



UFPE

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciencias Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**NOVOS LIGANTES ÁCIDOS SELENÍNICOS, ANIDRIDO SELENÍNICO E
β-DISSELENÓXIDO PARA SÍNTESE DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS:
UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO**

ANA PAULA TEIXEIRA DE SOUZA

ORIENTADOR: OSCAR MANOEL LOUREIRO MALTA

CO-ORIENTADOR: SEVERINO ALVES JÚNIOR

RECIFE-PE

OUTUBRO/2009

ANA PAULA TEIXEIRA DE SOUZA

**NOVOS LIGANTES ÁCIDOS SELENÍNICOS, ANIDRIDO SELENÍNICO E
β-DISSELENÓXIDO PARA SÍNTESE DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS:
UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO**

Tese de Doutorado apresentada ao programa
de Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Pernambuco como requisito final à
obtenção do título de doutor em Química.

**ORIENTADOR: OSCAR MANOEL LOUREIRO MALTA
CO-ORIENTADOR: SEVERINO ALVES JÚNIOR**

**RECIFE-PE
OUTUBRO/2009**

Souza, Ana Paula Teixeira de.

Novos ligantes ácidos selenínicos, anidrido selenínico e β -disselenóxido para síntese de complexos de Lantanídeos: um estudo experimental e teórico. /

Ana Paula Teixeira de Souza. - Recife: O Autor, 2010.

xxiii, 136 folhas. il. fig. tab.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, 2009.

Inclui apêndice.

1. Complexos de Lantanídeos. 2. Ácido selenínico. 3. B-disselenóxido. 4. Efeito Nefelauxético. I. Título.

Tese 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 Doutor em Química.

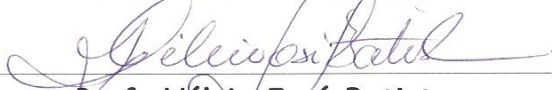
Aprovada:



Prof. Oscar Manoel Loureiro Malta
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



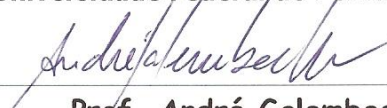
Prof. Hermi Felinto de Brito
Instituto de Química
Universidade de São Paulo



Prof. Hélcio José Batista
Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco



Prof. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. André Galembeck
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

**"Novos Ligantes Ácidos Selenínicos, Anidrido Selenínico
e β -disselenóxido para Síntese de Complexos de
Lantanídeos: Um Estudo Experimental e Teórico"**

por

Ana Paula Teixeira de Souza

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
30 de outubro de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciencias Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

REITOR:

Prof. Amaro Henrique Pessoa Lins

VICE-REITOR:

Prof. Gilson Edmar Gonçalves e Silva

DIRETOR DO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA:

Prof. Manoel José Machado Soares Lemos

PRÓ-REITOR PARA ASSUNTOS DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO:

Prof. Anísio Brasileiro de Freitas Dourado

VICE-DIRETOR DO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA:

Prof. Marcelo Navarro

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL:

Prof. Petrus D'Amorim Santa Cruz Oliveira

COORDENADOR DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA:

Prof. João Bosco Paraíso da Silva

*“Vou morrer acreditando que o mundo é dos justos e honestos,
apesar de a vida, muitas vezes mostrar o contrário.”*

Maria Cândida.

AGRADECIMENTOS

A Deus

A minha amada filha Letícia por trazer alegria a minha vida.

Ao meu esposo Eduardo por ser meu porto seguro.

A minha família: pais, sogros, irmãos, irmãs e sobrinhos.

Ao Prof. Oscar Malta por seus ensinamentos e paciência.

Ao Prof. Serverino Alves Júnior por disponibilizar seu laboratório e por sua dedicação.

A minha amiga Mônica Belian pelos momentos de discussão científica e descontração.

Aos amigos: Itamara, Ana Rosa, Audrey, Wagner, Rogério, Joacy, Silvana (in memoriam), Cláudia Maranhão e Jefferson.

A Gustavo (RENAMI).

Aos colegas do BSTR e do Departamento de Química Fundamental.

Aos funcionários do Departamento de Química Fundamental.

Especialmente aos funcionários da central analítica e da secretaria de Pós-Graduação.

Ao Prof. Lothar pela atenção a mim dispensada quando solicitado.

Aos Profs. André Galembeck, Marcelo Navarro e Paulo Menezes por disponibilizarem seus laboratórios.

Ao Prof. Hermi Brito e ao aluno de doutorado Lucas Rodrigues (USP) pelas medidas de tempo de vida dos complexos.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

ÍNDICE

SIGLAS E NOTAÇÕES	X
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XIX
LISTA DE ESQUEMAS	XX
RESUMO	XXI
ABSTRACT	XXII
Introdução e Motivação	1
OBJETIVOS	3
Objetivos específicos	3
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
CAPÍTULO 1	8
1. OS ÍONS LANTANÍDEOS	9
1.1 Introdução	9
1.2 O Campo Ligante	10
1.2.1 O Modelo Simples de Recobrimento (MSR)	12
1.3 Intensidades f-f	14
1.4 O Processo de Transferência de Energia Intramolecular	19
1.4.1 Equações de Taxas de Transferência de Energia	20
1.4.1.1 Transferência de Energia Via Interação Coulombiana Direta	21
1.4.1.2 Transferência de Energia Via Interação de Troca	23
1.5 Parâmetros de Intensidades Fenomenológicos (Ω_λ), Coeficientes de Emissão Espontânea e o Parâmetro R02	25
1.6 Tempo de Vida da Luminescência (τ) e Eficiência Quântica de Emissão (η)	27
1.7 Rendimento Quântico de Emissão (q_x)	29
1.8. Rendimento quântico de emissão teórico (q)	30
1.9 Efeito <i>Nefelauxético</i>	30
1.9 O Modelo Sparkle	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
CAPÍTULO 2	37
2. OS LIGANTES	38

2.1 Introdução	38
2.2 Compostos Organosselênios	40
2.2.1 Selenoacetais	40
2.2.2 Selenóxidos	41
2.3 Agentes Oxidantes	42
2.3.1 Peróxido de Hidrogênio	42
2.3.2 Periodato de sódio	43
2.3.3 Perácidos e Hidroperóxido de t-butil	43
2.3.4 Ozônio	43
2.4 Reação de Eliminação <i>syn</i>	43
2.5 Ligantes Utilizados	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
CAPÍTULO 3	50
3. METODOLOGIA	51
3.1 Metodologia Experimental	51
3.1.1 Reagentes Utilizados	51
3.1.2 Obtenção do Cloreto de Lantanídeo (LnCl_3)	51
3.1.3 Síntese do Complexo com o Anidrido Benzeno Selenínico (AndBSe)	52
3.1.4 Síntese dos Complexos com os Ácidos Selenínicos (ABSe, ABSeCl e AMSe)	52
3.1.5 Síntese dos Complexos com os Ligantes AMSe e 1,10-Fenantrolina (fen)	53
3.1.6 Síntese do β -disselenóxido	53
3.1.6.1 Síntese do Selenoacetal	53
3.1.6.2 Oxidação do di(fenilseleno)metano	54
i) Peróxido de Hidrogênio	54
ii) Periodato de Sódio	54
3.2 Metodologia teórica	55
3.2.1 Otimização de geometria e espectro de absorção teórico	55
3.3 Técnicas Utilizadas	55
3.3.1 Análise Elementar	56
3.3.2 Espectros de Infravermelho	56

3.3.3 Espectros de Absorção Eletrônica	56
3.3.4 Ressonância Magnética Nuclear	56
3.3.5 Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas	56
3.3.6 Ponto de Fusão	57
3.3.7 Espectros de Emissão	57
3.3.8 Espectros de Excitação	57
3.3.9 Tempos de Vida da luminescência	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
CAPÍTULO 4	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Estudo Experimental	61
4.1.1 Caracterização do 1,5-difenil-2,4-disselenóxido	61
4.1.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	61
i) Selenoacetal	61
ii) Oxidação do Selenoacetal	63
a) Agente Oxidante Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	63
b) Agente Oxidante Periodato de Sódio	64
4.1.1.2 Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas	66
i) Selenoacetal	66
ii) Oxidação do Selenoacetal com Periodato de Sódio	67
4.1.2 Caracterização dos complexos de lantanídeos	69
4.1.2.1 Análise das Quantidades de C, H, N e Ln ³⁺	69
4.1.2.2 Ponto Fusão	70
4.1.2.3 Espectros de absorção na Região do UV-visível	70
4.1.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho	73
4.1.3 Estudo de Fotoluminescência	78
4.1.3.1 Espectros de Excitação	78
i) Complexos de Európio	78
ii) Complexos de Térbio	81
iii) Complexos de Gadolínio	84
4.1.3.2 Espectros de Emissão	87
i) Complexos de Európio	87

ii) Complexos de Térbio	93
iii) Complexos de Gad�l�nio (fosforescência)	95
4.1.3.3 Medidas de Tempo de Vida	99
4.1.3.4 Parâmetros de Intensidades Experimentais Ω_2 , Ω_4 e $R02$	104
4.1.3.5 Rendimento Quântico Experimental (q_x)	105
4.1.3.6 Efeito <i>Nefelauxético</i> e α_{op}^*	109
4.1.3.7 Fotoestabilidade	110
4.2 Estudo Teórico	112
4.2.1 Geometria do Estado Fundamental	112
4.2.2 Parâmetros de Intensidades	115
4.2.3 Espectros de Absorção	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
CAPÍTULO 5	122
5.1 CONCLUSÕES	123
5.2 PERSPECTIVAS	126
APÊNDICE	127
1. Espectros na Região do Infravermelho	128
2. Espectros na Região do UV-visível	131
3. Curvas de Decaimento do Estado Emissor	132

SIGLAS E NOTAÇÕES

DMCLs	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
MOF	Metal Organic Frameworks
UV	Ultravioleta
DMSO	Dimetil Sulfóxido
MSR	Modelo Simples de Recobrimento
MCP	Modelo das Cargas Pontuais
AD	Mecanismo de Acoplamento Dinâmico
d.e.	Mecanismo de dipolo elétrico
SMCL	Sparkle Model for the Calculations of Lanthanide Complexes
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
INDO/S-CI	Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic Configuration Interaction
CIS	Configuration Interaction Simples
AndBse	Anidrido Benzeno Selenínico
ABSe	Ácido Benzeno Selenínico
ABSeCl	4-cloro Ácido Benzeno Selenínico
AMSe	Ácido Metano Selenínico
EtOH	Etanol
Ln	Lantanídeo
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectrometry
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
DMF	Dimetil Formamida
Fen	1,10-Fenantrolina
PYA	Ácido Pirazina-2-Carboxílico
DPA	Ácido Piridina-2,6-Dicarboxílico
DAMIC	Ácido 4-Hidroxipiridina-2,6-Dicarboxílico
DONIC	Ácido Quelidônico
TTA	Tenoiltrifluoroacetato
ACIND	2-Acetil-1,3-Indandiona
BMDM	Butil-Metoxi-Dibenzoilmetano
DBM	Dibenzoilmetanato

Terpy	2,2':6',2''-Terpiridina
Pic-NO	Ácido Picolínico N-óxido
Btfa	4,4,4-Trifluoro-1-Fenil-1,3-Butanodiona
<i>o</i> -fen-NO	1,10-Fenantrolina N-óxido
AM1	<i>Austin</i> Model 1

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação das interações intra-atômicas e do campo ligante para os íons lantanídeos.	10
Figura 2	Representação do modelo simples de recobrimento.	13
Figura 3	Representação do mecanismo de acoplamento dinâmico	19
Figura 4	Sistema de coordenadas usado para descrever a interação coulombiana entre os elétrons do ligante e os elétrons do íon lantanídeo.	22
Figura 5	Ligantes usados nas sínteses dos complexos de lantanídeos.	46
Figura 6	Fórmula estrutural do ligante 1,5-difenil-2,4-disselenóxido.	46
Figura 7	Espectro de RMN ^1H do di(fenilseleno)metano (300 MHz) em CDCl_3 .	62
Figura 8	Espectro de RMN ^{13}C do di(fenilseleno)metano (75 MHz) em CDCl_3 .	62
Figura 9	Espectro de RMN ^{77}Se (57 MHz) do di(fenilseleno)metano em CDCl_3 .	63
Figura 10	Espectro de RMN ^{77}Se do di(fenilseleno)metano oxidado com H_2O_2 (57 MHz) em CDCl_3 .	64
Figura 11	Espectro de RMN ^{13}C do di(fenilseleno)metano oxidado com H_2O_2 (75 MHz) em CDCl_3 .	64
Figura 12	Espectro de RMN ^{77}Se do di(fenilseleno)metano oxidado com NaIO_4 (57 MHz) em CD_6SO .	65
Figura 13	Espectro de RMN ^{13}C do di(fenilseleno)metano oxidado com NaIO_4 (75 MHz) em CD_6SO .	66
Figura 14	Espectro de RMN ^1H do di(fenilseleno)metano (300 MHz) em CD_6SO .	66
Figura 15	Espectro de massas do di(fenilseleno)metano.	67
Figura 16	Espectro de massas do 1,5-difenil-2,4-disselenóxido.	68
Figura 17	Espectros de absorção na região do UV-visível do ligante AndBSe e dos complexos $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ e $[\text{Tb}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.	71
Figura 18	Espectros de absorção na região do UV-visível do ligante ABSe e dos complexos $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.	72

	$[\text{Tb}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_3$ e $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_3$.	
Figura 19	Espectros de absorção na região do UV-visível do ligante ABSeCl e dos complexos $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})$.	72
Figura 20	Espectros de absorção na região do UV-visível do ligante AMSe e dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ e $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$.	73
Figura 21	Espectros de absorção na região do UV-visível dos ligantes AMSe, 1,10-fenantrolina e dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_4]$.	73
Figura 22	Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3.(\text{H}_2\text{O})_4$.	75
Figura 23	Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$.	76
Figura 24	Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	76
Figura 25	Espectros de infravermelho do ligante AMSe e do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$.	77
Figura 26	Espectros de infravermelho do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$	77
Figura 27	Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3.(\text{H}_2\text{O})_4$.	78
Figura 28	(a) Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$ e (b) banda de excitação do ligante ABSe no complexo $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$ a 298 K.	79
Figura 29	Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K.	80
Figura 30	(a) Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ e (b) banda de excitação do ligante AMSe no complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ a 298 K.	80
Figura 31	Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K.	81
Figura 32	Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3.(\text{H}_2\text{O})_4$ a 298 K.	82
Figura 33	Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_3$ a	82

298 K.

Figura 34	Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K.	83
Figura 35	Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 298 K.	83
Figura 36	Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_4]$ a 298 K.	84
Figura 37	Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_3$ a 77 K.	85
Figura 38	Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})$ a 77 K.	85
Figura 39	Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 77 K.	86
Figura 40	Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K.	86
Figura 41	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3.(\text{H}_2\text{O})_4$ a 298 K, excitado em 394 nm.	88
Figura 42	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$ a 298 K, excitado em 394 nm.	88
Figura 43	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K, excitado em 394 nm.	89
Figura 44	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ a 298 K, excitado em 394 nm.	89
Figura 45	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K, excitado em 344 nm.	90
Figura 46	Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$ (c) $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ a 298 K, excitado em 394 nm.	90
Figura 47	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K, excitado em 394 nm.	91
Figura 48	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$ a 77 K, excitado em 394 nm.	91
Figura 49	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ a 77 K, excitado em 394 nm.	92
Figura 50	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K, excitado em 394 nm.	92

	K, excitado em 344 nm.	
Figura 51	(a) Espectro de emissão do complexo [Tb(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄ a 298 K (b) ampliação da região da transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₆ mostrando a emissão por parte do ligante.	93
Figura 52	(a) Espectro de emissão do complexo [Tb(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₃ a 298 K (b) ampliação da região da transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₆ mostrando a emissão por parte do ligante.	94
Figura 53	(a) Espectro de emissão do complexo [Tb ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₆ Cl] a 298 K (b) ampliação da região da transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₆ mostrando a emissão por parte do ligante.	94
Figura 54	Espectro de emissão do complexo [Tb ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₄] a 298 K (b) ampliação da região da transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₆ mostrando a emissão por parte do ligante.	95
Figura 55	Espectro de emissão do complexo [Gd(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄ a 77 K excitado 391 nm.	96
Figura 56	Espectro de emissão do complexo [Gd(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₃ a 77 K excitado 362 nm.	96
Figura 57	Espectro de emissão do complexo [Gd(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₃ a 77 K excitado 250 nm.	97
Figura 58	Espectro de emissão do complexo [Gd(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) a 77 K excitado em 331 nm.	97
Figura 59	Espectro de emissão do complexo [Gd(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) a 77 K excitado em 260 nm.	98
Figura 60	Espectro de emissão do complexo [Gd ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₆ Cl] a 77 K.	98
Figura 61	Espectro de emissão do complexo [Gd ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₂] a 77 K.	99
Figura 62	Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂ a 77 K.	100
Figura 63	Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂ a 298 K.	100
Figura 64	Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂] a 77 K.	101
Figura 65	Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo	101

	[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂] a 298 K.	
Figura 66	Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₅ Cl] a 77 K.	102
Figura 67	Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₅ Cl] a 298 K.	102
Figura 68	Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₂] a 298 K.	103
Figura 69	Diagrama de níveis de energia dos ligantes e de alguns estados do íon európio.	107
Figura 70	Diagrama de níveis de energia do ligante ABSe e de alguns estados do íon európio.	107
Figura 71	Diagrama de níveis de energia do ligante ABSeCl e de alguns estados do íon európio.	108
Figura 72	Valores da polarizabilidade da região de recobrimento (α_{op}^*) (soma sobre todos os átomos ligantes) versus o deslocamento para o vermelho da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon Eu ³⁺ nos compostos estudados por Malta <i>et al</i> [20], e os valores de α_{op}^* estimados para os complexos com os ligantes ABSe, ABSeCl, AMSe e AMSe-fen.	110
Figura 73	Intensidade de emissão em função do tempo de exposição para os complexos (a) [Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂ e (b) [Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂].	111
Figura 74	Intensidade de emissão em função do tempo de exposição para os complexos (a) [Eu ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₅ Cl] e (b) [Eu ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₂].	111
Figura 75	Geometrias otimizadas dos complexos (a) [Eu(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄ (b) [Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂] (c) [Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂ .	113
Figura 76	Espectros de absorção teórico e experimental do complexo [Eu(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄ .	116
Figura 77	Espectros de absorção teórico e experimental do complexo [Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂ .	117
Figura 78	Espectros de absorção teórico e experimental do complexo	117

	$[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	
Figura 79	Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Tb}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.	128
Figura 80	Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Tb}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.	128
Figura 81	Espectro de infravermelho o complexo $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$.	129
Figura 82	Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$.	129
Figura 83	Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$.	130
Figura 84	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_4]$.	130
Figura 85	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$.	131
Figura 86	Espectro de absorção do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$.	131
Figura 87	Espectro de absorção do complexo $[\text{Gd}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ em clorofórmio.	132
Figura 88	Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 298 K.	132
Figura 89	Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 77 K.	133
Figura 90	Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K.	133
Figura 91	Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K.	134
Figura 92	Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ a 77 K.	134
Figura 93	Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ a 298 K.	135
Figura 94	Curva de decaimento do estado emissor do ligante no complexo $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ a 77 K.	135
Figura 95	Curva de decaimento do estado emissor do ligante no complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 77 K.	136
Figura 96	– Curva de decaimento do estado emissor do ligante no complexo $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ a 77 K.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tempo de meia vida de alguns selenóxidos, em CDCl_3 , 38°C .	44
Tabela 2	Reagentes utilizados nas sínteses dos complexos de lantanídeos	51
Tabela 3	Resultados da análise elementar dos complexos, AndBSe = anidrido benzenoselenínico, ABSe = ácido benzeno selenínico, ABSeCl = ácido 4-cloro benzeno selenínico, AMSe = ácido metano selenínico e fen = 1,10-fenantrolina.	69
Tabela 4	Temperatura de decomposição dos complexos de európio, térbio e gadolínio.	70
Tabela 5	Bandas de absorção características na região do infravermelho dos ligantes livres e dos complexos.	74
Table 6	Tempo de vida (τ), eficiência quântica (η), taxa radiativa (A_{rad}) e taxa não-radiative (A_{nrad}).	103
Tabela 7	Comparação dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 dos complexos de európio sintetizados e dos reportados na literatura em unidades de 10^{-20} cm^2 e R02.	104
Tabela 8	Rendimento quântico experimental (q_{exp}) e teórico (q_{teor}).	106
Tabela 9	Posição energética da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (cm^{-1}) e α_{op}^* para os complexos de európio sintetizados e os encontrados na referência [20].	109
Tabela 10	Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação das geometrias otimizadas dos compostos $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	114
Tabela 11	Valores teóricos dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 e as parcelas de acoplamento dinâmico ($\Omega_{\lambda}^{a.d.}$) e dipolo elétrico ($\Omega_{\lambda}^{d.e.}$) em unidades de 10^{-20} cm^2 .	115
Tabela 12	Valores das polarizabilidades (α) e dos fatores de carga (g) utilizados na determinação dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 .	116
Tabela 13	Posições dos estados singletos e tripletos, teóricos e experimentais, dos complexos em unidades de cm^{-1} .	118

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Síntese de diorganil selenetos assimétricos.	39
Esquema 2	Síntese de diaril selenetos.	39
Esquema 3	Síntese de disselenetos usando catálise de transferência de fase.	39
Esquema 4	Síntese de selenoacetais.	40
Esquema 5	Síntese de selenoacetais a partir de Tri(metilseleno)- e tri(fenilseleno)borano.	41
Esquema 6	Reação de eliminação <i>syn</i> .	41
Esquema 7	Síntese do cloreto de lantanídeo.	52
Esquema 8	Síntese do complexo com o anidrido benzenoselenínico.	52
Esquema 9	Síntese dos complexos com ácidos selenínicos.	52
Esquema 10	Rota sintética do selenoacetal.	54
Esquema 11	Reação de oxidação do di(fenilseleno)metano com peróxido de hidrogênio.	54
Esquema 12	Reação de oxidação do di(fenilseleno)metano com periodato de sódio.	55
Esquema 13	Fragmentações dos principais picos do espectro de massas do di(fenilseleno)metano.	67
Esquema 14	Fragmentações dos principais picos do espectro de massas do 1,5-difenil-2,4-disselenóxido.	68

RESUMO

As propriedades espectroscópicas dos complexos de lantanídeos, especialmente európio e térbio, têm sido frequentemente investigada nos últimos anos. Na literatura existem vários complexos com diferentes ligantes, os quais têm sido utilizados no desenvolvimento de dosímetros de radiação UV, de marcadores biológicos, agentes de contraste para ressonância magnética de imagem, lasers, dispositivos eletroluminescentes (leds), etc. A química de coordenação destes compostos vem sendo desenvolvida com sucesso através do conhecimento da influência dos ligantes nas propriedades luminescentes destes íons. Como consequência, há muitas oportunidades para o desenvolvimento de novas linhas de pesquisa nesta área. Estas são algumas das razões que nos motivaram a investigar as propriedades luminescentes de complexos de lantanídeos com ácidos selenínicos, anidrido selenínico e β -disselenóxido como ligantes. Este trabalho teve como objetivos sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades espectroscópicas de complexos de lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) com ácidos selenínicos e anidrido selenínico como ligantes. Sintetizar e caracterizar o ligante β -disselenóxido, estudar a fotoestabilidade, o efeito *nefelauxético* e realizar o estudo teórico dos complexos de európio através da otimização de geometria, cálculo dos parâmetros de intensidades, dos estados singletos e tripletos dos ligantes. Quinze complexos foram sintetizados cuja caracterização está em concordância com as fórmulas mínimas propostas. O estudo espectroscópico revelou uma nova classe de compostos que se assemelha aos sintetizados com ligantes ácidos carboxílicos. Os resultados teóricos corroboram com os experimentais. Os complexos de európio foram degradados quando expostos a radiação UV-A, indicando que estes possuem potencial para aplicação como dosímetros de radiação UV.

Palavras-chave: Complexos de lantanídeos, Ácido selenínico, Anidrido selenínico, β -disselenóxido, Efeito *nefelauxético*.

ABSTRACT

The spectroscopic properties of lanthanide complexes, especially europium and terbium have been frequently studied in recent years. In the literature are a great number of complexes with different ligands have been used in the development of UV dosimeters, luminescent labels in fluoroimmunoassays, magnetic resonance imaging contrast agents, electroluminescent devices, etc. The coordination chemistry of these compounds has been successfully developed towards the knowledge of the influence of the ligands in the luminescence properties of these ions. As a result, these are many opportunities to the development of the new lines of research in this area. These are some of the reasons that motivated us to study the luminescence properties of lanthanide complexes with seleninic acid, seleninic anhydride and β -diselenoxide as ligands. This work has the objective of carrying out the synthesis, characterization and spectroscopic study of lanthanide complexes (Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+}) with seleninic acids and seleninic anhydride as ligands, going from the synthesis and characterization of the β -diselenoxide ligand to the study of the photostability, the *nephelauxetic* effect and theoretical study of the europium complexes through a geometry optimization, calculation of intensity parameters and calculation of the singlet and triplet states of the ligands. Fifteen complexes have been synthesized unheard-of whose characterization is in agreement with the minimum formulae proposed. The spectroscopic study revealed a class of compounds that are similar to those synthesized with carboxylic acid ligands. The theoretical results are in agreement with the experimental ones. The europium complexes undergo a strong degradation process when exposed to UV-A radiation, indicating that they may be useful for application in UV radiation dosimeters.

Keywords: Lanthanide complexes, Seleninic acid, Seleninic anhydride, β -diselenoxide, *Nephelauxetic* effect.

Introdução e Motivação

Os íons lantanídeos são caracterizados por apresentarem espectros de emissão e absorção com linhas finas devido à blindagem exercida pelas subcamadas 5s e 5p, totalmente preenchidas, que protegem a subcamada 4f das interações com o ambiente químico, conferindo um comportamento quase monocromático à luminescência apresentada por estes íons. Esta é uma das vantagens que justificam o uso de complexos de lantanídeos em diferentes aplicações, como: dispositivos eletroluminescentes, dosímetros de radiação ultravioleta e marcadores luminescentes [1-4].

As transições eletrônicas entre estados de mesma paridade são proibidas pela regra de *Laporte*. Conseqüentemente, a absorção e emissão de fótons por estes íons apresentam baixa intensidade. Nos complexos de lantanídeos, os ligantes absorvem energia na região do ultravioleta e transferem para o íon metálico, aumentando assim sua intensidade de luminescência. Este fenômeno foi observado por *Weissman* em 1942 e posteriormente por *Sevchenko* em 1951 quando estudavam quelatos de európio, samário e térbio com vários ligantes orgânicos [5, 6]. Observou-se que a excitação do complexo de lantanídeo numa região associada à absorção de energia pelos ligantes, resultava em altos rendimentos da emissão característica do íon metálico.

A síntese de complexos de lantanídeos com elevados rendimentos quânticos de emissão tem despertado o interesse dos pesquisadores que se dedicam à química de coordenação destes compostos. Encontra-se na literatura uma variedade de complexos de lantanídeos com diferentes ligantes orgânicos. Dentre os ligantes mais utilizados estão: os derivados da bipyridina [7, 8], 1,10-fenantrolina [9, 10], ácido picolínico N-óxido e terpiridina [7-12], carboxilatos e dicarboxilatos de piridina [13], lutidina N-óxido [14] e macrocíclicos, macropolicíclicos e criptatos [15], β -dicetonatos [16].

O *design* e o estudo das propriedades espectroscópicas de complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos, que possam atuar como eficientes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL), tornaram-se temas de interesse de vários grupos de pesquisas [11, 18]. Para que um complexo de lantanídeo tenha um elevado rendimento quântico, vários processos devem ser monitorados: (i) a absorção pelo ligante e os processos de decaimento intramolecular; (ii) a eficiência da transferência de energia do ligante para o metal e (iii) a eficiência da luminescência do íon metálico [17].

Na literatura é grande a diversidade de aplicações dos complexos de lantanídeos como DMCLs e como precursores na formação de novos materiais. Complexos com metais do bloco *d* e *f* têm sido preparados e suas propriedades fotofísicas estão sendo estudadas. Nestes complexos, a relativamente forte absorção de energia oriunda das bandas de transferência de carga associadas aos metais do bloco *d* é usada como fonte de excitação dos íons lantanídeos [19, 20]. Os complexos de lantanídeos também estão sendo incorporados a polímeros, que podem atuar como camadas transportadoras de cargas o que facilita a formação e confinamento de éxcitons. Recentemente, polímeros ligados covalentemente aos complexos foram preparados, para evitar separação de fase durante a operação e consequentemente perda da camada emissora [21, 22]. A química supramolecular é outro segmento que tem recebido atenção especial com estruturas auto-organizadas planas ou tridimensionais (MOF-metal organic frameworks) com porosidade definida e novas propriedades físicas e químicas [19, 23]. São inúmeras as aplicações potenciais para estes compostos, o que justifica plenamente os esforços para aumentar o controle sobre sua estrutura e o uso de novos ligantes nas suas sínteses.

Em nosso estudo, compostos organosselênio foram usados como ligantes na síntese de novos complexos de lantanídeos, dentre estes, ácidos selenínicos e anidridos selenínicos. O átomo de selênio é da mesma família do enxofre, que quando na forma de sulfóxido gerou os complexos com maiores rendimentos quânticos descritos na literatura, o que nos motivou a investigar a performance de ligantes contendo o átomo de selênio. Além disto, os ligantes escolhidos assemelham-se aos β -dicetonatos e aos carboxilatos nos permitindo realizar um estudo comparativo das propriedades espectroscópicas dos mesmos.

Neste trabalho foram sintetizados 15 complexos de lantanídeos inéditos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}), os quais foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e UV-visível. Obtivemos espectros de emissão, excitação e as curvas de decaimento temporal do estado emissor de todos os complexos. Para os complexos de európio determinamos a eficiência quântica (η), o rendimento quântico experimental (q), medidas de fotoestabilidade, os parâmetros de intensidades experimentais e teóricos (Ω_λ), calculamos as geometrias do estado fundamental dos complexos e seus respectivos espectros de absorção. Estimamos o grau de covalência da ligação metal-ligante em nossos complexos associando o efeito *nefelauxético*

(deslocamento para a região do vermelho da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) com a escala de covalência baseada na polarizabilidade da região de recobrimento (α_{op}^*), conceito desenvolvido recentemente [24, 25]. Observamos que os complexos aqui sintetizados e estudados apresentaram caráter covalente da ligação metal-ligante semelhante a dos complexos com ligantes carboxilatos estudados por *Albuquerque* [25]. O estudo de fotoestabilidade dos complexos revelou uma classe de compostos que podem ser usados no desenvolvimento de dosímetros de radiação UV.

Este trabalho de tese destaca as propriedades luminescentes de uma classe de complexos de lantanídeos com ligantes organosselênio que se mostraram promissores para dosímetros UV.

OBJETIVOS

O presente projeto de tese teve como objetivo geral:

Sintetizar, caracterizar e determinar as propriedades espectroscópicas dos complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes ácidos selenínicos, anidrido selenínico e 1,5-difenil-2,4-disselenóxido.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar e caracterizar o ligante 1,5-difenil-2,4-disselenóxido.
2. Determinar o tempo de vida (τ), eficiência quântica (η), parâmetros de intensidades (Ω_λ) e rendimento quântico (q) experimental dos complexos sintetizados.
3. Realizar estudo da fotoestabilidade dos complexos de európio sintetizados.
4. Calcular a geometria do estado fundamental e espectros de absorção teóricos dos complexos sintetizados com os ligantes ácidos selenínicos e anidrido selenínico.
5. Investigar o caráter covalente da ligação metal-ligante nos complexos sintetizados, associando o efeito *nefelauxético* a uma escala de covalência

desenvolvida recentemente baseada na polarizabilidade da região de recobrimento da ligação química [24, 25].

6. Realizar estudo comparativo das propriedades espectroscópicas dos complexos sintetizados com complexos contendo ligantes carboxilatos e β -dicetonatos descritos na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Kido, J.; Okamoto, Y. Organo Lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chemical Reviews* 102, 2357, **2002**.
2. Hemmila, I. A. *Application of Fluorescence in Immunoassays*, 117, New York, Wiley, 1991.
3. Bunzli, J. C. G.; Chopin, G. R. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*, Amsterdam, Elsevier, 1989.
4. de Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donegá, C. M.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P.; Silva, E. F. Jr. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemical Reviews* 196, 165, **2000**.
5. Weissman, S. I. Intramolecular Energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *Journal of Chemical Physics* 10, 214, **1942**.
6. Sevchenko, A. N.; K.Trofimov, A. Issledovanie fotolyuminestsentsii benzoilatsetonatonov evropiya i samariya. *Journal of Experimental and Theoretical Physics (U.S.S.R.)* 21, 220, **1951**.
7. Borzechowska, M.; Trush, V.; Turowska-Tyrk, I.; Amirkhanov, W.; Legendziewicz, J. Spectroscopic and magnetic studies of mixed lanthanide complexes: LnL_3 α, α' Dipy in solution and in solid. *Journal Alloys Compounds* 341, 98, **2002**.
8. de Sá, G. F.; Silva, F. R. G.; Malta, O. L. Synthesis, Spectroscopy and photophysical properties of mixed-ligand complexes of europium(III) and terbium(III). *Journal Alloys Compounds* 207, 457, **1994**.
9. Batista, H. J.; Andrade, A. V. M.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. Synthesis, crystal structure determination and theoretical prediction of the structure and electronic spectrum of $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$. *Journal of Luminescence*, 72-4, 159-161, **1997**.
10. Malta, O. L.; Legendziewicz, J.; Huskowska, E.; Turowska-Tyrk, I.; Albuquerque, R. Q.; Donegá, C. de M.; Silva, F. R. G. Experimental and theoretical study of ligand field, 4f–4f intensities and emission quantum yield in

- the compound $\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_3$. *Journal Alloys Compounds* 323-324, 654-660, **2001**.
11. Legendziewicz, J. Spectroscopy of nanometer-range media and mixed lanthanide $\text{Ln}\beta_3\text{L}$ compounds: Their applications perspectives. *Journal Alloys Compounds* 341, 34-44, **2002**.
 12. Donegá, C. de M.; Júnior, S. A.; de Sá, G. F. Europium(III) mixed complexes with β -diketones and *o*-phenanthroline-*N*-oxide as promising light-conversion molecular devices. *Chemical Communications* 10, 1199-1200, **1996**.
 13. Tsaryuk, V.; Zolin, V.; Legendziewicz, J. The structure of ligands and effects of the europium luminescence excitation. *Journal of Luminescence* 102-103, 744-750, **2003**.
 14. Ban-Organowska, H.; Godlewska, P.; Macalik, L.; Waskowska, A.; Hanuza, J.; Oganowski, W.; Legendziewicz, J. Synthesis, X-ray structure and spectroscopic studies of new praseodymium(III) six-coordinate complexes with 3-halo-4-methoxy-2,6-lutidine *N*-oxide: $\text{PrCl}_3(\text{XCH}_3\text{OC}_7\text{H}_7\text{NO})_3$ where $\text{X}=\text{Cl}$, Br and I . *Journal Alloys Compounds* 341, 87-97, **2002**.
 15. Saraidarov, T.; Reisfeld, R.; Pietraszkiewicz, M. Luminescent properties of silica and zirconia xerogels doped with europium(III) salts and europium(III) cryptate incorporating 3,3'-biisoquinoline-2,2'-dioxide. *Chemical Physics Letters* 330, 515-520, **2000**.
 16. Zabicky, J. *The Chemistry of Metal Enolates, part 1*, England, An Interscience Publication, 2009.
 17. Santos, B. S.; Donegá, C. de M.; de Sá, G. F.; Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. Spectroscopy and non-radiative processes in Gd^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+} tropolonates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 54, 2237-2245, **1998**.
 18. Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$ and $\text{Tb}(\text{III})$. *Inorganic Chemistry* 44(9), 3299-3310, **2005**.
 19. Lin, X.; Ying, Y.; Chem, L.; Fang, H.; Zhou, Z.; Zhan, Q.; Cai, Y. 3D pillar-layered 4d-4f heterometallic coordination polymers based on pyridine-3,5-dicarboxylate and oxalate mixed ligands. *Inorganic Chemistry Communications* 12, 316-320, **2009**.

20. Xu, H.; Zhang, L.; Chen, X.; Li, X.; Chen, Z. Modulation of Pt $\rightarrow$ Ln Energy transfer in PtLn₂ (Ln = Nd, Er, Yb) complexes with 2,2'-bipyridyl/2,2':6'2"-terpyridyl ethynyl ligands. *Cristal Growth e design* 9, 569-576, **2009**.
21. Canzler, T. W.; Kido, J. Exciton quenching in highly efficient europium-complex based organic light-emitting diodes. *Organic Electronics* 7, 29-37, **2006**.
22. Stanimirov, S.; Petkov, I. Photophysical properties of novel fluorescent poly(oxyethylene phosphate) tris(β -diketonate) europium (III) complexes. *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy* 72, 1127-1133, **2009**.
23. Wang, C.; Xing, Y.; Li, A. Li, J.; Zeng, X. Synthesis, crystal structures and properties of a series of three-dimensional lanthanide coordination polymers with the rigid and flexible mixed dicarboxylate ligands of 1,4-benzene dicarboxylic acid and succinic acid. *Journal of Molecular Structure* 921, 126-131, **2009**.
24. Malta, O.L.; Batista H. J.; Carlos, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. *Chemical Physics* 282, 21, **2002**.
25. Albuquerque, R.Q. (2004). Aplicação dos conceitos de polarizabilidade da região de recobrimento e valência iônica específica ao estudo da ligação química. Tese de Doutorado. Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

CAPÍTULO 1

1. OS ÍONS LANTANÍDEOS

1.1 Introdução

Os elementos terras raras compreendem a série dos lantanídeos mais os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y). Os lantanídeos constituem os elementos químicos com número atômico de 57 a 71. Seus íons trivalentes possuem configurações eletrônicas equivalentes à configuração do [Xe] mais N elétrons na subcamada 4f, em que N varia de 1 até 14. Geralmente, apresentam estados de oxidação 3+, com algumas exceções para o cério 4+ e para o európio que também pode ser encontrado no estado 2+ [1].

Os íons lantanídeos trivalentes são caracterizados pelo preenchimento gradativo da subcamada 4f, a qual está protegida das interações com o campo ligante pelas subcamadas 5s e 5p, que estão totalmente preenchidas. As configurações 4f^N possuem níveis de energia representados pelos estados ^{2S+1}L_J, em que S é o número quântico de momento angular de spin total, L é o número quântico de momento angular orbital total e J é o número quântico de momento angular total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$).

As configurações 4f^N têm sua degenerescência removida por algumas interações. No íon livre (H_{IL}), que tem simetria esférica, as principais interações são: a atração coulombiana e a energia cinética (H₀), a repulsão entre os elétrons (H_C) e a interação spin-órbita (H_{SO}).

$$H_{IL} = H_0 + H_c + H_{SO} \quad (1)$$

A presença do campo ligante (H_{CL}) destrói a simetria esférica do íon, o qual passa a ter a simetria da sua vizinhança em um dado ambiente químico. O efeito do campo criado pelos vizinhos, geralmente da ordem de 10² cm⁻¹, remove parcialmente a degenerescência dos 2J+1 estados, fenômeno conhecido como efeito *Stark*. O esquema apresentado na Fig. 1 representa as interações no íon livre e na presença de um campo ligante.

As transições eletrônicas entre estados 4f são proibidas pela regra da paridade. Entretanto, a presença de um ambiente químico modifica a simetria em volta do íon e os

estados deixam de ter paridade bem definida, se não houver centro de inversão, relaxando a regra de *Laporte*. Assim, as transições 4f-4f podem ocorrer por dipolo elétrico (mecanismo de dipolo elétrico forçado).

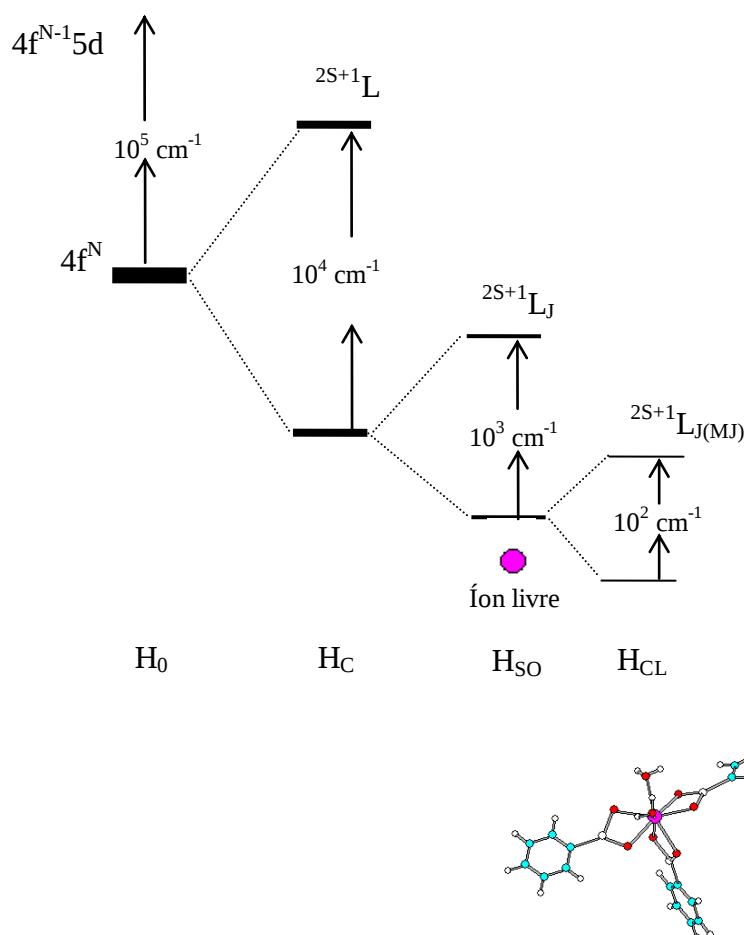


Figura 1 - Representação das interações intra-atômicas e do campo ligante para os íons lantanídeos.

1.2 O Campo Ligante

Em compostos de lantanídeos os orbitais 4f são pouco influenciados pelo ambiente químico. Embora seja fraca esta interação, muitas características dos espectros dos lantanídeos são decorrentes dela. Geralmente, são utilizados modelos teóricos oriundos da teoria do campo cristalino, ou do campo ligante, para estudar as propriedades espectroscópicas destes complexos, visto que é inviável descrever todos os estados eletrônicos da configuração $4f^N$, modificados pelos ligantes, utilizando cálculos de orbitais moleculares, devido ao enorme custo computacional.

O íon lantanídeo tem sua simetria esférica removida sob a influência de um campo ligante produzido pelo ambiente químico (cristal, vidro ou complexo). Os estados $^{2S+1}L_J$ degenerados perdem sua degenerescência e se desdobram de acordo com a simetria ao redor do íon. O hamiltoniano total do íon lantanídeo passa a ser escrito como

$$H = H_{IL} + H_{CL} \quad (2)$$

em que H_{CL} representa o campo ligante gerado pelo ambiente químico. Este potencial pode ser expandido em termos de operadores tensoriais de *Racah* ($C_q^{(k)}$),

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (3)$$

em que os valores de k são restritos pelas regras de paridade e de triangularidade para orbitais f . Os valores permitidos de q dependem da simetria ao redor do íon metálico e a soma em H_{CL} é feita sobre todos os elétrons $4f$ [2]. A forma geral dada pela Eq.(3) é independente do modelo de campo ligante utilizado; apenas os valores de B_q^k serão diferentes para cada modelo. Os B_q^k ($k = 2, 4$ e 6) são quantidades conhecidas como parâmetros de campo ligante. O primeiro termo na expansão ($k = q = 0$) é esferossimétrico e contribui igualmente para todos os níveis de energia. A parcela par não esférica é responsável pelos desdobramentos *Stark* dos níveis $4f$. Como já mencionado antes, as transições entre estados de mesma paridade são proibidas pela regra de *Laporte*. Entretanto, esta regra pode ser relaxada em compostos em que não há centro de inversão, devido ao termo ímpar presente no hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}). A expressão abaixo mostra a forma geral para H_{CL}

$$H_{CL} = H_{CL}^{(par)} + H_{CL}^{(impar)} \quad (4)$$

A parcela ímpar é em parte responsável pelas intensidades das transições $f-f$, pois é ela que promove a mistura entre estados de paridades opostas, tornando as

transições parcialmente permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico. Esta componente é geralmente expressa como

$$H_{CL}^{(ímpar)} = \sum_{t,p,i} \gamma_p^t r_i^t C_p^{(t)}(i) \quad (5)$$

em que r_i é a coordenada radial do i -ésimo elétron, γ_p^t ($t = 1, 3, 5$ e 7) são os parâmetros de campo ligante de posto ímpar e os $C^{(t)}$ são os operadores tensoriais de *Racah*. Os valores de t são restritos pelas regras de paridade e triangularidade envolvendo orbitais f , d e g . Assim como os valores de q , os de p dependem da simetria ao redor do íon lantanídeo.

1.2.1 O Modelo Simples de Recobrimento (MSR)

No modelo simples de recobrimento [3, 4] são considerados efeitos de ligação química, e ao mesmo tempo evita-se a complexidade dos cálculos envolvendo orbitais moleculares. Além disso, ele soluciona parte das divergências entre resultados teóricos e experimentais observadas quando o modelo das cargas pontuais (MCP) é aplicado nos cálculos das intensidades f - f . Este modelo vem sendo aplicado aos compostos de íons lantanídeos, com resultados satisfatórios.

As interações entre o ambiente químico e o íon central são descritas através dos parâmetros de campo ligante, sendo fundamentais no estudo das propriedades luminescentes dos complexos de lantanídeos. Para o cálculo destes parâmetros é necessário conhecer a geometria dos complexos. Quando não é possível conhecê-la através da estrutura cristalográfica utilizamos as geometrias otimizadas pelo modelo *Sparkle* [5]. No MSR os parâmetros de campo ligante, B_q^k , são dados por:

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j g_j \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \frac{Y_q^{k*}(\Omega_j)}{R_j^{k+1}} \quad (6)$$

Em que e é a carga do elétron, Ω_j são as coordenadas angulares dos ligantes, Y_q^{k*} é o complexo conjugado do harmônico esférico Y_q^k e g_j é o fator de carga, que varia de zero à valência do átomo ligante. A parte radial é igual para todos os elétrons $4f$, o que torna

possível o uso do valor esperado $\langle r^k \rangle$, no entanto para os cálculos das intensidades f-f esta aproximação não é válida, porque são misturados os estados 4f, 5d e 5g.

De acordo com o MSR a energia de interação é produzida por cargas efetivas uniformemente distribuídas em pequenas regiões, centradas em torno da meia distância entre o íon central e cada ligante. A carga total em cada região é dada por $-gep$, onde ρ é a integral de recobrimento (módulo) entre o par íon central-ligante, que pode ser calculada pela expressão abaixo

$$\rho(R_j) = \rho_0 \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^n \quad (7)$$

em que R_0 é a menor das distâncias entre o íon central e o átomo ligante, ρ_0 é uma constante igual a 0,05 para lantanídeos e $n = 3,5$ [6]. A Fig. 2 mostra os vetores $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_j$, os quais correspondem aos vetores posição dos elétrons 4f e dos átomos ligantes, respectivamente.

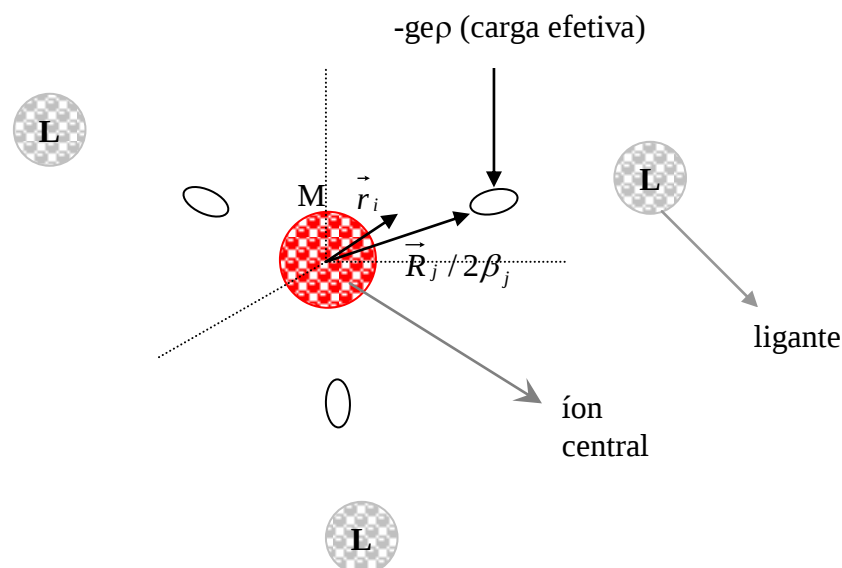


Figura 2 – Representação do modelo simples de recobrimento.

O fator β_j (Eq. 8) é uma correção para o baricentro da região de recobrimento entre as funções de onda do ligante e do íon central. Quando $\beta < 1$ a região de recobrimento está deslocada no sentido dos ligantes (átomos pequenos como oxigênio e flúor), e quando $\beta > 1$ a região está deslocada no sentido do íon central (átomos volumosos como cloro).

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \quad (8)$$

1.3 Intensidades f-f

Os compostos de íons lantanídeos são freqüentemente caracterizados por apresentarem espectros de bandas finas. Compreender a natureza destas bandas foi assunto de interesse de físicos e químicos no início do século XX, uma vez que elas estão intimamente associadas com a ligação dos íons lantanídeos no estado sólido, e suas análises podem nos informar sobre os efeitos do campo ligante. Um dos pioneiros no estudo das intensidades das transições entre estados 4f foi *van Vleck* [7]. Naquela época, não foram estabelecidas quais linhas do espectro pertenciam às transições 4f-4f e quais pertenciam às transições entre a configuração 4f^N e uma de energia mais alta (4f^{N-1}5d).

Sabia-se que as transições por dipolo elétrico entre estados de mesma paridade violavam a regra de *Laporte*. Entretanto, acreditava-se que outros mecanismos eram responsáveis pelas linhas observadas no espectro dos íons no estado sólido, e que as regras de seleção para o íon livre não se aplicavam totalmente a esta situação. Dentre as alternativas, foram considerados o mecanismo quadrupolar, o mecanismo de dipolo magnético e o mecanismo de dipolo elétrico, este último causado pela ausência de um centro de inversão ou por distorções provocadas pelo movimento de vibração dos átomos. *Broer, Gorter e Hoogschagen* [8] mostraram que as intensidades observadas, na maioria dos casos, eram relativamente intensas para que os mecanismos quadrupolar e dipolo magnético fossem importantes.

O intercâmbio entre teoria e experimento ajudou, entre outras coisas, a elucidar os desdobramentos dos níveis de energia dos íons em um dado ambiente químico. Além disso, foi possível concluir que as linhas observadas nos espectros dos cristais de lantanídeos correspondiam a transições intra-configuracionais.

Em 1962, independentemente, *Judd* [9] e *Ofelt* [10] propuseram que o espectro dos íons lantanídeos em um campo ligante consistia principalmente de transições por dipolo elétrico, embora algumas transições por dipolo magnético fossem observadas. O caráter de dipolo magnético da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do Eu^{3+} , já tinha sido demonstrado experimentalmente em 1939 por *Deutschbein* [11].

