construção de dispositivos eletroluminescentes "full-color".

1.2.2. Teste de métodos químicos quânticos na determinação estrutural de complexos de lantanídeos

Os métodos computacionais para o tratamento de complexos de lantanídeos são escassos. Além disso, considerando a escassez e/ou inexistência de dados estruturais experimentais para compostos de coordenação com íons lantanídeos contendo sulfóxidos e sulfonas, torna-se necessário o teste e validação de métodos semi-empíricos, como SparkleII, com relação aos métodos *ab initio*.

1.2.3. Teste de métodos químicos quânticos na determinação do espectro eletrônico de complexos de lantanídeos

A determinação da estrutura eletrônica em complexos de lantanídeos é de grande importância no estudo desses compostos. O método INDO/S-SOCI é um dos poucos métodos de química quântica disponíveis para a obtenção das energias de transição $f-f$, $f-d$, e de transferência de carga. Logo, faz-se necessário testar este modelo, em virtude da ausência de resultados para complexos de lantanídeos, com o intuito de avaliar sua aplicabilidade para posterior cálculo de espectros $f-f$ de complexos de interesse.

1.3. Relevância e Originalidade

A relevância deste trabalho está na sua aplicabilidade como uma ferramenta para o desenvolvimento racional de compostos de lantanídeos com propriedades foto- e eletroluminescentes.

Sua originalidade está nos compostos a serem estudados, em especial, os complexos de Eu(III) e Tm(III) com ligantes β -ceto-sulfóxidos e β -dissulfóxidos que nunca foram descritos na literatura, bem como na utilização sistemática do método INDO/S-SOCI na determinação das transições $f-f$ em compostos com Eu(III).

CAPÍTULO 2

2.1. Íons lantanídeos e seus complexos

A história dos lantanídeos começou em 1787 com a descoberta de um mineral negro na Ytterby (Suécia), denominado itterbita, mas uma análise mais séria foi realizada apenas em 1794, por Johan Gadolin, um químico finlandês, que mostrou que o mineral continha óxidos de ferro, de berílio e de silício e um novo elemento o qual chamou de yttria. Mais tarde foi mostrado que o yttria consistia em uma mistura de óxidos de seis elementos terras-raras. Durante os 150 anos seguintes, todos os elementos lantanídeos foram descobertos, até o último, promécio ($Z = 59$) encontrado em 1945. Devido à grande semelhança química entre esses elementos, é difícil efetuar a sua separação, e muitos dos trabalhos primordiais na química dos lantanídeos foram feitos usando-se misturas. Elementos lantanídeos com alta pureza só foram isolados a partir de 1940, com o auxílio de técnicas de troca-iônica. Atualmente, as propriedades dos elementos puros e seus compostos são bem conhecidas.

Os lantanídeos são um grupo especial de elementos na tabela periódica, que formam uma série de quinze elementos variando do lantânio ($Z = 57$) ao lutécio ($Z = 71$) e todos os seus íons trivalentes, Ln(III) , têm configuração eletrônica $\{\text{Xe}\} 4f^n$ ($n = 0, 1, \dots, 14$) no estado fundamental^{8,9}. Algumas vezes, na literatura, o elemento lantânio é omitido da série dos lantanídeos devido à ausência de elétrons $4f$ em sua configuração.

Lantanídeos são únicos dentre os elementos da tabela periódica, devido às suas reatividades químicas semelhantes e também por suas propriedades ópticas e magnéticas. A sua química é dominada pelo estado de oxidação (III). A predominância deste estado de oxidação resulta do efeito do crescimento da carga positiva nos orbitais de valência^{8,9}. Quando elétrons são removidos de um átomo de lantanídeo, os orbitais são estabilizados na ordem $4f > 5d > 6s$. Neste estado de oxidação, os elétrons $4f$ tomam-se internos, de forma que a remoção desses elétrons é energeticamente desfavorável. As configurações e a ocorrência de outros estados de oxidação para alguns dos elementos sugerem que existe alguma estabilidade extra quando o conjunto de orbitais $4f$ encontra-se semi-completo ou totalmente completo, como é o caso dos íons Ce(IV) , Eu(II) e Yb(II) . Dada a blindagem dos elétrons $4f$ pelas camadas externas $5s^2$ e $5p^6$, as ligações químicas dos íons lantanídeos com os ligantes têm caráter predominantemente iônico. Os raios iônicos dos íons Ln(III) variam na série de 120 pm para o lantânio até 95 pm para o lutécio. Os raios iônicos decrescem monotonicamente

ao longo da série, dando origem ao termo “contração lantanídica”. A origem desta contração ainda está em estudo, mas sugere-se que seja devida ao decréscimo da carga nuclear efetiva ao longo da série devido à pequena capacidade de blindagem dos elétrons $4f$ ⁹, bem como aos efeitos relativísticos¹⁰.

Os números de coordenação de íons Ln(III) são influenciados pela razão carga/raio e também por fatores estéricos e pela natureza dos ligantes, podendo variar de 6 (seis) até 12 (doze), sendo que os números de coordenação mais comuns são 8 (oito) e 9 (nove)^{9,11}.

Complexos de lantanídeos apresentam propriedades luminescentes peculiares. Um aspecto característico do espectro óptico é a presença de linhas de emissão estreitas, que são originárias de transições intraconfiguracionais $f-f$, podendo ter larguras à meia-altura inferiores a 1 nm. Isto é devido à fraca interação dos elétrons $4f$ com os ligantes. Em virtude dessa pequena interação com os ligantes, os elétrons $4f$ nos complexos têm muitas das características apresentadas pelos íons livres¹².

Os íons lantanídeos têm capacidade de formar complexos estáveis, de natureza intermediária entre os íons de camada fechada, como o Ca^{2+} e os íons da primeira série de transição, podendo sofrer complexação com quelantes do tipo EDTA, e recentemente, compostos do tipo sanduíche têm sido preparados. Os primeiros complexos reportados foram baseados em β -dicetonatos. Estes ligantes negativamente carregados e bidentados formam complexos neutros do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}]$, onde L é(são) ligante(s) neutro(s) que completam a coordenação do Ln(III). Uma grande variedade de ligantes multidentados tem sido utilizada em complexos de lantanídeos, pois têm propriedades importantes tais como estabilidade cinética e termodinâmica, além da capacidade de proteger o íon lantanídeo do solvente.

2.1.1. Propriedades luminescentes de complexos de lantanídeos

Luminescência é o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética por um material como consequência da sua excitação. Quando moléculas absorvem fótons e sofrem excitações eletrônicas, e a relaxação para o estado fundamental ocorre pela emissão de fóton(s), tem-se a fotoluminescência. Quando este relaxamento é praticamente imediato, isto é, o tempo de vida do estado excitado é da ordem de 1 a 10 ns, tem-se a fluorescência, sendo fosforescência a denominação dos processos que

envolvem maiores tempos de vida dos estados excitados (1 ms a 10 μ s). Quando a excitação ocorre não mais com o uso de fótons, mas pela atuação de um campo elétrico num material (semi-)condutor, tem-se a eletroluminescência.

A luminescência dos íons lantanídeos é, principalmente, originada de transições envolvendo os orbitais parcialmente ocupados $4f$, que são em princípio proibidas. Contudo, as misturas interconfiguracionais, efeitos de acoplamento spin-órbita, populações ativadas termicamente, dentre outros efeitos, faz com que as emissões $f-f$ sejam intensas. Estas emissões ocorrem geralmente na região do visível (Vis) do espectro eletromagnético, mas também nas regiões do infravermelho (IR) e do ultravioleta (UV). Íons lantanídeos com orbitais $4f$ completamente ocupados, Lu(III), ou vazios, La(III), não possuem nenhuma luminescência⁸.

As propriedades fotofísicas dos complexos de lantanídeos são peculiares, pois o espectro de absorção na região do UV-Vis consiste de bandas largas e intensas devido às transições localizadas nos ligantes, e o espectro de emissão de bandas estreitas devidas às transições $f-f$. Estas propriedades únicas se devem à blindagem dos elétrons nos orbitais $4f^n$ pelos elétrons nos orbitais preenchidos $5s^2$ e $5p^6$ radialmente externos, de forma que a influência do ambiente, campo ligante e solvente, nas transições associadas aos elétrons $4f^n$ é pequena comparada às interações eletrostáticas e aos acoplamentos spin-órbita entre estes elétrons. Em geral, a estrutura dos níveis de energia dos elétrons $4f^n$ dos íons Ln(III) é determinada pelas seguintes interações em ordem crescente: i) eletrostáticas elétron-elétron (desdobramentos da ordem de $10^3 - 10^4$ cm^{-1}), ii) acoplamentos spin-órbita (desdobramentos da ordem de $10^2 - 10^3$ cm^{-1}), e iii) campo ligante (desdobramentos da ordem de $1 - 10^2$ cm^{-1})¹².

Os níveis de energia de alguns dos íons lantanídeos trivalentes estão apresentados na figura 2.1¹³. Estes níveis de energia são denotados como $^{(2S+1)}L_J$, onde $(2S + 1)$ é a multiplicidade de spin, L é o número quântico de momento angular orbital e J é o número quântico de momento angular total.

Na presença de um campo cristalino (efeito Stark), a degenerescência do número quântico J é removida, podendo ser desdobrado em até $(2J + 1)$ níveis, dependendo da simetria do ambiente químico (campo ligante).

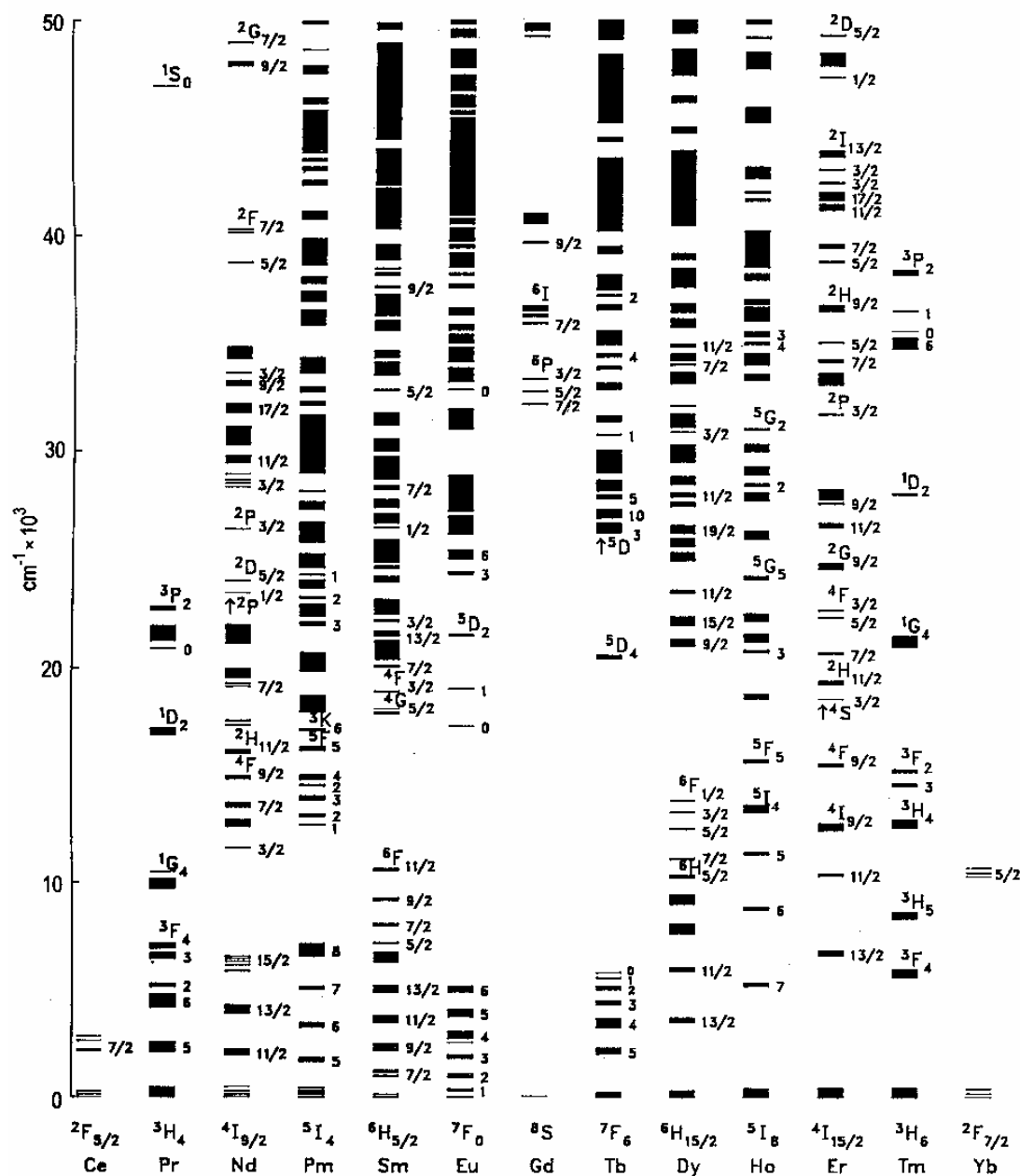


Figura 2.1. Diagrama de níveis de energia para íons lantanídeos trivalentes.

As transições *f-f* nos íons Ln(III) podem ocorrer por dipolo elétrico ou magnético ou acoplamento dinâmico. Transições por dipolo elétrico requerem uma mudança de paridade das funções de onda dos estados final e inicial, de acordo com a regra de seleção de Laporte⁵. Para os íons lantanídeos, esta regra pode ser relaxada pela parte ímpar do campo ligante, através da mistura de funções de onda de paridades opostas, tomando os mecanismos de transição por dipolo elétrico e por acoplamento

dinâmico dominantes em complexos de lantanídeos. Se não for possível relaxar a regra de seleção de Laporte, por exemplo, quando íons lantanídeos são localizados num centro de simetria, somente transições por dipolo magnético são possíveis. A contribuição devido ao quadrupolo elétrico é muito pequena, e pode ser desprezada. Uma descrição quantitativa das transições por dipolo elétrico foi dada por Judd ¹⁴ e Ofelt em 1962¹⁵.

Excitação direta de um íon lantanídeo incorporado em uma certa matriz é o caminho mais simples para obter emissão do íon lantanídeo, mas a natureza proibida das transições $f-f$ torna a excitação direta difícil. Outra possibilidade, mais eficiente, é excitar um centro diferente e subseqüentemente transferir a energia de excitação ao íon lantanídeo. No último caso, descoberto por Weissman em 1942 ¹⁶ para os complexos de lantanídeos, o centro que absorve a radiação (ligantes) é chamado sensibilizador (S), enquanto o centro para o qual a energia de excitação é transferida (íon lantanídeo) é chamado ativador (A). Existem dois mecanismos diferentes de transferência de energia entre ligantes-Ln(III): 1) transferência de energia não-radiativa por interação de coulômbica (direta) ¹⁷ e 2) transferência de energia não-radiativa por interação de troca¹⁸. Por ambos mecanismos é requerida a (quase-) ressonância entre os níveis de energia do sensibilizador e do ativador. No caso de interação direta, a transferência de energia entre S e A é causada por interação dipolo-dipolo e de multipolo-multipolo de alta ordem. Se S e A são separados, os recobrimentos entre os orbitais de S e A são desprezíveis, e a interação de Coulomb é o único mecanismo possível. Para que ocorra interação de troca, os recobrimentos entre os orbitais de S e A tornam-se importantes, e a dependência da taxa de transferência de energia com a distância entre S e A é muito forte.

O uso de sensibilizadores oferece outras oportunidades para a excitação de íons lantanídeos, por exemplo, via eletroluminescência, onde um campo elétrico aplicado num material semiconductor acelera elétrons que colidem com as moléculas, causando excitações eletrônicas nas mesmas.

O fato das transições $f-f$ serem fracas, por serem permitidas apenas por mecanismos de segunda-ordem (dipolo elétrico forçado)¹¹, leva à busca de ligantes que tornam a transferência de energia ligante-Ln(III) mais eficiente. Alguns ligantes são excelentes candidatos a cederem energia para os íons lantanídeos, pela proximidade e conveniência energética, ou seja, os níveis dos ligantes são bem separados e os decaimentos intra-ligante são minimizados.

O rendimento quântico da luminescência depende de um balanço entre as taxas de absorção, as taxas de decaimento radiativas e não-radiativas nos ligantes e no íon lantanídeo, e das taxas de transferência de energia ligante–Ln(III)¹⁹. Dentre os vários fatores, o rendimento quântico da luminescência desses sistemas é freqüentemente governado pela posição do estado tripleto do ligante (T_1) relativa à posição dos estados excitados emissores do íon Ln(III)²⁰.

2.1.1.1. Fotoluminescência

Complexos de íons lantanídeos coordenados a ligantes orgânicos através de um átomo doador como oxigênio ou nitrogênio¹¹ quando excitados numa determinada região do espectro eletromagnético, exibem fluorescência característica das transições intraconfiguracionais $f-f$ no íon central, como resultado da transferência de energia intramolecular não-radiativa de estados excitados do ligante para estados excitados do íon de lantanídeo. A otimização da taxa de transferência de energia (TE) nos complexos de íons lantanídeos tem uma importância fundamental devido às importantes aplicações tecnológicas destes sistemas. A porção do ligante responsável pela absorção de luz é algumas vezes referida como “antena”. Na figura 2.2. está ilustrado o fenômeno conhecido como “efeito antenna”, que consiste na absorção de energia, transferência ao íon metálico e posterior emissão.

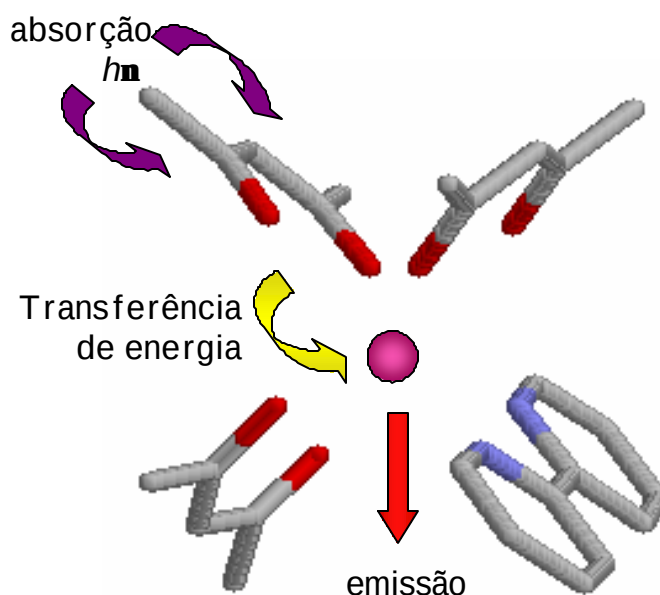


Figura 2.2. Ilustração do efeito antena em complexos de lantanídeos.

Uma classe de LCMDs particularmente eficiente é composta por complexos de Eu(III) contendo ligantes que absorvem fortemente na região do UV, transferindo a energia absorvida não-radiativamente ao íon lantanídeo que pode sofrer uma relaxação e subsequentemente emitir luz vermelha. O nível emissor é usualmente populado muito mais eficientemente através deste canal que através de excitação direta de um nível $4f$ ¹⁷.

Dois processos de transferência de energia não-radiativa são considerados mais eficientes. No primeiro, após a absorção de energia pelo ligante, ocorre transferência de energia direta de um estado excitado singlete (S) para um estado excitado do íon lantanídeo, que emite fóton(s) na sequência. Um outro possível mecanismo considera que após a absorção de energia pelo ligante, ocorrem decaimentos não-radiativos destes estados excitados singletos (S) para um estado excitado tripleto (T_1) de energia mais baixa (cruzamento intersistema), seguido da transferência de energia (TE) para um estado excitado do íon lantanídeo (Ln). Em geral, o mecanismo onde a energia é transferida via estado tripleto é considerado mais eficiente, não apenas pelo fato do tempo-de-vida do estado singlete ser muito mais curto que o do estado tripleto, mas também porque o cruzamento intersistema singlete $\rightarrow$ tripleto é eficiente pela proximidade ao íon lantanídeo que apresenta alto valor do acoplamento spin-órbita (“efeito do átomo pesado”).

O rendimento quântico de fluorescência de complexos de lantanídeos depende, dentre outros fatores, da energia do nível tripleto de mais baixa energia e especialmente da diferença de energia entre o nível doador do ligante e o nível receptor do íon metálico. Então, um bom ligante deve ter um estado excitado tripleto com energia ligeiramente mais alta (1000 a 2000 cm^{-1}) que o nível receptor do íon lantanídeo. Uma característica interessante de complexos de lantanídeos fluorescentes é que eles absorvem radiação com frequência característica do ligante e emitem com frequência característica do íon metálico, sendo, por este motivo, denominados dispositivos moleculares conversores de luz (LCMDs).

Outro aspecto importante no rendimento quântico de luminescência destes complexos é a taxa de retro-transferência de energia do íon lantanídeo excitado para o ligante. Esta taxa de retro-transferência é ativada termicamente, sua expressão é dada pelo fator de Boltzmann, $e^{-\Delta E/kT}$, e portanto, $\Delta E \sim 1.000 - 2.000 \text{ cm}^{-1}$ para que este fator seja da ordem de $10^{-3} - 10^{-4}$, ou seja, torne a taxa de retro-transferência desprezível comparada com a taxa de transferência de energia. Esta análise semiquantitativa é corroborada por um estudo que correlaciona as energias dos estados tripletos de

diversos complexos com o rendimento quântico da emissão, onde, no caso dos complexos com íons Tb(III), foi mostrado que o nível tripleto do ligante deve ser no mínimo 1.850 cm^{-1} mais alto que o nível emissor do íon metálico ²⁰. Em resumo, o rendimento quântico da luminescência de complexos de lantanídeos será maior para os complexos que tenham alto coeficiente de absorção, altas taxas de cruzamentos intersistema, altas taxas de transferência de energia ligante–Ln(III), taxas de retro-transferência de energia e de decaimentos não-radiativos desprezíveis. O coeficiente de absorção não é um problema de fato, pois muitos cromóforos orgânicos absorvem fortemente. O cruzamento intersistema pode ser melhorado pela adição de átomos pesados ao ligante. A transferência de energia é principalmente determinada pela distância e posição relativa dos níveis doadores e aceptadores de energia do ligante e íon lantanídeo, respectivamente. Os decaimentos não-radiativos são mais difíceis de serem controlados, pois dependem de vários fatores, dentre eles da presença de estados de transferência de carga na região dos níveis de energia doadores e aceptadores, e de osciladores com alta frequência, por exemplo, O–H.

