



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese e propriedades fotoluminescentes de
complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos
trivalentes com ligantes fosfinóxidos**

FRANCISCO ANDRADE DA SILVA JÚNIOR

João Pessoa - PB

Junho/2011



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos

FRANCISCO ANDRADE DA SILVA JÚNIOR

**Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título
de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.**

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

João Pessoa - PB

Junho/2011

S586s *Silva Júnior, Francisco Andrade da.*
Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-
dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes
fosfinóxidos / Francisco Andrade da Silva Júnior.-- João
Pessoa, 2011.
166f. : il.

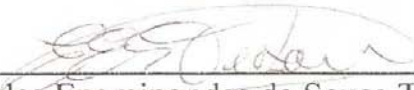
Orientador: Ercules Epaminondas Teotonio

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

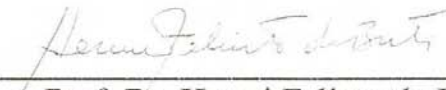
1. Química. 2. Lantanídeos. 3. β -dicetonas. 4. Energia e
Luninescência – transferência.

Sínteses e Propriedades Fotoluminescentes de Complexos Bis-Dicetonatos de Íons Lantanídeos Trivalentes com Ligantes Fosfinóxidos

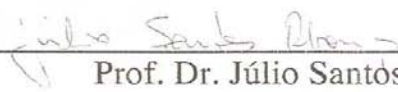
Aprovada pela banca examinadora:



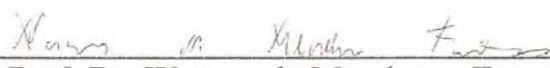
Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
Examinador



Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Examinador



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

DEDICATÓRIA

A minha família, meus pais Francisco Andrade e Marluce Garrido, meus irmãos José Laedson, Leonard Garrido, Igor Hercules e Leonarda Garrido, pelo incentivo e força durante toda minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

- Primeiro a DEUS, por ter me proporcionado saúde, discernimento, paciência e serenidade para que eu pudesse superar os obstáculos.

- A todos os meus familiares pelo apoio e incentivo aos estudos.

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Ercules Epaminondas Sousa Teotonio, pela orientação, amizade, paciência e dedicação.

- Ao Prof. Dr. Wagner Faustino, pelas sugestões, amizade e confiança.

- Aos professores que compõem o LCCQS Maria Gardênnia da Fonseca, Severino Francisco de Oliveira, José Geraldo de Paiva Espínola, Júlio Santos Rebouças, Luiza Arakaki e Fernando Volpi, os quais contribuem para o crescimento científico deste laboratório.

- Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito do IQ/USP, pela oportunidade de realizar medidas instrumentais necessárias, que foram de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho.

- Ao Prof. Mário Vasconcelos, do LASOM pela oportunidade de realizar a medidas de infravermelho que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

- Ao Prof. Oscar. L. Malta e a Gustavo, do IQ/UFPE pelo apoio e paciência na aquisição de recursos para as viagens necessárias ao desenvolvimento deste trabalho.
- À Prof. Regina Helena Santos, do Instituto de Química de São Carlos, USP/São Carlos, pelo apoio na aquisição e refinamento da estrutura do complexo estudado neste trabalho através da técnica de difração de raios-X.
- À Universidade Federal da Paraíba, ao PPGQ (Programa de Pós Graduação em Química), seu corpo docente, secretaria e funcionários, pela contribuição na minha formação.
- Ao secretário da Pós-Graduação em Química, Marcos Pequeno, pela simpatia, apoio e paciência em atender.
- A todos os amigos e colegas do LCCQS: Ana Fernanda, Ana Paula, Alessandra, Ane Josana, André, Alberto, Clarissa, Dariston, Evandro, Edson, Erica, Ellen, Fábio, Francisco, Franklin, Ferreira, Georgia, Gilvan, Gracy, Helenize, Handerson, Haryane, Hundemberg, Israel, Iran, Isabelle, Josiane, Jonas, Jacqueline, João Batista, Jonatas, Kaline, Katharine, Laura, Líbia, Márcia, Michelle, Manoel, Mirella, Monique, Oberto, Poliane, Raquel, Saloana, Tamara, Ulysses, Vera, Verônica, Victor Hugo, pelos bons momentos compartilhados.
- Ao REUNI e a CAPES pela concessão da bolsa.
- Ao CNPQ e à FACEPE que através do projeto PRONEX auxiliaram no desenvolvimento desta pesquisa.
- A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, o meu muito obrigado.

*"Não se pode ensinar tudo a
alguém, apenas ajudá-lo a
encontrar por si mesmo".*

(Galileu Galilei)

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	X
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
1.1 Introdução	02
1.2 Objetivos	07
1.3 Referências	08
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - LANTANÍDEOS E SEUS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	
2.1 Lantanídeos	10
2.2 β -dicetonas	13
2.3 Complexos com β -dicetonas	14
2.3.1 Complexos com ligantes β -dicetonas neutros	16
2.3.2 Complexos com ligantes β -dicetonas na forma iônica	17
2.4 Complexos de íons lantanídeos com β -dicetonas	21
2.4.1 Complexos <i>tetrakis</i> (β -dicetonatos)	22
2.4.2 Complexos <i>tris</i> (β -dicetonatos)	23
2.4.3 Outros complexos β -dicetonatos	24
2.5 Aplicações dos complexos β -dicetonatos com íons Ln^{3+}	25
2.6 Ligantes Fosfinóxidos	26
2.7 Modos de coordenação do Íon Nitrato	27
2.8 O íon livre e a influência da perturbação do campo ligante	28

2.9 Intensidade das Transições $4f \rightarrow 4f$	28
2.9.1 Regras de Seleção para as Transições DE e DM	30
2.9.2 Acoplamento Dinâmico	31
2.10 Luminescência	31
2.11 O Efeito Antena	34
2.12 Referências	37
3. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1 Solventes e Reagentes	44
3.2 Preparação dos nitratos e cloretos de íons lantanídeos	45
3.3 Sínteses dos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos	46
3.3.1 Complexos bis- e mono-dicetonatos	46
3.3.2 Síntese dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$	46
3.3.3 Síntese dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2$	46
3.3.4 Síntese dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$	47
3.3.5 Sínteses dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$	47
3.3.6 Complexos tris-dicetonatos	49
3.3.6.1 Sínteses dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$	49
3.3.6.2 Síntese dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})$	49
3.4 Medidas instrumentais	50
3.4.1 Análises elementar de Carbono Hidrogênio e Nitrogênio	50
3.4.2 Porcentagem de íons lantanídeos trivalentes	50
3.4.3 Espectros de absorção na região do infravermelho	50
3.4.4 Medidas de condutividade	51
3.4.5 Difração de raios-X pelo método de monocristal	51
3.4.6 Espectros de luminescência	51

3.5 Referências	52
4. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	
4.1 Estequiometria dos compostos	55
4.2 Dados analíticos	55
4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	57
4.4 Considerações Gerais sobre difração de raios-X	64
4.4.1 Estrutura do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	66
4.5 Condutividades Molares	81
4.6 Referências	85
5. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS	
5.1 Fosforescência dos complexos de Gd^{3+}	87
5.2 Luminescência dos compostos do íon Eu^{3+}	93
5.2.1 Fotoluminescência dos complexos β -dicetonatos de európio com ligantes fosfinóxidos	98
5.2.1.1 Espectros de excitação dos complexos de Eu^{3+}	98
5.2.1.2 Espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+}	104
5.3 Tempo-de-vida de luminescência	111
5.4 Parâmetros de intensidades experimentais	118
5.5 Luminescência dos compostos do íon Tb^{3+}	123
5.5.1 Espectros de excitação dos complexos de Tb^{3+}	125
5.5.2 Espectros de emissão dos complexos de Tb^{3+}	130
5.6 Referências.	140

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões 143

6.2 Perspectivas 145

Anexos.

RESUMO

TÍTULO: Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos**Autor:** Francisco Andrade da Silva Jr**Orientador:** Prof. Dr. Ercules Epaminondas Sousa Teotônio**Palavras-chave:** Lantanídeos, β -dicetonas, Transferência de Energia e Luminescência

Este trabalho relata a síntese, caracterização e a investigação das propriedades fotoluminescentes de complexos β -dicetonatos (TTA=2-tenoiltrifluoroacetato e DBM= dibenzoilmetanato) de íons lantanídeos trivalentes ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) com diferentes ligantes fosfinóxidos (TPPO= trifenilfosfinóxido e HMPA= hexametilfosforamida). Os dados de microanálises de CHN e titulação complexométrica foram concordantes com as fórmulas gerais $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}]$, onde L é um ligante fosfinóxido. Os espectros de absorção na região do infravermelho evidenciaram que a coordenação dos ligantes β -dicetonatos e fosfinóxidos aos íons Ln^{3+} ocorre por meio dos átomos de oxigênio dos grupos carbonila e $\text{P}=\text{O}$, respectivamente. As medidas de condutividades molares mostraram que os compostos comportam-se como não-eletrólitos em solução para os solventes metanol e acetona. O complexo $\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ foi obtido na forma de monocristais e sua estrutura foi resolvida pelo método de difração de raios-X. Os desdobramentos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ nos espectros dos complexos de Eu^{3+} , de um modo geral, estão concordantes com um ambiente químico de baixa simetria em torno do íon Eu^{3+} . Os espectros de fosforescência dos complexos de Gd^{3+} apresentam as bandas do estado tripleto (T) dos ligantes TTA e DBM, onde foi observado um aumento de energia do estado tripleto nos complexos bis- e mono-dicetonatos em comparação com os análogos tris-dicetonatos. Os complexos tris-dicetonatos de TTA e DBM apresentaram um maior valor do parâmetro de intensidade experimental (Ω_2) quando comparados com os seus respectivos bis- e mono-dicetonatos, refletindo um ambiente químico mais polarizável em torno do íon Eu^{3+} para estes complexos.

Abstract

TITLE: Synthesis and photoluminescent properties of bis-diketonate complexes of trivalent lanthanide ions with phosphine oxide ligands

Author: Francisco Andrade da Silva Jr

Leader: Prof. Dr. Ercules Epaminondas Sousa Teotonio

Key words: Lanthanides, β -diketones, Energy Transfer, and Luminescence

This work reports the synthesis, characterization, and investigation of the photoluminescent properties of β -diketonate complexes (TTA= 2-thenoyltrifluoroacetate and DBM = dibenzoylmethanate) of trivalent lanthanides ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ and Gd^{3+}) with different phosphine oxides ligands (TPPO = triphenylphosphine oxide and HMPA= hexamethylphosphoramide). The elemental C, H, and N analyses, and complexometric titration suggested the general formulas $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}]$, where L is phosphine oxide ligand. The absorption spectra in the infrared region showed that the coordination of β -diketonate and phosphine oxide ligands to Ln^{3+} ions occurs through the oxygen atoms of the carbonyl and P = O groups, respectively. Molar conductivity measurements show that the compounds behave as non-electrolytes in solution for the solvents methanol and acetone. The complex $\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ was obtained as single crystals and its structure was resolved by X-ray diffraction. The split transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$, in general, are consistent with a chemical environment of low symmetry around the Ln^{3+} ion. The phosphorescence spectra of the Gd^{3+} complexes showed the triplet state (T) bands of the ligands TTA and DBM, which were increased in energy (of the triplet state) in the bis- and mono-diketonate complexes in comparison with the tris-diketonates analogous. The tris-diketonate complexes of TTA and DBM showed a higher value of intensity parameters Ω_2 when compared with their respective mono- and bis-diketonate, reflecting a chemical environment more polarizable around the ion Ln^{3+} to these complexes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de níveis de energia dos íons Ln^{3+}	3
Figura 1.2 Estrutura dos ligantes DBM, TTA, TPPO e HMPA	5
Figura 1.3 Diagrama parcial dos níveis de energia dos estados tripleto nos ligantes β -dicetonatos e dos íons Ln^{3+}	6
Figura 2.1 Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5p e 6s do Gd(I)	10
Figura 2.2 Fórmula estrutural das β -dicetonas	13
Figura 2.3 Tautomerismo das β -dicetonas	14
Figura 2.4 Estrutura de Vários tipos de β -dicetonas com a adição de grupos carbonilas.	15
Figura 2.5 Fórmulas estruturais de complexos contendo ligantes dicetonas neutros	16
Figura 2.6 Formação de um monômero pela reação direta com o sal do metal	18
Figura 2.7 Formação de β -dicetonatos pelo método da troca	18
Figura 2.8 Modos de ligação dos β -dicetonatos metálicos	19
Figura 2.9 – Modo de coordenação das β -dicetonas através do carbono α	20

Figura 2.10 Estrutura molecular dos ligantes fosfinóxidos	26
Figura 2.11 Modos de coordenação do íon nitrato	27
Figura 2.12 – O efeito antena em complexos lantanídeos luminescentes	34
Figura 2.13 Possíveis mecanismos de transferência de energia dos íons Ln^{3+} .	36
Figura 3.1 Complexos a) Tris-, b) bis- e c) mono-dicetonatos de Tb^{3+} com os ligantes DBM e HMPA sob radiação UV	48
Figura 4.1 – Espectros vibracionais dos ligante TTA e TPPO e dos complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$ em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Gd^{3+}	59
Figura 4.2 – Espectros vibracionais do ligante TTA e dos complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Gd^{3+}	60
Figura 4.3 – Espectros vibracionais dos ligante DBM e TPPO e dos complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})$ em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Gd^{3+}	61
Figura 4.4 – Espectros vibracionais dos ligantes DBM e TPPO dos complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$ em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Gd^{3+}	62
Figura 4.5 Espalhamento de raios-X em uma dada família de planos	64
Figura 4.6. Ilustração das etapas realizadas para a determinação da estrutura cristalina	65
Figura 4.7 A) Estrutura cristalina do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ obtida por difração de raios-X. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização da estrutura; B) Poliedro de coordenação do íon $\text{Tb}(\text{III})$	69

- Figura 4.8.** Estrutura do empacotamento do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ mostrando o crescimento do cristal na direção $[101]$ e $[001]$, respectivamente. 70
- Figura 5.1** – Espectros de emissão dos complexos de fórmulas $[\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$ e $[\text{Gd}(\text{TTA})_2\text{NO}_3\text{L}_2]$ no estado sólido, registrados à 77 K : A) Complexos com o ligante TPPO e B) Complexos com o ligante HMPA 89
- Figura 5.2** – Espectros de emissão dos complexos de fórmulas $[\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$ e $[\text{Gd}(\text{TTA})_2\text{NO}_3\text{L}_2]$ no estado sólido, registrados à 77 K : A) Complexos com o ligante TPPO e B) Complexos com o ligante HMPA. 91
- Figura 5.3** – Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e a perturbação do campo ligante. 93
- Figura 5.4.** Espectros de excitação dos complexos: A) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, B) $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K. 100
- Figura 5.5.** Espectros de excitação dos complexos: A) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$, B) $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K. 101
- Figura 5.6.** Espectros de excitação dos complexos: A) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$ e B) $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K. 102
- Figura 5.7.** Espectros de excitação dos complexos: A) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$ e B) $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e c) $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K 103
- Figura 5.8:** Espectros de emissão dos complexos a) $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, b) $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2\text{NO}_3]$, no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K 106

- Figura 5.9:** Espectros de emissão dos complexos, A) $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$ e B) $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{HMPA})_2\text{NO}_3]$, no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K. 107
- Figura 5.10:** Espectros de emissão dos complexos A) $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, B) $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2\text{NO}_3]$, no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K. 108
- Figura 5.11:** Espectros de emissão dos complexos A) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$ e B) $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HMPA})_2\text{NO}_3]$ e C) $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{HMPA})_2(\text{NO}_3)]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K. 109
- Figura 5.12** Esquema da medida do tempo-de-vida pelo método de modulação de fase 112
- Figura 5.13** - Curvas de decaimento de luminescência à TA dos níveis emissores para os complexos com o íon Eu^{3+} 115
- Figura 5.14-** Curvas de decaimento de luminescência a TA dos níveis emissores para os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$ 116
- Figura 5.15** Estrutura de níveis de energia do íon Tb^{3+} em diferentes interações 123
- Figura 5.16** Espectros de excitação dos complexos A) $\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, B) $\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$ registrados à 77 K e 298 K no intervalo de 230 a 520 nm. 126
- Figura 5.17** – Espectros de excitação dos complexos, A) $\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$ e B) $\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ registrados a 77 K e 298 K no intervalo de 230 a 520 nm. 127
- Figura 5.18** – Espectros dos complexos A) $\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, e B) $\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ registrados a 77 K e 298 K no intervalo de 230 a 520 nm. 128
- Figura 5.19** Espectros de excitação dos complexos $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{HMPA}$, $\text{Tb}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ e $\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$ registrados a 77 K e 298 K no intervalo de 250 a 550 nm. 129

- Figuras 5.20** Imagem dos complexos (A) $\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ e (B) $\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$ sob radiação UV 131
- Figura 5.21** Espectros de emissão do complexo A) $\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e B) $\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$, no intervalo de 450 a 720 nm, registrados a 77 K. 132
- Figura 5.22:** Espectros de emissão do complexo A) $\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$ e B) $\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ no intervalo de 450 a 720 nm, registrados a 77 K. 133
- Figura 5.23:** Espectros de emissão do complexo A) $\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ e B) $\text{Tb}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$ no intervalo de 450 a 720 nm, registrados a 77 K. 134
- Figura 5.24** Espectros de emissão dos complexos a) $\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})$ e b) $\text{Tb}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ e c) $\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$ no intervalo de 450 a 720 nm, registrados a 77 K 135
- Figura 5.25** Processos de transferencia de energia intramolecular β -dicetonato- íon Tb^{3+} 137

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Configurações eletrônicas e níveis fundamentais dos elementos lantanídeos em diferentes estados de oxidação	11
Tabela 2.2. Regras de seleção a partir da teoria de Judd-Ofelt para as transições dipolo elétrico forçado e dipolo magnético.	30
Tabela 2.3 Vários tipos de luminescência com diferentes métodos de excitação	32
Tabela 3.1. Solventes e reagentes usados nos procedimentos experimentais	44
Tabela 4.1. Porcentagens de C, H, N e dos íons Ln^{3+} (Eu, Tb e Gd) dos compostos	56
Tabela 4.2. Principais frequências vibracionais dos ligantes β -dicetonatos (TTA, DBM) e fosfinóxidos livres e nos complexos de Ln^{3+} na região do infravermelho (Número de onda).	63
Tabela 4.3 Dados cristalinos e refinamento da estrutura do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	68
Tabela 4.4 Comprimentos ($\text{\AA}$) e ângulos de ligação selecionados ($^\circ$) em torno do íon Tb^{3+} no complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	72
Tabela 4.5. Coordenadas fracionais e parâmetro térmico isotrópico do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	73
Tabela 4.6 Distâncias de ligação dos átomos ligados no complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	76

Tabela 4.7 Ângulos de ligação entre grupos de átomos ligados no complexo [Tb(TTA) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂]	78
Tabela 4.8 Valores de constante dielétrica, viscosidade e condutividade específica de alguns solventes orgânicos usados em medidas de condutividade de compostos de coordenação	83
Tabela 4.9 Intervalos de condutividades molares, Λ_M , e tipo de eletrólito de complexos em diferentes solventes	83
Tabela 4.10 –Condutividades molares dos complexos bis-dicetonatos em solução metanólica e tris-dicetonatos em solução acetônica.	84
Tabela 5.1 Estados de energia singletos e tripletos excitados dos ligantes TTA e DBM nos complexos de gadolínio com os ligantes TPPO e HMPA	92
Tabela 5.2 Divisão dos níveis 7F_J e atividade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para os íons Eu^{3+} em campos ligantes não-centroassimétricos	96
Tabela 5.3 Tempos de vida (em ms) dos nível emissor 5D_0 nos complexos de Eu^{3+}	117
Tabela 5.4 Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$, coeficientes de emissão, tempos de vida, razões R_{02} entre as intensidades da bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2}$ e eficiências quânticas dos complexos com o íon Eu^{3+}	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

OLED's	Organic Light Emitting Devices
LCD	Liquid Crystal Display
CRT	Cathode Ray Tube
HTTA	Tenoiltrifluoroacetona
HDBM	Dibenzoilmetano
HACAC	Acetilacetona
HHFAC	Hexafluoroacetilacetona
HBZAC	Benzoilacetona
HBTFAC	Benzoiltrifluoroacetona
HFOD	6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadiona
HNTAC	Naftoiltrifluoroacetona
HDPM	Dipivaloilmetano
AIND	2-acetil-1,3-indadiona
TPPO	Trifenilfosfinóxidos
HMPA	Hexametilfosforamida
tmhd	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato
Ln^{3+}	Lantanídeos trivalentes
PR_3	Fosfinas
R_3PO	Fosfinóxidos
Bu_4N^+	Tetrabutilamonium
Et_4N^+	Tetraetilamonium
Hex_4N^+	Tetrahexilamonium
C_4min	1-butil-3-metilimidazola

NTA	Naftoiltrifluoroacetato
C ₇ H ₁₀ N	1,4 dimetilpiridina
TlCl	Cloreto de tálio
TEA	Trietilamina
PHEN	Fenantrolina
TDPHEN	[1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline
Py	Piridina
Bipy	Bipiridina
Terpy	Terpiridina
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Ω	Parâmetros de intensidade experimentais
DE	Dipolo elétrico
DM	Dipolo Magnético
DEF	Dipolo elétrico forçado
ME	Multipolo Elétrico
C	Condutância
κ	Condutividade
k_c	Constante de célula
Λ_e	Condutância equivalente
Λ_M	Condutividade molar
ϵ_r	Constante dielétrica
DN	Número doador
τ	Tempo de vida
η	Índice de refração
ϵ	Coeficiente de absorção molar



CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos



1.1 Introdução

1.2 Objetivos

1.3 Referências



1. Introdução

A síntese e a modelagem de novos compostos luminescentes, especialmente complexos de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), constituem uma das áreas mais atrativas da química de coordenação. O estudo fotoluminescente desses sistemas pode fornecer informações importantes a respeito das propriedades estruturais e espectroscópicas dos compostos de íons Ln^{3+} . Estes compostos são amplamente aplicados como sensores analíticos, marcadores luminescentes em imunoensaios e como camadas emissoras em diodos orgânicos emissores de luz, *Organic Light-Emitting Diodes* (OLEDs) [1-3]. Nos últimos anos, a aplicação de OLEDs vem ganhando destaque devido à promessa de usar essa tecnologia em monitores e mostradores muito finos com telas planas, em substituição às telas convencionais de tubos de raios catódicos, (*Cathode Ray Tube*), CRT e também os *liquid cristal displays*, (LCDs) [4].

Os íons Ln^{3+} são caracterizados por possuírem a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^N$, onde $N=1, (\text{Ce}^{3+})$, a 14, (Lu^{3+}) , em que os elétrons 4f são blindados do ambiente químico pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Portanto, os elétrons 4f interagem fracamente com os elétrons dos átomos circundantes e, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas são apenas ligeiramente afetadas pelo ambiente químico ao redor do íon metálico central [1].

Dentre os compostos de íons lantanídeos, os mais investigados são aqueles contendo os íons európio (Eu^{3+}) e térbio (Tb^{3+}) por serem excelentes emissores de luz vermelha e verde, respectivamente, e seus espectros de emissão são geralmente dominados pelas bandas finas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~610 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~545 nm). No entanto, a série dos lantanídeos também possui íons que podem emitir nas regiões UV e infravermelho, como por exemplo, Gd^{3+} e Nd^{3+} , respectivamente (Figura 1). Uma das principais vantagens de se estudar os complexos contendo íons Eu^{3+} é a facilidade de interpretação de seus espectros, uma vez que este íon possui seu principal estado emissor $^5\text{D}_0$ não-degenerado [5,6].

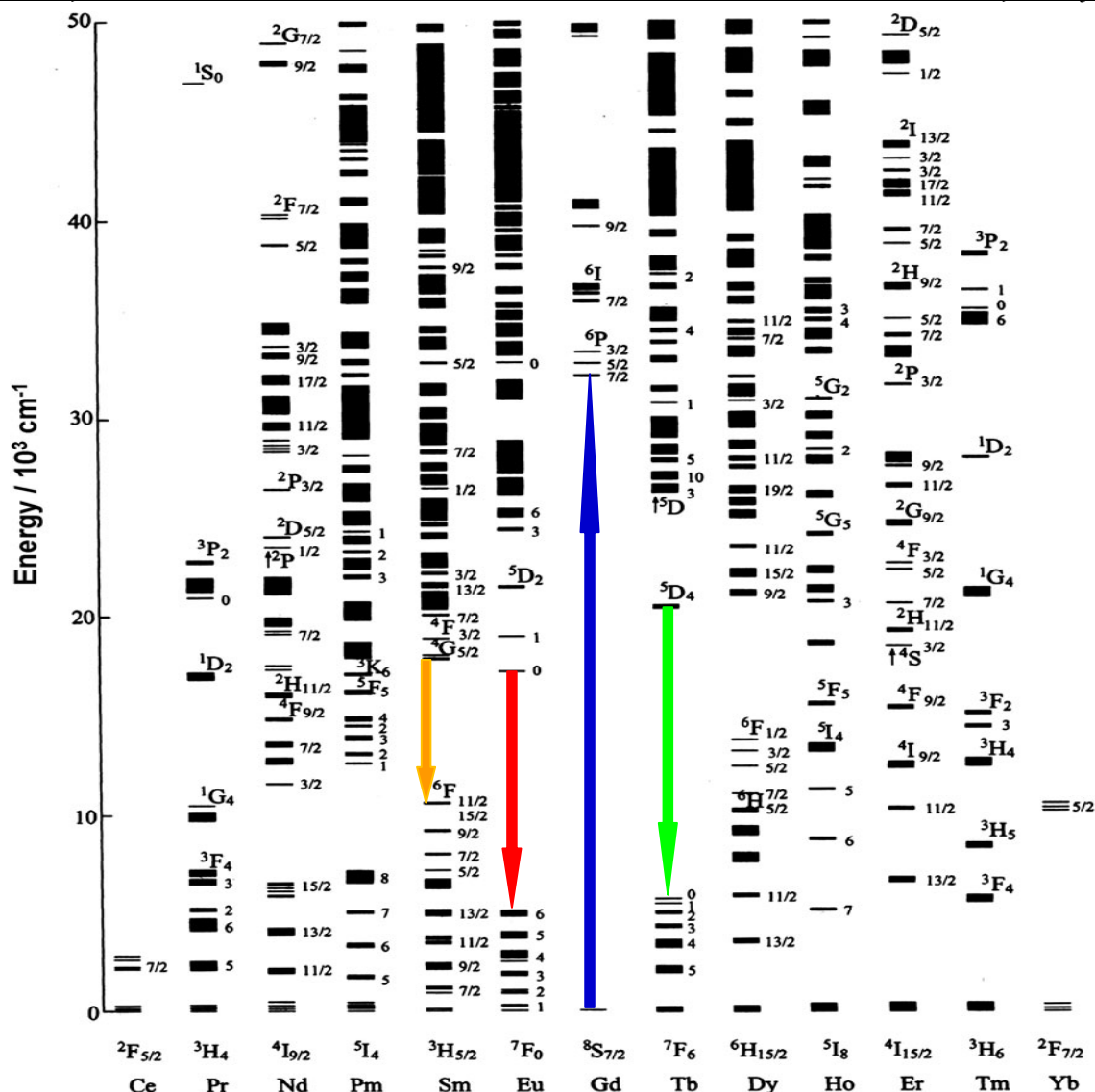


Figura 1.1 Diagrama de níveis de energia dos íons Ln^{3+} [6].

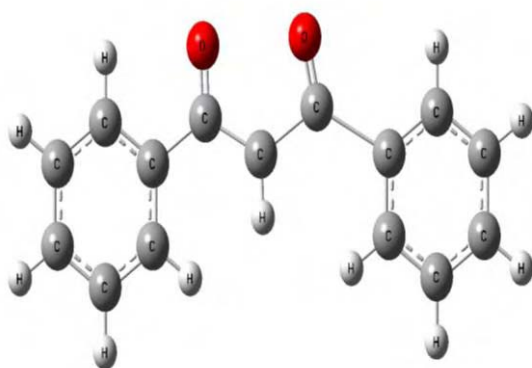
Um grande número de complexos de íons lantanídeos foram preparados com β -dicetonas como ligantes. Esses ligantes destacam-se principalmente pelo fato de formarem compostos com alta estabilidade termodinâmica e atuarem como bons sensibilizadores de luminescência via processos de transferência de energia intramolecular Ligante-Metal, ou seja, estes ligantes geralmente atuam como boas “antenas”. Desde a descoberta de que o estado tripleto dos ligantes β -dicetonatos apresenta um papel importante nos processos de transferência de energia intramolecular Ligante-Metal nos complexos de íons lantanídeos, a determinação da sua energia e dos fatores que a influencia, tem sido alvo de muitos estudos [7-10]. Esses estudos atentam, principalmente, para os efeitos dos grupos substituintes no processo de transferência de energia Ligante-Metal.

A maioria dos compostos de íons lantanídeos com ligantes dicetonatos é constituída por moléculas simples mononucleares contendo três íons dicetonatos e ligantes neutros (bases de Lewis) que saturam a esfera de coordenação do íon metálico central. As principais classes de ligantes neutros utilizadas possuem átomos de nitrogênio e oxigênio como doadores de carga. Pode-se citar as aminas heterocíclicas, tais como, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina e seus derivados substituídos, além dos ligantes fosfinóxidos e amidas. A presença desses ligantes geralmente evita a coordenação de moléculas de água e solventes que suprimem a luminescência do íon lantanídeo central [8-10].

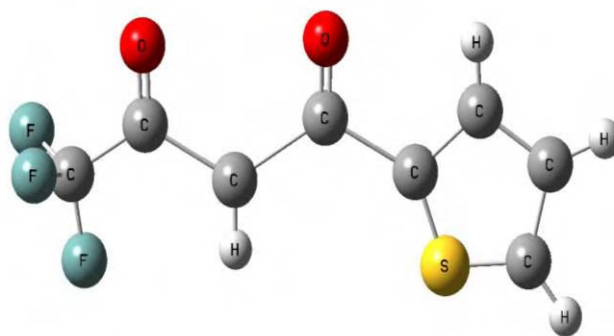
Apesar dos complexos β -dicetonatos de lantanídeos serem geralmente obtidos nas formas de tris-complexos, contendo três ligantes dicetonatos coordenados ao centro metálico, a adição de um quarto ligante β -dicetonato na primeira esfera de coordenação formam os tetrakis-derivados [11] de fórmula $M[Ln(\beta\text{-dicetonatos})_4]$, onde M é geralmente um cátion Li^+ , Na^+ , K^+ ou um cátion orgânico. Entretanto, os complexos tris-dicetonatos anidros e tetrakis-dicetonatos apresentam propriedades espectroscópicas muito semelhantes, principalmente no que diz respeito às energias dos estados tripletos dos ligantes coordenados [12].

Por outro lado, os complexos bis-dicetonatos de lantanídeos têm sido estudados apenas esporadicamente [13]. Estudos recentes realizados por nosso grupo de pesquisa demonstraram que o complexo bis-dicetonato $[Eu(TTA)_2(NO_3)(TPPO)_2]$ exibe algumas propriedades que diferem significativamente daquelas observadas para o complexo de fórmula $[Eu(TTA)_3(TPPO)_2]$.

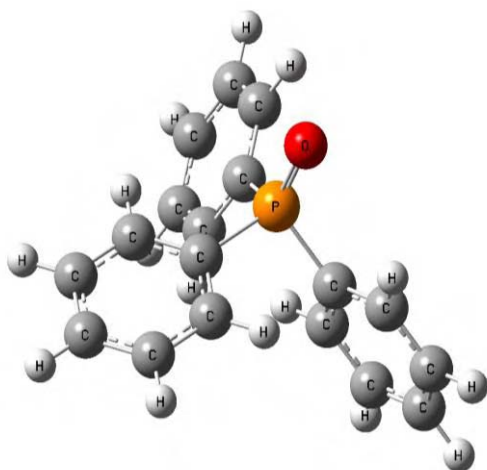
Neste sentido, o presente trabalho trata da síntese, caracterização e estudos fotoluminescentes de complexos de lantanídeos Gd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} com ligantes β -dicetonas TTA (tenoiltrifluoroacetona) e DBM (dibenzoilmetano) e fosfonóxidos (TPPO= trifenilfosfinóxido e HMPA= hexametilfosforamida) (Figura 1.2). Os ligantes fosfinóxidos, TPPO e HMPA, foram escolhidos porque são volumosos apresentando grandes ângulos de cone [14,15], conseqüentemente, além de evitarem a coordenação de moléculas de espécies indesejadas, supressoras de luminescência, estes podem ainda promover à formação de complexos com número reduzido de ligantes dicetonatos. As estruturas dos ligantes β -dicetonas e ligantes fosfinóxidos estão ilustradas na figura 1.2.



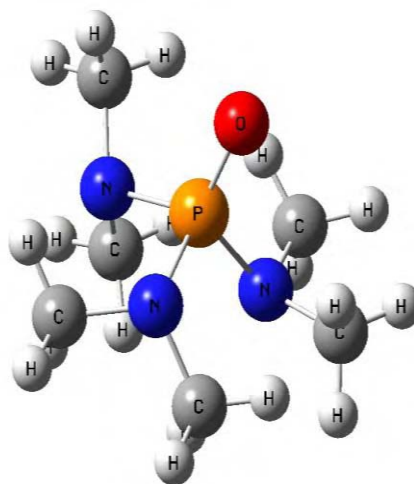
Dibenzoilmetano (DBM)



Tenoiltrifluoroacetona (TTA)



Trifenilfosfinóxido (TPPO)



Hexametilfosforamida (HMPA)

Figura 1.2 Estrutura dos ligantes DBM, TTA, TPPO e HMPA.

Nos complexos tris- β -dicetonatos, os ligantes TTA e DBM possuem energia dos estados tripleto em aproximadamente 20400 cm^{-1} e 20600 cm^{-1} , respectivamente [16,17], portanto abaixo ou próximas à energia do primeiro nível emissor (5D_4) do íon Tb^{3+} ($\sim 20576\text{ cm}^{-1}$) (Figura 1.3). Consequentemente, a transferência de energia dos estados tripleto dos ligantes β -dicetonatos para o nível emissor 5D_4 é ineficiente. No entanto, os estados excitados dos ligantes podem variar suas energias nos complexos, dependendo da interação metal-ligante e efeitos estéreos na primeira esfera de coordenação.

É importante ressaltar que os complexos com o íon Tb^{3+} nas formas tris- e tetrakis-dicetonatos contendo os ligantes TTA e DBM não exibem alta intensidade de luminescência à temperatura ambiente. Logo, este fato motivou o presente estudo sobre as propriedades estruturais e espectroscópicas dos seus respectivos complexos análogos bis- β -dicetonatos.

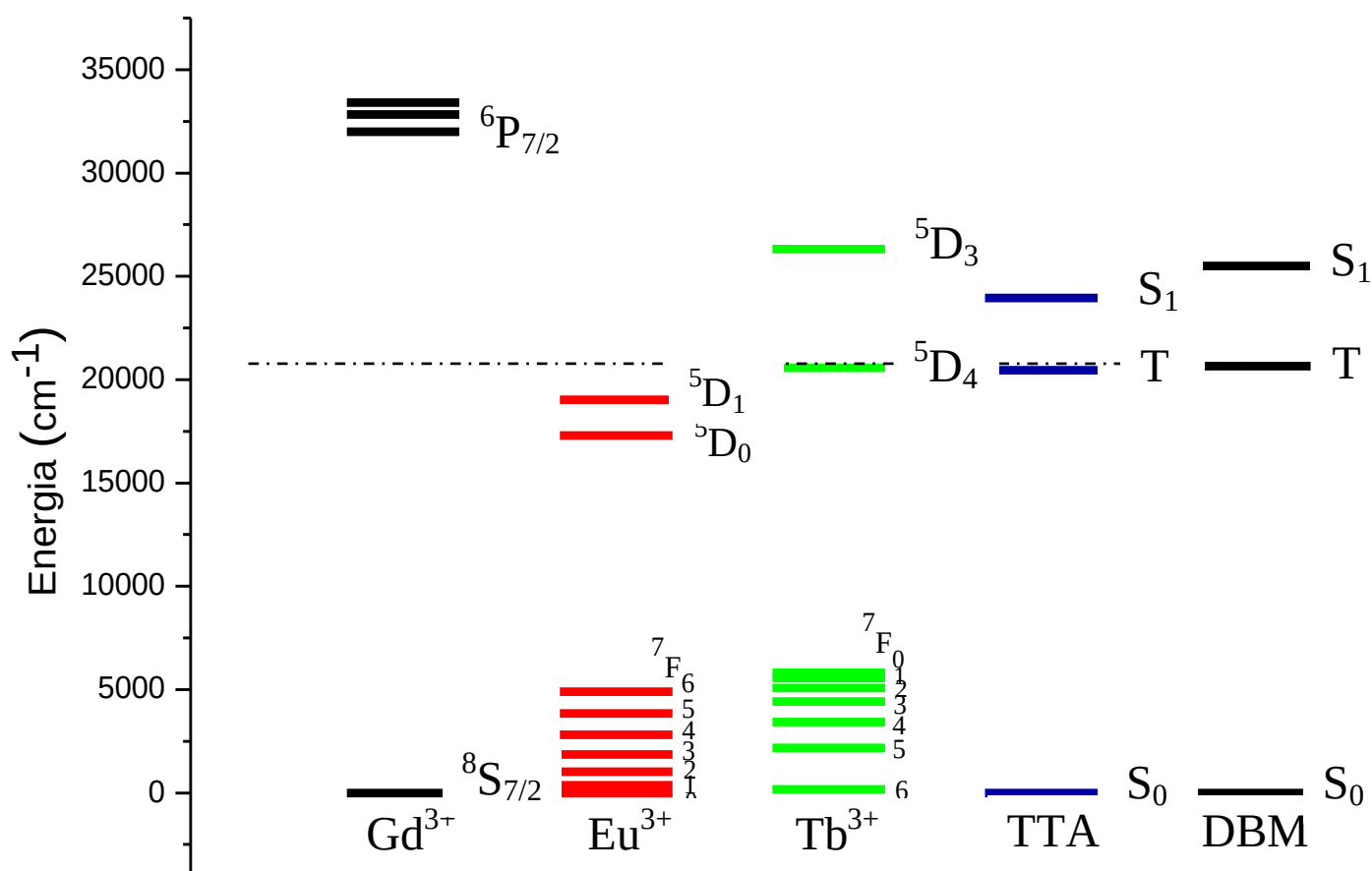


Figura 1.3 Diagrama parcial dos níveis de energia dos estados tripleto e singleto dos ligantes tris- β -dicetonatos nos complexos e dos íons Ln^{3+} .

1.1 Objetivos

O objetivo geral do trabalho é investigar as propriedades luminescentes de compostos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes e comparar essas propriedades com aquelas dos compostos tris-dicetonatos semelhantes. Para tal, têm-se os seguintes objetivos específicos:

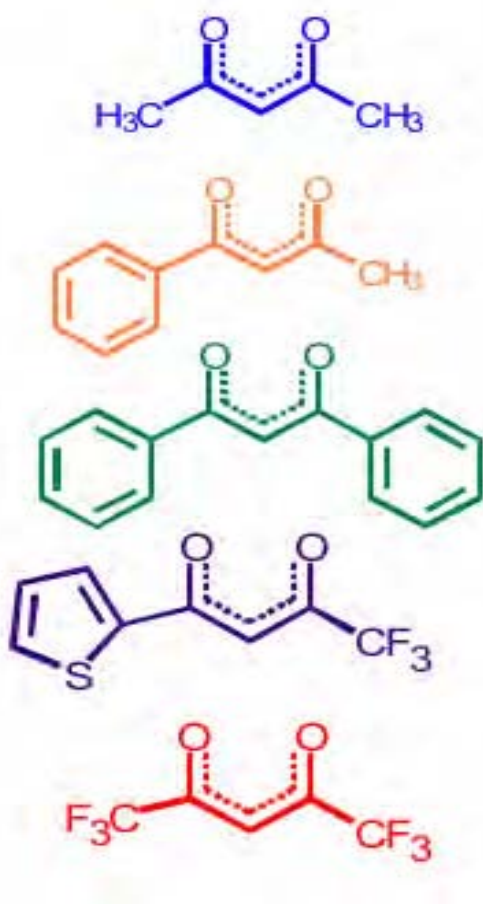
- 1) Sintetizar complexos bis- e tris- β -dicetonatos (TTA e DBM) de íons Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ e Gd) com os ligantes neutros TPPO e HMPA;
- 2) Caracterizar os complexos bis- e tri-dicetonatos de íons lantanídeos através das seguintes técnicas: análise elementar, titulação complexiométrica, espectroscopia eletrônica na região do infravermelho e difração de raios-X;
- 3) Investigar as propriedades fotoluminescentes dos compostos sintetizados com base nos dados obtidos a partir dos espectros de emissão, excitação e curvas de decaimento de luminescência. A partir desses dados, determinar experimentalmente os valores de tempo de vida de luminescência, coeficiente de emissão espontânea, parâmetros de intensidade ($\Omega_{\lambda=2}$ e 4), eficiência quântica de emissão (η).

1.2 Referências

- [1] Blasse, G.; Grabmaier, B.C.; “*Luminescent Materials*” (Springer-Verlag, 1994).
- [2] Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lenh, J.M.; *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201 (1993)
- [3] de Sa, G.F.; Malta, O.L.; Donega, C.D.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A.; da Silva, E.F.; *Coord. Chem. Rev.* **196**, 165 (2000)
- [4] Kido, J.; Okamoto, Y.; *Chem. Rev.* **102**, 2357 (2002).
- [5] Richardson, F.S.; *Chem. Rev.* **82**, 541 (1982).
- [6] Carnall, W.T.; Crosswithe, H.; Crosswithe, H.M.; “*Energy Level Structure and transition probabilities of the Trivalent Lanthanide in LaF₃*”, Argonne National Lab. Argonne Illinois, 4493 (1977).
- [7] Uekawa, M.; Miyamoto, Y.; Ikeda, H.; Kaifu, K.; Nakaya, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 2253 (1998).
- [8] Teotonio, E.E.S. “*Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de lantanídeos com ligantes amidas*” Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, (2004).
- [9] Gerasimenko, G.I.; Polyektov, H.S.; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **278**, 283 (1984).
- [10] Beltyukova, S.V.; Poluektov, N.S.; Kravchenko, T.V.; Kononenko, L.I.; *J. Anal. Chem. USSR.* **35**, 737 (1980).
- [11] Urbain, G.; *Bull. Soc. Chim.* **15**, 347 (1896).
- [12] Guedes, M.A. “*Comportamento fotoluminescente dos ânions tetraquis- β -dicetonatos de íons terras raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}* ” Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, (2007).
- [13] Teotonio, E. E. S.; Fett, G. M.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; de Sa, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A.; *J. Lumin.*, **128**, 190 (2008).
- [14] Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Gosser, W. [*J. Am. Chem. Soc.* **96**, 53 \(1974\).](#)
- [15] Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2956 (1970).
- [16] Sato, S.; Wada, M.; *Bull. Chem. Soc. Jap.* **43**, 1955 (1970).
- [17] Dawson, W. R.; Kropp, J. L.; Windsor, M. W.; *The J. Chem. Phys.* **45**, 2410 (1966).

CAPÍTULO 2

Fundamentação Teórica - Lantanídeos e seus compostos de coordenação



2.1 Lantanídeos

2.2 β -Dicetonas

2.3 Complexos com ligantes β -dicetonas

2.4 Complexos de íons lantanídeos com β -dicetonas

2.5 Aplicações dos complexos β -dicetonatos com íons Ln^{3+}

2.6 Ligantes Fosfinóxidos

2.7 Modos de coordenação do Íon Nitrato

2.8 O íon Livre e a influência da perturbação do campo ligante

2.9 Intensidade das Transições $4f \rightarrow 4f$

2.10 Luminescência

2.11 O Efeito Antena

2.12 Referências

2. Lantanídeos e seus compostos de coordenação

2.1 Lantanídeos

Os elementos lantanídeos compreendem os elementos do Ce ao Lu. A série do lantânio (La a Lu) incluindo-se o Sc e Y, formam a classe dos terras raras [1,2]. Os elementos Sc e Y apresentarem estruturas eletrônicas diferentes dos elementos da série do lantânio, porém suas propriedades químicas são semelhantes aos elementos desta série, logo, estes elementos são incluídos na classe dos elementos terras raras.

Uma das características importantes dos íons Ln^{3+} estão intrinsecamente contidas na particularidade da configuração $[\text{Xe}]4f^N$, na qual os elétrons 4f possuem menor extensão radial (Figura 2.1) e são blindados das perturbações do ambiente químico pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Desta forma, os elétrons 4f interagem fracamente com os elétrons dos átomos circundantes e, logo, as propriedades eletrônicas são apenas ligeiramente afetadas pelo ambiente químico ao redor do íon metálico central [3,4]. Portanto, as transições intraconfiguracionais $4f^N-4f^N$ apresentam caráter atômico e, conseqüentemente, exibem bandas finas que são observadas nos seus espectros de absorção e emissão, mostrando que os níveis de energia dos íons lantanídeos são bem definidos [5].

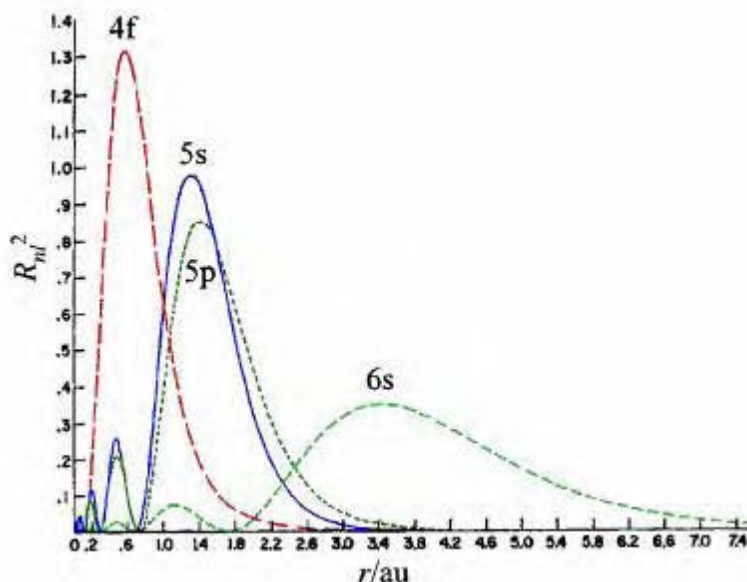


Figura 2.1 Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5p e 6s do Gd(I).

Os íons Ln^{3+} são as formas iônicas mais comuns para os elementos da série dos lantanídeos, porém alguns elementos dessa série podem ocorrer, em alguns compostos, no estado de oxidação +2, para Eu, Sm e Yb, e +4 para Ce e Pr. A configuração eletrônica desses íons trivalentes pode ser resumida em: $[\text{Xe}]4f^N$, com um aumento regular no número de elétrons N de 0 a 14 (Tabela 2.1). Uma característica importante dos íons lantanídeos é a ocorrência da *contração lantanídica*, caracterizada por uma diminuição sucessiva do raio atômico e iônico com o aumento do número atômico ao longo da série. Esse comportamento é o resultado da blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f, resultando em um aumento da carga nuclear efetiva ao longo do período [6].

Tabela 2.1. Configurações eletrônicas e níveis fundamentais dos elementos lantanídeos em diferentes estados de oxidação [6].

Símbolo	Número Atômico	Configuração (Termo espectroscópico)			
		Ln^0	Ln^+	Ln^{2+}	Ln^{3+}
La	57	$5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$5d^2 (^3F_2)$	$5d^1 (^2D_{3/2})$	$4f^0 (^1S_0)$
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2 (^1G_4)$	$4f^1 5d^1 6s^2 (^1G_{7/2})$	$4f^2 (^1H_4)$	$4f^1 (^2F_{5/2})$
Pr	59	$4f^3 6s^2 (^4G_{9/2})$	$4f^3 6s^1 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (^3H_4)$
Nd	60	$4f^4 6s^2 (^5I_4)$	$4f^4 6s^1 (^6I_{7/2})$	$4f^4 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$
Pm	61	$4f^5 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^5 6s^1 (^7H_2)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^5I_4)$
Sm	62	$4f^6 6s^2 (^7F_0)$	$4f^6 6s^1 (^8F_{1/2})$	$4f^6 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$
Eu	63	$4f^7 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^7 6s^1 (^9S_4)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2 (^9D_2)$	$4f^7 5d^1 6s^1 (^{10}D_{5/2})$	$4f^7 (^9D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$
Tb	65*	$4f^9 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^9 6s^1 (^7H_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$	$4f^8 (^7F_6)$
Dy	66	$4f^{10} 6s^2 (^5I_8)$	$4f^{10} 6s^1 (^6I_{17/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$
Ho	67	$4f^{11} 6s^2 (^5I_{15/2})$	$4f^{11} 6s^1 (^5I_8)$	$4f^{11} (^5I_{15/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$
Er	68	$4f^{12} 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{12} 6s^1 (^4H_{13/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$
Tm	69	$4f^{13} 6s^2 (^2F_{7/2})$	$4f^{13} 6s^1 (^3F_4)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$
Yb	70	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} 6s^1 (^2S_{1/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} 6s^1 (^1S_0)$	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} (^1S_0)$

* A configuração para o Tb^0 e Tb^+ também pode ser $4f^8 5d^1 6s^2$ e $4f^8 5d^1 6s^1$, respectivamente.