Nesta teoria o elemento de matriz do operador dipolo elétrico entre dois estados ϕ' e ϕ será diferente de zero somente se ϕ' e ϕ tiverem paridades opostas ou não tiverem paridades bem definidas. Em uma configuração $4f^N$ pura o elemento de matriz é nulo pela regra de seleção da paridade. Porém, quando o ambiente químico em que o íon se encontra não possui centro de inversão, os estados não têm a paridade bem definida e a regra de *Laporte* é relaxada. De acordo com *Judd* [9] e *Ofelt* [10] a componente ímpar do hamiltoniano do campo ligante é responsável pela mistura de estados com paridades opostas. A força do dipolo, $S^{d.e.}$ (em unidades de e^2 , onde e é a carga do elétron $e = -4,8 \times 10^{-10}$ unidade elementar de carga) é dada por

$$S^{d.e.} = e^2 \left| \langle \phi' | \sum_i \vec{r}_i | \phi \rangle \right|^2 \quad (9)$$

Os cálculos foram feitos considerando o acoplamento intermediário, onde S e L não são bons números quânticos. Como o interesse não é nas transições entre níveis *Stark*, mas nas intensidades entre estados J e J', desconsidera-se a mistura dos J's. Os estados foram misturados através da teoria das perturbações em primeira ordem, sendo que, somente os estados das configurações $4f^{N-1}nd$, $4f^{N-1}ng$ ($n \geq 5$) e $n'd^{4d+1}4f^{N+1}$ ($d = 2, n' = 3$ e 4 , correspondendo a excitações de caroço), podem ser misturados com os estados $4f^N$. Os estados gerados a partir da interação com o campo ligante são representados pela expressão abaixo

$$|\phi\rangle = \Psi = |(4f^N)\Gamma\rangle + \sum_{B\beta} \frac{\langle B\beta | H_{CL}^{(ímpar)} | (4f^N)\Gamma \rangle}{E(\Gamma) - E(B\beta)} |B\beta\rangle \quad (10)$$

em que B representa uma configuração excitada de paridade oposta a $4f^N$ e β seus estados. O estado ϕ' possui uma expressão similar. O elemento de matriz (Eq. 9), entre

os dois estados com paridades indefinidas, $|\phi\rangle$ e $|\phi'\rangle$, passa a ser dado pela expressão abaixo

$$S_{d.e.} = \sum_{B\beta} \left[\frac{\langle (4f^N)\Gamma' | \sum_i \vec{r}_i | B\beta \rangle \langle B\beta | H_{CL}^{(impar)} | (4f^N)\Gamma \rangle}{E(\Gamma) - E(B\beta)} + \frac{\langle (4f^N)\Gamma' | H_{CL}^{(impar)} | B\beta \rangle \langle B\beta | \sum_i \vec{r}_i | (4f^N)\Gamma \rangle}{E(\Gamma') - E(B\beta)} \right]^2 \quad (11)$$

Os termos contendo o elemento de matriz de $\vec{r}_i$ entre estados de mesma paridade são identicamente nulos. Para tornar a soma mais tratável, Judd e Ofelt assumiram que as diferenças de energia intra-configuracionais são muito menores que as diferenças de energia entre os baricentros das configurações $4f^N$ e $(B\beta)$ excitada. Em outras palavras, $E(B\beta) - E(\Gamma) \cong E(B\beta) - E(\Gamma') \cong E(B) - E(4f^N) = \Delta E(nl)$.

Após as considerações acima, foi usada a seguinte relação para operadores tensoriais irredutíveis $X_q^{(k)} = \sum_i x_q^{(k)}(i)$ e $Z_{q'}^{(k')} = \sum_i z_{q'}^{(k')}(i)$.

$$\sum_{\beta} \langle (4f^N)\Gamma' | X_q^{(k)} | B\beta \rangle \langle B\beta | Z_{q'}^{(k')} | (4f^N)\Gamma \rangle = \quad (12)$$

$$\sum_{\lambda, Q} (-1)^Q (2\lambda + 1) \langle 4f \| X^{(k)} \| nl \rangle \langle nl \| Z^{(k')} \| 4f \rangle \begin{pmatrix} k' & k & \lambda \\ q' & q & -Q \end{pmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} f & k & l \\ k' & f & \lambda \end{Bmatrix} \langle (4f^N)\Gamma' | U_Q^{(\lambda)} | (4f^N)\Gamma \rangle$$

As quantidades $\begin{pmatrix} k' & k & \lambda \\ q' & q & -Q \end{pmatrix}$ e $\begin{Bmatrix} f & k & l \\ k' & f & \lambda \end{Bmatrix}$ são os símbolos 3-j e 6-j, respectivamente. Os elementos de matriz reduzidos envolvendo $X^{(k)}$ e $Z^{(k')}$ expressam a natureza física do operador (parte radial), e $U^{(\lambda)}$ é um operador tensorial irredutível unitário [12]. No caso das excitações do caroço ($l = d, n = 3$ e 4) um sinal negativo aparece no lado direito da Eq.(12). Neste caso os postos k e k' são iguais a $\ell = f$ e $t (H_{CL}^{(impar)})$, respectivamente. Pode-se mostrar que a única diferença entre os dois termos do lado direito da Eq.(11) está nos símbolos 3-j,

$$\begin{pmatrix} \ell & t & \lambda \\ q & p & -Q \end{pmatrix} = (-1)^{\ell+t+\lambda} \begin{pmatrix} t & \ell & \lambda \\ p & q & -Q \end{pmatrix} \quad (13)$$

Sendo t ímpar, $S_{d.e.}$ será diferente de zero somente para valores pares de λ . De acordo com a regra de triangularidade para símbolos 6-j na Eq.(12), somente são permitidos valores de $\lambda \leq 2\ell = 6$, sendo assim $\lambda = 2, 4$ e 6 . O valor $\lambda = 0$ não é considerado, dado que o operador $U^{(0)}$ é um escalar e não conecta os estados inicial e final. O elemento de matriz do operador dipolo elétrico pode ser colocado na forma

$$\vec{\mu}_{d.e.} = \sum_{\lambda,t,Q,p} (-1)^Q (2\lambda+1) \begin{pmatrix} \lambda & t & \lambda \\ q & p & -Q \end{pmatrix} B_{\lambda,t,p}^{d.e.} \langle (4f^N) \Gamma' | U_Q^{(\lambda)} | (4f^N) \Gamma \rangle \vec{e}_q^* \quad (14)$$

em que os versores esféricos satisfazem à condição $\vec{e}_q^* \cdot \vec{e}_{q'} = \delta_{qq'}$, e as quantidades

$B_{\lambda,t,p}^{d.e.}$ representam a parcela de dipolo elétrico forçado, que são dadas por:

$$B_{\lambda,t,p}^{d.e.} = \Xi(t, \lambda) \gamma_p^t \quad (15)$$

em que

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n,l} \begin{Bmatrix} f & 1 & l \\ t & f & \lambda \end{Bmatrix} \langle f || C^t || l \rangle \langle l || C^t || f \rangle \langle 4f || r || nl \rangle \langle nl || r || 4f \rangle \frac{1}{\Delta E(nl)} \quad (16)$$

Como as autofunções são consideradas dentro do esquema de acoplamento intermediário, a força do dipolo elétrico total é uma soma sobre os M_j e $M_{j'}$ dividida por $2J+1$, assumindo que os estados iniciais de J possuem a mesma população térmica. Utilizando o teorema de *Wigner-Eckart* e as regras de ortogonalidade entre os símbolos 3-j, a Eq.(9) pode ser reescrita da seguinte forma

$$S_{d.e.} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda}^{d.e.} \langle (4f^N) \mu' J' || U^{(\lambda)} || (4f^N) \mu J \rangle^2 \quad (17)$$

em que os $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$ são os parâmetros de intensidades 4f-4f dados pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado

$$\Omega_{\lambda}^{d.e.} = (2\lambda+1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}^{d.e.}|^2}{2t+1} \quad (18)$$

O mecanismo de dipolo magnético é permitido por paridade no interior de uma configuração $4f^N$. Pode-se então chegar a uma expressão para a força do dipolo magnético ($S_{d.m.}$), em que os operadores de momento angular L e S estão em unidades de $\hbar$ e m é a massa do elétron [2]

$$S_{d.m.} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} \langle J' \| L + 2S \| J \rangle^2 \quad (19)$$

As intensidades de algumas linhas no espectro de absorção dos íons lantanídeos são sensíveis ao ambiente químico. No entanto, a sensibilidade observada não pode ser explicada apenas através do mecanismo de dipolo elétrico forçado. Em 1964 *Jørgensen e Judd* [13] propuseram que a heterogeneidade do campo elétrico na vizinhança do íon lantanídeo influenciava fortemente as intensidades de algumas transições. De acordo com o mecanismo proposto, a radiação incidente induz momentos de dipolos oscilantes nos ligantes. Estes por sua vez produzem um campo oscilante adicional que atua sobre o íon, induzindo transições $4f-4f$ com força do oscilador da ordem ou até maior que 10^{-6} .

O campo elétrico incidente produz um momento de dipolo $\vec{\mu}_j$ centrado no ligante a uma distância R do lantanídeo. Temos que $\vec{\mu}_j = \alpha_j \vec{E}_i$, em que α_j é a polarizabilidade do ligante j (Fig. 3). O hamiltoniano, H_{AD} (AD = Acoplamento Dinâmico), que representa a energia de interação com os elétrons $4f$ é dado pela expressão abaixo:

$$H_{AD} = e \sum_{i,j} \vec{\mu}_j \cdot \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} \quad (20)$$

H_{AD} é adicionado à interação com o campo incidente, o que leva ao mecanismo de dipolo elétrico forçado. A componente par de H_{AD} quando é expandida em termos de operadores tensoriais irredutíveis leva a uma expressão para o momento da transição $\vec{\mu}_{AD}$ que possui a mesma forma do momento da transição dado na Eq.(14)

$$\vec{\mu}_{A.D.} = \sum_{\lambda,t,Q,p,q} (-1)^Q (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} \ell & t & \lambda \\ q & p & -Q \end{pmatrix} B_{\lambda,t,p}^{A.D.} \langle (4f^N) \Gamma' | U_Q^{(\lambda)} | (4f^N) \Gamma \rangle \vec{e}_q \quad (21)$$

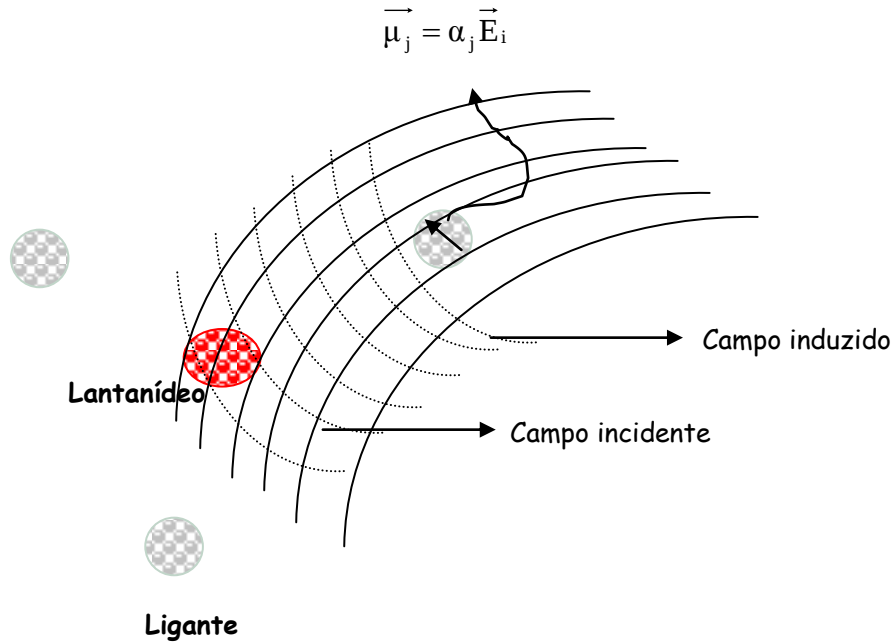
em que

$$B_{\lambda tp}^{AD} = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{1/2} \langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle (1-\sigma_\lambda) \langle f | C^{(\lambda)} | f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1} \quad (22)$$

e

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \quad (23)$$

$(1-\sigma_\lambda)$ na Eq.(22) é um fator de blindagem. Os parâmetros de intensidades passam a ser calculados considerando-se $B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{ed} + B_{\lambda tp}^{AD}$, que é a quantidade usada na Eq.(18) para se obter os Ω_λ teóricos.



$$\text{Campo total} = \vec{E}_i + \sum_j \vec{E}_{AD}(j) \quad \text{Acoplamento dinâmico: campo } \vec{E}_{AD}(j)$$

Figura 3 - Representação do mecanismo de acoplamento dinâmico

1.4 O Processo de Transferência de Energia Intramolecular

Weissman [14] foi o primeiro a relatar a forte luminescência apresentada por quelatos de európio como consequência da excitação do composto numa região de

absorção associada ao ligante. Mais tarde, este fenômeno foi comprovado por Crosby e Kasha [15] para quelatos de itérbio. Os trabalhos destes últimos mostraram que a excitação direta do íon não era a responsável pela emissão observada nos quelatos de lantanídeos, mas sim um processo de transferência de energia intramolecular, a partir de estados eletrônicos dos ligantes para estados 4f do íon metálico.

A excitação do íon pela transferência de energia ocorre na maioria das vezes a partir do estado tripleto do ligante, embora não seja descartada a possibilidade desta excitação ocorrer a partir do estado singlete. A dificuldade da participação do estado singlete no processo de transferência de energia se deve, em geral, ao seu tempo de vida muito curto [16].

Alguns mecanismos de transferência de energia envolvem acoplamento vibracional entre estados 4f excitados do íon lantanídeo e o estado tripleto de menor energia do ligante. Caso o estado eletrônico do íon metálico se encontre abaixo do estado tripleto do ligante a transferência de energia ocorre a partir do nível vibracional de menor energia do ligante para níveis vibracionais situados no íon. O processo de transferência de energia também é possível quando a energia é transferida de estados vibracionais excitados do ligante. Nestes mecanismos a transferência de energia depende da população dos estados vibracionais de maior energia do ligante.

Os processos de transferência de energia entre íons lantanídeos em compostos inorgânicos foram bastante estudados, tanto do ponto de vista teórico como experimental. Entretanto, são poucos os trabalhos que calculam as taxas de transferência de energia do ligante para o metal em complexos de lantanídeos [17]. A fraca interação entre o campo ligante e os íons lantanídeos torna estes sistemas ideais para o estudo dos processos de transferência de energia entre doadores e receptores com características completamente diferentes.

1.4.1 Equações de Taxas de Transferência de Energia

Malta e Silva [18, 19] desenvolveram um modelo teórico para avaliar as taxas de transferência de energia entre ligantes e íon lantanídeo. No sistema modelo, as funções de onda do lantanídeo são independentes das funções de onda dos ligantes. Porém, elas podem ser perturbadas pelo hamiltoniano do campo ligante usual no complexo. Utilizando técnicas de operadores tensoriais foram obtidas expressões para o cálculo de taxas de transferência de energia, das quais são derivadas regras de seleção.

Segundo a regra de ouro de *Fermi* as taxas de transferência de energia entre dois estados são dadas pela Eq. 24. Inicialmente o íon lantanídeo e o ligante estão em estados eletrônicos ψ e ϕ' , respectivamente. Após a transferência de energia eles serão encontrados nos estados ψ' e ϕ .

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi' \phi | H | \psi \phi' \rangle|^2 F \quad (24)$$

Na expressão acima, H é o hamiltoniano de interação coulombiana, sendo a soma da interação coulombiana de troca, H_{exc} , e da interação coulombiana direta, H_{dir} e F é o fator dependente da temperatura, o qual contém uma soma sobre os fatores de *Franck-Condon* e a condição de ressonância energética apropriada. A Eq. 25 abaixo é uma expressão aproximada para F [18]

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (25)$$

em que γ_L é a largura à meia altura da banda do ligante e $\Delta = E_L - E_{Ln}$ é a diferença entre as energias dos estados doador e receptor envolvidos no processo de transferência. Para as taxas de retro-transferência, o fator F é obtido multiplicando a Eq. 25 por $\exp(-|\Delta|/K_B T)$, K_B é a constante de *Boltzman*.

1.4.1.1 Transferência de Energia Via Interação Coulombiana Direta

A expressão para o hamiltoniano da interação coulombiana direta, entre os elétrons do ligante (k) e do íon lantanídeo (j), é:

$$H_{dir} = \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} \quad (26)$$

O índice j representa os elétrons do íon lantanídeo em um sistema de coordenadas centrado em seu núcleo, enquanto o índice k representa os elétrons do ligante em um sistema de coordenadas localizado na região do ligante, de onde, ou para onde, ocorre a

transferência de energia. Como considerado no sistema de coordenadas apresentado na Fig. 4.

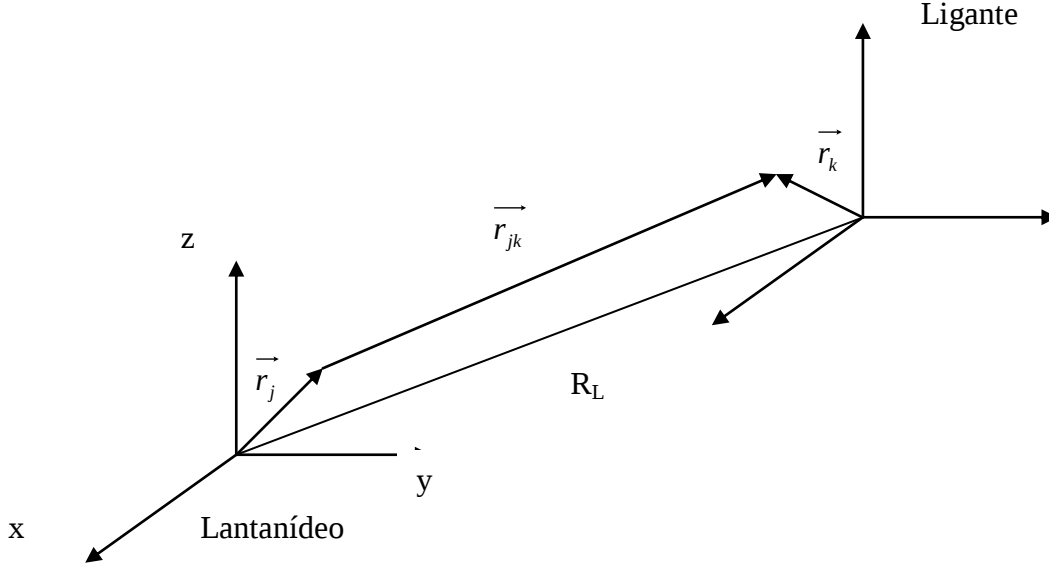


Figura 4 - Sistema de coordenadas usado para descrever a interação coulombiana entre os elétrons do ligante e os elétrons do íon lantanídeo.

Utilizando técnicas de operadores tensoriais e levando-se em conta apenas o hamiltoniano da interação coulombiana direta, a expressão dominante para a taxa de transferência de energia é dada por

$$W_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (27)$$

que corresponde aos mecanismos dipolo- 2^{λ} polo, com $\lambda = 2, 4$ e 6 . Para o mecanismo dipolo-dipolo, também com $\lambda = 2, 4$ e 6 temos a expressão abaixo

$$W_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G R_L^6} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{d.e.} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (28)$$

Nas Eqs.(27 e 28), $U^{(\lambda)}$ é um operador tensorial unitário e R_L é a distância do íon lantanídeo a região do ligante que possui maior contribuição para o estado doador (ou receptor) do ligante. G é a degenerescência do estado inicial do ligante e S_L é a força do dipolo associada à transição $\phi \rightarrow \phi'$ no ligante. J é o número quântico de momento

angular total do íon lantanídeo e α especifica os termos espectroscópicos 4f. $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$ são as contribuições de dipolo elétrico forçado aos parâmetros de intensidades definidos por *Judd e Ofelt* [9 e 10], e os γ_{λ} da Eq.(27) são dados por

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda + 1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 \quad (29)$$

em que

$\langle r^{\lambda} \rangle$ = Valor esperado (parte radial 4f) de r^{λ}

$(1 - \sigma_{\lambda})$ = Fatores de blindagem para os elétrons 4f

As regras de seleção obtidas dos elementos de matriz reduzidos das Eqs. 27 e 28 são as mesmas encontradas na teoria das intensidades 4f-4f, $J+J' \geq \lambda \geq |J-J'|$, excluindo $J' = J = 0$. Devido à interação spin-órbita a regra de seleção no spin é relaxada, enquanto que para o ligante esta regra é considerada no valor da força do dipolo S_L . Nos complexos de európio trivalente os melhores candidatos envolvidos no processo de transferência de energia por mecanismo coulombiano direto são os multipletos 5D_2 , 5L_6 , 5G_6 e 5D_4 .

1.4.1.2 Transferência de Energia Via Interação de Troca

O hamiltoniano da interação de troca é expresso por

$$H_{troca} = - \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{jk}} P_{jk} \quad (30)$$

em que P_{jk} é o operador de troca que é dado por [20]

$$P_{j,k} = \frac{1}{2} + 2 \vec{s}_j \cdot \vec{s}_k \quad (31)$$

$\vec{s}_j$ e $\vec{s}_i$ são operadores monoelétrônicos de spin (em unidades de $\hbar$). Através de técnicas de operadores tensoriais chega-se à expressão da contribuição da interação de troca para a taxa de transferência de energia (Eq. 32).

$$W_{ET} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2(1-\sigma_0)^2}{(2J+1)R_L^4} F \langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2 \sum_m \left| \langle \phi | \sum_k \mu_z(k) s_m(k) | \phi' \rangle \right|^2 \quad (32)$$

A quantidade σ_0 é um fator de blindagem com $\lambda = 0$ da mesma natureza daqueles que aparecem na Eq. 29. Seu valor foi estimado como sendo 0.95 [21]. S é o operador de spin total do íon lantanídeo, μ_z é a componente z do operador dipolo elétrico e s_m ($m = 0, \pm 1$) é a componente esférica do operador spin, ambos para elétrons do ligante.

As regras de seleção podem ser obtidas do elemento de matriz reduzido do operador de spin (Eq. 32), em que $\Delta J = 0, \pm 1$ (excluindo $J' = J = 0$). O multipletto 5D_1 do Eu^{3+} é um bom receptor no processo de transferência de energia pelo mecanismo de troca. A regra de seleção no spin ($\Delta S = 0$) para os estados $|\phi\rangle$ e $|\phi'\rangle$ não se aplica, visto que o operador de dipolo $\mu_z(k)$ é acoplado com o operador de spin $s_m(k)$. Devido à relaxação da regra de spin, os elementos de matriz podem assumir valores tão altos quanto aqueles de transições permitidas por dipolo elétrico. Além disso, para o íon európio a transferência de energia para o nível 5D_0 não é permitida, tanto por interação de troca quanto por interação direta. Entretanto, essas regras podem ser relaxadas se efeitos de mistura dos J 's e de população térmica forem importantes.

Recentemente *Malta* [22] propôs correções à teoria descrita acima, enfatizando o efeito de blindagem das subcamadas 5s e 5p do íon lantanídeo e a utilização dos parâmetros de intensidades 4f-4f, parcela referente ao mecanismo de dipolo elétrico; aspectos não considerados anteriormente e que afetam a magnitude dos cálculos envolvendo taxas de transferência de energia.

Para o caso da transferência de energia íon-íon, as estimativas das taxas considerando o efeito de blindagem são importantes principalmente para o mecanismo dipolo-dipolo, sendo que sua contribuição diminui com o aumento da distância entre o sítio doador e aceitador, sendo totalmente negligenciável para distâncias maiores que 4 Å.

O processo de transferência de energia do ligante para o metal envolvendo os mecanismos de interação de troca e direta, principalmente no caso do íon Eu^{3+} , foi extensivamente estudado nos últimos anos. Para vários complexos as taxas de transferência de energia calculadas anteriormente (tripletto $\rightarrow ^5D_0$), pelo mecanismo de troca, foram aproximadamente $10^{11} - 10^{10} \text{ s}^{-1}$, estes valores foram alterados para $10^8 -$

10^7 s^{-1} quando o efeito de blindagem foi introduzido. As taxas de transferência de energia do estado singleto para o estado $^5\text{L}_6$, a partir do mecanismo dipolo-dipolo anteriormente calculadas de 10^9 s^{-1} , com a inclusão da blindagem passaram a ser 10^7 s^{-1} .

Estes resultados sugerem que a distância entre os sítios doador e aceitador e o mecanismo envolvido na transferência de energia, particularmente quando diferentes mecanismos são competitivos, são importantes no momento de descrever a cinética de transferência. Desta forma, o efeito de blindagem exercido pelas subcamadas 5s e 5p não pode ser negligenciado na interação coulombiana direta, quando funções de onda não simetrizadas para o par doador-aceitador estão sendo usadas no elemento de matriz. As estimativas das taxas envolvendo o mecanismo de troca mostram que sua contribuição é desprezível quando as distâncias são maiores que 4 Å.

1.5 Parâmetros de Intensidades Fenomenológicos (Ω_λ), Coeficientes de Emissão Espontânea e o Parâmetro R02

Os parâmetros de intensidades experimentais, Ω_2 e Ω_4 , são determinados a partir do espectro de emissão, com base nas transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ do íon európio. Estes parâmetros contêm as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico e acoplamento dinâmico, e podem ser estimados de acordo com a expressão abaixo

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0J}}{4e^2 \omega^3 \chi \left\langle ^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^5D_0 \right\rangle^2} \quad (33)$$

em que $\lambda = 2$ e 4 , χ é o fator de correção de Lorentz que é dado por $\chi = n(n^2+2)^2/9$, com $n = 1.5$ e $\left\langle ^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^5D_0 \right\rangle^2$ são elementos de matriz reduzidos, com valores iguais a 0,0032 e 0,0023 para $J = 2$ e $J = 4$, respectivamente [23]. O A_{0J} é o coeficiente de emissão espontânea experimental obtido através da seguinte equação:

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right) \quad (34)$$

em que S é a área sob a curva do espectro de emissão, ν_{0j} é a energia do baricentro da transição em cm^{-1} . O coeficiente de emissão espontânea A_{01} , é dado pela expressão $A_{0,1} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 (\nu_{01})^3$ [24]. O valor estimado para $A_{0,1}$ é 50 s^{-1} , n é o índice de refração do composto. As constantes utilizadas nos cálculos dos Ω_λ estão no sistema de unidades CGS.

No espectro de emissão do európio trivalente (Eu^{3+} , $4f^6$), a emissão do íon origina-se principalmente do nível 5D_0 para os 7F_J . Uma transição intensa ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) é usualmente observada próximo de 612 nm, devido aos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico. Outras transições são menos intensas, dentre elas a $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, próximo de 580 nm. Em princípio, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida por regra de seleção nos J 's, e durante muito tempo foi bastante discutida na literatura [25]. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é atribuída ao efeito de mistura dos J 's através da componente de paridade ímpar do campo ligante. Segundo este efeito participam da composição do estado $|^7F_0\rangle$ os septetos $|^7F_2\rangle$, $|^7F_4\rangle$ e $|^7F_6\rangle$, sendo que a maior contribuição é dada pelo $|^7F_2\rangle$. Assim, são assumidas as seguintes condições: a mistura dos J 's somente ocorre dentro do 7F_J e apenas o termo com $J = 2$ é considerado. Desta forma o $|^7F_0\rangle$ passa a ser representado pela relação abaixo

$$|^7F_0\rangle = C_{00}|^7F00\rangle + \sum_{M_J} C_{2M_J}|^7F2M_J\rangle \quad (35)$$

A dependência entre a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sugere que a primeira pode ser considerada como pseudo-hipersensível. Da relação entre estas transições define-se o parâmetro $R02$, que pode ser usado na análise da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e na avaliação do efeito de mistura dos J 's.

$$R02 = \frac{I(0,0)}{I(0,2)} = \frac{S(0,0)}{S(0,2)} = \frac{\sigma_{0,0}A(0,0)}{\sigma_{0,2}A(0,2)} \cong \frac{A(0,0)}{A(0,2)} \quad (36)$$

em que S é a área sob a curva da transição correspondente e σ é a energia média da transição.

1.6 Tempo de Vida da Luminescência (τ) e Eficiência Quântica de Emissão (η)

O tempo de vida da luminescência geralmente é descrito utilizando a aproximação de dois níveis. A incidência da radiação eletromagnética irá popular os estados, até que estes atinjam o estado estacionário. A equação de taxa apresentada abaixo representa a variação da população em função do tempo

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{12}N_2 + P_{21}N_1 \quad (37)$$

Ao terminar a incidência da radiação, não haverá mais absorção e a população dos estados tenderá a voltar para o estado fundamental (N_1). A população do estado emissor (N_2) pode ser determinada pela expressão

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{12}N_2 \quad (38)$$

donde

$$N_2(t) = N_2^0 e^{-A_{12}t}$$

O tempo de vida da luminescência do nível emissor (5D_0) do íon Eu^{3+} em soluções aquosas é da ordem de 0,1 a 1,0 ms, estes valores são maiores em solução anidra (2 a 2,5 ms) e podem aumentar ainda mais quando são usados solventes deuterados (4 a 4,5 ms). No estado sólido, o tempo de vida pode ser da ordem de 5 a 6 ms. Os valores de τ para o nível emissor (5D_4) do íon Tb^{3+} são maiores do que os do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} ; em solução aquosa podem variar de 0,4 a 5 ms [26].

O tempo de vida (τ) é inversamente proporcional à taxa total de emissão do estado emissor para o estado fundamental e está intimamente relacionado ao fato da transição ser permitida ou não. O tempo de vida é uma estimativa de quanto tempo a população de N_2 precisa para atingir o valor de $1/e$ do valor inicial

$$\tau = \frac{1}{A_{12}} \quad (39)$$

para um sistema de dois níveis.

Usando os resultados obtidos com as curvas de decaimento do estado emissor 5D_0 do íon európio, podemos determinar a taxa de emissão total

$$\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (40)$$

em que A_{rad} e A_{nrad} são as taxas de emissão radiativa e não radiativa, respectivamente. Com estes resultados podemos determinar a eficiência quântica (η) do estado emissor do íon európio

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (41)$$

A eficiência quântica do estado emissor (η) relaciona a taxa de emissão radiativa do 5D_0 com a taxa de emissão total, geralmente esta quantidade modula o rendimento quântico de emissão dos complexos. O rendimento quântico (q) é o resultado de um balanço entre todas as taxas envolvidas no processo de luminescência, desde a absorção de energia pelo ligante até emissão de luz pelo íon metálico.

A partir dos espectros de emissão obtidos com amostras dos compostos é possível determinar a taxa de emissão radiativa; o processo é baseado nos resultados experimentais para o coeficiente de emissão espontânea de algumas transições 4f-4f, como mostrado na seguinte expressão

$$I = \hbar \omega A N \propto S \quad (42)$$

em que I é a intensidade de emissão, S é a área sob a curva do espectro de emissão, referente à transição em análise, A é o coeficiente de emissão espontânea, N é a população do nível emissor e $\hbar \omega$ é a energia da transição. Normalmente são calculadas intensidades relativas a partir de um mesmo nível emissor, eliminando assim N . As intensidades relativas são determinadas através da equação

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{A_2}{A_1} = \frac{S_2}{S_1} \quad (43)$$

Em geral, utiliza-se a transição por dipolo magnético como referência ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) para o íon Eu^{3+} , uma vez que esta é pouco sensível a variações no ambiente químico.

1.7 Rendimento Quântico de Emissão (q_x)

O rendimento quântico de emissão relaciona o número de fótons emitidos pelo íon lantanídeo com o número de fótons absorvidos pelo ligante. Na determinação do rendimento quântico dos complexos de európio utilizamos o método desenvolvido por *Bril* e colaboradores nos laboratórios de pesquisas da Philips [27-30]. Os valores de q_x para as amostras foram obtidos por comparação com um fósforo padrão (q_{st}), cujos rendimentos foram previamente estabelecidos usando medidas absolutas.

$$q_x = \left(\frac{1 - r_{st}}{1 - r_x} \right) \left(\frac{\Delta\Phi_x}{\Delta\Phi_{st}} \right) q_{st} \quad (44)$$

Na Eq. 44 r_{st} e r_x são as áreas sob as curvas dos espectros de reflectância do padrão e da amostra, respectivamente. As quantidades $\Delta\Phi_x$ e $\Delta\Phi_{st}$ são as áreas sob as curvas dos espectros de emissão da amostra e do padrão, respectivamente. Os espectros foram obtidos utilizando o mesmo comprimento de excitação para as amostras e os padrões. O óxido de magnésio foi utilizado como padrão na obtenção do espectro de reflectância ($r = 0,91$ [30]). O fósforo escolhido foi o salicilato de sódio que apresenta uma banda larga com máximo de emissão em 450 nm e $q_{st} = 60\%$.

Na determinação do rendimento quântico a amostra e os padrões devem apresentar mesma granulometria, para isto ambos foram passados em uma malha de 325 mesh. Além disto, realizamos um espectro na região de 715 a 725 nm, com excitação em 720 nm, para a amostra e os padrões, quando sobrepostos os espectros devem apresentar a mesma área sob a curva. Desta forma, é garantido o mesmo tamanho de partícula para todos os compostos, isto minimiza os erros relacionados ao espalhamento da luz incidente. Os resultados adquiridos com esse método apresentam erros em torno de 10%.

1.8. Rendimento quântico de emissão teórico (q)

A expressão para o cálculo do rendimento quântico teórico (Eq. 45) é definida como a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon európio e o número de fótons absorvidos pelo ligante.

$$q = \frac{A_{RAD} \eta_{^5D_0}}{\Phi \eta_{S_0}} \quad (45)$$

Em que $\eta_{^5D_0}$ e A_{RAD} são as populações e taxa radiativa total de emissão do nível 5D_0 , respectivamente, e η_{S_0} e Φ são a população normalizada e taxa de absorção do nível singleto S_0 , respectivamente.

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

$$\frac{d\eta_j}{dt} = - \left(\sum_{i \neq j} P_{ij} \right) \eta_j + \sum_{i \neq j} P_{ji} \eta_i \quad (46)$$

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

$$\sum_j \eta_j = 1 \quad (47)$$

1.9 Efeito Nefelauxético

Em uma ligação química a sobreposição entre os orbitais do íon lantanídeo e do ligante é geralmente menor do que 5% [31-33]. Nestes compostos, a ligação é estabilizada pela interação coulombiana eletroestática entre o ligante e o íon metálico. Quando átomos ou moléculas são submetidos a um campo elétrico externo sua nuvem eletrônica tende a se deformar, a quantificação desta polarização é medida através da

polarizabilidade (α). Esta quantidade está associada ao conceito de dureza e moleza dos átomos que constituem a molécula, e, portanto, pode ser relacionada à habilidade de uma espécie doar elétrons em uma ligação química.

Recentemente, uma escala de covalência baseada na polarizabilidade da região de recobrimento foi proposta [32]. No modelo cada par ligante-metal é considerado como uma molécula diatômica (AB). Nestes sistemas moleculares a polarizabilidade total é resultante de uma soma de três parcelas: duas maiores, referente às polarizabilidades das espécies atômicas A e B e uma menor, que corresponde à polarizabilidade da região de recobrimento, denominada no modelo de α_{op}^* .

Na expressão desenvolvida (Eq. 48), α_{op}^* depende da distância da ligação (R), da integral de recobrimento (ρ) entre os orbitais de valência das duas espécies atômicas A e B, e da diferença de energia ΔE entre os níveis HOMO e LUMO da molécula AB.

$$\alpha_{op}^* = \frac{e^2 R^2 \rho^2}{2\Delta E} \quad (48)$$

A polarizabilidade da região de recobrimento na escala foi usada para determinar o grau de covalência em uma ligação ligante-metal e mostrou estar relacionada ao efeito *nefelauxético*. Nos compostos que sofre este efeito as transições f-f encontram-se deslocadas para região do vermelho em relação ao íon livre. Em seu trabalho *Albuquerque* [33] observou que há uma diminuição da energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon európio com o aumento do valor de α_{op}^* .

No presente trabalho nós usamos a escala desenvolvida para fazer estimativas da fração covalente nos complexos de európio com os ligantes ABSe, ABSeCl, AMSe, AMSe-fen. Analisamos o deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ nos complexos sintetizados em relação ao íon livre e associamos estes resultados aos valores de α_{op}^* na escala de covalência. Desta forma, pudemos ter uma idéia do caráter covalente da ligação ligante-metal em nossos complexos.

1.9 O Modelo Sparkle

O trabalho pioneiro de *Zerner* e colaboradores [34], usando o método semi-empírico INDO forneceu bons resultados para a geometria de complexos de lantanídeos pequenos. Sugerindo, naquela época, que a participação dos orbitais *f* não era significativa na determinação da geometria. Reforçando o que outros grupos já haviam constatado, as ligações entre íons lantanídeos e ligantes volumosos são quase puramente iônicas e, portanto controladas por efeitos eletrostáticos [35].

O modelo *Sparkle* para o cálculo químico-quântico de complexos de lantanídeos, SMCL (*Sparkle Model for the Calculations of Lanthanide Complexes*), foi introduzido na literatura em 1994 [36]. O SMCL foi pioneiro no tratamento químico-quântico de complexos de lantanídeos com ligantes volumosos. Considerando que a ligação entre o íon lantanídeo e os ligantes possui caráter predominantemente eletroestático, resolveu-se representar o Eu^{3+} dentro de um cálculo semi-empírico como um *sparkle*, isto é, uma espécie puramente iônica, sem potencial de ionização, sem orbitais e com calor de atomização de 1005,3 kcal/mol.

Desde sua criação o modelo SMCL tem sido bastante utilizado no *design* de novos ligantes, capazes de formar complexos de lantanídeos altamente estáveis e luminescentes. E na determinação da geometria do estado fundamental dos complexos, tendo em vista às dificuldades na obtenção de um monocristal para determinação da estrutura cristalográfica através de raios-X [37]. Durante os últimos 15 anos, o modelo *Sparkle* evoluiu consideravelmente, uma mostra disto é que o erro médio absoluto obtido para distâncias do tipo $\text{Eu}^{3+} - \text{L}$, onde L representa átomos de oxigênio ou nitrogênio, que na versão original era de 0,68 Å, baixou para 0,09 Å na versão atual (Sparkle/AM1) [38].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Wybourne, B. G. *Spectroscopic properties of rare earths*, New York, Interscience (Wiley), 1965.
2. Malta, O. L.; Carlos, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Química Nova* 26, 889-895, **2003**.
3. Malta, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chemical Physics Letters* 87, 27-29, **1982**.
4. Malta, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl: Eu³⁺ system. A simple overlap model. *Chemical Physics Letters* 88, 353-356, **1982**.
5. Freire, R. O. (2004). *Desenvolvimento de modelos químico-quânticos para o estudo de complexos com íons lantanídeos e actinídeos*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.
6. Freeman, A. J.; Desclaux, J. P. Dirac-Fock Studies of some electronic properties of rare-earth ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 12, 11-21, **1979**.
7. van Vleck, J. H. The Puzzle of rare-earth spectra in Solids. *The Journal Physical Chemistry* 41, 67-80, **1937**.
8. Broer, L. J. F.; Gorter, C. J.; Hoogschagen, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. *Physica* 11, 231-250, **1945**.
9. Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review* 127, 750-761, **1962**.
10. Ofelt, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth Ions. *Journal of Chemical Physics* 37, 511-520, **1962**.
11. Deutschbein, O. Experimentelle untersuchungen über die vorgänge bei der lichtemission. *Annalen der Physik* 428, 183-188, **1939**.
12. Fano, U.; Racah, G. *Irreducible tensorial sets*, New York, Academic Press Inc., 1959.
13. Jørgensen, C. K.; Judd, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics* 8, 281-290, **1964**.

14. Weissman, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *Journal of Chemical Physics* 10, 214, **1942**.
15. Crosby, G.; Kasha, A. M. Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates, *Spectrochimica Acta* 10, 377-382, **1958**.
16. Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the Triplet State. *Journal of Chemical Physics* 34, 743, **1961**.
17. Malta, O. L. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. *Journal of Luminescence* 71, 229-236, **1997**.
18. Malta, O. L.; Silva, F. R. G. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 54, 1593-1599, **1998**.
19. Silva, F. R. G.; Malta, O. L. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions *Journal of Alloys and Compounds* 250, 427-430, **1997**.
20. Dirac, P. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 123, 714, **1929**.
21. Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Silva, F. R. G.; Alves Jr., S. Farias Jr., F. S.; Andrade, A. V. M. Spectroscopic properties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl sulfoxide})$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *Journal of Luminescence* 75, 255-268, **1997**.
22. Malta, O. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *Journal Non-Crystalline solids* 354, 4770-4776, **2008**.
23. Carnall, W.; Crosswhite, T. H. *Energy levels structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF_3* , Argonne National Laboratory, United States, **1977**.
24. de Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donegá, C. M.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P.; Silva, E. F. Jr. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemical Reviews* 196, 165, **2000**.

25. Malta, O. L.; Antic-Findancev, E.; Lemaitre-Blaise, M.; Milicic-Tang, A.; Taibi, M. The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the 7F_1 manifold of the Eu^{3+} ion in oxides. *Journal Alloys and Compounds* 228, 41-44, **1995**.
26. Bunzli, J. C. G.; Chopin, G. R. *Lanthanide probes in life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*, Amsterdam, Elsevier, 1989.
27. Bril, A.; De Jager-Veenis, A.W. Some methods of luminescence efficiency measurements. *J. Res. Nat. Bureau Stand.* 80A, 401-407, **1976**.
28. Bril, A.; Jager-Veenis, A.W. De Quantum efficiency standard for ultraviolet and visible excitation *J. Electrochem. Soc.* 123, 396, **1976**.
29. Jager-Veenis, A.W. De; Bril, A. On the vacuum-ultraviolet excitation spectra and quantum efficiencies of luminescent powders mainly rare-earth activated borates *Philips J. Res.* 33, 124, **1978**.
30. Bril, A. In *Luminescence of organic and inorganic materials*, Eds. Kallman & Spruch, Wiley & Sons, Eindhoven, 479, 1962.
31. Jørgensen, C. K.; Pappalardo, R.; Schmidtke, H. H. Do the "Ligand field" Parameters in lanthanides represent weak covalent bonding? *Journal Chemical Physics* 39, 1422, **1963**.
32. Malta, O.L.; Batista H. J.; Carlos, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. *Chemical Physics* 282, 21, **2002**.
33. Albuquerque, R.Q. (2004). Aplicação dos conceitos de polarizabilidade da região de recobrimento e valência iônica específica ao estudo da ligação química. Tese de Doutorado. Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.
34. Culbertson, J. C.; Knappe, P.; Rosch, N.; Zerner, M. C. An intermediate neglect of differential overlap (INDO) technique for lanthanide complexes: studies on lanthanide halides. *Theoretica Chimica Acta* 71, 21-39, **1987**.
35. Andrade, A. V. M.; Costa, N. B.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; de Sá, G. F. Uma metodologia para o projeto teórico de conversores moleculares de luz. *Química Nova* 21, 51-59, **1998**.

36. Andrade, A. V. M.; Costa, N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. *Chemical Physics Letters* 227, 349-353, **1994**.
37. Freire, R. O. (2007). *Modelo Sparkle*: Novos avanços para o estudo químico-quântico de complexos de lantanídeos. Tese de Doutorado. Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.
38. Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III) and Tb(III). *Inorganic Chemistry* 44(9), 3299-3310, **2005**.

CAPÍTULO 2

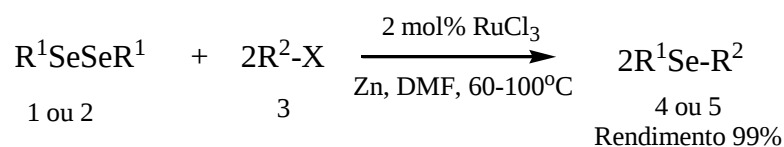
2. OS LIGANTES

2.1 Introdução

A química orgânica de selênio teve início em 1847 com a síntese do primeiro composto orgânico de selênio, no entanto as dificuldades de purificação e sua instabilidade retardaram o desenvolvimento desta química [1]. Somente em 1970, após a obtenção de alquenos a partir da reação de eliminação *syn* de selenóxidos é que estes compostos começaram a ser sistematicamente estudados [2]. Nos últimos vinte e cinco anos, esta área da química vem recebendo considerável atenção, devido às suas propriedades específicas e inúmeras aplicações [3]. Os selenetos são considerados intermediários importantes em síntese orgânica. Fragmentos contendo selênio podem ser facilmente introduzidos em um composto orgânico e, após transformações apropriadas podem ser removidos; um exemplo é a oxidação de alguns compostos que leva a formação de ligações duplas via eliminação *syn* do óxido de selênio [4].

Selênio elementar também é um reagente de partida conveniente para síntese de vários compostos organosselênio, e apresenta muitas vantagens, dentre as quais, é produzido em grande escala, é acessível, barato e pode ser estocado por longos períodos de tempo, sem perder suas propriedades. Este elemento é fonte de reagentes nucleofílicos (íons de selênio e disseleneto) e eletrofílicos (haletos de selênio) que podem ser gerados *in situ* ou preparados antes de serem utilizados [5].

Embora muitos relatos da síntese dos compostos organosselênio já tenham sido publicados, geralmente estes compostos são considerados reagentes instáveis, necessitando de condições experimentais controladas e de procedimentos que envolvem mais de uma etapa [6]. A preparação de compostos organosselênio mais estáveis e com rotas sintéticas mais simples, tem conduzido a comunidade científica a desenvolver novos métodos nesta área. *Zhao* e colaboradores [7] desenvolveram um processo catalítico eficiente, usando cloreto de rutênio III como catalisador, para romper a ligação Se-Se de diorganil disselenetos e produzir diorganil selenetos antissimétricos (Esquema 1), a partir da reação de dibenzil e difenil seleneto com haletos orgânicos na presença de zinco.

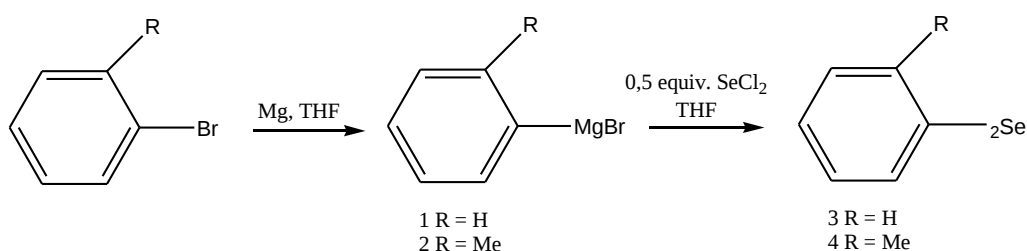


$\text{R}^1 = \text{ArCH}_2$ (1); Ph (2)

$\text{R}^2 = \text{alquil}$; X = I, BR, Cl

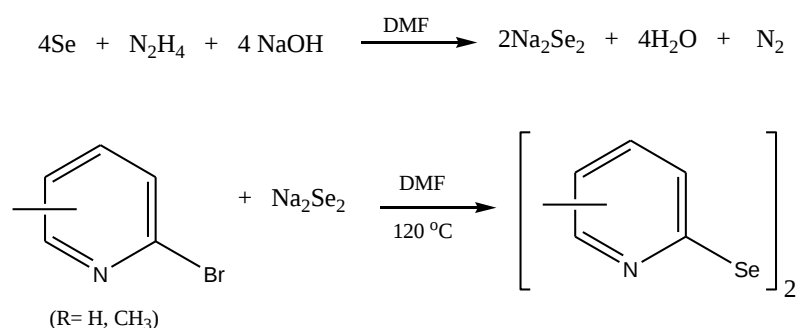
Esquema 1 – Síntese de diorganil selenetos assimétricos.

Zade e colaboradores [8] utilizaram SeCl_2 *in situ* para sintetizar diaril selenetos com bons rendimentos. A rota de síntese é demonstrada abaixo no Esquema 2:



Esquema 2 – Síntese de diaril selenetos.

Bhasin e colaboradores prepararam disselenetos na presença de catálise de transferência de fase, não sendo necessária atmosfera inerte e solvente seco, obtendo diarilmetil selenetos com rendimentos de até 86%, Esquema 3 [9].



Esquema 3 – Síntese de disselenetos usando catálise de transferência de fase.

Devido às inúmeras pesquisas, atualmente é possível obter alguns disselenetos comerciais com altos índices de pureza; os quais têm sido utilizados como reagentes de partida na obtenção de novos compostos contendo selênio [2].

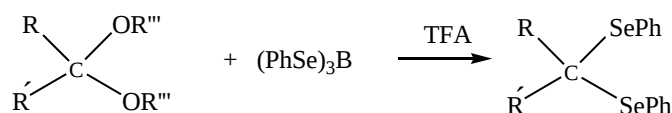
O nosso interesse nos compostos de organosselênio se deve a uma busca constante, dentro da química de coordenação de compostos de lantanídeos, por novas moléculas orgânicas, que possam atuar como ligantes na síntese destes complexos com altos rendimentos quânticos de emissão. Neste trabalho, foram escolhidos dentre os compostos organosselênio os selenóxidos, os ácidos selenínicos e anidrido selenínico.

2.2 Compostos Organosselênios

Devido ao seu cheiro e a sua toxicidade, estudos com compostos de selênio foram evitados durante muito tempo, embora não tenham sido relatados incidentes envolvendo compostos orgânicos de selênio, os quais se mostraram mais tóxicos que aqueles com compostos inorgânicos.

2.2.1 Selenoacetais

Os selenoacetais são compostos conhecidos há bastante tempo e possuem papel importante no desenvolvimento da química de organosselênio. Estes compostos têm se destacado por apresentar algumas características específicas, tais como: a reação de geração de carbânions, com aplicação destes na formação de ligações C-C e a redução com hidreto de ferro trifenil produzindo hidrocarbonetos, entre outras [10, 11]. A vantagem destes compostos é que eles são facilmente preparados por uma variedade de métodos e precursores disponíveis (Esquema 4).

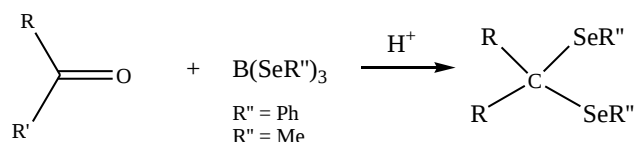


TFA = ácido trifluoroacético

Esquema 4 – Síntese de selenoacetais.

A primeira síntese de selenoacetais envolveu a ação de selenóis em aldeídos e cetonas na presença de ácido clorídrico (quantidades catalíticas) a 0°C, para as cetonas

obtiveram-se rendimentos de cerca de 80-90% [2]. Tri(metilseleno)-e tri(fenilseleno)borano, Esquema 5, também foram usados por *Clive* e *Menchen* para a síntese de selenoacetais [11].

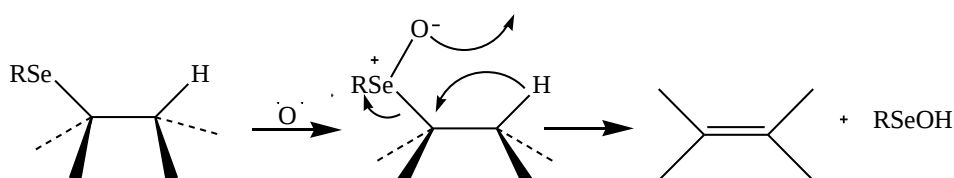


Esquema 5 – Síntese de selenoacetais a partir de Tri(metilseleno)- e tri(fenilseleno)borano.

Os selenoacetais mostraram-se bastante reativos a uma grande variedade de grupos funcionais, incluindo aldeídos e cetonas, além de serem bons reagentes para obtenção de olefinas, epóxidos e cetonas a partir de compostos carbonílicos [12]. Di(metilseleno)- e di(fenilseleno)-metanos são frequentemente usados como substratos para formar selênio carbânions estabilizados, vários artigos foram dedicados a sua preparação.

2.2.2 Selenóxidos

Os selenóxidos são intermediários versáteis devido a sua instabilidade. Por exemplo, selenetos, assim como sulfetos, são facilmente oxidados a selenóxidos, e estes quando possuem um hidrogênio no carbono β decompõem-se em olefinas, Esquema 6. Em muitos casos a reação de eliminação *syn* ocorre à temperatura ambiente com formação do ácido selenínico e depois de olefinas [2].



