



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

Tese de Doutorado

**Síntese e Estudo Espectroscópico de Complexos
de Íons Lantanídeos Incorporados em Materiais
Híbridos Orgânicos-Inorgânicos**

Patrícia Pereira de Lima

Recife-PE Brasil

Julho / 2007



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

Síntese e Estudo Espectroscópico de Complexos de Íons Lantanídeos Incorporados em Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos

Patrícia Pereira de Lima*

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

Orientadores: Prof. Dr. Oscar Loureiro Malta

Prof. Dr. Luís Dias Carlos

Co-orientadores: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Prof.^a. Dr.^a. Rute Sá Ferreira

***Bolsista CNPq**

Recife-PE Brasil

Julho / 2007

Lima, Patrícia Pereira de
Síntese e estudo espectroscópico de complexos
de íons lantanídeos incorporados em materiais
híbridos orgânicos-inorgânicos / Patrícia Pereira de
Lima. - Recife : O autor, 2007.
166 folhas : il., tab., graf.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Dept. de Química Fundamental ,
2007.

Inclui bibliografia e anexo.

1. Química inorgânica. 2. Híbridos orgânicos-
inorgânicos 3. Complexos de lantanídeos . 4. Materiais
luminescentes . I. Título.

546

CDD (22.ed.)

FQ2007-0027

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.

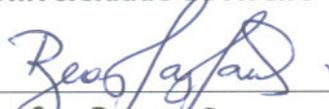
Aprovada:



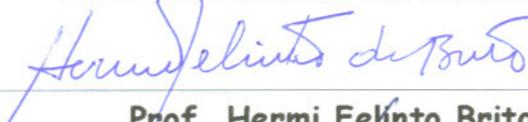
Prof. Oscar Manoel Loureiro Malta
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



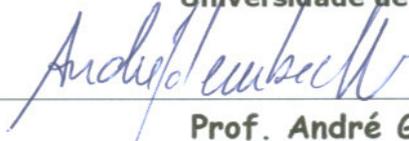
Prof. Luís António Ferreira Martins Dias Carlos
Departamento de Física
Universidade de Aveiro - Portugal



Prof. Beate Saegesser Santos
Departamento de Ciências Farmacêuticas
Universidade Federal de Pernambuco



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



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

**"Síntese e Estudo Espectroscópico de Complexos de Íons Lantanídeos
Incorporados em Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos"**

por

PATRÍCIA PEREIRA DE LIMA

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
26 de Julho de 2007

Dedico esta tese à memória dos meus pais, aos meus irmãos, aos meus sobrinhos e aos meus sobrinhos-netos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à Deus por tudo que ele tem feito por mim.

Ao Prof. Dr. Oscar Loureiro Malta, pela orientação desta tese, pelos seus valiosos ensinamentos e pela forma carinhosa com que sempre me tratou ao longo de todo o período de doutorado.

Ao Prof. Dr. Luís Dias Carlos, pelo acolhimento e o seu empenho nos estágios que realizei sob sua orientação no Departamento de Física da Universidade de Aveiro em Portugal.

À Prof^a. Dr^a. Rute de Sá Ferreira, pela ajuda nas medidas de fotoluminescência, pelas valiosas discussões e pela forma carinhosa que me acolheu durante todo o período de estágio na Universidade de Aveiro.

Ao Prof. Dr. Severino Alves Júnior, pela co-orientação deste trabalho e por seus valiosos ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Marco Cremona, pelo acolhimento durante o estágio realizado sob sua orientação na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ao Ricardo Freire, pela modelagem dos complexos e por sua amizade.

Ao Dr. Filipe A. Paz, pela elucidação das estruturas cristalográficas.

Ao Dr. Lianshe Fu, pela ajuda nas sínteses dos materiais híbridos.

À Dr^a. Rosário, pelas medidas de difração de raios-X dos híbridos.

Ao Dr. Édison Pecoraro, pelas valiosas discussões científicas e por sua amizade.

À Prof^a. Dr^a. Verónica de Zea Bermudez, pelo acolhimento na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro em Portugal e pelas discussões de infravermelho.

Ao Prof. Dr. Fernando Hallwass e ao Ricardo Oliveira, pela ajuda na análise de RMN de ³¹P.

À Celeste Azevedo e a Mariana pela ajuda nas medidas de infravermelho.

À Sónia Nobre, por estar sempre disposta a me ajudar nas medidas e nas discussões de fotoluminescência e pela sua sincera amizade.

À Joana Madaleno, pela sua sincera amizade e pelos momentos felizes de convívio ao seu lado e de sua família em Portugal.

À minha irmã Nilza e ao seu esposo Wellington por me acolherem em seu lar durante uma fase difícil de meu doutorado.

Aos meus irmãos Roberto, Marise, José, José Elias, Edjane, Judite e Nerise, pelo carinho, força e incentivo aos estudos.

Aos meus sobrinhos, em especial a Caio, Gabriel, Moisés, Keila, Pedro Arthur, Vlad, Tsinara, Natacha e Dodô, pelos momentos de descontração e pelo carinho.

Aos amigos do Departamento de Física da Universidade de Aveiro: António, Emília, Dina, Nuno, João, Fábio, Sérgio, Tang e Liu pelos momentos de descontração.

Ao meu namorado David Dieteren, pelo orgulho demonstrado em estar ao meu lado me amando com todo o seu coração e com toda a sinceridade do mundo! Ik hou van jou!

Às amigas da residência universitária em Portugal: Marlene, Fátima, Sara, Regla, Yami, Ana, Leonor, Esperança e Catarina.

Ao meu eterno irmão científico Rodrigo, pelo incentivo aos estudos e carinho.

Aos amigos do DQF-UFPE: Elisa, Joacy, Ana Paula Teixeira, Jefferson, Paula Tereza, Viviane, Sidicléia, Rosanne, Aderivaldo, Ribamar e demais colegas do DQF.

Aos funcionários do DQF-UFPE, em especial ao Maurílio e a Patrícia.

Aos professores do DQF-UFPE que contribuíram para minha formação intelectual.

Aos funcionários do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, em especial ao Sr. Reis.

À coordenação da Pós-graduação em Química-UFPE, pela permissão concedida para que eu ficasse durante 1 ano e 8 meses em Portugal para realizar grande parte deste trabalho.

Ao CNPq, CAPES, CICECO (Portugal) e RENAMI, pelo suporte financeiro concedido para realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho dois novos complexos de európio e gadolínio com ligantes β -dicetonas, $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$; $4,4'\text{-bpy} = 4,4'\text{-bipiridina}$; $\text{btfa} = 4,4,4\text{-trifluoro-1-phenil-1,3-butanodiona}$), foram sintetizados e incorporados em um material híbrido orgânico-inorgânico. As fórmulas gerais desses complexos foram confirmadas através de difração de raios-X de monocristal e de análise elementar. A matriz híbrida orgânica-inorgânica usada para incorporar estes complexos, denominada di-ureiasil, consiste de um esqueleto silicioso covalentemente ligado, através de pontes de uréia, a cadeias de polioxietileno de baixo peso molecular. Este híbrido apresenta uma banda larga de emissão entre 380-650 nm, a qual é atribuída a uma convolução de recombinação radiativa de pares doadores-receptores que ocorrem nos grupos NH/C=O da uréia e a defeitos relacionados ao oxigênio, $\bullet\text{O-O-Si}\equiv(\text{CO}_2)$ nos nanodomínios siliciosos.

Os complexos $[\text{Eu}(\text{TPI})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Eu}(\text{TPI})_3\cdot 2\text{TOPO}]$ ($\text{TPI} = 3\text{-fenil-4-(4-toluil)-5-isoxazolona}$; $\text{TOPO} = \text{óxido de tri-}n\text{-octilfosfina}$), e $[\text{Tb}(\text{acac})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{acac} = \text{acetilacetato}$) também foram incorporados no di-ureiasil. A incorporação dos complexos no di-ureiasil foi feita através do método sol gel de hidrólise convencional, solvólise de ácido acético e via sol-gel usando HCl como catalisador com concentrações 1,0, 1,5 e 2,0 mol/L. O último método mencionado também foi usado para preparar a matriz não dopada. Os híbridos foram investigados por espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios-X, ressonância magnética nuclear de ^{13}C , ^{29}Si e ^{31}P e espectroscopia de fotoluminescência.

Os rendimentos quânticos de emissão dos híbridos não dopados preparados via sol-gel usando HCl como catalisador são cerca de 30-35% maiores do que aquele preparado via hidrólise convencional. Também foi observado que os híbridos incorporados com o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ preparados com HCl apresentaram rendimento quântico de emissão maior do que aquele preparado via hidrólise convencional sugerindo que este método é promissor para melhorar as propriedades luminescentes destes compostos.

A baixa intensidade da banda de emissão do di-ureiasil observada nos espectros de emissão dos híbridos incorporados com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ e o aumento no tempo de vida de luminescência, na eficiência quântica e no rendimento quântico de emissão em comparação com este complexo isolado sugeriram um eficiente canal de transferência de energia dos níveis emissores do híbrido (Si e N-H) para o íon Eu^{3+} . Estes resultados também sugerem a habilidade de coordenação da matriz híbrida através do átomo de oxigênio da carbonila do híbrido substituindo a molécula de etanol na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} .

A geometria do estado fundamental do di-ureiasil não dopado e incorporado com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ foi otimizada pelo método AM1 e modelo Sparkle, respectivamente. Com estas geometrias calculadas, pela primeira vez as taxas de transferência de energia foram estimadas para um híbrido orgânico-inorgânico não dopado e incorporando um complexo de íon lantanídeo.

O complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ isolado e incorporado no híbrido foram expostos a radiação no UV-A (360 nm), UV-B (320 nm) e UV-C (290 nm) durante 10 horas. Este estudo indicou que para este complexo ocorre fotodegradação após exposição nas três regiões. Os híbridos são praticamente 100% fotoestáveis sob excitação no UV-A, enquanto, sob excitação no UV-B e UV-C ocorre fotodegradação nestes híbridos demonstrando portanto o potencial uso destes materiais como dosímetros no UV-B e UV-C. As consequências do processo de fotodegradação observadas para estes compostos

foram investigadas, mas até o presente momento nenhuma explicação para tal fenômeno foi encontrada.

Palavras-chave: Híbridos Orgânicos; Complexos de Lantanídeos; Materiais luminescentes.

Abstract

In this work two new europium and gadolinium β -diketonate complexes, $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$; $4,4'\text{-bpy} = 4,4'\text{-bipyridine}$; $\text{btfa} = 4,4,4\text{-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione}$), were prepared and incorporated into an organic-inorganic hybrid material. The general formulae of these complexes were confirmed by X-rays single crystal data and elemental analysis. The host framework of these materials, named as di-ureasil, consists of a siliceous skeleton grafted, through urea cross-linkages, to both ends of poly(ethylene oxide) chains. The host is characterized by a white-light photoluminescence which results from a convolution of donor-acceptor pairs recombinations that occur in the NH/C=O groups of the urea linkages and in $\text{O-O-Si}\equiv(\text{CO}_2)$ oxygen-related defects of the siliceous nanodomains.

The $[\text{Eu}(\text{TPI})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Eu}(\text{TPI})_3\cdot 2\text{TOPO}]$ ($\text{TPI} = 3\text{-phenyl-4-(4-toluoyl)-5-isoxazolone}$; $\text{TOPO} = \text{tri-}n\text{-octylphosphine oxide}$), and $[\text{Tb}(\text{acac})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{acac} = \text{acetylacetonate}$) complexes also were incorporated into di-ureasil. The incorporation of these complexes into the hybrid matrix was made through conventional hydrolytic sol-gel method, acetic acid solvolysis and via sol-gel acid-catalyzed reaction (using HCl at 1.0, 1.5 and 2.0 mol/L). The last method was also used to prepare the non-doped matrix. The resulting Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} -based di-ureasils were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, ^{13}C , ^{29}Si and ^{31}P nuclear magnetic resonance and photoluminescence spectroscopy.

The emission quantum yields of non-doped hybrids prepared via acid catalyzed sol-gel reaction are 30-35% higher than those calculated for the di-ureasil synthesized via the conventional sol-gel technique. An increase in the emission quantum yield and luminescence lifetime also was observed to Tb^{3+} -based di-ureasil prepared via acid catalyzed sol gel reaction in comparison that those synthesized via the conventional sol-gel technique suggesting that this method is a promise is a prominent method to improve the luminescent properties of these compounds.

The negligible intensity of the di-ureasil emission observed in the emission spectra of the hybrid incorporating $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ complex and the increase in lifetime, emission quantum yield and quantum efficiency in comparison with Eu^{3+} complex indicates an effective channel for energy transfer of the hybrid emitting levels and Eu^{3+} ion. This also suggests that the coordination ability of the hybrid host, through the oxygen atom of the carbonyl group, is strong enough to substitute the ethanol molecule in the coordination sphere of the Eu^{3+} ion.

The ground state geometry of the non-doped di-ureasil and incorporating the $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ complex were optimized by the AM1 method and Sparkle model, respectively. With these geometries calculated, for the first time, the energy transfer rates were estimated to non-doped organic-inorganic hybrid and incorporating the $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ complex.

The photostability study was realized on the $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ complex isolated and incorporated into the hybrid. For an exposure time of 10 hours the hybrid incorporating the $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ complex are photostable under UV-A (360 nm) excitation, whereas under UV-B (320 nm) and UV-C (290 nm) excitation photodegradation occurs, demonstrating the potential of these hybrid materials to be used as UV-B and UV-C dosimeters. Photodegradation occurs in the isolated complex, under UV-A, UV-B and UV-C irradiations. The consequences of the photodegradation process observed for these compounds have been investigated, but until the present moment no explanation for such phenomenon was found.

Keywords: Organic hybrid; Luminescence; Lanthanide Complex

ÍNDICE GERAL

Capítulo 1 – Introdução	01
1.1. O estado da arte, motivação e objetivos	01
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica	07
2.1. Os íons lantanídeos	07
2.1.1. Processo de Transferência de Energia Intramolecular em Complexos de Íons Lantanídeos	08
2.2. O Modelo Sparkle	09
2.2.1. Cálculo dos espectros eletrônicos	10
2.3. Teoria do Campo Ligante	11
2.4. Transições radiativas e não-radiativas	12
2.5. Taxas de transferência de energia intramolecular – Ligante-íon lantanídeo e Híbrido-íon lantanídeo	15
2.6. Taxas de transferência de energia – Centros emissores do Híbrido-Ligante	16
2.8. Parâmetros de Intensidades e coeficientes de emissão espontânea	18
2.8. Rendimento quântico de emissão teórico	19
2.9. Tempo de vida da luminescência e eficiência quântica de emissão	20
Capítulo 3 – Parte Experimental	21
3.1. β -dicetonas	21
3.2. Síntese dos complexos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonas	21
3.2.1. Procedimento para a síntese dos complexos precursores Ln(btfa) ₃ .2H ₂ O (Ln = Eu ³⁺ e Gd ³⁺) e Tb(acac) ₃ .3H ₂ O	22
3.2.2. Procedimento para a síntese dos complexos [Eu(btfa) ₃ (4,4'-bpy)(EtOH)] e [Gd(btfa) ₃ (4,4'-bpy)(EtOH)]	23
3.2.3. Procedimento para a síntese dos complexos [Eu(TPI) ₃ .3H ₂ O] e [Eu(TPI) ₃ .2TOPO]	23
3.2.4. Análise elementar dos complexos	23
3.3. Processo sol-gel	24
3.4. Híbridos orgânicos-inorgânicos	30
3.5. Os di-ureiasils	32
3.5.1. Síntese dos híbridos	33
3.5.1.1. Hidrólise convencional	34
3.5.1.2. Solvólise de ácido acético	34
3.5.1.3. Catálise ácida	34

Capítulo 4 – Caracterização estrutural	37
4.1. Introdução	37
4.2. Aspectos gerais dos complexos 1 , 2 , TP1 e TP2	37
4.3. Difração de raios-X	39
4.3.1 Procedimento experimental	39
4.3.2. Os complexos 1 e 2	39
4.3.3. Os híbridos não dopados e incorporados com os complexos dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}	47
4.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	52
4.4.1. Procedimento experimental	52
4.4.2. Os ligantes btfa e 4,4'-bpy e complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ e $[\text{Gd}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$	52
4.4.3. Os di-ureiasils não dopados e incorporados com os complexos de íons lantanídeos	54
4.4.3.1. Interação di-ureiasil/ Ln^{3+}	58
4.5. Ressonância Magnética Nuclear	65
4.5.1. Procedimento experimental	65
4.5.2. RMN MAS de ^{13}C	66
4.5.3. RMN MAS de ^{29}Si	68
4.5.4. RMN MAS de ^{31}P	72
4.6. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível	74
4.6.1. Procedimento experimental	74
4.6.2. Os ligantes btfa e 4,4'-bpy e complexos 1 e 2	74
Capítulo 5 - Fotoluminescência	76
5.1. Introdução	76
5.2. Procedimento Experimental	76
5.3. Espectroscopia de emissão e de excitação	77
5.3.1. Matriz híbrida di-ureiasil não dopada	77
5.3.2. Os complexos 1 e 2 , e os híbridos d-U(600)- 1 , d-U(600)- 1-2X , d-U(600)- 1-AA , d-U(600)- 1-H e d-U(600)- 2-AA	79
5.3.2. Os Complexos TP1 e TP2 e os híbridos d-U(600)- TP1-AA , d-U(600)- TP2 , d-U(600)- TP2-AA	87
5.3.3. Os híbridos incorporados com o complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	90
5.4. Tempos de decaimento dos estados excitados	95
5.4.1. Tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$	95
5.4.2. Tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_4$	98
5.4.3. Tempo de vida do estado tripleto	100

5.4.4. Tempo de vida dos estados emissores do híbrido	100
5.5. Intensidades 4f-4f	100
5.6. Cálculo do número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação.	103
5.7. Rendimento quântico de emissão	104
Capítulo 6 - Fotoestabilidade	111
6.1. Introdução	111
6.2. Procedimento experimental	111
6.3. Fotoluminescência	111
6.4. Espectroscopia de absorção na região do UV-vis	123
6.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	123
Capítulo 7 - Estudo espectroscópico teórico	125
7.1. Introdução	125
7.2. Estudo teórico para o Complexo 1	125
7.3. Estudo teórico do híbrido d-U(600)	131
7.4. Estudo teórico do híbrido d-U(600)-[Eu(btfa) ₃ (4,4'-bpy)]	135
Capítulo 8 – Conclusões e Perspectivas	141
8.1. Conclusões	141
8.2. Perspectivas	145
Referências Bibliográficas	147
Anexo I – Estrutura cristalográfica de [EuTb(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)]	157
Anexo II – Estrutura cristalográfica de PPL1	158
Anexo III – Artigos publicados e submetido	159

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação esquemática do Efeito Antena e Diagrama de níveis de energia mostrando os possíveis processos de transferência de energia intramolecular em compostos de coordenação de íons lantanídeos.	08
Figura 3.1	Estrutura dos complexos 1 , 2 e 3 onde Ln = Eu ³⁺ e Gd ³⁺ .	21
Figura 3.2	Estruturas dos complexos TP1 e TP2 .	21
Figura 3.3	Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais e poliméricos.	24
Figura 3.4	Dependência do tempo de gelatinização e das características estruturais de géis de sílicas com o pH e com a concentração do eletrólito.	27
Figura 3.5	Formação de um híbrido orgânico-inorgânico da classe I através da incorporação de um corante orgânico numa matriz inorgânica.	29
Figura 3.6	Formação de uma estrutura ordenada de um híbrido orgânico-inorgânico da classe I	30
Figura 3.7	Formação de um híbrido orgânico-inorgânico da classe II.	30
Figura 4.1	Fotografias do di-ureiasil incorporando o complexo 1 preparado por hidrólise convencional e por catálise ácida usando HCl como catalisador na ausência e na presença de luz UV.	37
Figura 4.2	Estruturas cristalográficas dos complexos 1 e 2 .	41
Figura 4.3	Perspectiva do complexo 1 mostrando a numeração dos átomos diferentes de hidrogênio. Visão em detalhe da primeira esfera de coordenação do íon Eu ³⁺ metal central, {EuNO ₇ }.	42
Figura 4.4	Empacotamento fechado de três vizinhanças para os complexos 1 e 2 mostrando interações de hidrogênio altamente direcionais entre grupos hidroxil e anéis aromáticos 4-piridil não-coordenados do complexo adjacente.	43
Figura 4.5	Difratogramas de raios-X para os di-ureiasils d-U(600)-1M, d-U(600)-1.5M, d-U(600)-2M, d-U(600)- 3 , d-U(600)- 3 -1M, d-U(600)- 3 -2M, d-U(600)- 3 -0.1H, d-U(600)- 3 -0.15H e d-U(600)- 3 -0.3H.	46
Figura 4.6	Difratogramas de raios-X para os híbridos d-U(600)- 1 -AA, d-U(600)- 1 , d-U(600)- 1 -2x, d-U(600)- 1 -H, d-U(600)- 2 -AA, d-U(600)- TP1 -AA, d-U(600)- TP2 e d-U(600)- TP2 -AA.	47
Figura 4.7	Difratogramas de raios-X do híbrido d-U(600)- 1 -1.5M e de uma mistura física do complexo 1 com o híbrido d-U(600)-1.5M.	50

Figura 4.8	Espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes btfa e 4,4'-bpy, e dos complexos 1 e 2 .	52
Figura 4.9	Espectros na região do infravermelho para os híbridos d-U(600), d-U(600)-AA, d-U(600)-1.0M, d-U(600)-1.5M e d-U(600)-2.0M.	54
Figura 4.10	Espectros na região do infravermelho para os híbridos: d-U(600)- 1 , d-U(600)- 1 -AA, d-U(600)- 1 -2x, d-U(600)- 1 -1.5M, d-U(600)- 2 -AA, d-U(600)- TP1 -AA, d-U(600)- TP2 e d-U(600)- TP2 -AA.	55
Figura 4.11	Espectros na região do infravermelho para os híbridos: d-U(600)- 3 , d-U(600)- 3 -1.0M, d-U(600)- 3 -2.0M, d-U(600)- 3 -0.1H, d-U(600)- 3 -0.15H e d-U(600)- 3 -0.3H.	55
Figura 4.12	Desconvolução das bandas amida I e amida II dos híbridos não dopados e incorporados com os complexos 1 , 2 , 3 , TP1 e TP2 preparados via hidrólise convencional, solvólise de ácido acético e catálise ácida usando HCl como catalizador.	61
Figura 4.13	Espectros de infravermelho na região ν_{COC} para os híbridos: d-U(600), d-U(600)- 1 , d-U(600)- 3 , d-U(600)-AA, d-U(600)- 2 -AA, d-U(600)- TP1 -AA, d-U(600)- TP2 -AA, d-U(600)-1M, d-U(600)- 3 -1M, d-U(600)-2M, d-U(600)- 3 -2M, d-U(600)-1.5M, d-U(600)- 3 -0.1H, d-U(600)- 3 -0.15H e d-U(600)- 3 -0.3H.	65
Figura 4.14	Espectros de RMN de ^{13}C dos híbridos: d-U(600)-1M, d-U(600)-1.5M e d-U(600)-2M.	66
Figura 4.15	Espectros de RMN de ^{13}C dos híbridos: d-U(600)- 1 -AA, d-U(600)- 2 -AA, d-U(600)- TP1 -AA e d-U(600)- TP2 -AA.	68
Figura 4.16	Espectros de RMN de ^{29}Si MAS de d-U(600)-1M, d-U(600)-1.5M e d-U(600)-2M.	69
Figura 4.17	Espectros de RMN de ^{29}Si MAS dos compostos, d-U(600)- 1 , d-U(600)- 1 -AA, d-U(600)- 1 -1.5M, d-U(600)- 2 -AA, d-U(600)- TP1 -AA, d-U(600)- TP2 -AA, d-U(600)- 3 -0.1H e d-U(600)- 3 -0.3H.	70
Figura 4.18	Espectro de RMN de ^{31}P do ligante TOPO livre.	73
Figura 4.19	Espectros de RMN de ^{31}P do complexo TP2 e dos híbridos d-U(600)- TP2 e d-U(600)- TP2 -AA.	73
Figura 4.20	Espectros de absorção no UV-visível dos ligantes btfa e 4,4'-bpy, e dos complexos 1 e 2 .	74
Figura 5.1	Espectros de emissão à temperatura ambiente para o híbrido d-U(600)-1.5M sob vários comprimentos de onda de excitação.	77
Figura 5.2	Espectro de emissão obtido à temperatura ambiente para o híbrido d-U(600)-1.5M, excitado em 350 nm. As convoluções referem-se aos centros emissores do híbrido, Si e N-H.	78

Figura 5.3	Espectros de excitação à temperatura ambiente para o híbrido d-U(600)-1.5M.	78
Figura 5.4	Espectros de emissão à temperatura ambiente do complexo 1 e do híbrido d-U(600)- 1 -AA.	80
Figura 5.5	Espectros de excitação à temperatura ambiente para o complexo 1 e para os híbridos d-U(600)- 1 , d-U(600)- 1 -AA, d-U(600)- 1 -2x e d-U(600)- 1 -1.5M.	81
Figura 5.6	Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente e a 12 K para o complexo 1 e para os híbridos d-U(600)- 1 , d-U(600)- 1 -AA, d-U(600)- 1 -2x e d-U(600)- 1 -1.5M.	82
Figura 5.7	Espectros de emissão à temperatura ambiente referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2}$ para o complexo 1 e os híbridos d-U(600)- 1 , d-U(600)- 1 -2x, d-U(600)- 1 -AA e d-U(600)- 1 -H.	83
Figura 5.8	Espectros de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para o complexo 1 e o híbrido d-U(600)- 1 -1.5M.	84
Figura 5.9	Espectros de emissão (12 K) do complexo 2 e do híbrido d-U600- 2 -AA. Espectros de d-U600- 2 -AA sob diferentes comprimentos de onda de excitação.	85
Figura 5.10	Espectros de excitação (13 K) de d-U600- 2 -AA.	86
Figura 5.11	Espectro de emissão resolvido no tempo, obtido a 13 K e sob excitação a 374 nm para o híbrido d-U600- 2 -AA.	86
Figura 5.12	Espectros de excitação à temperatura ambiente para os complexos TP1 e TP2 e os híbridos d-U(600)- TP1 -AA, d-U(600)- TP2 e d-U(600)- TP2 -AA.	88
Figura 5.13	Espectros de emissão à temperatura ambiente do complexo TP1 e do híbrido d-U(600)- TP1 -AA.	89
Figura 5.14	Espectros de emissão, obtidos à temperatura ambiente, para: o complexo TP2 e para os híbridos d-U(600)- TP2 e d-U(600)- TP2 -AA.	90
Figura 5.15	Espectros de excitação à temperatura ambiente do complexo 3 e dos híbridos d-U(600)- 3 , d-U(600)- 3 -1M, d-U(600)- 3 -2M, d-U(600)- 3 -0.1H, d-U(600)- 3 -0.15H e d-U(600)- 3 -1.5H.	91
Figura 5.16	Espectros de emissão à temperatura ambiente para o complexo 3 e os híbridos d-U(600)- 3 , d-U(600)- 3 -1M, d-U(600)- 3 -2M, d-U(600)- 3 -0.1, d-U(600)- 3 -0.15H, d-U(600)- 3 -0.3H.	93
Figura 5.17	Espectros de emissão à temperatura ambiente de complexo 3 , d-U(600)- 3 , d-U(600)- 3 -1M, d-U(600)- 3 -2M, d-U(600)- 3 -0.1, d-U(600)- 3 -0.15H e d-U(600)- 3 -0.3H.	94

Figura 5.18	Espectros de emissão a 13 K para o híbrido d-U(600)-3-1.5H. Espectros de emissão a 13 K para os híbridos d-U(600)-3 e d-U(600)-3-1.5H.	95
Figura 5.19	Curvas de decaimento medidas para o complexo 1 à temperatura ambiente e a 14 K	96
Figura 5.20	Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para d-U(600)-1 e (B) d-U(600)-1-AA.	96
Figura 5.21	(A) Razão entre as áreas integradas da banda larga de emissão do híbrido e as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$ do íon Tb^{3+} nos híbridos preparados com o complexo 3 e o tempo de vida de luminescência. (B) Razão entre o máximo de intensidade observado na região da banda larga de emissão do híbrido e o máximo de intensidade referente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} nos híbridos preparados com o complexo 3 e o tempo de vida de luminescência.	99
Figura 5.22	(A) Reflectância difusa, com λ_{inc} em 720 nm, do padrão $BaSO_4$, do salicilato de sódio e do complexo $[Eu(btfa)_3(4,4'-bpy)(EtOH)]$. (B) Reflectância difusa, com λ_{exc} em 360 nm, medida para o padrão $BaSO_4$ e para o complexo $[Eu(btfa)_3(4,4'-bpy)(EtOH)]$.	107
Figura 5.23	Espectro de emissão do salicilato de sódio com λ_{exc} em 360 nm.	107
Figura 5.24	Rendimento quântico de emissão para os híbridos d-U(600)-3, d-U(600)-3-1M e d-U(600)-3-2M para os comprimentos de onda de excitação entre 300 e 380 nm.	110
Figura 6.1	Intensidade de emissão em função do tempo de exposição UV-A, UV-B e UV-C para o complexo 1 e os híbridos d-U600-1-AA, d-U600-1 e d-U(600)-1-2x.	113
Figura 6.2	Visão em 3D da intensidade de emissão do complexo 1 ao longo de 10 horas de exposição sob radiação no UV-C.	114
Figura 6.3	Percentual da degradação após 10 horas de exposição sob radiação UV versus energia de excitação absorvida correspondentes as regiões do UV-A (27778 cm^{-1}), UV-B (31250 cm^{-1}) e UV-C (33898 cm^{-1}) para: complexo 1 , d-U(600)-1-AA, d-U(600)-1 e d-U(600)-1-2x.	114
Figura 6.4	Espectros de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2}$ do complexo 1 antes (linha preta) e após 10 horas sob excitação nas regiões do UV-A (360 nm) e do UV-B (320 nm).	115
Figura 6.5	Espectros de excitação à temperatura ambiente para o complexo 1 , monitorados a 613 nm, antes e após exposição no UV-B.	116
Figura 6.6	Espectros de excitação à temperatura ambiente para o híbrido d-U(600)-1-2x monitorados a 614 nm antes e após 10 horas sob excitação no UV-B e após 10 horas sob excitação no UV-C.	117

- Figura 6.7** Espectros de excitação para o híbrido d-U(600)-1-2x antes e 10 horas após exposição no UV-B. 118
- Figura 6.8** Espectros de excitação para o híbrido d-U(600)-1-2x antes e após exposição no UV-B. 118
- Figura 6.9** Espectros de emissão do híbrido d-U(600)-1-2x antes e após exposição nas regiões do UV-B e UV-C. 119
- Figura 6.10** Espectros de emissão à temperatura ambiente para d-U(600)-1-2x antes e após 10 horas sob excitação na região do UV-B. 120
- Figura 6.11** Espectros de emissão na região de emissão do híbrido di-ureiasil para d-U(600)-1-2x antes e após 10 horas de exposição no UV-B. 121
- Figura 6.12** Espectros de emissão, obtidos a 13K, para o complexo **2** e para o híbrido d-U(600)-2-AA antes e após 10 horas sob excitação no UV-B. 122
- Figura 6.13** Espectros de absorção no UV-vis para o complexo **1** antes e após 10 horas sob exposição na região do UV-A. 123
- Figura 6.14** Espectros de infravermelho na região das amidas I e II para o híbrido d-U(600)-1-2x antes e após 10 horas sob exposição no UV-B. 124
- Figura 7.1** Geometria do estado fundamental do complexo **1** calculada pelo modelo Sparkle/AM1. 126
- Figura 7.2** Espectros de absorção do complexo **1**, experimental e teórico obtido através do Sparkle/AM1. 127
- Figura 7.3** Diagrama de níveis de energia dos estados excitados do ligante e do íon Eu^{3+} no complexo **1**. 129
- Figura 7.4** Geometria do estado fundamental do di-ureiasil calculada através do modelo semiempírico AM1. 131
- Figura 7.5** Espectros de absorção do híbrido d-U(600), experimental e teórico obtido através do método AM1. 132
- Figura 7.6** Espectros de emissão e de excitação à temperatura ambiente do híbrido d-U(600). 134
- Figura 7.7** Geometria do estado fundamental para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)] calculada através do modelo Sparkle/AM1. 135
- Figura 7.8** Espectros de absorção do híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)], experimental e teórico obtido através do Sparkle/AM1. 136
- Figura 7.9** Diagrama de níveis de energia para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)]. 139

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Dados analíticos dos complexos	24
Tabela 3.2	Denominação associada aos híbridos incorporados com os complexos 1 , 2 , 3 , TP1 e TP2 .	33
Tabela 3.3	Massa dos complexos incorporados no híbrido, percentual de complexo na massa total do híbrido e razão entre o número de átomos de oxigênio e o número de íons Ln^{3+} presentes.	35
Tabela 4.1	Comprimentos de ligação selecionados (Å) e ângulos (graus) para os complexos 1 e 2 .	45
Tabela 4.2	Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os complexos 1 e 2 .	46
Tabela 4.3	Posição do primeiro e do mais alto pico de difração das amostras e distância das unidades estruturais obtidas a partir dos mesmos.	49
Tabela 4.4	Atribuições dos principais sinais de absorção na região do infravermelho para os ligantes btfa, 4,4'-bipiridina e complexos 1 e 2 , em cm^{-1} .	54
Tabela 4.5	Algumas atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho observadas para os híbridos d-U(600)-1M, d-U(600)-1.5M e d-U(600)-2M.	58
Tabela 4.6	Posição das principais bandas obtidas através da desconvolução das curvas nas regiões da amida I e II para os materiais híbridos aqui preparados.	64
Tabela 4.7	Deslocamentos químicos e suas atribuições para os híbridos d-U(600)-1M, d-U(600)-1.5M e d-U(600)-2M.	67
Tabela 4.8	Graus de condensação, c , para os híbridos calculados.	71
Tabela 4.9	Posicionamento da banda máxima de absorção nos espectros dos ligantes btfa e 4,4'-bpy e dos complexos 1 e 2 .	75
Tabela 5.1.	Energia da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (E_{00}) e fwhm_{00} para o complexo 1 e os híbridos d-U(600)- 1 , d-U(600)- 1 -AA, d-U(600)- 1 -2x e d-U(600)- 1 -1.5M.	84
Tabela 5.2	Tempo de vida do nível ${}^5\text{D}_0$, τ (ms) obtidos à temperatura ambiente para os complexos 1 , TP1 e TP2 e os híbridos incorporados com os mesmos.	97
Tabela 5.3	Tempo de vida da luminescência e razão entre as áreas integradas da emissão da banda larga do híbrido e as linhas referentes às transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6-0}$ do íon Tb^{3+} para os híbridos	99

	incorporados com o complexo 3 .	
Tabela 5.4	Parâmetros de intensidades experimentais, taxas de decaimento radiativo, taxas de decaimento não-radiativo, tempo de vida do nível 5D_0 , eficiência quântica, para os complexos 1 , TP1 e TP2 isolados e incorporados no híbrido.	101
Tabela 5.5	Razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (I_{12}) para o complexo 1 e híbridos d-U(600)- 1 , d-U(600)- 1 -AA, d-U(600)- 1 -2x e d-U(600)- 1 -1.5H.	103
Tabela 5.6	Rendimento quântico de emissão experimental, para o complexo 1 isolado e incorporado no híbrido. Os dados foram obtidos a temperatura ambiente.	108
Tabela 5.7	Rendimento quântico para os híbridos d-U(600)- 3 , d-U(600)- 3 -1M, d-U(600)- 3 -2M, d-U(600)- 3 -0.1H, d-U(600)- 3 -0.15H e d-U(600)- 3 -0.3H.	109
Tabela 7.1	Coordenadas esféricas dos nove átomos coordenados ao íon Eu^{3+} no complexo 1 , obtidas através de dados cristalográficos e da geometria otimizada pelo modelo Sparkle, entre parênteses.	127
Tabela 7.2	Fatores de carga e polarizabilidades para o complexo 1 . 1 refere-se aos oxigênios do ligante btfa, 2 ao oxigênio da molécula de etanol e 3 ao nitrogênio do ligante 4,4'-bipiridina.	128
Tabela 7.3	Parâmetros de intensidades calculados para o complexo 1 , em unidades de 10^{-20} cm^2 .	128
Tabela 7.4	Valores calculados de transferência de energia intramolecular e de taxa de retro-transferência no complexo 1 .	130
Tabela 7.5	Taxas de transferência de energia entre os níveis de defeitos relacionados ao oxigênio e ao grupo N-H através dos mecanismos de troca (W) e dipolo-dipolo (W_{D-D}) no híbrido d-U(600).	134
Tabela 7.6	Coordenadas esféricas dos nove átomos coordenados ao íon Eu^{3+} no híbrido d-U(600)-[Eu(btfa) ₃ (4,4'-bpy)].	136
Tabela 7.7	Parâmetros de intensidades, Ω_λ , fatores de carga e polarizabilidades para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa) ₃ (4,4'-bpy)].	137
Tabela 7.8	Taxas de transferência de energia e de retro-transferência de energia. O átomo de oxigênio do grupo carbonila do híbrido é considerado na primeira esfera de coordenação substituindo a molécula de etanol.	140

Capítulo 1

Introdução

1.1. O estado da arte, motivação e objetivos

O interesse pelo estudo das propriedades fotofísicas de complexos de íons lantanídeos tem aumentado nas duas últimas décadas, uma vez que estes podem ser considerados como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs). Esses complexos podem apresentar uma série de aplicações, tais como em fluoroimunossaios, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), dosímetros para radiação ultravioleta e sondas luminescentes [1-9].

Em particular, complexos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonas são bastante estudados, pois, em geral, apresentam eficiente emissão de luz sob excitação ultravioleta. São facilmente sintetizados em laboratório e, geralmente, são obtidos com duas ou três moléculas de água em sua primeira esfera de coordenação. A supressão de luminescência pelos osciladores OH é um fenômeno bastante conhecido [10]. Portanto, uma estratégia normalmente utilizada para melhorar as propriedades luminescentes desses complexos é a substituição dessas moléculas de água da primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo por moléculas neutras tais como, acetanilida (ANL) [11], pirazinamida (PZA) [11], 1,10-fenantrolina (fen) [12], dibenzil sulfóxido (DBSO) [13], e dimetil sulfóxido (DMSO) [14,15].

Embora a fotodegradação seja, em geral, um fenômeno indesejado, este mecanismo tem possibilitado o desenvolvimento de dosímetros baseados em filmes finos de íons lantanídeos (Eu^{3+} e Tb^{3+}) com ligantes β -dicetonas para três regiões no ultravioleta: UV-A (365 nm), UV-B (315 nm) e UV-C (290 nm) [6,7,16]. Por outro lado, a fotoestabilidade de complexos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonas em líquidos iônicos também tem sido reportada [17].

A estabilidade térmica, características mecânicas e propriedades de emissão de luz de complexos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonas tem sido melhorada através da incorporação destes em polímeros [18,19] e materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Neste contexto, é bem conhecido que o processo sol-gel é uma técnica promissora para a síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos devido às suas condições de reações que praticamente são processadas à temperatura ambiente, versatilidade de processamento e potencial para misturar

componentes precursores inorgânicos e orgânicos em escala nanométrica [20]. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos derivados do método sol-gel são considerados bons candidatos para o desenvolvimento de novos materiais fotônicos, combinando boas propriedades mecânicas e térmicas e estabilidade química com elevado rendimento quântico de emissão à temperatura ambiente [20,21]. A encapsulação de compostos de íons lantanídeos em matrizes derivadas do método sol-gel pode ser realizada através de simples dopagem destes compostos na matriz, pelo uso de ligantes, os quais podem estar covalentemente ligados ao esqueleto da matriz ou pela fixação do íon lantanídeo a um grupo funcional específico da matriz híbrida. Em geral, a encapsulação destes compostos ocasiona uma melhora em suas propriedades fotofísicas devido a interações entre a matriz e os compostos [22-31]. Isto tem levado ao desenvolvimento de novos materiais avançados, envolvendo uma estreita ligação entre pesquisa fundamental e pesquisa aplicada [32,33].

Nesta visão integrada, surge uma nova classe de materiais denominados híbridos orgânicos-inorgânicos derivados do processo sol-gel, com potencial para aplicações na tecnologia de novos dispositivos fotônicos, em especial na síntese de novos emissores de luz branca [34-37]. O desenvolvimento deste tipo de dispositivos emissores, que poderiam substituir os metais pesados nas lâmpadas fluorescentes por uma alternativa menos tóxica e eficiente é, com certeza, um dos grandes desafios que a próxima geração de tecnologias de emissão de luz (telas planas e novos dispositivos emissores de luz, por exemplo) terá de enfrentar.

Na última década, o desenvolvimento de muitos desses materiais híbridos foi direcionado para a síntese de sistemas multifuncionais. A procura de dispositivos constituídos por um só material, de preferência com baixo custo de processamento, exibindo várias propriedades passíveis de serem controladas em função de uma dada especificidade, constitui uma das linhas de investigação que mais interesse tem suscitado nos últimos anos na área de ciência dos materiais.

Neste âmbito, destaca-se um conjunto de redes híbridas orgânicas-inorgânicas funcionalizadas pelo grupo amina, dentre os quais o híbrido aqui estudado, denominado di-ureiasil. Os di-ureiasils são materiais híbridos orgânicos-inorgânicos baseados num esqueleto silicioso covalentemente ligado, através de pontes de uréia (NHC(=O)NH), a cadeias de polioxietileno, POE, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$, e, aproximadamente, duas unidades de polióxido de propileno, PPO, $(\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2)$ [35-43]. As cadeias de POE podem ter diferentes comprimentos, originando híbridos de diferentes pesos moleculares. Podem então ser designados como U(600), U(900) e U(2000) quando contém 8,5, 15,5 e 40,5 unidades

repetitivas de grupo oxietileno, respectivamente. Estes híbridos apresentam uma banda de emissão entre 380-650 nm, a qual é atribuída a uma convolução de recombinação radiativa de pares doadores-receptores que ocorrem nos grupos NH/C=O da uréia e nos nanodomínios siliciosos. Foi proposto por Carlos *et al.*[44] que o mecanismo responsável pela componente NH está associado com a transferência de próton fotoinduzida entre defeitos NH^{2+} e N^- , enquanto o mecanismo fotoluminescente subjacente à componente associada com os nanodomínios siliciosos envolve defeitos relacionados ao oxigênio, $\bullet\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv(\text{CO}_2)$ [36,37,40,42-44].

Os di-ureiasils têm sido usados como matrizes para incorporar diversos compostos tais como triflato de európio ($\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$)[35-43,45-47], triflato de neodímio ($\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$)[48-50], triflato de lantânio ($\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$)[51], triflato de lítio ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$)[52], triflato de potássio ($\text{K}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$), perclorato de európio ($\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$)[54], triflato de magnésio ($\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$)[55,56] triflato de zinco ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$)[57] nitrato de térbio ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$)[58], rodamina 6G[59] e complexos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonas[60-62].

É bem conhecido que a matriz híbrida di-ureiasil pode interagir com os compostos nela incorporados, seja através do átomo de oxigênio do grupo carbonila ou do átomo de oxigênio da cadeia poliéter [35,41-43,61]. O estudo da transferência de energia entre os centros emissores dos di-ureiasils e alguns íons lantanídeos tem sido qualitativamente realizado [62-65]. Tem sido bem demonstrado que em di-ureiasils incorporando triflato de európio, a ativação da transferência de energia entre os centros emissores do híbrido e o íon Eu^{3+} depende da coordenação local do íon [66]. Quando a coordenação do Eu^{3+} envolve o átomo de oxigênio da carbonila das pontes de uréia, a distância entre os centros emissores dos híbridos e os íons lantanídeos permitem um mecanismo de transferência de energia eficiente [66].

A preparação destes híbridos orgânicos-inorgânicos era inicialmente realizada apenas através da rota sol-gel de hidrólise convencional. Entretanto, algumas publicações [34,67-71] demonstraram que certos materiais híbridos luminescentes obtidos através da solvólise de ácidos carboxílicos apresentavam vantagens em relação aos materiais via método sol-gel convencional tais como: fácil preparação, alto rendimento quântico de emissão [34] e processo de gelatinação lento, especialmente quando a reação é realizada sob atmosfera de N_2 produzindo géis compactos e uniformes sem armazenamento de líquidos [71]. A similaridade estrutural entre di-ureiasils não dopados obtidos através dos métodos sol-gel convencional e da solvólise de ácidos carboxílicos usando ácido acético e ácido valérico foi reportada por Fu

et al.[72]. Posteriormente, *Fu et al.*[62] reportaram a influência destes dois métodos de síntese nas propriedades ópticas de di-ureiasils incorporando um complexo de Eu^{3+} com ligante β -dicetona.

Nesta tese, complexos de íons lantanídeos (Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) com ligantes β -dicetonas foram incorporados no híbrido di-ureiasil que contém 8,5 unidades repetitivas do grupo oxietileno, U(600). Esta matriz foi escolhida por ser a mais usada entre os di-ureiasils para incorporar compostos. Com isto, tem-se mais parâmetros para comparar os resultados aqui obtidos. A escolha desta matriz também foi devido a realização do estudo teórico para a matriz isolada e incorporada com um complexo de íon lantanídeo com ligante β -dicetona. Este estudo tem como base a geometria otimizada por métodos computacionais. Uma matriz com mais unidades de oxietileno levaria a um número maior de átomos na cadeia, dificultando a eficácia dos resultados.

A incorporação dos complexos de íons lantanídeos no híbrido foi realizada através das rotas de síntese via sol-gel mencionadas anteriormente, hidrólise convencional e solvólise de ácido acético. Além destas duas rotas de síntese, pela primeira vez foi usado ácido clorídrico, HCl, com concentrações molares de 1,0 mol/L, 1,5 mol/L e 2 mol/L como catalisador para preparar os di-ureiasils com o propósito de melhorar as propriedades luminescentes dos materiais resultantes. Foi já reportado o uso de fluoreto de amônio (NH_4F) [73], ácido clorídrico (HCl)[73] e ácido cítrico[74] como catalisadores para iniciar a transição sol-gel dos precursores ureiasilicatos. Mas nestes trabalhos, o propósito de usar estes catalisadores não era com o objetivo de melhorar as propriedades luminescentes dos materiais resultantes.

Nesta tese também foram sintetizados novos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$; 4,4'-bpy = 4,4'-bipiridina; btfa = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona) para serem incorporados nos di-ureiasils. Os complexos do íon Eu^{3+} com ligantes β -dicetonas heterocíclicas, $[\text{Eu}(\text{TPI})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Eu}(\text{TPI})_3 \cdot 2\text{TOPO}]$ (TPI = 3-fenil-4-(4-toluil)-5-isoxazolona; TOPO = óxido de tri-n-octilfosfina), cedidos pelo Prof. M. P. L. Reddy do “Regional Research Laboratory” em Trivandrun na Índia também foram incorporados no híbrido. Por fim também foi incorporado no di-ureiasil o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (acac = acetilacetato).

O complexo $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) foi escolhido para ser incorporado na matriz, uma vez que apresenta uma molécula de etanol na primeira esfera de coordenação. Uma forma de melhorar as propriedades luminescentes do mesmo seria através de sua incorporação na matriz di-ureiasil, de forma que a molécula de etanol pudesse então ser substituída pelo átomo de oxigênio da carbonila do híbrido. O complexo $[\text{Eu}(\text{TPI})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$

foi escolhido para ser incorporado na matriz por apresentar uma eficiência quântica baixa. Uma forma de melhorar as propriedades luminescentes do mesmo seria através de sua incorporação na matriz di-ureiasil, de forma que ao menos uma destas moléculas de água pudesse então ser substituída pelo átomo de oxigênio da carbonila do híbrido. O complexo [Eu(TPI)₃.2TOPO] possui uma eficiência quântica elevada devido as duas moléculas do ligante TOPO coordenadas. Sua incorporação na matriz di-ureiasil foi realizada com o objetivo de verificar a possibilidade de ao menos uma das moléculas do ligante TOPO sair da primeira esfera de coordenação do íon Eu³⁺ para que o complexo pudesse interagir com a matriz. Foi verificado que as três diferentes concentrações de HCl usadas na síntese das matrizes não dopadas ocasionaram pequenas diferenças no rendimento quântico de emissão das mesmas. Desta forma, o complexo [Tb(acac)₃.3H₂O] foi incorporado na matriz para ser usado como sonda. O objetivo foi reforçar o fato de que as diferentes concentrações usadas nas sínteses das matrizes iriam ocasionar diferenças nas propriedades luminescentes do material híbrido resultante.

Com a incorporação destes complexos no híbrido di-ureiasil, foi realizado então um estudo comparativo das propriedades espectroscópicas destes complexos isolados e incorporados na matriz. O interesse deste estudo consistiu em analisar a possível coordenação da matriz di-ureiasil a primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo trivalente. Este estudo também consistiu na investigação de existência de canais efetivos de transferência de energia via os níveis excitados do híbrido, Si e NH, para o íon lantanídeo [66].

O estudo da fotoestabilidade nas regiões do UV-A (360 nm), UV-B (320 nm) e UV-C (290 nm) foi realizado para o complexo [Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)] isolado e incorporado no di-ureiasil. Este estudo demonstrou a capacidade que a matriz híbrida orgânica-inorgânica tem de promover a fotoestabilidade do complexo (~100%) quando exposto a radiação na região do UV-A. Numa tentativa de verificar mais detalhadamente as prováveis alterações ópticas e estruturais nos ligantes, o complexo [Gd(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)] isolado e incorporado no di-ureiasil também foi exposto a radiação UV.

O cálculo do processo de transferência de energia intramolecular em complexos de íons lantanídeos vem sendo realizado através do modelo desenvolvido por Malta e colaboradores [75,76]. Aqui estes cálculos foram realizados para o complexo [Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)], e pela primeira vez para o híbrido di-ureiasil incorporando este complexo, tomando como base a geometria de coordenação obtida pelo modelo Sparkle/AM1 [77]. Cálculos do processo de transferência de energia entre os centros emissores do di-ureiasil não dopado, tomando como base a geometria otimizada através do método computacional

AM1,[78] foram também realizados numa colaboração com grupos da Universidade de Aveiro e Universidade Federal de Pernambuco.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo geral estudar as propriedades espectroscópicas de complexos de íons lantanídeos incorporados no híbrido orgânico-inorgânico di-ureiasil, U(600).

Os objetivos específicos são:

Estudar a influência dos métodos de síntese (hidrólise convencional, hidrólise na presença de HCl (1,0, 1,5 e 2,0 mol/L) como catalisador e solvólise de ácido acético) nas propriedades luminescentes dos materiais resultantes.

Usar HCl de concentrações 1,0, 1,5 e 2,0 mol/L como catalisador para preparar os híbridos não dopados e incorporados com complexos de íons lantanídeos de forma mais rápida e com melhora nas propriedades luminescentes dos materiais resultantes.

Reduzir o processo de fotodegradação no complexo [Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)] através de sua incorporação na matriz di-ureiasil.

Estudar o processo de transferência de energia para o híbrido di-ureiasil não dopado e para o complexo [Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)] isolado e incorporado no híbrido.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Os íons lantanídeos

Os lantanídeos compreendem uma série de 14 elementos subsequentes ao lantânio, iniciando com o Cério (Ce) de número atômico 58, e encerrando com o Lutécio (Lu) de número atômico 71 [79]. Dos seus estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente [80]. Portanto, os íons trivalentes (Ln^{3+}) possuem no seu estado fundamental a configuração eletrônica $\{\text{Xe}\} 4f^n$ ($n=1,2,\dots,14$) [81]. Esses elementos fazem parte do grupo conhecido por terras raras, o qual também inclui os elementos lantânio (La), escândio (Sc) e o ítrio (Y). A expressão “terras raras” não é tão apropriada para designar esses elementos. Esta expressão foi utilizada porque estes elementos foram inicialmente encontrados na forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais que conhecemos como terras, tais como calcário e semelhantes. Mas o fato de serem conhecidos como terras raras não é um indicativo de que sejam escassos, em termos de abundância na crosta terrestre, pois o cério, uma das terras raras, é mais abundante do que o estanho (Sn), a prata (Ag), o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg), o antimônio (Sb), o tungstênio (W) e a platina (Pt) [82].

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

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

Quando um íon lantanídeo se encontra num ambiente químico, os níveis de energia de J desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança ao redor do íon. Isto significa que o campo ligante nos íons lantanídeos atua quebrando a degenerescência contida no número

quântico J. Esse é o conhecido efeito Stark, que depende da simetria ao redor do íon, sendo geralmente da ordem de 200 cm^{-1} em magnitude.

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

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

2.1.1. Processo de Transferência de Energia Intramolecular em Complexos de Íons Lantanídeos

A luminescência exibida pelos íons lantanídeos trivalentes na região visível decorre de transições $4f-4f$. A radiação pode ser absorvida pelo ligante, que atua como “antena”, e é transferida ao íon lantanídeo que então emite sua radiação característica no visível. Este processo é chamado de “efeito antena” (Fig. 2.1 A) [83]. Tal processo de conversão de luz é regido por três etapas: absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes, transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis $4f$ do íon metálico e emissão de radiação característica no visível pelo íon metálico. Um passo fundamental para um alto rendimento quântico de emissão em complexos de íons lantanídeos, o que faz com que eles sejam considerados DMCLs, é o processo eficiente de transferência de energia entre ligantes e íon lantanídeo, o qual foi inicialmente elucidado por Weissman [84].

Um esquema típico do diagrama dos níveis de energia apresentando os possíveis canais de transferência de energia intramolecular em compostos de coordenação de íons lantanídeos é apresentado na Figura 2.1 B [75].

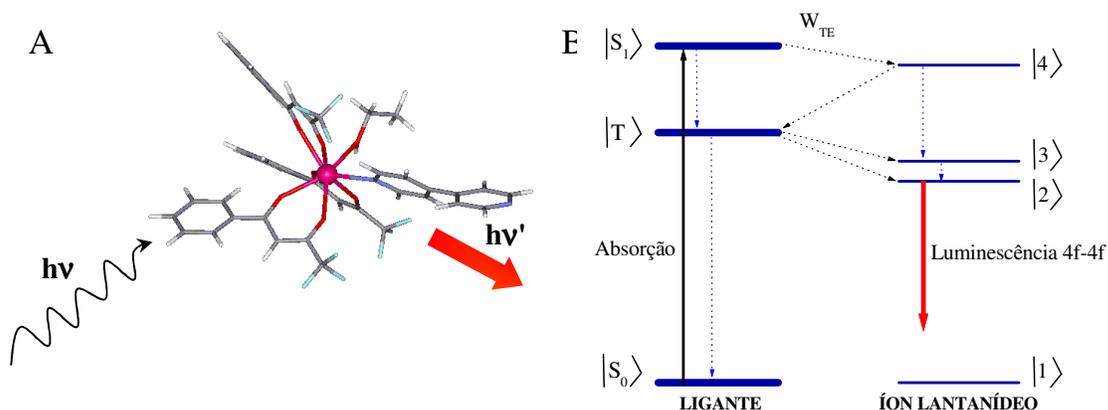


Figura 2.1. (A) Representação esquemática do Efeito Antena. (B) Diagrama de níveis de energia mostrando os possíveis processos de transferência de energia intramolecular em compostos de coordenação de íons lantanídeos. As setas tracejadas azuis indicam o decaimento não-radiativo e as setas tracejadas pretas indicam a transferência de energia.

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

2.2. O Modelo Sparkle

O modelo chamado SMLC (Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes) [85], concebido em 1994, tem sido aplicado pelo grupo de Arquitetura Molecular do Departamento de Química Fundamental (UFPE) com o objetivo de calcular e prever propriedades espectroscópicas, tais como, posição de níveis excitados, singletos e tripletos e espectros eletrônicos de complexos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos [1,86-92]. Com isso é possível calcular taxas de transferência e de retro-transferência de energia, as

quais são posteriormente usadas na determinação de rendimentos quânticos de emissão desses complexos [1,86-92].

Este modelo semi-empírico considera que os orbitais 4f dos íons lantanídeos não participam efetivamente da ligação química entre o íon e os átomos da primeira esfera de coordenação em ligantes volumosos [85]. O recobrimento entre os orbitais 4f do íon lantanídeo trivalente e os orbitais dos átomos dos ligantes é muito pequeno, conferindo à ligação química um grande comportamento iônico.