Em resumo, os vários processos que podem ocorrer após a absorção de energia pelos ligantes num complexo com íons lantanídeos são:

- i) fluorescência no ligante ($S_1 \rightarrow S_0$) se nenhum ou baixo cruzamento intersistema ocorrer;
- ii) transferência de energia (TE) dos níveis singletos do ligante para estados do íon lantanídeo;
- iii) retro-transferência de energia (RTE) dos estados do íon lantanídeo para os estados singletos do ligante;
- iv) transferência de energia dos níveis singletos do ligante para possíveis estados de transferência de carga;
- v) decaimentos não-radiativos dos estados de transferência de carga;
- vi) cruzamento intersistema (ISC) singleto $\rightarrow$ tripleto no ligante;
- vii) fosforescência do ligante;
- viii) transferência de energia dos níveis tripletos do ligante para os estados do íon lantanídeo;
- ix) retro-transferência de energia dos estados do íon lantanídeo para os estados tripletos do ligante;
- x) decaimentos não-radiativos dos estados excitados do íon lantanídeo;
- xi) decaimentos radiativos dos estados excitados do íon lantanídeo.

Uma representação esquemática e simplificada destes processos está ilustrada no diagrama de Jablonski da figura 2.3. Neste diagrama os estados eletrônicos moleculares são representados por linhas horizontais indicando suas energias relativas, e são agrupados por multiplicidade em colunas. Os processos de excitação e relaxação que interconvertem estados são indicados por setas. As transições radiativas são geralmente representadas por setas cheias, enquanto transições não-radiativas são geralmente representadas por setas onduladas ou pontilhadas.

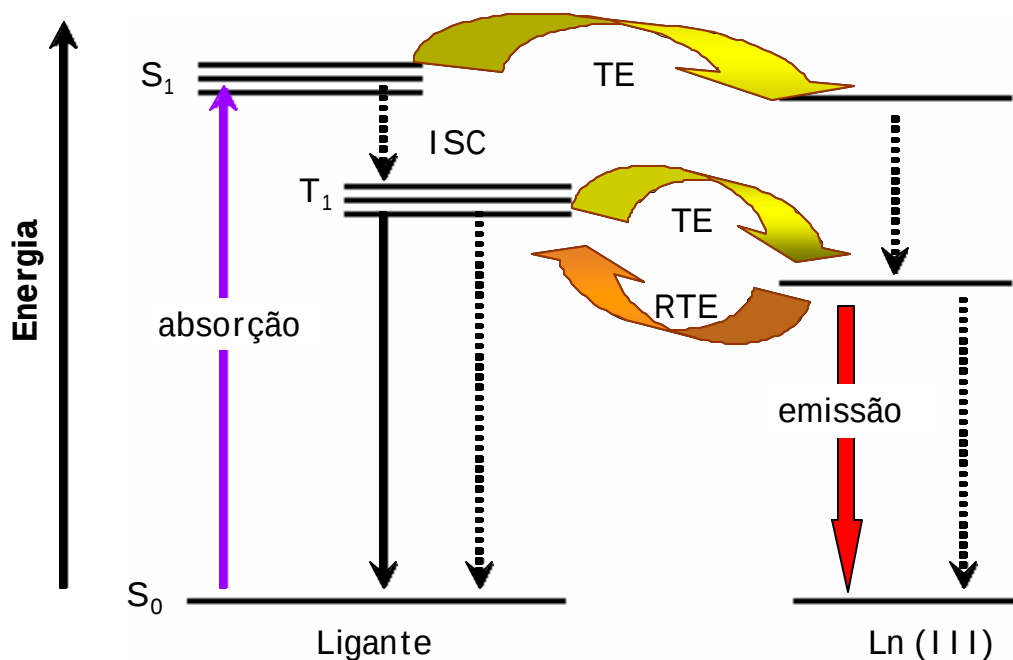


Figura 2.3. Diagrama de Jablonski para os processos básicos envolvidos na fotoluminescência. ISC denota processos de cruzamento intersistemas e TE processos de transferência de energia. As linhas pontilhadas referem-se a processos não-radiativos.

2.1.1.2. Eletroluminescência

Diferente da fotoluminescência, onde fótons são absorvidos e emitidos por moléculas, a eletroluminescência (EL) é um processo onde um campo elétrico aplicado ao dispositivo eletroluminescente, gera espécies excitadas, denominadas *excitons*, pares elétron-buraco, que emitem fóton(s) durante a relaxação.

Pesquisas em materiais eletroluminescentes baseados em substâncias orgânicas permaneceram estagnadas até Tang & VanSlyke²¹ desenvolverem o primeiro dispositivo orgânico emissor de luz em 1987. Este dispositivo consistia na deposição

por vapor de *tris*-(8-hydroxyquinolato)-alumínio(III), o AlQ_3 , em um vidro condutor de índio e óxido de estanho, o ITO, seguido por deposição de vapor de um eletrodo de alumínio. Pela aplicação de um campo elétrico foi observada a emissão de luz verde devido ao AlQ_3 . A descoberta de que sistemas orgânicos como eficientes materiais emissores estimulou fortemente a pesquisa científica e industrial devido às suas promissoras aplicações como telas de visualização (*displays*). Tais dispositivos foram denominados OLEDs, que é o acrônimo do inglês para dispositivos orgânicos emissores de luz. OLEDs, têm sido fabricados com sucesso pela deposição no vácuo de pequenos complexos eletroluminescentes, mas o processamento em solução de grandes moléculas (polímeros eletroluminescentes) resulta em processos de manufatura econômicos e simples. Essa descoberta deu início a uma corrida em busca de materiais com alta eficiência de emissão de luz vermelha, verde e azul, cores necessárias para a construção de dispositivos "full-color" usados em "displays".

A tecnologia OLED é promissora por produzir uma maior variedade de cores, além de operar com baixo consumo de energia. Esta tecnologia proporciona maior brilho, resposta mais rápida, é menos sensível às variações de temperatura, possui maiores ângulos de visão, pode ser flexível e é extremamente leve – ideal para as aplicações portáteis, além de ser produzida de forma mais simplificada e custo inferior às outras tecnologias de "display"²².

Na figura 2.4. está ilustrada a estrutura básica de um OLED, que consiste tipicamente em um filme de material orgânico colocado entre dois eletrodos. Dependendo do tipo de material eletroluminescente utilizado, complexo evaporado ou polímero, a estrutura do dispositivo pode ser diferente. No caso de moléculas evaporadas, camadas adicionais transportadoras de elétrons (ETL) e de buracos (HTL) são adicionadas. Para que a emissão seja observada, no mínimo um dos eletrodos deve ser transparente.

De forma geral, a emissão de dispositivos orgânicos eletroluminescentes se origina de passos sucessivos: injeção dos transportadores de carga nos eletrodos, seu transporte e sua recombinação²³, gerando a fluorescência. O mecanismo de eletroluminescência (EL) pode ser dividido em quatro etapas básicas:

- i) introdução de carga elétrica no dispositivo;
- ii) movimento dos portadores;
- iii) excitação do material radiante e;
- iv) relaxação radiativa do material excitado.

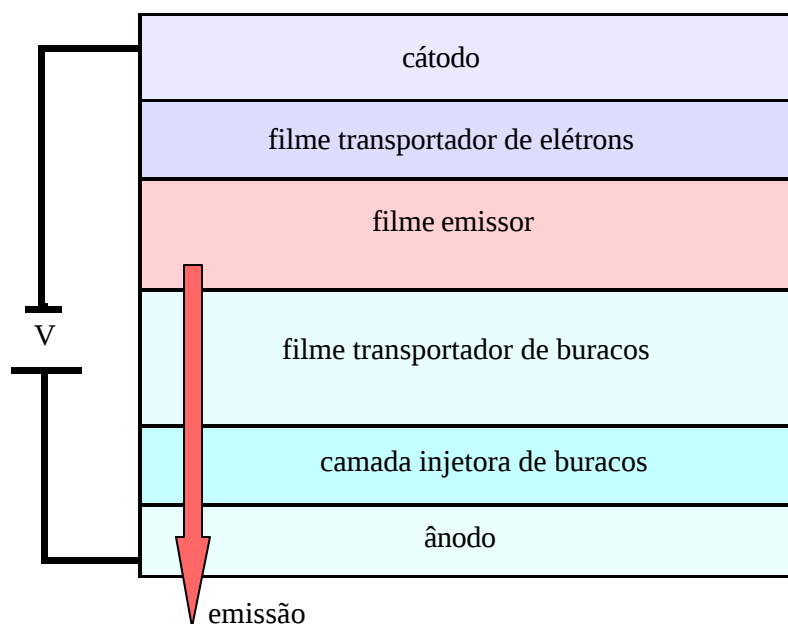


Figura 2.4. Estrutura básica de um dispositivo orgânico emissor de luz.

O método usual para introduzir portadores de carga em materiais orgânicos é colocar um filme do material eletroluminescente entre eletrodos, que pela aplicação de um campo elétrico injetam cargas no material. O cátodo usualmente consiste em um material de baixa função trabalho, isto é, que pode facilmente injetar elétrons nos orbitais moleculares desocupados de baixas energias do material orgânico, LUMO, que é análogo à banda de condução em semicondutores, do material eletroluminescente. Em termos químicos, a injeção de elétrons reduz o material eletroluminescente. Usualmente, o cátodo é feito de cálcio, magnésio ou alumínio. Uma vez injetados, os elétrons se dirigem ao eletrodo de potencial mais positivo (ânodo). Ao mesmo tempo, o ânodo injeta buracos nos orbitais moleculares ocupados de altas energias do material ativo, HOMO, que é análogo à banda de valência em semicondutores. A injeção de buracos consiste efetivamente, na remoção de elétrons do material eletroativo, ou seja, na oxidação do material. Uma vez injetados, os buracos se dirigem rumo ao cátodo, mais negativo. Comumente o ânodo é o vidro transparente ITO, devido à sua alta função trabalho e boas propriedades de transmissão na região do visível²⁴. Elétrons e buracos se recombinam no material ativo (EML), produzindo estados excitados (pares elétron-buraco), os *excitons*, no material emissor que podem decair radiativamente ou não-radiativamente. O processo de recombinação elétron-buraco ($e^- - h^+$) está ilustrado na figura 2.5.

A recombinação de elétrons com buracos pode levar à configurações eletrônicas excitadas do material (*excitons*) em estados singletos ou tripletos. No processo de eletroluminescência apenas 25% dos *excitons* formados são singletos, promovendo a fluorescência e 75% de *excitons* formados são tripletos, promovendo a fosforescência, contudo o cruzamento intersistema do tripleto ao estado fundamental singlete pode ser desprezado na maioria dos compostos orgânicos devido à baixa probabilidade de transição, daí a baixa eficiência da eletroluminescência de muitos compostos, sendo limitada a uma eficiência máxima de 25%. Para obter eficiência de luminescência máxima é necessário aproveitar ambas excitações moleculares, singletos e tripletos, resultantes da aplicação do campo elétrico³, assim, o processo de eletroluminescência pode ter, em princípio, eficiência de 100%.

A configuração eletrônica do estado excitado não é o único obstáculo a ser superado para maximizar a eficiência do dispositivo. É importante que as mobilidades dos elétrons e dos buracos sejam aproximadamente iguais no dispositivo para recombinar-se efetivamente no material desejado. Entretanto, em muitos materiais orgânicos, a mobilidade do buraco tipicamente excede muito a mobilidade do elétron. Assim, dispositivos com arquiteturas mais complexas são utilizados para aumentar ou retardar a mobilidade dos portadores, dessa forma, filmes transportadores de elétrons (ETL) e filmes transportadores de buracos (HTL) são utilizados para melhorar a mobilidade do elétron e buraco respectivamente, enquanto ao mesmo tempo impedem o transporte de portadores opostos²⁵. A HTL, usualmente, consiste em pequenas moléculas contendo grupos amina com baixo potencial de ionização e baixa afinidade eletrônica levando a um grande "gap" de energia. Estas propriedades permitem que o transporte do buraco ocorra, ao mesmo tempo bloqueando elétrons migrando para o ânodo.

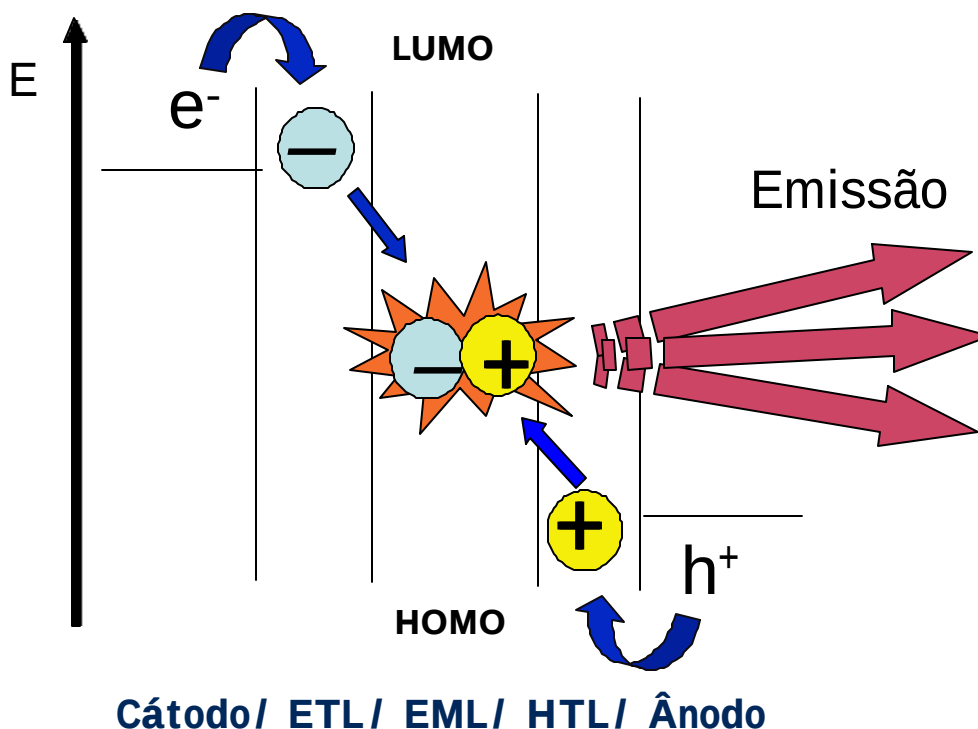


Figura 2.5. Ilustração do processo de recombinação elétron-buraco.

Desde sua descoberta, os OLEDs baseados em complexos com íons lantanídeos estão sendo aprimorados. Todavia, muitos processos básicos e de produção ainda não estão compreendidos e são temas de pesquisa. Um destes temas é a investigação de novos materiais emissores.

Uma característica típica de OLEDs, particularmente os dispositivos baseados em polímeros, é a larga banda de emissão. Bandas largas de emissão são indesejáveis, pois impedem boa pureza de cor, necessária para certas aplicações. Complexos de lantanídeos são uma alternativa promissora. Transferência de energia tem se demonstrado um importante fator em sistemas poliméricos dopados com complexos de lantanídeos. Eficiente transferência de energia de uma matriz polimérica conjugada ao complexo de lantanídeo dopante requer suficiente recobrimento espectral entre o espectro de emissão do polímero e o espectro de absorção do complexo de lantanídeo. A blindagem dos elétrons dos orbitais $4f$ permite que o íon lantanídeo mantenha suas propriedades de emissão de linhas atômicas mesmo em estado sólido, o que é uma vantagem comparada às bandas dos polímeros emissores nas tecnologias "display".

Complexos de lantanídeos têm sido usados também como dopantes luminescentes, desde que é esperado que eles sejam um possível caminho para superar o limite teórico de 25% da eficiência quântica interna. Isto permite utilizar ambos *éxcitons* singletos e tripleto em processos radiativos, uma vez que a transferência de energia pode ocorrer dos *éxcitons* aos estados excitados dos lantanídeos, para posterior emissão. Uma vantagem adicional dos complexos de lantanídeos é que eles podem também servir como transportadores de elétrons em OLEDs²⁴. Eles formam filmes finos estáveis e exibem boa mobilidade no transporte de cargas bem como alto rendimento de luminescência no estado sólido.

O diagrama na figura 2.5. ilustra as posições esquemáticas dos níveis de energia para um sistema eletroluminescente, consistindo em uma matriz, que pode ser um complexo ou um polímero, dopada com complexos de lantanídeo. Após a excitação da matriz por um campo elétrico, energia é transferida ao complexo de lantanídeo através dos ligantes, que após um cruzamento intersistema eficiente do estado excitado singlete ao tripleto do ligante, transfere energia não-radiativamente ao íon lantanídeo, que emite na sequência.

É importante salientar que pelo fato do processo de eletroluminescência depender de transporte de cargas em filmes finos, bem como transferência de energia inter- e intra-molecular, a sua modelagem qualitativa e/ou quantitativa ainda está em desenvolvimento e muitas questões estão para serem respondidas. Logo, torna-se difícil estabelecer os critérios para a classificação de ligantes e complexos adequados como materiais eletroluminescentes.

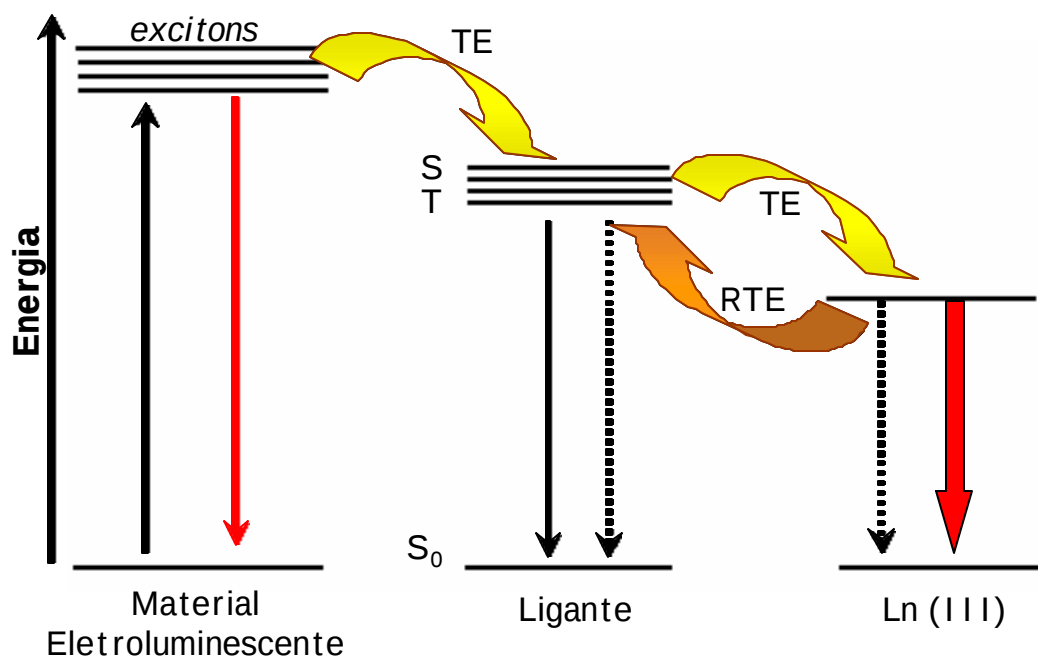


Figura 2.6. Diagrama de Jablonski para os processos básicos envolvidos na eletroluminescência.

O processo anterior está ilustrado na figura 2.6. para um sistema eletroluminescente consistindo em um polímero dopado com um complexo de lantanídeo. Numa primeira etapa o polímero é excitado e energia pode ser transferida dos *éxcitons* do polímero aos estados excitados do ligante, que transferem ao íon lantanídeo.

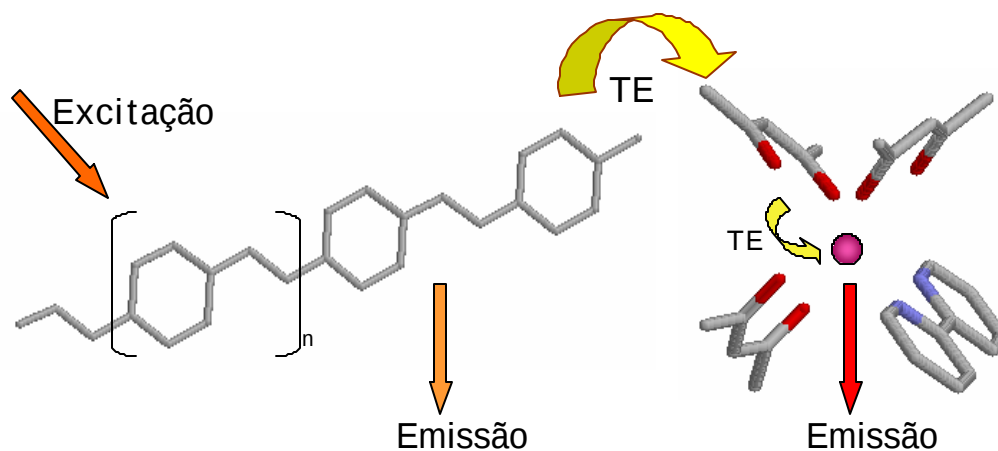


Figura 2.7. Ilustração dos processos de transferência de energia em materiais eletroluminescentes.