Esquema 6 – Reação de eliminação *syn*.

Selenóxidos são reagentes suaves para oxidação de vários compostos orgânicos tais como olefinas, tióis, sulfetos, fosfinas, etc [3]. Recentemente, estes compostos

foram usados como catalisadores na ativação de peróxido de hidrogênio na oxidação de ânions brometos [11]. A diferença de eletronegatividade entre os átomos de selênio e o de oxigênio, e o comprimento da ligação Se-O (1,80 Å) [2] conferem uma polaridade marcante a esta ligação. Os selenóxidos são bases mais fortes que os sulfóxidos, especialmente os alifáticos. Eles também formam compostos de coordenação com cátions e metais. A acidez do hidrogênio- α nos selenóxidos é maior que a de seus selenetos correspondentes.

Na literatura são encontrados alguns relatos da preparação e isolamento de selenóxidos estáveis, principalmente com grupos substituintes aril, benzil e metil. Dentre os selenóxidos isolados, estão os que não possuem hidrogênio no carbono β ou aqueles em que o átomo de oxigênio faz ligação de hidrogênio com um próton ácido. Também podem ser isolados β -alcóxidos selenóxidos, em que a eliminação somente ocorre quando há abstração de um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono contendo uma função oxigenada [13].

Geralmente, os selenóxidos são obtidos a partir da oxidação de selenetos, usando diferentes agentes oxidantes tais como peróxido de hidrogênio [14], ozônio [15], periodato de sódio [16], m-CPBA (ácido metacloroperbenzóico) [17], perácidos [18], etc. Além destes oxidantes outros estão descritos na literatura. Tiecco e colaboradores usaram ânions de radical superóxido e cloreto de 2-nitrobenzenosulfonil [18], Detty oxidou selenetos e teluretos com espécies halogenadas positivas [19].

2.3 Agentes Oxidantes

2.3.1 Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um oxidante barato, benéfico para o meio ambiente, de fácil acesso e produz somente água como sub-produto da reação. Geralmente é usado para estruturas insaturadas e na presença de grupos sulfetos, aminas, sulfóxidos, álcoois terciários, ésteres, lactonas, nitrilas e ácidos carboxílicos. Normalmente, um excesso de 30% é adicionado ao seleneto dissolvido em tetrahidrofurano (THF) ou em diclorometano a temperaturas menores que 20°C [14].

2.3.2 Periodato de Sódio

O ânion periodato oxida lentamente os selenetos em uma mistura de solvente metanol/água, numa temperatura entre 0 e 20°C, metil fenil e benzil fenil selenóxidos foram isolados desta forma [16].

2.3.3 Perácidos e Hidroperóxido de t-butil

Ácido metacloroperbenzóico (m-CPBA) e alguns perácidos foram empregados particularmente para oxidações à baixa temperatura (-78°C), em THF e cloreto de metileno [16, 17].

2.3.4 Ozônio

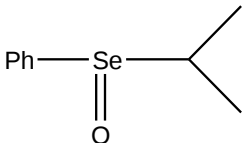
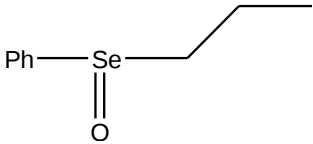
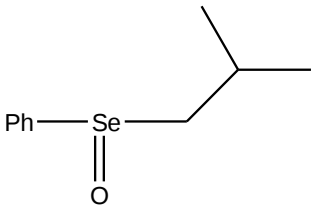
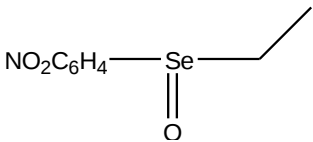
Como os perácidos, o ozônio pode ser utilizado a baixas temperaturas, a reação limpa é facilmente observada por uma cor azul devido a um excesso do reagente. A oxidação pode ser feita em solventes apróticos e não são formados subprodutos exceto selenonas em temperaturas acima de 0°C [15].

2.4 Reação de Eliminação *syn*

A reação de eliminação *syn* (Esquema 6) é um processo seletivo para síntese de compostos insaturados e por isso tem inúmeras aplicações sintéticas. A eficiência do processo comparado àquele envolvendo sulfóxidos é resultado de uma maior polarização da ligação Se-O e dos maiores comprimentos de ligação entre estes átomos. A natureza *syn* da reação de eliminação foi observada pela primeira vez em 1970 [2]. Quando os carbonos β e β' possuem um átomo de hidrogênio, a fragmentação ocorre mais facilmente no lado oposto de um átomo eletronegativo, formando sistemas conjugados.

A reação de eliminação *syn* pode ocorrer em temperaturas relativamente baixas quando um sistema conjugado é formado. A eliminação diminui com o número de substituintes ligados ao carbono β , como pode ser visto através do tempo de meia vida de alguns selenóxidos apresentados na Tabela 1. No entanto, ela pode ser acelerada se grupos retiradores de elétrons estiverem presentes no grupo aril-selênio [2, 20].

Tabela 1 – Tempo de meia vida de alguns selenóxidos, em CDCl_3 , 38°C .

Selenóxido	Tempo de meia vida (s)
	38
	675
	1800
	18

A ordem preferencial de remoção dos prótons é mostrada abaixo:

Alílico $\cong$ propargílico > benzílico $\cong$ metil > metileno > metino

Para estruturas cíclicas observa-se a seguinte ordem:

CH_2 (anel) > CH_3 (exocíclico) e CH (exocíclico)

CH (anel) > CH_3 (exocíclico) e CH_2 (exocíclico)

2.5 Ligantes Utilizados

Na literatura encontram-se vários estudos sobre complexos de lantanídeos com ligantes carboxilatos [21-23] e β -dicetonatos [24-26]. As β -dicetonas tornaram-se os sensibilizadores mais eficientes destes íons e seus complexos de európio geralmente apresentam elevados rendimentos quânticos de emissão. Complexos com grupos carboxilatos geram estruturas poliméricas e seus rendimentos quânticos são geralmente mais modestos.

Lima et al [21] sintetizaram complexos de lantanídeos com dicarboxilatos, estes apresentaram um elevado número de moléculas de água em sua estrutura e seus rendimentos quânticos (q) foram baixos quando comparados aos obtidos para complexos com β -dicetonas. O ácido 2-tiofenoacético [22] quando usado na síntese de complexos de lantanídeos gera estruturas diméricas, a eficiência quântica (η) do estado emissor do íon európio neste complexo foi baixa e este fato foi associado a um maior número de moléculas de águas presentes em sua estrutura. Os carboxilatos e dicetonatos apresentam semelhanças estruturais com os ligantes que foram utilizados na síntese dos complexos de lantanídeos estudados neste trabalho. Sendo assim, teremos a oportunidade de realizar um estudo comparativo dos nossos complexos com os descritos na literatura. Este fato é importantíssimo, porque nos possibilitará fazer uma avaliação real dos nossos complexos e da capacidade dos mesmos para serem utilizados como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL).

Dentre os ligantes escolhidos no presente projeto de tese estão os ácidos selenínicos e anidrido selenínico, que são estáveis, facilmente sintetizados e inodoros, sendo bastante aplicados em síntese orgânica como agentes oxidantes de álcoois primários e secundários a aldeídos e cetonas [2], e estão disponíveis comercialmente. Também foram escolhidos os selenóxidos, sua instabilidade é um dos inconvenientes de se usar estes compostos como ligantes. No entanto, encontram-se na literatura alguns relatos da síntese e isolamento de alguns compostos estáveis, principalmente daqueles em que a eliminação β pode ser evitada [27].

Vários são os aspectos que podem ser explorados no estudo desses novos complexos, dentre os quais analisar o efeito do átomo de selênio nas propriedades espectroscópicas dos complexos em comparação com o átomo de carbono. Os ácidos selenínicos e anidrido selenínico foram obtidos comercialmente a partir da Sigma-Aldrich e usados sem nenhuma purificação para as sínteses dos complexos, suas formulas estruturais estão apresentadas na Fig. 5.

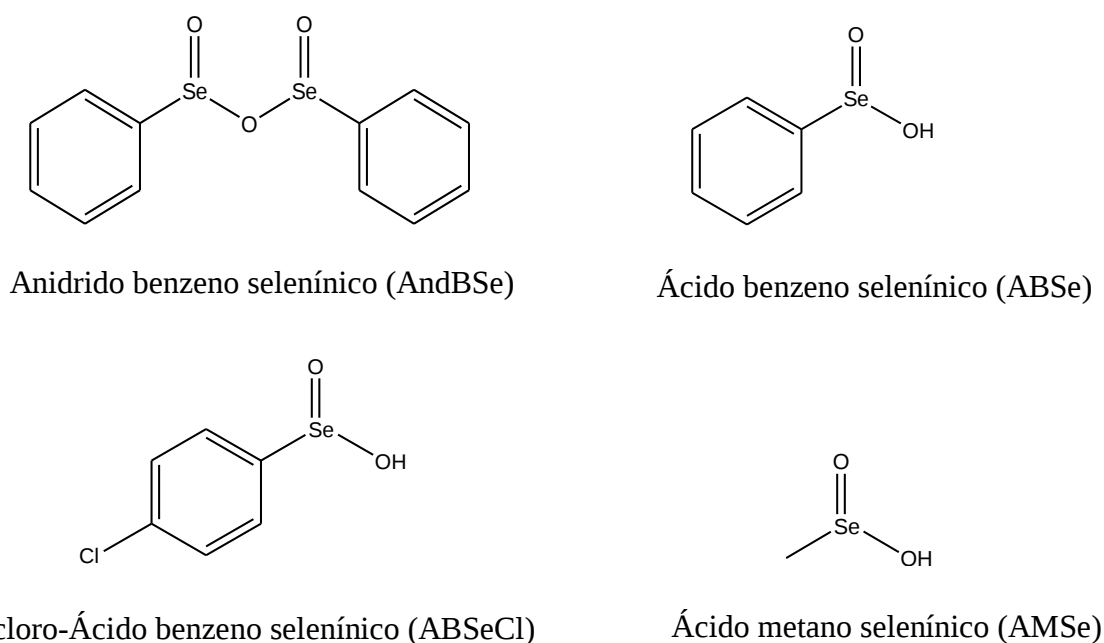


Figura 5 – Ligantes usados nas sínteses dos complexos de lantanídeos.

Além dos ácidos citados acima também utilizamos a 1,10-fenantrolina com o intuito de substituir moléculas de água da primeira esfera de coordenação nos complexos com o ligante AMSe. Na Fig. 6 mostramos a fórmula estrutural do β -disselenóxido, à similaridade entre este ligante e as β -dicetonas nos permitirá na continuidade deste trabalho, fazer um estudo comparativo em relação à eficiência do disselenóxido como sensibilizador para íons lantanídeos.

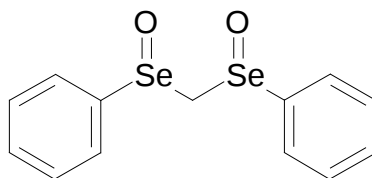


Figura 6. Fórmula estrutural do ligante 1,5-difenil-2,4-disselenóxido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Wöhler, F.; Siemens, C. *Ann. Chem.* 61, 360, **1847**.
2. Paulmier, C. Selenium reagents and intermediates in organic synthesis. Great Britain, Pergamon Press, 1986.
3. Krief, A.; Derock, M. Synthesis of diselenides and selenides from elemental selenium. *Tetrahedron Letters* 43, 3083-3086, **2002**.
4. Sharpless, K. B.; Michaelson, R. C. Electrophilic and nucleophilic organoselenium reagents. High stereo- and regioselectivities in the transition metal catalyzed epoxidations of olefinic alcohols by tert-butyl hydroperoxide. *Journal of the American Chemical Society* 95, 6137, **1973**.
5. Potapov, V. A.; Amosova, S. V. New methods for preparation of organoselenium and organotellurium compounds from elemental chalcogens. *Russian Journal of Organic Chemistry* 39, 10, 1373-1380, **2003**.
6. Nishino, T.; Okada, M.; Kuroki, T.; Watanabe, T.; Nishiyama, Y.; Sonoda, N. One-Pot synthetic method of unsymmetrical diorganyl selenides: reaction of diphenyl diselenide with alkyl halides in the presence of lanthanum metal. *Journal Organic Chemistry* 67, 8696-8698, **2002**.
7. Zhao, X.; Yu, Z.; Yan, S.; Wu, S.; Liu, R.; He, W.; Wang, L. Ruthenium(III) Chloride catalyzed efficient synthesis of unsymmetrical diorganyl selenides via cleavage of dibenzyl and diphenyl diselenides in the presence of Zinc. *Journal Organic Chemistry* 70, 7338-7341, **2005**.
8. Zade, S. S.; Panda, S.; Singh, H. B.; Wolmershauser, G. Synthesis of diaryl selenides using the in situ reagent SeCl_2 . *Tetrahedron Letters* 46, 665-669, **2005**.
9. Bhasin, K. K.; Singh, N.; Kumar, R.; Deepali, D. G.; Mehta, S. K.; Klapoetke, T. M.; Crawford, M. J. A convenient synthesis of some symmetrical and unsymmetrical diarylmethyl sulfur and selenium compounds: X-ray crystal structure of diphenylmethylseleno-2-propene and bis[*p*-chlorophenyl(phenyl)methyl] diselenide. *Journal of Organometallic Chemistry* 689, 3327-3334, **2004**.

10. Tiecco, M.; Chianelli, D.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Bartoli, D. Competition between vinylic substitution and conjugate addition in the reactions of vinyl selenoxides and vinyl selenones with nucleophiles in DMF. *Tetrahedron* 42, 4889-4896, **1986**.
11. Clive, D. L. J.; Menchen, S. M. New route to selenoacetals: exchange reaction between acetals and tris(phenylseleno)borane. *Journal Organic Chemistry* 44, 11, 1883-1885, **1979**.
12. Clive, D. L. J.; Menchen, S. M. Conversion of aldehydes and ketones into selenoacetals: use of tris(phenylseleno)borane and tris(methylseleno)borane. *Journal Organic Chemistry* 44, 4279-4285, **1979**.
13. Labar, D.; Krief, A. Connective (C–C) route to hindered epoxides and olefins from hindered ketones. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 564-566, **1982**.
14. Goodman, M. A.; Detty, M. R. Selenoxides as Catalysts for the Activation of Hydrogen Peroxide. Bromination of Organic Substrates with Sodium Bromide and Hydrogen Peroxide. *Organometallics* 23, 3016-3020, **2004**.
15. Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. Mild procedure for the conversion of epoxides to allylic alcohols. First organoselenium reagent. *Journal of the American Chemical Society* 95, 2697-2699, **1973**.
16. Ayrey, G.; Barnard, D.; Woodbridge, D. T. The oxidation of organoselenium compounds by ozone. *Journal Chemical Society* 2089-2099, **1962**.
17. Sharpless, K. B.; Lauer, R. F.; Teranishi, A. Y. Electrophilic and nucleophilic organoselenium reagents. New routes to alpha, beta-unsaturated carbonyl compounds. *Journal of the American Chemical Society* 95, 6137-6139, **1973**.
18. Gould, E. S.; McCullough, J. D. Some Complexes Formed from Diaryl Selenoxides and Mercury(II) Halides. *Journal of the American Chemical Society* 73, 3196-3197, **1951**.
19. Tiecco, M.; Testaferri, L.; Temperini, A.; Terlizzi, R.; Bagnoli, L.; Marini, F.; Santi, C. Synthesis of selenoxides by oxidation of selenides with superoxide

- radical anions and 2-nitrobenzenesulfonyl chloride. *Tetrahedron Letters* 46, 5165-5168, **2005**.
20. Detty, M. R. Oxidation of selenides and tellurides with positive halogenating species. *Journal of Organic Chemistry* 45, 274-279, **1980**.
21. Lima, P. P.; Malta, O. L.; Júnior, S. A. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. *Química Nova* 28, 805-808, **2005**.
22. Teotônio, E. E.S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F.C.; Thompson, L. C.; Young, V. G.; Malta, O.L. Preparation, crystal structure and optical spectroscopy of the rare earth complexes ($\text{RE}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb) with 2-thiopheneacetate anion. *Journal of Molecular Structure* 751, 85–94, **2005**.
23. Mesquita, M.E. de; Silva, F.R.G.; Albuquerque, R.Q.; Freire, R.O.; Conceição, E.C. da; Silva, J.E.C. da; Júnior, N.B.C.; de Sá, G.F. Eu(III) and Gd(III) complexes with pirazyne-2-carboxylic acid: luminescence and modelling of the structure and energy transfer process. *Journal Alloys and Compounds* 366,124–131, **2004**.
24. Felinto, M.C.F.C.; Tomiyama, C.S.; Brito, H.F.; Teotonio, E.E.S.; Malta, O.L. Synthesis and luminescent properties of supramolecules of β -diketonate of Eu(III) and crown ethers as ligands. *Journal of Solid State Chemistry* 171, 189–194, **2003**.
25. Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Viertler, H.; Faustino, W. M.; Malta, O.L.; de Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A.; Cremona, M. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu–ACIND complex. *Polyhedron* 25, 3488–3494, **2006**.
26. Adati, R. D.; Lima, S. A. M.; Davolos, M. R.; Jafelicci Jr., M. A new β -diketone complex with high color purity. *Journal Alloys and Compounds* 418, 222–225, **2006**.
27. Sayama, S.; Onami, T. Favorable effect of *ortho* substituents on selenoxide syn elimination of *n*-alkyl aryl selenoxides. *Tetrahedron Letters* 41, 5557-5560, **2000**.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGIA

3.1 Metodologia Experimental

3.1.1 Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados nas sínteses dos complexos de lantanídeos estão listados na Tabela 2 e foram usados sem nenhuma purificação. Os reagentes difenil disseleneto (98%), periodato de sódio (99%), diiodometano (98%) e borohidreto de sódio usados na síntese do disselenóxido são de procedência Sigma-Aldrich, com exceção do peróxido de hidrogênio 30% cuja empresa de origem foi Merck, e foram usados sem purificação. Os solventes utilizados não sofreram processos de purificação, com exceção do etanol que foi destilado e seco em magnésio metálico.

Tabela 2 - Reagentes utilizados nas sínteses dos complexos de lantanídeos.

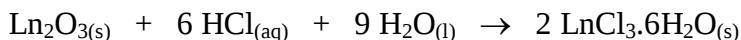
Reagentes	Procedência
Óxido de európio 99,9%	Aldrich
Óxido de gadolínio 99,9%	Aldrich
Cloreto de térbio 99,9%	Aldrich
Anidrido selenínico 70%	Aldrich
Ácido benzeno selenínico 99%	Aldrich
Ácido 4-cloro benzeno selenínico 99%	Aldrich
Ácido metano selenínico 95%	Aldrich

3.1.2 Obtenção do Cloreto de Lantanídeo (LnCl_3)

Os complexos de Tb^{3+} foram sintetizados com cloreto de térbio comercial, enquanto que os complexos de Gd^{3+} e Eu^{3+} foram sintetizados com EuCl_3 e GdCl_3 obtidos a partir de seus óxidos.

Para a síntese dos cloretos de európio e gadolínio, pesou-se 5,5 mmol do óxido de lantanídeo (Gd_2O_3 ou Eu_2O_3) e adicionou-se 33 mmol (2,70 mL) de ácido clorídrico 12 mol L^{-1} . A reação permaneceu sob agitação e aquecimento para retirada do excesso de ácido. Em seguida, adicionou-se água deionizada mantendo a temperatura $< 70^\circ\text{C}$ até que uma solução límpida fosse obtida com pH em torno de 5,0. Após a evaporação da

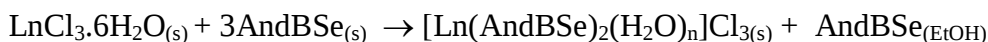
água, adicionou-se etanol duas vezes. Por fim, a solução resultante foi evaporada e armazenada em dessecador com sílica.



Esquema 7 - Síntese do cloreto de lantanídeo.

3.1.3 Síntese do Complexo com o Anidrido Benzeno Selenínico (AndBSe)

A síntese do complexo foi realizada a partir de 3 mmol (1,08 g) do anidrido benzeno selenínico (AndBSe) e 1 mmol (0,37 g) do cloreto de lantanídeo dissolvido em etanol. A reação permaneceu sob agitação durante 24 horas. Nos primeiros minutos, observou-se a formação de um precipitado de cor amarelo claro. O complexo obtido foi secado e lavado com etanol para retirar os excessos de cloreto e de ligante.



Esquema 8 - Síntese do complexo com o anidrido benzenoselenínico.

3.1.4 Síntese dos Complexos com os Ácidos Selenínicos (ABSe, ABSeCl e AMSe)

Os complexos de európio, térbio e gadolínio com os ligantes ácidos selenínicos foram sintetizados a partir de 1 mmol do cloreto de lantanídeo (0,37 g) e 3 mmol (0,57 g) do ligante (L). Primeiramente foi preparado o metoxi de sódio ao qual foi adicionado o ligante. A mistura permaneceu sob agitação por duas horas e em seguida foi adicionado o cloreto de lantanídeo. A reação permaneceu sob agitação por 24 horas. O complexo formado foi secado e lavado com etanol para retirar os excessos de cloreto e de ligante.



Esquema 9 - Síntese dos complexos com ácidos selenínicos.

3.1.5 Síntese dos Complexos com os Ligantes AMSe e 1,10-Fenantrolina (fen)

Devido a baixa solubilidade dos complexos $[\text{Ln}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}]$ não foi possível substituir as moléculas de água a partir dos mesmos. Sendo assim, os complexos $[\text{Ln}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_n]$, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ou Gd^{3+} , foram obtidos baseados na metodologia descrita por *Li* e colaboradores [1].

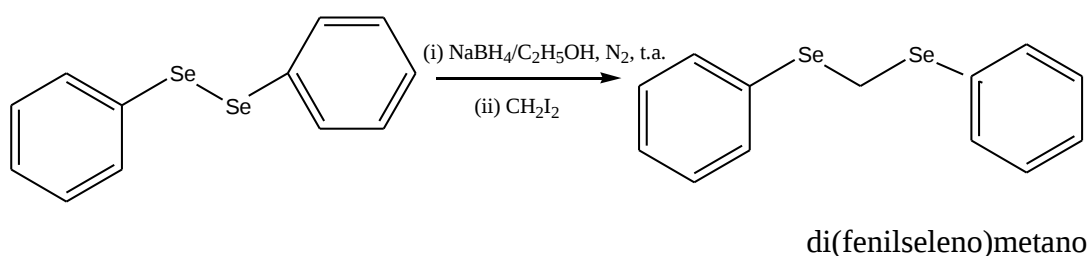
A síntese foi realizada a partir de 3 mmol do AMSe e 1 mmol de phen dissolvidos em 15 ml de etanol. Em seguida, o pH da mistura foi ajustado para 6,0 com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹. Então, 1 mmol de cloreto de lantanídeo dissolvido em água foi adicionado lentamente com o auxílio de um funil de adição. A reação permaneceu sob agitação e aquecimento (50 °C) por 4 horas. O complexo formado foi secado e lavado com etanol para retirar os excessos de cloreto e de ligante.

3.1.6 Síntese do β -disselenóxido

O β -disselenóxido foi sintetizado em duas etapas, primeiramente obtivemos o selenoacetal e em seguida realizamos a sua oxidação.

3.1.6.1 Síntese do Selenoacetal

O selenoacetal foi preparado em atmosfera de argônio, partindo de 1 mmol (0,31 g) do disseleneto e 2,4 mmol de NaBH₄ (borohidreto de sódio) em etanol seco, permanecendo sob agitação até completo desaparecimento da cor amarela do disseleneto [2]. Em seguida, adicionou-se 1 mmol (0,27 g) de CH₂I₂ (diiodometano), a reação permaneceu sob agitação por aproximadamente 24 horas. Anteriormente a extração, adicionou-se ácido cloro-acético para remover o excesso do íon selenolato (ArSe⁻), a mistura foi então diluída com água, extraída com acetato de etila. A parte orgânica foi lavada com solução de NaOH 10% e água, e seco com Na₂SO₄. O produto final apresentou-se como um óleo de coloração amarelada, cujo rendimento foi de 88%.

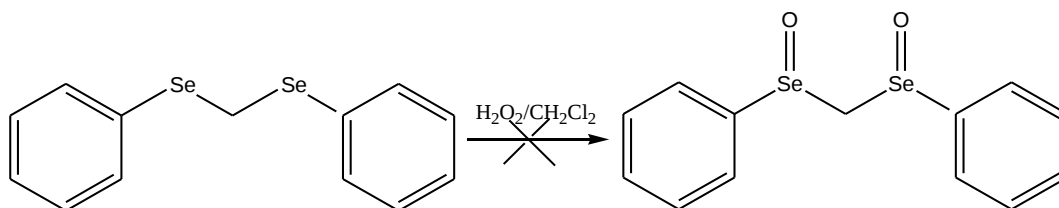


Esquema 10 – Rota sintética do selenoacetal.

3.1.6.2 Oxidação do di(fenilseleno)metano

i) Peróxido de Hidrogênio

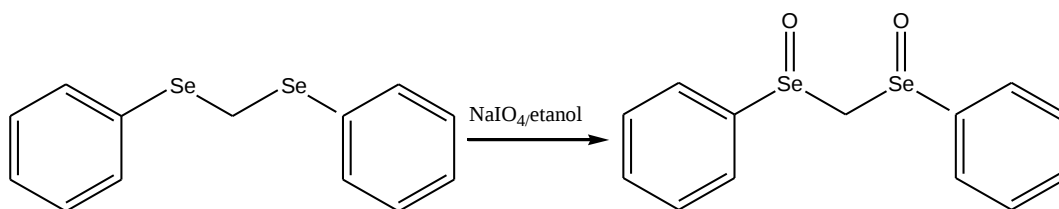
A segunda etapa da síntese envolveu a oxidação do di(fenilseleno)metano obtido. Primeiramente, utilizou-se como agente oxidante o peróxido de hidrogênio (Esquema 11). A reação foi realizada a partir de 1 mmol (0,33 g) do di(fenilseleno)metano e 2 mmol (0,07 g) de H_2O_2 em cloreto de metileno. A mistura permaneceu sob agitação durante 24 horas, o produto final apresentou-se como um sólido de cor castanha, cujas análises indicaram que o produto não era o desejado.



Esquema 11 – Reação de oxidação do di(fenilseleno)metano com peróxido de hidrogênio.

ii) Periodato de Sódio

Partindo-se de 1 mmol (0,33 g) do di(fenilseleno)metano dissolvido em etanol, adicionou-se lentamente 2 mmol (0,43 g) de periodato de sódio dissolvido em água, a reação permaneceu sob agitação durante a noite (Esquema 12). A água presente na reação foi retirada com o auxílio de $MgSO_4$ e a fase orgânica foi secada em rotoevaporador. O produto obtido apresentou-se como um sólido de cor amarela clara.



Esquema 12 – Reação de oxidação do di(fenilseleno)metano com periodato de sódio.

3.2 Metodologia teórica

3.2.1 Otimização de geometria e espectro de absorção teórico

Na determinação do poliedro de coordenação dos complexos de európio sintetizados, utilizamos a versão mais recente do Sparkle/AM1 implementado no programa MOPAC6-RM1. A geometria obtida pelo modelo Sparkle/AM1 foi utilizada no cálculo do estado excitado tripleto de cada um dos complexos. Para isto usamos o método semi-empírico INDO/S-CI [3], *Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic-Configuration Interaction*, implementado no programa ZINDO [4]. Este tem se mostrado bastante eficiente no cálculo das estruturas eletrônicas dos ligantes orgânicos dos complexos de lantanídeos.

No método utiliza-se interação de configurações, considerando apenas excitações simples (CIS) geradas dentro de um conjunto de orbitais moleculares ocupados e virtuais, determinam-se os estados excitados singletos e tripletos e as forças do oscilador das transições singleto-singlete. O conjunto de orbitais usados nos cálculos é aumentado até não se observar mudanças significativas nos espectros de absorção. Os valores de energia dos níveis singletos e seus respectivos valores de força do oscilador passam por um ajuste através de uma curva do tipo lorentziana para ser compatível com a largura de banda obtida a partir do espectro de absorção experimental.

3.3 Técnicas Utilizadas

Os complexos sintetizados foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de infravermelho e ultravioleta, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ⁷⁷Se, ¹H e ¹³C, cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) e espectroscopia de emissão e excitação. Também foram realizadas medidas de tempo de vida para todos os complexos. Apenas para os complexos de

europio determinamos rendimento quântico, fotoestabilidade. As medidas de ponto de fusão foram realizadas para todos os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

3.3.1 Análise Elementar

A análise elementar de C, H e N foi realizada pela Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

3.3.2 Espectros de Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos foram realizados em um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Bruker, modelo IF66 com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se a técnica de pastilha de KBr. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (UFPE).

3.3.3 Espectros de Absorção Eletrônica

Os espectros nas regiões do ultravioleta e visível dos ligantes e complexos foram realizados em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 6 usando lâmpada de tungstênio para excitação na região do visível e lâmpada de deutério para excitação na região do ultravioleta.

3.3.4 Ressonância Magnética Nuclear

As análises de RMN foram realizadas no equipamento VARIAN Unity Plus 300, com frequência de 300 MHz para ^1H , 75 MHz para ^{13}C e 57 MHz para ^{77}Se .

3.3.5 Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas

As análises de GC-MS foram realizadas no equipamento SHIMADZU QP5050A, sob atmosfera controlada de hélio 1 ml/min, volume da amostra 0,5 μL . Os espectros foram obtidos utilizando rampa padrão (60°C/0 min, 10°C/min e 280°C/35 min). Todas as técnicas de caracterização descritas acima foram realizadas pela Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (UFPE).

3.3.6 Ponto de Fusão

As medidas de ponto de fusão foram adquiridas no intervalo de 25 à 300°C, utilizando aparelho digital Electrothermal modelo 9100. As amostras foram colocadas em tubos capilares de aproximadamente 1 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento.

3.3.7 Espectros de Emissão

Os espectros de emissão e o rendimento quântico experimental foram obtidos no laboratório de espectroscopia de terras-raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE. A excitação foi executada utilizando-se lâmpada de xenônio (150 W) em um espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Ivon modelo U1000 de 1,0 m. Na detecção da emissão dispersa utilizou-se uma fotomultiplicadora RCA C31034-02 refrigerada por um sistema Peltier. O registro e o processamento do sinal foram feitos através de uma interface Spectralink ligada a um computador.

Os espectros foram realizados com amostras dos complexos no estado sólido (pó). Para os complexos de Eu^{3+} , as medidas foram realizadas nas temperaturas de 298 e 77 K (temperatura do nitrogênio líquido). Os espectros de emissão dos complexos de Tb^{3+} e Gd^{3+} (fosforescência) foram obtidos a temperatura de 298 e 77 K, respectivamente. Nas medidas de emissão a 77 K, as amostras foram colocadas em cubetas de quartzo imersas em nitrogênio líquido num frasco Dewar com janela de quartzo.

3.3.8 Espectros de Excitação

Os espectros de excitação dos complexos foram realizados em um fluorímetro ISS K2 usando uma Lâmpada de xenônio (300 W) como fonte de excitação. No estudo de fotoestabilidade os complexos foram expostos durante um período de 10 horas sob excitação em 394 nm e emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ para os complexos de európio.

3.3.9 Tempos de Vida da luminescência

As curvas de decaimento dos níveis emissores $^5\text{D}_0$ dos complexos de európio, $^5\text{D}_4$ dos complexos de térbio e do tripleto dos ligantes nos complexos de gadolínio foram realizadas no Laboratório de Terras Raras do Instituto de Química da

Universidade de São Paulo. Os resultados foram obtidos com as amostras no estado sólido à temperatura de 298 K para os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} e a 77 K para os complexos de Gd^{3+} .

As medidas foram registradas em um espectrofluorímetro SPEX fluorog F212 acoplado com um fosforímetro modelo 1934 D com lâmpada pulsada de xenônio de 150 W. Os espectros de emissão e excitação foram realizados em um espectrofluorímetro (SPEX-Fluorolog 2) com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se lâmpada de xenônio contínua de 450 W como fonte de excitação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Lin, X.; Ying, Y.; Chem, L.; Fang, H.; Zhou, Z.; Zhan, Q.; Cai, Y. 3D pillar-layered 4d-4f heterometallic coordination polymers based on pyridine-3,5-dicarboxylate and oxalate mixed ligands. *Inorganic Chemistry Communications* 12, 316-320, **2009**.
2. Reich, H. J.; Willis Jr., W. W.; Clark, P. D. Vinyl selenides and selenoxides: preparation, conversion to lithium reagents, Diels-Alder reactivity, and some comparisons with sulfur analogs. *Journal Organic Chemistry* 46, 2775–2784, **1981**.
3. Ridley, J. E.; Zerner, M. C. Triplet states via intermediate neglect of differential overlap: Benzene, pyridine and the diazines. *Theoretica Chimica Acta* 42, 223-226, **1976**.
4. Zerner, M. C. *ZINDO manual*, University of Florida, Gainesville, F. L. 32611, QTP, 1990.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo Experimental

4.1.1 Caracterização do 1,5-difenil-2,4-disselenóxido

A síntese do disselenóxido foi realizada em duas etapas, o di(fenilseleno)metano apresentou-se como um óleo de cor amarelo claro e o 1,5-difenil-2,4-disselenóxido apresentou-se como um sólido de cor amarelo.

4.1.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

i) Selenoacetal

A Fig. 7 mostra o espectro de RMN ^1H do di(fenilseleno)metano. Em campo baixo dois multipletos com deslocamentos químicos entre 7,5 e 7,3ppm referentes aos hidrogênios do anel aromático foram observados. Os prótons do grupo metilênico aparecem como um tripleto com deslocamento químico em δ 4,2ppm ($^2J_{\text{H,Se}} = 6$ Hz).

O espectro de RMN ^{13}C (Fig. 8) apresentou um conjunto de picos próximos a $\delta = 130\text{ppm}$, que são atribuídos aos átomos de carbono dos anéis aromáticos. O tripleto com deslocamento químico de 20,9ppm ($^1J_{\text{C,Se}} = 44$ Hz) está relacionado ao carbono do grupo CH_2 entre os selênios. O espectro de RMN de ^{77}Se do di(fenilseleno)metano (Fig. 9) mostra um pico com deslocamento químico igual a 346,2ppm referente aos selênios, o qual está em concordância com dados da literatura [1]. Os resultados obtidos a partir da ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se confirmam que sintetizamos o di(fenilseleno)metano. Sendo assim, a próxima etapa foi a oxidação do selenoacetal para obtenção do disselenóxido.

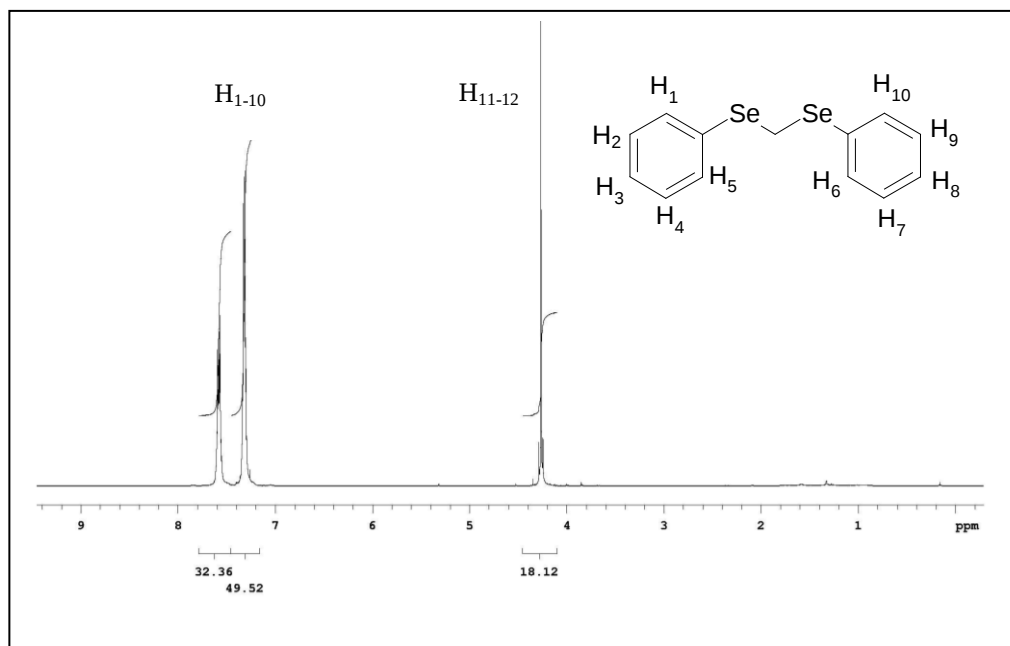


Figura 7 – Espectro de RMN ^1H do di(fenilselena)metano (300 MHz) em CDCl_3 .

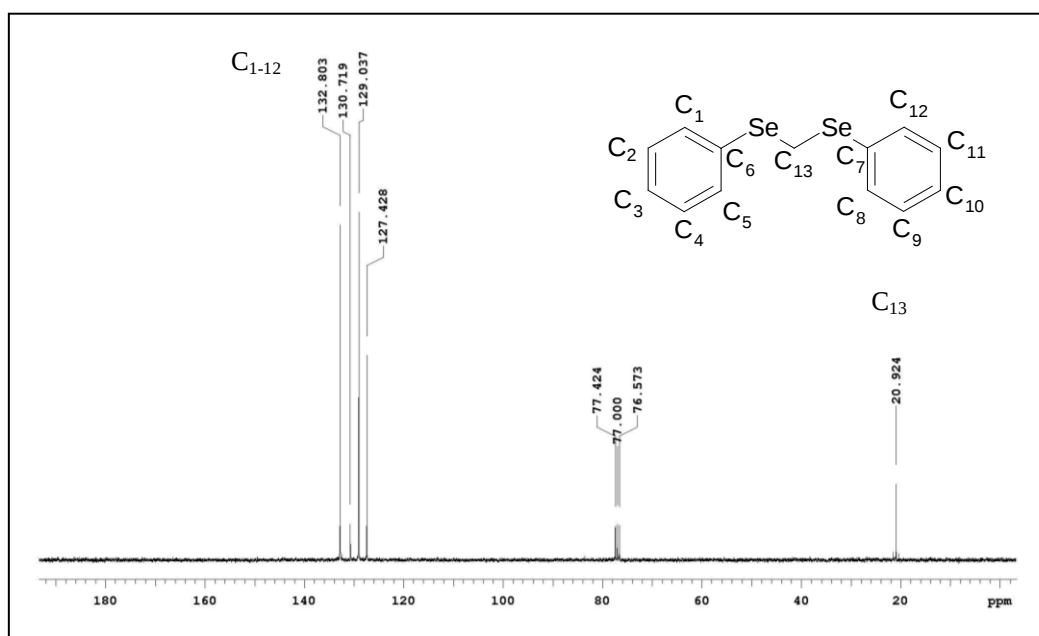


Figura 8 – Espectro de RMN ^{13}C do di(fenilselena)metano (75 MHz) em CDCl_3 .

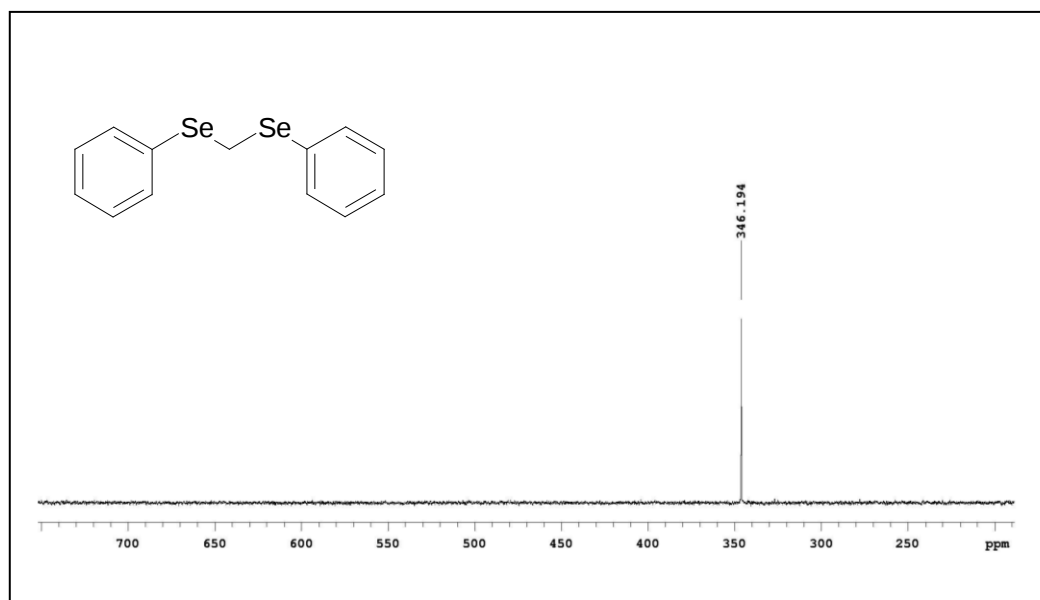


Figura 9 – Espectro de RMN ^{77}Se (57 MHz) do di(fenilseleno)metano em CDCl_3 .

ii) Oxidação do Selenoacetal

a) Agente Oxidante Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

Ao oxidar o di(fenilseleno)metano com peróxido de hidrogênio obtivemos uma mistura com difenil disseleneto. Como esperávamos a reação de eliminação *syn* não ocorreu, uma vez que não houve a formação de olefina conforme resultados mostrados abaixo. O GC-MS do produto resultante da oxidação com o H_2O_2 apresentou um pico com $m/z = 314$, referente ao pico do íon molecular do difenil disseleneto. A Fig. 10 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{77}Se do di(fenilseleno)metano após a oxidação, observamos um pico em torno de $\delta = 466,7\text{ppm}$ que é atribuído ao deslocamento químico dos selênios no difenil disseleneto.

O espectro de RMN ^{13}C (Fig. 11) mostra apenas um multipletto próximo de 131ppm referente à presença de carbonos aromáticos, o tripleto observado em $\delta = 20\text{ppm}$ na Fig. 12 não é observado, sugerindo que houve perda do grupo CH_2 do di(fenilseleno)metano.

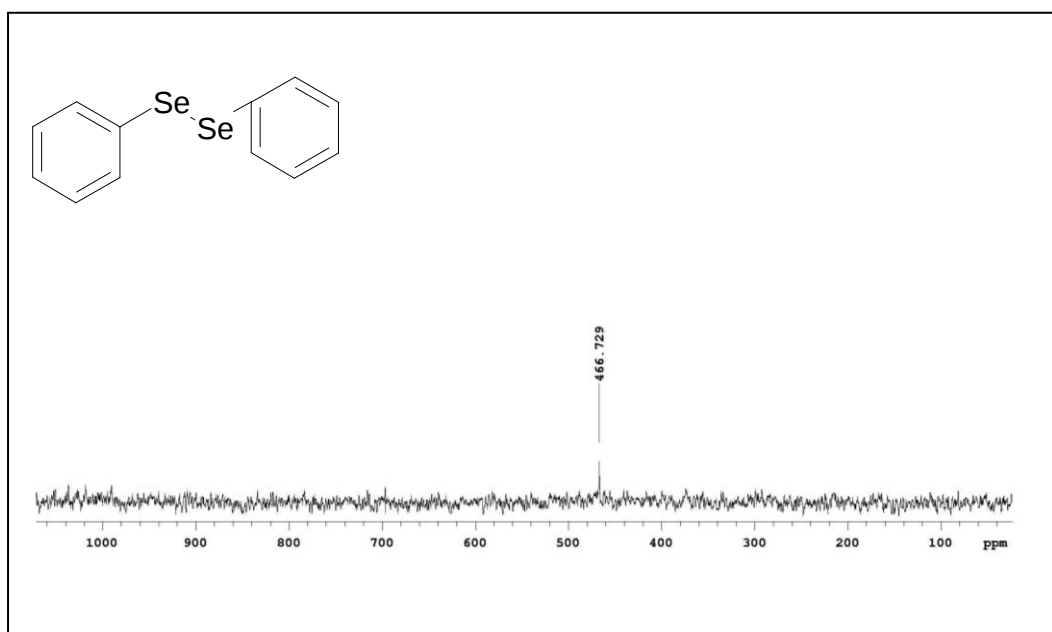


Figura 10 – Espectro de RMN ^{77}Se do di(fenilseleno)metano oxidado com H_2O_2 (57 MHz) em CDCl_3 .

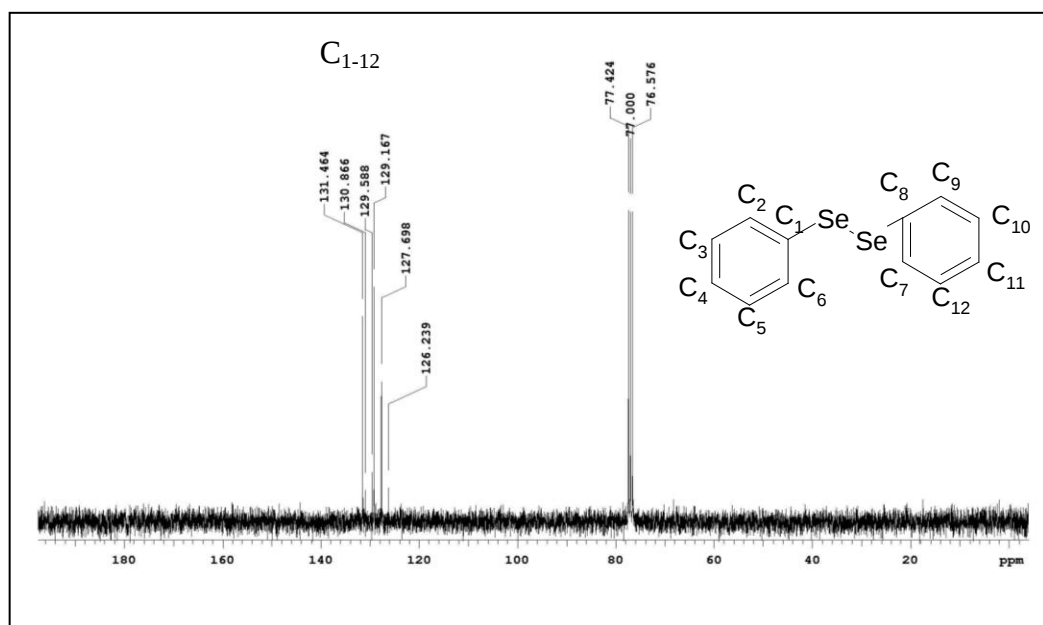


Figura 11 – Espectro de RMN ^{13}C do di(fenilseleno)metano oxidado com H_2O_2 (75 MHz) em CDCl_3 .

b) Agente Oxidante Periodato de Sódio

Os espectros de RMN obtidos após oxidação do selenoacetal com periodato de sódio estão mostrados nas Figs. 12-14. No espectro de RMN ^{77}Se observamos dois

sinais com deslocamento químico 867,1 e 865,9ppm, confirmando a presença de dois grupos selenóxidos em nosso composto (Fig. 12). Estes sinais são referentes a uma mistura de estereoisômeros decorrente da presença de dois centros quirais na molécula, a intensidade dos sinais sugere que estão em quantidades equivalentes.

A Fig. 13 mostra o espectro de RMN ^{13}C , a presença dos carbonos dos anéis aromáticos pode ser observada pelos multipletos com deslocamento químico entre 141,8 e 126,3ppm. Os sinais com deslocamento químico entre 40,3 e 38,7ppm são referentes ao carbono do grupo CH_2 entre os átomos de selênio, indicando que no processo de oxidação com periodato de sódio não houve perda deste grupo, como havia acontecido quando usamos peróxido de hidrogênio como oxidante.

O espectro de RMN ^1H apresentado na Fig. 14 mostra um multipletto com δ entre 7,0 e 8,0ppm referente aos prótons aromáticos. Os sinais entre 5,0 e 4,0ppm estão relacionados aos prótons do grupo metila. Com os espectros de RMN podemos concluir que a oxidação com periodato de sódio ocorreu como esperado e obtivemos o ligante 1,5-difenil-2,4-disselenóxido desejado.

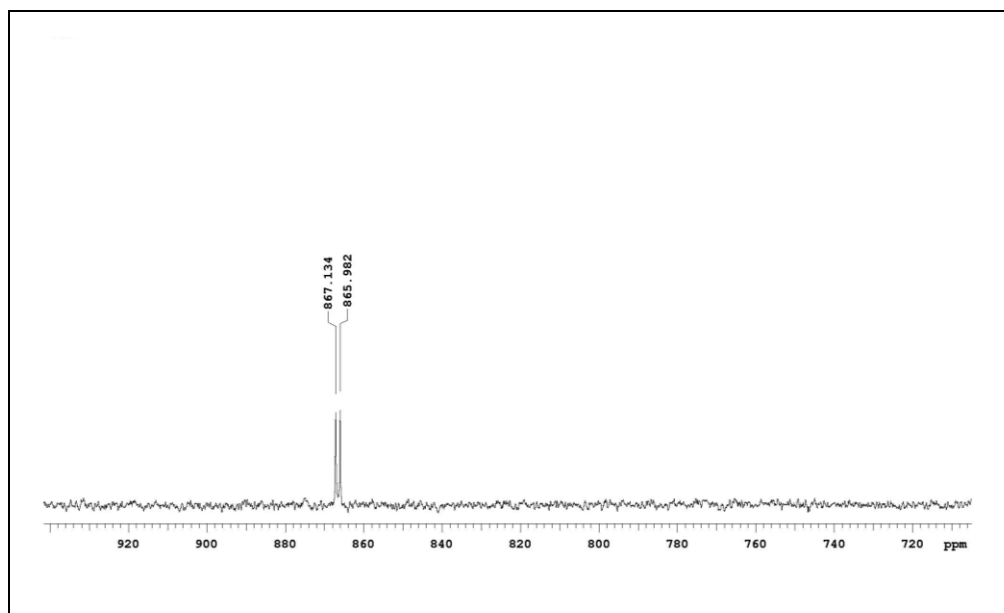


Figura 12 – Espectro de RMN ^{77}Se do di(fenilselênio)metano oxidado com NaIO_4 (57 MHz) em CD_6SO .

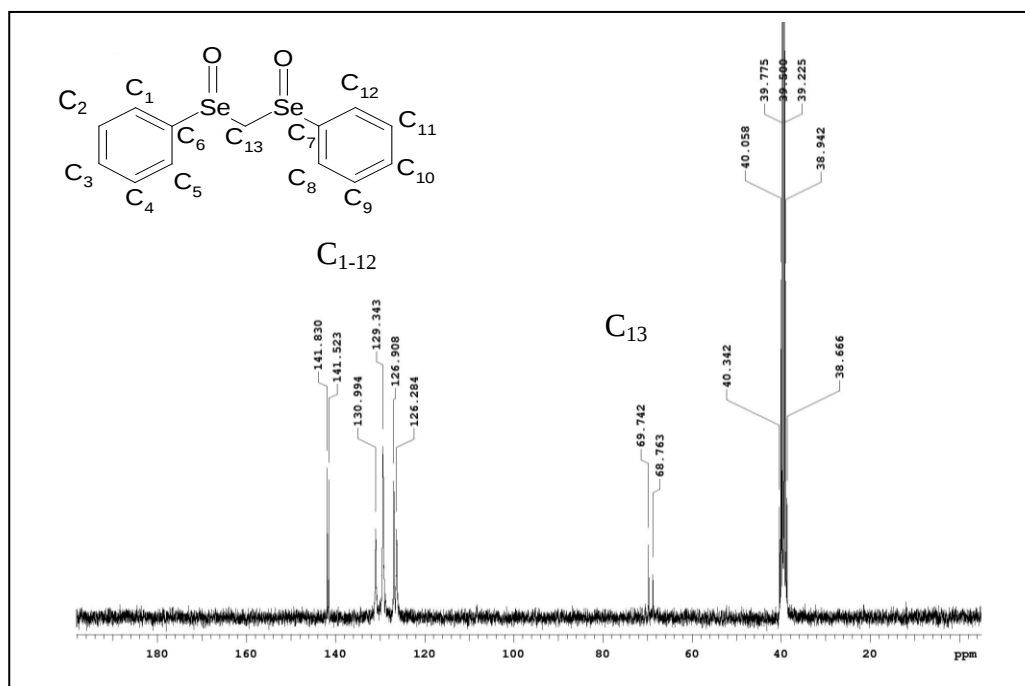


Figura 13 – Espectro de RMN ^{13}C do di(fenilseleno)metano oxidado com NaIO_4 (75 MHz) em CD_6SO .

