



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO DÍMERO Ln₂MTB
 $\text{Ln}_2\text{MTB} = \text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Ciele Ribeiro Lins

**Recife
2014**

Ciele Ribeiro Lins

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO DÍMERO Ln₂MTB
Ln₂MTB= Ln₂(4-MeSBz)6(DMSO)₂(H₂O)₂**

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Pernambuco
como parte dos requisitos para a obtenção
do Título de Mestre em Química

Orientador: Dr. Severino Alves Júnior

Co-orientadores: Dr. Ivani Malvestiti

Dr. Gilberto Fernandez de Sá

**Recife
2014**

Catalogação na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

L759e Lins, Ciele Ribeiro.

Estudo da fotodegradação do dímero Ln_2MTB $\text{Ln}_2\text{MTB}=\text{Ln}_2(4-\text{MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ / Ciele Ribeiro Lins. – 2014.
92 f.: fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Química Fundamental. Recife, 2014.
Inclui referências e anexos.

1. Luminescência. 2. Irradiação. I. Alves Júnior, Severino (Orientador).
II. Título.

535.5

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2016-42

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

Aprovada:

Prof. Severino Alves Junior
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Maria Eliane de Mesquita
Departamento de Química
Universidade Federal de Sergipe

Estudo da Fotodegradação do Dímero Ln₂MTB
 $\text{Ln}_2\text{MTB} = \text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Por

Ciele Ribeiro Lins

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
14 de Março de 2014

Agradecimentos...

“Não tenho palavras para agradecer tua bondade, dia após dia, me cercas com fidelidade, nunca me deixe esquecer, que tudo que tenho, que tudo que sou, e o que vier a ser, vem de Ti Senhor!”

Como é bom render graças ao Senhor e cantar louvores ao teu nome, ó Altíssimo; anunciar de manhã o teu amor leal e de noite a tua fidelidade.

Escrituras Sagradas Salmos 92:1-2.

Agradeço a Deus acima de tudo e de todos por me permitir desenvolver este trabalho.

A meus queridos pais Ernandes Vasconcelos Lins e Maria do Socorro Ribeiro Lins pelo incondicional amor e dedicação, pelas orações, além de todo apoio nos momentos de angústia e desespero.

Ao meu querido esposo Leanderson Barbosa pela compreensão e cuidado.

Agradeço em especial aos professores Gilberto Fernandez de Sá, Severino Alves Júnior, Ivani Malvestiti e Jorge Luiz Neves pelo empenho e orientação.

Ao mestrandinho Leonis Lourenço em especial pela sua enorme dedicação, compreensão e, sobretudo pela paciência.

À mestre Lizeth Carolina Mojica Sánchez e a Elaine Cavalcanti Rodrigues Vaz do laboratório Land-Foton deste departamento, em especial pela sua enorme dedicação, compreensão e paciência.

Aos companheiros do BSTR, em especial a Elisabete Menezes pela força na escrita e pela preocupação e a Raquel Milane pelas análises de MEV, e aos colegas de departamento pelos momentos de descontração e pelas palavras de ânimo.

Ao laboratório LAND-FOTON, por ter realizado a exposição as luzes ultravioletas em sua câmara.

A central analítica do Departamento de Química Fundamental, em especial a Eliete, Elaine e Elias por terem realizado as análises de IR, MEV, EDS e RMN.

Agradeço a Janine Ferreira, minha amiga, por todo apoio, companheirismo e estudo durante toda a graduação e mestrado.

A Lorena Brígida (em memória) pela amizade que é eterna: “*Amiga, você sempre estará em meu coração, nunca te direi adeus!*”

Aos meus companheiros de trabalho, em especial as professoras Dalmares, Márcia, Nelma e Regina pelo apoio e pelas muitas orações durante toda esta caminhada.

Aos meus irmãos e amigos da Igreja que concreto pelas orações e pelas palavras de força quando o desespero me queria fazer desistir.

A CNPQ e ao INAMI pelo suporte financeiro.

Resumo

Dentro de uma visão interdisciplinar, essa dissertação integra a síntese de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs) ao seu estudo de fotodegradação. Isto se deve à necessidade de compreender os possíveis processos de degradação que ocorrem nestes sistemas após irradiação com UVA (315nm – 400nm), UVB (280nm – 315nm) e UVC (<280nm). Portanto, neste trabalho foram sintetizados dois compostos de coordenação de íons lantanídeos ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}) com o ligante ácido p-metiltiobenzóico (HMTB) que já haviam sido sintetizados e caracterizados em nosso grupo, os quais foram obtidos na forma de cristais com fórmulas gerais: $\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, tendo sido caracterizados novamente por: infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, sistema de energia dispersiva e difratometria de raio-x de pó. Os resultados são consistentes com a fórmula apresentada acima. De modo análogo observou-se nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} que este íon encontra-se num ambiente de simetria baixa e que há evidência de apenas uma espécie emissora. Sob a perspectiva de fotodegradação do material observou-se que quando os compostos $\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ são expostos a radiação UVA, tanto no estado sólido quanto em solução 10^{-3}M , mudanças significativas não são observadas nos espectros de excitação e emissão. No entanto, quando expostos a UVB e UVC, tanto no estado sólido quanto em solução, é observada a diminuição da intensidade espectral tanto de emissão quanto de excitação além do deslocamento das mesmas, dando indícios de que o material degrada após determinados tempos de exposição a estas radiações. É observado também para o sistema em solução quando irradiado com UVC por 120, 240 e 480 minutos que há uma inversão nas intensidades das $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ isso pode ser atribuído a mudanças no ambiente de coordenação do íon em direção a uma simetria mais alta. Visando compreender melhor a possível degradação do sistema foi realizado um experimento de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^1H da solução que foi exposta a UVC no intervalo de 8 horas. Este experimento nos permitiu, de forma preliminar, inferir que o sistema em solução contém também características de ligante livre.

Palavras-chave: Dispositivos Moleculares Conversores de Luz. Fotodegradação. Irradiação.

Abstract

Within an interdisciplinary approach, this dissertation integrates the synthesis of Molecular Devices Light Converters (MDLCs) to the study of photodegradation. This is due to the need to understand the possible degradation processes that occurs in this system after irradiation with UVA (315nm – 400nm), UVB (280nm – 315nm) and UVC (<280nm). Therefore, in this study we synthesized two compounds coordination lanthanides ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, and Gd^{3+}) with the linker p-methylthiobenzoic acid (HMTB) which had been synthesized and characterized in our group, which were obtained as crystals, Formulae: $\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ and was characterized again by: infrared, scanning electron microscopy, energy dispersive system and x-ray powder diffraction. The results are consistent with the formula presented above. Analogously was observed in the ion emission spectra of this Eu^{3+} ion is a low symmetry environment and there is evidence of only one emitting species. Under the photodegradation perspective material was observed when the compounds $\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ were exposed to UVA radiation in both the solid state and in solution 10^{-3}M , significant changes are not observed in the excitation and emission spectra. However, when exposed to UVB and UVC, both in the solid state and in solution, the decrease in spectral intensity of both emission as the excitation addition to the displacement therefore is observed, providing evidence that the material breaks after certain exposure times to these radiations. It is also observed for the system solution when irradiated by UVC 120, 240 and 480 minutes there is a reversal in the intensities of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ with $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ this can be attributed to changes in ion coordination environment towards a higher symmetry. In order to better understand the possible degradation of the system was carried out a Spectroscopy experiment ^1H Nuclear Magnetic Resonance, the solution was exposed to UVC in the range of 8 hours. This experiment allowed us, in a preliminary way, to infer that the system solution also contains free binder characteristics.

Keywords: Molecular Devices Converters Light. Photodegradation. Irradiation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Pág.
Figura 1: Fluxograma hierárquico dos conceitos envolvidos nas redes de coordenação sólidas.....	15
Figura 2: (4,4'-bipiridina-N, N)-cobalto(II), exemplo de polímero de coordenação 1D.....	16
Figura 3: Exemplo de uma rede de coordenação formada através de ligações cruzadas.....	16
Figura 4: Estrutura supramolecular da MOF [Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] _n	17
Figura 5: (a) Coordenação de um ligante monodentado pelo modo monodentado, (b) quelato ou bidentado e (c) ponte.....	18
Figura 6: Estrutura do composto de coordenação heterometálico [LnCuI(L1) ₂ (OAc)(H ₂ O)] _n (Ln = Pr, 1; Nd, 2; Sm, 3; Eu, 4; Gd, 5).....	18
Figura 7: Representação esquemática do efeito antena de um ligante orgânico e um íon metálico TR emissor. CI: conversão interna, CIS: cruzamento intersistema, TE: Transferência de energia. Abs: Absorção. FL: Fluorescência. Fosf: Fosforescência.....	21
Figura 8: Estruturas de alguns β-dicetonatos utilizadas, comumente, na química de coordenação de íons lantanídeos.....	21
Figura 9: Exemplos de β-dicetonas.....	22
Figura 10: Exemplos de macrociclos.....	23
Figura 11: Estrutura do 2,2,2-criptando.....	23
Figura 12: Ácidos benzenotricarboxílicos utilizados na síntese de complexos.....	24
Figura 13: Estruturas dos ligantes utilizados por Lima, P.P. e colaboradores.....	25
Figura 14: Estrutura do ligante que será utilizado nesta dissertação.....	25
Figura 15: Dosímetro de UV de uso pessoal N-DOMO I, produzido pela PQS&D (NECTAR/UFPE).....	26
Figura 16: Complexo de Eu ³⁺ com um ligante β-dicetonato (a) quando R é H e (b) quando R é um átomo de Flúor.....	27
Figura 17: (a) Espectros de emissão do LED original UV próximo sem fósforo, (b) o LED com complexo de (a) e (c) o LED com o complexo (b),	27

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

sob excitação de 20 mA polarização direta.....	
Figura 18: Espectro de infravermelho do Eu ₂ MTB, do sal de MTB e do HMTB.....	43
Figura 19: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto Eu ₂ MTB ampliada 50 vezes, (b) e (c) imagens de monocristais do composto Eu ₂ MTB ampliadas 300 e 700 vezes respectivamente.....	44
Figura 20: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto Gd ₂ MTB ampliada 200 vezes; (b) e (c) imagens de monocristais do composto Gd ₂ MTB ampliadas 450 e 700 vezes respectivamente.....	45
Figura 21: Espectro do sistema de energia dispersiva do composto Eu ₂ MTB.....	45
Figura 22: Difratogramas de raios-X de pó do Eu ₂ MTB, Gd ₂ MTB e padrão de pó.....	46
Figura 23: Ambiente de coordenação no plano bc ao redor dos íons Ln ³⁺	47
Figura 24: Espectro de excitação (linha preta) e emissão (linha vermelha) do Eu ₂ MTB sólido a 10K.....	48
Figura 25: Espectros de excitação do Gd ₂ MTB em estado sólido a 10 K	50
Figura 26: Espectros de excitação do Gd ₂ MTB em estado sólido a 10 K.	50
Figura 27: Espectros de emissão do Gd ₂ MTB em estado sólido a 10 K com lâmpada contínua (linha azul) e lâmpada pulsada com atrasos de 0,01 ms K (linha vermelha) e 0,1 ms (linha preta)	51
Figura 28: Empacotamento cristalográfico do Eu ₂ MTB ao longo do eixo c, plano cb, com vista do eixo a.....	52
Figura 29: Empacotamento cristalográfico do Eu ₂ MTB ao longo do eixo c, plano ca, com vista do eixo b.....	52
Figura 30: Ilustração do espectro eletromagnético solar terrestre	54
Figura 31: Espectro eletromagnético da radiação.....	55

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 32:** Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 616nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVA nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min..... 56
- Figura 33:** Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVA nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min..... 57
- Figura 34:** Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 616nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição a UVB nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min..... 58
- Figura 35:** Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVB nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min..... 59
- Figura 36:** Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm e 342nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVB após 480 min..... 59
- Figura 37:** Sobreposição dos espectros de excitação do Gd₂MTB em solução (10⁻³M) quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480 min..... 61
- Figura 38:** Sobreposição dos espectros de emissão do Gd₂MTB em solução (10⁻³M) quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480 min..... 61
- Figura 39:** Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 616nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVC nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min..... 62
- Figura 40:** Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVC nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min..... 63
- Figura 41:** Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm e 354nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVC após 120 min..... 64
- Figura 42:** Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm e 382nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVC após 240 min..... 64

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 43: Sobreposição dos espectros de excitação do Gd ₂ MTB em solução (10^{-3} M) após exposição em UVC nos tempos 0, 240 e 480 min...	66
Figura 44: Sobreposição dos espectros de emissão do Gd ₂ MTB em solução (10^{-3} M) após exposição em UVC nos tempos 0, 240 e 480 min...	66
Figura 45: Aproximação que vai de 5,2 a 12,6ppm da sobreposição dos espectros de RMN-1H das soluções do Eu ₂ MTB (10^{-3} M), não exposto e sob exposição a UVA, UVB e UVC, de baixo para cima, respectivamente.....	68
Figura 46: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 617nm do Eu ₂ MTB sólido quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480 min.....	70
Figura 47: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação na banda do ligante do Eu ₂ MTB sólido quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480 min.....	70
Figura 48: Sobreposição dos espectros de excitação do Gd ₂ MTB sólido quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480 min.....	72
Figura 49: Sobreposição dos espectros de emissão do Gd ₂ MTB sólido quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480 min.....	72
Figura 50: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão na banda do ligante do Eu ₂ MTB sólido quando exposto a UVC durante 0, 240 e 480 min.....	74
Figura 51: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação na banda do ligante do Eu ₂ MTB sólido quando exposto a UVC durante 0, 240 e 480 min.....	74
Figura 52: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 405nm do Gd ₂ MTB sólido quando exposto a UVC durante 0, 240 e 480 min.....	75
Figura 53: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 352nm do Gd ₂ MTB sólido quando exposto a UVC durante 0, 240 e 480 min.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de intensidade, taxas de decaimento e eficiência quântica do Ln ₂ MTB.....	49
Tabela 2 - Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Ln ₂ MTB (Ln=Eu e Gd) a temperatura ambiente.....	53
Tabela 3 - Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu ₂ MTB solução 10 ⁻³ M quando expostos a radiação UVA a temperatura ambiente.....	58
Tabela 4 - Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu ₂ MTB solução 10 ⁻³ M quando expostos a radiação UVB a temperatura ambiente.....	60
Tabela 5: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd ₂ MTB solução 10 ⁻³ M quando expostos a radiação UVB a temperatura ambiente.....	62
Tabela 6: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu ₂ MTB solução 10 ⁻³ M quando expostos a radiação UVC a temperatura ambiente.....	65
Tabela 7: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd ₂ MTB solução 10 ⁻³ M quando expostos a radiação UVC a temperatura ambiente.....	67
Tabela 8: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu ₂ MTB sólido quando expostos a radiação UVB a temperatura ambiente.....	71
Tabela 9: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd ₂ MTB sólidos quando expostos a radiação UVB a temperatura ambiente.....	73
Tabela 10: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu ₂ MTB sólidos quando expostos a radiação UVC a temperatura ambiente.....	75
Tabela 11: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd ₂ MTB sólidos quando expostos a radiação UVC a temperatura ambiente.....	77

SUMÁRIO

1. Materiais Metalorgânicos	15
1.1 Algumas definições	15
1.2 Complexos	17
1.2.1 Complexos contendo íons lantanídeos	19
1.2.1.1.Propriedades espectroscópicas dos complexos.....	20
1.2.1.1.1.Efeito antena.....	20
1.2.1.2.Ligantes.....	21
1.2.1.2.1.Betadicetonas.....	21
1.2.1.2.2.Macrociclos.....	22
1.2.1.2.3.Carboxilatos.....	24
1.2.2 Aplicações de complexos que contém íons terras raras	25
1.3 Estabilidade e fotodegradação de complexos que contém íons terras raras.....	28
2. Referências	30
3. Objetivos.....	36
3.1 Objetivo Geral	36
3.2 Objetivos Específicos.....	36
4. Parte Experimental.....	37
4.1 Reagentes	37
4.2 Preparação dos nitratos.....	37
4.3 Síntese.....	37
4.4 Instrumentação.....	38
4.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)	38
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS)	39
4.4.3 Difração de raios-x de pó	39
4.4.4 Espectroscopia de luminescência	39
4.4.5 Exposição a radiação ultravioleta	40
4.4.6 Ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN).....	41
5. Resultados e Discussão.....	42

SUMÁRIO

5.1 Caracterizações	42
5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho	42
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e sistema de energia dispersiva (EDS).....	44
5.1.3 Difração de raios-X de pó	46
5.2. Propriedades Fotofísicas do Ln_2MTB ($\text{Ln}=\text{Eu}$ e Gd) sólido a baixa temperatura.....	47
5.3. Estudo da degradação do Ln_2MTB ($\text{Ln}=\text{Eu}$ e Gd) solução (10^{-3}M) em função da incidência de UVA, UVB E UVC.....	54
5.4. Estudo da degradação do Ln_2MTB ($\text{Ln}=\text{Eu}$ e Gd) sólido em função da incidência de UVB E UVC.....	69
6. Conclusão.....	78
7. Perspectivas.....	79
Referências.....	80
Anexos	84

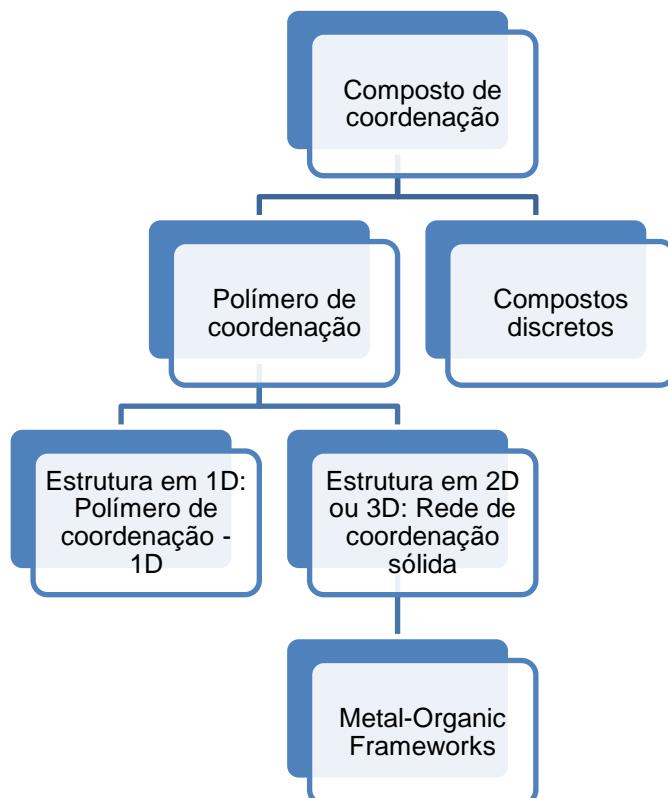
1. Materiais Metalorgânicos.

1.1 Algumas definições

Um composto organometálico é definido como qualquer espécie química contendo pelo menos uma ligação entre um átomo de carbono de uma molécula, íon, ou radical orgânico e um metal.¹ Por sua vez, o termo metalorgânico, mesmo sem estar listado na terminologia da IUPAC¹, é empregado na descrição de moléculas com fragmentos orgânicos e metálicos que não se ajustam na definição tradicional de organometálico. Compostos metalorgânicos são moléculas que apresentem metais e carbonos orgânicos nos quais se dá uma maior importância estrutural e funcional ao centro metálico.

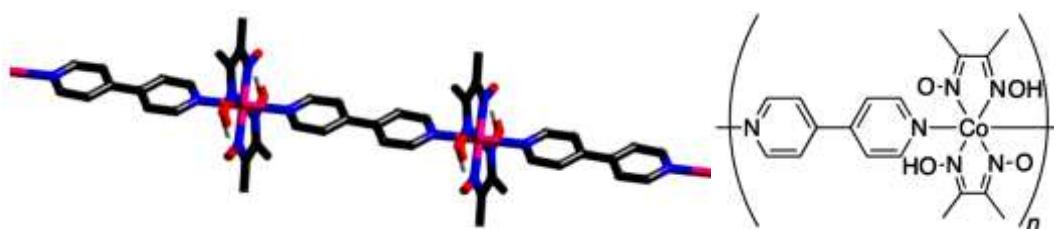
Os materiais metalorgânicos, dependendo da estrutura, dividem-se em polímeros de coordenação, redes de coordenação, MOF's (sigla inglesa para *metal organic framework*) e complexos, como exemplificado na figura 1.²

Figura 1: Fluxograma hierárquico dos conceitos envolvidos nas redes de coordenação sólidas.