2.1.2. Complexos de íons lantanídeos contendo ligantes sulfóxidos

Uma pesquisa bibliográfica no banco de dados Web of Science com as palavras de busca: "sulfoxide AND lanthanide" e "sulfoxide AND rare earth" realizada em 24 de abril de 2004 forneceu 91 e 54 citações, respectivamente, sendo muitas delas repetidas nas duas buscas. Destas citações, a grande maioria envolvia o dimetilssulfóxido, geralmente usado como solvente complexante, e o dibenzilssulfóxido completava praticamente toda busca. Somente alguns trabalhos recentes, últimos dois anos, empregavam ligantes flexíveis γ -dissulfóxidos na síntese de novos complexos com íons lantanídeos. Destes trabalhos merece destaque o trabalho recente²⁶ com o ligante *meso*-CH₃CH₂-SO-CH₂CH₂-SO-CH₂CH₃ que forneceu compostos cristalinos com inúmeros lantanídeos, formando cadeias uni- e bi-dimensional, dependendo do contra-íon. As suas características estruturais são muito peculiares, pois o íon lantanídeo parece induzir a racemização do sulfóxido no composto *meso*, levando ao *rac*-CH₃CH₂-SO-CH₂CH₂-SO-CH₂CH₃ que serve como ponte entre unidades *meso* dos complexos²⁶ As propriedades luminescentes dos complexos com Eu(III) e Tb(III) foram estudadas e emissões intensas características destes íons em ambientes pouco simétricos foram obtidas. Cabe ressaltar que estes ligantes são utilizados na forma neutra, e que, portanto, ligantes como os estudados neste trabalho, β -ceto-sulfóxidos e β -dissulfóxidos neutros e ânions (desprotonados), nunca foram reportados na literatura. A inexistência de complexos de lantanídeos com ligantes β -ceto-sulfóxidos ou β -dissulfóxidos deve-se, possivelmente, ao fato de que a desprotonação destas moléculas requer bases fortes como hidretos, e conseqüentemente, meio reacional anidro, pouco comum em sínteses de complexos. Além disso, estes ligantes não são comerciais, requerendo, portanto, a sua síntese, logo, o caráter interdisciplinar de tais pesquisas. Daí seu caráter desafiador para os grupos de pesquisas do DQF-UFPE.

A estrutura molecular do *meso*-CH₃CH₂-SO-CH₂CH₂-SO-CH₂CH₃, *meso*-**L**, foi determinada por cristalografia de raios-X²⁶, e apresenta distâncias de ligações médias S–O e S–C iguais a 150,9 e 181,6 – 182,4 pm, respectivamente, e ângulos de ligação médios O–S–C e C–S–C iguais a 106,6° – 107,1° e 96,1°, respectivamente. É interessante notar que nos complexos que formam cadeias lineares, [Ln(μ -*meso*-**L**)-(*rac*-**L**),]₂(CH₃OH)₂(ClO₄)₃, as distâncias de ligação S–O são ligeiramente alongadas para 152,2 pm em média, sendo que este alongamento diminui com a diminuição do

raio iônico do Ln(III). As distâncias de ligação Ln(III)–OS variam de 252,7 a 230,9 pm para La e Yb, respectivamente. Os ângulos de ligação praticamente não se alteram quando comparados aos do ligante livre.

2.1.3. Métodos teóricos para o tratamento de complexos de lantanídeos

Há duas décadas, complexos de lantanídeos são alvos de estudos teóricos para a elucidação de diversas propriedades químicas e físicas, particularmente, as suas estruturas moleculares e eletrônicas.

A determinação da estrutura molecular pode ser feita com métodos de mecânica molecular^{27,28} e métodos de química quântica semi-empíricos^{29,30} e *ab initio*^{31,32}. Os métodos de mecânica molecular, apesar de serem rápidos e eficientes, têm aplicação limitada, pois são altamente parametrizados, e pequenas alterações estruturais ou de número de coordenação requerem novas parametrizações. Os métodos quânticos *ab initio*, apesar de serem muito precisos, apresentam altas demandas computacionais, e para aplicações práticas são limitados a complexos que com menos de 70 átomos, e que utilizem potencial efetivo de caroço (ECP), incluindo os elétrons 4f, ECP(4f), para a descrição do íon Ln(III)³¹. Por outro lado, os métodos semi-empíricos têm menor demanda computacional, pois muitas integrais são anuladas ou substituídas por expressões algébricas contendo parâmetros ajustados para reprodução de resultados experimentais e/ou *ab initio*. Um dos métodos mais bem sucedidos para a determinação da estrutura molecular de complexos com íons Ln(III) é o SMLC ("*Sparkle Model for Lanthanide Complexes*")²⁹. "*Sparkles*" são entidades químicas, já utilizadas para representar íons por um potencial repulsivo e não possuem orbitais, potencial de ionização, ou entalpia de atomização, e têm raios iônicos de 0,7 Å (MOPAC93). Estas entidades foram parametrizadas para descrever íons Ln(III) através um caroço com carga +3e (não ajustável), um potencial exponencial repulsivo (parâmetros ajustáveis), e uma série de funções Gaussianas descrevendo as interações com outros caroços (parâmetros ajustáveis). A mais recente versão do modelo *Sparkle*, SMLCII³⁰, incorporou importantes modificações relacionadas ao procedimento de parametrização, tornando este modelo quantitativo, principalmente para o tratamento de complexos de Eu(III) com ligantes β -dicetonas.

A determinação da estrutura eletrônica dos complexos de lantanídeos envolve, principalmente, a obtenção dos níveis de energia excitados singletos e tripletos

centrados nos ligantes. Estes estados podem ser obtidos de maneira eficiente e precisa utilizando o método INDO/S³³ (método de desprezo intermediário de diferentes recobrimentos com parametrização espectroscópica) com interação de configurações (CI). Neste caso, os íons Ln(III) são simulados por uma carga pontual $+3e$ ³⁴. Os efeitos desta aproximação nos níveis tripletos são significativos, e métodos alternativos foram propostos³⁵. O método INDO/S-CI também foi parametrizado para elementos actínídeos³⁶ e lantanídeos³⁷, com a interação de acoplamento spin-órbita (SO), INDO/S-SOCI, para a determinação de espectros de moléculas contendo estes elementos. Este é um dos únicos métodos de química quântica disponível para o tratamento de complexos com íons lantanídeos contendo mais de 50 átomos. Contudo, este método foi aplicado somente às moléculas diatômicas LnO³⁸ e a alguns complexos aquo-Ln(III)³⁹. Portanto, não está bem estabelecida a sua validade no tratamento de complexos com β -dicetonas e outros ligantes.

Os cálculos *ab initio* utilizados para a determinação estrutural de complexos no estado fundamental foram realizados com o programa Gaussian98⁴⁰. Os potenciais efetivos de caroço (ECPs), os quais incluem os elétrons $4f$, foram utilizados para descrever os íons Ln(III)³¹ e incluídos no arquivo de entrada explicitamente. Os cálculos SMLC foram realizados com o programa MOPAC93⁴¹ utilizando a parametrização mais recente³⁰ e os cálculos MNDO-d com o programa MOPAC2000⁴². Os cálculos INDO/S-SOCI foram realizados com o programa ZINDO⁴³ que inclui a parametrização para os lantanídeos e actínídeos. Todos os critérios de convergência e tolerância foram os padrões definidos nos programas.

CAPÍTULO 3

3.1. Modelagem de Ligantes

Inicialmente serão tabelados alguns resultados experimentais obtidos na literatura para as energias de estados tripletos e/ou singletos de complexos de lantanídeos com β -dicetonas. Esses dados podem ser utilizados, para comparação com os resultados calculados apresentados ao longo deste capítulo.

A tabela 3.1.1. contém resultados para as energias dos estados tripletos de complexos de lantanídeos obtidas a partir dos espectros de fosforescência. Os íons lantanídeos utilizados foram: La(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Yb(III) e Tm(III)⁴⁴.

Tabela 3.1.1. Energias médias dos estados tripletos (cm^{-1}) obtidas dos espectros de fosforescência de complexos de lantanídeos trivalentes.

	Complexo	Média	Mínimo (M)	Máximo (M)
1	$[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-CH}_3)_3]$	21.480	21.386 (La)	21.566 (Sm)
2	$[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-C}_6\text{H}_5)_3]$	20.520	20.292 (La)	20.755 (Eu)
3	$[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CC}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5)_3]$	20.765	20.695 (Gd)	20.833 (Dy)

A tabela 3.1.2 lista os resultados para os valores das energias dos níveis tripletos obtidas a partir do espectro de fosforescência com o íon Gd(III) coletados de fontes distintas⁴⁵. Os estados tripletos tabelados correspondem ao tripleto mais baixo no espectro.

Tabela 3.1.2. Energias dos estados tripletos para complexos com Gd(III).

	Complexo	Energias (cm^{-1})
1	$[\text{Gd}(\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO-CH}_3)_3]$	25.300-26.000
2	$[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-CH}_3)_3]$	21.460
3	$[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-CF}_3)_3]$	21.200
4	$[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-C}_6\text{H}_5)_3]$	20.660
5	$[\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S-CO-CH-CO-CF}_3)_3]$	20.450
6	$[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{-CO-CH-CO-CH}_3)_3]$	23.000
7	$[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{-CO-CH-CO-CF}_3)_3]$	22.000

A tabela 3.1.3 apresenta os valores das energias dos estados singletos e tripletos para complexos de La(III) obtidas a partir dos seus espectros de fosforescência⁴⁶. O nível tripleto está localizado entre o intervalo indicado.

Tabela 3.1.3. Energias dos estados singletos e tripletos para complexos de La(III).

Complexo	Singlete (cm^{-1})	Tripleto (cm^{-1})
1 [La(CH ₃ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃]	34.830	23.650-25.470
2 [La(CH ₃ -CO-CC ₆ H ₅ -CO-CH ₃) ₃]	34.700	22.000-24.100
3 [La(CF ₃ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃]	34.000	20.410-23.530
4 [La(C ₂ F ₅ -CO-CH-CO-C ₂ H ₅) ₃]	34.120	21.410-23.260
5 [La(CF ₃ -CO-CH-CO-CF ₃) ₃]	33.100	19.550-22.470
6 [La(C ₄ H ₉ O-CO-CH-CO-C ₂ F ₅) ₃]	29.490	19.825-21.640
7 [La(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃]	~ 30.900	~ 22.250
8 [La(C ₂ H ₅ -CO-CH-CO-C ₂ H ₅) ₃]	~ 28.500	~ 21.280
9 [La(C ₄ H ₉ S-CO-CH-CO-CF ₃) ₃]	~ 28.210	~ 21.670

A tabela 3.1.4 se refere às energias de níveis tripletos obtidas a partir do espectro de fosforescência com o íon Gd(III)¹².

Tabela 3.1.4. Energias dos estados tripletos para complexos com Gd(III).

Complexo	Energias (cm^{-1})
1 [Gd(CH ₃ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃]	25.300
2 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃]	21.500
3 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-C ₆ H ₅) ₃]	20.300
4 [Gd(C ₄ H ₉ S-CO-CH-CO-CF ₃) ₃]	20.400
5 [Gd(CF ₃ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃]	22.800
6 [Gd(CF ₃ -CO-CH-CO-CF ₃) ₃]	22.200

A tabela 3.1.5 apresenta os valores das energias dos níveis tripletos para complexos e ligantes livres obtidos através dos espectros de fosforescência determinados no Laboratório de Espectroscopia de Terras-raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Estes espectros foram obtidos a 77 K usando fontes de excitação com comprimentos de onda 337 ou 370 nm.

Tabela 3.1.5. Energias dos níveis tripleto para complexos de Gd(III) e ligantes livres.

Complexos	Tripleto (cm ⁻¹)
1 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃ 2H ₂ O]	18.518
2 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃ fen]	19.040
3 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃ fenNO]	18.601
4 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃ bipy]	19.685
5 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CH ₃) ₃ bipyO ₂]	19.267
6 C ₆ H ₅ -CO-CH ₂ -CO-CH ₃	22.980
7 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CF ₃) ₃ fen]	20.000
8 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CF ₃) ₃ 2H ₂ O]	20.283
9 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CF ₃) ₃ fenNO]	18.629
10 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CF ₃) ₃ bipy]	20.366
11 [Gd(C ₆ H ₅ -CO-CH-CO-CF ₃) ₃ bipyO ₂]	20.618
12 C ₆ H ₅ -CO-CH ₂ -CO-CF ₃	22.980
13 C ₁₂ H ₈ N ₂ (<i>o</i> -fenantrolina)	18.860
14 C ₁₀ H ₈ N ₂ (bipiridina)	18.382

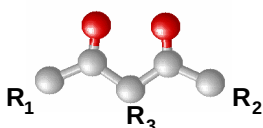
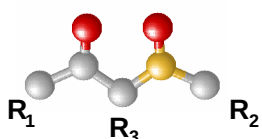
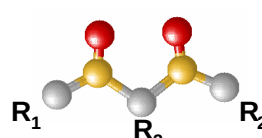
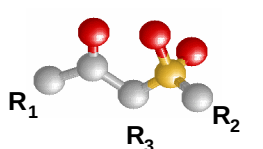
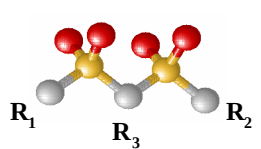
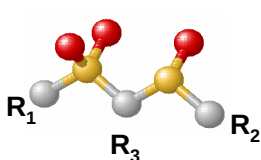
Um ponto importante a ser considerado na análise dos resultados é a variação das energias dos estados tripletos experimentais para um mesmo complexo. Por exemplo, o complexo com o ligante benzoilacetato apresenta valores para as energias dos estados tripletos: 18.520, 21.200, 22.250, 21.460, 22.980 cm⁻¹, conforme as entradas 1, 2, 7, 2 e 1 nas tabelas 3.1.5, 3.1.4, 3.1.3, 3.1.2 e 3.1.1, respectivamente. Esta larga variação pode ser atribuída a muitos fatores, como, solvente utilizado, pureza do composto, equipamento utilizado na obtenção dos espectros, íon lantanídeo coordenado, assinalamento do espectro, dentre outros.

A questão do assinalamento do espectro merece atenção e deve ser levada em consideração na comparação entre os tripletos experimentais e os calculados neste trabalho. De fato, na maioria dos casos, os tripletos experimentais determinados, são comumente assinalados no espectro como o comprimento de onda do máximo da banda de fosforescência mais intensa, o que não necessariamente corresponde ao estado tripleto de mais baixa energia, pois este, deveria ser assinalado no início da banda. Isto significa que a análise dos resultados será de certa forma prejudicada em virtude do procedimento utilizado na determinação dos tripletos experimentais. Outro problema ocorre quando existem mais de uma banda, e alguns trabalhos, como o apresentado na

tabela 3.1.3., apropriadamente não assinalam apenas um dos tripletos, mas, localizam o tripleto numa possível faixa que vai desde o início de uma banda até o limite da fosforescência.

Inicialmente foram estudados apenas os ligantes livres. Foram utilizados seis tipos de estruturas para os ligantes, partindo-se de β -dicetonas. Substituímos o(s) grupo(s) carbonila(s) das β -dicetonas por grupo(s) sulfóxido(s) e/ou sulfona(s), e as estruturas resultantes e os nomes genéricos estão ilustradas na tabela 3.1.6. Nestas estruturas, R_1 , R_2 e R_3 são as posições das possíveis substituições nos ligantes.

Tabela 3.1.6. Estruturas básicas dos ligantes.

Estrutura	Nome	Fórmula estrutural
	β -dicetona	$R_1\text{-CO-CHR}_3\text{-CO-R}_2$ $[R_1\text{-CO-CR}_3\text{-CO-R}_2]^-$
	β -ceto-sulfóxido	$R_1\text{-CO-CHR}_3\text{-SO-R}_2$ $[R_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2]^-$
	β -dissulfóxido	$R_1\text{-SO-CHR}_3\text{-SO-R}_2$ $[R_1\text{-SO-CR}_3\text{-SO-R}_2]^-$
	β -ceto-sulfona	$R_1\text{-CO-CHR}_3\text{-SO}_2\text{-R}_2$ $[R_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO}_2\text{-R}_2]^-$
	β -dissulfona	$R_1\text{-SO}_2\text{-CHR}_3\text{-SO}_2\text{-R}_2$ $[R_1\text{-SO}_2\text{-CR}_3\text{-SO}_2\text{-R}_2]^-$
	β -sulfona-sulfóxido	$R_1\text{-SO}_2\text{-CHR}_3\text{-SO-R}_2$ $[R_1\text{-SO}_2\text{-CR}_3\text{-SO-R}_2]^-$

É importante observar que as estruturas do tipo β -dicetona, β -dissulfóxido e β -dissulfona são simétricas e, portanto, equivalentes. Logo, mesmo quando o substituinte R_1 é diferente de R_2 é necessário determinar apenas uma estrutura. O mesmo não ocorre para as estruturas β -ceto-sulfóxido, β -ceto-sulfona e β -sulfona-sulfóxido, que são equivalentes apenas quando temos os mesmos substituintes nas suas extremidades, ou seja, $R_1 = R_2$.

Os cálculos dos ligantes neste trabalho foram realizados para as estruturas neutras e desprotonadas (ânions). É importante ressaltar que ao longo deste trabalho, a fim de simplificar a apresentação dos resultados, os ligantes desprotonados não serão discriminados dos ligantes neutros pelo uso do sufixo *ato*, como por exemplo, β -dicetona e β -dicetonato.

As estruturas moleculares dos ligantes foram determinadas, em sua maioria, com o método *ab initio* RHF/6-31G*/ECP(4f), e uma pequena parte foi obtida com os métodos AM1 e MNDO-d implementados nos programas MOPAC93 e MOPAC2000 respectivamente.

A partir destas estruturas moleculares, os estados excitados singletos e tripletos foram obtidos com o método INDO/S-CIS, com todas as configurações simples (CIS) geradas dentro de um conjunto de orbitais moleculares ocupados e virtuais. Este conjunto de orbitais utilizados no cálculo é variado sistematicamente, até que não se observem mudanças significativas nos espectros de absorção.

Os substituintes R_1 , R_2 e R_3 foram: C_6H_5 , CH_3 , CF_3 , $C(CH_3)_3$, C_4H_3O , C_4H_3S e C_2F_5 para as posições R_1 e R_2 e os substituintes C_6H_5 e H para a posição R_3 .

Os ligantes calculados nesta primeira etapa e as energias dos seus estados excitados singletos e tripletos estão apresentadas nas tabelas 3.1.7. e 3.1.8. para os ligantes β -dicetonas e para os ligantes contendo um ou dois grupos sulfóxidos e/ou sulfonas, respectivamente.

As geometrias determinadas com o método MNDO-d não foram, em geral, adequadas, principalmente para moléculas contendo grupos CF_3 , pois as distâncias de ligação $C-CF_3$ calculadas foram maiores que as esperadas (1,54 Å). Todas as estruturas assinaladas com asterisco (*) possuem distâncias ou ângulos de ligação inadequados. Também os ângulos diédricos podem causar problemas, pois as estruturas otimizadas são para os ligantes livres, e no caso dos complexos, estes ângulos diédricos são fixos pela ação do íon $Ln(III)$. Este problema será abordado em mais detalhes adiante.

Tabela 3.1.7. Energias calculadas (cm^{-1}) pelo método INDO/S-CI dos estados singlete e tripleto mais baixos para ligantes β -dicetonas. Geometria indica o método utilizado para a determinação da estrutura molecular.

Ligante		Substituintes			Singlete	Tripleto
β -dicetona	Geometria	R ₁	R ₂	R ₃		
1	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CH ₃	H	26.966	19.998
2	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CF ₃	H	27.017	19.779
3	R ₁ COCHR ₃ COR ₂	AM1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	26.811	19.132
4	AM1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	27.839	22.227
5	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	28.804	23.158
6	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CH ₃	H	27.971	20.030
7	MNDO-d	CH ₃	CH ₃	H	30.554	25.718
8	MNDO-d	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	30.806	25.804
9	MNDO-d	CF ₃	CH ₃	H	30.516	24.036 *
10	[R ₁ COCR ₃ COR ₂] ⁻	MNDO-d	C ₂ F ₅	C ₂ H ₅	30.441	23.960 *
11	MNDO-d	CF ₃	CF ₃	H	31.619	24.480 *
12	MNDO-d	C ₆ H ₅	CH ₃	H	29.951	21.700
13	MNDO-d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	26.861	21.092
14	MNDO-d	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	23.145	14.484 *
15	MNDO-d	C ₄ H ₃ O	C ₂ F ₅	H	30.115	16.958 *
16	MNDO-d	C ₄ H ₃ S	CF ₃	H	25.470	13.796 *

* estruturas calculadas com o método MNDO-d que apresentaram problemas nas distâncias e ângulos de ligação.

As maiores energias dos estados tripletos foram das estruturas moleculares 7 e 8, que correspondem às estruturas moleculares desprotonadas e com grupos metil nas posições R₁ e R₂ simultaneamente. As estruturas 4 e 5 mostraram concordância nas energias dos estados tripletos (diferença menor que 1.000 cm^{-1}), embora, tenham sido calculadas por métodos diferentes. Comparando as estruturas 2 e 1 observamos que há uma ligeira elevação na energia do estado tripleto do ligante desprotonado em relação ao ligante neutro. Em virtude do grande número possível de variáveis e do pequeno número de estruturas, uma análise quantitativa das energias dos estados tripletos em função dos ligantes fica impossibilitada.

Tabela 3.1.8. Energias calculadas (cm^{-1}) pelo método INDO/S-CI dos estados singlete e tripleto mais baixos para ligantes contendo grupos sulfóxidos e/ou sulfonas. Geometria indica o método utilizado para a determinação da estrutura molecular.