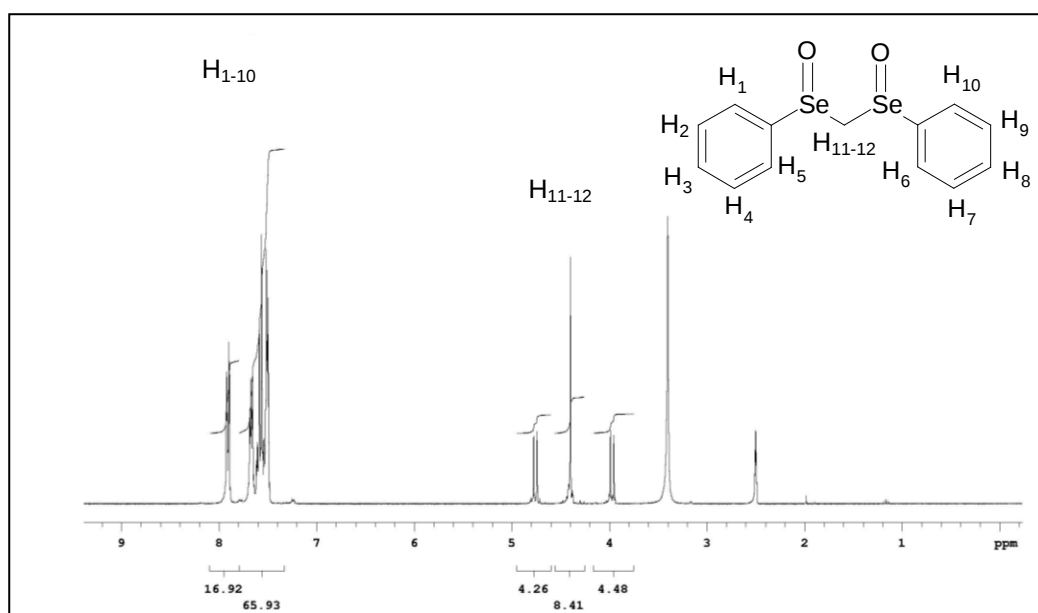
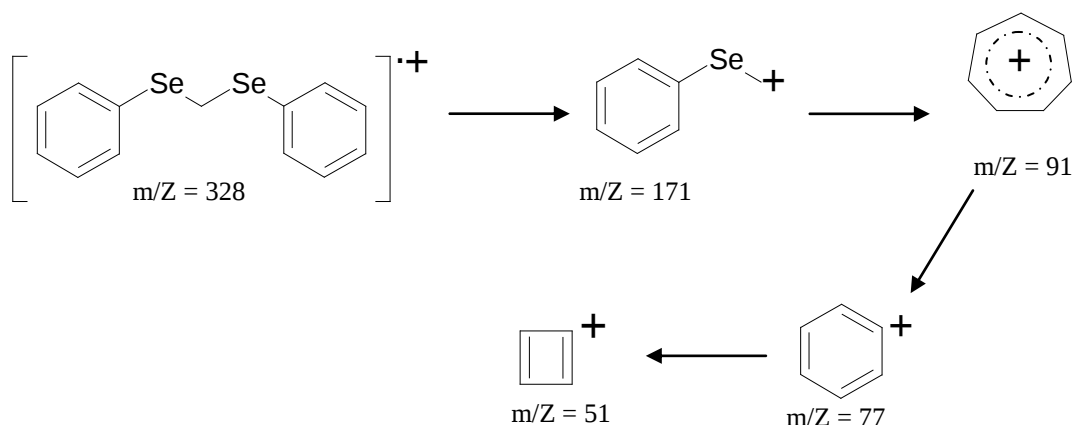


Figura 14 – Espectro de RMN ^1H do di(fenilseleno)metano (300 MHz) em CD_6SO .

4.1.1.2 Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas

i) Selenoacetal

A primeira etapa da síntese do ligante envolveu a preparação do di(fenilseleno)metano. Abaixo, são sugeridas algumas fragmentações dos principais picos presentes no espectro de massas do di(fenilseleno)metano:



Esquema 13 - Fragmentações dos principais picos do espectro de massas do di(fenilseleno)metano.

O espectro de massas apresentou um pico com $m/z = 328$ (Fig. 15), indicando que o fragmento alquil foi introduzido, gerando o selenoacetal.

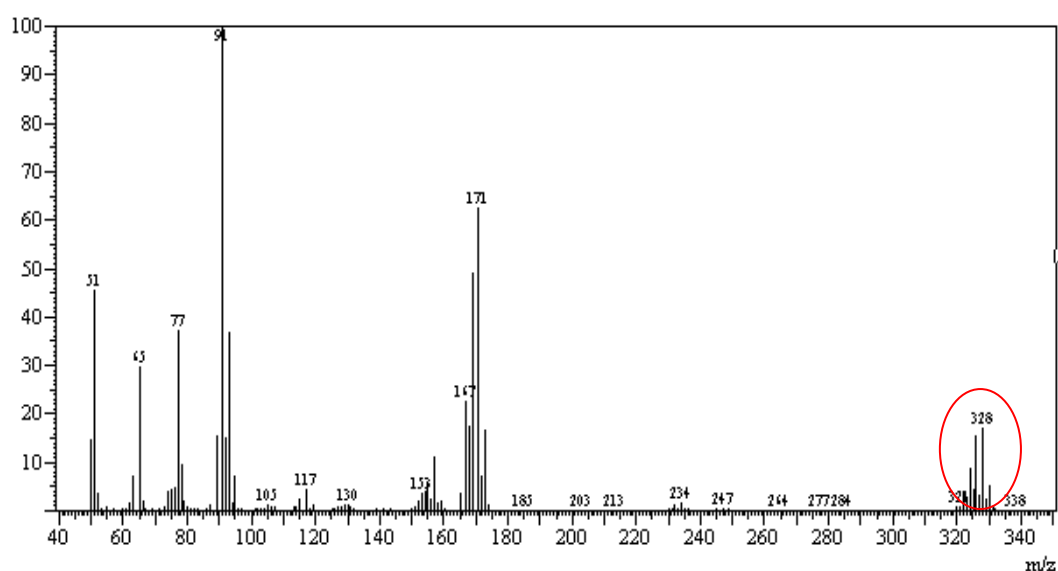


Figura 15 – Espectro de massas do di(fenilseleno)metano.

ii) Oxidação do Selenoacetal com Periodato de Sódio

O espectro de massas (Fig. 16) mostra um pico de baixíssima intensidade com $m/z = 360$. Essa massa é compatível com o peso molecular do di(fenilseleno)metano oxidado, ou seja, do 1,5-difenil-2,4-disselenóxido. O composto apresentou-se como um sólido de cor amarelo claro.

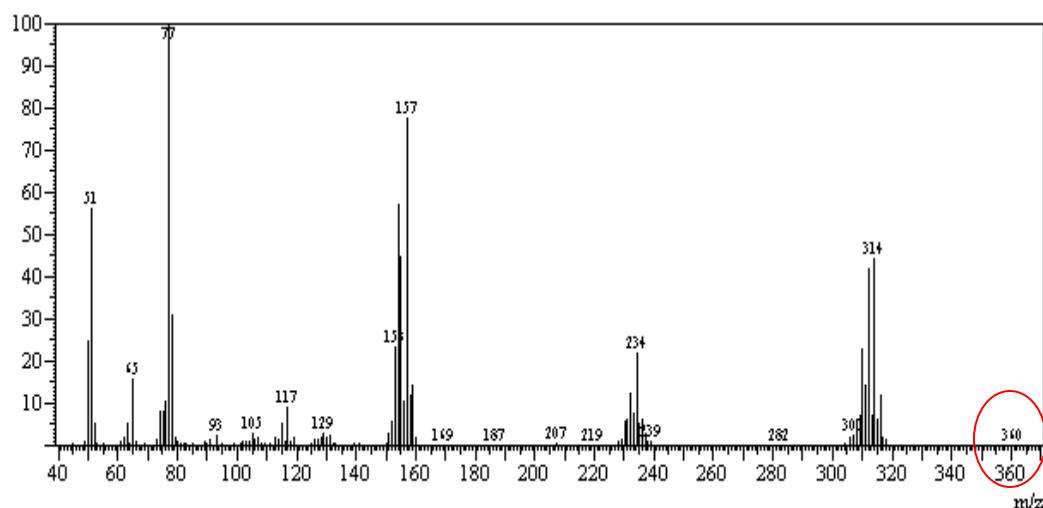
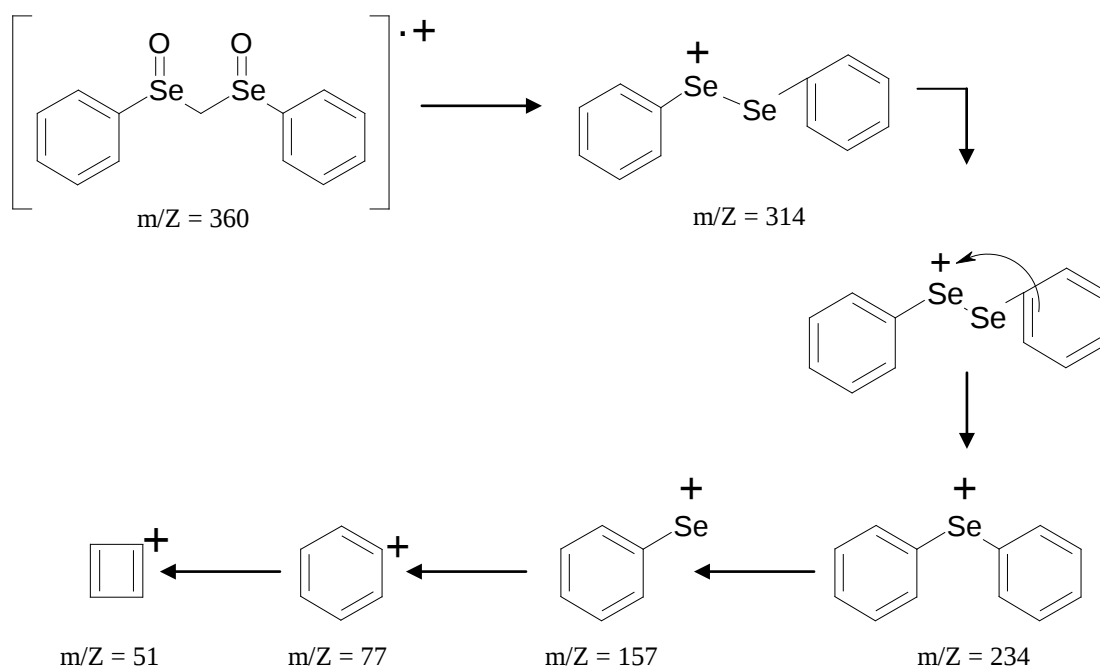


Figura 16 – Espectro de massas do 1,5-difenil-2,4-disselenóxido.

Alguns fragmentos presentes no espectro de massas do 1,5-difenil-2,4-disselenóxido estão sugeridos abaixo:



Esquema 14 – Fragmentações dos principais picos do espectro de massas do 1,5-difenil-2,4-disselenóxido.

A perda do átomo de selênio do fragmento com $m/Z = 314$ para o fragmento com $m/Z = 234$, pode ser explicada pela fragilidade da ligação entre os dois selênios, e o selênio e o átomo de carbono do grupo fenil do cátion. Este fenômeno pode ser melhor

compreendido se considerarmos um estado intermediário como está mostrado no Esquema 14.

4.1.2 Caracterização dos complexos de lantanídeos

Os complexos das séries AndBSe, ABSe e ABSeCl foram obtidos como um pó de cor amarelo claro. Os compostos sintetizados com o ligante AMSe e AMSe-fen apresentaram cor branca. O rendimento das sínteses dos complexos foi em torno de 70%. Os complexos foram pouco solúveis em dimetilformamida (DMF), clorofórmio e tetrahidrofurano (THF). Em dimetilsulfóxido (DMSO) a quente apresentaram melhor solubilidade.

4.1.2.1 Análise das Quantidades de C, H, N e Ln^{3+}

As quantidades dos íons lantanídeos foram obtidas através de titulação complexométrica com EDTA. A partir dos resultados da análise elementar dos complexos determinamos as quantidades de C, H e N (Tabela 3).

Tabela 3 - Resultados da análise elementar dos complexos, AndBSe = anidrido benzenoselenínico, ABSe = ácido benzeno selenínico, ABSeCl = ácido 4-cloro benzeno selenínico, AMSe = ácido metano selenínico e fen = 1,10-fenantrolina.

	<i>Ln</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>Ln</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>
Complexo	Exp	Exp	Exp	Exp	Teór	Teór	Teór	Teór
[Eu(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄		25,5	2,5	-		25,6	3,0	-
[Tb(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄		25,4	2,5	-		25,5	3,0	-
[Gd(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄		24,0	2,5	-		25,5	3,0	-
[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂	19,9	27,2	3,2	-	19,3	27,4	2,9	-
[Tb(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₄		26,2	3,1	-		26,0	3,2	-
[Gd(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₃		26,4	3,4	-		26,6	3,1	-
[Eu ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₅ Cl]	28,0	5,9	2,4	-	28,7	5,7	2,3	-
[Eu ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₂]		17,1	2,0	2,5		16,9	1,7	2,2
[Tb ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₆ Cl]	29,0	5,2	2,2	-	29,6	5,5	2,5	-
[Tb ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₄]		15,6	2,1	2,4		16,0	2,5	2,1

[Gd₂(AMSe)₅(H₂O)₆Cl]	27,5	5,4	2,5	-	27,9	5,5	2,5	-
[Gd₂(AMSe)₆(fen)(H₂O)₂]		16,6	3,0	2,4		16,8	2,3	2,2
[Eu(ABSeCl)₃(H₂O)₂]	18,0	25,2	1,8	-	17,8	25,2	1,9	-
[Tb(ABSeCl)₃(H₂O)₂]		22,9	2,5	-		22,7	2,1	-
[Gd(ABSeCl)₃(H₂O)₂].(H₂O)		24,1	1,7	-		24,5	2,1	-

4.1.2.2 Ponto Fusão

Os complexos de európio, térbio e gadolínio quando expostos à temperatura foram decompostos, não sendo possível determinar seus pontos de fusão, a Tabela 4 mostra a temperatura de decomposição dos compostos.

Tabela 4 – Temperatura de decomposição dos complexos de európio, térbio e gadolínio.

Complexo	Ponto de decomposição (°C)
[Eu(AndBSe)₂(H₂O)₄]Cl₃.(H₂O)₄	210
[Tb(AndBSe)₂(H₂O)₄]Cl₃.(H₂O)₄	190
[Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl]	160
[Eu₂(AMSe)₆(fen)(H₂O)₂]	190
[Tb₂(AMSe)₆(fen)(H₂O)₂]	150
[Eu(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₂	150
[Tb(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₄	146
[Eu(ABSeCl)₃(H₂O)₂]	191
[Tb(ABSeCl)₃(H₂O)₂]	215
[Gd(ABSeCl)₃(H₂O)₂].(H₂O)	180

4.1.2.3 Espectros de absorção na Região do UV-visível

Os espectros de absorção dos complexos e dos ligantes foram adquiridos na região de 200 a 400 nm, em percurso ótico de 1 cm. Os compostos foram dissolvidos em clorofórmio, com exceção da série AMSe que foi solubilizada em tetrahydrofurano (THF). Na série de complexos com o ligante AndBSe, as curvas de absorção apresentaram comportamento semelhante para os diferentes íons (Fig. 17). Os espectros de absorção eletrônica dos complexos [Eu(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₂, [Tb(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₃, [Gd(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₃ e do ligante ABSe, apresentaram uma banda situada em 262, 259, 267 e 264 nm, respectivamente. A banda

de absorção do ligante nos complexos não apresentou deslocamento significativo com relação à banda de absorção do ligante livre (Fig. 18).

Os compostos da série ABSeCl (Fig. 19) apresentaram uma banda com máximo em 260, 257 e 262 nm referente aos compostos $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ e ao ligante, respectivamente. Estas bandas são resultantes da absorção do ligante. Devido à baixa solubilidade dos complexos não foi possível calcular os coeficientes de extinção molar. Os espectros dos complexos da série AMSe e do ligante mostraram bandas com máximos em 242 nm e 243 nm, respectivamente (Fig. 20).

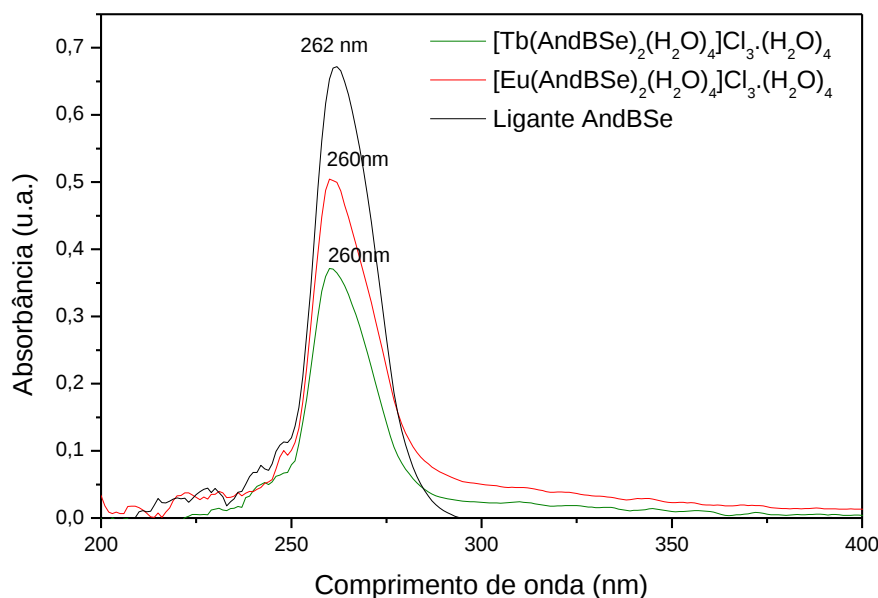


Figura 17 - Espectros de absorção na região do UV-visível do ligante AndBSe e dos complexos $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ e $[\text{Tb}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.

O espectro na região do UV-visível do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ apresentou uma banda larga com máximo em 239 nm (Apêndice). Os espectros de absorção dos complexos das séries AndBSe, ABSe, ABSeCl e AMSe quando comparados aos dos ligantes livres não apresentaram deslocamentos expressivos da banda de absorção, indicando que não houve mudanças significativas na estrutura eletrônica dos ligantes com a coordenação ao íon metálico.

Os espectros dos complexos com os ligantes AMSe e fen, apresentaram uma banda larga com máximos em 263 nm (Fig. 21). Os espectros dos complexos se

assemelha a banda presente no espectro do ligante 1,10-fenantrolina sugerindo que este é o principal responsável pela absorção de energia nos complexos da série AMSe-fen.

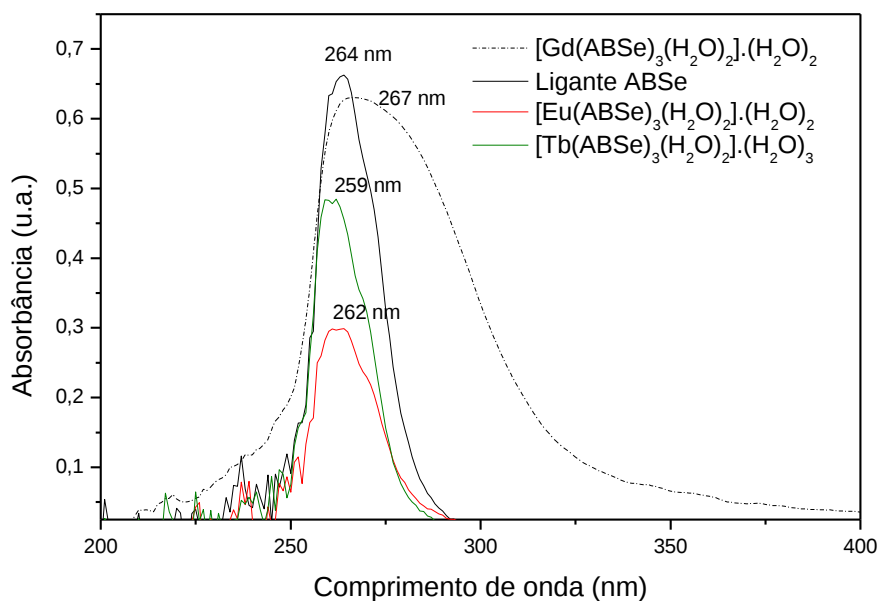


Figura 18 - Espectros de absorção na região do UV-visível do ligante ABSe e dos complexos $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$, $[\text{Tb}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_3$ e $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_3$.

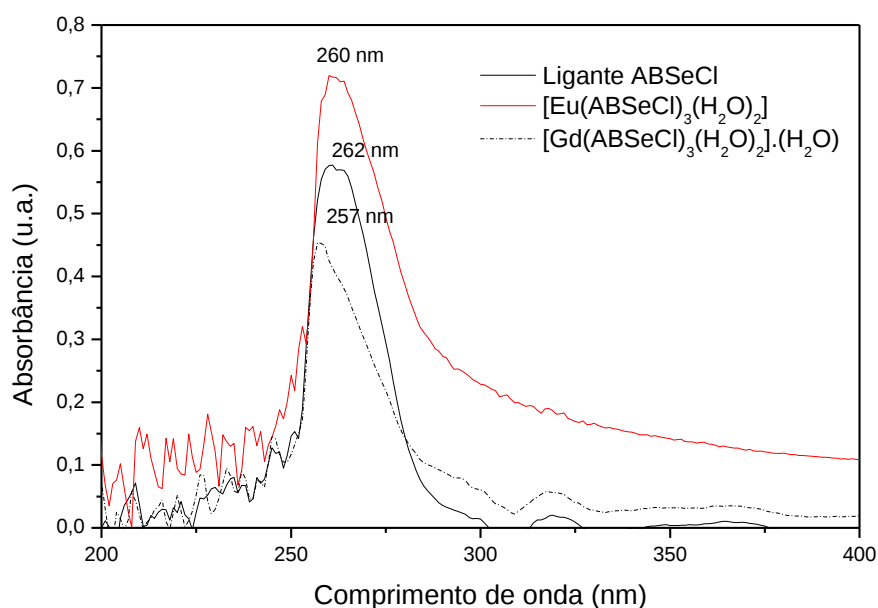


Figura 19 - Espectros de absorção na região do UV-visível do ligante ABSeCl e dos complexos $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})$.

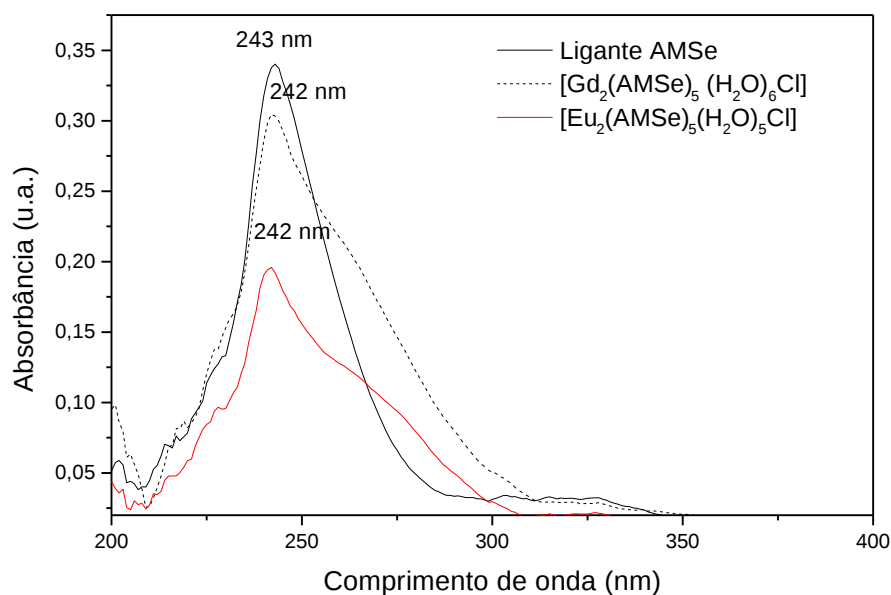


Figura 20 - Espectros de absorção na região do UV-visível do ligante AMSe e dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ e $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$.

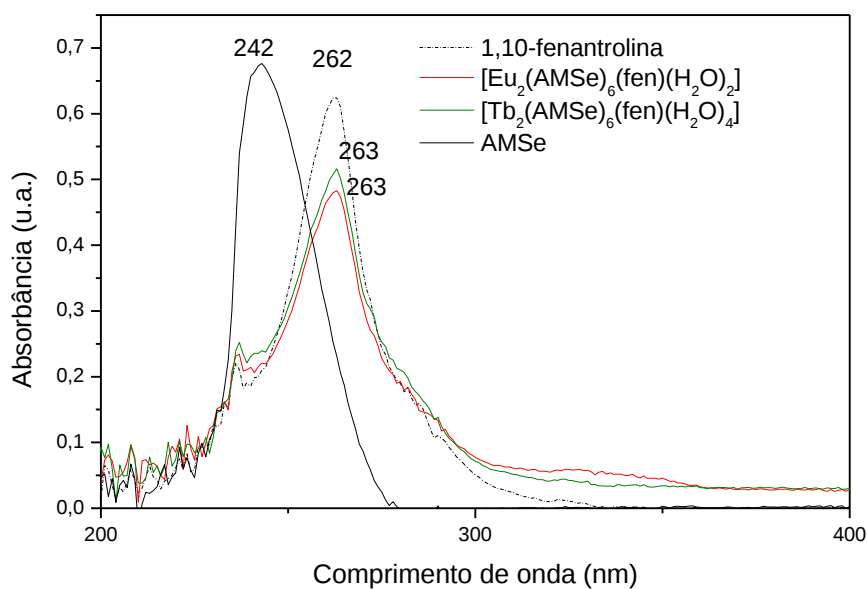


Figura 21 - Espectros de absorção na região do UV-visível dos ligantes AMSe, 1,10-fenantrolina e dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_4]$.

4.1.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Nos espectros de infravermelho, nos detivemos principalmente às regiões dos principais grupos funcionais, tais como, $\text{Se}=\text{O}$ dos ácidos e do anidrido selenínico, $\text{O}-\text{H}$

das moléculas de água e C=N do ligante 1,10-fenantrolina. Os deslocamentos destas bandas foram associados a possíveis centros de coordenação ao íon lantanídeo (Tabela 5).

Tabela 5 – Bandas de absorção características na região do infravermelho dos ligantes livres e dos complexos.

<i>Ligantes / complexos</i>	$\nu(\text{SeOO}^-)$ (cm^{-1})	$\nu(\text{O-H})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C-N})$ (cm^{-1})
Ligante AndBSe	825 / 788 *(F)	-	-
[Eu(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄	805 / 747 *(F)	3300 *(M)	-
[Tb(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄	811 / 747 *(F)	3300 *(M)	-
Ligante ABSe	823 / 788 *(F)	-	-
[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂	807 / 742 *(F)	3350*(M)	-
[Tb(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₃	811 / 745 *(F)	3375 *(M)	-
[Gd(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₃	803 / 742 *(F)	3400 *(M)	-
Ligante ABSeCl	823 / 789 *(F)	-	-
[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂]	813 / 761 *(F)	3384 *(M)	-
[Gd(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O)	816 / 764 *(F)	3366 *(M)	-
Ligante AMSe	818 / 797 *(F)	-	-
[Eu ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₅ Cl]	801 / 745 *(F)	3412 *(F)	-
[Eu ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₂]	796 / 750 *(F)	3417 *(F)	1250 *(Fr)
[Tb ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₄]	792 / 756 *(F)	3434 *(F)	1250 *(Fr)
[Gd ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₆ Cl]	802 / 749 *(F)	3430 *(F)	-
[Gd ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₂]	794 / 762 *(F)	3396 *(M)	1230 *(Fr)

* F = Forte; M = Média e Fr = Fraca.

As Figs. 22-25 mostram os espectros de infravermelho dos complexos de európio com seus respectivos ligantes. As bandas de estiramento, assimétrico ($\nu_{\text{ass}} = 820 \text{ cm}^{-1}$) e simétrico ($\nu_s = 790 \text{ cm}^{-1}$) do grupo SeOO^- [2] no ligante livre, encontram-se deslocadas para frequências menores nos complexos, sugerindo que o íon lantanídeo está coordenado ao ligante através dos oxigênios dos seleninatos. Estes deslocamentos para menores comprimentos de onda quando comparado aos estiramentos no ligante

livre sugerem que o íon seleninato está bidentado. Além disso, as pequenas diferenças observadas entre os modos simétrico e antissimétrico ($35\text{-}70\text{ cm}^{-1}$) do grupo SeOO^- são mais um indicativo deste modo de coordenação [3].

Dentre as bandas características de água estão os estiramentos assimétrico ($\nu_{\text{ass}} = 3550\text{ cm}^{-1}$) e simétrico ($\nu_s = 3200\text{ cm}^{-1}$). Todos os espectros dos complexos apresentaram bandas na região entre $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ indicando a presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos íons lantanídeos, concordando com as fórmulas mínimas propostas. As frequências observadas nos espectros dos ligantes e dos complexos encontram-se na Tabela 5. Os espectros dos complexos de térbio e gadolínio estão no Apêndice 1.

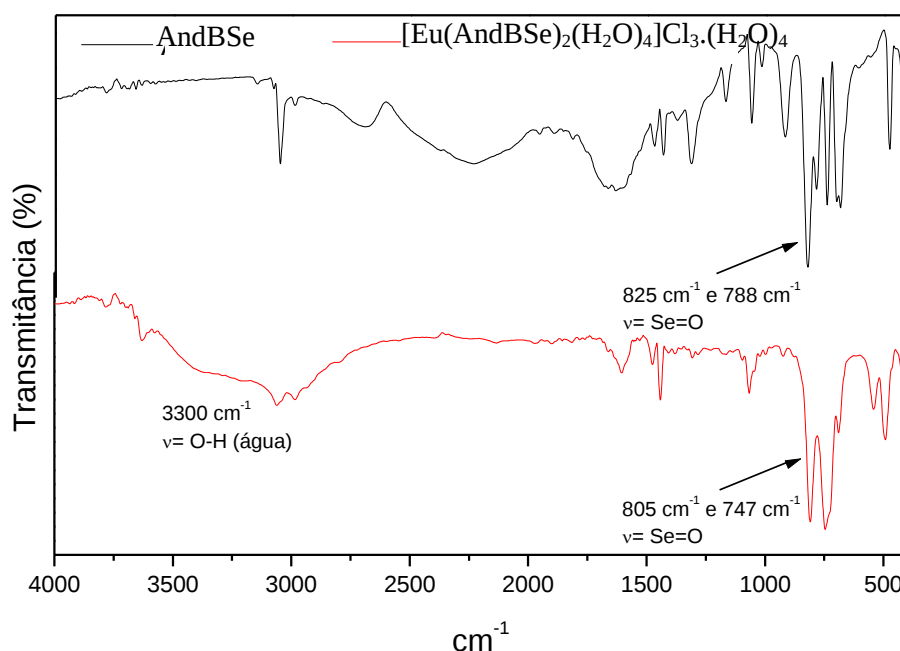


Figura 22 - Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.

Os espectros na região do infravermelho dos complexos da série AMSe-fen além das bandas citadas anteriormente apresentaram também uma banda em torno de 1419 cm^{-1} , referente a ligação $\text{C}=\text{N}$ do ligante 1,10-fenantrolina, confirmando a inserção deste ligante na primeira esfera de coordenação do complexo (Fig. 26).

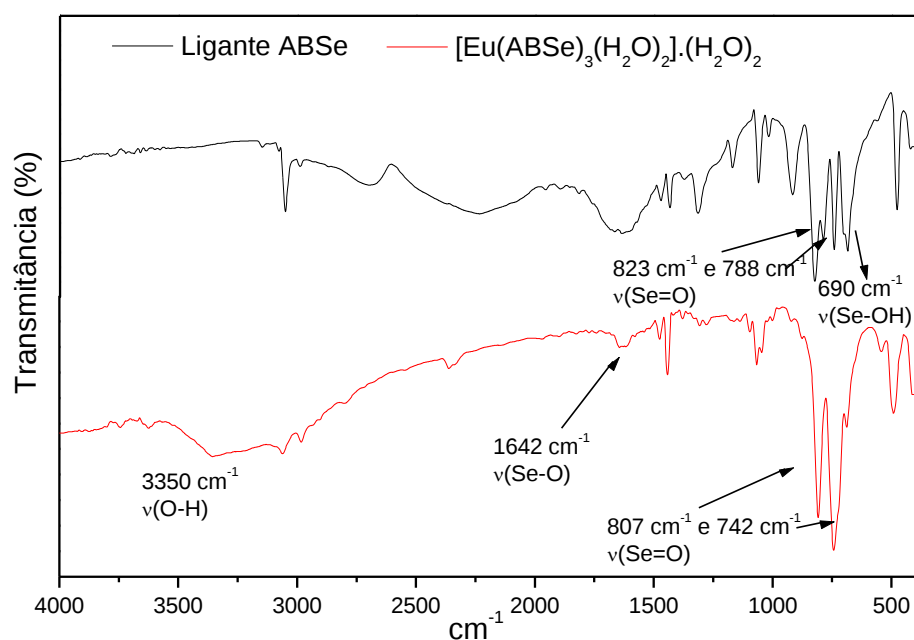


Figura 23 - Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.

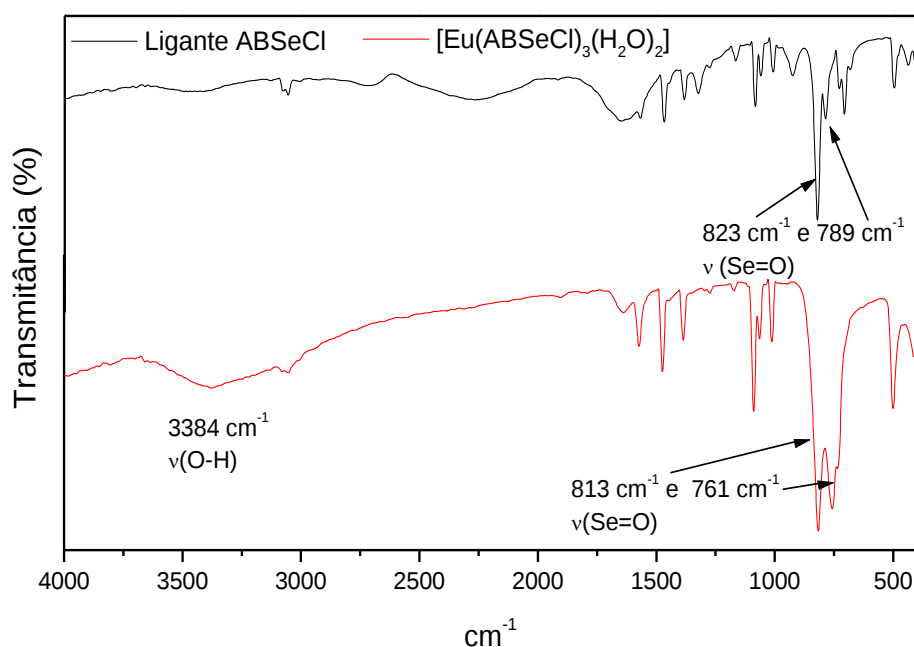


Figura 24 - Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

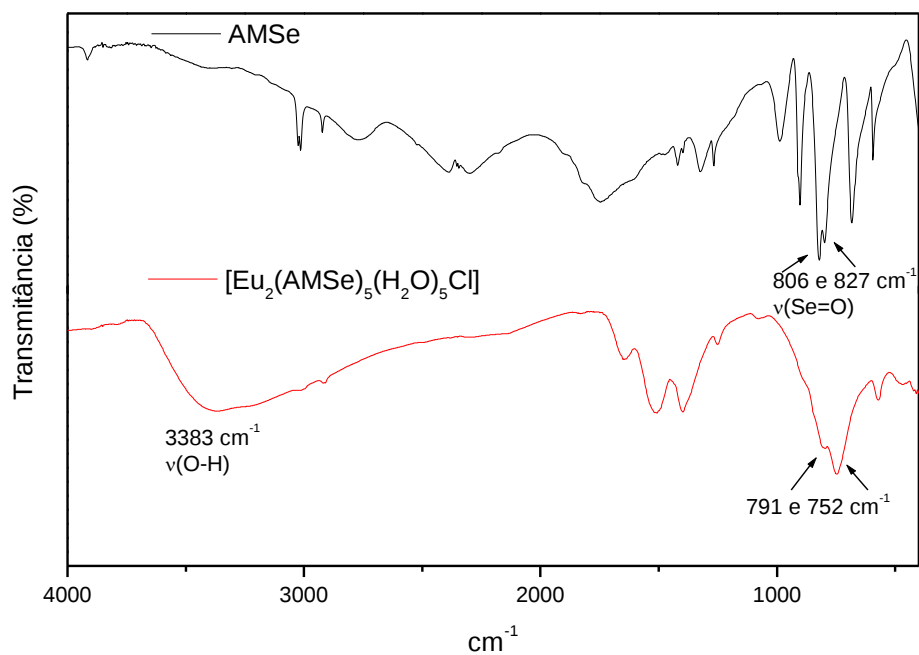


Figura 25 - Espectros de infravermelho do ligante AMSe e do complexo [Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl].

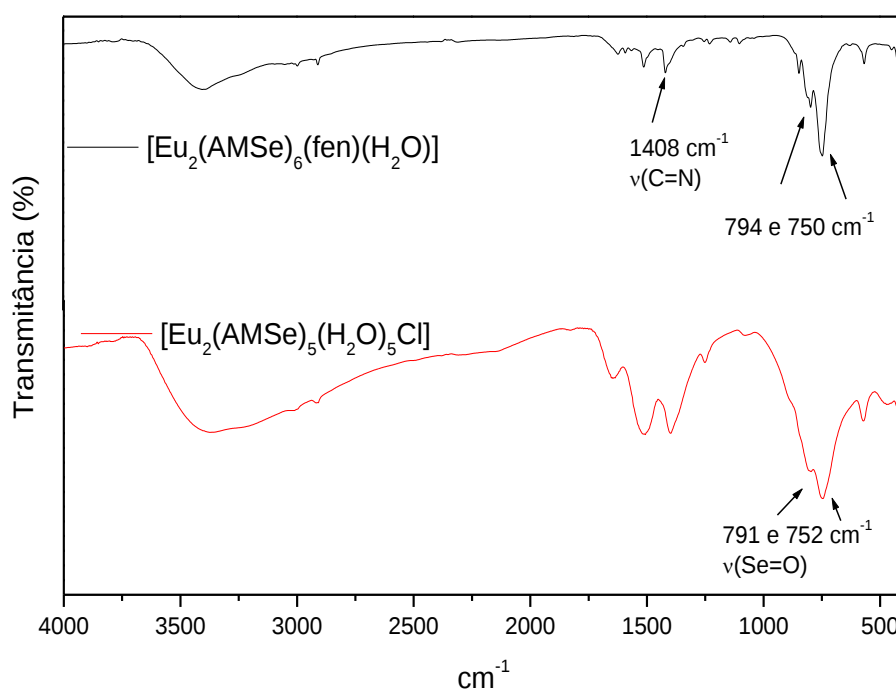


Figura 26 - Espectros de infravermelho do complexo [Eu₂(AMSe)₆(fen)(H₂O)₂] e [Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl].

4.1.3 Estudo de Fotoluminescência

4.1.3.1 Espectros de Excitação

i) Complexos de Európio

Os espectros de excitação dos complexos de európio foram obtidos a temperatura de 298 K, varrendo-se a região de 200 a 400 nm, com emissão monitorada na transição mais intensa, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), para as amostras no estado sólido. O espectro do composto $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ apresentou duas bandas, a banda de menor intensidade com máximo em 298 nm está associada à excitação do ligante, enquanto que a de maior intensidade em 394 nm é referente à excitação do 7F_0 para o 5L_6 do íon európio (Fig. 27). A excitação é máxima quando feita em um estado situado no íon európio, indicando que o anidrido benzenoselenínico não é um sensibilizador muito eficiente para este íon.

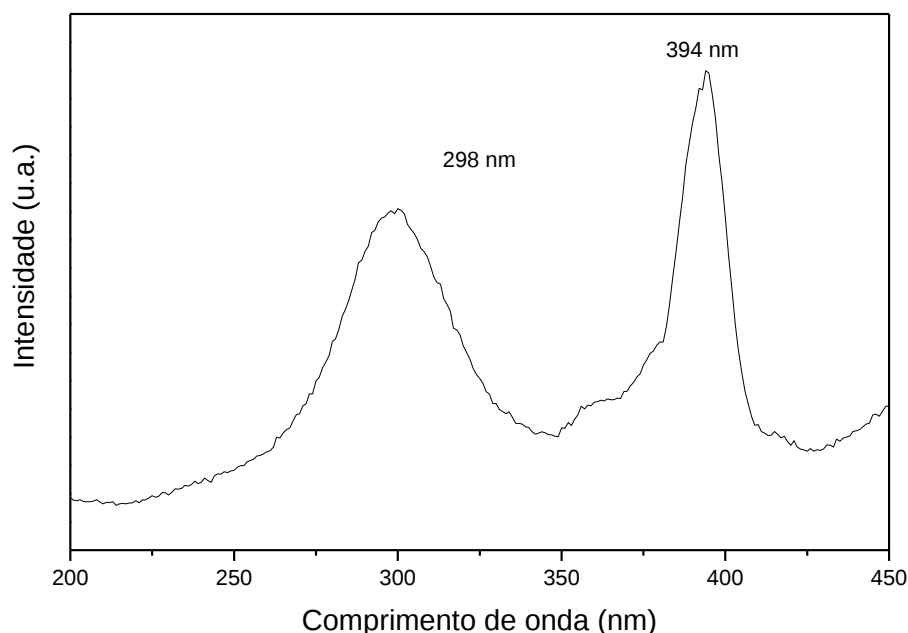


Figura 27 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.

Os espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (Fig. 28-a) e $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ (Fig. 30-a) apresentaram uma banda com máximos em 395 e 393 nm, respectivamente. Os máximos de excitação em cada espectro estão associados à

excitação do 5L_6 do íon európio e as bandas dos ligantes podem ser observadas na região de 225 a 350 nm (Figs. 28-b e 30-b).

O espectro de excitação do complexo $[Eu(ABSeCl)_3(H_2O)_2]$ apresenta quatro bandas. As localizadas na região acima de 350 nm são referentes à excitação direta do íon európio, sendo observadas transições intraconfiguracionais a partir do estado 7F_0 para os estados excitados 5G_6 (360 nm), 5G_2 (380 nm) e 5L_6 (394 nm). A banda larga centrada próximo a 330 nm é atribuída à excitação do ligante ABSeCl (Fig. 29).

No complexo com os ligantes AMSe-fen o espectro de excitação apresentou uma banda larga com máximo em torno de 344 nm, referente a excitação da 1,10-fenantrolina que superpõem a banda do ligante AMSe que possui baixíssima intensidade (Fig. 31). Confirmando como citado anteriormente que nestes complexos os estados do ligante fen são os responsáveis pela excitação do íon európio. As bandas referentes à excitação direta do íon aparecem, porém com menor intensidade neste complexo.

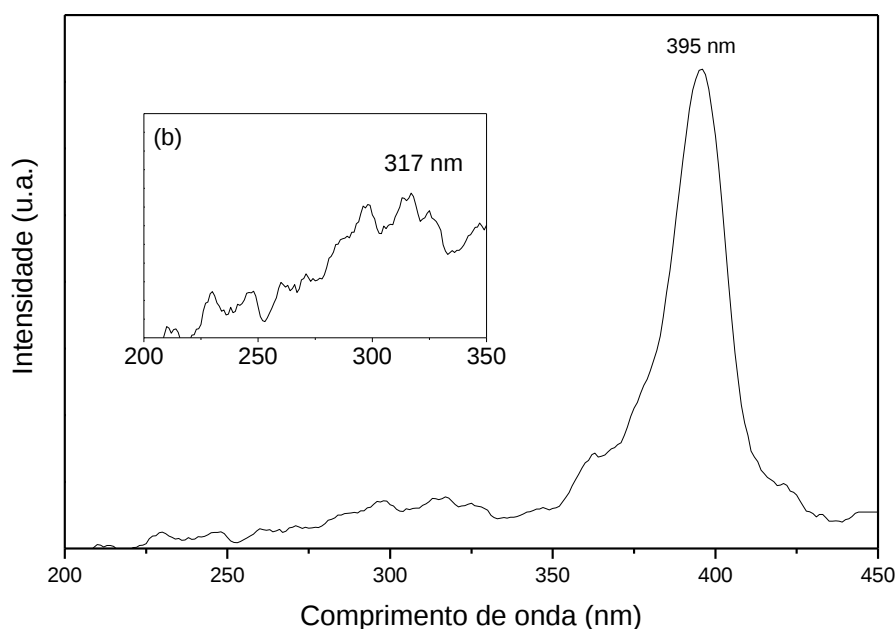


Figura 28 – (a) Espectro de excitação do complexo $[Eu(ABSe)_3(H_2O)_2].(H_2O)_2$ e (b) banda de excitação do ligante ABSe no complexo $[Eu(ABSe)_3(H_2O)_2].(H_2O)_2$ a 298 K.

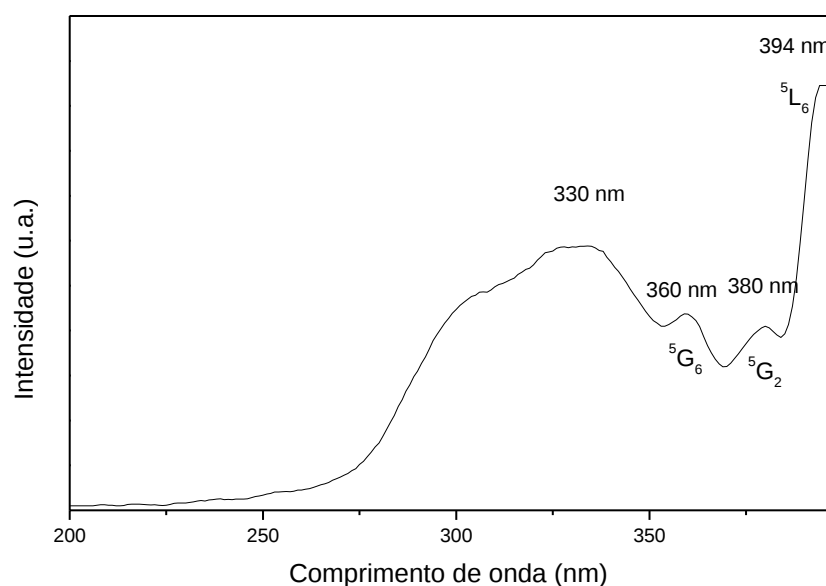


Figura 29 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K.

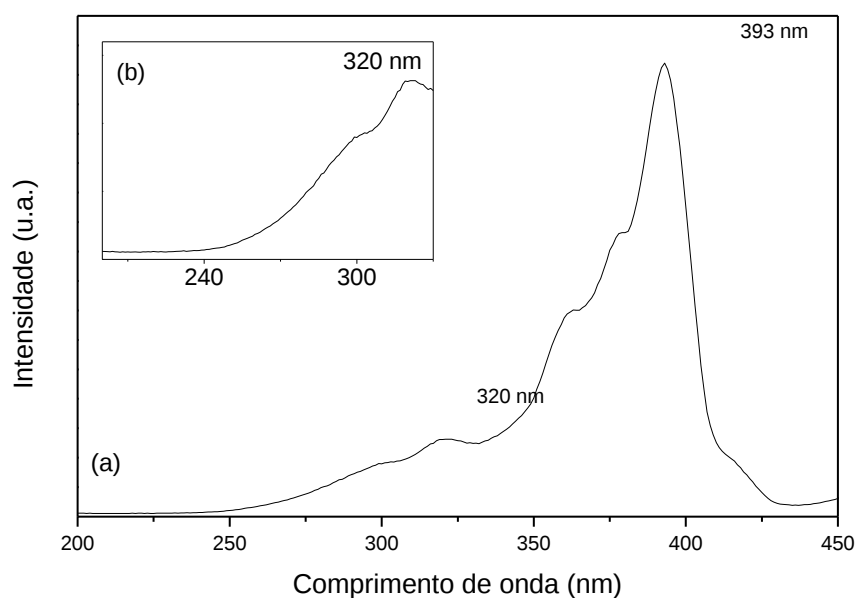


Figura 30 – (a) Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ e (b) banda de excitação do ligante AMSe no complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ a 298 K.

Os máximos obtidos nos espectros de excitação de cada complexo foram usados para monitorar a excitação dos espectros de emissão.

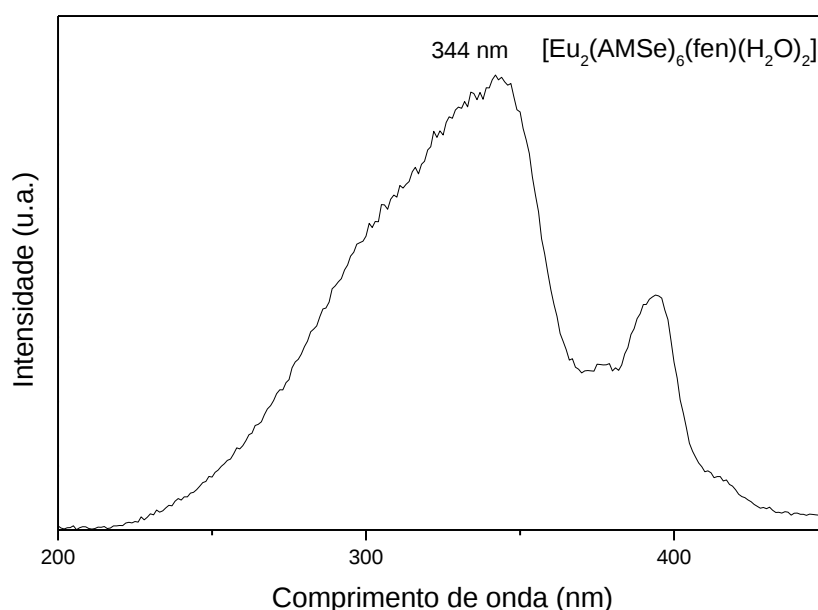


Figura 31 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K.

ii) Complexos de Térbio

Os complexos de térbio foram excitados na região de 200 a 400 nm, a temperatura de 298 K, com emissão monitorada em 540 nm referente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, com amostras no estado sólido.

O espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ apresentou duas bandas com máximos em 315 e 373 nm (Fig. 32). A Fig. 33 mostra o espectro do complexo $[\text{Tb}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ que possui uma banda com máximo em 374 nm. O complexo $[\text{Tb}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ quando excitado apresentou uma banda larga com máximo em 340 nm, referente a excitação do ligante (Fig. 34).

O espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ (Fig. 35) apresentou uma banda com máximo em 369 nm ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$), além desta banda observamos uma banda em torno de 310 nm referente a excitação do ligante. Nos complexos com os ligantes AndBSe e ABSe os máximos de excitação são devido a transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ do íon térbio. O espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_4]$, Fig. 36, apresentou uma banda com máximo em 347 nm que é atribuída a excitação de estados situados no ligante 1,10-fenantrolina, uma vez que a banda de excitação do ligante AMSe é de baixa intensidade como mostrado na Fig. 35.

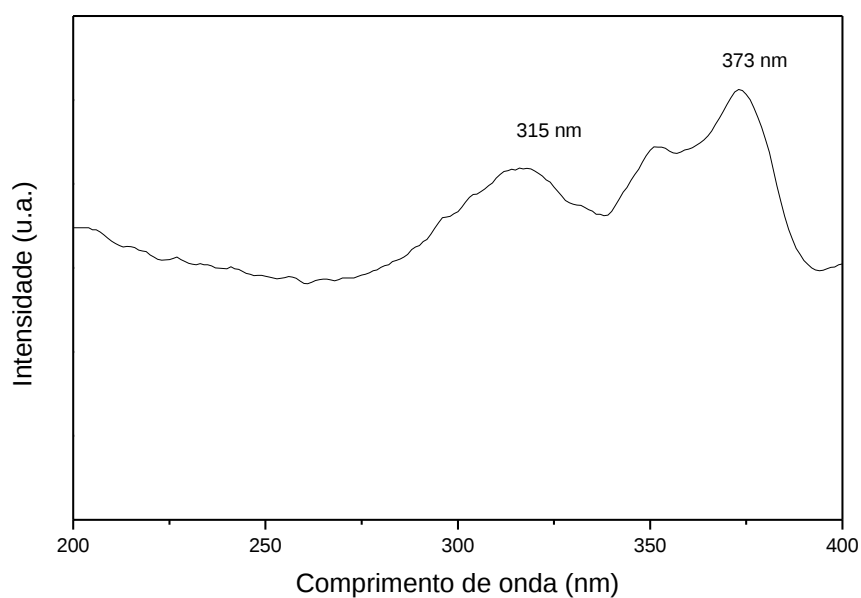


Figura 32 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ a 298 K.

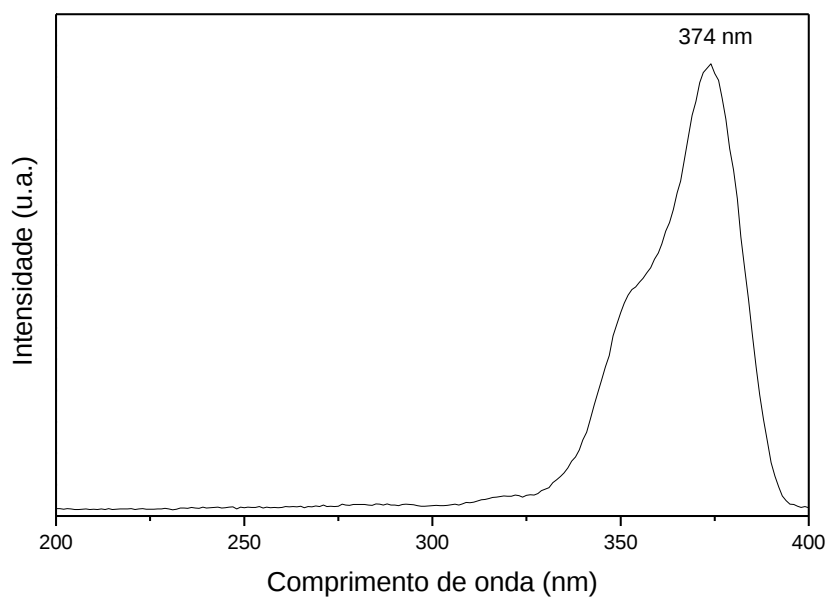


Figura 33 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ a 298 K.

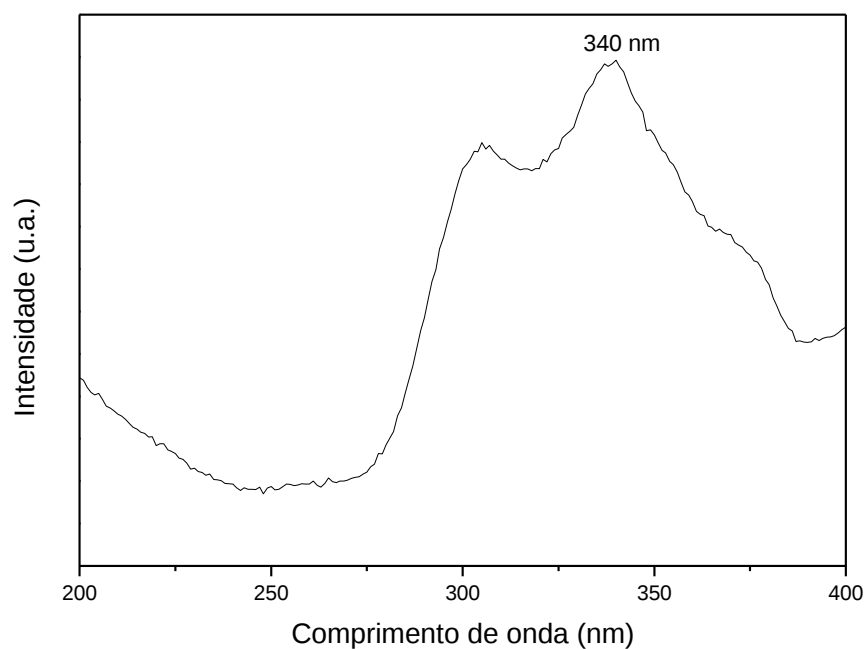


Figura 34— Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K.

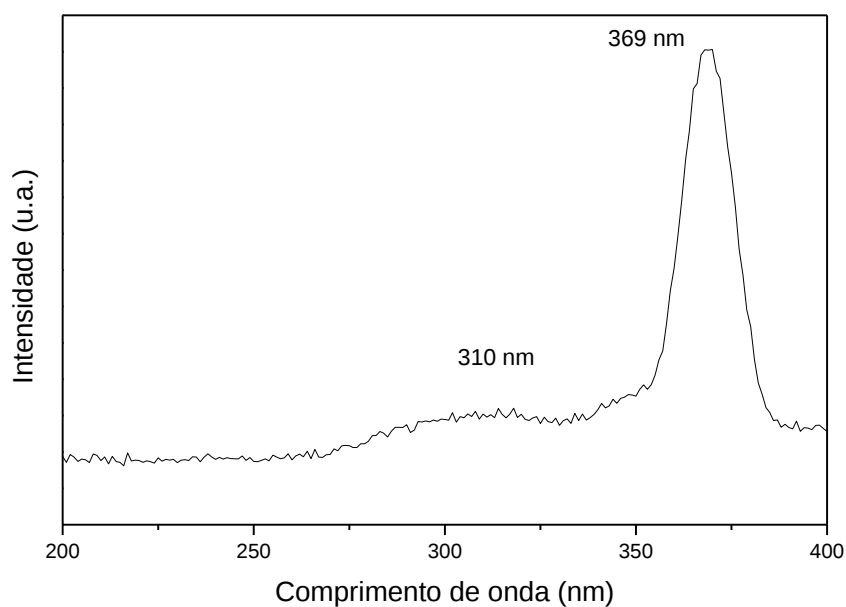


Figura 35 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 298 K.

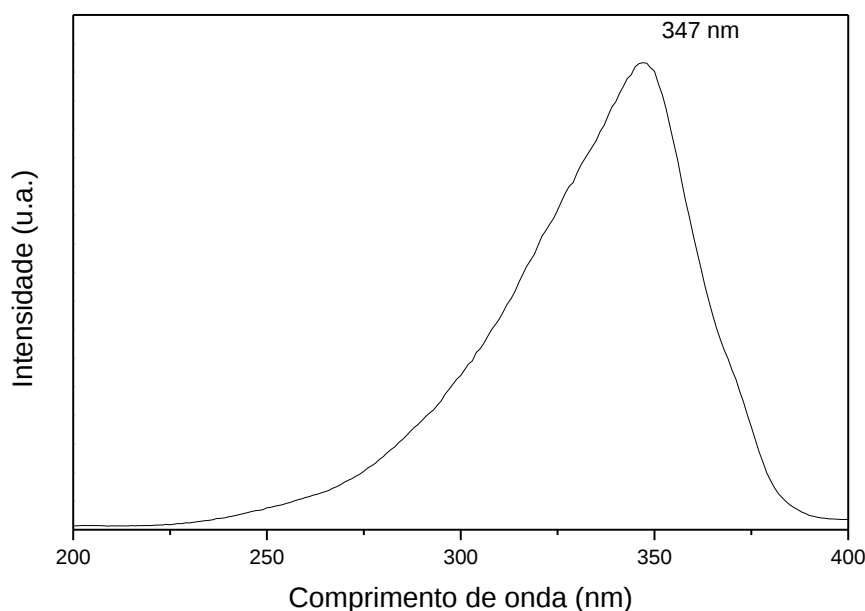


Figura 36 – Espectro de excitação do complexo $[Tb_2(AMSe)_6(fen)(H_2O)_4]$ a 298 K.

iii) Complexos de Gadolínio

Os complexos de gadolínio tiveram seus espectros de excitação obtidos na região de 200 a 400 nm, à temperatura de 77 K (nitrogênio líquido), com as amostras no estado sólido. Na determinação dos máximos de excitação nos complexos de gadolínio foram monitoradas três regiões do espectro visível, sendo elas, vermelho (620 nm), verde (540 nm) e azul (480 nm). A região de emissão do ligante a ser monitorada é determinada onde a excitação for máxima.

A Fig. 37 apresenta o espectro de excitação do complexo $[Gd(ABSe)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_3$, com emissão monitorada em 466 nm. Observa-se uma banda com máximo em 362 nm que é atribuída à excitação do ligante. O espectro do complexo $[Gd(ABSeCl)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ com emissão monitorada em 432 nm (Fig. 38) apresentou uma banda com máximo em 331 nm. Nos espectros de excitação, citados acima, acredita-se que a segunda banda pode estar relacionada ao início da fosforescência do ligante, uma vez que seus máximos de emissão são próximos de 400 nm. No espectro de excitação do complexo $[Gd_2(AMSe)_5(H_2O)_6Cl]$ obtido com emissão monitorada em 420 nm, observamos uma banda com baixa intensidade em torno de 250 a 300 nm (Fig. 39).

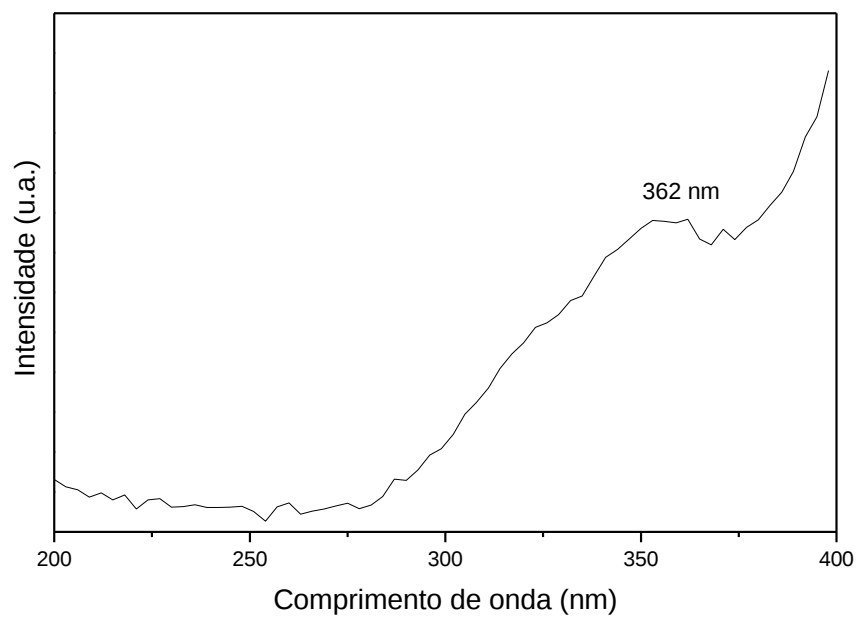


Figura 37 – Espectro de excitação do complexo $[Gd(ABSe)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_3$ a 77 K.

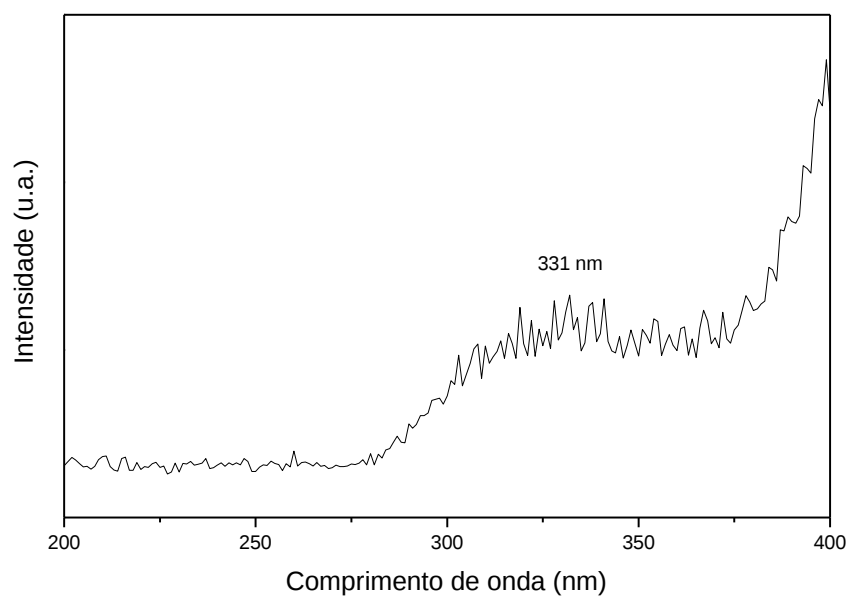


Figura 38 – Espectro de excitação do complexo $[Gd(ABSeCl)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ a 77 K.

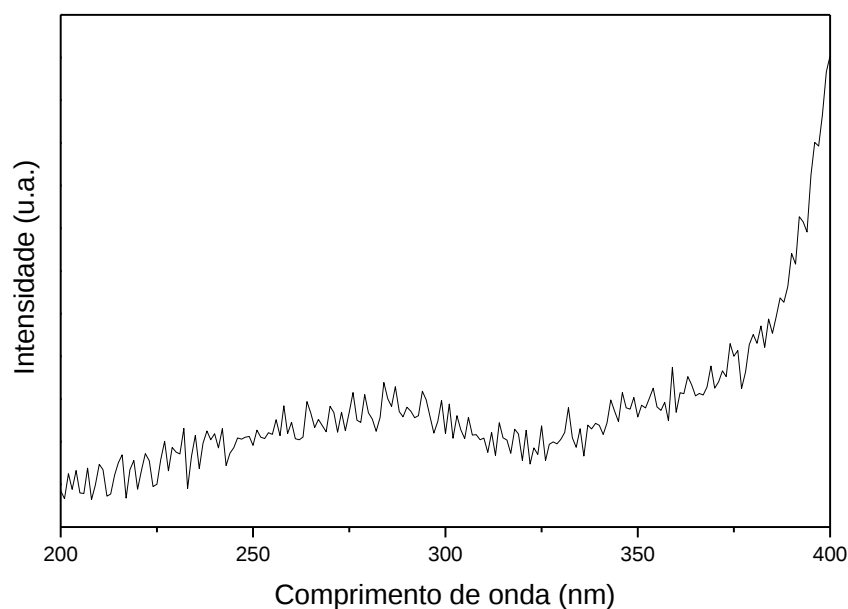


Figura 39 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 77 K.

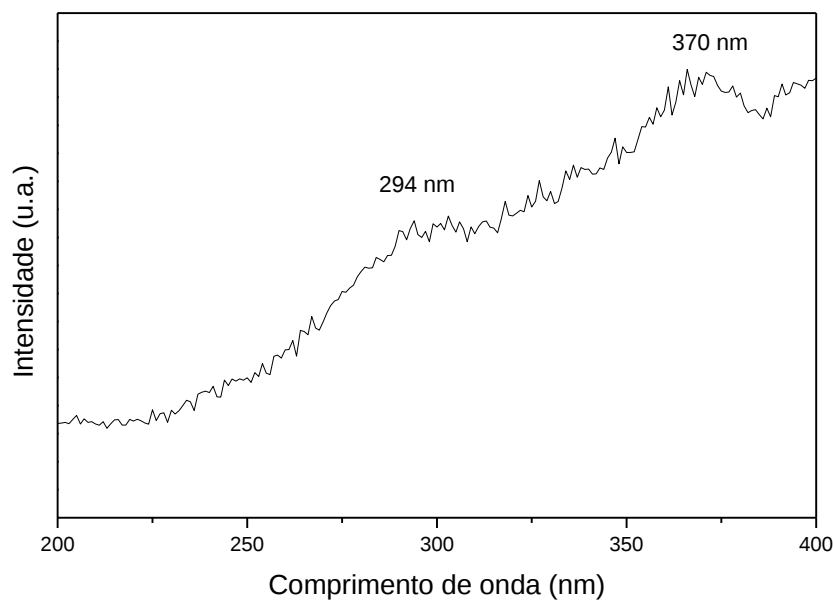


Figura 40 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K.

A Fig. 40 mostra o espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido com emissão monitorada em 480 nm, observamos duas bandas com máximos em 294 e 370 nm referentes a excitação provavelmente de estados situados na 1,10-fenantrolina, haja visto que a banda de excitação do ligante AMSe no complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ é de baixa intensidade. Os máximos de

excitação foram usados para obtenção dos espectros de fosforescência dos ligantes, uma vez, que não é possível observar emissão do íon gadolínio, devido à posição do seu nível emissor, que apresenta energia em torno de 30200 cm^{-1} . A maioria dos ligantes orgânicos possui seus primeiros estados tripletos com energia inferiores ao primeiro estado excitado deste íon.

4.1.3.2 Espectros de Emissão

i) Complexos de Európio

Os espectros de emissão dos complexos de európio com os ligantes AndBSe, ABSe, ABSeCl, e AMSe foram registrados na região de 570 a 720 nm, com amostras no estado sólido, sob excitação em 394 nm, na temperatura de 298 K.

Todos os complexos apresentaram as transições características do íon európio (Figs. 41 a 45). Em todos os espectros de emissão obtidos a 298 K observamos a banda de emissão do ligante, indicando que o processo de transferência de energia não é totalmente eficiente, exceto para o complexo com o ligante AMSe. Nos espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ não foi possível observar os desdobramentos dos diferentes níveis de energia, indicando que pode haver mais de um sítio de simetria ou que se trata de um material amorfo. A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica que o íon európio nos complexos está em um ambiente com simetria (C_s , C_n ou C_{nv}). Quando comparamos os espectros de emissão dos complexos com os ligantes ABSeCl, ABSe e AMSe observamos uma variação da intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ confirmando que estamos variando o ambiente químico em torno do íon (Fig. 46). A intensidade anormal da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, que chega a ser mais intensa que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (dipolo magnético), observada nos espectros de emissão dos complexos de európio sem o ligante 1,10-fenantrolina pode estar associada a um poliedro de coordenação levemente distorcido e próximo de uma geometria com centro de inversão [4].

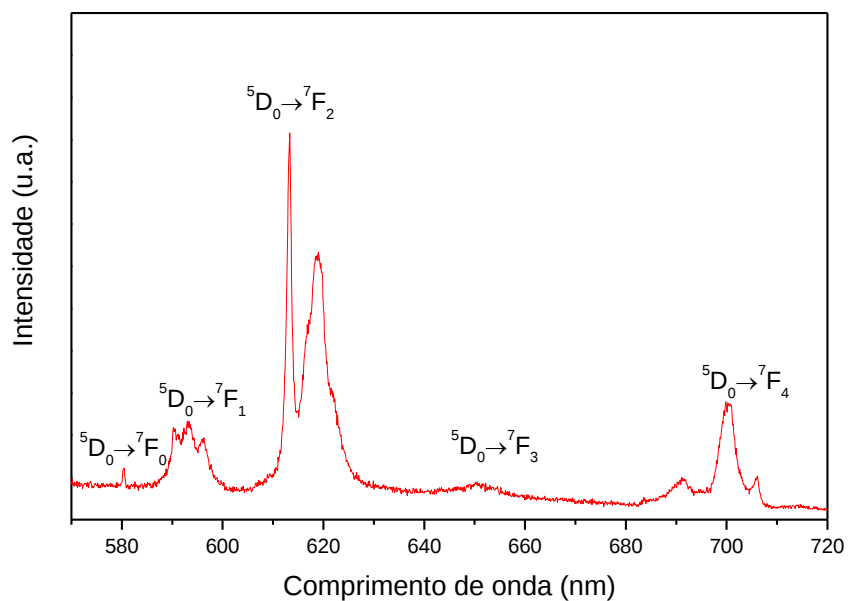


Figura 41 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ a 298 K, excitado em 394 nm.

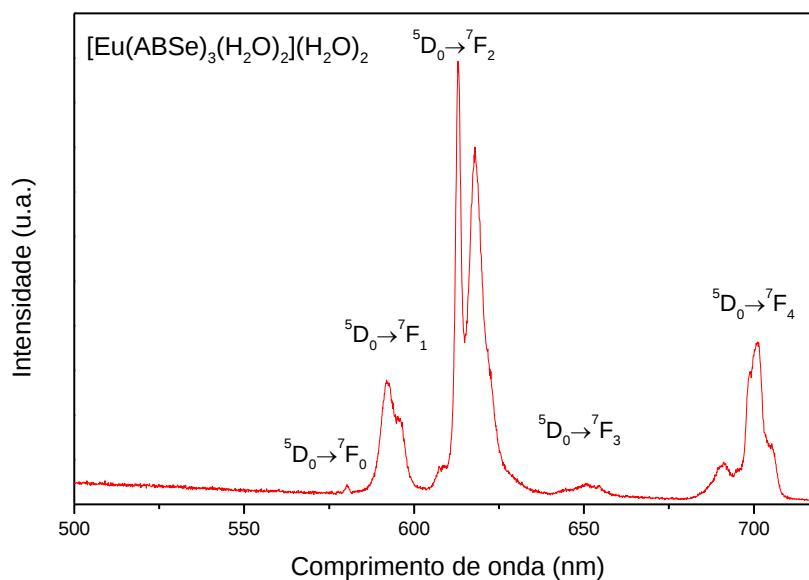


Figura 42 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ a 298 K, excitado em 394 nm.

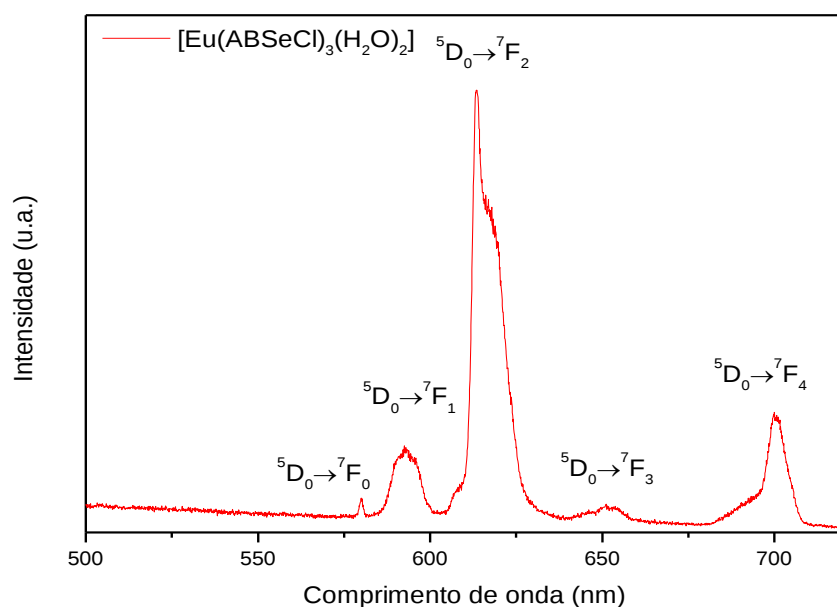


Figura 43 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K, excitado em 394 nm.

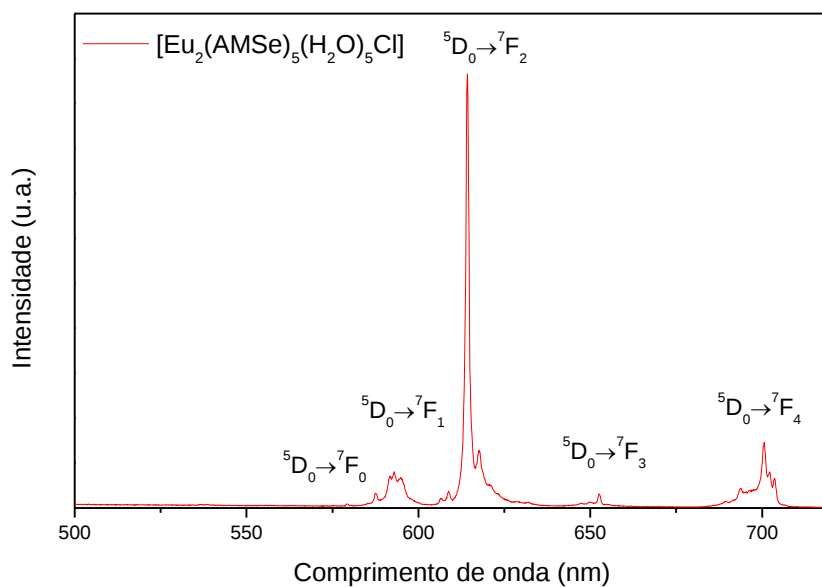


Figura 44 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ a 298 K, excitado em 394 nm.

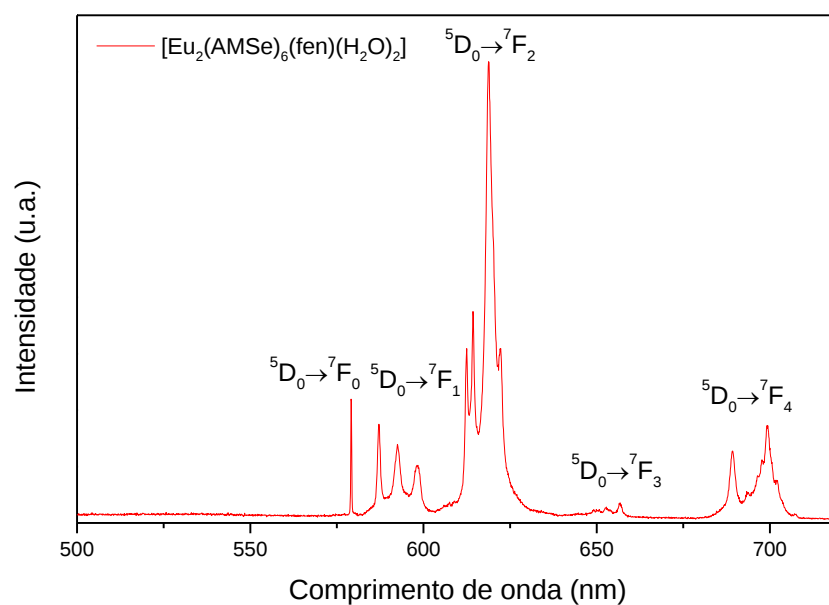


Figura 45 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K, excitado em 344 nm.

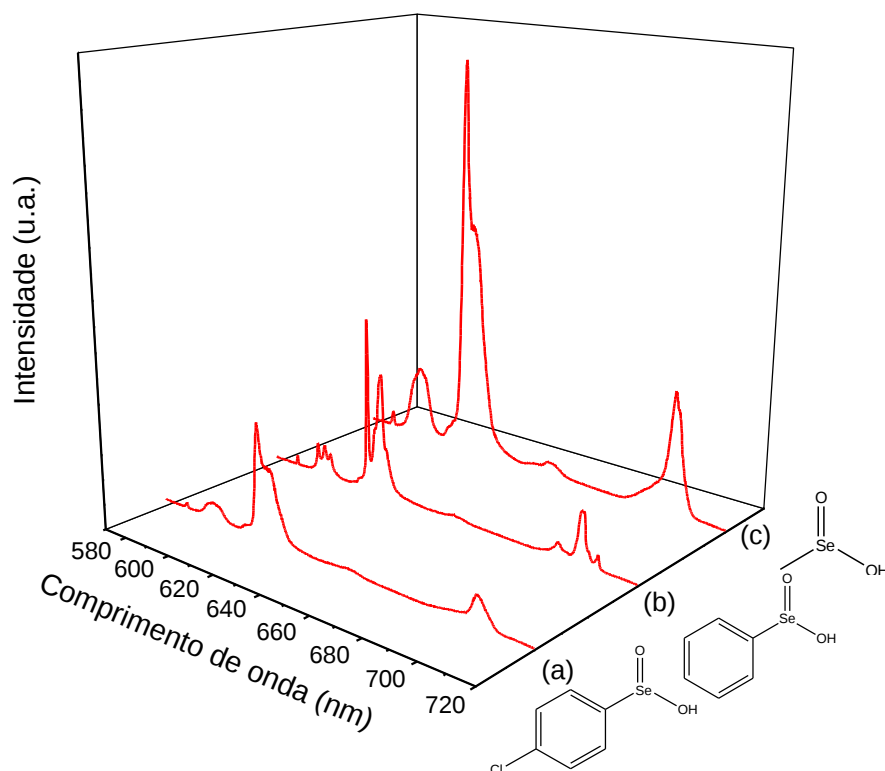


Figura 46 – Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (c) $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ a 298 K, excitado em 394 nm.

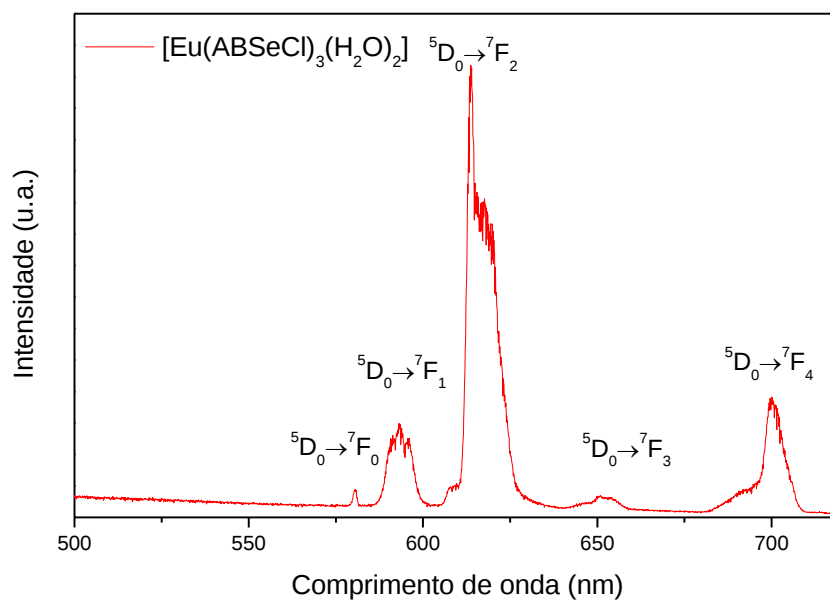


Figura 47 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K, excitado em 394 nm.

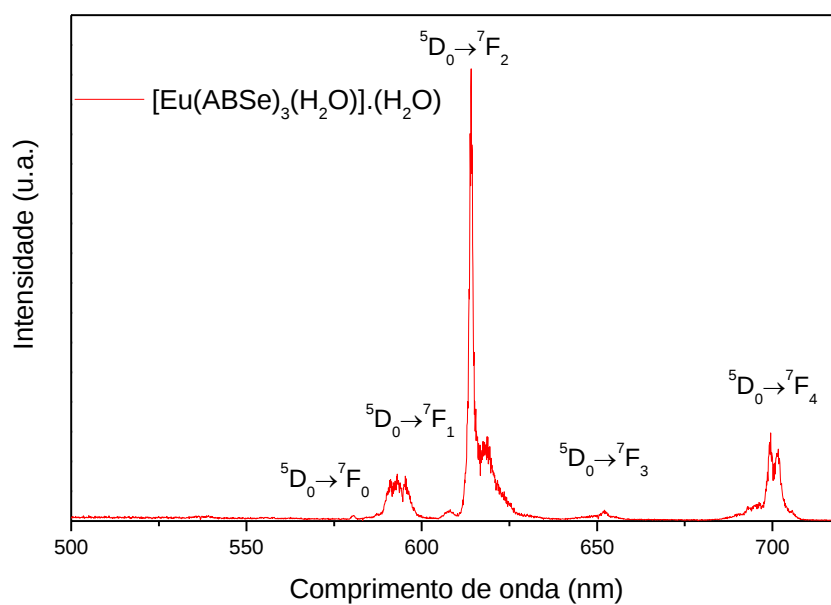


Figura 48 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$ a 77 K, excitado em 394 nm.

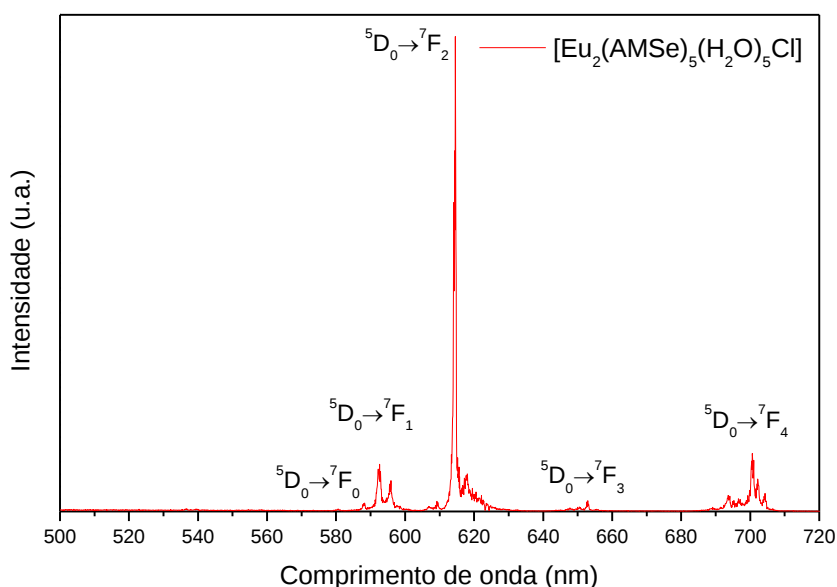


Figura 49 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ a 77 K, excitado em 394 nm.

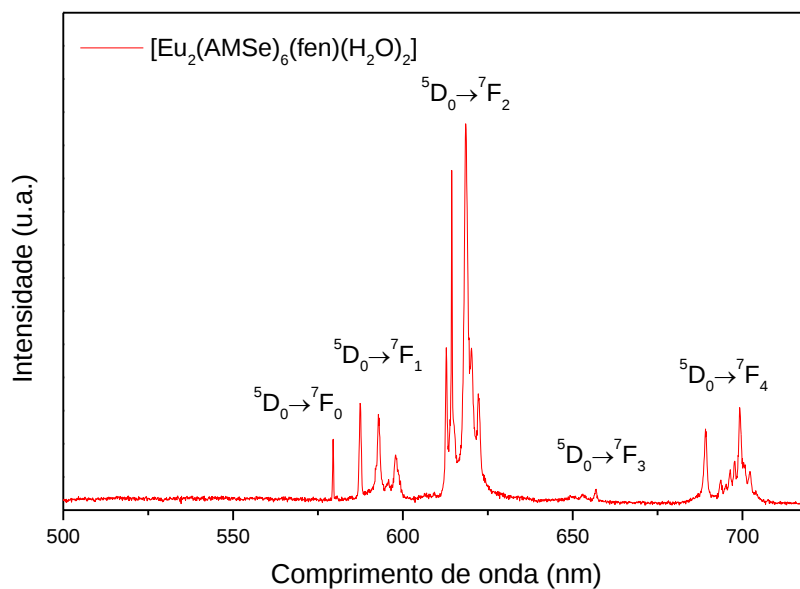


Figura 50 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K, excitado em 344 nm.

As Figs. 47 a 50 apresentam os espectros de emissão dos complexos de európio das séries ABSeCl, ABSe, AMSe e AMSe-fen, respectivamente, obtidos a 77 K. Não observamos melhoras com relação a resolução do número de linhas das transições nos espectros. Os espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ realizados a 77 K apresentaram

um número de linhas maior que $2J+1$, com relação a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, confirmando a presença de isômeros como mencionado anteriormente [5].

ii) Complexos de Térbio

Os espectros de emissão dos complexos de térbio foram obtidos varrendo-se a região de 450 a 700 nm, para amostras sólidas, a 298 K, com excitação em 370 nm para todos os complexos, com exceção do complexo $[Tb_2(AMSe)_6(fen)(H_2O)_4]$ que foi excitado com comprimento de onda igual a 347 nm. As Figs. 51 a 54 apresentam os espectros dos complexos $[Tb(AndBSe)_2(H_2O)_4]Cl_3 \cdot (H_2O)_4$, $[Tb(ABSe)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_3$, $[Tb_2(AMSe)_5(H_2O)_6Cl]$ e $[Tb_2(AMSe)_6(fen)(H_2O)_4]$, respectivamente, todos os compostos exibiram as transições características do íon térbio. Nos espectros mostrados nas Figs. 51b-54b é possível observar claramente a emissão do ligante indicando que a transferência de energia do ligante para o metal não ocorre eficientemente.

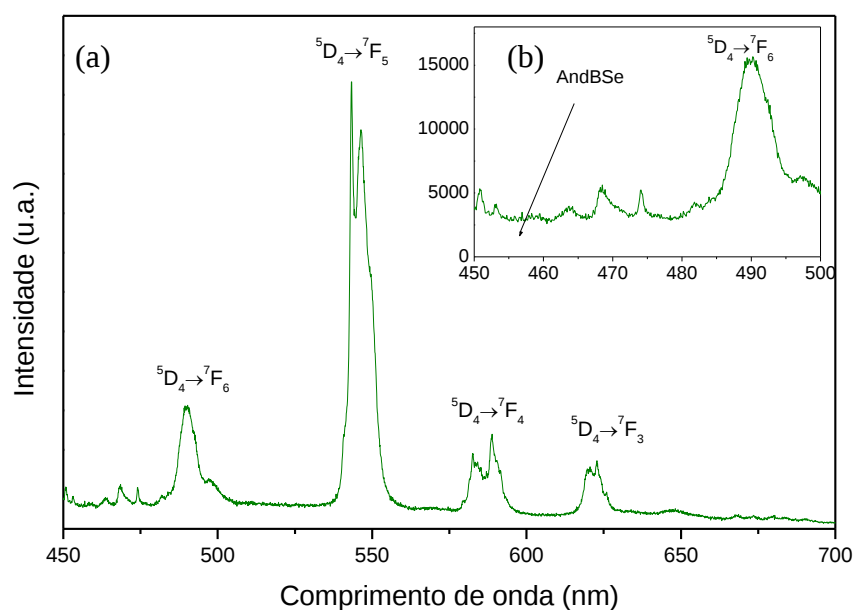


Figura 51 – (a) Espectro de emissão do complexo $[Tb(AndBSe)_2(H_2O)_4]Cl_3 \cdot (H_2O)_4$ a 298 K (b) ampliação da região da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ mostrando a emissão por parte do ligante.

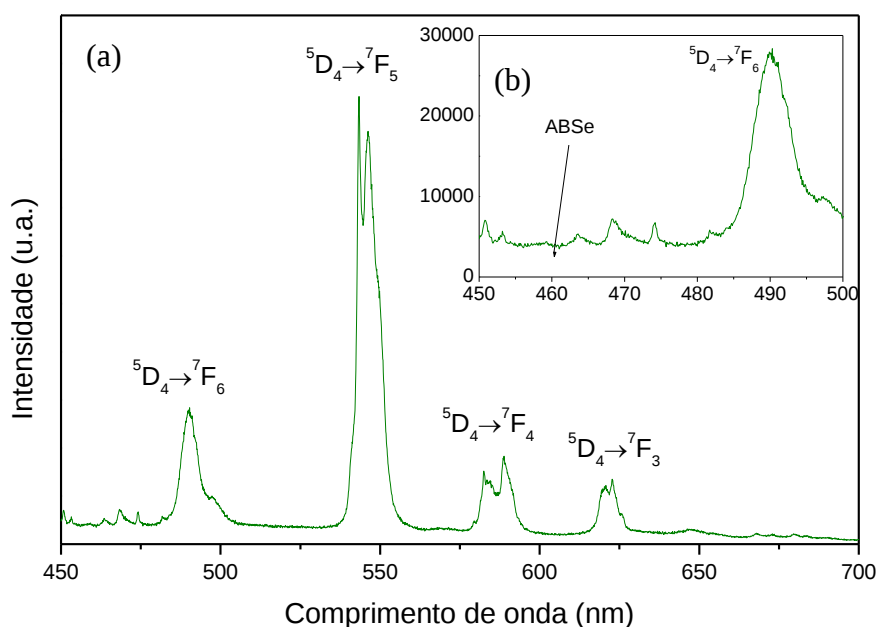


Figura 52 – (a) Espectro de emissão do complexo $[Tb(ABSe)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_3$ a 298 K (b) ampliação da região da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ mostrando a emissão por parte do ligante.

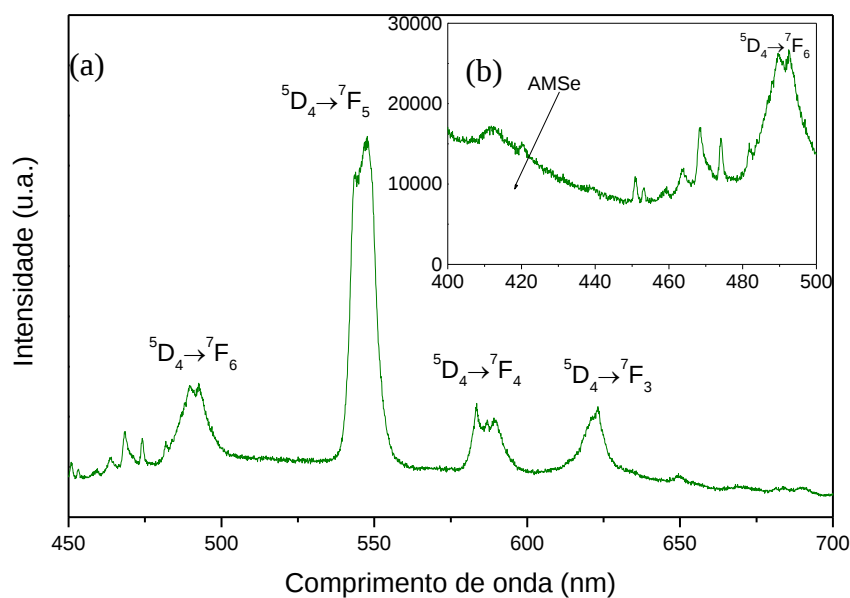


Figura 53 – (a) Espectro de emissão do complexo $[Tb_2(AMSe)_5(H_2O)_6Cl]$ a 298 K (b) ampliação da região da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ mostrando a emissão por parte do ligante.

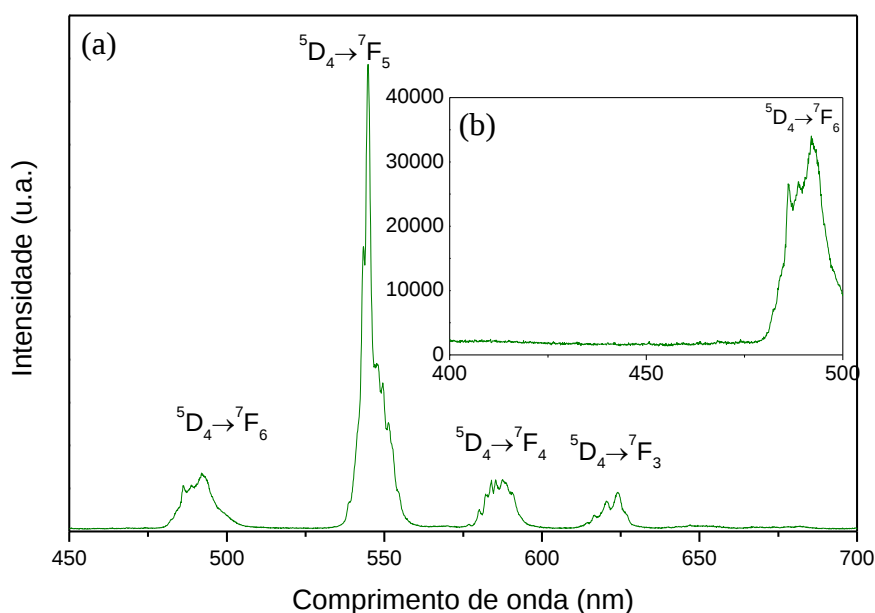


Figura 54 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_4]$ a 298 K (b) ampliação da região da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ mostrando a emissão por parte do ligante.

iii) Complexos de Gadolínio (fosforescência)

Os espectros de emissão dos complexos com íons Gd^{3+} foram obtidos a 77 K, varrendo-se a região de 400 a 700 nm, com as amostras sólidas. Esses espectros foram utilizados para obter informações do nível eletrônico do ligante responsável pelo processo de transferência de energia; uma vez, que este íon em geral tem seu primeiro estado excitado com energia acima dos estados eletrônicos dos ligantes [6].

Os complexos $[\text{Gd}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ apresentaram em seus espectros uma banda larga relativa a emissão do ligante (Figs. 55, 56, 58 e 60), cujos os seus baricentros estão em 454, 495, 487 e 465 nm, respectivamente. Os estados eletrônicos dos ligantes estão localizados acima dos estados emissores dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , estes resultados estão de acordo com a emissão observada nos espectros de emissão destes íons. Verificamos que todos os ligantes possuem uma emissão que se estende ao longo da região do vermelho do espectro eletromagnético, o que pode ter contribuído para os baixos rendimentos quânticos de emissão observados para os complexos de európio. A banda de emissão larga favorece o processo de retro-transferência aumentando a emissão por parte do ligante e a perda de energia na forma não-radiativa, como observado nos espectros de emissão dos complexos com os íons európio e térbio.

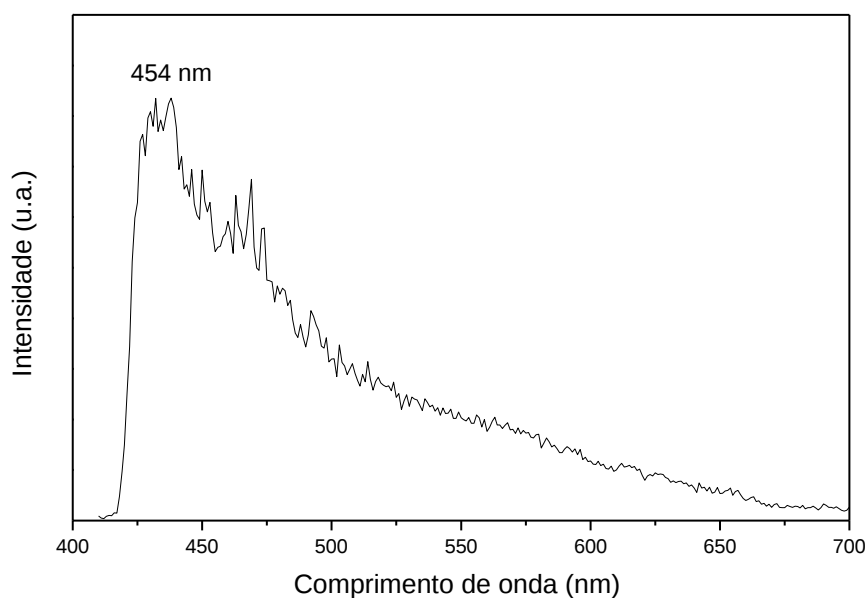


Figura 55 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ a 77 K excitado 391 nm.

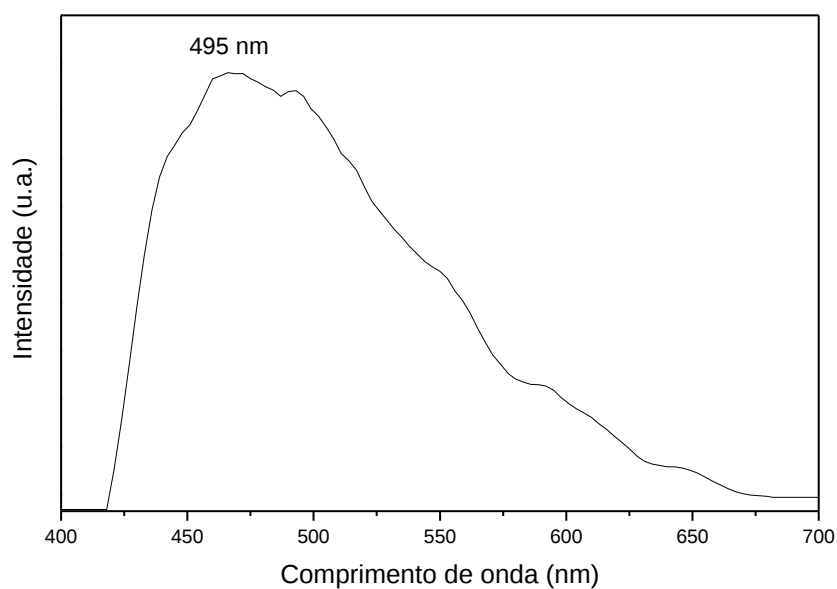


Figura 56 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ a 77 K excitado 362 nm.

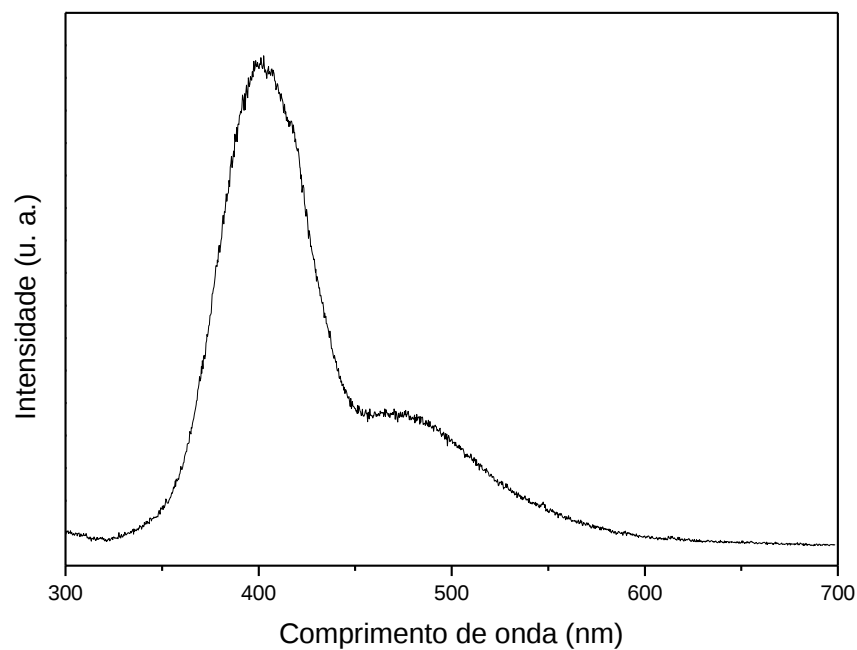


Figura 57 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ a 77 K excitado 250 nm.