O modelo SMLC/AM1 (Austin Model 1) tem sido testado com geometrias experimentais conhecidas (dados cristalográficos) para vários complexos de Eu^{3+} com números de coordenação 7,8 e 9, fornecendo excelentes resultados [93].

Os resultados decorrentes da última parametrização do modelo Sparkle para o íon Eu^{3+} em 2004 [94] indicaram que o modelo é mais aplicável para complexos com ligantes β -dicetonas. Aqui, a geometria do estado fundamental do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ isolado e incorporado no híbrido foi otimizada utilizando o modelo Sparkle/AM1 implementado no MOPAC93r2[77]. Foram usadas as palavras-chaves: PRECISE, GNORM = 0.25, SCFCRT = 1.D-10 (para aumentar o critério de convergência SCF) e XYZ (as geometrias de otimizações foram realizadas em coordenadas Cartesianas).

A geometria do estado fundamental para o híbrido di-ureiasil não dopado foi calculada através do método AM1 [78].

2.2.1. Cálculo dos espectros eletrônicos

Para o cálculo dos espectros eletrônicos da parte orgânica dos complexos de Eu^{3+} foi utilizado o método INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic-Configuration Interaction) [95-98]. Obtendo-se a geometria do estado fundamental através do SMLC/AM1, o sparkle é substituído por uma carga +3 e a estrutura eletrônica da parte orgânica do complexo com o íon Eu^{3+} é então calculada pelo método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO, permitindo a obtenção dos níveis de energia e das forças de oscilador das transições [95-98] nos ligantes.

Os estados excitados singletos e tripletos e as forças do oscilador das transições singleto-singleto são obtidos através de uma interação de configuração com todas as configurações simples (CIS) geradas dentro de um conjunto de orbitais moleculares virtuais. Este conjunto de orbitais utilizados no cálculo é aumentado até não se observar mudanças significativas nos espectros de absorção. Com os valores de energia dos níveis singletos e

seus respectivos valores de força do oscilador é feito um ajuste da curva Lorentziana com largura de banda compatível com a dos espectros de absorção experimentais, cerca de 25 nm.

2.3. Teoria do Campo Ligante

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

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

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

A interação responsável pelo efeito Stark dos níveis 4f é geralmente escrita como [99]

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

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

Como já foi dito anteriormente na seção 2.1, quando um íon lantanídeo encontra-se num ambiente químico, os níveis de energia de J desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança ao redor do íon. Isto significa que o campo ligante nos íons lantanídeos atua quebrando a degenerescência contida no número quântico J . Esse é o conhecido efeito Stark, em que o desdobramento dos níveis ocorre dependendo da simetria ao redor do íon.

A Figura 2.3 apresenta as magnitudes das interações H_0 , H_C , H_{SO} e H_{CL} com os níveis de energia da configuração $4f^N$ do íon lantanídeo. O Hamiltoniano do campo central, H_0 , descreve as energias das diferentes configurações eletrônicas para cada íon, dependendo unicamente dos números quânticos nl que caracterizam uma configuração.

$$H_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{ze^2}{r_i} \quad (3)$$

H_C representa a interação coulombiana entre pares de elétrons, num mesmo sistema multi-eletrônico e atua quebrando a degenerescência das configurações nos termos ^{2S+1}L , [100-102].

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

A interação spin-orbita, H_{SO} , se deve ao acoplamento entre o momento magnético do elétron e o campo magnético devido ao seu movimento em torno do núcleo. Este Hamiltoniano distingue as energias de cada nível J ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) para cada termo ^{2S+1}L .

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

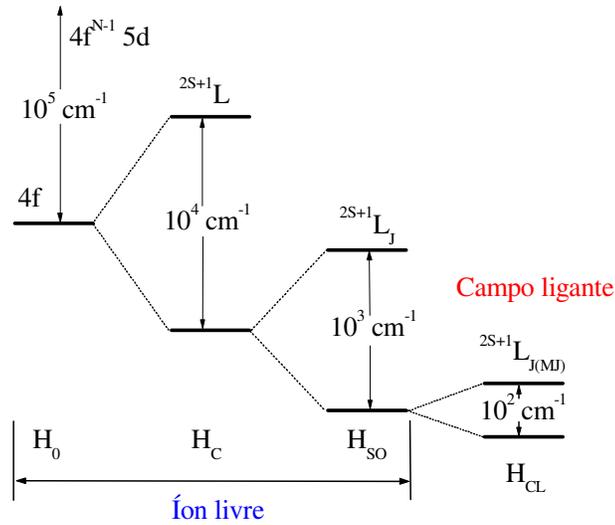


Figura 2.3. Diagrama de níveis de energia mostrando a quebra de degenerescência devido ao efeito Stark.

2.4. Transições radiativas e não-radiativas

As propriedades ópticas dos lantanídeos estão diretamente relacionadas com as transições 4f-4f na configuração eletrônica $4f^N$. Essas transições são proibidas por dipolo elétrico, mas são permitidas pelos mecanismos de quadrupolo elétrico, vibrônico, dipolo magnético e dipolo elétrico forçado [103]. O coeficiente de emissão espontânea de uma

transição entre dois estados J e J' na configuração eletrônica $4f^N$ do íon lantanídeo é dado pela expressão

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

onde ω é a frequência angular da transição $J \rightarrow J'$, e é a carga eletrônica, c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do meio, cujo valor, adotado em nossos cálculos foi de 1,5[104] e \hbar é a constante de Planck. As forças de dipolo elétrico e magnético, respectivamente, S_{ed} e S_{md} (em unidades de e^2), são dadas por

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

onde as quantidades Ω_{λ} são os chamados parâmetros de intensidades [100,101] e

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

onde m é a massa do elétron. Os elementos de matriz reduzidos das equações (7) e (8) podem ser obtidos da literatura [105]. A expressão para força do oscilador é dada por

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

Os parâmetros de intensidades, Ω_{λ} , são relacionados às transições J-J', e podem ser determinados experimentalmente a partir de espectros de emissão (coeficiente de emissão de Einstein) ou espectros de absorção (força do oscilador), e teoricamente a partir de dados estruturais. Esses parâmetros dependem do ambiente químico e do íon lantanídeo, e teoricamente a expressão utilizada para determiná-los é dada por

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda+1) \sum_{i,p} \frac{|B_{\lambda ip}|^2}{(2i+1)} \quad (10)$$

onde as quantidades $B_{\lambda p}$ são expressas por [106,107]

$$B_{\lambda p} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma'_p - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (11)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^{N-1} 5d$ e a configuração fundamental $4f^N$, σ_λ são fatores de blindagem, $\langle r^\lambda \rangle$ é a integral radial $\langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle$, as quantidades $\theta(t, \lambda)$ são fatores numéricos característicos de cada íon, $C^{(\lambda)}$ é operador tensorial de Racah de posto λ e $\delta_{t, \lambda+1}$ é a função delta de Kronecker. O primeiro termo à esquerda na equação (11) corresponde ao mecanismo por dipolo elétrico forçado, enquanto o segundo corresponde ao mecanismo por acoplamento dinâmico. A soma sobre os ligantes γ'_p , parâmetros de campo ligante de posto ímpar, e Γ_p^t ($t = 1, 3, 5$ e 7) contém a dependência da geometria de coordenação e da natureza do ambiente químico ao redor do íon lantanídeo. As quantidades Γ_p^t são dadas por

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

onde α_j é a polarizabilidade isotrópica do átomo ligante, ou grupos de átomos, na posição \vec{R}_j e Y_p^t é o harmônico esférico de posto t . De acordo com o SOM (simple model overlap) os parâmetros de campo ligante γ'_p são dados por [108]

$$\gamma'_p = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \quad (13)$$

Nas expressões 12 e 13 o índice j denota os ligantes, e g_j e α_j seus respectivos fatores de carga e polarizabilidades. ρ_j é a magnitude do recobrimento total entre as funções de onda dos ligantes e os orbitais $4f$.

2.5. Taxas de transferência de energia intramolecular – Ligante-íon lantanídeo e Híbrido-íon lantanídeo

A teoria desenvolvida em 1997 por Malta e colaboradores[75,76] para cálculos de taxas de transferência de energia ligante-íon lantanídeo, pode também ser usada nos cálculos de taxas de transferência de energia dos centros emissores do híbrido para os íons Eu^{3+} , seja diretamente ou através dos estados excitados do ligante. Teoricamente, de acordo com a regra de ouro de Fermi e a aproximação de Born-Oppenheimer, a taxa de transferência de energia é dada pela expressão:

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

onde ψ e ϕ são estados eletrônicos iniciais do íon lantanídeo e do ligante, respectivamente. Após a transferência de energia, estas espécies são encontradas nos estados eletrônicos ψ' e ϕ . H é o Hamiltoniano de interação coulombiana e o fator dependente da temperatura, F , contém a soma sobre os fatores de Franck-Condon e a condição de ressonância energética apropriada. Uma expressão aproximada para este fator é [75]:

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

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

O Hamiltoniano H da equação (14) é separado em duas partes, uma correspondente a interação coulombiana direta e a outra a interação coulombiana de troca. As expressões para a taxa de transferência de energia considerando apenas o Hamiltoniano da primeira parte são dadas por [1]:

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

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

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

que corresponde ao mecanismo dipolo-dipolo, também com $\lambda = 2, 4$ e 6 . Os fatores $\Omega_{\lambda}^{e.d.}$ são os parâmetros de intensidades da teoria de Judd-Ofelt, levam em consideração apenas as contribuições por dipolo elétrico forçado, e γ_{λ} é dado por [1]

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

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

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

onde S é o operador de spin total para o íon lantanídeo, μ_z é a componente z do operador de dipolo elétrico do ligante e s_m ($m=0\pm 1$) é uma componente esférica do operador de spin. O termo σ_0 é o fator de blindagem com $\lambda = 0$.

2.6. Taxas de transferência de energia – Centros emissores do Híbrido-Ligante

Faustino *et al.*[109] desenvolveram um procedimento teórico para o processo de transferência de energia intramolecular entre os níveis do ligante (singlete e tripleto) e estados de banda de transferência de carga (BTC) em compostos de coordenação de íons lantanídeos. Desta forma, a taxa de transferência de energia entre centros doadores, D, e receptores, R, pode ser calculada considerando os estados determinantes de dois elétrons ($|i\rangle$ e $|f\rangle$) envolvendo orbitais moleculares π , π^* , ϕ , ϕ^* , os quais são atribuídos a níveis de energia eletrônicos dos defeitos relacionados ao oxigênio $\bullet\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv(\text{CO}_2)$ e ao grupo $\text{NH}/\text{C}=\text{O}$, respectivamente. Este mesmo procedimento também pode ser aplicado para o cálculo das taxas de transferência de energia entre os centros doadores do híbrido (Si- e $\text{NH}/\text{C}=\text{O}$) e os estados tripleto e singlete do ligante (receptores). Com esta aproximação, o mecanismo de

troca é levado em consideração sem a necessidade de uso do operador de troca, e o elemento de matriz relevante do Hamiltoniano da interação (o termo isotrópico) entre as duas nuvens eletrônicas é dado por

$$\langle f | H | i \rangle = \pm \frac{e^2}{R} \langle \phi^* | \pi^* \rangle \langle \phi | \pi \rangle \quad (20)$$

onde e é a carga do elétron.

A taxa de transferência de energia entre os níveis dos defeitos relacionados ao oxigênio $\bullet\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv(\text{CO}_2)$ (D) e ao grupo $\text{NH}/\text{C}=\text{O}$ (R) é dada de acordo com a expressão 14. Esta mesma expressão também pode ser usada no presente trabalho para o cálculo da taxa de transferência de energia entre os níveis excitados do híbrido e os estados excitados do ligante. Substituindo a Equação 20 na Equação 14, a taxa de transferência de energia tem a seguinte forma

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^4}{R^2} \langle \phi^* | \pi^* \rangle^2 \langle \phi | \pi \rangle^2 F \quad (21)$$

Esta taxa de transferência é altamente sensível a distância R , através das integrais de recobrimento $\langle \phi^* | \pi^* \rangle$ e $\langle \phi | \pi \rangle$. A forma da Equação 21 também reflete o domínio do mecanismo de troca na contribuição isotrópica para as taxas de transferência. Para a transferência de energia envolvendo estados doadores e receptores com larguras de banda, $\hbar\gamma$, da mesma ordem, o fator F é dado por [109]

$$F = \frac{\ln 2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\hbar^2 \gamma_D \gamma_R} \left\{ \left[\left(\frac{1}{\hbar \gamma_R} \right)^2 + \left(\frac{1}{\hbar \gamma_D} \right)^2 \right] \ln 2 \right\}^{\frac{1}{2}} \times \exp \left[\frac{1}{4} \frac{\left(\frac{2\Delta}{(\hbar \gamma_D)^2} \ln 2 \right)^2}{\left[\left(\frac{1}{\hbar \gamma_R} \right)^2 + \left(\frac{1}{\hbar \gamma_D} \right)^2 \right] \ln 2} - \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_D} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (22)$$

onde Δ é a diferença de energia entre os estados doadores e receptores envolvidos no processo de transferência de energia.

A taxa de transferência de energia entre estados doadores e receptores via o mecanismo dipolo-dipolo (W_{DR}^{dd}) pode ser dada por uma expressão tipo Förster-Dexter [110]:

$$W_{DR}^{dd} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{S_R S_D}{G_R G_D R^6} F \quad (23)$$

onde S_R e S_D são forças de dipolo das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\phi \rightarrow \phi^*$, respectivamente, em unidades de (e.s.u.)² cm², que podem ser dado em termos do tempos de vidas radiativos (τ_r) e energias das transições (σ) em números de onda por:

$$S = \frac{3}{4} \frac{\hbar c^3}{(2\pi c \sigma)^3 \tau_r} \quad (24)$$

2.8. Parâmetros de Intensidades e coeficientes de emissão espontânea

A partir dos espectros de emissão obtidos com as amostras dos compostos é possível determinar a taxa de emissão radiativa; o processo é baseado nos resultados experimentais para o coeficiente de emissão espontânea para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$, dado de acordo coma a seguinte expressão:

$$I_{i \rightarrow j} = \hbar \omega_{i \rightarrow j} A_{i \rightarrow j} \eta_i \quad (25)$$

onde i e j representam os níveis inicial (5D_0) e final (${}^7F_{0-4}$), respectivamente, η é a população do nível emissor, $\hbar \omega$ a energia da transição e $A_{i \rightarrow j}$ (para o íon Eu^{3+}) é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein é dado pela expressão

$$A_{i \rightarrow j} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left\langle {}^7F_{\lambda} \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2 \frac{1}{2J+1} \quad (26)$$

Os Ω_{λ} são os parâmetros experimentais de intensidades, a transição permitida por dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é tomada como referência por não ter dependência com o campo ligante que atua no íon Eu^{3+} , [111,112] e os elementos de matriz reduzidos, $\left\langle {}^7F_{\lambda} \left\| U^{(2)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2$, estão estabelecidos na Ref. [105], cujos valores são 0,0032 para $J = 2$ e 0,0023 para $J = 4$. Onde o coeficiente $A_{i \rightarrow j}$ (equação 26) representa a contribuição radiativa por dipolo elétrico forçado mais acoplamento dinâmico das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2$ e 4).

2.8. Rendimento quântico de emissão teórico

O rendimento quântico de emissão, q , pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos por um determinado sistema. A expressão para o valor de q teórico é dada por:

$$q = \frac{A_{RAD} \eta_{5D_0}}{\Phi \eta_{S_0}} \quad (27)$$

onde η_{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:

$$\frac{d\eta_j}{dt} = -\left(\sum_{i \neq j} P_{ij}\right)\eta_j + \sum_{i \neq j} P_{ji}\eta_i \quad (28)$$

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

$$\sum_j \eta_j = 1 \quad (29)$$

2.9. Tempo de vida da luminescência e eficiência quântica de emissão

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

$$\frac{d\eta_{emissor}}{dt} = -A_T \eta_{emissor} \quad (30)$$

onde $\eta_{emissor}$ é a população do nível emissor. Integrando-se a equação (30), obtém-se um decaimento exponencial da luminescência, cujo tempo de vida é definido como o tempo necessário para a população do nível emissor decair a $1/e$ da população inicial.

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

$$\frac{1}{\tau} = A_T = A_{RAD} + A_{NRAD} \quad (31)$$

onde A_{NRAD} é a taxa de decaimento não-radiativo.

A eficiência quântica de emissão (ϵ) é calculada através da razão entre A_{RAD} e $(A_{RAD} + A_{NRAD})$.

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. β -dicetonas

Dentre as moléculas orgânicas mais usadas para complexação com o íon Ln^{3+} , as β -dicetonas destacam-se por sua alta capacidade de coordenação, elevada absorção da radiação em praticamente toda a região do ultravioleta, solubilidade em solventes orgânicos e estabilidade termodinâmica [113]. As β -dicetonas comportam-se como bases duras e são ligantes bidentados quando o próton α -carbonila é retirado por uma base resultando no equilíbrio tautomérico entre as formas cetona e enol [114]. A carga negativa fica deslocalizada entre os átomos de oxigênio coordenando assim com os íons lantanídeos.

Neste trabalho foram usadas as β -dicetonas: btfa = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e acac = acetilacetonato e a β -dicetona heterocíclica TPI = 3-fenil-4-(4-toluil)-5-isoxazolona na síntese dos complexos, os quais foram posteriormente incorporados no híbrido.

3.2. Síntese dos complexos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonas

Ao total foram obtidos quatro complexos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonas inéditos em forma de cristal. Os complexos de formulação geral $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}), complexos **1** e **2**, respectivamente, foram selecionados para serem discutidos nesta tese. Os dois complexos não discutidos nesta tese foram obtidos recentemente. Portanto, não haveria tempo suficiente para fazer um estudo espectroscópico detalhado dos mesmos até a defesa desta tese de doutorado. As estruturas cristalográficas destes complexos são apresentadas nos Anexos I e II. A Figura 3.1 mostra as estruturas dos complexos $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}) e $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (complexo **3**).

Os complexos inéditos obtidos neste trabalho foram sintetizados a partir de complexos hidratados ($\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cujos processos de síntese e propriedades espectroscópicas já estão bem descritos na literatura [1,115,116]. A síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}) em solução etanólica, favoreceu a coordenação de uma molécula de etanol ao íon lantanídeo.

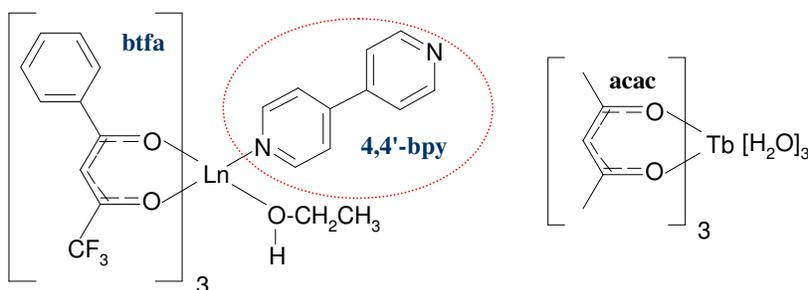


Figura 3.1. Estrutura dos complexos **1**, **2** e **3** onde Ln = Eu³⁺ e Gd³⁺.

Os complexos [Eu(TPI)₃.3H₂O] e [Eu(TPI)₃.2TOPO] (TPI = 3-fenil-4-(4-toluil)-5-isoxazolona e TOPO = óxido de tri-*n*-octilfosfina), complexo **TP1** e **TP2**, respectivamente, (Fig. 3.2), sintetizados e estudados recentemente por Pavithran *et al.*[117] também foram incorporados no híbrido di-ureiasil. O composto [Eu(TPI)₃.3H₂O] foi usado como complexo precursor para a síntese do complexo [Eu(TPI)₃.2TOPO]. Portanto, as moléculas de água foram substituídas na primeira esfera de coordenação do íon Eu³⁺ pelo ligante TOPO [117].

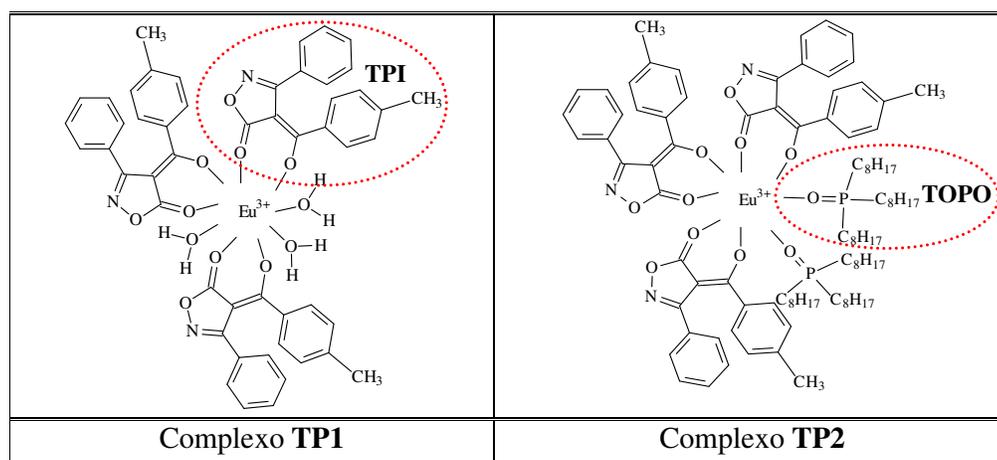


Figura 3.2. Estruturas dos complexos **TP1** e **TP2**.

3.2.1. Procedimento para a síntese dos complexos precursores Ln(btfa)₃.2H₂O (Ln = Eu³⁺ e Gd³⁺) e [Tb(acac)₃.3H₂O]

0,1 mmol de LnCl₃.6H₂O (Ln = Eu³⁺, Gd³⁺ ou Tb³⁺) (Aldrich, 99,9%) foi dissolvido em etanol (Merck, 99,5%) e adicionado a um balão de três bocas. Em seguida, 0,3 mmol do ligante β-dicetona (Aldrich, 90,0%) foi dissolvido em etanol e acrescentado lentamente ao

balão de três bocas com o auxílio de um funil de adição. Após 30 minutos sob agitação, uma solução etanólica de NaOH (Merck, 97,0%) 0,1 mol/L foi adicionada a solução do balão gota-a-gota até atingir um valor de pH entre 6,0-6,5. A reação permaneceu por 4 horas em refluxo a 78 °C sob agitação. O complexo obtido em forma de pó foi lavado e depois secado sob vácuo.

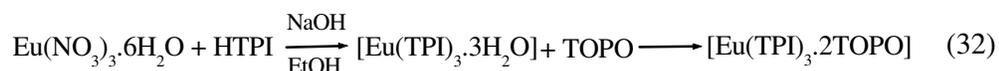
3.2.2. Procedimento para a síntese dos complexos [Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)] e [Gd(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)]

Os complexos **1** e **2** foram sintetizados a partir dos complexos hidratados (Item 3.2.1.). 0,2 mmol (0,032 g) de 4,4'-bipiridina (Aldrich, 99,0%) foi dissolvido em etanol e acrescentado a uma solução etanólica do complexo (0,166 g, 0,2 mmol). A reação permaneceu sob agitação durante 24 horas à temperatura ambiente. Após, o solvente foi evaporado lentamente durante uma semana e os complexos foram obtidos em forma de cristal.

3.2.3. Procedimento para a síntese dos complexos [Eu(TPI)₃.3H₂O] e [Eu(TPI)₃.2TOPO]

A síntese dos complexos cedidos pelo Dr. M. P. L. Reddy foi realizada através do seguinte procedimento experimental [117].

Uma solução aquosa de Eu(NO₃)₃.6H₂O (0,223 g) foi adicionada a uma solução etanólica do ligante 3-fenil-4-(4-toluil)-5-isoxazolona (0,4185 g) na presença de NaOH (0,06 g). A mistura foi então agitada durante 10 horas à temperatura ambiente (Equação 32). Posteriormente, o complexo resultante foi filtrado, lavado com etanol, água, e novamente com etanol, depois foi seco e armazenado em dessecador. Para a síntese do complexo [Eu(TPI)₃.2TOPO] foi acrescentado o ligante TOPO (Aldrich, 99%), de forma que as moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu³⁺ foram então substituídas por duas moléculas deste ligante (Equação 32).



3.2.4. Análise elementar dos complexos

A análise elementar foi realizada no Laboratório de Microanálises da Universidade de Aveiro. Para a análise de C, N e H foi usado o equipamento CHNS-932 Elemental Analyser.

A análise elementar para os íons lantanídeos foi efetuada por ICP-MS (Inductively coupled plasma- mass spectrometry) num instrumento da série THERMO ICPMS X, com nebulizador concêntrico de vidro e cones de níquel. Os compostos foram dissolvidos numa mistura de 6 mL ácido clorídrico (HCl), 2 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 1 mL ácido fluorídrico (HF) a 150°C levada à secura. O íon F⁻ foi removida por duas adições sucessivas de 5 mL de HCl seguida de evaporação. A solução foi rediluída em 10 mL HNO₃ 20% e diluída a 100 mL.

A fórmula geral dos complexos **1**, **2**, **3** e **TP1** e **TP2** foram confirmadas via análise elementar de C, N, H e Ln (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Dados analíticos dos complexos.

	%Ln	%C	%N	%H
	Exp. - Teor.	Exp. - Teor.	Exp. - Teor.	Exp. - Teor.
Complexo 1	15,60 - 15,20	49,34-50,42	3,16 – 2,80	3,25 – 3,20
Complexo 2	16,60 - 15,60	50,12- 50,17	3,05 – 2,79	3,26 – 3,18
Complexo 3	32,05 - 31,16	33,97 - 35,30	-	4,35 - 4,51
Complexo TP1 *	14,59 – 14,61	58,63 – 58,84	4,40 – 4,04	4,27 - 4,04
Complexo TP2 *	8,61 – 8,64	67,57 – 67,53	2,59 – 2,39	8,16 – 7,84

*Valores retirados da Ref. [117]

3.3. Processo sol-gel

Dentre os métodos sintéticos utilizados para o desenvolvimento de nanosistemas, o processo sol-gel é um método bastante utilizado na obtenção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos por apresentar vantagens tais como, temperatura de processamento relativamente baixa (< 100°C), alta pureza, melhora de estabilidade térmica e dimensional dos compostos resultantes e facilidade na formação dos produtos em filmes finos, fibras e monolitos [118].

Em particular, o processo sol-gel oferece a flexibilidade necessária para implementar estratégias de “design” químico que são as bases de materiais híbridos fotônicos, um dos campos de pesquisa mais atrativos do século 21 [21,119,120].

O processo sol-gel envolve diversas variáveis, tais como, o tempo e temperatura da reação, a natureza do catalisador e a concentração de reagentes. Estas variáveis determinam as características finais dos materiais, incluindo a porcentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação, homogeneidade do produto, etc.

O termo sol é geralmente usado para definir uma dispersão de partículas coloidais com dimensões entre 1 e 100 nm [121]. O gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida em seus interstícios [122]. A passagem do sol a gel, corresponde ao aumento de viscosidade e ocorre no denominado ponto de gelificação. Na transição sol-gel, a suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou espécies moleculares, o que leva a uma formação de uma rede sólida tridimensional [122].

Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Fig. 3.3 A) que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, em geral, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Fig. 3.3 B) [122].

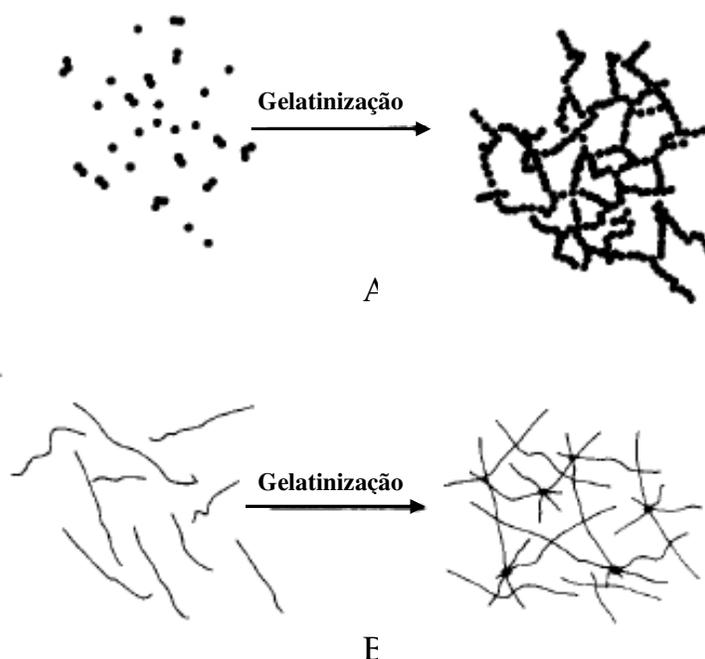


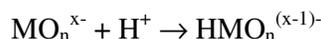
Figura. 3.3. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (A) e poliméricos (B) [122].

A química do processo sol-gel é baseada na polimerização de precursores moleculares tais como alcóxidos de metais $M(OR)_n$. A hidrólise do precursor e a condensação são as reações envolvidas neste processo.

A hidrólise do precursor leva à formação de ligações tipo M-OH. Se a hidrólise for catalisada por base, a reação deve se processar através de uma substituição nucleofílica, e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo. Se a hidrólise for catalisada por ácido, vai ocorrer uma reação eletrofílica, e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo [123].

A hidroxilação de precursores inorgânicos é obtida principalmente pela modificação do pH da solução aquosa, resultando em [122]:

- protonação de oxo-íons aniônicos:



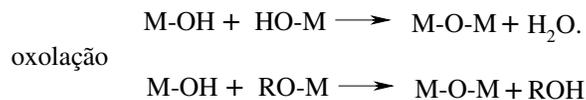
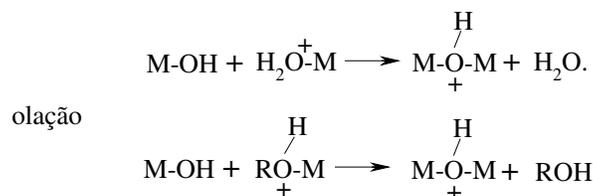
- ou deprotonação de aquo-íons catiônicos:



A hidroxilação de alcóxidos é realizada pela adição de água:



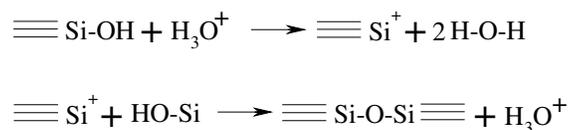
A etapa de condensação pode ser processar através de reações de olação ou de oxolação:



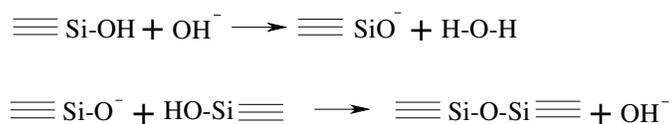
A condensação via olação envolve a reação de hidroxó ou aquo íons $[M(OH)_x(OH_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$, correspondendo a uma substituição nucleofílica, onde M-OH é o nucleófilo e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação.

A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na primeira esfera de coordenação do metal envolvendo frequentemente, a reação de oxo-didroxó íons $[(MO_x(OH)_{n-x})]^{(n+x-z)}$. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. Quando a esfera de coordenação do metal está completamente saturada pode ocorrer substituição nucleofílica. Neste caso, numa primeira etapa, ocorre a adição com formação de pontes OH instáveis, seguida da eliminação do grupo de saída (H_2O).

Como foi dito anteriormente, estas etapas podem ser catalisadas por ácidos e bases, de forma que a cinética da oxolação é fortemente dependente do pH. A Figura 3.4 ilustra bem este fenômeno para o caso específico do $Si(OH)_4$. Para $pH < 2$, a velocidade da transformação sol-gel é proporcional a concentração de H_3O^+ :



Com pH entre 2 e 7, a reação de condensação é sensível à catálise básica:



Acima de pH 7, a polimerização é extremamente rápida, levando à formação de partículas com diâmetro de 2 nm em poucos minutos. Na ausência de eletrólitos as partículas coloidais apresentam elevada densidade de cargas superficiais que impedem a agregação por repulsão eletrostática. Em meio ácido, obtém-se preferencialmente géis poliméricos, e em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais).

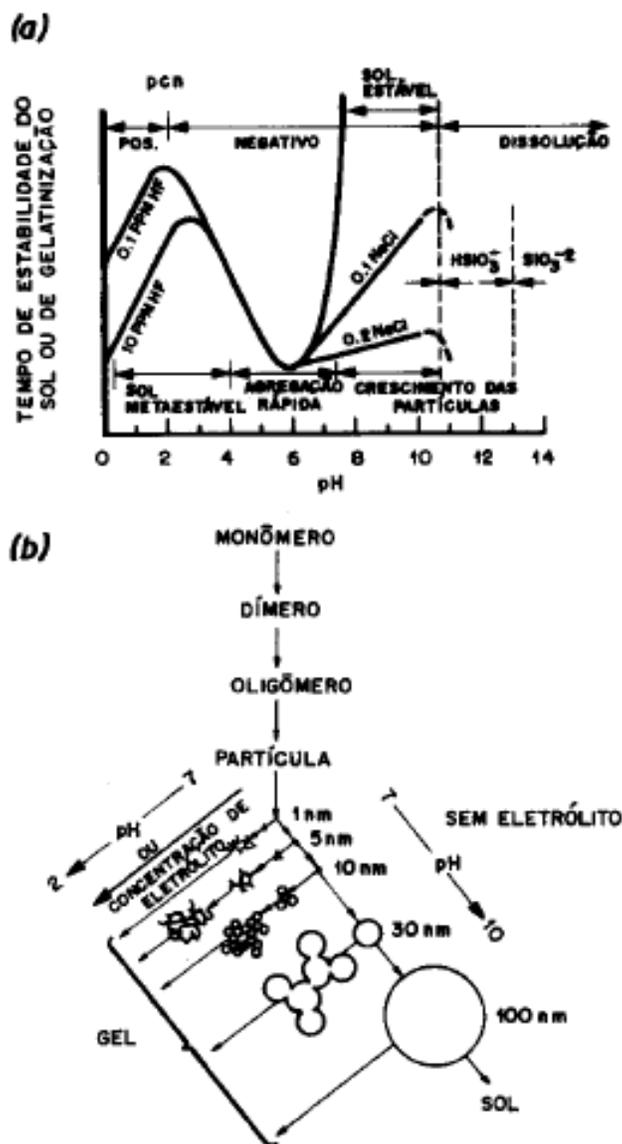
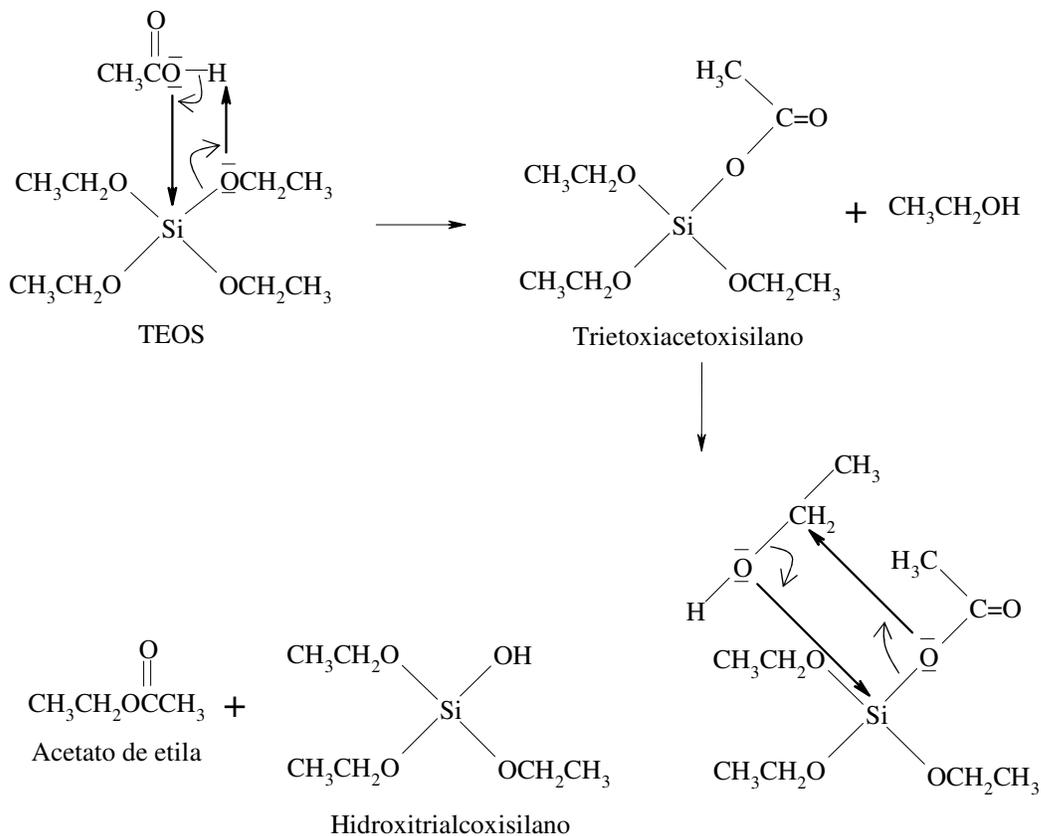


Figura 3.4. Dependência do tempo de gelatinização (a) e das características estruturais (b) de géis de sílicas com o pH e com a concentração do eletrólito [122].

As redes baseadas em silício também podem ser obtidas através do processo sol-gel via solvólise de precursores na ausência de água e na presença de etanol e de ácidos carboxílicos, tal como o ácido acético de acordo com o esquema 3.1 [124]:



Esquema 3.1. Etapas da reação de solvólise de ácido carboxílico. Adaptado da Ref. [124].

O segundo passo de mecanismo de reação para este processo, proposto por Pope e Mackenzie,[125] foi confirmado por Lianos *et al.*[69]. Este mecanismo tem sido também usado para explicar os resultados experimentais quando De Azevedo e Brondani[126] focaram no desenvolvimento de vidros compósitos de polianilina/silicato por meio de ácido fórmico, executando a função de ambos catalisador e solvente, através do processo sol-gel. No primeiro passo, o ácido acético ataca os grupos alcóxis ligados ao átomo de silício (C_2H_5OSi-), formando um éster ($CH_3COOSi-$). Durante o segundo passo, este éster reage com etanol, produzindo acetato de etila ($CH_3COOC_2H_5$) e grupos silanóis, $Si-OH$. Então pode ocorrer a condensação de dois grupos $Si-OH$, ou um grupo $Si-OH$ e uma molécula de etanol, dando o esqueleto $Si-O-Si$. Recentemente, dados reportados por Lianos indicaram que a solvólise de ácido acético puro do precursor di-ureiasil é um processo muito lento, especialmente quando a reação é operada em atmosfera de N_2 [71].

3.4. Híbridos orgânicos-inorgânicos

As condições oferecidas pelo processo sol-gel permitem a introdução de moléculas orgânicas dentro de um esqueleto inorgânico. Componentes inorgânicos e orgânicos podem então ser misturados em escala nanométrica, em praticamente qualquer razão favorecendo a formação dos assim chamados nanocompósitos híbridos orgânicos-inorgânicos.

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são extremamente versáteis em sua composição, processamento e propriedades mecânicas, e, podem ser classificados em duas diferentes classes baseados na natureza de interface entre as espécies orgânicas e inorgânicas. A classe I corresponde a todos os sistemas onde há interações não-covalentes e iônico-covalentes entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Nestes sistemas, as interações químicas são, essencialmente, do tipo *Van der Waals*, ligações de hidrogênio ou eletrostáticas. Um exemplo de híbrido da classe I é ilustrado na Figura 3.5.

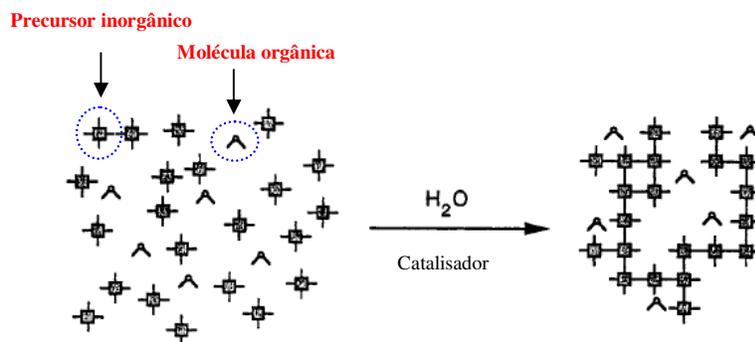


Figura 3.5. Formação de um híbrido orgânico-inorgânico da classe I através da incorporação de um corante orgânico numa matriz inorgânica [127].

A síntese de híbridos da classe I permite, ainda, a obtenção de estruturas orgânicas-inorgânicas ordenadas por encapsulamento de moléculas orgânicas (e/ou polímeros) em redes inorgânicas (como a sílica ou o pentóxido de vanádio) que se orientam segundo direções preferenciais [127] (Fig. 3.6).

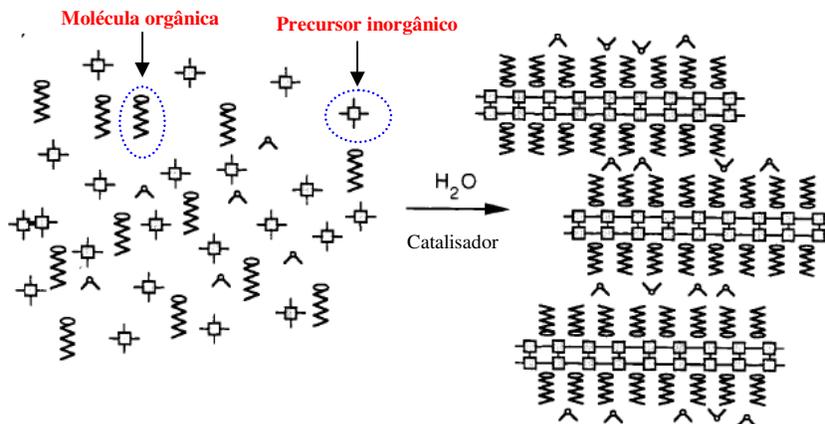


Figura 3.6. Formação de uma estrutura ordenada de um híbrido orgânico-inorgânico da classe I [127].

A classe II corresponde aos híbridos orgânicos-inorgânicos onde os componentes orgânicos e inorgânicos estabelecem ligações covalentes puras ou covalentes com características parcialmente iônicas. Por um lado, o componente orgânico fornece novas propriedades à rede inorgânica, nomeadamente flexibilidade, hidrofília e a modificação do índice de refração. Por outro lado, o esqueleto de sílica confere estabilidade mecânica. A Figura 3.7 mostra um híbrido de classe II.

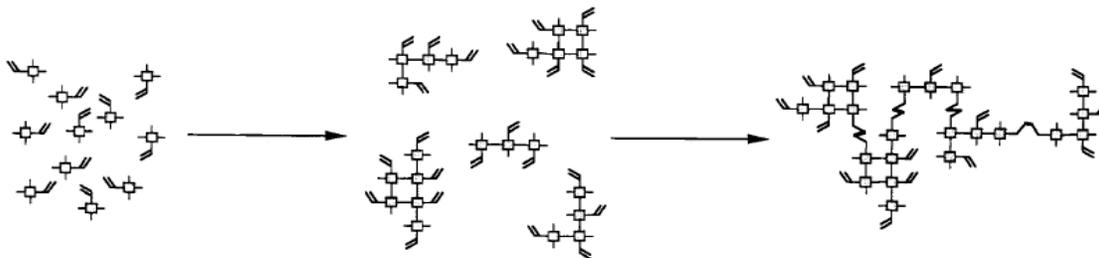


Figura 3.7. Formação de um híbrido orgânico-inorgânico da classe II [127].

Como exemplo de híbridos da classe II podemos citar os híbridos carboxílico-silicatos formados pela reação anídrica entre o tetrametoxisilano, TMOS, e o tetraetoxisilano, TEOS, com diferentes variedades de ácidos carboxílicos [34] e a incorporação de grupos orgânicos, como o grupo CH₃, em xerogéis de sílica, usando, simultaneamente, a hidrólise e condensação do TEOS e do metiltrietoxisilano [128].

3.5. Os di-ureiasils

Os sistemas aqui preparados pelo método sol-gel, denominados por di-ureiasils, pertencem à classe dos *ormolsils*, palavra originada a partir dos termos em inglês *organically modified silicate*, aplicada aos híbridos de siloxanos organicamente modificados. Estes híbridos foram sintetizados pela primeira vez pela Prof.^a Dra. Verónica de Zea Bermudez [129], a qual é colaboradora do grupo de pesquisa do Prof. Dr. Luís Dias Carlos. Como foi mencionado anteriormente, os di-ureiasils possuem cadeias curtas de polioxiétileno, POE, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$, e, aproximadamente, duas unidades de polióxido de propileno, PPO, $(\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2)$, ligadas, respectivamente à rede siliciosa através de pontes de uréia, $(\text{NHC}(=\text{O})\text{NH})$. Portanto, a ligação covalente entre a rede siliciosa (parte inorgânica) e os grupos uréia (parte orgânica) caracteriza os di-ureiasils como híbridos da Classe II.

As rotas de síntese usadas no presente trabalho para preparar os híbridos não dopados e incorporados com os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2**, serão descritas em detalhes no item 3.5.1. A designação do híbrido di-ureiasil na presente tese será dada em função da rota de síntese usada em sua preparação e da concentração de complexo nele incorporado (Tabela 3.2). Portanto, os di-ureiasils não dopados preparados via hidrólise convencional e via solvólise de ácido carboxílico serão denominados, d-U(600) e d-U(600)-AA, respectivamente. Os híbridos não dopados preparados via catálise ácida usando HCl de concentrações 1,0, 1,5 e 2,0 mol/L serão denominados, d-U(600)-1M, d-U(600)-1.5M e d-U(600)-2M, respectivamente. As denominações atribuídas para os híbridos incorporados com os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2** são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Denominação associada aos híbridos incorporados com os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2**.

Complexo incorporado	Quantidade de Ln ³⁺ (mmol) / método	Denominação
Complexo 1	0,0116 / Hidrólise convencional	d-U(600)- 1
Complexo 1	0,0116 / Solvólise ácido acético	d-U(600)- 1-AA
Complexo 1	0,0232 / Hidrólise convencional	d-U(600)- 1-2x
Complexo 1	0,0116 / Catálise ácida (HCl 1.5 M)	d-U(600)- 1-1.5M
Complexo 2	0,0116 / Solvólise ácido acético	d-U(600)- 2-AA
Complexo 3	0,0150 / Hidrólise convencional	d-U(600)- 3
Complexo 3	0,0150 / Catálise ácida (HCl 1.0 M)	d-U(600)- 3-1M
Complexo 3	0,0150 / Catálise ácida (HCl 2.0 M)	d-U(600)- 3-2M
Complexo 3	0,0100 / Catálise ácida (HCl 1.5 M)	d-U(600)- 3-0.1H
Complexo 3	0,0150 / Catálise ácida (HCl 1.5 M)	d-U(600)- 3-0.15H
Complexo 3	0,0300 / Catálise ácida (HCl 1.5 M)	d-U(600)- 3-0.3H
Complexo TP1	0,0116 / Solvólise ácido acético	d-U(600)- TP1-AA
Complexo TP2	0,0116 / Hidrólise convencional	d-U(600)- TP2
Complexo TP2	0,0116 / Solvólise ácido acético	d-U(600)- TP2-AA

3.5.1. Síntese dos híbridos

A síntese via hidrólise convencional e solvólise de ácidos carboxílicos dos di-ureiasils é bem descrita na literatura [40] e [72]. A primeira etapa da reação envolve a formação de ligação covalente entre o precursor alcoxisilano (3-isocianatopropiltriétoxissilano, ICPTES) e o segmento oligopolioxiétilénico, através da reação entre o grupo isocianato do ICPTES e os grupos amino terminais da diamina funcionalizada duplamente, Jeffamina ED-600® (α,ω -diaminapoli(oxietileno-co-oxipropileno), Fluka). Esta etapa da reação é realizada em tetrahidrofurano (THF (Merk, 99,0%)), ao fim é produzido então o monômero precursor, chamado de ureiapropiltriétoxissilano (d-UPTES(600)) (Esquema 3.2). A segunda etapa da síntese envolve reações de hidrólise e condensação para a formação da rede híbrida. É nesta etapa que os complexos são incorporados ao híbrido. A Tabela 3.3 apresenta a percentagem em massa de cada complexo incorporado no híbrido, o percentual de complexo na massa total do híbrido e a razão entre o número de átomos de oxigênio do tipo éter das cadeias

poliméricas e o número de íons Ln^{3+} presentes, $n=[\text{O}]/[\text{Ln}^{3+}]$. Uma descrição mais detalhada das três diferentes formas de sintetizar os híbridos neste trabalho é dada a seguir:

3.5.1.1. Hidrólise convencional

Primeira etapa: 1,0 mL (1,75 mmol) de Jeffamina ED-600® é dissolvido em 5,0 mL de THF seco em um frasco Schlenk. Posteriormente, 0,91 mL (3,5 mmol) de ICPTES é então adicionado a esta solução sob agitação. A razão molar de Jeffamina ED-600® para ICPTES usada é de 1:2. Em frasco Schlenk, a solução permanece sob agitação à temperatura ambiente em atmosfera de N_2 durante 24 horas.

Segundo etapa: Para a síntese dos híbridos realizada via hidrólise convencional, a massa de cada complexo (Tabela 3.2) foi dissolvida em 0,82 mL (14,04 mmol) de etanol e água 0,094 mL (1,75 mmol). A razão molar de ICPTES: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: H_2O é 1:4:3. Finalmente, esta solução foi adicionada ao precursor sob agitação à temperatura ambiente. A solução permaneceu sob agitação durante 24 horas.

3.5.1.2. Solvólise de ácido acético

Primeira etapa: Similar a do item 3.5.1.1.

Segundo estágio: Para a síntese dos híbridos via solvólise de ácido acético, a mistura produzida no primeiro estágio da hidrólise convencional (Item 3.5.1.1) foi aquecida em banho de água a cerca de 45 °C sob vácuo para permitir a evaporação do THF. Um óleo transparente de d-UPTES(600) (Esquema 3.2) foi então obtido. O complexo (Tabela 3.2) foi então dissolvido em 0,82 mL (14,04 mmol) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e acrescentado a solução. A mistura foi então adicionada ao precursor. Finalmente 0,60 mL (10,42 mmol) de AA foi adicionado a mistura, a qual permaneceu sob agitação durante 24 horas.

3.5.1.3. Catálise ácida

Primeira etapa: Similar a do item 3.5.1.1.

Segundo estágio: Para a síntese dos híbridos não dopados realizada via catálise ácida foi acrescentado 0,82 mL (14,04 mmol) de etanol. Posteriormente 0,094 mL de HCl (1,0, 1,5 e 2,0 mol/L) foram acrescentados a mistura. Para a síntese dos híbridos incorporados com os complexos, a massa do complexo (Tabela 3.2) foi dissolvida no volume de etanol acima

descrito. Entretanto, a adição da solução de HCl foi realizada apenas 24 horas após a adição do complexo dissolvido em etanol.

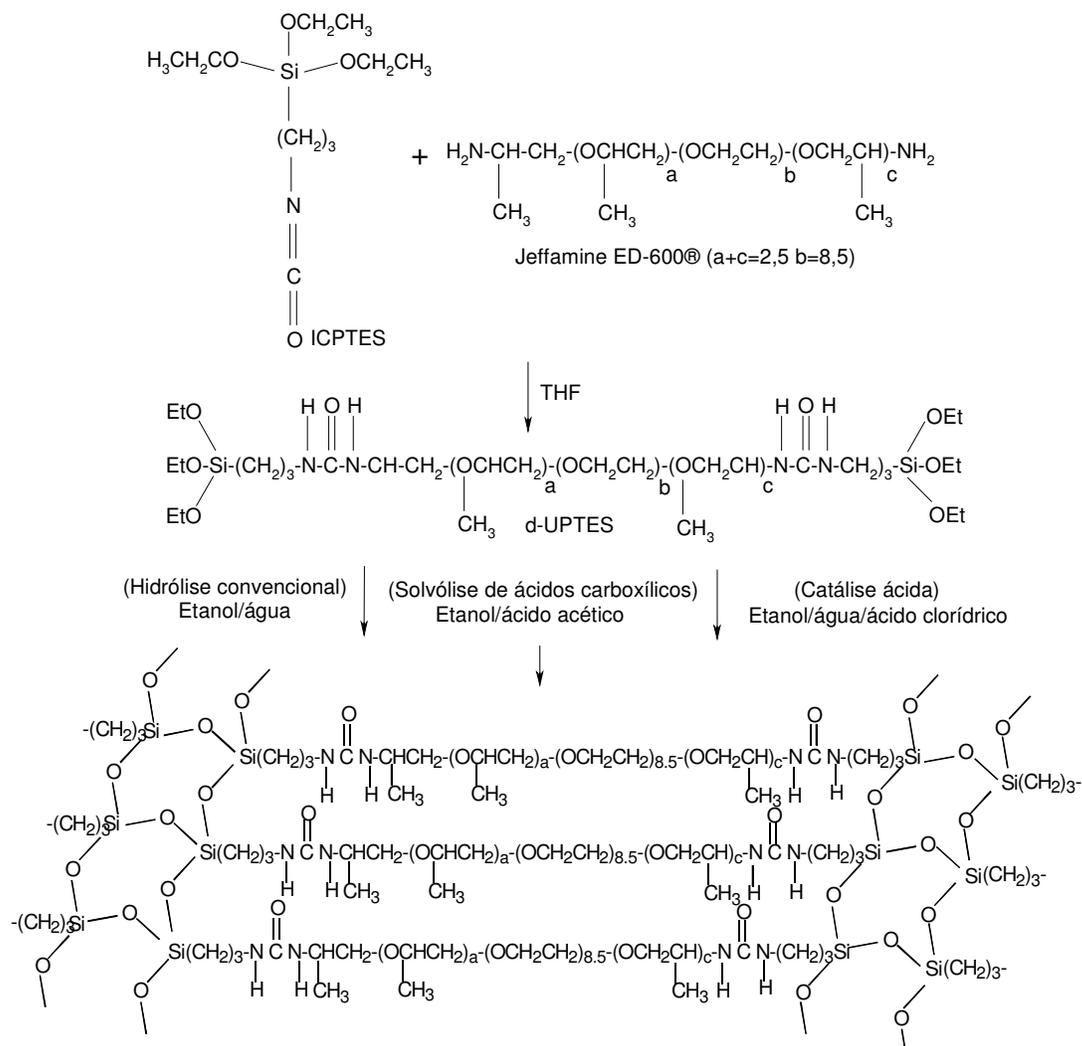
Após a adição do HCl ocorreu a gelatinização entre 5 e 10 minutos, dependendo da concentração de ácido utilizada. O monolito obtido foi aquecido em estufa durante cerca de 48 horas à 45 °C para eliminar resíduos de solventes.

Tabela 3.3. Massa dos complexos incorporados no híbrido, percentual de complexo na massa total do híbrido e razão entre o número de átomos de oxigênio e o número de íons Ln³⁺ presentes.

Composto	Massa do complexo (mg)	% complexo na massa total do híbrido	[O]/[Ln ³⁺]
d-U(600)-1	11,60	0,59	1282
d-U(600)-1-AA	11,60	0,59	1282
d-U(600)-1-2x	23,20	1,13	641
d-U(600)-1-1.5M	11,60	0,59	1282
d-U(600)-2-AA	11,65	0,59	1282
d-U(600)-3	7,60	0,40	992
d-U(600)-3-1M	7,60	0,40	992
d-U(600)-3-2M	7,60	0,40	992
d-U(600)-3-0.1H	5,00	0,25	1488
d-U(600)-3-0.15H	7,60	0,40	992
d-U(600)-3-0.3H	15,20	0,80	496
d-U(600)-TP1-AA	12,13	0,60	1282
d-U(600)-TP2	19,98	1,00	1282
d-U(600)-TP2-AA	19,98	1,00	1282

Para cada rota de síntese via hidrólise convencional e solvólise de ácido carboxílico, o seguinte procedimento foi realizado ao fim das reações: o xerogel obtido foi colocado num molde de *Teflon*®, coberto com *Parafilm*® perfurado com a agulha de uma seringa para garantir uma evaporação lenta dos solventes, prevenindo o aparecimento de fraturas. A amostra foi então aquecida em estufa por sete dias a uma temperatura de 45 °C. Os híbridos preparados por hidrólise convencional geralmente ficam prontos em cerca de 7 dias, enquanto os filmes via solvólise de ácido acético ficam prontos em 72 horas. Por fim, o material obtido

é um monolito flexível. O esquema 3.2 detalha o processo da síntese dos híbridos aqui obtidos.