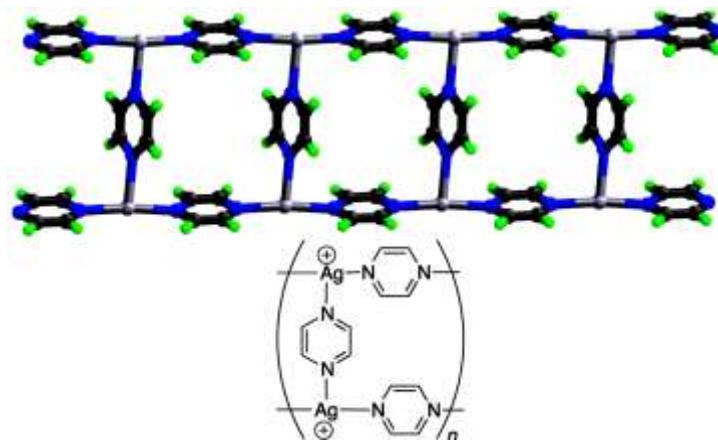
De acordo com a IUPAC, devem ser denominado polímero de coordenação compostos com repetição de entidades de coordenação que se estendam em uma, duas, ou três dimensões através de ligações coordenadas. Entende-se por entidade de coordenação a estrutura formada por um íon ou molécula neutra, composta de um átomo central, geralmente um metal, ligado a átomos ou grupos de átomos, cada um dos quais sendo chamado de ligante.³ Um exemplo de polímero de coordenação é o (4,4'-bipiridina-N, N)-cobalto(II)⁴, figura 2.²

Figura 2: (4,4'-bipiridina-N, N)-cobalto(II), exemplo de polímero de coordenação 1D.²



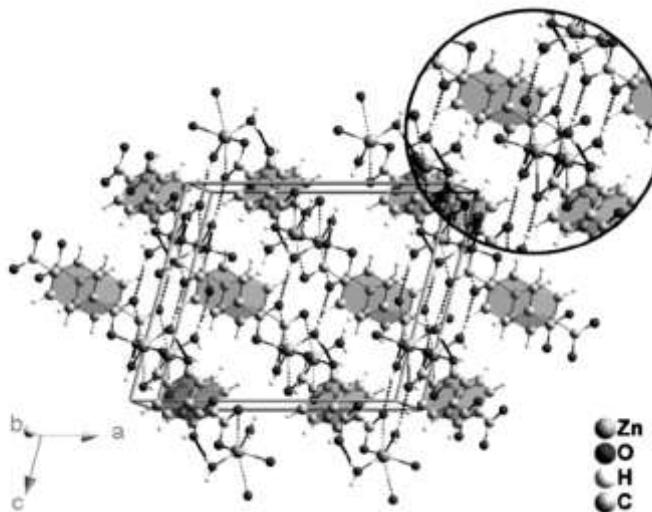
Embora pareça, polímero e rede de coordenação não são sinônimos, sendo essa última um subconjunto do primeiro. As redes de coordenação são compostos que se estendem, através da repetição de entidades de coordenação, em duas ou três dimensões. Ainda são consideradas redes de coordenação os compostos que se estendem em uma dimensão, mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, gerando um sistema que pode ser bi ou tridimensional. A figura 3 mostra um exemplo de rede de coordenação.⁵

Figura 3: Exemplo de uma rede de coordenação formada através de ligações cruzadas.⁵



Metal organic frameworks, ou MOF's, são polímeros de coordenação contendo possíveis poros. Um exemplo de MOF é a $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$.⁶

Figura 4: Estrutura supramolecular da MOF $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$.⁶



Por fim, um complexo é qualquer composto discreto que contenha uma entidade de coordenação, sendo esses compostos de especial interesse desta dissertação.

1.2 Complexos

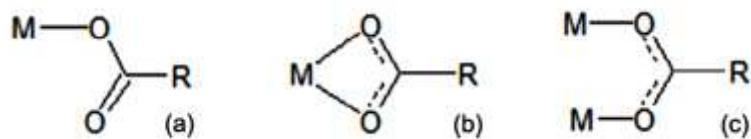
No contexto da Química de Coordenação, o termo complexo significa um átomo metálico ou íon central rodeado por um conjunto de ligantes. Um ligante é um íon ou molécula que pode ter existência independente. Complexos de íons metálicos são produzidos por cátions metálicos e ligantes doadores de elétrons, que comumente são moléculas contendo oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. Devido ao grande número existente de moléculas orgânicas contendo nitrogênio e oxigênio entre as mais variadas funções orgânicas, são inúmeras as possibilidades de desenvolvimento de novos complexos.

A forma como o ligante se coordena ao íon metálico pode originar complexos com estruturas completamente distintas. Quando o ligante se coordena a um íon metálico através de um único átomo doador, ele é classificado como monodentado. Se, no entanto, dois átomos doadores do ligante forem empregados para ligá-lo ao íon metálico, o ligante é classificado como bidentado ou quelato. Há ainda a

possibilidade de vários átomos doadores presentes no ligante, coordenarem-se ao metal e, nesse caso, o ligante é classificado como polidentado.⁷

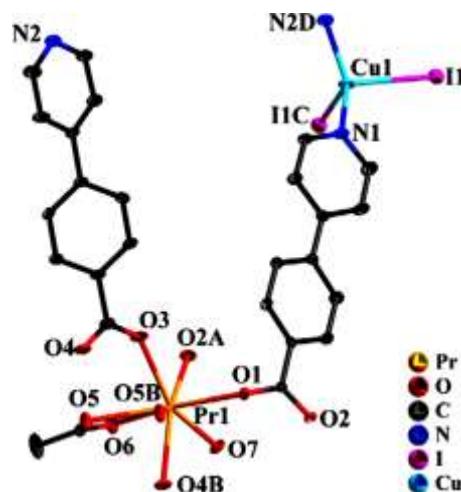
Devido à diversidade de tipos de ligantes – monodentado, quelato ou polidentado – diferentes formas de coordenação entre o metal e o ligante podem existir, como ilustrado na figura 5.

Figura 5: (a) Coordenação de um ligante monodentado pelo modo monodentado, (b) quelato ou bidentado e (c) ponte.



Grupos funcionais doadores de elétrons presentes em ligantes multifuncionais podem se coordenar a centros metálicos distintos gerando complexos bi, tri ou polinucleares, além de homo ou heteronucleares, dependendo dos tipos de íons metálicos e da sua afinidade com os grupos doadores. Compostos polinucleares podem apresentar propriedades dos diferentes centros metálicos ou dos diferentes ligantes⁸⁻⁹. Um exemplo de composto com mais de um íon metálico está ilustrado na figura 6.

Figura 6: Estrutura do composto de coordenação heterometálica $[LnCuI(L1)_2(OAc)(H_2O)]_n$ ($Ln = Pr, 1; Nd, 2; Sm, 3; Eu, 4; Gd, 5$).⁸



1.2.1 Complexos contendo íons lantanídeos

Complexos que apresentam elevado rendimento quântico de emissão (razão percentual entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos) são considerados promissores Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs)¹⁰, absorvendo radiação no ultravioleta através do ligante e emitindo no comprimento de onda no visível característico do íon¹¹.

Os íons lantanídeos compõem uma série de elementos de números atômicos que varia de 57 (Lantânia) a 71 (Lutécio), com configuração eletrônica [Xe] $4f^n6s^2$ ($n=0-14$, no entanto La, Ce e Gd possuem também um elétron 5d). Os íons destes elementos, apresentam em geral número de oxidação (+3) com configuração [Xe] $4f^n$, tanto no estado sólido como em solução.^{7,12}

Devido à forte blindagem dos elétrons mais externos 5s e 5p, os elétrons 4f de um íon lantanídeo são internos e protegidos de interações com meio. Este efeito de blindagem faz com que os níveis eletrônicos 4f sejam apenas ligeiramente afetados pelo campo ligante e, consequentemente, com que os íons lantanídeos trivalentes mostrem um comportamento semelhante ao íon livre na maioria dos casos, tornando parecidas muitas das propriedades químicas e físicas destes íons.^{7,12}

As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas em níveis discretos de energia caracterizados pelo número quântico L (0,1,2,3,... correspondendo às letras S, P, D, F,...), o número quântico de momento angular de spin S e o número quântico de momento angular total J, originando os termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$.

As ligações íon-ligante nos complexos de Ln^{3+} exibem caráter iônico. Este colabora para alguns aspectos relevantes da sua química de coordenação, como a inexistência de direcionalidade das interações Ln^{3+} -Ligante, fazendo com que o número de coordenação e geometria sejam determinados principalmente pelo tamanho do íon central e pelas características do ligante como propriedades conformacionais, tamanho e natureza da carga dos grupos doadores e interações entre grupos doadores.

1.2.1.1. Propriedades espectroscópicas dos complexos

As transições entre os níveis 4f são as mais comuns nos espectros dos complexos de lantanídeos. Apesar de serem proibidas pela regra de Laporte,¹³ as transições via mecanismo de dipolo elétrico, devido à mistura de estados de diferentes paridades nos estados 4f, ainda assim geralmente acontecem. Devido ao acoplamento spin-órbita, a regra de seleção por spin é também relaxada. As transições f-f são observadas, por esses motivos, apesar de serem pouco intensas ($\varepsilon \approx 1$).¹⁴

A magnitude das perturbações que influenciam nas configurações 4fⁿ para quebrar a degenerescência do hamiltoniano de campo central obedece a ordem:

Repulsão inter-eletrônica > acoplamento spin-órbita > campo-ligante.

O campo ligante, nos lantanídeos, atua removendo a degenerescência contida nos valores individuais do número quântico J. Este desdobramento adicional pode ser da mesma ordem de grandeza ou maior que a energia térmica (kT), ou seja, 10^2 cm^{-1} .

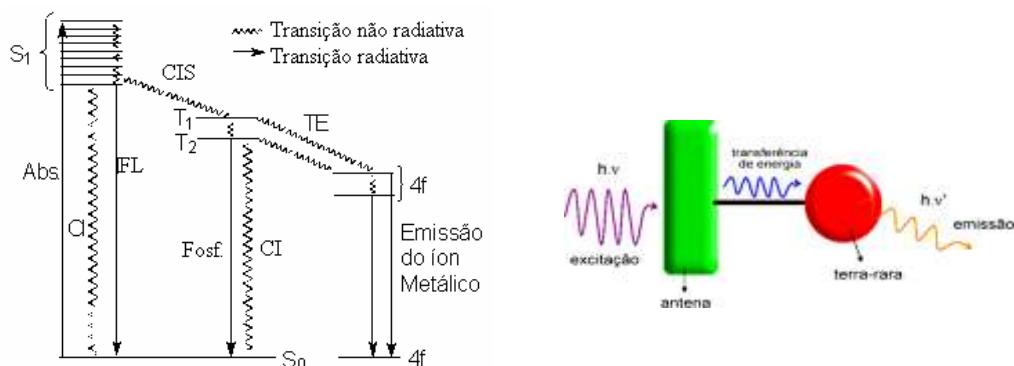
A dimensão da remoção da degenerescência é subordinada à força e à simetria do campo cristalino. Logo, o estudo do número de bandas para cada transição possibilita deduzir a simetria pontual do complexo.¹⁵

1.2.1.1.1. Efeito Antena

O termo “efeito antena” foi estabelecido por Lenh para intitular o processo de conversão de luz ultravioleta em visível via uma sequência de absorção, transferência de energia intramolecular e emissão (luminescência), envolvendo componentes distintos que absorvem (ligantes) e que emitem (íons Ln³⁺)¹⁶ (figura 7). Desta maneira, é possível obter conversão de luz com alta eficiência e intensidade, suplantando ao mesmo tempo os baixos coeficientes de absorção das intensidades f-f dos íons lantanídeos e a baixa eficiência quântica de emissão dos ligantes. A eficiência deste processo de conversão é orientada basicamente por três etapas:

1. Absorção da radiação ultravioleta pelos ligantes (antenas), seguida de processos de decaimentos não-radiativos internos, populando assim níveis excitados destas moléculas;
2. Transferência de energia de estados excitados do ligante para níveis 4f do íon metálico;
3. Emissão de radiação pelo íon metálico, concorrendo com processos de decaimento não-radiativos.

Figura 7: Representações esquemáticas do efeito antena de um ligante orgânico e um íon metálico TR emissor. CI: conversão interna, CIS: cruzamento intersistema, TE: Transferência de energia. Abs: Absorção. FL: Fluorescência. Fosf: Fosforescência.¹⁷⁻¹⁹

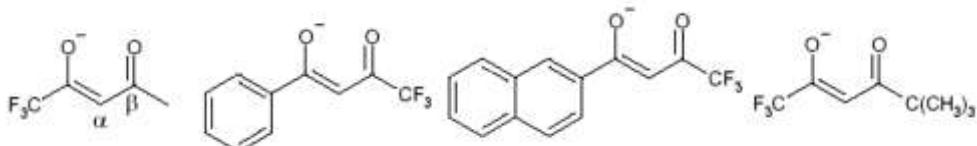


1.2.1.2. Ligantes

1.2.1.2.1. Betadicetonas

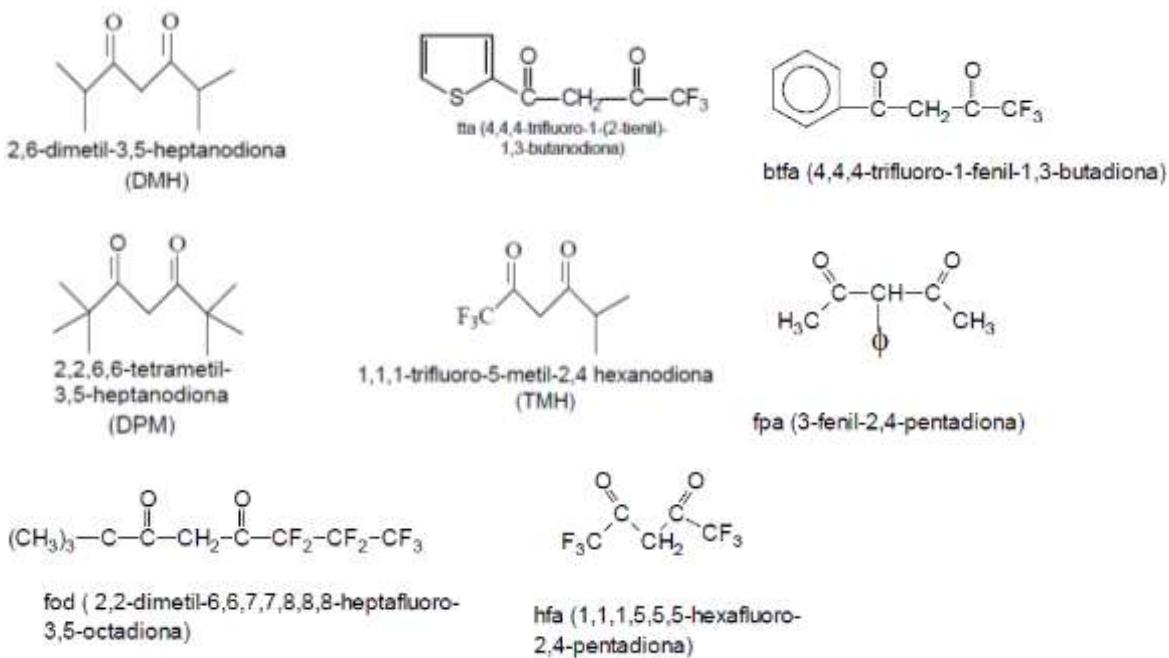
β -dicetonatos (Figura 8) são compostos orgânicos que contém dois grupos carbonilas separados por um átomo de carbono (posição β de uma carbonila em relação à outra).²⁰

Figura 8: Estruturas de alguns β -dicetonatos utilizadas, comumente, na química de coordenação de íons lantanídeos.



Já foram estudadas a síntese e a determinação da estrutura de diversos complexos com β -dicetonas distintas, dentre elas a 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (dpm), a 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (tta), a 1,1,1-trifluoro-5-metil-2,4-hexanodiona (tmh), a 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (btfa), a 2,2-dimetil-6,6,7,7,8,8-heptafluoro-3,5-octadiona (fod), a 3-fenil-2,4-pentadiona (fpa) e a 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadiona(hfa), figura 9.²¹

Figura 9: Exemplos de β -dicetonas.²¹



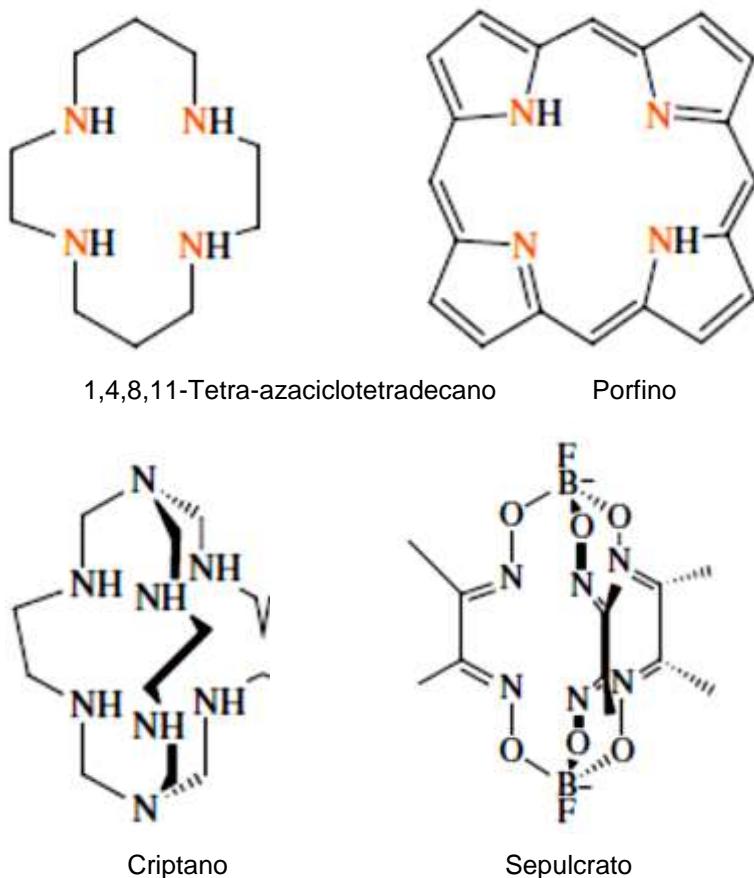
Os compostos com os β -dicetonatos são os que apresentam a maior intensidade de luminescência, no entanto os com carboxilatos são mais utilizados como agentes conversores de luz, visto que estes têm uma boa estabilidade e podem formar polímeros de coordenação tridimensionais binucleares.

1.2.1.2.2.Macrociclos

Os ligantes macrociclos, como os ilustrados na figura 10, são caracterizados como moléculas grandes e cíclicas capazes de acomodar em suas cavidades

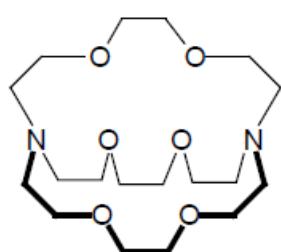
centros metálicos coordenados a átomos doadores de elétrons presentes no ligante.^{16,22} Os complexos macrocíclicos são compostos mais estáveis, termodinâmica e cineticamente, que seus análogos não cílicos.

Figura 10: Exemplos de macrociclos.