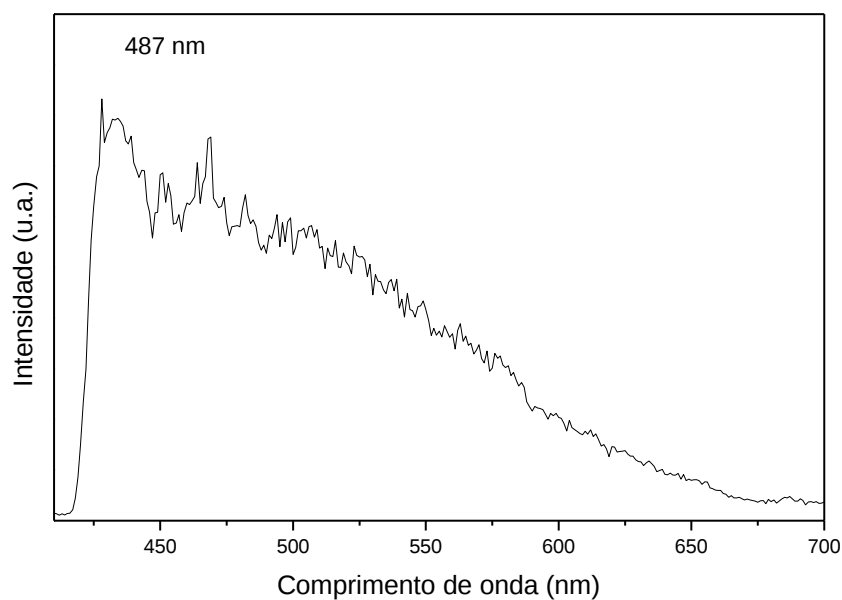


Figura 58 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ a 77 K excitado em 331 nm.

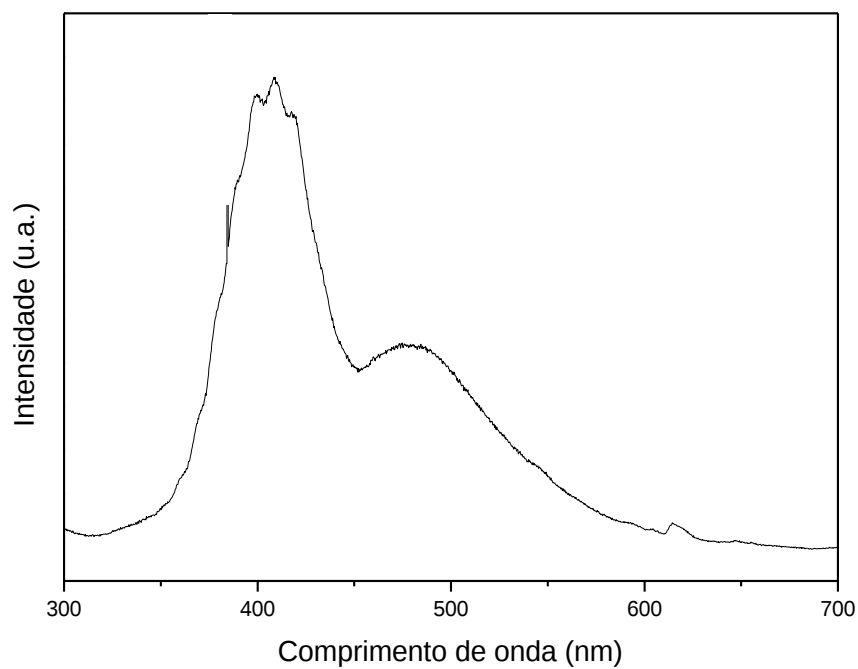


Figura 59 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})$ a 77 K excitado em 260 nm.

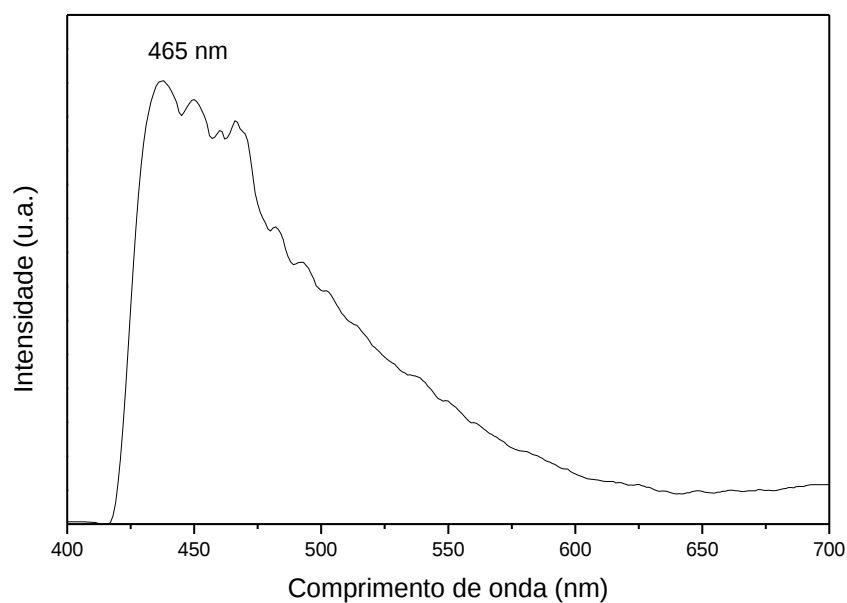


Figura 60 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 77 K.

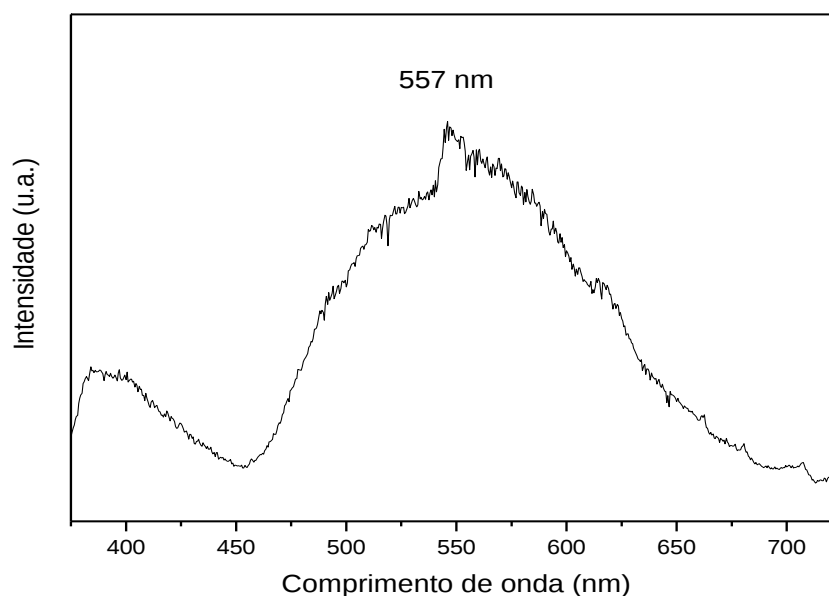


Figura 61 – Espectro de emissão do complexo [Gd₂(AMSe)₆(fen)(H₂O)₂] a 77 K.

A Figura 61 mostra o espectro de fosforescência do complexo [Gd₂(AMSe)₆(fen)(H₂O)₂], é possível observar duas bandas, cujos baricentros estão em torno de 25000 e 17990 cm⁻¹, sendo a segunda de maior intensidade.

4.1.3.3 Medidas de Tempo de Vida

As curvas de decaimento do estado emissor dos íons lantanídeos nos complexos foram obtidas para as amostras sólidas, com excitação nos máximos apresentados nos espectros de excitação de cada complexo. Para os complexos de európio e térbio a emissão foi monitorada nos estados ⁵D₀ e ⁵D₄, respectivamente. Para os complexos de gadolínio os tempos de vida foram obtidos monitorando o máximo da fosforescência de cada ligante nos complexos. As Figs. 62 a 68 apresentam as curvas referentes aos complexos de európio, as quais foram obtidas nas temperaturas de 298 e 77 K, com exceção do complexo [Eu₂(AMSe)₆(fen)(H₂O)₂] que foi obtida apenas a 298 K.

A cada curva de decaimento dos complexos de európio foi ajustada uma função exponencial de primeira ordem, com R² variando de 1,000 a 0,999. O abaixamento da temperatura provocou um aumento no valor do tempo de vida para todos os complexos, o que era esperado, uma vez que são reduzidas as perdas de energia na forma não-radiativa. Os valores dos tempos de vida, Tabela 6, foram semelhantes para todos os complexos, com exceção daquele com o ligante AMSe. Este resultado está relacionado

com os valores das taxas totais que são relativamente próximas nos complexos. Os tempos de vida curtos são resultantes da elevada taxa não radiativa apresentada pelos mesmos.

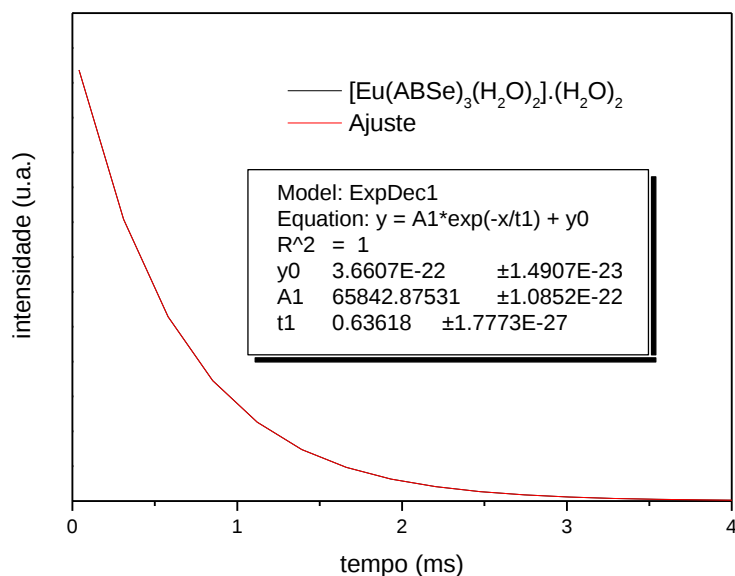


Figura 62 – Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₂ a 77 K.

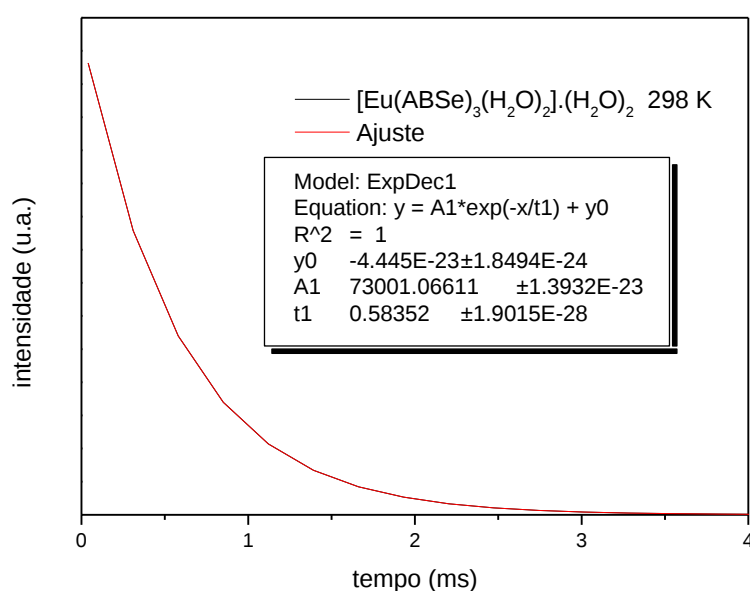


Figura 63 – Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₂ a 298 K.

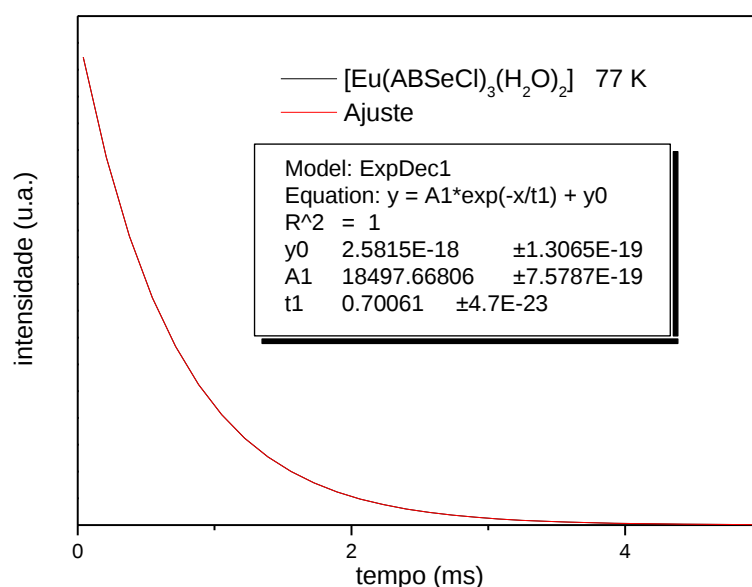


Figura 64 – Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu(ABSeCl)₃(H₂O)₂] a 77 K.

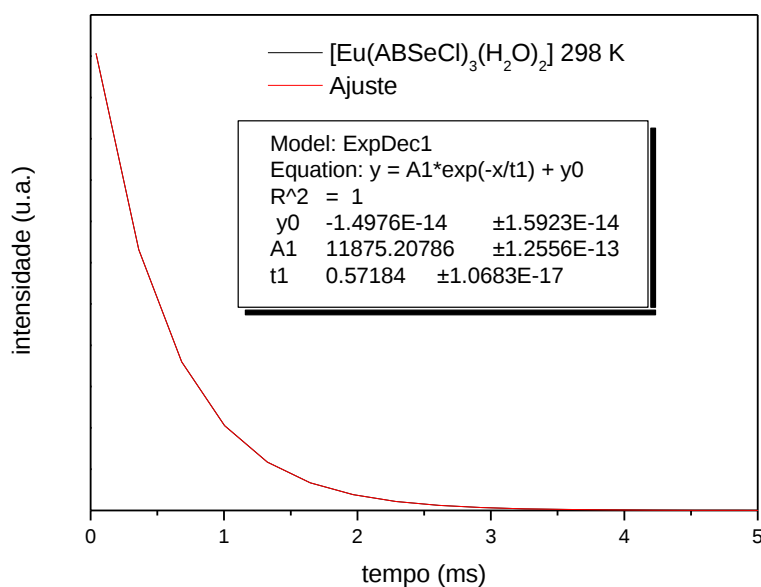


Figura 65 – Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu(ABSeCl)₃(H₂O)₂] a 298 K.

Os complexos com os ligantes ABSe, ABSeCl e AMSe-fen apresentaram os menores tempos de vida, em consequência das elevadas taxas não-radiativas (A_{nrad}). Os valores das A_{nrad} estão associados à presença dos osciladores OH das moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon európio e ao processo de retro-transferência que pode ser evidenciado a partir da presença da banda do ligante nos espectros de

emissão dos complexos. Os valores dos tempos de vida foram utilizados na determinação das taxas não-radiativas e da eficiência quântica do estado emissor do íon európio nos complexos.

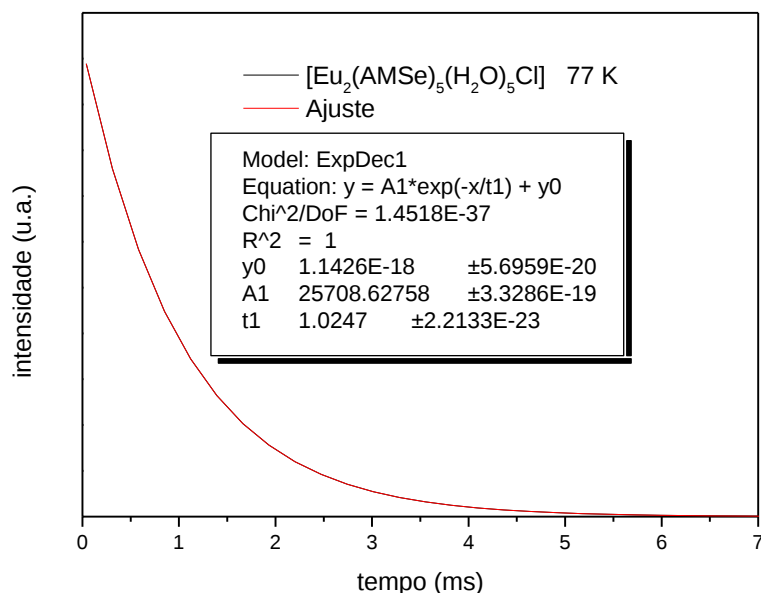


Figura 66 – Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl] a 77 K.

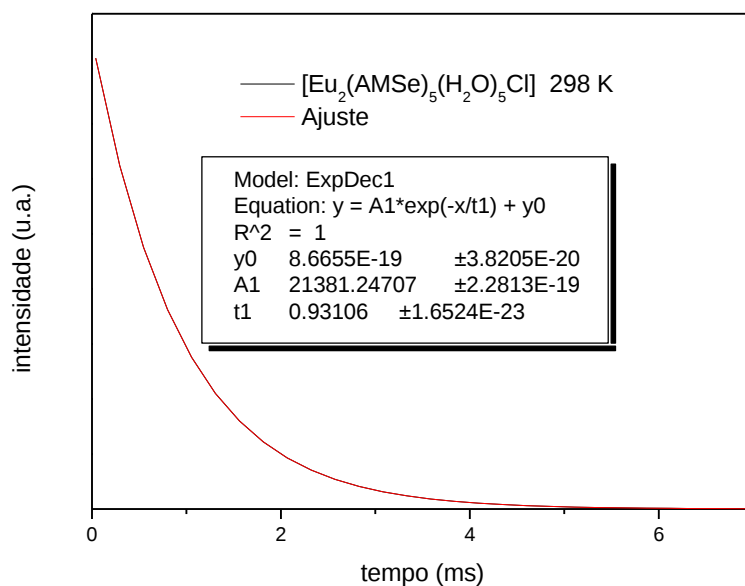


Figura 67 – Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo [Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl] a 298 K.

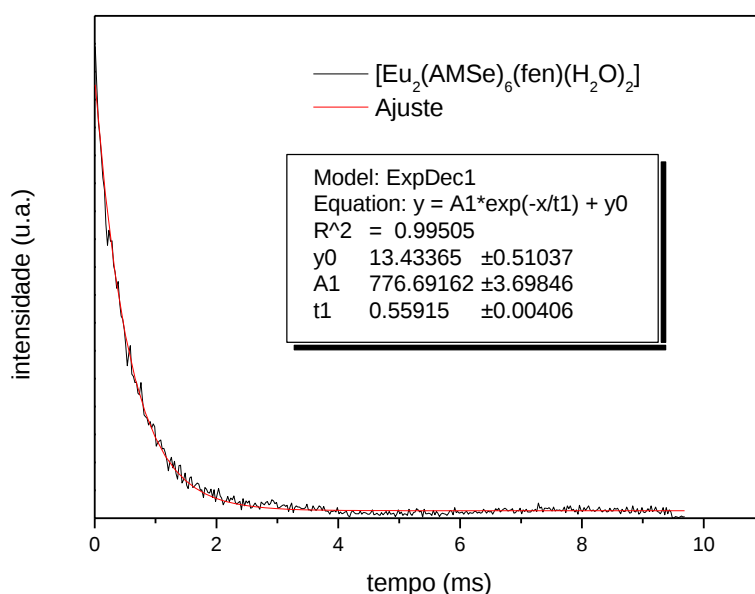


Figura 68 – Curva de decaimento do estado emissor do íon európio no complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K.

Table 6 - Tempo de vida (τ), eficiência quântica (η), taxa radiativa (A_{rad}) e taxa não-radiativa (A_{nrad}).

Complexo	τ (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	η (%)
$[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,57	426	1328	24,0
$[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$	0,58	356	1368	20,6
$[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$	0,93	353	722	33,0
$[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,56	366	1420	20,5

O complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ apresentou a maior eficiência quântica. Na Tabela 6 podemos observar que este composto também possui a menor taxa não radiativa, o que contribuiu para aumentar o valor de η . Esta quantidade modula o rendimento quântico (q_x) dos complexos, então é esperado que o complexo com o ligante AMSe apresente o maior valor de q_x . Os tempos de vida dos complexos com gadolínio são da ordem de milissegundos e comprovam o caráter tripleto dos estados dos ligantes associados ao processo de transferência de energia. As curvas de decaimento dos estados emissores do íon térbio e dos ligantes nos complexos de gadolínio estão apresentadas no apêndice 1.

4.1.3.4 Parâmetros de Intensidades Experimentais Ω_2 , Ω_4 e R02

Os parâmetros de intensidades Ω_2 , Ω_4 e R02 foram determinados a partir dos espectros de emissão dos complexos de európio a 298 K. Os valores de Ω_2 e Ω_4 foram obtidos a partir das respectivas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e da Eq. 33, que descreve a intensidade de emissão em termos das áreas sob as curvas das transições correspondentes. Os valores dos parâmetros obtidos (Tabela 7) sugerem que nestes complexos o íon európio está em um ambiente químico pouco polarizável quando comparado a complexos com ligantes β -dicetonatos [7-10]. No entanto, estes valores são semelhantes aos valores encontrados na literatura para os complexos sintetizados com grupos carboxilatos [11, 12].

Tabela 7 – Comparação dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 dos complexos de európio sintetizados e dos reportados na literatura em unidades de 10^{-20} cm^2 e R02.

Complexo	Ω_2	Ω_4	R02	Ref.
[Eu(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄	4,7	4,3	0,026	-
[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₄	6,4	6,4	0,012	-
[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂]	8,8	5,6	0,022	-
[Eu ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₅ Cl]	7,0	5,6	0,018	-
[Eu ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₂]	6,6	5,2	0,020	-
[Eu(PYA) ₃ (H ₂ O) ₃]	7,3	5,1	-	6
[Eu(DPA) ₃] ³⁻	6,1	3,5	-	7
[Eu(DAMIC) ₃] ³⁻	7,7	3,5	-	7
[Eu(DONIC) ₃] ³⁻	6,3	3,4	-	7
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	33,0	4,6	-	8
[Eu(ACIND) ₃ (H ₂ O) ₂]	42,1	14,8	-	9
NH ₄ [Eu(BMDM) ₄]	30,5	5,9	-	10
[Eu(DBM) ₃ (H ₂ O)]	37,0	1,6	-	11

PYA (ácido pirazina-2-carboxílico), DPA (ácido piridina-2,6-dicarboxílico), DONIC (ácido quelidônico), DAMIC (ácido 4-hidroxipiridina-2,6-dicarboxílico), TTA (tenoiltrifluoroacetato), ACIND (2-acetil-1,3-indandiona - AIND) BMDM (butil-metoxi-dibenzoilmetano) e DBM (dibenzoilmetano).

Os valores do parâmetro R02 foram determinados a partir da relação entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. O complexo [Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl] apresentou o

menor valor para o R02, indicando que nesse composto o efeito de mistura dos J's é menos eficiente. Conforme os resultados apresentados na Tabela 7, o complexo $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ possui o maior valor de R02, o que indica que a mistura dos J's entre os níveis $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_2$ é mais eficiente quando o ligante é um anidrido. Considerando que o efeito de mistura dos J's apresenta uma relação linear com a força do campo ligante [13], podemos sugerir que o campo ligante é mais forte no complexo com o ligante AndBSe.

4.1.3.5 Rendimento Quântico Experimental (q_x)

Foram determinados os rendimentos quânticos dos complexos de európio utilizando o método de *Bril* [14,15]. O valor de q_x nos complexos depende da absorção e dos processos de decaimento interno do ligante; da eficiência da transferência de energia do ligante para o metal e da eficiência da luminescência do íon metálico. A partir das posições energéticas dos estados envolvidos no processo de transferência de energia podemos obter algumas explicações para os valores de rendimentos quânticos encontrados. Desta forma, diagramas de níveis de energia tornam-se imprescindíveis para o entendimento da dinâmica envolvida no processo de transferência de energia, a qual influenciará diretamente nos valores de q_x .

Sendo assim, determinamos a partir do baricentro da banda dos espectros de absorção dos complexos de európio e dos espectros de fosforescência dos complexos de gadolínio às posições dos estados singletos e tripletos, respectivamente. Esses estados estão mostrados nos diagramas de níveis de energia (Figuras 69-71). A partir destes diagramas foi possível estabelecer os canais mais relevantes envolvidos no processo de transferência de energia intramolecular. Um aspecto importante é que a banda de fosforescência dos ligantes percorre praticamente toda a região do vermelho do espectro eletromagnético, com máximos próximos em energia aos estados $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ do íon európio. Este fato contribui para aumentar o processo de retro-transferência, diminuindo o rendimento quântico de emissão. A Tabela 8 mostra os dados de rendimento quântico dos complexos.

Tabela 8 - Rendimento quântico experimental (q_{exp}) e teórico (q_{teor}).

Complexos de Eu³⁺	q_{exp} (%)	q_{teor} (%)
[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂]	10,5	24,3
[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂	2,3	20,5
[Eu ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₅ Cl]	14,0	-
[Eu ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₂]	4,4	-

O complexo [Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl] apresentou um valor maior de rendimento quântico que o complexo [Eu₂(AMSe)₆(fen)(H₂O)₂]. Analisando o diagrama de níveis de energia (Fig. 69) para o complexo com os ligantes AMSe-fen observamos que a emissão do ligante cobre parte da região do vermelho, apresentando uma considerável fosforescência do ligante abaixo do estado emissor ⁵D₀ do íon európio. Isto favorece o processo de retro-transferência, contribuindo para diminuir o rendimento quântico. A taxa de decaimento não-radiativo apresentada na Tabela 6 indica que a relaxação multifônon é mais eficiente no complexo [Eu₂(AMSe)₆(fen)(H₂O)₂], embora este possua número menor de moléculas de água do que o complexo [Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl]. Isto sugere que as moléculas de água estão mais próximas do íon európio no complexo com os ligantes AMSe-fen, o que possivelmente não ocorre no complexo [Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl] devido ao efeito repulsivo forte entre o ligante cloreto e os oxigênios das moléculas de água. Além disso, o valor maior do tempo de vida do estado emissor no complexo [Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl] também contribui para aumentar seu rendimento quântico [16].

Os rendimentos quânticos para os complexos com os ligantes ABSe e ABSeCl foram bastante diferentes, apesar de suas estruturas similares. Medidas de emissão obtidas a 298 K com excitação em 250 e 260 nm para os complexos de gadolínio com os respectivos ligantes (Figs. 57 e 59) revelaram a presença de um estado com máximo de emissão em 403 nm ($\approx 25000 \text{ cm}^{-1}$). O tempo de vida destes estados foram de 0,11 e 0,10 ms para os complexos [Gd(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₃ e [Gd(ABSeCl)₃(H₂O)₂].(H₂O), respectivamente.

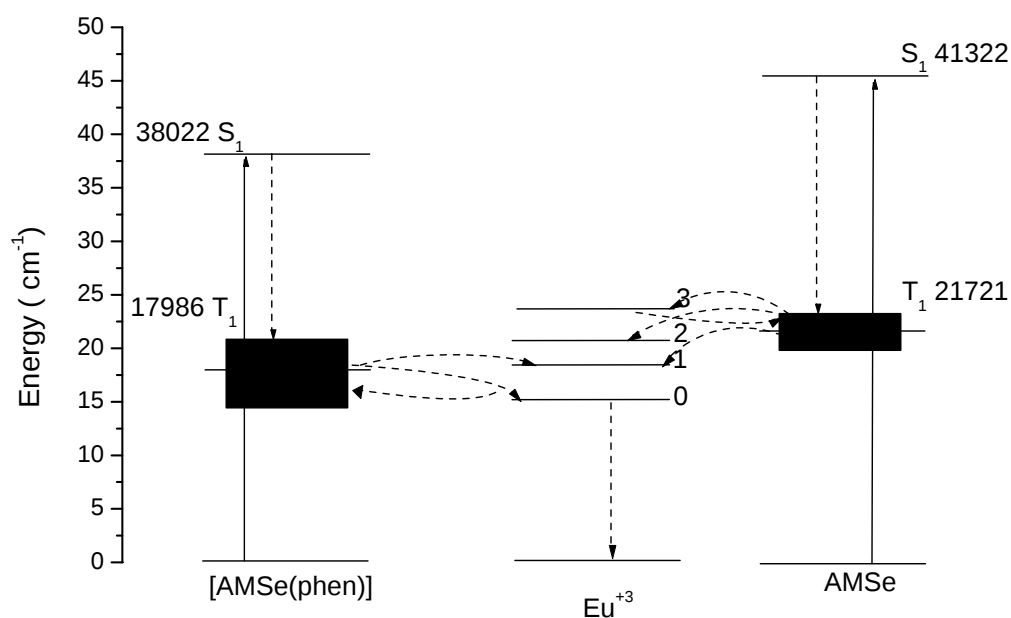


Figura 69 - Diagrama de níveis de energia dos ligantes e de alguns estados do íon európio.

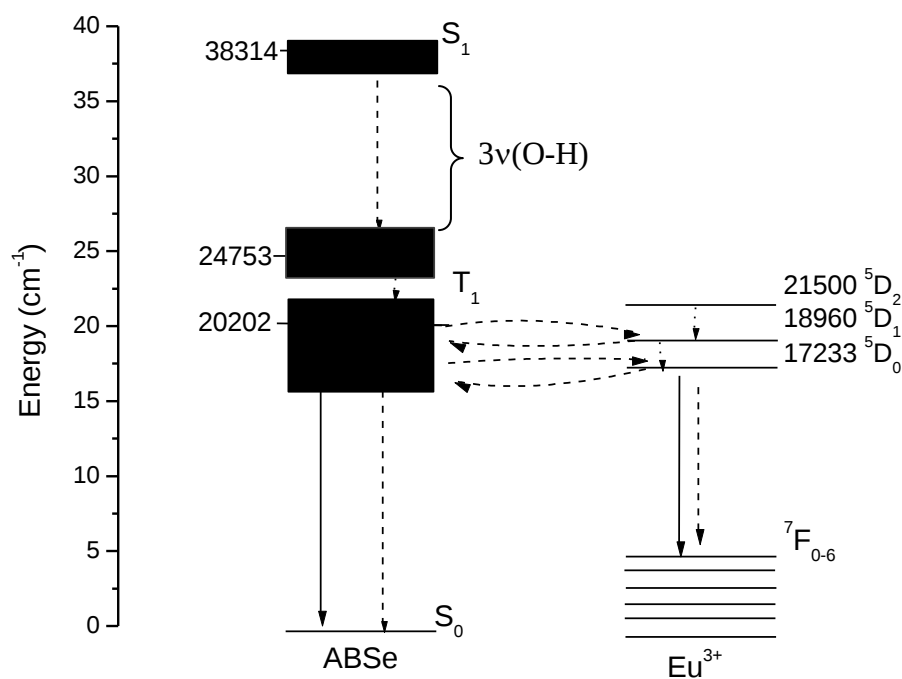


Figura 70 - Diagrama de níveis de energia do ligante ABSe e de alguns estados do íon európio.

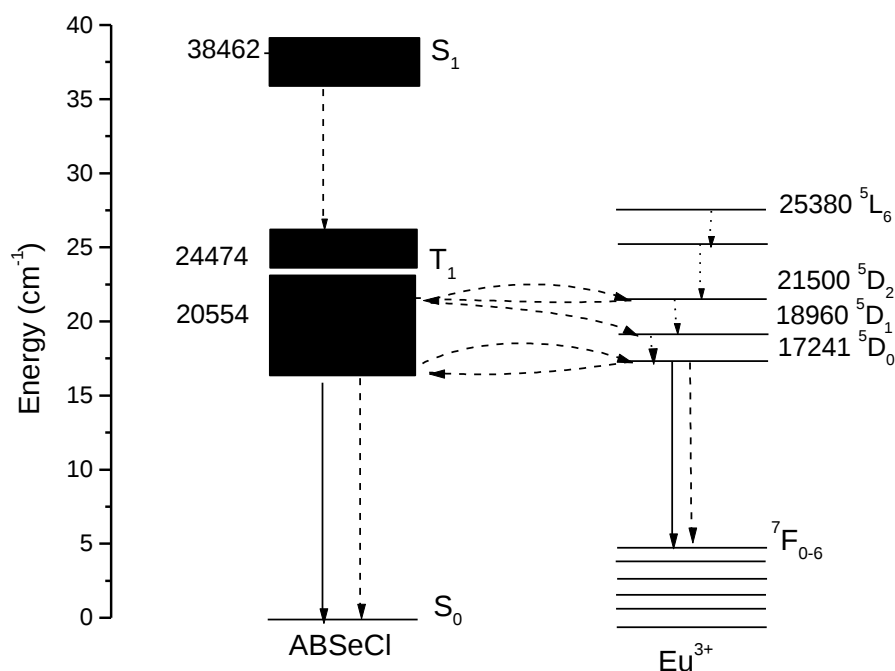


Figura 71- Diagrama de níveis de energia do ligante ABSeCl e de alguns estados do íon európio.

As Figs. 70 e 71 mostram diagramas de níveis de energia para os ligantes ABSe e ABSeCl, respectivamente. Nestes diagramas estão incluídos os estados do íon európio, os tripletos e singletos de cada ligante, além do estado intermediário em 25000 cm^{-1} . No caso do complexo $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_3$ existe uma ressonância entre três fônons da água ($3 \times 3350 \text{ cm}^{-1}$) e a diferença de energia entre o estado singlete e o estado intermediário favorecendo o processo de relaxação multifônon e contribuindo para diminuir o rendimento quântico do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$. Além disso, a presença de moléculas de água na segunda esfera de coordenação podem também constituir um canal adicional para a supressão da luminescência.

Os resultados teóricos dos rendimentos quânticos para os complexos $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram qualitativamente satisfatórios, no entanto os valores foram superestimados em relação aos valores obtidos experimentalmente.

4.1.3.6 Efeito Nefelauxético e α_{op}^*

Realizamos um estudo para os complexos de európio considerando o deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para a região do vermelho em relação ao íon Eu^{3+} no estado gasoso [13]. Este efeito foi associado a uma escala de covalência desenvolvida por *Malta* e colaboradores [17-20], que considera a polarizabilidade da região de recobrimento da ligação entre o átomo ligante e o metal, o que nos permitiu estimar valores de α_{op}^* para os complexos estudados.

Tabela 9 - Posição energética da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (cm^{-1}) e α_{op}^* para os complexos de európio sintetizados e os encontrados na referência [20].

Complexo	E00 (cm^{-1})	α_{op}^*
[Eu(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄	17241	0,127
[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂]	17241	0,127
[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂	17233	0,135
[Eu ₂ (AMSe) ₅ (H ₂ O) ₅ Cl]	17262	0,108
[Eu ₂ (AMSe) ₆ (fen)(H ₂ O) ₂]	17256	0,115
[Eu(pic-NO) ₃ (terpy)]	17244	0,108
[Eu(Btfa) ₃ (H ₂ O) ₂]	17253	0,152
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	17268	0,146
[Eu(Btfa) ₃ (o-fenNO)]	17235	0,132

Pic-NO (ácido picolínico N-óxido), TTA (tenoiltrifluoroacetato), Btfa (4,4,4-trifluoro-l-fenil-1,3-butanodiona), o-fenNO (1,10-fenantrolina N-óxido), terpy (2,2':6',2''-terpiridina).

Dentre os complexos de európio sintetizados o [Eu(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₂ apresentou maior deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para o vermelho indicando um maior caráter covalente da ligação entre o metal e o átomo ligante neste complexo. Este fato provavelmente está associado a uma maior densidade eletrônica em torno dos oxigênios deste ácido selenínico, ao contrário dos complexos com o ligante ABSeCl onde o átomo de cloro atua reduzindo a densidade eletrônica, e do ligante AMSe cujo grupo metila possui uma densidade eletrônica reduzida. Comparando os complexos [Eu₂(AMSe)₅(H₂O)₅Cl] e [Eu₂(AMSe)₆(fen)(H₂O)₂], observamos que o complexo com o ligante 1,10-fenantrolina apresentou maior valor de α_{op}^* , o que deve estar associado a

uma maior densidade de carga negativa nos nitrogênios que estão ligados ao íon európio, contribuindo para aumentar o caráter covalente da ligação química.

Uma comparação entre os valores de α_{op}^* estimados para os nossos complexos e os calculados na referência [20] indica um caráter covalente da ligação metal-ligante semelhante aos dos complexos com ligantes carboxilatos. A Fig. 72 relaciona os valores da energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com valores de α_{op}^* de alguns compostos estudados por *Malta* e colaboradores [20] e dos complexos de európio estudados nesta tese.

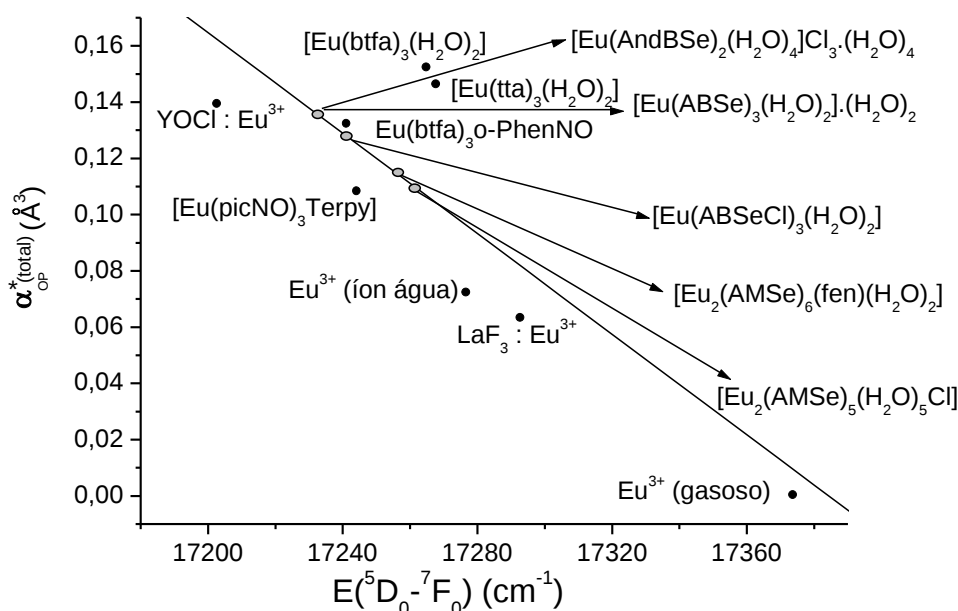


Figura 72. Valores da polarizabilidade da região de recobrimento (α_{op}^*) (soma sobre todos os átomos ligantes) versus o deslocamento para o vermelho da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon Eu^{3+} nos compostos estudados por *Malta et al* [20], e os valores de α_{op}^* estimados para os complexos com os ligantes ABSe, ABSeCl, AMSe e AMSe-fen.

4.1.3.7 Fotoestabilidade

Foi investigada a estabilidade dos complexos quando submetidos à radiação UV-A (320-400 nm) por um período de 10 horas, a 298 K. A fotoestabilidade foi medida durante excitação em 394 nm, com emissão monitorada em 614 nm para todos os complexos. A diminuição na luminescência foi monitorada pelas intensidades de emissão integradas referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ do íon Eu^{3+} . As Figuras 73-74

mostram as intensidades de emissão em função do tempo de exposição para os complexos de európio com os ligantes ABSe, ABSeCl, AMSe e AMSe-fen. Analisando as figuras observamos que todos os complexos sofreram fotodegradação quando sob radiação com comprimento de onda igual a 394 nm. Dentre estes, o complexo $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Fig. 74-b) se mostrou mais estável que os demais, sua intensidade de emissão integrada reduziu apenas 35% .

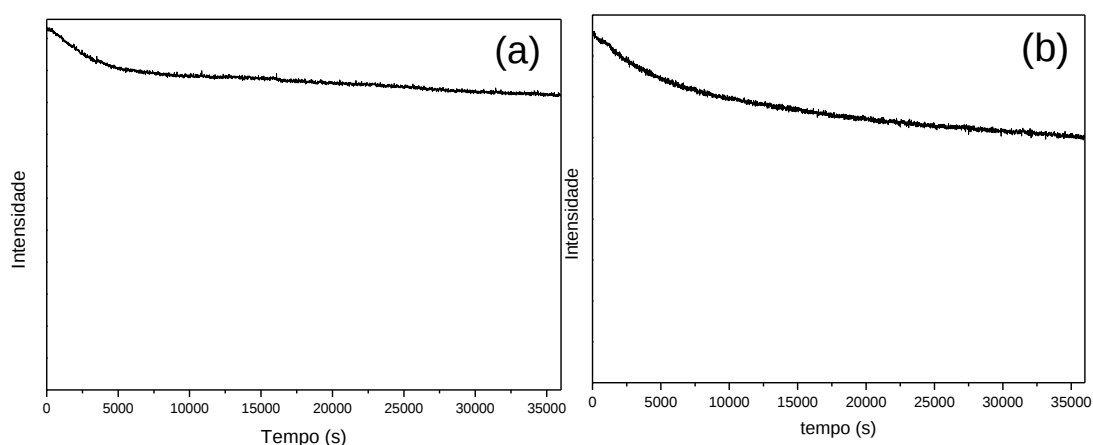


Figura 73 - Intensidade de emissão em função do tempo de exposição para os complexos (a) $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ e (b) $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

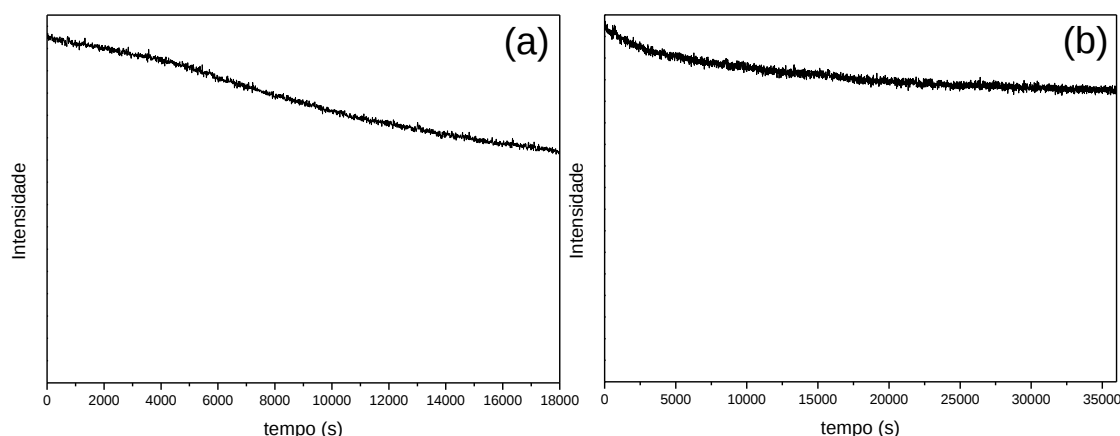


Figura 74 - Intensidade de emissão em função do tempo de exposição para os complexos (a) $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ e (b) $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Os Complexos de lantanídeos com ligantes β-dicetonas foram utilizados para o desenvolvimento de dosímetros de radiação nas três regiões do ultravioleta (UV-A (365 nm), UV-B (315 nm) e UV-C (290 nm)) [21, 22]. Os resultados obtidos sugerem que estes compostos podem ser aplicados no desenvolvimento de dosímetros de radiação UV. No entanto, é necessário estudar a fotoestabilidade desses compostos quando expostos às radiações nas regiões do UV-B e UV-C, como também entender os mecanismos responsáveis pela diminuição da luminescência.

4.2 Estudo Teórico

No estudo teórico calculamos as geometrias do estado fundamental para os complexos $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. A partir destes resultados obtivemos os espectros de absorção teóricos e valores dos estados tripletos e singletos de cada complexo. As coordenadas esféricas geradas a partir da otimização da geometria foram usadas como dados de entrada no cálculo dos parâmetros de intensidade teóricos.

4.2.1 Geometria do Estado Fundamental

As geometrias do estado fundamental foram calculadas para os complexos de európio. O método utilizado no cálculo se restringe à primeira esfera de coordenação do complexo. Um sistema de coordenadas centrado no íon lantanídeo foi utilizado para a determinação das coordenadas esféricas R , θ e ϕ .

A Fig. 75 mostra as geometrias otimizadas para os complexos $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. O poliedro de coordenação de cada composto é constituído de seis oxigênios dos ligantes ácidos e dois oxigênios pertencentes às moléculas de água, exceto para o complexo com o ligante AndBSe em que o poliedro de coordenação é formado por quatro oxigênios, pertencentes aos anidridos selenínicos, e quatro as moléculas de água.

As geometrias otimizadas pelo modelo SMCL mostram que os complexos possuem simetria C_1 , em concordância com os espectros de emissão. A Tabela 10 mostra as coordenadas esféricas obtidas a partir das geometrias otimizadas dos

complexos pelo modelo SMCL. Estes dados serviram de entrada para o cálculo dos parâmetros de intensidades e dos espectros de absorção teóricos dos compostos. As distâncias de ligação estão em concordância com valores encontrados na literatura para complexos de lantanídeos com carboxilatos e β -dicetonatos.

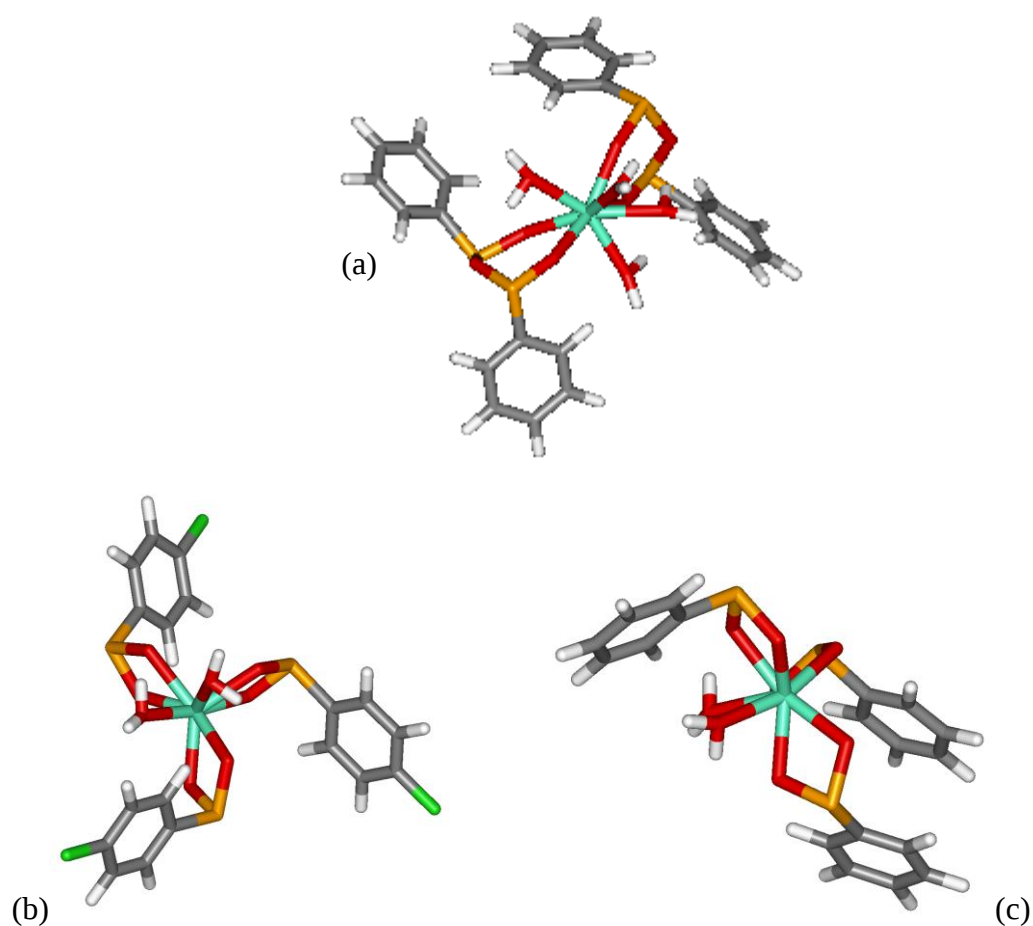


Figura 75 – Geometrias otimizadas dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (b) $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (c) $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.

Tabela 10 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação das geometrias otimizadas dos compostos $[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Complexo	Átomo	R(Å)	$\theta(\text{grau})$	$\phi(\text{grau})$
$[\text{Eu}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	O (anidrido)	2,32	67,06	344,07
		2,32	124,98	304,07
		2,33	88,72	112,16
		2,33	28,87	157,40
	O (água)	2,40	69,69	2,39
		2,39	150,93	150,26
		2,40	93,52	178,49
		2,39	118,04	29,09
$[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	O (ácido)	2,20	74,91	314,19
		2,20	131,60	312,48
		2,20	72,67	41,31
		2,20	107,94	86,08
		2,20	66,64	173,92
		2,20	122,53	183,35
		2,40	104,52	246,50
	O (água)	2,40	15,22	346,98
$[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	O (ácido)	2,25	42,09	318,52
		2,25	98,54	314,76
		2,25	131,40	58,91
		2,25	171,30	211,39
		2,25	74,83	126,39
		2,25	64,14	185,99
		2,40	112,97	249,63
	O (água)	2,40	70,19	58,35

4.2.2 Parâmetros de Intensidades

Nos cálculos dos parâmetros de intensidades utilizamos o programa Mathcad. Os dados de entrada foram as coordenadas esféricas (Tabela 10), obtidas a partir das geometrias otimizadas dos complexos, e os valores das polarizabilidades (α) e dos fatores de carga (g) (Tabela 12). Para os ligantes ABSe e ABSeCl os valores dos fatores de carga e das polarizabilidades foram atribuídos aos oxigênios considerando a presença de uma carga deslocalizada, referente à desprotonação do ligante. Para todos os ligantes os ajustes nos valores dos fatores de carga e das polarizabilidades foram feitos dentro de intervalos fisicamente aceitáveis, para reproduzir os valores experimentais dos Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4). Os valores dos parâmetros de intensidades teóricos estão em concordância com os valores experimentais, conforme está apresentado na Tabela 11. No entanto, os complexos apresentaram valores de Ω_4 teóricos que diferem dos experimentais.

No cálculo dos parâmetros de intensidades é possível separar as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico e acoplamento dinâmico. Para a parcela referente ao mecanismo de dipolo elétrico zeram-se as polarizabilidades, desta forma os resultados obtidos referem-se somente a este mecanismo. Para calcular a contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico são zerados os fatores de carga. Analisando os resultados apresentados na Tabela 11, verificamos que o mecanismo de acoplamento dinâmico é dominante quando se trata das intensidades f-f.

Tabela 11 - Valores teóricos dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 e as parcelas de acoplamento dinâmico ($\Omega_\lambda^{a.d.}$) e dipolo elétrico ($\Omega_\lambda^{d.e.}$) em unidades de 10^{-20} cm^2 .

Complexo	Ω_2	$\Omega_2^{d.e.}$	$\Omega_2^{a.d.}$	Ω_4	$\Omega_4^{d.e.}$	$\Omega_4^{a.d.}$
[Eu(AndBSe) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ .(H ₂ O) ₄	4,9	0,3	6,1	2,1	0,2	3,0
[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂]	8,8	1,6	8,6	1,2	1,7	0,4
[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂].(H ₂ O) ₂	6,5	1,7	12,9	1,1	1,1	0,7

Tabela 12 – Valores das polarizabilidades (α) e dos fatores de carga (g) utilizados na determinação dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 .

Complexo	Átomo	α ($\text{\AA}^3$)	g
[Eu(AndBSe)₂(H₂O)₄]Cl₃.(H₂O)₄	O (anidrido)	1,6	1,0
	O (água)	2,8	0,5
[Eu(ABSeCl)₃(H₂O)₂]	O (ácido)	0,3	1,9
	O (água)	2,2	0,2
[Eu(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₂	O (ácido)	1,1	1,8
	O (água)	3,9	1,3

4.2.3 Espectros de Absorção

Os espectros de absorção teóricos dos complexos [Eu(AndBSe)₂(H₂O)₄]Cl₃.(H₂O)₄, [Eu(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₂ e [Eu(ABSeCl)₃(H₂O)₂], obtidos a partir do modelo INDO/S-CI implementado no programa ZINDO, estão apresentados nas Figs. 76-78, respectivamente.