Esquema 3.2. Síntese das redes híbridas orgânicas-inorgânicas utilizadas na incorporação dos complexos de íons lantanídeos.

Capítulo 4

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.1. Introdução

Este capítulo descreve a caracterização estrutural dos complexos e dos híbridos obtidos. A caracterização dos compostos foi realizada através de medidas de difração de raios-X (DRX), espectroscopias de infravermelho (FTIR) e UV-visível (UV-vis) e ressonância magnética nuclear com rotação de ângulo mágico (RMN MAS). As medidas de difração de raios-X dos complexos **1** e **2** foram feitas na Unidade de Raios-X, RIAIDT da Universidade de Santiago de Compostela na Espanha e suas estruturas foram determinadas pelo Dr. Filipe A. Almeida Paz do Departamento de Química e CICECO da Universidade de Aveiro em Portugal. As medidas de infravermelho foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro e no Departamento de Química da Universidade de Aveiro em Portugal. As medidas de absorção no UV-vis e de RMN MAS de ^{29}Si , ^{13}C e ^{31}P foram executadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro em Portugal. A análise elementar dos lantanídeos e DRX dos híbridos foram realizadas no Laboratório Central de Análises (LCA), CICECO na Universidade de Aveiro em Portugal. Os pontos de fusão dos complexos **1** e **2** foram determinados do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

4.2. Aspectos gerais dos complexos 1, 2, TP1 e TP2

Os complexos **1** e **2** foram obtidos em forma de monocristal a partir dos complexos hidratados [1,115,116], obtidos em forma de pó. Estes complexos são solúveis em solventes orgânicos (aproximadamente 25 mg/1 mL), tais como, etanol e acetona e são insolúveis em água. Os complexos $[\text{Eu}(\text{TPI})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Eu}(\text{TPI})_3 \cdot 2\text{TOPO}]$ cedidos pelo Prof. Dr. M. P. L. Reddy do Regional Research Laboratory” em Trivandrun na Índia, e aqueles sintetizados de acordo com a rota de síntese apresentada no Capítulo 3, seção 3.2.3 e Ref. [117], foram obtidos em forma de pó.

Os pontos de fusão dos complexos **1** e **2** foram determinados num aparelho Electrothermal modelo 9100 usando capilares de aproximadamente 1 mm. Os pontos de fusão medidos para os complexos **1** e **2** são 185,2 e 186,7 °C, respectivamente.

Os materiais híbridos aqui preparados foram obtidos como monolitos flexíveis com cerca de 6 cm de diâmetro e 2 mm de espessura. Os monolitos preparados via hidrólise convencional ou solvólise de ácido acético apresentaram cor amarelada (Fig. 4.1 A), enquanto aqueles preparados com HCl são incolores, mas ambos são transparentes (Fig. 4.1 B).

Porém, é observado que pelo fato do processo de gelatinização ocorrer muito rápido ao usar o HCl de concentração 1,0, 1,5 e 2,0 mol/L como catalisador, ou seja, o solvente é expulso muito rapidamente dos interstícios do híbrido, o material final é mais rígido do que aqueles preparados via hidrólise convencional, e também torna-se mais sensível a trincas (Fig. 4.1 B). As Figuras 4.1 A e B também mostram a luminescência exibida pelos híbridos incorporados com o complexo **1** preparados via hidrólise convencional e catálise ácida usando HCl como catalisador, respectivamente, sob excitação com luz ultravioleta (UV).

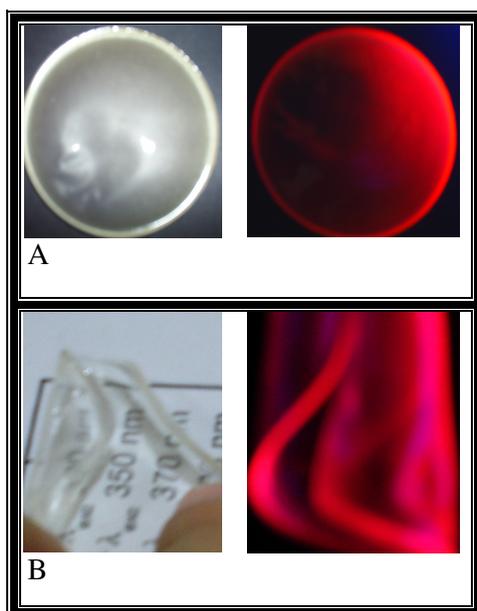


Figura 4.1. (A) Fotografias do monolito resultante incorporando o complexo **1** preparado por hidrólise convencional na ausência (esquerda) e na presença de luz UV (direita). (B) Fotografias do monolito resultante incorporando o complexo **1** preparado por catálise ácida usando HCl como catalisador na ausência (esquerda) e na presença de luz UV (direita).

4.3. Difração de raios-X

4.3.1 Procedimento experimental

Os monocristais dos complexos $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} , respectivamente) foram montados numa fibra de vidro usando óleo de perfluoropolieter [130]. Os dados foram coletados a 100(2) K num dispositivo de carga acoplada Bruker SMART 1000 difratômetro detector de área (Mo K_α radiação grafite-monocromática, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), controlada pelo pacote de software SMART [131]. As imagens foram processadas usando o pacote do software SAINTPlus, [132] e os dados foram corrigidos por absorção pelo uso de método semi-empírico de SADABS [133]. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos de SHELXS-97, [134] e refinadas por mínimos quadrados em F^2 usando SHELXL-97 [135]. Átomos diferentes de hidrogênio foram diretamente localizados da diferença de mapas de Fourier e refinados com parâmetro anisotrópico de deslocamento. Átomos de hidrogênio ligados ao carbono foram localizados em suas posições idealizadas usando instruções *HFIX* em SHELXL (43 para os grupos aromáticos, 23 para o metileno e 137 para o grupo metila) e incluídas em subseqüentes refinamentos de mínimos-quadrados com um parâmetro de deslocamento isotrópico (U_{iso}) fixado em 1,2 (para átomos de anéis aromáticos e hidrogênio do $-\text{CH}_2-$) ou 1,5 (para o grupo $-\text{CH}_3$) de U_{eq} do átomo de carbono parente. O átomo de hidrogênio associado com o grupo hidroxila coordenado do resíduo de etanol foi localizado em uma posição calculada a dar o melhor ajuste de ligação de hidrogênio, e incluído em subseqüente ciclo de refinamentos mínimo-quadrado com a distância O–H restringida ao $1,00(1) \text{ \AA}$ e $U_{\text{iso}}=1,5 \times U_{\text{eq}}(\text{O})$.

Os difratogramas de raios-X para os híbridos foram obtidos num difratômetro Philips X'Pert MPD utilizando radiação Cu K_α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram, em geral, registrados entre 1 e 80° (2θ). As amostras analisadas não foram submetidas a nenhum tratamento térmico e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.3.2. Os complexos 1 e 2

Os complexos **1** e **2** foram obtidos em forma de cristal e suas estruturas foram elucidadas através de difração de raios-X de monocristal. Os complexos são estruturalmente muito similares (Fig. 4.2), contendo um Ln^{3+} central coordenado a três ligantes btfa, uma molécula de 4,4'-bipiridina e uma molécula de etanol (coordenada via grupo hidroxila). O

número de coordenação para esses complexos é oito $\{LnNO_7\}$, cuja geometria é semelhante a um antiprisma quadrado distorcido (Fig. 4.3), com planos opostos “quadrados” definidos por O(1)···O(2)···O(3)···O(4) e O(5)···O(6)···O(7)···N(1) (Fig. 4.3). De acordo com as informações obtidas após uma pesquisa no banco de dados do Cambridge Structural Database (CSD) (Versão 5.25, Novembro 2003) [136,137], existem poucas estruturas contendo ligantes do tipo btfa coordenados a lantanídeos [138,139] e também com um anel aromático piridina incluído na primeira esfera de coordenação. Vale ressaltar que o complexo **2** constitui o primeiro exemplo de um complexo elucidado por estrutura cristalográfica contendo um ligante btfa coordenado a um átomo de Gd^{3+} . Vale ainda ressaltar que existem apenas duas estruturas conhecidas em que a molécula de etanol é incluída na primeira esfera de coordenação do metal central [140,141].

Os ligantes btfa aparecem em ambas estruturas como típicos quelatos O,O- via grupos funcionais cetona (Fig. 4.3), levando à formação de três anéis de seis membros com ângulos médios de $70,3^\circ$ e $70,5^\circ$ para os complexos **1** e **2**, respectivamente, que estão de acordo com valores típicos em compostos relacionados contendo Eu^{3+} (ângulo médio de $71,2^\circ$). As distâncias das ligações Ln–N são $[2,592(5) \text{ \AA}$ e $2,590(4) \text{ \AA}]$ para os complexos **1** e **2**, respectivamente. Para as ligações Ln–O as distâncias são de $2,322(4)$ - $2,445(4) \text{ \AA}$ e $2,320(4)$ - $2,430(4) \text{ \AA}$, respectivamente, para os complexos **1** e **2**; (Tabela 4.1). Baseado nos dados do CSD, a distância de ligação Ln–N com os grupos piridil estão em torno de $2,49$ - $2,97 \text{ \AA}$ e $2,40$ - $2,97 \text{ \AA}$. Além disso, a distância de ligação Ln–O com ligantes β -dicetonas estão entre $2,26$ - $2,50 \text{ \AA}$ e $2,28$ - $2,54 \text{ \AA}$. Dados cristalográficos e de refinamento estrutural para os complexos **1** e **2** são apresentados na Tabela 4.2.

Entre todos os compostos conhecidos contendo lantanídeos centrais coordenados a ligantes btfa, a estrutura reportada por Batista *et al.*, [142] $[Eu(btfa)_3(2,2'\text{-bipy})]$ (onde $2,2'\text{-bipy} = 2,2'\text{-bipiridina}$), é mais semelhante aos complexos **1** e **2**. Nas duas estruturas os três ligantes btfa estão coordenados ao Ln^{3+} central partindo de duas posições adjacentes livres: enquanto no $[Eu(btfa)_3(2,2'\text{-bipy})]$ essas duas posições são totalmente ocupadas pelo ligante $2,2'\text{-bipy}$, em **1** e **2** uma posição coordenante é ocupada pelo grupo 4-piridil da $4,4'\text{-bpy}$ e outro pelo grupo hidroxila da molécula de etanol (Fig. 4.3).

As estruturas dos cristais **1** e **2** são formadas pelo empacotamento de complexos individuais $[Ln(btfa)_3(4,4'\text{-bpy})(EtOH)]$. Esses complexos são interconectados via interações de ligação de hidrogênio. O grupo hidroxila coordenado (molécula de etanol) é interconectado ao grupo 4-piridil não coordenado na vizinhança do complexo através de ligação de

hidrogênio, direcionando a formação de um complexo com correntes em zig-zag ao longo da direção [0 1 0] da célula unitária (Fig. 4.4).

Em oposição ao que foi observado na estrutura reportada por Batista *et al.*, [142] onde as vizinhanças dos complexos eram interconectadas via interações π - π empilhando interações adjacentes de ligantes 2,2'-bpy, estes tipos de contatos fechados não são registrados nos complexos **1** e **2**. Entretanto, as estruturas parecem ser além disso estabilizadas por uma série de diversas interações fracas C-H... π e C-H...F entre as vizinhanças (não mostrada), com as últimas interações sendo mais prováveis, razão pela qual os grupos -CF₃ não estão estruturalmente desordenados, como usualmente observado em outros compostos (ver Fig. 4.4).

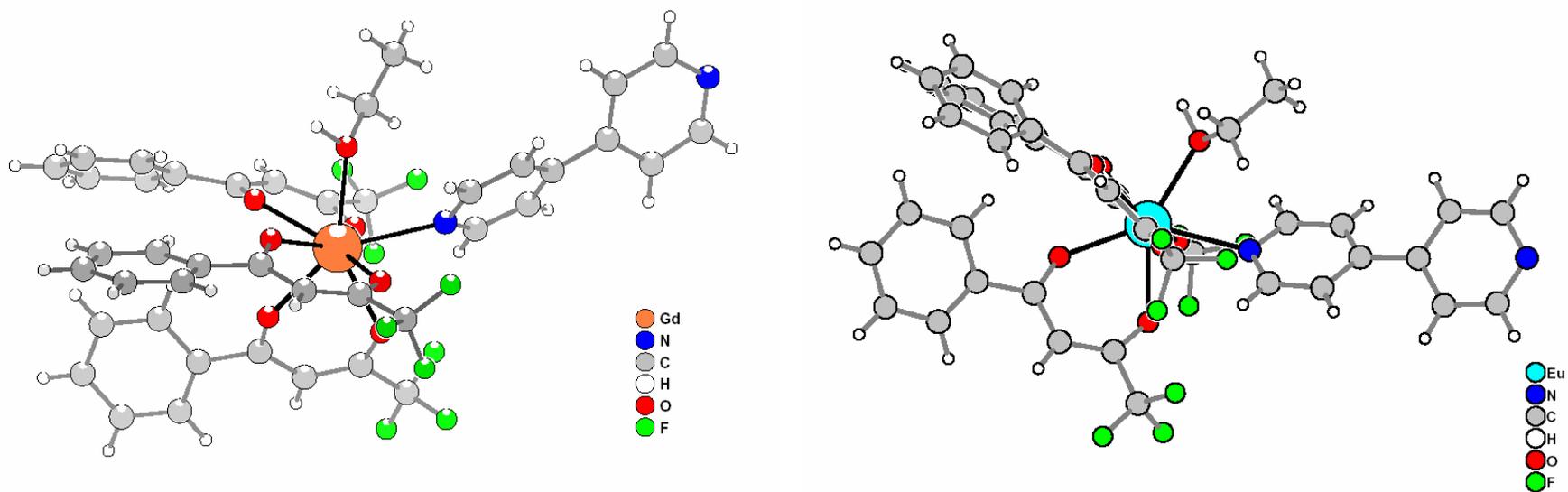


Figura 4.2. Estruturas cristalográficas dos complexos $[\text{Eu}(\text{tfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ e $[\text{Gd}(\text{tfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$.

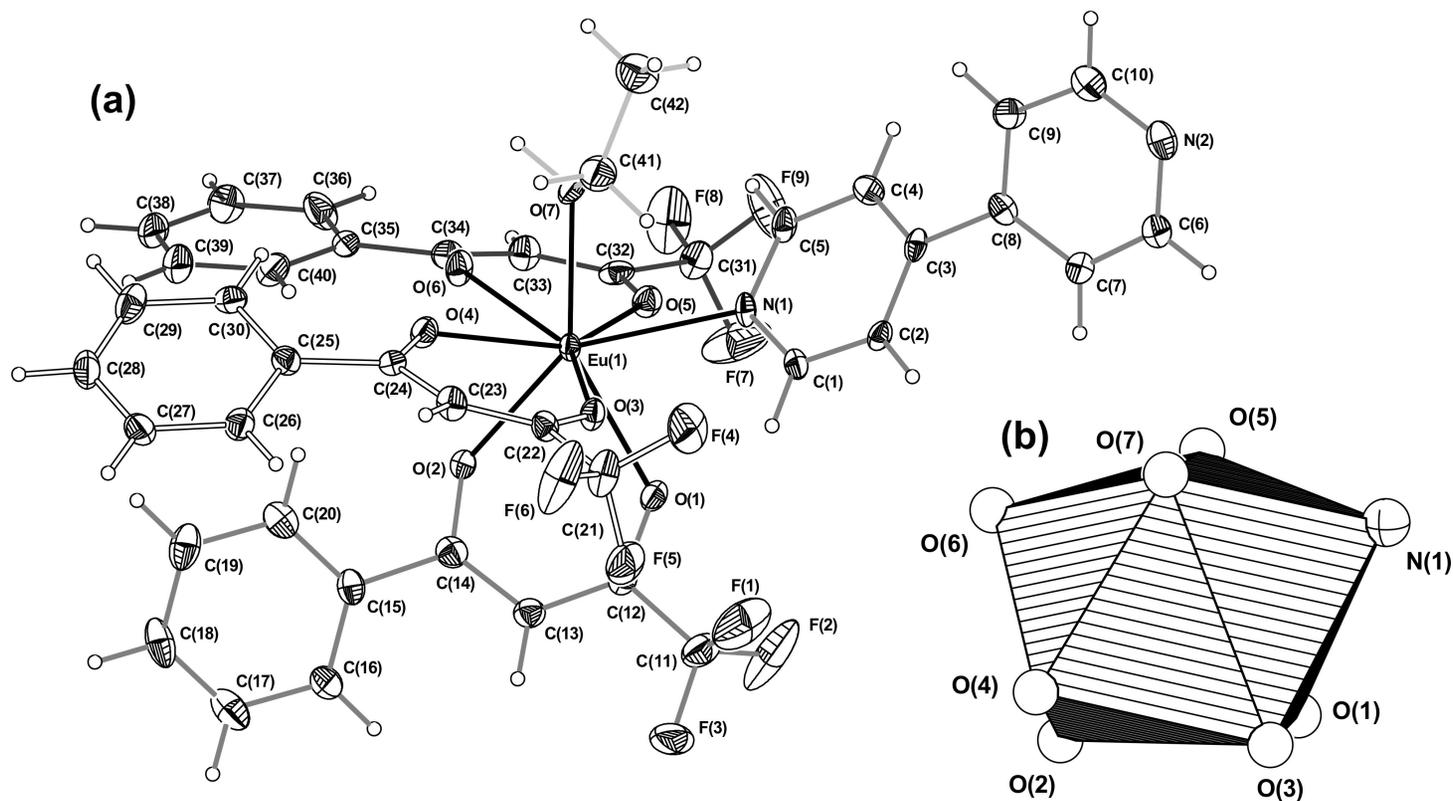


Figura 4.3. a) Perspectiva do complexo **1** mostrando a numeração dos átomos diferentes de hidrogênio. Átomos de hidrogênio são mostrados como pequenas esferas com raios arbitrários, e átomos diferentes de hidrogênio são representados como elipsóides desenhadas a um nível de 50% de probabilidade. (b) Visão em detalhe da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} metal central, $\{\text{EuNO}_7\}$, lembrando um antiprisma quadrado distorcido. O complexo **2** (não mostrado) é estruturalmente similar (Fig. 4.2). Para os comprimentos de ligação selecionados (em Å) e ângulos (em graus) ver Tabela 4.1.

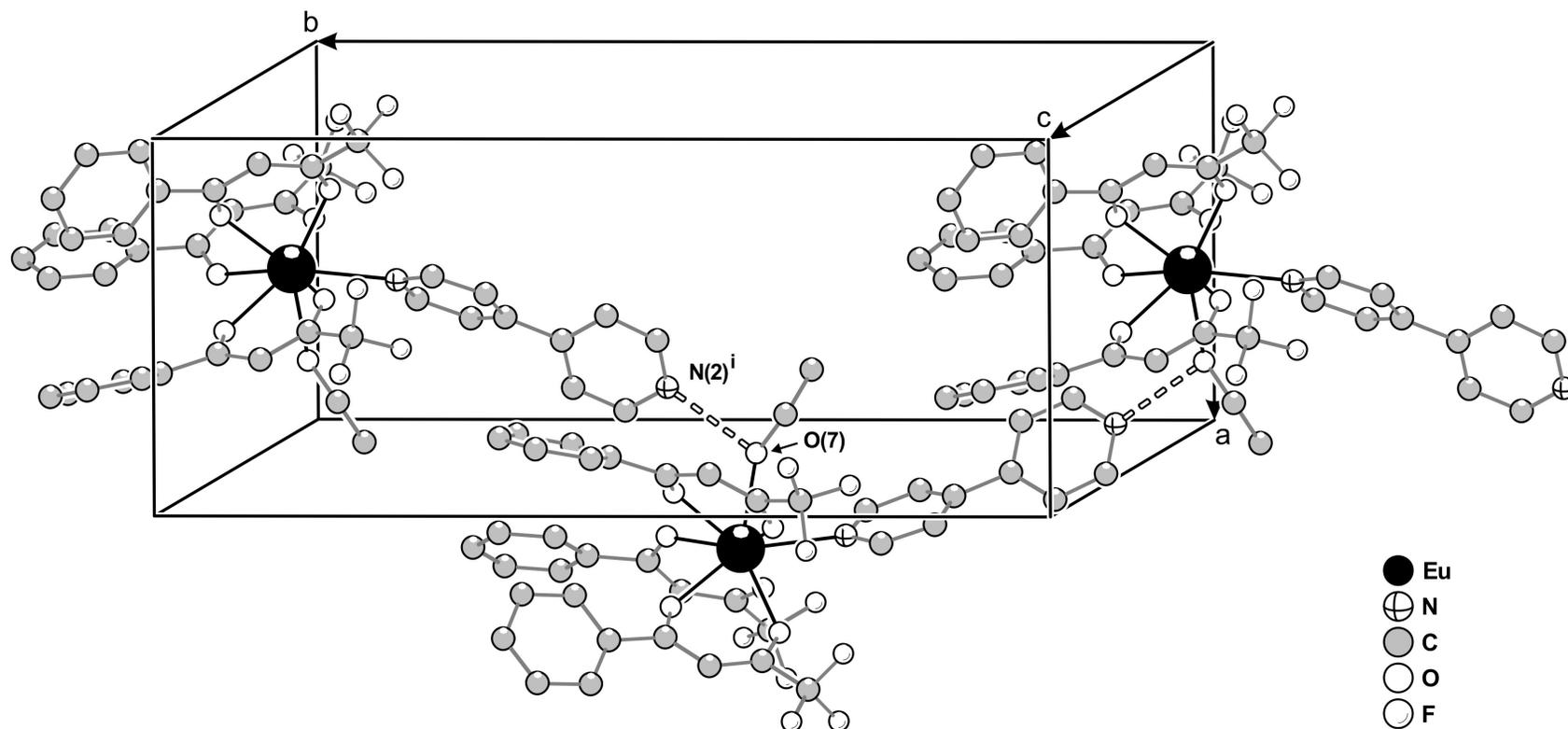


Figura 4.4. Empacotamento fechado de três vizinhanças para os complexos **1** e **2** mostrando interações de hidrogênio altamente direcionais entre grupos hidroxil e anéis aromáticos 4-piridil não-coordenados do complexo adjacente: para **1**, O(7)–(H7A)···N(2)ⁱ, $d(D\cdots A) = 2,774(7) \text{ \AA}$ e $\angle(D-H\cdots A) = 166(6)^\circ$; para **2**, O(7)–(H7A)···N(2)ⁱⁱ, $d(D\cdots A) = 2,775(6) \text{ \AA}$ e $\angle(D-H\cdots A) = 162(5)^\circ$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para claridade e as interações de ligações de hidrogênio são representadas como ligações pontilhadas cheias de cor branca. Códigos de simetria usados para gerar átomos equivalentes: (i) $-\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$; (ii) $-2.5-x, \frac{1}{2}+y, z$.

Tabela 4.1. Comprimentos de ligação selecionados (Å) e ângulos (graus) para os complexos **1** e **2**

	1 (Eu ³⁺)	2 (Gd ³⁺)			1 (Eu ³⁺)	2 (Gd ³⁺)
Ln(1)–O(1)	2,417(4)	2,407(4)		O(3)–Ln(1)–O(1)	73,80(2)	83,19(13)
Ln(1)–O(2)	2,338(4)	2,322(4)		O(3)–Ln(1)–O(2)	94,82(2)	102,52(14)
Ln(1)–O(3)	2,322(4)	2,377(4)		O(3)–Ln(1)–O(4)	70,08(2)	71,14(13)
Ln(1)–O(4)	2,434(4)	2,343(3)		O(3)–Ln(1)–O(5)	144,71(2)	144,36(13)
Ln(1)–O(5)	2,384(4)	2,320(4)		O(3)–Ln(1)–O(6)	144,31(2)	144,78(12)
Ln(1)–O(6)	2,356(4)	2,430(4)		O(3)–Ln(1)–O(7)	89,18(2)	96,01(13)
Ln(1)–O(7)	2,443(5)	2,422(4)		O(3)–Ln(1)–N(1)	74,23(2)	73,85(13)
Ln(1)–N(1)	2,592(5)	2,590(4)		O(4)–Ln(1)–O(7)	72,90(2)	79,85(12)
				O(4)–Ln(1)–N(1)	129,81(2)	132,27(13)
O(1)–Ln(1)–O(4)	124,18(2)	129,68(13)		O(5)–Ln(1)–O(1)	83,27(2)	73,76(13)
O(1)–Ln(1)–O(7)	146,90(2)	147,02(12)		O(5)–Ln(1)–O(4)	144,65(2)	144,25(13)
O(1)–Ln(1)–N(1)	75,59(2)	75,56(13)		O(5)–Ln(1)–O(7)	96,24(2)	89,37(13)
O(2)–Ln(1)–O(1)	70,12(2)	70,15(13)		O(5)–Ln(1)–N(1)	74,30(2)	74,29(13)
O(2)–Ln(1)–O(4)	72,13(2)	74,17(13)		O(6)–Ln(1)–O(1)	129,43(2)	124,21(12)
O(2)–Ln(1)–O(5)	102,27(2)	94,88(13)		O(6)–Ln(1)–O(4)	74,23(2)	73,98(12)
O(2)–Ln(1)–O(6)	74,02(2)	72,02(13)		O(6)–Ln(1)–O(5)	70,76(2)	70,27(12)
O(2)–Ln(1)–O(7)	140,95(2)	140,86(12)		O(6)–Ln(1)–O(7)	80,26(2)	72,98(12)
O(2)–Ln(1)–N(1)	145,90(2)	145,70(14)		O(6)–Ln(1)–N(1)	132,44(2)	130,07(13)
				O(7)–Ln(1)–N(1)	72,49(2)	72,62(12)

Tabela 4.2. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os complexos **1** e **2**.

	Complexo 1	Complexo 2
Fórmula	C ₄₂ H ₃₂ Eu F ₉ N ₂ O ₇	C ₄₂ H ₃₂ F ₉ Gd N ₂ O ₇
Massa molecular	999,66	1004,95
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo espacial	P b c a	P b c a
a/ Å	9,2016(18)	9,1940(18)
b/ Å	21,897(4)	21,879(4)
c/ Å	39,451(8)	39,441(8)
β°	90,00° (3)	90,00° (3)
Volume/ Å ³	794,9 (3)	793,4(3)
Z	8	8
Densidade /g cm ⁻³	1,671	1,683
Coeficiente de Absorção	1,674 mm ⁻¹	1,768 mm ⁻¹
F(000)	3984	3992
Tamanho do cristal	0,16 x 0,13 x 0,07 mm ³	0,34 x 0,21 x 0,19 mm ³
Gama de θ	3,53 a 26,37°	3,53 a 28,27°
Gamas dos índices de Miller	-11<=h<=11, -7<=k<=27, -49<=l<=49	-12<=h<=12, -28<=k<=28, -51<=l<=52
Reflexões coletadas	64096	70708
Reflexões Independentes	8120 [R(int) = 0,0967]	9751 [R(int) = 0,0569]
Finalização para θ = 26,37°	99,8%	99,1%
Qualidade do ajuste em F ²	1,042	1,227
Índices de R [I>2σ(I)]	R1 = 0,0509 wR2 = 0,0990	R1 = 0,0562, wR2 = 0,1068
Índices R finais (todos os dados)	R1 = 0,0894, wR2 = 0,1146	R1 = 0,0894, wR2 = 0,1146
Intensidades dos picos correspondentes ao excesso e deficiência de densidade eletrônica	1,320 e -2,929 e.Å ⁻³	1,320 e -2,929 e.Å ⁻³

4.3.3. Os híbridos incorporados com os complexos dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}

Os difratogramas de raios-X para os di-ureiasils não dopados preparados via catálise ácida usando HCl como catalisador e para os híbridos preparados com o complexo **3** estão apresentados nas Figuras 4.5 A e 4.5 B, respectivamente. A Figura 4.6 A mostra os difratogramas de raios-X para os híbridos incorporados com os complexos **1** e **2**, enquanto, a Figura 4.6 B mostra os difratogramas dos híbridos incorporados com os complexos **TP1** e **TP2**, respectivamente. As figuras inseridas mostram a região de baixos ângulos ($\theta < 10^\circ$). A Tabela 4.3 mostra as posições dos picos de baixos e de altos ângulos para os híbridos não dopados preparados via catálise e para os híbridos incorporando os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2**.

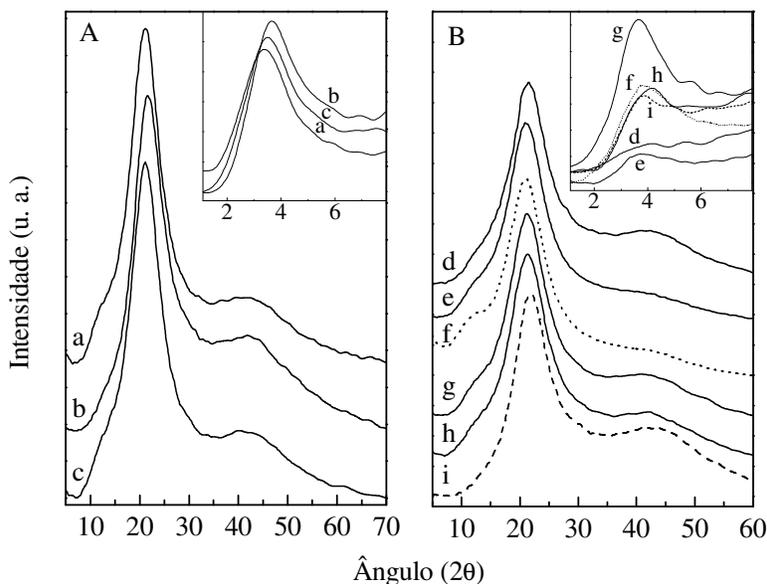


Figura 4.5. (A) Difratogramas de raios-X para os di-ureiasils não dopados preparados via catálise ácida: (a) d-U(600)-1M, (b) d-U(600)-1.5M e (c) d-U(600)-2M. (B) Difratogramas de raios-X para os di-ureiasils incorporados com o complexo **3**: (d) d-U(600)-**3**, (e) d-U(600)-**3**-1M, (f) d-U(600)-**3**-2M, (g) d-U(600)-**3**-0.1H, (h) d-U(600)-**3**-0.15H e (i) d-U(600)-**3**-0.3H. As figuras inseridas mostram a região de baixos ângulos.

Os difratogramas de raios-X para os di-ureiasils não dopados preparados via catálise ácida são semelhantes aos dos di-ureiasils preparados via hidrólise convencional e solvólise de ácido carboxílico [36,72]. Os difratogramas dos híbridos não dopados preparados através do uso de HCl como catalisador (Figura 4.5 A) apresentam uma banda larga centrada entre

21,2-22,0°, a qual é atribuída à difração coerente originada pelo esqueleto silicioso [36],[72]. A segunda ordem deste pico aparece como uma banda fraca em torno de 36-44° [36,62,72]. Estes resultados estão de acordo com os valores encontrados para os híbridos preparados via hidrólise convencional e solvólise de ácidos carboxílicos, usando ácido acético e ácido valérico [36,72].

Os difratogramas de raios-X para os híbridos incorporados com os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2** apresentam uma banda larga centrada entre 21,1 e 22,7°. De acordo com estes resultados pode-se concluir que todos os híbridos aqui preparados são amorfos não apresentando, portanto, nenhuma região cristalina, correlacionando bem com a presença de cadeias de POE de baixo peso molecular no esqueleto da matriz orgânica-inorgânica [23].

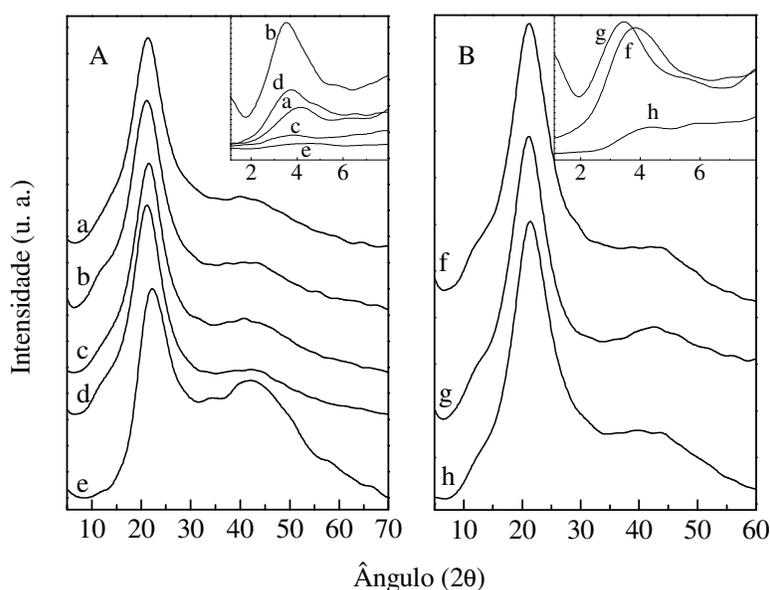


Figura 4.6. (A) Difratogramas de raios-X para os di-ureiasils incorporados com os complexos **1** e **2**: (a) d-U(600)-**1**-AA, (b) d-U(600)-**1**, (c) d-U(600)-**1**-2x. (d) d-U(600)-**1**-H e (e) d-U(600)-**2**-AA. (B) Difratogramas de raios-X para os di-ureiasils incorporados com os complexos **TP1** e **TP2**: (f) d-U(600)-**TP1**-AA, (g) d-U(600)-**TP2** e (h) d-U(600)-**TP2**-AA. As figuras inseridas mostram a região de baixos ângulos.

A lei de *Bragg* relaciona, através de uma relação recíproca, a posição do pico de difração com a unidade estrutural no espaço real, d [143].

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (33)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação Cu K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e θ é o ângulo de difração dos fótons incidentes nos planos de *Bragg* da estrutura em análise. Através da equação (33), foram determinadas as dimensões das unidades estruturais que compõem os domínios siliciosos as quais ficaram em aproximadamente 4,0-4,2 \AA para os híbridos não dopados preparados com HCl e entre 3,9-4,2 \AA para os híbridos incorporados com os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2**. Todos esses dados revelam que os compostos híbridos resultantes são amorfos [62].

Tabela 4.3. Posição do primeiro e do mais alto pico de difração das amostras e distância das unidades estruturais obtidas a partir dos mesmos.

Amostra	Baixos ângulos		Altos ângulos		
	Posição do pico (2θ)	Distância (\AA)	Posição do pico (2θ)	Distância (\AA)	Coerência
d-U(600)-1.0M	3,51	25,24	21,20	4,19	14,59
d-U(600)-1.5M	3,80	23,23	21,99	4,04	15,05
d-U(600)-2.0M	3,61	24,44	21,27	4,17	14,65
d-U(600)- 1	4,10	21,54	21,50	4,13	14,77
d-U(600)- 1-AA	3,61	24,44	21,26	4,17	14,48
d-U(600)- 1-2x	3,69	23,91	21,61	4,11	16,50
d-U(600)- 1-1.5M	3,83	23,05	21,37	4,15	14,77
d-U(600)- 2-AA	4,38	20,16	22,68	3,92	14,82
d-U(600)- 3	3,96	22,29	21,68	4,10	16,49
d-U(600)- 3-1M	3,82	22,99	21,18	4,19	13,73
d-U(600)- 3-2M	4,04	21,84	20,96	4,23	15,44
d-U(600)- 3-0.1H	4,04	21,84	21,50	4,13	15,52
d-U(600)- 3-0.15H	4,04	21,84	21,58	4,12	15,79
d-U(600)- 3-0.3H	4,00	22,06	21,16	4,19	16,25
d-U(600)- TP1-AA	3,51	25,20	21,35	4,16	14,49
d-U(600)- TP2	3,20	28,00	21,11	4,21	16,04
d-U(600)- TP2-AA	5,20	19,00	21,74	4,09	14,72

A partir dos picos observados nas figuras inseridas nas Figuras 4.5 A e B, e 4.6 A e B foi possível estimar uma distância média das unidades estruturais. As distâncias médias das

unidades estruturais encontradas para os di-ureiasils não dopados preparados via catálise ácida estão entre 23,2 e 25,2 Å. Isto é um indicativo de que existe uma pequena diferença entre as nanoestruturas dos di-ureiasils ao variar a concentração de HCl usada na síntese dos híbridos. Para os híbridos incorporados com os complexos **1**, as distâncias médias das unidades estruturais estão entre 21,5 e 24,4 Å. Uma grande diferença foi encontrada para as distâncias médias entre as unidades estruturais dos híbridos d-U(600)-**TP2** e d-U(600)-**TP2-AA**, 28 e 19 Å, respectivamente, indicando que os diferentes métodos de síntese usados para preparar os híbridos incorporados com os complexo **TP2** levaram a formação de diferentes nanoestruturas.

A equação de *Scherrer* permite obter uma estimativa para o comprimento de coerência, L , ao longo do qual a unidade estrutural sobrevive, através da seguinte equação

$$L = \frac{F\lambda}{(fwhm)\cos\theta} \quad (34)$$

onde o valor da largura de banda a meia altura (fwhm) está expresso em radianos e F é uma constante que depende da forma dos domínios siliciosos. Assumindo que estes têm uma forma aproximadamente esférica, temos que $F = 0,94$. Os cálculos foram realizados para todos os híbridos aqui preparados usando a banda larga centrada entre 21,0 e 22,0°. Os valores de comprimento de coerência encontrados para os di-ureiasils não dopados preparados via catálise ácida estão entre 14,6 e 15,1 Å, enquanto que, para os di-ureiasils incorporando os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2** os valores encontrados estão entre 13,7 e 16,5 Å.

As Figuras 4.7 A e B apresentam os difratogramas de raios-X do híbrido d-U(600)-**1**-1.5M e uma mistura física com o complexo **1** e o híbrido d-U(600)-1.5M, respectivamente. Esta medida foi realizada com o objetivo de verificar se o híbrido incorporando o complexo **1** não se tratava apenas de uma mistura física.

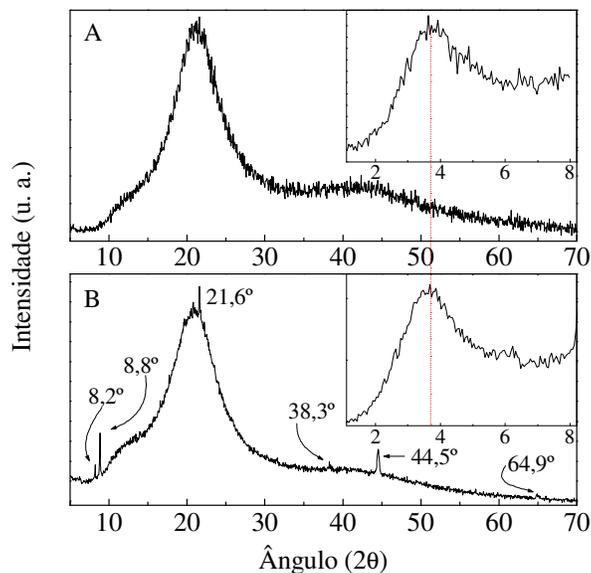


Figura 4.7. Difratogramas de raios-X de: (A) híbrido d-U(600)-1-1.5M e (B) mistura física do complexo **1** com o híbrido d-U(600)-1.5M. As figuras inseridas mostram a região de baixos ângulos.

De acordo com as Figuras 4.7 A e B é possível verificar um pico na região de baixos ângulos centrado em $3,8^\circ$ e $3,7^\circ$ para o híbrido d-U(600)-1-1.5M e para a mistura física, respectivamente. Na região de altos ângulos é observado um pico centrado em $21,37^\circ$ e $21,08^\circ$, respectivamente, para o híbrido d-U(600)-1-1.5M e a mistura física. A segunda ordem deste pico aparece entre $40-45^\circ$ nos difratogramas do híbrido d-U(600)-1-1.5M e da mistura física.

Para a mistura física (Fig. 4.7 B), além dos picos mencionados anteriormente, são observados picos estreitos em $8,2^\circ$, $8,8^\circ$, $21,6^\circ$, $38,3^\circ$, $44,5^\circ$ e $64,9^\circ$. Estes picos estreitos devem ser atribuídos ao complexo **1**. Isto sugere que o material híbrido d-U(600)-1-1.5M aqui preparado não é apenas uma mistura física. Embora os híbridos aqui estudados tenham sido preparados através de rotas de síntese diferentes, a incorporação dos complexos é realizada durante a segunda etapa de reação e permanece sob agitação constante durante 24 horas. Acredita-se que este tempo de homogeneização seja suficiente para que possam de fato ocorrer interações entre a matriz e o complexo. Neste contexto, pode-se sugerir que os híbridos incorporando os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2** não são apenas uma mistura física.

4.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

4.4.1. Procedimento experimental

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos num espectrômetro Uican Mattson, modelo 7000 FTIR. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente, no intervalo de frequências correspondente à região do infravermelho médio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), por um média de 64 varreduras com uma resolução máxima de 4 cm^{-1} . As amostras (*cerca de 2 mg*) foram misturadas com aproximadamente 175 mg de KBr e conformadas em pastilhas sobre pressão. Algumas amostras (híbridos) foram submetidas a aquecimento durante 48 horas.

4.4.2. Os ligantes btfa e 4,4'-bpy e complexos 1 e 2

Nesta seção, a espectroscopia no infravermelho é utilizada na análise de formação dos complexos **1** e **2**. Para isto foram comparados os espectros de infravermelho dos ligantes btfa e 4,4'-bpy com os dos complexos **1** e **2**.

A Figura 4.8 mostra os espectros vibracionais na região do infravermelho em escala de absorbância, obtidos com pastilha de KBr, dos ligantes btfa e 4,4'-bpy e dos complexos **1** e **2**. A Tabela 4.4 mostra as atribuições dos principais picos ou bandas apresentadas nos espectros de infravermelho dos ligantes btfa e 4,4'-bpy e dos complexos **1** e **2**. A banda referente ao estiramento $\nu\text{ C=O}$ que aparece em $1604,5\text{ cm}^{-1}$ [79] no espectro do ligante btfa livre é deslocada para 1613 cm^{-1} e 1614 cm^{-1} nos espectros dos complexos **1** e **2**, respectivamente, indicando a coordenação deste ligante ao íon Ln^{3+} . Um conjunto de bandas que aparecem em $1616, 1531, 1492$ e 1413 cm^{-1} no espectro do ligante 4,4'-bpy são atribuídas aos modos $\nu\text{ C=C}$ e $\nu\text{ C=N}$. Nos espectros dos complexos **1** e **2** estas bandas são levemente deslocadas para menores números de onda. Para o ligante 4,4'-bpy livre a banda localizada em 616 cm^{-1} é bastante sensível a coordenação. Normalmente esta banda é deslocada para maiores números de onda quando este ligante coordena a um centro metálico [144]. Esta banda tem sido atribuída ao modo CH *bending*. Para os complexos **1** e **2** esta banda é deslocada para 630 e 629 cm^{-1} , respectivamente.

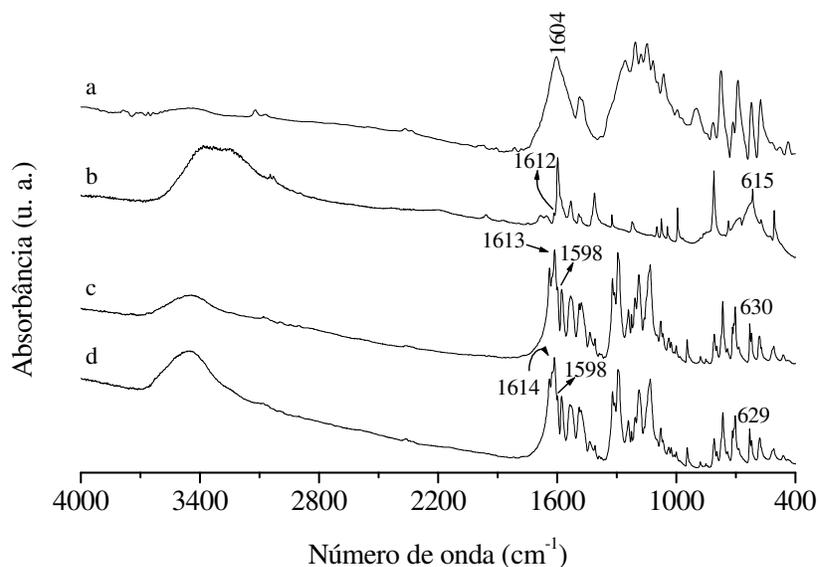


Figura 4.8. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes (a) btfa e (b) 4,4'-bpy, e dos complexos (c) **1** e (d) **2**, obtidos em pastilha de KBr.

As bandas observadas em 3447 e 3450 cm^{-1} , respectivamente para o complexo **1** e **2**, são atribuídas ao modo vibracional ν OH do etanol e indicam a coordenação da molécula de etanol ao íon lantanídeo. Nos espectros dos complexos, as bandas referentes ao estiramento ν C-F e ao deslocamento δ C-F aparecem em 1078 e 1436 cm^{-1} , respectivamente. Estes resultados também corroboram com a formação das estruturas dos complexos **1** e **2** elucidadas através de dados cristalográficos (Seção 4.4.2).

Tabela 4.4. Atribuições dos principais sinais de absorção na região do infravermelho para os ligantes btfa, 4,4'-bipiridina e complexos **1** e **2**, em cm^{-1} .

Atribuição	btfa	4,4'-bpy	Complexo 1	Complexo 2
ν C-H aromáticos	1486	1412	1532	1534
δ C-H aromáticos	3071	3046	3077	3079
ν C=O β -dicetona	1604	-	1613	1614
ν C=C e ν C=N	-	1616	1598	1599
	-	1531	1532	1537
	-	1492	1489	1489
	-	1413	1410	1410
ν C-F	1065	-	1078	1078
δ C-F	1488	-	1436	1436
C-H <i>bending</i> 4,4'-bpy	-	615	630	629

4.4.3. Os di-ureiasils não dopados e incorporados com os complexos de íons lantanídeos

Um dos objetivos do uso da espectroscopia de infravermelho na caracterização dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos preparados aqui neste presente trabalho é auxiliar no estudo das possíveis interações que possam ocorrer entre os di-ureiasils e os complexos de íons lantanídeos. Ainda, foram avaliadas se as rotas de síntese via sol-gel aqui utilizadas na obtenção dos materiais híbridos não dopados ou incorporados com os complexos de íons lantanídeos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2** alteraram a estrutura da matriz.

As matrizes não dopadas obtidas via catálise ácida usando HCl como catalisador também foram caracterizadas via espectroscopia de infravermelho com o intuito de verificar a similaridade destes híbridos com aqueles preparados via hidrólise convencional ou solvólise de ácido acético [40,72].

As Figuras 4.9 A e B mostram os espectros de absorção na região do infravermelho para os di-ureiasils não dopados preparados via hidrólise convencional, solvólise de ácido acético e catálise ácida usando HCl como catalisador. As Figuras 4.10 A e B mostram os espectros de absorção na região do infravermelho para os di-ureiasils incorporados com os complexos **1**, **2**, **TP1** e **TP2**. Os espectros de infravermelho para os híbridos incorporados com o complexo **3** são apresentados nas Figuras 4.11 A e B.

Nenhum dos espectros de infravermelho apresentados nas Figuras 4.9 A e B, 4.10 A e B e 4.11 A e B apresentaram o pico por volta de 2270 cm^{-1} , o qual é atribuído ao estiramento assimétrico do grupo -N=C=O no ICPTES [40]. Nestes espectros, o surgimento de uma nova banda entre $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ indica a formação do híbrido di-ureiasil [40]. Esta região, $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, corresponde a região das amidas I e II, e tem picos centrados em aproximadamente 1640 e 1565 cm^{-1} , respectivamente. Estas regiões serão melhor discutidas posteriormente.

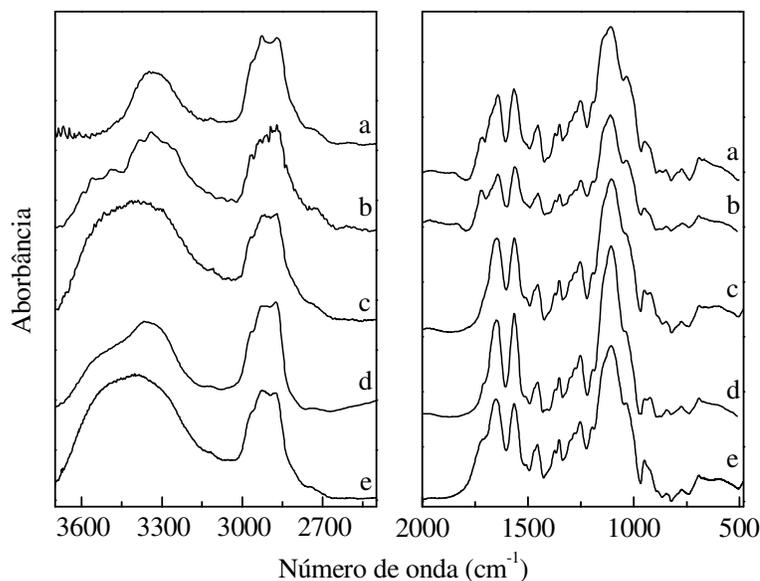


Figura 4.9. Espectros na região do infravermelho médio de (esquerda) elevada e (direita) baixa frequência, medidos à temperatura ambiente, para os híbridos: (a) d-U(600), (b) d-U(600)-AA, (c) d-U(600)-1.0M, (d) d-U(600)-1.5M e (e) d-U(600)-2.0M. Os espectros foram normalizados através do máximo de intensidade observado na banda correspondente ao grupo CH_2 .

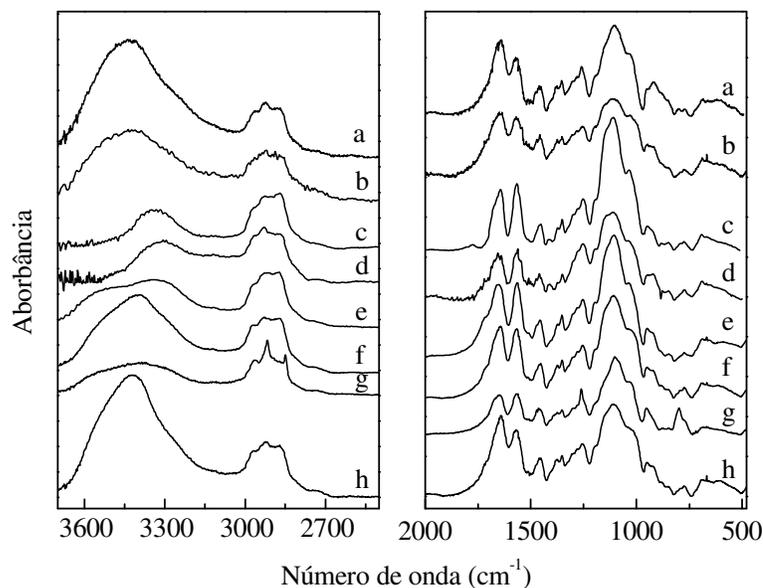


Figura 4.10. Espectros na região do infravermelho médio de (esquerda) elevada e (direita) baixa frequência, medidos à temperatura ambiente, para os híbridos: (a) d-U(600)-1, (b) d-U(600)-1-AA, (c) d-U(600)-1-2x, (d) d-U(600)-1-1.5M, (e) d-U(600)-2-AA, (f) d-U(600)-TP1-AA, (g) d-U(600)-TP2 e (h) d-U(600)-TP2-AA.

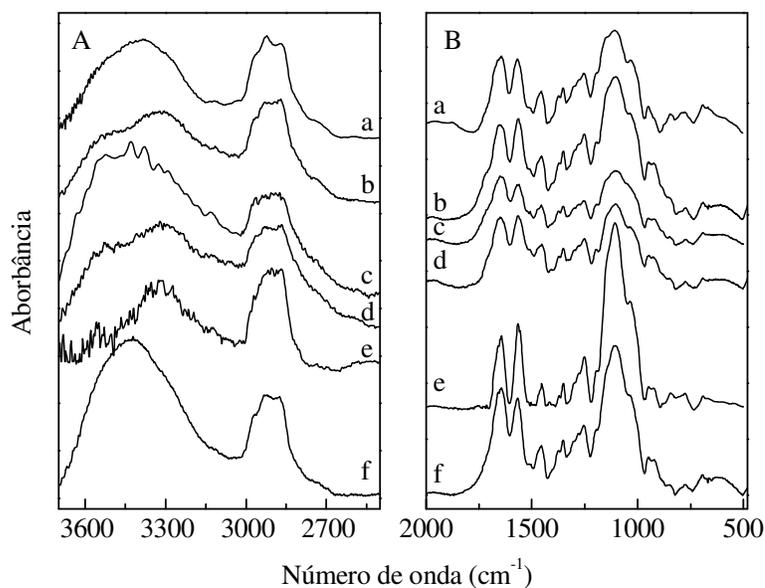


Figura 4.11. Espectros na região do infravermelho médio de (esquerda) elevada e (direita) baixa frequência, medidos à temperatura ambiente, para os híbridos: (a) d-U(600)-3, (b) d-U(600)-3-1.0M, (c) d-U(600)-3-2.0M, (d) d-U(600)-3-0.1H, (e) d-U(600)-3-0.15H e (f) d-U(600)-3-0.3H.

A Tabela 4.5 apresenta as atribuições realizadas nos espectros no infravermelho para as matrizes não dopadas preparadas com HCl.

Nos espectros dos híbridos não dopados preparados pelas três rotas de síntese aqui mencionadas (Fig. 4.9 A e B), a banda que aparece por volta de 2968 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do grupo CH_3 e as bandas por volta de 2927 e 2872 cm^{-1} correspondem a estiramentos de grupos CH_2 assimétrico e simétrico, respectivamente.

Para os híbridos não dopados preparados com HCl a banda que aparece entre 3350 - 3368 cm^{-1} é atribuída ao estiramento NH. Para os híbridos não dopados aqui preparados via hidrólise convencional e solvólise de ácido acético esta banda aparece em 3334 e 3330 cm^{-1} , respectivamente.

O pico a cerca de 920 cm^{-1} que aparece nos espectros dos híbridos estabelece a evidência que as cadeias de PEO atingem completa desordem e as bandas a cerca de 1354 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento do CH_2 , que podem ser claramente vistas no espectro (Figuras. 4.10, 4.11 e 4.12). As bandas que aparecem a cerca de 1324 cm^{-1} são características do estado amorfo [40].

Em linhas gerais, os espectros no infravermelho dos híbridos não dopados preparados usando HCl como catalisador apresentaram as bandas características observadas para os híbridos obtidos via hidrólise convencional ou solvólise de ácido acético [40,72]. Os espectros dos híbridos incorporados com os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2** também apresentam bandas semelhantes às dos híbridos não dopados na Tabela 4.5. Algumas alterações foram observadas nas regiões das amidas I e II para os híbridos incorporados com os complexos de íons lantanídeos em comparação com suas respectivas matrizes não dopadas. Alterações também foram observadas nas regiões das amidas I e II para os híbridos preparados com as três concentrações diferentes de HCl como catalisador. Estas bandas serão discutidas na seção 4.4.3.1 junto com a análise de interação entre o di-ureiasil e os complexos de íon lantanídeos.

Tabela 4.5. Algumas atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho observadas para os híbridos d-U(600)-1M, d-U(600)-1.5M e d-U(600)-2M.