Os ligantes macrocíclicos, podem ainda ampliar suas estruturas na terceira dimensão para originar espécies capazes de encapsular íons metálicos ou outras espécies, figura 11. As primeiras espécies com esta capacidade foram intituladas criptantes e o complexo produzido com metais, denominado criptato.^{16, 23}.

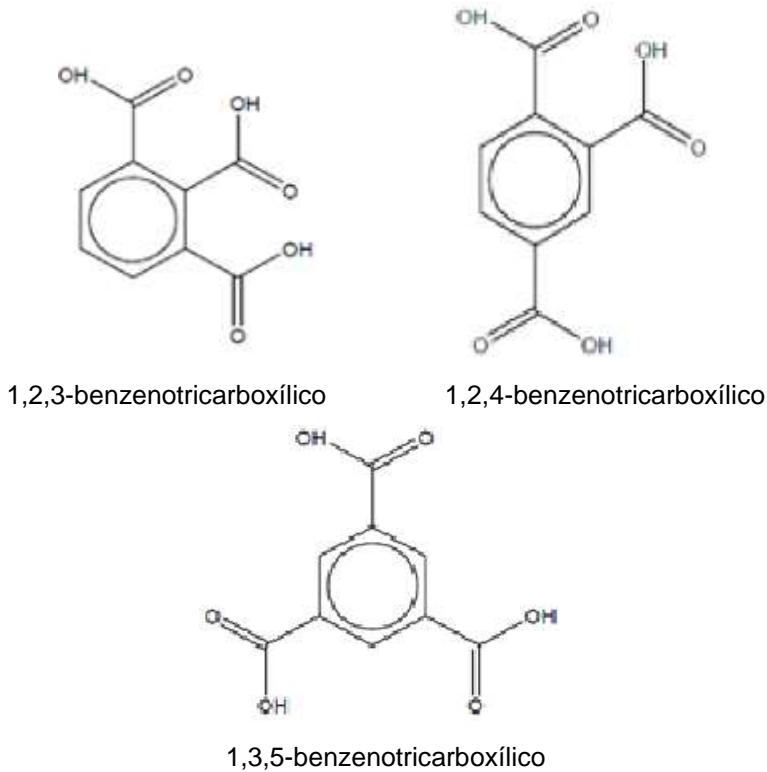
Figura 11: Estrutura do 2,2,2-criptando.



1.2.1.2.3.Carboxilatos

Os carboxilatos ($\text{R}-\text{COO}^-$) são compostos gerados pela desprotonação de um ácido carboxílico e podem formar complexos de forte caráter iônico com os íons Ln^{3+} , conferindo a esses complexos grande estabilidade, mesmo quando em solução. Os ácidos benzenotricarboxílicos H₃BTC, figura 12, são exemplos de ácidos carboxílicos que têm sua presença muito marcante na literatura formando complexos com íons Ln^{3+} .²⁴

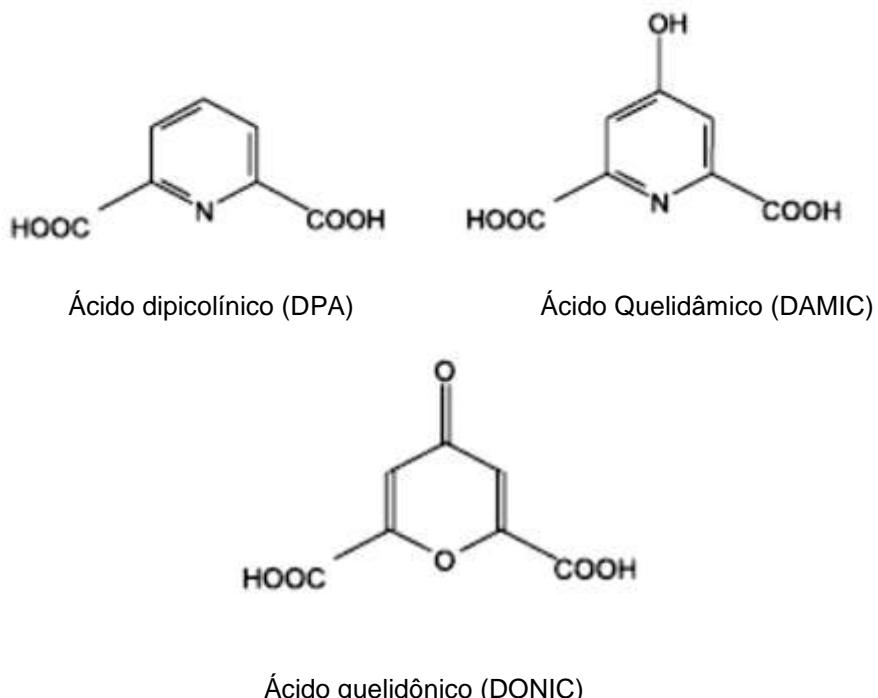
Figura 12: ácidos benzenotricarboxílicos utilizados na síntese de complexos.²⁴



Com a finalidade de estudar o efeito do heteroátomo presente no anel e dos substituintes na posição *trans* na luminescência do íon lantanídeo Lima e colaboradores sintetizaram complexos de Eu³⁺ e Tb³⁺ com os ácidos piridina-2,6-dicarboxílico (ácido dipicolínico, DPA – C₇H₅NO₄), ácido quelidônico (DONIC – C₇H₄O₆) e ácido 4-hidroxipiridina-2,6-dicarboxílico (ácido quelidâmico, DAMIC – C₇H₅NO₅), que têm suas estruturas mostradas na figura 13.²⁹ Nesses complexos, o DPA e o DAMIC, ambos tridentados, coordenam-se ao metal através do nitrogênio e

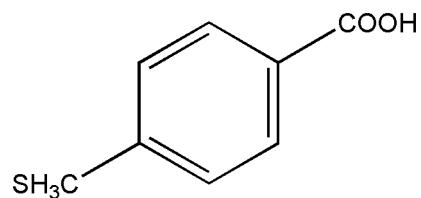
dos oxigênios dos carboxilatos^{25, 26} e o DONIC, bidentado, coordena-se ao metal através dos dois átomos de oxigênio dos carboxilatos.²⁷

Figura 13: Estruturas dos ligantes utilizados por Lima, P.P. e colaboradores.¹⁰



Desta forma, dentro do grupo dos carboxilatos, o complexo de interesse desta dissertação tem como ligante o ácido p-metiltiobenzólico, figura 14.

Figura 14: Estrutura do p-metiltiobenzólico que será utilizado nesta dissertação.



1.2.2. Aplicações de complexos que contém íons terras raras

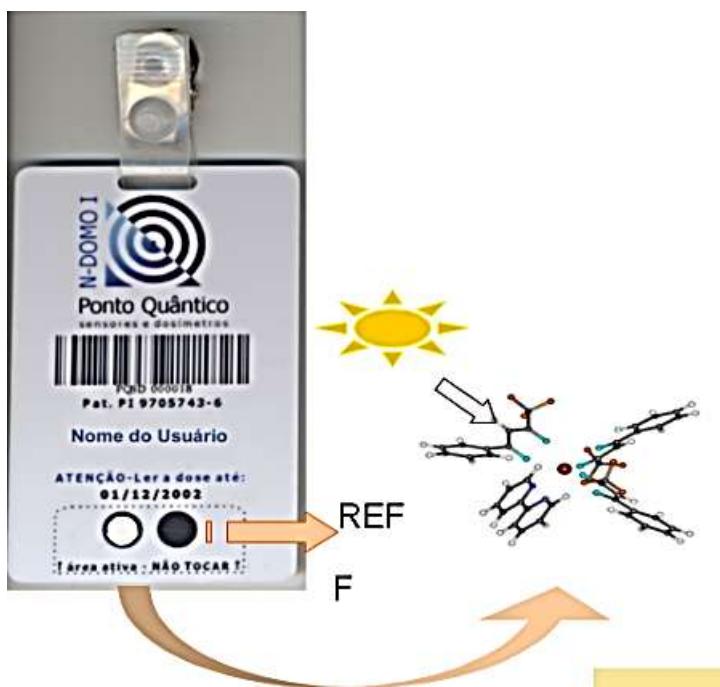
Como DMCLs, os complexos de TR³⁺ podem ter as mais variadas aplicações que vão desde diodos orgânicos emissores de luz, bio-imunoensaios, tecnologia sensorial, dispositivos emissores de luz³⁴, filmes de polímeros luminescentes e fibras

ópticas para a transmissão de dados activos²⁸, sensores^{29,30} até sondas luminescentes.³¹

Existem ainda vários registos que utilizam β -dicetonas como parte ativa em dispositivos, sendo utilizados desde a forma de filmes moleculares para uso em artefatos eletroluminescentes^{32,33} e dosimetria³⁴⁻³⁵, em sistemas híbridos de matriz polimérica para aplicação em LEDs (do inglês *Light Emitting Diodes*) usados em displays^{36,37}, até modelos teóricos de ligantes excelentes para o desenvolvimento de materiais conversores de luz de alta eficiência.^{38,39}

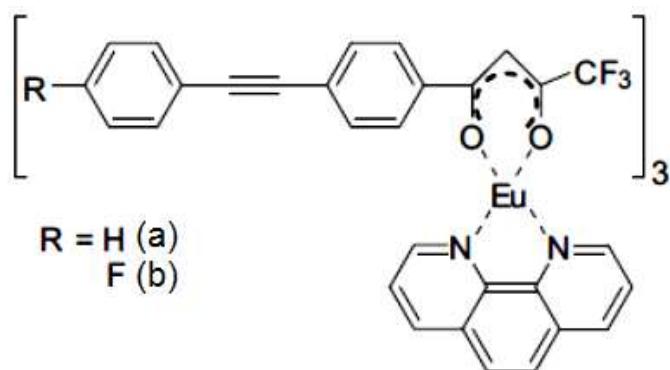
A figura 15 mostra um modelo comercial de dosímetro de UV para uso pessoal que utiliza como parte ativa o produto constituído pela emulsão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ em esmalte de nitrocelulose, no formato de filme preparado por *spin-coating*²¹.

Figura 15: Dosímetro de UV de uso pessoal N-DOMO I, produzido pela PQS&D (NECTAR/UFPE).²¹



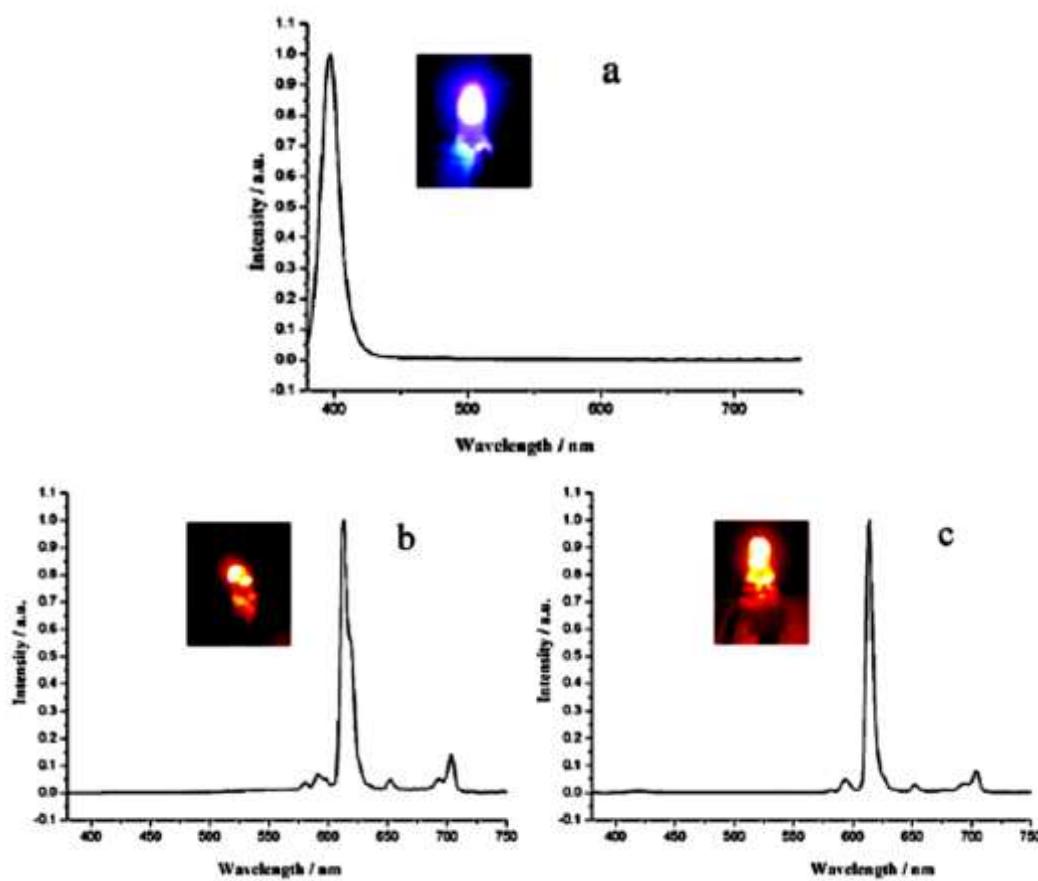
Os ligantes β -dicetonatos também têm-se mostrado excelentes sensibilizantes, quando substituídos com átomos de flúor para o íon Eu^{3+} , sendo o complexo ilustrado na figura 16 aplicado na construção de um eficiente LED emissor de luz vermelha.⁴⁰

Figura 16: Complexo de Eu^{3+} com um ligante β -dicetonato (a) quando R é H e (b) quando R é um átomo de Flúor.⁴⁰



A figura 17 mostra o espectro de emissão e a fotografia da intensidade da luminescência do LED sem o complexo, de luz branca, e com o complexo fluorado ou não.⁴⁰

Figura 17: (a) Espectros de emissão do LED original UV próximo sem fósforo, (b) o LED com complexo de (a) e (c) o LED com o complexo (b), sob excitação de 20 mA polarização direta.⁴⁰



1.3 Estabilidade e fotodegradação de complexos que contém íons terras raras

A utilização dos processos de reações de decomposição térmica de compostos é bastante utilizada em diversas áreas. Por isso, o conhecimento da cinética e do mecanismo das reações de decomposição destes têm-se tornado um importante campo da investigação.

O conhecimento das características térmicas dos compostos luminescentes também é importante para a criação de dispositivos emissores de luz, no que tange a sua aplicabilidade, principalmente na determinação da vida útil e estabilidade dos complexos.

Como já mencionado os íons lantanídeos possuem uma grande similaridade nas suas propriedades químicas, devido em grande parte, à diminuição regular do raio iônico neste grupo. Através do decréscimo do raio iônico médio destes íons foram verificadas tendências em seus complexos como o aumento na estabilidade termodinâmica, o decréscimo na temperatura de decomposição térmica além de alterações nas solubilidades.⁴¹⁻⁴⁴

Em meio aquoso há uma competição entre as moléculas do solvente e dos ligantes pelos sítios de coordenação dos íons Ln^{3+} . Esta afinidade torna a substituição das moléculas de água mais difícil e normalmente apenas grupos quelantes ligam-se fortemente ao centro metálico, pois formam complexos com estabilidade termodinâmica suficiente.⁴²⁻⁴⁵

Compostos fluorescentes orgânicos têm características ópticas que são fortemente dependentes de fotoirradiação. Podendo ser utilizados como componentes passivos ou ativos, em dispositivos optoelectrônico para medição da dose total relacionada com a exposição a irradiação UV (dosímetros).⁴⁶

Complexos de Eu^{3+} têm alto rendimento de fotoluminescência quântica com luz ultravioleta de excitação são investigadas diversas aplicações. No entanto, uma importante desvantagem é a baixa estabilidade quando irradiado por luz UV,^{47, 48} devido à baixa energia de ligação dos ligantes orgânicos. Em geral, as transferências acontecem do ligante orgânico para o íon Eu^{3+} nestes complexos. Como a estrutura química do ligante orgânico decompõe-se facilmente pela

excitação da luz UV,⁴⁹ a intensidade de fotoluminescência do compexo de Eu³⁺ é rapidamente reduzida com a excitação de luz UV.

Takeshi Fukuda e colaboradores⁵⁰ melhoraram a estabilidade do Eu(TTA)₃phen encapsulando este compostos por camada de sílica por processo solvotermal.

Cremona e colaboradores⁴⁶ mostraram que é possível fabricar um dosímetro UV portátil utilizando o complexo [Eu(bfta)₃bipy] como camada de emissão em um dispositivo OLED (Dispositivos orgânicos eletroluminescentes de Tripla camada), visto que o complexo orgânico [Eu(btfa)₃bipy] é muito sensível à luz UV mostrando um decréscimo da intensidade de fotoluminescência com o tempo de irradiação. Sendo a emissão do OLED inversamente proporcional à exposição a radiação UV, o que permite monitorar a dose de UV absorvida.

Visando aplicação em dispositivos ópticos e eletrônicos Yu Tang e colaboradores⁵¹ sintetizaram materiais híbridos com [Eu₂L₂(Phen)₂(CH₃OH)₄] Cl₂ • (CH₃OH)₆ (H₂L = 2,2'-((2,4,6-trimetil-1,3 phenylene) bis (methylene)) bis(oxy)) ácido dibenzóico, Phen =1,10-Fenantrolina) e matrizes poliméricas como [poli(metil metacrilato) (PMMA), polivinilpirrolidona (PVP), e poli(vinil butiral) (PVB)] e compararam com o mesmo complexo em gel e observaram uma maior estabilidade térmica e durabilidade de exposição porque o polímero interagia com o complexo funcionando como antena, absorvendo e transferindo energia para os níveis de energia excitados do íon.

Desta forma, é de interesse desta dissertação o estudo de fotodegradação de complexos de Eu³⁺ e de Gd³⁺ com o ligante ácido p-metiltiobenzóico (Figura 14).

2. Referências

1. Commission on nomenclature of inorganic chemistry IUPAC, **Nomenclature of organometallic compounds of the transition elements**, Pure Appl. Chem., v. 71, n. 8, p. 1557-1585. 1999.
2. (IUPAC Recommendations 2013) **Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers**, Pure Appl. Chem., v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
3. IUPAC. **Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005 (the “Red Book”)**. Prepared for publication by N. Connelly, T. Damhus, R. M. Harshorn, RSC Publishing, Cambridge, UK. 2005.
4. KUBEL, F. STRAHLE, J. NATURFORSCH, Z. **Polymere Dimethyl- und Diphenylglyoximatokomplexe des Cobalts und Eisens mit 4.4' Bipyridin als Brückenligand. Die Kristallstruktur des Bis(dimethylglyoximato)-4.4' bipyridincobalt(II)**, B: Chem. Sci. 37, 272. 1982.
5. VENKATARAMAN, D. et al. Chem. Mater. 8, 2030. 1996.
6. WANDERLEY, K.A.; JÚNIOR, S.A.; PAIVA-SANTOS, C.O.; **Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$** , Quim. Nova, v. 34, n. 3, p.434-438, 2011.
7. JONES, C. J. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, p. 62-64, 2002.

8. CHEN, H. et al; **Heterometallic coordination polymers constructed by linear ligands**, Inorganica Chimica Acta 379, p.34–39, 2011.
9. ZHAO, J.; et al; **Synthesis, Structure, and Photoluminescent Properties of MetalOrganic Coordination Polymers Assembled with Bithiophenedicarboxylic Acid**, Inorg. Chem. 50, p.3198–3205, 2011.
10. LIMA, P.P.; MALTA, O. L.; JÚNIOR, S.A.; **Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos**, Quim. Nova, v. 28, n. 5, p.805-808, 2005.
11. LEHN, J. M.; **Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization**, Angew. Chem., Int. Ed., 29, 1304, 1990.
12. COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd. p.10, 2006.
13. LAPORTE, O. & MEGGERS, W. F. **Some rules of spectral structure**. Journal of the Optical Society of America 11, 459, 1925.
14. JUDD, B.R., **Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions**, Phys. Rev., 127, 750, 1962.
15. OFELT, G.S., **Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions**, J. Chem. Phys., 37, 511, 1962.
16. LEHN, J.M. **Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture)**, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 89, 1988.