	Ligante	Geometria	Substituintes			Singlete	Tripleto
			R ₁	R ₂	R ₃		
1	β-ceto-sulfóxido R ₁ COCHR ₃ SOR ₂	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CH ₃	H	26.667	20.183
2		RHF/6-31G*	CH ₃	C ₆ H ₅	H	29.393	19.278
3		RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CF ₃	H	26.749	19.977
4		RHF/6-31G*	CF ₃	C ₆ H ₅	H	29.188	18.915
5		RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	28.569	23.231
6		AM1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	29.703	18.313
7		RHF/6-31G*	OH	C ₆ H ₅	H	36.006	23.170
8		RHF/6-31G*	OH	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	35.897	23.080
9	β-ceto-sulfóxido	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CH ₃	H	28.386	19.196
10	[R ₁ COCR ₃ SOR ₂] ⁻	RHF/6-31G*	CH ₃	C ₆ H ₅	H	24.695	21.625
11	β-ceto-sulfona [R ₁ COCHR ₃ SO ₂ R ₂]	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CH ₃	H	27.404	23.237
12		RHF/6-31G*	CH ₃	C ₆ H ₅	H	29.048	23.236
13		RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CF ₃	H	24.659	15.775
14		RHF/6-31G*	CF ₃	C ₆ H ₅	H	28.683	23.148
15	β-ceto-sulfona	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CH ₃	H	28.091	20.062
16	[R ₁ COCR ₃ SO ₂ R ₂] ⁻	RHF/6-31G*	CH ₃	C ₆ H ₅	H	23.654	16.255
17	β-dissulfóxido R ₁ SOCHR ₃ SOR ₂	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CH ₃	H	35.919	23.195
18		RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CF ₃	H	31.830	23.192
19		RHF/6-31G*	Ar-CH ₃	CH ₃	H	35.895	22.736
20		RHF/6-31G*	C ₅ H ₄ N	CH ₃	H	34.503	24.332
21		RHF/6-31G*	Ar-OCH ₃	CH ₃	H	35.881	21.324
22		AM1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	35.504	18.555
23	β-dissulfona	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CH ₃	H	24.280	18.178
24	R ₁ SO ₂ CHR ₃ SO ₂ R ₂	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CF ₃	H	20.585	13.381
25	β-sulfóxido-sulfona R ₁ -SOCHR ₃ SO ₂ R ₂	RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CH ₃	H	28.975	22.663
26		RHF/6-31G*	CH ₃	C ₆ H ₅	H	29.206	23.218
27		RHF/6-31G*	C ₆ H ₅	CF ₃	H	15.719	15.719
28		RHF/6-31G*	CF ₃	C ₆ H ₅	H	28.663	23.082

A análise quantitativa dos estados apresentados na tabela 3.1.8. é dificultada diante do grande número de variáveis, assim, apenas algumas comparações localizadas são possíveis. As β -dissulfonas (23 e 24) possuem baixos valores das energias tripleto

em comparação com os β -dissulfóxidos (17 e 18). As energias dos estados tripletos das estruturas das β -ceto-sulfonas desprotonadas (15 e 16) não sofrem grandes variações em comparação as energias dos β -ceto-sulfóxidos desprotonados (9 e 10).

Em geral, espera-se que as energias dos níveis tripletos nos complexos associados aos ligantes possam ser consideradas como aqueles dos ligantes livres. Por este motivo tentou-se correlacionar as energias dos níveis tripletos calculados com o ligante livre e os níveis tripletos experimentais em complexos. Caso esta correlação fosse encontrada, seria possível uma redução drástica no custo computacional dos cálculos, pois não seria necessário calcular os níveis tripletos nos complexos, apenas nos ligantes. Porém, uma correlação satisfatória não foi obtida. Acredita-se que o motivo principal seja o fato de que quando o ligante livre é otimizado, sua estrutura está mais sujeita às variações nos ângulos diedros que envolvem os átomos de oxigênio, o que não ocorre quando a estrutura está coordenada ao íon lantanídeo, de acordo ilustrado na figura 3.1.1. Este problema é agravado ainda mais quando são utilizados ligantes contendo grupos sulfóxidos e/ou sulfonas, uma vez que os átomos de enxofre assumem ligações que levam a estruturas piramidais.

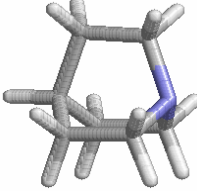
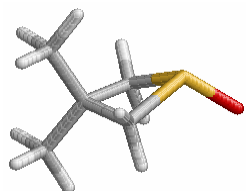
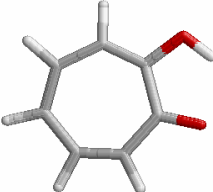
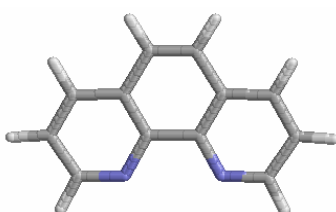
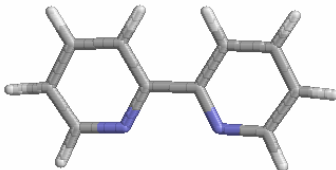
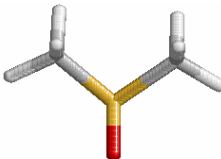
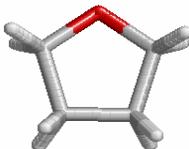


Figura 3.1.1. (a) Ligante livre e (b) ligante coordenado ao íon metálico.

Outro possível motivo é a ausência de dados experimentais atualizados, pois os dados utilizados na comparação são aqueles apresentados na tabela 3.1.3., que correspondem às medidas realizadas em 1965. Assim, foram realizados os cálculos das energias dos estados tripletos nos complexos para comparação com os dados experimentais.

Sabe-se que, em geral, o número de coordenação de complexos de lantanídeos é entre 8 e 9. No intuito de completar a esfera de coordenação de tais complexos, foram calculados numa outra etapa deste trabalho, uma série de ligantes neutros, que não contribuem, em princípio, para a luminescência de complexos de lantanídeos, mas tem papel importante tanto para completar a coordenação destes compostos, como para manter as moléculas de água fora da esfera de coordenação do íon lantanídeo. Os ligantes calculados estão ilustrados na tabela 3.1.9.

Tabela 3.1.9. Estrutura dos ligantes, nome e fórmula molecular, método utilizado na determinação das geometrias e energias (cm^{-1}) calculadas (INDO/S-CIS) dos estados singleto e tripleto mais baixos.

Estrutura ^{a)}	Nome			
	Fórmula molecular	Geometria	Singleto	Tripleto
	quinuclidina $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$	RHF/6-31G*	61.073	54.750
	2,2-dimetil- ciclobutano-sulfóxido (DMTO) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SO}$	RHF/6-31G*	41.937	38.320
	2,4,6-cicloheptatrieno $\text{C}_7\text{H}_5\text{OOH}$	RHF/6-31G*	27.253	12.242
	o-fenantrolina (o-fen) $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	RHF/6-31G*	32.014	18.056
	bipiridina (bipy) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	RHF/6-31G*	34.489	22.854
	dimetil-sulfóxido (DMSO) $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$	AM1	42.696	38.166
	tetrahidrofurano (THF) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	AM1	67.696	62.658

Nota-se que as energias dos níveis tripletos mais baixos estão acima de 35.000 cm^{-1} para os ligantes quinuclidina, DMTO, DMSO e THF. Logo, estes ligantes devem produzir efeitos desprezíveis nos espectros de fosforescência e/ou emissão dos ligantes nos complexos. Já os ligantes comuns *o*-fen e bipy podem causar efeitos significativos nos espectros de emissão.

Para um estudo sistemático do efeito dos ligantes sobre as energias dos estados tripletos, realizamos uma análise estatística das energias dos estados tripletos para uma série de ligantes contendo grupos carbonila, sulfóxido e/ou sulfona. Os ligantes escolhidos foram as estruturas básicas ilustradas na tabela 3.1.6. Nas posições R_1 , R_2 e R_3 foram utilizados *p*-CH₃O-C₆H₄ e *p*-NO₂-C₆H₄ como grupo doador e retirador de elétrons, respectivamente, além do grupo C₆H₅. Os ligantes foram construídos segundo um planejamento, em que foram realizadas todas as combinações possíveis dos substituintes escolhidos nas três posições R_1 , R_2 e R_3 . No caso das estruturas equivalentes (simétricas) como as β -dicetonas, β -dissulfóxidos e β -dissulfonas, foi calculada apenas uma das duas estruturas possíveis. Além disso, foram adicionadas ao conjunto, estruturas com hidrogênio na posição central (R_3), totalizando 180 estruturas. Foram também utilizadas estruturas de uma outra série de ligantes contendo os substituintes CH₃ e CF₃ como doador e retirador de elétrons, respectivamente. Contudo, os resultados iniciais mostraram que o método AM1 não forneceu estruturas moleculares adequadas quando o grupo CF₃ está na posição vizinha às funções sulfóxido ou sulfona. Logo, a análise com estes ligantes não teve continuidade. Todas as geometrias foram calculadas na sua forma aniônica com o método AM1 (ver tabela 3.1.6) os cálculos dos estados excitados com o método INDO/S-CIS. As energias calculadas dos estados tripletos foram submetidas à análise de componentes principais (PCA).

As geometrias obtidas com o método AM1 foram satisfatórias, exceto para o caso das β -dissulfonas, que apresentaram distâncias e ângulos de ligação inadequados e foram descartadas da análise.

Na análise de componentes principais (PCA) das energias dos níveis tripletos calculados, as combinações dos substituintes R_1 , R_2 e R_3 foram os objetos e as estruturas básicas, exceto as β -dissulfonas, foram as variáveis na análise.

As duas primeiras componentes principais explicam 79.4% da variância e a análise agrupou as variáveis em dois grupos, como pode ser observado no gráfico dos

"loadings" ilustrado na figura 3.1.2. Ao longo de PC1 pode-se notar uma clara separação entre os grupos que não possuem o grupo carbonila na cadeia, isto é, β -dissulfóxidos e β -sulfona-sulfóxidos, e aqueles que possuem ao menos um grupo carbonila, ou seja, β -ceto-sulfóxidos, β -ceto-sulfonas e β -dicetonas. Podemos inferir que a presença do grupo carbonila influencia de forma mais significativa as energias dos níveis tripletos. Ao longo de PC2 observa-se que os grupos de maior peso possuem dois átomos de enxofre (grupos sulfona ou sulfóxido) nas posições A e B.

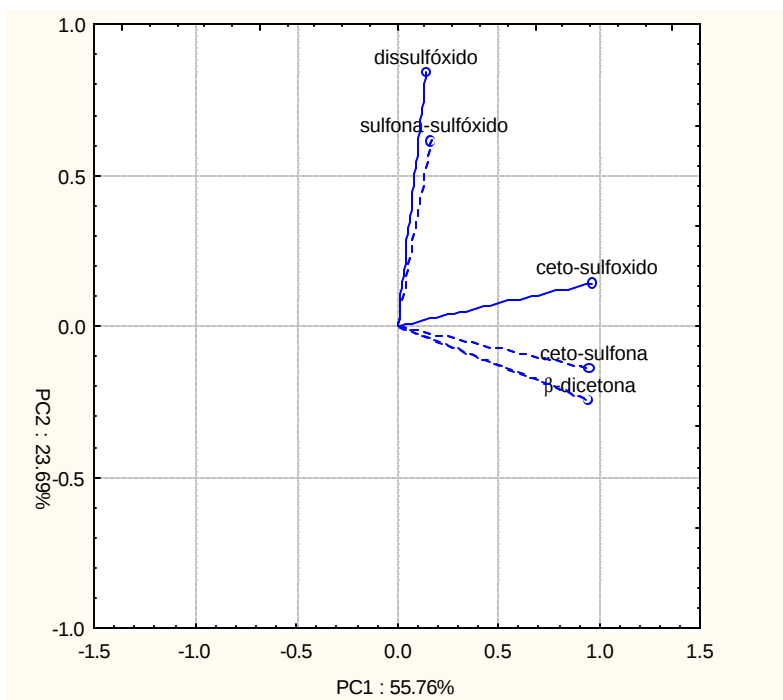


Figura 3.1.2. Gráfico dos "loadings" para análise das energias dos estados tripletos em uma série de ligantes livres.

O gráfico dos "scores" apresentado na figura 3.1.3 mostra uma clara separação de grupos nas extremidades. Uma análise de "cluster", ilustrada na figura 3.1.4, ajudou a separar mais claramente os grupos centrais no gráfico dos "scores", de forma que alguns padrões foram observados. Ao longo de PC1 temos a informação do efeito do substituinte na posição central (R_3) sobre as energias dos estados tripletos, onde grupo à esquerda contem apenas o substituinte retirador de elétrons $Ar-NO_2$, que leva a menores valores de energias para os níveis tripletos, enquanto, na extremidade direita tem-se as estruturas com hidrogênio na posição central que estão associadas a altos valores das energias dos tripletos. Ao longo de PC2 tem-se na extremidade inferior uma

contribuição negativa para o tripleto, associada à presença do grupo retirador de elétrons Ar-NO_2 e, na extremidade superior tem-se a presença de grupos doadores em R_1 ou R_2 , estruturas estas, associadas a energias mais altas para os tripletos. Foi possível observar ainda uma interação positiva entre grupos retiradores de elétrons nas posições R_1 e R_2 simultaneamente.

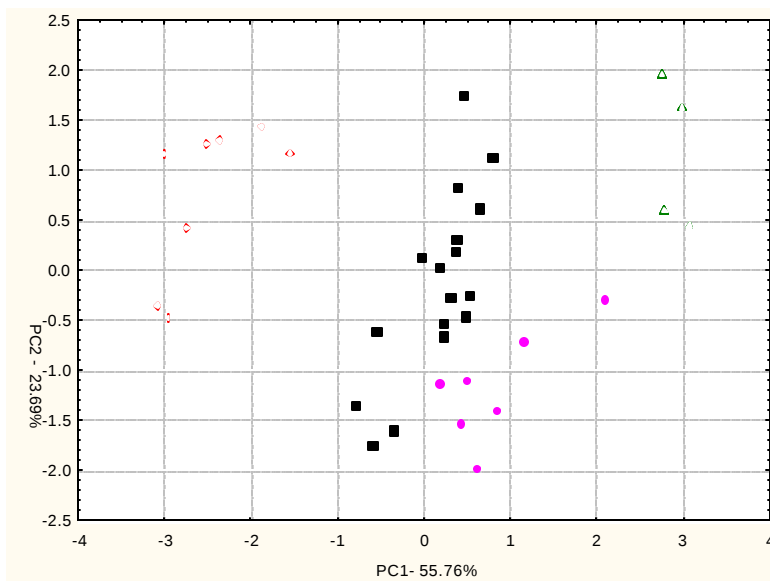


Figura 3.1.3. Gráfico dos Scores para análise das energias dos estados tripletos em uma série de ligantes livres.

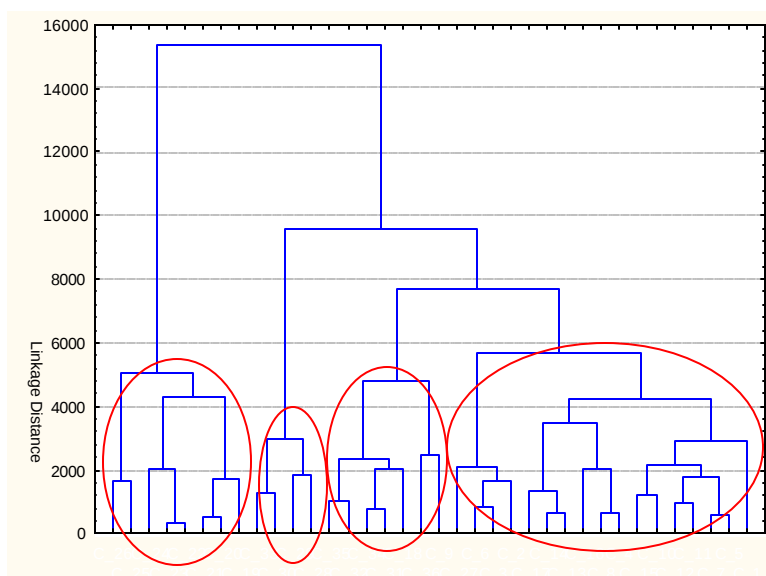


Figura 3.1.4. Dendrograma para uma série de ligantes livres segundo as energias dos seus estados tripletos.

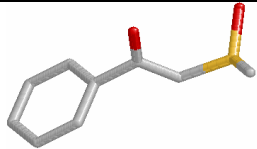
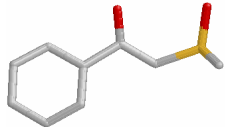
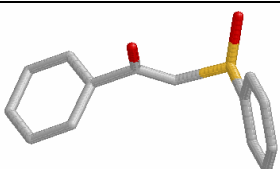
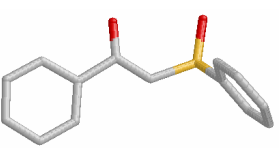
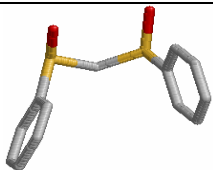
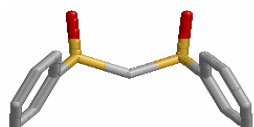
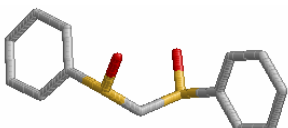
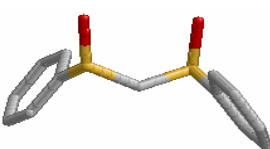
O uso da ferramenta estatística possibilitou a detecção de padrões, onde os maiores valores para as energias dos estados tripletos estão associados a estruturas de ligantes contendo carbono e a substituintes doadores de elétrons nas extremidades das mesmas (R_1 e R_2). A presença de hidrogênio na posição central (R_3) causa aumento da energia do estado tripleto, enquanto substituintes retiradores de elétrons causam a sua diminuição. Contudo, estes resultados não podem ser considerados conclusivos e extrapolados para os complexos, pois os ligantes foram calculados livres, o que permitiu variações nos ângulos diedros envolvendo os átomos de oxigênio, situação diferente de quando os ligantes estão coordenados ao íon metálico, quando estas variações dos ângulos diédricos são minimizadas. Os ligantes contendo grupos sulfóxidos e/ou sulfonas foram os que tiveram os ângulos diédricos mais afetados, quando comparados com estes ligantes nos complexos, principalmente pelo fato dos átomos de enxofre assumirem ângulos de ligação próximos aos tetraédricos. Estas distorções nos ligantes livres já eram esperadas e foram inclusive discutidas para o caso da correlação entre as energias dos estados tripletos calculados nos ligantes e os valores experimentais nos complexos. Todavia, os resultados obtidos fornecem um ordenamento qualitativo dos efeitos das estruturas moleculares sobre as energias dos estados tripletos.

Dessa forma, para os estudos sistemáticos em complexos de lantanídeos, apenas estruturas do tipo β -dicetonas e β -ceto-sulfóxidos foram selecionadas para um estudo sistemático do efeito do substituinte em complexos de Eu(III).

Os efeitos conformacionais das estruturas com grupos sulfóxidos sobre as energias do estado tripleto foram determinados e estão apresentados na tabela 3.1.10. Além disso, a configuração do centro estereogênico de enxofre (*R* ou *S*) também pode afetar as energias dos estados tripletos, como pode ser observado na tabela 3.1.10. As estruturas moleculares foram determinadas com o método MNDO-d.

Numa análise preliminar dos efeitos conformacionais observa-se a ocorrência de uma diminuição nas energias dos níveis tripletos das estruturas planares comparadas às estruturas não-planares. Os ligantes homoquirais (*RR* ou *SS*) apresentaram energias dos estados tripletos mais elevadas que nos diastereoisômeros heteroquirais *RS*. Diante destes resultados, efeitos configuracionais foram estudados mais detalhadamente numa etapa seguinte deste trabalho, onde foram calculados complexos contendo ligantes com configurações apenas *R* ou apenas *S*.

Tabela 3.1.10. Estrutura (MNDO-d) e fórmula molecular, ângulos diédricos, estereoquímica dos grupos sulfóxidos e energias (cm^{-1}) dos estados tripleto mais baixos (INDO/S-CI).

Estrutura ^{a)}	Fórmula molecular	Diedros	Estereoquímica	Tripleto
1 	C ₆ H ₅ COCHSOCH ₃	Não planar	S ou R	20.527
2 		Planar	S ou R	16.199
3 	C ₆ H ₅ COCHSOC ₆ H ₅	Não planar	S ou R	21.407
4 		Planar	S ou R	17.850
5 	C ₆ H ₅ SOCHSOC ₆ H ₅	Não Planar	(R, S)	16.392
6 		Planar	(R, S)	15.650
7 		Não planar	(S, S)	19.106
8 		Planar	(S, S)	17.047

^{a)} os átomos de hidrogênio foram excluídos por motivo de clareza.

3.2. Modelagem de Complexos de Lantanídeos

Todos os complexos estudados neste trabalho consistem em íons Eu(III) ou Tm(III) coordenados a três ligantes bidentados (C.N. = 6), em geral, desprotonados (ânions), e ainda na maioria dos casos, um ligante neutro bidentado cuja função é completar a coordenação do íon lantanídeo (C.N. = 8).

Em complexos de európio o estado doador de energia, em geral, é o tripleto do ligante e os aceitadores são os estados 5D_J do íon. A probabilidade de transição do tripleto para o estado 5D_0 é muito pequena, exceto quando o nível tripleto do ligante é localizado entre os níveis 5D_1 e 5D_0 . Íons Eu(III) são capazes de aceitar energia em praticamente todos os seus estados 5D_J dependendo da posição relativa do estado tripleto do doador. Para o Eu(III), a luminescência originada do nível 5D_0 é a linha mais forte no espectro de emissão e este nível se localiza em 17.400 cm^{-1} . No caso do íon Tm(III), o nível aceitador é o 1G_4 e se localiza em 21.200 cm^{-1} .

As estruturas dos complexos foram obtidas com os métodos RHF/6-31G/ECP(4f) e SMLC-II/AM1. Os estados excitados singletos e tripletos associados aos ligantes no complexo foram determinados com o método INDO/S-CIS, onde o íon lantanídeo foi simulado por uma carga pontual +3 e.

Inicialmente, os cálculos foram realizados em complexos de Eu(III) com três ligantes bidentados neutros, $[\text{Eu}(\text{ligante})_3]^{3+}$. De fato, o ligante neutro que entra para completar a coordenação do íon metálico (C.N. = 8) não deve contribuir muito para os estados excitados, contudo, as interações inter-ligantes são aumentadas na presença destes ligantes, tendo influência sobre a estrutura do complexo, e conseqüentemente sobre seus estados excitados. Foram utilizados inicialmente, apenas C_6H_5 e CH_3 nas posições R_1 e R_2 e hidrogênio na posição R_3 , e os resultados para os complexos com Eu(III) estão apresentados na tabela 3.2.1. No caso de ligantes não simétricos, foram calculadas duas estruturas, invertendo os substituintes das posições R_1 e R_2 .