Atribuição	d-U(600)-1M	d-U(600)-1.5M	d-U(600)-2M
v NH	3365	3350	3368
bandas de uréia	3109	3118	3114
v _a CH ₃	2971	2970	2968
v _a CH ₂	2927	2927	2927
v _s CH ₂	2871	2875	2876
Amida I	1700, 1669, 1641	1702, 1672, 1645	1714, 1670, 1645
Amida II	1564	1564	1565
CH ₂ wagging	1373, 1352	1373, 1352	1375, 1352
Estrutura amorfa	1327, 1302	1327, 1304	1326, 1302
CH ₂ twisting	1254, 1194	1254, 1194	1253, 1197
v CO + rCH ₂	1147	1149	1147
v CO	1105	1107	1105
v CO, v CC, rCH ₂	1038	1037	1035
v CO, rCH ₂	951	949	951
Estrutura amorfa	924	923	923
v CO, rCH ₂	879, 846	879, 846	884, 848

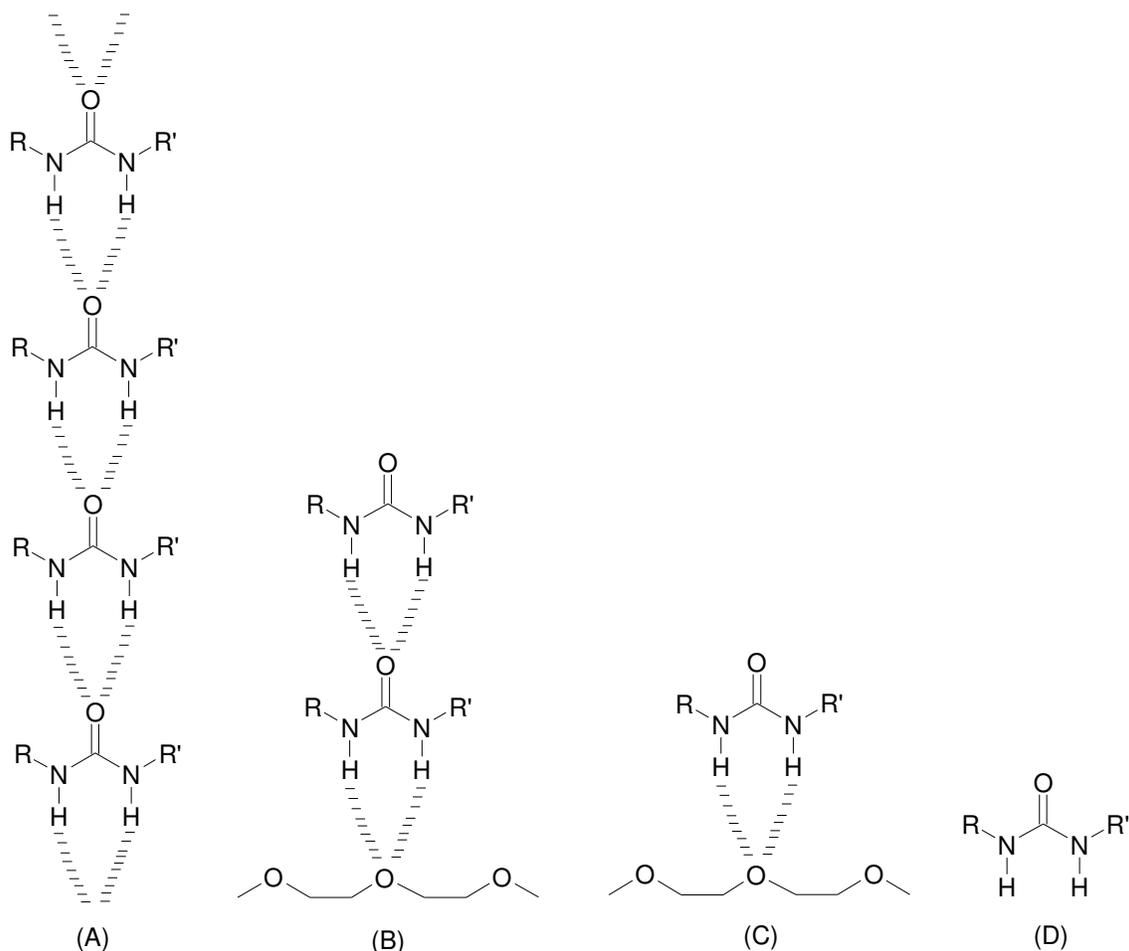
4.4.3.1. Interação di-ureiasil/Ln³⁺

É bem conhecida a existência de coordenação entre os di-ureiasils e íons metálicos, tais como, Eu³⁺ [42,54,145], Nd³⁺ [49], Zn²⁺ [57], Fe³⁺ [146] e Mg²⁺ [56]. Esta coordenação pode ocorrer através do átomo de oxigênio da carbonila (amida) do híbrido ou através do átomo de oxigênio tipo éter do polioxietileno. Uma das formas de se avaliar a coordenação do híbrido di-ureiasil aos compostos nele incorporados é através da espectroscopia na região do infravermelho.

A região entre 1800-1600 cm⁻¹ no espectro de absorção na região do infravermelho dos di-ureiasils corresponde a região da amida I. O modo amida I é uma vibração muito complexa que recebe contribuições das vibrações do estiramento C=O e C-N e a deformação das ligações C-C-N. Este modo é sensível a especificidade e magnitude da ligação de

hidrogênio. A banda da amida I é usualmente decomposta em diversos picos distintos que representam diferentes ambientes (associações, agregados ou estruturas).

De acordo com a literatura,[40] o di-ureiasil, U(600), apresenta na região da amida I três componentes isoladas em 1715, 1671 e 1641 cm^{-1} . Estas componentes individuais refletem a presença de estruturas de ligação de hidrogênio envolvendo a interação entre o grupo N-H da uréia e o átomo de oxigênio do grupo uréia vizinho ou átomo de oxigênio tipo éter do polímero. Os Esquemas 4.1 A, B, C e D ilustram bem estes tipos de interações. A banda forte observada em 1641 cm^{-1} é caracterizada pela formação de estruturas ordenadas uréia-uréia (Esquema 4.1 A). Os esquemas 4.1 B e C correspondem a estruturas menos ordenadas uréia-poliéter que produzem bandas em 1671 e 1715 cm^{-1} , respectivamente. O Esquema 4.1 D corresponde a estruturas com grupos C=O ou N-H livres.



Esquema 4.1. Componentes da banda amida I (A) estruturas ordenadas uréia-uréia, (B) e (C) estruturas menos ordenadas uréia-poliéter e (D) estruturas com grupos C=O ou N-H livres.

Para os híbridos aqui preparados as regiões das amidas I e II foram analisadas através de desconvoluções em gaussianas usando o software PeakFit 4 [147]. A Figura 4.12 A mostra as desconvoluções realizadas para os híbridos preparados via hidrólise convencional e solvólise de ácido acético. A Figura 4.12 B mostra as desconvoluções realizadas para os híbridos preparados com HCl. A Tabela 4.6 apresenta as bandas referentes as desconvoluções nas regiões das amidas I e II para todos os híbridos aqui preparados.

A análise das regiões das amidas I e II será inicialmente realizada para as matrizes não dopadas, e, logo em seguida será feita a análise desta região para os híbridos incorporados com os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2** a fim de verificar possíveis interações entre o híbrido, através do átomo de oxigênio da carbonila, e os complexos.

A região da amida I para o híbrido preparado via hidrólise convencional e via solvólise de ácido acético são similares. Para a matriz preparada via hidrólise convencional foram encontradas bandas em 1722, 1675 e 1640 cm^{-1} na região da amida I, enquanto que para a matriz preparada via hidrólise convencional foram encontradas bandas em 1721, 1677 e 1641 cm^{-1} (Fig. 4.12 A). Estes resultados estão de acordo com o que foi observado para estas regiões [40,72].

Os híbridos preparados com HCl (Figura 4.12 B) também apresentam as três componentes características da região da amida I que foram observadas para as matrizes não dopadas preparadas via hidrólise convencional e via solvólise de ácido acético. Entretanto, é observado que a banda em 1723 cm^{-1} no híbrido preparado via hidrólise convencional aparece entre 1700 e 1714 cm^{-1} nos híbridos preparados com HCl. De acordo com a Figura 4.12 A é observado um aumento na intensidade desta banda para o híbrido preparado via solvólise em comparação com o híbrido preparado via hidrólise convencional. Como foi dito anteriormente, este modo corresponde ao tipo de estrutura menos ordenadas uréia-poliéter apresentada no Esquema 4.1 C. Observando os espectros de infravermelho dos híbridos d-U(600)-1M e d-U(600)-1.5M é possível verificar a redução na intensidade desta banda em comparação com o híbrido preparado via hidrólise convencional. Para o híbrido d-U(600)-2M é observado um aumento considerável na intensidade e área desta banda em relação aos híbridos d-U(600)-1M e d-U(600)-1.5M.

Observa-se também uma diminuição do tipo de estrutura menos ordenadas uréia-poliéter apresentado no Esquema 4.1 B para os híbridos não dopados preparados com HCl em relação aos híbridos preparados via hidrólise convencional e solvólise de ácido acético.

Como foi mencionado anteriormente, a banda que aparece por volta de 1670 cm^{-1} corresponde a estruturas menos ordenadas (Esquema 4.1 C). Para os híbridos preparados via

catálise ácida é observado um decréscimo na intensidade desta banda à medida que se aumenta a concentração do HCl usado como catalisador nas sínteses dos mesmos.

A região da amida II apresenta apenas uma única banda por volta de 1566 cm^{-1} para todos os híbridos não dopados aqui preparados.

A ausência de uma componente a 1750 cm^{-1} nos espectros de infravermelho dos híbridos não dopados indica que nenhum dos grupos C=O ou N-H está livre (Esquema 4.1 D) nos materiais híbridos [40].

De acordo com a Figura 4.12 A a região da amida I dos híbridos d-U(600)-**1** e d-U(600)-**1-AA** apresenta as três bandas observadas em suas respectivas matrizes não dopadas. Para estes híbridos um novo pico aparece em 1611 e 1621 cm^{-1} para d-U(600)-**1** e d-U(600)-**1-A**, respectivamente, sugerindo interação entre o híbrido e o íon Eu^{3+} . Para o híbrido d-U(600)-**1-2x** é observada uma considerável diminuição da banda em 1721 cm^{-1} quando comparada com o híbrido não dopado preparado por hidrólise convencional. Nota-se, portanto, que duplicando a quantidade do complexo **1** incorporado no híbrido, ocorre uma diminuição de quase 100% no tipo de estrutura apresentada no esquema 4.1 C. A região da amida I dos híbridos incorporados com o complexo **1** preparados via hidrólise convencional e solvólise de ácido acético não apresenta nenhuma banda em aproximadamente 1750 cm^{-1} indicando, portanto, que nenhum grupo N-H ou C=O estão livres [40]. Para o híbrido d-U(600)-**1-1.5M**, é bem clara a possível coordenação do átomo de oxigênio da carbonila do híbrido ao complexo **1**, uma vez que são observadas bandas em 1683 , 1655 e 1633 cm^{-1} , as quais não são observadas no híbrido não dopado d-U(600)-**1.5M**. Estes resultados sugerem que ao incorporar o complexo **1** no híbrido di-ureiasil deve ocorrer a substituição da molécula de etanol pelo átomo de oxigênio da carbonila do híbrido.

Na região da amida I do híbrido d-U(600)-**2-AA**, em comparação com a matriz não dopada, a banda de maior intensidade aparece em 1655 cm^{-1} . São ainda observadas outras bandas de menor intensidade em 1636 , 1718 e 1747 cm^{-1} . Esta última, indica a existência de grupos C=O ou N-H livres (Esquema 4.1 D) no material. Para este híbrido pode-se também sugerir a existência da carbonila do di-ureiasil e o íon Gd^{3+} .

A região da amida II para os híbridos d-U(600)-**1**, d-U(600)-**1-AA**, d-U(600)-**1-2x** e d-U(600)-**2-AA** apresenta apenas uma única banda centrada em cerca de 1566 cm^{-1} . Porém, o híbrido d-U(600)-**1-1.5M** apresenta duas bandas nesta região, uma de maior intensidade em 1569 cm^{-1} e uma outra banda de baixa intensidade em 1547 cm^{-1} .

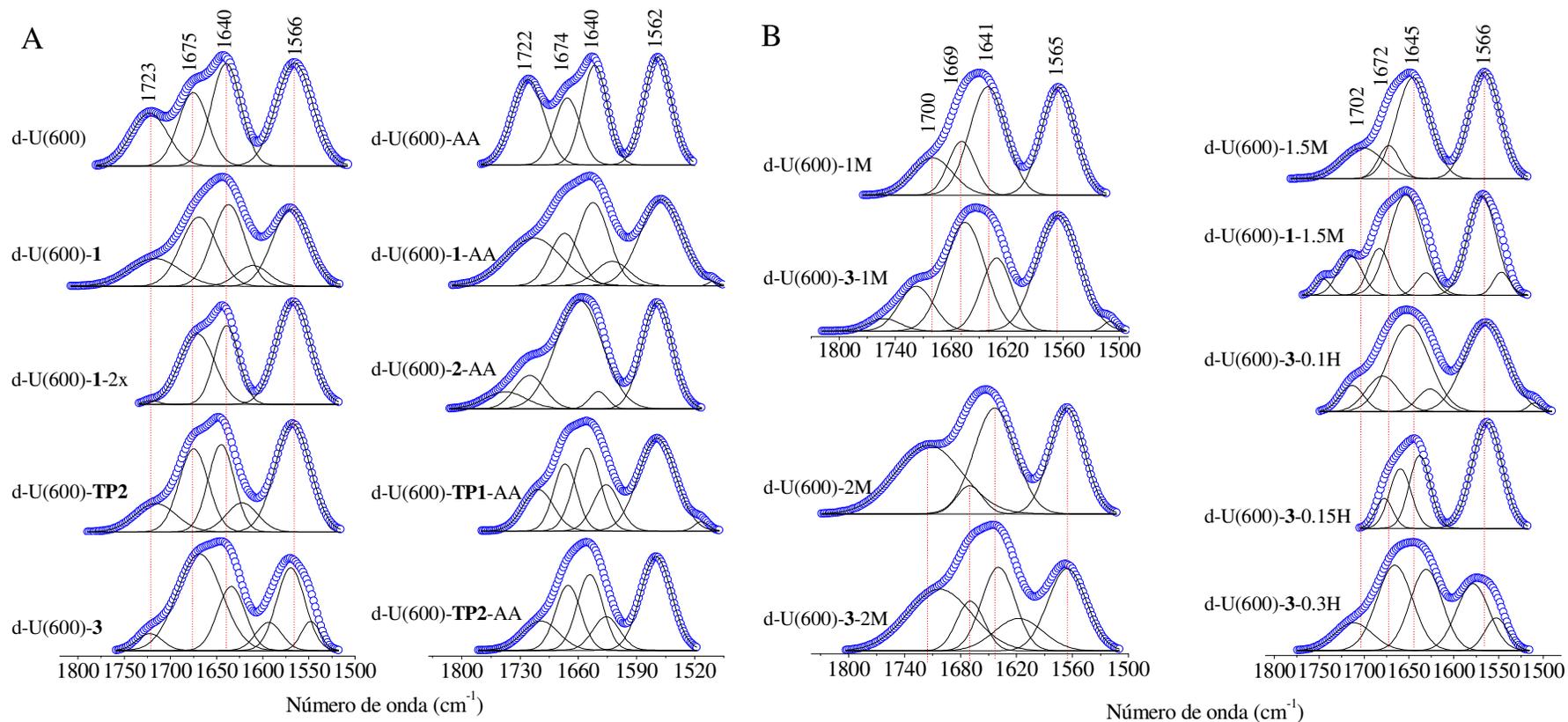


Figura 4.12. (A) Desconvolução das bandas amida I e amida II dos híbridos não dopados e incorporados com os complexos **1**, **2**, **TP1** e **TP2** preparados via hidrólise convencional e solvólise de ácido acético. (B) Desconvolução das bandas amida I e amida II dos híbridos não dopados e incorporados com os complexos **1** e **3** preparados com HCl.

O híbrido d-U(600)-**TP1**-AA apresenta na região da amida I bandas em 1708, 1676 e 1649 e 1626 cm^{-1} . Esta última banda que aparece na região da amida I sugere a existência de interação entre a carbonila do híbrido e a primeira esfera de coordenação do complexo **TP1** provavelmente substituindo alguma molécula de água coordenada.

Para os híbridos d-U(600)-**TP2** e d-U(600)-**TP2**-AA além das três bandas observadas na região da amida I para os respectivos híbridos não dopados, uma nova banda surge em 1622 e 1626 cm^{-1} , respectivamente sugerindo algum tipo de interação da carbonila do híbrido com o complexo.

Para o híbrido d-U(600)-**3**-2.0M, além das três bandas características da amida I observadas na matriz não dopada, uma nova banda aparece entre 1618 cm^{-1} sugerindo a coordenação do híbrido ao complexo através da carbonila do híbrido. A região da amida I para o híbrido d-U(600)-**3** é observada um deslocamento e uma diminuição na intensidade da componente relacionada com as estruturas mais ordenadas uréia-uréia (1634 cm^{-1}). Para o híbrido d-U(600)-**3**-0.3H a componente relacionada com as estruturas mais ordenadas uréia-uréia aparece em 1631 cm^{-1} e tem sua intensidade reduzida sugerindo a coordenação da carbonila do híbrido a primeira esfera de coordenação do complexo. A região da amida I do híbrido d-U(600)-**3**-0.15M (Fig. 4.12 B) não apresenta sinais da estrutura mostrada no Esquema 4.1C. A componente de maior intensidade que aparece em 1645 cm^{-1} na matriz não dopada é deslocada para 1638 cm^{-1} . Esta região apresenta ainda mais duas bandas em 1678 e 1660 cm^{-1} .

A região da amida II para os híbridos d-U(600)-**3**-2.0M e d-U(600)-**3**-0.15M apresenta apenas uma banda centrada em 1566 e 1563, respectivamente. Enquanto, os híbridos d-U(600)-**3**-1.0M, d-U(600)-**3**-0.1H e d-U(600)-**3**-0.3H apresentam duas bandas nesta região (Fig. 4.12 B e Tabela 4.6). A presença de uma banda individual a 1752 cm^{-1} para o híbrido d-U(600)-**3**-1.0M indica que grupos C=O ou N-H estão livres (Esquema 4.1 D) [40].

Tabela 4.6. Posição das principais bandas obtidas através da desconvolução das curvas nas regiões da amida I e II para os materiais híbridos aqui preparados.

Amostra	Amida I				Amida II	
d-U(600)	1723	1675	1640		1566	
d-U(600)-AA	1722	1674	1640		1562	
d-U(600)-1.0M	1700	1669	1641		1565	
d-U(600)-1.5M	1702	1672	1645		1566	
d-U(600)-2.0M	1714	1670	1643		1566	
d-U(600)- 1	1717	1669	1637	1611	1570	
d-U(600)- 1 -AA	1706	1673	1642	1621	1568	1512
d-U(600)- 1 -2x	1721	1671	1639		1567	
d-U(600)- 1 -1.5M	1746	1716	1683	1654 1631	1569	1547
d-U(600)- 2 -AA	1747	1718	1659	1636	1566	
d-U(600)- TP1 -AA	1708	1676	1649	1626	1565	1512
d-U(600)- TP2	1716	1675	1645	1622	1567	
d-U(600)- TP2 -AA	1705	1672	1646	1626	1566	
d-U(600)- 3	1723	1668	1634		1593 1569	1548
d-U(600)- 3 -1.0M	1752	1717	1665	1631	1566	1510
d-U(600)- 3 -2.0M	1703	1669	1639	1618	1566	
d-U(600)- 3 -0.1H	1714	1679	1650	1626	1565	1509
d-U(600)- 3 -0.15M	1678	1660	1638		1563	
d-U(600)- 3 -0.3H	1712	1666	1631		1579	1553

A região espectral (ν CO) pode ser considerada como uma das ferramentas mais seguras para detectar os efeitos de complexação do cátion em polímeros eletrólitos. A presença de ligações do átomo oxigênio tipo éter de cadeias poliméricas a íons metálicos é conhecido a induzir um deslocamento, para menores números de onda, da banda forte de absorção em aproximadamente 1110 cm^{-1} , atribuída a vibração do estiramento CO de cadeias poliéter não coordenadas. A magnitude do deslocamento depende da força da interação cátion/poliéter [37].

A Figuras 4.13 compara a região do estiramento CO das cadeias poliéter dos híbridos não dopados com as dos híbridos incorporados com os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2**. A banda dos híbridos não dopados preparados através dos métodos de síntese já mencionados está centrada em $1105\text{-}1109\text{ cm}^{-1}$ e possui um ombro em $1140\text{-}1145\text{ cm}^{-1}$ que corresponde respectivamente, ao modo vibracional do estiramento CO e ao acoplamento do estiramento CO e CH_2 .

A comparação dos espectros de infravermelho à temperatura ambiente dos híbridos incorporados com os complexos em relação a matriz não dopada permite inferir que a região ν_{CO} praticamente não é modificada pela presença dos complexos. O pico localizado em torno de 1105 cm^{-1} nos híbridos não dopados, o qual é característico de oxietileno não-coordenado [40] é quase inalterado nos espectros dos híbridos baseados em Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} (Fig. 4.13), sugerindo que as cadeias de PEO persistem num estado não complexado.

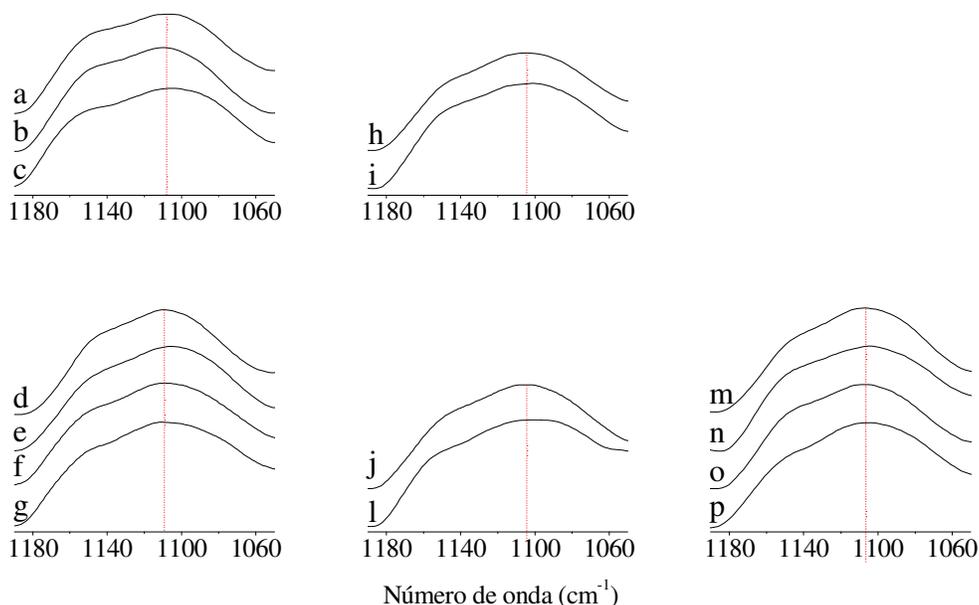


Figura 4.13. Espectros de infravermelho na região ν_{COC} para os híbridos: (a) d-U(600), (b) d-U(600)-1-2x, (c) d-U(600)-3, (d) d-U(600)-AA, (e) d-U(600)-2-AA, (f) d-U(600)-TP1-AA, (g) d-U(600)-TP2-AA, (h) d-U(600)-1M, (i) d-U(600)-3-1M, (j) d-U(600)-2M, (l) d-U(600)-3-2M, (m) d-U(600)-1.5M, (n) d-U(600)-3-0.1H, (o) d-U(600)-3-0.15H, (p) d-U(600)-3-0.3H.

4.5. Ressonância Magnética Nuclear

4.5.1. Procedimento experimental

Os espectros de ressonância magnética nuclear de estado sólido foram obtidos num espectrômetro Bruker Avance 400 a 9,4 T.

Os espectros de RMN MAS de estado sólido do núcleo ^{29}Si foram obtidos a 79,5 MHz, com impulso de 30° , tempo de espera entre impulsos de 60 s e com frequência de rotação de amostra de 5 kHz. Os espectros de RMN MAS de ^{13}C foram obtidos com impulsos

de 90°, tempo de espera entre impulsos de 2 ms e com frequência de rotação da amostra de 8 kHz. Os Os espectros de RMN MAS de ^{31}P foram obtidos a 161,9 MHz, com impulsos de 45°, tempo de espera entre impulsos de 2 ms e com frequência de rotação da amostra de 14 kHz.

4.5.2. RMN MAS de ^{13}C

A Figura 4.14 mostra os espectros de RMN MAS de ^{13}C para os híbridos não dopados d-U(600)-1M, d-U(600)-1.5M e d-U(600)-2M. A Figura 4.15 mostra os espectros de RMN MAS de ^{13}C para os híbridos d-U(600)-AA, d-U(600)-1-AA, d-U(600)-2-AA, d-U(600)-TP1-AA e d-U(600)-TP2-AA.

A Tabela 4.7 apresenta as atribuições de RMN MAS de ^{13}C para os híbridos não dopados preparados com HCl.

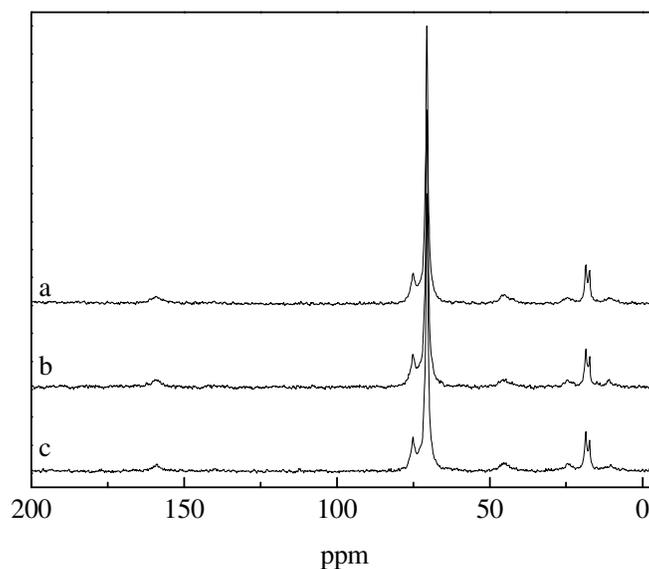


Figura 4.14. Espectros de RMN de ^{13}C dos híbridos: (a) d-U(600)-1M, (b) d-U(600)-1.5M e (c) d-U(600)-2M.

Tabela 4.7. Deslocamentos químicos e suas atribuições para os híbridos d-U(600)-1M, d-U(600)-1.5M e d-U(600)-2M.

Atribuições	d-U(600)-1M	d-U(600)-1.5M	d-U(600)-2M
-N(CO)N-	159,2	159,5	159,5
-OCH	75,1	75,2	75,1
-(OCH ₂ CH ₂)-	70,6	70,6	70,6
-CH ₂ - em (CH ₃ CH ₂ O) ₃ Si-	58,7	58,7	58,4
-NCH ₂ - em -N(CH ₂) ₃ Si-	45,2	44,8	45,3
	42,6	42,7	43,2
-CH ₂ - em -N(CH ₂) ₃ Si-	24,5	24,7	24,6
-CH ₃ - em -(OCH ₂ CH(CH ₃))-	18,6	18,5	18,5
-CH ₃ - em (CH ₃ CH ₂ O) ₃ Si-	17,4	17,4	17,5
-CH ₂ Si- em -N(CH ₂) ₃ Si	11,1	10,9	10,4

De acordo com a Tabela 4.7, as atribuições para os híbridos não dopados preparados com HCl é similar aos preparados via hidrólise convencional e solvólise de ácido acético na Ref. [72].

O forte pico que aparece em aproximadamente 70,6 ppm nos espectros dos híbridos não dopados preparados com HCl (Fig. 4.14 e 4.15) são atribuídos aos grupos -(OCH₂CH₂)- da cadeia polimérica. Os picos em aproximadamente 45 ppm (com um ombro a cerca de 43 ppm), 24 e 10,5 ppm são característicos de cadeias alifáticas (CH₂)₃ (Tabela 4.7). O sinal a 17,5 ppm é atribuído a diferentes grupos CH₃ da cadeia polimérica. O pico de baixa intensidade em aproximadamente 159 ppm é associado com grupos C=O da uréia.

Comparando os espectros do híbrido d-U(600)-AA com os espectros dos híbridos d-U(600)-1-AA, d-U(600)-2-AA, d-U(600)-**TP1**-AA e d-U(600)-**TP2**-AA (Fig. 4.15), nota-se que eles exibem um perfil bastante similar. Porém, em relação ao híbrido não dopado, são observadas reduções nas intensidades dos picos atribuídos às cadeias alifáticas (CH₂)₃, como também ao pico que aparece em cerca de 159 ppm nos espectros dos híbridos incorporados com os complexos **1**, **2**, **TP1** e **TP2** e dos picos atribuídos as cadeias alifáticas. Isto é mais um indicativo da interação entre os complexos e os grupos C=O da matriz di-ureiasil.

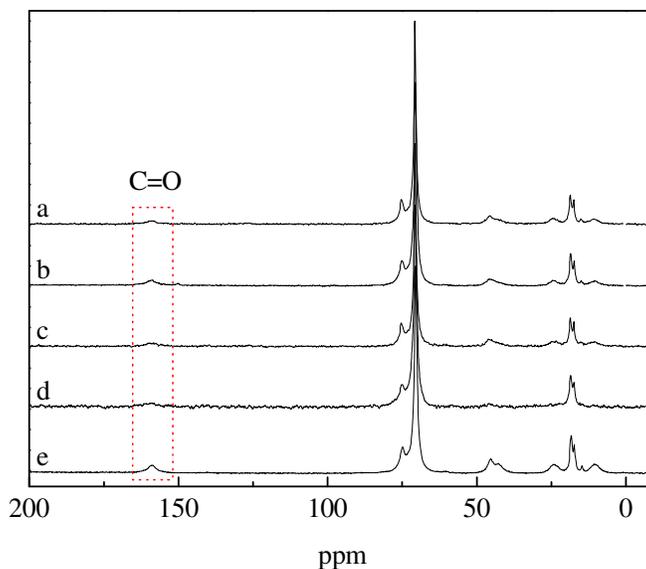


Figura 4.15. Espectros de RMN de ^{13}C dos híbridos: (a) d-U(600)-1-AA, (b) d-U(600)-2-AA, (c) d-U(600)-TP1-AA e (d) d-U(600)-TP2-AA.

4.5.3. RMN MAS de ^{29}Si

A Figura 4.16 mostra os espectros dos híbridos não dopados preparados com HCl. As Figuras 4.17 A e B mostra os espectros de RMN MAS de ^{29}Si dos híbridos d-U(600)-1, d-U(600)-1-AA, d-U(600)-1-1.5M, d-U(600)-2-AA, d-U(600)-TP1-AA, d-U(600)-TP2-AA, d-U(600)-3-0.1H e d-U(600)-3-0.3H.

Os ambientes locais, em torno do átomo de silício são denominados de acordo com a notação convencional T_n , ($R'\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OR})_{3-n}$), onde n (=1, 2, 3) corresponde ao número de átomos de silício ligados a átomos de oxigênio.

Todos os híbridos preparados via catálise apresentaram os três ambientes locais (T_1 , T_2 e T_3) similares ao di-ureiasil não dopado preparado por solvólise de ácido acético na Ref.[72]. Entretanto, a predominância foi para os ambientes T_2 e T_3 , designando a existência de duas estruturas principais, $(\text{SiO}_2)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ e $(\text{SiO}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3$, respectivamente, em torno dos átomos de silício. Foi observado também que o híbrido d-U(600)-1M apresentou uma inversão nas intensidade dos picos T_2 e T_3 em relação aos dois outros híbridos preparados com HCl indicando que as diferentes concentrações de HCl usadas nas sínteses afetaram o processo de policondesação.

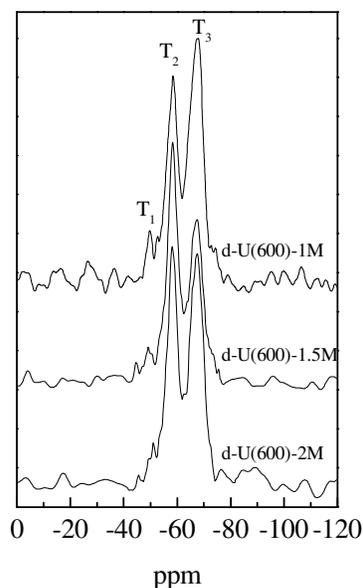


Figura 4.16. Espectros de RMN de ^{29}Si MAS de (a) d-U(600)-1M, (b) d-U(600)-1.5M e (c) d-U(600)-2M.

Os híbridos d-U(600)-1, d-U(600)-1-AA e d-U(600)-1-1.5M apresentaram sinais característicos de ambientes T_1 , T_2 e T_3 . Entretanto, a predominância foi para os ambientes T_2 e T_3 , designando a existência de duas estruturas principais acima mencionadas. Comparando os espectros dos híbridos d-U(600)-1 e d-U(600)-1-AA observa-se uma inversão na intensidade dos picos característicos dos ambientes T_2 e T_3 . Enquanto, para o híbrido d-U(600)-1-1.5M é observado que os picos T_2 e T_3 têm praticamente a mesma intensidade. Estes resultados indicam que as diferentes rotas de síntese usadas para preparar estes híbridos afetaram o processo de policondensação.

O híbrido d-U(600)-3-0.1H apresentou apenas os sinais característicos de T_2 e T_3 , diferente do híbrido d-U(600)-3-0.3H que apresentou além destes dois o sinal característico de ambiente T_1 . Isto indica que a quantidade de complexo incorporado no híbrido afetou o grau de policondensação. Ainda, comparando estes espectros com o do híbrido não dopado d-U(600)-1.5M, conclui-se que a incorporação do complexo também afetou o grau de policondensação destes híbridos.

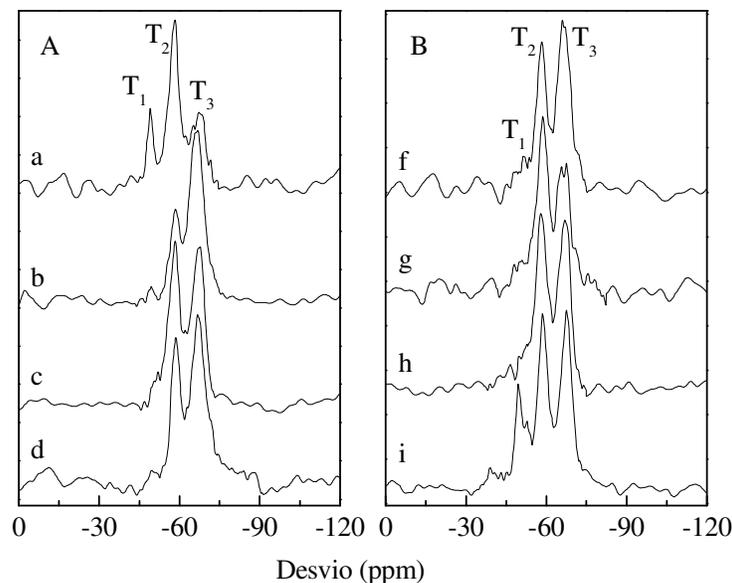


Figura 4.17. Espectros de RMN de ^{29}Si MAS dos compostos, (a) d-U(600)-**1**, (b) d-U(600)-**1-AA**, (c) d-U(600)-**1-1.5M**, (d) d-U(600)-**2-AA**, (e) d-U(600)-**TP1-AA**, (f) d-U(600)-**TP2-AA**, (g) d-U(600)-**3-0.1H** e (h) d-U(600)-**3-0.3H**.

O grau de policondensação, c , é determinado por [37]:

$$c = \frac{1}{3}(y_{T_1} + 2y_{T_2} + 3y_{T_3}) \quad (35)$$

onde, y_{T_i} , $i = 1, 2, 3$, representa a percentagem de cada ambiente estimada por ajuste do espectro experimental medindo área integrada de cada um dos ambientes. Os valores de c calculados para os híbridos d-U(600)-**1**, d-U(600)-**1-AA**, d-U(600)-**TP4-AA** e d-U(600)-**TP1-AA** são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Graus de condensação, c , para os híbridos calculados a partir da expressão 35.

Compostos	T_1	T_2	T_3	c (%)
d-U(600)	-	-59,5 (13,0)	-67,4 (87,0)	95 ^[37]
d-U(600)-AA	-55,5 (11,0)	-58,9 (28,0)	-66,9 (61,0)	83 ^[72]
d-U(600)-1.0M	-50,7 (7,7)	-58,2 (36,1)	-67,1 (56,2)	82,8
d-U(600)-1.5M	-54,3 (23,8)	-58,4 (34,4)	-67,3 (41,7)	72,6
d-U(600)-2.0M	-54,0 (18,6)	-58,4 (31,0)	-67,2 (50,4)	77,3
d-U(600)-1	-49,2 (17,3)	-57,9 (48,4)	-67,1 (34,4)	72,4
d-U(600)-1-AA	-50,4 (7,1)	-58,3 (22,4)	-66,4 (70,5)	87,8
d-U(600)-1-1.5M	-53,8 (18,6)	-58,5 (31,4)	-67,0 (50,0)	77,1
d-U(600)-2-AA	-52,0 (15,0)	-58,5 (20,2)	-67,2 (64,9)	83,3
d-U(600)-TP1-AA	-51,5 (19,3)	-58,2 (25,4)	-66,5 (55,3)	75,3
d-U(600)-TP2-AA	-53,1 (26,8)	-58,6 (27,9)	-66,6 (45,3)	72,8
d-U(600)-3-0.1H	-	-58,1 (56,4)	-67,1 (43,6)	81,2
d-U(600)-3-0.3H	-50,1 (28,1)	-58,9 (29,4)	-67,4 (42,5)	71,5

De acordo com a Tabela 4.8, nota-se que o híbrido preparado com o HCl de concentração 1 mol/L apresenta grau de condensação similar ao di-ureiasil preparado via solvólise de ácido acético [72]. Os demais híbridos não dopados preparados com HCl apresentaram grau de condensação entre 72 e 77%. De acordo com o que foi visto no Capítulo 3, na seção 3.3, os baixos graus de condensação aqui obtidos para os híbridos não dopados preparados com HCl, quando comparados aqueles preparados via hidrólise convencional,[37] implicam em estruturas siliciosas mais ramificadas, portanto, menos densas.

Os híbridos incorporando o complexo **1**, o maior grau de condensação foi observado para o híbrido d-U(600)-**1**-AA (87,8%) o qual foi preparado via solvólise de ácido acético. Aliás, este grau de condensação é maior do que aquele apresentado para a matriz não dopada, d-U(600)-AA (83 %) [72].

O grau de condensação do híbrido d-U(600)-**2**-AA (83,3%) é similar à matriz não dopada preparada via solvólise (83,0%) indicando que a incorporação do complexo **2** no híbrido não afetou o processo de policondensação.

Os híbridos d-U(600)-**TP1**-AA e d-U(600)-**TP2**-AA (75,3 e 72,8%, respectivamente) apresentam grau de condensação menor do que o híbrido não dopado d-U(600)-AA (83%)

indicando, portanto, que a incorporação destes complexos afetou o processo de policondensação.

4.5.4. RMN de ^{31}P

O complexo **TP2**, de acordo com o que foi visto no Capítulo 3, tem duas moléculas do ligante TOPO coordenados ao íon Eu^{3+} . Com o objectivo de verificar a possibilidade de pelo menos uma destas moléculas estar livre após a incorporação deste complexo no di-ureiasil, favorecendo assim a interação entre o híbrido com a primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} foram feitas medidas de RMN de ^{31}P para o ligante TOPO livre (Fig. 4.18), para o complexo **TP2** isolado e incorporado no híbrido (Fig. 4.19). De acordo com a Figura 4.18, pode-se observar que o espectro de RMN ^{31}P do ligante TOPO apresenta um deslocamento químico em 50,32 ppm, o qual está relacionado com o grupo $\text{P}=\text{O}$ deste ligante livre.

De acordo com a Figura 4.19, pode-se observar que os espectros de RMN ^{31}P dos híbridos d-U(600)-**TP2** e d-U(600)-**TP2**-AA apresentam um deslocamento químico em 50,6 e 51,3 ppm, respectivamente, o qual está relacionado com o grupo $\text{P}=\text{O}$ do ligante TOPO livre. Este deslocamento não é observado no espectro de RMN ^{31}P do complexo isolado indicando, portanto, a coordenação deste ligante ao íon lantanídeo. A presença deste deslocamento químico nos espectros dos híbridos sugerindo que ao menos um ligante TOPO não está coordenado ao íon lantanídeo, possibilitando assim a interação da carbonila do híbrido com a primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} de acordo com o que foi sugerido através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Sugere-se que os picos que aparecem entre 2,8 e -1,1 ppm nos espectros dos híbridos podem ser devido ao fato de um dos ligantes ter reduzido ou oxidado após a incorporação do complexo no di-ureiasil.

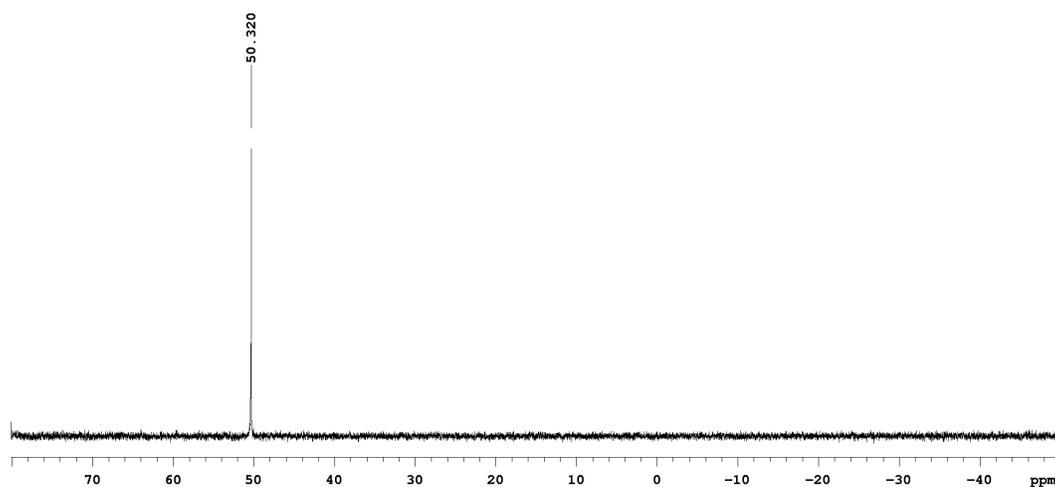


Figura 4.18. Espectro de RMN de ^{31}P do ligante TOPO livre.

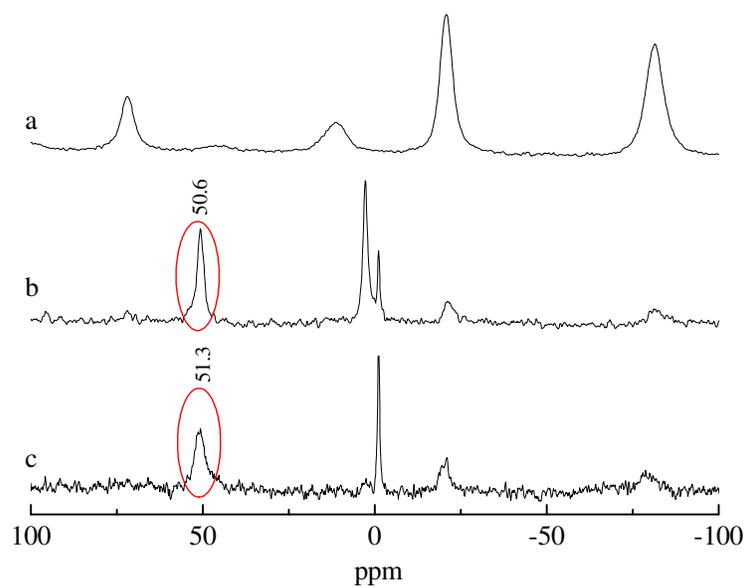


Figura 4.19. Espectros de RMN de ^{31}P do (a) complexo TP2 e dos híbridos (b) d-U(600)-TP2 e (c) d-U(600)-TP2-AA.

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

4.6.1. Procedimento experimental

Os espectros de absorção no UV-visível, dos complexos e ligantes em solução etanólica com concentrações em torno de 10^{-5} mol/L, foram registrados num espectrômetro Shimadzu, modelo 3101PC.

4.6.2. Os ligantes btfa e 4,4'-bpy e complexos 1 e 2

A Figura 4.20 mostra os espectros de absorção no UV-vis para os ligantes btfa e 4,4'-bpy e os complexos 1 e 2. A Tabela 4.9 apresenta as bandas de absorção para os ligantes btfa e 4,4'-bpy e os complexos 1 e 2. O espectro de absorção no UV-visível do ligante btfa livre apresenta bandas de absorção em 212, 251 e 324 nm. O espectro de absorção do ligante 4,4'-bpy livre apresenta bandas de absorção em 212 e em 251 nm e um ombro por volta de 270 nm. Nos espectros dos complexos 1 e 2, o ligeiro deslocamento dessas bandas é um indicativo da coordenação do ligante ao íon lantanídeo trivalente. Nos espectros de absorção dos complexos 1 e 2, as bandas que aparecem, respectivamente, em 248 e 326 nm e em 247 e 323 nm são atribuídas à transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ do anel piridínico [148,149] e do ligante btfa [150].

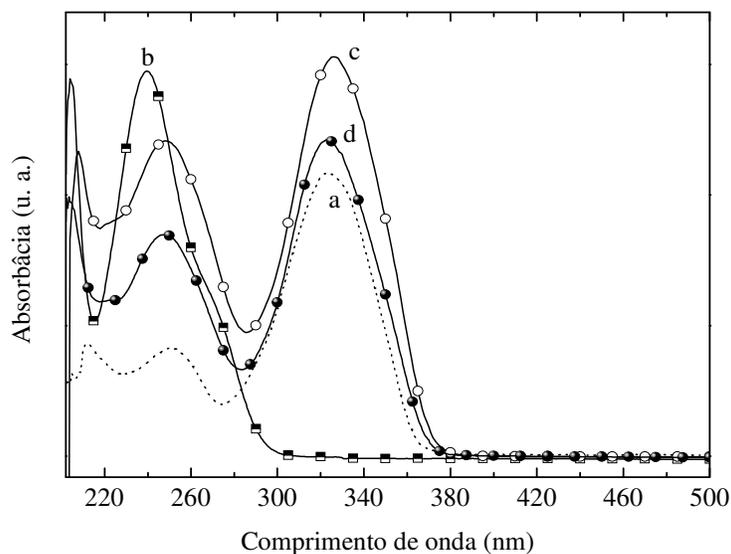


Figura 4.20. Espectros de absorção no UV-visível de (a) btfa e (b) 4,4'-bpy, (c) complexo 1 e (d) complexo 2.

Tabela 4.9. Posicionamento da banda máxima de absorção nos espectros dos ligantes btfa e 4,4'-bpy e dos complexos **1** e **2**.

Composto	Região no UV-vis (nm)
btfa	212, 251, 324
4,4'-bpy	204, 240, 270
Complexo 1	208, 248, 326
Complexo 2	204, 247, 323

Capítulo 5

FOTOLUMINESCÊNCIA

5.1. Introdução

Neste capítulo, as propriedades fotoluminescentes para os híbridos não dopados preparados com HCl e para os complexos **1**, **3**, **TP1** e **TP2** isolados e incorporados no híbrido di-ureiasil serão discutidas através de espectroscopia de emissão e de excitação, de espectros resolvidos no tempo e de medidas de tempo de vida da luminescência. A existência de transferência de energia dos estados emissores dos híbridos (Si e N-H) para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} será relatada.

5.2. Procedimento Experimental

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Departamento de Física da Universidade de Aveiro em Portugal. Os espectros foram obtidos num intervalo de temperatura entre 12 e 300 K. A temperatura de 12 K é atingida usando um criostato de ciclo fechado refrigerado a hélio, APD Cryogenics-HC2. A variação de temperatura é atingida através de uma resistência de aquecimento, colocada junta à ponta fria do criostato. A temperatura é controlada, com precisão de 0,1 °C, por um controlador de temperatura APDE 3700 acoplado a um termopar de Cromo-Ouro. O interior do criostato é mantido sob vácuo (10^{-5} - 10^{-6} Torr), através de um sistema de vácuo que inclui uma bomba rotativa e uma bomba difusora. As medidas de emissão e de excitação foram realizadas num espectrofluorímetro de excitação com um monocromador de emissão TRIAX 320 (Fluorolog-3, Jobin Yvon-Spex) acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928, usando o modo de aquisição “front face”. Todos os espectros de fotoluminescência foram corrigidos por resposta espectral óptica de detecção. Como fonte de excitação para as medidas no modo estacionário, emissão e excitação, é usada uma lâmpada de arco de Xenônio (450 W). Os espectros resolvidos no tempo e determinação dos tempos de vida foram realizados no equipamento acima descrito usando uma lâmpada pulsada Xe-Hg (pulso de 6 μs).

5.3. Espectroscopia de emissão e de excitação

5.3.1. Matriz híbrida di-ureiasil não dopada

A Figura 5.1 mostra os espectros de emissão obtidos sob vários comprimentos de onda de excitação para o híbrido preparado com HCl, d-U(600)-1.5M. Como foi mencionado anteriormente, o híbrido di-ureiasil preparado por hidrólise convencional ou solvólise de ácido carboxílico [36,72,151] apresenta uma banda larga de emissão na região azul-verde, a qual é deslocada para maiores comprimentos de onda quando o λ_{exc} aumenta. Este comportamento também foi observado para o híbrido d-U(600)-1.5M (Fig. 5.1). Os espectros de emissão dos híbridos d-U(600)-1M e d-U(600)-2M foram omitidos porque são similares aos espectros apresentados na Figura 5.1.

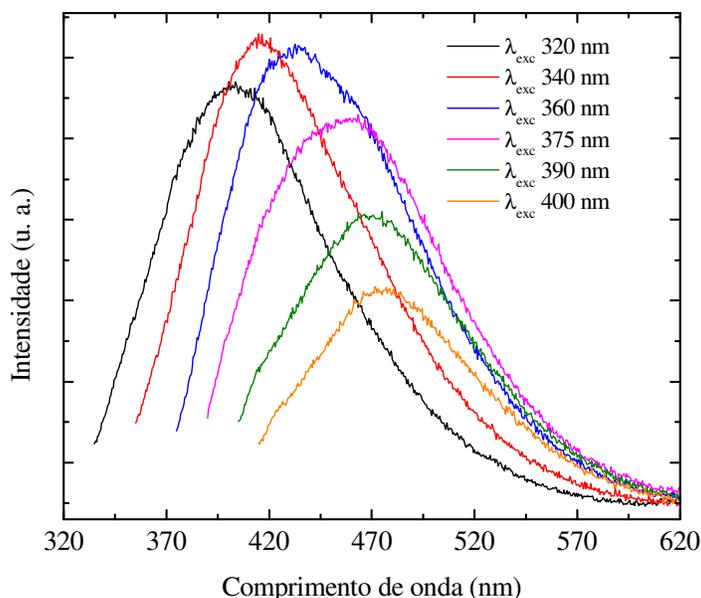


Figura 5.1. Espectros de emissão à temperatura ambiente para o híbrido d-U(600)-1.5M sob vários comprimentos de onda de excitação.

As componentes de maior e de menor energia no espectro de emissão do híbrido di-ureiasil são atribuídas, respectivamente, aos domínios siliciosos e dos grupos N-H da uréia [36,151]. A Figura 5.2 ilustra a desconvolução das componentes observadas no espectro de emissão do híbrido d-U(600)-1.5M, excitado em 350 nm, através de ajuste gaussiano feito através do Programa Origin.

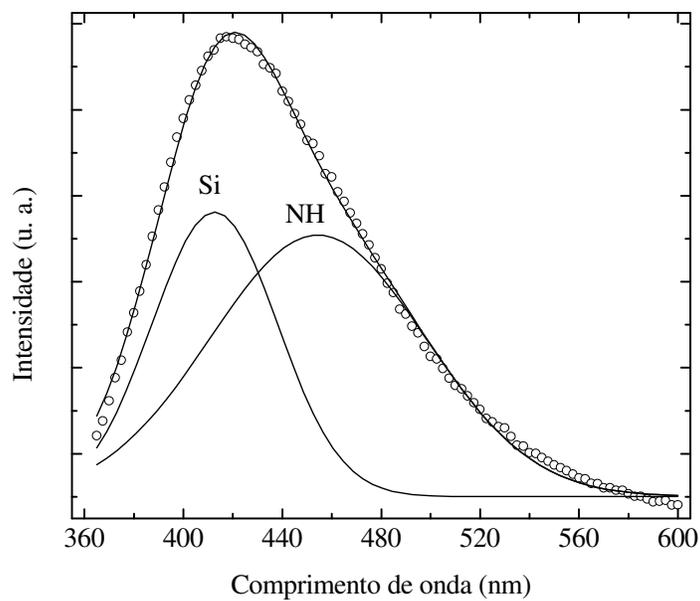


Figura 5.2. Espectro de emissão obtido à temperatura ambiente para o híbrido d-U(600)-1.5M, excitado em 350 nm. As convoluções referem-se aos centros emissores do híbrido, Si e N-H.

A Figura 5.3 mostra os espectros de excitação do híbrido d-U(600)-1.5M monitorados em vários comprimentos de onda de emissão. Os espectros dos híbridos d-U(600)-1M e d-U(600)-2M foram omitidos porque são bastante semelhantes aos apresentados na Figura 5.3.

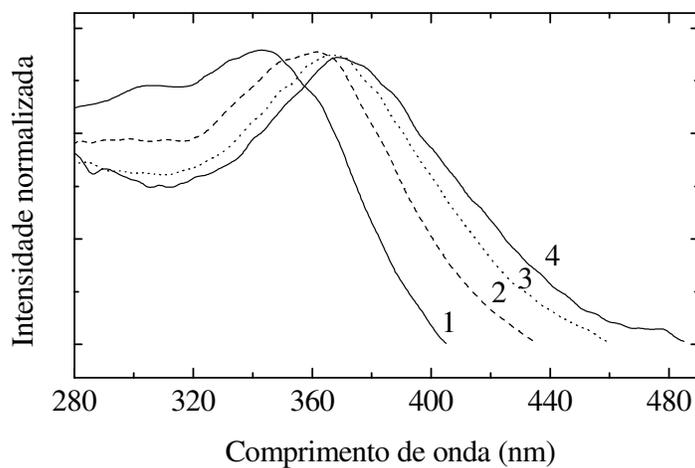


Figura 5.3. (A) Espectros de excitação à temperatura ambiente para o híbrido d-U(600)-1.5M, monitorados em: (1) 420 nm, (2) 450 nm, (3) 470 nm e (4) 500 nm.

Os espectros de excitação para o híbrido d-U(600)-1.5M apresentados na Figura 5.3 foram monitorados ao longo da banda de emissão para este híbrido (Fig. 5.1). Os espectros apresentam uma banda larga entre 290 e 480 nm. Esta banda larga pode ser desconvoluída em duas componentes, uma relacionada com os nanodomínios siliciosos e outra com os grupos N-H da uréia [72]. Este comportamento é também similar aquele apresentado para os híbridos preparados via hidrólise convencional ou solvólise de ácido carboxílico [36,72,151].

5.3.2. Os complexos **1** e **2**, e os híbridos d-U(600)-**1**, d-U(600)-**1-2X**, d-U(600)-**1-AA**, d-U(600)-**1-H** e d-U(600)-**2-AA**

O espectro de emissão do complexo **1** (Fig. 5.4 A) mostra linhas características das transições dos estados excitados 5D_0 e 5D_1 do íon Eu^{3+} . O híbrido d-U(600)-**1-AA** (Fig. 5.4 B) apresenta espectros de emissão com uma série de linhas estreitas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$. Os espectros apresentam ainda a banda larga de emissão do híbrido, de intensidade negligenciável, na região espectral azul-verde sugerindo a presença de um efetivo canal de transferência de energia entre os centros emissores dos híbridos e os íons Eu^{3+} . Como já foi mencionado anteriormente, esta banda larga de emissão do híbrido é atribuída a recombinações de pares doadores-receptores que ocorrem nos grupos NH das ligações de uréia e nos nanodomínios siliciosos [152]. Nos espectros de emissão dos híbridos não são observadas luminescência de estados excitados superiores, nomeadamente do estado 5D_1 . Este fato indica uma relaxação não-radiativa eficiente entre este estado e o estado 5D_0 . Os espectros de emissão dos demais híbridos foram omitidos porque são bastante similares ao híbrido d-U(600)-**1-AA**.

A Figura 5.5 mostra os espectros de excitação do complexo **1** isolado e incorporado no híbrido monitorados na linha da emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. O espectro do complexo é formado por uma banda muito larga com ao menos três componentes centradas em 300, 395 e 430 nm, e por uma série de linhas atribuídas a linhas intra- $4f^6$ do íon Eu^{3+} . A banda larga corresponde aos estados excitados do ligante. A intensidade integrada de banda larga é 30 vezes maior do que as linhas do íon Eu^{3+} , indicando que o metal é essencialmente populado via processos por sensibilização, mais do que por excitação direta nas linhas intra- $4f^6$. Além disso, o processo de sensibilização do íon Eu^{3+} é efetivo sob uma larga região espectral, cobrindo uma grande parte do espectro no UV (de 240 a 400 nm compreendendo as regiões do UV-A, -B, e -C).