Os íons Ln^{3+} apresentam características bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes, como por exemplo, os metais de transição 3d. Como os íons Ln^{3+} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns [7].

De acordo com o conceito de Pearson, os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros, por isto, coordenam-se preferencialmente com bases duras [8], especialmente aquelas contendo oxigênio e nitrogênio. A coordenação de sítios doadores aos íons Ln^{3+} geralmente obedece a seguinte ordem: $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{S}$. Consequentemente, esses íons metálicos mostram forte tendência a coordenar-se com a água, carboxilatos, dicetonatos, sulfóxidos, aminas aromáticas bidentadas e seus derivados N-óxido [9].

2.2 β -dicetonas

β -dicetonas ou 1,3-dicetonas (Figura 2.2) representam uma classe de compostos orgânicos caracterizada por apresentar na sua estrutura dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono ligado a dois grupos (R_3 e R_4) [10,11].

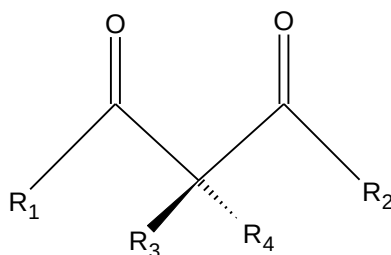


Figura 2.2 Fórmula estrutural das β -dicetonas.

O átomo de carbono que separa os dois grupos carbonilas é chamado de carbono- α . Na maioria dos β -dicetonas os grupos substituintes (R_3 e R_4) são átomos de hidrogênio. Os grupos substituintes na função carbonila (R_1 e R_2) podem ser grupos alquilas, fluoroalquilas, aromáticos ou heteroaromáticos. A β -dicetona de estrutura mais simples e de menor massa molecular é a acetilacetona (Hacac), em que os substituintes em ambos os grupos carbonila são grupos metila (CH_3). Todas as outras β -dicetonas podem ser consideradas como derivadas da acetilacetona pela substituição do grupo CH_3 por outros substituintes. Entre estas, pode-se citar aquelas β -dicetonas que geralmente são estudadas na química de coordenação de íons lantanídeos: hexafluoroacetilacetona (HHFAC), benzoilacetona (HBZAC), benzoiltrifluoroacetona (HBTFAC), dibenzoilmetano (HDBM), tenoiltrifluoroacetona (HTTA), 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadiona (HFOD), naftoiltrifluoroacetona (HNTAC) e dipivaloilmetano (HDPM) [12].

Outra classe de β -dicetonas é encontrada na forma de ligantes quirais baseados na estrutura da cânfora. Esses ligantes têm sido utilizados na síntese de complexos enantiomericamente puros [13]. Várias dicetonas aromáticas derivadas da 2-acetil-1,3-indandiona (AIND) foram também sintetizadas recentemente e utilizadas como ligante na obtenção de complexos de metais de transição e lantanídeos. Essa classe de ligantes é também conhecida por suas atividades biológicas [14,15].

As β -dicetonas são caracterizadas por serem capazes de apresentar tautomeria ceto-enol, as quais existem em equilíbrio uma com a outra em solução (Figura 2.3), e estruturalmente possuem uma configuração *cis* e conformação *sin* [16].

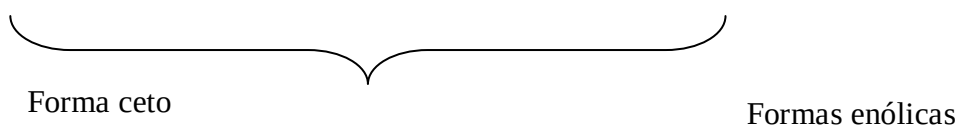


Figura 2.3 Tautomerismo das β -dicetonas.

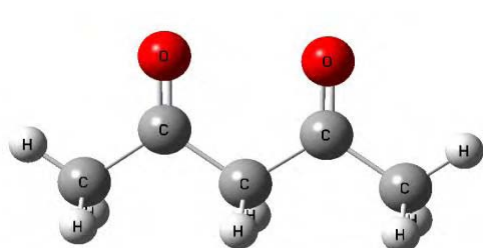
2.3 Complexos com ligantes β -dicetonas

A modificação de ligantes dicetonatos com a adição de novos grupos funcionais permite a obter novas classes de compostos com estruturas supramoleculares capazes de originar sistemas organizados com características químicas e/ou propriedades físicas peculiares [17]. Uma das principais alterações nos ligantes dicetonatos é o aumento do número de grupos carbonilas com a consequente formação de tri- ou tetracetonas e bis-dicetonas ou bis-tricetonas (Figura 2.4) permitindo a formação de complexos em que os íons metálicos encontram-se em estreita interação uns com os outros através das pontes de carbonilas.

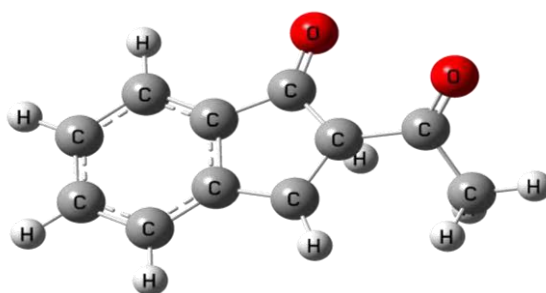
Os ligantes dicetonatos multifuncionalizados geralmente coordenam-se à íons divalentes da primeira série de transição, dando origem a complexos planos com moléculas de solventes ou ligantes monodentados na posição axial. Estes ligantes axiais podem ser substituídos por ligantes heteroaromáticos que se coordenam em ponte, tais como, 4,4'-bipiridina, pirazina, 4,4-trans-azopiridina, etc. Isso permite uma auto-organização em espécies oligo- ou poliméricas com arquiteturas muito sofisticados, atribuindo novas funcionalidades e propriedades aos compostos [18].

A introdução de um espaçador adequado, com ou sem grupos doadores adicionais entre os grupos dicetonatos foi realizado com sucesso [19]. Graças à capacidade de molde de alguns íons metálicos de transição, dois bis-dicetonatos podem ser ordenadas de tal forma a

oferecer dois, não imediatamente adjacentes, compartimentos O_2O_2 para o reconhecimento de íons metálicos iguais ou diferentes, através de um ou processos sequenciais de reconhecimento específico. Quando o Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} ou Ln^{3+} são empregados como agentes de *templates* ocorre a formação de estruturas em hélice.



Acetilacetona



2-acetil-1,3-Indandiona

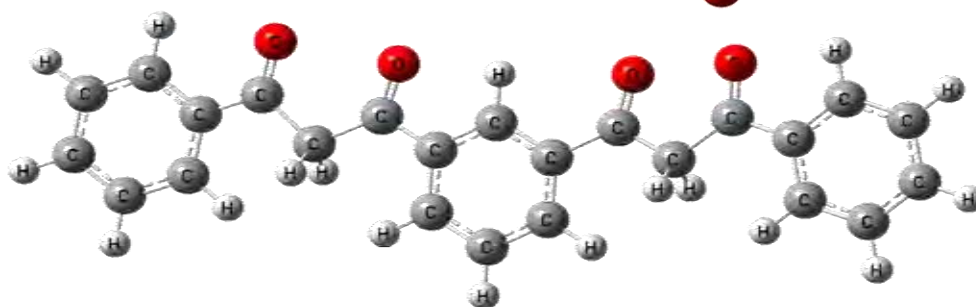
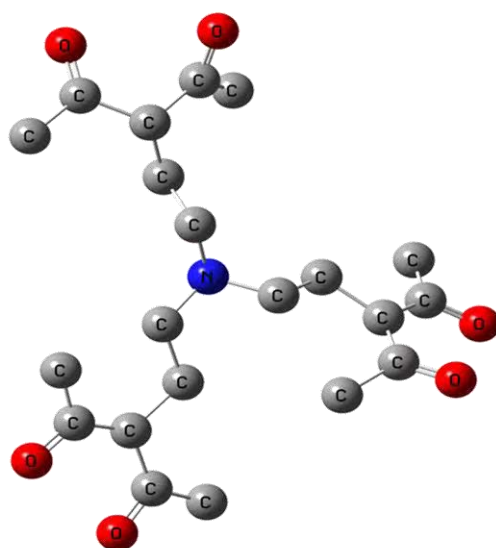
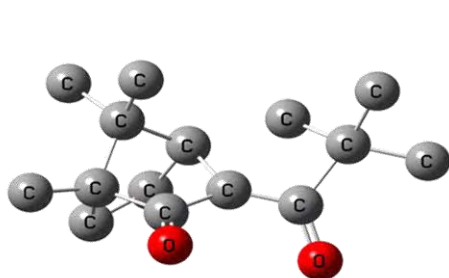


Figura 2.4 Estrutura de vários tipos de β -dicetonas com a adição de grupos carbonilas.

Os complexos com ligantes β -dicetonas e seus derivados podem ser classificados com base na natureza do ligante (neutro ou iônico) ou no tipo de átomo coordenado ao centro metálico [19,20]. Segue abaixo uma breve revisão envolvendo o primeiro tipo de classificação:

2.3.1- Complexos com ligantes β -dicetonas neutros – Um número reduzido de complexos desta classe tem sido sintetizado e suas estruturas determinadas por difração de raios-X. Geralmente, esses compostos são obtidos nas formas mono ou dinucleares com os ligantes dicetonas coordenados ao centro metálico através dos átomos de oxigênio (Figura 2.5). Alguns compostos de manganês e rênio contendo HACAC coordenado como ligante monodentado, demonstram certa estabilização da forma enólica (Figura 2.5a) [21]. Por outro lado, os compostos com centros metálicos no final da série de transição (Figura 2.5b) são obtidos preferencialmente na forma *ceto* [22].

Compostos contendo β -dicetonas neutras coordenadas através do átomo de carbono α também têm sido reportados na literatura [23]. Neste caso, os centros metálicos envolvidos apresentam características de ácidos moles (Figura 2.5c). Um modo de coordenação menos comum de dicetonas é do tipo π -quase-aromático (Figura 2.5d) onde o ligante dicetona coordena-se simultaneamente através dos átomos do anel quelante atuando como ligante penta-hapto [24].

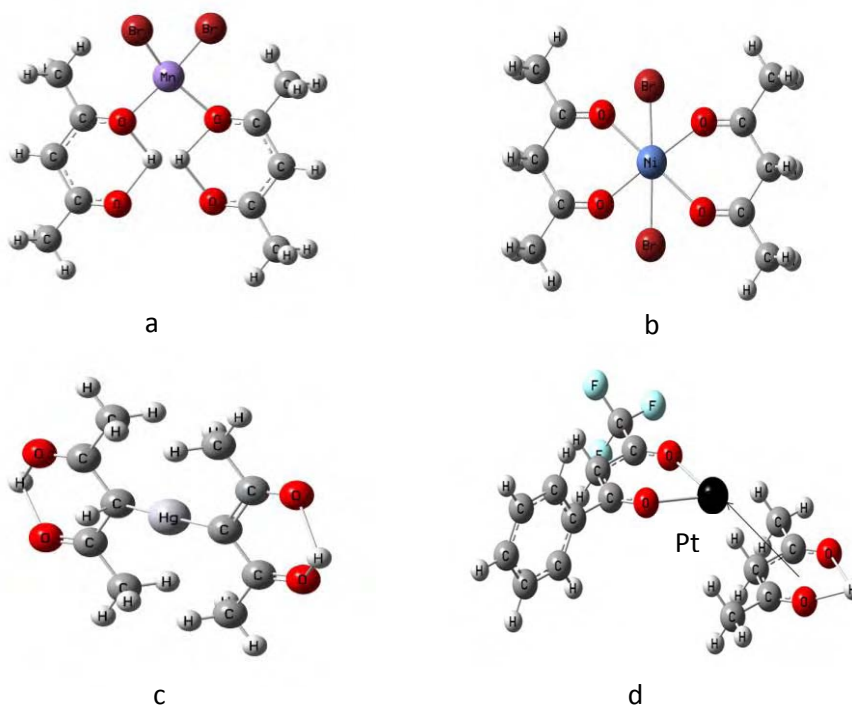


Figura 2.5 Fórmulas estruturais de complexos contendo ligantes dicetonas neutros.

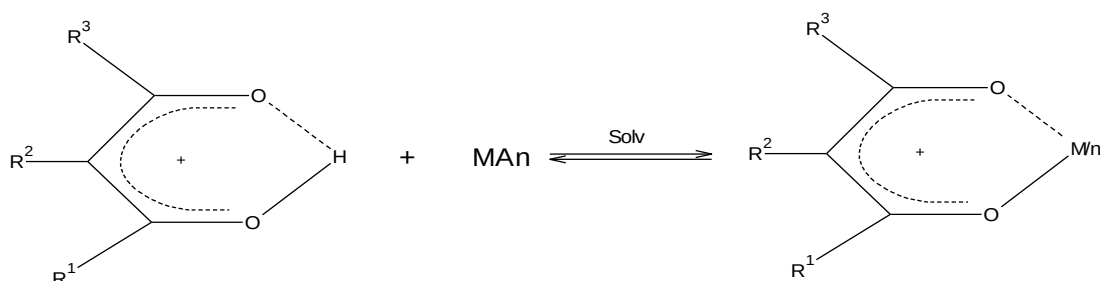
2.3.2 Complexos com ligantes β -dicetonas na forma iônica - A maioria dos complexos com β -dicetonas possuem esse ligante na forma mono-aniônica. Esse fato reflete o caráter ácido do hidrogênio no carbono α , quando o ligante encontra-se na forma *ceto*, ou do grupo alcoólico, no caso da forma *enólica*. Em ambas as situações, o ânion formado é estabilizado por ressonância.

Uma grande variedade de complexos dicetonatos com diferentes propriedades estruturais é reportada na literatura [19,20,24]. Neste caso, o modo de coordenação mais frequente envolve ambos os átomos de oxigênio em que o ligante dicetonato atua como ligante quelante e/ou ponte. Porém, outros modos de coordenação através do átomo de carbono α ou de um único átomo de oxigênio dicetonato são também reportados [20]. A preferência por determinado modo de coordenação do ânion dicetonato depende dos grupos substituintes ligados aos átomos de carbono e da natureza do centro metálico.

A coordenação dos ânions β -dicetonatos através dos átomos de oxigênio deve-se principalmente à alta densidade eletrônica sobre esses átomos mais eletronegativos, conferindo aos ligantes características de bases duras. Consequentemente, a maioria dos compostos com β -dicetonatos coordenados pelos átomos de oxigênio são obtidos com centros metálicos considerados como ácidos duros ou de fronteira [20]. Esses compostos possuem diferentes formas, variando desde monômeros e dímeros até oligômeros.

A forma monomérica tem sido obtida com centros metálicos de praticamente todos os grupos da tabela periódica, prevalecendo o modo de coordenação do tipo quelante. No entanto, o tipo de complexo formado pode variar dependendo do método de síntese utilizado. Por exemplo, alguns complexos de íons lantanídeos são obtidos na forma de tetrâmeros, quando a síntese é realizada a partir de um sal do ligante β -dicetona, enquanto que a reação direta com o ligante neutro rende complexos monoméricos [25].

Geralmente, os quelatos são sintetizados pela reação direta entre o sal do metal (Figura 2.6) e do ligante dicetona utilizando água, solventes aquosos ou uma mistura de solventes orgânicos.



Em que $M = \text{Ag}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ ou Ln^{3+} e $A_n = \text{NO}_3^-$ ou Cl^- .

Figura 2.6 Formação de um monômero pela reação direta com o sal do metal.

O processo reacional acima pode sofrer complicações por solvólise, resultando na formação de compostos indesejados ou na decomposição do complexo obtido, principalmente, quando solventes aquosos são utilizados. Esse problema pode ser contornado efetuando-se a síntese em solventes orgânicos anidros [26].

Apesar dos metais serem geralmente utilizados na forma de sais, tais como, sulfatos, cloretos e nitratos, muitos processos de síntese têm empregado óxidos como reagentes de partida na obtenção de complexos de prata, estanho, molibdênio e lantânio [20]. Outros procedimentos utilizando alcóxidos metálicos do grupo 4 mostraram-se bastante eficientes.

Os procedimentos por troca de ligantes e a reação no estado sólido [27,28] são alternativas para a obtenção de alguns complexos β -dicetonatos. Mehrotra [29] e Otway [30] utilizaram o método de troca na preparação de mono- β -dicetonatos do Rh(I) e Ir(I).

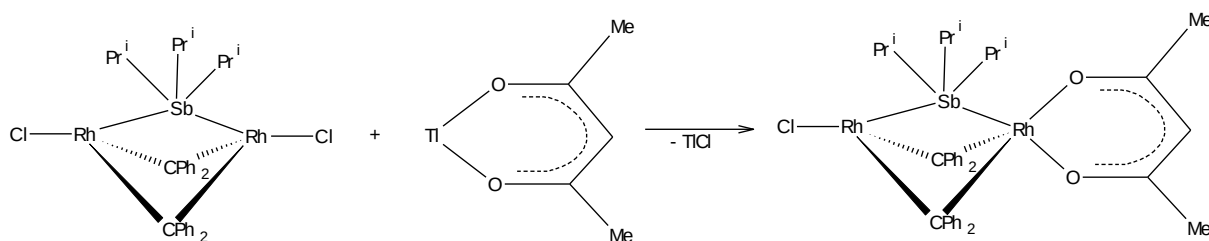


Figura 2.7 Formação de β -dicetonatos pelo método da troca.

A acidez de Lewis característica dos centros metálicos em seus complexos de β -dicetonatos contribui para a formação de oligômeros com o β -dicetonato atuando como ligante em ponte. Além disso, a capacidade desses ligantes em adquirir esse modo de coordenação, deve-se ao fato do ânion dicetonato utilizar apenas um par de elétrons por átomo de oxigênio na ligação primária, remanescendo outro par de elétrons em cada átomo de oxigênio disponível para interações secundárias. O grau de oligomerização é dependente de um número de fatores, tais como:

- O volume do metal: Quanto maior o raio iônico do metal, maior a densidade eletrônica nos sítios de coordenação em torno dele, e assim, as ligações em ponte β -dicetonato-metal são favorecidas;
- Quanto maior a deficiência eletrônica nos metais maior será o grau de oligomerização. Portanto, os metais mais eletropositivos muitas vezes formam grandes agregados;
- Os efeitos estéricos do ligante β -dicetonato são importantes. Os ligantes com substituintes volumosos tendem a promover interações secundárias com outros centros metálicos, considerando que a adição de mais um ligante na primeira esfera de coordenação do íon metálico seria estericamente impedida. No entanto, quando ligantes adicionais são utilizados, os complexos dicetonatos no estado sólido são geralmente obtidos como moléculas mononucleares.

A maioria dos oligômeros com ligantes dicetonatos têm sido obtidos com os íons de metais alcalinos terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}). De um modo geral, esse comportamento reflete a natureza eletrostática (iônica) da ligação metal-ligante [29]. Um estudo detalhado de vários complexos revelou os principais modos de coordenação dos ligantes dicetonatos em ponte [30] (Figura 2.8).

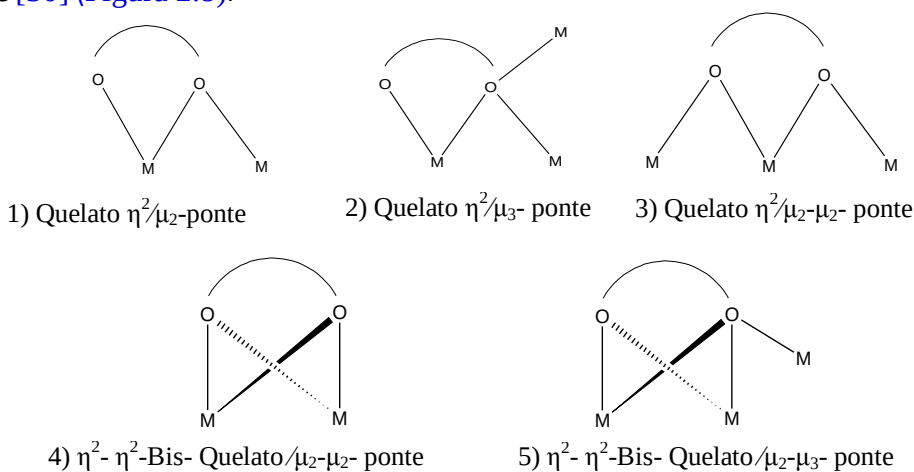


Figura 2.8 Modos de ligação dos β -dicetonatos metálicos.

Os modos de ligação 3, 4 e 5 (Figura 2.8) são raros e são observados apenas em grandes agregados de metais com uma grande esfera de coordenação, por exemplo, $[\text{Ba}_4(\text{tmhd})_8]$ [31-34].

Os complexos polinucleares com ligantes dicetonatos podem ser obtidos por várias rotas sintéticas. A reação direta do hidróxido do metal com o ligante dicetona em meio aquoso é uma das rotas mais utilizadas. No entanto, o composto obtido geralmente apresenta grupos hidróxidos ou moléculas de água coordenadas ao centro metálico. Por outro lado, se as reações são realizadas na ausência de bases de Lewis adicionais utilizando etóxidos como material de partida ou usando amônia líquida como solvente, espécies homoléticas podem ser isoladas [35-37].

O modo de coordenação através do átomo de carbono α é considerado menos comum. Este modo de coordenação é observado em complexos β -dicetonatos com metais moles como, por exemplo, Mn^+ , Rh^+ , Au^+ , Pt^{2+} e Pt^{4+} (Figura 2.9).

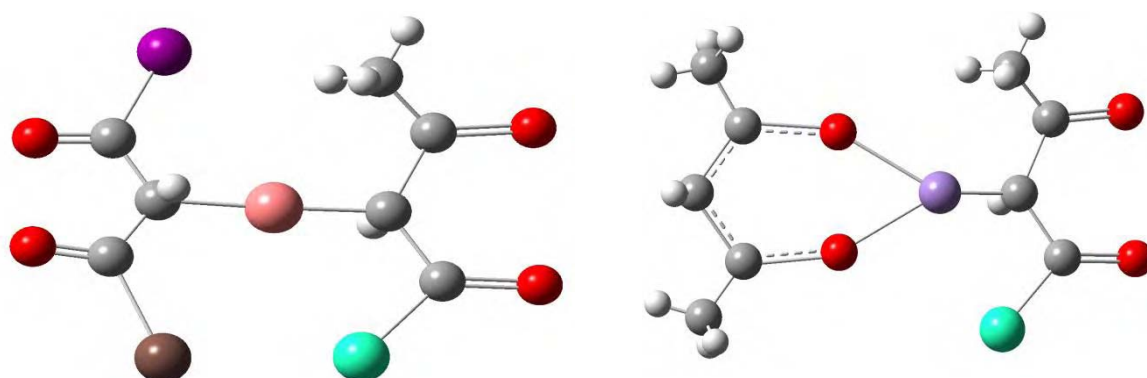


Figura 2.9 – Modo de coordenação das β -dicetonas através do carbono α .

A síntese de β -dicetonatos coordenados via carbono α é geralmente realizada utilizando fosfinatos e silatos como fonte de metal. Outro método de síntese envolve a reação de quelatos de dicetonatos O,O'-coordenados com fosfinas, PR_3 .

Em resumo, os estudos teóricos e experimentais realizados ao longo de várias décadas sobre as propriedades termodinâmicas e espectroscópicas de compostos contendo ligantes β -dicetonas elucidaram vários aspectos na química de coordenação, contribuindo para o desenvolvimento de novos compostos apresentando novas funcionalidades. Além disso, tais estudos demonstraram a vitalidade e as propriedades ainda inexploradas dos complexos contendo essa classe de ligantes para o desenvolvimento dos chamados materiais modernos.

2.4 Complexos de íons lantanídeos com β -dicetonas

Existe um interesse crescente no desenvolvimento de novas classes de ligantes dicetonatos, que apresentem alta eficiência na transferência de energia ligante-íon Ln^{3+} e redução nos processos não-radiativos que possam provocar a supressão da luminescência [38,39].

Os ligantes β -dicetonas apresentam alta absortividade molar e o estado de energia tripleto (T) acima do nível de energia emissor de alguns íons Ln^{3+} . O efeito da natureza das β -dicetonas (com vários grupos substituintes alquil e aril) sobre as propriedades luminescentes dos íons Ln^{3+} tem sido estudado. Dentre os fatores que afetam essas propriedades destacam-se a distribuição de carga no anel quelante, a estrutura espacial e a hidrofobicidade do ligante [40]. Vários trabalhos com íons lantanídeos foram estudados utilizando os ligantes β -dicetonatos tenoiltrifluoracetato (TTA) [41-43] e dibenzoilmetano (DBM) [44], evidenciando que estes ligantes apresentaram transferência de energia eficiente ao centro metálico, comportando-se como bons sensibilizadores de luminescência.

Existem várias classes de complexos β -dicetonatos de Ln^{3+} , dentre eles estão os *tetrakis*- e *tris*-dicetonatos.

2.4.1 Complexos *tetrakis*(β -dicetonatos)

Os *tetrakis* representam uma classe de complexos contendo quatro ligantes β -dicetonatos. Esses complexos possuem fórmula geral $M[Ln(\beta\text{-dicetonato})_4]$ em que sua neutralidade elétrica é efetuada por contra-cátions (M^+), tais como: metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ e Rb^+), bases orgânicas protonadas (piridina, isiquinolina, etc) ou cátions amônio quaternários (Et_4N^+ , Bu_4N^+ , Hex_4N^+ , etc) [45].

Embora os β -dicetonatos de íon Ln^{3+} tenham sido primeiramente obtidos há muitas décadas, procedimentos experimentais confiáveis foram descritos a partir de 1964 por Bauer [46] e Melby [47], em que foram descritas três rotas de síntese para se obter os sistemas *tetrakis*. Primeiro, solubiliza-se o cloreto de Ln^{3+} e a β -dicetona em água ou etanol na proporção 1:4, e logo em seguida:

- I) Adiciona-se uma base (por exemplo, piperidina) na mesma proporção da β -dicetona, em que a base é suficientemente forte para desprotonar a β -dicetona e formar o contra-íon desejado.
- II) No caso de ânions complexos contendo contra-cátions de amônio quaternário, como por exemplo, o tetrapropilamônio, utiliza-se a sua forma básica (hidróxido de tetrapropilamônio) para a desprotonação das β -dicetonas ou
- III) Na síntese de *tetrakis* contendo contra-cátions derivados de bases fracas, adiciona-se, por exemplo, cloreto de n-hexadecilpiridínio juntamente com uma solução de NaOH (2 mol L^{-1}) para a desprotonação da β -dicetona.

Estes complexos contendo ânions β -dicetonatos que agem como ligantes bidentados geralmente formam número de coordenação 8, formando complexos altamente estáveis [48]. Bruno e colaboradores [49] estudaram as propriedades estruturais dos complexos $[NBu_4]Eu[NTA]_4$ e $C_4minEu[NTA]_4$, e observaram que as distâncias de ligação Eu-O são de aproximadamente 2,38 Å e 2,39 Å em média, respectivamente. Estes resultados estão próximos daqueles observado nos complexos $[C_7H_{10}N][Eu(TTA)_4]$ [50], 2,385 Å, e $[TEA][Eu(DBM)_4]$ [51], 2,38 Å.

O poliedro de coordenação desses complexos octa-coordenados são geralmente descritos como dodecaedro (simetria D_{2d}) ou antiprisma quadrados (simetria D_{4d}). Apesar desses poliedros de coordenação altamente simétricos com estruturas regulares em torno do íon Ln^{3+} não serem encontrados, estes poliedros são úteis para classificar ou descrever a simetria do ambiente químico na vizinhança.

Guedes [52] e Teotônio [53] estudaram as propriedades luminescentes de vários complexos de Eu^{3+} , *tetrakis* e *tris*-dicetonatos respectivamente, onde foi observado que os complexos *tris*-acac e *tris*-DBM apresentaram valores de parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2) maiores do que os seus respectivos *tetrakis*-dicetonatos (Q)[Eu(acac)₄] e (Q)[Eu(DBM)₄], respectivamente. Estes resultados evidenciam uma maior polarizabilidade em torno do ambiente químico, enquanto que para os complexos *tetrakis* com o ligante TTA, os valores de (Ω_2) geralmente foram maiores que os seus respectivos *tris*-dicetonatos.

2.4.2 Complexos *tris*(β -dicetonatos)

Os complexos com íons Ln^{3+} mais estudados são os *tris*(β -dicetonatos) de Ln^{3+} . Os complexos *tris*- β -dicetonatos possuem fórmula $Ln(\beta\text{-dicetonato})_3L_n$ (L=Ligante neutro ou água). Neste caso, o valor de **n** define a coordenação de um, dois ou três outros ligantes neutros adicionais (bases de Lewis). Por exemplo, estes complexos podem ser obtidos nas formas mono, di ou até mesmo tri-hidratados, exceto quando são sintetizados com ligantes β -dicetonatos contendo grupos substituintes muito volumosos, tal como o ligante dipivaloilmetano (DPM).

Dependendo dos fatores estéreos, a esfera de coordenação pode ser expandida, atingindo números de coordenação (NC) típicos de sete, oito ou nove. Os ligantes neutros mais utilizados são piridina (py), bipyridina (bipy), terpiridina (terpy), fenantrolina (phen), trifenilfosfinóxido (tppo), hexametilfosforamida (hmpa), dimetilsulfóxido (dmso), etc [52,54]. Geralmente, os poliedros de coordenação para estes complexos são o antiprisma quadrado, prisma trigonal biencapuzado e dodecaedro [12,55]. Gallardo et al. [54] estudaram as propriedades estruturais do complexo $Eu(TTA)_3TDPHEN$, em que ficou evidenciado que a distancia de ligação Eu-O e Eu-N, são de aproximadamente 2,369 Å e 2,625 Å, em média, respectivamente.

2.4.3 Outros complexos β -dicetonatos

Diferentemente dos complexos *tetrakis* e *tris*(β -dicetonatos), a síntese e a investigação das propriedades espectroscópicas de compostos *mono* ou *bis*(β -dicetonatos) de íons Ln^{3+} são raramente reportadas na literatura [56].

Os complexos mono-(β -dicetonatos) mais estudados possuem a fórmula $\text{Ln}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{terpy})$ ou $\text{Ln}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{terpy})\cdot\text{H}_2\text{O}_x$, em que terpy é o ligante terpiridina. A forma hidratada desses complexos tem sido obtida para complexos contendo os íons lantanídeos leves mais volumosos. Esses compostos apresentam $\text{NC}=9$, para compostos anidros e $\text{NC}=10$, para compostos hidratados com uma molécula de água. Os cinco átomos doadores para N_3O_2 para os ligantes (acac e terpy) formam um plano pentagonal distorcido em torno do íon Ln^{3+} , exceto para os íons mais volumosos como La e Pr [57]. Recentemente, Rocha e colaboradores [58] realizaram estudos teóricos em complexos monodicetonatos de íons lantanídeos e mostraram que o modelo SPARKLE representa um bom modelo para otimização da geometria dessa classe de complexos.

Os complexos bis(dicetonatos) de íons lantanídeos mais comuns apresentam fórmula $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_2\text{NO}_3\text{L}_2$ em que L é um ligante fosfinóxido volumoso [56,59]. A maioria desses compostos tem sido obtida acidentalmente em laboratório quando os nitratos de íon lantanídeos são usados como fonte de centro metálico. Consequentemente, nenhum estudo sistemático sobre a síntese e propriedades luminescentes dessa classe de complexos tinha sido realizado.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa investigou as propriedades estruturais e luminescentes do complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$ (onde, $\text{Ln} = \text{Eu}$ e Gd) [56]. Os estudos teóricos e experimentais demonstraram que os processos de transferência de energia intramolecular Ligante-íon Ln^{3+} e, conseqüentemente, o rendimento quântico são levemente diferentes daqueles apresentados pelo complexo tris-dicetonato de fórmula $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.

2.5 Aplicações dos complexos β -dicetonatos com íons Ln^{3+}

Há um grande interesse em pesquisas e desenvolvimento de complexos de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) contendo β -dicetonas como ligantes, principalmente devido às suas potenciais aplicações [16,29].

Como sondas luminescentes em estruturas biológicas [60] são usadas para o estudo de interações de proteínas nas células, bem como as interações proteína-DNA em complexos [61]. Os complexos de lantanídeos são utilizados em imunologia para diagnóstico clínico [62]. Esse método baseado no uso de marcadores luminescentes é chamado de fluoroimunoensaio e é utilizado na investigação de enzimas, anticorpos, células e hormônios, entre outros [63].

As propriedades magnéticas peculiares dos íons Ln^{3+} também podem ser exploradas para o desenvolvimento de poderosas sondas de RMN para aplicações biomédicas. Complexos de Gd^{3+} são utilizados como agentes de contraste para ressonância magnética por imagem [64]. Outros complexos de íons Ln^{3+} paramagnéticos são dotados de capacidade para servir como agentes de deslocamento em RMN [65].

Nas últimas décadas dispositivos orgânicos emissores de luz (*Organic Light Emitting Devices*, OLEDs) têm sido vistos como uma das tecnologias mais promissoras para aplicações futuras em “displays” e iluminação no estado sólido. Uma série de materiais foi desenvolvida e melhorada tanto pelas pesquisas acadêmicas e industriais para cumprir os requisitos destas aplicações [66-71]. Os OLEDs incorporam muitas propriedades vantajosas, incluindo a condução de baixa tensão, alta luminosidade, ângulos de visualização, resposta rápida, melhor resolução, menor consumo de energia, capacidade de emissão multicolor pela seleção de materiais emissores de luz, fácil fabricação de películas finas dispositivos com grande-área, mais leve, e assim por diante [72].

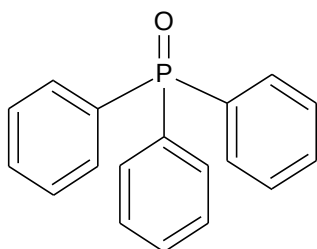
2.6 Ligantes Fosfinóxidos

O nome fosfinóxido é derivado das palavras "fosfina" e "oxigênio", o que significa que estes compostos são formados a partir da reação de compostos de fosfina com o oxigênio molecular. Este tipo de compostos pode ser dividido em duas classes, dependendo do número de substituintes no átomo de fósforo. Quando há três substituintes, ela é chamada de óxido de fosfina terciária e quando há dois substituintes, ela é chamada de óxido de fosfina secundária [73].

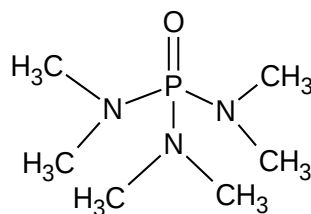
Como o oxigênio possui uma maior eletronegatividade em relação ao fósforo, os grupos fosfinóxidos possuem altas constantes dielétricas e momento dipolar relativamente alto. Esta característica confere aos ligantes fosfinóxidos uma carga parcial negativa localizada no átomo de oxigênio, conferindo um caráter de base dura a estes ligantes. Consequentemente, estes grupos podem coordenar aos íons lantanídeos (ácidos duros) formando compostos termodinamicamente estáveis [74].

Os fosfinóxidos são compostos inorgânicos de fósforo, tais como o tricloreto de fosforila ($\text{Cl}_3\text{P} = \text{O}$) ou compostos organofosforados de fórmula R_3PO , onde R = alquila ou arila. Organofosfinóxidos são considerados compostos organofosforados mais estáveis, como por exemplo, trifenilfosfinóxidos e trimetilfosfinóxidos [75,76].

Os ligantes fosfinóxidos (R_3PO) são capazes de estabilizar uma variedade de compostos inorgânicos e organometálicos em vários estados de oxidação. A grande maioria dos compostos que têm sido caracterizados através da cristalografia envolvem hexametilfosforamida e trifenilfosfinóxidos [76-78] (Figura 2.10).



Trifenilfosfinóxido (TPPO)



Hexametilfosforamida (HMPA)

Figura 2.10 Estrutura molecular dos ligantes fosfinóxidos.

2.7 Modos de coordenação do Íon Nitrato

O íon nitrato livre possui simetria D_{3h} e possui a capacidade de coordenar-se a um centro metálico de forma unidentada, quelante bidentado simétrico e assimétrico, ou como ligante ponte bidentado (Figura 2.11). A diferenciação entre as formas de coordenação unidentada e bidentada através da espectroscopia vibracional é bastante difícil, isso por que a simetria do íon nitrato difere muito pouco (C_{2v} ou C_s). Mesmo assim, espectroscopia vibracional ainda é muito útil na distinção entre as formas unidentada e bidentada [79].

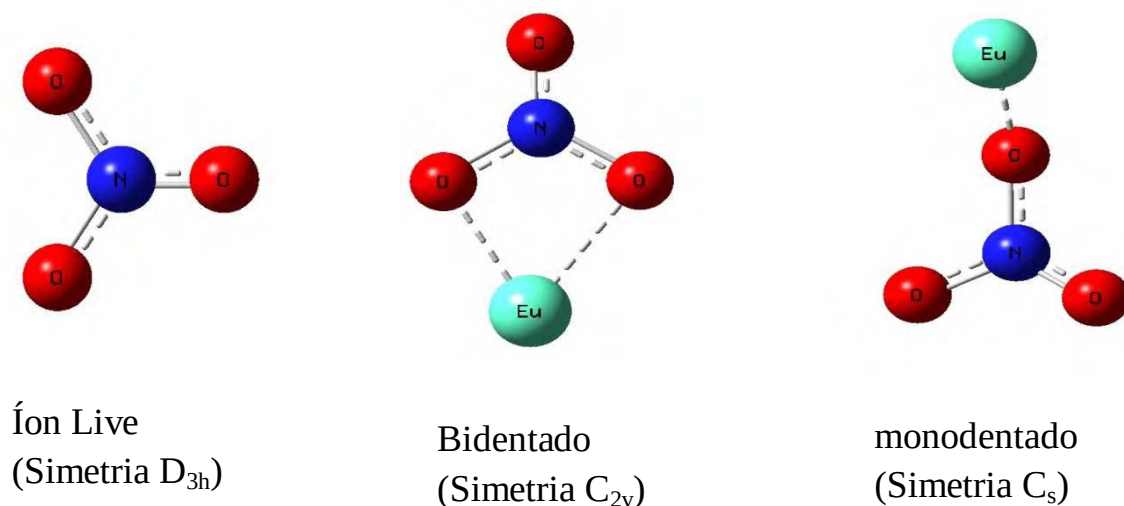


Figura 2.11 Modos de coordenação do íon nitrato.

2.8 O íon Livre e a influência da perturbação do campo ligante

A estrutura eletrônica dos níveis de energia de um íon Ln^{3+} pode ser determinada pelo hamiltoniano total dado por:

$$H_{TOT} = H_{IL} + H_{CL}$$

Neste caso, as principais interações que governam as estruturas dos níveis de energia do íon Ln^{3+} são aquelas relativas ao íon livre (H_{IL}) e a perturbação do campo ligante que apresenta pequena amplitude. $H_{IL} = H_{CC} + H_{RI} + H_{SO}$, Onde H_{CC} representa a interação do campo central, H_{RI} a energia relativa à repulsão intereletrônica e H_{SO} promovem a interação spin-órbita. A interação dos elétrons 4f com o ambiente químico (campo ligante), apesar de fraca, é responsável pelo desdobramento dos subníveis $^{2S+1}L_J$ em função da simetria ao redor do íon metálico central [80].

2.9 Intensidade das Transições 4f→4f

As transições intraconfiguracionais-4f exibidas nos espectros dos íons lantanídeos podem ser descritas pelos mecanismos de dipolo-elétrico (DE), dipolo-magnético (DM) e multipolo-elétrico (ME). As transições de dipolo elétrico são geralmente mais intensas, entretanto as transições de dipolo-magnético também são observadas, enquanto que as transições de multipolo-elétrico são de interesse apenas para átomos altamente ionizados [81].

Em termos de força do oscilador, temos:

Transições de dipolo-elétrico (DE): 10^{-6} - 10^{-5}

Transições de dipolo-magnético (DM): duas vezes menor que a DE

Transições de multipolo-elétrico (ME): $\sim 10^{-11}$

As transições de dipolo-elétrico são proibidas quando os estados envolvidos possuem mesma paridade (regra de Laporte). Consequentemente, as transições proibidas envolvendo orbitais atômicos são aquelas em que os valores de $\Delta l = 0$ [80]. Por outro lado, as transições de dipolo-magnético e multipolo-magnético são permitidas por paridade.

As bandas finas dos compostos Ln^{3+} são oriundas das transições intraconfiguracionais-4f, e essas transições acontecem principalmente pelo mecanismo de dipolo elétrico (DE) [82]. No entanto, como essas transições são proibidas, as intensidades exibidas pelos íons Ln^{3+} são devidas, principalmente, ao mecanismo de dipolo-elétrico forçado (DEF) [83].

O mecanismo DEF foi desenvolvido por Judd [84] e Ofelt [85], em trabalhos independentes. Esses pesquisadores fizeram uma análise mais detalhada sobre as transições intraconfiguracionais-4f^N, em que transições entre estados de mesma paridade podem ocorrer por meio da mistura de termos da configuração 4f^N com termos de paridades opostas. Além de considerar o modelo estático, Judd incluiu as contribuições vibrônicas no estudo das transições de DE.

2.9.1 Regras de Seleção para as Transições DE e DM

Uma transição acontece entre o estado inicial (ψ_i) para um estado final (ψ_f), e, teoricamente, para que haja essa transição é necessário um operador. Os dois operadores que mais contribuem para essas transições intraconfiguracionais-4f em íons lantanídeos são os operadores de dipolo elétrico (DEF) e dipolo magnético (DM). Neste caso, pode-se estabelecer um conjunto de regras de seleção associadas à esses mecanismos.

Tabela 2.2. Regras de seleção a partir da teoria de Judd-Ofelt para as transições dipolo elétrico forçado e dipolo magnético.

Transições de dipolo elétrico forçado (DEF)

$\Delta\ell = \pm 1$	Isto significa que as perturbações da configuração f-f diferem somente por uma unidade (exemplo, interação de configuração f-d ou f- g)
$\Delta S = 0$	Geralmente relaxada devido à interação spin-órbita
$\Delta L \leq 6$	
$\Delta J \leq 6$	No caso de $J=0 \rightarrow J'=0$ a transição é proibida. As transições onde $J=2, 4, 6$ são permitidas, por exemplo, o íon Eu(III) apresentam as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$.

Transições de dipolo magnético (DM)

$\Delta\ell = 0$	As transições intraconfiguracionais são permitidas (exemplo, transições 4f-4f)
$\Delta S = 0$	
$\Delta L = 0$	
$\Delta J = 0, \pm 1$	Quando $J=0 \rightarrow J'=0$ a transição também é proibida

2.9.2 Acoplamento Dinâmico

Vários trabalhos semi-empíricos foram realizados evidenciando a eficiência da teoria de Judd-Ofelt para o cálculo das transições 4f-4f. Entretanto, algumas transições são muito sensíveis ao ambiente químico ao redor do íon metálico, e, estas foram chamadas de “transições hipersensíveis” e são, em geral, transições que obedecem às regras de seleção de quadrupolo elétrico. Judd e Jørgensen [86] fizeram uma análise dos possíveis mecanismos que poderiam contribuir para o fenômeno de *hipersensibilidade*, e concluíram que dipolos oscilantes, induzidos na circunvizinhança do íon lantanídeo, pela radiação externa, produziam um campo de radiação cuja componente quadrupolar levava este íon a efetuar transições no interior da configuração 4f^N, e este mecanismo foi chamado de “*inhomogeneous-dielectric*”.

Alguns anos depois Mason et al. [87] abordaram o problema das transições hipersensíveis, para qual propuseram um mecanismo chamado de “*acoplamento dinâmico*”. Segundo este mecanismo, os elétrons 4f do íon Ln³⁺ podem polarizar os ligantes, desde que o íon Ln³⁺ não se encontre em um centro de inversão, consequentemente, os ligantes polarizados podem interagir com a radiação relaxando a regra de seleção de DE.

2.10 Luminescência

A luminescência é a emissão de fótons através de uma espécie que se encontra em um estado eletronicamente excitado [88]. A luminescência pode ser classificada de várias maneiras (Tabela 2.3). A *fotoluminescência*, por exemplo, é dividida em dois tipos (*Fluorescência* e *Fosforescência*), dependendo da natureza dos estados fundamental e excitado. A *Fluorescência* é a emissão resultante de uma espécie quando esta retorna para outro estado (muitas vezes o estado fundamental) com a mesma multiplicidade de Spin ($\Delta S=0$), enquanto que a *Fosforescência* é a emissão resultante entre estados de multiplicidade diferente ($\Delta S \neq 0$), geralmente um estado excitado tripleto retornando a um estado fundamental singleto [89].

Vários íons lantanídeos exibem luminescência na região visível ou infravermelho próximo do espectro após irradiação com luz ultravioleta. A cor da luz emitida depende do íon lantanídeo. Por exemplo, Eu^{3+} emite luz vermelha, Tb^{3+} emite uma luz verde e Tm^{3+} emite luz azul. Yb^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} são bem conhecidos por sua luminescência do infravermelho próximo [12].

Tabela 2.3 Vários tipos de luminescência com diferentes métodos de excitação [88].

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência (Fluorescência ou Fosforescência)	Absorção de Fótons
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios-X, α , β , γ)
Catodoluminescência	Raios catódicos (feixe de elétrons)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento após prévia excitação com radiação eletromagnética ou ionizante
Quimiluminescência	Processo químico (geralmente oxidação)
Bioluminescência	Processo bioquímico em seres vivos
Triboluminescência	Fricção ou quebra de cristais
Sonoluminescência	Ultrasom

Os compostos luminescentes podem ser dos mais diversos tipos:

- Compostos orgânicos: hidrocarbonetos aromáticos (antraceno, naftaleno, fenantreno, perileno, pireno, etc), fluoresceína, rodaminas, cumarinas, oxazinas, polienos, difenilpolienos, aminoácidos (triptofano, fenilalanina, tirosina), etc.
- Compostos inorgânicos contendo íon uranila (UO_2^+), íons lantanídeos (por exemplo, Eu^{3+} , Tb^{3+}) e vidros dopados (por exemplo, com, Nd, Mn, Ce, Sn, Cu, Ag), cristais (ZnS , CdS , ZnSe , CdSe , GaS , GaP , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{3+}$ (rubi)), etc.
- Compostos de coordenações de rutênio (por exemplo, $\text{Ru}(\text{bipy})_3$), complexos de íons lantanídeos, complexos com agentes quelantes fluorogênicos (por exemplo, 8-hidroxiquinolina, também chamado de oxina), etc.

Do ponto de vista da luminescência os íons Ln^{3+} podem ser divididos em quatro grupos dependendo das características ópticas [16]:

- I) Sc^{3+} ($3d^0$), Y^{3+} ($4d^0$), La^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$): Não exibem luminescência por não apresentarem elétrons opticamente ativos. Estes íons apresentam a sua configuração eletrônica com a subcamada 4f cheia ou vazia.
- II) Gd^{3+} ($4f^7$): Este é um caso especial, por apresentar a subcamada 4f⁷ semipreenchida e por isso mais estável, o seu primeiro estado excitado $^6\text{P}_{7/2}$ apresenta energia cerca de 32000cm^{-1} acima de seu nível fundamental $^8\text{S}_{7/2}$. Como resultado, estes íons apresentam luminescência apenas na região do ultravioleta.
- III) Sm^{3+} ($4f^5$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{3+} ($4f^8$) e Dy^{3+} ($4f^9$): Geralmente, apresentam alta luminescência por possuírem seus níveis de energia abaixo dos estados tripletos dos ligantes, e adicionalmente, possuem uma grande diferença de energia entre os níveis excitados e fundamentais.
- IV) Ce^{3+} ($4f^1$), Pr^{3+} ($4f^2$), Nd^{3+} ($4f^3$), Ho^{3+} ($4f^{10}$), Er^{3+} ($4f^{11}$), Tm^{3+} ($4f^{12}$), e Y^{3+} ($4f^{13}$): Apresenta intensidades de luminescência muito fraca devido à grande contribuição de processos não-radiativos resultante da pequena diferença entre as energias dos estados.