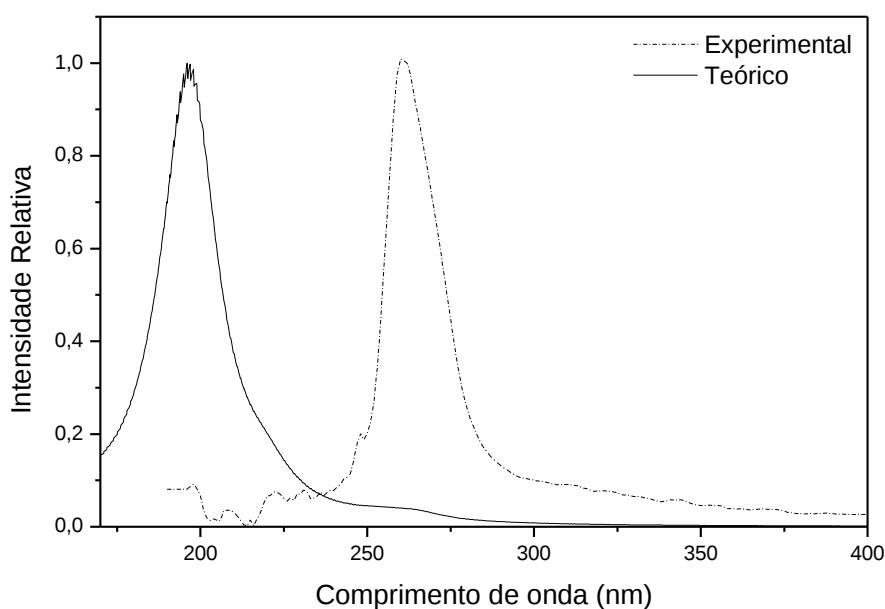


Figura 76 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo [Eu(AndBSe)₂(H₂O)₄]Cl₃.(H₂O)₄.

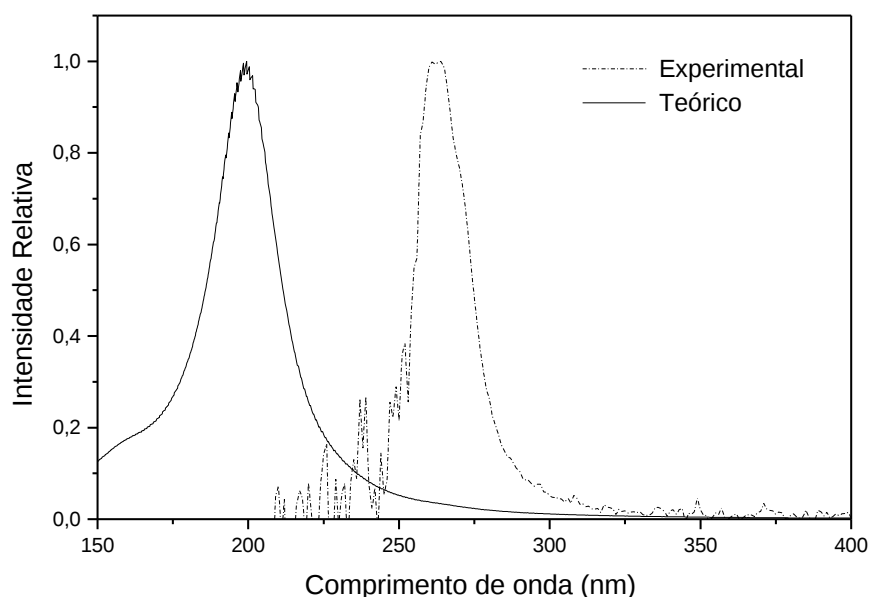


Figura 77 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.

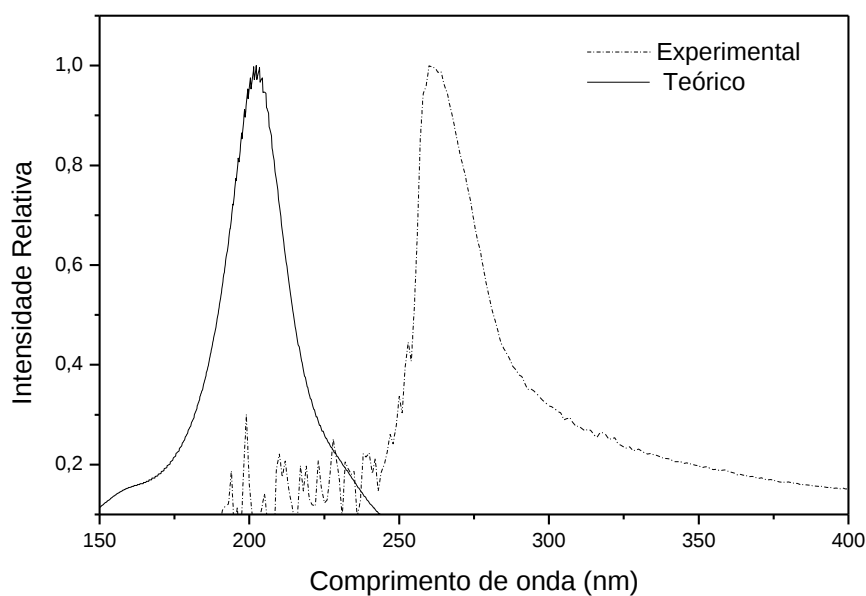


Figura 78 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Os espectros calculados estão em concordância com os espectros experimentais, apresentando o mesmo número de bandas e perfis espectrais semelhantes. No entanto,

observa-se um deslocamento da banda de absorção no espectro teórico para a região do azul. A diferença na posição das bandas de absorções entre os espectros pode estar relacionada ao efeito do solvente que não foi considerado no cálculo, uma vez que os espectros teóricos são calculados para a molécula no vácuo. Este deslocamento também pode estar associado ao tamanho da janela (60 x 60 orbitais) usada para o cálculo do CI ou algum erro inerente ao próprio método.

Tabela 13 – Posições dos estados singletos e tripletos, teóricos e experimentais, dos complexos em unidades de cm^{-1} .

<i>Complexo</i>	<i>Singlete Exp.</i>	<i>Singlete Teórico</i>	<i>Tripleto Exp.</i>	<i>Tripleto Teórico</i>
[Eu(AndBSe)₂(H₂O)₄]Cl₃.(H₂O)₄	38461	37780	22050	18808
[Eu(ABSeCl)₃(H₂O)₂]	38462	38545	21505	20865
[Eu(ABSe)₃(H₂O)₂].(H₂O)₂	38314	39040	20190	21132

A Tabela 13 mostra as posições energéticas dos estados singletos experimentais, obtidos a partir dos espectros de absorção na região do UV-visível dos complexos de európio dissolvidos em THF ou clorofórmio, e as posições dos estados tripletos oriundas dos espectros de emissão dos complexos de gadolínio, no estado sólido. As posições calculadas dos estados singletos e tripletos dos complexos estão em boa concordância com os valores experimentais. Estes resultados sugerem que as geometrias otimizadas são coerentes com os complexos sintetizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Paulmier, C. Selenium reagents and intermediates in organic synthesis. Great Britain, Pergamon Press, 1986.
2. Filippo, D. De; Momicchioli, F.; Rastelli, A.; Preti, C.; Verani, G. An Infrared Study on Benzeneseleninic Acids and Salts: Assignments and Substituent Effects. *Physical Organic Chemistry B*, 1065-1069, **1971**.
3. Preti, C.; Tosi, G.; Zannini, P. Metal-Ligand bonding in benzeneseleninato complexes of p- and d-block metals. *Transition Metal Chemistry* 5, 200-203, **1980**.
4. Ferreira, R.A.S.; Nobre, S.S.; Granadeiro, C.M.; Nogueira, H.I.S.; Carlos, L.D.; Malta, O.L. A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $Na_9[EuW_{10}O_{36}].14H_2O$ polyoxometalate. *Journal of Luminescence* 121, 561–567, **2006**.
5. Araujo, A. A. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Matos, J. R.; Teotônio, E. E. S.; Storpiritis, S.; Izumi, C. M. S. Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetate and AZT. *Journal of Inorganic Biochemistry* 88, 87–93, **2002**.
6. Bunzli, J. C. G.; Chopin, G. R. *Lanthanide probes in life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*, Amsterdam, Elsevier, 1989.
7. Felinto, M.C.F.C.; Tomiyama, C.S.; Brito, H.F.; Teotonio, E.E.S.; Malta, O.L. Synthesis and luminescent properties of supramolecules of β -diketonate of Eu(III) and crown ethers as ligands. *Journal of Solid State Chemistry* 171, 189–194, **2003**.
8. Teotonio, E.E.S.; Brito H.F.; Viertler, H.; Faustino, W.M.; Malta, O.L.; de Sá, G. F.; Felinto, M.C.F.C.; Santos, R.H.A.; Cremona, M. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu–ACIND complex. *Polyhedron* 25, 3488–3494, **2006**.

9. Adati, R.D.; Lima, S.A.M.; Davolos, M.R.; Jafelicci Jr., M. A new β -diketone complex with high color purity. *Journal Alloys and Compounds* 418, 222–225, **2006**.
10. Silva, F. R. G.; Menezes, J. F. S.; Rocha, G. B.; Alves, S.; Brito, H. B.; Longo, R. L.; Malta, O. L. Emission quantum yield of europium (III) mixed complexes with thenoyltrifluoroacetate and some aromatic ligands. *Journal Alloys and Compounds* 303-304, 364-370, **2000**.
11. Lima, P.P.; Malta, O.L.; Júnior, S.A. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. *Química Nova* 28, 805-808, **2005**.
12. Mesquita, M.E. de; Silva, F.R.G.; Albuquerque, R.Q.; Freire, R.O.; Conceição, E.C. da; Silva, J.E.C. da; Júnior, N.B.C.; de Sá, G.F. Eu(III) and Gd(III) complexes with pirazyme-2-carboxylic acid: luminescence and modelling of the structure and energy transfer process. *Journal Alloys and Compounds* 366,124–131, **2004**.
13. Malta, O.L.; Antic-Findancev, E.; Lemaitre-Blaise, M.; Milicic-Tang, A.; Taibi, M. The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the ${}^7\text{F}_1$ manifold of the Eu^{3+} ion in oxides. *Journal Alloys and Compounds* 228, 41-44, **1995**.
14. Jager-Veenis, A.W. De; Bril, A. On the vacuum-ultraviolet excitation spectra and quantum efficiencies of luminescent powders mainly rare-earth activated borates Philips J. Res. 33, 124, **1978**.
15. Bril, A. In *Luminescence of organic and inorganic materials*, Eds. Kallman & Spruch, Wiley & Sons, Eindhoven, 479, 1962.
16. Jørgensen, C.K., Pappalardo, R., Schmidtke, H.B. Do the "Ligand Field" Parameters in Lanthanides Represent Weak Covalent Bonding? *Journal of Chemical Physics* 39, 1422, **1963**.
17. Albuquerque, R.Q. (2004). Aplicação dos conceitos de polarizabilidade da região de recobrimento e valência iônica específica ao estudo da ligação química. Tese de Doutorado. Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

18. Albuquerque, R.Q.; Malta, O.L. in: J.-C. Krupa, N.A. Kulagin (Eds.), NATOScience Series II: Mathematics, Physics and Chemistry 126, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p.163, **2003**.
19. Carlos, L.D.; Malta, O.L.; Albuquerque, R.Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. *Chemical Physics Letters* 415, 238–242, **2005**.
20. Malta, O.L.; Batista, H. J.; Carlos, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. *Chemical Physics* 282, 21, **2002**.
21. Gameiro, C. G.; da Silva Jr., E. F.; Alves Jr., S.; de Sá, G. F.; Santa-Cruz, P. A. Lanthanide complexes dispersed in enamel: a promising new material for photonic devices. *J. Alloys Comp.* 323-324, 820, **2001**.
22. Gameiro, C. G.; Achete, C. A.; Simão, R. A.; da Silva, E. F. Jr.; Santa-Cruz, P. A. Molecular UV dosimeters of lanthanide complex thin films: AFM as a function of ultraviolet exposure. *J. Alloys Comp.* 344, 385-388, **2002**.

CAPÍTULO 5

5.1 CONCLUSÕES

- Foi sintetizado o di(fenilselênio)metano a partir do difenil disseleneto com bom rendimento, o qual foi caracterizado por GC-MS, RMN ^{77}Se , ^1H e ^{13}C . Os resultados das análises confirmaram a estrutura do composto.
- Na oxidação do di(fenilselênio)metano com periodato de sódio foi obtido um composto com $m/Z = 360$, que corresponde ao peso molecular do disselenóxido desejado. As análises de RMN ^{77}Se , ^1H e ^{13}C sugerem a presença de ambientes químicos diferentes para cada selênio.
- Foram sintetizados 15 complexos de íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) com ligantes ácidos e anidrido selenínicos. Estes foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia na região do UV-visível. Os resultados estão em concordância com as fórmulas mínimas propostas.
- Os complexos de európio e térbio sofreram decomposição quando aquecidos, não sendo possível determinar seus pontos de fusão.
- Todos os complexos apresentaram as transições características dos íons európio e térbio. A presença da emissão do ligante nos espectros de luminescência dos complexos indica que o processo de transferência de energia não ocorre de forma eficiente. O que provavelmente está associado à posição do estado tripleto dos ligantes nos complexos.
- A diferença entre os espectros de emissão nas temperaturas de 298 e 77 K dos complexos com os ligantes ABSe, ABSeCl e AMSe sugere que ocorre uma mudança de fase quando variamos a temperatura na qual a medida é realizada. A dificuldade de identificação dos desdobramentos dos níveis de energia nos complexos indica que estes compostos possuem isômeros ou que se trata de um material amorfo.

- A intensidade anormal da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ observada nos espectros de emissão dos complexos de európio com os ligantes ABSe, ABSeCl, AMSe e AndBSe pode estar associada a um poliedro de coordenação levemente distorcido e próximo de uma geometria com centro de inversão.
- Os rendimentos quânticos dos complexos foram baixos quando comparados aos dos complexos com β -dicetonas, entretanto foram próximos aos dos complexos com carboxilatos. Os baixos valores de q_x certamente devem-se a fosforescência dos ligantes que cobre praticamente toda a região do vermelho, favorecendo o processo de retro-transferência de energia, além de alguns complexos possuírem moléculas de água na primeira e segunda esfera de coordenação.
- O valor alto do tempo de vida dos complexos de gadolínio confirma o caráter tripleto do estado do ligante associado ao processo de transferência de energia.
- As geometrias otimizadas pelo modelo SMCL dos complexos de európio classificaram os compostos como pertencentes ao grupo de simetria C_1 o que está de acordo com os espectros de emissão dos complexos. Entretanto, a geometria de coordenação deve estar relativamente próxima de um poliedro com centro de inversão, tendo em vista a intensidade anormal da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.
- Os espectros de absorção teóricos estão de acordo com os experimentais. O deslocamento da banda de absorção no espectro teórico pode estar relacionado ao efeito do solvente que não foi considerado no cálculo ou ao próprio erro inerente ao método INDO/S-CI.
- Os valores do parâmetro R02 indicaram que o efeito de mistura dos J's é pequeno nos complexos sintetizados e que, portanto, o campo ligante é fraco.
- Segundo a escala de covalência desenvolvida por *Malta et al* o caráter covalente da ligação metal-ligante nos complexos com seleninatos é semelhante aos dos complexos com carboxilatos.

- Os parâmetros de intensidades experimentais Ω_2 e Ω_4 sugerem que o íon európio nos complexos sintetizados está em um ambiente químico pouco polarizável, semelhante aos dos complexos com carboxilatos, mas bastante diferente do ambiente químico dos complexos com β -dicetonas. Os Ω_2 e Ω_4 teóricos estão em concordância com os experimentais sugerindo que as geometrias otimizadas são coerentes.
- Os complexos de európio com os ligantes AMSe, AMSe-fen, ABSe e ABSeCl sofreram fotodegradação quando expostos a radiação na região do UV-A, indicando que estes compostos possuem potencial para aplicação como dosímetros de radiação UV.

5.2 PERSPECTIVAS

- Repetir a síntese do ligante 1,5-difenil-2,4-disselenóxido para determinar o rendimento da síntese.
- Sintetizar, caracterizar e realizar o estudo espectroscópico do complexo de lantanídeo com o ligante 1,5-difenil-2,4-disselenóxido.
- Realizar as medidas dos rendimentos quânticos experimentais dos complexos de térbio.
- Realizar estudo de fotoestabilidade dos complexos de európio observando sua estabilidade quando expostos as radiações UVB e UVC. Realizar o estudo também para os complexos de térbio nas regiões UVA, UVB e UVC.
- Calcular a geometria do estado fundamental e os espectros de absorção dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ e $[\text{Eu}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$.
- Determinar através de titulação complexométrica as quantidades de lantanídeos nos demais complexos.

APÊNDICE

1. Espectros na Região do Infravermelho

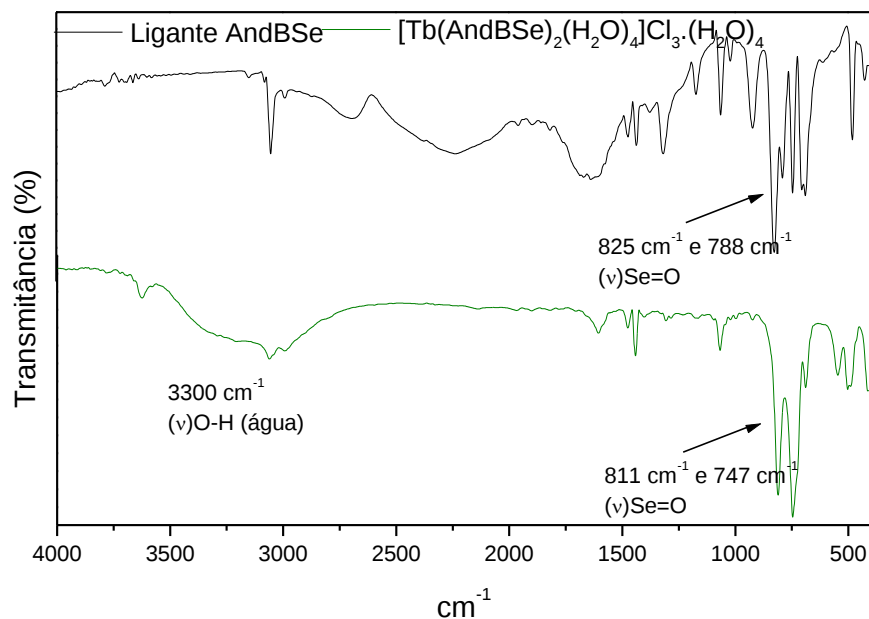


Figura 79 - Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[Tb(AndBSe)_2(H_2O)_4]Cl_3 \cdot (H_2O)_4$.

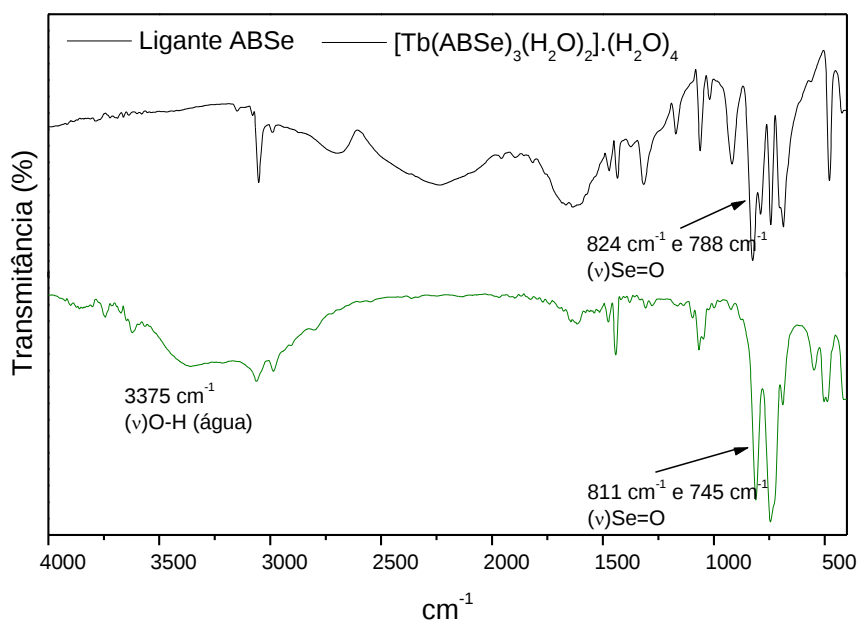


Figura 80 - Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[Tb(ABSe)_3(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_4$.

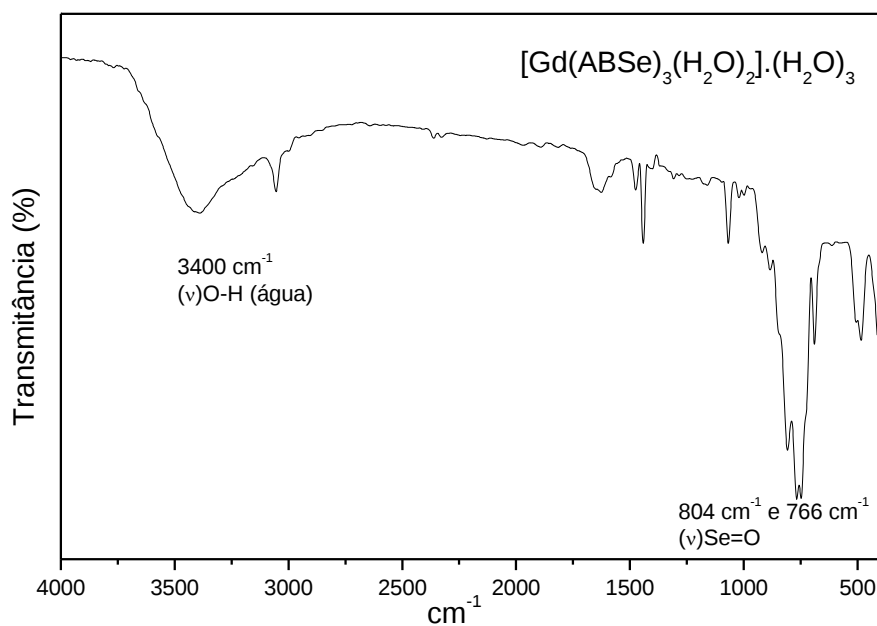


Figura 81 - Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$.

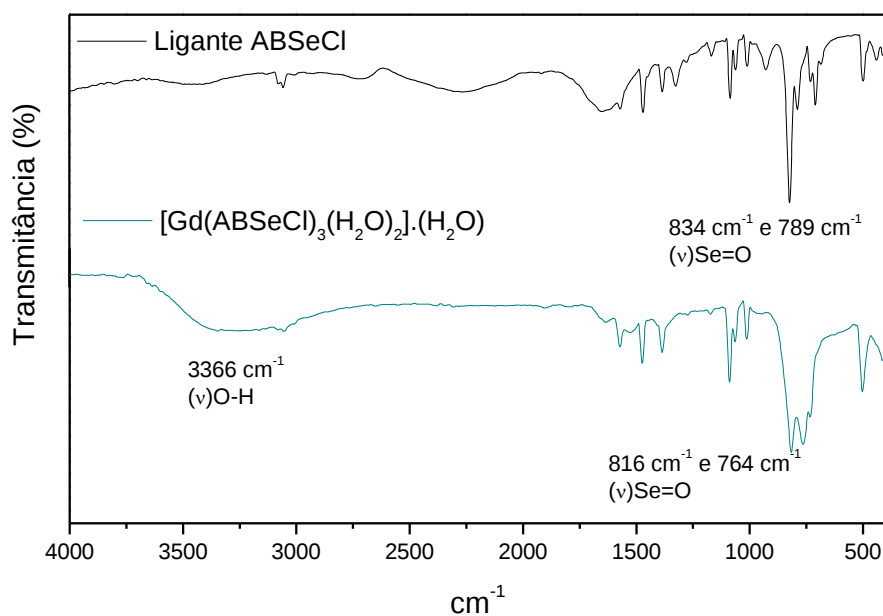


Figura 82 - Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

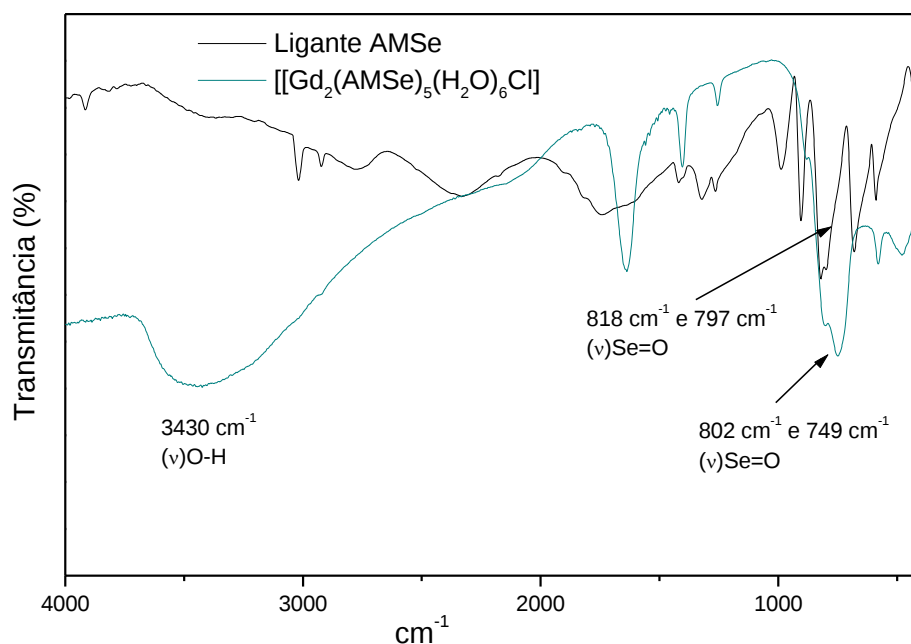


Figura 83 - Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$.

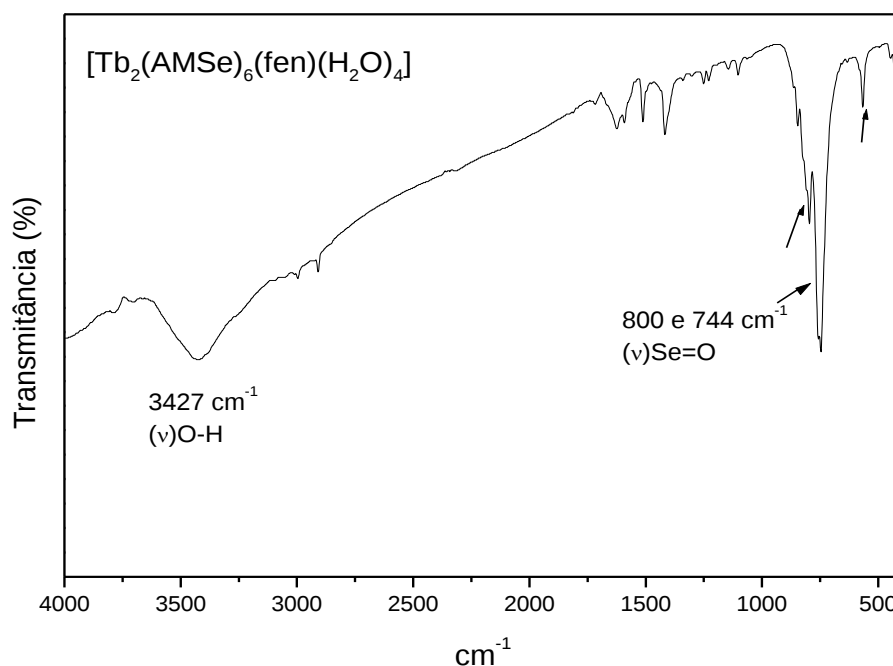


Figura 84 - Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_4]$.

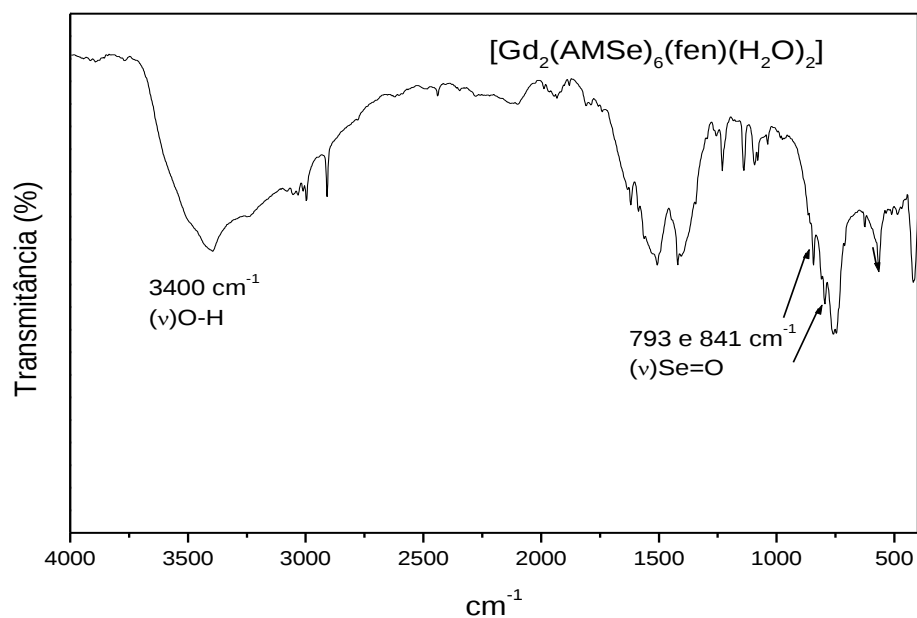


Figura 85 - Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_6(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

2. Espectros na Região do UV-visível

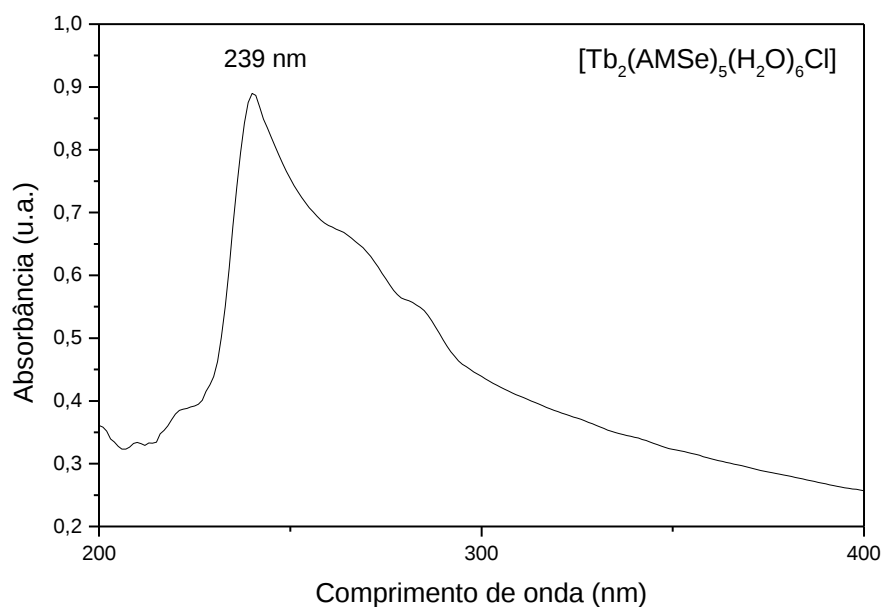


Figura 86 – Espectro de absorção do complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$.

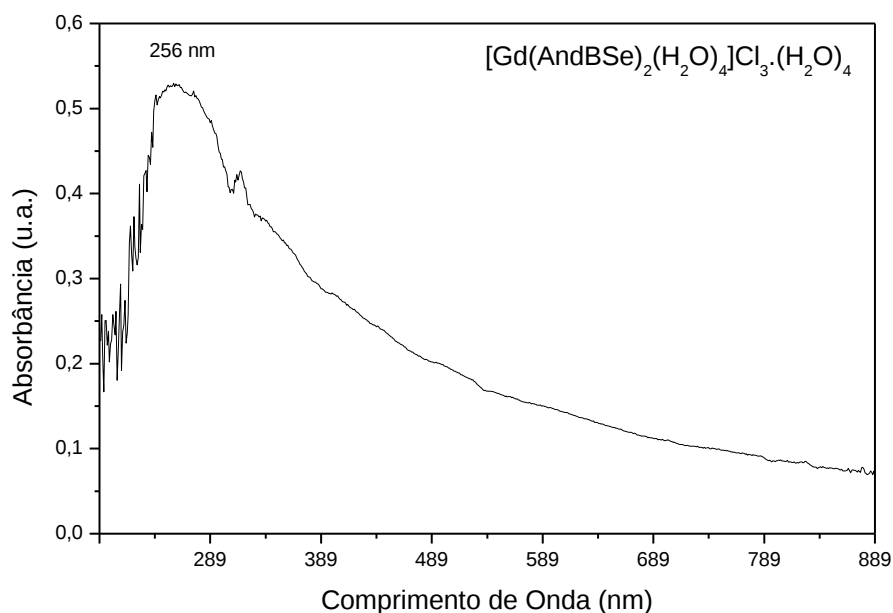


Figura 87 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Gd}(\text{AndBSe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ em clorofórmio.

3. Curvas de Decaimento do Estado Emissor

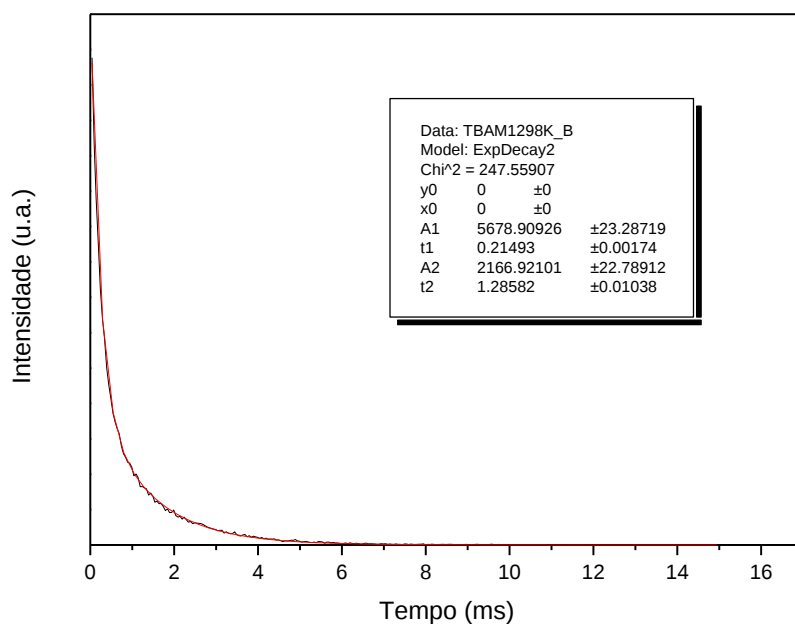


Figura 88 – Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 298 K.

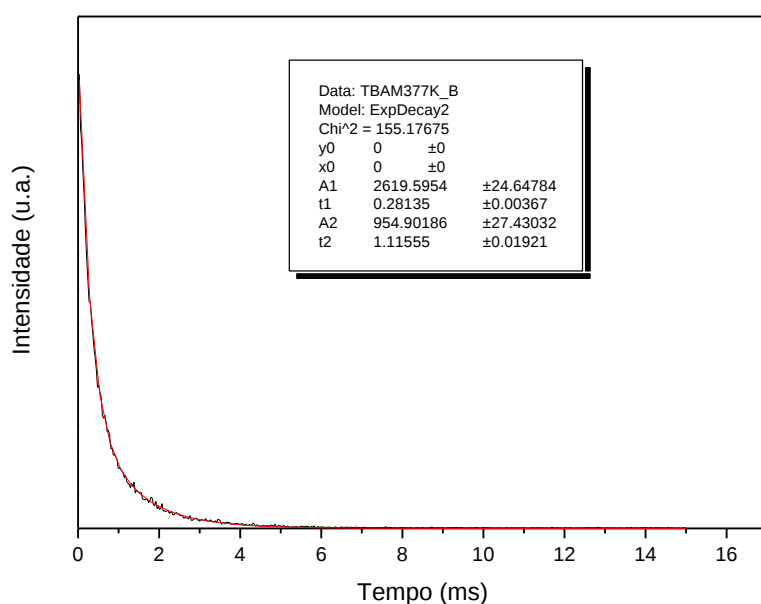


Figura 89 – Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 77 K.

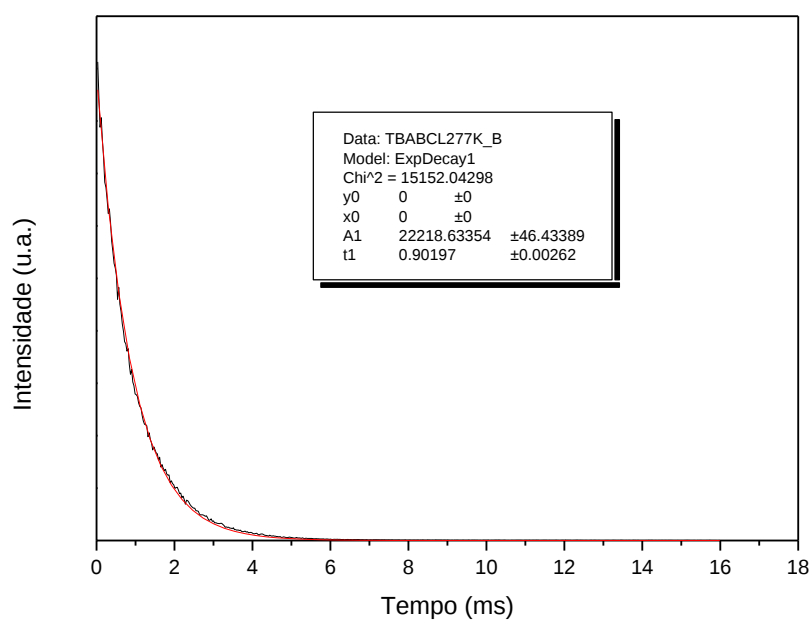


Figura 90 – Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K.

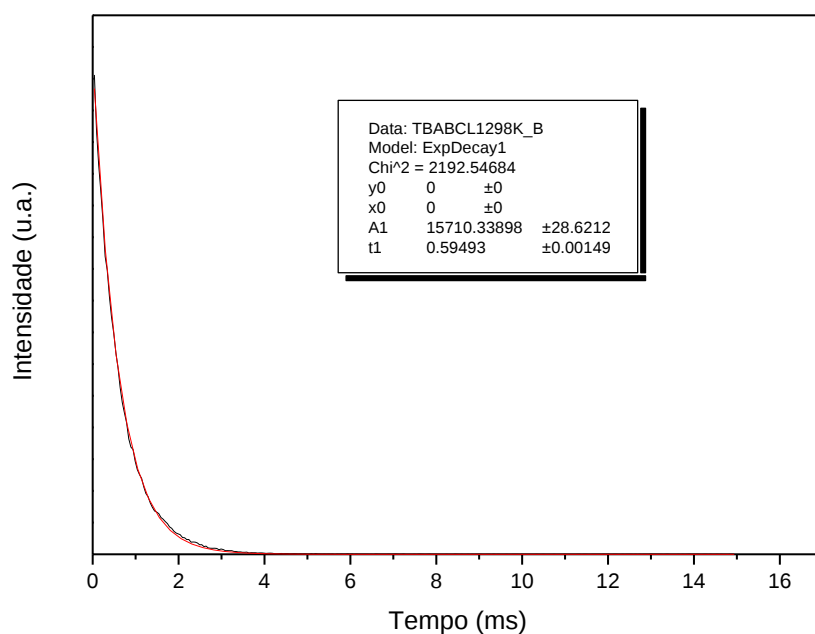


Figura 91 – Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 298 K.

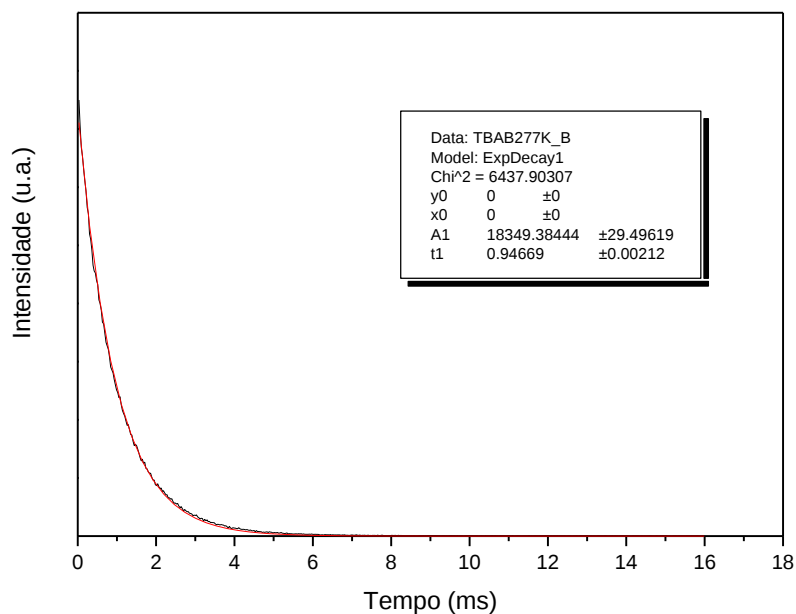


Figura 92 – Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_3$ a 77 K.

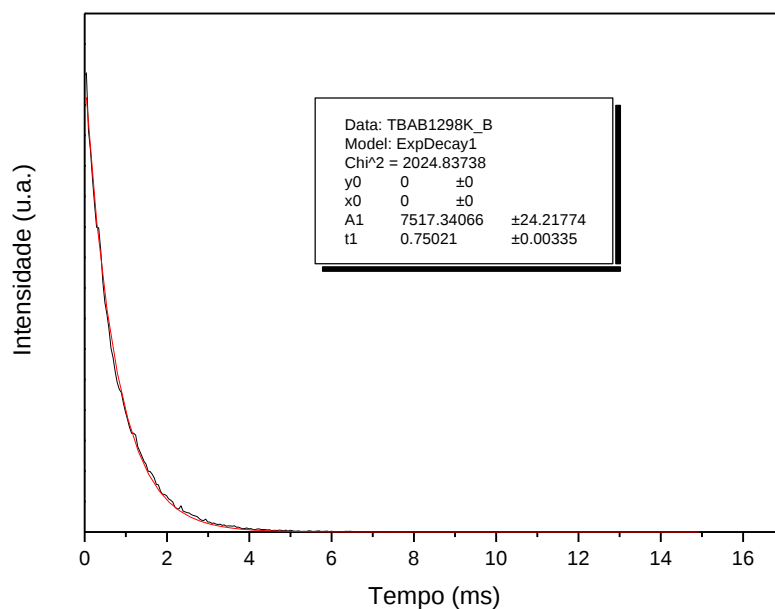


Figura 93 – Curva de decaimento do estado emissor do íon térbio no complexo $[\text{Tb}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_3$ a 298 K.

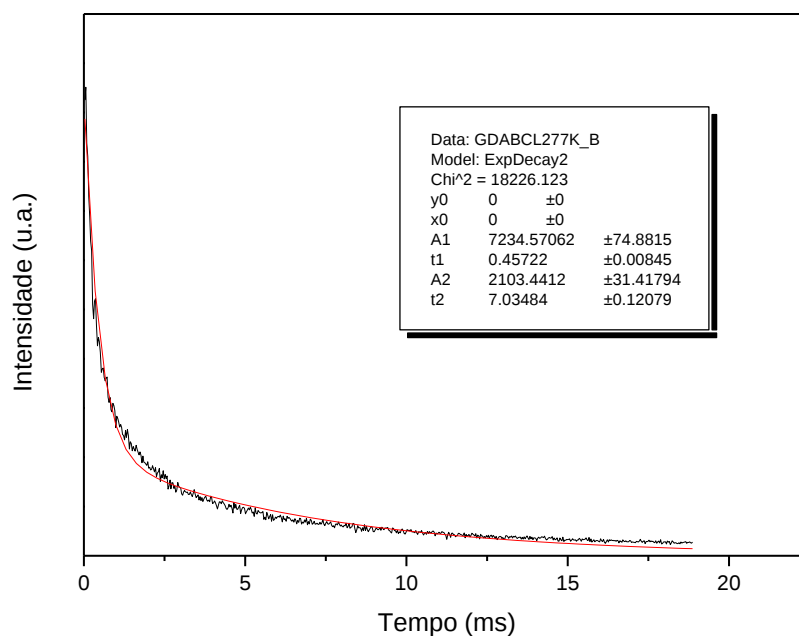


Figura 94 – Curva de decaimento do estado emissor do ligante no complexo $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})$ a 77 K.

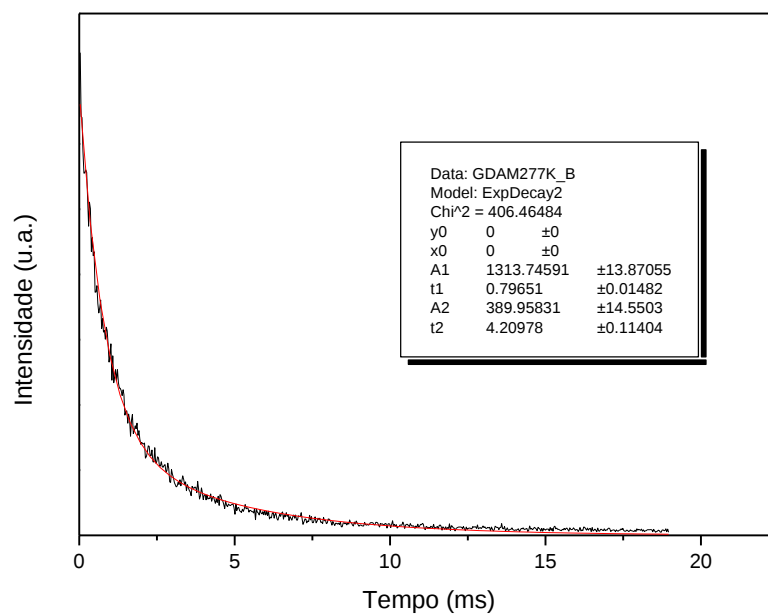


Figura 95 – Curva de decaimento do estado emissor do ligante no complexo $[\text{Gd}_2(\text{AMSe})_5(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]$ a 77 K.

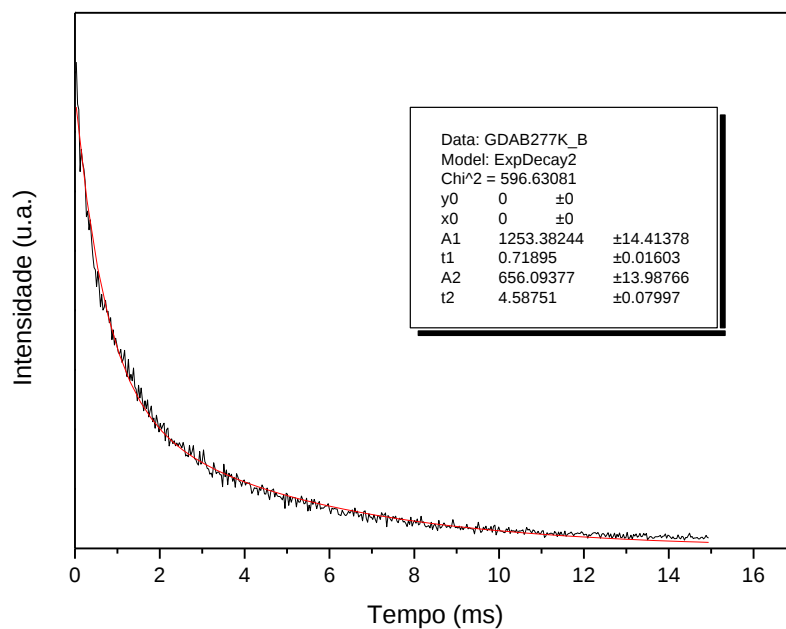


Figura 96 – Curva de decaimento do estado emissor do ligante no complexo $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{H}_2\text{O})_3$ a 77 K.



Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids

A.P. Souza^{a,*}, L.C.V. Rodrigues^b, H.F. Brito^b, S. Alves Jr.^a, O.L. Malta^a

^a Departamento de Química Fundamental—CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50590-470-Recife-PE, Brazil

^b Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 05508-900 São Paulo—SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 March 2009

Accepted 17 August 2009

Available online 21 August 2009

Keywords:

Europium ion

Seleninic acid

Luminescence

Nephelauxetic effect

ABSTRACT

New lanthanide complexes with benzeneseleninic (ABSe) and 4-chloro-benzeneseleninic (ABSeCl) acids have been synthesized and characterized by elemental analysis, infrared and UV–visible spectroscopies. The emission spectra of the trivalent europium complexes presented the typical electronic $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ transitions of the ion ($J = 0-4$). The ground-state geometries of the europium complexes have been calculated by using the Sparkle/AM1 model. From these results, the 4f–4f intensity parameters and energies of the ligand singlet and triplet excited states have been obtained. The lower emission quantum yield for the $[Eu(ABSe)_3(H_2O)_2](H_2O)_2$ compound, as compared to the $[Eu(ABSeCl)_3(H_2O)_2]$ one, can be associated to the higher numbers of water molecules, in the first and second coordination spheres, that contribute to the luminescence quenching. The $[Eu(ABSe)_3(H_2O)_2](H_2O)_2$ complex presents an intermediate state whose energy difference with respect to the first excited singlet state is resonant with three phonons from the water molecules, favouring a multiphonon relaxation process from the singlet state followed by a fast internal conversion process; this effect is less pronounced in the complex with the ABSeCl ligand. The luminescence decay curves of the gadolinium complexes indicate that the level responsible for the intramolecular energy transfer process has a triplet character for both compounds. The *nephelauxetic* effect in these compounds was investigated under the light of a recently proposed covalency scale based on the concept of overlap polarizability of the chemical bond.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The design of new and efficient complexes of lanthanide ions has become an important research goal involving many classes of ligands as cryptands, calixarenes, β -diketones and carboxylic acid. Usually, complexes with carboxylate groups create dimeric and polymeric networks in the crystal structure [1]. In these complexes the ligand absorbs energy in the ultraviolet region and transfers efficiently to the lanthanide ion that, subsequently, emits in the visible [2]. Seleninic acids have a functional group that is similar to the one of the carboxylic acid, forming binding sites for the metal ion. These acids are stable, commercially available [3] and were used as ligands in the syntheses of the new lanthanide complexes studied in the present work.

Amongst the lanthanide ions the Eu^{3+} ion is known to be extremely useful as a luminescent probe in the elucidation of local symmetries in crystalline inorganic and organic materials, as well as in immunoassays using lanthanide labels and time-resolved fluorescence techniques [4]. The $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of the

europium ion is nondegenerate and it is unique for a given chemical environment. Moreover, it is forbidden by the selection rules on the total angular momentum J and its intensity, due to the J -mixing effect, is often weak. On the other hand, the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition has an almost purely magnetic dipole character and, therefore, it is relatively insensitive to the environment of the Eu^{3+} ion, being used as an internal standard.

In lanthanide compounds the participation of the 4f orbitals in the chemical bond is small, with overlap values in general smaller than 5% [5]. The stabilization energies of these compounds are dominated by the electrostatic Coulomb interaction between the lanthanide ion (positive charge) and the electric multipolar moments in the ligands. Recently a scale of covalency for europium complexes based on the overlap polarizability values has been proposed [6–8]. The *nephelauxetic* effect (the red shift observed in the 4f–4f transitions with respect to the free ion) on the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of the trivalent europium ion has been satisfactorily rationalized in terms of this new covalency scale.