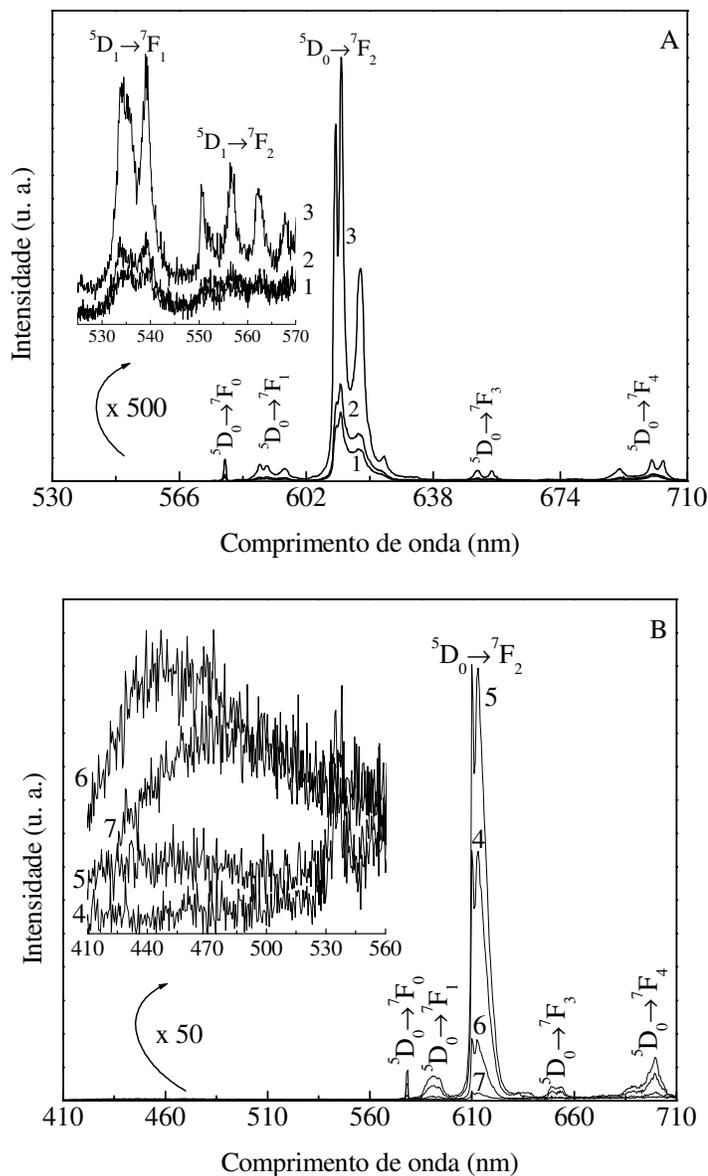


Figura 5.4. Espectros de emissão à temperatura ambiente (A) do complexo **1** e (B) do híbrido d-U(600)-**1**-AA. Os comprimentos de onda de excitação são (1) 290 nm, (2) 329 nm e (3) 418 nm para o complexo, e (4) 316 nm, (5) 360 nm, (6) 387 nm e (7) 407 nm para o híbrido.

Os espectros de excitação dos híbridos d-U(600)-**1**, d-U(600)-**1**-AA e d-U(600)-**1**-1.5M são similares (Fig. 5.5), sugerindo que as diferentes rotas de sínteses utilizadas para preparar estes híbridos não afetaram significativamente o ambiente ao redor dos íons Eu³⁺. Os espectros de excitação dos híbridos são formados por uma larga banda cujas componentes estão centrados por volta de 270, 320 e 360 nm, e nenhum sinal de transições 4f-4f foram

detectados. O espectro de excitação do híbrido d-U(600)-1-2x apresenta também uma banda larga cujas componentes estão centradas por volta de 260, 315 e 360 nm. Comparando os espectros de excitação do complexo **1** com os dos híbridos é observado um deslocamento de energia para o azul devido a incorporação do complexo no híbrido di-ureiasil. Este fato pode ser atribuído a interações entre o complexo e o híbrido. Tal deslocamento para o azul reduz a região espectral em que o processo sensibilização do Eu^{3+} ocorre. Todavia, a não observação das linhas intra- $4f^6$ do Eu^{3+} no espectro de excitação dos híbridos sugerem que o híbrido contribui para aumentar o processo de sensibilização do íon Eu^{3+} com respeito à excitação direta dentro das linhas $4f$.

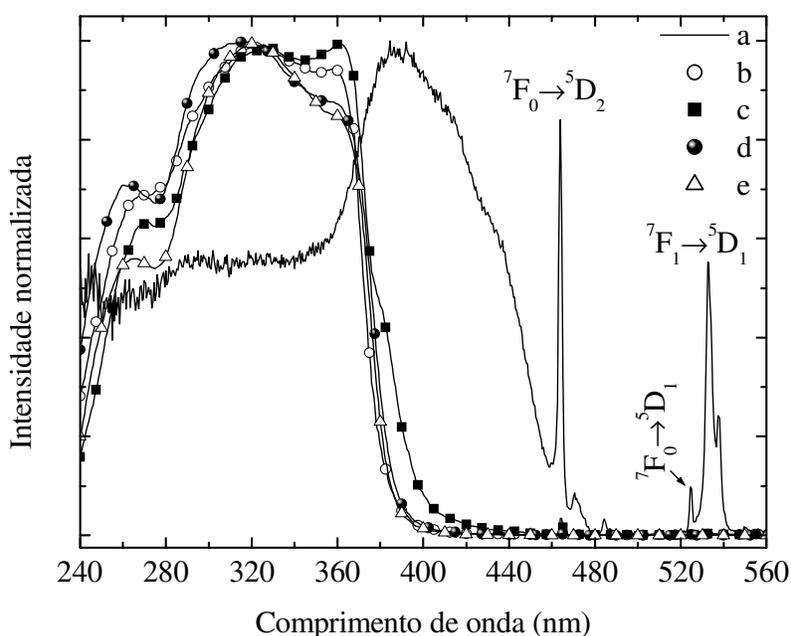


Figura 5.5. Espectros de excitação à temperatura ambiente para o (a) complexo **1** e para os híbridos (b) d-U(600)-1, (c) d-U(600)-1-AA, (d) d-U(600)-1-2x e (e) d-U(600)-1-1.5M, monitorados a cerca de 612-614 nm.

A Figura 5.6 apresenta os espectros de emissão à temperatura ambiente e 12 K na região referente às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ do íon Eu^{3+} para o complexo **1** e os híbridos d-U(600)-1, d-U(600)-1-2x, d-U(600)-1-AA e d-U(600)-1-H. Com o objetivo de investigar as possíveis mudanças na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} no complexo **1** devido sua incorporação no híbrido, como também a influência dos métodos de síntese usados na preparação dos híbridos, a Figura 5.7 compara em detalhes as linhas de emissão das transições

$^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ do complexo **1** com as dos híbridos obtidos para o comprimento de onda de excitação que maximiza a intensidade de emissão.

Comparando os espectros dos híbridos (Fig. 5.6), nenhuma mudança significativa foi observada, isto é, nas posições dos picos de energia, na fwhm de cada linha e o número de componentes Starks, sugerindo que os diferentes métodos de síntese não afetaram significativamente a primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , como já tinha sido observado antes no espectro de excitação. O alto número de componentes Stark observado para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-4}$ e a alta intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sugere que o sítio de coordenação local do íon Eu^{3+} nos híbridos tem uma simetria baixa sem centro de inversão. As mesmas características foram observadas para o complexo **1**.

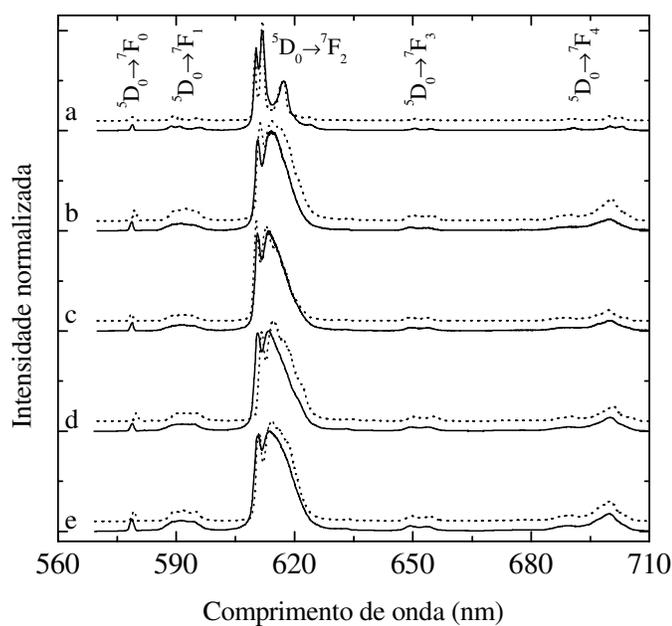


Figura 5.6. Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente (linhas sólidas) e 12 K (linhas pontilhadas) para o (a) complexo **1** e para os híbridos (b) d-U(600)-**1**, (c) d-U(600)-**1**-AA, (d) d-U(600)-**1**-2x e d-U(600)-**1**-1.5M. Os comprimentos de onda de excitação são 360 e 384.5 nm, para os híbridos e para o complexo, respectivamente.

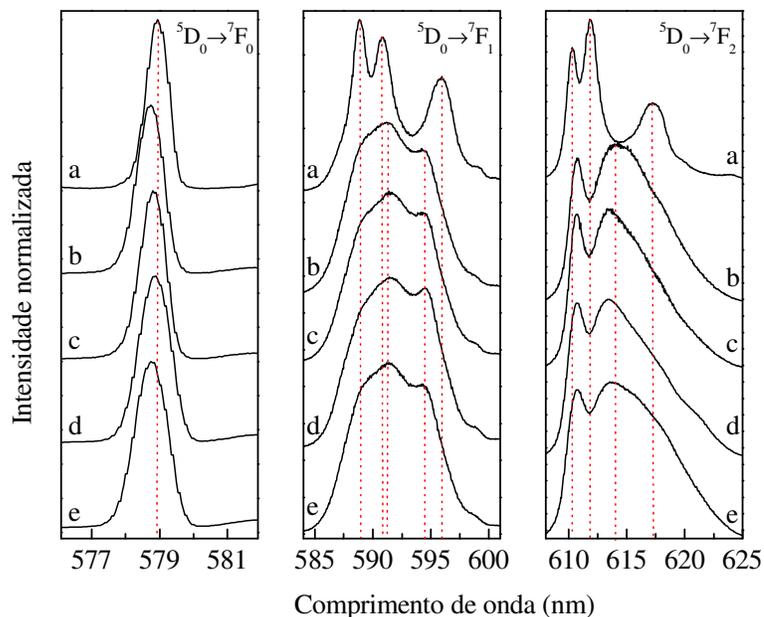


Figura 5.7. Espectros de emissão à temperatura ambiente, excitados a 360 nm, referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,2}$ para o complexo **1** e os híbridos d-U(600)-**1**, d-U(600)-**1**-2x, d-U(600)-**1**-AA e d-U(600)-**1**-H.

A presença de uma só linha na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nos espectros do complexo **1** e dos híbridos, sugere que todos os íons Eu^{3+} ocupam apenas um sítio de coordenação. A presença dessa transição também indica que íon Eu^{3+} nos compostos, pode ocupar um sítio de simetria C_{nv} , C_n ou C_s .

Comparando as linhas de emissão do complexo **1** com a dos híbridos, mudanças são observadas na energia e na fwhm das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,4}$, que evidenciam uma interação entre os íons Eu^{3+} e o híbrido. O aumento da fwhm nos híbridos também sugere uma alta distribuição não-homogênea de ambientes químicos similares para o íon Eu^{3+} devido a mudanças externas ao poliedro de coordenação.

A Tabela 5.1 apresenta a posição do pico de energia (E_{00}) e fwhm_{00} referentes a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para o complexo **1** e os híbridos incorporados com o mesmo. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para o complexo e os híbridos foram muito bem ajustados com uma única função Gaussiana. Leves alterações foram observadas na energia E_{00} do complexo **1** quando este foi incorporado no híbrido. É possível também observar que ao incorporar o complexo **1** no híbrido ocorreu um aumento na fwhm. Embora tenha ocorrido este aumento na fwhm dos híbridos em relação ao complexo **1**, pode-se concluir que existe apenas um sítio de coordenação para o íon Eu^{3+} em cada composto.

A Figura 5.8 mostra a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do complexo **1** e do híbrido d-U(600)-**1**-1.5M. Para este híbrido foi observada a maior $fwhm_{00}$ (cerca de $28,3 \text{ cm}^{-1}$), em comparação ao complexo **1** (cerca de $19,4 \text{ cm}^{-1}$).

Tabela 5.1. Energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (E_{00}) e $fwhm_{00}$ para o complexo **1** e os híbridos d-U(600)-**1**, d-U(600)-**1**-AA, d-U(600)-**1**-2x e d-U(600)-**1**-1.5M.

Composto	$E_{00} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$fwhm_{00}$
Complexo 1	$17273,1 \pm 0,1$	$19,4 \pm 0,2$
d-U(600)- 1	$17279,5 \pm 0,1$	$23,4 \pm 0,2$
d-U(600)- 1 -AA	$17277,2 \pm 0,1$	$22,5 \pm 0,2$
d-U(600)- 1 -2x	$17275,4 \pm 0,1$	$27,4 \pm 0,2$
d-U(600)- 1 -1.5M	$17278,6 \pm 0,1$	$28,3 \pm 0,2$

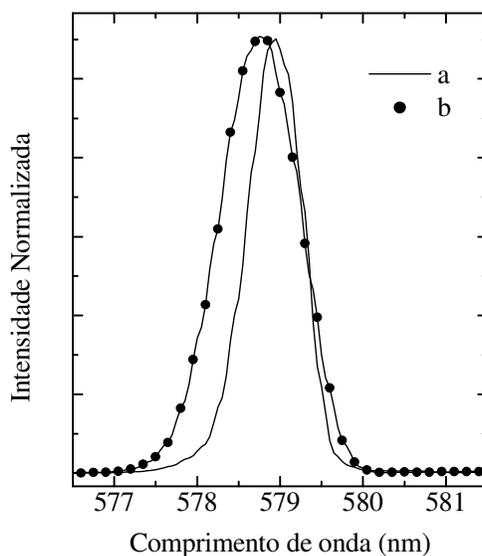


Figura 5.8. Espectros de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, medidos à temperatura ambiente, para o (a) complexo **1** e (b) híbrido d-U(600)-**1**-1.5M, ambos excitados em 360 nm.

A Figura 5.9 A apresenta os espectros de emissão do complexo **2** e do híbrido d-U(600)-**2**-AA a 12 K. O estado tripleto foi atribuído ao pico de maior intensidade observado no espectros de emissão do complexo **2** e do híbrido d-U(600)-**2**-AA. A posição do pico do estado tripleto é 493 nm (20276 cm^{-1}) no complexo e 466 nm (21473 cm^{-1}) no híbrido. É

observado também uma diminuição na fwhm quando compara-se o complexo **2** (3565 cm^{-1}) com o híbrido d-U(600)-**2**-AA (3250 cm^{-1}). A Figura 5.9 B mostra os espectros de emissão do d-U(600)-**2**-AA obtidos com diferentes comprimentos de onda de excitação. A emissão do híbrido é observada entre 400 e 440 nm quando a excitação é feita entre 250 e 290 nm. (Fig. 5.10). A emissão do estado singlete, observada na Figura 5.9 B, foi comprovada através do espectro resolvido no tempo (Fig. 5.11), é observada quando a excitação é feita em 374 nm.

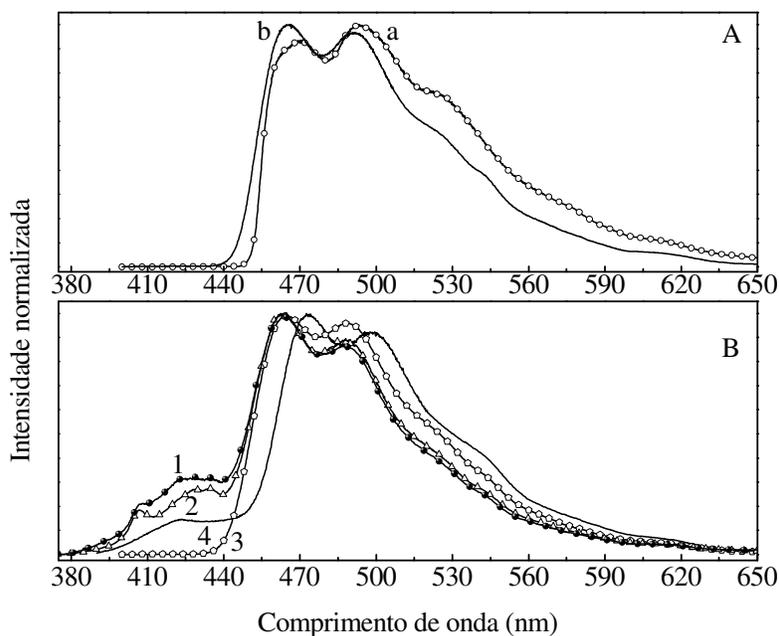


Figura 5.9. (A) Espectros de emissão (12 K) do (a) complexo **2** e (b) d-U600-**2**-AA. Os comprimentos de onda de excitação são 368 nm e 359 nm, para o complexo e híbrido, respectivamente. (B) Espectros de d-U600-**2**-AA sob diferentes comprimentos de onda de excitação (1) 255 nm, (2) 279 nm, (3) 325 nm e (4) 374 nm.

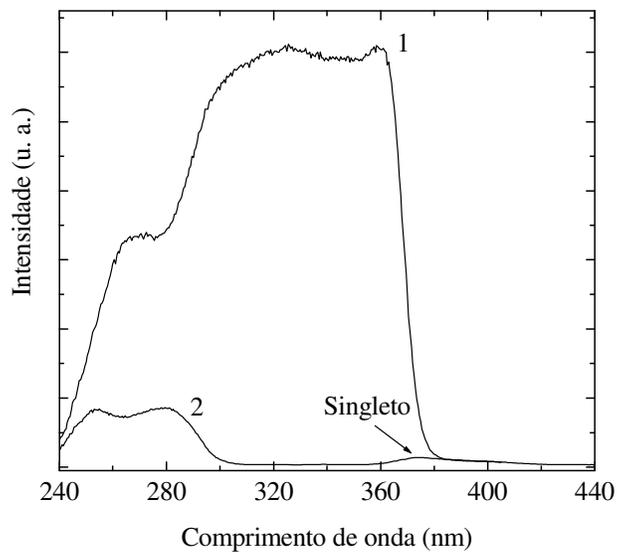


Figura 5.10. Espectros de excitação (13 K) de d-U600-2-AA. (1) $\lambda_{\text{exc}} = 469$ nm e (2) $\lambda_{\text{exc}} = 421$ nm.

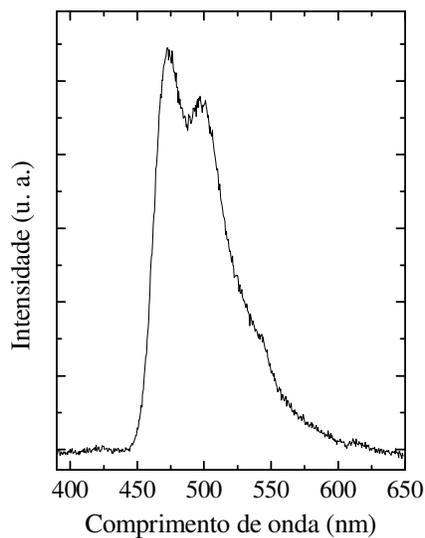


Figura 5.11. Espectro de emissão resolvido no tempo, obtido a 13 K e sob excitação a 374 nm para o híbrido d-U600-2-AA. O espectro foi medido com um atraso inicial de 3 ms.

5.3.2. Os Complexos **TP1** e **TP2** e os híbridos *d-U(600)-TP1-AA*, *d-U(600)-TP2*, *d-U(600)-TP2-AA*

A Figura 5.12 mostra os espectros de excitação à temperatura ambiente dos complexos **TP1** e **TP2** e dos híbridos *d-U(600)-TP1-AA*, *d-U(600)-TP2* e *d-U(600)-TP2-AA*. Todos os espectros de excitação dos híbridos (Fig. 5.12A e B) apresentam um deslocamento de energia para o azul quando comparados com os dos complexos isolados [62]. Tal deslocamento pode ser atribuído a possíveis interações entre o híbrido e os complexos. Nenhum sinal de transições 4f-4f foi detectado nos espectros de excitação dos híbridos *d-U(600)-TP1-AA*, *d-U(600)-TP2* e *d-U(600)-TP2-AA* (Fig. 5.12 A e B) indicando que a incorporação dos complexos no híbrido contribui para o aumento do processo de sensibilização do íon Eu^{3+} , quando comparado a excitação direta do metal [153].

O espectro de excitação do complexo **TP1** (Fig. 5.12 A) é dominado por linhas intra- $4f^6$ correspondendo às transições ${}^7F_{0-1} \rightarrow {}^7D_{1-2}$, apresentando também uma banda larga (entre 300 e 440 nm) centrada em 375 nm atribuída a excitação dos ligantes. O espectro do complexo **TP2** apresenta uma banda larga bastante intensa, apresentando três componentes em aproximadamente 298, 330 e 400 nm, atribuídos aos níveis do ligante e do híbrido. Para o complexo **TP2** a intensidade relativa das linhas intra- $4f^6$ são mais fracas do que a absorção dos ligantes orgânicos, indicando que a sensibilização da luminescência da excitação do ligante é mais eficiente do que a absorção intra- $4f^6$. No complexo **TP2** os íons Eu^{3+} são excitados sobre uma região muito maior em comprimento de onda (240-440 nm) do que observado para o complexo **TP1** (310-440 nm). Os espectros de excitação (Fig. 5.12 B) dos híbridos *d-U(600)-TP2* e *d-U(600)-TP2-AA* são formados por uma larga banda entre 240 e 440 nm, cujos componentes estão centrados em cerca de 260, 305 e 330-350nm.

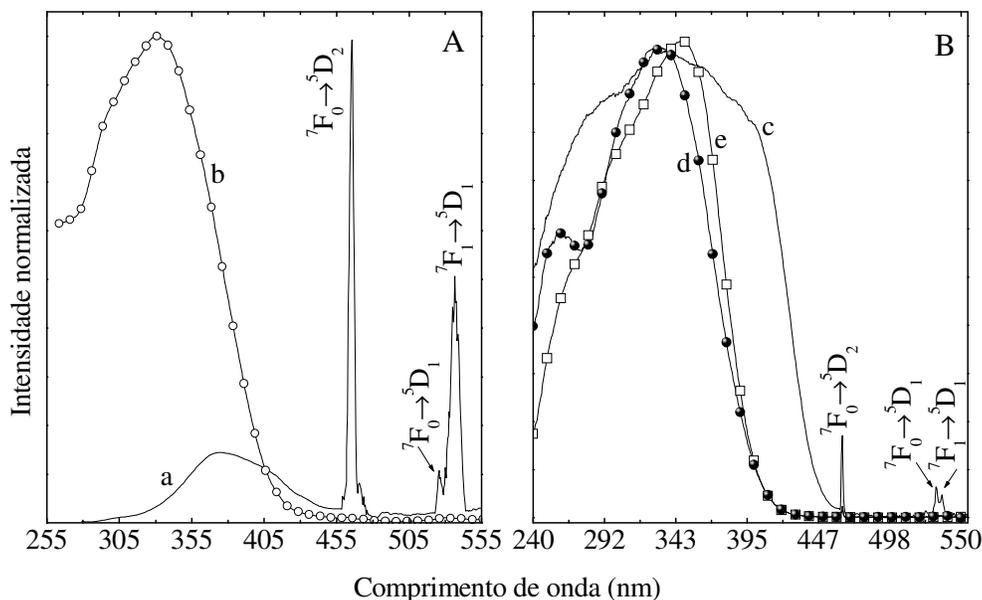


Figura 5.12. (A) Espectros de excitação à temperatura ambiente para: (a) Complexo **TP1** e (b) d-U(600)-**TP1**-AA. (B) Espectros de excitação à temperatura ambiente para: (c) Complexo **TP2**, (d) d-U(600)-**TP2** e (e) d-U(600)-**TP2**-AA. Os espectros foram monitorados entre 611-614 nm.

Os espectros de emissão dos complexos **TP1** e **TP2**, [117] apresentam as linhas referentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica que íon Eu^{3+} nos compostos, pode ocupar um sítio de simetria C_{nv} , C_n ou C_s . Esta transição apresenta apenas um pico nos espectros de emissão dos complexos **TP1** e **TP2** isolados e incorporados no híbrido indicando a existência de apenas uma ambiente químico em todos os compostos.

Os espectros de emissão dos híbrido d-U(600)-**TP1** (Fig. 5.13) apresentam além das linhas estreitas do íon Eu^{3+} , bandas de emissão de baixa intensidade na região espectral azul-verde. Tal emissão, como foi mencionado anteriormente, é originada do híbrido, isto é, de recombinações de pares doadores-receptores que ocorrem nos grupos NH e nos nanodomínios siliciosos [72,152]. A baixa intensidade de emissão observada sugere a presença de um canal eficiente de transferência de energia entre os centros emissores dos híbridos (Si e N-H) e os íons Eu^{3+} .

Ao comparar as linhas de emissão do complexo **TP2** com as do híbrido (Fig. 5.14) são observadas mudanças nas energias e fwhm das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$, que evidenciam uma interação entre o híbrido e os íons Eu^{3+} . O aumento na fwhm para os híbridos em relação ao complexo **TP2** também sugere uma distribuição não-homogênea de ambientes químicos similares para o Eu^{3+} , devido a mudanças externas ao poliedro de coordenação. Tais

alterações podem ser vistas essencialmente como a estrutura local amorfa da matriz que acomoda em parte diferentes modos da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , levando também em parte a modificações na densidade de fônons.

O complexo **TP2** e os híbridos d-U(600)-**TP2** e d-U(600)-**TP2**-AA apresentaram a mesma E_{00} ($17266 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$). O complexo **TP2** apresentou uma fwhm_{00} de $21,4 \pm 0,3$. Para os híbridos d-U(600)-**TP2** e d-U(600)-**TP2**-AA os valores de fwhm_{00} são $23,5 \pm 0,2$ e $24,5 \pm 0,3$, respectivamente. Portanto, ao incorporar o complexo **TP2** no híbrido ocorreu um aumento na fwhm_{00} . Embora tenha ocorrido este aumento na fwhm dos híbridos em relação ao complexo **TP2**, pode-se concluir que existe apenas um sítio de coordenação para o íon Eu^{3+} em cada composto.

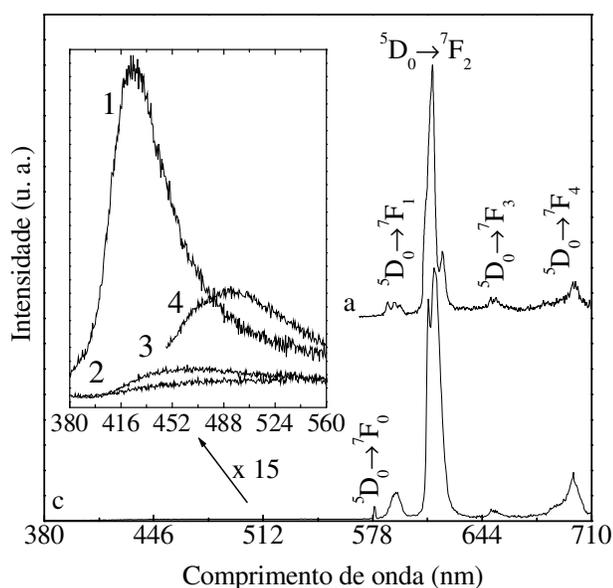


Figura 5.13. Espectros de emissão à temperatura ambiente do (a) complexo **TP1** e (b) d-U(600)-**TP1**-AA. Os comprimentos de onda de excitação são 341 nm para o complexo **TP1** e (1) 292 nm, (2) 332 nm, (3) 365 nm, (4) 428 nm para o híbrido d-U(600)-**TP1**-AA.

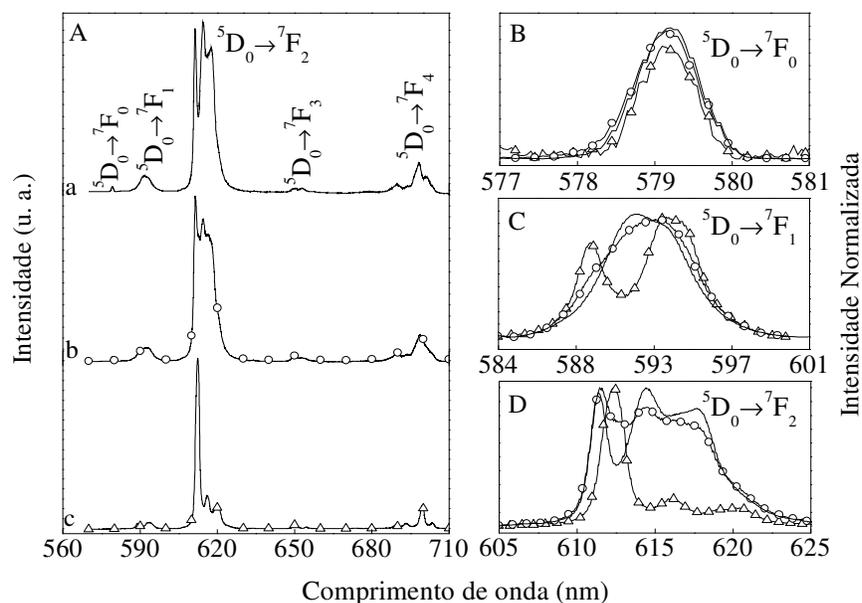


Figura 5.14. (A) Espectros de emissão, obtidos à temperatura ambiente, para: (a) o complexo **TP2** e para os híbridos (b) d-U(600)-**TP2** e d-U(600)-**TP2-AA**. Os comprimentos de onda de excitação são: (a) 327 nm, (b) 339 e (c) 348 nm. B, C e D: mostram em detalhes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2}$, respectivamente.

5.3.3. Os híbridos incorporados com o complexo $[Tb(acac)_3 \cdot 3H_2O]$

A Figura 5.15 mostra os espectros de excitação à temperatura ambiente para o complexo **3** e para os híbridos d-U(600)-**3**, d-U(600)-**3-1M**, d-U(600)-**3-2M**, d-U(600)-**3-0.1H**, d-U(600)-**3-0.15H** e d-U(600)-**3-0.3H**.

As linhas estreitas que aparecem em 377 nm e 484 nm no espectro de excitação do complexo **3** correspondem, respectivamente, às transições $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$ e $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ do íon Tb^{3+} . Estas transições não aparecem nos espectros de excitação dos híbridos sugerindo que o diureasil contribui para aumentar o processo de sensibilização do íon Tb^{3+} em relação à excitação direta nas linhas 4f.

O espectro de excitação do complexo **3** (Figura 5.15 A) apresenta uma banda larga entre 250 e 410 nm centrada em cerca de 335 nm, atribuída a absorção do ligante acac [154]. Para os híbridos incorporados com este complexo (Fig. 5.15 A e B), a banda de excitação é deslocada para o azul quando comparada com a do complexo **3**. Tal deslocamento para o azul reduz a região espectral em que o processo sensibilização do íon Tb^{3+} ocorre. Isto sugere a existência de interação entre o híbrido e o a primeira esfera de coordenação do íon Tb^{3+} . Molina *et al.*[61] reportaram a coordenação do complexo $[Eu(TTA)_3 \cdot 2H_2O]$ (TTA =

tenoiltrifluoroacetato) ao híbrido di-ureiasil através da substituição das moléculas de água da primeira esfera de coordenação pelo átomo de oxigênio tipo éter do polímero. Desta forma, e de acordo com o que foi sugerido na análise da região da amida I via espectroscopia no infravermelho, pode-se sugerir que ao incorporar o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, as moléculas de água da primeira esfera de coordenação do íon Tb^{3+} possam ter sido substituídas pelo átomo de oxigênio da carbonila do híbrido.

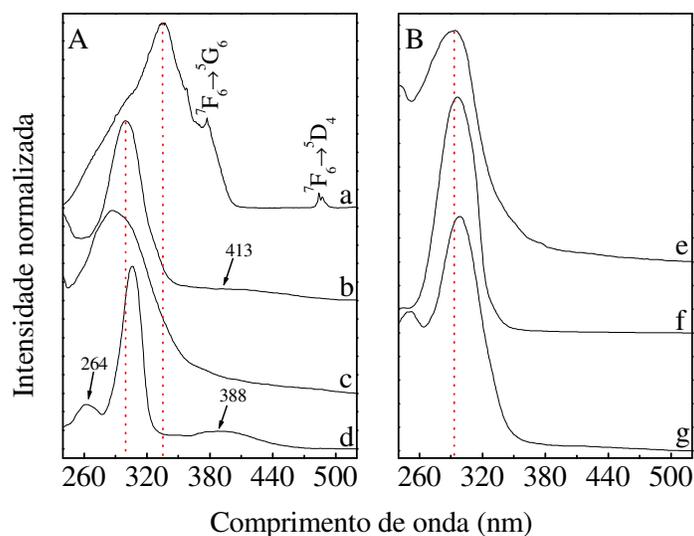


Figura 5.15. (A) Espectros de excitação à temperatura ambiente do complexo **3** (a) e dos híbridos (b) d-U(600)-**3**, (c) d-U(600)-**3**-1M, (d) d-U(600)-**3**-2M, (e) d-U(600)-**3**-0.1H, (f) d-U(600)-**3**-0.15H e (g) d-U(600)-**3**-1.5H. Os comprimentos de onda de emissão são: 548 nm para (d) e 542 para os demais híbridos.

Os híbridos incorporados com o complexo **3** apresentam em comum uma banda entre 250 e 370 nm (Fig. 5.15 A e B). O híbrido d-U(600)-**3**-2M apresenta além desta banda de intensidade mais elevada centrada em 306 nm, duas bandas de intensidades mais baixas e centradas por volta de 264 e 388 nm. Os espectros de excitação dos híbridos d-U(600)-**3** e d-U(600)-**3**-1M apresentam uma banda centrada em cerca de 300 e 287 nm, respectivamente. O espectro de excitação do híbrido d-U(600)-**3** apresenta a banda de maior intensidade centrada em cerca de 300 nm e uma banda de intensidade muito baixa aparece em cerca de 413 nm. Esta última banda e aquela que aparece em cerca de 388 nm no espectro de excitação do híbrido d-U(600)-**3**-2M é atribuída ao híbrido di-ureiasil.

Para os híbridos d-U(600)-**3**-1M, d-U(600)-**3**-0.15H e d-U(600)-**3**-2M foi observado que aumentando a concentração do ácido usada na síntese, o máximo de intensidade da banda de excitação foi deslocado para o vermelho (295, 297 e 300 nm, respectivamente).

Foi ainda observado que os híbridos incorporados com o complexo **3**, apresentam diferentes fwhm. A maior fwhm foi observada para o híbrido d-U(600)-**3**-1M (cerca de 8100 cm⁻¹), enquanto a menor foi observada para o híbrido d-U(600)-**3**-2M (cerca de 1950 cm⁻¹).

A Figura 5.16 apresenta os espectros de emissão à temperatura ambiente para o complexo **3** isolado e incorporado no híbrido.

O espectro de emissão do complexo **3** (Fig. 5.16 A) exibe as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$, características de emissão do íon Tb³⁺. Os espectros de emissão dos híbridos incorporados com este complexo (Fig. 5.16 A e B), apresenta além das linhas 4f do íon Tb³⁺, uma banda larga de emissão do híbrido, sendo em alguns casos de intensidade negligenciável. A baixa intensidade de emissão da banda larga dos híbridos observada na Figura 5.16 sugere a existência de um canal eficiente de transferência de energia do híbrido para o complexo **3**. Vale ressaltar que uma discussão do processo de transferência de energia entre compostos de Tb³⁺ e o híbrido di-ureiasil nunca foi realizada antes.

Comparando as linhas de emissão do complexo **3** com a dos híbridos (Fig. 5.17), mudanças são observadas na energia e na fwhm das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$, que evidenciam uma interação entre os íons Tb³⁺ e o híbrido. E ainda, comparando as linhas de emissão dos híbridos preparados pelos diferentes métodos de síntese e pelas diferentes concentrações de complexo neles incorporados é possível verificar pequenas alterações nas energias e na fwhm das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$. Para o complexo **3** são observadas 4, 6, 6 e 4 componentes, respectivamente, para as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$. O híbrido d-U(600)-**3**-2M apresenta 3, 3, 5 e 3 componentes, respectivamente, para as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$. Para os demais híbridos são observadas 2, 2, 5 e 3 componentes, respectivamente, para as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$. Isto indica que ocorreu uma mudança na simetria ao redor do íon Tb³⁺ quando o complexo **3** foi incorporado ao híbrido di-ureiasil. Para o híbrido d-U(600)-**3**-2M a observação das componentes indicadas por setas na Figura 5.17, as quais não foram observadas nos demais híbridos, indica que as diferentes condições de síntese modificaram as propriedades do complexo **3** incorporado no híbrido di-ureiasil.

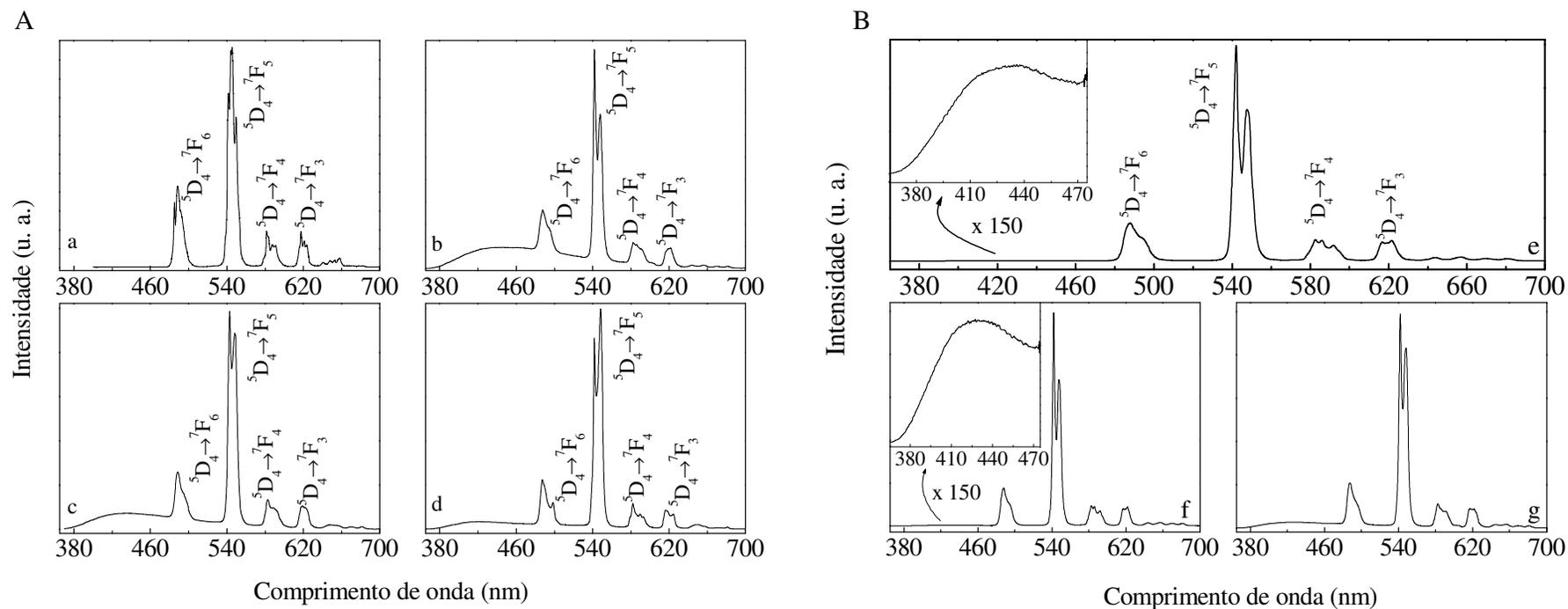


Figura 5.16. (A) Espectros de emissão à temperatura ambiente para o (a) complexo **3** e os híbridos (b) d-U(600)-**3**, (c) d-U(600)-**3**-1M, (d) d-U(600)-**3**-2M. (B) Espectros de emissão à temperatura ambiente para os híbridos: (e) d-U(600)-**3**-0.1H, (f) d-U(600)-**3**-0.15H, (g) d-U(600)-**3**-0.3H. Os comprimentos de onda de excitação são: (a) 333 nm, (b) 300 nm, (c) 289 nm, (d) 306 nm, (e) 295 nm, (f) 297 nm e (g) 300 nm.

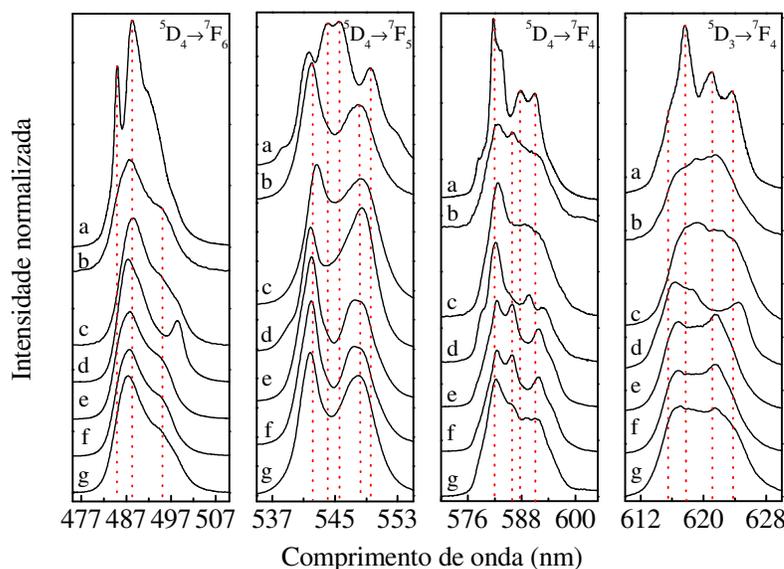


Figura 5.17. Espectros de emissão à temperatura ambiente de: (a) complexo **3**, (b) d-U(600)-**3**, (c) d-U(600)-**3**-1M, (d) d-U(600)-**3**-2M, (e) d-U(600)-**3**-0.1H, (f) d-U(600)-**3**-0.15H e (g) d-U(600)-**3**-0.3H. Os comprimentos de onda de excitação são: (a) 333 nm, (b) 300 nm, (c) 289 nm, (d) 306 nm, (e) 295 nm, (f) 297 nm e (g) 300 nm.

Pode-se dizer, portanto, que para os híbridos incorporados com o complexo **3**, as diferentes concentrações e diferentes quantidades de complexo incorporado no híbrido alteraram levemente a primeira esfera de coordenação do íon Tb^{3+} .

A Figura 5.18 A mostra os espectros de emissão obtidos a 13 K para o híbrido d-U(600)-**3** sob três comprimentos de onda de excitação diferentes. A Figura 5.18 B compara a emissão dos híbridos d-U(600)-**3** e d-U(600)-**3**-0.15H sob excitação a 425 nm. A banda larga de emissão do híbrido que aparece nos espectros de emissão do híbrido d-U(600)-**3** (Fig. 5.18 A) apresenta comportamento similar ao di-ureiasil não dopado, ela é deslocada para o vermelho com o aumento do λ_{exc} . Este comportamento também foi observado para os demais híbridos incorporados com o complexo **3**

Comparando os espectros de emissão dos híbridos d-U(600)-**3** e d-U(600)-**3**-0.15H, (Fig. 5.18 B) obtidos a 13 K, é possível verificar que quando a excitação é feita em 425 nm, nenhuma transição 4f do íon Tb^{3+} foi detectada. Uma outra observação, é que esta banda de emissão do híbrido d-U(600)-**3**-0.15H, preparado com HCl, é deslocada para o vermelho, quando comparada com a banda de emissão do híbrido d-U(600)-**3**, preparado via hidrólise convencional. Este comportamento também foi observado para outros comprimentos de onda de excitação.

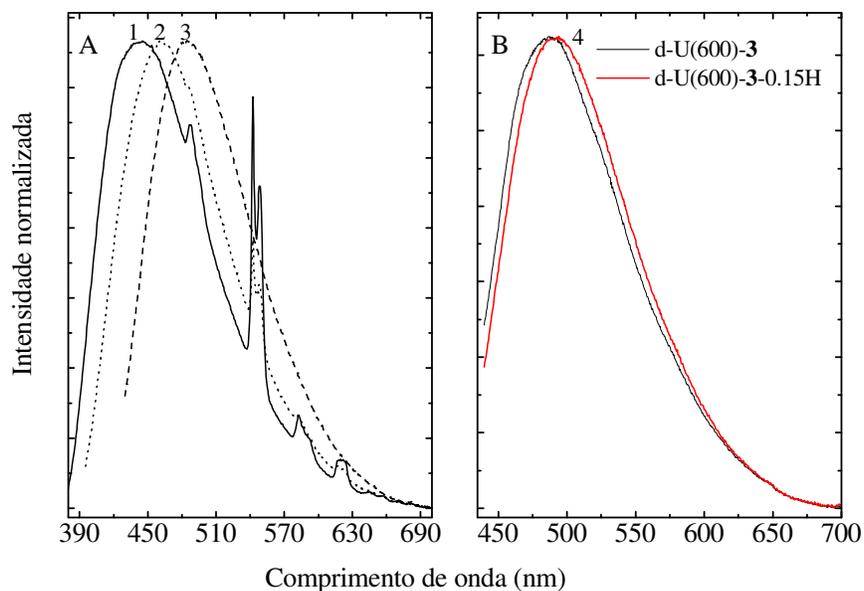


Figura 5.18. (A) Espectros de emissão a 13 K para o híbrido d-U(600)-3-1.5H. (B) Espectros de emissão a 13 K para os híbridos d-U(600)-3 (vermelho) e d-U(600)-3-1.5H (preto). Os comprimentos de onda de excitação são (1) 360 nm, (2) 380 nm, (3) 415 nm e (4) 425 nm.

5.4. Tempos de decaimento dos estados excitados

5.4.1. Tempo de vida do estado emissor 5D_0

O tempo de vida do estado excitado 5D_0 para os compostos do íon Eu^{3+} foi medido no intervalo de temperaturas entre 13 e 300 K, através da monitoração da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A excitação utilizada corresponde ao valor responsável pela máxima intensidade de emissão do Eu^{3+} . Os valores correspondentes ao tempo de vida dos compostos de Eu^{3+} são apresentados na Tabela 5.2. As medidas do tempo de vida do 5D_0 para o complexo **1** foram obtidas com $\lambda_{\text{exc}} = 382$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 611,5$ nm à temperatura ambiente e com $\lambda_{\text{exc}} = 372$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm a 14 K (Fig. 5.19 A e B, respectivamente). As medidas do tempo de vida do 5D_0 a temperatura ambiente para o híbrido d-U(600)-1-AA foram obtidas com $\lambda_{\text{exc}} = 362,5$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 613$ nm e para o híbrido d-U(600)-1 com $\lambda_{\text{exc}} = 360$ e $\lambda_{\text{em}} = 614$, nm (Fig. 5.20 A e B, respectivamente).

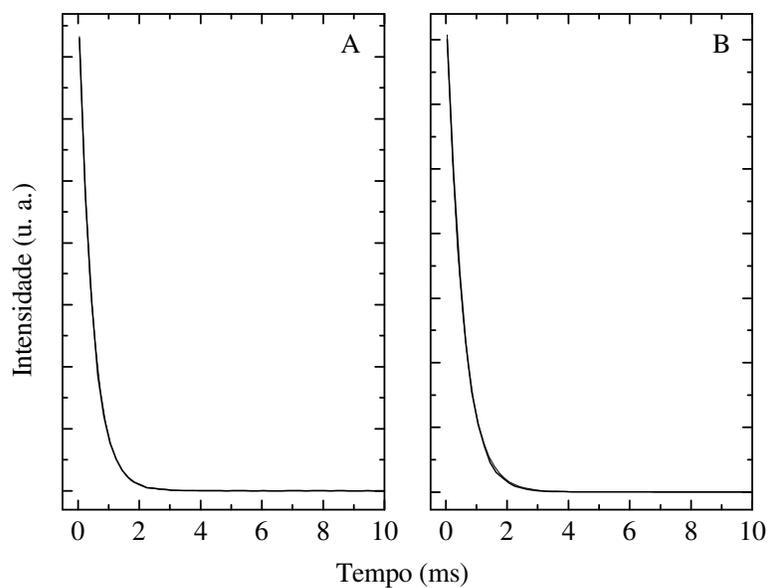


Figura 5.19. Curvas de decaimento medidas para o complexo **1** (A) à temperatura ambiente e (B) a 14 K.

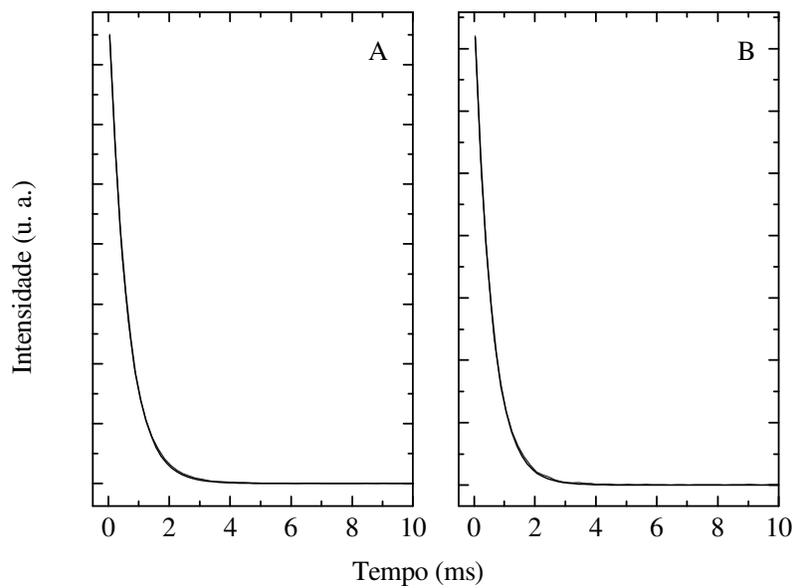


Figura 5.20. Curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente para (A) d-U(600)-**1** e (B) d-U(600)-**1-AA**.

Tabela 5.2. Tempo de vida do nível 5D_0 , τ (ms) obtidos à temperatura ambiente para os complexos **1**, **TP1** e **TP2** e os híbridos incorporados com os mesmos.

Compostos	τ
Complexo 1	0,45
Complexo 1 *	0,53
d-U(600)- 1 -AA	0,56
d-U(600)- 1	0,60
d-U(600)- 1 -1.5M	0,64
d-U(600)- 1 -1.5M*	0,73
d-U(600)- 1 -2x	0,61
d-U(600)- 1 -2x*	0,84
Complexo TP1	0,22
d-U(600)- TP1 -AA	0,42
Complexo TP2	1,00
d-U(600)- TP2	0,63
d-U(600)- TP2 -AA	0,75

*Medidas realizadas a 13 K.

De acordo com a Tabela 5.2 é observado um aumento no tempo de vida da luminescência do nível emissor 5D_0 dos híbridos d-U(600)-**1**, d-U(600)-**1**-AA d-U(600)-**1**-1.5M e d-U(600)-**1**-2x em relação ao complexo **1** isolado. Estes resultados corroboram a substituição da molécula de etanol na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} pela carbonila do híbrido di-ureiasil de acordo com o que foi sugerido via a análise de desconvoluções da região da amida I. O aumento no tempo de vida de luminescência no híbrido d-U(600)-**TP1**-AA (0,42) em relação ao complexo **TP1** (0,20) também foi observado corroborando a substituição das moléculas de água da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} pela carbonila do híbrido.

Para os híbridos d-U(600)-**TP2** e d-U(600)-**TP2**-AA é observado uma diminuição no tempo de vida da luminescência do nível emissor 5D_0 em relação ao complexo **TP2**. Este resultado reforça o fato de que pelo menos um dos ligantes TOPO não esteja mais coordenado a primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} quando o complexo **TP2** é incorporado no híbrido favorecendo, portanto, uma interação entre a carbonila do híbrido e a primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} de acordo com o que foi sugerido via espectroscopia de infravermelho.

5.4.2. Tempo de vida do estado emissor 5D_4

A Tabela 5.3 mostra o tempo de vida do estado emissor 5D_4 para o complexo **3** e para os híbridos incorporados com o mesmo. Estes tempos de vida foram obtidos com excitação entre 289 e 333 nm, os quais correspondem ao máximo de intensidade observado nos espectros de excitação do complexo **3** e dos híbridos incorporados com o mesmo apresentados nas Figura 5.15 A e B. É observado um aumento no tempo de vida de luminescência dos híbridos em relação ao complexo **3**, reforçando a existência de transferência de energia entre o híbrido e o complexo. Como também corroborando a substituição de pelo menos uma molécula de água da primeira esfera de coordenação do íon Tb^{3+} pelo átomo de oxigênio da carbonila do híbrido.

Para as três diferentes concentrações do complexo **3** incorporados no híbrido d-U(600)-1.5M (d-U(600)-**3**-0.1H, d-U(600)-**3**-0.15H e d-U(600)-**3**-0.3H) é observado uma diminuição no tempo da vida da luminescência (1,35, 1,33 e 1,08 ms) com o aumento da concentração do complexo (0,01, 0,015 e 0,03 mmol). Este mesmo efeito foi observado para o complexo $[Tb(acac)_3 \cdot 4H_2O]$ incorporado em resina epóxi [154].

Observa-se ainda na Tabela 5.3 que para os híbridos, o menor tempo de vida da luminescência foi obtido para d-U(600)-**3**-2M (0.94 ms). Enquanto, o maior tempo de vida foi obtido para o híbrido d-U(600)-**3**-0.1H (1,35 ms).

A Tabela 5.3 também apresenta a razão entre as áreas integradas da emissão da banda larga do híbrido e as linhas referentes as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$ do íon Tb^{3+} . A Figura 5.21 A apresenta um gráfico relacionando esta razão com o tempo de vida de luminescência.

De acordo com a Figura 5.21 A é possível verificar que, em geral, os tempos de vida da luminescência para os híbridos incorporados com o complexo **3**, obtidos sob excitação na banda do ligante, aumenta à medida que a área integrada da banda larga de emissão do híbrido diminui. Isto é mais um indicativo de que existe um eficiente canal de transferência de energia do híbrido para o íon Tb^{3+} . Apenas o híbrido d-U(600)-**3**-2M não seguiu esta tendência.

Resultado similar a este é apresentado na Figura 5.21 B, obtido através da razão entre o máximo de intensidade da banda larga de emissão do híbrido e o máximo de intensidade da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} . Para esta análise, os espectros foram normalizadas no máximo de intensidade observado na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} .

Tabela 5.3. Tempo de vida da luminescência e razão entre as áreas integradas da emissão da banda larga do híbrido e as linhas referentes às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,0}$ do íon Tb^{3+} para os híbridos incorporados com o complexo **3**. O tempo de vida da luminescência do complexo **3** também é apresentado.