2.11 O Efeito Antena

As intensidades das transições intraconfiguracionais 4f-4f são fortemente dependentes do ambiente químico em torno do íon metálico. Como estas transições são proibidas pela regra de laporte, os íons lantanídeos possuem baixo coeficiente de absorção molar (ϵ) e emitem radiação com baixa intensidade quando excitados diretamente [90]. Portanto, têm-se utilizado ligantes orgânicos como sensibilizadores da luminescência e este processo de sensibilização é chamado de “efeito antena” [91].

O primeiro trabalho sobre a sensibilização da luminescência dos íons Ln^{3+} para uma série de complexos com β -dicetonatos e silicatos foi reportado por Weissman [92], onde foi demonstrado que sob excitação na região dos ligantes esses compostos exibiam a cor característica do íon metálico central. Notou-se também a ausência da banda de emissão oriunda da parte orgânica, que normalmente são registradas nos espectros dos complexos de La^{3+} ou Gd^{3+} , evidenciando uma transferência de energia eficiente do ligante para o metal.

O termo *efeito antena* [91] representa um série de etapas que envolve desde a absorção eficiente de energia pelos ligantes, transferência de energia intramolecular e emissão do íon metálico, superando assim os baixos coeficientes de absorção molares do íon Ln^{3+} (Figura 2.12).

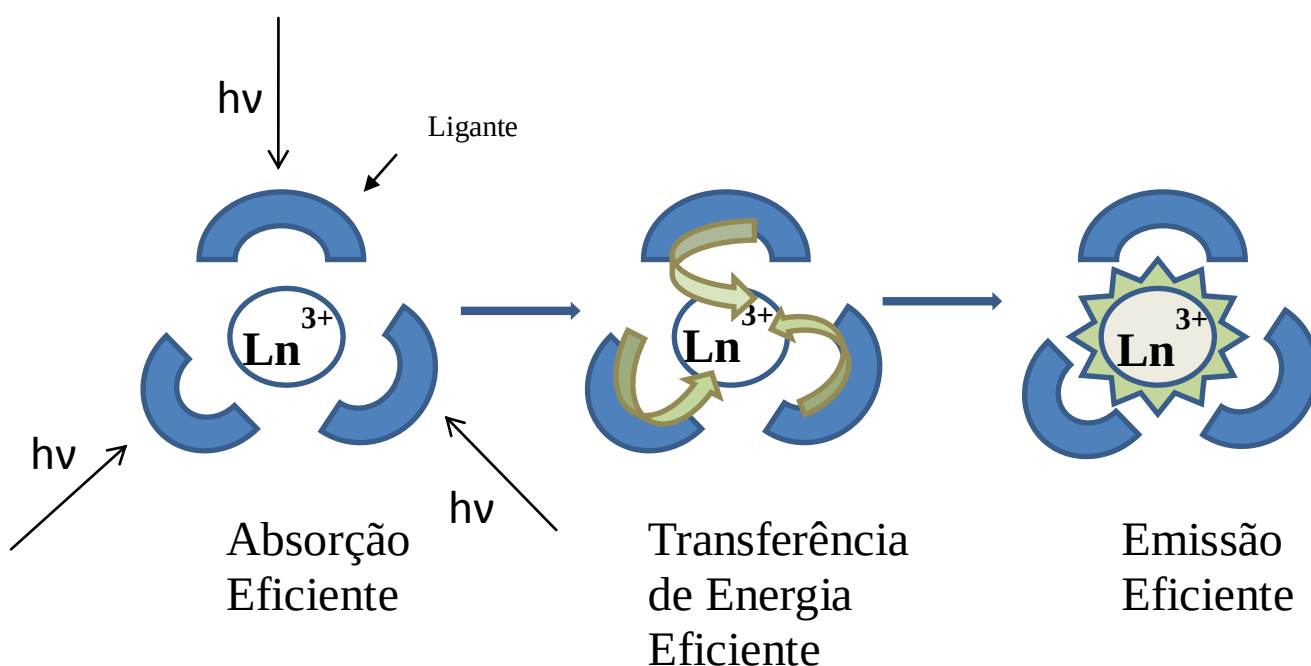


Figura 2.12 – O efeito antena em complexos lantanídeos luminescentes [91].

Vários mecanismos são propostos na literatura para explicar os processos de transferência de energia intramolecular [93-97] (Figura 2.13). Partindo da premissa de que os ligantes absorvem energia incidente, transferem esta energia e que o íon Ln^{3+} emite energia radiativamente, os mecanismos propostos visam esclarecer as etapas intermediárias deste processo de transferência de energia. Neste contexto, três propostas são geralmente consideradas no processo de sensibilização após a absorção de radiação pelo ligante (Figura 2.13):

- a. O estado excitado doador $|S_1\rangle$ transfere energia para o mais alto estado excitado $|4\rangle$ do íon Ln^{3+} que então decai não-radiativamente populando o estado emissor $|2\rangle$ (Figura 2.13a).
- b. Após o estado doador transferir energia a um estado $|4\rangle$, este transfere a energia de volta a um estado mais baixo tripleto do ligante $|T_1\rangle$ que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} (Figura 2.13b).
- c. O estado $|S_1\rangle$ decai não-radiativamente para um estado $|T_1\rangle$ que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ (Figura 2.13c).

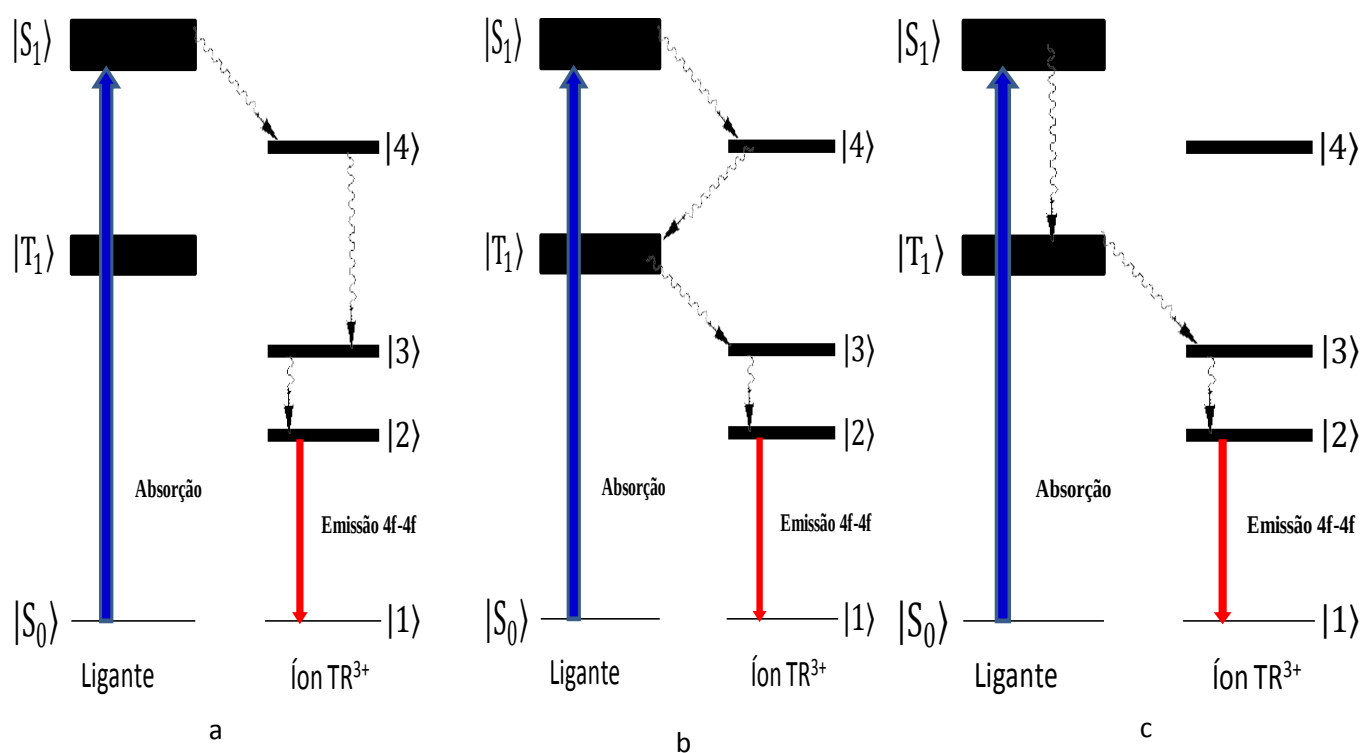


Figura 2.13 Possíveis mecanismos de transferência de energia dos íons Ln^{3+} .

No caso dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} as evidências experimentais e teóricas mostram que o processo (c) é dominante [92,98,99], embora, em alguns casos, a transferência direta de energia do estado singlete $|S_1\rangle$ (Processo a) tenha sido reportado [100].

2.12 Referências

- [1] Connelly, N.G.; Damhus, T.; Hartshorn, R. M.; Hutton, A.T.; “*Nomenclature of Inorganic Chemistry*”, *IUPAC RECOMMENDATIONS*, 2005.
- [2] “*Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry*”, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5523 (1960).
- [3] Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; *Luminescent Materials*, Springer-Verlag:Berlim, 1994.
- [4] Krupa J.C.; *Inorg. Chim. Acta.* **139**,223 (1987).
- [5] Thompson, L. C.; *Handbook on the physics and chemistry of rare earth.* [ed] Eyring, K. A.; Gschneidner, K. A.; Amsterdam: North Holland, 1979, Vol. 3.
- [6] Sastri, V.S.; Bunzli, J.-C.G; Rao, V.R; Rayudu, V.R.; Perumareddi, J.R.; *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes.* Amsterdam: North-Holland, 2003.
- [7] Isolani, P. C.; Martins, T. S.; *Quím. Nova.* **28**, 111 (2005).
- [8] Pearson, R. G.; *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- [9] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Menezes, J.F.S.; *J. Alloys Comp.* **303**,336 (2000).
- [10] Costa, P.; Pilli, R.; Pinheiro, S.; Vasconcelos, M.; *Substancias Carboniladas e derivados.* Porto Alegre, Bookman, 2003, pg.311.
- [11] Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica 2.* Tradução: Robson Mendes. Rio de Janeiro. LTC Editora, 8^a Ed, 2006, pg. 160.
- [12] Binnemans, K.; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* Gschneidner, K. A.; Bünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K.; North-Holland, Amsterdam, (2005) Vol. **35**, pag. 225.
- [13] Aspinal, H. C.; *Chem. Rev.* **102**, 1807 (2002).
- [14] Ahmedova, A.; Marinova, P.; Ciattini, S.; Stoyanov, N.; Springborg, M.; Mitewa, M.; *Struct Chem.* **20**,101 (2009).
- [15] Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Viertler, H.; Faustino, W. M.; Malta, O. L.; De Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A.; Cremona, M.; *Polyedron.* **89**, 5649, (2006).
- [16] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio E. E. S.; “*Luminescence phenomena involving metal enolates*” in *The Chemistry of Metal Enolatos*, John Willey & Sons Ltd. 2009.
- [17] Lehn, J-M.; *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives.* (Weiheim: VCH, 1995) Cap.13

- [18] Clegg, J.K.; Lindoy, L.F.; McMurtrie, J.C.; Schilter, D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 857, (2005).
- [19] Vigato, P. A.; Peruzzo, V.; Tamburini, S.; *Coord. Chem. Rev.* **253**, 1099 (2009).
- [20] Skopenko, V. V.; Amirkhanov, V.M.; Yu Sliva, T.; Vasilchenko, I. S.; Anpilova, E. L.; Garnovskii, A. D. *Russian Chem. Rev.* **73**, 737, (2004).
- [21] Nakamura, Y.; Isobe, K.; Morita, H.; Yamazaki, S.; Kawaguchi S.; *Inorg. Chem.* **11**, 1573 (1972).
- [22] Koda, S.; Ooi, S.; Koroya, H.; Isobe, K.; Nakamura, Y.; Kawaguchi, S.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **21**, 1321 (1971).
- [23] Allmann, R.; Flaban, K.; Musso, H.; *Chem. Ber.* **105**, 3067 (1972).
- [24] Garnovskii, A. D.; Sadimenko, A. P.; Sadimenko, M. I.; Garnovskii, D. A. *Coord. Chem. Rev.* **173**, 31, (1998).
- [25] Fachler, J.P.; Avdeef, A.; *Inorg. Chem.* **13**, 1864 (1974).
- [26] Sergienko, V. S.; Ilyukhin, A. B.; Kovalenko, Y. V.; Abramenko, V. L. *Koord. Khim.* **20**, 842 (1994).
- [27] Trembovskii, G. V.; Martynenko, L. I.; Muraveva, I. A.; *Zh. Neorg. Khim.* **30**, 1163 (1985).
- [28] Borisov, A. P.; Petrova, L. A.; Makhaev V. D.; *Zh. Obshch. Khim.* 6215 (1992).
- [29] Mehrotra, R. C.; Bohra, R.; Gaur, D. P.; *Metal β -Diketonates and Allied Derivatives* (London: Academic Press, 1978).
- [30] Otway, D. J.; Rees Jr, W. S. *Coord. Chem. Rev.* **210**, 279 (2000)
- [31] Gleizes, A.; Sans-Lenain, S.; Medus, D.; *C. R. Acad. Sci. II Paris.* **313**, 761 (1991).
- [32] Drake, S.R.; Hursthouse, M.B.; Malik, K.M.A.; Otway, D.J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2883 (1993).
- [33] Drozdov, A.A.; Troyanov, S.I.; *Polyhedron.* **11**, 2877 (1992).
- [34] Norman, J. A. T.; Muratore, B. A.; Dyer, P. N. United States Patent 5319118 (1994).
- [35] Hubert-Pfalzgraf, L.G.; *Appl. Organomet. Chem.* **6**, 627 (1992).
- [36] Barron, A.R.; Rees Jr, W.S.; *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2**, 271 (1993).
- [37] Arunasalam, V. C.; Drake, S. R.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; Mingos, J. D. M. P. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 2435 (1996).

- [38] Yan, B.; Zhang, H.; Wang, S.; Ni, J.; *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **112**, 231, (1998).
- [39] Klonkowski, M. A.; Lis, S.; Hnatejko, Z.; Czarnobaj, K.; Pietraszkiewicz, M.; Elbanowski, M.; *J. Alloys Comp.* **55**, 300, (2000).
- [40] Lis, S.; Elbanowski, M.; Makowska, B. M.; Hnatejko, Z. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **150**, 233, (2002).
- [41] Silva, F.R.G.; Menezes, J.F.S.; Rocha, G.B.; Alves, S.; Brito, H.F.; Longo, R.L.; Malta, O.L.; *J. Alloys Comp.* **303-304**, 364 (2000).
- [42] Brito, H.F.; Malta, O.L.; Souza, L. R.; Menezes, J.F.S.; Carvalho, C. A. A.; *J. Non-Cryst. Solids.* **247**, 129 (1999).
- [43] Brito, H.F.; Malta, O.L.; Carvalho, C. A. A.; Menezes, J.F.S.; Souza, L. R.; Ferraz, R.; *J. Alloys Comp.* **275-277**, 254 (1998).
- [44] Brito, H.F.; Carvalho, C. A. A.; Malta, O.L.; Passos, J. J.; Menezes, J. F. S.; Sinisterra, R. D.; *Spectrochimica Acta Part A.* **55**, 2403 (1999).
- [45] Quirino, W. G.; Legnani, G.; dos Santos, R. M. B.; Teixeira, K. C.; Cremona, M.; Guedes, M. A.; Brito, H. F.; *Thin Solid Films.* **517**, 1096 (2008).
- [46] Bauer, H., Blanc, J., Ross, D.L.; *J. Am. Chem Soc.* **86**, 5125, (1964).
- [47] Melby, L.R., Rose, N.J., Abramson, E., Caris, J.C., *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5117 (1964).
- [48] Guedes, M.A.; Paolini, T.B.; Felinto, M.C.F.C.; Jian Kai.; Nunes, L.A.O.; Malta, O.L.; Brito, H.F.; *Journal of Luminescence.* **131**, 99 (2011).
- [49] Bruno, S. M.; ferreira, R. A. S.; Almeida Paz, F. A.; Carlos, L. D.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, R. B.; Gonçalves, I. S.; *Inorg. Chem.* **48**, 4882 (2009).
- [50] Chen, X. F.; Liu, S. H.; Duan, C. Y.; Xu, Y. H. You, X. Z. Ma, J. Min, N. B.; *Polyhedron.* **17**, 1883 (1998).
- [51] Cotton, F.A.; Daniels, L.M.; Huang, P.L.; *Inorg. Chem. Comm.* **4**, 319 (2001).
- [52] Guedes, M. A.; *Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis(β -dicetonatos) de íons lantanídeos- Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , e Tm^{3+} .* Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, São Paulo, 2007.

- [53] Teotônio, E. E. S.; *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de lantanídeos com ligantes amidas*. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, São Paulo, 2004.
- [54] Gallardo, H.; Conte, G.; Tuzimoto, P.; Bortoluzzi, A.; Peralta, R. A.; Neves, A.; *Inorg. Chem. Commun.* **11**, 1292 (2008).
- [55] Thompson, L. C.; Berry, S.; *J. Alloys Comp.* **323-324**, 177 (2001).
- [56] Teotonio, E. E. S.; Gerson, M. F.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; de Sa', G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A. *J. Lumin.*, 128, 190 (2008).
- [57] Fukuda Y.; Nakao, A.; Hayashi, K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 527 (2002).
- [58] Rocha, G. B.; Freire, R. O.; da Costa, N. B.; de Sá, G. F.; Simas, A. M.; *Inorg. Chem.* **43**, 2346 (2004).
- [59] Fu, Y.J.; Wong, T.K.S.; Yan, Y.K.; Hu, X.; *J. Alloys Compd.* **258**, 235 (2003).
- [60] Richardson, F. S.; *Chem. Rev.* **82**, 541 (1982).
- [61] Selvin P. R.; *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **31**, 275 (2002)
- [62] Eliseeva, S.V.; Bunzli, J.C.G.; *Chem. Soc. Rev.* **39**, 189 (2010).
- [63] Bunzli, J. C. G.; *Chem. Rev.* **110**, 2729 (2010).
- [64] Aime, S.; Botta, M.; Fasano, M.; Terreno, E. *Chem. Reviews.*; 27, 19 (1998).
- [65] Berg, D.J.; Barclay, T.; Fei, X.; *J. Organomet. Chem.* **695**, 2703 (2010).
- [66] Chen, C.H.; Shi, J.; *Coord. Chem. Rev.* **171**, 161 (1998).
- [67] Segura, J.L.; *Acta Polymerica.* **49**, 319 (1998).
- [68] Blom, P.W.M.; Vissenberg, M. C. J. M.; *Mater. Sci. Engineering R.* **27**, 53 (2000).
- [69] Mitschke, U.; Bauerle, P.. *J. Mater. Chem.*; **10**, 1471 (2000).
- [70] Huang, L.S.; Chen, C.H. *Mater. Sci. Engineering R.* **39**, 143 (2002).
- [71] So, F.; Krummacher, B.; Mathai, M.K.; Poplavskyy, D.; Choulis, S. A.; Choong, V. E.; *J. Applied Phys.* **102**, 091101 (2007).
- [72] Huang, C. H. *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. John Wiley, Peking University, China, 2010.
- [73] Quin, L. D. *A Guide to organophosphorus chemistry*. Cap.4. John Wiley, 2000.

- [74] Silva, C. F. B.; *Eletroluminescência e Fotoluminescência de β -dicetonatos de lantanídeos contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos*. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química da USP, São Paulo, 2001.
- [75] Corbridge, D. E. C.; "Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry, and Technology", 5th Edition, Elsevier: Amsterdam 1995.
- [76] Levason, W.; Newman, E. H.; Webster, M.; *Polyhedron*.; **19**, 2697 (2000).
- [77] Fawcett, J.; Platt, A.W.G., Russell, D.R., *Inorg. Chim.Acta*.; **274**, 177 (1998).
- [78] Tsuruta, H.; Yamaguchi, K.; Imamoto, T.; *Tetrahedron*.; **59**, 10419 (2003).
- [79] Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons., New York, (1978).
- [80] Malta, O. L.; Carlos, L. D.; *Quím. Nova*. **26**, 6 (2005).
- [81] Cowan, R. D.; *The theory of atomic structure and spectra*. University California Press, Ltd. 1981.
- [82] Van Vleck, J.H.; *J. Chem. Phys.* **41**, 67 (1937).
- [83] Broer, L.J.F.; Gorter, C. J.; Hoogschagen, J.; *Physica*. **11**, 231 (1945).
- [84] Judd, B.R.; *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [85] Ofelt, G.S.; *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [86] Jorgensen, C. K.; Judd, B. R.; *Molec. Phys.* **3**, 281 (1964).
- [87] Mason, S. F.; Peacock, R. D.; Stewart, B.; *Chem. Phys. Letters*. **29**, 149 (1974).
- [88] Valeur, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH, Verlag. 2001
- [89] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum press: New York and London.
- [90] Burdick, G. W.; Summerscales, R. L. ; Crooks, S. M.; Reid, M. F.; Richardson, F. S.; *J. Alloys Comp.* **303–304**, 376 (2000).
- [91] Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lenh, J. M.; *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201 (1993).
- [92] Weissman, S.I.; *J. Chem. Phys.*; **10**, 214 (1942).
- [93] Crosby, G.A.; Kasha, M.; *Spectro. Acta*, **10**, 377 (1958).
- [94] Crosby, G.A.; Whan, R. E., Alire, R. M.; *J. Chem. Phys.* **34**, 743 (1961).
- [95] Crosby, G.A.; Whan, R. E.; Freeman, J. J.; *J. Phys. Chem.* **66**, 2493 (1962).

- [96] Whan, R.E.; Crosby, G.A.; *J. Mol. Spectrosc.* **8**, 315 (1962).
- [97] Kleinerman, M.; *J. Chem. Phys.*; **51**, 2370, (1969).
- [98] Crosby, G. A.; *Mol. Cryst.*; **1**, 37, (1966)
- [99] Malta, O. L.; Gonçalves e Silva, S. F. R.; *Spectro. Acta A.* **54**, 1593.(1998).
- [100] Alaoui, I. M.; *J. Phys. Chem.* **99**, 13280. (1995).

CAPÍTULO 3

Parte Experimental



3.1 Solventes e Reagentes

3.2 Preparação dos sais de íons lantanídeos

3.3 Síntese dos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos

3.4 Medidas Instrumentais

3.5 Referências

3 Parte Experimental

3.1 Solventes e Reagentes

As substâncias utilizadas neste trabalho foram empregadas sem tratamento prévio. Os reagentes utilizados e suas procedências encontram-se na [Tabela 3.1](#).

Tabela 3.1. Solventes e reagentes usados nos procedimentos experimentais.

Substâncias	Procedência
Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) P.A.	SYNTH
Metanol (CH_3OH) P.A.	SYNTH
Ácido nítrico (HNO_3) P.A.	NUCLEAR
Ácido clorídrico (HCl) P.A.	SYNTH
Óxido de európio (III) (Eu_2O_3)	ALDRICH
Óxido de gadolínio (Gd_2O_3)	ALFA Aesar
Óxido de térbio (Tb_2O_3)	ALDRICH
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 30% v/v	VETEC
Ácido etilenodiaminotetracético(EDTA) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	VETEC
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) P.A.	VETEC
Alaranjado de xilenol	ACROS ORGANICS
Tenoiltrifluoroacetona (TTA)	ALDRICH
Dibenzoilmetanato (DBM)	ALDRICH
Trifenilfosfinóxido(TPPO)	ALFA Aesar
Hexametilfosforamida(HMPA)	ALDRICH

3.2 Preparação dos nitratos e cloretos de íons lantanídeos

Primeiramente, preparou-se uma suspensão de 5 g do óxido do íon lantanídeo de fórmula Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Gd) em aproximadamente 30 mL de água destilada. Essa suspensão foi agitada e aquecida entre 80-100 °C. Em seguida, ácido nítrico concentrado (HNO_3) foi adicionado gota-a-gota sobre a suspensão até a obtenção de uma solução levemente turva. A mistura reacional foi filtrada e o pH determinado com papel indicador universal ($\text{pH} = \sim 4$). Posteriormente, uma gota de ácido nítrico concentrado foi adicionado à solução resultante para reduzir o pH até aproximadamente 3. Essa solução foi mantida sob aquecimento com adição de água até a evaporação e seu pH ser aumentado para 5. Logo em seguida, a solução foi colocada em banho-maria até a evaporação da água havendo formação de um sólido branco do nitrato de íons lantanídeos hexahidratado, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O sal formado foi guardado em dessecadores contendo agentes secantes.

O nitrato de térbio foi preparado por um procedimento semelhante aquele usado na obtenção dos nitratos de Eu e Gd. No entanto, algumas gotas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram adicionadas à suspensão do óxido de térbio antes da adição do ácido nítrico térbio para reduzir os íons Tb^{4+} à Tb^{3+} .

Os cloretos de lantanídeos foram preparados utilizando os mesmos procedimentos descritos acima para preparação dos nitratos, porém, com a adição de ácido clorídrico (HCl), ao invés de HNO_3 .

3.3 Sínteses dos complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos

3.3.1 Complexos bis- e monodicetonatos

Os procedimentos experimentais utilizados para as sínteses dos complexos contendo os íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} foram os mesmos, mudando apenas a fonte do lantanídeo em questão. Consequentemente, as descrições das sínteses dos complexos de Eu^{3+} serão utilizadas como representativas.

3.3.2 Síntese do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$

Primeiramente, 1,00 g ($\sim 4,5$ mmol) e 1,25 g ($\sim 4,5$ mmol) dos ligantes tenoiltrifluoroacetato (HTTA) e trifenilfosfinóxido (TPPO), respectivamente, foram dissolvidos juntamente em 20 mL de álcool metílico. Em seguida, foi preparada uma solução metanólica com 0,9787g (2,25 mmol) de nitrato de európio $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o que representa uma razão molar 1:2:2 de $\text{Eu}:\text{TTA}:\text{TPPO}$. Posteriormente, adicionou-se a solução do sal do íon lantanídeo na solução contendo a mistura dos ligantes TTA e TPPO. A mistura reacional foi deixada em repouso até a evaporação do solvente, formando monocristais do complexo com rendimento de aproximadamente 80%. Esses cristais foram coletados e lavados com metanol para remover possíveis impurezas dos ligantes ou do sal que não reagiram. Finalmente, os cristais foram secos em linha de vácuo à temperatura ambiente.

3.3.3 Síntese do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2$

A massa do ligante HTTA, (1,00g ($\sim 4,5$ mmol)) foi dissolvida em álcool metílico. Em seguida, acrescentou-se a esta solução 0,78 ml ($\sim 4,5$ nmol) do ligante HMPA. Em outro

béquero dissolveu-se, também em metanol, aproximadamente 0,9787 g (2,25 mmol) de nitrato de európio $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em uma razão molar 1:2:2 de $\text{Eu}:\text{TTA}:\text{HMPA}$. A solução do sal do íon lantanídeo foi adicionada gota-a-gota na solução contendo a mistura dos ligantes TTA e HMPA. A mistura reacional resultante foi deixada em repouso até a evaporação do solvente, onde se observou a formação de um óleo. Esse óleo foi dissolvido em 20 mL de acetona e deixado em repouso até a evaporação do solvente, resultando na formação de cristais que, em seguida, foram secos sob pressão reduzida à temperatura ambiente.

3.3.4 Síntese dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$

Inicialmente, as massas de 1,00 g ($\sim 4,46$ mmol) e 1,24 g ($\sim 4,5$ mmol) dos ligantes HDBM e TPPO, respectivamente, foram juntamente dissolvidas em etanol. Em seguida, foi preparada uma solução etanólica de nitrato de európio $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com cerca de 0,97 g (2,23 mmol). Esta solução do sal do íon lantanídeo foi adicionada na solução contendo a mistura dos ligantes HDBM e TPPO. Em seguida, foi adicionado a esta mistura uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) até o pH entre 6 e 7, resultando na formação de um precipitado amarelo esverdeado na forma de um pó fino. Esse precipitado foi filtrado, lavado com acetona e seco sob pressão reduzida à temperatura ambiente.

3.3.5 Sínteses dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$

No caso da síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HMPA})_2\text{NO}_3$, 1,0 g do ligante HDBM, ($\sim 4,46$ mmol), foi dissolvida em 40 mL álcool etílico. Em seguida, acrescentou-se a esta solução 0,78 mL ($\sim 4,5$ mmol) do ligante HMPA. Em outro béquer dissolveu-se, também em etanol, 0,97 g ($\sim 2,23$ mmol), de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, adicionou-se gota-a-gota a solução do sal do íon lantanídeo sobre a solução contendo a mistura dos ligantes DBM e HMPA. Sob a mistura resultante foram adicionadas algumas gotas de ácido nítrico (HNO_3), até a obtenção de uma solução com pH aproximadamente 2. Em seguida, o pH da solução foi aumentado até aproximadamente 6 através da adição de uma solução de hidróxido de

sódio (NaOH) 0,01 mol/L. Finalmente, a mistura reacional foi deixada em repouso até a evaporação do solvente, onde observou-se a formação de monocristais com diferentes colorações. Os cristais com características mais avermelhadas foram coletados um a um, lavados com acetona e seco sob pressão reduzida.

No caso da síntese utilizando o íon térbio, houve a formação de monocristais com características amarelo escuro e amarelo esverdeado. Os primeiros foram separados com uma espátula e secos sob vácuo e, em seguida, caracterizados como sendo do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$. Os monocristais amarelo-esverdeados apresentaram formas luminescentes e não-luminescentes na presença de radiação oriunda de uma lâmpada de luz negra [Figura 3.1](#). Esse comportamento facilitou a separação dos dois tipos de cristais um a um. Posteriormente, esses foram caracterizados como sendo dos complexos $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2\text{HMPA}]_2$ e $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$, respectivamente.

É importante ressaltar que os cristais dos complexos $\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$ podem ser também obtidos por um procedimento semelhante ao descrito acima, utilizando a razão molar 1:1:2 (Ln:DBM:HMPA).

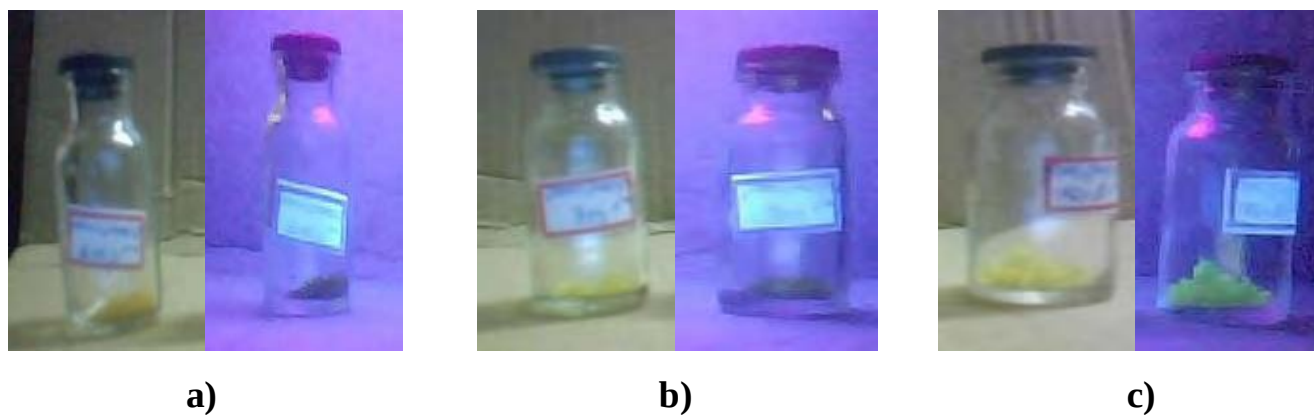


Figura 3.1 Complexos a) Tris-, b) bis- e c) mono-dicetonatos de Tb^{3+} com os ligantes DBM e HMPA sob radiação UV.

3.3.6 Complexos tris-dicetonatos

3.3.6.1 Sínteses dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$

O complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura [1]. Enquanto que o complexo contendo o ligante HMPA foi sintetizado como pela reação de uma solução contendo os ligantes TTA e HMPA com a solução do cloreto de íon lantanídeo na razão molar $\text{Eu}:\text{TTA}:\text{HMPA}$ de 1:3:2, como descrito a seguir:

A massa de 1,00 g ($\sim 4,5$ mmol) do ligante HTTA foi dissolvida em álcool etílico. Em seguida, acrescentou-se a esta solução 0,522 ml (~ 3 mmol) do ligante HMPA. Uma solução contendo aproximadamente 0,533g ($\sim 1,5$ mmol) de $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em etanol foi adicionada sobre a solução contendo a mistura dos ligantes TTA e HMPA. Posteriormente, uma solução de hidróxido de sódio foi adicionada lentamente até a mistura reacional atingir valor de $\text{pH} \sim 6$. Finalmente, a mistura reacional foi deixada em repouso até a evaporação do solvente. Observou-se a formação de um óleo que sob agitação formou um precipitado que foi seco sob vácuo à temperatura ambiente.

3.3.6.2 Síntese dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})$

Inicialmente, 1,00g ($\sim 4,46$ mmol) e 0,414 g ($\sim 1,48$ mmol) dos ligantes HDBM e TPPO, respectivamente, foram dissolvidos em 20 mL de álcool etílico. Em seguida, 20 mL de uma solução etanólica contendo 0,542 g ($\sim 1,48$ mmol) de $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada à solução contendo a mistura dos ligantes DBM e TPPO. Uma solução de hidróxido de sódio foi adicionada lentamente até a mistura reacional atingir valor de $\text{pH} \sim 6$. Observou-se a formação de monocristais, que foram lavados com etanol e secos sob vácuo à temperatura ambiente. O complexo contendo o ligante HMPA foi sintetizado pelo mesmo procedimento.

3.4 Medidas instrumentais

3.4.1 Análises elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

As medidas das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os complexos foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer pertencente ao laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP-São Paulo.

3.4.2 Porcentagem de íons lantanídeos trivalentes

As porcentagens de íons lantanídeos nos complexos foram determinadas por titulações complexométricas com EDTA. Primeiramente dissolveu-se num erlenmeyer aproximadamente 20 mg do complexo em etanol PA, seguido da adição de aproximadamente 5 mL da solução tampão com concentração 1 mol/L e pH = 5,8 ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$), duas gotas de piridina (que tem o intuito de auxiliar no ponto de viragem) e uma pequena quantidade do indicador alaranjado de xilenol [2,3]. Em seguida, esta solução foi agitada em um agitador magnético e posteriormente titulada com uma solução de EDTA 0,001 mol/L previamente padronizada com uma solução de cloreto de zinco 0,01 mol/L. Nessas condições, a solução de cor inicial violeta atinge uma coloração amarela no ponto de viragem da titulação.

3.4.3 Espectros de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr utilizando-se um espectrofotômetro IR PRESTIGE-21 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Síntese Orgânica e Medicinal, LASOM, (UFPB).

3.4.4 Medidas de condutividade

As medidas de condutividade das soluções dos complexos com concentração de aproximadamente 1×10^{-3} mol/L, foram realizadas à temperatura ambiente (~ 25 °C), utilizando-se um condutivímetro B330 MICRONAL pertencente ao Laboratório de físico-química da UFPB.

3.4.5 Difração de raios-X pelo método de monocristal

Os dados cristalográficos do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ foram coletados em um difratômetro de raio-X Gemini S' Kappa CCD com monocromador de grafite e radiação $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$ Å) a 123(2) K pertencente ao Instituto de Química da USP/São Carlos.

As orientações da matriz e da célula unitária foram determinadas pelo refinamento usando o método de mínimos-quadrados. Os efeitos de absorção e polarização de Lorentz foram corrigidos. O grupo espacial, a resolução estrutural, o refinamento e os gráficos foram executados pelo grupo da prof^a Regina H. Santos do IQ/USP de São Carlos utilizando os programas SHELXL-97 [4], ORTEP 3 [5], Mercury [6] e PARST [7].

3.4.6 Espectros de luminescência

Os espectros de luminescência (emissão e excitação) dos complexos β -dicetonatos de európio e gadolínio foram registrados às temperaturas ambiente (~ 298 K) e de nitrogênio líquido (77 K) no intervalo espectral de 250 a 720 nm utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 pertencente ao “Laboratório de Elementos do Bloco f”, do IQ/USP, com monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Os dados de luminescência dos complexos com o íon térbio foram registrados nas mesmas temperaturas e intervalo espectral que os complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} , porém, utilizou-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG-3 com monocromadores duplos SPEX 1692 pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB, adquirido através do projeto multiusuário “Espectroscopia de luminescência para a investigação de espécies de interesse químico, biológico e ambiental” (Edital nº 11/2009 – Pró-Equipamentos Institucional). Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de

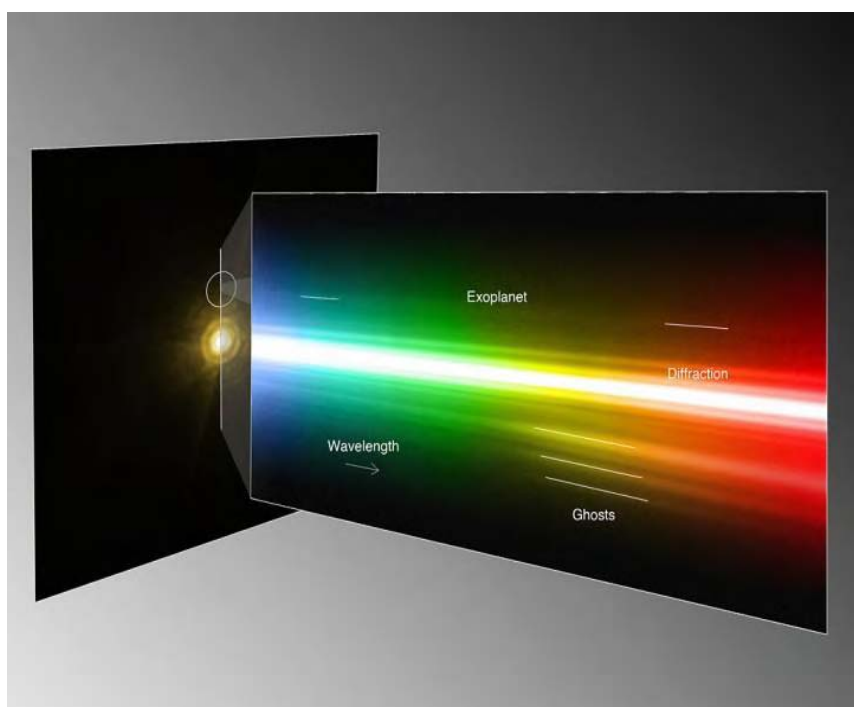
22,5° (face frontal). As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0,04 a 10 ms, em temperatura ambiente. Para tal, usou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro. Todos esses aparatos foram controlados via programa computacional DM3000F. Todas as medidas de fotoluminescência foram feitas utilizando as fendas de 1,5 mm e 0,3 mm nos monocromadores excitação e emissão, respectivamente.

3.5 Referências

- [1] Silva, C.F.B.; *Eletroluminescência e fotoluminescência de β -dicetonatos de terras raras contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos*. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2002.
- [2] Lyle, S. J.; Witts, A. D.; *Inorg. Chim. Acta.* **5**, 481 (1971).
- [3] Lyle, S. J.; Rahman, M. M.; *Talanta.* **10**, 1177 (1963).
- [4] Sheldrick, G.M.; *Acta Crystallogr.* A64, 112 (2008).
- [5] Farrugia, L.J.; *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 565 (1997).
- [6] Macrae, C.F.; Edgington, P.R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G.P.; Taylor, R.; Towler M.; van de Streek, J.; *J. Appl. Crystallogr.* **39**, 453 (2006).
- [7] Nardelli, M.; *J. Appl. Crystallogr.* **28**, 659 (1995).

CAPÍTULO 4

Caracterização dos compostos



4.1 Características qualitativas e estequiometria dos compostos

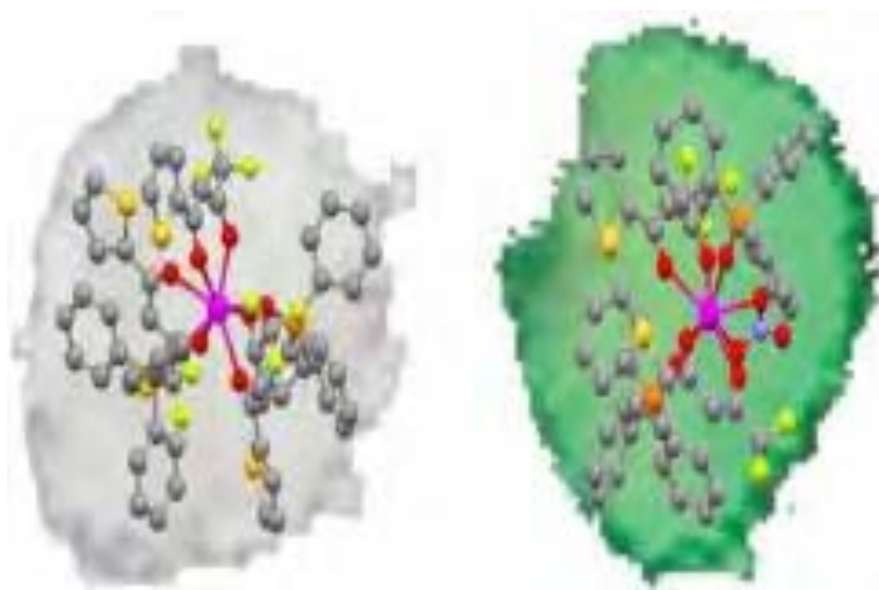
4.2 Dados analíticos

4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

4.4 Considerações Gerais sobre difração de raios-X

4.5 Condutividades Molares

4.6 Referências



4 Caracterização dos compostos

4.1 Estequiometria dos compostos.

A maioria dos compostos sintetizados nesse trabalho mostraram-se estáveis nas condições ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). Os complexos de lantanídeos com formula bis- β -dicetonatos são solúveis nos solventes: Metanol, etanol e acetona. Sendo que os complexos de fórmula $\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2$ são praticamente insolúveis de metanol.

Dentre os complexos sintetizados, os complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$, $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{HMPA}$, $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$, $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$ foram obtidos na forma de cristais. Este fato permitiu que obtivéssemos um cristal adequado para a coleta de dados de difração de raios-X e conseqüentemente a resolução de sua estrutura. Entretanto, é preciso ressaltar que neste trabalho, a análise de difração de raios-X foi feita apenas para o complexo $\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$. Os demais complexos após o processo de síntese precipitaram na forma de um pó fino.

4.2 Dados analíticos

Os dados experimentais e calculados (em porcentagens) dos íons Ln^{3+} via titulação complexométrica com EDTA e de microanálises de carbono, hidrogênio e nitrogênio estão apresentados na [Tabela 4.1](#). Estes valores confirmam que os complexos sintetizados apresentam as fórmulas $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}]$, onde $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$, Eu^{3+} e Gd^{3+} e $\text{L} = \text{TPPO}$ e HMPA .

A presença de um único ligante fosfinóxido coordenado aos íons Ln^{3+} nos complexos tris-dibenzoilmetanatos (DBM) visto que nos bis- há dois “L”, pode ser atribuída ao forte efeito estérico causado pelos grupos aromático substituintes do anion DBM sobre os ligantes fosfinóxidos. Estes grupos são mais volumosos do que os grupos tenoil e trifluorometano do TTA que exercem efeitos estéreos moderados, facilitando a interação do íon metálico central com um número maior de ligantes na primeira esfera de coordenação.

Tabela 4.1. Porcentagens de C, H, N e dos íons Ln^{3+} (Eu, Tb e Gd) dos compostos.

Composto	% C		%H		%N		%Ln	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
Gd(TTA) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂	51,27	51,07	3,14	3,07	1,15	1,41	12,91	12,09
Gd(TTA) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂	32,97	33,66	4,35	3,54	9,61	7,55	15,42	14,87
Eu(TTA) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂	51,49	51,24	3,16	3,19	1,15	1,40	12,53	11,98
Eu(TTA) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂	33,14	34,44	4,37	3,98	9,66	8,55	14,98	14,86
Tb(TTA) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂	51,20	51,02	3,14	3,17	1,15	1,29	13,03	12,96
Tb(TTA) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂	32,92	32,96	4,34	3,55	9,60	7,10	15,56	16,30
Gd(TTA) ₃ (TPPO) ₂	52,32	51,27	3,07	3,02	-	-	11,42	11,45
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	52,52	52,69	3,09	3,01	-	-	11,08	11,16
Eu(TTA) ₃ (HMPA) ₂	36,83	37,00	4,12	3,87	7,16	7,16	12,95	13,00
Tb(TTA) ₃ (TPPO) ₂	52,26	52,02	3,07	3,16	-	-	11,52	11,47
Tb(TTA) ₃ (HMPA) ₂	36,62	36,41	4,10	3,52	7,12	5,59	13,46	14,00
Gd(DBM) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂	64,85	62,23	4,29	4,32	1,15	1,62	12,86	12,61
Gd(DBM) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂	49,26	49,12	5,71	5,66	9,57	9,67	15,35	15,93
Gd(DBM)(NO ₃) ₂ (HMPA) ₂	37,58	37,40	5,49	5,28	12,99	12,88	18,22	17,80
Eu(DBM) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂	65,13	63,45	4,31	4,03	1,15	1,47	12,49	12,20
Eu(DBM) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂	49,51	49,12	5,74	5,62	9,62	9,71	14,91	15,51
Eu(DBM)(NO ₃) ₂ (HMPA) ₂	37,81	36,21	5,52	5,12	13,07	13,02	17,72	17,69
Tb(DBM) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂	64,76	64,16	4,28	4,30	1,14	1,84	12,98	13,26
Tb(DBM) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂	49,18	49,72	5,70	5,90	9,56	8,76	15,49	15,52
Tb(DBM)(NO ₃) ₂ (HMPA) ₂	37,51	37,28	5,48	5,31	12,96	10,48	18,38	18,32
Eu(DBM) ₃ (HMPA)	61,20	61,12	4,14	4,92	4,20	3,98	15,18	15,00
Tb(DBM) ₃ (TPPO)	68,36	67,15	4,37	4,52	-	-	14,36	13,97
Tb(DBM) ₃ (HMPA)	60,78	60,63	5,10	5,05	4,17	4,22	15,77	16,09
Gd(TTA) ₃ (HMPA) ₂	36,67	35,40	4,10	4,07	7,13	6,99	13,34	12,34
Gd(DBM) ₃ (TPPO)	68,46	68,46	4,38	4,42	-	-	14,23	14,14

4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia IV é uma ferramenta útil na compreensão do comportamento vibracional molecular e vem sendo amplamente utilizada qualitativamente na determinação estrutural das substâncias [1].

Os espectros vibracionais na região do infravermelho fornecem valiosas informações a respeito da natureza dos grupos carbonílicos dos β -dicetonatos e fosfinóxidos ligados aos íons metálicos nos compostos de coordenação [1-3].

Neste trabalho foi realizado o estudo sobre a espectroscopia IV de complexos de Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) com os ligantes β -dicetonatos tenoiltrifluoroacetona (HTTA) e dibenzoilmetano (HDBM) com ligantes fosfinóxidos: trifenilfosfinóxido (TPPO) e hexametilfosforamida (HMPA).

O espectro vibracional do ligante β -dicetonato HTTA na região do infravermelho possui duas bandas fortes em 1661 e 1642 cm^{-1} , as quais são atribuídas aos modos de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ e a uma mistura de $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$, respectivamente. Nos complexos de lantanídeos, a primeira banda é significativamente deslocada para região de menor frequência, em torno de ($\sim 1608 \text{ cm}^{-1}$) enquanto que a segunda para $\sim 1537 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Um comportamento similar é observado para os sistemas com o ligante dibenzoilmetano (HDBM), onde as bandas associadas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e a uma mistura de $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$ surgem, respectivamente, em 1608 e 1550 cm^{-1} , e nos complexos são deslocadas para 1600 e 1546 cm^{-1} . Esses resultados sugerem que os β -dicetonatos, TTA e DBM, atuam como quelantes coordenando-se aos íons Ln^{3+} através dos átomos de oxigênio dos grupos carbonílicos.