17. SABBATINI, N.; et al. **Lanthanide complexes of encapsulating ligands: luminescent devices at the molecular level.** Pure Appl. Chem., v. 67, p. 135-140, 1995.
18. SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LENH, J. M. **Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices.** Coord. Chem. Res., v. 123, p. 201-228, 1993.
19. MONTEIRO, J. H. S. K. **Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dppmo.** (Dissertação de mestrado). Araraquara, 2010.
20. SOLOMONS, G. T. W. **Química orgânica.** 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, p.294, 1996.
21. GAMEIRO, C.G. **Supressão Seletiva da Luminescência de Nanofilmes de complexos de lantanídeos induzida por radiação UV-n-DOMO: Um dosímetro molecular.** (Tese de Doutorado), Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2002.
22. CONSTABLE, E. C. **Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds,** Oxford University Press. Inc.: New York, 1999.
23. SABBATINI, N. et al. **Spectroscopic and photophysical properties of the europium (III) cryptate [Eu³⁺ @ 4,7,13,16,21-pentaoxa-1,10-diazabicyclo-8,8,5-tricosane cryptand],** Chem. Phys. Lett. 107 (2), 212, 1984.
24. SOUZA, E.R. **Sínteses de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes.** (Dissertação de mestrado) Universidade de São Paulo, Brasil, 2008.

25. METCAF, D. H. et al **Chiral Dynamics in the Excited State of a Stereochemically Labile Metal Complex. Enantiomer Interconversion Kinetics, Enantioselective Quenching, and Chiroptical Activity of Eu(cda)₃⁶⁻ in H₂O and D₂O**, J. Phys. Chem. 94, 7143, 1990.
26. METCALF, D. H. et al; **Excited-State Racemization Kinetics of Eu(dpa)₃³⁻ and Eu(cda)₃⁶⁻ in H₂O and D₂O**, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28, 65, 1991.
27. DE ALMEIDA, M. A. V.; DE SÁ, G. F.; **Chelidonic acid compounds of lanthanide ions**, J. Inorg. Nucl. Chem. 42, 1503, 1980.
28. BINNEMANS, K. **Lanthanide-based luminescent hybrid materials**. Chemical reviews 109, p.4283–4374, 2009.
29. BRUNET E, OLGA J, RODRIGUEZ-UBIS JC **Supramolecularly organized lanthanide complexes for efficient metal excitation and luminescence as sensors in organic and biological applications**. Curr Chem Biol 1, p.11–39, 2007.
30. LEONARD JP, et al; **pH driven self-assembly of a ternary lanthanide luminescence complex: the sensing of anions using a β-diketonate-Eu(III) displacement assay**. Chem Commun, 2, p.129–131, 2007.
31. HEMMILÄ, I.; LAITALA, V.; **Progress in lanthanides as luminescent probes**. J Fluoresc 15, p.529–542, 2005.
32. ZHANG, R-J; et al; **Fluorescence lifetime and energy transfer of rare earth b-diketone complexes in organized molecular films**, Thin Solid Films, 363, 275, 2000.
33. ROBINSON, M.R.; O'REGAN, M. B. E BAZAN, G.C.; **Synthesis, Morphology and Optoelectronic Properties of Tris[1-(N-ethylcarbazolyl)-1-(3',5'-**

- hexyloxybenzoyl)methane](phenanthroline) Europium**, Chemm. Commun.1645, 17, 2000.
34. SANTA-CRUZ, P.A. E GAMEIRO, C.G.; **Patente # Pi9705743-6**, RPI 1490, 187-188, 27/07/1999.
35. W. QUIRINO et al. **Eu- β -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter**, Synthetic Metals, 161, p.964–968, 2011.
36. Yu, G.; et al; **Soluble Europium Complexes for Light-Emitting Diodes**, Chem. Mat 12, 9, p.2537–2541, 2000.
37. Wang, L.H.; et al; Chem. of Mat., 12, 8, 2212, 2000.
38. DE SÁ, G.F.; et al; **Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes [J]**. Coord. Chem Rewiew, 196,165, 2000.
39. FAUSTINO, W. M.; et al; J. of Mol. Struct. (Teochem.), 527, 245, 2000.
40. SHAO,G.; et al; **Diphenylethyne based β -diketonate europium(III) complexes as red phosphors applied in LED**, Sensors and Actuators B, 173, p.692– 697, 2012.
41. ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J. C. G., **Rare earths: jewels for functional materials of the future**, New J. Chem. 35, 6, p.1165-1176, 2011.
42. BLASSE, G., **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. North-Holland Pub. v. 4, 1979.

43. HOSHINA, T., **Luminescence of Rare Earth Ions**. Sony Research Center Rep.: 1983.
44. ADACHI, G., **Rare Earths-Their Properties and Applications**. Gihodo Pub. v. 1, 1980.
45. RODRIGUES, M. O.; et al, Quim. Nova, 32, 2, p.286-291, 2009.
46. QUIRINO, W. et al, **Eu- β -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter**, Synthetic Metals 161, p.964–968, 2011.
47. PENG, H. et al, **Highly Luminescent Eu³⁺ Chelate Nanoparticles Prepared by a Reprecipitation-Encapsulation Method**, Langmuir, 23, p.1591–1595, 2007.
48. LIMA, P.P., et al, **Spectroscopic Study of a UV-Photostable Organic-Inorganic Hybrids Incorporating an Eu³⁺ β -Diketonate Complex**, Chem. Phys. Chem. 7, p.735–746, 2006.
49. MIROCHNIK, A.M. et al; **Mechanism of photostabilization of a europium(III) complex in polyethylene with Tinuvin-622**, Appl. Chem. 77, p.1532–1535, 2004.
50. FUKUDA, T. et al; **Photodegradation characteristics of sol-gel-derived glass-coated Eu-complex fabricated by solvothermal process using several silane alkoxides and solvents**, Optical Materials, 35, p.5–11, 2012.
51. HUANG, X. et al; **Encapsulating a Ternary Europium Complex in a Silica/Polymer Hybrid Matrix for High Performance Luminescence Application**, J. Phys. Chem. C, 115, p.2332–2340, 2011.

3. Objetivos Geral e Específicos

3.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo o estudo espectroscópico de compostos de coordenação de íons lantanídeos (Eu^{3+} e Gd^{3+}) com o ligante ácido p-metiltiobenzócio (H_2MTB) quando exposto a radiação UVA, UVB e UVC visando suas possíveis aplicações.

3.2 Específicos

- ✓ Reproduzir as sínteses dos compostos de coordenação $\text{Ln}_2\text{MTB} = \text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ através do procedimento utilizado por Oliveira, C. K.
- ✓ Observar como as propriedades fotofísicas destes complexos em solução (10^{-3}M) se comportam quando estes são expostos a radiação UVA, UVB e UVC.
- ✓ Observar como as propriedades fotofísicas destes complexos no estado sólido se comportam quando estes são expostos a radiação UVA, UVB e UVC.

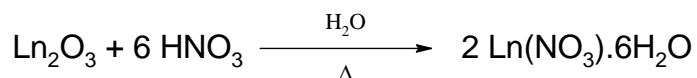
4. Parte experimental

4.1 Reagentes

Os óxidos dos lantanídeos (Eu_2O_3 , Gd_2O_3) 99,9% são de procedência Aldrich. O ácido nítrico (HNO_3) 65% é de procedência Neon, o ácido p-metiltiobenzóico de procedência Acros Organics, o hidróxido de sódio (NaOH) 97% de procedência Dinâmica e o dimetil sulfóxido (DMSO) de procedência Vetec, todos utilizados sem prévios procedimentos de purificação.

4.2 Preparação dos nitratos

O nitrato de lantanídeo (Eu^{3+} , Gd^{3+}) foi obtido pela reação de 1mmol do respectivo óxido com 6mmol de ácido nítrico concentrado e 20 mL de água destilada conforme a equação da reação mostrada a seguir:



O fim da reação foi determinado com a estabilização do pH entre 5 e 6, após sucessivas evaporações do solvente. Sendo o sólido formado transferido para um recipiente, lacrado e mantido sob vácuo em dessecador a pressão reduzida usando sílica-gel como agente secante.

4.3 Síntese

Em um béquer contendo 1,5 mmol (0,252 g) de ácido 4-metiltiobenzóico em 30mL de água deionizada foi adicionado 1,5mmol (0,060g) de hidróxido de sódio agitando até total dissolução.

Essa solução é adicionada vagarosamente a uma solução de sal de lantanídeo, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu, Gd}$) (0,5mmol, 0,223g) em 20mL de água. Há formação imediata de precipitado. A mistura reacional é mantida sob agitação por 4h a temperatura ambiente. O precipitado é filtrado e lavado com água e etanol, sendo seco ao ar. Cristais incolores são obtidos através de recristalização em dimetilsulfóxido por um período de aproximadamente uma semana.

O rendimento, baseado nos lantanídeos, é em torno de 99%, sendo determinado por titulação complexométrica utilizando uma solução 0,01M de EDTA, uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio a pH=6,0 e alaranjado de xilenol como indicador.

4.4 Instrumentação

4.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IR)

As frequências, dos modos vibracionais tanto dos ligantes quanto dos complexos, foram obtidas nos espectros na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , à temperatura ambiente, em um IR-FT Bruker, modelo IFS66 usando pastilha de KBr.

Esta técnica permite identificar o deslocamento e o surgimento de novas bandas de absorções vibracionais do complexo que podem ser comparadas com as do ligante livre. Fornecendo informações a respeito dos grupos funcionais envolvidos na coordenação metal — ligante reforçando as informações estruturais fornecidas pela difração de raios-x de monocristal.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia dispersiva (EDS)

A morfologia dos cristais sintetizados foi analisada qualitativamente via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Cada amostra foi previamente metalizada com uma camada de 10-20 nm de ouro e as imagens foram obtidas em um microscópio de filamento de tungstênio da SHIMADZU SS550, com voltagem de 15 KV, sonda 4.0 e distância de trabalho de 12 mm.

4.4.3. Difração de Raios-X de Pó

Os padrões de difração foram medidos em um difratômetro de raios-X da Shimadzu modelo XRD7000 com passo de 0,01º, tempo de aquisição de 1 segundo e janela de 5-50º.

4.4.4. Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão e excitação à temperatura ambiente em estado sólido e em solução foram realizados em um fluorímetro Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog-3. O aparelho é equipado com um monocromador modelo FL-1039/40, com lâmpada de xenônio de 450 W, fotomultiplicadora Hamamatsu R928P e lâmpada pulsada de xênon de 150 W.

As medidas em 10 K foram adquiridas utilizando um criostato Janis-Sumitomo CCS 400-204 com controlador de temperatura Lake Shore 335. Para estas medidas, as amostras foram colocadas entre duas lamínulas de vidro, e fixadas no porta-amostra do criostato o qual foi acoplado ao espectrofluorímetro.

As medidas feitas com o sólido após a irradiação foram feitas utilizando um suporte específico do equipamento que dispõe a amostra sob um ângulo de 45º em relação à luz incidente.

A espectroscopia de luminescência possibilita avaliar o comportamento fotofísico de compostos contendo lantanídeos. Os espectros de emissão permitem avaliar o efeito causado pelo ligante sobre as propriedades ópticas do metal, enquanto os espectros de excitação exibem as bandas referentes as transições que excitam o complexo, ou seja a região do espectro eletromagnético onde acontece a máxima absorção de energia por parte do composto.

Nos complexos com o íon Eu³⁺ os espectros de emissão viabilizam avaliar a simetria do ambiente do químico em que este íon está inserido, o grau de covalência da ligação coordenada metal–ligante e a possível existência de mais de uma espécie emissora no composto, ou seja, íons Eu³⁺ em diferentes sítios de coordenação.

Em complexos com o íon Gd³⁺ com os espectros de emissão pode-se identificar os níveis excitados dos ligantes e assim estimar o tipo de mecanismo de transferência de energia. Visto que os níveis emissores do íon Gd³⁺ são bastante elevados não permitindo transferência de energia oriunda dos ligantes¹, ou seja, só são observados os processos de decaimento dos níveis emissores dos ligantes.

Para as medidas de emissão fixa-se o monocromador excitação no comprimento de onda máximo de excitação do complexo a ser analisado e varia-se o monocromador de emissão, normalmente a região de varredura é a do visível. Para os espectros de excitação é fixado o monocromador no comprimento de onda de maior emissão e em seguida monitora-se a região de excitação do composto.

4.4.5. Exposição à radiação ultravioleta

A exposição das amostras a radiação ultravioleta foi feita em um TL-2000 Ultraviolet Translinker/Crosslinker da UVP (Ultra Violet Products) utilizando lampadas de UVA, UVB e UVC de 8W do laboratório Land-Foton do Departamento de Química desta universidade.

4.4.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN)

Os espectros de RMN de próton das soluções (10^{-3}M) do Eu_2MTB , quando expostas a UVA, UVB e UVC, foram obtidos em um equipamento Varian Unity Plus 400 MHz usando dimetilsufóxido deuterado como solvente de trabalho.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterizações

Foi obtido um material sólido cristalino de cor branca com rendimento, baseado nos íons lantanídeos, de 90%. Dentro da caracterização deste material serão comparados os espectros de infravermelho, as imagens de microscopia eletrônica de varredura, os espectros de sistema de energia dispersiva e os difratogramas de raio-x de pó. Estando os dados obtidos de acordo com o material esperado que tem sua estrutura depositada no banco de dados CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*), número de depósito 869974 e 869975.

5.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é baseada no fato de que as moléculas possuem freqüências específicas de suas vibrações internas, o que permite a identificação de grupos funcionais que, por sua vez, fornecem informações importantes sobre as estruturas moleculares.¹

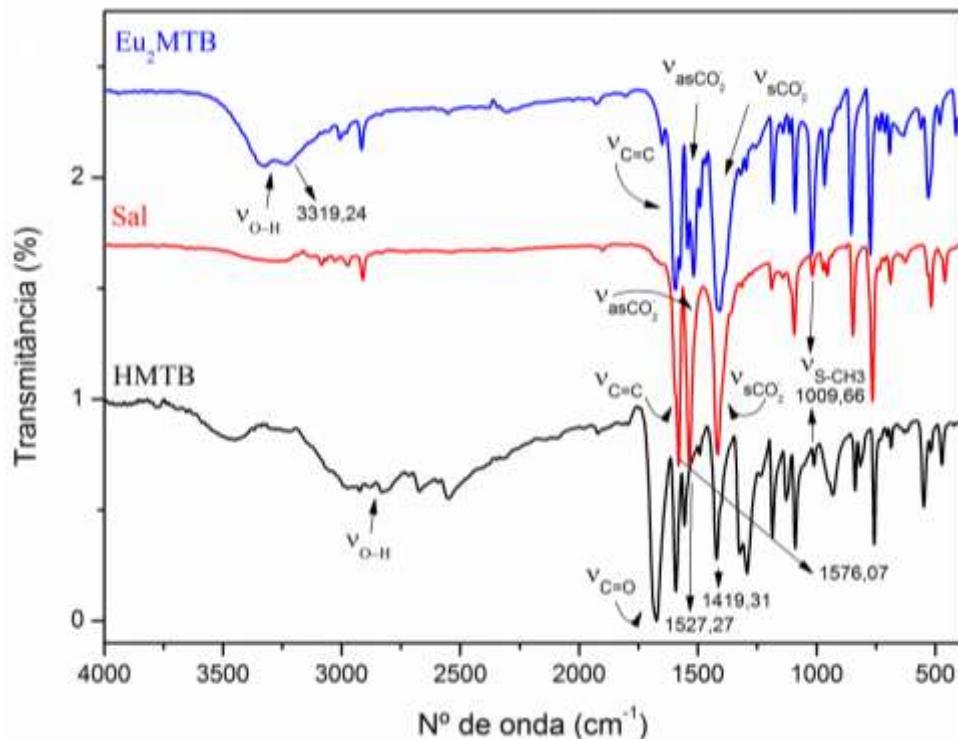
Em complexos contendo íons lantanídeos, utiliza-se a espectroscopia de infravermelho a fim de investigar a possível coordenação dos ligantes ao íon, comparando os espectros vibracionais do ligante e dos complexos e a presença de moléculas de água na estrutura desses.²

Com esta análise, verificou-se os possíveis modos de coordenação entre o grupo carboxilato presentes no ácido p-metiltiobenzóico e o íon Ln^{3+} . Foram assinalados, de acordo com seus deslocamentos, apenas os sinais referentes aos modos vibracionais dos grupos carboxilatos e do anel benzênico do ácido.

O espectro de infravermelho do ligante HMTB, Figura 18, apresenta as principais bandas de absorção referentes aos grupos funcionais presentes em sua

estrutura. Nele podemos notar a presença da intensa banda do estiramento assimétrico da carboxila do ácido carboxílico na forma de um singlet em 1678 cm^{-1} .^{1,3} A banda referente ao estiramento assimétrico do enxofre ligado ao grupo metil aparece em 1009 cm^{-1} . Na região de frequência maior, foi observada a banda, tipicamente larga, da deformação axial no plano da ligação O-H centrada em 2821cm^{-1} . O grupo carboxílica ainda é responsável pelos sinais em 1317 cm^{-1} do estiramento simétrico da ligação C-O e em 1281 cm^{-1} , relacionado com a deformação angular fora do plano da ligação C-O-H.^{1,3}

Figura 18: Espectro de infravermelho do Eu_2MTB , do Sal de MTB e do HMTB.



A formação do composto Eu_2MTB é sugerida pelo desaparecimento da banda atribuída ao estiramento O – H do ácido HMTB (entre 3400 e 2400 cm^{-1}). Esse comportamento indica que há desprotonação dos grupos carboxílicos e a coordenação ao íon.⁴

A banda de estiramento assimétrico C = O sofre um deslocamento e se desdobra, sugerindo que há coordenação do ligante por este grupo e de diferentes maneiras.^{5,6,7}

O espectro do complexo (Figura 18) apresenta uma banda na região entre 2800 e 3500 cm⁻¹, proveniente do estiramento O-H da água, indicando, assim, a presença de água de coordenação nos complexos.² Dados que corroboram com a estrutura depositada no banco de dados de raio-x.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispensiva (EDS)

As superfícies e a composição das amostras de Eu e de Gd foram avaliadas qualitativamente via microscopia eletrônica de varredura e EDS respectivamente.

A imagem do MEV do composto Eu₂MTB (Figura 19) e do Gd₂MTB (Figura 20) mostra que ele é monocristalino com cristais de forma aproximadamente hexagonal e tamanhos na escala de centenas de micrômetros.

Observamos ainda defeitos inerentes ao processo de cristalização e partículas menores na superfície cristalina, possivelmente impurezas. Pode-se observar ainda que o material é homogêneo, apresentando uma única fase estando de acordo com os resultados obtidos por raios-x de pó que serão em seguida mostrados.

Figura 19: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto Eu₂MTB ampliada 50 vezes, (b) e (c) imagens de monocristais do composto Eu₂MTB ampliadas 300 e 700 vezes respectivamente.