Híbrido	τ (ms)	$E_H / E_{^5D_4 \rightarrow ^7F_j}$
Complexo 3	$0,874 \pm 0,006$	-
d-U(600)- 3	$0,998 \pm 0,021$	1,521
d-U(600)- 3 -1M	$1,042 \pm 0,020$	0,871
d-U(600)- 3 -2M	$0,945 \pm 0,010$	0,471
d-U(600)- 3 -0.1H	$1,347 \pm 0,005$	0,063
d-U(600)- 3 -0.15H	$1,335 \pm 0,005$	0,066
d-U(600)- 3 -0.3H	$1,084 \pm 0,020$	0,400

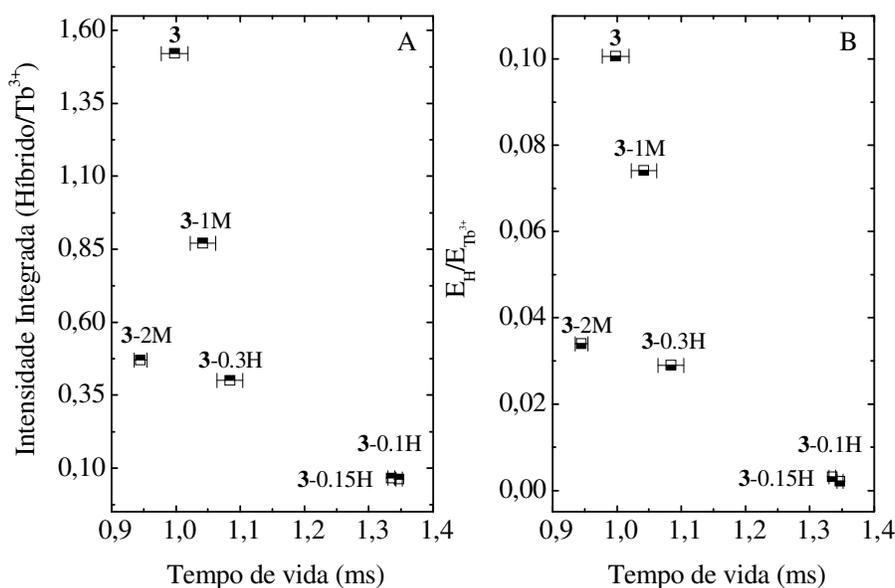


Figura 5.21. (A) Razão entre as áreas integradas da banda larga de emissão do híbrido e as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,0}$ do íon Tb^{3+} nos híbridos preparados com o complexo **3** e o tempo de vida de luminescência com suas respectivas barras de erro. (B) Razão entre o máximo de intensidade observado na região da banda larga de emissão do híbrido e o máximo de intensidade referente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} nos híbridos preparados com o complexo **3** e o tempo de vida de luminescência com suas respectivas barras de erro. A designação d-U(600) para os híbridos foi omitida no gráfico para melhor visualização.

5.4.3. Tempo de vida do estado tripleto

Foram medidos os tempos de vida do tripleto no complexo **2** e d-U(600)-**2**-AA a 14 K. O tempo de vida do tripleto do complexo foi de 1,4 ms e para o híbrido foi de 1,0 ms. Essa diminuição do tempo de vida do estado tripleto do híbrido em relação ao complexo isolado é mais um indicativo da existência de interação entre o complexo e o híbrido di-ureiasil. As medidas do tempo de vida do estado tripleto do complexo **2** foram obtidas com $\lambda_{\text{exc}} = 368$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 493$ nm, enquanto que para o híbrido d-U(600)-**2**-AA foram obtidas com $\lambda_{\text{exc}} = 358$ e $\lambda_{\text{em}} = 465$ nm.

5.4.4. Tempo de vida dos estados emissores do híbrido

Foram realizadas as medidas dos tempos de vida dos estados emissores do híbrido para a amostra d-U(600)-**3**. O tempo de vida de luminescência (13 K) das componentes associadas aos grupos N-H e aos domínios siliciosos foram monitorizados em 520 e 429 nm, respectivamente, excitados em 365 nm. Os tempos de vida medidos foram $133,2 \pm 7,6$ ms e $3,0 \pm 0,1$ ms, respectivamente para a emissão associada aos grupos N-H e ao Si, respectivamente. Estes tempos de vida são menores do que aqueles para o híbrido não dopado, 160 e 3,5 ms, respectivamente, para a emissão associada aos grupos N-H e ao Si [46]. Portanto, esta diminuição no tempo de vida da luminescência para os estados emissores do híbrido na amostra d-U(600)-**3**, em relação a matriz não dopada, é um indica a existência de transferência de energia da matriz para o complexo **3**.

5.5. Intensidades 4f-4f

Com base nos espectros de emissão dos complexos **1**, **TP1** e **TP2** isolados e dos híbridos foram calculados experimentalmente os parâmetros de intensidades 4f-4f, Ω_2 e Ω_4 , (Tabela 5.4). Esses parâmetros são determinados usando-se as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente, tendo como referência a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que é permitida por dipolo magnético [104,107]. Para o índice de refração n foi usado o valor médio de 1,5 [104,152]. O parâmetro Ω_6 não foi determinado porque não foi possível detectar a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$. De acordo com a Tabela 5.4, poucas alterações foram observadas ao comparar os valores dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 do complexo **1** e dos híbridos d-U(600)-**1**-AA e d-U(600)-**1**-AA.

Poucas alterações também foram observadas ao comparar o valor do parâmetro Ω_2 e Ω_4 do complexo **TP2** e dos híbridos d-U(600)-**TP2**-AA e d-U(600)-**TP2**-AA.

Os complexos e os híbridos apresentaram altos valores de Ω_2 como consequência do comportamento hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, sugerindo que o mecanismo de acoplamento dinâmico é predominante nesses compostos [105].

A Tabela 5.4 também apresenta as taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}) e não-radiativo (A_{NRAD}) e ainda os valores da eficiência quântica (ϵ) dos compostos.

Tabela 5.4. Parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2 e Ω_4 em unidades de 10^{-20} cm²), taxas de decaimento radiativo, A_{RAD} , (s⁻¹), taxas de decaimento não-radiativo, A_{NRAD} , (s⁻¹), tempo de vida do nível 5D_0 , τ (ms), eficiência quântica, ϵ (%) para os complexos **1**, **TP1** e **TP2** isolados e incorporados no híbrido. Os dados foram obtidos a temperatura ambiente.

Composto	Ω_2	Ω_4	A_{RAD}	A_{NRAD}	ϵ
Complexo 1	28,8	6,7	1033	1189	46,5
Complexo 1 *	27,4	6,9	994	893	52,6
d-U(600)- 1 -AA	30,9	7,3	1094	692	63,0
d-U(600)- 1	24,4	6,5	884	783	53,0
d-U(600)- 1 -1.5M	24,7	8,5	917	646	58,7
d-U(600)- 1 -1.5M*	21,4	9,5	835	335	71,3
d-U(600)- 1 -2x	30,6	10,2	1127	512	68,8
d-U(600)- 1 -2x*	24,8	8,7	921	269	77,4
Complexo TP1	23,3	10,1	900	3645	20,0
d-U(600)- TP1 -AA	19,3	8,2	751	1630	32,0
Complexo TP2	22,8	8,6	871	129	87,0
d-U(600)- TP2	19,8	8,0	765	822	48,0
d-U(600)- TP2 -AA	21,1	8,6	813	520	61,0

*Medidas a 14 K.

De acordo com a Tabela 5.4 a taxa não-radiativa, à temperatura ambiente, diminui cerca de 1/3 para os híbridos d-U(600)-**1**-AA, d-U(600)-**1** e d-U(600)-**1**-1.5M, quando comparadas com a do complexo **1**. Essa diminuição na taxa não-radiativa ocasiona um aumento na eficiência quântica dos híbridos d-U(600)-**1**-AA e d-U(600)-**1**, 63%, 53% e 58,7%, respectivamente, em relação ao complexo **1** (46,5%). Incorporando o dobro de complexo **1** na matriz di-ureiasil preparada via hidrólise convencional, foi observado que a

taxa não-radiativa diminuiu mais de 50% no híbrido d-U(600)-**1**-2x (512 s^{-1}) em relação ao complexo **1** (1189 s^{-1}). É observado um aumento na eficiência quântica de emissão, à temperatura ambiente, por volta de 30% para o híbrido d-U(600)-**1**-2x (68,8) em comparação com híbrido d-U(600)-**1** (53,0%). Todos esses resultados também corroboram a substituição da molécula de etanol da primeira esfera de coordenação do complexo **1** pelo átomo de oxigênio da carbonila do híbrido de acordo com o que foi sugerido via espectroscopia no infravermelho.

Para o híbrido d-U(600)-**TP1**-AA a taxa não-radiativa diminuiu mais do que 50% em relação ao complexo **TP1** isolado, sugerindo a substituição das moléculas de água da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} pelo átomo de oxigênio da carbonila do híbrido. A eficiência quântica do híbrido aumentou mais do que 60% em relação ao complexo. Esses fatores, também indicam a substituição das moléculas de água da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} pelo átomo de oxigênio da carbonila do híbrido.

Embora, ocorra essa redução de cerca de 50% da taxa não-radiativa para o híbrido d-U(600)-**TP1**-AA, em relação ao complexo **TP1**, é notável que a substituição das moléculas de água da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} deste complexo pelas moléculas do TOPO foi mais favorável para melhorar suas propriedades luminescentes do que sua incorporação no híbrido. A eficiência quântica do complexo **TP1** e tempo de vida de luminescência aumentou cerca de 4,5 vezes. A taxa não-radiativa do complexo **TP1**, é cerca de 28 vezes maior do que a do complexo **TP1** devido a supressão da luminescência pelos osciladores OH das moléculas de água na primeira esfera de coordenação.

Para os híbridos d-U(600)-**TP2**-AA e d-U(600)-**TP2** é observado um aumento considerável na taxa não-radiativa em relação ao complexo **TP2** isolado (129 s^{-1}), chegando a cerca de 6 vezes, para o d-U(600)-**TP2** (822 s^{-1}). O complexo **TP2** isolado tem eficiência quântica de 87 % e tempo de vida de 1,0 ms. Ao incorporar o complexo **TP2** no híbrido ocorre uma diminuição na eficiência quântica (48 e 61%, respectivamente, para os híbridos d-U(600)-**TP2** e d-U(600)-**TP2**-AA). O que poderia justificar a diminuição na eficiência quântica após sua incorporação no híbrido e retirada de pelo menos um ligante TOPO da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} possibilitando, portanto, a coordenação da carbonila do híbrido.

Quando as três moléculas de água na primeira esfera de coordenação do complexo **TP1** são substituídas pelas duas moléculas do ligante TOPO para formar o complexo **TP2**, a eficiência quântica aumenta de 20 para 87 % e o tempo de vida de 0,20 para 1,0 ms. Ainda assim, os valores de tempo de vida e de eficiência quântica apresentados pelos híbridos d-

U(600)-**TP2** e d-U(600)-**TP2-AA** são maiores do os que foram observados para o complexo **TP1** isolado e incorporado no híbrido (d-U(600)-**TP1**).

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

$$I_{12} = \frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1} \quad (36)$$

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é tomada como referência porque é fracamente afetada pelo campo ligante, uma vez que tem caráter de dipolo-magnético. Geralmente verifica-se nos complexos de Eu^{3+} que quanto maior o parâmetro I_{12} , menor é o caráter centrosimétrico do complexo [155]. A Tabela 5.5 apresenta os valores do parâmetro I_{12} .

Tabela 5.5. Razão entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (I_{12}) para o complexo **1** e híbridos d-U(600)-**1**, d-U(600)-**1-AA**, d-U(600)-**1-2x** e d-U(600)-**1-1.5H**.

Compostos	I_{12}
Complexo 1	15,59
d-U(600)- 1	10,06
d-U(600)- 1-AA	15,05
d-U(600)- 1-2x	12,44
d-U(600)- 1-1.5H	10,94

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.5 ocorre um leve aumento na simetria do complexo **1** quando este é incorporado no híbrido via hidrólise convencional e catálise ácida. Para o híbrido preparado via solvólise de ácido carboxílico a simetria do complexo é praticamente inalterada ao ser incorporado no híbrido.

5.6. Cálculo do número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação

Considerando-se a aproximação de que a contribuição não-radiativa para o decaimento seja devida à transferência de energia para os osciladores OH de moléculas de água, pode-se estimar a partir das medidas de tempo de vida da luminescência, o número de moléculas de

água, $n\text{H}_2\text{O}$, presentes na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . O tempo de vida do estado $^5\text{D}_0$ em H_2O e em D_2O é igual a $0,12 \pm 0,01$ ms e $3,2 \pm 0,01$ ms, respectivamente. A fórmula empírica obtida por Horrocks é dada por [156,157]

$$q = 1,05 \left[\frac{1}{\tau(\text{H}_2\text{O})} - \frac{1}{\tau(\text{D}_2\text{O})} \right] \quad (37)$$

onde q é o número de moléculas de água, $\tau(\text{H}_2\text{O})$ é o tempo de vida (ms) em água, correspondente ao tempo de vida experimental, e $\tau(\text{D}_2\text{O})$ é o tempo de vida em água deuterada, correspondente ao tempo de vida radiativo. Posteriormente uma correção da fórmula foi proposta pelo próprio Horrocks [158]:

$$q = 1,11 \left[\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} - \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} - 0,31 \right] \quad (38)$$

O número de moléculas de água, $n\text{H}_2\text{O}$, foi calculado para o complexo **TP1** e o híbrido d-U(600)-**TP1**-AA de acordo com a equação 38. Os números de moléculas de água obtidos foram $3,05 \pm 1$ e $1,6 \pm 1$ para o complexo **TP1** e para o híbrido, respectivamente. Estes resultados sugerem que ao incorporar o complexo **TP1** no híbrido pelo menos uma molécula de água tenha sido substituída da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} pela carbonila do di-ureiasil.

5.7. Rendimento quântico de emissão

As medidas de rendimento quântico de emissão foram realizadas no Departamento de Física na Universidade de Aveiro em Portugal. O rendimento quântico de emissão para o complexo **1**, para os híbridos d-U(600)-**1**, d-U(600)-**1**-AA, d-U(600)-**1**-2x, d-U(600)-**1**-H e para os híbridos não dopados preparados com HCl foram obtidos com o equipamento citado na seção 5.2.

As medidas de rendimento quântico de emissão para os híbridos preparados com o complexo **3** foram obtidas à temperatura ambiente usando um Sistema de Medidas de Rendimento Quântico C992-02 da Hamamatsu com uma lâmpada de xenônio (150 W) acoplada a um monocromador para discriminação do comprimento de onda, uma esfera de

integração como compartimento da amostra e um analisador multi canais para detecção do sinal. O erro médio para as medidas de rendimento quântico com a esfera de integração acima descrito ainda não foi determinado experimentalmente, pois o equipamento foi recentemente adquirido.

O rendimento quântico de emissão, q_x , expresso em percentagem é a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelo sistema. Seguindo o método desenvolvido por Brill e colaboradores nos laboratórios de pesquisa da Philips [158-160], o valor de q_x de uma amostra é determinado pela comparação com o rendimento do fósforo padrão (salicilato de sódio, Merck P.A.), cujos rendimentos quânticos foram previamente determinados por métodos absolutos. Os valores do rendimento quântico q_x de uma amostra foram determinados de acordo com a equação:

$$q_x = \left(\frac{1 - r_p}{1 - r_x} \right) \left(\frac{\Delta\Phi_x}{\Delta\Phi_p} \right) q_p \quad (39)$$

onde q_p é o rendimento do fósforo padrão, r_p e r_x são as quantidades de radiação excitante refletida pelo padrão (BaSO_4) e pela amostra, respectivamente, $\Delta\Phi_p$ e $\Delta\Phi_x$ são os fluxos de fótons integrados para a amostra e para o padrão.

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

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

As reflectâncias, r_p e r_x , são obtidas em relação a um sólido branco de reflectância conhecida. Neste caso foi utilizado o sulfato de bário (BaSO_4), cuja reflectância é 0,91. Então, através das áreas integradas de reflectância da amostra (x), do padrão (p) e do BaSO_4 , relacionando com o valor de reflectância pré-estabelecido para o BaSO_4 , obtém-se as reflectâncias da amostra e do padrão (r_x e r_p , respectivamente).

$$r_x = \frac{S_x}{S_{\text{BaSO}_4}} \cdot r_{\text{BaSO}_4} \quad (40)$$

$$r_p = \frac{S_p}{S_{BaSO_4}} \cdot r_{BaSO_4} \quad (41)$$

Foram determinados os rendimentos quânticos de emissão para o complexo **1**, para os híbridos incorporados com o mesmo e para os híbridos não dopados preparados com HCl. A Tabela 5.6 apresenta os valores dos rendimentos quânticos experimentais dos compostos. Para as medidas de rendimento quântico foi utilizado o salicilato de sódio como padrão, pois este apresenta um rendimento quântico de 55%, essencialmente constante de 250 a 370 nm [155]. O complexo **1** e os híbridos foram excitados, portanto, em 360 nm.

Para determinar os rendimentos quânticos de emissão das amostras, inicialmente é verificada a granulometria e grau de empacotamento dos compostos. Desta forma, é necessário incidir luz de um dado comprimento de onda onde não haja absorção para as amostras. Foi escolhido então $\lambda=720$ nm, (Figura 5.22 A) por corresponder a uma energia para a qual não existe absorção por parte dos compostos.

Foram realizadas medidas de reflectância (r) para o BaSO₄ (Figura 5.22 B), híbridos d-U(600)-**1** e d-U(600)-**1**-AA, complexo **1** e para o salicilato de sódio. Todas essas medidas foram realizadas com fendas de 0,8 e de 0,5 mm para os monocromadores de excitação e emissão, respectivamente. Em todas as medidas o comprimento de onda de excitação foi fixado em 360 nm. O espectro de emissão do salicilato de sódio está apresentado na Figura 5.23.

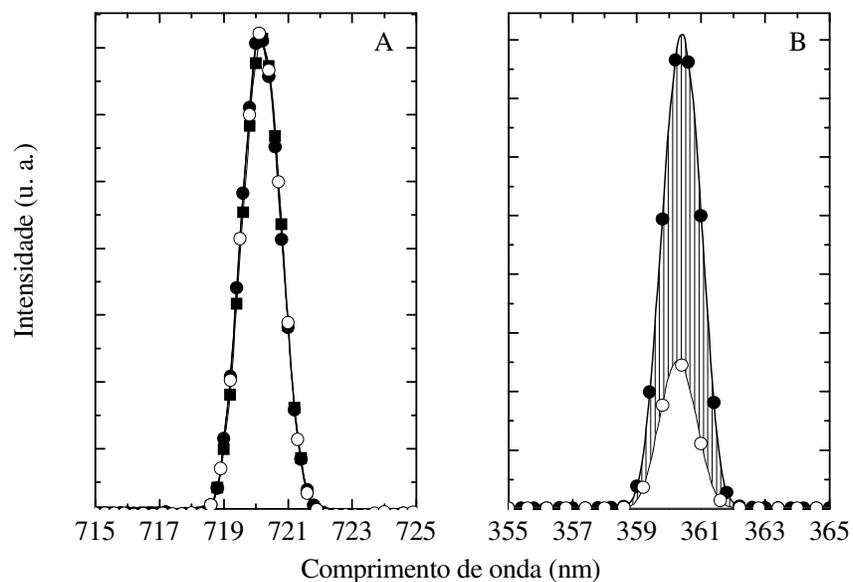


Figura 5.22. (A) Reflectância difusa, com λ_{inc} em 720 nm, do padrão BaSO₄ (●), do salicilato de sódio (■) e do complexo [Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)] (○). (B) Reflectância difusa, com λ_{exc} em 360 nm, medida para o padrão BaSO₄ (●) e para o complexo [Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)] (○).

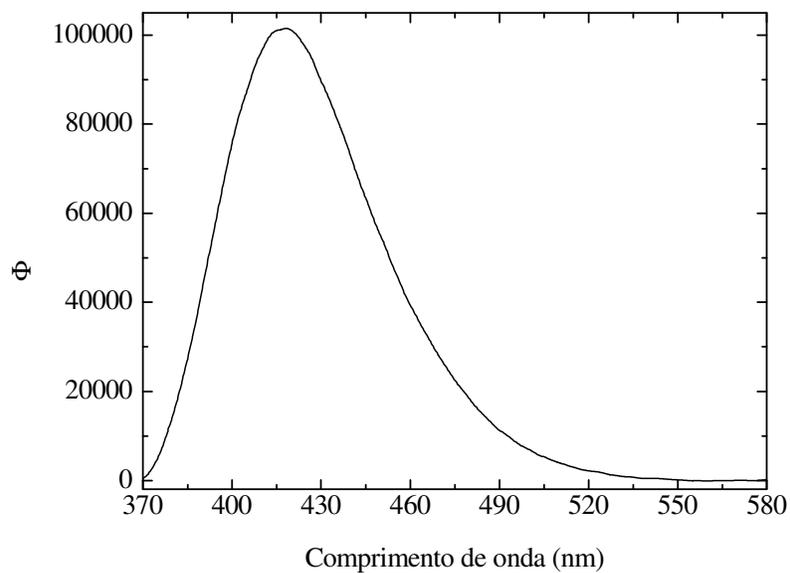


Figura 5.23. Espectro de emissão do salicilato de sódio com λ_{exc} em 360 nm.

Tabela 5.6. Rendimento quântico de emissão experimental, q (%), para o complexo **1** isolado e incorporado no híbrido. Os dados foram obtidos a temperatura ambiente. A tabela também apresenta os valores de rendimento quântico obtidos para as matrizes não dopadas preparadas com HCl.

Composto	q
Complexo 1	37,8
d-U(600)- 1 -AA	49,2
d-U(600)- 1	51,0
d-U(600)- 1 -1.5M	52,0
d-U(600)- 1 -2x	55,4
d-U(600)-1M	9,5
d-U(600)-1.5M	10,6
d-U(600)-2M	9,3

O rendimento quântico experimental relativamente alto obtido para o complexo **1** (37,8%) indica que o mesmo pode ser considerado um novo candidato a ser usado como DMCL. Os híbridos apresentam o rendimento quântico maior do que o complexo **1** (49,2%, 51% e 52%, respectivamente, para os híbridos d-U(600)-**1**-AA, d-U(600)-**1** e d-U(600)-**1**-1.5M) sugerindo que o nível emissor 5D_0 é menos desativado por um canal não-radiativo na matriz híbrida d-U(600). Isto é mais um indicativo da substituição da molécula de etanol pelo átomo de oxigênio do grupo carbonila do híbrido. Foi também observado que incorporando o dobro do complexo no híbrido o rendimento quântico aumenta de 51% (d-U(600)-**1**) para 55,4% (d-U(600)-**1**-2x).

Fu *et al.*[72] mostraram que os di-ureiasils preparados via processo sol-gel convencional e solvólise de ácidos carboxílicos são estruturalmente similares. Entretanto, foi observado um aumento no rendimento quântico de emissão entre 27 e 33% para os di-ureiasils preparados via solvólise de ácido carboxílico em relação ao preparado via hidrólise convencional. Este aumento no rendimento quântico dos di-ureiasils preparados via solvólise de ácidos carboxílicos foi atribuído a presença de um grande número de grupos NH da uréia não ligados. De acordo com a Tabela 5.6 é observado que os híbridos preparados com HCl apresentaram rendimento quântico maior do que o híbrido preparado via hidrólise convencional (6,6%) na Ref. [72]. Os rendimentos quânticos obtidos para os híbridos não dopados preparados com HCl são similares aqueles obtidos via solvólise de ácidos carboxílicos usando ácido valérico (9,6) ou ácido acético (10,4) [72]. O que ocasionou o

aumento no rendimento quântico dos híbridos não dopados preparados com HCl em comparação com aqueles preparados via hidrólise convencional ainda não é claro até o presente momento. Isto merece ser investigado mais detalhadamente no futuro.

A Tabela 5.7 apresenta os rendimentos quânticos de emissão para os híbridos incorporados com o complexo **3**.

Tabela 5.7. Rendimento quântico para os híbridos d-U(600)-**3**, d-U(600)-**3**-1M, d-U(600)-**3**-2M, d-U(600)-**3**-0.1H, d-U(600)-**3**-0.15H e d-U(600)-**3**-0.3H.

Rendimento Quântico de Emissão								
Composto	λ_{exc} (nm)							
	300	320	340	350	360	365	370	380
d-U(600)- 3	1,3	1,8	2,9	3,7	4,7	5,0	5,1	4,7
d-U(600)- 3 -1M	2,6	3,8	7,5	10,4	13,4	13,6	13,9	11,6
d-U(600)- 3 -2M	1,3	2,2	4,5	5,5	6,2	6,7	6,8	7,4
d-U(600)- 3 -0.1H	3,7	3,2	2,7	3,3	4,7	5,0	4,8	4,8
d-U(600)- 3 -0.15H	2,9	3,0	3,8	4,5	5,4	5,7	6,2	5,6
d-U(600)- 3 -0.3H	4,1	4,4	6,6	8,0	9,1	9,8	10,0	7,7

De acordo com a Tabela 5.7 é possível verificar que, em geral, os valores mais elevados dos rendimentos quânticos dos híbridos foram obtidos com excitação entre 360 e 370 nm. O maior rendimento quântico de emissão foi obtido para o híbrido d-U(600)-**3**-1M (13,9%) sob excitação em 370 nm. O menor rendimento quântico de emissão (1,3%) foi obtido para os híbridos d-U(600)-**3** e d-U(600)-**3**-2M sob excitação em 300 nm.

É observado na Tabela 5.7 que todos os valores de rendimento quântico obtidos para os híbridos d-U(600)-**3**, d-U(600)-**3**-2M, d-U(600)-**3**-0.1H e d-U(600)-**3**-0.15H são menores do que os valores obtidos para suas respectivas matrizes não dopadas.

Considerando as amostras incorporadas com três diferentes concentrações do complexo **3**, os maiores valores de rendimento quântico de emissão, excitando entre 300 e 380 nm, foram obtidos para o híbrido incorporado com a maior concentração de complexo, d-U(600)-**3**-0.3H.

A Figura 5.24 A mostra um gráfico do rendimento quântico de emissão em função do comprimento de onda de excitação para os híbridos d-U(600)-**3**, d-U(600)-**3**-1M e d-U(600)-

3-2M. A Figura 5.24 B mostra os espectros de excitação para o híbrido d-U(600)-3-1M monitorados entre 400 e 542 nm.

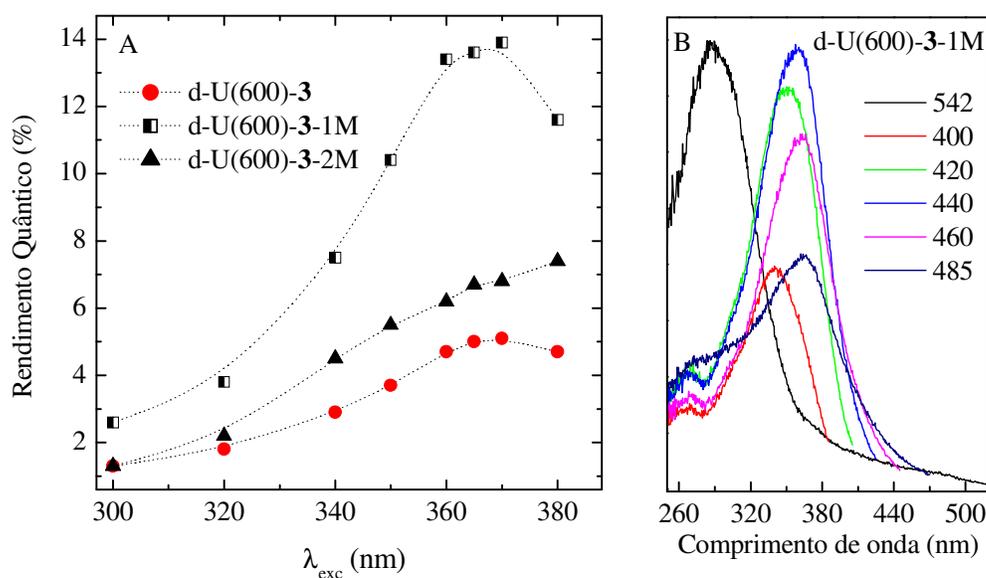


Figura 5.24. (A) Rendimento quântico de emissão para os híbridos d-U(600)-3, d-U(600)-3-1M e d-U(600)-3-2M para os comprimentos de onda de excitação entre 300 e 380 nm. As linhas tracejadas são guias visuais. (B) Espectros de excitação para o híbrido d-U(600)-3-1M monitorados entre 400 e 542 nm.

De acordo com a Tabela 5.7 e a Figura 5.24 A é possível observar que os rendimentos quânticos de emissão para os híbridos incorporados com o complexo **3** preparados com HCl são maiores do que os híbridos preparados via hidrólise convencional. Isto indica que para os híbridos incorporados com o complexo **3**, a rota de síntese via catálise ácida usando HCl de concentrações 1,0, 1,5, e 2,0 mol/L melhorou as propriedades luminescentes destes híbridos em comparação com o híbrido preparado via hidrólise convencional (d-U(600)-3). De acordo com a Figura 5.24 B é possível verificar que para o híbrido d-U(600)-3-1M os maiores valores de rendimento quântico são encontrados quando a excitação é feita entre 350 e 380 nm. Esta região tem maior contribuição da banda de excitação da matriz di-ureiasil. Também foi observado que as diferentes concentrações de HCl usadas na síntese conduziram a diferentes valores de rendimento quântico de emissão para os híbridos incorporados com o complexo **3**. Uma explicação para tal comportamento merece ser estudado mais detalhadamente no futuro.

Capítulo 6

FOTOESTABILIDADE

6.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos a fotoestabilidade para os híbridos incorporando o complexo **1** e o processo de fotodegradação observado para este complexo isolado. Numa tentativa de perceber melhor o que ocorre com a energia do estado tripleto do ligante após o processo de fotodegradação, o complexo **2** isolado e incorporado no híbrido também foi exposto a radiação UV.

6.2. Procedimento experimental

A fotoestabilidade nas regiões UV-A, UV-B e UV-C foi investigada pela monitoração das intensidades de emissão integradas referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,4}$ do íon Eu^{3+} usando um espectrômetro Jobin Yvon-Spex (HR 460) acoplado a uma fotomultiplicadora R928 Hamamatsu, sob excitação contínua de uma lâmpada de arc Xe (150 mW) acoplada a um monocromador Jobin Yvon (TRIAX 180). Os espectros foram corrigidos para a resposta óptica do detector. O tempo de exposição das amostras foi de 10 horas.

As medidas de emissão obtidas a 13 K e os tempos de vida, foram obtidos de acordo com o procedimento experimental descrito no Capítulo 5.

Os espectros de absorção nas regiões do infravermelho e do UV-vis foram obtidos de acordo com o procedimento experimental descrito no Capítulo 4.

6.3. Fotoluminescência

Gameiro *et al.*[6,7,16] usaram complexos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonas para o desenvolvimento de dosímetros relacionados às três regiões do ultravioleta (UV-A (365 nm), UV-B (315 nm) e UV-C (290 nm)), não tendo detectado nenhuma mudança física em filmes finos incorporando com complexos de íons lantanídeos após exposição a radiação UV [162]. Os autores sugerem que o fenômeno de fotodegradação observado nestes filmes finos pode ser atribuído a mudanças no processo de transferência de energia entre os ligantes

e o íon lantanídeo central ou à criação de canais não-radiativos contribuindo para o decaimento da luminescência [162].

Por outro lado, tem sido reportado um aumento na fotoestabilidade de um complexo do íon Eu^{3+} com ligante β -dicetona após a dissolução do mesmo em líquido iônico imidazólio, o qual interage com o complexo através de ligação de hidrogênio [17].

Neste contexto, o estudo da fotoestabilidade no presente trabalho foi realizado nas três regiões acima citadas para o complexo **1** e os híbridos d-U(600)-**1**-AA, d-U(600)-**1** e d-U(600)-**1**-2x, usando comprimentos de onda de excitação no UV-A (360 nm), UV-B (320 nm) e UV-C (290 nm). Os compostos ficaram sob exposição durante 10 horas. As áreas integradas referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ do íon Eu^{3+} foram monitoradas em tempo real em função do tempo de excitação nas regiões citadas anteriormente. As Figuras 6.1 A, B e C mostram a intensidade de emissão integrada em função da exposição UV-A, UV-B e UV-C, respectivamente, para o complexo **1** e os híbridos d-U(600)-**1**-AA, d-U(600)-**1** e d-U(600)-**1**-2x.

De acordo com a Figura 6.1 A, sob excitação no UV-A não ocorre fotodegradação para o híbrido d-U(600)-**1**-AA. No caso dos híbridos d-U(600)-**1** e d-U(600)-**1**-2x a fotodegradação é quase que imperceptível, cerca de 1,5% da intensidade de emissão reduz durante as 10 horas de exposição. Para o híbrido d-U(600)-**1**-2x é observado que a intensidade reduz cerca de 2,5%. Entretanto, para o complexo **1** é observado uma diminuição da intensidade de emissão integrada em cerca de 30%. Sob excitação UV-B ocorre fotodegradação em ambos complexos e híbridos (Fig. 6.1 B). Para o complexo **1** e o híbrido d-U(600)-**1**-AA foi observada uma redução na intensidade de emissão integrada superior a mais de 42% após o tempo de exposição. Para os híbridos d-U(600)-**1** e d-U(600)-**1**-2x, a fotodegradação ocorre lentamente ao longo do tempo de exposição e as áreas de intensidades de emissão reduzem cerca de 10%.

Para o complexo **1** é observado que o processo de fotodegradação é mais rápido na primeira hora de exposição nas três regiões. Na primeira hora sob exposição nas regiões do UV-A e UV-B, a intensidade de emissão integrada reduz cerca de 15% (Fig. 6.1 A e B). Sob excitação na região do UV-C, após a primeira hora de exposição a intensidade de emissão integrada reduz cerca de 20% (Fig. 6.1 C).

Sob exposição nas três regiões citadas anteriormente, é possível observar que a fotodegradação no complexo isolado é bem maior do que no híbrido, indicando que a matriz híbrida protege o complexo nela incorporado. O processo de fotodegradação observado para o complexo e híbridos aumenta de acordo com a energia de excitação absorvida, de forma

similar ao que foi observado por Gameiro *et al.*[7]. A Figura 6.2 mostra o processo de fotodegradação do complexo **1** após 10 horas sob exposição a radiação UV-C. A Figura 6.3 mostra o percentual de fotodegradação dos compostos de Eu^{3+} após 10 horas de exposição sob radiação UV versus a energia de excitação nas regiões do UV-A (27778 cm^{-1}), UV-B (31250 cm^{-1}) e UV-C (33898 cm^{-1}).

É possível também observar que pouquíssimas alterações foram detectadas no percentual de degradação do híbrido d-U(600)-**1**-2x ao incorporar o dobro do complexo **1** no híbrido di-ureiasil.

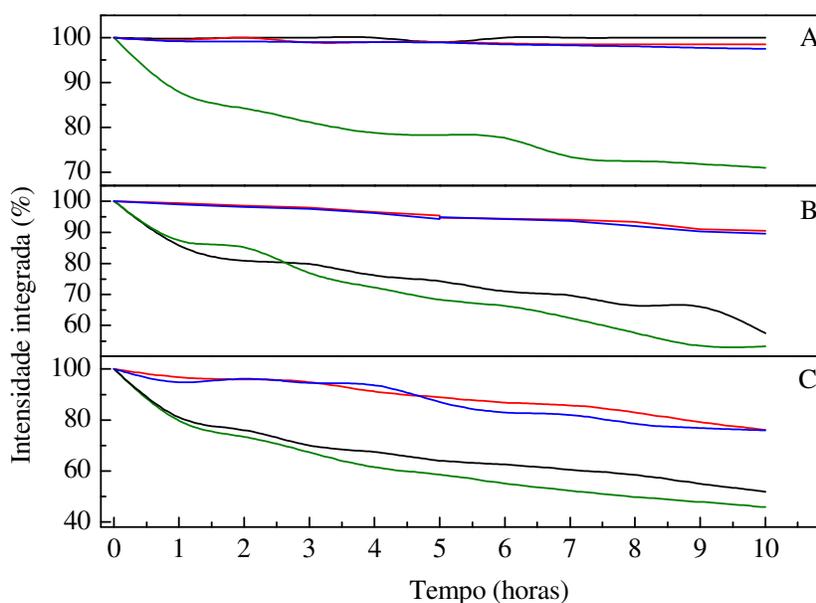


Figura 6.1. Intensidade de emissão em função do tempo de exposição UV-A (A), UV-B (B) e UV-C (C) para o complexo **1** (linha verde) e os híbridos d-U600-**1**-AA (linha preta), d-U600-**1** (linha vermelha) e d-U(600)-**1**-2x (linha azul).

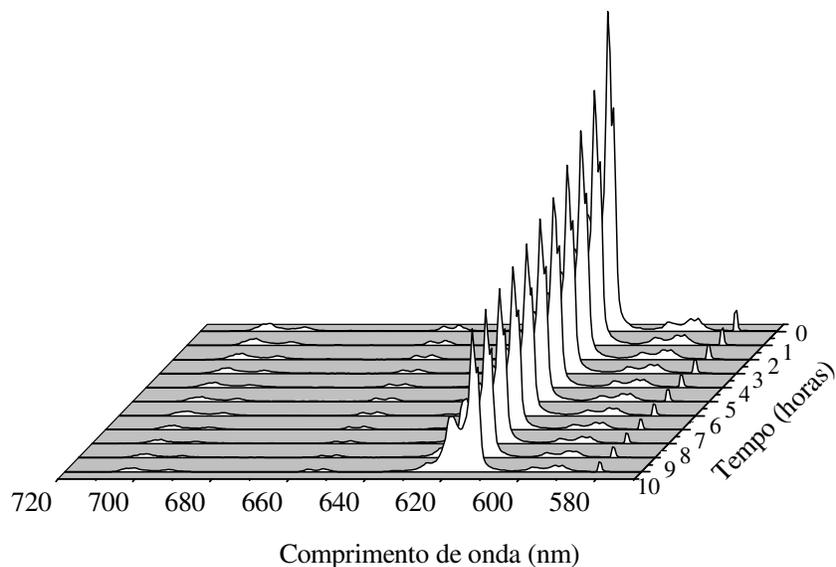


Figura 6.2. Visão em 3D da intensidade de emissão do complexo **1** ao longo de 10 horas de exposição sob radiação no UV-C.

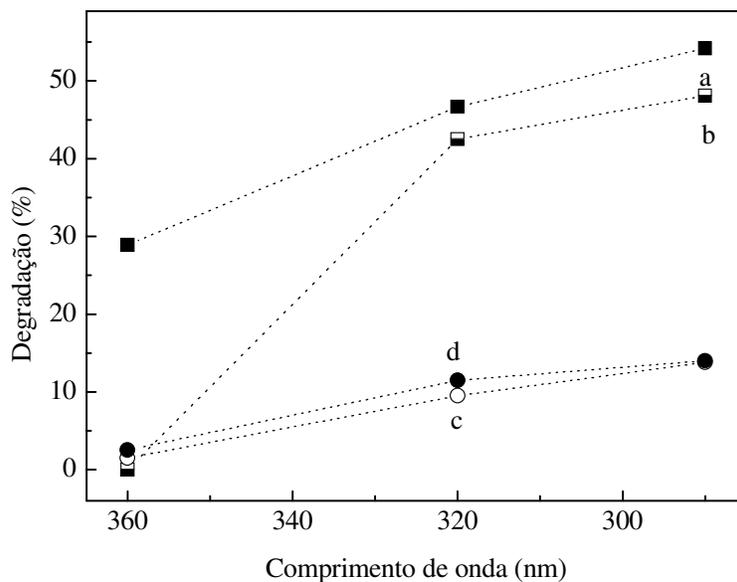


Figura 6.3. Percentual da degradação após 10 horas de exposição sob radiação UV versus energia de excitação absorvida correspondentes as regiões do UV-A (360 nm), UV-B (320 nm) e UV-C (290 nm) para: (a) complexo **1**, (b) d-U(600)-1-AA, (c) d-U(600)-**1** e (d) d-U(600)-1-2x. As linhas tracejadas são guias visuais.

A Figura 6.4 A compara em detalhe as regiões referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ para o complexo **1**, antes e após 10 horas sob excitação na região do UV-A. A Figura 6.4 B

mostra os espectros da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para o complexo **1** antes e após 10 horas sob excitação na região do UV-B.

É possível observar nas Figuras 6.4 A e B que ocorre um pequeníssimo deslocamento na energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. A área de emissão integrada referente às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,4}$ no espectro de emissão do complexo **1** após exposição sob excitação nas regiões do UV-A e do UV-B aumentou cerca de 3,27 e 10,14%, respectivamente.

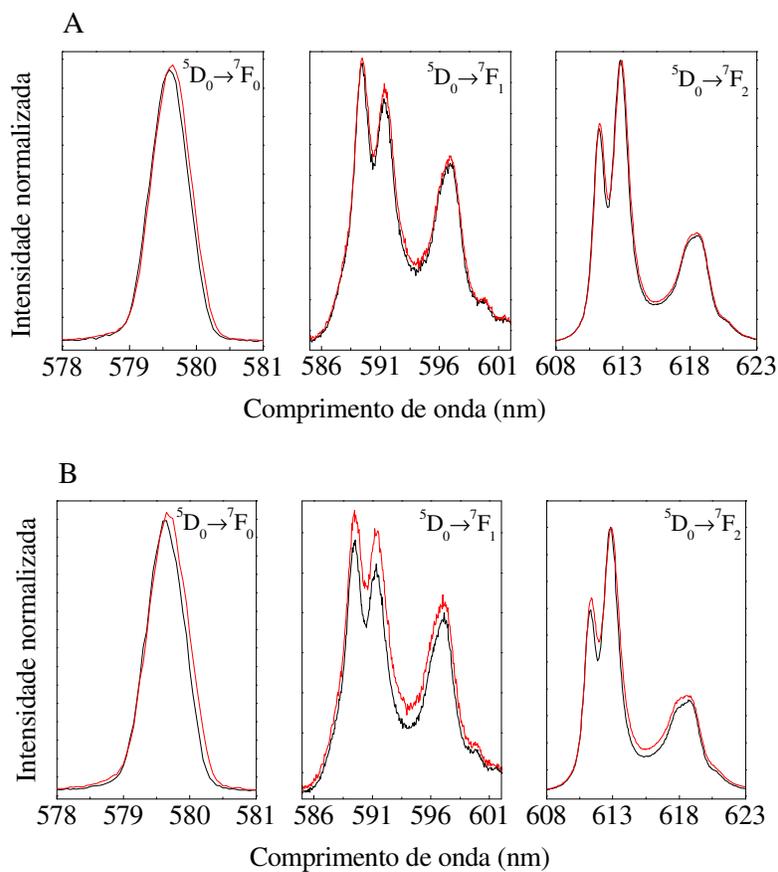


Figura 6.4. Espectros de emissão das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,2}$ do complexo **1** antes (linha preta) e após 10 horas sob exposição no (A) UV-A (360 nm) e do (B) UV-B (320 nm) (linha vermelha). Os espectros foram normalizados na intensidade máxima observada na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

A Figura 6.5 mostra os espectros de excitação para o complexo **1** antes e após exposição no UV-B e UV-C. De acordo com a Figura 6.5 é observado que após exposição no UV-B, o espectro de excitação do complexo é sutilmente deslocado para o vermelho.

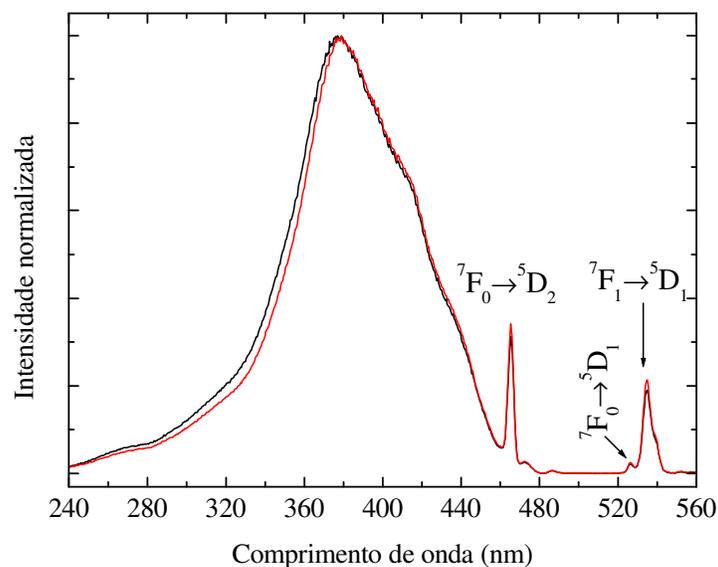


Figura 6.5. Espectros de excitação à temperatura ambiente para o complexo **1**, monitorados a 613 nm, antes (linha preta) e após exposição no UV-B (linha vermelha).

A Figura 6.6 mostra os espectros de excitação para o híbrido d-U(600)-1-2x antes e após exposição no UV-B e UV-C. Os espectros de excitação do híbrido antes e após exposição no UV-B apresentam uma banda larga de emissão entre 240 e 400 nm. Diferente do complexo **1**, os espectros de excitação do híbrido após o tempo de exposição nas regiões do UV-B e UV-C são sutilmente deslocados para azul. Também é observado que a componente centrada por volta de 315 nm é deslocada para 325 nm.

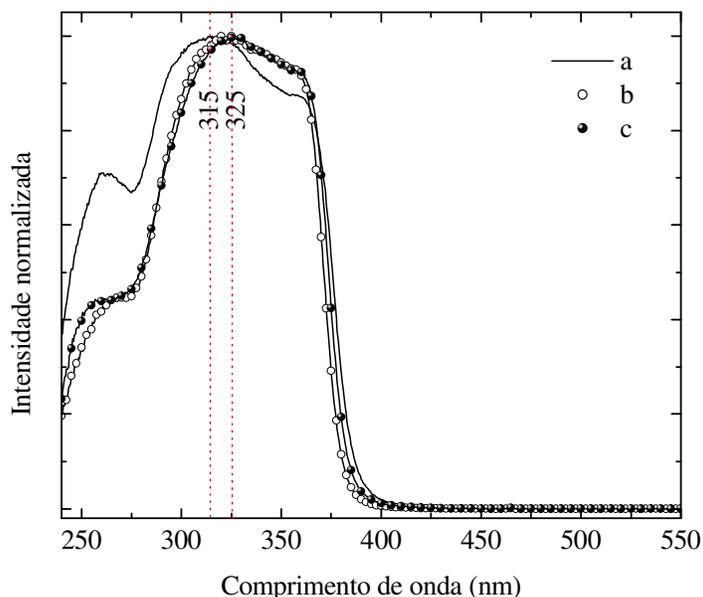


Figura 6.6. Espectros de excitação à temperatura ambiente para o híbrido d-U(600)-1-2x monitorados a 614 nm: (a) sem exposição à radiação UV, (b) após 10 horas sob exposição no UV-B e (c) após 10 horas sob exposição no UV-C.

As Figuras 6.7 A e B mostram os espectros de excitação, correspondendo a banda de excitação dos di-ureiasils [72], para o híbrido d-U(600)-1-2x antes e após 10 horas sob exposição na região do UV-B, respectivamente. A banda larga de excitação do híbrido di-ureiasil é desconvoluída em duas componentes. As componentes de maior e de menor energia são atribuídas a excitação preferencial das bandas de emissão azul dos grupos NH e azul-púrpura dos nanodomínios siliciosos, respectivamente [46,151].

De acordo com a Figura 6.7 A os espectros de excitação são formados por uma banda larga entre 340 e 480 nm. Após 10 horas sob exposição no UV-B a banda larga é deslocada para o azul, e aparece entre 330 e 470 nm (Fig. 6.7 B). São observadas também alterações nas intensidades das bandas de excitação monitoradas em 430 e 510 nm após o tempo de exposição.

A Figura 6.8 compara as bandas de excitação do híbrido d-U(600)-1-2x antes e após o tempo de exposição na região do UV-B. Um deslocamento para o azul é claramente observado para os espectros de excitação monitorados entre 430 e 510 nm. A intensidade máxima observada nas bandas de excitação é deslocada para o azul cerca de 7 nm após a exposição na região do UV-B.

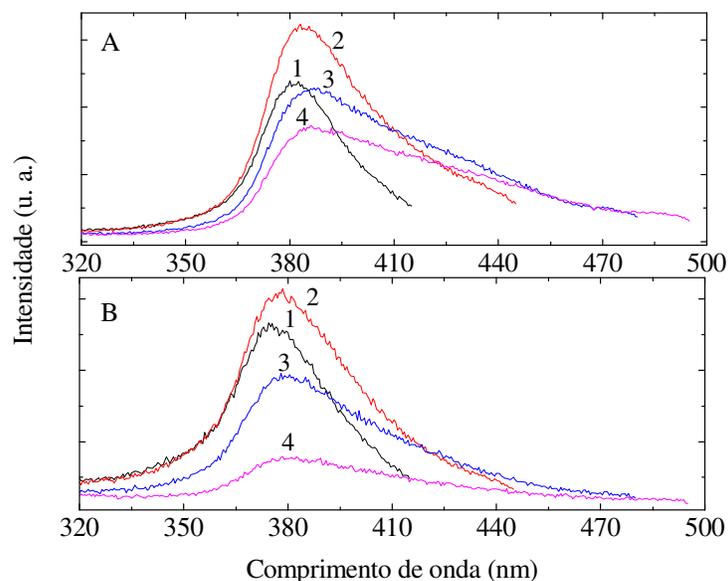


Figura 6.7. Espectros de excitação para o híbrido d-U(600)-1-2x (A) antes e (B) 10 horas após exposição no UV-B, monitorados em: (1) 430 nm, (2) 460 nm, (3) 490 nm e (4) 510 nm.

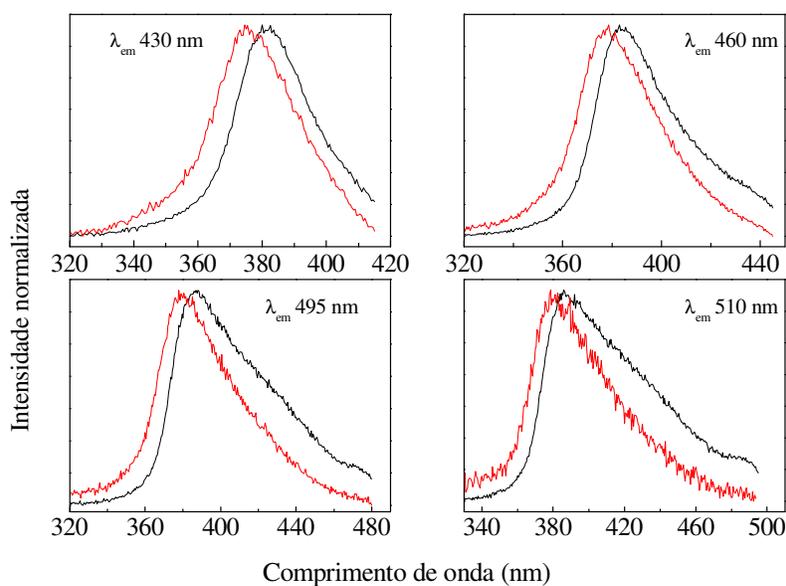


Figura 6.8. Espectros de excitação para o híbrido d-U(600)-1-2x antes (linha preta) e após exposição no UV-B (linha vermelha) monitorados em: 430 nm, 460 nm, 490 nm e 510 nm.

A Figura 6.9 mostra os espectros de emissão do híbrido d-U(600)-1-2x antes e após 10 exposição nas regiões do UV-A e do UV-B. Após exposição sob excitação nas regiões do

UV-B e do UV-C a área referente às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ no espectro de emissão do híbrido d-U(600)-1-2x aumentou cerca de 7,53 e 18,47%, respectivamente. Nenhuma mudança foi observada na energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (E_{00}).

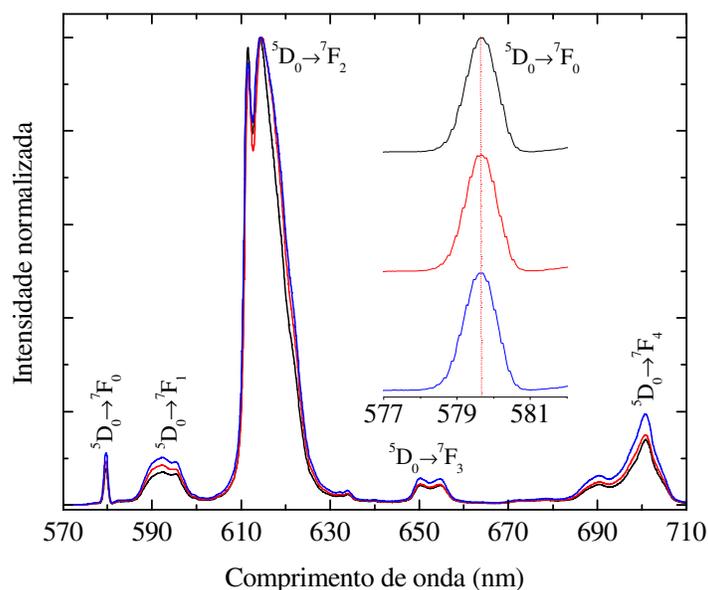


Figura 6.9. Espectros de emissão do híbrido d-U(600)-1-2x antes (linha preto) e após exposição no UV-B (linha vermelha) e UV-C (linha azul). A figura inserida mostra a região correspondente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

A Figura 6.10 mostra os espectros de emissão para o híbrido d-U(600)-1-2x antes e após exposição no UV-B. Após 10 horas de exposição é observada uma diminuição nas intensidades das linhas referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$. É observado que após o tempo de exposição o espectro excitado em 375 nm tem a intensidade referente as linhas de emissão do európio bastante reduzida em comparação com o espectro de emissão excitado em 360 nm. Porém, para este mesmo comprimento de onda de excitação é observado que a banda larga de emissão do híbrido tem sua intensidade aumentada ao fim das 10 horas sob exposição no UV-B.

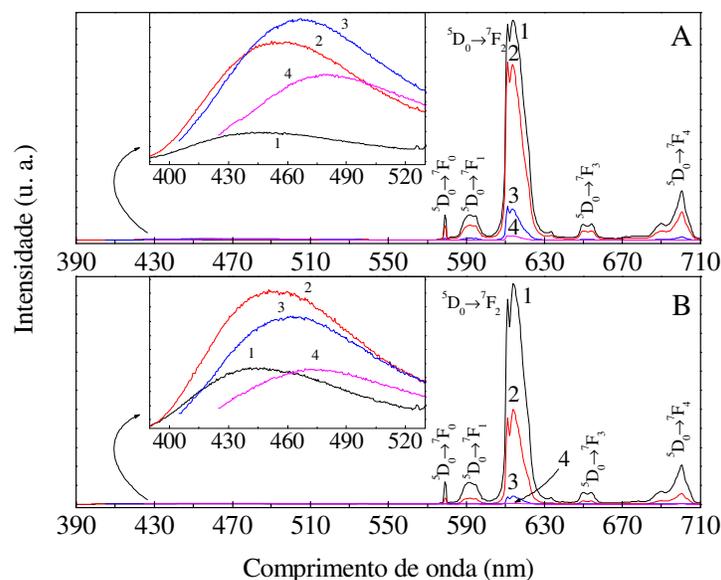


Figura 6.10. Espectros de emissão à temperatura ambiente para d-U(600)-1-2x antes e após 10 horas sob exposição no UV-B. Os comprimentos de onda de excitação são: (1) 360 nm, (2) 375 nm, (3) 390 nm e (4) 410 nm.

A Figura 6.11 apresenta os espectros de emissão para a região de emissão do híbrido di-ureiasil no híbrido d-U(600)-1-2x. De acordo com a Figura 6.11 é observado que excitando o híbrido entre 360 e 410 nm após a exposição na região do UV-B, a banda larga de emissão do híbrido vai deslocando gradualmente para o azul com o aumento do comprimento de onda de excitação. Excitando o híbrido d-U(600)-1-2x entre 375 e 390 nm, após exposição no UV-B, observa-se um estreitamento da banda larga de emissão do híbrido em comparação com a amostra não exposta à radiação.

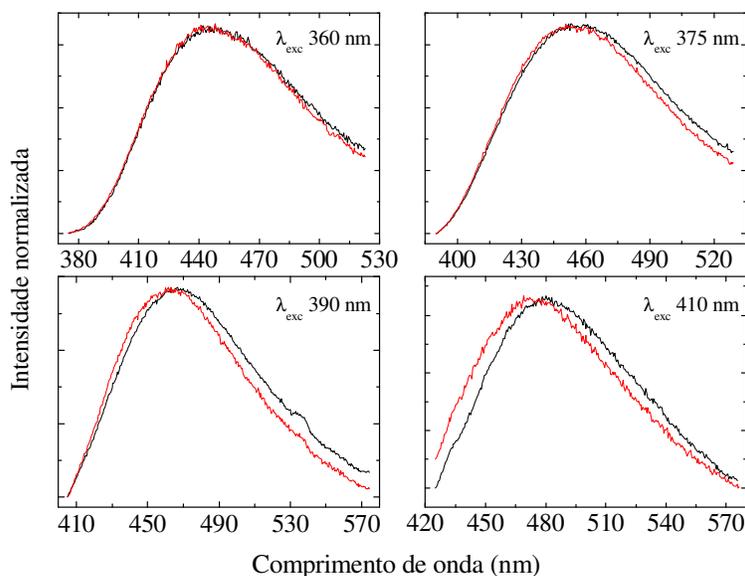


Figura 6.11. Espectros de emissão na região de emissão do híbrido di-ureiasil para d-U(600)-1-2x antes (preto) e após 10 horas de exposição no UV-B (vermelho).