Nos compostos de coordenação o grupo NO_3^- pode atuar como ligante, coordenando-se ao centro metálico de forma monodentada ou bidentada, ou ainda, como um grupo iônico não-coordenado [1,4,5]. O tipo de grupo nitrato apresentados nos complexos geralmente é investigado a partir da combinação bandas ($\nu_1 + \nu_4$), que aparece no espectro no intervalo de 1700-1800 cm^{-1} , e as bandas largas em torno de 1300-1500 cm^{-1} [4]. No primeiro caso, a separação ($\Delta\nu$) no intervalo de 20-66 cm^{-1} indica a coordenação bidentada, enquanto que a separação no intervalo de 5-26 cm^{-1} sugere a coordenação monodentada [1].

Nos espectros dos complexos $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ os valores de $\Delta\nu$ são de aproximadamente 35 cm^{-1} , evidenciando que o grupo NO_3^- coordena-se aos íons Ln^{3+} de forma bidentada. Este resultado é reforçado pela presença de duas bandas em torno de 1180 e 1136 cm^{-1} , indicando que o grupo NO_3^- nos complexos encontra-se com simetria C_{2v} . Os espectros dos complexos $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ também sugerem uma coordenação bidentada do grupo NO_3^- .

A banda de estiramento $\nu(\text{P}=\text{O})$ no espectro IV do ligante HMPA livre encontra-se em torno de 1220 cm^{-1} , enquanto que nos complexos a banda referente a este estiramento encontra-se no intervalo de 1138 a 1165 cm^{-1} . Nos complexos com o ligante TPPO, a banda de estiramento $\nu(\text{P}=\text{O})$ desloca de 1200 cm^{-1} , no ligante livre, para 1160 cm^{-1} nos complexos bis-dicetonatos e para 1180 cm^{-1} nos complexos tris-dicetonatos. Esse comportamento sugere a coordenação dos ligantes fosfinóxidos aos íons lantanídeos através do átomo de oxigênio do grupo $\text{P}=\text{O}$. O deslocamento maior observado nos espectros dos bis-dicetonatos, deve-se à uma interação metal-ligante mais forte, considerando que os impedimentos estéreos são menos pronunciados.

A principal diferença entre os espectros dos complexos com os ligantes TPPO e HMPA ocorre na região de estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})$, em aproximadamente 3000 cm^{-1} . No caso dos espectros com o ligantes HMPA essa banda surge em torno de 2926 cm^{-1} e é atribuída aos estiramento dos grupos metilas. Por outro lado, as bandas devido ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})$ do anel aromático do ligante TPPO surgem em torno de 3060 cm^{-1} .

Os espectros vibracionais dos complexos tris-, bis- e mono-dicetonatos com os ligantes fosfinóxidos estão apresentados nas [Figuras 4.1 a 4.4](#).

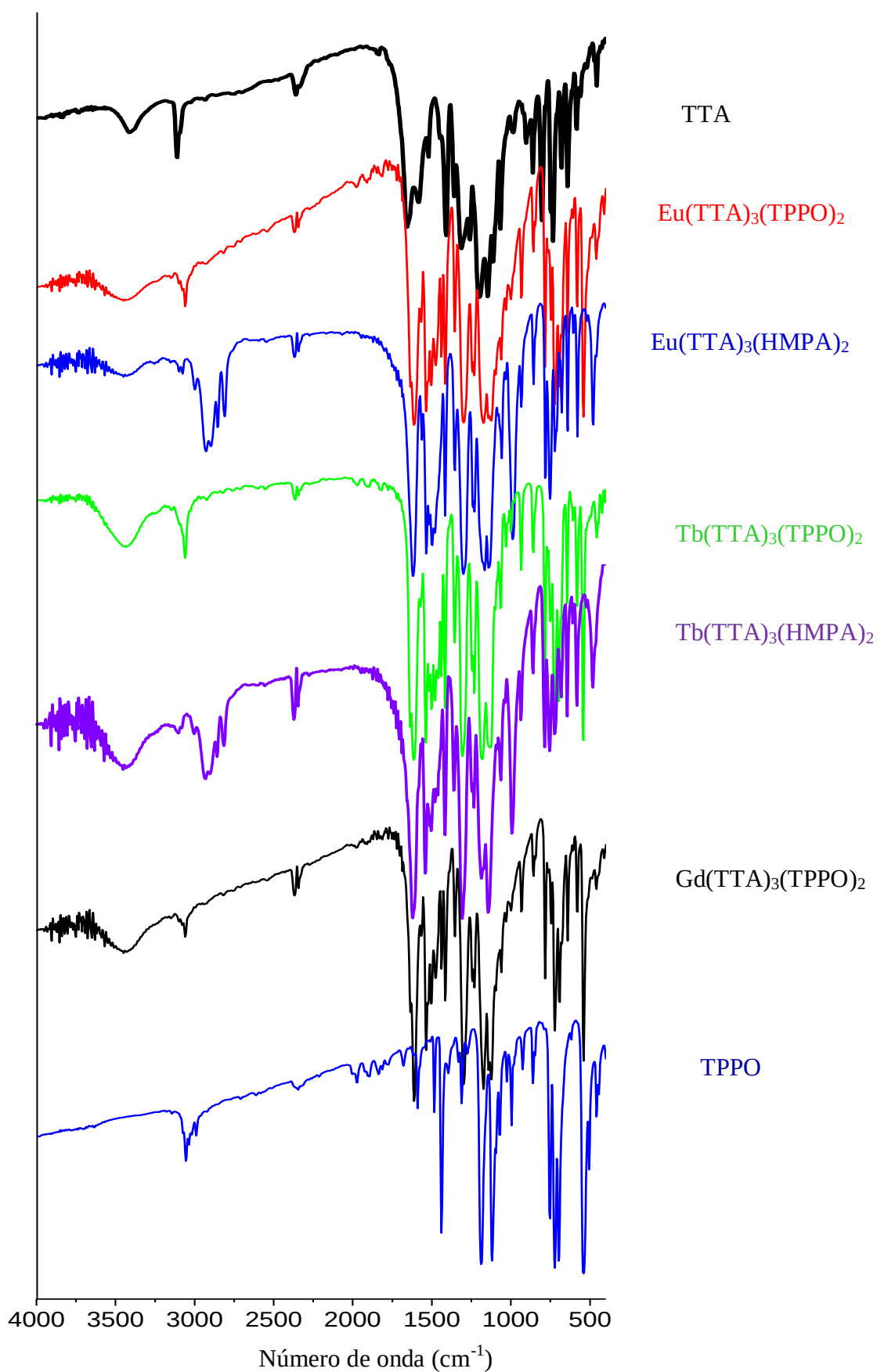


Figura 4.1 – Espectros vibracionais dos ligante TTA e TPPO e dos complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$ em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} .

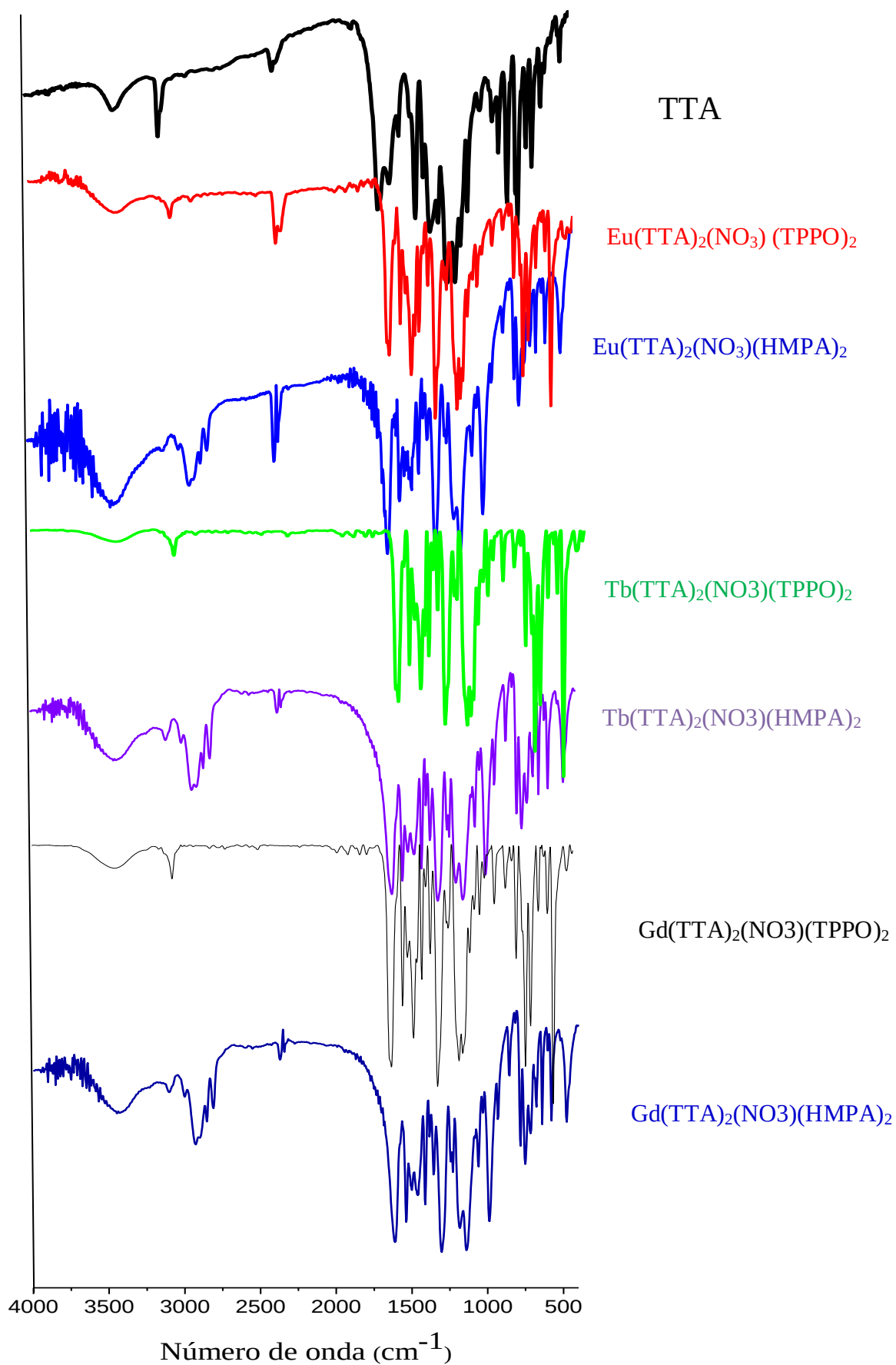


Figura 4.2 – Espectros vibracionais do ligante TTA e dos complexos $\text{Ln}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} .

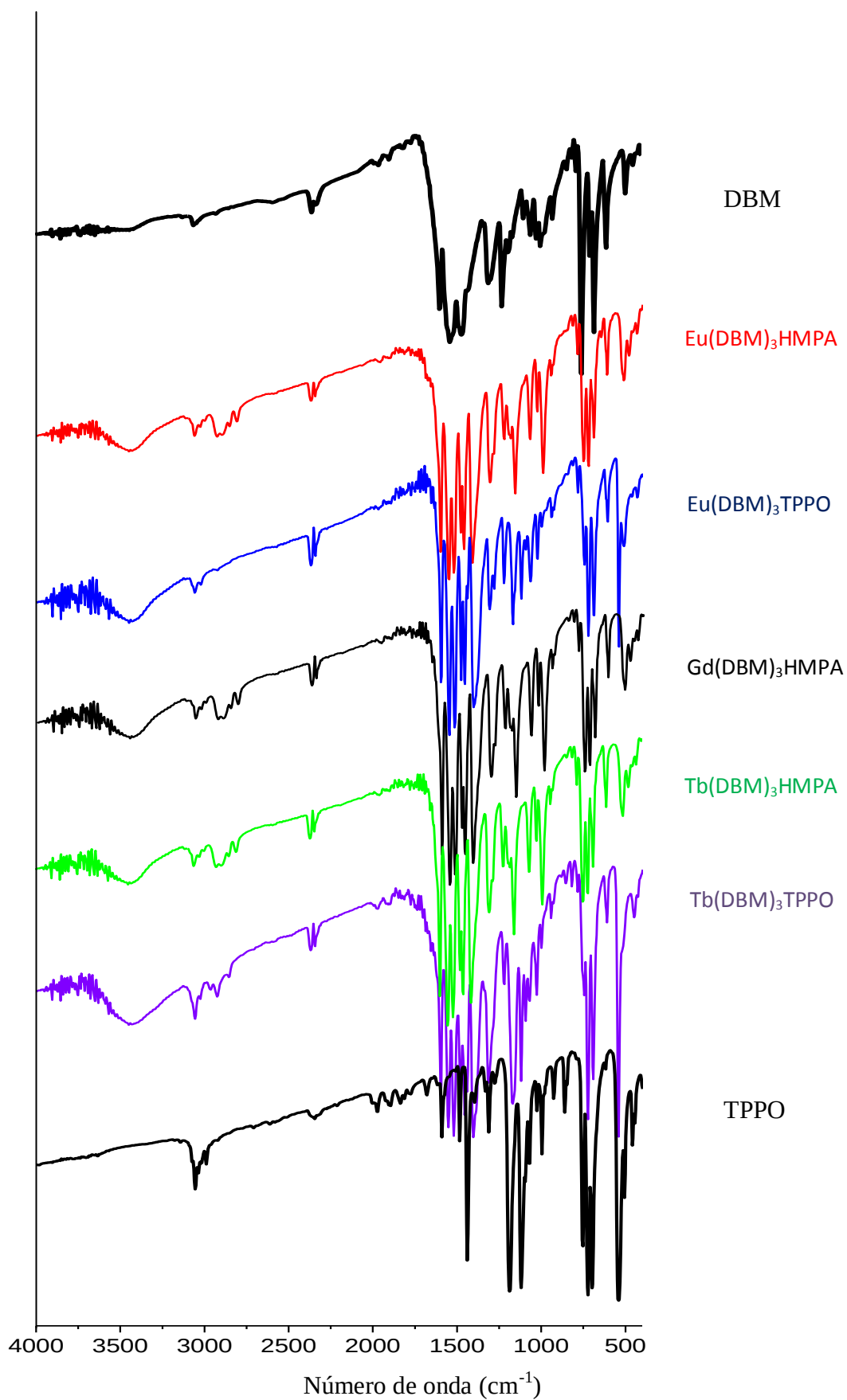


Figura 4.3 – Espectros vibracionais dos ligante DBM e TPPO e dos complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})$ em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} .

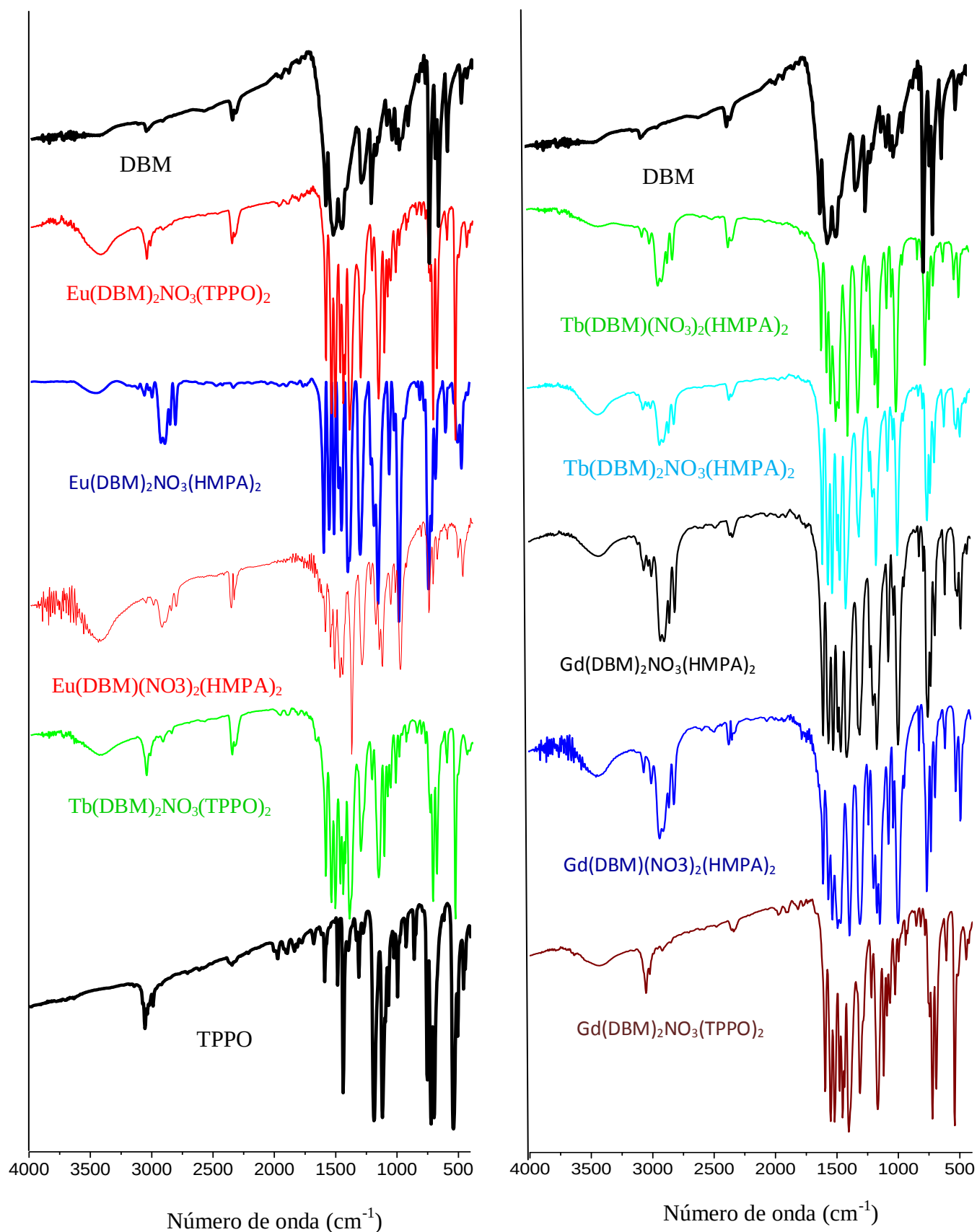


Figura 4.4 – Espectros vibracionais dos ligantes DBM e TPPO dos complexos $\text{Ln}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ e $\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$ em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} .

As principais bandas observadas nos espectros vibracionais utilizadas na caracterização dos complexos e suas atribuições encontram-se na [Tabela 4.2](#).

Tabela 4.2. Principais frequências vibracionais dos ligantes β -dicetonatos (TTA, DBM) e fosfinóxidos livres e nos complexos de Ln^{3+} na região do infravermelho (em cm^{-1}).

β -dicetonatos				Fosfinóxidos	
Compostos	$\nu_s(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$ + $\delta(\text{C-H})$	$\nu_{as}(\text{C=O})$ + $\nu(\text{C=C})$	HPMA $\nu(\text{P=O})$	TPPO $\nu(\text{P=O})$
HTTA	1662	1511	1641	(~1220)	(~1200)
$[\text{Gd}(\text{TTA})_2 \text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	1610,4	1463,8	1537,1	-	1162,3
$[\text{Gd}(\text{TTA})_2 \text{NO}_3(\text{HMPA})_2]$	1612,5	1462	1539,2	1141	-
$[\text{Eu}(\text{TTA})_2 \text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	1608,6	1462	1535,3	-	1161,1
$[\text{Eu}(\text{TTA})_2 \text{NO}_3(\text{HMPA})_2]$	1616,3	1458,2	1539,2	1141,8	-
$[\text{Tb}(\text{TTA})_2 \text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	1608,5	1463,8	1537,1	-	1162,9
$[\text{Tb}(\text{TTA})_2 \text{NO}_3(\text{HMPA})_2]$	1608,6	1462	1539,2	1141,8	-
$[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	1612,5	1504,5	1535,3	-	1172,7
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	1612,5	1504,5	1535,3	-	1172,7
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$	1620,2	1496,7	1535,3	1165	-
$[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	1612,5	1500,6	1535,3	-	1172,4
$[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$	1620	1500	1539,2	1161	-
HDBM	1608	1533	1550		
$[\text{Gd}(\text{DBM})_2 \text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	1597	1519,9	1550	-	1168,8
$[\text{Gd}(\text{DBM})_2 \text{NO}_3(\text{HMPA})_2]$	1597	1516	1554	1161	-
$[\text{Gd}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$	1600,9	1523,7	1558,5	1138	-
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2 \text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	1593,2	1519,9	1550	-	1165
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2 \text{NO}_3(\text{HMPA})_2]$	1600	1515,9	1554	1159	-
$[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$	1600,9	1523,7	1558,5	1134	-
$[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2 \text{NO}_3]$	1597	1519,9	1550	-	1165
$[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{HMPA})_2 \text{NO}_3]$	1597	1516	1550	1161	-
$[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$	1600,9	1523,7	1554,6	1138	-
$[\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$	1597	1519,9	1550	1153	-
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$	1597	1516	1546	-	1168
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$	1597	1519,9	1546	1153	-
$[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$	1597	1519,9	1550	-	1165
$[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$	1597	1519,9	1550	1157	-

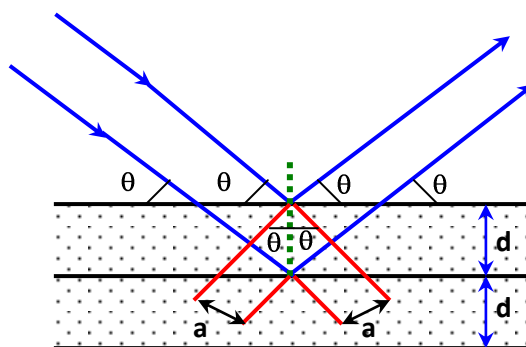
4.4 Considerações gerais sobre difração de raios X

A radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 0,02 e 100 Å é chamada de raios-X. Esse intervalo compreende os comprimentos de ligações químicas em sistemas moleculares e às distâncias interplanares dos átomos em um cristal. Neste contexto, os raios-X são extensivamente empregados para obter informações sobre os arranjos dos átomos em um determinado sistema cristalino através do fenômeno de difração. Esse fenômeno pode ser explicado através das interferências que ocorre entre ondas que são espalhadas elasticamente por planos de átomos no cristal (Figura 4.5).

A condição para que duas ondas sofram interferências construtivas quando espalhadas por dois planos paralelos é definida pela Lei de Bragg [5,6]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

onde n é chamado de ordem de difração, d é a distância entre os planos contendo as espécies espalhadoras e θ é o ângulo que as ondas incidentes e refletidas fazem com a superfície (Figura 4.5). De acordo com a *Lei de Bragg*, uma vez que o valor de λ é conhecido e os valores de θ sejam medidos experimentalmente, os valores das distâncias interplanares, d , podem ser determinados.



Onde,

$$a = d \sin \theta$$

d = distância interplanar

Figura 4.5 Espalhamento de raios-X em uma dada família de planos

As interferências construtivas em direções específicas contribuem para o surgimento de um arranjo de pontos chamados de padrão de difração que reflete à organização dos átomos no cristal.

Apesar de vários métodos envolvendo difração de raios-X serem utilizados para obter informações estruturais, o *método de monocristal (single crystal)* é considerado o mais preciso. No entanto, esse método necessita de um cristal suficientemente grande com características regulares.

Nesse método um cristal da amostra é reorientado expondo vários planos ao feixe de raios-X, sendo possível medir todas as distâncias interplanares no cristal e o tamanho da célula unitária. Através de métodos de ajustes de mínimos quadrados as intensidades dos raios-X difratados pelos diferentes átomos na amostra são comparados com um valor esperado, tornando possível à determinação da estrutura cristalina. Este método é de grande importância para a determinação das estruturas de biomoléculas, moléculas orgânicas e inorgânicas, considerando que o conhecimento estrutura do sistema é um ponto crucial para o entendimento das propriedades químicas e físicas. Uma das desvantagens do método de monocristais é o grande tempo de coleta dos dados experimentais e a dificuldade na obtenção de um monocristal [7].

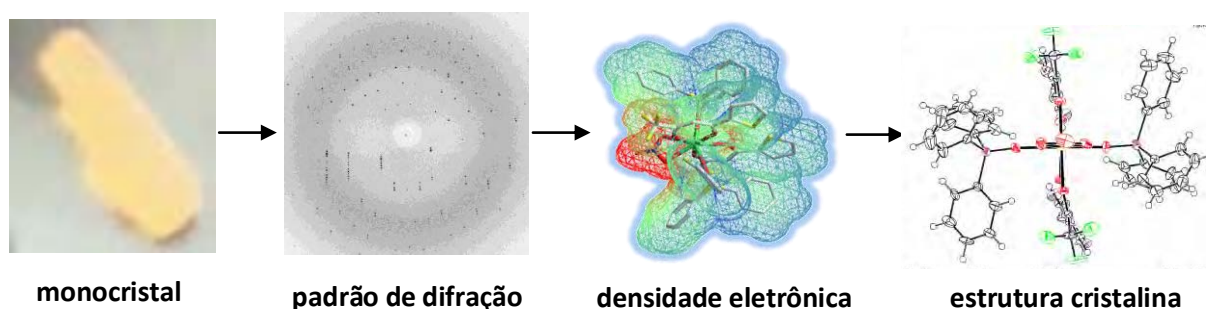


Figura 4.6. Ilustração das etapas realizadas para a determinação da estrutura cristalina.

Ao contrário do que ocorre com outros tipos de átomos, que são obtidos diretamente a partir dos dados de difração dos raios-X, os átomos de hidrogênio geralmente não são localizados usando essa técnica, principalmente, se a estrutura possui átomos de número atômicos elevados. Esse comportamento é devido às baixas densidades eletrônicas em torno de todos os átomos de H que encontram-se polarizadas na direção dos átomos aos quais eles estão ligados. No sentido de contornar essa dificuldade, um dos seguintes procedimentos é geralmente empregado:

- a. Os átomos de hidrogênio são introduzidos na estrutura por meio de cálculos com base em conhecimentos químicos (por exemplo, estado de hibridização).
- b. Os átomos de hidrogênio são localizados no mapa de densidade eletrônica no estágio final da determinação estrutural.

4.4.1 Estrutura do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$

Os monocristais do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ com características aceitáveis para a coleta dos dados de difração de raios-X cresceram a partir da evaporação lenta do etanol utilizado como solvente na mistura reacional, conforme procedimento experimental descrito na [seção 3.3](#). Os cristais obtidos apresentaram cor verde clara e forma hexagonal. Além disso, os mesmos não demonstraram sinais de degradação nas condições normais do laboratório e sob os processos de purificação, tais como, lavagem com solvente e secagem à vácuo.

Os detalhes dos parâmetros para a coleta dos dados, determinação e refinamento da estrutura do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ estão resumidos na [Tabela 4.3](#). A boa qualidade da estrutura cristalina pode ser evidenciada pelo pequeno valor do fator R ($R = 0,0567$) e pelo índice de confiança em F^2 próximo da unidade. Os dados estruturais desse complexo foram depositados no Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge, “Cambridge Crystallographic Data Centre” (CCDC), sob o número 770932. O arquivo com extensão CIF contendo essas informações estruturais pode ser adquirido livremente por solicitação através do site “<http://www.ccdc.cam.ac.uk>” [\[8\]](#).

A determinação da estrutura cristalina permitiu uma análise das distâncias e ângulos de ligação entre o íon metálico e os ligantes, fornecendo informações sobre o poliedro de coordenação do sistema e dos parâmetros da célula unitária. Os resultados de difração indicam que o complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ cristaliza num sistema triclinico em um grupo espacial P_1 contendo uma molécula por célula unitária, demonstrando características estruturais semelhantes àquelas dos análogos complexos com os íons $\text{Sm}(\text{III})$ e $\text{Eu}(\text{III})$ [4,9].

A Figura 4.7 ilustra a estrutura do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ determinada por difração de raios-X. Como pode ser observado, o complexo é octacoordenado com a primeira esfera de coordenação do íon $\text{Tb}(\text{III})$ formada por quatro átomos de oxigênio oriundos dos ligantes bidentados TTA, O(3-6), dois átomos de oxigênio pertencente aos ligantes TPPO, O(1) e O(2) e dois átomos de oxigênio do íon nitrato, O(7) e O(8). Além disso, a estrutura cristalina do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ é caracterizada por desordem estruturais nos anéis tiofênicos do ligante TTA.

Tabela 4.3. Dados cristalinos e refinamento da estrutura do complexo [Tb(TTA)₂NO₃(TPPO)₂].

Fórmula empírica	C ₅₂ H ₃₈ TbF ₆ NO ₉ P ₂ S ₂
Peso molecular	1219,81
Temperatura (K)	123(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073 (Å)
Sistema cristalino, Grupo espacial	Triclínico, P1
Dimensões de cela unitária	
a (Å)	10,9224(7)
b (Å)	11,6539(7)
c (Å)	12,4000(8)
α (°)	102,481(5)
β (°)	102,285(6)
γ (°)	117,618(6)
V (Å ³)	1273,00(19)
Z	1
D _c (g·cm ⁻³)	1,591
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	1,612
F(000)	610
Índices limitantes	-15 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 16 -16 ≤ l ≤ 17
Reflexões / únicas	9580 / 6254 [R(int) = 0,034]
Método de refinamento	Full- matrix least-squares on F ²
Dados / restraints / parâmetros	7844 / 141 / 672
Goodness-of-fit on F ²	0,888
Índices final R [I>2 (I)]	R1 = 0,0421 wR2 = 0,0676
Índice R (total)	R1 = 0,0567

O poliedro de coordenação do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ pode ser descrito como um dodecaedro distorcido com uma simetria próxima a D_{2h} , no qual os eixos C_2 passa através do oxigênio dos ligantes TTA e TPPO (Figura 4.7).

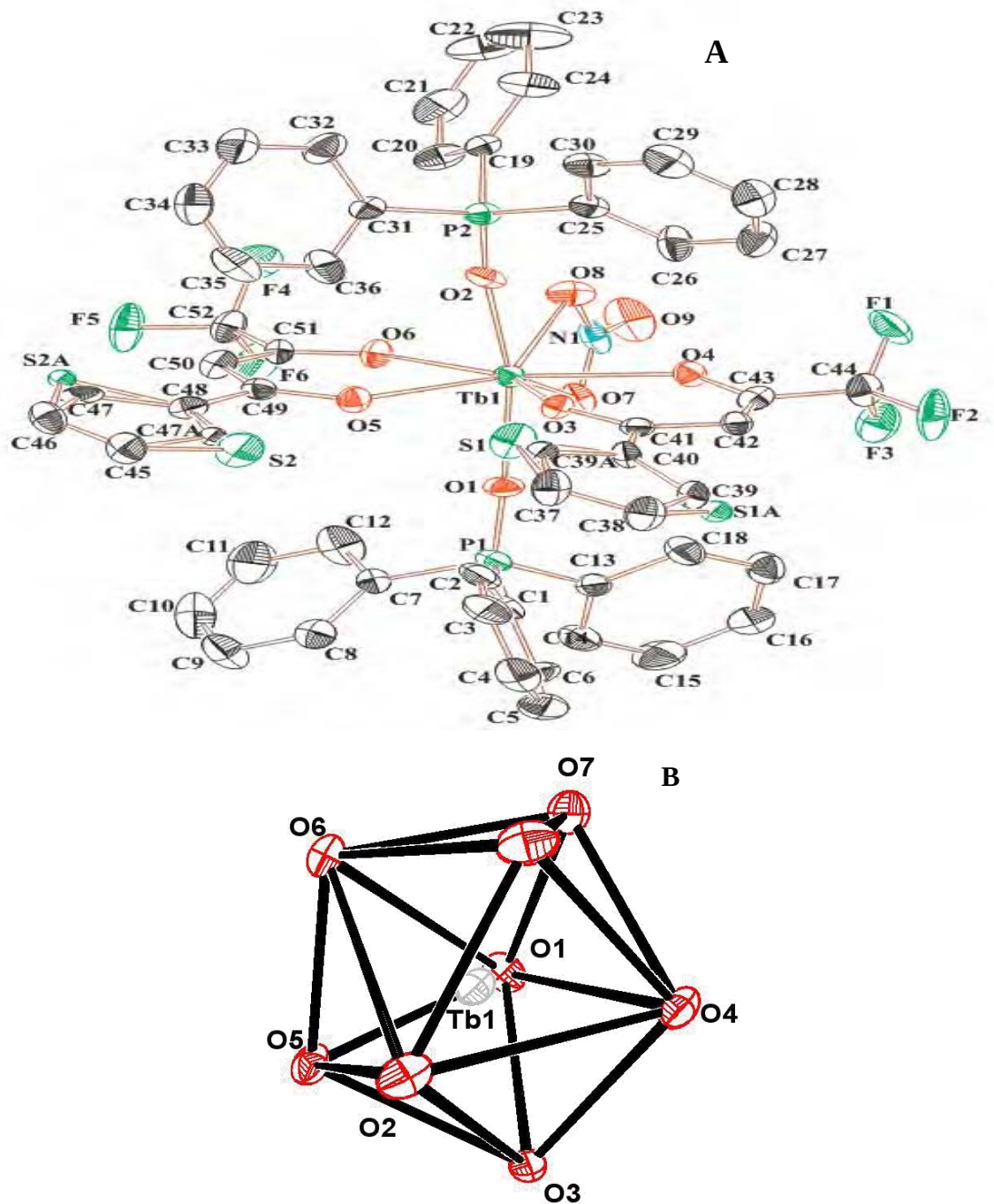


Figura 4.7 A) Estrutura cristalina do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ obtida por difração de raios-X. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para permitir uma melhor visualização da estrutura; B) Poliedro de coordenação do íon Tb (III).

Uma análise do empacotamento do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ demonstra que apesar da ausência de ligações de hidrogênio clássicas, esse sistema é caracterizado por interações do tipo C-H...F e CH...O (Figura 4.8 A) que podem contribuir para definir o crescimento do cristal. Por exemplo, as interações C-H...F5 envolvendo a molécula definida por $(x-1, y-1, z-1)$ contribuem para o crescimento de uma cadeia na direção cristalográfica $[101]$ (Figura 4.8 A), enquanto que as interações C(29)-H...O(7) entre as moléculas relacionadas pela operação de $(x-1, y-1, z)$, juntamente com as interações C(30)-H...F6, direcionam a formação de uma cadeia na direção $[001]$ (Figura 4.8 B).

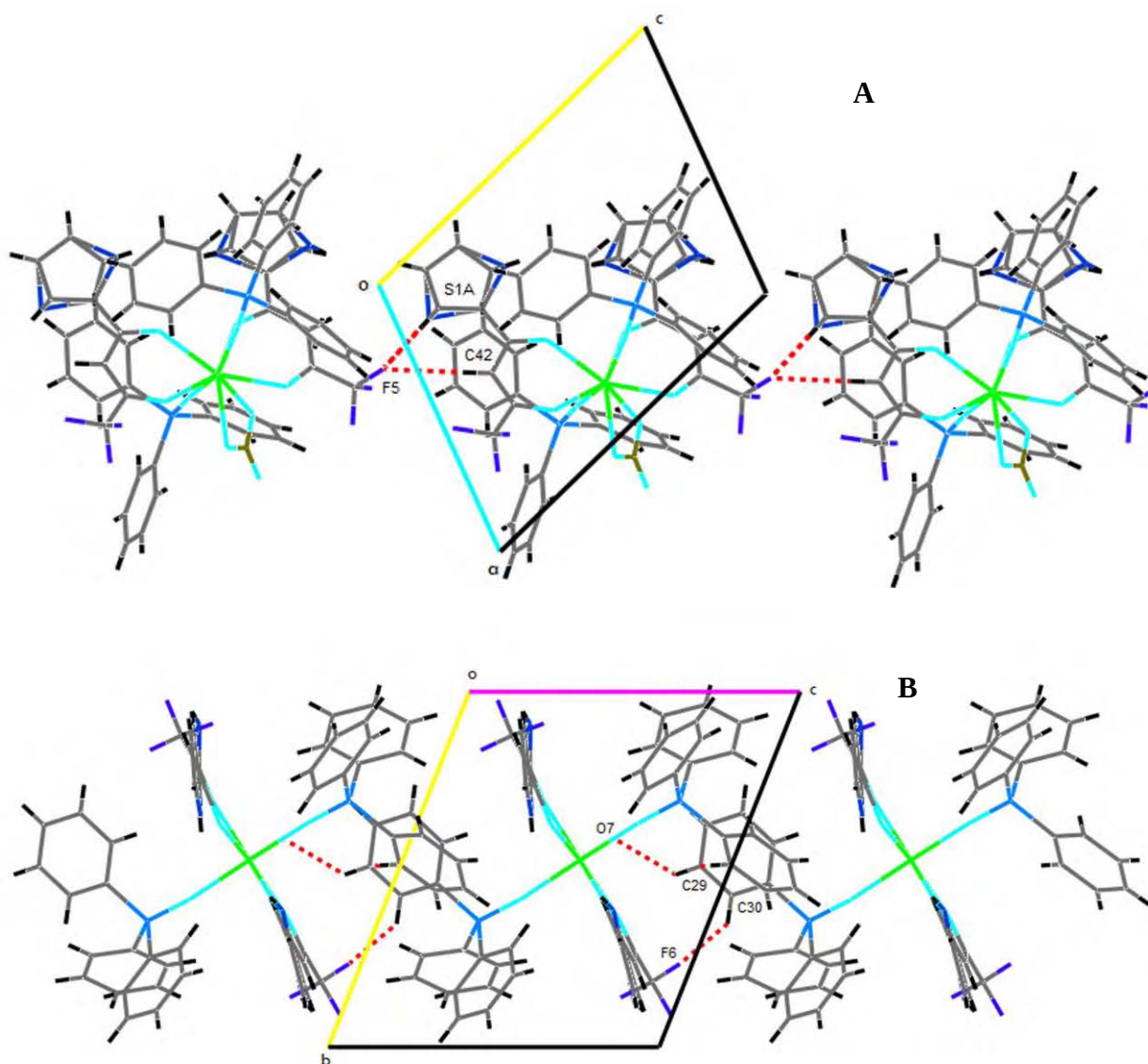


Figura 4.8. Estrutura do empacotamento do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ mostrando o crescimento do cristal na direção $[101]$ e $[001]$, respectivamente.

A [Tabela 4.4](#) apresenta algumas distâncias (Tb-O) e ângulos (O-Tb-O') de ligação selecionados no complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$. É importante observar que as distâncias de ligação mais curtas (Tb-O) envolvem os átomos de oxigênio dos ligantes fosfinóxidos, embora essa classe de ligantes seja conhecida pelo grande ângulo de cone [\[10,11\]](#). Esse comportamento pode ser explicado com base na distribuição dos ligantes TPPO que ocupam as posições acima e abaixo da região contendo os ligantes dicetonatos. Neste caso, os impedimentos estéreos entre esses ligantes são minimizados, contribuindo para uma maior interação dos ligantes fosfinóxidos com o centro metálico. Por outro lado, as distâncias mais longas (Tb-O) são aquelas contendo os átomos de oxigênio pertencentes ao pequeno íon nitrato. Esse comportamento pode ser um resultado das interações intermoleculares envolvendo este íon e do pequeno ângulo do anel quelante. Adicionalmente, os dados da estrutura cristalina do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ revelam que os ligantes TTA encontram-se coordenados quase simetricamente ao centro metálico, apresentando distâncias de ligação Tb-O variando entre 2,342 e 2,362 Å.

Quando esses aspectos estruturais são comparados com aqueles dos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, algumas diferenças significativas são observadas [\[4\]](#). Primeiramente, as distâncias de ligação Tb-O_{TPPO} nos complexos tris-dicetonatos são maiores que aquelas observadas nos análogos complexos bis-dicetonatos. Segundo, os anéis quelantes do ligante TTA nos complexos $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ apresentam-se coordenados assimetricamente ao centro metálico. Por exemplo, no complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ a ligação Eu-O_{TTA} próxima ao substituinte tiofeno (Eu-O_{TTA} = 2,368 Å) são mais curtas que aquela próxima ao grupo CF₃ (Eu-O_{TTA} = 2,453 Å). Esses resultados refletem o grande impedimento estéreo dos ligantes coordenados ao íon lantanídeo e a ausência de interações intermoleculares significativas nos complexos tris-dicetonatos.

Tabela 4.4. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) em torno do íon Tb³⁺ no complexo [Tb(TTA)₂NO₃(TPPO)₂].

Comprimentos de Ligação (Å)			
Tb(1)-O(1)	2,235(4)	Tb(1)-O(5)	2,342(4)
Tb(1)-O(2)	2,278(4)	Tb(1)-O(6)	2,347(4)
Tb(1)-O(3)	2,362(4)	Tb(1)-O(7)	2,453(4)
Tb(1)-O(4)	2,354(4)	Tb(1)-O(8)	2,454(4)
Ângulos de ligação (°)			
O1-Tb(1)-O2	155,89(12)	O4-Tb(1)-O3	71.63(13)
O1-Tb(1)-O5	79,90(15)	O1-Tb(1)-O7	74.06(15)
O2-Tb(1)-O5	79,90(15)	O2-Tb(1)-O7	130.04(15)
O1-Tb(1)-O6	95,01(15)	O5-Tb(1)-O7	134.33(13)
O2-Tb(1)-O6	92,25(14)	O6-Tb(1)-O7	73.67(14)
O5-Tb(1)-O6	71,98(14)	O4-Tb(1)-O7	72.13(13)
O1-Tb(1)-O4	93,44(14)	O3-Tb(1)-O7	134.74(13)
O2-Tb(1)-O4	95,34(14)	O1-Tb(1)-O8	126.89(16)
O5-Tb(1)-O4	147,16(13)	O2-Tb(1)-O8	77.21(15)
O6-Tb(1)-O4	140,86(13)	O5-Tb(1)-O8	136.13(14)
O1-Tb(1)-O3	82,00(15)	O6-Tb(1)-O8	71.63(14)
O2-Tb(1)-O3	79,57(14)	O4-Tb(1)-O8	72.78(13)
O5-Tb(1)-O3	75,60(13)	O3-Tb(1)-O8	134.97(13)
O6-Tb(1)-O3	147,45(12)	O7-Tb(1)-O8	52.83(14)

Tabela 4.5. Coordenadas fracionais e parâmetro térmico isotrópico do complexo [Tb(TTA)₂NO₃(TPPO)₂]

Átomo	x	y	z	U(eq)
Tb1	0,82732(2)	0,536692(19)	0,473960(19)	0,01950(8)
P1	0,81805(18)	0,76631(16)	0,30712(15)	0,0230(4)
P2	0,69964(17)	0,30269(15)	0,64468(14)	0,0216(4)
F1	0,7192(4)	0,1047(4)	0,1646(3)	0,0467(11)
F2	0,5595(4)	0,0953(4)	0,0237(3)	0,0626(14)
F3	0,7864(4)	0,2629(4)	0,0893(3)	0,0473(11)
F4	1,2525(4)	0,8240(4)	0,8604(3)	0,0466(11)
F5	1,2306(4)	0,9989(4)	0,9109(3)	0,0515(12)
F6	1,2988(4)	0,9627(4)	0,7656(3)	0,0448(11)
O1	0,8150(5)	0,6680(4)	0,3699(4)	0,0255(10)
O2	0,7543(5)	0,4032(4)	0,5849(4)	0,0253(11)
O3	0,5678(4)	0,4057(4)	0,3739(3)	0,0195(9)
O4	0,7668(4)	0,3528(4)	0,3060(3)	0,0241(10)
O5	0,7428(4)	0,6542(4)	0,5839(3)	0,0256(10)
O6	1,0321(4)	0,7228(4)	0,6382(3)	0,0266(10)
O7	1,0418(4)	0,6104(4)	0,4116(4)	0,0292(10)
O8	1,0184(4)	0,4805(4)	0,5185(4)	0,0315(11)
O9	1,2047(5)	0,5541(5)	0,4585(4)	0,0485(14)
N1	1,0907(6)	0,5479(5)	0,4619(5)	0,0304(14)
C1	0,6334(7)	0,7198(6)	0,2311(6)	0,0227(14)
C2	0,5241(7)	0,6518(6)	0,2747(6)	0,0343(17)
H2	0,5484	0,6298	0,3424	0,041
C3	0,3811(7)	0,6159(6)	0,2208(6)	0,0357(17)
H3	0,3062	0,5671	0,2497	0,043
C4	0,3474(8)	0,6512(7)	0,1252(6)	0,0396(19)
H4	0,2489	0,6271	0,0880	0,047
C5	0,4554(8)	0,7212(7)	0,0824(7)	0,0390(19)
H5	0,4311	0,7460	0,0164	0,047
C6	0,5967(9)	0,7552(9)	0,1343(6)	0,0334(19)
H6	0,6706	0,8033	0,1043	0,040
C7	0,9199(7)	0,9421(6)	0,4066(5)	0,0282(16)
C8	0,8668(8)	1,0283(7)	0,4022(6)	0,0382(18)
H8	0,7701	0,9924	0,3488	0,046
C9	0,9547(8)	1,1680(7)	0,4761(7)	0,047(2)
H9	0,9178	1,2273	0,4738	0,057
C10	1,0968(9)	1,2202(8)	0,5530(7)	0,054(2)
H10	1,1578	1,3159	0,6019	0,064
C11	1,1491(9)	1,1348(9)	0,5587(7)	0,057(2)
H11	1,2454	1,1704	0,6127	0,068
C12	1,0609(9)	0,9961(8)	0,4854(8)	0,047(2)
H12	1,0978	0,9369	0,4891	0,056
C13	0,9032(7)	0,7536(6)	0,2011(5)	0,0266(15)
C14	0,9853(7)	0,8688(7)	0,1701(6)	0,0327(16)
H14	0,9966	0,9555	0,2062	0,039
C15	1,0489(8)	0,8543(8)	0,0874(6)	0,046(2)
H15	1,1018	0,9306	0,0649	0,056

C16	1,0360(9)	0,7288(9)	0,0367(8)	0,040(2)
H16	1,0818	0,7206	-0,0191	0,048
C17	0,9567(8)	0,6152(7)	0,0668(6)	0,0369(18)
H17	0,9471	0,5291	0,0314	0,044
C18	0,8911(7)	0,6301(7)	0,1505(6)	0,0321(17)
H18	0,8376	0,5534	0,1724	0,038
C19	0,8501(7)	0,2943(6)	0,7263(5)	0,0251(15)
C20	0,9913(7)	0,4145(7)	0,7693(6)	0,0340(17)
H20	1,0044	0,4965	0,7570	0,041
C21	1,1115(8)	0,4125(9)	0,8298(7)	0,046(2)
H21	1,2078	0,4941	0,8595	0,056
C22	1,0944(10)	0,2965(10)	0,8473(8)	0,055(3)
H22	1,1781	0,2975	0,8906	0,066
C23	0,9570(9)	0,1777(10)	0,8031(8)	0,070(3)
H23	0,9462	0,0957	0,8140	0,084
C24	0,8337(8)	0,1753(7)	0,7426(6)	0,0413(19)
H24	0,7383	0,0924	0,7124	0,050
C25	0,5562(6)	0,1336(6)	0,5402(5)	0,0244(15)
C26	0,5437(8)	0,0997(7)	0,4247(7)	0,037(2)
H26	0,6127	0,1652	0,4004	0,044
C27	0,4309(8)	-0,0298(7)	0,3424(6)	0,046(2)
H27	0,4231	-0,0527	0,2619	0,055
C28	0,3304(7)	-0,1254(7)	0,3756(6)	0,043(2)
H28	0,2533	-0,2142	0,3186	0,051
C29	0,3418(7)	-0,0922(7)	0,4908(7)	0,0403(18)
H29	0,2721	-0,1573	0,5148	0,048
C30	0,4548(6)	0,0365(6)	0,5725(6)	0,0289(16)
H30	0,4630	0,0587	0,6531	0,035
C31	0,6244(6)	0,3555(6)	0,7470(5)	0,0214(14)
C32	0,6186(8)	0,3171(8)	0,8439(6)	0,040(2)
H32	0,6572	0,2617	0,8594	0,048
C33	0,5577(9)	0,3577(8)	0,9191(7)	0,045(2)
H33	0,5548	0,3310	0,9861	0,054
C34	0,5018(8)	0,4364(7)	0,8962(7)	0,047(2)
H34	0,4608	0,4655	0,9483	0,057
C35	0,5039(8)	0,4741(7)	0,7990(7)	0,046(2)
H35	0,4637	0,5284	0,7836	0,055
C36	0,5649(7)	0,4327(6)	0,7228(6)	0,0349(18)
H36	0,5655	0,4575	0,6547	0,042
C42	0,5145(8)	0,2487(6)	0,1896(6)	0,0206(14)
H42	0,4393	0,1834	0,1150	0,025
C43	0,6524(8)	0,2704(8)	0,2109(7)	0,0220(18)
C44	0,6787(7)	0,1820(7)	0,1229(6)	0,0331(18)
C49	0,7895(7)	0,7443(6)	0,6852(5)	0,0242(14)
C50	0,9403(7)	0,8235(7)	0,7620(6)	0,0246(15)
H50	0,9685	0,8884	0,8377	0,030
C51	1,0456(8)	0,8090(7)	0,7300(7)	0,0168(17)
C52	1,2050(7)	0,8997(7)	0,8165(6)	0,0291(16)
S1	0,2709(2)	0,3377(3)	0,3507(2)	0,0388(6)
S2	0,5142(3)	0,6979(4)	0,6152(2)	0,0443(7)
C37	0,1001(7)	0,2775(7)	0,2530(6)	0,0362(18)

H37	0,0254	0,2838	0,2765	0,043
C38	0,0807(10)	0,2207(9)	0,1402(8)	0,036(2)
H38	-0,0078	0,1840	0,0752	0,043
C39	0,2111(10)	0,2216(10)	0,1280(9)	0,022(2)
H39	0,2189	0,1848	0,0553	0,027
C40	0,3231(6)	0,2847(6)	0,2397(5)	0,0228(14)
C41	0,4768(6)	0,3182(6)	0,2724(5)	0,0202(13)
C45	0,4608(8)	0,7651(7)	0,7148(6)	0,0355(18)
H45	0,3636	0,7484	0,6939	0,043
C46	0,5608(9)	0,8439(9)	0,8256(8)	0,034(2)
H46	0,5424	0,8848	0,8902	0,041
C47	0,7000(11)	0,8566(11)	0,8316(9)	0,025(2)
H47	0,7884	0,9117	0,8998	0,030
C48	0,6864(7)	0,7754(6)	0,7212(5)	0,0247(14)
S1A	0,2136(16)	0,2232(18)	0,0915(10)	0,019(4)
C39A	0,247(3)	0,315(6)	0,3113(17)	0,019
H39A	0,2938	0,3582	0,3950	0,022
S2A	0,7251(11)	0,8661(12)	0,8681(8)	0,014(3)
C47A	0,534(2)	0,714(4)	0,6552(19)	0,014
H47A	0,4848	0,6450	0,5779	0,017

Vale ressaltar que o sistema de coordenadas fracionais não corresponde necessariamente às coordenadas cartesianas. Nesse sistema, as arestas da célula unitária são usadas como vetores de base para descrever as posições dos átomos na estrutura cristalina. Consequentemente, os dados da tabela acima não podem ser usados diretamente para visualização das estruturas de moléculas usando a maioria dos softwares disponíveis. No entanto, se os sistemas de coordenadas possuem a mesma origem, os dados da [Tabela 4.5](#) podem ser convertidos em coordenadas cartesianas utilizando a seguinte matriz de transformação:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \cos \gamma & c \cos \beta \\ 0 & b \sin \gamma & c \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \gamma} \\ 0 & 0 & c \frac{\nu}{\sin \gamma} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

Onde ν é dado pela seguinte expressão:

$$\nu = \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (4.3)$$

Tabela 4.6 Distâncias de ligação dos átomos ligados no complexo [Tb(TTA)₂NO₃(TPPO)₂].