Tabela 3.2.1. Energias (cm^{-1}) calculadas (INDO/S-CIS) dos estados singlete e tripleto associados aos ligantes nos complexos de Eu(III). As estruturas moleculares foram determinadas com o método RHF/6-31G/ECP(4f).

Complexos	Substituintes			Singlete	Tripleto
	R ₁	R ₂	R ₃		
1 [Eu(R ₁ COCHR ₃ COR ₂) ₃] ³⁺	C ₆ H ₅	CH ₃	H	29.147	20.172
2 [Eu(R ₁ COCHR ₃ COR ₂) ₃] ^{3+ a)}	C ₆ H ₅	CH ₃	H	28.970	20.376
3 [Eu (R ₁ COCHR ₃ SOR ₂) ₃] ³⁺	C ₆ H ₅	CH ₃	H	31.086	22.702
4 [Eu (R ₁ COCHR ₃ SOR ₂) ₃] ³⁺	CH ₃	C ₆ H ₅	H	37.450	27.044
5 [Eu (R ₁ COCHR ₃ SO ₂ R ₂) ₃] ³⁺	C ₆ H ₅	CH ₃	H	29.873	21.991
6 [Eu (R ₁ COCHR ₃ SO ₂ R ₂) ₃] ³⁺	CH ₃	C ₆ H ₅	H	28.800	26.636
7 [Eu (R ₁ SOCHR ₃ SOR ₂) ₃] ³⁺	C ₆ H ₅	CH ₃	H	36.205	26.950
8 [Eu (R ₁ SO ₂ CHR ₃ SO ₂ R ₂) ₃] ³⁺	C ₆ H ₅	CH ₃	H	25.832	22.138
9 [Eu (R ₁ SOCHR ₃ SO ₂ R ₂) ₃] ³⁺	C ₆ H ₅	CH ₃	H	32.459	27.109
10 [Eu (R ₁ SOCHR ₃ SO ₂ R ₂) ₃] ³⁺	CH ₃	C ₆ H ₅	H	29.057	26.968

^{a)} estrutura molecular determinada com o método SparkleII/AM1.

As estruturas moleculares dos complexos 1 e 2 da tabela 3.2.1 calculadas com os métodos RHF/6-31G/ECP(4f) e SMLC II estão em ótima concordância, fornecendo energias para os níveis tripleto praticamente idênticas.

Nos complexos com ligantes assimétricos, por exemplo, complexos 3 e 4, 5 e 6, e 9 e 10 na 3.2.1, observa-se a ocorrência de um efeito de interação entre o grupo doador mais forte (C₆H₅) e os grupos sulfóxido ou sulfona, elevando as energias dos correspondentes estados tripletos em relação ao efeito de interação entre o doador mais fraco (CH₃) e os grupos sulfóxido ou sulfona. Este efeito de interação é menos pronunciado complexos 9 e 10 que contêm o grupo sulfóxido e o grupo sulfona. Embora a energia do tripleto mais elevada do grupo, correspondente à estrutura 9, esteja associada a uma estrutura com grupos sulfóxido e sulfona, deve-se notar que complexos contendo ligantes com grupos carbonila também possuem altos valores das energias dos tripletos. Em resumo, complexos contendo ligantes β -ceto-sulfóxido e β -ceto-sulfona apresentam energias dos níveis tripletos mais altas. Cabe ressaltar que estes efeitos não são aditivos, isto é, ligantes β -dissulfonas, por exemplo, apresentam valores baixos para as energias dos estados tripletos.

Como mencionado anteriormente, os estudos de complexos contendo o íon lantanídeo Tm(III) são importantes em virtude da sua emissão de luz azul. Assim, foram determinadas as estruturas moleculares com o método RHF/6-31G(4f) e as energias dos estados excitados associados aos ligantes nos complexos com o método INDO/S-CIS. Os complexos foram calculados desprotonados.

Nas geometrias dos complexos de Tm(III) com β -ceto-sulfóxidos os ângulos diédricos que envolvem os átomos de oxigênio e enxofre sofrem distorções, mesmo estando coordenados ao íon metálico, como foi discutido anteriormente, devido ao átomo de enxofre assumir ângulos tetraédricos nas suas ligações.

As energias dos estados tripletos calculados estão apresentadas na tabela 3.2.2.

Tabela 3.2.2. Energias (cm^{-1}) calculadas (INDO/S-CIS) dos estados singletos e tripletos associados aos ligantes nos complexos de Tm(III). As estruturas moleculares foram determinadas com o método RHF/6-31G/ECP(4f).

Complexos	Substituintes			Singlete	Tripleto
	R ₁	R ₂	R ₃		
1 [Tm(R ₁ COCR ₃ COR ₂) ₃ bipy]	C ₆ H ₅	CF ₃	H	34.040	25.341
2 [Tm(R ₁ COCR ₃ SOR ₂) ₃ bipy]	C ₆ H ₅	CF ₃	H	31.152	25.427
3 [Tm(R ₁ COCR ₃ SOR ₂) ₃ bipy]	CF ₃	C ₆ H ₅	H	35.243	25.922
4 [Tm(R ₁ COCR ₃ SOR ₂) ₃ bipy]	C ₆ H ₅	CH ₃	H	35.174	24.533
5 [Tm(R ₁ COCR ₃ SOR ₂) ₃ ofen]	CH ₃	CH ₃	H	32.759	21.892
6 [Tm(R ₁ COCR ₃ SOR ₂) ₃ ofen]	CF ₃	CF ₃	H	32.092	20.644
7 [Tm(R ₁ SOCR ₃ SOR ₂) ₃ bipy]	C ₆ H ₅	CH ₃	H	36.172	23.781

Podemos observar que a combinação de grupos CF₃ nas posições R₁ e R₂ é a responsável pelo estado tripleto mais baixo. A análise dos resultados mostrado na tabela 3.2.2, como no caso dos resultados da tabela 3.2.1, é dificultada devido ao grande número de fatores envolvidos e suas interações, a saber, as estruturas básicas possíveis, as três posições de substituição em cada estrutura, o íon lantanídeo utilizado e ainda, o ligante neutro que entra para completar a coordenação do íon lantanídeo, efeitos estéricos, além dos efeitos configuracionais no caso de ligantes contendo grupos sulfóxido e/ou sulfona, que não foram mencionados nas tabelas citadas, pois os complexos foram otimizados livremente, gerando as mais diversas configurações.

Assim, numa etapa posterior, foi realizado um estudo sistemático envolvendo substituintes doadores e retiradores de elétrons nas posições R_1 , R_2 e R_3 dos ligantes do tipo β -dicetonas e β -ceto-sulfóxidos desprotonados (ânions), sendo que a esfera de coordenação foi completada com o ligante neutro bipyridina. As estruturas moleculares dos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-CO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ e $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ foram determinadas com o métodos SMLCII/AM1, e estão ilustradas de forma genérica na figura 3.2.1.

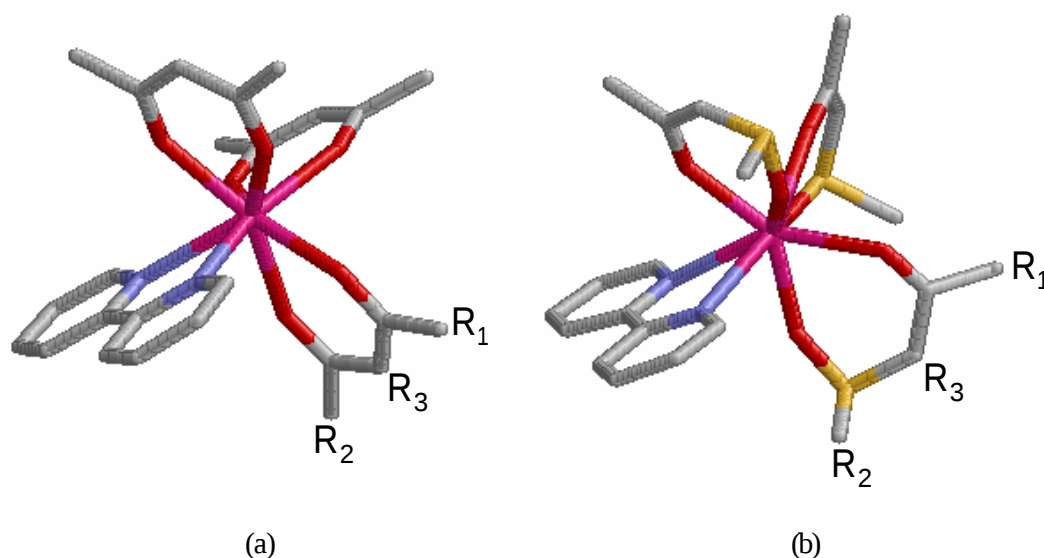


Figura 3.2.1. (a) Estruturas calculadas dos complexos de Eu(III) com β -dicetonas e (b) Estruturas calculadas dos complexos de Eu(III) com β -ceto-sulfóxidos. R_1 , R_2 e R_3 são as posições das possíveis substituições. Os átomos de hidrogênio foram excluídos por motivo de clareza.

Em ambos os tipos de complexos, nas posições R_1 e R_2 foram utilizados os grupos C_6H_5 e CH_3 como doadores e CF_3 como retirador de elétrons. Na posição R_3 foram utilizados os grupos C_6H_5 , CF_3 e H . Para os complexos contendo β -ceto-sulfóxidos, não foram utilizadas as estruturas calculadas com o grupo CF_3 na posição R_2 , em virtude do método AM1 fornecer distâncias de ligação S-CF_3 inadequadamente longas. No caso dos ligantes β -ceto-sulfóxidos foram considerados ainda os efeitos da configuração R ou S do sulfóxido sobre os valores das energias dos níveis tripletos.

As estruturas moleculares obtidas com o método SMLCII/AM1 apresentaram ângulos e distâncias de ligação satisfatórios e comparáveis aos resultados experimentais, quando disponíveis.

É importante ressaltar que os níveis tripletos escolhidos não possuem contribuição da bipyridina, sendo centrados apenas nas β -dicetonas ou nos β -ceto-sulfóxidos.

Na figura 3.2.2. está ilustrado um diagrama das energias calculadas dos estados excitados singletos e tripletos mais baixos para cada complexo de Eu(III) com β -dicetonas. Os substituintes estão agrupados na horizontal, de forma que cada complexo corresponde a um conjunto de quatro níveis excitados ordenados na vertical, os dois mais altos são singletos e os dois mais baixos são tripletos. Os complexos estão numa sequência em ordem decrescente do nível tripleto de menor energia. Os níveis de energia do íon Eu(III) isolado¹³ foram incluídos para comparação.

Alguns padrões podem ser observados em função dos substituintes utilizados. Independente do substituinte R_3 ser H ou CF_3 , a ordem das energias dos tripletos em função de R_1 e R_2 simultaneamente não se altera, de forma que as maiores energias dos tripletos estão associadas às combinações de R_1 e R_2 de substituintes doadores de elétrons, e as energias dos tripletos mais baixas estão associadas às combinações de R_1 e R_2 de substituintes retiradores de elétrons. Quando R_3 é C_6H_5 esta ordem se altera ligeiramente, mas em qualquer dos casos, substituintes doadores de elétrons nas posições R_1 e R_2 estão associados às energias de tripletos mais elevadas e substituintes retiradores de elétrons associados às baixas energias dos tripletos. Considerando agora, os estados tripletos em função do substituinte na posição R_3 , pode-se observar que, em geral, os substituintes H e CF_3 fornecem energias para os tripletos muito próximas, e mais elevadas que as apresentadas pelo grupo C_6H_5 nesta posição.

De forma geral, os complexos com as energias dos estados tripletos mais elevadas são aqueles com os seguintes grupos substituintes em $R_1/R_2/R_3$: $C_6H_5/C_6H_5/CF_3$ e $C_6H_5/C_6H_5/H$ e os complexos com as energias dos tripletos mais baixas são: $CF_3/CF_3/C_6H_5$ e $CF_3/CF_3/CF_3$.

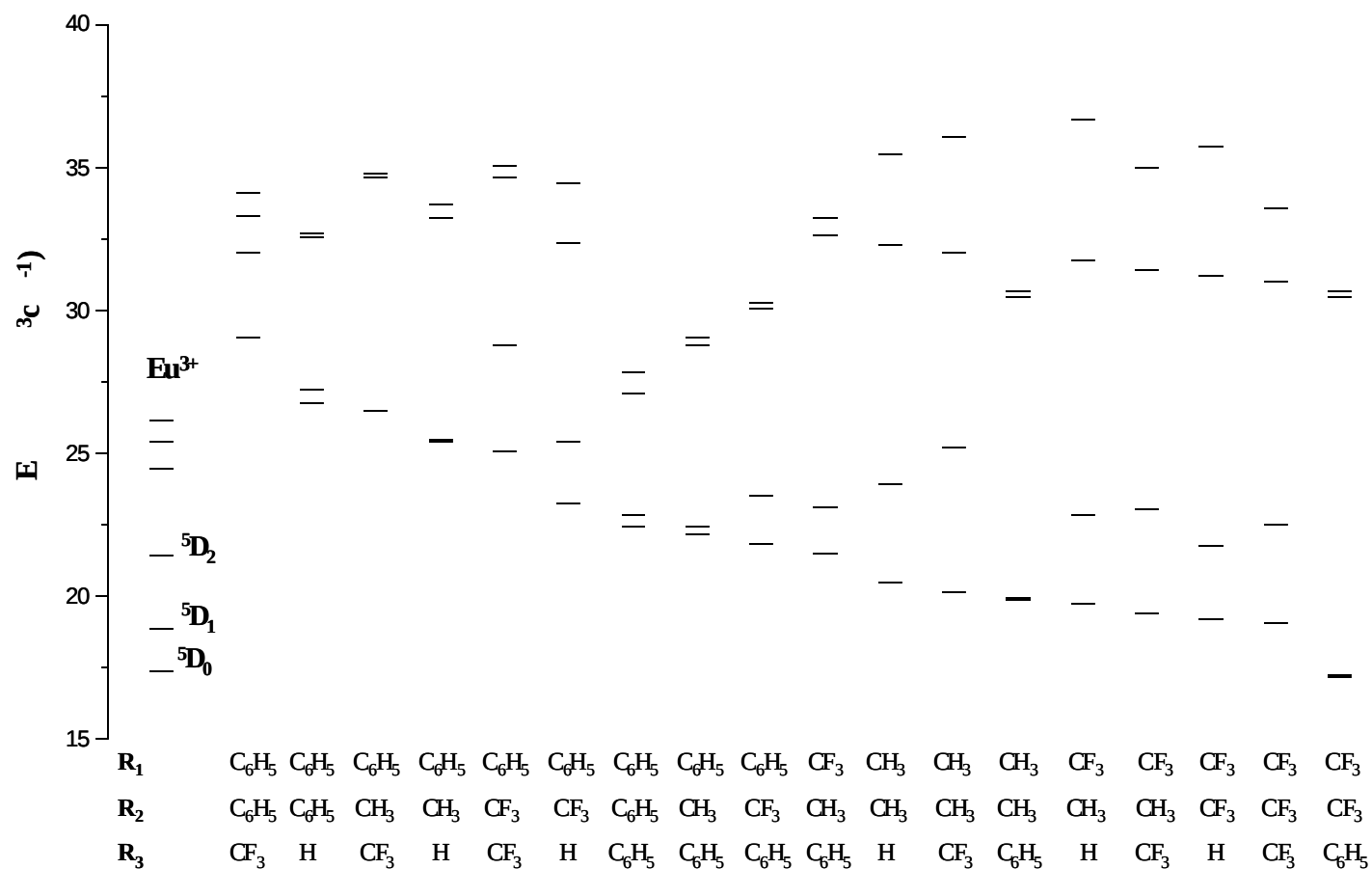


Figura 3.2.2. Diagrama de energias dos níveis singletos (par de níveis no topo do diagrama) e tripletos (dupla no fundo do diagrama) nos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-CO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ calculadas com o método INDO/S-CIS.

A tabela 3.2.3 apresenta as energias dos estados excitados singletos e tripletos de menores energias, para cada um dos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-CO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ ilustrados na figura 3.2.2.

Tabela 3.2.3. Energias mais baixas dos estados excitados associados aos ligantes nos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-CO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$, calculadas com o método INDO/S-CIS.

	Substituintes			Tripletos (cm^{-1})		Singletos (cm^{-1})	
	R_1	R_2	R_3				
1	C_6H_5	C_6H_5	CF_3	29.033	32.021	33.318	34.147
2	C_6H_5	C_6H_5	H	26.742	27.196	32.541	32.678
3	C_6H_5	CH_3	CF_3	26.469	26.509	34.675	34.775
4	C_6H_5	CH_3	H	25.426	25.454	33.224	33.682
5	C_6H_5	CF_3	CF_3	25.041	28.794	34.654	35.056
6	C_6H_5	CF_3	H	23.260	25.440	32.360	34.461
7	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	22.446	22.854	27.100	27.840
8	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	22.182	22.413	28.800	29.082
9	C_6H_5	CF_3	C_6H_5	21.839	23.550	30.044	30.288
10	CF_3	CH_3	C_6H_5	21.482	23.123	32.605	33.215
11	CH_3	CH_3	H	20.480	23.959	32.294	35.495
12	CH_3	CH_3	CF_3	20.113	25.182	32.019	36.040
13	CH_3	CH_3	C_6H_5	19.887	19.945	30.506	30.666
14	CF_3	CH_3	H	19.724	22.863	31.753	36.706
15	CF_3	CH_3	CF_3	19.375	23.088	31.435	34.990
16	CF_3	CF_3	H	19.224	21.790	31.237	35.715
17	CF_3	CF_3	CF_3	19.056	22.478	31.038	33.589
18	CF_3	CF_3	C_6H_5	17.164	17.226	30.458	30.672

Na figura 3.2.2. está ilustrado um diagrama das posições dos estados excitados singletos (par no topo do diagrama) e tripletos (par no fundo do diagrama) mais baixos para os complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ contendo ligantes β -ceto-sulfóxidos. Desde que estes ligantes são quirais, o efeito da configuração do sulfóxido quiral também foi considerado. Logo, para cada grupo de substituintes $\text{R}_1/\text{R}_2/\text{R}_3$ foram consideradas as configurações (R, R, R) denominada de R no topo do diagrama e (S, S, S) denominada de S.

Pode ser observado na figura 3.2.3 que assim como nos complexos com β -dicetonas, substituintes doadores de elétrons estão associados a níveis de energia tripletos mais elevados e substituintes retiradores de elétrons a níveis de energia tripletos mais baixos. Analisando os níveis de energia tripletos em função do substituinte na posição R_3 , podemos observar que em geral os substituintes H e CF_3 fornecem níveis de energia muito próximos, porém, as comparações devem ser mais cuidadosas em virtude de não terem sido calculadas estruturas com o substituinte retirador de elétrons, CF_3 , na posição R_2 .

De fato, os complexos com os níveis de energia tripletos mais elevados são aqueles com os seguintes grupos substituintes em $R_1/R_2/R_3$: $C_6H_5/C_6H_5/CF_3$ e $C_6H_5/C_6H_5/H$ e os complexos com níveis de energia tripletos mais baixos são: $CF_3/CF_3/C_6H_5$ e $CF_3/CF_3/CF_3$.

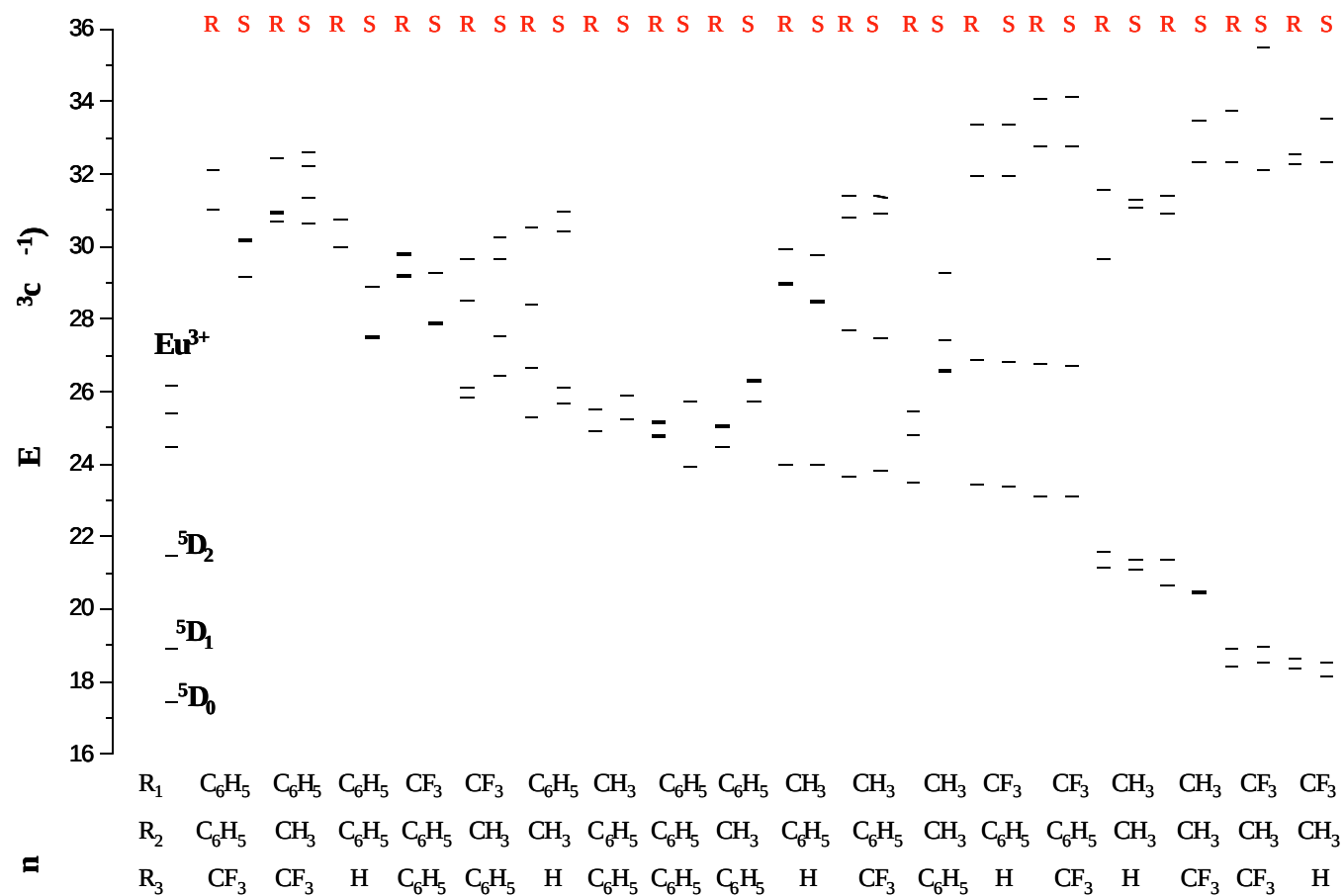


Figura 3.2.3. Diagrama de energias dos níveis singletos (par de níveis no topo do diagrama) e tripletos (dupla no fundo do diagrama) nos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ homoquirais, calculadas com o método INDO/S-CIS.