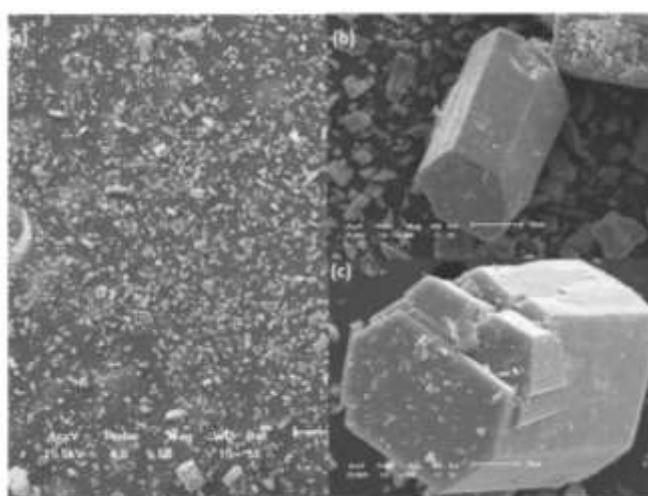
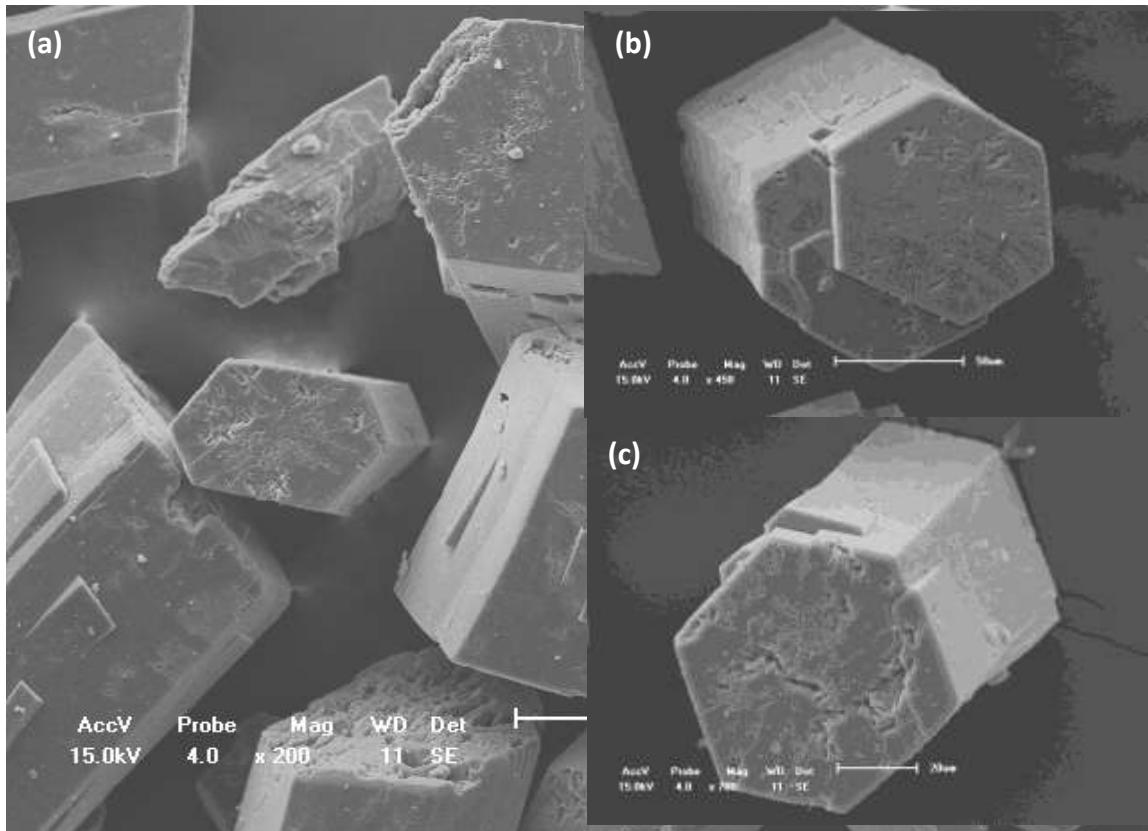
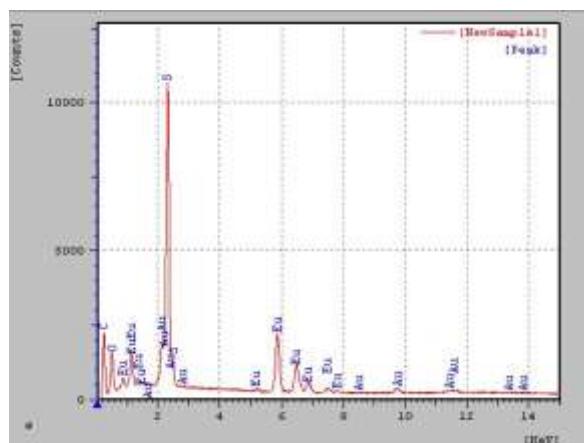


Figura 20: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto Gd_2MTB ampliada 200 vezes; (b) e (c) imagens de monocristais do composto Gd_2MTB ampliadas 450 e 700 vezes respectivamente.



Através da análise por sistema de energia dispersiva (EDS), figura 21, confirmou-se de forma qualitativa a composição química do material sendo possível observar para o do composto Eu₂MTB a presença do Eu corroborando com os dados do raio-x de pó que serão discutido na próxima seção.

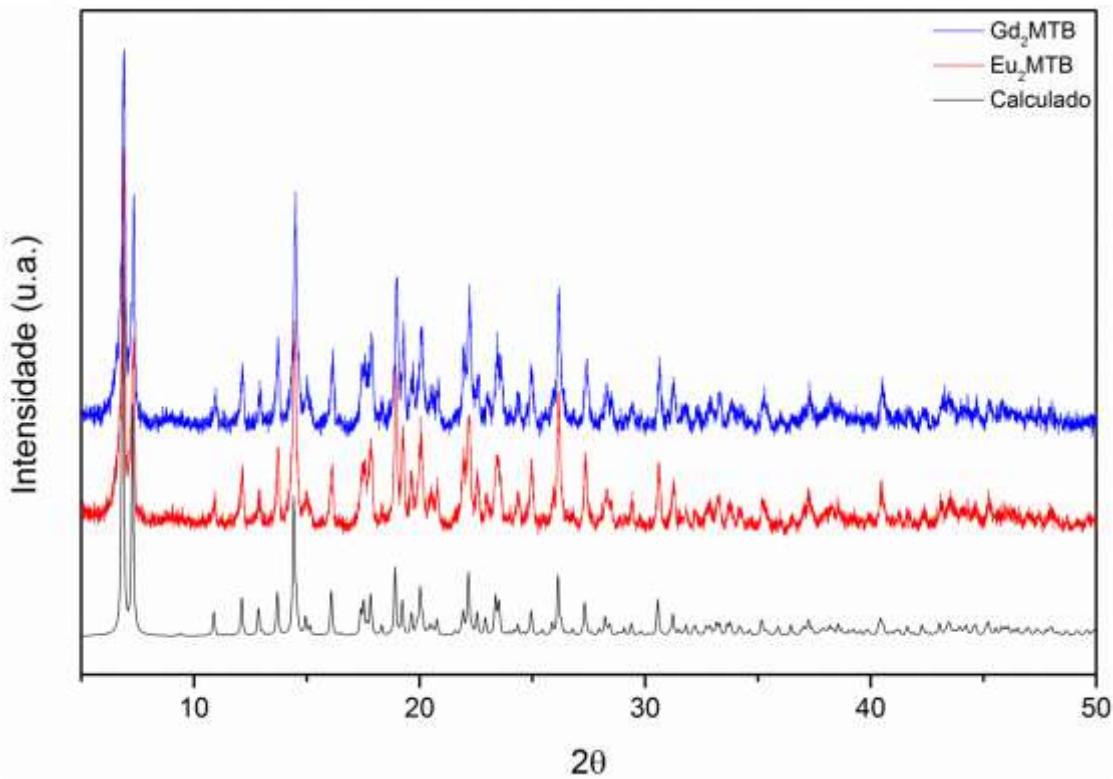
Figura 21: Espectro do Sistema de Energia Dispersiva do composto Eu₂MTB.



5.1.3. Difração de raios-X de pó

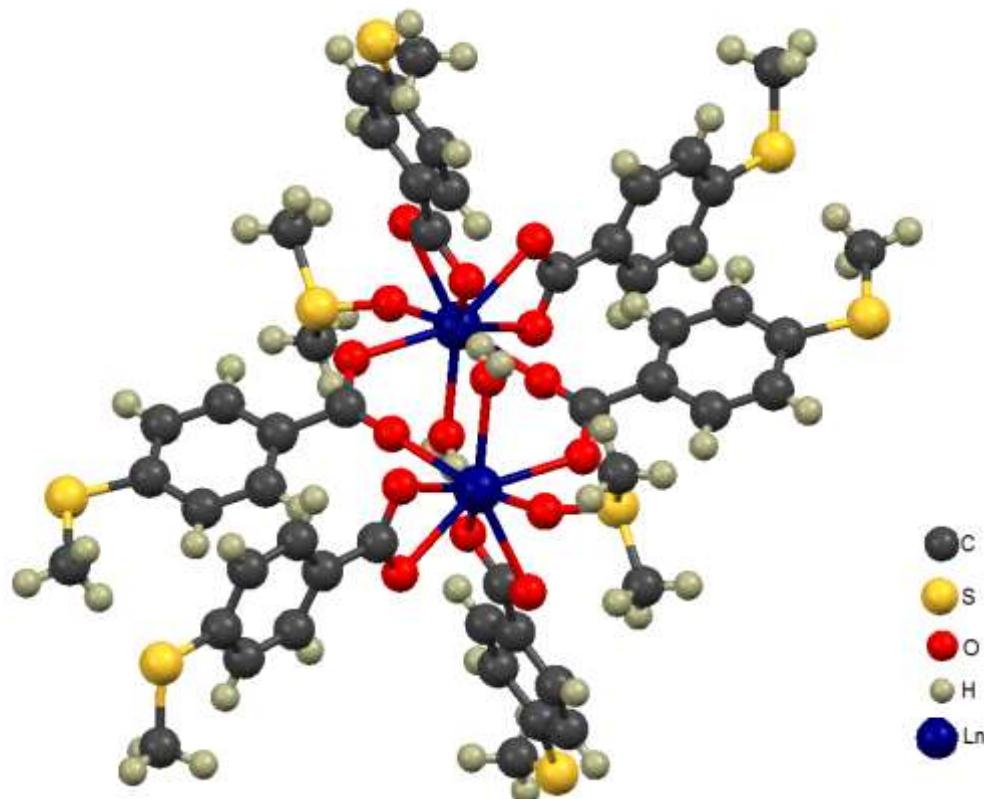
Visando investigar se a fase obtida corresponde ao composto realizou-se a difração de raios-X de pó dos sistemas Eu_2MTB e Gd_2MTB , figura 22. Pode-se verificar a partir dos difratogramas experimental e do padrão de difração calculado a partir da estrutura cristalográfica que apesar de haver orientação preferencial, os picos de difração são correlatos apresentando apenas uma fase e confirmam que o material obtido é o mesmo disponível no banco de dados de raio-x.

Figura 22: Difratogramas de Raio-X de pó do Eu_2MTB , Gd_2MTB e padrão de pó.



A imagem gerada através do raio-x de monocrystal disponível no banco de dados de raio-x mostra que o complexo é formado com o ácido p-metiltiobenzóico interligado através de ligações em ponte e quelato os íons Ln, dois modos de coordenação típicos em compostos contendo grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$), imagem no plano cristalográfico bc, figura 23, gerada com padrão disponível em banco de dados de raio-x.

Figura 23: Ambiente de coordenação no plano bc ao redor dos íons Ln^{3+} .



5.2. Propriedades Fotofísicas do Ln_2MTB ($\text{Ln}=\text{Eu}$ e Gd) sólido à baixa temperatura

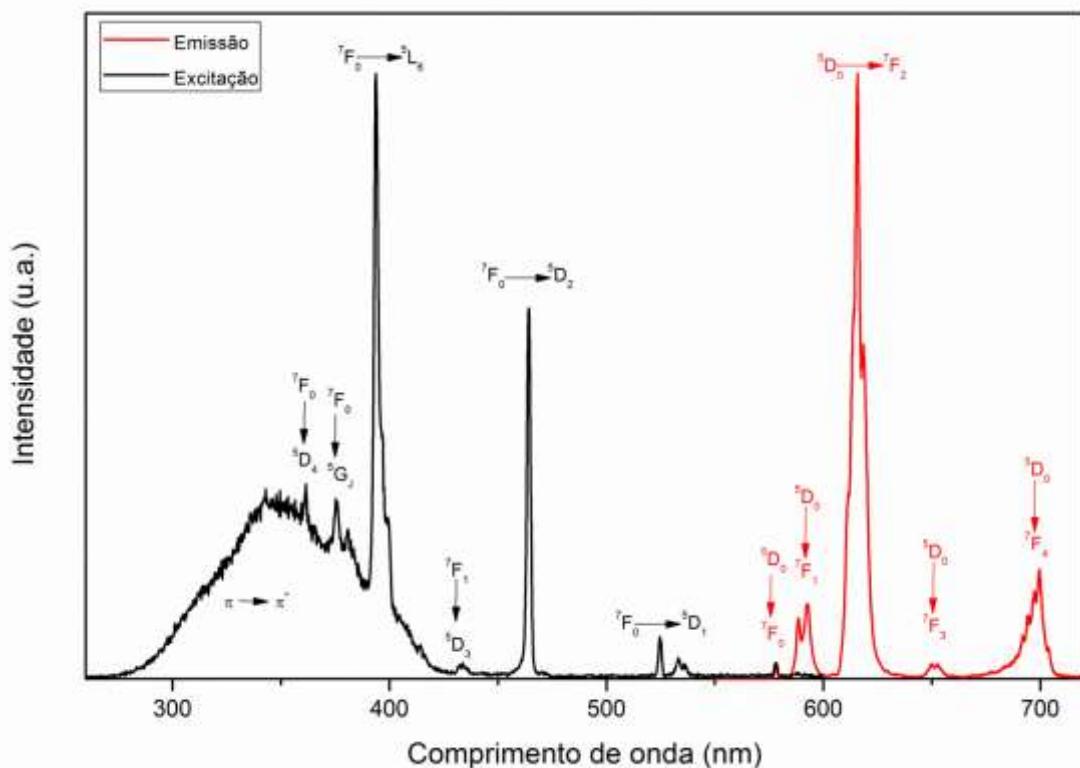
Neste trabalho o objetivo é estudar o comportamento fotoluminescente das soluções dos dímeros quando exposta a radiação ultravioleta. No entanto, a fim de conhecer como é o comportamento do composto, a análise espectroscópica dos compostos sólidos, já realizada por C.K.Oliveira e colaboradores, foi repetida.

As propriedades fotofísicas, espectros de excitação e de emissão, a 10 K, do Eu_2MTB estão dispostos na Figura 24. No espectro de excitação, observa-se uma banda larga entre 250 e 350 nm ($\lambda_{\text{máx}} 310 \text{ nm}$) que é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante orgânico. As finas bandas observadas entre 350 e 600 nm são devido a transições interconfiguracionais f-f do íon Eu^{3+} . Verifica-se, ainda, que os canais de transferência de energia para o íon Eu^{3+} por sensibilização através do ligante ou por excitação direta nos íons são relativamente equivalentes.

No espectro de emissão são observadas transições características de compostos contendo íons lantanídeos. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica que íons Eu³⁺ estão em um ambiente com baixa simetria do tipo C_n, C_{nv} ou C_s.⁸ A observação de um único pico associado a essa transição indicam que existem predominantemente íons Eu³⁺ com a mesma simetria local. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (hipersensível) permitida pelo mecanismo de dipolo elétrico é a mais intensa do espectro e a principal responsável pela cor vermelha de fotoluminescência do material, mostrando ainda que os sítios de coordenação ocupados pelos íons Eu³⁺ devem apresentar simetria local sem centro de inversão.⁹

As medidas foram realizadas a 10 K, pois se verifica um estreitamento e melhor resolução das linhas espectrais, fenômeno causado pela diminuição da densidade de ocupação de fônon de baixa freqüência.¹⁰

Figura 24: Espectro de Excitação (linha preta) e Emissão (linha vermelha) do Eu₂MTB sólido a 10K.



Os parâmetros de intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (Ω_2 e Ω_4), a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}) e valor de eficiência quântica (η) do Eu₂MTB estão listados na Tabela 1. Os valores foram calculados de acordo com a teoria de Judd-Ofelt sendo referência a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, visto que

esta segue o mecanismo de dipolo magnético, o que a torna independente do ambiente químico do lantanídeo.¹¹

Tabela 1: Parâmetros de intensidade, taxas de decaimento e eficiência quântica do Ln_2MTB .

Complexo	Ω_2 (10^{-28}cm^2)	Ω_4 (10^{-24}cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	η (%)
Eu_2MTB	2,4897	6,8347	642,259	1441,071	30,8284

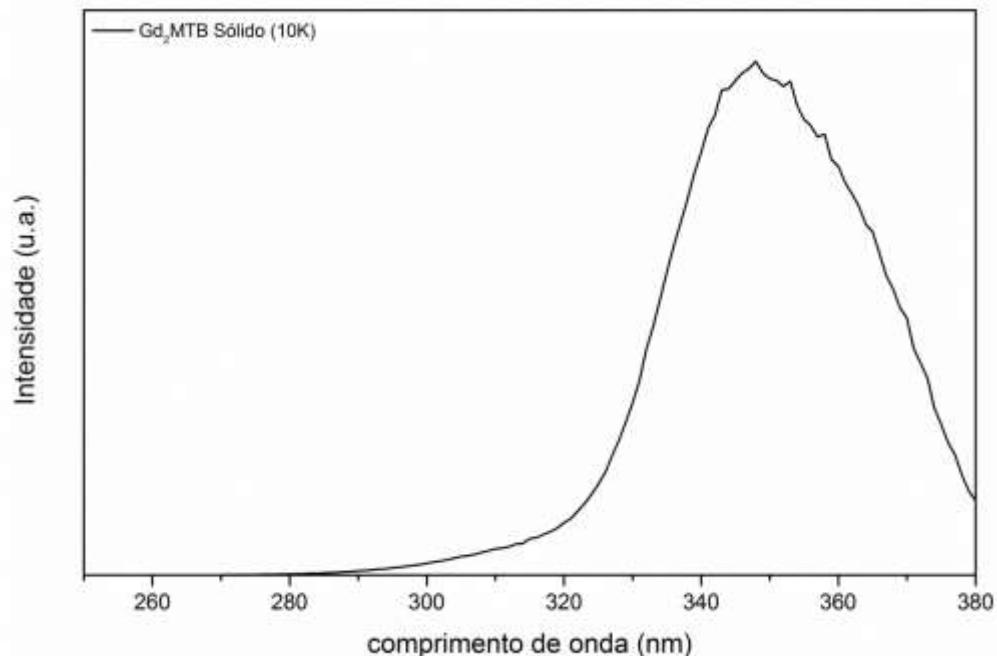
O elevado valor da A_{nrad} e o baixo valor de A_{rad} indicam que canais não-radiativos provenientes das moléculas de água coordenadas ao Eu^{3+} são eficientes no processo de relaxação.

Os valores obtidos para Ω_2 são relativamente baixos em comparação as sistemas baseados em β -dicetonas, podendo ser atribuído a diferenças entre os poliedros de coordenação e reflete um ambiente de baixa polarizabilidade em torno dos íons metálicos.^{11,12} O parâmetro Ω_4 é menos sensível a alterações na esfera de coordenação que o Ω_2 , porém seus valores refletem a rigidez do ambiente químico ao redor do íon Ln^{3+} . Os baixos valores indicam considerável rigidez estrutural associada ao material.

Com a finalidade de compreender os processos relacionados ao ligante observou-se as propriedades fotoluminescentes do composto Gd_2MTB , determinadas, em estado sólido a 10K. Isto é possível pois o espectro de luminescência do Gd_2MTB não mostra linhas referentes às transições do Gd^{3+} , e sim, bandas de emissão do ligante. Este resultado é esperado uma vez que os estados excitados do Gd^{3+} estão acima, em energia, dos estados excitados do ligante, e por isso a transferência de energia não acontece.