Ligações	d (Å)	Ligações	d (Å)
Tb1- O1	2,235(4)	C1-C2	1,388(8)
Tb1- O2	2,278(4)	C1- C6	1,391(9)
Tb1- O5	2,342(4)	C2- C3	1,375(8)
Tb1- O6	2,347(4)	C2- H2	0,9500
Tb1- O4	2,354(4)	C3- C4	1,370(9)
Tb1- O3	2,362(4)	C3-H3	0,9500
Tb1- O7	2,453(4)	C4- C5	1,378(10)
Tb1- O8	2,454(4)	C4- H4	0,9500
Tb1- N1	2,857(5)	C5 -C6	1,362(9)
P1- O1	1,510(4)	C5 -H5	0,9500
P1- C7	1,780(6)	C6- H6	0,9500
P1- C13	1,783(6)	C7 -C8	1,378(8)
P1- C1	1,791(6)	C7 -C12	1,385(9)
P2 -O2	1,481(4)	C8 -C9	1,394(8)
P2 -C25	1,785(6)	C8 -H8	0,9500
P2 -C19	1,794(6)	C9 -C10	1,390(10)
P2 -C31	1,800(6)	C9 -H9	0,9500
F1- C44	1,322(8)	C10- C11	1,364(11)
F2 -C44	1,338(7)	C10 -H10	0,9500
F3 -C44	1,340(8)	C11- C12	1,385(10)
F4 -C52	1,363(8)	C11- H11	0,9500
F5- C52	1,327(7)	C12- H12	0,9500
F6 -C52	1,328(7)	C13- C18	1,372(8)
O3- C41	1,259(6)	C13- C14	1,416(8)
O4- C43	1,283(8)	C14- C15	1,378(9)
O5- C49	1,265(6)	C14- H14	0,9500
O6- C51	1,274(8)	C15- C16	1,388(10)
O7- N1	1,273(6)	C15- H15	0,9500
O8- N1	1,273(6)	C16- C17	1,389(10)
O9- N1	1,277(6)	C16- H16	0,9500

Continuação

C17-C18	1,405(8)	C42- H42	0,9500
C17-H17	0,9500	C43- C44	1,502(10)
C18-H18	0,9500	C49- C50	1,420(8)
C19-C24	1,380(8)	C49- C48	1,457(8)
C19-C20	1,396(8)	C50- C51	1,361(8)
C20-C21	1,380(9)	C50- H50	0,9500
C20-H20	0,9500	C51- C52	1,519(9)
C21-C22	1,349(11)	S1- C40	1,701(6)
C21-H21	0,9500	C51- C52	1,519(9)
C22-C23	1,366(11)	S1- C40	1,701(6)
C22-H22	0,9500	S1- C37	1,703(7)
C23-C24	1,380(9)	S2 -C45	1,670(7)
C23-H23	0,9500	S2 -C48	1,715(6)
C24-H24	0,9500	C37- C38	1,336(10)
C25-C26	1,360(9)	C37- C39A	1,421(18)
C2 -C30	1,375(8)	C37- H37	0,9500
C26-C27	1,383(9)	C38- C39	1,459(12)
C26-H26	0,9500	C38- S1A	1,677(14)
C2 -C28	1,368(9)	C38- H38	0,9500
C27 -H27	0,9500	C39- C40	1,400(11)
C28- H28	0,9500	C39- H39	0,9500
C29- C30	1,376(8)	C40- C39A	1,429(16)
C29- H29	0,9500	C40- C41	1,473(8)
C30- H30	0,9500	C40 -S1A	1,739(12)
C31- C32	1,374(9)	C45- C46	1,346(11)
C31- C36	1,378(8)	C45- C47A	1,427(18)
C32- C33	1,379(9)	C45- H45	0,9500
C32- H32	0,9500	C46- C47	1,440(13)
C33- C34	1,361(11)	C46- S2A	1,635(12)
C33- H33	0,9500	C46- H46	0,9500
C34- C35	1,370(10)	C47- C48	1,419(12)
C34- H34	0,9500	C47- H47	0,9500
C35- C36	1,392(9)	C48- C47A	1,420(16)
C35- H35	0,9500	C48- S2A	1,743(10)
C36- H36	0,9500	C39A- H39A	0,9500
C42- C43	1,361(9)	C47A- H47A	0,9500
C42- C41	1,417(8)		

Tabela 4.7 Ângulos de ligação entre grupos de átomos ligados no complexo [Tb(TTA)₂NO₃(TPPO)₂].

Ligações	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo (°)
O1-Tb1- O2	155,89(12)	O1- P1- C7	112,2(3)
O1-Tb1- O5	79,90(15)	O1- P1- C13	108,6(3)
O2-Tb1- O5	80,57(15)	C7- P1- C13	108,5(3)
O1-Tb1- O6	95,01(15)	O1- P1- C1	110,3(3)
O2-Tb1- O6	92,25(14)	C7- P1- C1	108,4(3)
O5-Tb1- O6	71,98(14)	C13- P1- C1	108,7(3)
O1-Tb1- O4	93,44(14)	O2- P2 -C25	111,3(3)
O2-Tb1- O4	95,34(14)	O9- N1- O7	121,4(6)
O5-Tb1- O4	147,16(13)	O9 -N1- O8	120,8(6)
O6-Tb1- O4	140,86(13)	O7- N1- O8	117,7(5)
O1-Tb1- O3	82,00(15)	O9- N1- Tb1	179,0(4)
O2-Tb1- O3	79,57(14)	O7- N1- Tb1	58,8(3)
O5-Tb1- O3	75,60(13)	O8- N1- Tb1	58,9(3)
O6-Tb1- O3	147,45(12)	C2 -C1- C6	118,8(6)
O4-Tb1- O3	71,63(13)	C2- C1- P1	118,4(5)
O1-Tb1- O7	74,06(15)	C6 -C1- P1	122,8(5)
O2-Tb1- O7	130,04(15)	C3 -C2- C1	120,7(6)
O5-Tb1- O7	134,33(13)	C3- C2- H2	119,7
O6-Tb1- O7	73,67(14)	C1- C2- H2	119,7
O4-Tb1- O7	72,13(13)	C4- C3- C2	119,5(7)
O3-Tb1- O7	134,74(13)	C4- C3-H3	120,3
O1-Tb1- O8	126,89(16)	C2- C3- H3	120,3
O2-Tb1- O8	77,21(15)	C3- C4- C5	120,5(6)
O5-Tb1- O8	136,13(14)	C3 -C4- H4	119,7
O6- Tb1- O8	71,63(14)	C5 -C4- H4	119,7
O4- Tb1- O8	72,78(13)	C6 -C5- C4	120,2(7)
O3- Tb1- O8	134,97(13)	C6 -C5- H5	119,9
O7- Tb1- O8	52,83(14)	C4- C5- H5	119,9
O1- Tb1- N1	100,43(17)	C5- C6- C1	120,3(8)
O2- Tb1- N1	103,67(17)	C5 -C6 -H6	119,9
O5- Tb1- N1	142,52(13)	C1- C6- H6	119,9
O6- Tb1- N1	70,65(14)	C8- C7- C12	119,1(6)
O4- Tb1- N1	70,23(13)	C8 -C7- P1	122,0(5)
O3- Tb1- N1	141,86(13)	C12- C7- P1	118,7(5)
O7- Tb1- N1	26,37(14)	C7- C8- C9	120,1(7)
O8 -Tb1- N1	26,46(14)	C7- C8- H8	119,9
C41- O3- Tb1	137,2(4)	C9 -C8- H8	119,9
C43- O4- Tb1	134,2(4)	C10 -C9- H9	120,2
C49 -O5- Tb1	138,6(4)	C8- C9- H9	120,2
C51-O6 -Tb1	133,4(4)	C11- C10- C9	120,4(7)
N1- O7- Tb1	94,8(4)	C11- C10- H10	119,8
N1- O8- Tb1	94,6(3)	C9- C10- H10	119,8
O2- P2- C19	109,6(3)	C10- C11- C12	119,6(8)
C25- P2- C19	109,5(3)	C10- C11- H11	120,2

Continuação

O2- P2- C31	110,8(3)	C26- C25- P2	119,6(5)
C25- P2 -C31	107,4(3)	C30- C25- P2	121,9(5)
C19- P2- C31	108,1(3)	C25- C26- C27	120,2(7)
P1 -O1- Tb1	175,4(3)	C25- C26- H26	119,9
P2- O2- Tb1	173,5(3)	C27- C26- H26	119,9
C12- C11- H11	120,2	C28 -C27- C26	120,8(7)
C7 -C12- C11	121,1(8)	C28- C27- H27	119,6
C7- C12- H12	119,5	C26- C27- H27	119,6
C11- C12- H12	119,5	C29- C28- C27	119,4(6)
C18- C13- C14	119,5(6)	C29- C28- H28	120,3
C18- C13- P1	119,0(5)	C27- C28- H28	120,3
C14- C13- P1	121,5(5)	C28- C29- C30	119,6(7)
C15- C14- C13	119,6(6)	C28- C29- H29	120,2
C15- C14- H14	120,2	C30- C29- H29	120,2
C13- C14- H14	120,2	C25- C30- C29	121,5(7)
C14- C15- C16	120,4(7)	C25- C30- H30	119,2
C14- C15- H15	119,8	C29 -C30- H30	119,2
C16- C15- H15	119,8	C32- C31- C36	119,5(6)
C15- C16- C17	120,7(8)	C32- C31- P2	122,8(5)
C15- C16- H16	119,7	C36- C31- P2	117,6(5)
C17- C16- H16	119,7	C31- C32- C33	121,0(7)
C16- C17- C18	118,7(7)	C31- C32- H32	119,5
C16- C17- H17	120,6	C33- C32- H32	119,5
C18- C17- H17	120,6	C34- C33- C32	119,3(8)
C13- C18- C17	121,0(6)	C34- C33- H33	120,4
C13- C18- H18	119,5	C32- C33- H33	120,4
C17- C18- H18	119,5	C33- C34- C35	120,9(7) ,
C24- C19- C20	119,6(6)	C33- C34- H34	119,6
C24- C19- P2	123,6(5)	C35- C34- H34	119,6
C20- C19- P2	116,7(5)	C34- C35- C36	119,9(7)
C21- C20- C19	119,1(7)	C34- C35- H35	120,0
C21- C20- H20	120,4	C36- C35- H35	120,0
C19- C20- H20	120,4	C31- C36- C35	119,4(7)
C22- C21- C20	121,0(8)	C31- C36- H36	120,3
C22- C21- H21	119,5	C35- C36- H36	120,3
C20- C21- H21	119,5	C43- C42- C41	123,7(7)
C21- C22- C23	120,2(9)	C43- C42- H42	118,1
C21- C22- H22	119,9	C41- C42- H42	118,1
C23- C22- H22	119,9	O4- C43- C42	127,1(7)
C22- C23- C24	120,7(8)	O4- C43- C44	112,6(6)
C22- C23- H23	119,7	C42- C43- C44	120,0(7)
C24- C23- H23	119,6	F1- C44- F2	106,6(5)
C23- C24- C19	119,4(7)	F1- C44- F3	107,2(5)
C23- C24- H24	120,3	F2- C44- F3	106,1(6)
C19- C24- H24	120,3	F1- C44- C43	113,6(6)
C26- C25- C30	118,5(6)	F2- C44- C43	113,0(6)

Continuação

F3- C44- C43	109,9(6)	C39A- C40- S1A	108,6(9)
O5- C49- C50	122,9(6)	C41- C40- S1A	120,0(6)
O5- C49- C48	118,6(5)	S1- C40- S1A	121,6(5)
C50- C49- C48	118,3(5)	O3- C41- C42	123,2(5)
C51- C50- C49	121,8(7)	O3- C41 -C40	118,0(5)
C51- C50- H50	119,1	C42- C41- C40	118,8(5)
C49- C50- H50	119,1	C46- C45- C47A	104,1(9)
O6- C51- C50	130,0(7)	C46 -C45- S2	117,5(6)
O6- C51- C52	111,5(6)	C47A- C45- S2	14,2(10)
C50- C51- C52	118,4(6)	C46- C45- H45	121,3
F5- C52- F6	106,3(5)	C47A- C45- H45	134,4
F5- C52- F4	105,2(5)	S2 -C45- H45	121,3
F6- C52- F4	105,1(5)	C45 -C46- C47	109,8(8)
F5- C52- C51	115,3(6)	C45- C46- S2A	123,0(7)
F6- C52- C51	112,2(6)	C47 -C46- S2A	14,6(6)
F4- C52- C51	111,9(6)	C45- C46- H46	125,1
C40- S1- C37	91,6(3)	C47- C46- H46	125,1
C45- S2- C48	90,0(3)	S2A- C46- H46	111,6
C38- C37- C39A	100,8(10)	C48- C47- C46	110,4(8)
C38- C37- S1	113,8(6)	C48- C47- H47	124,8
C39A- C37- S1	13,0(7)	C46- C47- H47	124,8
C38- C37- H37	123,1	C47- C48- C47A	100,7(9)
C39A- C37- H37	136,1	C47- C48- C49	131,6(6)
S1- C37- H37	123,1	C47A- C48- C49	127,3(9)
C37- C38- C39	112,3(8)	C47- C48- S2	112,2(6)
C37- C38- S1A	125,3(8)	C47A- C48- S2	12,6(11)
C39- C38- S1A	15,0(7)	C49- C48- S2	116,1(4)
C37- C38- H38	123,8	C47- C48- S2A	10,7(6)
C39- C38- H38	123,8	C47A- C48- S2A	109,0(9)
S1A- C38- H38	110,4	C49- C48- S2A	122,2(6)
C40- C39- C38	109,7(7)	S2- C48- S2A	121,1(5)
C40- C39- H39	125,1	C38- S1A- C40	86,4(6)
C38- C39- H39	125,1	C37- C39A- C40	117,8(13)
C39- C40- C39A	99,3(9)	C37- C39A- H39A	121,1
C39- C40- C41	130,0(6)	C40- C39A- H39A	121,1
C39A- C40- C41	130,5(9)	C46- S2A- C48	88,0(5)
C39- C40- S1	112,6(5)	C48- C47A- C45	114,4(13)
C39A- C40- S1	13,2(8)	C48- C47A- H47A	122,8
C41- C40- S1	117,3(4)	C45- C47A- H47A	122,8
C39- C40- S1A	11,6(8)		

4.5 Condutividades Molares

A condutância (C) de uma solução está relacionada com a sua habilidade em conduzir corrente elétrica. Neste caso, a corrente elétrica no meio depende da mobilidade dos íons na presença de um campo elétrico. A condutância e a condutividade (κ) de uma solução estão relacionadas pela seguinte expressão:

$$C = \frac{\kappa \cdot A}{l} \quad (4.4)$$

onde, l e A são o comprimento e a área transversal de um condutor, respectivamente. A razão A/l é conhecida como constante de célula. Neste caso, a condutividade, κ , é dada pela equação:

$$\kappa = \frac{C}{k_c} \quad (4.5)$$

No entanto, as grandezas mais utilizadas para a comparação da condutividade de eletrólitos são a condutividade equivalente, Λ_e , e a condutividade molar, Λ_M . Esta última é definida como:

$$\Lambda_M = \frac{\kappa}{c} \quad (4.6)$$

onde, c é a concentração em quantidade de matéria do eletrólito por volume da solução. Uma expressão mais geral é obtida incluindo-se as correções da condutividade do solvente e alguns rearranjos [12], considerando que κ é expresso em $S \cdot cm^{-1}$ e c em mol/L:

$$\Lambda_M = \left(\frac{\kappa_{solução} - \kappa_{solvent}}{c} \right) \cdot k_c \cdot 1000 \quad (4.7)$$

É importante frisar que a condutividade de uma solução iônica depende, principalmente, da natureza dos íons e de suas mobilidades em um determinado solvente.

Os dados de condutividades molares vêm sendo utilizados há muitos anos na química de coordenação. Werner [13,14] baseou-se em medidas de condutividades molares em soluções aquosas para reforçar sua teoria revolucionária sobre compostos de coordenação. Desde então, tais medidas vêm sendo utilizadas para auxiliar na determinação da estrutura de complexos no estado sólido, identificando o número de ânions na primeira esfera de coordenação do centro metálico. No entanto, exceto para complexos simples contendo ligantes inorgânicos, a utilização de água como solvente apresenta uma série de desvantagens.

Dentre estas destacam-se os problemas de hidrólise e a baixa solubilidade dos complexos com ligantes orgânicos.

Em 1971, Geary [15] publicou um trabalho de revisão sobre os valores de condutividade molares de vários compostos nos solventes orgânicos mais usados na química de coordenação. Segundo Geary [15], um bom solvente para ser utilizado em medidas de condutividade deve preencher os seguintes requisitos:

- a) **Ter alta constante dielétrica** – Quanto maior o valor da constante dielétrica (ϵ_r), maior será seu poder em separar as cargas dos íons favorecendo a condutividade dos íons em solução;
- b) **Possuir baixa viscosidade** – Um solvente com baixa viscosidade possui forças de coesão mais fracas entre as moléculas relativamente juntas. Consequentemente, os íons solvatados podem migrar mais facilmente na solução;
- c) **Apresentar baixa capacidade doadora** – A capacidade doadora de um solvente representa a capacidade do mesmo em doar densidade eletrônica, ou seja, de atuar como base de Lewis. Essa propriedade é medida através do seu número doador (**DN**). Solventes com baixo valor de DN possuem menor poder de coordenação ao centro metálico, evitando a modificação do composto original;
- d) **Apresentar pequeno valor de condutividade** – Solventes com valores baixos de condutividade específica permitem verificar mais facilmente a influência do composto na condutividade medida;
- e) **Facilidade de purificação** – Os solventes usados em medidas de condutividade devem apresentar pureza acima de 99%. As principais espécies que podem influenciar nas medidas são água ou gases dissolvidos. Neste caso, muitas vezes torna-se necessário um tratamento para purificar o solvente.

A [Tabela 4.8](#) apresenta valores de algumas propriedades dos principais solventes orgânicos utilizados em medidas de condutividade de compostos de coordenação. Os solventes acetonitrila, nitrometano e metanol são aqueles que mais satisfazem os requisitos supracitados. No entanto, o uso do metanol deve ser evitado devido aos problemas de solvólise e dissociação dos compostos. Além disso, as toxicidades dos solventes devem ser

levadas em consideração. Embora esse não seja um critério rigoroso, o uso de solventes com alta toxicidade pode, no mínimo, dificultar o manuseio das amostras nas medidas experimentais.

Tabela 4.8 - Valores de constante dielétrica, viscosidade e condutividade específica de alguns solventes orgânicos usados em medidas de condutividade de compostos de coordenação [15].

Solvente	Constante dielétrica (ϵ_r)	Viscosidade ($\text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Condutividade específica ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Acetona	20,7	0,295	$5,8 \times 10^{-8}$
Nitrometano	35,9	0,595	$6,56 \times 10^{-7}$
Nitrobenzeno	34,8	1,634	$9,1 \times 10^{-7}$
Metanol	32,6	0,545	$1,5 \times 10^{-9}$
Etanol	24,3	1,078	$1,35 \times 10^{-9}$
Acetonitrila	36,2	0,325	$5,9 \times 10^{-8}$
Dimetilformamida	36,7	0,796	$0,6-0,2 \times 10^{-7}$
Dimetilsulfóxido	46,6	1,960	$3,0 \times 10^{-8}$
Piridina	12,3	0,829	$4,0 \times 10^{-8}$

* Valores para a água: $\epsilon_r = 78$; viscosidade à $25^\circ\text{C} = 0,890$

Geary [15] recomenda que as medidas de condutividade molares sejam realizadas em concentrações milimolares. Na Tabela 4.9, encontram-se os intervalos de condutividades molares estipulados por Geary [15] para os diferentes tipos de eletrólitos. É importante observar que os valores apresentados dependem do tipo de solvente utilizado na medida.

Tabela 4.9- Intervalos de condutividades molares, Λ_M , e tipo de eletrólito de complexos em diferentes solventes [15].

Solvente	1:1	2:1	3:1	4:1
Acetona	100-140	160-200	270?	360?
Acetonitrila	120-160	220-300	340-420	500?
Dimetilformamida	65-90	130-170	200-240	300?
Etanol	35-45	70-90	120?	160?
Metanol	80-115	160-220	290-350?	450?
Nitrometano	75-90	150-180	220-260	290-330
Nitrobenzeno	20-30	50-60	70-82	90-100

* As soluções com valores de condutividades molares menores que o limite inferior de eletrólito 1:1 são consideradas como não-eletrolíticas.

A maioria dos compostos investigados na literatura é classificada como não-eletrólitos ou eletrólitos 1:1 e 2:1. Apesar da possibilidade dos compostos de íons lantanídeos atuarem como eletrólitos 3:1, nem todos os ânions encontram-se dissociados em solução.

Na [Tabela 4.10](#) encontram-se os dados de condutividade dos complexos. O critério utilizado na escolha dos solventes para as medidas de condutividade foi a solubilidade dos compostos. Neste caso, as medidas dos complexos mono e bis-dicetonados foram realizadas em metanol, apesar da possibilidade dos processos de solvólise e dissociação causados por este solvente. Já as medidas dos análogos tris-dicetonatos foram realizadas em soluções acetônicas.

Tabela 4.10 – Condutividades molares dos complexos bis-dicetonatos em solução metanólica e tris-dicetonatos em solução acetônica.

Complexo	C ($\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\Lambda_M (\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
[Gd(TTA) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂]	0,987	51,85
[Gd(TTA) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂]	0,996	38,08
[Eu(TTA) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂]	0,999	56,67
[Eu(TTA) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂]	0,994	38,02
[Tb(TTA) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂]	1,009	53,01
[Tb(TTA) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂]	0,980	40,67
[Gd(TTA) ₃ (TPPO) ₂]	1,010	17,18
[Gd(TTA) ₃ (HMPA) ₂]	0,997	15,99
[Gd(DBM) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂]	0,998	57,03
[Gd(DBM) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂]	1,003	54,94
[Gd(DBM)(NO ₃) ₂ (HMPA) ₂]	0,992	61,73
[Eu(DBM) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂]	1,009	56,70
[Eu(DBM) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂]	0,993	78,25
[Tb(DBM) ₂ NO ₃ (TPPO) ₂]	0,990	52,37
[Tb(DBM) ₂ NO ₃ (HMPA) ₂]	0,994	49,16
[Tb(DBM)(NO ₃) ₂ (HMPA) ₂]	1,010	58,93
[Eu(DBM) ₃ TPPO]	0,981	7,60
[Gd(DBM) ₃ TPPO]	1,006	1,555
[Gd(DBM) ₃ HMPA]	1,009	31,23

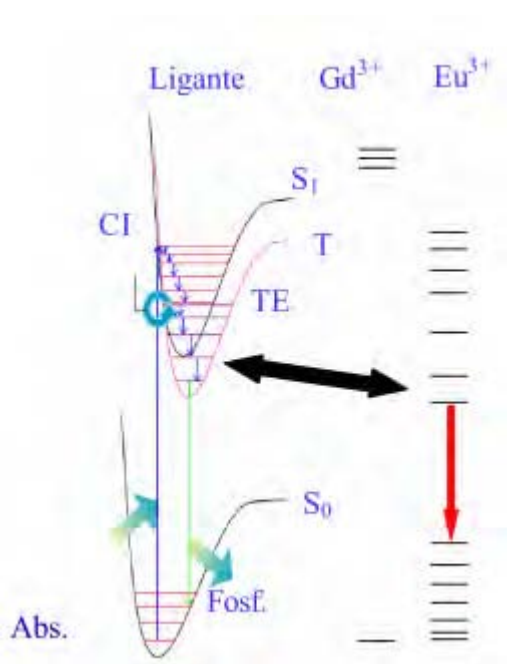
Como pode ser observado, os dados de condutividade das soluções metanólicas dos complexos mono e bis-dicetonatos encontram-se no intervalo estabelecido por Geary para complexos não-eletrólitos. Esses resultados sugerem que os compostos são estáveis em solução e que os ligantes iônicos (dicetonato e nitrato) encontram-se fortemente ligado ao centro metálico. Neste caso, muitas características dos complexos bis-dicetonatos são preservadas em solução, permitindo a uma correlação entre os resultados obtidos em solução com aqueles dos compostos no estado sólido. Um comportamento semelhante é observado para os compostos tris-dicetonatos em soluções acetônicas, independente do tipo de ligante coordenado ao centro metálico.

4.6 Referências

- [1] Nakamoto, K., “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, John Wiley & Sons, New York, (1978).
- [2] Steblevskaya, N.I.; Karasev, V.E.; Shchetokov, R.N.; *Russian Journal Inorganic Chemistry*. **29**, 2230 (1984).
- [3] Karasev, V.E.; Botova, I.N.; *Russ. J. Inorg. Chem.* **33**, 2257 (1984).
- [4] Teotonio, E. E. S.; Fett, G. M.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; de Sa', G. F.; Felinto, M. C. F.C.; Santos, R. H. A. *J. of Luminescence*. **128**, 190, (2008).
- [5] Shoemaker, D.; Garland, C., Nibler, J.; “*Experiments in Physical Chemistry*”, 6th Edition, McGraw Hill Co., New York, p. 472 (1996)
- [6] Azároff, L.V., “*Elements of X-ray Crystallography*”, McGraw Hill Co., International Student Edition, New York, cap. 6, p. 86.
- [7] Ladd, M. F.C.; Palmer, R.A.; “*Structure determination by X-ray crystallography*”, Plenum Press, New York, (1977).
- [8] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>
- [9] Fu, Y. J.; Wong, T. K. S.; Yan, Y. K.; Hu, X. *J. Alloys and Comp.* **358** 235, (2003).
- [10] Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Gosser, W. [*J. Am. Chem. Soc.*](#) **96**, 53, (1974).
- [11] Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2956, (1970).
- [12] Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*. 4^a Ed. Oxford. University Press, Cap. 25.
- [13] Werner, A.; Miolati.; *Z. Phys. Chem. Leipzig*. **12**, 35, (1893).
- [14] Werner, A.; Miolati.; *Z. Phys. Chem. Leipzig*. **14**, 506, (1894).
- [15] Geary, W. J.; *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81, (1971).

CAPÍTULO 5

Espectroscopia eletrônica dos complexos de lantanídeos



5.1 Fosforescência dos complexos de Gd^{3+}

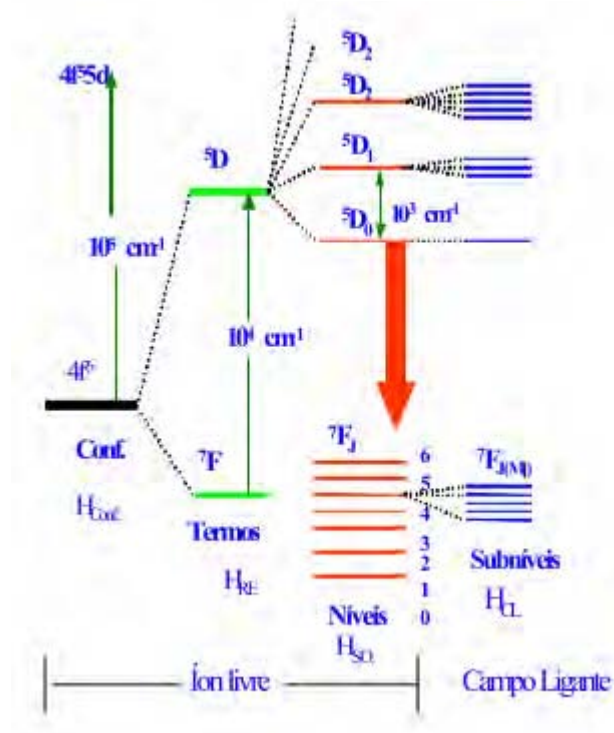
5.2 Luminescência dos compostos do íon Eu^{3+}

5.3 Tempo-de-vida de luminescência

5.4 Parâmetros de intensidades experimentais

5.5 Luminescência dos compostos do íon Tb^{3+}

5.6 Referências



5. Espectroscopia eletrônica dos complexos de lantanídeos

5.1 Fosforescência dos complexos de Gd^{3+}

Os compostos de coordenação de íons lantanídeos trivalentes, em particular, aqueles contendo os íons Sm^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} , são geralmente caracterizados por apresentarem transferência de energia intramolecular ligante-metal. Os estudos teóricos e experimentais realizados em um grande número de complexos dicetonatos sugerem que o principal mecanismo de excitação indireta dos íons lantanídeos envolve a transferência de energia de um estado excitado tripleto do ligante para um estado excitado do centro metálico [1-4]. Por outro lado, a transferência de energia dos estados tripleto dos ligantes para os estados excitados do íon Gd^{3+} é praticamente inviável. Esse comportamento é explicado pelo fato do primeiro estado excitado de menor energia $^6P_{7/2}$ do íon Gd^{3+} encontrar-se em aproximadamente 32000 cm^{-1} e, portanto, acima dos estados tripleto das moléculas orgânicas [5]. É importante ressaltar que a maioria dos ligantes β -dicetonatos utilizados como sensibilizadores de luminescência de íons lantanídeos, possuem seus estados tripletos entre 13000 e 26000 cm^{-1} [6].

Na ausência de um canal supressor de energia dos estados tripletos nos complexos, os ligantes podem perder a energia de excitação por processos radiativos, principalmente, quando os espectros são registrados em temperaturas mais baixas. Neste caso, os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} são caracterizados pela presença de bandas largas, resultante das transições centradas nos ligantes [8,9]. Uma análise detalhada desses espectros permite a determinação das energias dos estados singletos e tripletos excitados de menores energias dos ligantes. Esses dados são extremamente importantes na interpretação dos processos de transferência de energia intramolecular Ligantes- Ln^{3+} ($Ln=Eu$ e Tb). De posse dessas informações, pode-se projetar novos compostos de íons Ln^{3+} com maior intensidade luminescente. A utilização de compostos do íon Gd^{3+} para esse propósito deve-se aos seguintes fatores:

- a) Existe uma grande semelhança entre os raios dos íons Eu^{3+} ($R = 1,066 \text{ \AA}$), Gd^{3+} ($R = 1,053 \text{ \AA}$) e Tb^{3+} ($R=1,040 \text{ \AA}$), onde os valores de R são os raios iônicos para número de coordenação 8. Assim, os compostos com o íon Gd^{3+} mimetizam as estruturas e propriedades físico-químicas dos compostos com os íons emissores Eu^{3+} e Tb^{3+} . Portanto, deve-se esperar que as conformações dos ligantes e distâncias das ligações ligante-metal sejam semelhantes nos compostos desses íons. Consequentemente, a estrutura dos níveis de energia dos ligantes nos complexos com mesma estequiometria, também devem ser semelhantes;
- b) O forte caráter paramagnético do íon Gd^{3+} , devido à presença de sete elétrons desemparelhados na sub-camada 4f, contribui significativamente para a mistura de estados com multiplicidades diferentes (efeito do íon pesado). Consequentemente, ocorre um aumento significativo no processo de cruzamento inter-sistemas dos estados singleto excitados para o estado tripleto [10].

No presente trabalho, as posições dos níveis de energia dos ligantes foram determinadas como sendo aquelas atribuídas às transições 0-0 fônons, correspondentes às energias dos comprimentos de onda no início das bandas. Considerando que os espectros de emissão à 77 K podem apresentar ambas as transições associadas à fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) e fosforescência ($T \rightarrow S_0$), esse procedimento pode ser utilizado para encontrar as energias de ambos os estados S_1 e T .

Os espectros de emissão dos complexos $[\text{Gd}(\text{TTA})_2\text{NO}_3\text{L}_2]$ e $[\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$ ($L = \text{TPPO}$ e HMPA) no estado sólido, foram registrados à 77 K na região espectral de 420 a 750 nm e excitação monitorada em aproximadamente 350 nm (Figuras 5.1 e 5.2). Como pode ser observado, estes espectros apresentam bandas largas em toda região espectral. As bandas de menores intensidades no intervalo de 400 a 460 nm são atribuídas à fluorescência (transições $S_1 \rightarrow S_0$), enquanto que as bandas mais intensas, localizadas no intervalo espectral de 460 a 650 nm, são associadas à fosforescência (transições $T \rightarrow S_0$) dos ligantes.

Uma análise dos espectros de emissão dos compostos contendo o íon Gd^{3+} demonstra que as bandas de fluorescência e fosforescência dos ligantes nos complexos de fórmula $[\text{Gd}(\text{TTA})_2\text{NO}_3\text{L}_2]$ encontram-se deslocadas para regiões de menores comprimentos de onda, quando comparados com os espectros dos complexos análogos de fórmula $[\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$. Esse resultado indica que ocorre um aumento nas energias dos estados excitados singleto e tripleto do ligante TTA com a substituição de um ligante dicetonato por um íon nitrato na primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo trivalente.

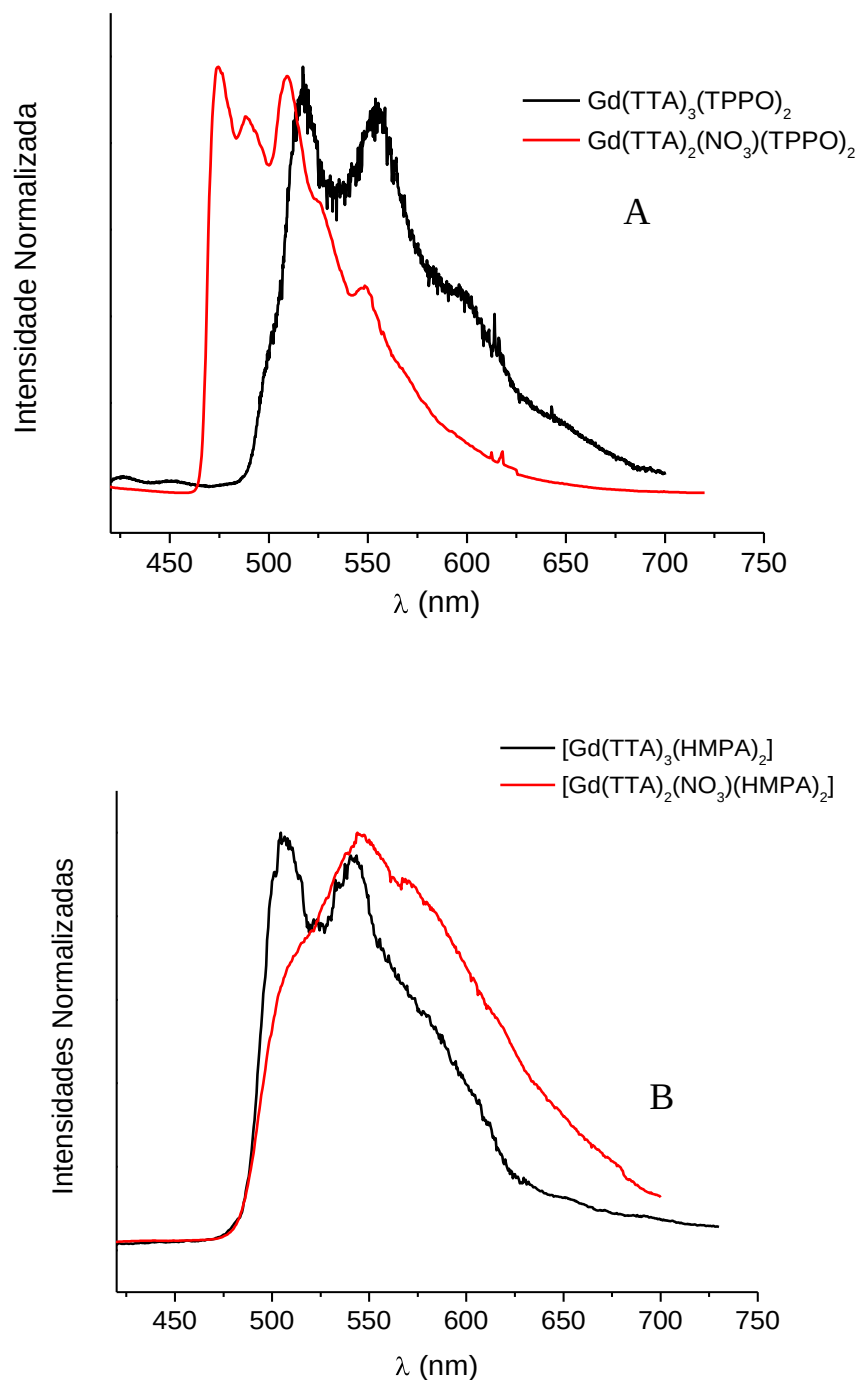


Figura 5.1 – Espectros de emissão dos complexos de fórmulas $[\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$ e $[\text{Gd}(\text{TTA})_2\text{NO}_3\text{L}_2]$ no estado sólido, registrados à 77 K : A) Complexos com o ligante TPPO e B) Complexos com o ligante HMPA.

As Figuras 5.2A e 5.2B apresentam os espectros de emissão dos compostos $[\text{Gd}(\text{DBM})_3\text{L}]$, $[\text{Gd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Gd}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$. Esses espectros apresentam um comportamento semelhante àqueles dos complexos com o ligante TTA, exibindo deslocamento das bandas para as regiões de maiores energias à medida que um ligante dicetonato é substituído por um íon nitrato.

Uma comparação entre os espectros dos complexos contendo TPPO e HMPA mostram que ocorre um menor deslocamento das bandas de fluorescência e fosforescência nos complexos com o ligante HMPA. Esse comportamento pode ser associado a um maior impedimento estérico provocado por esse ligante na primeira esfera de coordenação do íon Ln^{3+} . Neste caso, a substituição de um ligante dicetonato pelo íon nitrato provoca alterações menos acentuadas na interação dicetonato- Ln^{3+} . Consequentemente, a estrutura de níveis de energia dos ligantes dicetonatos é levemente alterada. Quando os espectros dos complexos com diferentes dicetonatos e mantendo o mesmo ligante fosfinóxido são comparados (Figuras 5.1A e 5.2A; Figuras 5.1B e 5.2B), observa-se que há um maior deslocamento das bandas para os complexos com o ligante TTA. É importante observar que a principal diferença entre os compostos $[\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$ e $[\text{Gd}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ deve-se à substituição de um ligante TTA por um íon NO_3^- . Por outro lado, os complexos de fórmulas $[\text{Gd}(\text{DBM})_3\text{L}]$ e $[\text{Gd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ são diferenciados pela substituição de um ligante DBM por um íon NO_3^- e um ligante fosfinóxido volumoso. Com base nessas informações, espera-se que as mudanças estruturais e, consequentemente, as propriedades espectroscópicas, sejam mais pronunciadas nos compostos com o ligante TTA, porque um ligante dicetonato foi substituído por um ligante pequeno.

Os espectros dos complexos $[\text{Gd}(\text{DBM})_3\text{HMPA}]$, $[\text{Gd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ (Figura 5.2B) demonstram que o deslocamento das bandas de fosforescência é maior entre os complexos bis- e mono-dicetonatos do que entre o tris- e bis-dicetonatos. Este resultado reforça o papel do efeito estérico sobre as energias dos estados excitados dos ligantes dicetonatos.

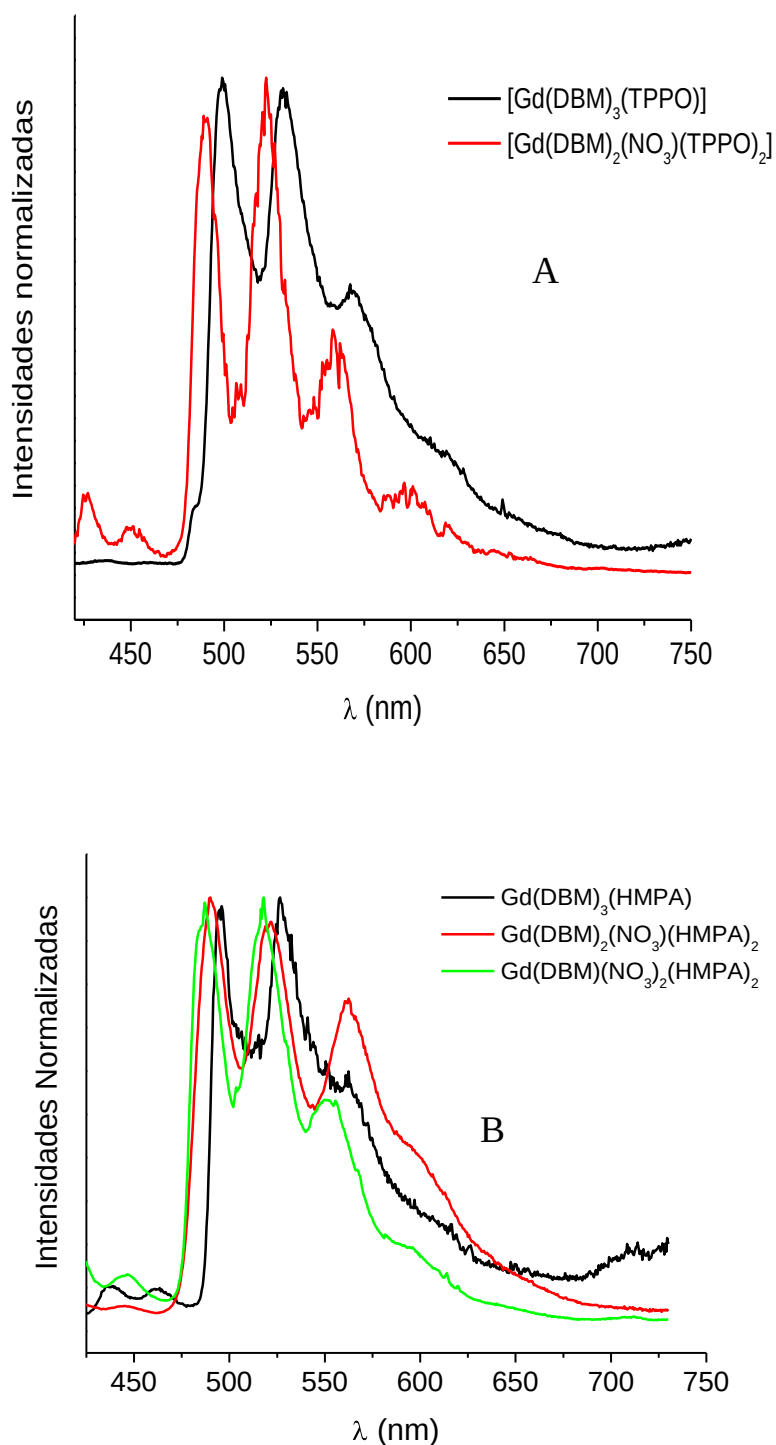


Figura 5.2 – Espectros de emissão dos complexos de fórmulas $[\text{Gd}(\text{DBM})_3\text{L}_2]$ e $[\text{Gd}(\text{DBM})_2\text{NO}_3\text{L}_2]$ no estado sólido, registrados à 77 K : A) Complexos com o ligante TPPO e B) Complexos com o ligante HMPA.

Na **Tabela 5.1** estão apresentados os valores das energias dos estados excitados dos ligantes nos compostos tris-, bis- e mono-dicetonatos obtidos neste trabalho. Esses dados

indicam que em todos os compostos, os estados tripleto dos ligantes desloca-se para energia acima dos estados excitados mais altos 5D_0 e 5D_1 do íon Eu^{3+} , localizados em aproximadamente 17271 e 18797 cm^{-1} , respectivamente. Consequentemente, as posições desses estados de energia dos ligantes continuam sendo apropriadas para o processo de transferência de energia intramolecular ligante- Eu^{3+} eficiente.

Tabela 5.1 – Energia dos estados de energia singletos e tripletos excitados dos ligantes TTA e DBM nos complexos de gadolínio com os ligantes TPPO e HMPA.

Complexos	Estado singlete (cm^{-1})	Estado tripleto (cm^{-1})
$\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	24950	20661
$\text{Gd}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$	26734	21739
$\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$	25873	20576
$\text{Gd}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2$	25445	21186
$\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$	25542	21030
$\text{Gd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$	24968	21322
$\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})$	22371	20850
$\text{Gd}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2$	24510	20986
$\text{Gd}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$	25380	21254

Os dados da **Tabela 5.1** indicam ainda que as energias dos estados tripleto dos ligantes nos complexos tris-dicetonatos encontram-se em aproximadamente 20650 cm^{-1} e, portanto, muito próximas a energia do estado excitado 5D_4 (20576 cm^{-1}) do íon Tb^{3+} . Assim, mesmo que ocorra transferência de energia intramolecular ligante- Tb^{3+} , os processos de retro-transferência de energia podem ser muito eficientes. Por esse motivo, os compostos tris-dicetonatos contendo o íon Tb^{3+} não exibem alta intensidade de luminescência a temperatura ambiente. Por outro lado, nos complexos bis- e mono-dicetonatos, os estados do ligante encontram-se significativamente acima do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} , principalmente no complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$. Neste caso, a transferência de energia ligante-metal pode ser mais eficiente que nos análogos tris-dicetonatos. Essa possibilidade motivou a realização de estudos das propriedades espectroscópicas dos compostos contendo os íons Tb^{3+} , os quais são apresentados após os estudos com os compostos de Eu^{3+} a seguir.