The preparation of lanthanide complexes with high quantum yield is a challenge to theoretical and experimental chemists. Quantum chemistry methods have helped in predictions of the ground-state geometry and luminescent properties of these complexes. Semiempirical methods have presented smaller

* Corresponding author. Tel.: +55 81 2126 7452; fax: +55 81 2126 8442.
E-mail address: anasouza.quimica@yahoo.com.br (A.P. Souza).

demand of CPU time than *ab initio* methods. Amongst the semiempirical methods the Sparkle/AM1 model leads to a geometry prediction of lanthanide complexes that is quite competitive with present day *ab initio* calculations, with the advantage that it is hundreds of times faster [9].

In an attempt to get information on the effects of the seleninic acids in the first coordination sphere in these complexes, we have studied the europium and gadolinium complexes with these ligands. The aim was to perform a comparative analysis between the luminescence and spectral properties of the seleninic acids with β -diketone and carboxylic acids ligands. We report on the synthesis, characterization, spectroscopic study and modelling of new lanthanides complexes (Eu^{3+} and Gd^{3+}) with benzeneseleninic and 4-chloro-benzeneseleninic acids as ligands. Covalency in these new compounds is also discussed on the basis of the covalency scale proposed in Refs. [6–8].

2. Experimental details

2.1. Synthesis of the lanthanide complexes

The ligands and lanthanide oxides were purchased from Aldrich Chemical Company and used as received. The lanthanide chloride was prepared from the oxide and chloride acid. The pH of the mixture was adjusted to 5.8 by addition and evaporation of water.

The $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ complexes, where $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ or Gd^{3+} and $\text{L} =$ benzeneseleninic acid or 4-chloro-benzeneseleninic acid, were synthesized as follows: 3 mmol of ligand was dissolved in methanol and mixed with 3 mmol of sodium methoxy; the reaction was stirred for 2 h. Subsequently, the europium chloride was added. The mixture was then stirred over night. The precipitate was washed with water and methanol, dried and was stored in silica-gel. The complex, in powder form, presented a white color.

2.2. Measurements

The complexes were characterized by means of chemical analysis, IR vibrational, UV–visible absorption and luminescence spectroscopies. The IR spectra were recorded using a KBr pellet and a spectrophotometer ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) BRUKER model IFS 66. The absorption spectra were recorded on a Perkin Elmer LAMBDA 6 UV–visible spectrophotometer.

For the luminescence spectra the samples were excited using a 150 W xenon lamp. The appropriate wavelength was selected by a 0.25 monochromator (Jobin Yvon model H-10). The emission spectra were analyzed using a Jobin Yvon double monochromator, model U-1000, and the luminescence signal, detected by a water-cooled RCA C31034-02 photomultiplier, was processed by a Jobin Yvon Spectralink system. The signal excitation spectrum was recorded by an EG&G Princeton Applied Research Boxcar, a Gated Integration model 4422 and processed by a model 4402. The excitation spectrum of the solid sample was obtained with an ISS K2 multifrequency Cross-Correlation Phase and Modulation fluorometer using a 300 W continuous xenon arc lamp as excitation light source. The luminescence decay curves of the emitting levels were measured using a phosphorimeter accessory (SPEX 1934D) coupled to the spectrofluorimeter (SPEX-Fluorolog 2) with double grating 0.22 m monochromator (SPEX 1680), and a 450 W xenon lamp as excitation source. The luminescence instruments were fully controlled by a DM3000F spectroscopic computer program and the spectral intensities were automatically corrected for the photomultiplier response.

3. Theoretical details

3.1. Ground-state geometry optimization and triplet and singlet states calculation

In the calculation of the ground-state geometry optimization we have used the Sparkle/AM1 model [9] implemented in the MOPAC93r2 package [10]. The MOPAC keywords used in all Sparkle/AM1 calculations were: GNORM = 0.25, SCFCRT = 1.D-10 (to increase the SCF convergence criterion) and XYZ (the geometry optimizations were performed in cartesian coordinates).

From the optimized geometries we have calculated the singlet and triplet excited states of the complexes, using the intermediate neglect of differential overlap/spectroscopic configuration interaction (INDOS/S-CIS) method [11,12] implemented in the ZINDO program [13]. In this calculation the trivalent europium ion is represented by a point charge +3e. The electronic spectra of the organic part of the complexes were determined from the singlet excited state energies and oscillator strengths of each ABSe and ABSeCl ligand in molecule. Absorption bands were adjusted to a Lorentzian-shaped curve, compatible with the bandwidth experimentally obtained (20 nm).

3.2. 4f–4f intensities

The theoretical approach to describe the 4f–4f intensities includes both the forced electric dipole and dynamic coupling mechanisms [14–16]. The theoretical intensity parameters were calculated from the structural results obtained in the previous subsection by using the following equations [17]:

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

$$B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{\text{ed}} + B_{\lambda tp}^{\text{dc}} \quad (2)$$

where

$$B_{\lambda tp}^{\text{ed}} = \theta(t, \lambda) \gamma_p^t \quad (3)$$

and

$$B_{\lambda tp}^{\text{dc}} = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{1/2} \langle 4f|r^2|4f \rangle \quad (4)$$

$$(1 - \sigma_\lambda) \langle f||C^{(\lambda)}||f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1}$$

The first and second terms in the r.h.s. of Eq. (2) correspond to the forced electric dipole (ed) and dynamic coupling (dc) mechanisms, respectively. The quantities γ_p^t (odd-rank ligand field parameters) and Γ_p^t (ligating atom polarizability dependent terms) in Eqs. (3) and (4) contain a sum over the ligating atoms involving a spherical harmonic of rank t ($Y_{t,p}$). The nature of the chemical environment and structural aspects in the first coordination sphere of the lanthanide ion are precisely taken into account in this sum. In Eq. (3), the numerical factor $\theta(t, \lambda)$ is a function of the lanthanide ion and in Eq. (4) the quantities $\langle 4f|r^2|4f \rangle$, $(1 - \sigma_\lambda)$ and $\langle f||C^{(\lambda)}||f \rangle$ are a radial integral, a shielding factor and a one electron reduced matrix element, respectively [18].

The experimental intensities parameters were calculated from the coefficients of spontaneous emission, according to the following expression:

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

where χ is the Lorentz local field correction term, given by $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$ and $\langle {}^7F_\lambda || U^{(\lambda)} || {}^5D_0 \rangle^2$ is a squared reduced matrix

element whose value is 0.0032 for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition and 0.0023 for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ one [19]. The index of refraction n has been assumed equal to 1.5.

In Eq. (5) the $A_{0\lambda}$ ($\lambda = 2$ and 4) are spontaneous emission coefficients, calculated by taking the magnetic dipole transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ as the reference, once this transition is practically insensitive to the chemical environment around the europium ion. The following expression was used:

$$A_{0\lambda} = A_{01} \left(\frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \right) \quad (6)$$

where S_{01} and $S_{0\lambda}$ are the areas under the curves of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$ transitions, with ν_{01} and $\nu_{0\lambda}$ being their energy barycenters, respectively. The coefficient of spontaneous emission, A_{01} , in Eq. (6) is given by the relation $A_{01} = 0.31 \times 10^{-11}(n)^3(\nu_{01})^3$, leading to an estimated value around 50 s^{-1} [2].

As mentioned above, the theoretical intensity parameters were calculated using the spherical coordinates obtained from the Sparkle/AM1 coordination polyhedron of the europium complex and Eqs. (1)–(4), with the system of coordinates centered at the europium ion. In this procedure the charge factors (g) that appear in the ligand field parameters γ_p^f and the ligating atom polarizabilities (α) have been treated as variables within ranges of physically acceptable values. In the present case both g and α were separated into two groups, one belonging to the oxygen of the seleninic acid and the other one belonging to the oxygen of the water molecule [20].

The quantity R_{02} represents the intensity ratio between the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transitions. This quantity gives information on the J -mixing effect associated with the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition.

4. Emission quantum yield

4.1. Experimental emission quantum yield

The emission quantum yields (q_{exp}) of the complexes were determined from the method developed by Bril and coworkers at Philips Research Laboratories [21–24]. The values obtained from this method are accurate within 10%. The q values were determined by comparison with standard phosphorous whose yield has previously been determined by absolute measurements. In this work the standard phosphor was sodium salicylate which exhibits broad emission band with a maximum at 450 nm and $q_{\text{st}} = 60\%$, at room temperature. As reflecting standard we used MgO (reflectivity = 91%). The experimental q values were then obtained from the expression

$$q_{\text{exp}} = \left(\frac{1 - r_{\text{ST}}}{1 - r_{\text{X}}} \right) \left(\frac{\Delta\Phi_{\text{X}}}{\Delta\Phi_{\text{ST}}} \right) q_{\text{ST}} \quad (7)$$

where r_{ST} and r_{X} are the amount of exciting radiation reflected by the standard and by the sample, respectively. The quantities $\Delta\Phi_{\text{X}}$ and $\Delta\Phi_{\text{ST}}$ are the integrated photon fluxes (counts s^{-1}) for the sample and the standard phosphor, respectively. The values of r_{ST} , r_{X} , $\Delta\Phi_{\text{X}}$ and $\Delta\Phi_{\text{ST}}$ were obtained for the same excitation wavelength. Moreover, the same parameters and conditions such as slit aperture, sample dimensions and alignment of equipment were maintained during the measurements.

4.2. Theoretical emission quantum yield

4.2.1. Ligand to Eu^{3+} energy transfer rates

The intramolecular energy transfer rates were calculated from the approach developed by Malta et al. [25,26]. In this approach the transfer rates, W_{ET} , are expressed in terms of a sum ($W_{\text{ET}} = W_{\text{ET}}^{\text{mp}} + W_{\text{ET}}^{\text{ex}}$) of the multipolar, $W_{\text{ET}}^{\text{mp}}$, and exchange,

$W_{\text{ET}}^{\text{ex}}$, contributions given, respectively, by

$$W_{\text{ET}}^{\text{mp}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \left(\frac{2(1-\sigma_1)^2 \Omega_{\lambda}^{e,d}}{R_L^6} + \gamma_{\lambda} \right) \langle \psi' J' || U^{(\lambda)} || \psi J \rangle^2 \quad (8)$$

and

$$W_{\text{ET}}^{\text{ex}} = \frac{8\pi e^2 \langle 4f || L \rangle^4}{3\hbar (2J+1)R_L^4} F \langle \psi' J' || S || \psi J \rangle^2 \sum_m |\langle \phi | \sum_k \mu_z(k) s_m(k) | \phi' \rangle|^2 \quad (9)$$

At this point it should be emphasized that shielding effects due to the filled 5s and 5p sub-shells have been appropriately taken into account in Eq. (8), and an effective exchange hamiltonian introduced in Ref. [27] has been used in Eq. (9). The first and second terms in the parenthesis in the r.h.s. of Eq. (8) correspond to the dipole–dipole and dipole– 2^2 pole interactions. The $\Omega_{\lambda}^{e,d}$'s are the forced electric dipole contribution to the 4f–4f intensity parameters, J is the lanthanide ion total angular momentum, ψ specifies a given 4f spectroscopic term, S_L is the dipole strength of the ligand transition involved in the transfer process and the quantities $\langle \psi' J' || U^{(\lambda)} || \psi J \rangle$ are reduced matrix elements of the same type as the ones appearing in Eq. (5). In Eq. (9), S is the total spin operator of the lanthanide ion, μ_z the z component of the electric dipole operator and s_m ($m = 0, \pm 1$) a spherical component of the spin operator, both for the ligand electrons, and $\langle 4f || L \rangle$ is the total overlap integral between the 4f orbital and the ligand wavefunctions involved in the transfer process [27]. The quantities γ_{λ} and F are, respectively, given by

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda + 1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \langle 3 || C^{(\lambda)} || 3 \rangle^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 \quad (10)$$

and

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_{\lambda}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_{\lambda}} \right)^2 \right] \ln 2 \quad (11)$$

where $\langle 3 || C^{(\lambda)} || 3 \rangle$ is a reduced matrix element of the Racah tensor operator $C^{(\lambda)}$, the σ_{λ} 's are screening factors due to the filled 5s and 5p sub-shells of the Eu^{3+} ion and $\langle r^{\lambda} \rangle$ is the radial expectation value of r^{λ} for 4f electrons. Typical values of the quantities appearing in Eq. (10) show that $\gamma_6 \ll \gamma_4 \ll \gamma_2$.

From the above equations the following selection rules are derived: $J+J' \geq \lambda \geq |J-J'|$, for the multipolar mechanism, and $\Delta J = 0, \pm 1$ for the exchange mechanism. In both cases, $J' = J = 0$ is excluded. From the ligand side the selection rules can be derived from the electric dipole strength S_L and the matrix element of the coupled operators μ_z and s_m in Eq. (9).

An appropriate system of rate equations is used to describe the kinetics of the 4f–4f luminescence in terms of the level populations N_i [27]. The general form of these equations is given by

$$\frac{dN_l}{dt} = - \left(\sum_i P_{il} \right) N_l + \sum_j P_{lj} N_j \quad (12)$$

where the sum over i and j exclude the state l , P_{il} stands for a transition or transfer rate starting from state l and P_{lj} stands for a transition or transfer rate ending up in this state. In the steady-state regime, all of the dN_i/dt are set equal to zero. The theoretical emission quantum yield (q_{theo}) is calculated using the steady-state populations according to

$$q_{\text{theo}} = \frac{A_{\text{rad}} N(^5D_0)}{\Phi_0 N(S_0)} \quad (13)$$

where A_{rad} is the total radiative emission rate from the 5D_0 level, $N(^5D_0)$ its steady-state population and Φ_0 the absorption rate from

the ligand singlet ground-state S_0 , with steady-state population $N(S_0)$, to the singlet ligand excited state S_1 .

5. Results and discussion

5.1. Characterization

The results of chemical analysis of C and H found/calculated for the complexes are: $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\text{C}$: 27.20/27.40H: 3.20/2.90; $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\text{C}$: 26.40/26.60H: 3.40/3.10; $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\text{C}$: 25.15/25.15 H: 1.76/1.86 and $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\text{C}$: 24.10/24.50H: 1.70/2.04. These results are in agreement with the molecular formula proposed.

The IR spectra of the complexes presented bands around 3350 and 1641 cm^{-1} $\nu(\text{O}-\text{H})$, confirming the presence of water molecules of crystallization. The bands in the 807–742 cm^{-1} region are assigned to the $\nu(\text{Se}=\text{O})$. These bands are shifted when compared to the bands in the free ligand spectrum, indicating that the ligand is coordinated to the lanthanide ion via oxygen atom.

The absorption spectra of the Eu^{3+} and Gd^{3+} complexes display a broad band with maxima at 262 and 267 nm, respectively. This band is attributed to the ABSe centered absorption. The complexes of Eu^{3+} and Gd^{3+} ions with the ABSeCl ligand show a broad band with maxima at 260 and 257 nm. The theoretical absorption

spectra are in agreement with the experimental ones (Fig. 1), corroborating with the structures suggested.

5.2. Spectroscopic study

The excitation spectra of the Eu^{3+} complexes, obtained at 298 K, in the spectral range from 200 to 450 nm and monitored at 613 nm display a band with maximum at 396 nm, assigned to the direct excitation of the $^5\text{L}_6$ state of the europium ion (Fig. 2).

The emission spectra of the europium complexes were obtained in the 500–720 nm spectral range at 298 K, for the solid samples. The spectra of the complexes (Fig. 3) present the typical transitions from the $^5\text{D}_0$ to the $^7\text{F}_j$ levels ($j = 0, 1, 2, 3$ and 4). As it can be noted, the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transition has an abnormal intensity when compared to the case of other complexes in the literature [28]. The presence of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition indicates that the site symmetry is of the type C_s , C_n or C_{nv} .

We have also examined the *nephelauxetic* effect in the two complexes from the red shift of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition and compared with a covalency scale based on the overlap polarizability concept, α_{op}^* , in order to obtain information on their relative covalent fractions [6–8]. The *nephelauxetic* red shift has been defined with respect to the gaseous Eu^{3+} calculated value of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition energy [29]. The $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ complex presented a slightly larger red shift (Table 1), indicating a

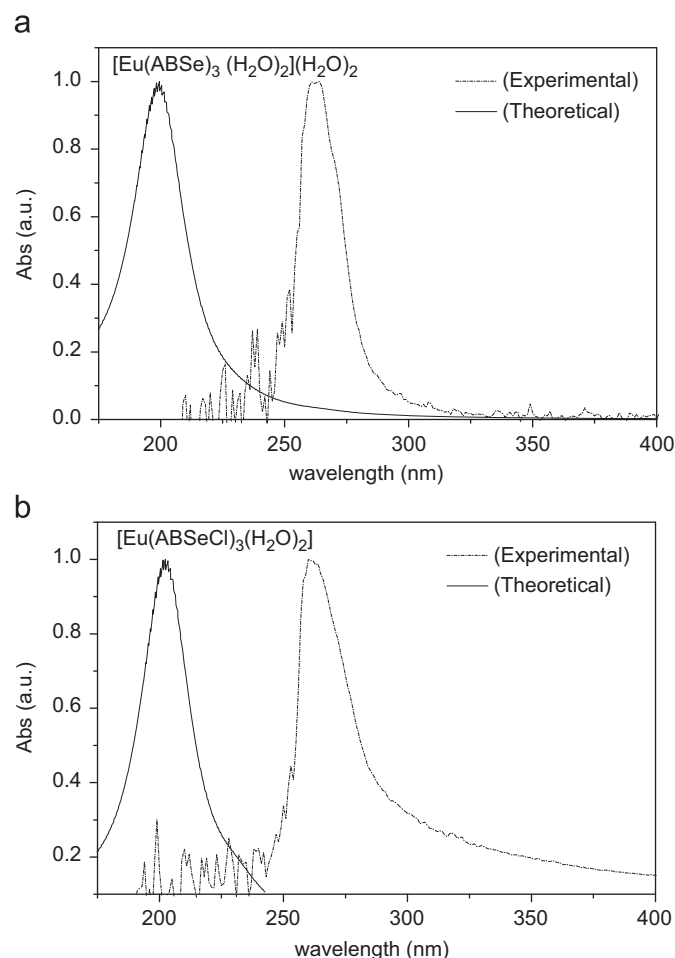


Fig. 1. Experimental absorption spectra of $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (a) and $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b) complexes and the calculated electronic absorption spectra from the optimized geometry by the Sparkle/AM1 model.

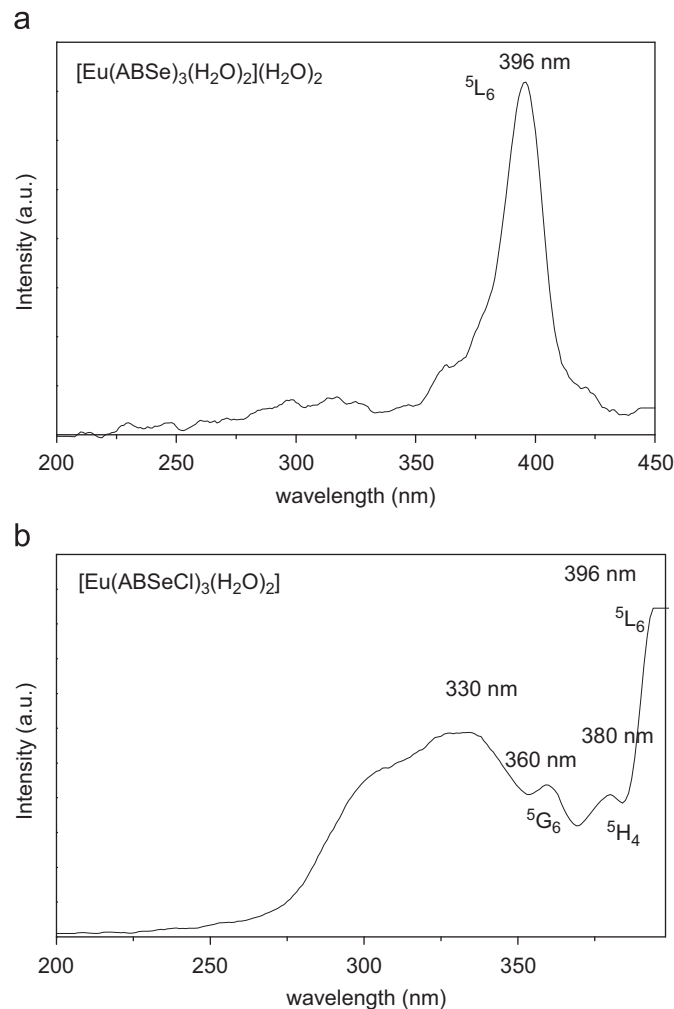


Fig. 2. Excitation spectra of the $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (a) and $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b) complexes under emission at 613 nm, at 298 K.

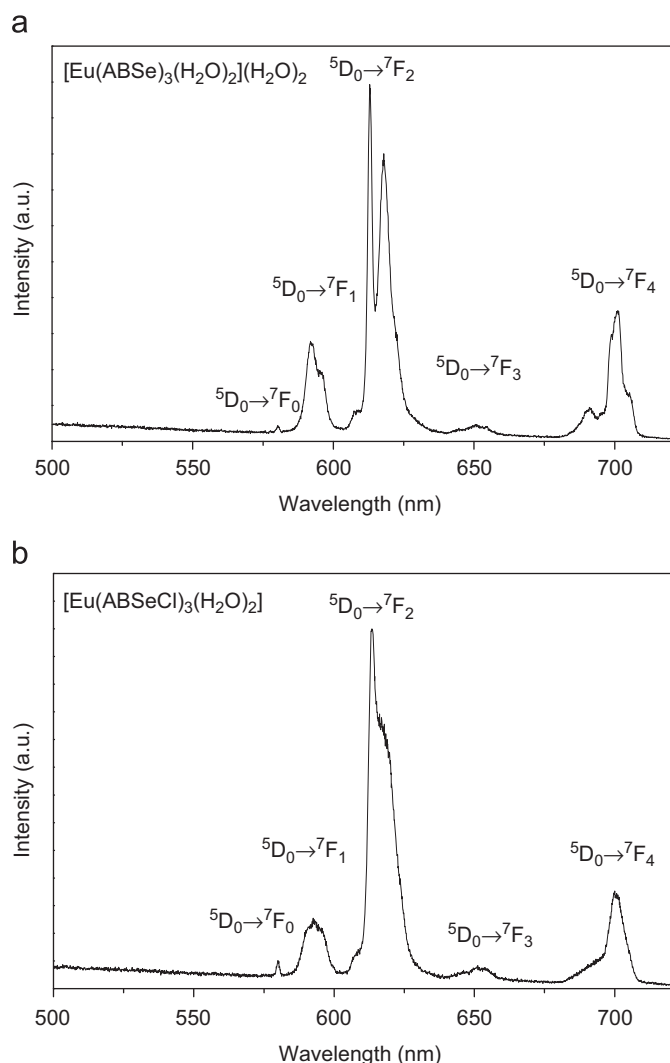


Fig. 3. Emission spectra of the $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (a) and $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (b) complexes under excitation at 396 nm, at 298 K.

larger covalent fraction in this compound. The smaller red shift in the $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex is quite possibly related to the presence of the chlorines in the benzenic rings withdrawing charge from the selenyl group, which then becomes a slightly harder chemical species. A comparison between the α_{op}^* values obtained for the present europium complexes and the values calculated in Refs. [6–8] for several other complexes indicating a covalent character to ligand-metal bond in our complexes at least as high as in the cases of the complexes with carboxylate and β -diketonate ligands (Fig. 4).

The mixing of the $|^7F_0\rangle$ and $|^7F_2\rangle$ manifolds (J -mixing effect responsible for the appearance of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition when the transition is allowed by symmetry) is mainly produced by the second rank ligand field parameters B_q^2 . The larger value (Table 1) of the intensity ratio R_{02} (the ratio between the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ intensities) in the complex $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ indicates a stronger J -mixing effect and, therefore, suggests that the second rank ligand field strength [30] is stronger in this complex, despite the similarity of the first coordination spheres of the two compounds. This can be explained as follows. The coordination polyhedron, in both cases, may be considered as a distorted cube, where the entrance of the two water molecules has been facilitated by small steric effects. As the coordination geometry

Table 1

Lifetimes (τ), quantum efficiencies (η), radiative rates (A_{rad}), non-radiative rates (A_{nrad}), total rates (A_{total}), experimental and theoretical quantum yields, intensity ratios R_{02} , experimental values of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition (E_{00}) and α_{op}^* values.

Complex	$[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$
R_{02}	0.022	0.012
τ (ms)	0.572	0.584
A_{rad} (s^{-1})	426	356
A_{nrad} (s^{-1})	1328	1368
A_{total} (s^{-1})	1754	1724
η (%)	24.0	20.6
η_{theor} (%)	24.3	20.5
η_{exp} (%)	10.5	2.3
E_{00} (cm^{-1})	17241	17233
α_{op}^*	0.127	0.135

approaches the one with a center of inversion (the regular cube), the lower rank ligand field parameters vanish at first, or, in other words, lower rank parameters are more sensitive to deviations from a center of inversion than the higher rank ones. Thus, low, but quite different, values of the second rank ligand field strengths are consistent with the spectral features observed in Fig. 3. This type of symmetry deviation in the first coordination sphere also explains the uncommon high intensity of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transition observed in both spectra, as discussed in Ref. [28].

The phosphorescence spectra of the gadolinium complexes are shown in Fig. 5. The spectra present broad bands with maxima around 495 and 487 nm, which may be attributed to emission from the ABSe and ABSeCl ligands, respectively. The luminescence decay curves of these transitions were recorded, and the high values of the emitting state lifetime (0.72 and 4.58 ms for ABSe, 0.45 and 7.03 ms for ABSeCl) show the triplet character of these states. The energies of these triplet states were calculated from the barycenters of the bands in the phosphorescence spectra. These energies are shown in the partial energy level diagram in Fig. 6. From this diagram we have established the most relevant channels involved in the intramolecular energy transfer process. Of paramount importance is the fact that these triplet states are considerably broadened towards the red part of the spectrum, having maxima rather close in energy to the 5D_1 and 5D_0 levels, particularly in the case of the $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ complex. This fact makes the back energy transfer processes quite operative, contributing to considerably decrease the emission quantum yields.

Emission measurements at 298 K for the $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3$ and $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ complexes, with excitation at 250 and 260 nm (Fig. 7), respectively, have been performed. We observed the presence of a state with maximum at 403 nm ($\approx 25000 \text{ cm}^{-1}$) and lifetime 0.11 and 0.10 ms for the complexes with ABSe and ABSeCl complexes, respectively. These states contribute to increase the loss of energy in nonradiative form and also corroborates with the lower emission quantum yield observed for the $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ complex. Besides, the infrared spectrum of the complex with ABSe present two stretching modes at 3350 and 3620 cm^{-1} , assigned to the $\nu(\text{O-H})$ (Fig. 8). There is a resonance involving three phonons ($3 \times 3350 \text{ cm}^{-1}$) and the energy difference between singlet excited state and the intermediate state at approximately 25000 cm^{-1} in this complex, favouring a multiphonon relaxation process between them and contributing also to decrease the quantum yield of the complex. Such resonance is much less pronounced in the $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex that present only one stretching mode at 3380 cm^{-1} .

The decay curve of the 5D_0 level for both complexes were measured with excitation at 396 nm. Single exponential functions

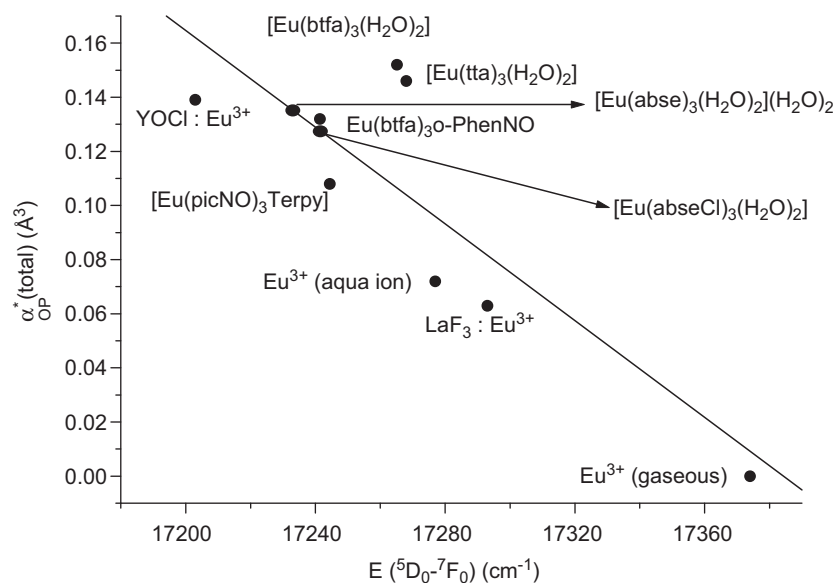


Fig. 4. Total overlap polarizability (α_{OP}^*) values (sum over the ligating atoms) versus the observed red shifts of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of the Eu^{3+} ion in the compounds studied by Albuquerque et al, and values of the α_{OP}^* estimated for the complexes with the ABSe and ABSeCl ligands.

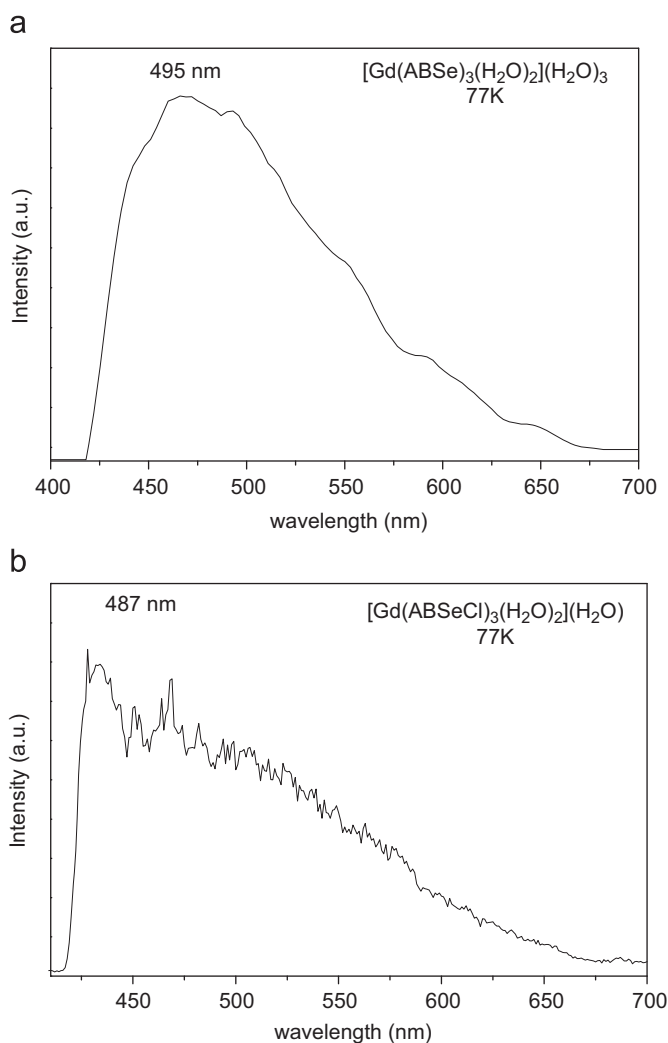


Fig. 5. Phosphorescence spectra at 77 K of the $[Gd(ABSe)_3(H_2O)_2](H_2O)_3$ (a) and $[Gd(ABSeCl)_3(H_2O)_2](H_2O)$ (b) complexes under excitation at 362 and 331 nm, at liquid nitrogen temperature, respectively.

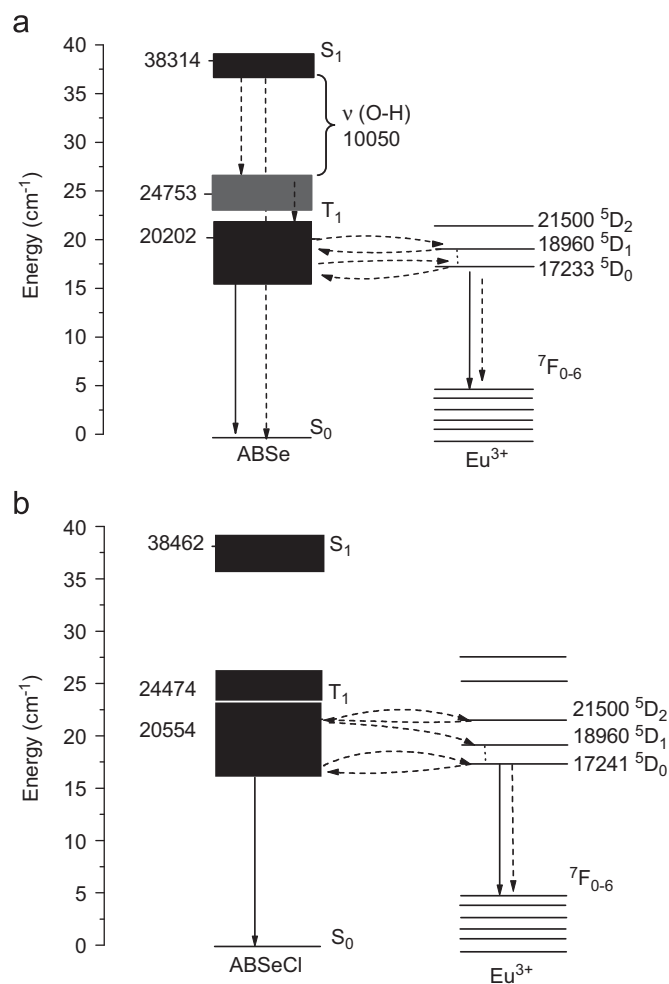


Fig. 6. Partial energy level diagrams of the ligand states and some energy levels of the Eu^{3+} to $[Eu(ABSe)_3(H_2O)_2](H_2O)_2$ (a) and $[Eu(ABSeCl)_3(H_2O)_2]$ (b) complexes.

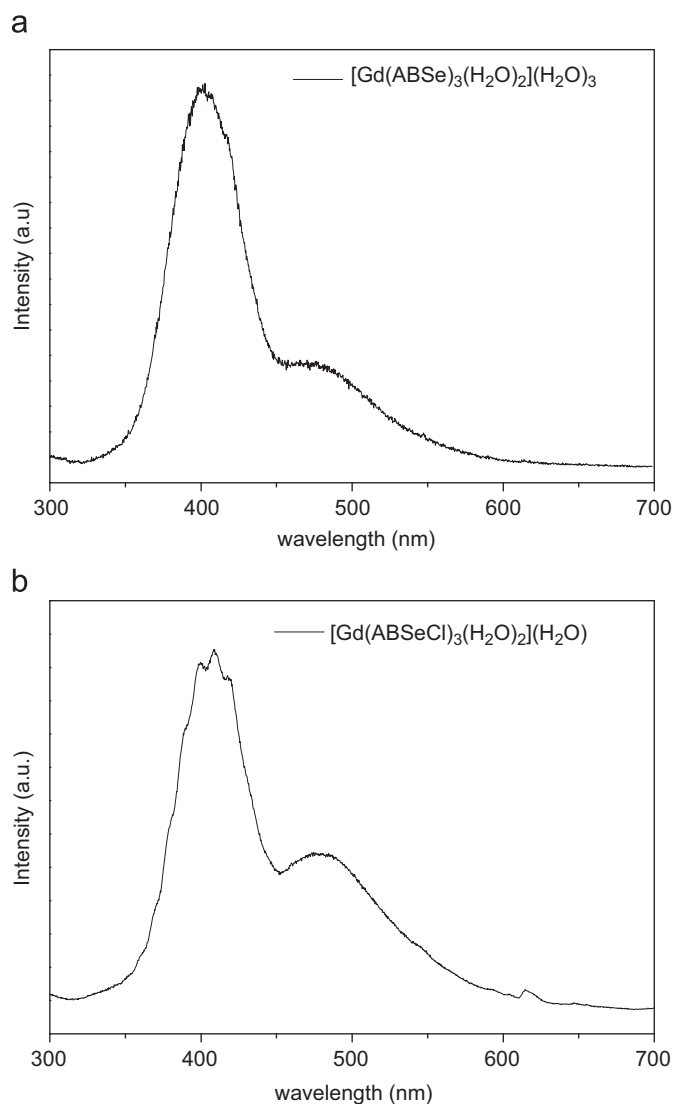


Fig. 7. Phosphorescence spectra at 77 K of the $[\text{Gd}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3$ (a) and $[\text{Gd}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ (b) complexes under excitation at 250 and 260 nm, respectively.

could fit the experimental data with a $R^2 = 0.999$. The obtained lifetimes, τ , are presented in Table 1. The close values of τ are due to the relative closeness of the total decay rates ($A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$) in Table 1, which are largely dominated by the nonradiative contribution (A_{nrad}). However, one may note the rather significant difference in the values of the radiative contribution (A_{rad}).

The emission quantum efficiency, η , is defined as the ratio between the total radiative rate (A_{rad}) and the total decay rate ($A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$). This quantity modulates the emission quantum yield (q). The q value approaches η when the kinetics of the intramolecular energy transfer process is very efficient. The values of η for both complexes are also given in Table 1. The higher emission quantum yield of the $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex indicates that the ABSeCl ligand is a better sensitizer for the Eu^{3+} ion (Table 1). The lower value of q for the $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ complex is certainly associated with a more operative back energy transfer, as discussed above.

It is worthy noting that the values of the experimental intensity parameters presented in Table 2 are significantly lower when compared to the case of europium complexes containing β -diketones ligands as shown in Table 2 [33–36]. We interpret this

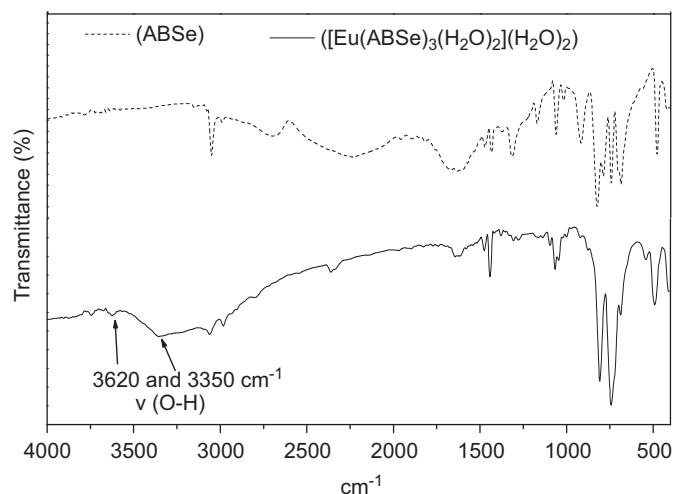


Fig. 8. Infrared spectra of the ABSe ligand and $[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ complex.

Table 2

Experimental values of the intensity parameters, Ω_2 and Ω_4 (in units of 10^{-20} cm^2) of various trivalent europium complexes.

Complex	Ω_2	Ω_4	Ref.
$[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	8.8	5.6	–
$[\text{Eu}(\text{ABSe})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	6.4	6.0	–
$[\text{Eu}(\text{PYA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	7.3	5.1	[32]
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	6.1	3.5	[31]
$[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$	7.7	3.5	[31]
$[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$	6.3	3.4	[31]
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	33.0	4.6	[33]
$[\text{Eu}(\text{ACIND})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	42.1	14.8	[34]
$\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{BMDM})_4]$	30.5	5.9	[35]
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$	37.0	1.6	[36]

PYA (pyrazine-2-carboxylic acid), DPA (pyridine-2,6-dicarboxylic acid), DONIC (quellidonic acid), DAMIC (4-hydroxy-pyridine-2,6-dicarboxylic acid), TTA (thenoyl-trifluoroacetate), ACIND (is stands for the ligands 2-acetyl-1,3-indandione-AIND) BMDM (butyl methoxy-dibenzoyl-methane) and DBM (dibenzoylmethane).

difference as a result of a coordination geometry with a symmetry closer to a regular cube than in the case of complexes with β -diketones ligands in eight-fold coordination. However, the intensity parameters here obtained are very close to the values obtained for complexes with carboxylic acids (Table 2) [31,32], indicating similar coordination geometries and similar polarization of the chemical environment for both cases. Table 3

5.3. Theoretical results

The theoretical intensity parameters were calculated from Eqs. (3) and (4) using the structural data from Table 4. The values of α and g (Table 5) were adjusted within ranges of physically acceptable values. Theoretical calculations regarding the contribution of the forced electric dipole and dynamic coupling mechanisms separately indicates that the dynamic coupling mechanism is predominant in the both complexes.

For the q_{theo} value the multipolar contributions to the intramolecular energy transfer rates were calculated by using the theoretical values for $\Omega_2^{e.d.}$ and $\Omega_4^{e.d.}$ (in 10^{-20} cm^2) given in Table 3. The theoretical quantum yield values of the complexes are shown in the Table 1, these results are qualitatively satisfactory, although

Table 3

Experimental and theoretical values of the intensity parameters, Ω_2 and Ω_4 (in units of 10^{-20} cm^2) and the forced electric dipole (ed) and dynamic coupling (dc) contributions calculated by considering each mechanism separately without interference effect.

Complex	[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂]	[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂
Ω_2 exp.	8.8	6.4
Ω_2 theor.	8.8	6.5
Ω_2^{ed}	1.6	1.7
Ω_2^{dc}	8.6	12.9
Ω_4 exp.	5.6	6.4
Ω_4 theor.	1.2	1.1
Ω_4^{ed}	1.7	1.1
Ω_4^{dc}	0.4	0.7

Table 4

Spherical coordinates from the Sparkle/AM1 coordination polyhedron of the Eu³⁺ complexes.

Complex	Atom	<i>R</i> (Å)	θ (deg.)	ϕ (deg.)
[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂]	O (acid)	2.20	74.91	314.19
		2.20	131.60	312.48
		2.20	72.67	41.31
		2.20	107.94	86.08
	O (water)	2.20	66.64	173.92
		2.20	122.53	183.35
		2.40	104.52	246.50
		2.40	15.22	346.98
[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂	O (acid)	2.25	42.09	318.52
		2.25	98.54	314.76
		2.25	131.40	58.91
		2.25	171.30	211.39
	O (water)	2.25	74.83	126.39
		2.25	64.14	185.99
		2.40	112.97	249.63
		2.40	70.19	58.35

Table 5

Charge factors and polarizabilities used in the calculation of the theoretical intensity parameters for the Eu³⁺ complexes.

Complex	Atom	α (Å ³)	<i>g</i>
[Eu(ABSeCl) ₃ (H ₂ O) ₂]	O (acid)	0.3	1.9
	O (water)	2.2	0.2
[Eu(ABSe) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂	O (acid)	1.1	1.8
	O (water)	3.9	1.3

the theoretical values were overestimated for the complex with seleninic acid.

Fig. 9 shows the geometries optimized by Sparkle model. The atomic coordinates for the coordination polyhedron of the complexes are presented in the Table 4. The polyhedrons in both complexes are formed by six oxygen atoms of the seleninic acids and two oxygen atoms of the water molecules. The site symmetry of the complexes is *C*₁, consistent with the luminescence spectrum. This site symmetry originates from a distorted cube. The positions of the experimental and theoretical singlet states for the complex with ABSe were 38314 and 39040 cm^{−1}, respectively. For the same complex the position of the triplet states is around 20200 cm^{−1} (experimental value) and 21132 cm^{−1} (theoretical value). The respective values of the experimental and theoretical singlet state of the complex with the ABSeCl ligand were 38462 and 38545 cm^{−1}. The experimental and theoretical triplet state values are 20554 and 20865 cm^{−1}, respectively. These results suggest that the optimized structures by the Sparkle model, in both cases, are probably correct.

6. Conclusions

The present study reports on the first lanthanide complexes synthesized with benzeneseleninic and 4-chloro-benzeneseleninic acids. The infrared spectra suggest that the ligands are coordinated to lanthanide ion via the oxygen atoms of the seleninic acids. The presence of the ⁵D₀ → ⁷F₀ transition indicate that the Eu³⁺ ion is in chemical environment of symmetry *C*_n, *C*_{nv} or *C*_s in agreement with optimized geometry that classified the complexes as belonging to the group of symmetry *C*₁. The decay curves of the gadolinium complexes revealed the triplet character of the state responsible for the intramolecular energy transfer process. The theoretical absorption spectra are in satisfactory agreement with the experimental spectra. The experimental intensity parameters indicate that the europium ion, in both complexes, is in a chemical environment similar to the complexes with carboxylic acids. The contribution of the dynamic coupling mechanisms in the complexes studied is higher than the forced electric dipole one. Both complexes present similar quantum efficiencies. However, their emission quantum yield values show that the europium ion is better sensitized by ABSeCl ligand. The lower *q*_{exp} value for the [Eu(ABSe)₃(H₂O)₂](H₂O)₂ complex can be associated to a more efficient back energy transfer process and to the presence of an intermediate state resonant with water

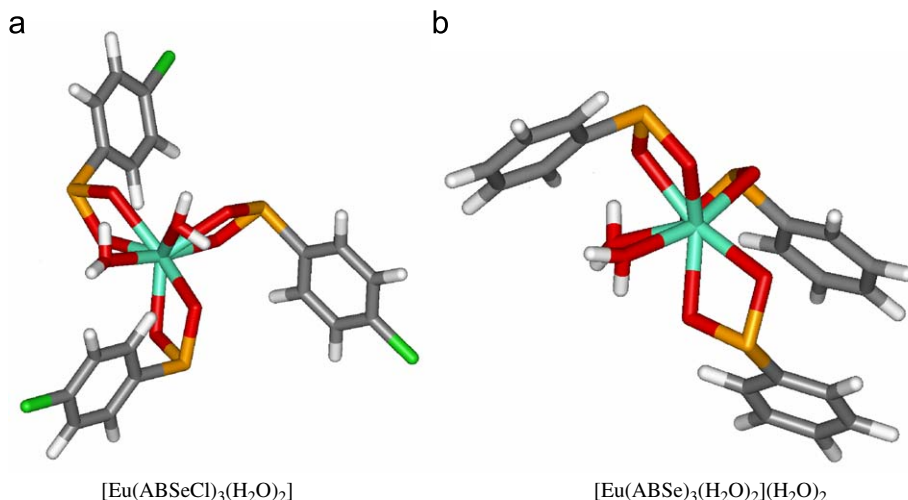


Fig. 9. Calculated ground-state geometries, using the Sparkle/AM1 model, for the [Eu(ABSeCl)₃(H₂O)₂] (a) and [Eu(ABSe)₃(H₂O)₂](H₂O)₂ (b) complexes.

phonons that contribute to the luminescence quenching. The higher number of water molecules in the second coordination sphere of this complex may also constitute an additional quenching channel.

The theoretical intensities parameters are in agreement with the experimental values. These results corroborate the 4f–4f intensity model, but also reflect the correctness of the structural data obtained from the Sparkle model. The abnormal intensity of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transition indicates that the europium ion occupies an environment rather close to a symmetry with center of inversion [28]. The *nephelauxetic* effect is higher for the [Eu(ABSe)₃(H₂O)₂](H₂O)₂ complex, suggesting that the covalent character of the bonds between ligand and metal is higher than in the [Eu(ABSeCl)₃(H₂O)₂] complex, due to the withdrawing of electrons by the chlorine. Both covalent characters are at least as high as in the complexes with β -diketonate and carboxylate ligands. The seleninate complexes present an overall behavior similar to the carboxylate complexes. However, they differ from the β -diketonate complexes mainly with respect to the coordination geometry.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from the CNPq (Brazilian Agency), Instituto do Milênio de Materiais Complexos (IMMC) and Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI), Brazil. The authors are also grateful to Dr. R. O. Freire (Universidade Federal de Sergipe) for the help with the computational facilities.

References

- [1] G. Oczko, J. Legendziewicz, M.S. Wickleder, G. Meyer, J. Alloys Compd. 341 (2002) 255.
- [2] G.F. de Sá, O.L. Malta, C.de.M. Donega, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. Silva Jr., Coord. Chem. Rev. 196 (2000) 165.
- [3] C. Paulmier, Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis, Pergamon Press, Great Britain, 1986.
- [4] J.-C.G. Bünzli, in: J.-C.G. Bünzli, G.R. Chopin (Eds.), Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice, Elsevier Science, Amsterdam, 1989.
- [5] D. Garcia, M. Faucher, J. Chem. Phys. 82 (1985) 5554.
- [6] R.Q. Albuquerque, Doctorate Thesis (Departamento de Química Fundamental—UFPE, Recife-PE, Brazil, July 2004), available under request.
- [7] R.Q. Albuquerque, O.L. Malta, in: J.-C. Krupa, N.A. Kulagin (Eds.), NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 126, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2003, p. 163.
- [8] L.D. Carlos, O.L. Malta, R.Q. Albuquerque, Chem. Phys. Lett. 415 (2005) 238.
- [9] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Inorg. Chem. 44 (2005) 3299.
- [10] J.J.P. Stewart, in: MOPAC 93.00 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo, 1993.
- [11] J.E. Ridley, M.C. Zerner, Theor. Chim. Acta 42 (1976) 223.
- [12] M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 589.
- [13] M.C. Zerner, ZINDO manual, QTP, University of Florida, Gainesville, F. L. 32611, 1990.
- [14] B.R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750.
- [15] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
- [16] C.K. Jørgensen, B.R. Judd, Mol. Phys. 8 (1964) 281.
- [17] O.L. Malta, L.D. Carlos, Quim. Nova 26 (2003) 889.
- [18] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 587.
- [19] W.T. Carnall, H. Crosswhite, Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃, Argonne National Laboratory, United States, 1977.
- [20] R.Q. Albuquerque, G.B. Rocha, O.L. Malta, P. Porcher, Chem. Phys. Lett. 331 (2000) 519.
- [21] A. Bril, in: Kallman, Spruch (Eds.), Luminescence of Organic and Inorganic Materials, Wiley & Sons, Eindhoven, 1962, p. 479.
- [22] A. Bril, A.W. De Jager-Veenis, J. Res. Natl. Bur. Stand. 80A (1976) 401.
- [23] A. Bril, A.W. De Jager-Veenis, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 396.
- [24] A.W. Veenis, A. Bril, Philips J. Res. 33 (1978) 124.
- [25] O.L. Malta, J. Lumin. 71 (1997) 229.
- [26] O.L. Malta, F.R. Gonçalves e Silva, Spectrochim. Acta A 54 (1998) 1593.
- [27] O.L. Malta, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4770.
- [28] R.A.S. Ferreira, S.S. Nobre, C.M. Granadeiro, H.I.S. Nogueira, L.D. Carlos, O.L. Malta, J. Lumin. 121 (2006) 561.
- [29] C.K. Jørgensen, R. Pappalardo, H.B. Schmidtke, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1422.
- [30] O.L. Malta, E. Antic-Findancev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang, M. Taibi, J. Alloys Compd. 228 (1995) 41.
- [31] P.P. Lima, O.L. Malta, S.A. Júnior, Quím. Nova 28 (2005) 805.
- [32] M.E. Mesquita, F.R.G. de Silva, R.Q. Albuquerque, R.O. Freire, E.C. Conceição, J.E.C. da Silva, N.B.C. da Júnior, G.F. de Sá, J. Alloys Compd. 366 (2004) 124.
- [33] M.C.F.C. Felinto, C.S. Tomiyama, H.F. Brito, E.E.S. Teotonio, O.L. Malta, J. Solid State Chem. 171 (2003) 189.
- [34] E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, H. Viertler, W.M. Faustino, O.L. Malta, G.F. de Sá, M.C.F.C. Felinto, R.H.A. Santos, M. Cremona, Polyhedron 25 (2006) 3488.
- [35] R.D. Adati, S.A.M. Lima, M.R. Davolos, M. Jafelicci Jr., J. Alloys Compd. 418 (2006) 222.
- [36] E. Niyama, H.F. Brito, M. Cremona, E.E.S. Teotonio, R. Reyes, G.E.S. Brito, M.C.F.C. Felinto, Spectrochim. Acta A 61 (2005) 2643.