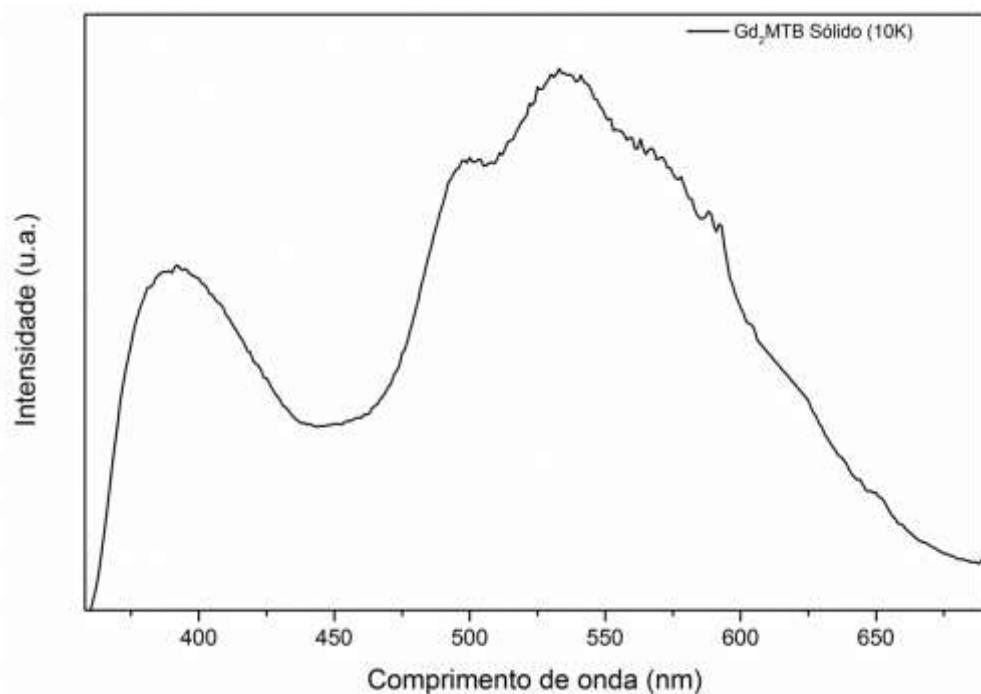
A figura 25 apresenta os espectros de excitação em estado sólido a 10 K do Gd_2MTB , podendo-se observar o máximo de excitação em 347 nm.

Figura 25: Espectros de excitação do Gd_2MTB em estado sólido a 10 K.



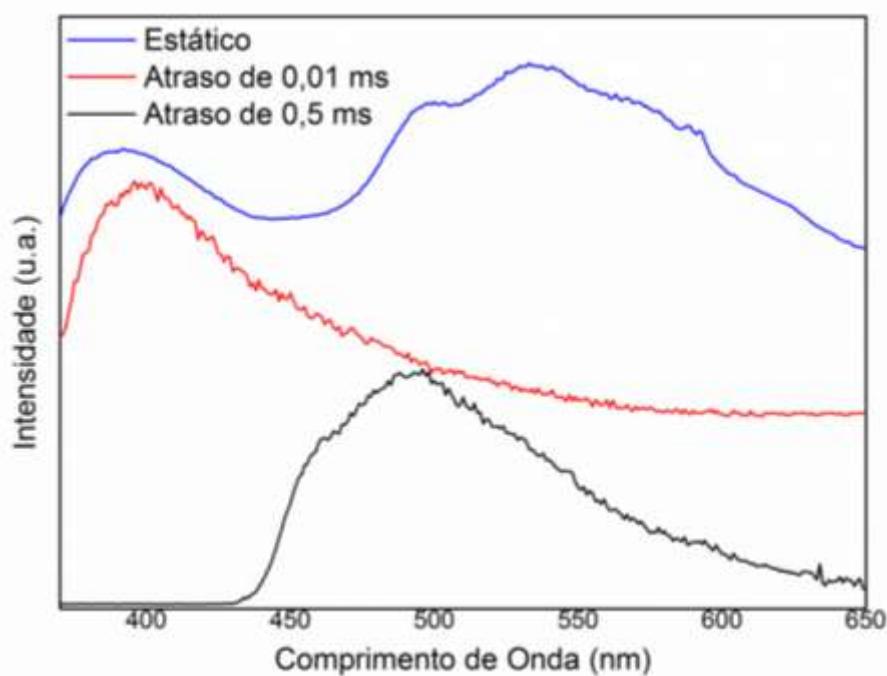
Na figura 26 é apresentado o espectro de emissão do Gd_2MTB , em estado sólido a 10 K. Os espectros de emissão em estado sólido apresentam duas bandas. Cujos máximos de emissão são 390 nm e 533 nm.

Figura 26: Espectros de emissão do Gd_2MTB em estado sólido a 10 K.



Na figura 27, observam-se espectros de emissão do Gd₂MTB à 10 K, adquiridos com luz continua e pulsada. Verifica-se que quando se coletam os dados com um atraso de 0,01 ms, a banda centrada em 533 nm desaparece, mantendo-se apenas a banda centrada em 390 nm. Aplicando um atraso de 0,05 ms a banda centrada em 390 nm também desaparece. No entanto, observa-se o aparecimento de uma outra banda centrada em 495 nm.

Figura 27: Espectros de emissão do GdMTB em estado sólido a 10 K com lâmpada contínua (linha azul) e lâmpada pulsada com atrasos de 0,01 ms K (linha vermelha) e 0,1 ms (linha preta).

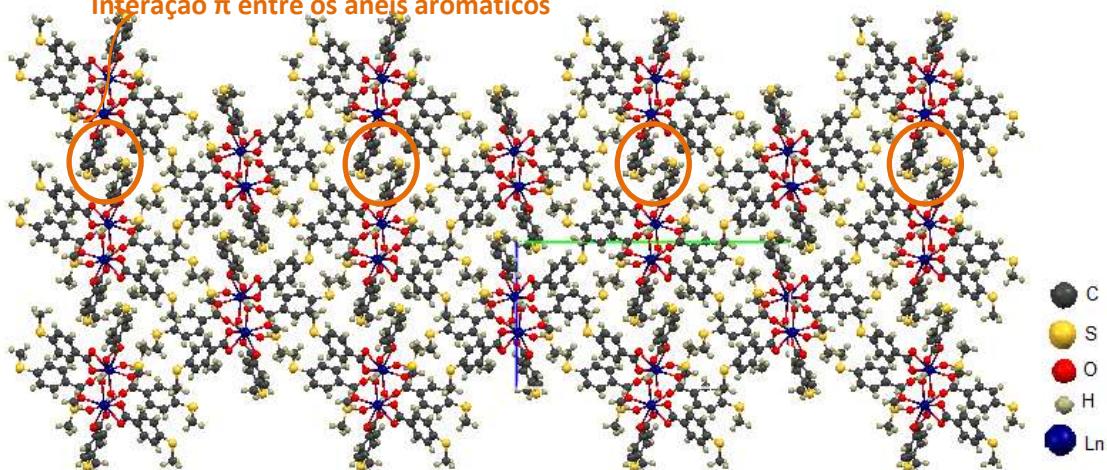


Estas bandas de emissão são atribuídas à transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante. A observação das três bandas com energias e tempos de vida do estado excitado diferentes, no espectro de emissão, é atribuída aos diferentes modos de coordenação e interações intra e intermoleculares, como discutido por Wanderley, K. A. e colaboradores.¹³

Baseando-se nos dados cristalográficos disponíveis no banco de dados de raio-x pode ser observada nas figuras 28 e 29 o empacotamento cristalino deste dímero ao longo do eixo c, plano cb, com vista do eixo a, e plano ca, com vista de b, respectivamente. O crescimento acontece através da interação $\pi-\pi$ entre os anéis aromáticos do ligante (ácido p-metiltiobenzóico), sendo a distância interplanar do empacotamento π de 9,46 Å. Assim variando a distância que separa dois anéis

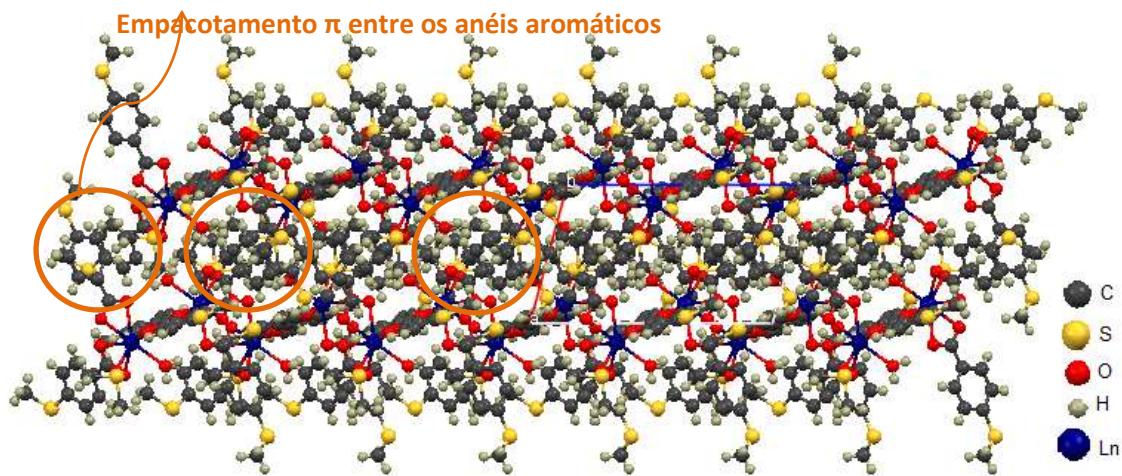
aromáticos que interagem mutuamente, pode-se afetar grandemente a força da interação entre eles. Este processo, algumas vezes, pode dar lugar a uma transferência de energia de longo alcance entre tripletos, que podem ser identificados indiretamente por fluorescência atrasada.¹⁴

Figura 28: Empacotamento cristalográfico do Eu₂MTB ao longo do eixo c, plano cb, com vista do eixo
Interação π entre os anéis aromáticos



a.

Figura 29: Empacotamento cristalográfico do Eu₂MTB ao longo do eixo c, plano ca, com vista do eixo
Empacotamento π entre os anéis aromáticos



Ao atingir o estado excitado, uma espécie tende a retornar ao estado de mais baixa energia, seja radiativamente com emissão de fôtons ou não radiativamente via relaxação multifônons, cruzamento intersistemas, conversão interna, vibrações reticulares (fônons), ou transferência de energia.

A taxa com que ocorre o decaimento da intensidade de emissão nesses processos é dada pela equação $dl/dt = -k_1 l$, onde k_1 relaciona-se às constantes de velocidade dos processos envolvidos em primeira ordem ou pseudo primeira ordem e I a intensidade de luz no estado excitado em um tempo t (temos portanto $I = I_0 e^{-k_1 t}$ onde I_0 é a intensidade num tempo $t = 0$). O recíproco do somatório das constantes de velocidade, que pode ser tomada como probabilidade de transição, é chamado de tempo de vida médio ($\tau = 1/k_1$), onde τ representa o tempo para a população de um estado excitado decair a 1/e da população original.

Os tempos de vida do Ln_2MTB ($\text{Ln}=\text{Eu}$ e Gd) estão dispostos na tabela 2. As curvas de decaimento da emissão dos estados excitados foram obtidas a 10K, monitorando-se o comprimento de onda de máxima emissão.

Tabela 2: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Ln_2MTB ($\text{Ln}=\text{Eu}$ e Gd) obtidos a 10K.

	Eu₂MTB	Gd₂MTB
Complexo	$\lambda_{\text{exc}}=323\text{nm};$ $\lambda_{\text{em}}=616\text{nm};$	$\lambda_{\text{exc}}=347\text{nm};$ $\lambda_{\text{em}}=390\text{nm};$ $\lambda_{\text{exc}}=347\text{nm};$ $\lambda_{\text{em}}=533\text{nm};$
τ (ms)	$\tau_1=0,47$	$\tau_1=0,001$ $\tau_2=0,01$ $\tau_1=0,49$ $\tau_2=5,5$

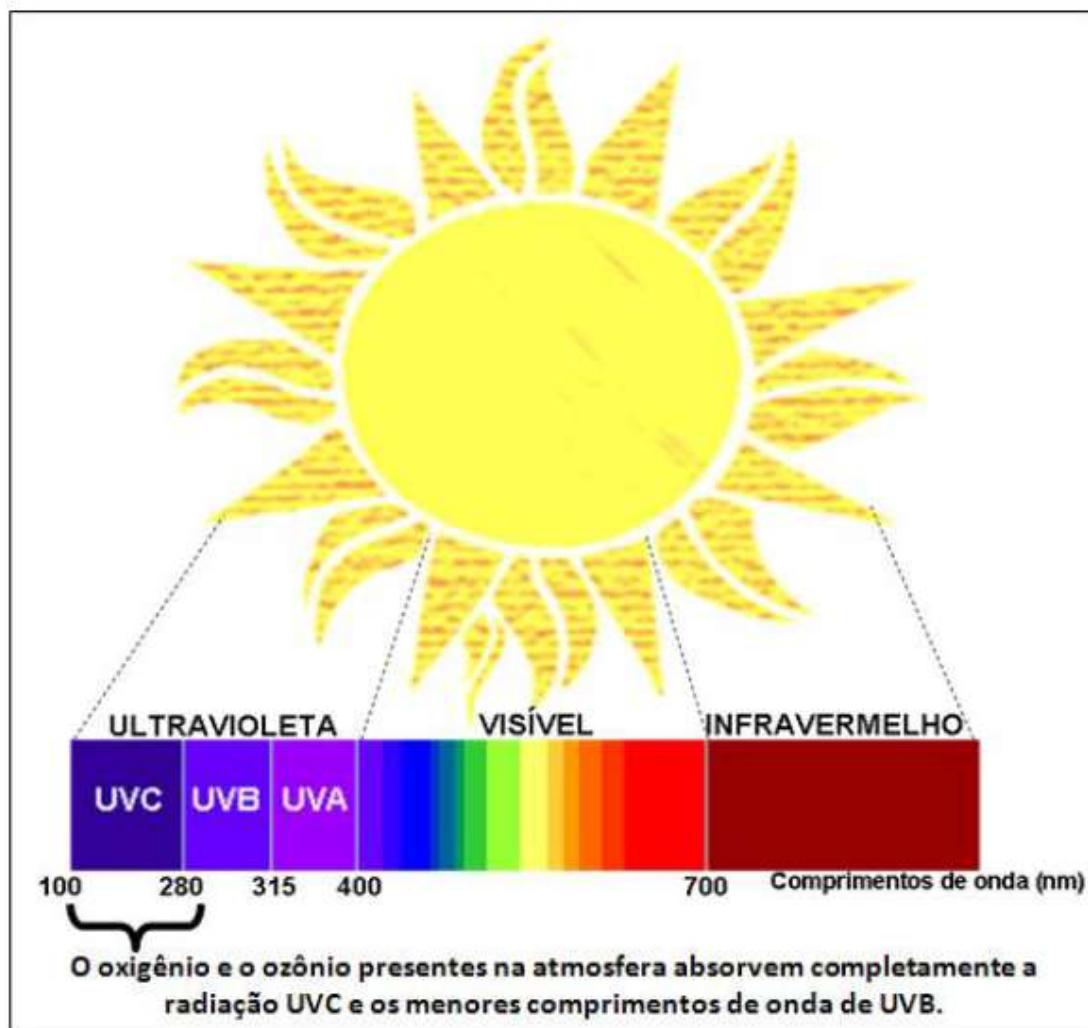
Com base no estudo do composto sólido com estrutura conhecida e disponível no banco de dados de raio-x, na próxima seção será feito o estudo destes dímeros em solução 10^{-3}M .

5.3. Estudo da degradação do Ln_2MTB ($\text{Ln}=\text{Eu}$ e Gd) em solução a 10^{-3}M em função da incidência de UVA, UVB E UVC

A radiação solar abrange todo o espectro eletromagnético resultante da distribuição de energia em uma onda de luz. A luz é constituída por campos eletromagnéticos que se propagam em velocidade constante no vácuo. Suas principais características são o comprimento e a frequência de onda, que são inversamente relacionados, sendo assim, quanto maior o comprimento de onda menor a frequência.¹⁵

A figura 30 mostra uma representação ilustrada do espectro eletromagnético solar.

Figura 30: Ilustração do espectro eletromagnético solar terrestre.



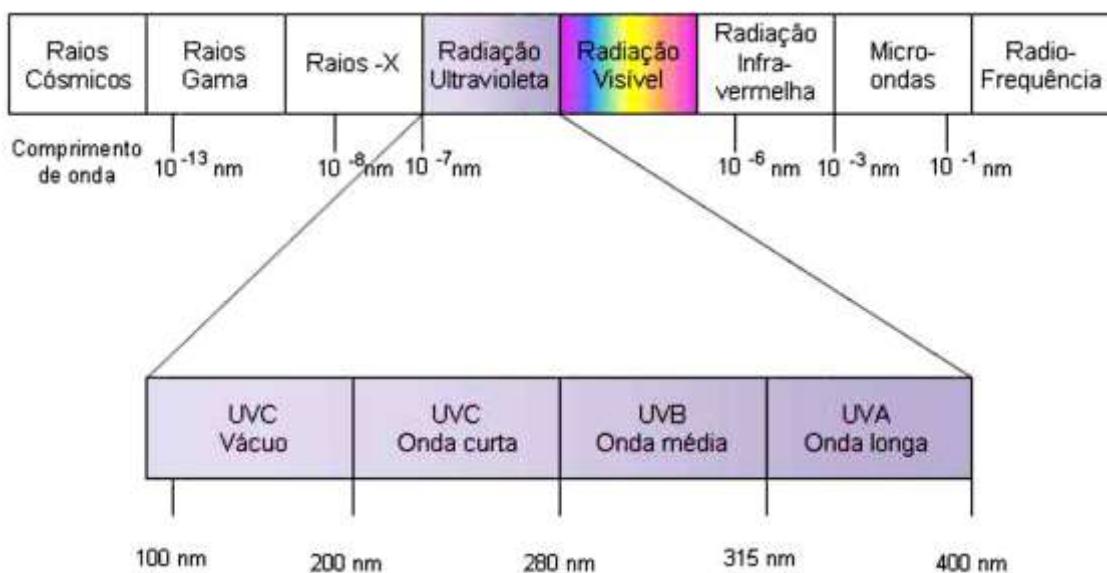
O espectro eletromagnético solar é dividido em infravermelho (IV), visível e ultravioleta (UV), sendo estes subdivididos da seguinte forma:

A radiação na faixa de comprimento do IV está compreendida entre 700 – 6.000 nm e é subdividida em próximo (IVA 760 – 1.400nm), mediano (IVB 1.400 – 3.000 nm) e distante (IVC 3.000 – 6000 nm).

A luz visível envolve a faixa entre 400-700nm compondo 45% do espectro solar.

A radiação UV, figura 31, que incide sobre a superfície do planeta Terra é de 6,1% do espectro eletromagnético solar. Noventa e cinco porcento dela são constituídos pela radiação UVA – 315 a 400nm, que chega ao solo sem uma absorção significante pela atmosfera e cinco porcento pela radiação UVB – 280 a 315nm. A redução da camada de ozônio pode levar a mudanças nesta distribuição espectral, visto que o comprimento de onda de UVC - <280nm não atingem a superfície terrestre porque o oxigênio e o ozônio absorvem completamente esta radiação.^{16,17}

Figura 31: Espectro eletromagnético da radiação.¹⁸



A exposição à luz solar oferece benefícios psicológicos ao ser humano, como sensação de bem-estar, efeito antidepressivo, estímulo à produção de melanina e consequente bronzeamento, além de auxiliar na síntese de vitamina D, necessária à absorção de cálcio pelos ossos.¹⁹ No entanto o acúmulo da radiação no organismo humano causa muitos problemas ao sistema tegumentar, dentre estes: o

fotoenvelhecimento, queimaduras, pigmentação, lesões cutâneas e carcinomas. Por isso a necessidade da fotoproteção é uma verdade indiscutível frente aos danos provocados pela radiação UV ao nosso organismo.

Visando a aplicação deste material em fotoproteção como na preparação de filmes para utilização em dosímetros pessoais foram realizados testes submetendo uma solução 10^{-3} M em DMSO do Ln_2MTB ($\text{Ln}=\text{Eu}$ e Gd) a radiação UVA, UVB e UVC.

As figuras 32 e 33 mostram a sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 616 nm e de emissão com excitação em 323 nm, respectivamente, de uma solução do complexo Eu_2MTB 10^{-3} M após a exposição a UVA durante os tempos de 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min. Não foi observada mudança significativa nos espectros que evidenciem a degradação até os 480min de irradiação.

Figura 32: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 616nm do Eu_2MTB em solução (10^{-3} M) após exposição em UVA nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min.