5.2 Luminescência dos compostos do íon Eu^{3+}

O íon Eu^{3+} possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$ e sua estrutura de níveis energia é caracterizada pelos seguintes termos espectroscópicos: $^1\{\text{S}(4)\text{PD}(6)\text{F}(4)\text{G}(8)\text{H}(4)\text{I}(7)\text{K}(3)\text{L}(4)\text{M}(2)\text{N}(2)\text{Q}\}$, $^3\{\text{P}(6)\text{D}(5)\text{F}(9)\text{G}(7)\text{H}(9)\text{I}(6)\text{K}(6)\text{L}(3)\text{M}(3)\text{NO}\}$, $^5\{\text{SPD}(3)\text{F}(2)\text{G}(2)\text{H}(2)\text{I}(2)\text{KL}\}$ e ^7F . Os números entre parênteses representam as vezes em que os termos surgem na configuração. A regra de Hund estabelece o termo ^7F como sendo o de menor energia (fundamental) [11]. O acoplamento spin-órbita desdobra cada termo em um conjunto de níveis de energia representados pelos símbolos $^{2S+1}\text{L}_J$ (representações irredutíveis). Com base nessas considerações, o termo ^7F é desdobrado nos níveis $^7\text{F}_{J(=0,1,2,3,4,5 \text{ e } 6)}$, sendo o nível $^7\text{F}_0$ é o nível fundamental [12]. Na ausência de um campo externo, esses níveis apresentam valores de degenerescências iguais a $2J+1$ [13]. Essa degenerescência pode ser no mínimo parcialmente removida na presença de um campo ligante. A Figura 5.3 mostra a estrutura parcial de níveis de energia do íon Eu^{3+} em diferentes interações.

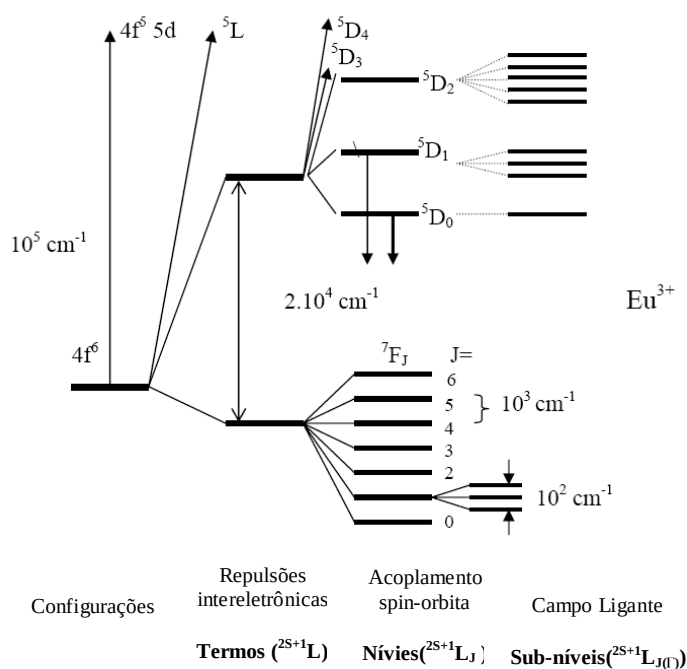


Figura 5.3 – Diagrama parcial de níveis de energia do íon Eu^{3+} mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e a perturbação do campo ligante.

O diagrama de energia mostra que as principais transições esperadas nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} são aquelas oriundas dos níveis emissores $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_J$. No entanto, as transições a partir do nível $^5\text{D}_0$ são geralmente mais intensas. Isso ocorre

porque a diferença de energia entre os níveis 5D_1 e 5D_0 é pequena. Neste caso, os decaimentos não-radiativos $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$ são bastante eficiente, diminuindo a população do nível emissor 5D_1 e, conseqüentemente, as intensidades das transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$. Um aspecto importante a ser observado é a grande diferença de energia (acima de 12000 cm^{-1}) entre os níveis 5D_0 e 7F_6 [14,15], que contribui para minimizar os decaimentos por processos não-radiativos, que suprimiriam a intensidade das transições a partir do nível 5D_0 . Esse é um dos motivos pelo qual o íon Eu^{3+} é considerado um dos centros emissores mais importantes na área de materiais luminescentes.

Além das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ serem consideradas as mais importantes nos espectros de emissão dos compostos do íon Eu^{3+} , outra especificidade dessas transições deve-se ao caráter não-degenerado do nível emissor 5D_0 . Considerando que o esse nível não se desdobra na presença de um campo ligante em qualquer simetria, os desdobramentos das bandas associadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ são atribuídas à “quebra” na degenerescência dos níveis 7F_J [15] (Figura 5.3). Isso permite uma correlação entre os dados espectroscópicos e a simetria pontual do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . Essa particularidade confere ao íon Eu^{3+} o caráter de sonda espectroscópica [16,17].

Apesar da análise dos desdobramentos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ser imprescindível para a atribuição do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} , algumas informações adicionais podem ser obtidas através das intensidades relativas dessas transições. Vale ressaltar que as intensidades das transições dependem dos mecanismos que as governam (dipolo-elétrico, dipolo-magnético, quadrupolo-elétrico, etc) e das características particulares dos estados envolvidos, tais como, números quânticos e a mistura de níveis causados por uma perturbação, por exemplo, a mistura de J's pelo campo ligante. A seguir estão apresentadas algumas informações sobre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ que são relevantes para a interpretação dos espectros de compostos contendo o íon Eu^{3+} como centro emissor:

- $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$: Transição proibida pelos mecanismos de dipolo-elétrico ($J=J'=0$) e dipolo-magnético. No entanto, a regra de seleção de dipolo-elétrico pode ser relaxada pelo campo ligante contribuindo para a mistura dos J's. Estudos teóricos [18] demonstram que o nível 7F_2 mistura-se mais efetivamente com o nível 7F_0 nas simetrias pontuais C_n , C_{nv} e C_s . Neste caso, pode-se dizer que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ “empresta” intensidade para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Devido ao fato de ambos os níveis envolvidos serem não-degenerados, espera-se o surgimento de uma única banda associada a esta

- transição em torno de 580 nm, quando os íons Eu^{3+} possuem o mesmo ambiente químico;
- $\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$: Transição permitida apenas pelo mecanismo de dipolo-magnético. Consequentemente, o coeficiente de Einstein (A_{01}) dessa transição é quase independente do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . Neste contexto, essa transição é geralmente utilizada como referência na determinação dos parâmetros espectroscópicos associados às transições de dipolo-elétrico forçado [19]. Em ambientes químicos de baixa simetria são esperados o máximo desdobramento da banda com o surgimento de três picos;
 - ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$: Transição permitida apenas pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado. A intensidade dessa transição é extremamente sensível (hipersensível) ao ambiente químico do íon Eu^{3+} . Por esse motivo, a banda atribuída a essa transição em aproximadamente 612 nm geralmente domina a intensidade dos espectros de emissão (quando não apresenta centro de inversão). O número máximo de cinco picos é esperado em ambientes químicos de simetrias baixas;
 - ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$: Transições proibidas e geralmente muito fraca, sendo relaxada devido à mistura dos J's. Essas transições geralmente surgem como bandas de baixa intensidade nas regiões de 640-655 nm e 740-770 nm, respectivamente. No entanto, muitos compostos apresentam espectros de emissão em que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ exibe intensidade anômala [20];
 - ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$: Transição permitida pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado e sensível ao ambiente químico. A banda atribuída a essa transição surge entre 680 e 710 nm apresentando vários desdobramentos que refletem a quebra da degenerescência do nível ${}^7\text{F}_4$.
 - ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$: Transição permitida pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado, porém dificilmente observada nos espectros de emissão. Além da baixa intensidade característica dessa transição, geralmente, os espectrofluorímetros não fornecem boa resposta na região espectral em que essa transição surge (810-840 nm).

É importante salientar que as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4$ e 6) são proibidas pelo mecanismo de dipolo-elétrico quando o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico apresentando centro de inversão. Essa regra de seleção pode ser relaxada pelo acoplamento

vibrônico, porém as bandas associadas a essas transições apresentam intensidades extremamente baixas. Na [Tabela 5.2](#) encontram-se as atividades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ em ambientes químicos de diferentes simetrias.

Tabela 5.2 Divisão dos níveis 7F_J e atividade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para os íons Eu^{3+} em campos ligantes não- centroassimétricos [21].

Simetria	J=0			J=1			J=2			J=3			J=4		
	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM
O	A_1	-	-	T_1	+	+	E	-	-	A_2	-	-	A_1	-	-
							T_2	-	-	T_1	+	+	E	-	-
										T_2	-	-	T_1	+	+
													T_2	-	-
T_d	A_1	-	-	T_1	-	+	E	-	-	A_2	-	-	A_1	-	-
							T_2	+	-	T_1	-	+	E	-	-
										T_2	+	-	T_1	-	+
													T_2	+	-
D_4	A_1	-	-	A_2	+	+	A_1	-	-	A_2	+	+	$2A_1$	-	-
				E			B_1	-	-	B_1	-	-	A_2	+	+
							B_2	-	-	B_2	-	-	B_1	-	-
							E	+	+	$2E$	+	+	B_2	-	-
													$2E$	+	+
D_3	A_1	-	-	A_2	+	+	A_1	-	-	A_1	-	-	$2A_1$	-	-
				E	+	+	$2E$	+	+	$2A_2$	+	+	A_2	+	+
										$2E$	+	+	$3E$	+	+
D_{3h}	A_1	-	-	A'_2	-	+	A'_1	-	-	A'_2	-	+	A'_1	-	-
				E''	-	+	E'	+	-	E'	+	-	$2E'$	+	-
							E''	-	+	A''_1	-	-	A''_1	-	-
										A''_2	+	-	A''_2	+	-
										E''	-	+	E''	-	+
D_{2d}	A_1	-	-	A'_2	-	+	A_1	-	-	A_2	-	+	$2A_1$	-	-
				E	+	+	B_1	-	-	B_1	-	-	A_2	-	+
							B_2	+	-	B_2	+	-	B_1	-	-

							E	+	+	2E	+	+	B ₂	+	-
													2E	+	+
D₂	A	-	-	B₁	+	+	2A	-	-	A	-	-	3A	-	-
							B₁	+	+	2B₁	+	+	A₂	+	+
							B₂	+	+	2B₂	+	+	B₁	+	+
							B₃	+	+	2B₃	+	+	B₂	+	+
C_{4v}	A₁	+	-	A'₂	-	+	A₁	+	-	A₂	-	+	2A₁	+	-
							B₁	-	-	B₁	-	-	A₂	-	+
							B₂	-	-	B₂	-	-	B₁	-	-
							E	+	+	2E	+	+	B₂	-	-
													2E	+	-
C_{3v}	A₁	+	-	A₂	-	+	A₁	+	-	A₁	+	-	2A₁	+	-
							2E	+	+	2A₂	-	+	A₂	-	+
										2E	+	+	3E	+	+
C_{3h}	A'₁	-	+	A'	-	+	A'	-	+	A'	-	+	A'	-	+
							E'	+	-	E'	+	-	E'	+	-
							E''	-	+	2A''₂	+	-	2A''	+	-
										E''	-	+	E''	-	+
C_{2v}	A₁	+	-	A₂	-	+	2A₁	+	-	A₁	+	-	3A₁	+	-
							A₂	-	+	2A₂	-	+	2A₂	-	+
							B₁	+	+	2B₁	+	+	2B₁	+	+
							B₂	+	+	2B₂	+	+	2B₂	+	+
C₄	A	+	+	A	+	+	A	+	+	A	+	+	3A	+	+
							2B	-	-	2B	-	-	2B	-	-
							E	+	+	2E	+	+	2E	+	+
C₃	A	+	+	A	+	+	A	+	+	3A	+	+	3A	+	+
							2E	+	+	2E	+	+	3E	+	+
C₂	A	+	+	A	+	+	3A	+	+	3A	+	+	5A	+	+
							2B	+	+	4B	+	+	4B	+	+
C_s	A'	+	+	A'	+	+	3A'	+	+	3A'	+	+	5A'	+	+
							2A''	+	+	2A''	+	+	2A''	+	+

5.2.1 Fotoluminescência dos complexos β-dicetonatos de európio com ligantes fosfinóxidos

As propriedades fotoluminescentes dos complexos β -dicetonados de európio com ligantes fosfinóxidos, foram investigadas com base nos dados obtidos a partir dos espectros de excitação e emissão, registrados nas temperaturas ambiente (~ 298 K) e de nitrogênio líquido (77 K). As curvas de decaimento de luminescência foram também utilizadas nas interpretações dos processos de decaimento radiativo e não-radiativos do nível emissor 5D_0 .

5.2.1.1 Espectros de excitação dos complexos de Eu^{3+}

Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 250 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 612 nm). Esses espectros estão mostrados nas Figuras 5.4 e 5.5. De um modo geral, os espectros de excitação são caracterizados pela presença de duas bandas largas (com máximos em aproximadamente 350 e 400 nm) e bandas finas que tornam-se mais visíveis a partir de 450 nm. A presença das bandas largas evidencia que o processo de excitação indireta do íon Eu^{3+} que ocorre pela transferência de energia intramolecular ligante-metal é operativo e, iniciado, pela absorção dos ligantes TTA e DBM através das transições $S_0 \rightarrow S_2$ (~ 350 nm) e $S_0 \rightarrow S_1$ (~ 400 nm). Por outro lado, as bandas finas são atribuídas às transições dos níveis 7F_0 e 7F_1 para os níveis excitados $^{2S+1}L_J$ do íon Eu^{3+} . Uma análise dos espectros de excitação permite a atribuição das bandas mais intensas devido às transições $^7F_0, ^7F_1 \rightarrow ^{2S+1}L_J$: $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ (~ 579 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (~ 525 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (~ 465 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (~ 394 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ (~ 379 nm), $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ (~ 590 nm), $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (~ 536 nm).

Como pode ser observado, muitas transições centradas no íon metálico encontram-se sobrepostas às bandas largas mais intensas dos ligantes. As menores intensidades dessas bandas comparadas com aquelas centradas nos ligantes $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$ reforçam a eficiência no processo de transferência de energia pelo efeito antena.

Uma comparação mostra que os espectros registrados em temperatura mais baixa são melhores resolvidos devido ao menor acoplamento vibrônico, facilitando suas interpretações.

Outros dois aspectos diferenciam os espectros registrados nas duas temperaturas. Primeiramente, observa-se uma diminuição na intensidade relativa da transição $S_0 \rightarrow S_2$ com a diminuição da temperatura. Segundo, as bandas finas associadas às transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$ exibem maiores intensidades nos espectros registrados à temperatura ambiente. Esse último comportamento reflete a alta população do primeiro nível excitado 7F_1 do íon Eu^{3+} a temperatura ambiente. Isso ocorre devido à pequena diferença de energia entre os níveis 7F_0 e 7F_1 que é da ordem de kT (onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura). Deste modo, em temperaturas baixas a população do primeiro nível excitado é pequena e, consequentemente, as intensidades das transições a partir dele diminuem.

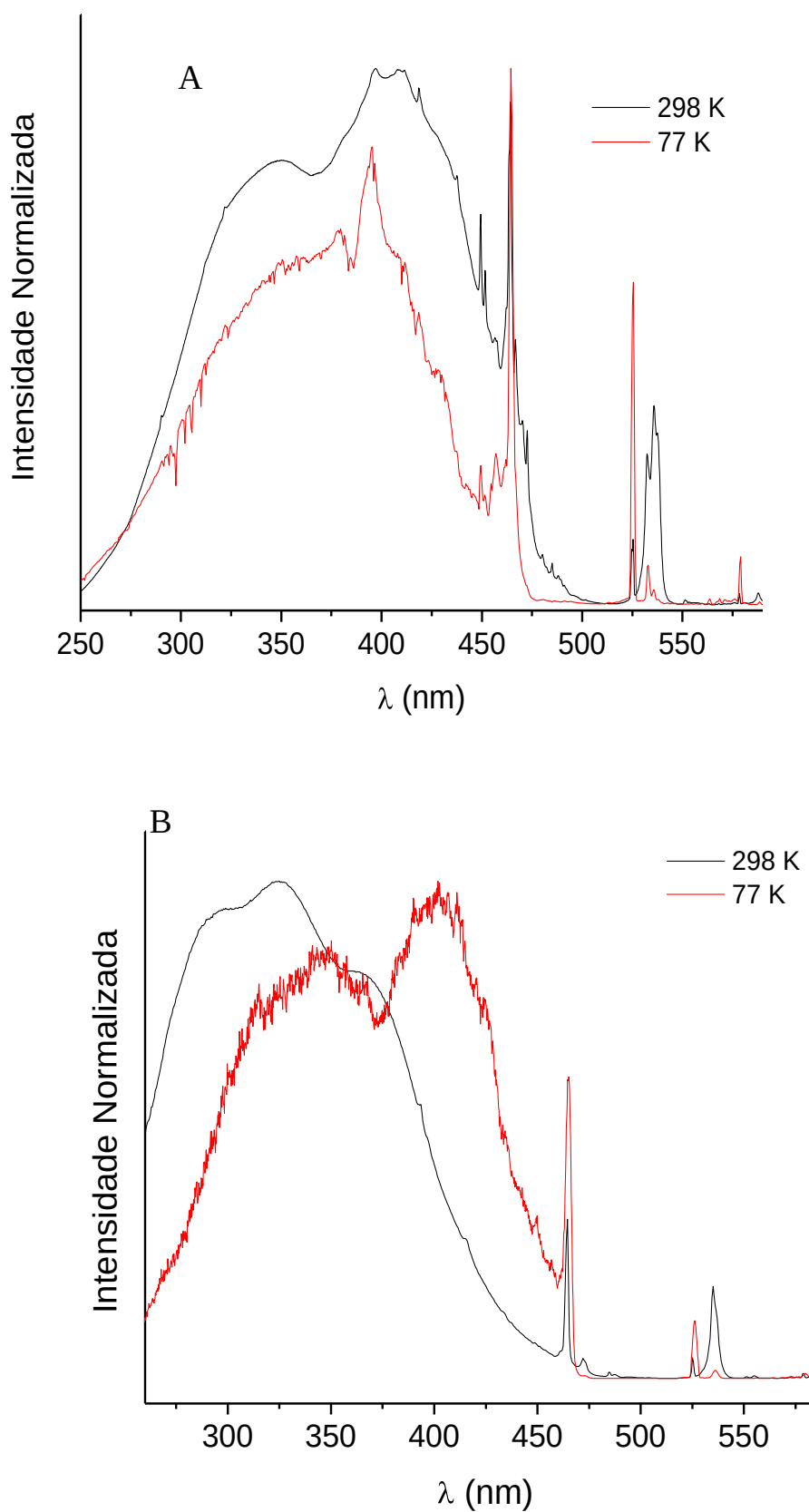


Figura 5.4. Espectros de excitação dos complexos: A) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, B) $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.

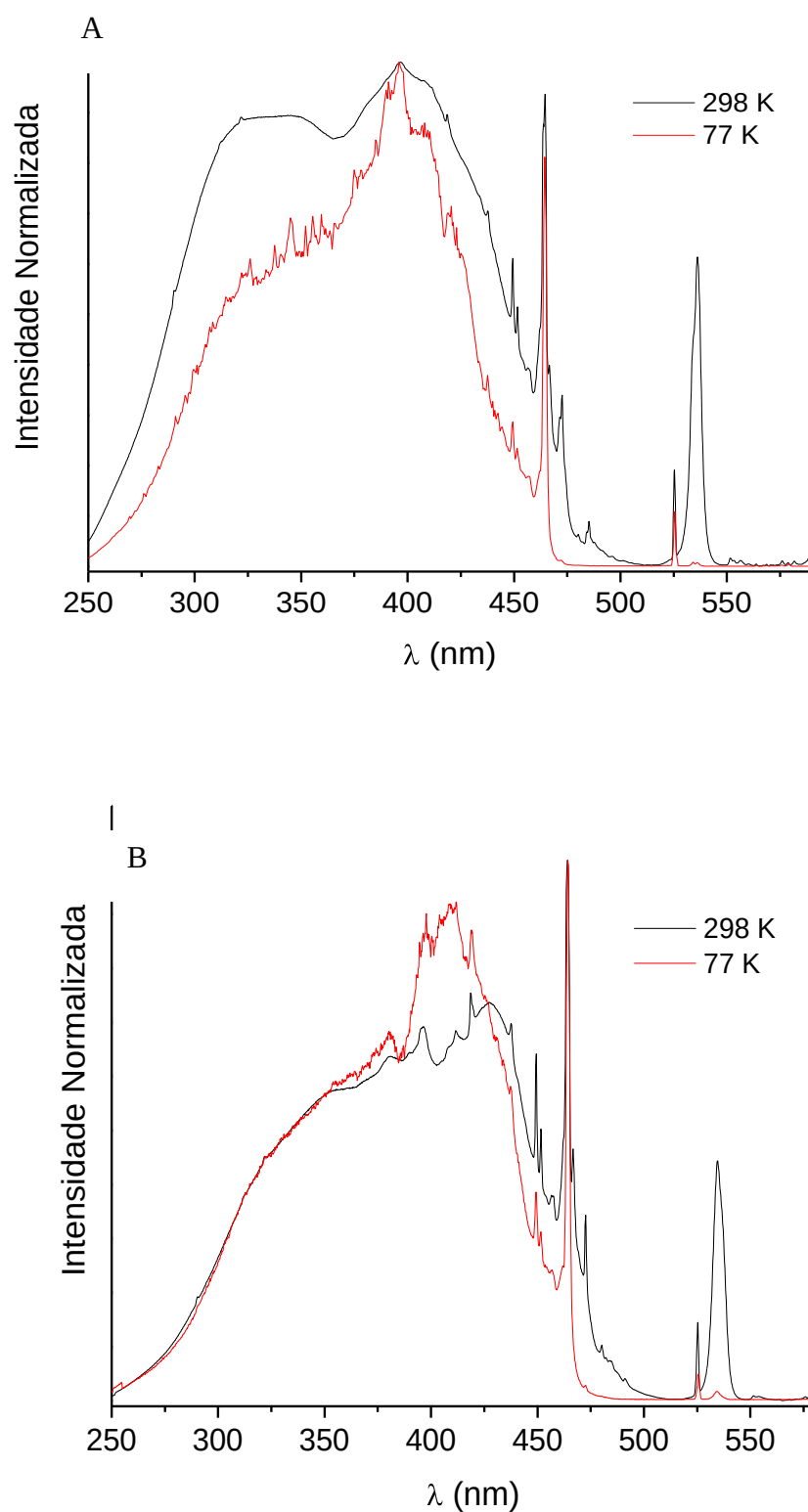


Figura 5.5. Espectros de excitação dos complexos: A) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$, B) $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.

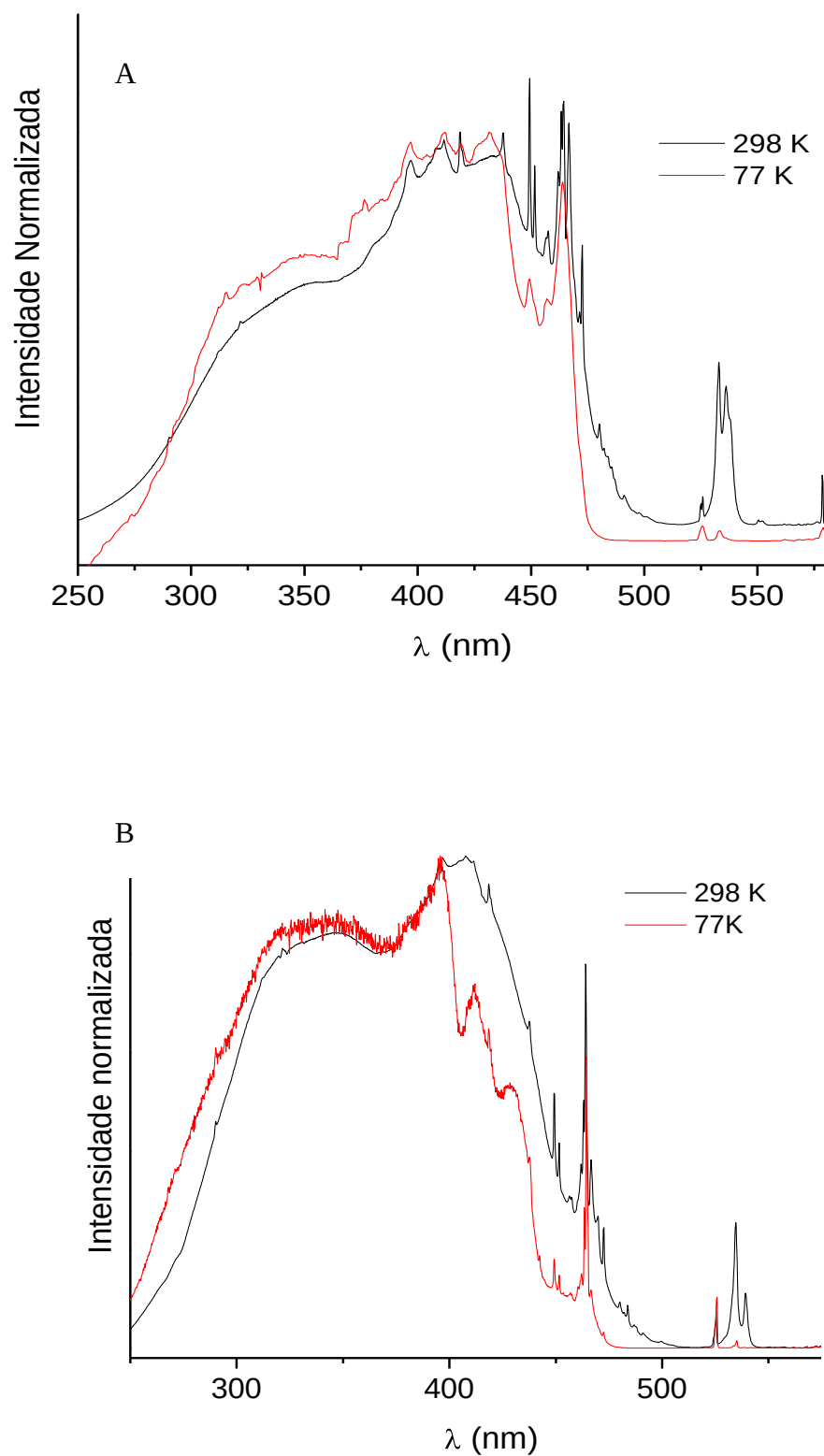


Figura 5.6. Espectros de excitação dos complexos: A) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$ e B) $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.

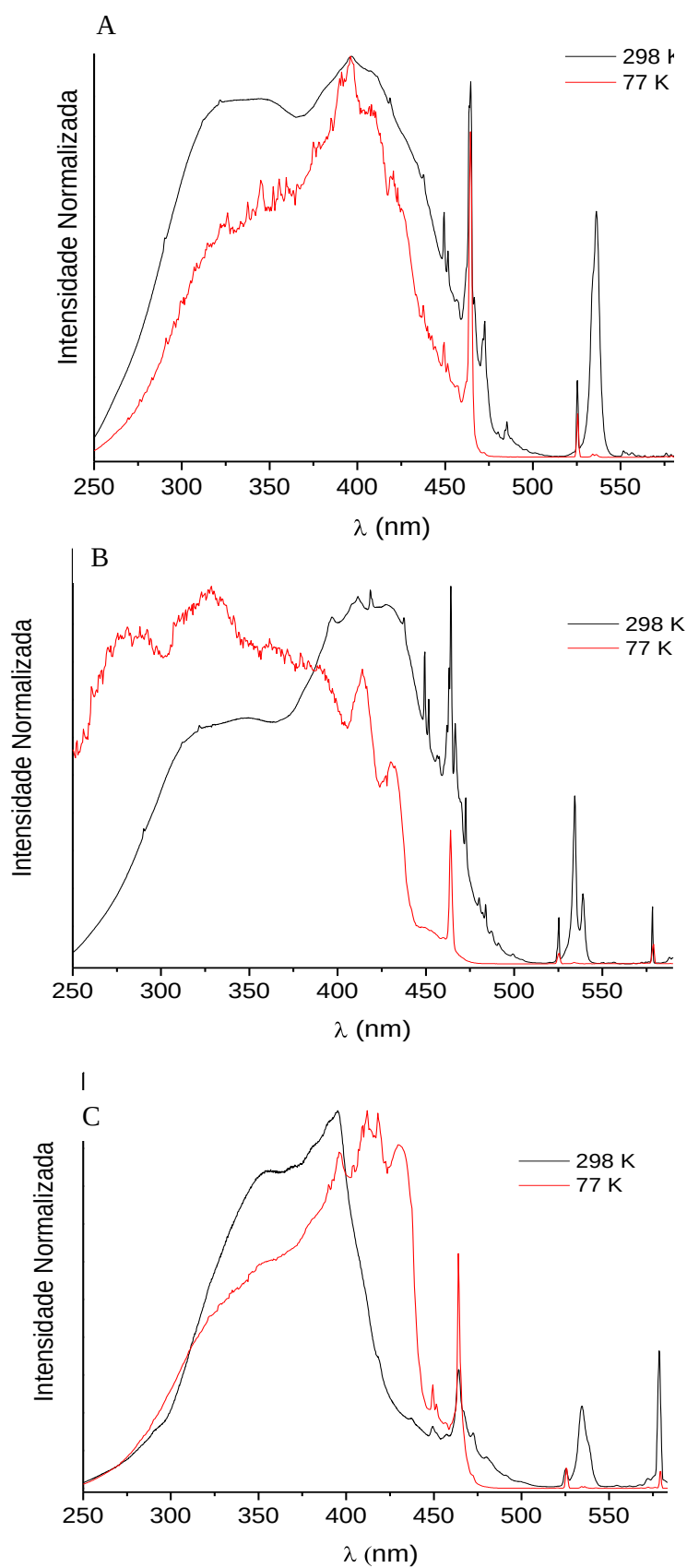


Figura 5.7. Espectros de excitação dos complexos: A) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$ e B) $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e C) $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, no intervalo de 250 a 590 nm, registrados a 298 e 77 K.

5.2.1.2 Espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+}

Os espectros de emissão dos complexos do íon Eu^{3+} no estado sólido contendo os ligantes DBM e TTA, foram registrados no intervalo espectral de 420 a 750 nm, nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido com excitação monitorada na transição $S_0 \rightarrow S_2$ centrada nos ligantes (~ 350 nm). Os espectros registrados a 298 e 77 K apresentam perfis semelhantes, no entanto, aqueles à temperatura baixa apresentam melhor resolução devido ao menor acoplamento vibrônico. Consequentemente, as interpretações dos dados espectrais foram realizadas usando os espectros registrados a 77 K (Figuras 5.6-5.8). Os espectros dos compostos na temperatura ambiente encontram-se em anexo.

É importante frisar que os dados espectroscópicos dos compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$ foram publicados recentemente por Teotônio e colaboradores [22]. Assim, os dados desses compostos são apresentados para fins de comparação com os resultados dos compostos estudados neste trabalho.

Os espectros de emissão dos compostos (Figuras 5.6-5.8) são caracterizados pela presença de bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) do íon Eu^{3+} , sendo a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a que apresenta maior intensidade. A ausência de bandas largas oriundas da fosforescência dos ligantes DBM e TTA no intervalo espectral de 420-700 nm, sugere que os processos de transferência de energia intramoleculares do estado tripleto desses ligantes para os níveis excitados do európio são muito eficientes.

A presença de uma única banda em aproximadamente 580 nm, correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, indica que o íon Eu^{3+} encontra-se em um mesmo ambiente químico classificado como uma das simetrias C_{nv} , C_n ou C_s [21]. Os desdobramentos das outras bandas estão concordantes com essa atribuição, considerando que nenhuma transição apresenta mais que $2J+1$ -componentes. Uma exceção desse comportamento é observado no espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2]$ que apresenta bandas alargadas (Figura 5.6d). Esse resultado deve-se provavelmente à baixa cristalinidade do composto.

As diferenças observadas nos perfis espectrais refletem as mudanças no ambiente químico do íon Eu^{3+} causadas por ligantes com capacidades doadoras carga e tamanhos diferentes. Essas diferenças são mais pronunciadas quando os ligantes β -dicetonatos são substituídos na primeira esfera de coordenação do centro metálico.

Na maioria dos espectros observa-se que as bandas atribuídas à transição de dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ desdobram-se em três picos na região de 590 a 601 nm, sendo que dois desses picos apresentam intensidades e energias muito próximas. Esse resultado evidencia que o pico mais afastado deve-se a uma transição envolvendo uma componente não-degenerada (A ou B) do sítio de simetria do íon Eu^{3+} . Por outro lado, os outros picos podem ser associados à transição para uma componente E (duplamente degenerada) que foi levemente desdobrada para uma pequena distorção da simetria mais alta. Ou seja, a simetria do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} na maioria dos compostos estudados pode ser descrita como sendo do tipo C_{nv} ou C_n ($n > 2$) distorcida para uma simetria mais baixa. Como pode ser observado, exceto nos espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$, os desdobramentos das bandas referentes à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ não correspondem ao valor máximo ($2J+1=5$ componentes) esperado para ambientes químicos de baixa simetria.

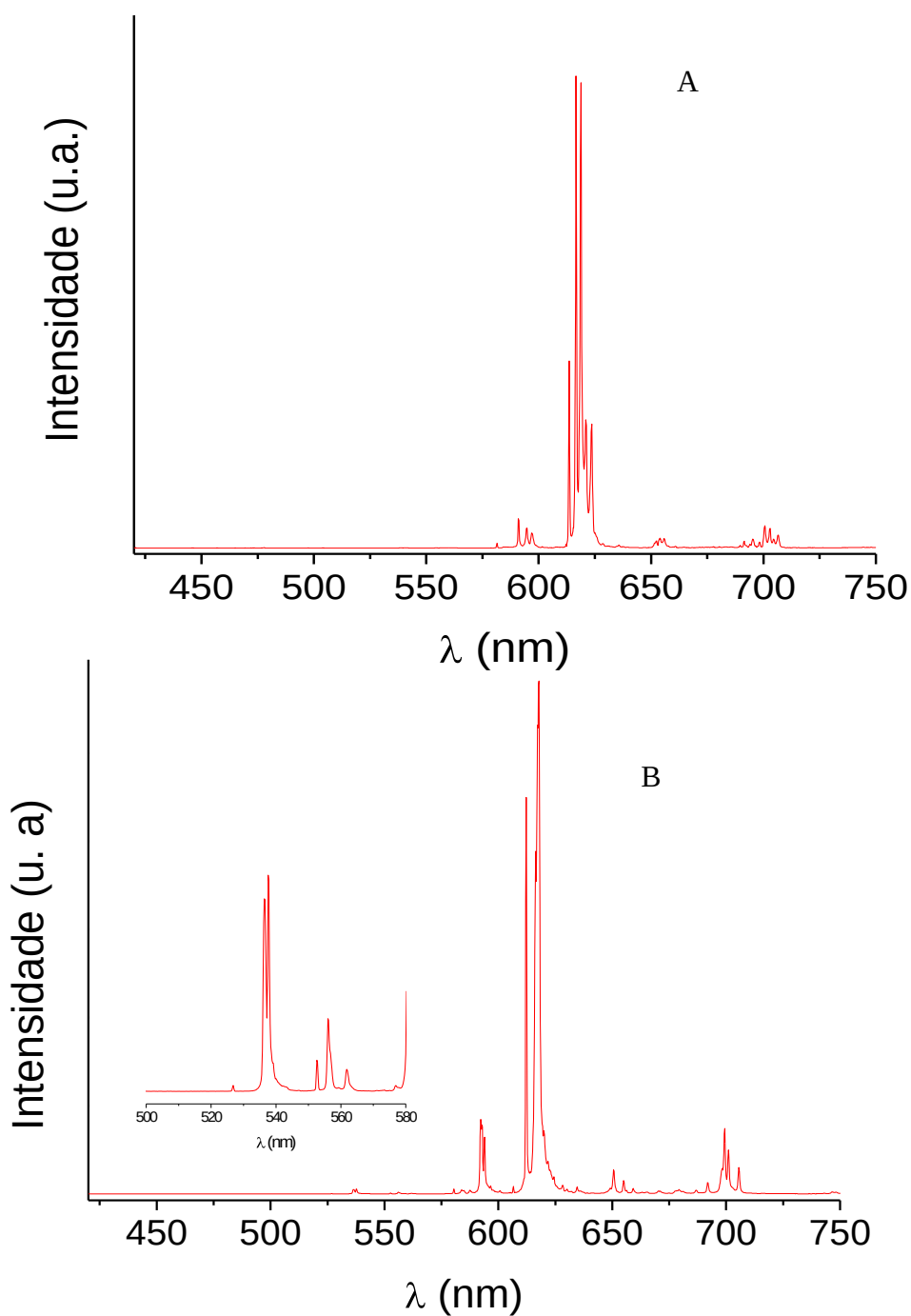


Figura 5.8: Espectros de emissão dos complexos A) $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, B) $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2\text{NO}_3]$, no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K.

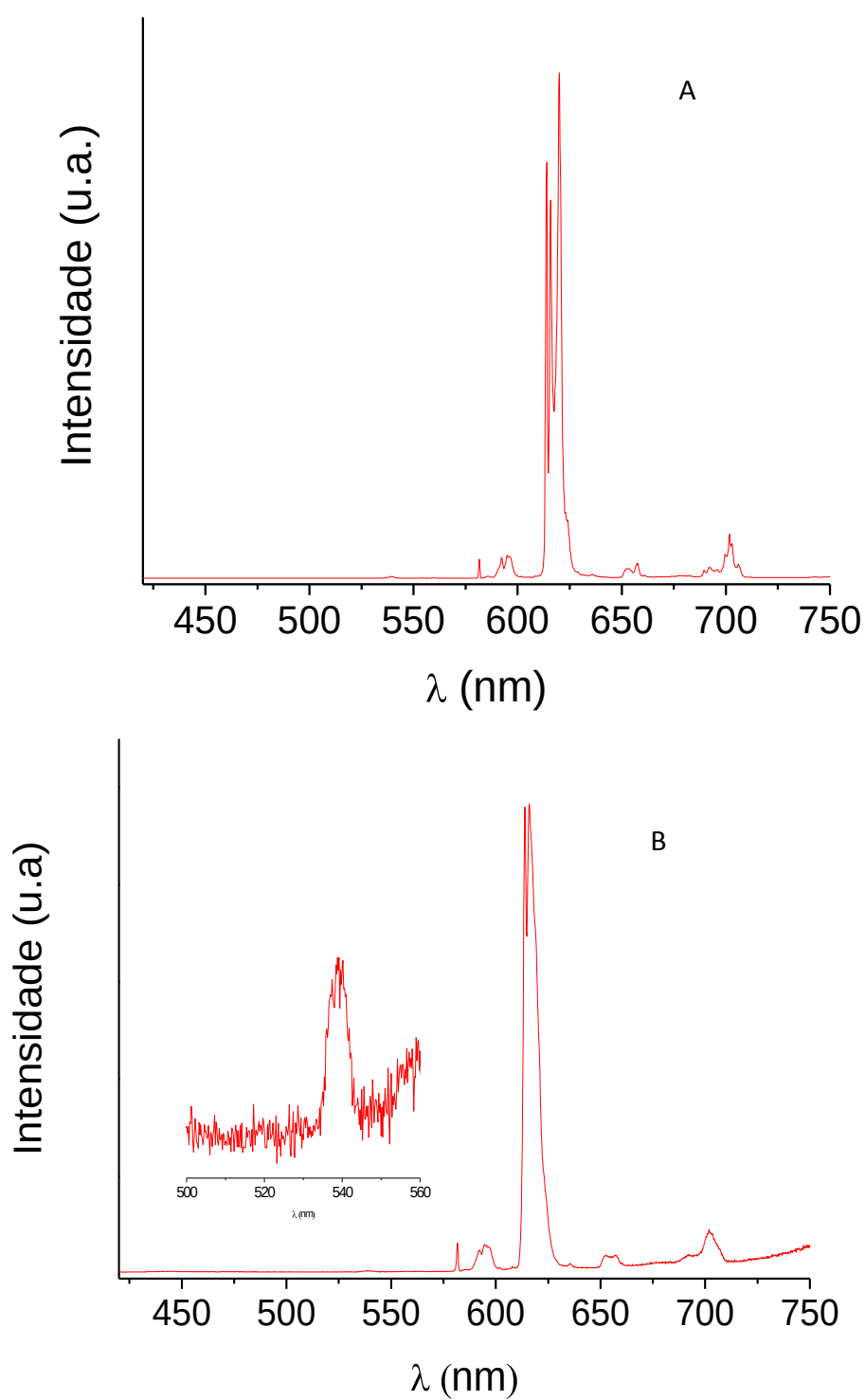


Figura 5.9: Espectros de emissão dos complexos, A) $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$ e B) $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{HMPA})_2\text{NO}_3]$, no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K.

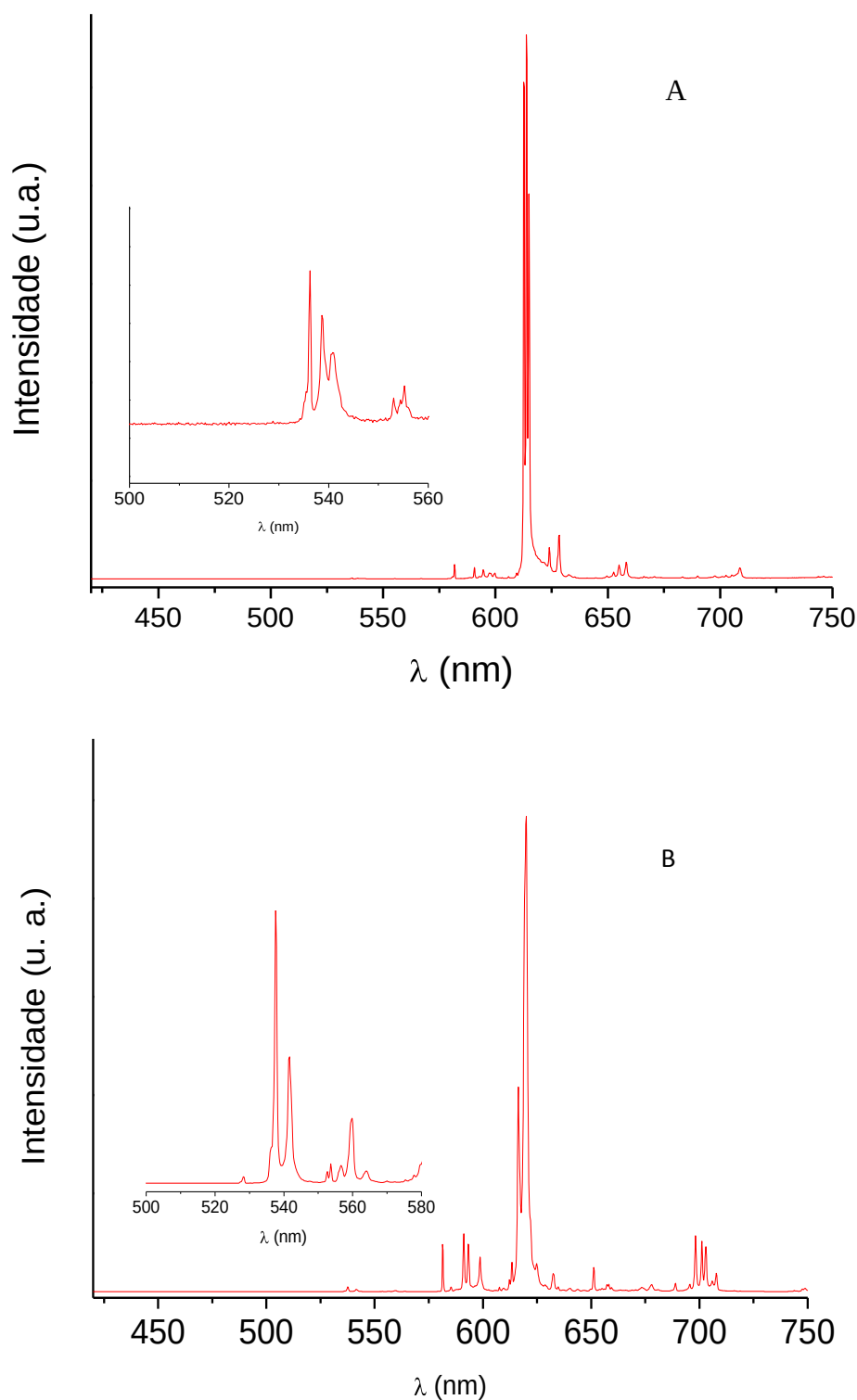


Figura 5.10: Espectros de emissão dos complexos A) $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})$, B) $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2\text{NO}_3]$, no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K.

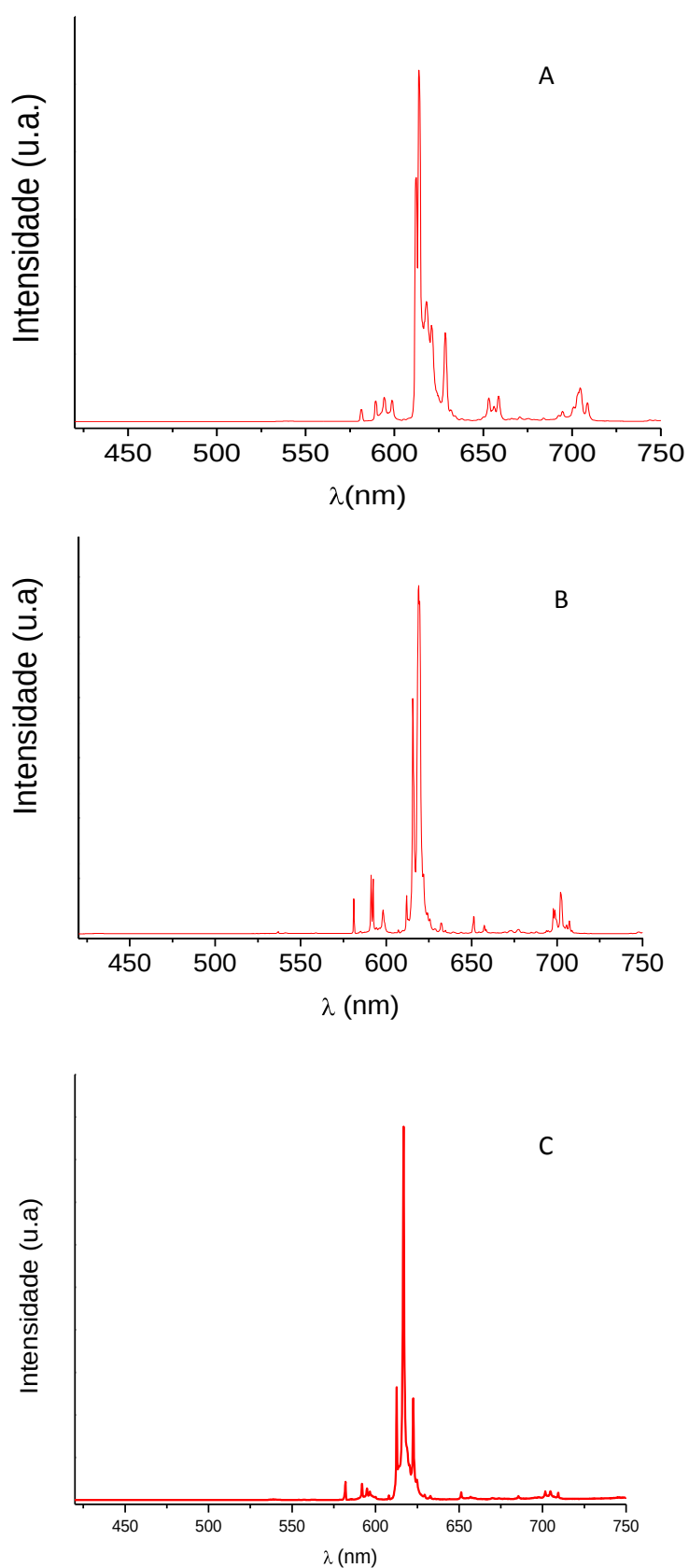


Figura 5.11: Espectros de emissão dos complexos A) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$ e B) $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HMPA})_2\text{NO}_3]$ e C) $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{HMPA})_2(\text{NO}_3)]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K.

Os dados de difração de raios-X pelo método do monocristal do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ [20] demonstram que o ambiente químico do íon Eu^{3+} neste complexo é melhor descrito pela simetria C_3 . Porém, a substituição da molécula de água por um ligante fosfinóxido nos complexos de DBM deve distorcer a simetria do íon Eu^{3+} devido aos impedimentos estéreos causados pelo ligante fosfinóxido mais volumoso.