As tabelas 3.2.4.e 3.2.5. contêm as energias dos estados excitados singletos e tripletos, respectivamente, para cada um dos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ homquirais (R, R, R) ou (S, S, S) , calculadas com o método INDO/S-CIS.

Tabela 3.2.4. Energias (cm^{-1}) dos estados singletos associadas aos ligantes β -ceto-sulfóxidos nos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ homquirais, calculadas com o método INDO/S-CIS.

	Substituintes			Estereoquímica			
	R_1	R_2	R_3	(R, R, R)		(S, S, S)	
1	C_6H_5	C_6H_5	CF_3	30.996	32.132	29.180	30.179
2	C_6H_5	CH_3	CF_3	30.947	32.449	32.203	32.574
3	C_6H_5	C_6H_5	H	29.961	30.756	27.498	28.890
4	CF_3	C_6H_5	C_6H_5	29.207	29.790	27.889	29.259
5	CF_3	CH_3	C_6H_5	28.487	29.663	29.645	30.220
6	C_6H_5	CH_3	H	28.408	30.532	30.440	30.931
7	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	24.909	25.523	25.228	25.865
8	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	24.776	25.147	23.916	25.750
9	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	24.483	25.043	25.729	26.300
10	CH_3	C_6H_5	H	28.955	29.902	28.452	29.763
11	CH_3	C_6H_5	CF_3	30.800	31.390	30.881	31.363
12	CH_3	CH_3	C_6H_5	24.808	25.447	27.431	29.266
13	CF_3	C_6H_5	H	31.953	33.335	31.956	33.353
14	CF_3	C_6H_5	CF_3	32.746	34.036	32.775	34.150
15	CH_3	CH_3	H	29.655	31.555	31.073	31.277
16	CH_3	CH_3	CF_3	30.887	31.371	32.342	33.441
17	CF_3	CH_3	CF_3	32.321	33.729	32.106	35.503
18	CF_3	CH_3	H	32.290	32.521	32.301	33.544

Tabela 3.2.5. Energias (cm^{-1}) dos estados tripletos associadas aos ligantes β -ceto-sulfóxidos nos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ homquirais, calculadas com o método INDO/S-CIS.

	Substituintes			Estereoquímica			
	R_1	R_2	R_3	(R, R, R)		(S, S, S)	
1	C_6H_5	C_6H_5	CF_3	30.991	32.120	29.175	30.156
2	C_6H_5	CH_3	CF_3	30.657	30.881	30.623	31.312
3	C_6H_5	C_6H_5	H	29.951	30.754	27.488	28.883
4	CF_3	C_6H_5	C_6H_5	29.171	29.784	27.858	29.254
5	CF_3	CH_3	C_6H_5	25.809	26.114	26.434	27.508
6	C_6H_5	CH_3	H	25.273	26.635	25.681	26.127
7	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	24.891	25.521	25.213	25.862
8	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	24.769	25.133	23.913	25.730
9	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	24.470	25.034	25.701	26.271
10	CH_3	C_6H_5	H	23.996	28.987	23.969	28.482
11	CH_3	C_6H_5	CF_3	23.633	27.663	23.795	27.495
12	CH_3	CH_3	C_6H_5	23.502	24.794	26.532	26.578
13	CF_3	C_6H_5	H	23.406	26.852	23.376	26.820
14	CF_3	C_6H_5	CF_3	23.105	26.744	23.097	26.711
15	CH_3	CH_3	H	21.155	21.602	21.077	21.387
16	CH_3	CH_3	CF_3	20.668	21.373	20.432	20.499
17	CF_3	CH_3	CF_3	18.439	18.902	18.535	18.943
18	CF_3	CH_3	H	18.348	18.615	18.142	18.512

Numa análise mais geral dos resultados apresentados nas tabelas 3.2.2 e 3.2.3 pode-se observar que os substituintes doadores (C_6H_5 e CH_3) nas posições R_1 e R_2 elevam a energia do nível tripleto e que substituintes retiradores de elétrons (CF_3) nestas posições diminuem a energia do nível tripleto. Logo, pode-se estabelecer a seguinte ordem em termos da influência do substituinte na elevação da energia dos níveis tripletos:

a) β -dicetonas e β -ceto-sulfóxidos, R_1 e R_2 : $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{CF}_3$ e

b) β -dicetonas, R_3 : $\text{H} \approx \text{CF}_3 > \text{C}_6\text{H}_5$.

A análise dos estados tripletos em termos de R_3 para os β -ceto-sulfóxidos ficou prejudicada, uma vez que não foram determinadas todas as estruturas possíveis, ou seja, aquelas com o substituinte retirador de elétrons CF_3 na posição R_2 . Quando $R_3 = C_6H_5$, a energia do nível tripleto dos complexos com β -ceto-sulfóxidos é elevada se comparada às dos complexos com β -dicetonas. Os efeitos configuracionais em complexos com ligantes β -ceto-sulfóxidos sobre as posições dos níveis de energia tripletos mais baixos são em média 1.000 cm^{-1} .

Os resultados calculados para as entalpias de formação e as diferenças para os diastereoisômeros estão apresentados na tabela 3.26.

Tabela 3.2.6. Entalpias de formação padrão ($\Delta_f H^0$) dos complexos $[Eu(R_1-CO-CR_3-SO-R_2)_3 \text{ bipy}]$ homoquirais calculadas com o método SMLCII/AM1.

	Substituintes			$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)		$\Delta\Delta_f H^0$
	R_1	R_2	R_3	(R, R, R)	(S, S, S)	(kJ/mol)
1	C_6H_5	C_6H_5	CF_3	-2.069,80	-2.065,88	3,9
2	C_6H_5	CH_3	CF_3	-2.477,04	-2.473,95	3,1
3	C_6H_5	C_6H_5	H	-147,70	-124,54	23,2
4	CF_3	C_6H_5	C_6H_5	-2.066,97	-2.071,32	-4,3
5	CF_3	CH_3	C_6H_5	-2.460,94	-2.479,63	-18,7
6	C_6H_5	CH_3	H	-526,16	-532,97	-6,8
7	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	-233,18	-232,83	0,3
8	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	238,11	239,21	1,1
9	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	-166,50	-173,38	-6,9
10	CH_3	C_6H_5	H	-579,29	-582,97	-3,7
11	CH_3	C_6H_5	CF_3	-2.571,60	-2.571,72	-0,1
12	CH_3	CH_3	C_6H_5	-628,21	-655,41	-27,2
13	CF_3	C_6H_5	H	-2.474,93	-2.476,18	-1,25
14	CF_3	C_6H_5	CF_3	-4.362,40	-4.362,06	0,34
15	CH_3	CH_3	H	-960,85	-968,42	-7,57
16	CH_3	CH_3	CF_3	-2.964,42	-2.990,54	-26,12
17	CF_3	CH_3	CF_3	-4.754,71	-4.769,21	-14,5
18	CF_3	CH_3	H	-2.851,10	-2.869,51	-18,41

As entalpias de formação dos complexos $[\text{Eu}(\text{R}_1\text{-CO-CR}_3\text{-SO-R}_2)_3 \text{ bipy}]$ também são dependentes da sua homoquiralidade (*R, R, R*) ou (*S, S, S*), sugerindo que os diastereoisômeros formados podem têm propriedades físico-químicas distintas, podendo ser separados por recristalização, por exemplo. Podemos observar que a diferenças entre as entalpias de formação para os diastereoisômeros 3, 5, 12, 16 e 18 são significativas, de modo que podem, possivelmente, ser separados por recristalização.

De acordo com os resultados experimentais apresentados na tabela 3.1.1 tem-se que as energias dos estados tripletos dos ligantes são pouco sensíveis ao íon lantanídeo. Logo, pode-se utilizar as energias dos estados tripletos calculados em complexos de Eu(III), para inferir quais ligantes tornariam mais eficiente o processo de transferência de energia em complexos com íon Tm(III). Este íon tende a aceitar energia através do nível $^1\text{G}_4$ que se localiza em 21.200 cm^{-1} . Assim, dentre os ligantes estudados, aqueles com tripletos variando numa faixa em torno de 22.700 e 23.200 seriam os mais apropriados para complexar com Tm(III) e fornecer luminescência eficiente no azul. No caso de complexos de Tm(III) com β -dicetonas, os ligantes mais indicados seriam $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-CF}_3]^-$: 23.260 cm^{-1} e $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CC}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5]^-$: 22.446 cm^{-1} . Para o caso de complexos com β -ceto-sulfóxidos, os ligantes mais indicados seriam, $[\text{CF}_3\text{-CO-CH-SO-C}_6\text{H}_5]^-$: 23.406 cm^{-1} para (*R, R, R*) e 23.376 cm^{-1} para (*S, S, S*) e $[\text{CF}_3\text{-CO-CCF}_3\text{-SO-C}_6\text{H}_5]^-$: 23.105 cm^{-1} para (*R, R, R*) e 23.097 cm^{-1} para (*S, S, S*). Estes ligantes seriam as melhores opções, contudo, é importante lembrar que o erro inerente ao método de cálculo INDO/S-CIS é da ordem de 1.000 cm^{-1} , dessa forma, ligantes com tripletos um pouco acima ou abaixo daqueles indicados anteriormente, também podem se mostrar quase-ressonantes com o nível emissor do Tm(III).

3.3. Teste do Modelo INDO/S-SOCI

A espectroscopia de emissão de complexos com íons lantanídeos é caracterizada por linhas estreitas, devidas às transições intraconfiguracionais $4f$, pois estes elétrons são blindados com relação ao ambiente químico. As energias e intensidades destas transições podem ser calculadas usando modelos teóricos detalhados, principalmente, os baseados na teoria de campo ligante⁴⁷. Contudo, devido ao número de parâmetros ajustáveis baseados em dados experimentais necessários nestes modelos de campo ligante, sua aplicabilidade em desenvolvimento e na predição destas transições é muito limitada. Já a aplicação de métodos de química quântica no estudo destas transições ainda é muito limitada devido aos inúmeros problemas teóricos e computacionais relacionados com complexos de lantanídeos, por exemplo, *i*) sistemas de camada aberta com altas multiplicidades; *ii*) multipletos muito próximos em energia, causando quase-degenerescência, dificultando a convergência do campo-autoconsistente (SCF); *iii*) muitas configurações acessíveis e acopladas; *iv*) efeitos de acoplamento spin-órbita significativos; *vi*) caráter iônico das ligações Ln(III)-ligantes e caráter covalente das ligações intraligantes; *vii*) número de átomos e elétrons excedem a 50 e 200, respectivamente, levando a uma alta demanda computacional.

Uma alternativa consiste nos métodos químicos quânticos semi-empíricos, que utilizam poucos (ou nenhum) parâmetros ajustáveis constantes, e apresentam demanda computacional compatível para aplicações práticas. Dentre eles, o método semiempírico INDO/S-SOCI parece ser o mais adequado, pois inclui interação de configurações (CI) e acoplamentos spin-órbita (SO). Na aproximação INDO⁴⁸ os elementos de matriz de Fock têm a seguinte forma:

$$F_{\mu\mu}^{AA} = U_{\mu\mu}^{AA} - \sum_{\sigma, \lambda \in A} P_{\sigma\lambda} [(\mu\mu | \sigma\lambda) - 1/2(\mu\sigma | \mu\lambda)] + \sum_{\sigma \in B \neq A} P_{\sigma\sigma} (\bar{\mu}\bar{\mu} | \bar{\sigma}\bar{\sigma}) - \sum_{B \neq A} Z_B (\bar{\mu}\bar{\mu} | s^B s^B) \quad 3.3.1$$

para os mesmos orbitais atômicos no mesmo centro, e

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \sum_{\sigma, \lambda \in A} P_{\sigma\lambda} [(\mu\nu | \sigma\lambda) - 1/2(\mu\sigma | \nu\lambda)] \quad \mu \neq \nu \quad 3.3.2$$

para orbitais atômicos distintos centrados no mesmo átomo, e

$$F_{\mu\nu}^{AB} = 1/2[\beta_A(\mu) + \beta_B(\nu)]S_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} (\bar{\mu}\bar{\mu} | \bar{\nu}\bar{\nu}) \quad A \neq B \quad 3.3.3$$

para orbitais atômicos distintos centrados em átomos diferente. Nestas equações,

$$(\mu\nu | \sigma\lambda) = \int d\tau(1)d\tau(2)\chi_{\mu}^*(1)\chi_{\nu}(1)r_{12}^{-1}\chi_{\sigma}^*(2)\chi_{\lambda}(2) \quad 3.3.4$$

representa as integrais de repulsão elétron-elétron, e

$$P_{\mu\nu} = \sum_a^{MO} C_{\mu a} C_{\nu a} n_a \quad 3.3.5$$

é a matriz densidade, escrita em termos dos números de ocupação n_a e dos coeficientes dos orbitais moleculares Cs. Ainda,

$$U_{\mu\mu}^{AA} = \left(\chi_{\mu}^A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{R} + V^A \right| \chi_{\mu}^A \right) \quad 3.3.6$$

representa os termos de energia cinética eletrônica e interação elétron núcleo (número atômico Z_A), onde V^A é um potencial efetivo utilizado para manter a ortogonalidade entre os elétrons dos orbitais de valência com os elétrons internos do caroço. Estes termos são parametrizados utilizando dados espectroscópicos dos átomos, e, portanto, não são considerados explicitamente. Os termos contendo orbitais atômicos do tipo $(\bar{\mu}^A \bar{\mu}^A)$, equações (3.3.1) e (3.3.3), indicam que estes orbitais atômicos χ_{μ} são substituídos por orbitais do tipo s para manter a invariância rotacional dos elementos de matriz. Além disso, no último termo da equação (3.3.1) aparecem interações das distribuições eletrônicas $\chi_{\mu}^{A*} \chi_{\mu}^A d\tau_1$ com os núcleos B .

Estas interações são substituídas por integrais de dois-centros com simetria s , isto é,

$$(\mu^A | R_B^{-1} | \mu^A) \leftarrow (\bar{\mu}^A \bar{\mu}^A | s^B s^B) \quad 3.3.7$$

A razão para esta substituição está na compensação do desprezo das interações repulsivas entre os elétrons internos do caroço e os de valência, bem como de sua ortogonalização. Logo, Z_B passa a ser um número atômico efetivo. As integrais de ressonância, equação (3.3.3), dependem de S , que é expressa em termos das integrais de recobrimento entre os orbitais atômicos como,

$$S_{\mu\nu} = \sum_{l=0} f_{\mu(1)\nu(1)} g_{\mu(1)\nu(1)} (\mu(1) | \nu(1)) \quad 3.3.8$$

onde g é um fator de transformação do referencial molecular para o referencial diatômico, e f são fatores de interação empíricos otimizados para reproduzir as separações energéticas dos estados excitados. Os parâmetros de ressonância $\hat{a}$ que aparecem na equação (3.3.3) são parâmetros ajustáveis otimizados para reproduzir as energias de transição e suas forças de osciladores para algumas moléculas selecionadas. Por exemplo, para cada átomo de lantanídeo existem três valores $\hat{a}_s = \hat{a}_p, \hat{a}_d$ e $\hat{a}_f$.

Para os cálculos espectroscópicos, os orbitais moleculares obtidos pela diagonalização da matriz de Fock na aproximação INDO/S são utilizados para construir a função de onda de

interação de configurações (CI), que consiste em contribuições das substituições simples (CIS), simples e duplas (CISD), simples, duplas e triplas (CISDT), etc., isto é,

$$\Psi_{CI} = \Psi_0 + \sum_{i,a} d_{ia} \Psi_i^a + \sum_{i>j, a>b} d_{ia,jb} \Psi_{i,j}^{a,b} + \dots \quad 3.3.9$$

onde, Ψ_0 é o estado de referência, em geral, SCF, Ψ_i^a , $\Psi_{i,j}^{a,b}$, etc., representam determinantes obtidos de Ψ_0 por substituições simples, simples e duplas, etc., respectivamente. A notação utilizada representa os orbitais moleculares ocupados por $i, j, k, \dots$ e os desocupados por $a, b, c, \dots$. Os coeficientes d 's de cada configuração são obtidos através da aplicação do princípio variacional utilizando a função de onda tentativa truncada 3.3.9. Com isso, o problema CI torna um problema matricial, em que a matriz CI é diagonalizada para fornecer as energias dos estados fundamental e excitados, a partir das quais, por diferença, é possível obter as energias das transições eletrônicas, e dos autovetores (d 's) as forças de osciladores associadas. A matriz CISDT é simétrica e tem a seguinte forma:

$$H = \begin{bmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & 0 & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{i,j}^{a,b} \rangle & 0 \\ \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_i^a \rangle & \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_{i,j}^{a,b} \rangle & \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_{i,j,k}^{a,b,c} \rangle \\ \langle \Psi_{i,j}^{a,b} | \hat{H} | \Psi_{i,j,k}^{a,b,c} \rangle \\ \langle \Psi_{i,j,k}^{a,b,c} | \hat{H} | \Psi_{i,j,k}^{a,b,c} \rangle \end{bmatrix} \quad 3.3.10$$

Os elementos da matriz CI podem ser expressos, após a adaptação por spin, em termos das energias dos orbitais moleculares ε_i e ε_a , e das integrais Coulômbicas, J_{ia} , e de troca, K_{ia} . No caso do operador Hamiltoniano, , não ser dependente explicitamente do spin eletrônico, a integração sobre os spins, desacopla os estados com multiplicidades diferentes, transformando a matriz CI numa matriz em blocos, que podem ser diagonalizados independentemente. Já, quando depende do spin, como no caso da presença do acoplamento spin-órbita, estes blocos de multiplicidades diferentes serão acoplados e a matriz completa tem que ser diagonalizada. O operador de acoplamento spin-órbita utilizado na aproximação INDO/S-SOCI consiste apenas da contribuição de um-centro e um-elétron, e pode ser expresso como,

$$s_o = \zeta(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad 3.3.11$$

onde $\mathbf{l}$ é o momento angular orbital e $\mathbf{s}$ o momento angular de spin de um dado elétron. A parte angular das integrais envolvendo s_o é calculada analiticamente na base dos harmônicos esféricos reais. As integrais radiais $\zeta^A(nl)$ tomadas como parâmetros obtidos de espectroscopia atômica. As fontes destes dados experimentais para $\zeta^{Ln}(4f)$ variam (espectros

atômicos, espectros de cristais, etc.), logo, eles foram estimados dos dados experimentais de tal maneira que forneçam resultados adequados para moléculas com uma carga efetiva no metal entre 0 e +1. As integrais que acoplam os estados de multiplicidades diferentes na matriz CI são calculadas utilizando a adaptação de Rumer das configurações eletrônicas. Na implementação atual do método INDO/S-SOCI no programa ZINDO, são incluídos na matriz CI os espaços de spin correspondentes a $\Delta S = \pm 1$ do estado de referência. Por exemplo, num cálculo com íon Eu(III), o estado fundamental SCF é calculado na multiplicidade septeto e os orbitais moleculares são utilizados para construir as configurações de referência para o CI, que pode ter multiplicidades: septeto, quinteto ou tripleto. Escolhendo-se a multiplicidade septeto, será gerada uma matriz CI com multiplicidades noneto ($S + 1$), septeto (S) e quinteto ($S - 1$). Já se a multiplicidade escolhida para a referência do CI for quinteto, será gerada uma matriz CI com multiplicidades septeto ($S + 1$), quinteto (S) e tripleto ($S - 1$).

Contudo, as aplicações deste método na obtenção de dados espectroscópicos de compostos com íons lantanídeos ainda são muito escassas, e, portanto, este modelo precisa ser testado e validado. Neste sentido, foram realizados estudos visando estabelecer a dependência das energias de transição $f-f$ no complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ com os parâmetros associados aos cálculos INDO/S-SOCI.

Os cálculos preliminares foram realizados em uma estrutura otimizada livremente, a geometria final foi aproximadamente a de um antiprisma quadrado, concordando com resultados experimentais⁵¹.

A estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ foi obtida com o método *ab initio* RHF/6-31G*/ECP(4f), e está ilustrada na figura 3.3.1.

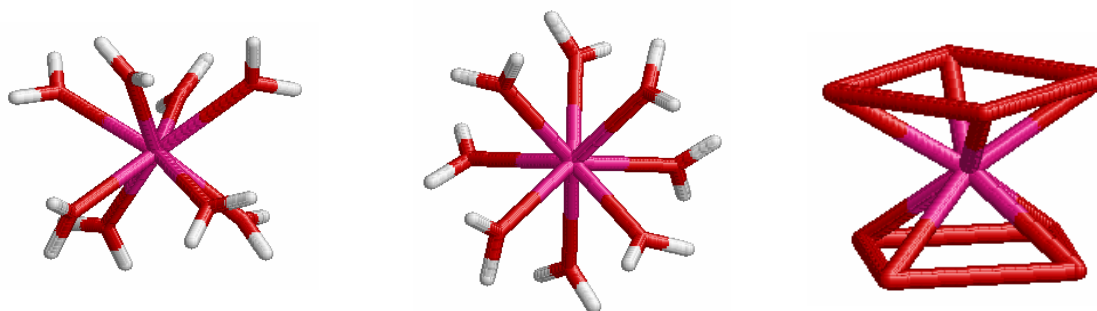


Figura 3.3.1.. Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, vista sob diversos ângulos.