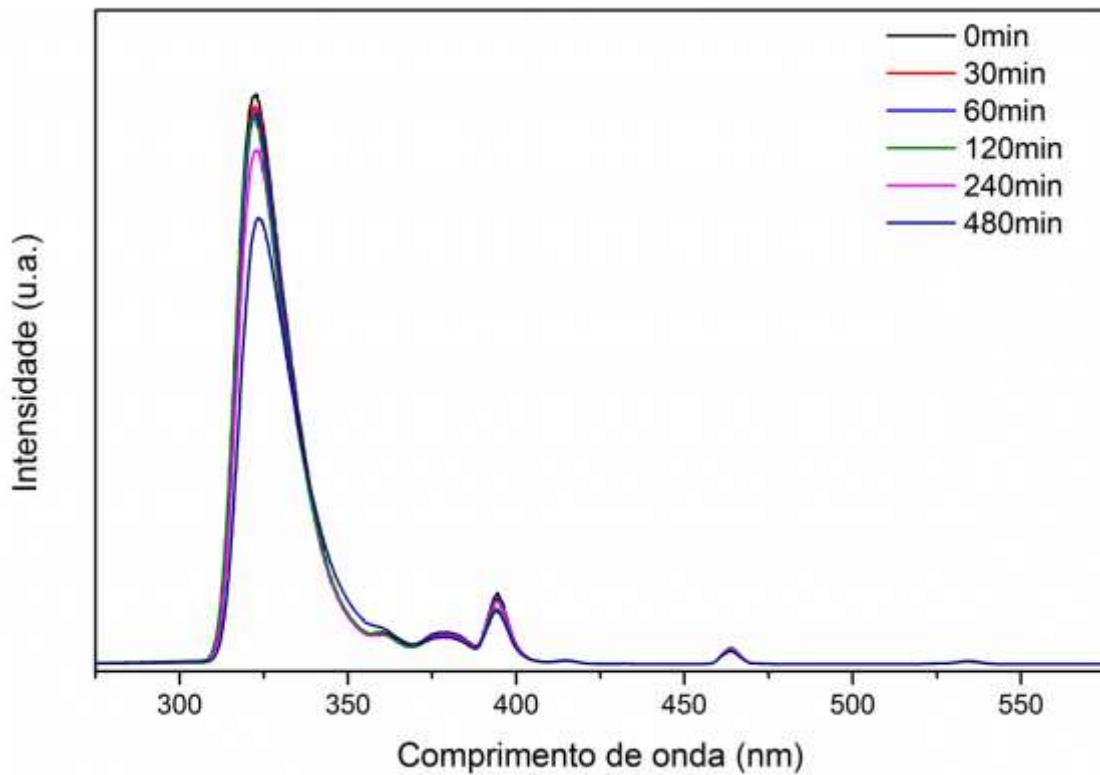
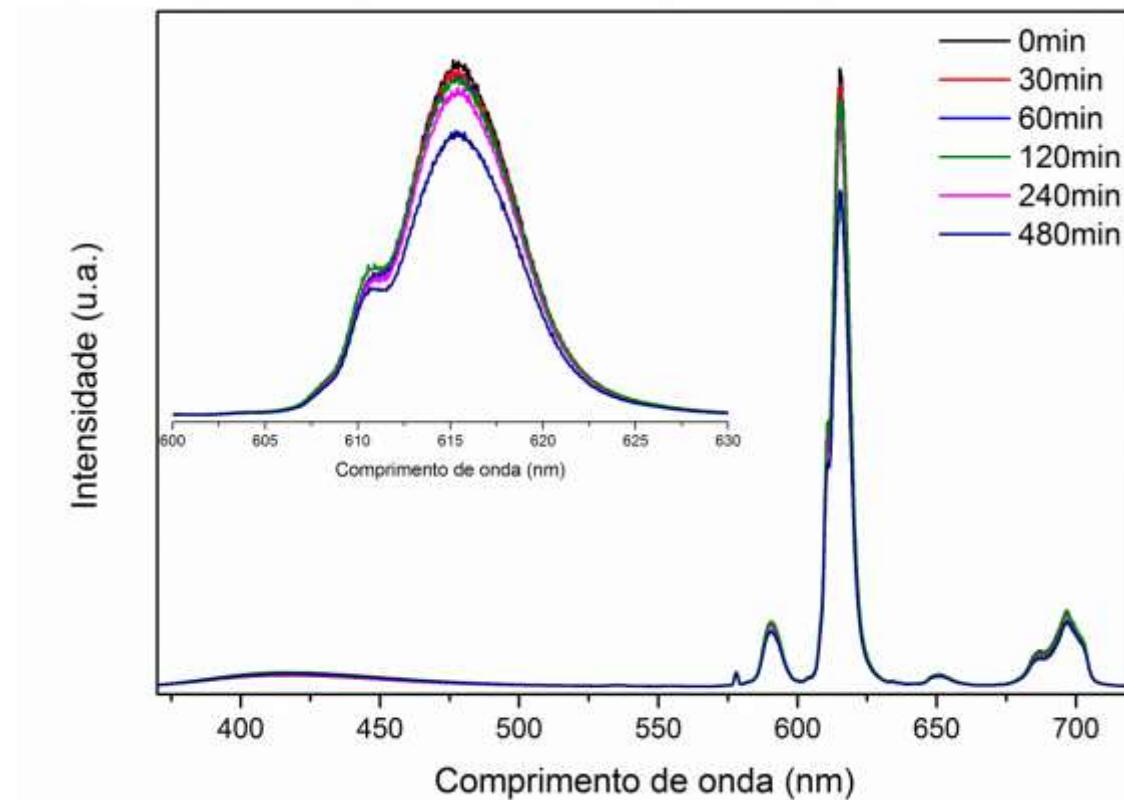


Figura 33: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVA nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480min. "Insert"



De maneira análoga, a fim de obervar o comportamento do ligante uma solução 10⁻³ M do complexo Gd₂MTB foi submetida a irradiação em UVA, também não sendo observada degradação até os 480 min de irradiação.

Os tempos de vida do Eu₂MTB solução 10⁻³ M quando expostos da radiação UVA estão dispostos na tabela 3. As curvas de decaimento da emissão dos estados excitados, correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm), foram obtidas a temperatura ambiente. Com o aumento do tempo de exposição observa-se uma diminuição de 1,00 ms para 0,96 ms no tempo de vida do estado excitado, tabela 3, com exceção da medida com tempo de exposição de 240min cujo tempo de vida apresenta um caráter di-exponencial ($\tau_1=0,82$ ms e $\tau_2=2,29$ ms).

Tabela 3: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu₂MTB solução 10⁻³M quando expostos a radiação UVA a temperatura ambiente.

Complexo	$\tau(\text{ms})$ (0 min)	$\tau(\text{ms})$ (30 min)	$\tau(\text{ms})$ (60 min)	$\tau(\text{ms})$ (120 min)	$\tau(\text{ms})$ (240min)	$\tau(\text{ms})$ (480min)
Eu₂MTB	1,00	0,98	0,97	0,97	0,82	0,96 2,29

As figuras 34 e 35 mostram a sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 616nm e de emissão com excitação em 323nm, respectivamente, do Eu₂MTB em solução 10⁻³M após a exposição a UVB durante os tempos de 0, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos. Observa-se nos espectros de excitação e emissão, figuras 34 e 35, uma diminuição na intensidade das bandas. No espectro de excitação, figura 34, pode-se observar ainda que após 240min de exposição há o alargamento da banda mais intensa e deslocamento da mesma para maiores comprimentos de onda. Observações que dão indícios de que o material está degradadando desde 60min de exposição a UVB.

Figura 34: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 616nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição a UVB nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480min.

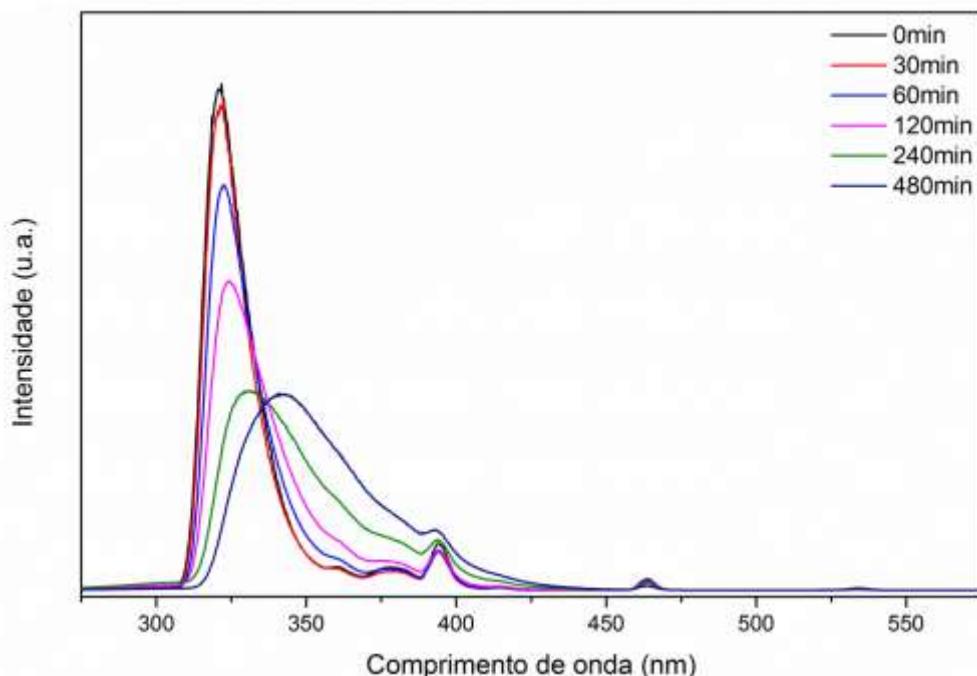
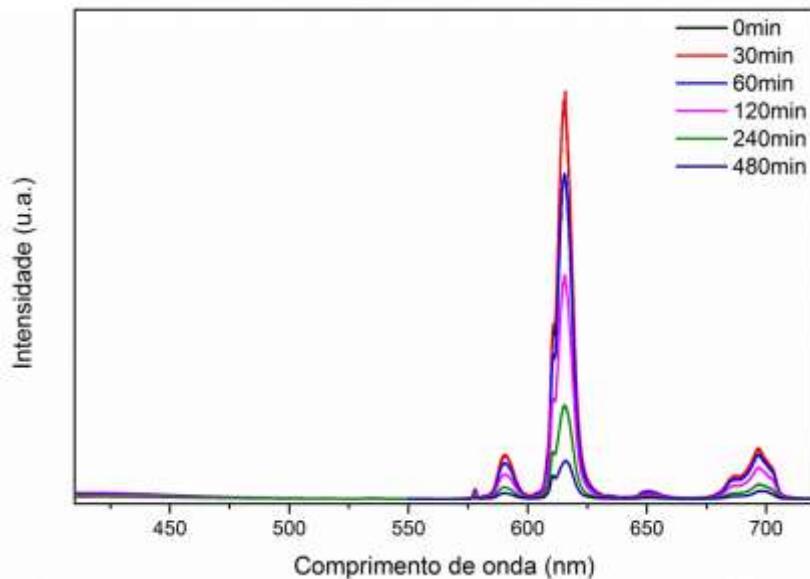
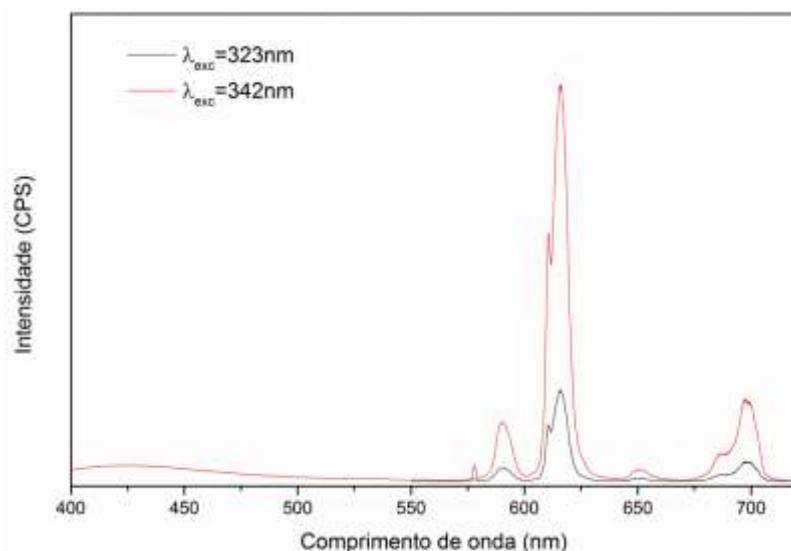


Figura 35: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm do Eu²⁺MTB em solução (10^{-3} M) após exposição em UVB nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480min.



Como no espectro de excitação, figura 34, pode-se observar que após 480min de exposição a banda mais intensa se desloca de 323nm para 342nm também foi feita a emissão neste novo comprimento de onda sendo observado na figura 36. Observando que a razão das áreas dos picos referentes a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ muda de 3,46 para 3,53, quando as emissões são feitas excitando-se em 323nm e 342nm respectivamente, indicando uma possível mudança de simetria ao redor do íon.

Figura 36: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm e 342nm do Eu²⁺MTB em solução (10^{-3} M) após exposição em UVB após 480min.



Os tempos de vida do Eu₂MTB em solução 10⁻³M quando expostos a radiação UVB estão dispostos na tabela 4. As curvas de decaimento do estado excitado foram obtidas a temperatura ambiente, monitorando-se o comprimento de onda de máximo emissão, correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616nm). Com o aumento do tempo de exposição observa-se uma mudança no perfil exponencial das curvas, ver anexos (Figura 4A). Os perfis das curvas de decaimento do estado excitado para a solução sem irradiação e irradiada por 30 minutos são monoexponentiais, no entanto verifica-se que após exposição de 30min o tempo de vida cai de 1,00ms para 0,96ms. Após a solução ser irradiada por 60, 120, 240 e 480min, o perfil das curvas de decaimento passam a ser di-exponentiais. Este fato indica que há presença, em concentrações apreciáveis, de íons Eu³⁺ com pelo menos dois ambientes de coordenação diferente.

Tabela 4: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu₂MTB solução 10⁻³M quando expostos a radiação UVB a temperatura ambinete.

$\tau_{\text{exp.}}$	0min	30min	60min	120min	240min	480min
τ (ms)						
τ_1	1,00	0,96	0,71	0,51	0,06	0,35
τ_2	-----	-----	1,93	1,25	0,82	1,07

A fim de observar o comportamento do ligante frente a esta possível degradação uma solução do Gd₂MTB 10⁻³M foi exposta a radiação UVB durante os tempos de 0, 240min e 480min, tempos em que a possível degradação é mais evidente, sendo mostrados nas figuras 37 e 38 os espectros de excitação e emissão sobrepostos deste experimento, onde observa-se o deslocamento dos máximos de emissão de 404nm para 425nm.

Figura 37: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 404, 425 e 425 nm, respectivamente do Gd_2MTB em solução (10^{-3} M) quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480 min.

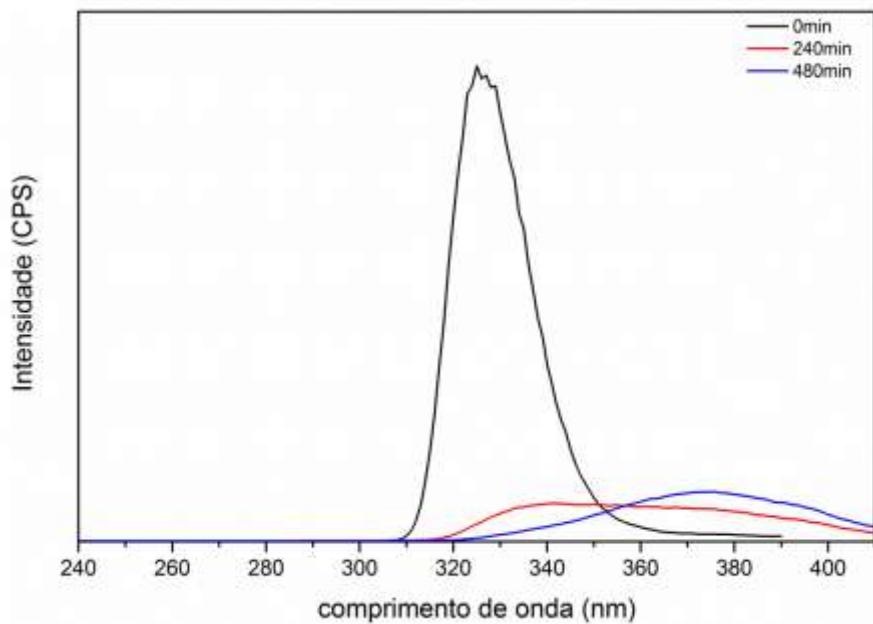
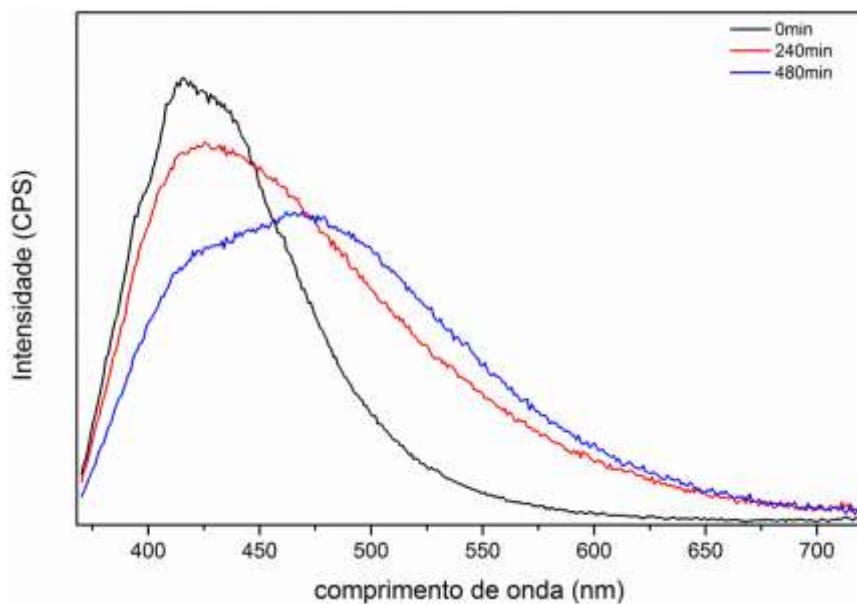


Figura 38: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 351 nm do Gd_2MTB em solução (10^{-3} M) quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480 min.



Os tempos de vida do estado excitado para as soluções de Gd_2MTB sem irradiação, irradiada em UVB por 240min e por 480min estão dispostos na tabela 5. Pode-se observar que as curvas de decaimento radiativo do estado excitado apresentam perfil di-exponencial (Figura 5A). Nota-se que a partir da exposição a radiação UVB por 240min ocorre uma abrupta mudança nos tempos de vida, com

variação de 0,011ms para 0,0011ms de τ_1 e de 0,0013ms para 0,018ms de τ_2 . A partir de 240min até 480min de irradiação não são observadas mudanças significativas nos tempos de vida. Possivelmente porque o degradação acontece após 240min de exposição a radiação UVB.

Tabela 5: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd_2MTB solução 10^{-3}M quando expostos a radiação UVB a temperatura ambinete.

τ (ms)	Texp.	0min	240min	480min
τ_1		0,011	0,0011	0,0012
τ_2		0,0013	0,018	0,015

Uma solução de Eu_2MTB (10^{-3}M) também foi submetida a radiação UVC durante 0, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos, as sobreposições dos espectros de excitação e de emissão da amostra quando exposta são mostradas nas figuras 39 e 40, respectivamente. Após 30min de exposição observa-se no espectro de excitação do material, figura 39, uma diminuição brusca da intensidade espectral. Pode-se observar ainda que após 60min de exposição acontece o alargamento e após 120min de exposição há o deslocamento da banda de maior intensidade de 323nm para 354nm.