Além das bandas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, os espectros de emissão dos compostos (Figuras 5.6-5.11) também exibem algumas bandas atribuídas a emissão a partir do nível excitado $^5\text{D}_1$, porém essas últimas exibem intensidades muito baixas, sendo observadas apenas sob ampliação da escala espectral (Figuras inseridas). O surgimento dessas bandas sugere que um dos “caminhos” de excitação do íon Eu^{3+} no mecanismo de transferência de energia intramolecular Ligante-metal envolve o nível excitado $^5\text{D}_1$ como estado receptor de energia. A seguir encontram-se as regiões espectrais de algumas transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ cujas bandas foram observadas nos espectros dos compostos estudados neste trabalho: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (~527 nm), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (~538 nm), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (553 nm).

Quando uma comparação entre os espectros dos complexos é realizada, observa-se que as bandas associadas às transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ apresentam intensidades relativas maiores nos complexos bis-dicetonatos. Provavelmente, esse resultado está associado a uma maior rigidez estrutural nos complexos de fórmula $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetona})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, que minimiza os processos vibrônicos.

5.3 Tempo-de-vida de luminescência

O tempo-de-vida de luminescência pode ser definido como o tempo médio no qual um sistema emissor (átomo, molécula, íon) permanece no estado excitado. A determinação do tempo-de-vida é extremamente importante porque esse dado pode ser correlacionado com várias propriedades, tais como: i) Frequência de colisões de uma espécie com o agente supressor de luminescência; ii) Taxa de transferência de energia e iii) Taxa de reações no estado excitado. Além disso, o decaimento da luminescência pode revelar detalhes sobre interações entre a espécie luminescente com o ambiente.

Na prática, existem vários métodos de determinar o tempo-de-vida de luminescência. Nesta trabalho, vamos discorrer sobre dois métodos. Esses são o método pulsado e o método harmônico ou de fase e modulação [23]. No método de fase e modulação, a amostra é excitada com radiação, cuja intensidade é modulada senoidalmente. Considerando que a emissão é um fenômeno estimulado pela excitação, esta é modulada em uma mesma frequência ($\omega = 2\pi \times \text{frequência em Hz}$) que a excitação. No entanto, a fase da emissão modulada é deslocada de um ângulo ϕ relativo à excitação. Além disso, a emissão é menos modulada (desmodulada) relativa à excitação, ou seja, a amplitude de emissão (B/A) é menor que para a excitação (b/a). A Figura 5.12 ilustra os princípios da determinação do tempo-de-vida pelo método de modulação de fase.

Neste caso, o ângulo de fase (ϕ) e o fator de modulação definido como $m = (Ba/bA)$, são ambos medidos e usados para calcular o tempo-de-vida da fase e modulação usando as equações abaixo:

$$\tau_p = \omega^{-1} \tan \phi \quad (5.1)$$

$$\tau_m = \omega^{-1} \left[\frac{1}{m^2} - 1 \right]^{1/2} \quad (5.2)$$

Se o decaimento de luminescência segue uma exponencial de primeira ordem, tem-se a seguinte igualdade: $\tau_p = \tau_m = \tau$. Em que τ é o tempo-de-vida de emissão do estado excitado. Quando o decaimento de emissão obedece uma expressão mais complexa, o tempo-de-vida determinado representa um valor aparente.

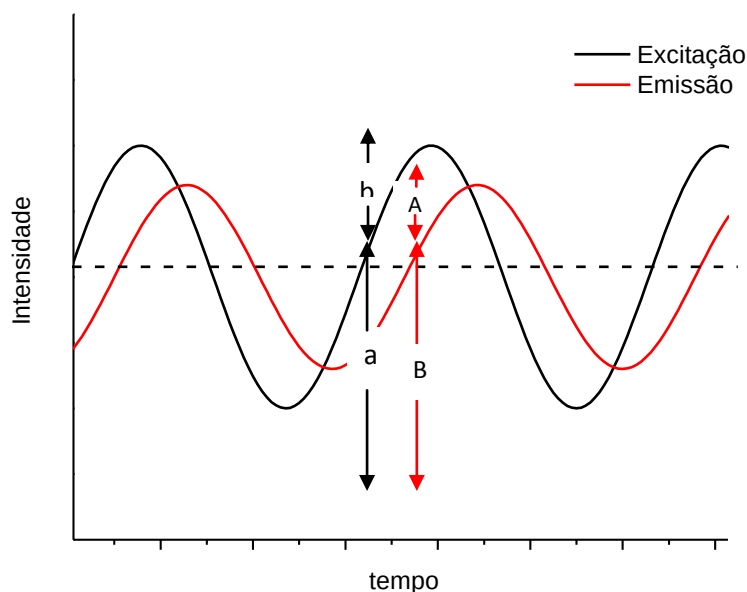


Figura 5.12 – Esquema da medida do tempo-de-vida pelo método de modulação de fase.

No método pulsado, o tempo-de-vida é determinado a partir de uma curva de decaimento de luminescência. Neste método, a amostra é excitada com um pulso de radiação tão curto quanto possível, e, necessariamente, mais curto do que o tempo de decaimento τ da amostra. Após cada excitação, uma unidade de atraso controlado por um computador é utilizada para o “gate” (ou “strobe”) da fotomultiplicadora por um pulso de voltagem com atraso em relação ao pulso de excitação. A sincronização com a lâmpada é realizada de tal modo que somente os fótons emitidos em um determinado tempo cheguem ao fotocatodo da fotomultiplicadora. Assim, a intensidade de luminescência em função do tempo pode ser determinada movendo-se a janela de tempo após cada pulso de radiação. A principal vantagem desta técnica é que ela não exige uma eletrônica cara [23].

Uma expressão para o tempo-de-vida de luminescência pode ser facilmente obtida considerando um sistema de dois níveis. Considerando que ambos os processos radiativos e não-radiativos atuam no decaimento da população do estado excitado, o tempo-de-vida do estado emissor é dado pela expressão [24]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -(A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}})N(t) \quad (5.3)$$

$N(t)$ é o número de espécies no estado excitado em um tempo t após a excitação. Os termos A_{rad} e A_{nrad} são as taxas radiativa e não-radiativa, respectivamente. Integrando-se a equação Eq5.3, obtém-se uma expressão que evidencia um decaimento exponencial da população do estado excitado:

$$N(t) = N_0 \exp(-A_{\text{total}} t) \quad (5.4)$$

Onde, $A_{\text{total}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$. Nas medidas de luminescência o número de moléculas no estado excitado não é medido diretamente, mas sim, a intensidade de luminescência que é proporcional à $N(t)$. Portanto, $N(t)$ e N_0 podem ser substituídos pelos respectivos valores de intensidade $I(t)$ e I_0 [23].

$$I(t) = I_0 \exp(-A_{\text{total}} t) \quad (5.5)$$

A taxa de decaimento total e o tempo-de-vida do estado emissor, τ , estão relacionados pela expressão: $A_{\text{total}} = 1/\tau$. A partir da curva de decaimento de luminescência, o tempo-de-vida do estado emissor τ e, conseqüentemente A_{total} , é calculado através de um ajuste da curva $I(t)$ versus t ou $\ln I(t)$ versus t . Deve-se ressaltar que o primeiro tipo de curva exibe um comportamento exponencial, enquanto que o segundo representa uma reta. Do ponto de vista gráfico, este último permite uma análise direta de possíveis desvios dos dados ajustados. Neste contexto, os dados de decaimento de luminescência do íon Eu^{3+} nos compostos estudados no presente trabalho foram analisados com base nos gráficos de $\ln I(t)$ versus t (Figura 5.13), exceto aqueles para os compostos $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ que não exibiram bom comportamento linear (Figura 5.14).

As curvas de decaimento de luminescência do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} foram registradas para os compostos no estado sólido a temperatura ambiente, monitorando-se a excitação na transição $S_1 \rightarrow S_0$ (~350 nm) e a intensidade de emissão da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm) do íon Eu^{3+} . Os valores de coeficientes de correlação linear (aproximadamente 0,995) evidenciam o bom ajuste dos dados à equação de uma reta. Isso é ocasionado pela presença de um único centro emissor nos compostos apresentando um canal de decaimento não-radiativo dominante.

No caso dos compostos $[Eu(DBM)_2(NO_3)(HMPA)_2]$ e $[Eu(DBM)(NO_3)_2(HMPA)_2]$ as curvas de decaimento de luminescência exibiram um bom ajuste à curvas exponenciais de segunda ordem, ou seja, se ajustaram à uma curva definida pela equação $Y = Y_0 + A_1 e^{-\frac{x}{\tau_1}} + b e^{-\frac{x}{\tau_2}}$. Esse resultado sugere a presença de mais de um canal supressor de luminescência despopulando o nível emissor 5D_0 .

A [Tabela 5.3](#) apresenta os valores tempos-de-vida do estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} . Dentre os complexos que exibiram decaimento monoexponencial, os que apresentaram maiores valores de tempos-de-vida foram os bis-TTA contendo os ligantes HMPA e TPPO, enquanto que o complexo $[Eu(DBM)_3(TPPO)]$ foi o que apresentou o menor valor.

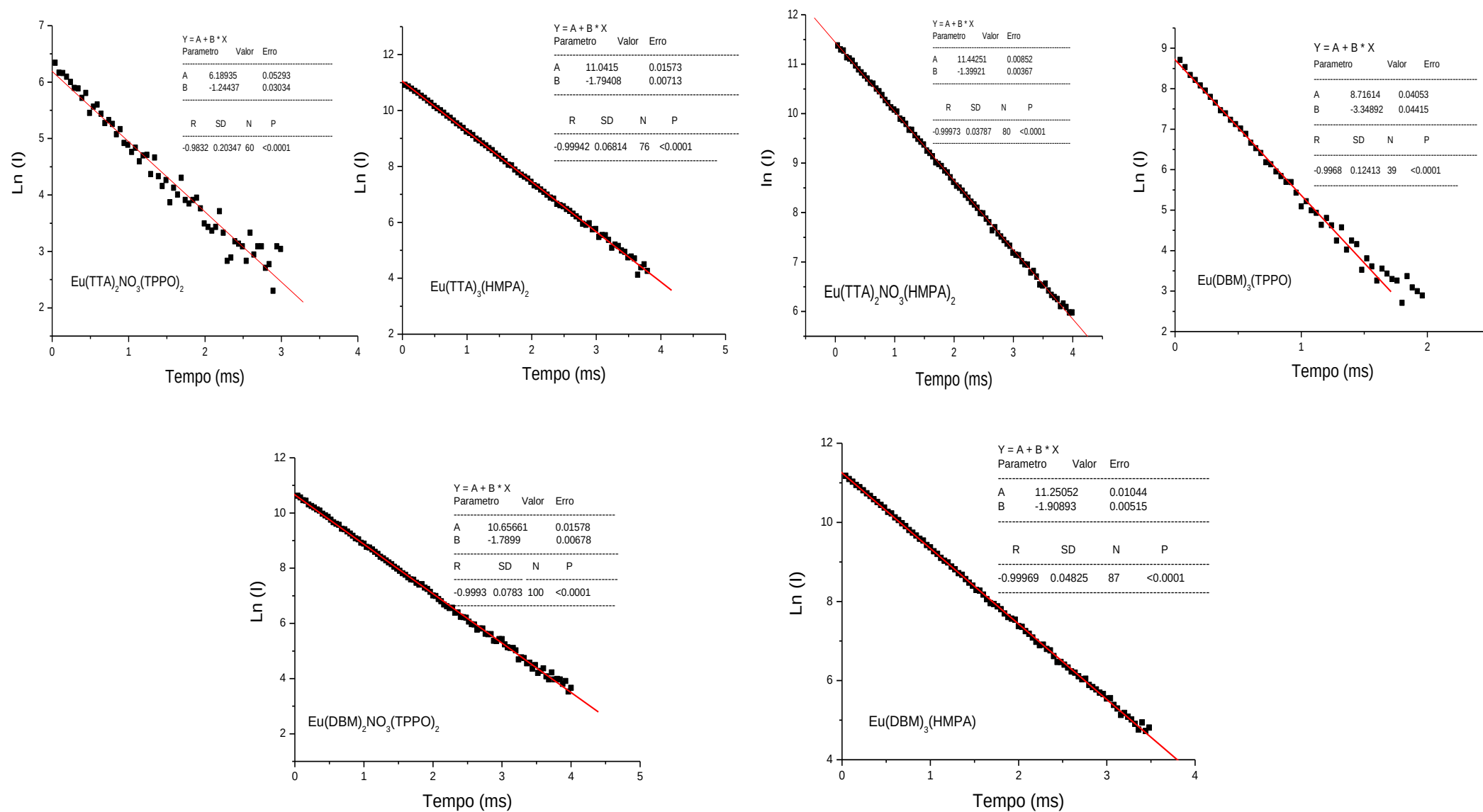


Figura 5.13- Curvas de decaimento de luminescência a TA dos níveis emissores para os complexos com o íon Eu^{3+} .

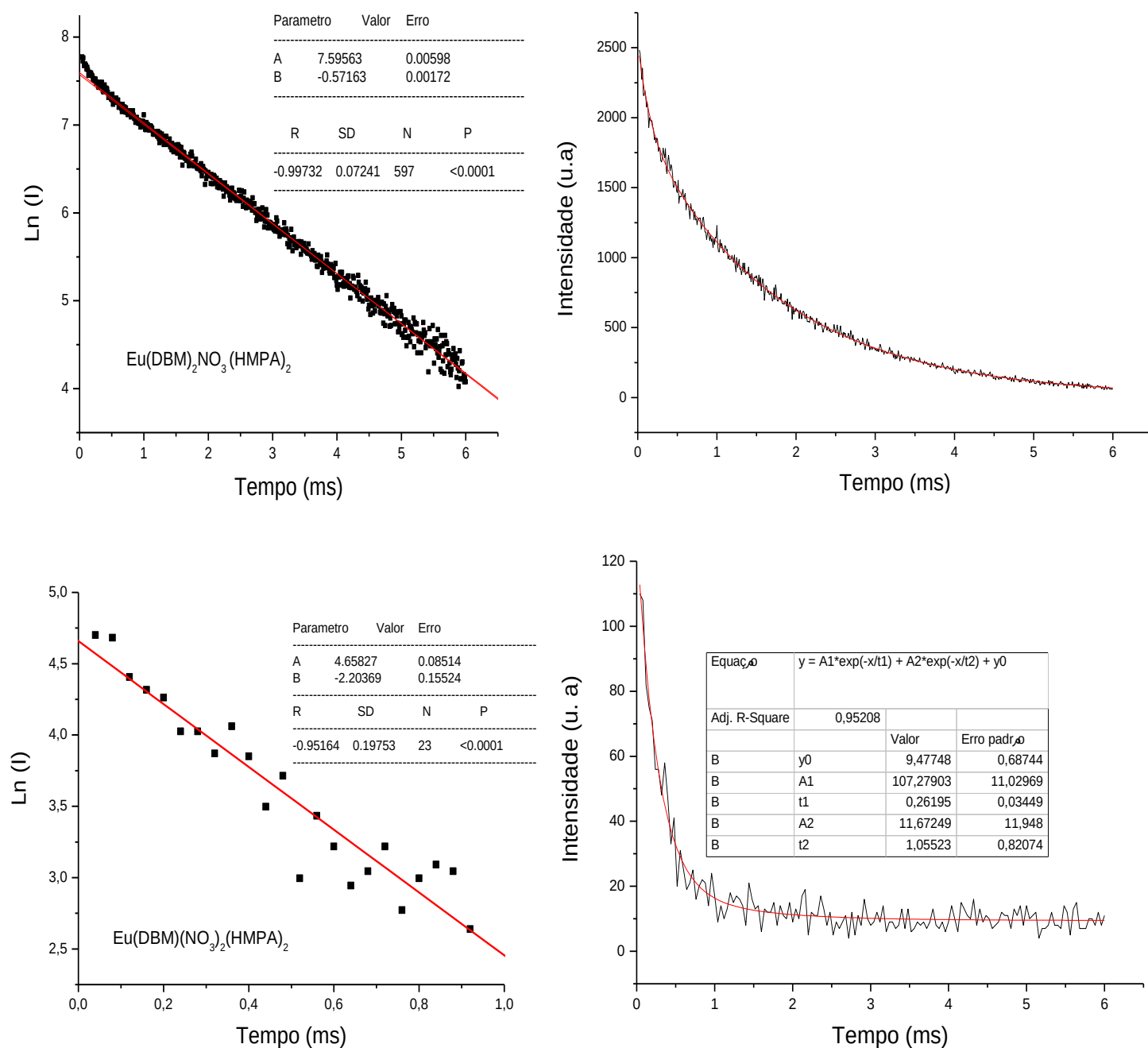


Figura 5.14- Curvas de decaimento de luminescência a TA dos níveis emissores para os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$.

Tabela 5.3 Tempos de vida (em ms) dos nível emissor 5D_0 nos complexos de Eu^{3+} .

Complexos	$\tau(\text{ms})$
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]^*$	0,4990
$[\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	0,8160
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$	0,5574
$[\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2]$	0,7147
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$	0,3207
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	0,5587
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$	0,5238
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2]$	1,719;0,1465
$[\text{Eu}(\text{DBM})\text{NO}_3(\text{HMPA})_2]$	0,2619;1,052

*Ref [22]

5.4 Parâmetros de intensidades experimentais

A investigação dos processos de relaxação envolvendo um estado emissor ($^{2S+1}L_J$) de uma espécie luminescente é geralmente realizada através do coeficiente de Einstein (**A**). Esse coeficiente representa a probabilidade de uma transição por unidade de tempo e está relacionado com a intensidade de uma transição através da seguinte expressão: $I = \hbar\omega NA$, em que $\hbar\omega$ é a energia da transição e **N** é a população do nível emissor. De um modo geral, as transições mais intensas exibidas pelos íons lantanídeos são governadas pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado ou dipolo-magnético, ou ainda, pela mistura de ambos. Neste caso, o coeficiente de Einstein associado à uma transição a partir do nível emissor $^{2S+1}L_J$ é dado pela equação:

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4\sigma^3}{3J \cdot (2J+1)} \left[\chi \cdot e^2 \cdot \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle ^{2S+1}L_J \| U^{(\lambda)} \| ^{2S'+1}L'_{J'} \rangle^2 + \eta^3 \frac{e^2}{4m^2c^2} \langle ^{2S+1}L_J \| L + 2S \| ^{2S'+1}L'_{J'} \rangle^2 \right] \quad (5.6)$$

O primeiro e segundo termos entre colchetes representam as contribuições de dipolo-elétrico e magnético, respectivamente; σ é a energia da transição em cm^{-1} , Ω_{λ} é o parâmetro de intensidade experimental, que será descrito com maior detalhe, $\chi = \frac{\eta(\eta+2)^2}{9}$ é o termo de correlação de Lorentz local e η é o índice de refração do meio. As quantidades $\langle ^{2S+1}L_J \| U^{(\lambda)} \| ^{2S'+1}L'_{J'} \rangle$ e $\langle ^{2S+1}L_J \| L + 2S \| ^{2S'+1}L'_{J'} \rangle$ são os elementos de matriz reduzidos dos operadores de dipolo-elétrico e dipolo-magnético, respectivamente. Os valores dos elementos de matriz para os íons lantanídeos trivalentes podem ser encontrados na literatura [25].

No caso do íon Eu^{3+} , em que as principais transições são aquelas a partir do estado emissor 5D_0 para os estados $^7F_{1,2,4}$ e 6, pode-se fazer uso de algumas particularidades. Como já mencionado, somente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida apenas pelo mecanismo de dipolo-magnético. Isso significa que o primeiro termo na equação Eq. 5.6 é nulo. Por outro lado, apenas o primeiro termo é diferente de zero quando as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ ou 6 são consideradas. Com base nesse aspecto teórico, o coeficiente A_{01} associado à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é quase insensível ao ambiente químico e seu valor é aproximadamente constante, $0,31 \times 10^{-11} \cdot \eta^3 \cdot \sigma^3$. Desta maneira, os coeficientes de emissão espontânea das transições que apresentam caráter de dipolo-elétrico puro (transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ ou 6) podem ser determinados tomando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência interna [19]. Como essas transições são oriundas do mesmo nível emissor, a dependência das intensidades com a população deste nível é a mesma, ou seja, $N = (I_{0J} / \hbar\omega_{0J} A_{0J}) = (I_{01} / \hbar\omega_{01} A_{01})$. Rearranjando os

dois últimos fatores dessa igualdade, tem-se uma expressão mais geral para determinar os coeficientes A_{0J} :

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{B_{0J}}{B_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right) \quad (5.7)$$

Em que B_{01} e B_{0J} são as intensidades de luminescência integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2, 4$ e 6), cujas energias dos baricentros são ν_{01} e ν_{0J} , respectivamente. Com todos os valores de A_{0J} , podemos calcular o coeficiente de emissão espontânea total do nível emissor 5D_0 , para o caso do íon Eu^{3+} que é dado por:

$$A_{\text{rad}} = \sum_{J=1,2,4,6} A_{0J}.$$

De posse dos valores de A_{rad} , pode-se calcular a eficiência quântica do nível emissor 5D_0 (η) do íon Eu^{3+} , que é definida como a razão entre as contribuições radiativas (A_{rad}) e totais (radiativas e não-radiativas, $A_{\text{total}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$):

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (5.8)$$

É importante ressaltar que a taxa total de decaimento pode ser determinada diretamente a partir dos valores de tempo de vida.

Na determinação das taxas de emissão das transições do íon Eu^{3+} (Equação 5.7) nos compostos de coordenação, os valores dos índices de refração das amostras no estado sólido foram considerados como sendo iguais a 1,5. Essa aproximação tem sido empregada por vários pesquisadores [26-28], porque esse valor é muito próximo daqueles obtidos experimentalmente para esse tipo de material e, portanto, não deve causar grandes desvios nos valores dos parâmetros. Os valores das taxas associadas aos decaimentos radiativos e não-radiativos do íon Eu^{3+} nos compostos bis e tris-dicetonatos encontram-se apresentados na Tabela 5.4. Observa-se que os valores de A_{rad} encontram-se entre 700 e 1200 s^{-1} , sendo que os maiores valores são geralmente encontrados para os complexos tris-dicetonatos. As taxas associadas aos decaimentos não-radiativos, A_{nrad} , para os complexos com o ligante TTA mostram um comportamento semelhante. Consequentemente, ocorre uma diminuição da taxa total de decaimento do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} nesses complexos. Do ponto de vista molecular, esse resultado pode ser relacionado com dois fatores: i) A substituição de uma molécula de dicetonato por um íon nitrato pode tornar o ambiente químico mais rígido, diminuindo os processos não-radiativos e ii) Essa substituição de ligantes na primeira esfera

de coordenação do íon lantanídeo diminui a polarizabilidade ao redor do íon metálico, e, conseqüentemente, diminui a contribuição da transição hipersensível para a taxa radiativa, A_{rad} .

Por outro lado, os compostos do íon Eu^{3+} com o ligante DBM apresentam valores de A_{nrad} em ordem inversa, ou seja, à medida que os ligantes dicetonatos são substituídos, os valores de A_{nrad} aumentam significativamente. Esse resultado não reflete a rigidez estrutural promovida pelo ligante DBM, quando comparado com o ligante TTA. Por outro lado, os compostos de Eu^{3+} com o ligante DBM apresentam estados de transferência de carga Ligante-metal com energias próximas do nível emissor $^5\text{D}_0$ [29]. Embora o presente estudo não tenha investigado detalhadamente a natureza dos estados de TCLM nestes complexos, é conhecido da literatura que as energias desses estados são sensíveis às variações no número de coordenação e distância doador-centro metálico [30]. Assim, a variação nos valores de A_{nrad} nos complexos de DBM pode estar relacionada com a diminuição na energia do estado de TCLM que aumenta a supressão da luminescência do íon Eu^{3+} .

Os valores de eficiência quântica (η) apresentados na [Tabela 5.4](#) refletem o balanço entre os processos radiativos e não-radiativos nos complexos. De um modo geral, esses dados demonstram que a eficiência de luminescência dos compostos tris-dicetonatos são maiores do que aquelas dos bis-dicetonatos similares. No entanto, os fatores determinantes nos compostos com os ligantes TTA e DBM são diferentes. Com já discutido, nos compostos com o ligante TTA ocorre uma diminuição em ambos os valores de A_{rad} e A_{nrad} , porém a diminuição mais acentuada nos valores de A_{rad} torna a eficiência nos bis-TTA menores. Nos complexos com o ligante DBM, a variação de ambas as taxas radiativa e não-radiativa é no sentido de diminuir a eficiência nos complexos bis-dicetonatos, porém, o aumento significativo nos valores de A_{nrad} domina o comportamento observado.

Com base na [equação 5.6](#) e considerando as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4 \text{ ou } 6}$ de dipolo-elétrico, existe uma relação direta entre a taxa radiativa de cada transição e o elemento de matriz $\langle ^7\text{F}_J \| U^{(\lambda)} \| ^5\text{D}_0 \rangle$. Apesar do primeiro termo na [equação 5.6](#) envolver um somatório com valores de $\lambda = 2, 4$ e 6 , o único elemento de matriz diferente de zero é aquele em que $\lambda = J$. Então, a partir dos dados de A_{0J} determinados utilizando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ como referência, pode-se obter os valores experimentais dos parâmetros de intensidade $\Omega_{\lambda=2,4 \text{ e } 6}$.

No conceito de acoplamento dinâmico a polarizabilidade do ligante é incluída como um fator importante para a descrição da hipersensibilidade das transições intraconfiguracionais-4f dos íons lantanídeos. Consequentemente, o parâmetro Ω_2 pode ser visto como um indicador do grau de covalência da ligação ligante-metal [31-33]. Portanto, um grande valor do parâmetro Ω_2 é encontrado quando o ambiente químico do íon lantanídeo é altamente polarizável, mostrando que há um caráter covalente substancial. Neste contexto, três fatores são considerados relevantes para o aumento na intensidade das transições hipersensíveis: Um grande caráter básico do ligante, pequena distância de ligação metal-ligante e o número de ligantes (mais básico) doadores de carga.

A [Tabela 5.4](#) apresenta os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 dos complexos tris e bis-dicetonatos e do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$. Esses valores foram determinados a partir das taxas radiativas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ utilizando os dados de luminescência registrados à temperatura ambiente. É importante ressaltar que os valores do parâmetro Ω_6 não foram determinados porque os espectros não foram registrados até a região espectral que compreende a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (~ 840 nm). Além disso, essa transição geralmente exibe intensidade muito baixa. De acordo com os dados da [Tabela 5.4](#), os complexos tris-dicetonatos apresentam os maiores valores de Ω_2 , seguidos pelos complexos bis- e mono-dicetonatos, sugerindo que a polarizabilidade do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} nestes compostos seguem as ordens:



Ou seja, a substituição do ligante dicetonato pelo íon nitrato diminui a polarizabilidade da vizinhança em torno do íon Eu^{3+} . Os principais aspectos que podem contribuir para esse resultado são a maior distância de ligação $\text{Ln}^{3+}-\text{O}_{\text{NO}_3}$ ([Tabela 4.4](#)) e a menor polarização do íon NO_3^- , quando comparado com os ligantes dicetonatos.

Observa-se também que os valores de Ω_2 dos complexos com o ligante TPPO são maiores que aqueles com o ligante HMPA. Apesar de esses ligantes serem volumosos, o primeiro possui um menor ângulo de cone e, consequentemente, pode apresentar uma interação mais forte com o centro metálico. Por outro lado, o ligante HMPA possui três grupos $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ que confere um maior impedimento estérico na primeira esfera de coordenação do centro metálico, impedindo uma interação metal-ligante mais efetiva. Uma

análise comparativa entre os valores de Ω_2 dos complexos similares com os ligantes TTA e DBM também demonstram a importância desses efeitos estéreos sobre o ambiente químico do íon lantanídeos. Como pode ser observado (Tabela 5.4), os valores de Ω_2 dos complexos contendo o ligante TPPO são maiores quando o ligante dicetonato é o DBM. Já para os complexos contendo o ligante HMPA, os maiores valores de Ω_2 são encontrados nos complexos com o ligante TTA. Este comportamento reflete o forte impedimento estéreo que ocorre nos complexos com os ligantes DBM e HMPA, impedindo uma interação metal-ligante mais forte e, conseqüentemente, um ambiente químico mais polarizável.

Uma comparação entre os valores de Ω_2 nos complexos bis- e mono-dicetonatos (tabela 5.4) demonstram que estes são comparáveis àqueles encontrados para os complexos carboxilatos de Eu^{3+} [34].

Os valores do parâmetro R_{02} (tabela 5.4) foram determinados através da razão entre as intensidades de emissão integradas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($R_{02} = B(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0)/B(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$). Essa razão é uma medida de quanto o estado $^7\text{F}_2$ encontra-se “misturado” com o estado $^7\text{F}_0$ devido a mistura dos J’s. De outra forma, é uma medida de quanto a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ “empresta” intensidade para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. De um modo geral, os valores de R_{02} são maiores para os complexos com o ligante DBM, indicando que nesses sistemas ocorre uma misturas significativa dos J’s.

Tabela 5.4 – Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$, coeficientes de emissão, tempos de vida, razões R_{02} entre as intensidades da bandas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,2}$ e eficiências quânticas dos complexos com o íon Eu^{3+} .

Complexos	Ω_2	Ω_4	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{Total}} (\text{s}^{-1})$	R_{02}	$\eta(\%)$
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]^*$	41,5	9,9	1444	560	2004	0,0015	72,0
$[\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2]$	21,8	5,5	780	446	1225	0,0016	63,0
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2]$	37,3	8,1	1264	530	1794	0,0048	70,5
$[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{HMPA})_2\text{NO}_3]$	33,7	6,2	1146	254	1400	0,0062	81,9
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$	89,0	5,0	2820	529	3349	0,0092	84,2
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2\text{NO}_3]$	32,9	4,7	1089	701	1790	0,0160	60,8
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$	24,1	5,2	856	1053	1909	0,0068	44,8
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HMPA})_2\text{NO}_3]$	18,3	7,7	708	6707	7415	0,0038	9,50
$[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{HMPA})_2\text{NO}_3]$	15,2	4,3	564	4201	4765	0,0260	11,8

*Ref [22]

5.5 Luminescência dos compostos do íon Tb^{3+}

O íon Tb^{3+} possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^8$ sua estrutura de níveis de energia contém os mesmos termos espectroscópicos encontrados para o íon Eu^{3+} (figura 5.12). Porém, considerando o acoplamento spin-órbita, em que cada termo se desdobra em $^{2S+1}L_J$ componentes, a ordem de energia dos níveis é inversa àquela apresentada pelo íon európio [11]. Logo, o termo 7F é desdobrado nos níveis $^7F_{J(=6,5,4,3,2,1 \text{ e } 0)}$, com nível 7F_6 sendo o nível de menor energia(fundamental) [12,17].

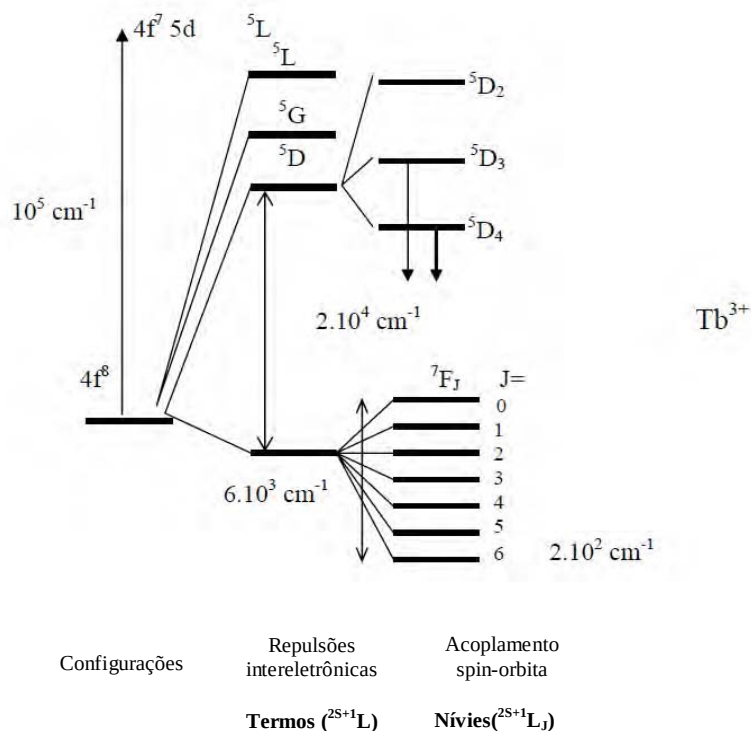


Figura 5.15 Estrutura de níveis de energia do íon Tb^{3+} em diferentes interações.

As principais transições eletrônicas esperadas nos espectros de emissão do íon Tb^{3+} são aquelas oriundas dos níveis emissores 5D_2 , 5D_3 e 5D_4 para os níveis 7F_J (figura 5.12). A grande diferença de energia entre o nível emissor 5D_4 e o nível 7F_0 ($\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$) minimiza os processos de decaimento não radiativos. Logo, os espectros de emissão dos compostos com o íon Tb^{3+} exibem principalmente as bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J= 0-6)$. Geralmente, a banda mais intensa é aquela localizada em aproximadamente 545 nm, devido à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, conferindo aos compostos uma luminescência de cor verde [35].

Apesar da similaridade na estrutura de níveis de energia entre os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , uma análise detalhada das transições intraconfiguracionais- $4f^8$ nos compostos com o íon Tb^{3+} torna-se complicada, considerando que a emissão pode envolver qualquer uma das componentes do principal nível emissor $^5\text{D}_4$. Vale ressaltar que na presença de um campo ligante esse nível pode se desdobrar em até $(2J+1 = 9)$ componentes com valores de energia muito próximos, contribuindo para o alargamento das bandas de emissão associadas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ [36]. Neste contexto, os dados de luminescência dos compostos de Tb^{3+} fornecem poucas informações sobre o ambiente químico do íon lantanídeo. Ou seja, diferentemente do íon Eu^{3+} , o íon Tb^{3+} não apresenta um bom caráter de sonda luminescente.

Por outro lado, o íon Tb^{3+} apresenta algumas vantagens nas propriedades luminescentes em relação ao íon Eu^{3+} . Primeiramente, os processos de supressão de luminescência do íon Tb^{3+} pelos osciladores (O-H) são menos eficientes que aqueles no íon Eu^{3+} [37]. Consequentemente, a emissão do íon Tb^{3+} em meio aquoso é geralmente mais intensa, e esse íon é comumente utilizado para investigar a interação metal-ligante através de medidas de luminescência. Segundo Camargo e colaboradores [38], os compostos contendo o íon Tb^{3+} com ligantes orgânicos não apresentam estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) com energias baixa. Neste caso, quando o ligante atua como boa antena, os compostos do íon Tb^{3+} exibem intensa luminescência verde.

Do ponto de vista do efeito antena, algumas diferenças são também observadas entre os compostos do íon Tb^{3+} e Eu^{3+} . Os principais níveis receptores de energia do íon Eu^{3+} $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ encontram-se em aproximadamente 19027 e 17293 cm^{-1} , respectivamente. Observa-se que um grande número de ligantes orgânicos possui estados tripleto excitados com energias superiores a estes valores. Portanto, esses ligantes podem atuar como bons sensibilizadores de luminescência para o íon Eu^{3+} . Contrariamente, o número de ligantes capazes de atuar como boas antenas para o íon Tb^{3+} torna-se bastante reduzido, porque os principais níveis receptores de energia $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$ no processo de transferência de energia intramolecular ligante-metal, possuem energias altas, em aproximadamente 26360 e 20568 cm^{-1} , respectivamente [36]. Então, ligantes que são boas antenas para o íon Eu^{3+} não necessariamente são bons sensibilizadores de luminescência para o íon Tb^{3+} . Esse tem sido o principal motivo pelo qual as propriedades espectroscópicas de compostos contendo o íon Tb^{3+} com alguns ligantes β -dicetonatos não tem sido investigadas até o momento. Por exemplo, não temos conhecimento de trabalhos reportando as propriedades luminescentes de compostos de Tb^{3+} com o ligante TTA.

Apesar dos estados de energia tripleto de alguns ligantes em muitos compostos estarem localizados abaixo do nível emissor do íon Tb^{3+} , a diferença de energia entre esses estados é muito pequena. Assim, as interações ligante-metal podem tornar-se importantes nas propriedades espectroscópicas de compostos com esse íon lantanídeo. O estudo dos compostos apresentando estrutura de níveis de energia com essas características constitui um dos principais objetivos deste trabalho.

5.5.1 Espectros de excitação dos complexos de Tb^{3+}

Os espectros de excitação dos íons Tb^{3+} com os ligantes TTA e DBM foram registrados no intervalo de 250 a 590 nm, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~ 545 nm). Os espectros de excitação dos complexos de Tb^{3+} (Figura 5.13 e 5.14) exibem bandas largas na faixa de 250 à 420 nm com máximos em 350 e 400 nm, atribuídas à transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ e $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ dos β -dicetonatos, respectivamente. Algumas bandas finas na faixa espectral de 350 a 500 nm, atribuídas às transições intraconfiguracionais- $4f^8$, são também observadas: $\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (339 nm), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$ (350 nm), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ (369 nm), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ (376 nm), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (380 nm) e $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (488 nm).

Uma análise das intensidades relativas das bandas nos espectros de excitação revela que as bandas largas atribuídas aos ligantes tornam-se mais intensas nos compostos bis- e mono-dicetonatos. Este resultado mostra que os ligantes TTA e DBM podem atuar como bons sensibilizadores de luminescência do íon Tb^{3+} quando os compostos são obtidos com um menor número de ligantes dicetonatos coordenados ao íon lantanídeo.

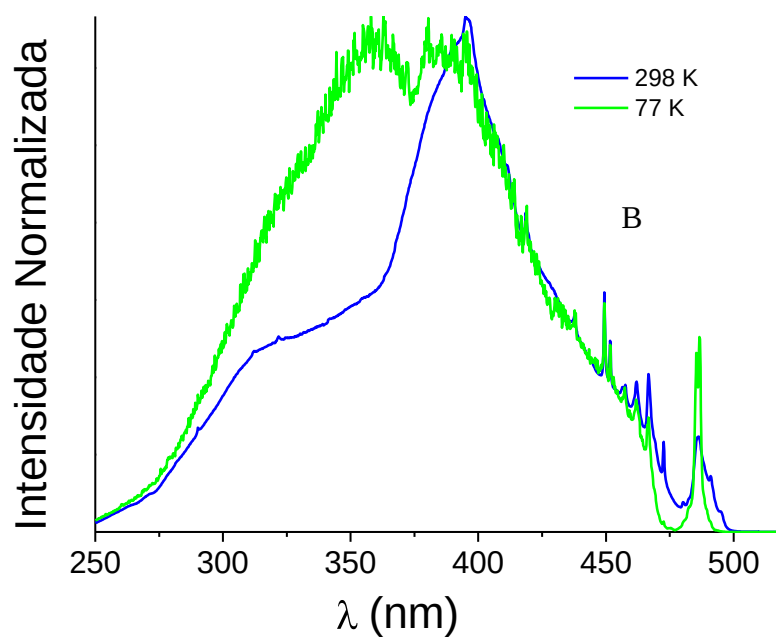
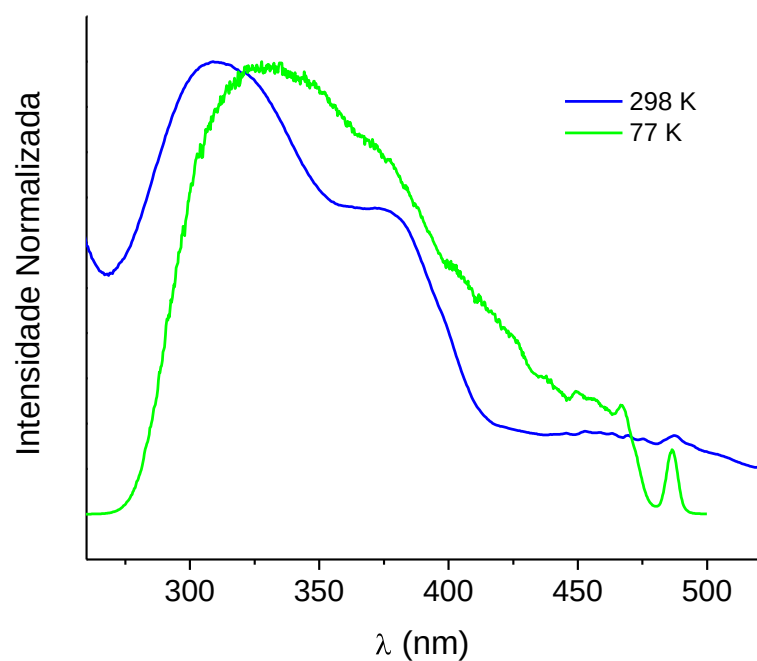


Figura 5.16 – Espectros de excitação dos complexos A) $\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, B) $\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$, registrados a 77 K e 298 K no intervalo de 230 a 520 nm.

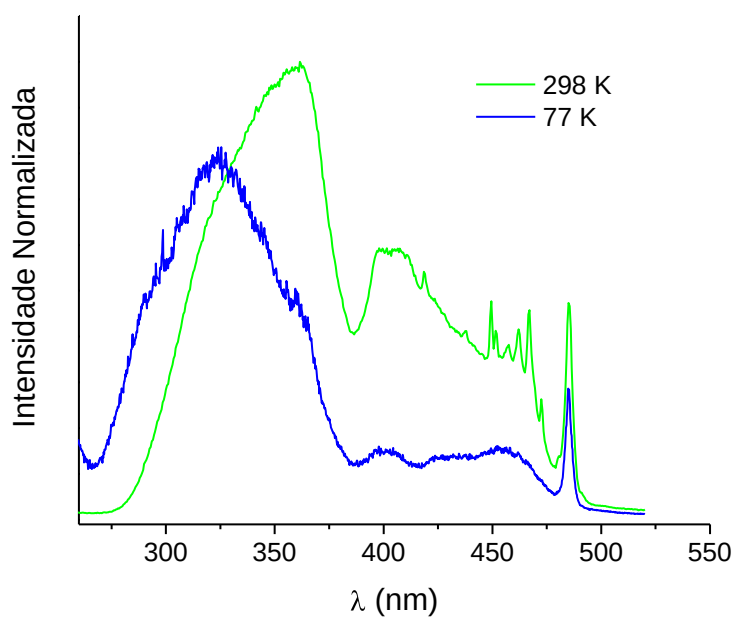
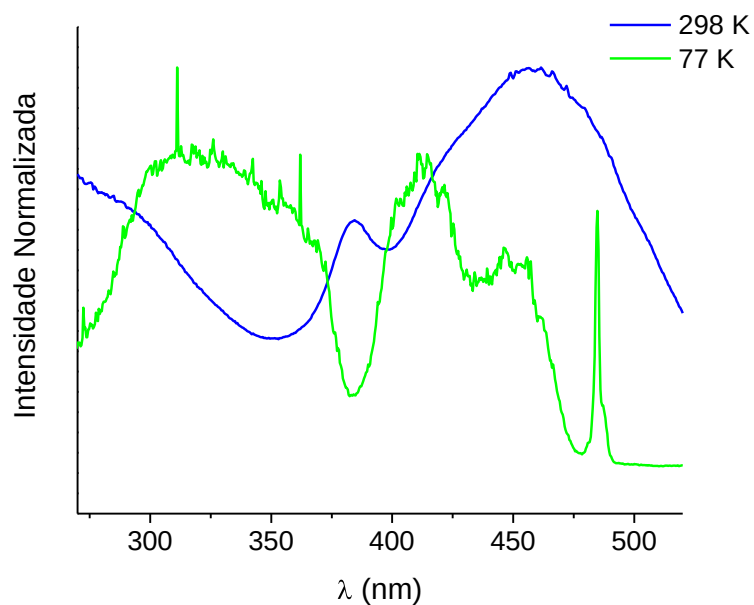


Figura 5.17 – Espectros de excitação dos complexos, A) $\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$ e B) $\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ registrados a 77 K e 298 K no intervalo de 230 a 520 nm.

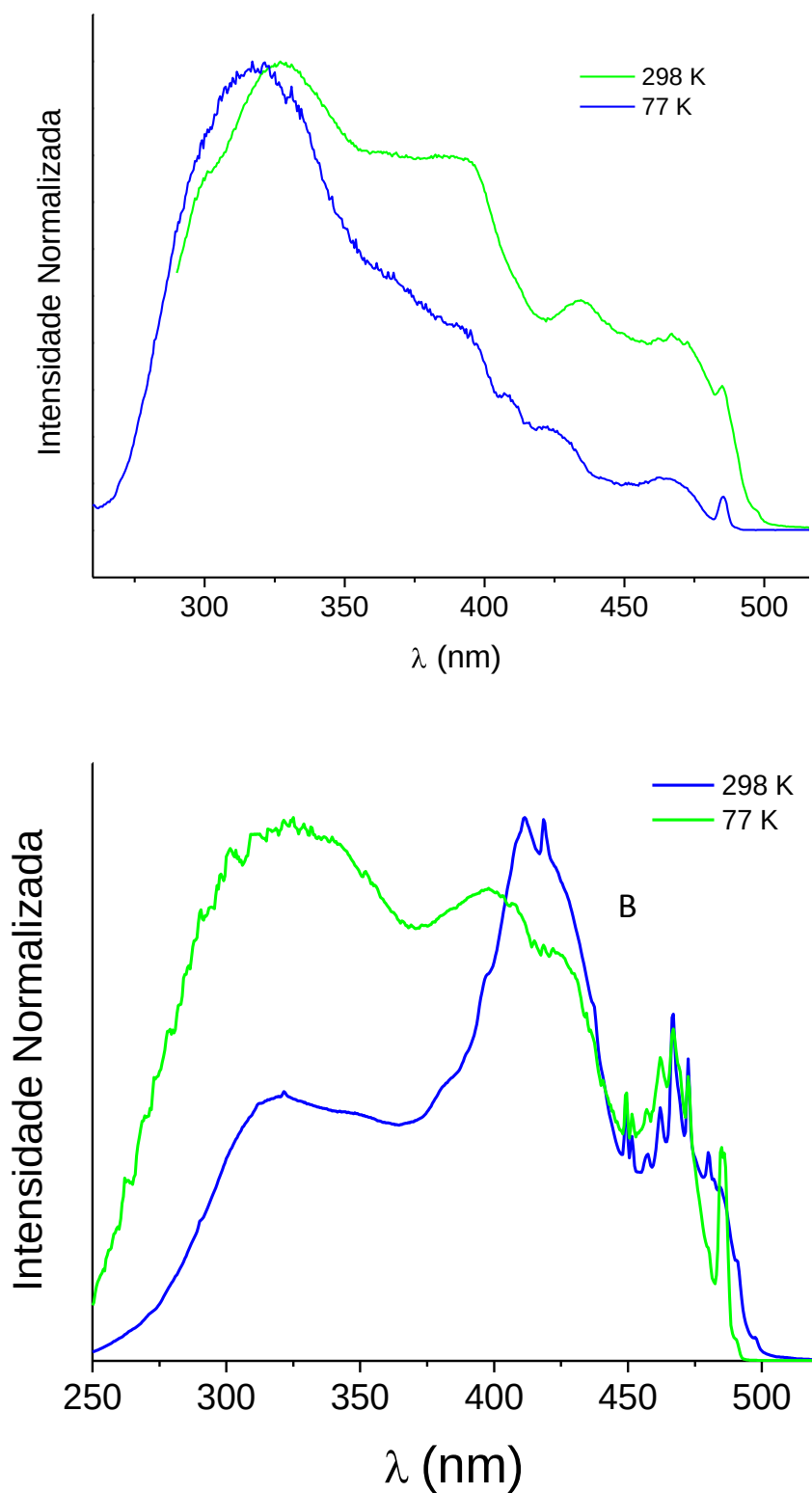


Figura 5.18 – Espectros dos complexos A) $\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, e B) $\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ registrados a 77 K e 298 K no intervalo de 230 a 520 nm.