Nos cálculos das transições $f-f$ com o método INDO/S-SOCI foi abordada a dependência destas transições com os seguintes parâmetros ou variáveis do modelo:

- 1) parâmetros betas (β) associados às integrais de ressonância entre o oxigênio e o Eu(III);
- 2) os fatores de interação associados às integrais de recobrimento;
- 3) os valores das constantes de acoplamento spin-órbita (ζ);
- 4) a multiplicidade do estado de referência do CI (septeto e quinteto);
- 5) o espaço configuracional do CI: CIS, CISD e CISDT.

Uma descrição mais detalhada do procedimento seguido é:

- 1) Alteração dos parâmetros $\hat{a}$ com as seguintes palavras-chave na seção \$CONTRL do input:

LBETA(1) = a1 a2 a3 a4.....

BETA(1) = sp1 sp2 sp3 sp4 sp5 d f (eV)

Onde "ai" são os números atômicos dos centros a serem alterados e "spi", "di" e "fi" são os novos valores de $\hat{a}$ para os orbitais s e p, d e f, respectivamente.

Os valores padrões ("default") destes parâmetros $\hat{a}$ em eV são armazenados nas sub-rotinas "paramb.f" e "paramz.f" do programa ZINDO. São eles:

LBETA(1) = 63 8 0 0 0 63 63

BETA(1) = -1.00000 -54.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -6.00000 -36.00000

- 2) Os fatores de interação foram modificados com a utilização da palavra-chave INTFA(1) na seção \$CONTRL do arquivo de entrada do programa. Os valores padrões ("default") para os fatores de interação estão armazenados na sub-rotina "getvar.f":

INTFA(1) = 1.00000 1.26700 0.58500 1.00000 1.00000 1.00000

- 3) As constantes de acoplamento spin-órbita foram variadas com a inclusão da palavra-chave SPNORB = 1 na seção \$CONTRL do arquivo de entrada do programa, o que significa realizar um cálculo com acoplamento spin-órbita. Para variar os parâmetros padrões ("default") do programa, basta incluir os novos valores, em eV, na seção \$CIINPU do arquivo de entrada após o número atômico do centro a ser variado, no caso, 63 para o európio e 8 para o oxigênio. São eles:

63 0.390484 08 0.018846 00 00.000000 63 0.135131 63 0.161173

4) A multiplicidade do estado de referência do CI foi variada considerando-se a referência septeto ou quinteto. Isto pode ser feito incluindo a palavra-chave MULT = 7 ou 5 conforme a referência escolhida, na seção \$CONTRL no input. A multiplicidade do SCF é dada na seção \$CIINPU.

5) O espaço configuracional do CI foi gerado a partir de substituições simples (CIS), simples e duplas (CISD), e simples, duplas e triplas (CISDT). Esta escolha é feita na seção \$CIINPU do arquivo de entrada, escolhendo os números 1, 2 e 3 na geração das configurações para cada estado de referência.

A dependência destas transições com o campo ligante foi determinada, onde campo ligante neste contexto, se refere ao ambiente químico ao redor do íon lantanídeo, e não ao modelo de tratamento dos efeitos dos ligantes sobre os níveis de energia do íon. Foram variadas a simetria (cúbica, antiprisma, antiprisma distorcido) e as distâncias Eu–O, uma vez que as propriedades luminescentes dependem não apenas da natureza do íon lantanídeo, mas principalmente do seu ambiente químico (campo ligante).

Foram realizadas variações sistemáticas dos parâmetros a partir de seus valores padrões. Os resultados iniciais mostraram que as energias de transição $f-f$ do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ não sofrem influência dos parâmetros ajustáveis beta (β) e nem dos fatores de interação, o que era esperado devido à natureza praticamente iônica da interação íon-ligante. As constantes de acoplamento spin-órbita para o oxigênio e as constantes de acoplamento spin-órbita p e d para o európio, também não influenciam as energias de transição $f-f$. No entanto, variações na multiplicidade do estado de referência, no espaço configuracional e na constante de acoplamento spin-órbita dos orbitais $4f$ (ζ_f) do európio, afetam significativamente as energias de transição $f-f$.

Os resultados para as energias dos níveis $^5\text{D}_0$ e dos $(2J + 1)$ níveis para os $^7\text{F}_j$ estão apresentados nas tabelas 3.3.1. e 3.3.2, vale ressaltar que as transições para o Eu(III) ocorrem do nível $^5\text{D}_0$ para os $(2J + 1)$ níveis para os $^7\text{F}_j$. Cada coluna representa um cálculo para a estrutura $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, onde em cada cálculo, foram variados a constante de acoplamento spin-órbita do európio (ζ_f) em $\pm 20\%$; os números 9, 7, 5 e 3 representam as multiplicidades sobre as quais serão realizados os cálculos de interação de configuração, neste caso o segundo número se refere à multiplicidade do estado de referência; as siglas CIS, CISD e CISDT ã

substituições utilizadas para gerar as configurações para o CI em cada multiplicidade. Os cálculos fornecem os desdobramentos $(2J + 1)$ para cada multiplete, onde, para o 7F_2 até o 7F_6 , foram tabelados apenas o primeiro e último níveis stark, ilustrados como bandas nas figuras 3.3.2 e 3.3.4.

Tabela 3.3.1. Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para todos os 7F_J do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ considerando o quinteto como estado de referência. ζ_f representa a constante de acoplamento spin-órbita, os números 9, 7 e 5 se referem à multiplicidade de spin e as siglas CIS, CISD e CISDT estabelecem o espaço configuracional utilizado.

	7 CIS			7 CIS			7 CIS		
	5 CISD			5 CISD			5 CIS		
	3 CISD			3 CIS			3 CIS		
	ζ_f			ζ_f			ζ_f		
	+20%	0%	-20%	+20%	0%	-20%	+20%	0%	-20%
7F_0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7F_1	34	42	21	42	29	8	11	4	4
	286	192	123	455	276	142	159	183	88
	287	219	126	463	279	144	196	196	114
7F_2	324	305	212	476	328	206	216,8	225	149
	685	589	535	674	579	531	555	360	388
7F_3	807	604	543	875	591	545	758	471	388
	1.748	1.221	833	1.778	1.224	837	1.357	929	687
7F_4	1.752	1.367	1.061	1.834	1.409	1.080	1.394	1.141	927
	2.666	2.007	1.485	2.565	1.954	1.466	2.006	1.587	1.247
7F_5	2.952	2.472	2.027	3.291	2.658	2.112	2.845	2.370	1.940
	4.094	3.189	2.409	4.104	3.183	2.402	3.526	2.814	2.207
7F_6	6.532	5.145	3.862	6.441	5.087	3.835	5.949	4.736	3.631
	6.876	5.455	4.172	6.759	5.385	4.138	6.755	5.344	4.091
5D_0	1.2527	14.538	1.6376	14.073	16.017	17.500	15236	17.800	20.307

Tabela 3.3.2. Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para todos os 7F_J do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ considerando o septeto como estado de referência. ζ_f representa constante de acoplamento spin-órbita, os números 9, 7 e 5 se referem à multiplicidade de spin e as siglas CIS, CISD e CISDT estabelecem o espaço configuracional utilizado.

	9 CIS	9 CIS	9 CIS	9 CIS	9 CIS	9 CIS
	7 CIS	7 CIS	7 CIS	7 CIS	7 CIS	7 CIS
	5 CISD	5 CISD	5 CISD	5 CIS	5 CIS	5 CIS
	ζ	ζ	ζ	ζ	ζ	ζ
	+20%	0%	-20%	+20%	0%	-20%
7F_0	0	0	0	0	0	0
7F_1	11	6	12	8	2,1	0,9
	154	147	106	243	180	75
	273	191	126	248	203	100
7F_2	336	296	216	300	246	132
	467	488	503	508	400	411
7F_3	505	502	529	722	484	412
	1395	1.063	792	1.279	906	679
7F_4	1.533	1.280	1.048	1.398	1.146	930
	2.216	1.799	1.424	1.969	1.574	1.24
7F_5	2.976	2.518	2.074	2.823	2.361	1.936
	3.704	3.008	2.362	3.456	2.795	2.200
7F_6	6.138	4.918	3.777	5.898	4.709	3.608
	6.527	5.279	4.114	6.620	5.280	4.065
5D_0	18.553	18.520	18.621	24.014	24.027	24.147

Outros cálculos variando o espaço configuracional e estado de referência do CI foram realizados, contudo, os resultados obtidos foram iguais aos de combinações já mostradas nas tabelas 3.3.2. e 3.3.3. Dentre elas, os resultados das combinações 9 CIS/ 7 CISD/ 5 CISD e 9 CIS/ 7 CIS/ 5 CISDT se mostraram iguais aos da combinação 9 CIS/ 7 CIS/ 5 CISD (tabela 3.3.3.). A combinação 7 CIS / 5 CISD / 3 CISDT teve resultados iguais aos da combinação 7 CIS / 5 CISD / 7 CISD. A combinação 7 CISD / 5 CIS / 3 CIS foi igual a combinação 7 CIS / 5 CIS / 7 CISD (tabela 3.3.2.).

Na figura 3.3.1. os resultados tabelados em 3.3.1. e 3.3.2. estão representados graficamente. Pode-se observar nesta figura, que o aumento da constante de acoplamento spin-órbita leva a uma maior interação entre os níveis, de forma que o estado 5D_0 é estabilizado e os estados 7F_J são desestabilizados, levando a um deslocamento das energias dos estados no Eu(III) para frequências (energias) mais baixas; para o estado de referência septeto, o nível 5D_0 é insensível às variações de ζ_f , pois há apenas uma configuração para o estado noneto; para o estado de referência quinteto, o nível 5D_0 é altamente sensível às variações de ζ_f , pois existem sete configurações para os estados septetos e um número grande de configurações para os estados quinteto e tripleto; as energias de transição são altamente dependentes do estado de referência (septeto ou quinteto) do CI, bem como do espaço configuracional CIS ou CISD ou CISDT.

Observou-se uma forte dependência das transições $f-f$ com o valor de ζ_f do Eu(III), onde variações de $\pm 20\%$ do valor de ζ_f levam a variações em média de 2.500 cm^{-1} . Para os íons lantanídeos, o acoplamento spin-órbita é mais importante que o campo cristalino, por isso os estados são representados pelos termos multipletos: $^{2S+1}L_J$ (degenerescência total $2J+1$) de um multipletto J .

A natureza do estado de referência do CI também é importante, onde a mudança da referência septeto (7) para quinteto (5) leva a variações de até 6.000 e 4.000 cm^{-1} para CIS e CISD, respectivamente. O espaço configuracional do CI tem forte influência sobre as energias de transição $f-f$, por exemplo, para uma referência quinteto, foram encontradas variações de até 4.000 cm^{-1} das energias de transição quando utilizamos CIS, CISD e CISDT.

Os resultados obtidos foram comparados às energias de transição estimadas a partir de um espectro de emissão de Eu(III) em água deuterada disponível na literatura⁴⁹. Não foi possível estimar as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$. Os valores estimados estão apresentados na tabela 3.3.3.

Tabela 3.3.3. Energias de transição experimentais para o íon Eu(III) em D₂O.

Transição	Energias de transição experimentais (cm^{-1})
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17.270
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16.800 - 17.000
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16.000 - 16.400
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	15.200 - 15.400
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14.100 - 14.500

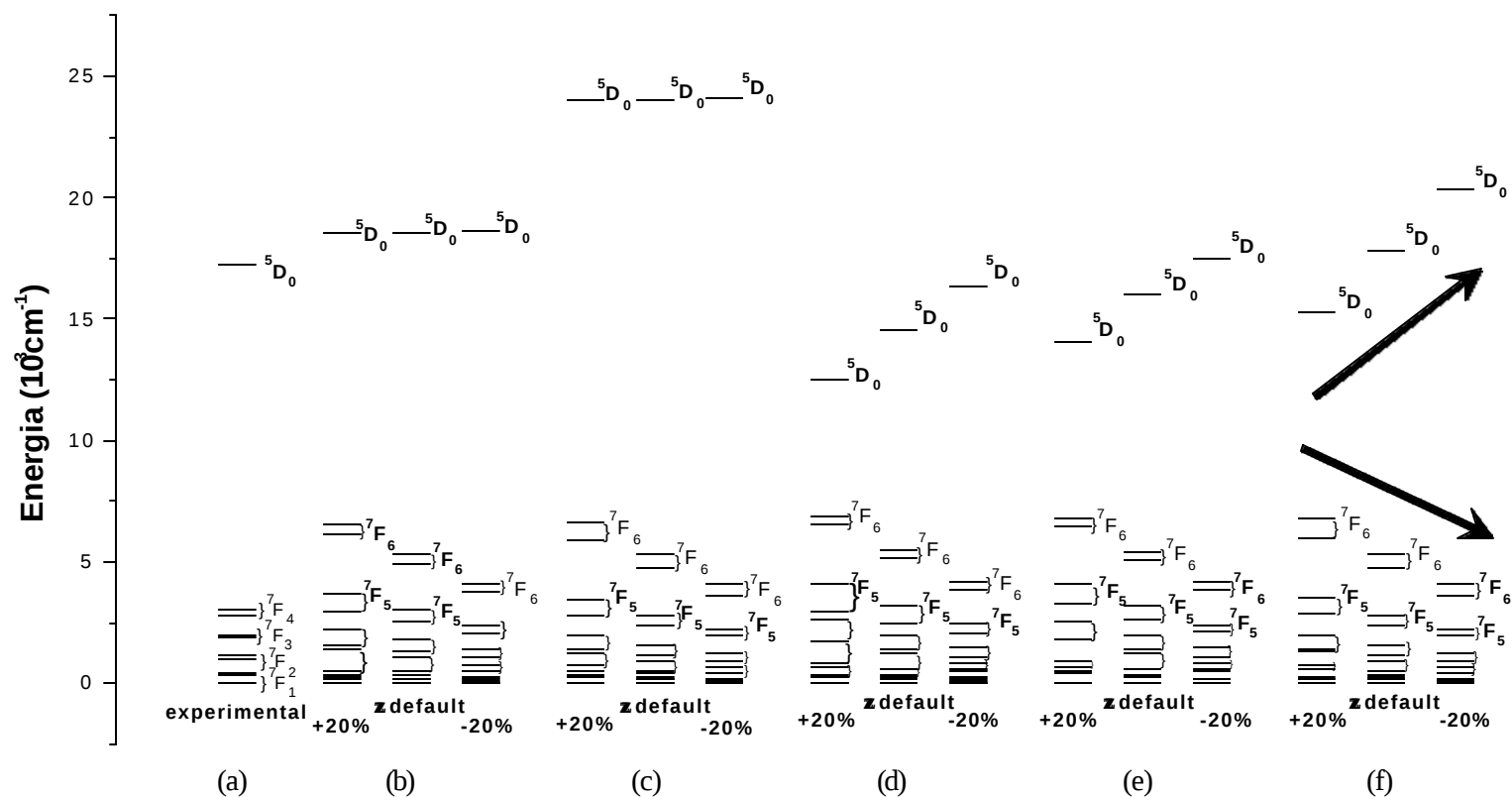


Figura 3.3.2. Energias (10^3 cm^{-1}) do nível 5D_0 e dos $(2J + 1)$ níveis para os 7F_J do complexo $[Eu(H_2O)_8]^{3+}$ (a) experimental; (b) estado de referência septeto, espaço configuracional CISC/CIS/CIS; (c) estado de referência septeto, espaço configuracional CIS/CIS/CIS; (d) estado de referência quinteto, espaço configuracional CISC/CISC/CIS; (e) estado de referência quinteto, espaço configuracional CIS/CISC/CIS; (f) estado de referência quinteto, espaço configuracional CIS/CIS/CIS.

O resultado em melhor concordância com os dados experimentais foi obtido com o valor padrão ("default") da constante de acoplamento spin-órbita, estado de referência do CI quinteto, e apenas substituições simples (CIS). Para este conjunto de parâmetros e variáveis, o efeito do campo ligante foi determinado através três geometrias distintas: cúbica, antiprisma quadrada e cúbica distorcida, ilustradas na figura 3.3.3., e das variações de $\pm 0,3$ Å nas distâncias Eu(III)–O. Estes resultados estão apresentadas na tabela 3.3.4.

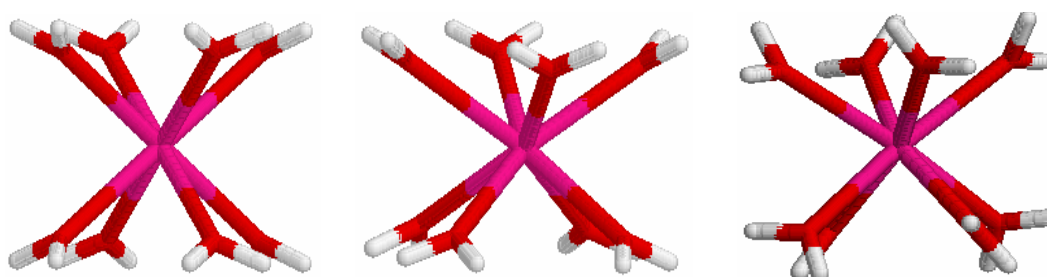


Figura 3.3.3. Estruturas idealizadas: cúbica, antiprisma quadrada e cúbica distorcida do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$.

O campo ligante também tem influência significativa nas energias de transição, onde distorções da simetria levam a variações de até 2.500 cm^{-1} e variações das distâncias Eu–O ($\pm 0,3 \text{ Å} = \pm 3 \text{ pm}$) de até 1.000 cm^{-1} .

A partir da figura 3.3.4. nota-se a dependência das energias de transição com o campo ligante, utilizando a referência quinteto e espaço configuracional CIS/CIS/CIS. Foi observada melhor concordância com o espectro experimental e simulação de dinâmica molecular⁴⁹ seguida de cálculos de teoria de campo ligante para a geometria de antiprisma quadrado.

Tabela 3.3.4. Dependência das energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis com o campo ligante para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, variando-se a simetria e as distâncias de ligação Eu(III)–O, utilizando a referência do CI quinteto, o valor padrão para ζ_f e espaço configuracional CIS para todas multiplicidades.

	Cubo			Antiprisma quadrado			Cubo distorcido		
	Eu-O = 2,5558 Å			Eu-O = 2,5259 Å			Eu-O = 2,5198 Å		
	+0,03 Å	0	–0,03 Å	+0,03 Å	0,00	–0,03 Å	+0,03 Å	0	–0,03 Å
$^7\text{F}_0$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^7\text{F}_1$	125	104	114	18	4	3	3	0	5
	158	174	153	38	132	178	116	268	82
	300	353	382	91	137	189	128	301	97
$^7\text{F}_2$	408	405	407	99	179	213	249	328	236
	487	515	543	250,0	307	367	601	672	685
$^7\text{F}_3$	550	594	658	270	386	478	726	839	769
	1.311	1.358	1.403	810,5	869	929	1.184	1263	1.264
$^7\text{F}_4$	1.413	1.452	1.532	988,8	1.055	1.140	1.231	1329	1.300
	1.993	2.028	2.072	1.428	1.530	1.583	1.945	2007	2.025
$^7\text{F}_5$	2.593	2.646	2.700	2.200	2.282	2.363	2.334	2382	2.398
	3.398	3.436	3.492	2.722	2.777	2.822	3.171	3269	3.246
$^7\text{F}_6$	5.201	5.240	5.251	4.668	4.714	4.751	5.064	5142	5.120
	5.819	5.868	5.935	5.167	5.243	5.309	5.443	5543	5.508
$^5\text{D}_0$	20.509	19.439	21.691	18.342	18.265	17.788	21.077	21528	21.693

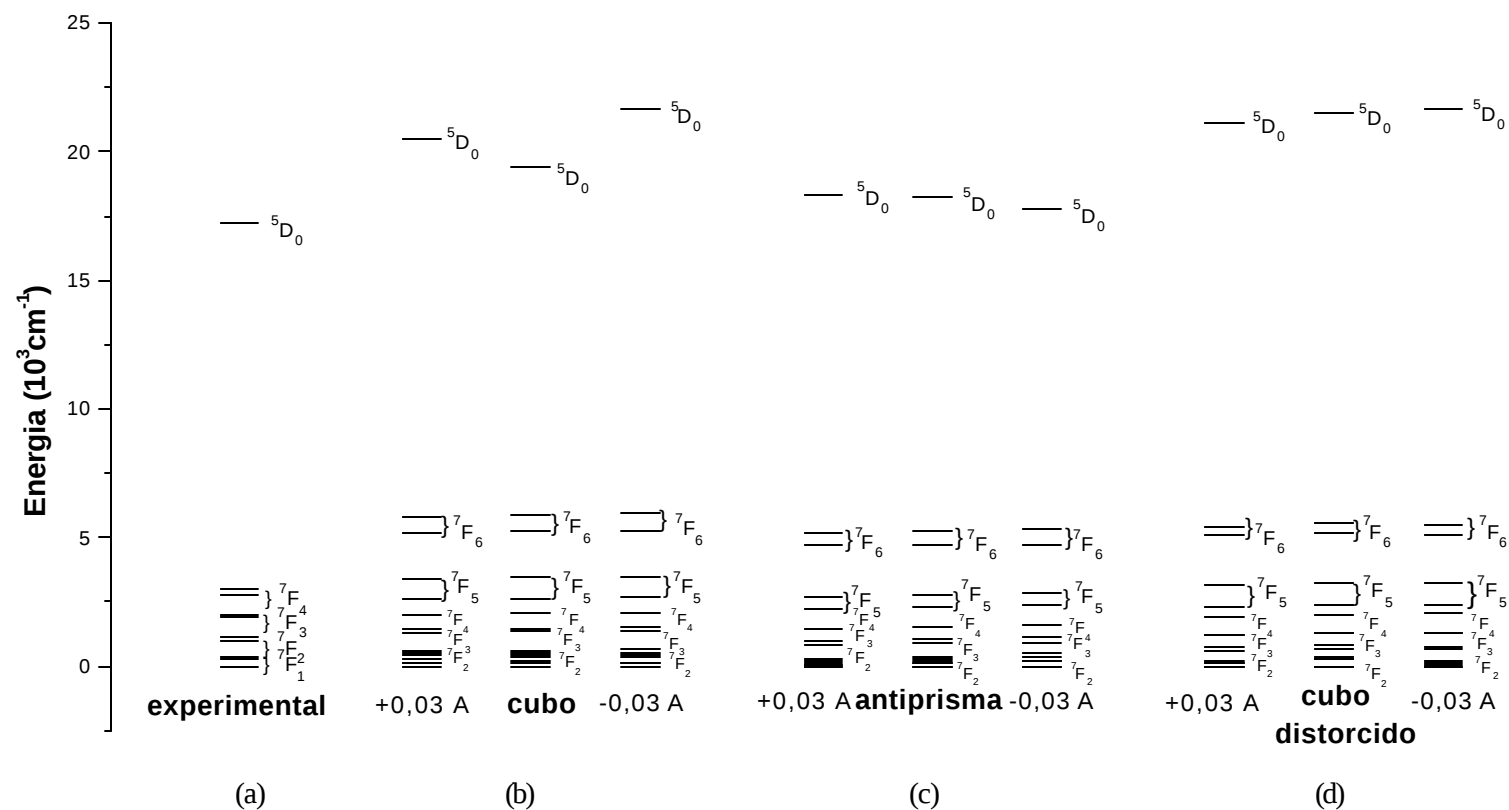


Figura 3.3.4. Dependência das energias do nível $^5\text{D}_0$ e dos $(2J + 1)$ níveis para os $^7\text{F}_J$ com o campo ligante no complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. (a) experimental; (b) geometria cúbica; (c) geometria antiprisma quadrada; e (d) geometria de cúbica distorcida.