Numa tentativa de verificar algumas alterações nas propriedades fotofísicas dos ligantes, o complexo **2** foi também exposto durante 10 horas ao UV-B. Para este complexo a exposição à radiação na região do UV-B também foi realizada à temperatura ambiente e como não é possível ver a emissão do mesmo a esta temperatura, não foi possível quantificar o percentual de degradação para este complexo.

As Figuras 6.12 A e B mostram, os espectros de emissão do complexo **2** e do híbrido d-U(600)-2-AA, respectivamente, antes e após 10 horas sob exposição na região do UV-B.

Em particular, os espectros de emissão dos complexos do íon Gd^{3+} são apropriados para se obter informações sobre os níveis de energia dos ligantes orgânicos, uma vez que o primeiro estado excitado (nível ${}^6P_{7/2}$) do íon gadolínio trivalente está por volta de 32000 cm^{-1} acima do estado fundamental ${}^8S_{7/2}$ [163].

O espectro do complexo **2**, antes da exposição, apresenta uma banda larga entre 445 a 650 nm (Fig. 6.12 A). Após as 10 horas sob exposição no UV-B, a banda é observada entre 455 e 635 nm. Antes da exposição a fwhm desta banda é de 3565 cm^{-1} , após a exposição no UV-B, a fwhm diminui para 1970 cm^{-1} . Para o complexo **2**, os picos que aparecem em 493 e 524 nm no espectro de emissão (Fig. 6.12 A) antes da exposição são deslocados para 498 e 530 nm, respectivamente, e suas intensidades são reduzidas.

De acordo com o que foi visto no Capítulo 5, a energia do estado tripleto do ligante no complexo **2** isolado (20276 cm^{-1}) foi atribuída ao pico de maior intensidade observado na Figura 6.12 A. Após o tempo de exposição, como foi dito anteriormente, este pico tem sua intensidade reduzida e a energia atribuída a este estado é de 20080 cm^{-1} .

Os espectros de emissão do híbrido d-U(600)-**2**-AA apresentam uma banda larga entre 400 e 650 nm antes da exposição (Fig. 6.12 B). Após 10 horas sob excitação na região do UV-B é observado o surgimento de uma banda de baixa intensidade entre 400 e 440 nm atribuída a emissão do híbrido. A energia do estado tripleto do ligante do complexo **2** incorporado no híbrido é de 21473 cm^{-1} . Após a exposição esta energia aumenta para 21.598 cm^{-1} .

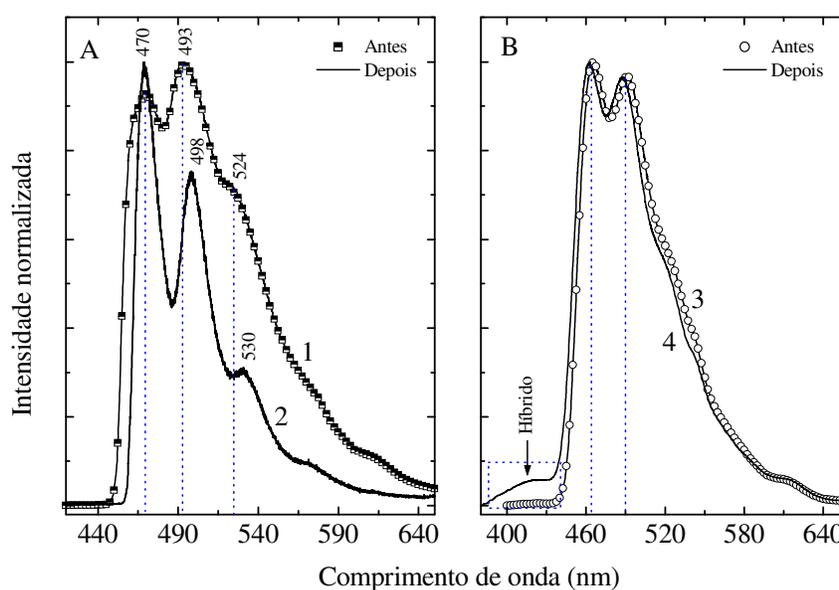


Figura 6.12. Espectros de emissão, obtidos a 13K, para o (A) complexo **2** e para o (B) híbrido d-U(600)-**2**-AA antes e após 10 horas sob excitação no UV-B. Os comprimentos de onda de excitação são: (1) 368 nm, (2) 364 nm, (3) 358 nm e (4) 336 nm.

Foi observado também que o tempo de vida do estado tripleto para o complexo **2** aumentou de 1,4 ms para 1,85 ms após a exposição sob excitação no UV-B. Para o híbrido d-U(600)-**2**-AA, o tempo de vida do estado tripleto também aumentou de 1,0 ms para 2,84 ms após exposição no UV-B.

6.4. Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

A Figura 6.13 mostra os espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo **1** antes e após 10 horas sob exposição na região do UV-A. O espectro de absorção do complexo **1**, como foi dito anteriormente, é essencialmente dominado pelas intensas bandas na região do UV que surgem de transições $\pi-\pi^*$ [148,149,150].

Nenhuma alteração nas posições destas bandas foi observada após o processo de fotodegradação. Entretanto, foi observado um aumento em toda a área espectral de absorção, em especial na intensidade do pico em 248 nm.

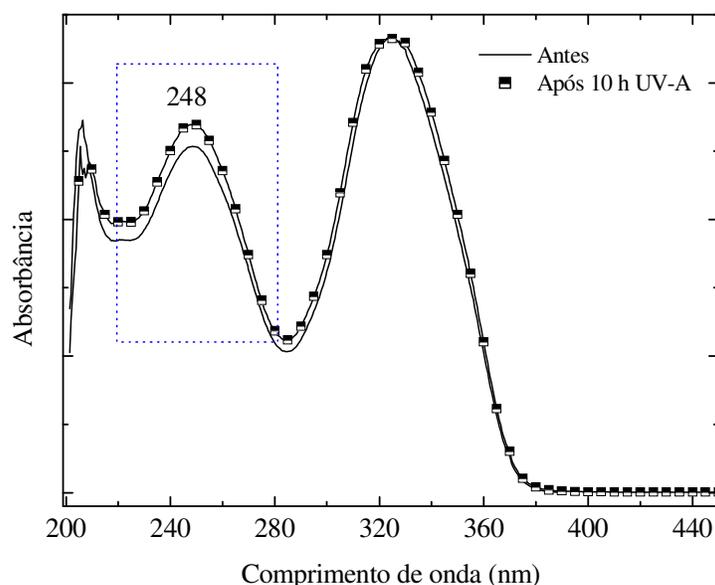


Figura 6.13. Espectros de absorção (em etanol) no UV-vis para o complexo **1** antes e após 10 horas sob exposição na região do UV-A.

6.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 6.14 mostra os espectros de infravermelho nas regiões da amida I e da amida II para o híbrido d-U(600)-**1**-2x antes e após 10 horas sob exposição no UV-B. Nota-se que os espectros são bastantes similares, entretanto, é observado um pequeníssimo aumento na intensidade da banda que aparece em 1722 cm^{-1} após 10 horas sob exposição na região do UV-B. Esta banda corresponde às estruturas menos ordenadas[40] representada na figura inserida em 6.14. Isto indica que o processo de fotodegração para o híbrido induziu a

formação de estruturas menos ordenadas apresentadas na figura inserida em 6.14. Desta forma ocorre uma redução nas estruturas mais ordenadas uréia-uréia.

Para o complexo **1**, nenhuma alteração foi observada no espectro de infravermelho após o período de exposição sob radiação no UV-B indicando que não ocorre nenhuma modificação estrutural no complexo após o processo de fotodegradação do mesmo.

Uma explicação coerente para os resultados aqui apresentados a cerca das consequências observadas após o processo de fotodegradação merece um estudo bastante minucioso com a inclusão de uma série de complexos com ligantes β -dicetonas isolados e incorporados no híbrido. A incorporação destes complexos no híbrido é para tentar elucidar a função da matriz di-ureiasil na fotostabilidade destes complexos. Aliás, este estudo faz parte de um conjunto de trabalhos futuros que se pretende realizar.

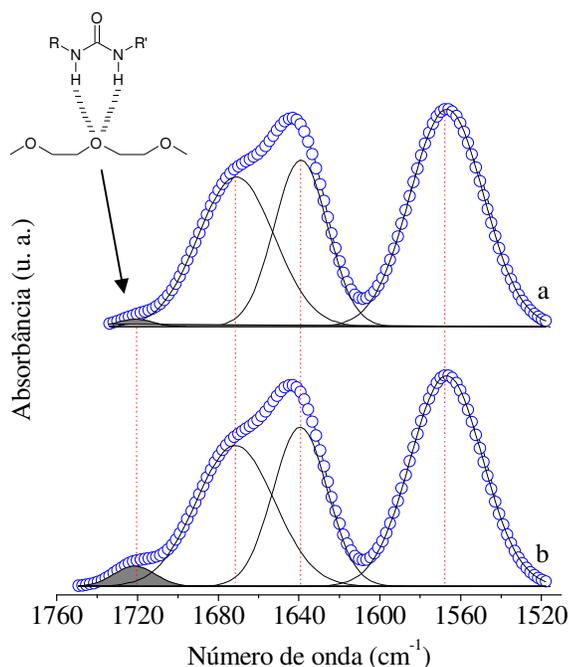


Figura 6.14. Espectros de infravermelho na região das amidas I e II para o híbrido d-U(600)-1-2x (a) antes e (b) após 10 horas sob exposição no UV-B.

Capítulo 7

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO TEÓRICO

7.1. Introdução

Neste capítulo, será apresentado o estudo do processo de transferência de energia para o complexo **1**, para o híbrido di-ureiasil (d-U(600)) e para este híbrido incorporado com o complexo **1** (d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)]). Este estudo foi realizado a partir da geometria do estado fundamental destes compostos, as quais foram calculadas pelo aluno de doutorado Ricardo Oliveira Freire que faz parte do programa de Pós-Graduação do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco. Para o complexo **1** isolado, além da geometria do estado fundamental obtida pelo modelo Sparkle/AM1[77], os cálculos foram também realizados através de sua estrutura cristalográfica. A geometria do estado fundamental para parte da cadeia do híbrido com apenas uma molécula do complexo **1** coordenada foi também calculada pelo modelo Sparkle/AM1 [77]. A geometria do estado fundamental para o híbrido d-U(600) foi calculada usando o método semi-empírico *Austin Model 1* - AM1[78] implementado no programa Mopac2002 [164]. O estudo teórico aqui apresentado, além da modelagem estrutural, inclui os parâmetros de intensidades, Ω_{λ} , taxas de transferência de energia e rendimento quântico de emissão.

7.2. Estudo teórico para o Complexo 1

A Figura 7.1 mostra a geometria do estado fundamental do complexo **1** calculada através do modelo Sparkle/AM1 [77]. A Tabela 7.1 mostra as coordenadas esféricas obtidas através da geometria calculada e por dados cristalográficos. É importante ressaltar que para a geometria de coordenação do complexo **1** calculada, os eixos das coordenadas esféricas estão centrados no íon lantanídeo.

No cálculo da geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos, o modelo Sparkle é responsável apenas pela descrição do poliedro de coordenação, enquanto, o método semi-empírico, que neste caso é o AM1,[78] fica responsável pela descrição do restante dos átomos dos ligantes. Dessa forma, considerando apenas o poliedro de

coordenação da geometria obtida pelo modelo Sparkle/AM1[77] em relação a estrutura cristalográfica, o erro médio absoluto obtido é de apenas 0,04 Å.

O espectro de absorção teórico para o complexo **1** calculado através do método INDO/S-CI[96,97] implementado no programa ZINDO[98] é apresentado na Figura 7.2 junto com o espectro experimental obtido em solução etanólica. Comparando-se o espectro experimental com o teórico na Figura 7.2 nota-se que um bom ajuste foi obtido. Entretanto, um deslocamento para o azul é observado para o espectro teórico em relação ao experimental. Este mesmo comportamento tem sido observado para outros complexos de coordenação de íons lantanídeos com ligantes orgânicos, e tem sido atribuído a efeitos de solventes, os quais não são levados em consideração nestes cálculos [1,92,165]. O espectro experimental foi obtido através de uma solução etanólica, enquanto o espectro teórico foi calculado para uma unidade molecular do complexo no vácuo.

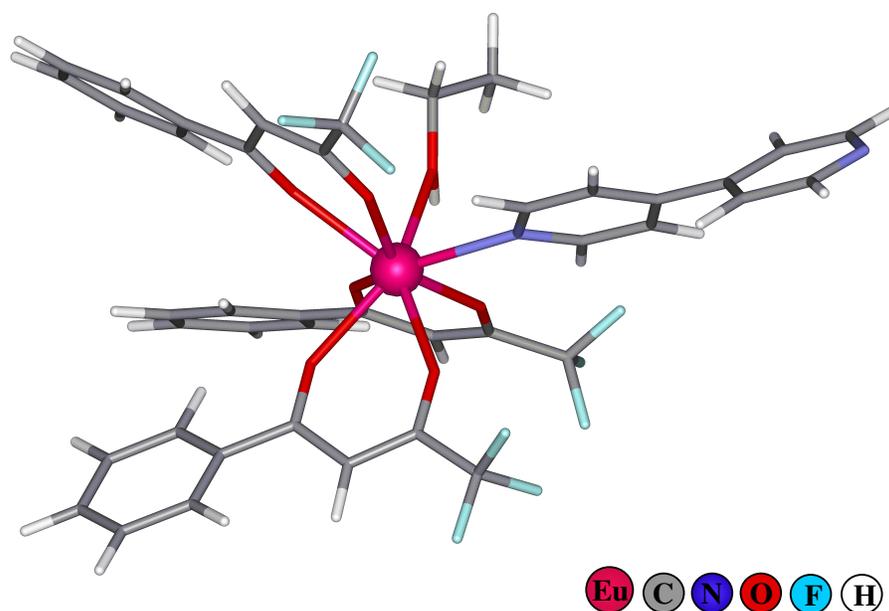


Figura 7.1. Geometria do estado fundamental do complexo **1** calculada pelo modelo Sparkle/AM1.

Tabela 7.1. Coordenadas esféricas dos nove átomos coordenados ao íon Eu^{3+} no complexo **1**, obtidas através de dados cristalográficos e da geometria otimizada pelo modelo Sparkle, entre parênteses.

Átomo	R (Å)	θ (°)	ϕ (°)
Eu^{3+}	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
N (bpy)	2,59 (2,51)	90,00 (90,77)	0,00 (2,44)
O (btfa)	2,32 (2,39)	33,90 (45,14)	60,84 (70,17)
O (btfa)	2,43 (2,39)	79,51 (82,37)	130,63 (127,43)
O (btfa)	2,42 (2,38)	48,15 (57,32)	289,47 (291,14)
O (btfa)	2,34 (2,38)	66,34 (57,65)	205,57 (216,00)
O (btfa)	2,38 (2,39)	131,43 (145,70)	291,12 (294,45)
O (btfa)	2,35 (2,39)	137,49 (135,33)	182,92 (190,23)
O (etanol)	2,44 (2,38)	122,83 (141,20)	69,01 (73,32)

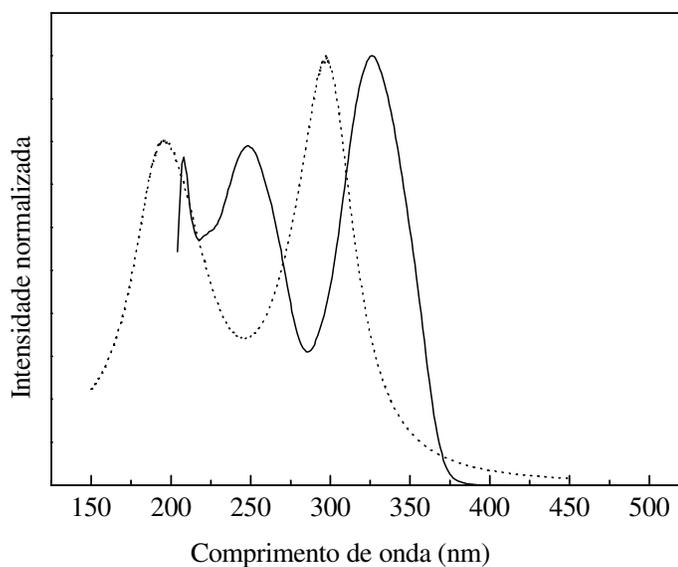


Figura 7.2. Espectros de absorção do complexo **1**, experimental, em solução etanólica, (linha sólida) e teórico (linha pontilhada) obtido através do Sparkle/AM1.

Os cálculos dos parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt, $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$, os quais contêm apenas contribuições de dipolo elétrico forçado, os parâmetros de intensidades Ω_{λ}^{tot} , que também possuem a contribuição do acoplamento dinâmico[1] e os parâmetros de intensidades que possuem apenas a contribuição por acoplamento dinâmico, $\Omega_{\lambda}^{a.d.}$, os quais

dependem das polarizabilidades dos ligantes, são obtidos através das coordenadas esféricas dos primeiros átomos vizinhos ao íon Eu^{3+} .

Para os cálculos dos Ω_{λ}^{tot} , um ajuste nos valores de fatores de carga, g , e de polarizabilidade, α , foi realizado dentro de valores físicos aceitáveis. Os valores de fatores de carga variam de 0 à valência do átomo [1]. No cálculo dos parâmetros de intensidades, $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$, as polarizabilidades dos ligantes foram consideradas nulas. Com isto, a equação (11) no capítulo 2 é reduzida apenas ao primeiro termo à esquerda, que contém apenas a contribuição por dipolo elétrico forçado. A Tabela 7.2 apresenta os valores dos fatores de carga e polarizabilidades adotadas para os cálculos dos Ω_{λ}^{tot} no complexo **1**. Os valores de Ω_{λ}^{tot} são apresentados na Tabela 7.3 junto com os valores experimentais e os valores de $\Omega_{\lambda}^{a.d.}$.

Tabela 7.2. Fatores de carga e polarizabilidades para o complexo **1**. 1 refere-se aos oxigênios do ligante bta, 2 ao oxigênio da molécula de etanol e 3 ao nitrogênio do ligante 4,4'-bipiridina.

	Fator de carga			Polarizabilidade (\AA^3)		
	$g(1)$	$g(2)$	$g(3)$	$\alpha(1)$	$\alpha(2)$	$\alpha(3)$
Estrutura cristalina	0,3	0,8	1,0	5,19	0,73	0,45
Modelo Sparkle	0,3	0,8	1,0	5,19	0,85	0,65

Tabela 7.3. Parâmetros de intensidades calculados para o complexo **1**, em unidades de 10^{-20} cm^2 .

Dados	Ω_2^{tot}	Ω_4^{tot}	$\Omega_2^{a.d.}$	$\Omega_4^{a.d.}$
Experimental	28,8	6,7		
Teórico (Estrutura cristalográfica)	11,0	4,0	10,8	4,2
Teórico (Modelo Sparkle)	26,8	2,8	26,6	3,0

De acordo com a Tabela 7.3 é possível verificar que um melhor ajuste no valor do parâmetro de intensidade Ω_2^{tot} teórico em comparação com o experimental foi obtido para a geometria otimizada através do modelo Sparkle/AM1. A grande diferença entre os valores dos parâmetros de intensidades calculados através da estrutura cristalográfica e do modelo Sparkle/AM1 pode ser atribuído ao fato de que existem pequenas diferenças nos ângulos R , θ

e ϕ (Tabela 7.1) ocasionando diferenças nos harmônicos esféricos e, conseqüentemente, tal discrepância entre estes valores.

A Figura 7.3 mostra o diagrama de níveis de energia para o complexo **1**. Este diagrama foi construído com os valores experimentais e teóricos de energias dos estados singleto e tripleto no ligante. As energias teóricas foram obtidas através do valor médio das três menores energias obtidas através do método INDO/S-CIS[96,97] implementado no programa ZINDO[98]. A energia do estado singleto experimental (30675 cm^{-1}) foi obtida através do máximo de absorção no UV-visível observado no espectro experimental do complexo **1** apresentado na Figura 7.2. A energia do estado tripleto (20276 cm^{-1}) foi obtida através do pico de maior intensidade observado no espectro de emissão do complexo **2** (Figura 5.7, Capítulo 5). As taxas de transferência e de retro-transferência de energia calculadas para o complexo **1** são apresentadas na Tabela 7.4. A contribuição multipolar para as taxas de transferência foram calculadas usando os seguintes valores teóricos de $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$ (em 10^{-20} cm^2): $\Omega_2^{d.e.} = 0,017$, $\Omega_4^{d.e.} = 0,005$ e $\Omega_6^{d.e.} = 0,039$, para a estrutura cristalográfica, e $\Omega_2^{d.e.} = 0,036$, $\Omega_4^{d.e.} = 0,007$ e $\Omega_6^{d.e.} = 0,045$ para a geometria otimizada pelo modelo Sparkle.

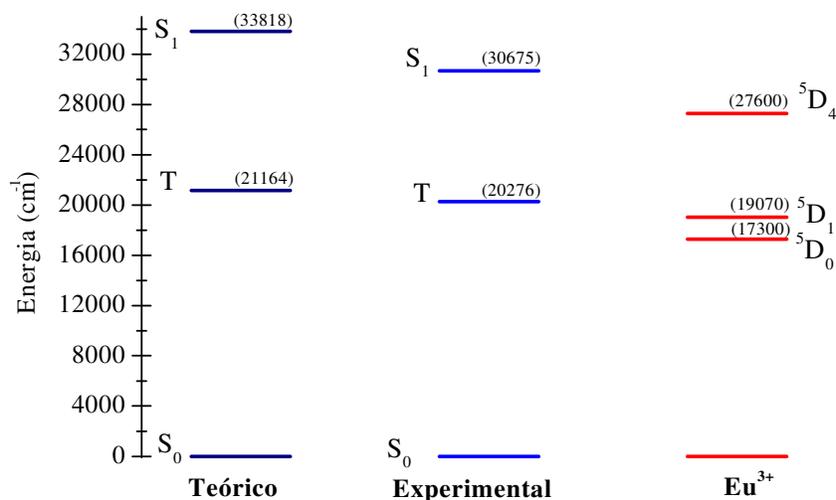


Figura 7.3. Diagrama de níveis de energia dos estados excitados do ligante e do íon Eu^{3+} no complexo **1**.

Tabela 7.4. Valores calculados de transferência de energia intramolecular e de taxa de retro-transferência no complexo **1**.

Dados	Δ (cm ⁻¹)	Níveis	Taxa de transferência (s ⁻¹)	Taxa de retro-transferência (s ⁻¹)
Estrutura cristalina	3075	S → ⁵ D ₄	7,25 × 10 ⁶	0,31 × 10 ¹
Modelo Sparkle	3075	S → ⁵ D ₄	1,36 × 10 ⁷	0,59 × 10 ¹
Estrutura cristalina	1706	T → ⁵ D ₁	2,64 × 10 ¹⁰	7,79 × 10 ⁶
Modelo Sparkle	1706	T → ⁵ D ₁	4,73 × 10 ¹⁰	1,40 × 10 ⁷
Estrutura cristalina	3576	T → ⁵ D ₀	1,21 × 10 ¹⁰	4,81 × 10 ²
Modelo Sparkle	3576	T → ⁵ D ₀	2,16 × 10 ¹⁰	8,62 × 10 ²

De acordo com o diagrama de energia (Fig. 7.3), considerando as energias experimentais, e com a Tabela 7.4 podemos inferir possíveis mecanismos de transferência de energia entre os ligantes e o íon Eu³⁺. Através do mecanismo multipolar bons candidatos para o processo de transferência de energia são os níveis ⁵D₂, ⁵L₆, ⁵G₆ e ⁵D₄, enquanto, para o mecanismo de troca um forte candidato é o nível ⁵D₁ [1]. De acordo com a Tabela 7.4, o canal mais eficiente é S₀ → S₁ → T → (⁵D₁, ⁵D₀) → ⁷F_{0,4}. Os cálculos aqui realizados indicam que a taxa de transferência de energia do ligante para o metal via estado singleto é menor do que ambos cruzamento inter-sistema S₁ → T e taxa de transferência T → (⁵D₁, ⁵D₀). As taxas de transferência de energia são maiores para o nível ⁵D₁, onde o mecanismo de troca domina.

Uma comparação entre rendimento quântico teórico e experimental à temperatura ambiente foi realizada com os dados da geometria de coordenação obtida através do modelo Sparkle/AM1 e por dados cristalográficos. Para estes cálculos foram usadas as taxas radiativa (1033 s⁻¹) e não-radiativa (1189 s⁻¹) apresentadas na Tabela 5.6, no Capítulo 5. Foram assumidos os valores de 10⁸ s⁻¹ para a taxa de cruzamento inter-sistema, 10⁵ s⁻¹ para a taxa de decaimento do estado tripleto e 10⁶ s⁻¹ para a taxa de decaimento não-radiativo, ⁵D₁ → ⁵D₀. O rendimento quântico teórico calculado a partir da geometria otimizada pelo modelo Sparkle/AM1 e da estrutura cristalográfica são similares (46%). Esse valor apresenta uma boa concordância comparado ao rendimento quântico experimental (38 ± 4%).

7.3. Estudo teórico do híbrido di-ureiasil, d-U(600)

A geometria do estado fundamental para o d-U(600) calculada através do método semiempírico AM1[78], implementado no programa Mopac2002 [164], está mostrada na Figura 7.4. O hamiltoniano semiempírico AM1 foi desenvolvido por Dewar e colaboradores em 1985[78] e vem sendo utilizado com sucesso na previsão de diversas propriedades químicas principalmente na predição estrutural de compostos orgânicos e inorgânicos.

Embora não tenha sido possível a obtenção da estrutura cristalográfica para comprovarmos a eficácia do método na determinação estrutural do d-U(600), a boa qualidade da estrutura poderá ser avaliada a partir da comparação das propriedades espectroscópicas previstas a partir da geometria AM1[78] com as propriedades medidas experimentalmente.

A otimização da geometria do di-ureiasil foi realizada considerando apenas uma cadeia orgânica-inorgânica em que os átomos de silício localizados no início e no fim da cadeia são ambos ligados a três grupos hidroxila evitando, portanto, a policondensação.

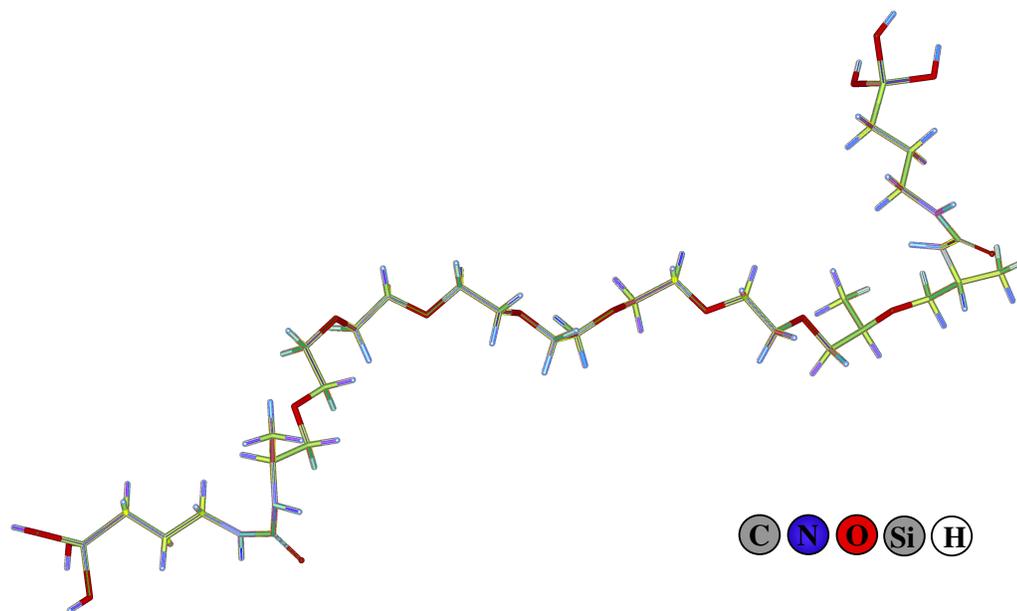


Figura 7.4. Geometria do estado fundamental do di-ureiasil calculada através do modelo semiempírico AM1.

Assim como no caso do complexo, o espectro de absorção do di-ureiasil também foi calculado a partir do método INDO/S-CIS, implementado no programa ZINDO. Os perfis dos espectros de absorção teórico e experimental são bastantes similares (Fig. 7.5). Entretanto, um deslocamento para o azul é observado para o espectro teórico em relação ao experimental.

Este mesmo efeito tem sido observado para complexos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos, como mencionados antes [1,92,164]. Porém, para o caso do híbrido não dopado, parte desse deslocamento pode ser atribuído ao fato de que os cálculos foram realizados com apenas uma parte da estrutura do híbrido [166].

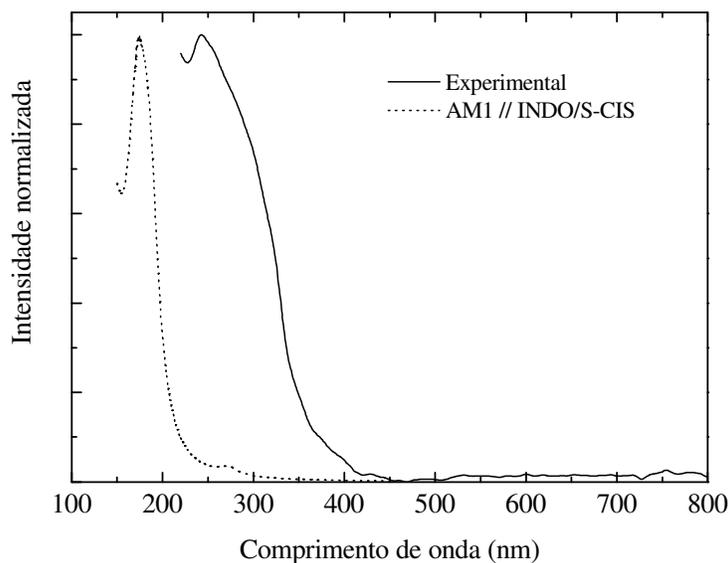


Figura 7.5. Espectros de absorção do híbrido d-U(600), experimental (linha sólida) e teórico (linha pontilhada) obtido através do método AM1.

Já foi mencionado anteriormente que a emissão apresentada pelos di-ureiasils é originada nos grupos N-H das pontes de uréia com recombinações elétron-buraco que ocorrem nos nanodomínios siliciosos [44]. O mecanismo responsável pela componente NH está associado com a transferência de próton fotoinduzida entre defeitos NH^{2+} e N^- , enquanto o mecanismo fotoluminescente subjacente à componente associada aos nanodomínios siliciosos envolve defeitos relacionados ao oxigênio, $\bullet\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv(\text{CO}_2)$ [44]. A transferência de energia nos di-ureiasils foi evidenciada experimentalmente através de estudos comparativos das propriedades de emissão de dois compostos modelos que reproduzem separadamente as duas emissões do híbrido: um reproduzindo a parte orgânica do híbrido e o outro reproduzindo o esqueleto silicioso [110]. Foi verificado que a dependência do tipo Arrhenius com a temperatura do tempo de vida relacionado aos silícios no híbrido d-U(2000) e o comportamento não-exponencial da curva de decaimento da emissão relacionada com o silício a baixos comprimentos de onda de excitação indicam a existência de transferência de energia

nos di-ureisils [110]. Neste contexto, a transferência de energia entre os estados Si e N-H foi quantitativamente estimado para o híbrido d-U(600), generalizando a idéia recentemente proposta para a transferência de energia entre estados de transferência de carga em compostos de coordenação de íons lantanídeos [109].

As taxas de transferência de energia para o híbrido d-U(600) foram obtidas através dos mecanismos de dipolo-dipolo e de troca. As energias dos estados excitados de cada emissor (Si e NH) foram determinadas através do ponto de cruzamento entre as curvas de emissão e de excitação do híbrido d-U(600) (Figura 7.6 e Tabela 7.5). O cálculo de transferência de energia via o mecanismo dipolo-dipolo tem dependência com os tempos de vida dos estados envolvidos no processo. A Tabela 7.5 apresenta também os tempos de vida radiativos dos estados excitados dos centros emissores (Si e N-H). Nos cálculos aqui realizados, o tempo de vida radiativo dos centros emissores do híbrido à temperatura ambiente foi estimado em 1×10^{-6} . Levando em consideração que os tempos de vida radiativos são longos pode-se assumir que os centros emissores do híbrido (Si e N-H) possuem características de um estado tripleto, e seus respectivos estados fundamentais são ambos singletos. Assim temos que: $G_{Si} = 3$ e $G_{NH} = 1$ [110].

Para os cálculos das taxas de transferência de energia via dipolo-dipolo, as condições estimadas para as integrais de recobrimento $\langle \phi^* | \pi^* \rangle$ e $\langle \phi | \pi \rangle$ indicam que pode-se assumir valores entre 0,01 e 0,1 [109]. Para a distância média de 5,7 Å entre os estados do híbrido (Si e N-H), foi assumido o valor de 0,01. As larguras de banda à meia-altura ($\hbar\gamma_{Si}$ e $\hbar\gamma_{NH}$) e as taxas de transferência de energia também são apresentadas na Tabela 7.5. De acordo com os resultados da Tabela 7.5 é possível observar que no híbrido d-U(600) a taxa de transferência de energia via o mecanismo dipolo-dipolo é maior do que a taxa via mecanismo de troca.

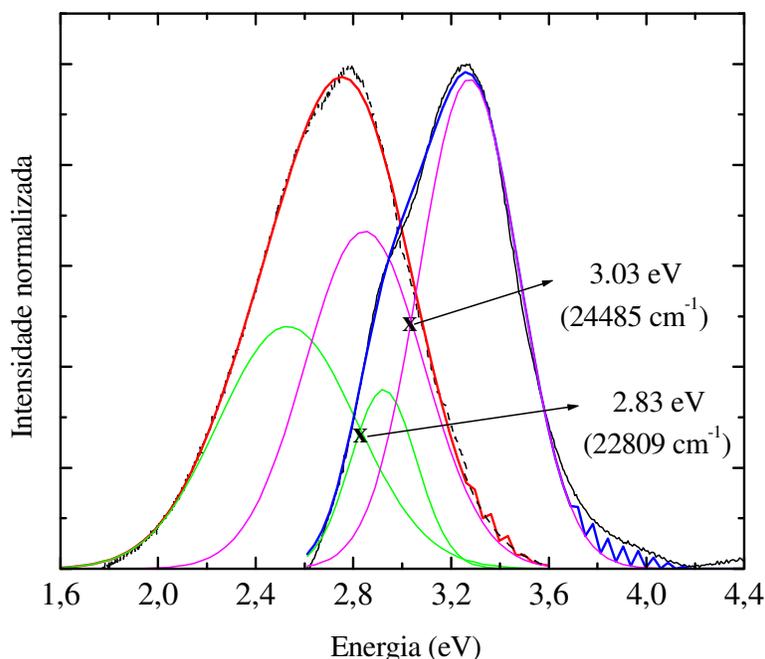


Figura 7.6. Espectros de emissão (linha vermelha, comprimento de onda de excitação de 300 nm) e de excitação (linha azul, monitorada a comprimento de onda de 490 nm) à temperatura ambiente do híbrido d-U(600). Componentes relacionadas ao oxigênio, *O–O–Si≡(CO₂), e ao grupo NH/C=O- são representadas por linhas magenta e verde, respectivamente. O ponto de cruzamento entre as curvas de emissão e de excitação determina a energia do estado excitado de cada centro emissor.

Tabela 7.5. Taxas de transferência de energia entre os níveis de defeitos relacionados ao oxigênio e ao grupo N-H através dos mecanismos de troca (W) e dipolo-dipolo (W_{D-D}) no híbrido d-U(600).

$\hbar\gamma_{Si}$ (cm ⁻¹)	3915
$\hbar\gamma_{NH}$ (cm ⁻¹)	4571
σ_{Si} (cm ⁻¹)	24485
σ_{NH} (cm ⁻¹)	22809
Δ (cm ⁻¹)	1676
τ_{Si} (s)	$3,5 \times 10^{-3}$
τ_{NH} (s)	$163,5 \times 10^{-3}$
R (cm)	$5,7 \times 10^{-8}$
W (s ⁻¹)	$3,7 \times 10^8$
W _{D-D} (s ⁻¹)	$1,3 \times 10^9$

7.4. Estudo teórico do híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)]

A geometria do estado fundamental calculada através do modelo Sparkle/AM1[77] para uma parte da estrutura do híbrido incorporando apenas uma unidade do complexo **1** é apresentada na Figura 7.7. A modelagem foi realizada nestas condições porque os cálculos teóricos são baseados apenas na primeira esfera de coordenação. Vale ressaltar que os átomos de silício localizados no início e no fim da cadeia são ambos ligados a três grupos hidroxila, evitando, portanto, a policondensação. A Tabela 7.6 mostra as coordenadas esféricas obtidas através da geometria calculada através do modelo Sparkle/AM1. É importante ressaltar que o sistema de coordenadas está centrado no íon Eu³⁺.

O espectro de absorção teórico para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)] calculado através do método INDO/S-C[96] é apresentado na Figura 7.8 junto com o espectro experimental obtido através da amostra sólida. Comparando-se o espectro experimental com o teórico na Figura 7.8 nota-se que um ajuste razoável foi obtido. Entretanto, um deslocamento para o azul foi observado para o espectro teórico. Este deslocamento pode ser atribuído ao fato de que estamos considerando apenas parte da rede híbrida di-ureiasil com apenas uma molécula do complexo **1** coordenada [166].

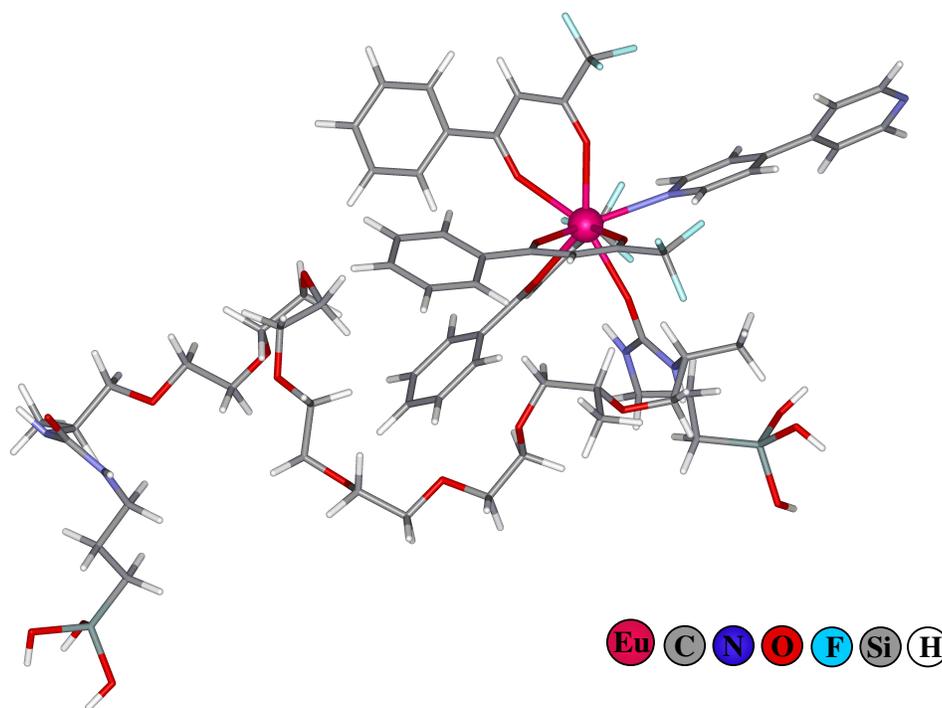


Figura 7.7. Geometria do estado fundamental para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)] calculada através do modelo Sparkle/AM1.

Tabela 7.6. Coordenadas esféricas dos nove átomos coordenados ao íon Eu^{3+} no híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)].

Átomo	R (Å)	θ (°)	ϕ (°)
Eu^{3+}	0,00	0,00	0,00
N (bpy)	2,52	69,23	9,32
O (btfa)	2,40	48,75	98,68
O (btfa)	2,39	97,83	140,92
O (btfa)	2,39	58,78	286,54
O (btfa)	2,39	54,48	210,73
O (btfa)	2,39	133,31	230,89
O (btfa)	2,40	137,41	325,37
O (híbrido)	2,35	123,16	290,54

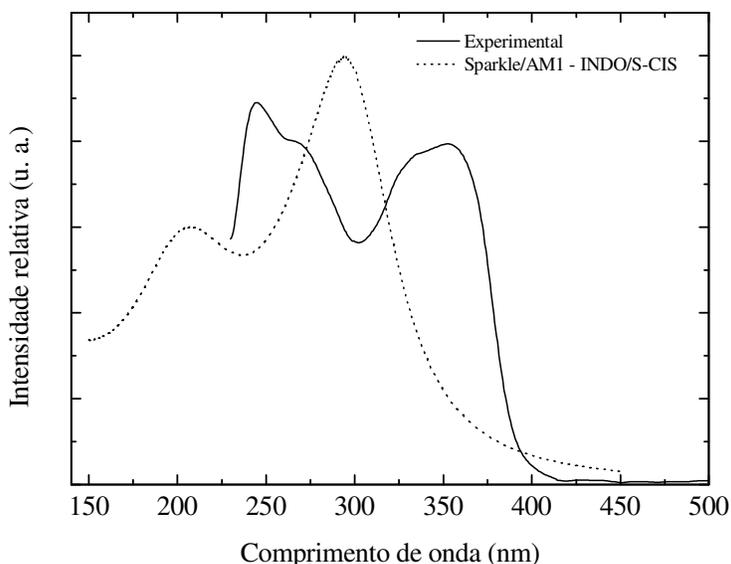


Figura 7.8. Espectros de absorção do híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)], experimental (linha sólida) e teórico (linha pontilhada) obtido através do Sparkle/AM1.

A Tabela 7.7 apresenta os parâmetros de intensidades teóricos e experimentais para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)]. Os fatores de carga e polarizabilidades são também apresentados na Tabela 7.7. Uma boa concordância foi obtida para o valor de Ω_2 teórico em comparação com o valor experimental do híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)] preparado

via hidrólise convencional (Tabela 5.6, Capítulo 5). Isto é um indicativo de que o modelo Sparkle/AM1 reproduziu bem a geometria de coordenação do híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)].

Tabela 7.7. Parâmetros de intensidades, Ω_2 , fatores de carga e polarizabilidades para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)]. 1 refere-se aos oxigênios do ligante btfa, 2 ao oxigênio da carbonila do híbrido e 3 ao nitrogênio do ligante 4,4'-bipiridina.

	Parâmetros de intensidades (10 ⁻²⁰ cm ²)		Fator de carga			Polarizabilidade (Å) ³		
	Ω_2	Ω_4	<i>g</i> (1)	<i>g</i> (2)	<i>g</i> (3)	<i>α</i> (1)	<i>α</i> (2)	<i>α</i> (3)
Experimental	24,4	6,5						
Teórico	17,7	3,0	0,3	0,8	2,1	5,19	0,70	0,45

A Figura 7.9 mostra o diagrama de níveis de energia para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)]. Este diagrama foi construído com os valores experimentais de energias dos estados excitados do híbrido di-ureiasil apresentados na Tabela 7.8 e dos estados singlete e tripleto do ligante. A energia do estado singlete experimental (28918 cm⁻¹) foi obtida através do pico de menor energia observado no espectro apresentado na Figura 7.8. A energia do estado tripleto (21473 cm⁻¹), foi obtida através do pico de maior intensidade observado no espectro de emissão do híbrido incorporando o complexo **2** (Figura 5.7, Capítulo 5).

O processo de transferência de energia em di-ureiasils incorporando compostos de Eu³⁺ tem sido qualitativamente discutido [62-65,66]. Particularmente, para o di-ureiasil incorporando triflato de európio (Eu(CF₃SO₃)₃), dois diferentes processos de transferência de energia podem ocorrer, seja por banda de transferência de carga ou transferência de energia dos centros emissores da matriz híbrida (N-H e Si) [66]. Neste caso, por se tratar de um sal, o processo de transferência de energia deve ocorrer diretamente dos centros emissores da matriz híbrida para o íon Eu³⁺. Entretanto, é bem conhecido que o processo de transferência de energia intramolecular em complexos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos se dá via estados excitados do ligante para o íon lantanídeo [84]. Para os di-ureiasils incorporando tais complexos o processo de transferência de energia poderá ocorrer via centros emissores da matriz híbrida (N-H e Si) para os ligantes, os quais posteriormente transferem energia através de seus estados excitados para o íon lantanídeo. Sabe-se que a transferência de energia é altamente dependente da distância entre os baricentros dos estados eletrônicos envolvidos

[109]. Desta forma, existe a possibilidade da transferência de energia também ocorrer diretamente dos centros emissores do híbrido para o íon Eu^{3+} .

Neste contexto, aqui serão apresentados três diferentes situações para o processo de transferência de energia no híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)]:

- (i) Transferência de energia dos centros emissores do híbrido (N-H e Si) para os estados do ligante (T e S);
- (ii) Transferência de energia dos centros emissores do híbrido (N-H e Si) diretamente para o íon Eu^{3+} ;
- (iii) Transferência de energia entre os estados excitados do ligante (T e S) e o íon Eu^{3+} .

Para os cálculos da transferência de energia dos centros emissores do híbrido para o ligante, os cálculos de transferência de energia foram realizados de acordo com o item 7.3.

A teoria desenvolvida por Malta e colaboradores[75,76] foi usada para o cálculo de transferência de energia envolvendo os estados excitados do ligante e o íon Eu^{3+} , como também para o cálculo das taxas envolvendo os centros emissores do híbrido diretamente para o íon Eu^{3+} . Uma vez que os centros emissores do híbrido possuem menor energia do que o estado singlete do ligante (Figura 7.9), as taxas de transferência de energia dos centros emissores do híbrido para o estado singlete foram calculadas multiplicando as taxas de transferência direta pelo fator de Boltzmann, $e^{-|\Delta|/kT}$, à temperatura ambiente.

De acordo com o item 7.2, os estados excitados do híbrido, Si e N-H, são considerados estados tripletos. Assim temos que para os estados excitados do híbrido temos: $G_{Si} = G_{NH} = 3$ [110]. Foi assumido também que a integral de recobrimento tem o valor de 0,01 [109].

A contribuição multipolar para as taxas de transferência de energia dos centros emissores do híbrido e dos estados excitados do ligante, ambas para o nível 5D_4 do íon Eu^{3+} foram calculadas usando os seguintes valores teóricos de $\Omega_\lambda^{d.e.}$ (em 10^{-20} cm^2): $\Omega_2^{d.e.} = 0,106$, $\Omega_4^{d.e.} = 0,018$ e $\Omega_6^{d.e.} = 0,069$. Os valores de fwhm para os estados singlete e tripleto do ligante, considerando o complexo incorporado no híbrido, usados nos cálculos foram 3250 e 4878 cm^{-1} , respectivamente.

A Tabela 7.8 apresenta as taxas de transferência e de retro-transferência de energia calculadas para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)]. Vale ressaltar que as taxas de retro-transferência só foram calculadas para a situação (iii).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7.8, a taxa de transferência de energia do estado tripleto do ligante é maior que a taxa calculada para a transferência direta do nível emissor do híbrido (N-H), ambas para o nível 5D_1 do íon Eu^{3+} ($3,75 \times 10^{10}$ e $3,25 \times$

10^9 , respectivamente). Portanto, para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)] sugere-se que o canal mais eficiente para o processo de transferência de energia seja: (S₀)_{Híbrido} → (T)_{Híbrido} → (S₀)_{Ligante} → (T)_{Ligante} → (⁵D₁, ⁵D₀) → ⁷F₀₋₄. As taxas apresentadas na Tabela 7.8 indicam que para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)] o mecanismo de troca é dominante no processo de transferência de energia neste composto.

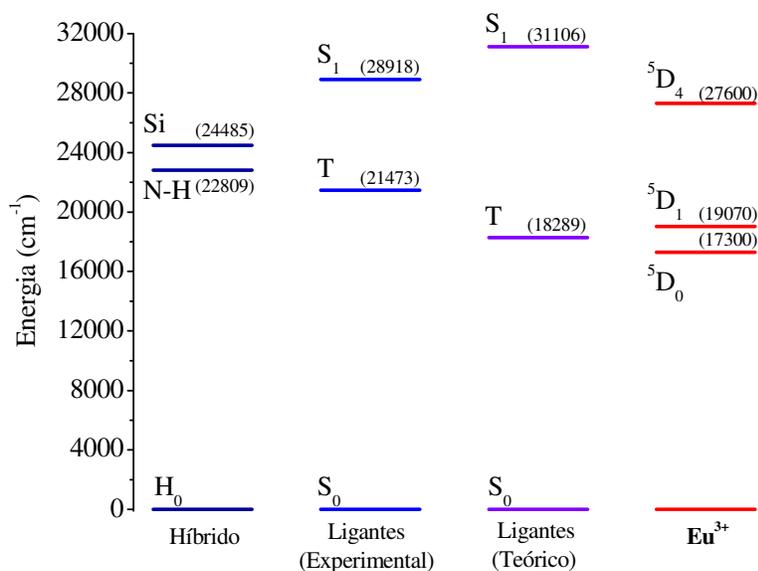


Figura 7.9. Diagrama de níveis de energia para o híbrido d-U(600)-[Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)].

Tabela 7.8. Taxas de transferência de energia e de retro-transferência de energia. O átomo de oxigênio do grupo carbonila do híbrido é considerado na primeira esfera de coordenação substituindo a molécula de etanol. O mecanismo dominante de cada caminho é apresentado.

Níveis	Δ (cm ⁻¹)	R ou R _L (Å)	Transferência (s ⁻¹)	Mecanismo
S → ⁵ D ₄ *	1318	3,70	2,41 × 10 ⁷	Multipolar
T → ⁵ D ₁ **	2403	3,70	3,75 × 10 ¹⁰	Troca
T → ⁵ D ₀ ***	4173	3,70	1,71 × 10 ¹⁰	Troca
Si → ⁵ D ₄	3115	9,03	5,23 × 10 ⁻⁴	Multipolar
Si → ⁵ D ₁	5415	9,03	6,54 × 10 ⁵	Troca
Si → ⁵ D ₀	7185	9,03	2,34 × 10 ⁵	Troca
NH → ⁵ D ₄	4791	4,44	1,38 × 10 ⁻⁴	Multipolar
NH → ⁵ D ₁	3739	4,44	3,26 × 10 ⁹	Troca
NH → ⁵ D ₀	5509	4,44	1,85 × 10 ⁹	Troca
Si → S	4433	7,88	9,23 × 10 ⁻²	Troca
Si → S	4433	7,88	4,27 × 10 ¹	Dipolo-Dipolo
Si → T	3012	7,88	1,88 × 10 ⁸	Troca
Si → T	3012	7,88	7,07 × 10 ⁴	Dipolo-Dipolo
NH → S	6109	4,32	7,76 × 10 ⁻⁵	Troca
NH → S	6109	4,32	4,92 × 10 ⁻¹	Dipolo-Dipolo
NH → T	1336	4,32	6,95 × 10 ⁸	Troca
NH → T	1336	4,32	1,07 × 10 ⁷	Dipolo-Dipolo

Taxas de retro-transferência (s⁻¹): *4,51 × 10⁴, **3,99 × 10⁵, ***3,95 × 10¹

As taxas de transferência e de retro-transferência de energia entre os estados excitados do ligante e o íon Eu³⁺ foram usadas no cálculo do rendimento quântico teórico. Também foram usadas neste cálculo as taxas radiativa (884 s⁻¹) e não-radiativa (783 s⁻¹) para o híbrido preparado via hidrólise convencional Tabela 5.6 (Cap. 5). Foram assumidos os valores de 10⁸ s⁻¹ para a taxa de cruzamento inter-sistema, 10⁵ s⁻¹ para a taxa de decaimento do estado tripleto e 10⁶ s⁻¹ para a taxa de decaimento não-radiativo, ⁵D₁ → ⁵D₀. O rendimento quântico teórico (52,5%) apresenta muito boa concordância com o valor experimental (51,0%) apresentado na Tabela 5.6, no Capítulo 5. Vale ressaltar que o rendimento quântico experimental foi obtido sob excitação em 360 nm.

Capítulo 8

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

8.1 Conclusões

- ↳ Foram sintetizados complexos inéditos de íons lantanídeos, $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Gd), os quais tiveram sua fórmula geral confirmada através de estrutura cristalográfica e análise elementar. Os dados cristalográficos indicaram a similaridade estrutural destes complexos, ambos com geometria de coordenação próxima de um antiprisma quadrado distorcido.
- ↳ Novos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos foram obtidos com a incorporação dos complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2** no híbrido di-ureiasil através do método sol-gel de hidrólise convencional, solvólise de ácido acético e pela primeira vez usando HCl de concentrações 1,0, 1,5 e 2,0 mol/L como catalisador. Esta última rota de síntese mencionada foi também usada na preparação de matrizes não dopadas.
- ↳ Os dados de difração de raios-X revelaram que todos os híbridos aqui preparados, não dopados ou incorporados com os complexos de íons lantanídeos, são amorfos. Os dados de raios-X, de infravermelho e de RMN MAS de ^{13}C também revelaram que os híbridos não dopados preparados com HCl são estruturalmente similares aqueles preparados via hidrólise convencional ou solvólise de ácido acético.
- ↳ A análise detalhada das regiões das amidas I e II via espectroscopia de absorção na região do infravermelho para os híbridos incorporados com os complexos **1**, **2**, **3**, **TP1** e **TP2** sugeriu a existência de interação entre a carbonila do híbrido e a primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo.
- ↳ Um aumento no valor do rendimento quântico de emissão experimental dos híbridos d-U(600)-1-AA, d-U(600)-1-AA, d-U(600)-1-2x e d-U(600)-1-1.5M (49,2%, 51%, 55,4% e 52%, respectivamente) em relação ao complexo **1** (37,8%) sugere que o nível emissor $^5\text{D}_0$ é menos desativado por um canal não-radiativo na matriz híbrida d-

- U(600). Foi também observada uma redução de mais de 1/3 da taxa não-radiativa para os híbridos d-U(600)-**1**-AA e d-U(600)-**1**, d-U(600)-**1**-2x e d-U(600)-**1**-1.5M e um aumento no tempo de vida da luminescência e eficiência quântica em comparação com o complexo **1** isolado corroborando a substituição da molécula de etanol na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} pela carbonila do híbrido.
- ↳ A diminuição da taxa não-radiativa e o aumento no tempo de vida da luminescência e eficiência quântica para o híbrido d-U(600)-**TP1**-AA (cerca de 50%) em relação ao complexo **TP1** isolado, sugerem a substituição de pelo menos 1 molécula de água da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} pelo átomo de oxigênio da carbonila do híbrido.
 - ↳ Para os híbridos d-U(600)-**TP2**-AA e d-U(600)-**TP2**-AA foi possível identificar por RMN MAS de ^{31}P ao incorporar o complexo **TP2** no di-ureiasil ao menos um ligante TOPO sai da primeira esfera de coordenação, favorecendo portanto interação entre o grupo carbonila do híbrido com a primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} .
 - ↳ A diferença de cerca de 22% observada entre os valores de taxa não-radiativa, tempo de vida da luminescência e eficiência quântica para os híbridos d-U(600)-**TP2**-AA e d-U(600)-**TP2** indicam que as rotas de síntese afetaram um pouco as propriedades espectroscópicas do complexo **TP2**.
 - ↳ Os altos valores obtidos para os parâmetros de intensidades Ω_2 (entre $19 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para os complexos de Eu^{3+} e para os híbridos sugerem que o mecanismo de acoplamento dinâmico é totalmente operativo nestes compostos.
 - ↳ A baixa intensidade de emissão da banda larga do di-ureiasil observada nos espectros de emissão dos híbridos incorporados com os complexos de európio e de térbio sugere a presença de um efetivo canal de transferência de energia entre os centros emissores dos híbridos e os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .
 - ↳ Os híbridos incorporados com o complexo **3** preparados com HCl apresentaram, em geral, maior tempo de vida da luminescência e rendimento quântico de emissão em comparação com o daquele preparado via hidrólise convencional. Os híbridos não

- dopados preparados com HCl apresentaram um aumento no rendimento quântico de emissão de cerca de 30-35% em relação aquele preparado via hidrólise convencional. Assim demonstrou-se que o método sol-gel usando HCl como catalisador, concentrações 1,0, 1,5 e 2,0 mol/L, para preparar estes materiais é bastante promissor tendo em conta as significativas melhoras nas propriedades luminescentes destes materiais
- ↳ O estudo da fotoestabilidade realizado revelou que foi possível reduzir em quase 100% o processo de fotodegradação do complexo **1** através de sua incorporação na matriz di-ureiasil sob exposição no UV-A. Os híbridos d-U(600)-**1**-AA, d-U(600)-**1** e d-U(600)-**1**-2x são praticamente 100% fotoestáveis sob exposição no UV-A, o mesmo não acontece com o complexo **1** isolado. Por outro lado, sob excitação no UV-B e UV-C, ocorre fotodegradação nesses híbridos. Neste caso, a supressão da luminescência é um processo irreversível, levando a um efeito de memória e, portanto, sugerindo esses híbridos, como materiais com potencial para aplicação como dosímetros para as regiões UV-B e UV-C.
- ↳ A explicação para as consequências decorrentes do processo de fotodegradação nos compostos aqui estudados ainda não é clara. Mas do estudo aqui realizado pôde-se observar, por exemplo, que: 1) para o complexo **2** isolado e incorporado no híbrido ocorreu um aumento no tempo de vida do estado tripleto após exposição no UV-B; 2) no híbrido d-U(600)-**1**-2x as bandas de emissão e de excitação do híbrido foram deslocadas para o azul após exposição no UV-B; 3) os dados de espectroscopia de infravermelho mostraram que para o híbrido d-U(600)-**1**-2x ocorreu um pequeno aumento nos tipos de estruturas menos ordenadas uréia-poliéter após a exposição no UV-B.
- ↳ Uma boa concordância foi obtida entre o rendimento quântico de emissão experimental (38%) e o teórico obtido a partir dos dados cristalográficos e do modelo Sparkle (ambos 46%). Para o di-ureiasil incorporando o complexo **1** também foi obtido uma boa concordância entre o rendimento quântico teórico (52,5%) e o valor experimental (51,0%).