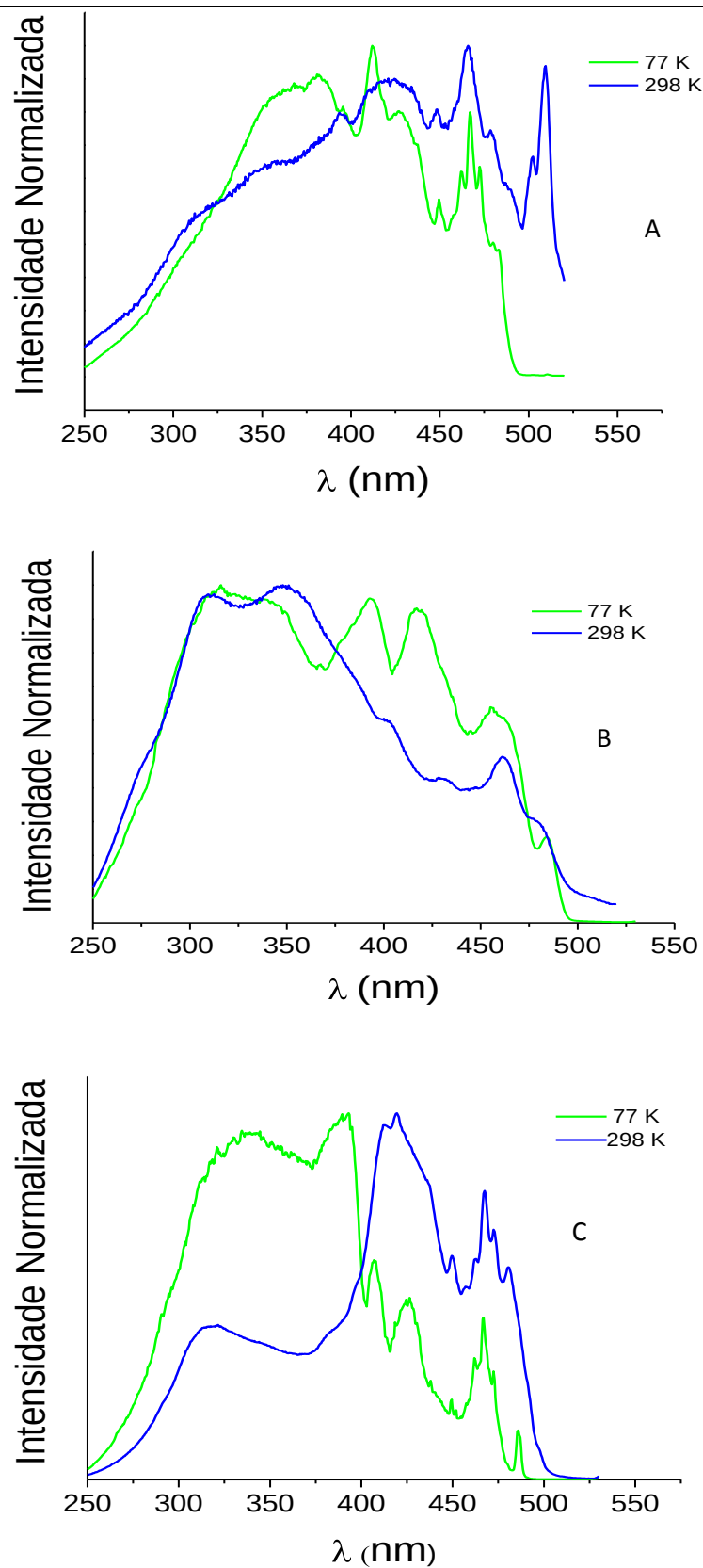


Figura 5.19 Espectros dos complexos A) $\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})$, B) $\text{Tb}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ e C) $\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$ registrados a 77 K e 298 K no intervalo de 250 a 550 nm

5.5.2 Espectros de emissão dos complexos de Tb³⁺

Os espectros de emissão dos complexos do íon Tb³⁺ com os ligantes TTA e DBM ilustrados nas Figuras 5.16 e 5.17 foram registrados no intervalo de 560 a 720 nm, a 77 K, com excitação monitorada em 350 nm. Nestes espectros são observadas as bandas finas características das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{J(J=6,5,4,3,2,1 \text{ e } 0)}$ do íon Tb³⁺.

As Figuras 5.16 e 5.17 ilustram os espectros de emissão dos complexos tris-dicetonatos contendo os ligantes dicetonatos TTA e DBM com os ligantes neutros TPPO e HMPA. Esses espectros apresentam uma banda larga na região espectral de 450 a 690 nm atribuída à fosforescência dos ligantes. Nos espectros dos complexos tris-DBM (Figura 5.17) essa banda torna-se tão intensa quanto àquelas associadas à transição intraconfiguracional $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb³⁺. Esses dados demonstram que a transferência de energia intramolecular β -dicetonato-íon Tb³⁺ não é muito eficiente. Isto ocorre porque nestes compostos as energias dos estados tripleto dos ligantes encontram-se aproximadamente 20850 cm⁻¹ próximo do nível emissor 5D_4 . Apesar de nestes casos haver a possibilidade de transferência de energia assistida termicamente, os processos de retro-transferência de energia são muito eficientes. Consequentemente, o efeito líquido do balanço entre esses dois processos (transferência e retro-transferência) é uma pequena população do nível emissor 5D_4 . É importante ressaltar que esse resultado está concordante com os presentes na literatura [36]. É importante ressaltar que os espectros dos compostos tris-dicetonatos apresentam intensidade de luminescência significativa somente em baixa temperatura (77 K), provavelmente devido à redução térmica no processo de desativação.

Ao contrário do que é observado para os compostos de fórmulas [Tb(TTA)₃L₂] e [Tb(DBM)₃L], onde L = TPPO e HMPA, os complexos bis- e mono-dicetonatos exibem propriedades luminescentes anômalas, considerando que os ligantes que podem atuar como antena são os mesmos que aqueles nos tris-dicetonatos. Por exemplo, quando excitado com radiação UV (~370 nm) o complexo [Tb(TTA)₂(TPPO)₂NO₃] exibe luminescência visualmente comparável àquela apresentada pelo complexo com o ligante ACAC (Figura 5.15), que é conhecido como um dos compostos de coordenação de Tb³⁺ que exibe maior intensidade de luminescência. Esse dado evidencia que a remoção de um ligante TTA potencializa o efeito antena, sensibilizando a luminescência para o íon Tb³⁺.



Figuras 5.20 Imagem dos complexos (A) $\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ e (B) $\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$ sob radiação UV

Comparando-se os espectros dos complexos bis- e mono-dicetonatos, observa-se que estes não mostram a banda referente à fosforescência dos ligantes dicetonatos, ou exibem esta banda com intensidade muito baixa, sugerindo que a transferência de energia intramolecular ligante-metal nos complexos bis-dicetonatos é mais eficiente em comparação com o tris-dicetonatos. De acordo com os dados das energias dos estados excitados dos ligantes dicetonatos nos compostos estudados ([Tabela 5.1](#)), o comportamento observado reflete o aumento nas energias dos estados tripleto dos ligantes. Outro indicativo de que as posições dos estados tripleto dos ligantes é o principal fator que governa a transferência de energia e, consequentemente, a intensidade de luminescência nos compostos com o íon Tb^{3+} , é a maior intensidade da banda de fosforescência nos espectros dos compostos com o ligante HMPA em comparação com os compostos contendo o ligante TPPO.

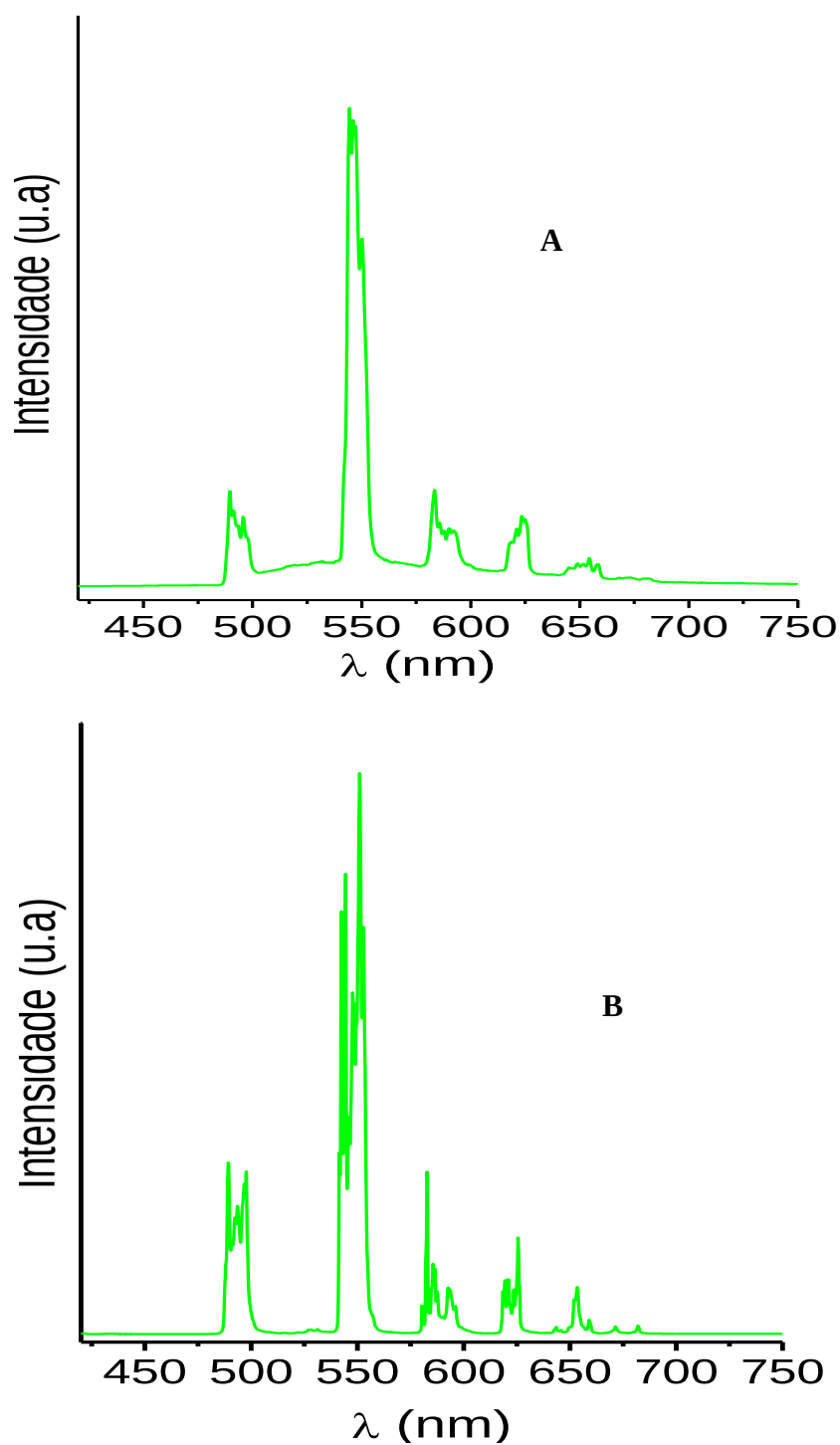


Figura 5.21: Espectros de emissão do complexo A) $\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e B) $\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$, no intervalo de 450 a 720 nm, registrados a 77 K.

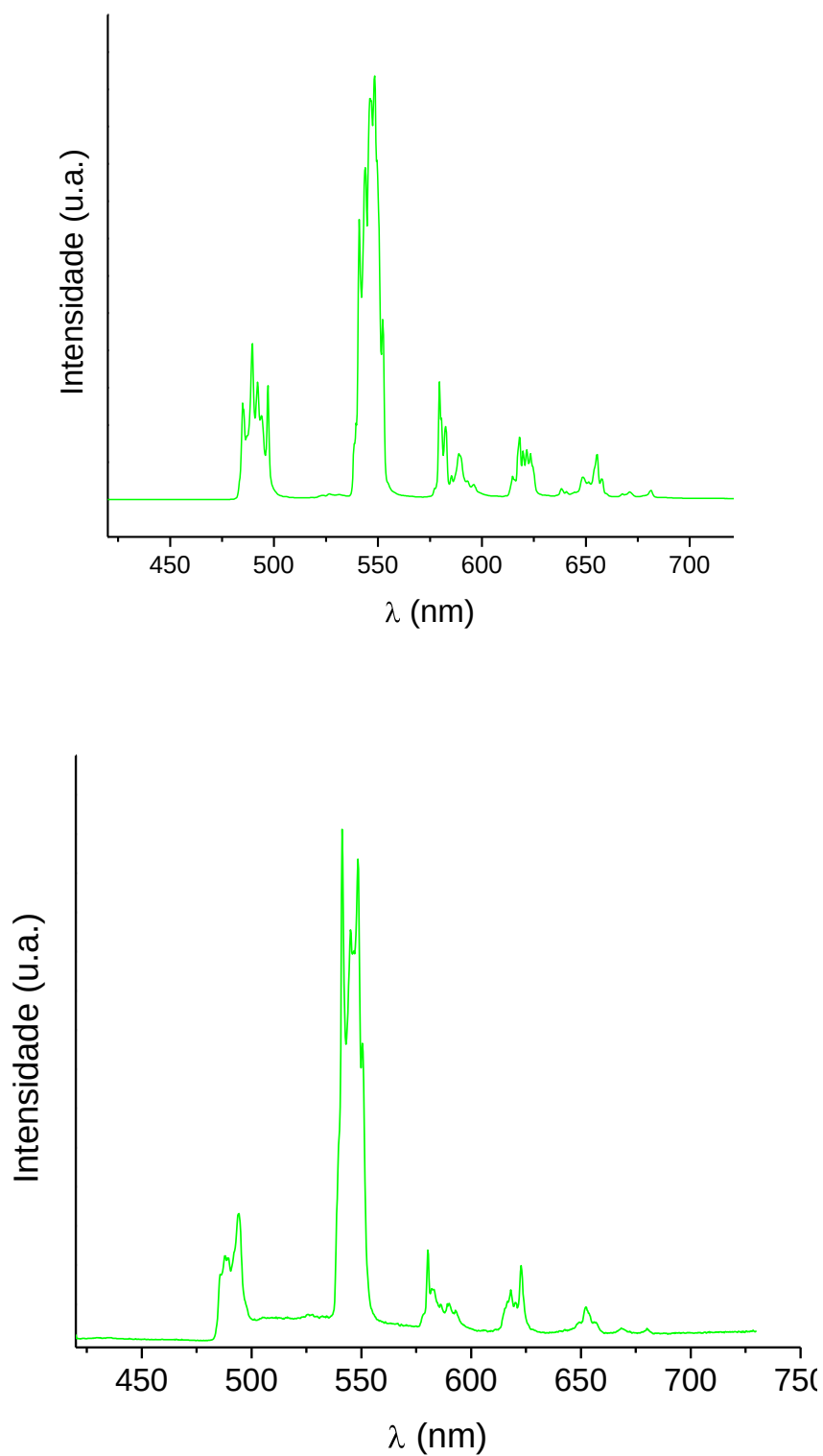


Figura 5.22: Espectros de emissão do complexo A) $\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$ e B) $\text{Tb}(\text{TTA})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ no intervalo de 450 a 720 nm, registrados a 77 K.

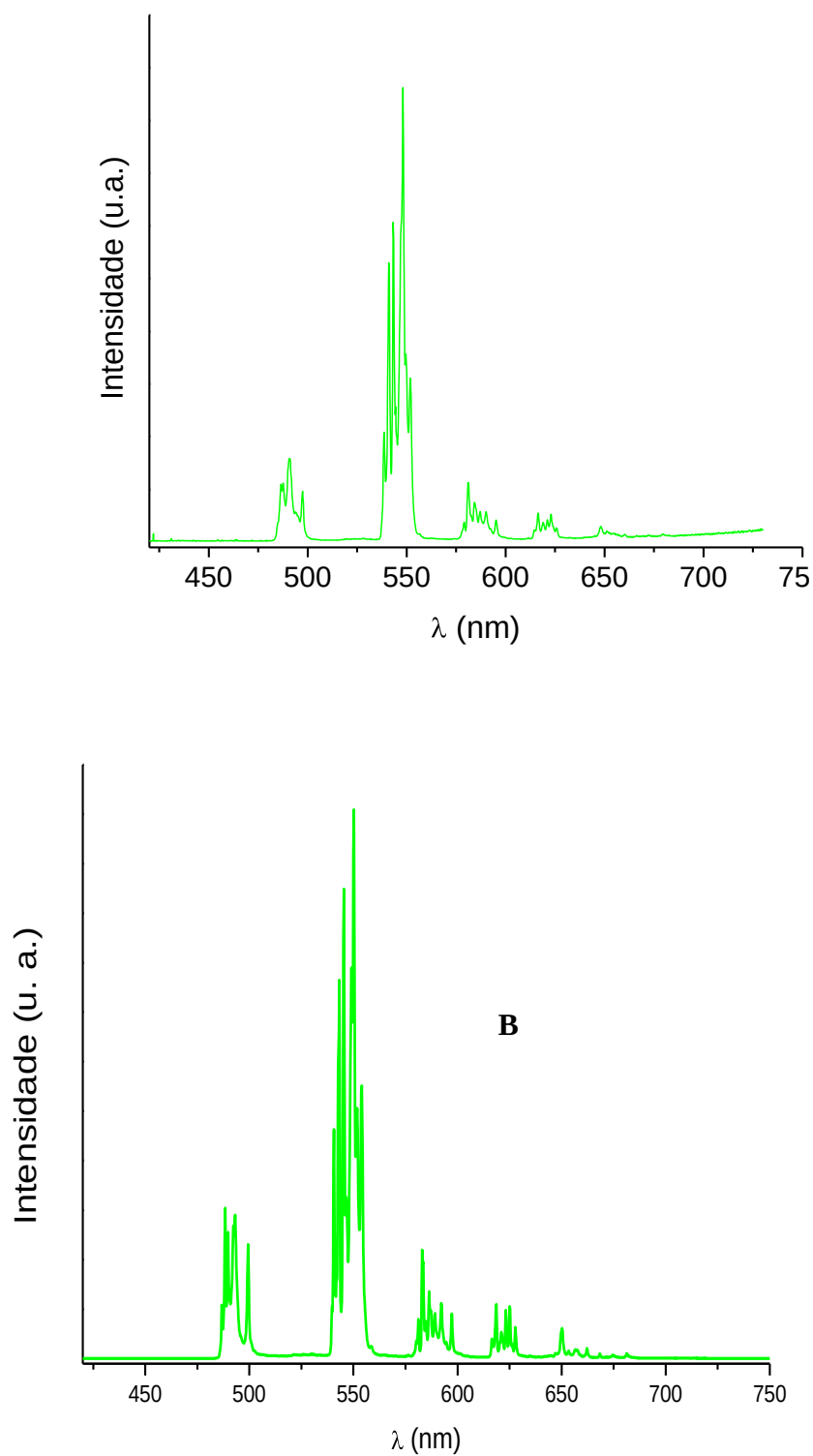


Figura 5.23: Espectros de emissão do complexo A) $\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ e B) $\text{Tb}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{TPPO})_2$ no intervalo de 450 a 720 nm, registrados a 77 K.

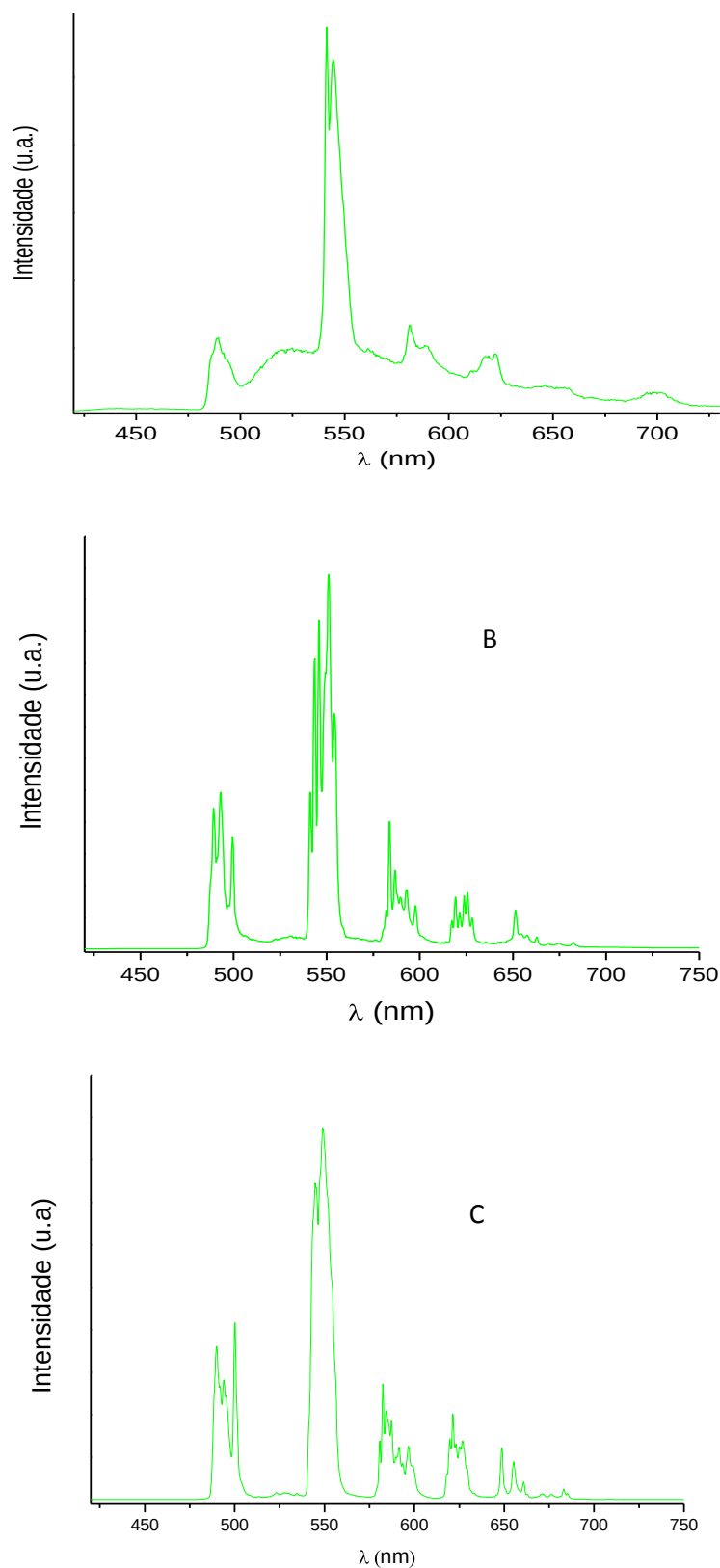


Figura 5.24: Espectros de emissão dos complexos A) $\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})$ e B) $\text{Tb}(\text{DBM})_2\text{NO}_3(\text{HMPA})_2$ e C) $\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2$ no intervalo de 450 a 720 nm, registrados a 77 K.

A partir dos dados de luminescência dos compostos tris-, bis- e mono-dicetonado dos compostos contendo os íons Gd^{3+} (Seção 5.1) e Tb^{3+} discutidos acima, pode-se propor o seguinte mecanismo para o processo de luminescência:

- a) Absorção de energia envolvendo as transições intraligantes $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$, promovendo a excitação dos ligantes dicetonatos. Quando a excitação ocorre via transição $S_0 \rightarrow S_2$, o processo de conversão interna promove a excitação do estado singlete S_1 ;
- b) Cruzamento intersistema do estado singlete S_1 para o estado excitado tripleto (T);
- c) Transferência de energia Ligante-íon Tb^{3+} a partir do primeiro estado excitado T para o nível emissor $^5\text{D}_4$. Essa etapa é altamente dependente da diferença de energia entre o estado doador (T) e receptor ($^5\text{D}_4$);
- d) Emissão do íon Tb^{3+} excitado envolvendo as transições intraconfiguracionais- $4f^8$ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{J(J=6,5,4,3,2,1 \text{ e } 0)}$.

Além dos processos apresentados nesse mecanismo, outros podem atuar na excitação do íon lantanídeo. Por exemplo, o íon lantanídeo pode ser excitado através da doação de energia a partir dos estados singlete S_2 e S_1 . No entanto, os dados experimentais demonstram que o mecanismo operante envolve o estado tripleto como principal doador de energia para o centro metálico. Ou seja, o mecanismo de transferência de energia intramolecular nos compostos de Tb^{3+} com os ligantes TTA e DBM é similar aquele proposto para os complexos contendo o íon Eu^{3+} . Alguns prováveis processos na transferência de energia intramolecular (TTA e DBM)-íon Tb^{3+} encontram-se ilustrados na [figura 5.18](#).

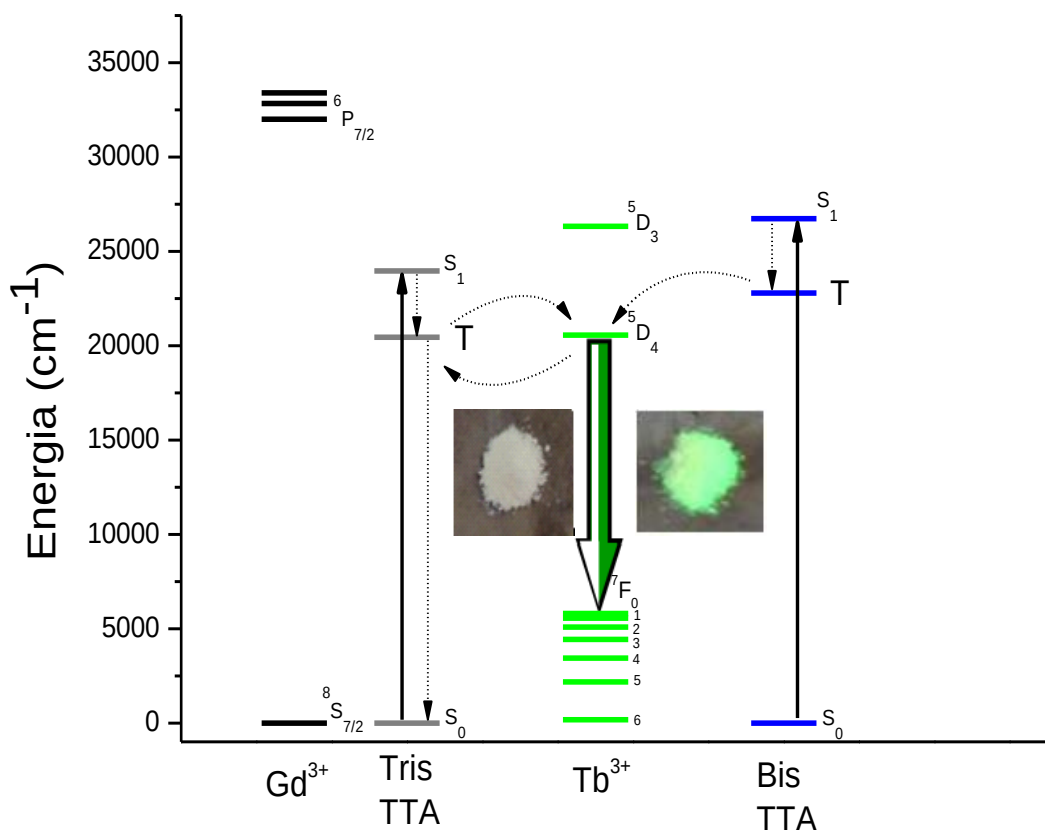


Figura 5.25 Processos de transferencia de energia intramolecular β -dicetonato- Tb^{3+}

As imagens inseridas na [figura 5.25](#) demonstram a luminescência verde do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, enquanto que o complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ não apresenta luminescência com intensidade suficiente para ser observada à temperatura ambiente sem a ajuda de instrumentos.

Como discutido para os dados de luminescência dos compostos com o íon Gd^{3+} os resultados obtidos podem estar relacionados com as modificações estruturais dos ligantes dicetonatos na primeira esfera de coordenação do íon Ln^{3+} . Apesar das posições dos níveis de energia dos íons lantanídeos serem praticamente insensíveis às perturbações do campo ligante, devido à fraca interação entre os orbitais 4f e os orbitais dos ligantes, as energias dos estados excitados de ligantes orgânicos podem variar significativamente, dependendo do seu modo de coordenação ao centro metálico (monodentado, bidentado, etc.), distância de ligação metal-átomo doador, conformações de grupos substituintes e anéis quelantes, entre outros fatores. Muitos destes fatores são largamente dependentes dos impedimentos estéreos provocados pelos ligantes coordenados ao íon Ln^{3+} .

Pode-se fazer uma correlação entre os dados estruturais obtidos por difração de raios-X e o aumento da energia do estado tripleto do ligante TTA nos complexos $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$. Os dados estruturais indicam que as distâncias de ligação $\text{Tb}^{3+}\text{-O}(\text{dicetonato})$ nos compostos bis-dicetonato são significativamente diferentes daquelas apresentada nos tris-dicetonatos. Enquanto que no tris-dicetonato as distâncias de ligação $\text{Tb}^{3+}\text{-O}$ são diferentes, ou seja, possuem grande discrepância, nos bis-dicetonatos os átomos de oxigênio do anel quelante do ligante TTA coordenam-se de forma simétrica ao centro metálico, apresentando praticamente a mesma distância de ligação $\text{Tb}^{3+}\text{-O}(\text{dicetonato})$. Este modo de coordenação pode promover um deslocamento da densidade eletrônica para as regiões próximas aos átomos de oxigênio, diminuindo a deslocalização eletrônica no anel quelante. Essa pode ser a explicação para o aumento na energia do estado tripleto no complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$. Assim, esse estado excitado do ligante alcança uma posição favorável ao processo de transferência de energia intramolecular TTA-íon Tb^{3+} , aumentando as taxas de transferência e minimizando os processos de retro-transferência de energia.

Apesar do presente trabalho não apresentar dados estruturais de outros compostos bis-dicetonatos, espera-se que a diminuição dos impedimentos estéreos promova efeitos semelhantes nas energias dos estados excitados dos ligantes dicetonatos, considerando que os dados espectroscópico evidenciam esse comportamento.

Vale frisar que uma análise quantitativa das propriedades luminescentes dos compostos contendo o íon Tb^{3+} é muito complicado devido as características das transições envolvidas. Neste contexto, o presente trabalho não apresenta os valores de eficiência quântica de emissão e parâmetros de intensidade Ω_λ experimentais deste íon nos complexos tris, bis- e mono-dicetonatos sintetizados.

No entanto, com o intuito de obter informações quantitativas a respeito da luminescência do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, foi determinado o rendimento quântico experimental (qx) de luminescência através do método desenvolvido por Bril e colaboradores [39,40] em laboratórios de pesquisa da philips. O rendimento quântico de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ obtido foi igual a 38,5% ($\pm 10\%$). Esse valor de rendimento quântico pode ser considerado alto em se tratando de complexos de Tb^{3+} com ligantes dicetonatos.

O rendimento quântico de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ não foi determinada devido a sua intensidade de luminescência muito fraca à temperatura ambiente. Estes dados são concordantes com as informações obtidas a partir dos espectros de emissão dos compostos de Tb^{3+} , sugerindo um aumento considerável da intensidade de luminescência para o Tb^{3+} bis-complexos de TTA em comparação com os tris-complexos de TTA. Além disso, esse resultado demonstra que a intensidade de luminescência nos complexos estudados não é diretamente proporcional ao número de ligantes doadores de energia, mas sim com a posição do estado tripleto.

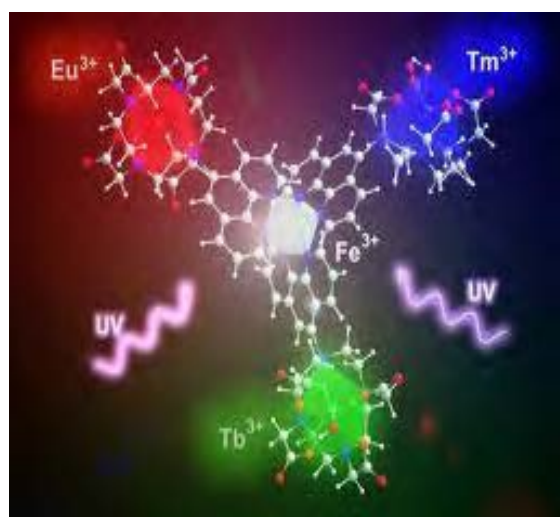
5.6 Referências

- [1] Bunzli, J-C.G.; Piguet, C.; *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048, (2005).
- [2] Sato, S.; Wada, M.; *Bul. Chem. Soc. Japan.* **43**, 1955, (1970).
- [3] Xu, H.; Huang, W.; *J. Photochem. Photobiol. A :Chem.* **217**, 213, (2011).
- [4] Gonçalves, S. F. R.; Malta, O. L.; *Spectrochim. Acta Part A.* **54**, 1593, (1998).
- [5] Hui, Y.; Feng, W.; Wei, T.; Lu, X.; Song, J.; Zhao, S.; Wong, W-K.; Jones, R. A.; *Inorg. Chem. Commun.* **14**, 200, (2011).
- [6] Brito, H. F.; Liu, G. K.; *J. Chem. Phys.* **112**, 4334, (2000).
- [7] de Sa, G.F.; Malta, O.L.; Donega, C.D.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa -Cruz, P.A.; Silva, E.F.; *Coord. Chem. Rev.* **196**, 165, (2000).
- [8] Araújo, A. A. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Matos, J. R.; Teotonio, E. E. S.; Storpirtis, Silvia.; Izumi, C. M. S.; *J. of Inorg. Biochem.* **88**, 87 (2002).
- [9] Teotonio, E. E. S.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Trindade, A. C.; Najjar, R.; Strek, Wieslaw.; *Inorg. Chim. Acta.* **357**, 451, (2004).
- [10] Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I.; *J. Phys. Chem.* **89**, 5649, (1985).
- [11] Cowan, R.D.; “*The Theory of Atomic Structure and Spectra*”, University of California Press, Los Angeles, (1981).
- [12] Figgis, B. N.; “*Introduction to ligand fields*”. John Wiley, New York, 1961.
- [13] Subramanian, N.; Oliveira, S. F.; *Quím. Nova.* **20**, 313, (1997).
- [14] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio E. E. S.; “ *Luminescence phenomena involving metal enolates*” in *The Chemistry of Metal Enolatos*, John Willey & Sons Ltd. 2009.
- [15] Bizeto, M. A.; Constantino, V. R. L.; Brito, H. F.; *J. Alloys and Comp.* **311** ,159, (2000).
- [16] Lewis, D. J.; Glover, P. B.; Solomons, M. C.; Pikramenou, Z.; *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1033, (2011).
- [17] Bemquerer, M. P.; Bloch Jr, C.; Brito, H. F.; Teotonio, E. E. S.; Miranda, M. T. M.; *J. Inorg. Biochem.* **91**, 363, (2002).
- [18] Ferreira, RAS.; Nobre, SS.; Granadeiro, CM.; Nogueira, H. I. S.; Carlos, L. D.; Malta, O. L.; *J. Luminescence.* **121**, 561, (2006).
- [19] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Menezes, J. F. S.; *J. Alloys Comp.* **303–304** , 336, (2000).
- [20] Kirby, A. F. and Richardson, F. S. *J. Phys. Chem.* **87**, 2544, (1983).
- [21] Fosberg, J.H.; *Coord. Chem. Rev.* **10**, 195, (1973).

- [22] Teotonio, E. E. S.; Gerson, M. F.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; de Sa', G. F.; Felinto, M. C. F.C.; Santos, R. H. A.; *J. Luminescence*. **128**, 190, (2008).
- [23] Lakowicz, J.R.; "*Principles of Fluorescence Spectroscopy*", Plenum Press, New York (1983)
- [24] Yardley, J.T. "*Introduction to molecular energy transfer*", Cap 7, Academic Press, New York (1980).
- [25] Carnall, W.T.; Crosswithe, H.; Crosswithe, H.M.; "*Energy Level Structure and transition probabilities of the Trivalent Lanthanide in LaF3*", Argone National Lab. Argonne Illinois, 4493 (1977).
- [26] Elisseeva, S. V.; Pleshkov, D. N., Lyssenko, K. A., Lepnev, L. S.; Bunzli, J-C. G.; Kuzmina, N. P.; *Inorg. Chem.* **49**, 9300, (2010).
- [27] Verwei, J. W. M.; Blasse, G.; *Chem. Mater.* **2**,458 (1990).
- [28] Aebischer, A.; Gumy, F.; Bunzli, J. C-G. *Phys. Chem. Chemical Phys.* **11**, 1346, (2009).
- [29] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; de Sá, G. F.; *J. Chem. Phys.* **122**, 054129, (2005).
- [30] Lever, A. B. P.; *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Cap.2 Elsevier, New York, 1984.
- [31] Reisfeld, R.; Jorgensen, J. K.; "*Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*", Gschneidner, K.A., Eyring, L., Eds., North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, (1987) cap. 9.
- [32] Martins, R. F.; Neri, C. R.; Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A.; Oliveira, K. T.; *Quim. Nova.* **33**, 2118, (2010).
- [33] Rodrigues, M. O.; Costa Jr, N. B.; Simone, C. A.; Araújo, A. A. S.; Brito-Silva, A. M.; Almeida Paz, F. A.; Mesquita, M. E.; Junior, S. A. Freire, R. O.; *J. Phys. Chem. B.* **112**, 4204, (2008).
- [34] Souza, E. R.; Silva, I. G. N.; Teotonio, E. E. S.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; *J. Luminescence*. **130**, 283, (2010).
- [35] Parra, D. F.; Mucciolo, A.; Brito, H. F.; *Journ. Appl. Polym. Science.* **94**, 865, (2004).
- [36] Richardson, F. S.; *Chem. Rev.* **82**, 541, (1982)
- [37] Beeby, A.; Clarkson, I. M.; Dickins, R. S.; Faulkner, S.; Parker, D.; Royle, L.; de Sousa, A. S.; Williams, J. A. G.; Woods, M.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 493, (1999).
- [38] Camargo, M. A.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Fischer, F. L.; Terenzi, H.; Serra, O. A.; Santos, V. G.; Vaz, B. G.; Eberlin, M. N.; *Inorg. Chem.* **49**, 6013, (2010).
- [39] Brill, A.; Veenis, W.J.; *J. Res. Natl Bur. Stand.* **80A**, 401, (1976).
- [40] Brill, A.; Veenis, W.J.; *Philips J. Res.* **33**, 124, (1978).

CAPÍTULO 6

Conclusões e Perspectivas



6. Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

Este trabalho apresentou os dados espectroscópicos experimentais de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes ($\text{Ln}^{3+}=\text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+} e Tb^{3+}) com os ligantes fosfinóxidos TPPO e HMPA, que nos permitiu investigar as propriedades fotoluminescentes desses complexos.

Os dados de microanálise de CHN e titulação complexométrica mostrou que os complexos sintetizados apresentaram as fórmulas gerais $[\text{Ln}(\text{TTA})_3\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}]$, $[\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$, $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$, onde L é um ligante fosfinóxido e, refletem o efeito estérico exercido pelos grupos substituintes sobre os ânions β -dicetonatos.

Os dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho evidenciaram que os ligantes β -dicetonatos e fosfinóxidos coordenaram-se aos íons Ln^{3+} através dos átomos de oxigênio dos grupos carbonila e $\text{P}=\text{O}$, respectivamente. Os dados de condutividades molares evidenciaram que estes complexos comportam-se como não-elétrólitos em solução. A estrutura do complexo $[\text{Tb}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ resolvida pelo método de difração de raios-X, mostrou que este complexo cristaliza em um sistema triclinico, em um grupo espacial P_1 . A primeira esfera de coordenação em torno do íon Tb^{3+} é descrita como um dodecaedro distorcido com simetria D_{2d} , onde oito átomos de oxigênio encontram-se coordenados ao íon Tb^{3+} .

Os espectros de fosforescência dos íons Gd^{3+} nos fornecem informações a respeito dos estados tripleto (T) dos ligantes β -dicetonatos. A atribuição dos estados tripleto mostraram que os complexos bis-, e mono-dicetonatos apresentaram maiores energias do que os seus respectivos análogos tris-dicetonatos.

Os espectros de emissão dos íons Eu^{3+} exibiram bandas finas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$, dominadas pelas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~612 nm). Os desdobramentos destas transições, de um modo, geral, estão concordantes com um ambiente químico de baixa simetria em torno do íon Eu^{3+} .

Os complexos tris-dicetonatos de DBM e TTA apresentaram um maior valor de Ω_2 quando comparados aos seus respectivos bis- e mono-dicetonatos análogos, refletindo um ambiente químico mais polarizável em torno do íon Eu^{3+} nesses sistemas. Os grupos substituintes dos ligantes fosfinóxidos também desempenharam um papel fundamental na polarizabilidade dos do ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} , considerando-se que entre os complexos, os valores de Ω_2 são maiores nos complexos com o ligante TPPO do que aqueles com o ligante HMPA.

De um modo geral, os dados demonstram que a eficiência de luminescência (η) dos compostos tris-dicetonatos de Eu^{3+} são maiores do que aquelas dos bis-dicetonatos similares. No entanto, os fatores determinantes nos compostos com os ligantes TTA e DBM são diferentes. Nos complexos com o ligante TTA ocorre uma diminuição em ambos os valores de A_{rad} e A_{nrad} , porém com uma diminuição mais acentuada nos valores de A_{rad} tornando a eficiência nos bis-TTA menores, já nos complexos com o ligante DBM, a variação de ambas as taxas radiativa e não-radiativa é no sentido de diminuir a eficiência nos complexos bis-dicetonatos, porém, o aumento significativo nos valores de A_{nrad} domina o comportamento observado.

O efeito antena nos compostos contendo o íon Eu^{3+} mostrou ser bastante eficiente. Os compostos bis-dicetonatos de Tb^{3+} demonstraram propriedades anômalas quando comparados com os tris-dicetonatos devido ao aumento na energia dos estados tripleto dos ligantes e este aumento pode estar relacionado com as distâncias de ligação $\text{O}(\text{dicetonato})\text{-Ln}^{3+}$.

6.2 Perspectivas

As investigações das propriedades luminescentes dos tris-, bis- e mono- β -dicetonatos de íons lantanídeos contendo ligantes fosfinóxidos apresentadas neste trabalho podem ser consideradas como o início de uma série de estudos mais detalhados sobre essa classe de compostos. Neste contexto, as seguintes etapas podem ser sugeridas para dar continuidade a esta pesquisa:

- 1) Sintetizar novos compostos bis- e mono- β -dicetonatos com outros ligantes fosfinóxidos, no sentido de investigar a função desses ligantes na estabilidade e propriedades luminescentes desses compostos. Pretende-se também sintetizar compostos utilizando outros β -dicetonatos, tais como, ACAC, DPM, BTFA, NTA, etc.
- 2) Investigar a estabilidade dos complexos de lantanídeos em solução de diferentes solventes orgânicos. Esses estudos serão realizados através de medidas de parâmetros termodinâmicos, tais como: constante de equilíbrio (K_{eq}), entalpias de reação (ΔH_r) e das variações de entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG);
- 3) Realizar um estudo estrutural dos complexos bis- e mono- β -dicetonatos por difração de raios-X e comparar esses dados com aqueles encontrados na literatura para os tris-dicetonatos análogos;
- 4) Investigar a participação dos estados de Transferência de Carga Ligante-Metal no mecanismo de transferência de energia intramolecular ligante-metal;
- 5) Realizar estudos teóricos mais detalhados que possam fornecer informações sobre o efeito da coordenação dos ligantes dicetonatos sobre as posições de seus níveis de energia excitados;

- 6) Preparar dispositivos eletroluminescentes contendo os compostos bis- e mono- β -dicetonatos de Ln^{3+} com ligantes fosfinóxidos como camadas emissores. De posse dos dispositivos, pretende-se realizar um estudo comparativo entre as propriedades foto e eletroluminescentes.

Os resultados obtidos nas etapas supracitadas podem fornecer informações relevantes para o desenvolvimento de novos materiais, haja vista, que os complexos desses β -dicetonatos apresentam alta intensidade de luminescência tornam-se candidatos para aplicações nos chamados dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs).

ANEXOS

Tabela : Coordenadas cartesianas (Å) dos átomos da estrutura cristalina do complexo Tb(TTA)₂(NO₃)(TPPO)₂

Tb	4.886370	3.454186	5.349585
P	3.984811	6.560130	3.466463
P	4.305553	0.285881	7.276501
F	6.855472	0.356101	1.857840
F	5.533699	0.879676	0.267502
F	6.933462	2.321362	1.007929
F	6.958604	4.718735	9.711332
F	5.641275	6.302314	10.281326
F	6.965112	6.568533	8.641325
O	4.316973	5.268443	4.175060
O	4.517295	1.587072	6.601765
O	3.023465	2.542305	4.220208
O	5.661960	2.295146	3.453821
O	3.038311	4.183310	6.590478
O	5.684288	4.652494	7.203362
O	6.995333	4.489982	4.645728
O	7.159482	2.677754	5.852308
O	8.955009	3.702040	5.175088
N	7.734380	3.623042	5.213464
C	2.419829	6.414721	2.608425
C	1.478343	5.520501	3.100538
H	1.683991	4.995121	3.864668
C	0.252598	5.387216	2.492169
H	-0.378100	4.756007	2.818363
C	-0.053962	6.172827	1.413132
H	-0.901471	6.087829	0.993256
C	0.860409	7.084176	0.930049
H	0.635149	7.630980	0.185107
C	2.083128	7.206650	1.515844
H	2.709588	7.835477	1.177234
C	3.885092	7.937151	4.589293
C	2.851031	8.846636	4.539630
H	2.129673	8.711149	3.936905
C	2.861409	9.963666	5.373739
H	2.144076	10.586130	5.347779
C	3.928581	10.163953	6.241709
H	3.948815	10.936758	6.793644
C	4.946153	9.257002	6.306045
H	5.663179	9.386748	6.915543
C	4.925512	8.147656	5.478708
H	5.638612	7.520057	5.520470
C	5.263242	6.895886	2.269815
C	5.619400	8.221995	1.919918
H	5.179184	8.958247	2.327379
C	6.610596	8.436546	0.986484

H	6.835548	9.323531	0.732526
C	7.281471	7.363954	0.414233
H	7.973240	7.525070	-0.215582
C	6.949627	6.058332	0.753971
H	7.403323	5.325191	0.354412
C	5.931787	5.843506	1.698693
H	5.704025	4.955033	1.945878
C	5.778918	-0.160276	8.197746
C	6.558335	0.891505	8.683087
H	6.290870	1.792419	8.544257
C	7.722389	0.604361	9.365950
H	8.255015	1.316142	9.701174
C	8.116128	-0.670543	9.563473
H	8.910687	-0.850946	10.052200
C	7.373818	-1.702582	9.064587
H	7.670099	-2.597329	9.187616
C	6.199676	-1.460872	8.381724
H	5.685222	-2.183875	8.040857
C	3.928005	-0.999931	6.097236
C	4.279354	-0.841225	4.793588
H	4.743252	-0.057833	4.519314
C	3.964065	-1.815929	3.864668
H	4.214978	-1.697806	2.956065
C	3.295243	-2.949338	4.239396
H	3.083253	-3.615214	3.596037
C	2.936453	-3.113950	5.539658
H	2.463540	-3.891890	5.810546
C	3.259831	-2.144864	6.461806
H	3.016805	-2.270656	7.371538
C	2.928487	0.380497	8.431387
C	2.816930	-0.442850	9.525097
H	3.496935	-1.083187	9.700045
C	1.734008	-0.354857	10.373879
H	1.669806	-0.925685	11.130108
C	0.758693	0.558673	10.115407
H	0.016202	0.629669	10.703459
C	0.834410	1.376113	9.018311
H	0.142608	2.004651	8.844491
C	1.925385	1.284264	8.158242
H	1.977633	1.840318	7.389597
C	3.775744	1.732928	2.140015
H	3.503984	1.387239	1.298005
C	5.108512	1.863180	2.380428
C	6.105527	1.337984	1.387172
C	2.794356	4.667476	7.733850
C	3.810951	5.147007	8.600692
H	3.568616	5.483721	9.455118
C	5.123844	5.138234	8.239508

C	6.146650	5.693788	9.215833
S	0.209182	1.942327	3.958350
S	0.222782	4.496687	6.943761
C	-1.073364	1.751052	2.855610
H	-1.985305	1.712593	3.120855
C	-0.680787	1.661398	1.582437
H	-1.277654	1.568747	0.848782
C	0.770820	1.724430	1.444736
H	1.246637	1.664664	0.624171
C	1.358524	1.883984	2.705493
C	2.770039	2.085868	3.074578
C	-0.986304	4.751875	8.067946
H	-1.902598	4.671491	7.832047
C	-0.612113	5.077511	9.318545
H	-1.204486	5.215294	10.047685
C	0.823844	5.182223	9.386267
H	1.311770	5.450778	10.156040
C	1.405258	4.830042	8.140182
S	0.885784	1.901728	1.032760
C	0.174726	1.881477	3.513642
H	0.231674	1.958877	4.458364
S	0.950371	5.119544	9.798242
C	0.246529	4.486743	7.395241
H	0.285865	4.114740	6.522756