Apesar dos bons resultados obtidos para as energias de transição $f-f$, em especial para os estados 7F_0 e 7F_1 , com o método INDO/S-SOCI (estado de referência do CI quinteto e espaço configuracional CIS) para estrutura antiprisma quadrada, deve-se levar em consideração a forte dependência com o campo ligante. Logo, as comparações com o espectro experimental⁴⁹ têm que ser cuidadosas, pois nos espectros calculados foram utilizadas geometrias idealizadas e otimizações no vácuo, sendo desconsiderados os efeitos do solvente e das variações do número de coordenação. Por este motivo, uma perspectiva futura é testar o modelo INDO/S-SOCI para o complexo $[Eu(H_2O)_8]^{3+}$ com a inclusão dos efeitos do solvente.

CAPÍTULO 4

4.1. Conclusões

A metodologia que combina as ferramentas SMLCII/AM1 e INDO/S-CIS fornece resultados apropriados para o desenvolvimento racional de novos complexos luminescentes.

A utilização de ligantes contendo função sulfóxido (β -ceto-sulfóxidos e α -dissulfóxidos) fornecem complexos com potencial luminescência na região do azul, além de fornecerem complexos com características estruturais e estereoquímicas únicas.

Foram calculadas as energias dos estados excitados associados aos ligantes para uma grande variedade de complexos com os íons Tm(III) e Eu(III). Dentre os ligantes do tipo β -dicetonas, os mais indicados para tornar mais eficiente a transferência de energia para o íon Tm(III) seriam: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-CF}_3]^-$ e $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CC}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5]^-$ com energias dos estados tripletos iguais a 23.260 cm^{-1} e 22.446 cm^{-1} , respectivamente. Para o caso de complexos com β -ceto-sulfóxidos, os ligantes mais indicados seriam: $[\text{CF}_3\text{-CO-CH-SO-C}_6\text{H}_5]^-$ e $[\text{CF}_3\text{-CO-CCF}_3\text{-SO-C}_6\text{H}_5]^-$: com as seguintes energias dos níveis tripletos para complexos homoquirais, 23.406 cm^{-1} (R, R, R) e 23.376 cm^{-1} (S, S, S), 23.105 cm^{-1} (R, R, R) e 23.097 cm^{-1} (S, S, S), respectivamente.

A análise dos efeitos dos substituintes sobre as energias dos estados tripletos dos complexos com íons lantanídeos permitiu a observação de padrões relacionados a grupos doadores e retiradores de elétrons, possibilitando uma escolha mais direcionada ("design") dos substituintes (doadores ou retiradores) e estruturas (β -dicetonas ou β -ceto-sulfóxidos) em função dos níveis aceptores do íon lantanídeo escolhido, para a obtenção de compostos com íons lantanídeos com propriedades luminescentes desejadas. Os substituintes doadores de elétrons, C_6H_5 e CH_3 , nas posições R_1 e R_2 elevam os valores das energias dos estados tripletos e substituintes retiradores causam a diminuição destes níveis. Na posição central, R_3 , os substituintes CF_3 e H têm influência semelhante sobre as energias dos estados tripletos, fornecendo em geral, valores mais elevados que aqueles com o substituinte C_6H_5 nesta posição.

O modelo INDO/S-SOCI mostrou-se promissor para descrever semiquantitativamente as transições f - f em complexos de lantanídeos. O fato de ser semiquantitativa está ligado à falta de dados espectrais experimentais em fase gasosa, para que as comparações possam ser apropriadas.

4.2. Perspectivas

Inclusão dos efeitos do solvente nos cálculos com o método INDO/S-SOCI para as transições $f-f$ nos complexos $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}(\text{aq})$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}(\text{aq})$. O solvente será modelado de duas formas: i) explicitamente, através de simulações computacionais de Monte Carlo para a obtenção de supermoléculas que representem a estrutura equilibrada termicamente dos sistemas $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}(\text{aq})$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}(\text{aq})$ para posteriores cálculos quânticos INDO/S-SOCI e, ii) implicitamente, utilizando os modelos do continuum já implementados no modelo INDO/S-CI, que serão avaliados para fornecer a descrição mais apropriada em termos de precisão e praticidade das energias de transição $f-f$.

Caso seja encontrado um modelo implícito satisfatório, será estudada uma forma de implementar nele os efeitos de acoplamento spin-órbita para viabilizar o estudo de complexos de lantanídeos. Se nenhum dos modelos disponíveis for apropriado, propõe-se: a) implementação do modelo SMx (Solvent Model versão x) em vista dos excelentes resultados disponíveis na literatura para este modelo quando aplicado a problemas não-espectroscópicos, ou b) utilização de um método híbrido discreto-contínuo, onde supermoléculas obtidas a partir de simulação de Monte Carlo são colocadas em um meio dielétrico contínuo. Em qualquer dos casos serão incluídos efeitos de acoplamento spin-órbita.

Pretende-se ainda, calcular as taxas de transferência e retro-transferência de energia, além dos rendimentos quânticos para os complexos estudados, principalmente para os complexos com Tm(III), visando estabelecer uma correlação entre os níveis de energia tripleto e rendimento quântico nestes compostos.

Referências

1. 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).
2. I. A. Hemmilä, *Applications of Fluorescence in Immunoassays*, Wiley, 1991.
3. (a) L. S. Hung, C. H. Chen, *Materials Science and Engineering R* **39**, 143 (2002).
4. (a) R.J. Curry, W.P. Gillin, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5**, 481 (2001); (b) C.H. Chen, J. Shi, *Coord. Chem. Rev.* **171**, 161 (1998).
5. G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, 1994.
6. (a) C. Liang, W. Li, Z. Hong, X. Liu, J. Peng, L. Liu, Z. Liu, J. Yu, D. Zhao and S.-T. Lee, *Synth. Met.* **91**, 275 (1997). (b) Z. Hong, W. Li, C. Liang, J. Yu, G. Sun, X. Liu, Y. Liu, J. Peng, S.-T. Lee, *Synth. Met.* **91**, 271 (1997).
7. Z. Hong, W. Li, D. Zhao, C. Liang, X. Liu, J. Peng, Dan Zhao, *Synth. Met.* **104**, 165 (1999).
8. B. G. Wybourne, *Spectroscopic properties of Rare Earths*, John Wiley & Sons: New York, 1965.
9. F. A. Cotton e G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5^{ed.}, John Wiley & Sons: New York, 1988.
10. M. Dolg, em: *Encyclopedia of Computational Chemistry*, eds. P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, Wiley, Chichester, p. 1478, 1998.
11. L. C. Thompson in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, chap. 25, ed. K. A. Gschneider e L. Eyring, Amsterdam, 1979.
12. W. F. Sager, N. Filipescu, F. A. Serafin, *J. Chem. Phys.* **69**, 1092 (1965).
13. W. T. Camall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *J. Chem. Phys.* **90**, 3443 (1989).
14. B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
15. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
16. S. J. Weissman, *J. Chem. Phys.* **10**, 214 (1942).
17. O. L. Malta, *J. Lumin.* **71**, 229 (1997).
18. F. R. G. e Silva, O. L. Malta, *J. Alloys Comp.* **250**, 427 (1997).
19. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves, S. A. Júnior, A. V. M. de Andrade, *J. Lumin.* **75**, 255 (1997).

20. M. Latva, H. Takalo, V. M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.* **75**, 149 (1997).
21. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
22. (a) <http://www.kodak.com/US/en/corp/display/index.jhtml> (visitado em 25/04/2004);
(b) <http://www.zurich.ibm.com/st/display/> (visitado em 25/04/2004);
(c) <http://www.universaldisplay.com/tech.php> (visitado em 25/04/2004);
(d) http://olight.com/techno_olight_technology.shtml (visitado em 25/04/2004).
23. J. C. Scott, P. J. Brock, J. R. Salem, S. Ramos, G. G. Malliaras, S. A. Carter, L. Bozano, *Synt. Metals* **111-112**, 289 (2000).
24. U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **10**, 1471 (2000).
25. (a) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1489 (1989). (b) C. Qiu, H. Chen, M. Wong, H. S. Kwok, *IEEE Trans. Electron. Devices* **48**, 9 (2001).
26. J.-R. Li, X.-H. Bu, R.-H. Zhang, *Inorg. Chem.* **43**, 237 (2004).
27. B. P. Hay, *Inorg. Chem.* **30**, 2876 (1991).
28. R. Fossheim, H. Dugstad, S. G. Dahl, *J. Med. Chem.* **34**, 819 (1991).
29. A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Júnior, A. M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 349 (1994).
30. G. B. Rocha, R. O. Freire, N. B. da Costa Júnior, G. F. de Sá, A. M. Simas, *Inorg. Chem.* **43**, 2346 (2004).
31. M. Dolg, em *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, ed. J. Grotendorst, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 1, p. 479, 2000.
32. M. Dolg e H. Stoll, em: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, cap. 152, ed. K. A. Gschneider e L. Eyring, Amsterdam, 1996.
33. (a) J. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **32**, 111 (1973); (b) J. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **42**, 223 (1976); (c) M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Küirchner, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 589 (1980).
34. A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sá, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 1835 (1996).
35. H. J. Batista, R. L. Longo, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 924 (2002).
36. M. G. Cory, S. Köstlmeier, M. Kotzian, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **100**, 1353 (1994).
37. M. Kotzian, N. Rösch, M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* **S 25**, 545 (1991).
38. (a) M. Kotzian, N. Rösch, *J. Phys. Chem* **96**, 7288 (1992). (b) M. Kotzian, T. Fox, N. Rösch, *J. Phys. Chem* **99**, 600 (1995).

39. (a) M. Kotzian, N. Rösch, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **81**, 201 (1992). (b) M. Kotzian, N. Rösch, *J. Mol. Spec.* **147**, 346 (1991).
40. M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 98, Revision A.11.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
41. J. J. P. Stewart, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **4**, 1 (1990).
42. J. J. P. Stewart, MOPAC 2002, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, 1999.
43. M. C. Zerner *et al.*, ZINDO Manual, QTP, University of Florida, Gainesville, 1990.
44. G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire, *J. Chem. Phys.* **34**, 743 (1961).
45. W. R. Dawson, J. L. Kropp, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.* **45**, 2410 (1966).
46. J. S. Brinen, F. Halverson, J. R. Leto, *J. Chem. Phys.* **42**, 4213 (1965).
47. D. Garcia e M. Faucher *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K. A. Gschneider e L. Eyring, vol. 21, cap. 144, Amsterdam, 1995.
48. J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.
49. S. Chaussedent, A. Monteil, M. Ferrari, *J. Lumin.* **72-74**, 567 (1997).
50. J. Emsley, L. Y. Y. Ma, P. A. Bates M. B. Hursthouse, *J. Mol. Struct.* **178**, 297, (1988).
51. W. H. Watson, R. J. Williams, N. R. Stemple, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **34**, 501 (1972).
52. F. Benetollo, G. Bombieri, K. K. Fonda, L. M. Vallarino, *Polyhedron* **16**, 1907 (1997).

Apêndice A

Algumas estruturas moleculares dos ligantes e complexos calculados serão apresentadas nas figuras A.1., A.2., A.3 e A.4, foram escolhidas estruturas representativas dentre as estruturas calculadas. Cada figura será indicada de acordo com a tabela na qual constam as suas energias dos estados tripletos.

Segundo a única referência disponível para um ligante bidentado contendo grupos sulfóxidos, uma distância típica S=O é 1,509 Å e distâncias S–C ficam entre 1,816-1,824 Å²⁶. Embora o dado ligante seja um γ -dissulfóxido, suas distâncias serão utilizadas na comparação com as distâncias de ligantes contendo grupos sulfóxidos. Em ligantes contendo grupos carbonila, distâncias típicas C=O são em torno de 1,29 Å e C–C entre 1,39 e 1,50 Å⁵⁰. Contudo, estas distâncias variam de acordo com os substituintes R₁, R₂ e R₃.

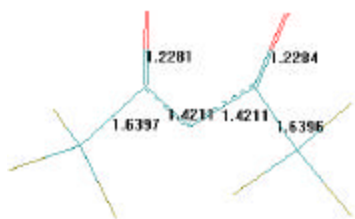


Tabela 3.1.7. (11)

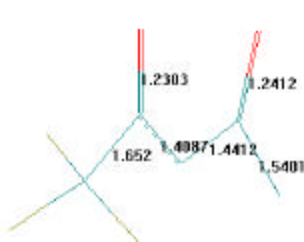


Tabela 3.1.7. (9)

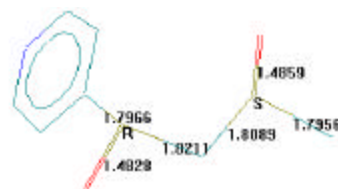


Tabela 3.1.8. (20)

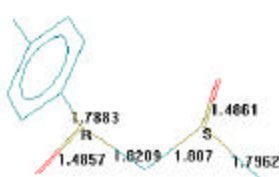


Tabela 3.1.8. (19)

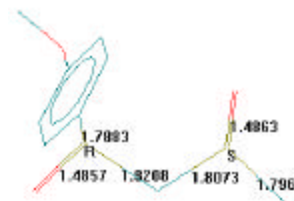


Tabela 3.1.8. (21)



Tabela 3.1.8. (24)

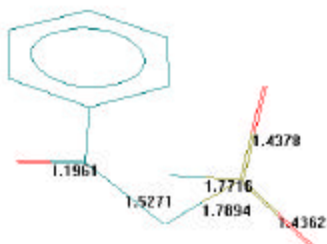


Tabela 3.1.8. (20)



Tabela 3.1.8. (4)

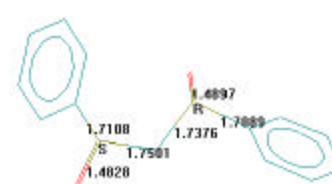


Tabela 3.1.8. (22)

Figura A.1. Estruturas moleculares de ligantes contendo grupos carbonila, sulfóxido e sulfona.

Dados cristalográficos para complexos de Eu(III) com ligantes γ -dissulfóxidos²⁶ mostraram que a distância típica Eu(III)–O nestes compostos é em torno de 2,344–2,392 Å e a distância S–O é em torno de 1,506–1,528 Å. No caso de complexos de Eu(III) com ligantes contendo grupos carbonila, distâncias típicas Eu(III)–O ficam em torno de 2,37 e 2,41 Å e C=O são entre 1,23 e 1,30 Å^{51,52}. As distâncias de ligação variam com os substituintes R₁, R₂ e R₃, com o número de coordenação do complexo e com o íon lantanídeo, entre outros fatores.

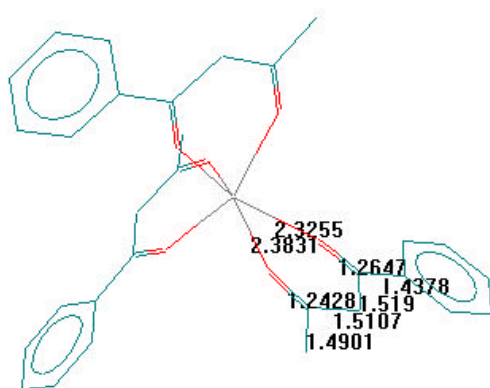


Tabela 3.2.1. (1)

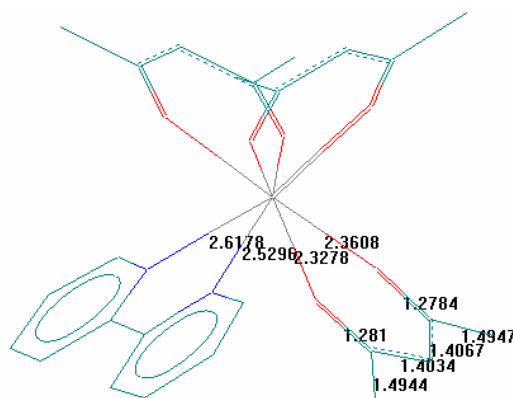


Tabela 3.2.3. (11)

Figura A.2. Estruturas moleculares de complexos de Eu(III) com ligantes β -dicetonas.

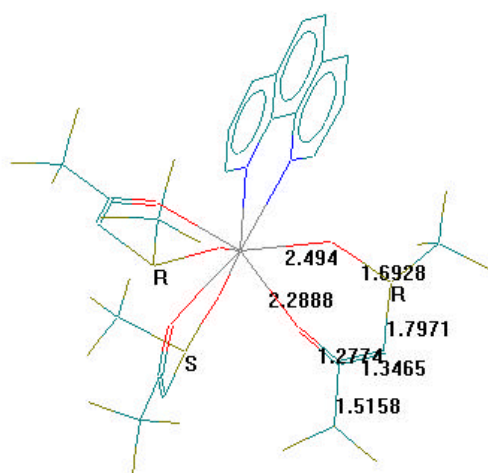


Tabela 3.2.2. (6)

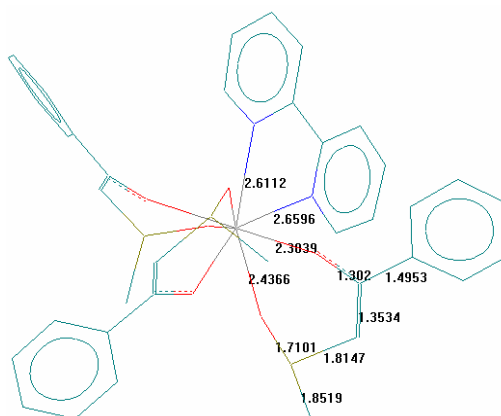


Tabela 3.2.2. (4)

Figura A.3. Estruturas moleculares de complexos de Tm(III) com ligantes β -ceto-sulfóxido.

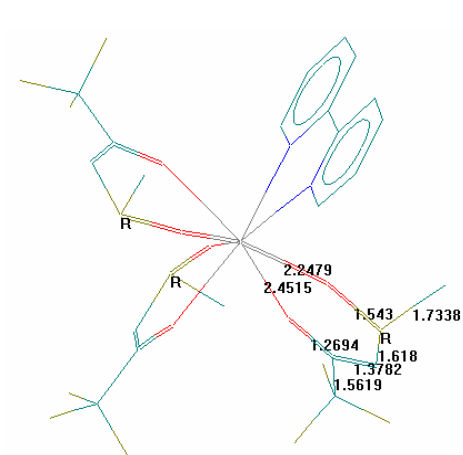


Tabela 3.2.4. (18)-RRR

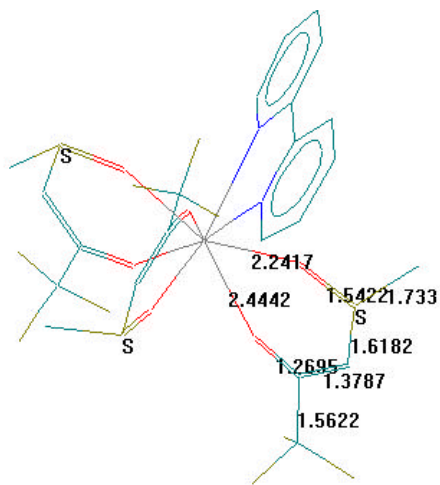


Tabela 3.2.4. (18)-SSS

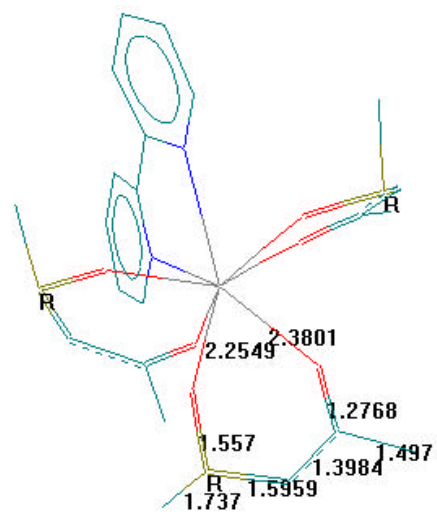


Tabela 3.2.4. (15)- RRR

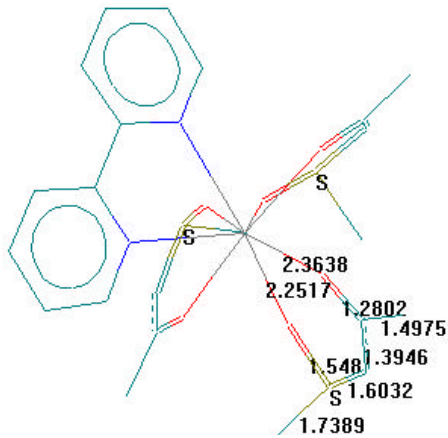


Tabela 3.2.4. (15)- SSS

Figura A.4. Estruturas moleculares de complexos de Eu(III) contendo ligantes β -ceto-sulfóxido.