↪ O estudo da transferência de energia aqui realizado permitiu concluir que para o complexo **1**, o canal mais eficiente de transferência de energia é $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T \rightarrow ({}^5D_1, {}^5D_0) \rightarrow {}^7F_{0-6}$, onde o mecanismo de troca domina e as taxas de transferência de energia são maiores para os níveis 5D_1 e 5D_0 . Para o di-ureiasil incorporando este complexo, as taxas de transferência de energia do ligante para o íon Eu^{3+} é maior do que o valor estimado para a transferência direta dos centros emissores do híbrido, 4×10^{10} e $3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, respectivamente para o nível 5D_1 . O mais eficiente canal para este híbrido é $(S_0)_{\text{Híbrido}} \rightarrow (T)_{\text{Híbrido}} \rightarrow (T)_{\text{Ligante}} \rightarrow ({}^5D_1, {}^5D_0) \rightarrow {}^7F_{0-6}$. Para este composto o mecanismo de troca também domina e as taxas de transferência de energia são maiores para os níveis 5D_1 e 5D_0 . Para o di-ureiasil não dopado a taxa de transferência de energia via o mecanismo dipolo-dipolo ($1,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) é maior do que a taxa via mecanismo de troca ($3,7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$).

8.2. Perspectivas

- ↳ Incorporar complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com outros ligantes tipo β -dicetonas no di-ureiasil e estudar a fotoestabilidade destes compostos de forma minuciosa. Este estudo deve ser realizado de forma que se consiga uma explicação plausível para a função da matriz di-ureiasil na fotostabilidade de complexos com ligantes tipo β -dicetonas.
- ↳ Aplicar a teoria desenvolvida por Malta e colaboradores[75,76] para estudar processos de transferência de energia em outros sistemas de di-ureiasils incorporados com outros complexos de Eu^{3+} .
- ↳ Investigar em detalhes o aumento no rendimento quântico de emissão dos híbridos aqui preparados com HCl (1,0, 1,5 e 2,0 mol/L). Pode-se sugerir que com estas concentrações de ácido usadas nas sínteses, o HCl além de funcionar como catalisador, possa estar influenciando a transferência de próton fotoinduzida entre os defeitos NH^{3+} e N^- . Isto é apenas uma sugestão, que pode ser explorada, por exemplo, verificando se o rendimento quântico de emissão aumenta sob excitação apenas na região do NH.
- ↳ Estudar, em detalhe, a morfologia e as propriedades mecânicas dos di-ureiasils aqui preparados com HCl (pode-se ainda incluir neste estudo os híbridos d-U(900) e d-U(2000), os quais seriam também preparados usando HCl com concentrações entre 0,01 e 2,0 mol/L como catalisador) e determinar o papel do HCl na relação estrutura-propriedades fotoluminescentes.
- ↳ Estudar experimentalmente e teoricamente as propriedades espectroscópicas dos complexos apresentados nos anexos I e II. O complexo apresentado no anexo II é bastante interessante para ser incorporado no híbrido di-ureiasil porque ele possui duas moléculas de metanol e três ligantes btfa coordenados ao íon Eu^{3+} . Existe ainda nesta estrutura uma molécula com anéis piridínicos, mas que não se encontra na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . O complexo estabelece pontes de hidrogênio com outro complexo vizinho formando unidades diméricas através das moléculas de metanol coordenadas com a molécula de anéis piridínicos. Neste caso, existe a

possibilidade de pelo menos uma destas moléculas de metanol ser substituída pela carbonila do híbrido ou pelo átomo de oxigênio tipo éter da cadeia poliéter, deixando portanto a molécula com os anéis piridínicos livre no híbrido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. F. de Sá, O. L. Malta, C. De Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.
- [2] Z. Ye, M. Tan, G. Wang, J. Yuan, *Talanta*, **2005**, *65*, 206.
- [3] R. Reyes, M. Cremona, E. E. S. Teotônio, H. F. Brito, O. L. Malta *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 54.
- [4] R. Reyes, M. Cremona, E. E. S. Teotônio, H. F. Brito, O. L. Malta, *Thin Solid Films* **2004**, *469*, 59.
- [5] W. G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, P. P. Lima, S. Alves Jr., O. L. Malta, *Thin Solid Films*, 2006, *494*, 23.
- [6] C. G. Gameiro, E. F. da Silva Jr., S. Alves Jr., G. F. de Sá, P. A. Santa-Cruz, *Material Sci. Forum* **1999**, *315-317*, 249.
- [7] C. G. Gameiro, E. F. da Silva Jr., S. Alves Jr., G. F. de Sá, P. A. Santa-Cruz, *J. Alloys Comp.* **2001**, *323-324*, 820.
- [8] J.-C. Bünzli, em: G. R. Choppin, J.-C. Bünzli (Eds.), *Lanthanide Probes in Life, Medical and Environmental Sciences*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [9] J. Yu, L. Zhou, H. Zhang, Y. Zheng, H. Li, R. Deng, Z. Peng, Z. Li, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1611.
- [10] M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. E. S. Teotonito, O. L. Malta, *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 189.
- [11] E. E. S. Teotonito, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, C. A. Koidara, O. L. Malta, *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 913.
- [12] F. R. G. e Silva, J. F. S. Menezes, G. B. Rocha, S. Alves Jr., H. F. Brito, R. L. Longo, O. L. Malta, *J. Alloys Comp.* **2000**, *303*, 364.
- [13] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. e Silva, C. D. Donegá, S. Alves Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 233.
- [14] H. F. Brito, O. L. Malta, J. F. S. Menezes, *J. Alloys Comp.* **2000**, *303*, 336.
- [15] L. D. Carlos, C. De Mello Donegá, R. Q. Albuquerque, S. Alves Jr., J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1037.
- [16] C. G. Gameiro, C. A. Achete, R. A. Simão, E. F. da Silva Jr., P. A. Santa-Cruz, *J. Alloys Comp.* **2002**, *344*, 385.
- [17] P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. Van Deun, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Chem. Commun.* **2005**, *34*, 4354.

- [18] M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A.P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1349.
- [19] V. Bekiari, P. Lianos, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1603.
- [20] C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 35.
- [21] C. Sanchez, B. Lebeau, em *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, D. A. Loy, Eds., *Mater. Res. Soc. Bull.* **2001**, *26*, 377.
- [22] H. R. Li, J. Lin, H. J. Zhang, L. S. Fu, Q. G. Meng, S. B. Wang, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3651.
- [23] M. C. Gonçalves, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, D. Ostrovskii, J. Rocha, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2530.
- [24] A-C. Franville, R. Mahiou, D. Zambon, J-C. Cousseins, *Sol. State Sci.* **2001**, *3*, 211.
- [25] F. A. Dias Filho, S. J. L. Ribeiro, R. R. Gonçalves, Y. Messaddeq, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, J. Rocha, *J. Alloys Comp.* **2004**, *374*, 74.
- [26] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, M. C. Gonçalves, V. de Zea Bermudez, *J. Alloys Comp.* **2004**, *374*, 50.
- [27] V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, S. Lavoryk, M. C. Gonçalves, L. D. Carlos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 649.
- [28] V. Bekiari, P. Lianos, U. L. Stangar, B. Orel, P. Judeinstein, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3095.
- [29] R. Moleski, E. Stathatos, V. Bekiari, P. Lianos, *Thin Solid Films*, **2002**, *416*, 279.
- [30] Qian-Ming Wang, B. Yan, *Inorg. Chem. Comm.* **2004**, *7*, 747.
- [31] B. Yan, Li-Min Zhao, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 795.
- [32] W. Chen, G. Li, T. O. Malmm, Y. Hvang, R. Wallenberg, H. Han, Z. Wang, J. O. Bovin, *J. Lumin.* **2000**, *91*, 139.
- [33] R. F. Farias, S. Alves Jr, M. F. Belian, G. F. de Sá, *Opt. Mater.* **2002**, *18*, 431.
- [34] W. H. Green, K. P. Le, J. Grey, T. T. Au, M. J. Sailor, *Science*, **1997**, *276*, 1826.
- [35] V. De Zea Bermudez, L. D. Carlos, M. C. Duarte, M. M. Silva, C. J. Silva, M. J. Smith, M. Assunção, L. Alcácer, *J. Alloys Comp.* **1998**, *275*, 21.
- [36] L. D. Carlos, V. De Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. Marques, M. Assunção, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 581.
- [37] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, I. Orion, V. de Zea Bermudez, J. Rocha, *J. Lumin.* **2000**, *87-89*, 702.
- [38] L. D. Carlos, V. Zea Bermudez, M. M. Silva, M. C. Duarte, C. J. R. Silva, M. J. Smith, M. Assunção, L. Alcácer, em *Physics and Chemistry of Luminescent Materials VI*, editado

por Ronda, C; e Welker, T.; The Electrochemical Society, Proceedings Series, San Francisco, 1998, Vol. 97-29, p.352.

[39] S. J. L. Ribeiro, K. Dahmouche, C. A. Ribeiro, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1998**, *13*, 427.

[40] V. Zea Bermudez, L. D. Carlos, L. D. Alcácer, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 569.

[41] L. D. Carlos, V. Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, *247*, 203.

[42] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. Zea Bermudez, C. Molina, L. A. Bueno, S. J. L. Ribeiro, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 10042.

[43] L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. Sá Ferreira, V. Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 594.

[44] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, R. N. Pereira, M. Assunção, V. de Zea Bermudez, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 14924.

[45] R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, *Thin Solid Films*, **1999**, *343-344*, 476.

[46] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. De Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 111.

[47] M. M. Silva, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, M. J. Smith, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1467.

[48] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 1555.

[49] M. C. Gonçalves, N. J. O. Silva, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, K. Dahmouche, C. V. Santilli, D. Ostrovskii, I. C. Correia Vilela, A. F. Craievich, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20093.

[50] R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, C. Molina, K. Dahmouche, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *J. Sol-Gel Sci. Tec.* **2003**, *26*, 315.

[51] S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, M. J. Smith, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2551.

[52] S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, A. P. Passos de Almeida, M. J. Smith, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2421.

[53] V. De Zea Bermudez, S. M. Gomes Correia, M. M. Silva, S. Barros, M. J. Smith, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, C. Molina, S. J. L. Ribeiro, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2003**, *26*, 375.

[54] V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, C. Molina, K. Dahmouche, S. J. L. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 3378.

- [55] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, M. J. Smith, E. Morales, L. D. Carlos, J. Rocha, *Sol. State Ionics* **2005**, *176*, 1591.
- [56] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudeza, D. Ostrovskii, L. D. Carlos, *Sol. State Ionics* **2005**, *176*, 1601.
- [57] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L. D. Carlos, *Vib. Spectrosc.* **2005**, *40*, 278.
- [58] V. Bekiari, P. Lianos, P. Judeinstein, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 310.
- [59] D. C. Oliveira, Y. Messaddeq, K. Dahmouche, S. J. L. Ribeiro, R. R. Gonçalves, A. Vesperini, D. Gindre, J. -M. Nunzi, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2006**, *40*, 359.
- [60] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, J. P. Rainho, V. de Zéa Bermudez, *Adv. Func. Mater.* **2002**, *12*, 1.
- [61] C. Molina, K. Dahmouche, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, M. A. P. Silva, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, *J. Lumin.* **2003**, *104*, 93.
- [62] L. S. Fu, R. A. Sá Ferreira, N. J. O. Silva, A. J. Fernandes, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3117.
- [63] P. P. Lima, R. A. Sá Ferreira, R. O. Freire, F. A. Almeida Paz, L. Fu, S. Alves Jr., L. D. Carlos, O. L. Malta, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 735.
- [64] P. P. Lima, S. A. Júnior, O. L. Malta, L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, R. Pavithran, M. L. P. Reddy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *19*, 3923.
- [65] L. Fu, R. A. Sá Ferreira, S. S. Nobre, Luís D. Carlos, J. Rocha, **2007**, *J. Lumin.* 122-123, 265.
- [66] R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, R. R. Gonçalves, S. J. L. Ribeiro, V. de Zea Bermudez, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2991.
- [67] V. Bekiari, P. Lianos, *Langmuir*, **1998**, *14*, 3459.
- [68] V. Bekiari, P. Lianos, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3777.
- [69] E. Stathatos, P. Lianos, U. Lavrencic-Stangar, B. Orel, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 354.
- [70] T. Brankova, V. Bekiari, P. Lianos, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1855.
- [71] E. Stathatos, P. Lianos, B. Orel, A. S. Vuk, R. Jese, *Langmuir*, **2003**, *19*, 7587.
- [72] L. S. Fu, R. A. Sá Ferreira, N. J. O. Silva, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, J. Rocha, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1507.
- [73] V. H.V. Sarmiento, K. Dahmouche, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *J. Non-Cryst. Solids*, **2002**, *304*, 134.
- [74] V. I. Boev, A. Soloviev, C. J. R. Silva, M. J. M. Gomes, D. J. Barber, *J Sol-Gel Sci Techn*, **2007**, *41*, 223.

- [75] O. L. Malta, *J. Lumin.* **1997**, *71*, 229.
- [76] O. L. Malta, F. R. Gonçalves e Silva, *Spectrochimica Acta A* **1998**, *54*, 1593.
- [77] R. O. Freire, G. B. Rocha, A. M. Simas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3299.
- [78] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [79] G. E. Buono-Core, H. Li, B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 55.
- [80] T. S. Martins, P. C. Isolani, *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 111.
- [81] J. G. Sole, L. E. Bausá, D. Jaque em *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.
- [82] J. R. F. Freitas, *A Nova Química - Instituto Brasileiro de Difusão Cultural S.A.*, São Paulo, **1960**.
- [83] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1990.
- [84] Weissman S. I., *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
- [85] A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., A. M. Simas, G. F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 349.
- [86] W. M. Faustino, G. B. Rocha, F. R. Gonçalves e Silva, O. M. Malta, G. F. de Sá, A. M. Simas, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2000**, *527*, 245.
- [87] N. B. da Costa Jr., R. O. Freire, M. A. C. dos Santos, M. E. Mesquita, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2001**, *545*, 131.
- [88] O. L. Malta, J. Legendziewicz, E. Huskowska, I. Turowska-Tyrk, R. Q. Albuquerque, C. de Mello Donegá, F. R. G. e Silva, *J. Alloys Comp.* **2001**, *323*, 654.
- [89] M. E. de Mesquita, S. Alves Jr., N. B. C. Júnior, R. O. Freire, F. R. G. e Silva, G. F. de Sá, *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 183.
- [90] S. P. Vila-Nova, G. A. L. Pereira, R. Q. Albuquerque, G. Mathis, H. Bazin, H. Autiero, G. F. de Sá, S. Alves Jr., *J. Lumin.* **2004**, *109*, 173.
- [91] M. E. de Mesquita, F. R. G. e Silva, R. Q. Albuquerque, R. O. Freire, E. C. da Conceição, J. E. C. da Silva, N. B. C. Júnior, G. F. de Sá, *J. Alloys Comp.* **2004**, *366*, 124.
- [92] M. E. de Mesquita, S. Alves Jr., F. R. G. e Silva, M. A. Couto dos Santos, R. O. Freire, N. B. C. Júnior, G. F. de Sá, *J. Alloys Comp.* **2004**, *374*, 320.
- [93] A. V. de Andrade, N. B. da Costa Jr., R. L. Longo, O. L. Malta, A. M. Simas, G. F. de Sá, *Química Nova*, **1998**, *21(1)*, 51.
- [94] G. B. Rocha, R. O. Freire, N. B. C. Júnior, G. F. de Sá, A.M. Simas, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2346.
- [95] J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *32*, 11.

- [96] J. E. Ridley, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, **1976**, 42, 223.
- [97] M. C. Zerner, G. K. Loew, R. F. Kirchner, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 589.
- [98] M. C. Zerner, ZINDO Manula, QTP, University of Florida, Gainesville, FL, **1990**.
- [99] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Argonne National Laboratory.
- [100] The Theory of Atomic Spectra, E. U. Condon and G. H. Shortley, Cambridge University Press, **1935**.
- [101] Operator Techniques in atomic Spectroscopy, B. R. Judd, Mc Graw Hill, **1963**.
- [102] Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations, C. W. Nielsen and G. F. Koster, M. I. T. Press, Cambridge, **1964**.
- [103] R. D. Peacock, *Struct. Bond.* **1975**, 22, 83.
- [104] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F. S. Farias Jr., A.V. M. de Andrade, *J. Lumin.* **1997**, 75, 255.
- [105] W. T. Carnall, H. Crosswhite, *Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory.
- [106] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher, *J. Phys. Chem. Solids*, **1991**, 52, 587.
- [107] O.L. Malta, M.A. Couto dos Santos, L.C. Thompson, N.K. Ito, *J. Lumin.* **1996**, 69, 77.
- [108] O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 88, 353.
- [109] W. M. Faustino, O. L. Malta, G. F. de Sá, *J. Chem. Phys.* **2005**, 112, 054109.
- [110] S. S. Nobre, P. P. Lima, L. Mafra, R. A. Sá Ferreira, R. O. Freire, L. Fu, U. Pischel, V. de Zea Bermudez, O. L. Malta, L. D. Carlos, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 3275.
- [111] E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, L. C. Thompson, V. G. Young, O. L. Malta, *J. Molec. Struc.* **2005**, 751, 85.
- [112] E. Niyama, H. F. Brito, M. Cremona, E. E. S. Teotonio, R. Reyes, G. E. S. Brito, M. C. F. C. Felinto, *Spectrochim. Acta Part A* **2005**, 61, 2643.
- [113] A-S Chauvin, F. Gumy, I. Matsubayashi, Y. Hasegawa, J-C G. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2, 473.
- [114] S. T. Frey, M. Lian Gong, W. Dew. Horrocks Jr. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3229.
- [115] C. de Mello Donegá, S. Alves Jr., G. F. de Sá, *J. Alloys Comp.* **1997**, 250, 422.
- [116] S. Alves Jr., F. V. de Almeida, G. F. de Sá, C. de Mello Donegá, *J. Lumin.* **1997**, 72-73, 478.

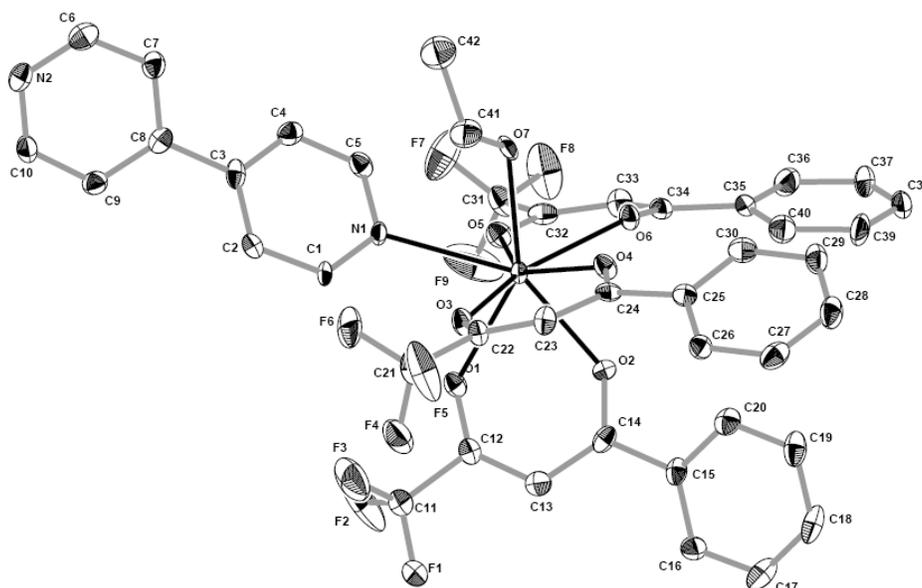
- [117] R. Pavithran, M. L. P. Reddy, S. A. Júnior, R. O. Freire, G. B. Rocha, P. P. Lima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *20*, 4129.
- [118] G. Schottner, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3422.
- [119] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
- [120] B. J. Scott, G. Wirnsberger, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3140.
- [121] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- [122] R. S. Hiratsuka, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *Química Nova*, **1995**, *18*, 171.
- [123] N. M. José, L. A. Sanchez, *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 281.
- [124] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudes, em *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, ed. Guido Kickelbick, Eds. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Chapter 9, 2007, 337.
- [125] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *87*, 185.
- [126] W. M. de Azevedo, D. J. Brondani, *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, *296*, 224.
- [127] C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1994**, *2*, 161.
- [128] J. Lin, K. Baerner, *Mater. Lett.* **2000**, *46*, 86.
- [129] M. Armand, C. J. Poinignon, J.-Y. Sanchez, V. De Zea Bermudez, U.S. Pat. 5,283,310, **1994**.
- [130] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615.
- [131] SMART, *Bruker Molecular Analysis Research Tool v 5.054* © **1997-98**, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
- [132] SAINTPlus, *Data Reduction and Correction Program v. 6.01* © **1997-98**, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
- [133] G. M. Sheldrick, *SADABS v.2.01*, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program **1998**, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
- [134] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen **1997**.
- [135] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen **1997**.
- [136] F. H. Allen, *Acta Cryst. B*, **2002**, *58*, 380.
- [137] F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Cryst. B* **2002**, *58*, 407.
- [138] S. L. Ma, W. X. Zhu, G. H. Huang, D. Q. Yuan, X. Yan, *J. Mol. Struct.* **2003**, *646*, 89.
- [139] A. T. Baker, A. M. Hamer, S. E. Livingstone, *Transit. Met. Chem.* **1984**, *9*, 423.
- [140] C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1409.

- [141] G. Valle, G. Casotto, P. L. Zanonato, B. Zarli, *Polyhedron*, **1986**, 5, 2093.
- [142] H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sá, N. K. Ito, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3542.
- [143] L. V. Azároff, “*Elements of X-ray Crystallography*”, McGraw Hill Co., International Student Edition, New York, cap. 6, p. 86.
- [144] L. Zheng, X. Fang, K. Lii, H. Song, X. Xin, H. Fun, K. Chinnakali, I. Razak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2311.
- [145] K. Dahmouche, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, C. V. Santilli, A. F. Craievich, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3249.
- [146] N. J. O. Silva, V. S. Amaral, V. de Zea Bermudez, S. C. Nunes, D. Ostrovskii, J. Rocha, L. D. Carlos, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 484.
- [147] PeakFit é um produto de Jandel Corporation, 2591 Rerner Boulevard, San Rafael, CA 94901, USA.
- [148] N. Sabbatini, M. Guardigli, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 201.
- [149] C. Galaup, M. C. Carrié, P. Tisnès, C. Picard, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2165.
- [150] S. A. Júnior, Estudo Espectroscópico de Complexos Mistos de β -dicetonas com Íons Lantanídeos (III). Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Unniversidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, **1998**.
- [151] M. R. A. S. F. André, Estrutura e luminescência de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por iões lantanídeos. Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, **2002**.
- [152] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, em *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, ed. H. S. Nalwa, Eds., American Scientific Publishers, Morth Lewis Way, California, Vol. 1, Chapter 9, 2004, 353.
- [153] F. A. Dias Filho, L. D. Carlos, Y. Messadeq, S. J. L. Ribeiro, *Langmuir* **2005**, 21, 1776.
- [154] D. F. Parra, A. Mucciolo, H. F. Brito, *J. Applied Pol. Sci.* **2004**, 94, 865.
- [155] R. Reisfeld, C. K. “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*”, North-Holland, Amsterdam, **1987**.
- [156] W. De W. Horrocks Jr., D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 17, 101.
- [157] W. De W. Horrocks Jr., D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 384.
- [158] R. M. Supkowski, W. DeW. Horrocks, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 44.
- [159] A. Bril, W. De Jager-Vennis, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 396.
- [160] A. Bril, W. De Jager-Vennis, *J. Res. Nat. Bureau Stand.* **1976**, 80A, 401.

- [161] W. De Jager-Vennis, A. Bril, *Philips J. Res.* **1978**, 33, 124.
- [162] C. G. Gameiro, S. Alves Jr., E. F. da Silva Jr., C. A. Achete, R. A. Simão, P. A. Santa-Cruz, *Mater. Charac.* **2003**, 50, 109.
- [163] H. F. Brito, G. K. Liu, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 4334.
- [164] J. J. P. Stewart, *MOPAC 2002*; Fujitsu Limited: Tokyo, Japan, **1999**.
- [165] C. C. C. Bejan, G. B. Rocha, R. Q. Albuquerque, F. W. J. Demnitz, G. F. de Sá, S. Alves Jr., *J. Lumin.* **2005**, 113, 79.
- [166] H. J. Batista, R. L. Longo, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, 90, 924.

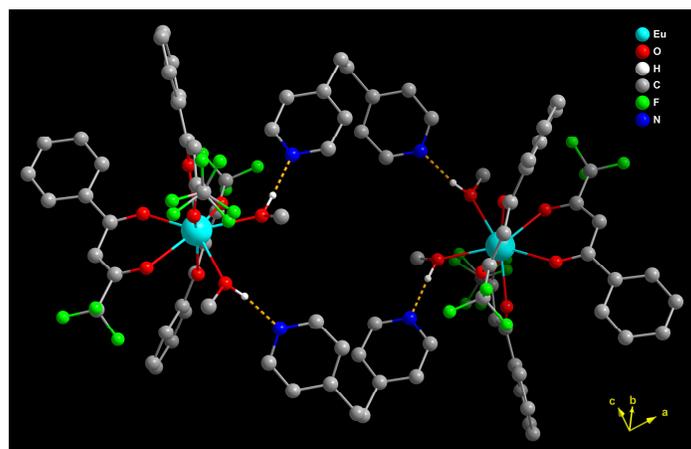
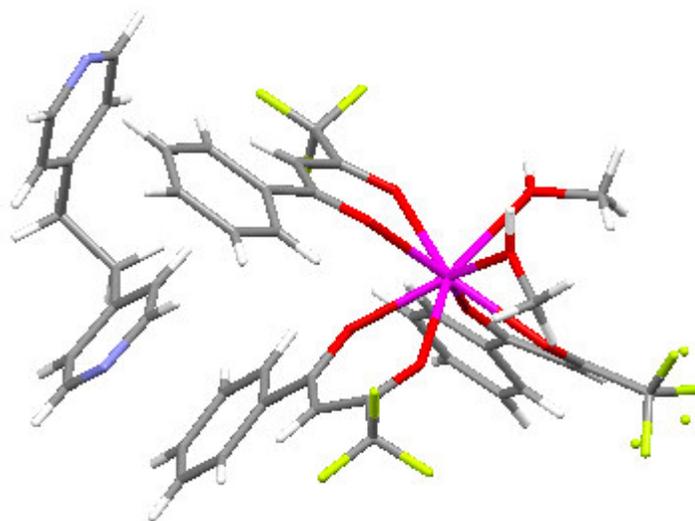
ANEXO I

Estrutura cristalográfica do complexo [EuTb(btfa)₃.(4,4'-bpy)(EtOH)]



ANEXO II

Estrutura do complexo PPL1



ANEXO III

ARTIGOS PUBLICADOS / SUBMETIDO

(Apenas a primeira página de cada artigo será mostrada)

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE COMPLEXOS DE Eu^{3+} , Tb^{3+} E Gd^{3+} COM LIGANTES DERIVADOS DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

Patrícia P. Lima, Oscar L. Malta e Severino Alves Júnior*

Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-PE

Recebido em 12/7/04; aceito em 2/3/05; publicado na web em 30/6/05

SPECTROSCOPIC STUDY OF THE Eu^{3+} , Tb^{3+} AND Gd^{3+} COMPLEXES WITH LIGANDS DERIVED FROM DICARBOXYLIC ACIDS. Complexes of Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} with dipicolinic acid, chelidamic acid and chelidonic acid have been synthesized in order to study the effect of the substituent groups on the luminescence of the lanthanide complexes. The luminescence of the Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes was quantified by quantum yield measurements. The complexes of Gd^{3+} have been used to determine the energies of the triplet states of the ligands. The Tb^{3+} complex synthesized with dipicolinic acid presented the highest quantum yield due to the energy difference between the triplet state of the dipicolinic acid and the emitting level of the Tb^{3+} ion.

Keywords: lanthanide; luminescence; quantum yield.

INTRODUÇÃO

As propriedades espectroscópicas de compostos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos são de enorme interesse em diversas áreas da ciência e tecnologia, pois esses complexos podem apresentar diversas aplicações tais como, ressonância magnética de imagem^{1,3}, sensores luminescentes^{4,5}, lasers em fibra óptica e amplificadores⁶, materiais eletroluminescentes⁷ e materiais moleculares magnéticos⁸. Quando esses complexos apresentam elevado rendimento quântico são considerados promissores Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL). Esse processo de conversão de luz, chamado de efeito antena, envolve a absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes, que atuam como "antenas", a transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon metálico e a emissão de radiação no visível, característica do íon metálico⁹.

Dentre os diversos ligantes orgânicos que são usados na síntese de compostos de coordenação de íons lantanídeos, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com ligantes tridentados derivados de ácidos dicarboxílicos¹⁰⁻¹⁵. Neste trabalho foram sintetizados complexos de íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) com os ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos: ácido piridina-2,6-dicarboxílico (ácido dipicolínico, DPA - $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_4$), ácido quelidâmico (DONIC - $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6$) e ácido 4-hidropiridina-2,6-dicarboxílico (ácido quelidônico, DAMIC - $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_6$), que têm suas estruturas moleculares mostradas na Figura 1. Os ligantes DPA e DAMIC, ambos tridentados, coordenaram-se ao metal através do nitrogênio

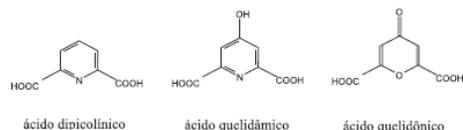


Figura 1. Estruturas dos ligantes

*e-mail: salvesjr@ufpe.br

do anel e dos dois oxigênios dos carboxilatos^{16,17}. O ligante DONIC é bidentado e coordena-se ao metal através dos dois átomos de oxigênio dos carboxilatos¹⁸. Esses complexos foram sintetizados com o objetivo de se estudar o efeito do heteroátomo presente no anel e dos substituintes em posição *trans* na luminescência do íon lantanídeo nos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos complexos

Os complexos $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}(\text{DONIC})_3]^{3-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ln}(\text{DAMIC})_3]^{3-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} ; $n=6-15$ moléculas de água) foram preparados segundo procedimentos descritos na literatura^{18,19}.

Espectros no infravermelho

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

Espectros de emissão

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

Tempo de vida da luminescência

As curvas de decaimento dos níveis emissores foram registradas em um espectrofluorímetro SPEX Fluorolog F212 acoplado com



White OLED using β -diketones rare earth binuclear complex as emitting layer

W.G. Quirino^a, C. Legnani^a, M. Cremona^{a,*}, P.P. Lima^b, S.A. Junior^b, O.L. Malta^b

^a LOEM, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, P.O.Box 38071, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22453-970, Brazil

^b Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE-CCEN, Recife, PE, 50670-901, Brazil

Available online 28 September 2005

Abstract

In this work, the fabrication and the characterization of a white triple-layer OLED using a β -diketones binuclear complex [Eu(btfa)₃phenertyTb(acac)₃] as the emitting layer is reported. The devices were assembled using a heterojunction between three organic molecular materials: the *N,N'*-bis(naphthalen-1-yl)-*N,N'*-bis(phenyl)benzidine (NPB) as hole-transporting layer, the β -diketones binuclear complex and the tris(8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq₃) as the electron transporting layer. All the organic layers were sequentially deposited under high vacuum environment by thermal evaporation onto ITO substrates and without breaking vacuum. Continuous electroluminescence emission was obtained varying the applied bias voltage from 10 to 22 V showing a wide emission band from 400 to 700 nm with about 100 cd/m² of luminance. The white emission results from a combined action between the binuclear complex, acting as hole blocking and emitting layer, blue from NPB and the typical Alq₃ green emission. The intensity ratio of the peaks is determined by the layer thickness and by the bias voltage applied to the OLED, allowing us to obtain a color tunable light source.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: OLED; Rare earth ions; β -diketones complex; White light

1. Introduction

In the last decades, growing research activity was dedicated to the development of solid state miniaturized light sources and to the fabrication of compact optoelectronic and photonic devices. These systems are very important from the scientific point of view and from the perspective of industry. As an example, today's handheld electronics commonly incorporate LCD and TVs displays with white LEDs providing a backlight.

Due to their applications in many different areas and the potential for simplicity in manufacturing, OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) have great promise in the development of new optoelectronic and photonic devices [1]. These electroluminescent (EL) devices have the advantage of ease of fabrication, low operating voltages, and the possibility of a wide selection of emission colors through the molecular design of organic materials. Generally, OLEDs are assembled using a heterojunction architecture between three or more organic molecular materials: an electron injection layer, the

emitting one and finally the hole injection layer. The research in new electroluminescent organic materials drives, therefore, an intensive search for new molecules or organic complexes that increase the OLED stability, making possible new applications. Trivalent rare earth ions (RE³⁺) have been used as emitting centers and the range of materials now available for organic molecular-based light-emitting diodes with lanthanide complexes is such that by selecting an appropriate compound for the emission layer, electroluminescence (EL) can be obtained throughout all the visible spectrum [2]. OLEDs with europium [3], terbium [4] and thulium [5] complexes emit, respectively, bright and spectrally narrow red, green and blue light. Orange light was attained using a samarium complex [6,7].

There are two main advantages in fabricating EL devices using rare earth complexes: (i) theoretically the upper limit of inner quantum efficiency is near 100%, which is four times higher than that of similar devices using other materials; and (ii) the sharp emission bands of rare earth ions is very suitable for full-color display. Using their narrow-band, long-lifetime emission they are also widely used as luminescent probes [8–10].

* Corresponding author. Tel.: +55 21 31141259; fax: +55 21 31141269.
E-mail address: cremona@fis.puc-rio.br (M. Cremona).

Synthesis and Luminescent Properties of Novel Europium(III) Heterocyclic β -Diketone Complexes with Lewis Bases: Structural Analysis Using the Sparkle/AM1 Model

Rani Pavithran,^[a] M. L. P. Reddy,^{*[a]} Severino A. Junior,^[b] Ricardo O. Freire,^[b]
Gerd B. Rocha,^[b] and Patricia P. Lima^[b]

Keywords: Europium / Lewis bases / Luminescence / O ligands / Sparkle/AM1 model

Tris(β -diketonato)europium(III) complexes of general formula [Eu(TPI)₃L], with chelating ligands such as 3-phenyl-4-(4-toluoil)-5-isoxazolone (HTPI) and adduct-forming reagents [L = H₂O, tri-*n*-octylphosphane oxide (TOPO), triphenylphosphane oxide (TPhPO), 1,10-phenanthroline], have been synthesized and characterized by elemental analysis and FT-IR, ¹H NMR, and photoluminescence spectroscopy. The coordination geometries of the complexes were calculated using the Sparkle/AM1 (Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes within the Austin model 1) model. The ligand–Eu³⁺ energy-transfer rates were calculated using a model of intramolecular energy transfer in lanthanide coordination complexes reported in the literature. The room-temperature PL spectra of the europium(III) complexes are com-

posed of the typical Eu³⁺ red emission, assigned to transitions between the first excited state (⁵D₀) and the multiplet (⁷F_{0–4}). The results clearly show that the substitution of water molecules by TOPO leads to greatly enhanced quantum yields (i.e., 1.3% vs. 49.5%) and longer ⁵D₀ lifetimes (220 vs. 980 μ s). This can be ascribed to a more efficient ligand-to-metal energy transfer and a less efficient nonradiative ⁵D₀ relaxation process. The theoretical quantum yields are in good agreement with the experimental quantum yields, which highlights that the present theoretical approach can be a powerful tool for the a priori design of highly luminescent lanthanide complexes.

(© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2005)

Introduction

Eu^{III} complexes have been regarded as attractive for use in electroluminescent devices for light-emitting diodes,^[1,2] phosphors,^[3] contrast agents for medical magnetic resonance imaging,^[4] luminescent probes for analytes,^[5] and light-emitting sensors in fluoroimmunoassays^[6] because of their red emissions. The characteristic emissions of Eu^{III} complexes mainly come from electric dipole transitions. Transition from the 4f inner shell of free Eu^{III} is forbidden because it does not correlate with the change of parity. However, transitions that are forbidden by odd parity become partially allowed by mixing 4f and 5d states through ligand-field effects of designed Eu^{III} complexes.^[7] Unfortunately, the lanthanide ions are characterized by very low absorption coefficients ($\epsilon < 1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), which make direct excitation of the emitting levels impossible. Furthermore, coordination of solvent molecules to the lanthanide ions has dramatic effects on their excited state decay, because this decay is mainly governed by nonradiative processes. When solvents containing OH groups are coordinated to

lanthanide ions, efficient nonradiative deactivations take place by vibronic coupling with the vibrational states of the OH oscillators.^[8] A way to circumvent these difficulties is to use ligands bearing suitable chromophores that are capable of forming thermodynamically stable complexes with lanthanide ions. These ligands would play the antenna role, absorbing light and transferring excitation energy to the emitting ion. Additionally, when the Ln³⁺ cation is coordinatively unsaturated by the original ligands, an additional neutral ligand coordinates to the lanthanide center to form a highly coordinated complex, thereby excluding the coordination of solvent molecules. Recently, a large number of highly coordinated complexes of lanthanide tris(β -diketonates) containing several nitrogen ligands such as 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine, and 2,2':6',6''-terpyridine have been reported.^[9,10] The central Eu³⁺ ion coordinated with β -diketonato ligands gives stronger luminescence than that of the parent compounds, especially when β -diketonato ligands with aromatic or fluorinated substituents are present.^[9] Phosphane oxide ligands in the europium(III) tris(β -diketonate) complex can produce a square-antiprismatic structure that promotes faster radiation rates and an increased quantum yield because of an increase in the ⁵D₀–⁷F₂ emissions (electric dipole transitions), related to odd parity. Furthermore, increased quantum yields of the Eu³⁺ complexes can be expected because coordination of the

[a] Chemical Sciences Division, Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthapuram 695019, India
E-mail: mlpreddy@yahoo.co.uk

[b] Departamento de Química Fundamental – UFPE, 50670-901 Recife, PE, Brazil

Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of Eu³⁺ 3-Phenyl-4-(4-toluyol)-5-isoxazonate Based Organic-Inorganic Hybrids

Patricia P. Lima,^[a,b] Severino A. Junior,^[a] Oscar L. Malta,^[a] Luis D. Carlos,^[b]
Rute A. Sá Ferreira,^[b] Rani Pavithran,^[c] and M. L. P. Reddy*^[c]

Keywords: Organic-inorganic hybrids / Eu³⁺ / Heterocyclic β -diketonates / Synthesis / Characterization / Luminescence

Organic-inorganic hybrids incorporating Eu(TPI)₃·3H₂O or Eu(TPI)₃·2TOPO [where TPI and TOPO stand for 3-phenyl-4-(4-toluyol)-5-isoxazonone and tri-*n*-octylphosphane oxide, respectively] were synthesized either by acetic acid solvolysis or a conventional hydrolysis sol-gel route. The host framework of these materials, named as di-ureasil, consists of a siliceous skeleton grafted, through urea cross-linkages, to both ends of poly(ethylene oxide) chains. The resulting Eu³⁺-based di-ureasils were characterized by X-ray diffraction and Fourier transform mid-IR, ²⁹Si and ¹³C NMR, and photoluminescence spectroscopy. The room-temperature photoluminescence (PL) spectra of the Eu³⁺-based di-ureasils display the typical Eu³⁺ red emission, assigned to transitions between the first excited state (⁵D₀) and the ground multiplet (⁷F₀₋₄). Enhanced ⁵D₀ quantum efficiency ($\eta = 13\%$ vs. 32%)

and a longer lifetime ($\tau = 0.30$ vs. 0.42 ms) was noticed for the hybrid incorporating the Eu(TPI)₃·3H₂O complex, compared with the undoped complex. The enhancement is explained by the coordination ability of the organic counter part of the host structure, which is strong enough to displace the water molecules of the Eu(TPI)₃·3H₂O complex from the Eu³⁺ neighborhood in the hybrids. On the other hand, a decrease in the ⁵D₀ quantum efficiency ($\eta = 76\%$ vs. 61%) and lifetime ($\tau = 0.98$ vs. 0.75 ms) was noticed for the hybrid incorporating the Eu(TPI)₃·2TOPO complex, relative to the undoped complex, probably because of an increase in the nonradiative transition probability.

© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2006

Introduction

Lanthanide complexes with organic ligands are of great interest for a wide range of photonic applications, such as tuneable lasers, optical fibres for telecommunications, components of emitting layers in multilayer organic light-emitting diodes (OLEDs), and light conversion molecular devices (LCMDs).^[1–5] The β -diketone ligand is one of the most important “antenna” from which the energy can be effectively transferred to lanthanide ions for high harvest emissions.^[4] Despite lanthanide β -diketonate complexes being characterized by a highly efficient light emission under UV excitation they have not been employed so far as tuneable solid-state lasers or phosphor devices essentially because of their low thermal and photochemical stability and poor mechanical properties.^[6] Furthermore, lanthanide β -diketonate chelates are usually isolated as hydrates in which two or three water molecules are included in the first coordination sphere of the central metal ion, quenching the emission from the activation of nonradiative decay paths.^[4,7–8]

One of the strategies adopted in recent years to simultaneously improve the thermal stability, mechanical properties, and light-emission properties of lanthanide β -diketonate complexes is to incorporate these complexes into sol-gel-derived organic-inorganic hybrids.^[9–13] The main interest of the organic-inorganic hybrid concept basically derives from the possibility of tailoring the properties of novel multifunctional advanced materials through the combination, at the nanosize level, of the organic and inorganic components in one single material.^[14,15] Among the sol-gel-derived structures proposed so far, a family of interesting lanthanide-based hybrid compounds have been reported.^[16] The host matrix, termed as di-ureasil, comprises poly(ethylene oxide) (PEO) chains of variable length grafted to both ends to a siliceous backbone through urea cross linkages. These xerogels, which are easily produced as thin, elastomeric and highly transparent monoliths, may withstand a large amount of guest dopants. When doped with trivalent lanthanide ions like Nd³⁺, Eu³⁺, and Tb³⁺ the di-ureasils display remarkable emission properties. Besides a broad long-lived emission covering the whole visible range of the electromagnetic spectrum, the di-ureasils exhibit the typical intra-4f narrow line emission in the green (Tb³⁺),^[17] red (Eu³⁺),^[18–20] and even in the near infrared (Nd³⁺) region,^[21] thus opening new prospects for their applications.

[a] Departamento de Química Fundamental – UFPE, 50670-901 Recife, PE, Brazil

[b] Departamento de Física, CICECO, Universidade Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

[c] Chemical Sciences and Technology Division, Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthapuram 695019, India
E-mail: mlpreddy@yahoo.co.uk

Spectroscopic Study of a UV-Photostable Organic–Inorganic Hybrids Incorporating an Eu^{3+} β -Diketonate Complex

Patrícia P. Lima,^[a, b] Rute A. Sá Ferreira,^[a] Ricardo O. Freire,^[b]
Filipe A. Almeida Paz,^[c] Lianshe Fu,^[a] Severino Alves Jr.,^[b] Luis D. Carlos,^{*,[a]} and
Oscar L. Malta^[b]

New europium and gadolinium tris- β -diketonate complexes have been prepared and incorporated in sol-gel-derived organic–inorganic hybrids, named di-ureasils. The general formula $[\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot (4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$; $4,4'\text{-bpy} = 4,4'\text{-bipyridine}$; $\text{btfa} = 4,4,4\text{-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione}$) for the complexes was confirmed by X-ray crystallography and elemental analysis. The ground-state geometry of the Eu^{3+} complex was calculated from the Sparkle/AM1 model. The calculated quantum yield obtained from the Sparkle model and from the crystal structure (both 46%) are in satisfactory agreement with the experimental value

($38 \pm 4\%$). In the isolated complex the most efficient luminescence channel is $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T \rightarrow ({}^5D_1, {}^5D_0) \rightarrow {}^7F_{0-6}$, where the exchange mechanism dominates in the energy-transfer channel $T \rightarrow ({}^5D_1, {}^5D_0)$. For the Eu^{3+} -based di-ureasils a 50% quantum yield enhancement compared to the Eu^{3+} complex is observed, which suggests an effective hybrid host–metal ion interaction and an active energy-transfer channel between the hybrid host and the Eu^{3+} complex. The Eu^{3+} -based di-ureasils are photostable under UVA (360 nm) excitation, whereas under UVB (320 nm) and UVC (290 nm) photodegradation occurs.

Introduction

Lanthanide complexes with organic ligands are of great interest for a wide range of photonic applications such as tuneable lasers, amplifiers for optical communications, components of the emitting layers in multilayer organic light-emitting diodes (OLEDs) and efficient light-conversion molecular devices (LCMDs).^[1–5] Recently, these LCMDs have found a series of useful applications, such as luminescent labels in fluoroimmunoassays, light concentrators for photovoltaic devices and antennae in photosensitive bioinorganic compounds.^[5]

Despite lanthanide β -diketonate^[6] complexes being characterized by a highly efficient light emission under UV excitation (some of them even exhibit laser action in solution^[7]), they have not been employed as tuneable solid-state lasers or phosphor devices due, essentially, to their low thermal and photochemical stability and mechanical properties. Moreover, β -diketonate chelates are usually isolated as hydrates in which two or three water molecules are included in the first coordination sphere of the central ion, which quenches emission due to activation of non-radiative decay paths.

Among these generally undesirable properties another serious drawback of lanthanide β -diketonate chelates relates to their photodecomposition under UV irradiation, which decreases luminescence intensity.^[8–11] This mechanism can be used to assign the degree of photostability (photobleaching) of the complex, and it has been used to develop lanthanide thin-film-based dosimeters with high sensitivity and selectivity to the three main UV regions related to skin damage effects: UVA (365 nm), UVB (315 nm) and UVC (295 nm).^[9,10]

One of the strategies adopted in the last few years to simultaneously improve the thermal stability, mechanical features and light-emission properties of lanthanide β -diketonate complexes is to incorporate these complexes into sol-gel-derived organic–inorganic hybrids. The motivation of this approach is the possibility of preparing multifunctional nanoscale hybrid materials with tuneable design and suitable photonic features using the processing advantages of sol-gel matrices, such as low-temperature processing and shaping, high sample homogeneity and purity, availability of numerous precursors, and the opportunity to prepare nanocomposites.^[12–14]

A significant part of this research involves the encapsulation of lanthanide organic complexes with β -diketonates, aromatic carboxylic acids and heterocyclic ligands in sol-gel-derived matrices (particularly siloxane-based ones). These complexes can be embedded in the matrix^[8,15–19] by the use of ligands covalently grafted to the framework,^[8,20–30] or by anchoring the lan-

[a] P. P. Lima, Dr. R. A. Sá Ferreira, Dr. L. Fu, Prof. L. D. Carlos
Departamento de Física, CICECO
Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro (Portugal)
Fax: (+351) 234424965
E-mail: lcarlos@fis.ua.pt

[b] P. P. Lima, R. O. Freire, Prof. S. Alves Jr., Prof. O. L. Malta
Departamento de Química Fundamental—CCEN-UFPE
Cidade Universitária, Recife-PE, 50670-901 (Brazil)

[c] Dr. F. A. Almeida Paz
Departamento de Química, CICECO
Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro (Portugal)

Energy Transfer and Emission Quantum Yields of Organic–Inorganic Hybrids Lacking Metal Activator Centers

Sónia S. Nobre,[†] Patrícia P. Lima,^{†,‡} Luis Mafrá,[§] Rute A. Sá Ferreira,[†] Ricardo O. Freire,[‡] Lianshe Fu,[†] Uwe Pischel,^{||} Verónica de Zea Bermudez,[⊥] Oscar L. Malta,[‡] and Luis D. Carlos^{*,†}

Departamento de Física and CICECO and Departamento de Química and CICECO, Universidade de Aveiro, 3810 -193 Aveiro, Portugal, Departamento de Química Fundamental - CCEN-UFPE, Cidade Universitária, Recife-PE, 50670-901, Brasil, Instituto de Tecnologia Química, UPV-CSIC, Universidad Politécnica de València, Avenida de los Naranjos s/n, E-46022 Valencia, Spain, and Departamento de Química and CQ-VR, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5000-801 Vila Real, Portugal

Received: October 18, 2006; In Final Form: December 14, 2006

This work discusses quantitatively the energy transfer mechanism that occurs in the white-light emission of sol–gel derived amine- and amide-functionalized hybrids. The white-light photoluminescence (PL) results from a convolution of the emission originated in the NH/C=O groups of the organic/inorganic cross-links with electron-hole recombinations occurring in the siloxane nanoclusters, both emissions typical of donor–acceptor pairs. Two model compounds that reproduce separately the two hybrid's emissions were synthesized and characterized by X-ray diffraction, ²⁹Si/¹H/¹³C magic-angle spinning NMR, diffuse reflectance, Fourier transform–IR, and photoluminescence spectroscopy to support their use as organic and inorganic structural models for the two counterparts of the hybrids. The comparison between the lifetimes of the two emissions of the inorganic and organic model compounds with those of the hybrids, the Arrhenius dependence with temperature of the siliceous-related lifetime in the hybrids, and the nonexponential behavior of the decay curve of the siliceous-related emission under lower excitation wavelengths are experimental evidence supporting the occurrence of energy transfer in the hybrids. This energy transfer rate is quantitatively estimated for d-U(600) (the diureasil host with smaller number of polymer repeat units) generalizing the ideas proposed recently for the intramolecular energy transfer between singlet and triplet ligand levels and ligand-to-metal charge transfer states in lanthanide coordination compounds. The dipole–dipole energy transfer rate between the two emitting centers is $1.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, larger than the value estimated for the transfer rate mediated by the exchange mechanism, $3.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. The predicted room-temperature emission quantum yield of that diureasil hybrid is comparable to the corresponding experimental value ($7 \pm 1 \%$), pointing out a strong dependence of the radiative component values of the two emissions with temperature, induced by the glass–rubber phase transition of the hybrid's polymer chains.

Introduction

Organic–inorganic hybrids¹ are an emerging class of multifunctional nanostructured materials with tailored properties seldom seen in other types of materials and unparalleled performances suitable for promising applications in many different areas, ranging from optics and electronics to energy, environment, biology, and medicine. Applications include membranes and separation devices, functional smart coatings, a new generation of photovoltaic and fuel cells, sensors, smart microelectronics, microoptical and photonic components, systems for nanophotonics, innovative cosmetics, intelligent therapeutic vectors combining targeting, imaging, therapy and controlled release of active molecules, nanoceramic–polymer composites for the automobile or packaging industries, etc.²

The concept of “hybrid organic–inorganic” materials emerged very recently with the birth of the “soft” inorganic chemistry

processes, namely the sol–gel route.³ The unique characteristics of this process (such as the low-temperature processing and shaping, high-sample homogeneity and purity, availability of numerous metallo–organic precursors, and the processing versatility of the colloidal state) permit the synthesis of multifunctional organic–inorganic hybrid structures through a molecular nanotechnology bottom-up approach based on a tailored assembly of organic, inorganic, and even biological building blocks.^{1,4}

In the past few years, the hybrid strategy has been increasingly adopted for the development of low cost siloxane-based matrices with attractive photonic features (e.g., optical switching and data storage,⁵ high laser efficiency and photostability,⁶ photopattern waveguiding for integrated optics,^{7,8} electroluminescence,^{6,9} and nonlinear optics.¹⁰)

Several stable and efficient white-light photoluminescent amine- and amide-functionalized hybrids lacking metal activator ions have been introduced, such as those obtained from 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), 3-glycidylpropyltrimethoxysilane (GPTES),^{11–15} urea (–NHC(=O)NH–), urethane (–NHC(=O)O–), and amide (–NHC(=O)–) cross-linked precursors, classed as diureasils,^{16–21} diurethanesils,²² and

* Corresponding author. Tel: +351-234-370946. Fax: +351-234-424965. E-mail: lcarlos@fis.ua.pt.

[†] Departamento de Física and CICECO, Universidade de Aveiro.

[‡] Cidade Universitária.

[§] Departamento de Química and CICECO, Universidade de Aveiro.

^{||} Universidad Politécnica de València.

[⊥] Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

ENERGY TRANSFER MECHANISMS IN ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS
INCORPORATING EUROPIUM(III) – A QUANTITATIVE ASSESSMENT BY LIGHT
EMISSION SPECTROSCOPY

Patrícia P. Lima^{1,2}, Sónia S. Nobre¹, Ricardo O. Freire², Severino A. Júnior², Rute A. Sá
Ferreira¹, Uwe Pischel³, Oscar L. Malta², Luís D. Carlos¹

This work discusses quantitative aspects of energy transfer occurring in sol-gel derived organic-inorganic di-ureasil hybrids incorporating either [Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)] (btfa=4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione, 4,4'-bpy=4,4'-bipyridine) or Eu(CF₃SO₃)₃. Host-to-Eu³⁺ energy transfer occurs either via ligand singlet and triplet (T) excited states or directly from the hybrid emitting centers through the dipole-dipole, dipole-2^λ pole ($\lambda = 2, 4$ and 6) and exchange mechanisms. This latter process is dominant for all discussed energy transfer pathways. The ligand-to-Eu³⁺ energy transfer rate is typically one order of magnitude larger than the value estimated for direct hybrid-to-Eu³⁺ transfer (3.75×10^{10} and 3.26×10^9 s⁻¹, respectively to the ⁵D₁ level). The most efficient luminescence channel is (S₀)_{Hybrid} → (T)_{Hybrid} → (T)_{Ligand} → (⁵D₁, ⁵D₀) → ⁷F₀₋₆. The predicted emission quantum yield of the di-ureasil incorporating [Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)] is in excellent agreement with the corresponding experimental value (53 and 50 ± 5%, respectively), pointing out that the optimization of the ground state geometry by the Sparkle/AM1 model can, under certain conditions, be implemented in Eu³⁺-based organic-inorganic hybrids. For di-ureasils incorporating Eu(CF₃SO₃)₃ the energy transfer rates could not be quantitatively predicted due to the higher computational effort necessary for calculating the singlet and triplet excited states in complex structures, such as these di-ureasils. Instead, the classic Förster and Dexter approaches were applied. Although less efficient, as compared to the di-ureasil incorporating [Eu(btfa)₃(4,4'-bpy)(EtOH)], the hybrid-to-Eu³⁺ energy transfer is also dominated by the exchange (Dexter) interaction.

Submetido para o J. Phys. Chem.