Figura 39: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 616nm do Eu_2MTB em solução (10^{-3}M) após exposição em UVC nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480min. O “Insert” mostra a ampliação dos espectros nos tempos de 240 e 480min, visto a baix intensidade.

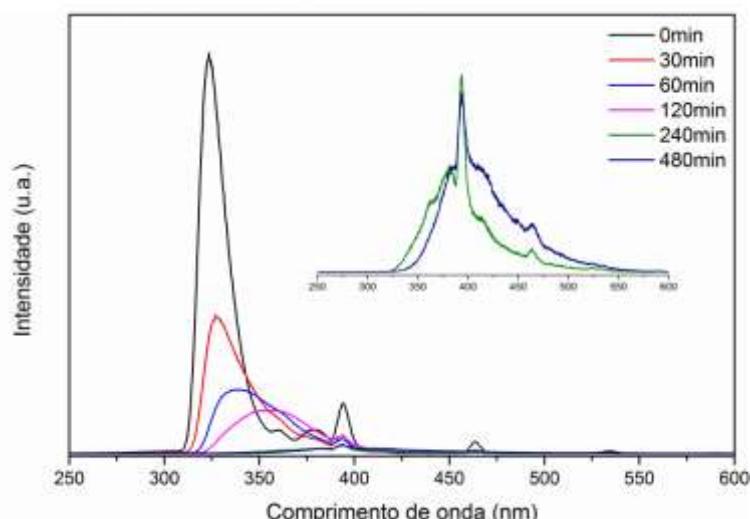
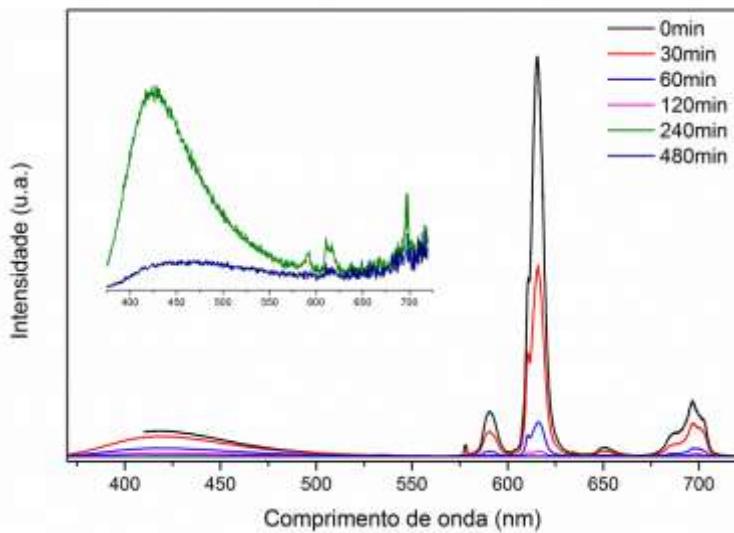


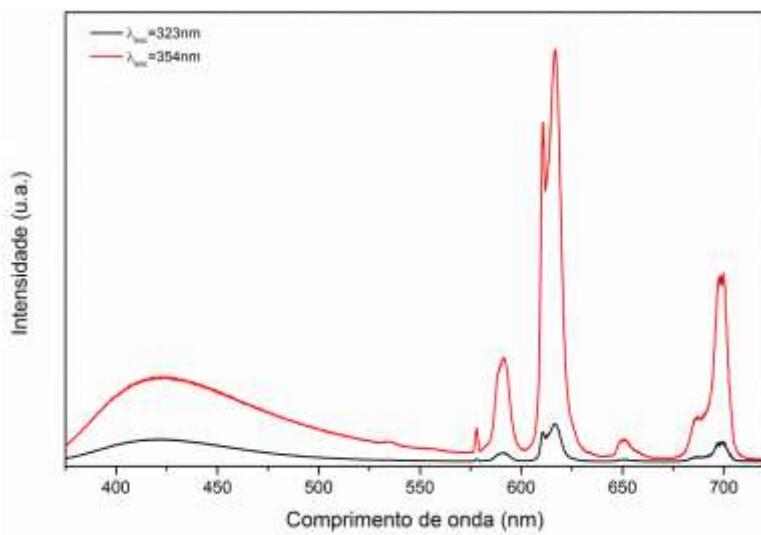
Figura 40: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm do Eu₂MTB em solução (10^{-3} M) após exposição em UVC nos tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480min. “Insert” referente a ampliação dos espectros de emissão após irradiação por 240 e 480min.



A partir de 120min de exposição a intensidade das bandas dos espectros de emissão e excitação da solução de Eu₂MTB tornam-se baixíssimas. Se compararmos a razão das áreas dos picos referentes a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ sem irradiar e após irradiação com UVC após 120 min esta muda de 4,19 para 1,93, quando as emissões são feitas excitando-se em 323nm. Após 480min de exposição ambas as soluções de Eu₂MTB e Gd₂MTB ($10^{-3}M$) tornam-se amareladas, apresentando precipitado e um odor muito desagradável o que dá fortes indícios de degradação.

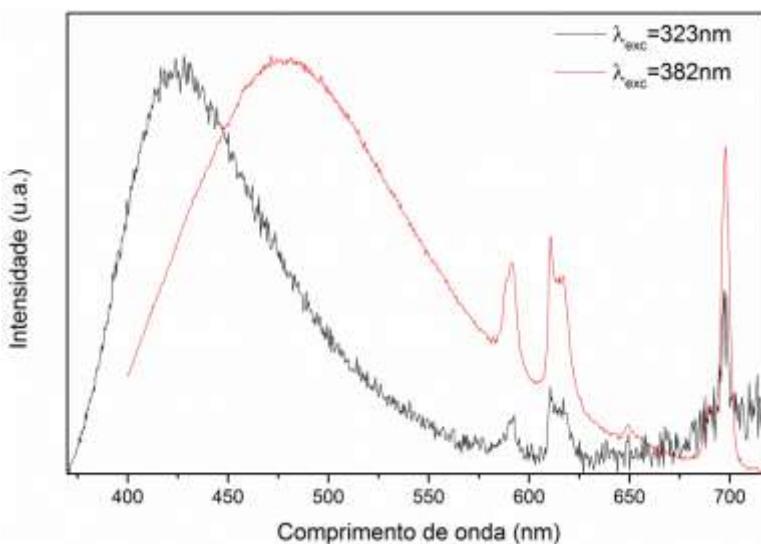
Como no espectro de excitação, figura 39, pode-se observar que após 120min de exposição a banda mais intensa se desloca de 323nm para 354nm também foi feita a emissão neste novo comprimento de onda sendo observado na figura 41. Observando que a razão das áreas dos picos referentes a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ muda de 1,93 para 2,14, quando as emissões são feitas excitando-se em 323nm e 354nm respectivamente, indicando uma possível mudança de simetria ao redor do íon.

Figura 41: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm e 354nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVC após 120min.



No espectro de excitação, figura 40, pode-se observar no “insert” que após 240 min de exposição a banda mais intensa se desloca de 323 nm para 382 nm por isso também foi feita a emissão neste novo comprimento de onda sendo observado na figura 42 a sobreposição dos espectros de emissão excitando em 323 nm e em 382 nm, novo comprimento. Observando que a banda referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ diminui bruscamente de intensidade em relação a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, que torna-se inclusive mais intensa, indicando mudança no ambiente de simetria ao redor do íon, o que nos leva a acreditar na degradação do material.

Figura 42: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 323nm e 382nm do Eu₂MTB em solução (10⁻³M) após exposição em UVC após 240min.



Os tempos de vida do Eu₂MTB em solução 10⁻³M quando expostos a radiação UVC estão dispostos na tabela 6. As curvas de decaimento do estado excitado foram obtidas a temperatura ambiente, monitorando-se o comprimento de onda de máxima emissão. Pode-se verificar que o perfil monoexponencial para a curva de decaimento da solução sem irradiar não se mantém, ou seja, as curvas de decaimento do estado excitado da amostra irradiada por 30, 60 e 120min apresenta um perfil di-exponencial. Este fato indica a existência de mais de um ambiente de coordenação para os íons Eu³⁺. Para a solução após exposição por 240 e 480min, não foi possível detectar a curva do tempo de vida quando a solução é excitada no comprimento de onda de 323nm. Este fato concorda com as observações feitas em relação ao espectro de excitação para estes tempos de irradiação (figura 39) e de emissão (figura 40).

Tabela 6: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu₂MTB solução 10⁻³M quando expostos a radiação UVC a temperatura ambinete.

$T_{exp.}$	0min	30min	60min	120min	240min	480min
τ (ms)						
τ_1	1,00	0,56	0,38	0,16	x	x
τ_2		0,08	0,09	0,69	x	x

Também foi feita a irradiação em UVC de uma solução 10⁻³M do Gd₂MTB com a finalidade de observar o comportamento do ligante, figuras 43 e 44. Sendo observado o deslocamento para a direita, comprimentos de ondas maiores para a emissão, figuras 44, comportamento que confirma o observado nos espectros de excitação do Eu₂MTB em solução quando exposto a UVC nos respectivos tempos, figura 39.

Figura 43: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 404, 475 e 495nm respectivamente do Gd₂MTB em solução (10^{-3} M) após exposição em UVC nos tempos 0, 240 e 480min.

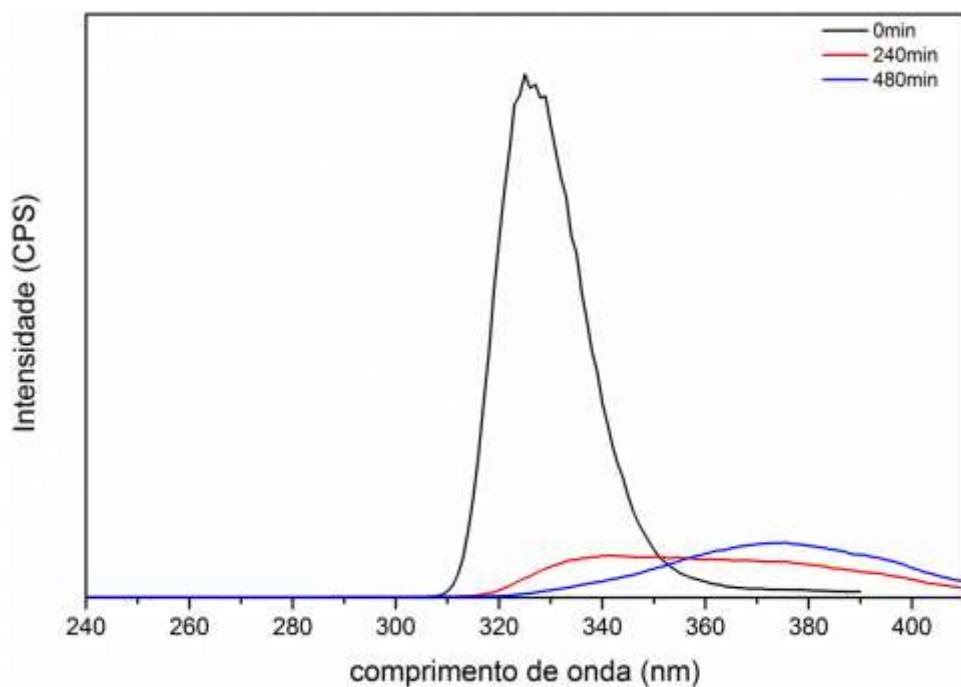
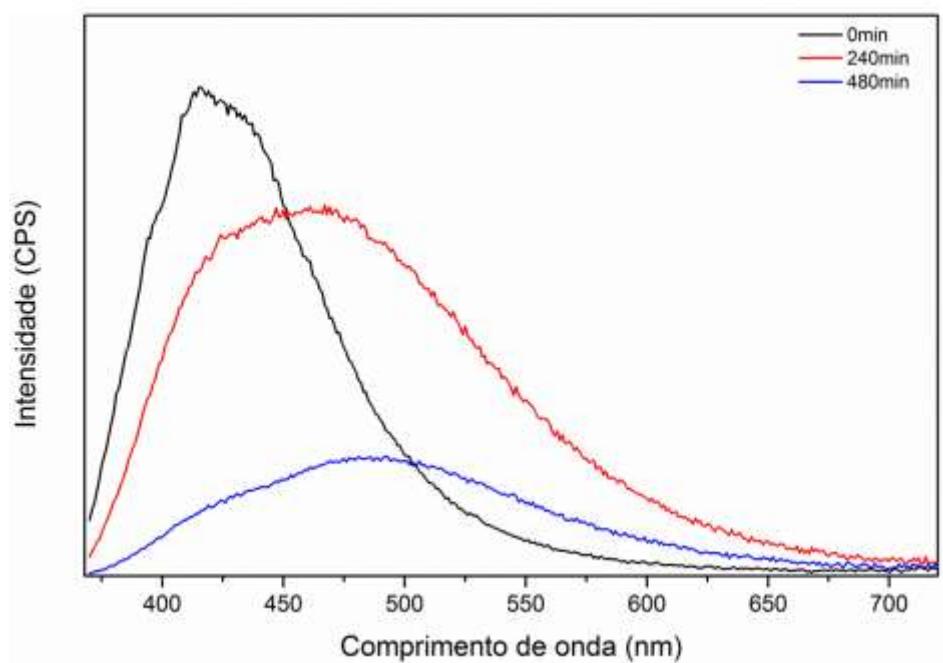


Figura 44: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 351nm do Gd₂MTB em solução (10^{-3} M) após exposição em UVC nos tempos 0, 240 e 480min.



Os tempos de vida do estado excitado para as soluções de Gd_2MTB sem irradiação, irradiada em UVC por 240min e por 480min estão dispostos na tabela 7. Pode-se observar que as curvas de decaimento radiativo do estado excitado apresentam perfil di-exponencial (Figura 6A). Pode-se observar que não há mudança significativa nos tempos de vida do estado excitado da solução sem irradiar e irradiada por 240min em UVC. Nota-se que após a exposição a radiação UVC por 480min ocorre uma abrupta mudança nos tempos de vida, com variação de 0,013ms para 0,0013ms de τ_1 e de 0,0019ms para 0,011ms de τ_2 , respectivamente para a solução irradiada por 240min e 480 min. Podendo inferir que a degradação acontece após 480min de exposição

Tabela 7: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd_2MTB solução 10^{-3}M quando expostos a radiação UVC a temperatura ambinete.

τ (ms)	0min	240min	480min
τ_1	0,011	0,013	0,0013
τ_2	0,0013	0,0019	0,011

Como análise inicial, a fim de sondar o mecanismo de degradação do complexo Eu_2MTB , foi feita espectroscopia de RMN- ^1H das soluções após 480min de exposição a UVA, UVB e UVC, comparando-as com o espetro do RMN- ^1H do material não exposto.

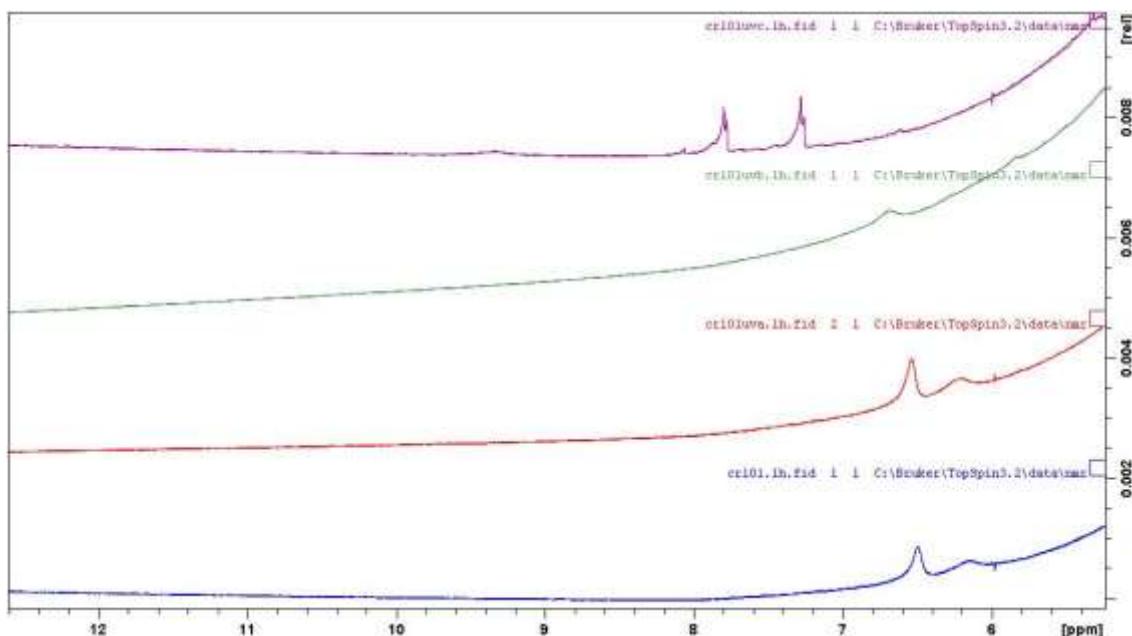
A espectroscopia de RMN mostra a estrutura molecular através da interação de radiação eletromagnética de rádio freqüência em uma coleção de núcleos imersos em um campo magnético forte, podendo fornecer informações detalhadas sobre a estrutura da molécula.^{1,3}

A Figura 45 mostra a sobreposição dos espetros de RMN- ^1H realizados em dimetilsufóxido, com 10% deuterado, do Eu_2MTB , não exposto e sob exposição a UVA, UVB e UVC, de baixo para cima, respectivamente.

Na faixa de 6 a 8ppm, figura 45, são observados 2 picos referentes aos prótons do anel aromático do ligante, ácido p-metiltiobenzóico. Observa-se que quando o material é exposto a 480min em UVA, linha vermelha, não há mudança espectral nestes picos. Quando exposto a 480min em UVB, linha verde, há uma diminuição na intensidade destes, no entanto quando o material é exposto durante

480min a UVC, linha violeta, os picos referentes aos prótons do anel aromático ficam bem definidos, dois doubletos, com deslocamento químico compatível com o do ligante livre em DMSO deuterado, ver anexo (Figura 11A). O que nos permite inferir que o ligante não muda. Como o material apresenta um íon muito paramagnético (Eu^{3+}) este quando não degradado, suprime os sinais referentes a estes prótons. Quando a degradação acontece, pode-se inferir que uma distorção ocorre distanciando este íon do anel aromático, o que faz com que os prótons do aromático apareçam mais intensos. No entanto uma investigação mais detalhada deve ser realizada a fim de propor o mecanismo de degradação para este material.

Figura 45: Aproximação que vai de 5,2 a 12,6ppm da sobreposição dos espectros de RMN-¹H das soluções do Eu_2MTB (10^{-3}M), não exposto e sob exposição a UVA, UVB e UVC, de baixo para cima, respectivamente.



5.4. Estudo da degradação do Ln₂MTB (Ln=Eu e Gd) sólido em função da incidência de UVB E UVC

O estudo da degradação do material sólido foi feito considerando-se os resultados obtidos no estudo de degradação do material em solução. Como não era observada mudança significativa até os 240 min de exposição as radiações optou-se para, no estado sólido, fazer apenas duas exposições, em 240 minutos e em 480 min.

Quando o material foi submetido a UVA foi observado comportamento semelhante a do material em solução, não sendo observado indicativo de degradação até os 480min de irradiação.

As figuras 46 e 47 mostram a sobreposição dos espectros de excitação com emissão e de emissão com excitação no ligante do complexo Eu₂MTB sólido após a exposição a UVB durante os tempos de 0, 240 e 480min. Pode-se observar que há uma diminuição na intensidade dos espectros de excitação, Figura 46, na banda referente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante o que dá indícios de que o material pode estar degradando após 240 minutos de exposição a este tipo de radiação. Não sendo observadas outras mudanças significativas, levando a inferir que a cinética de degradação ocorre de maneira diferente quando o material está em estado sólido, porque o empacotamento cristalino deve tornar o grupo de ligantes no dímero mais estável.

Figura 46: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 617nm do Eu₂MTB sólido quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480min.

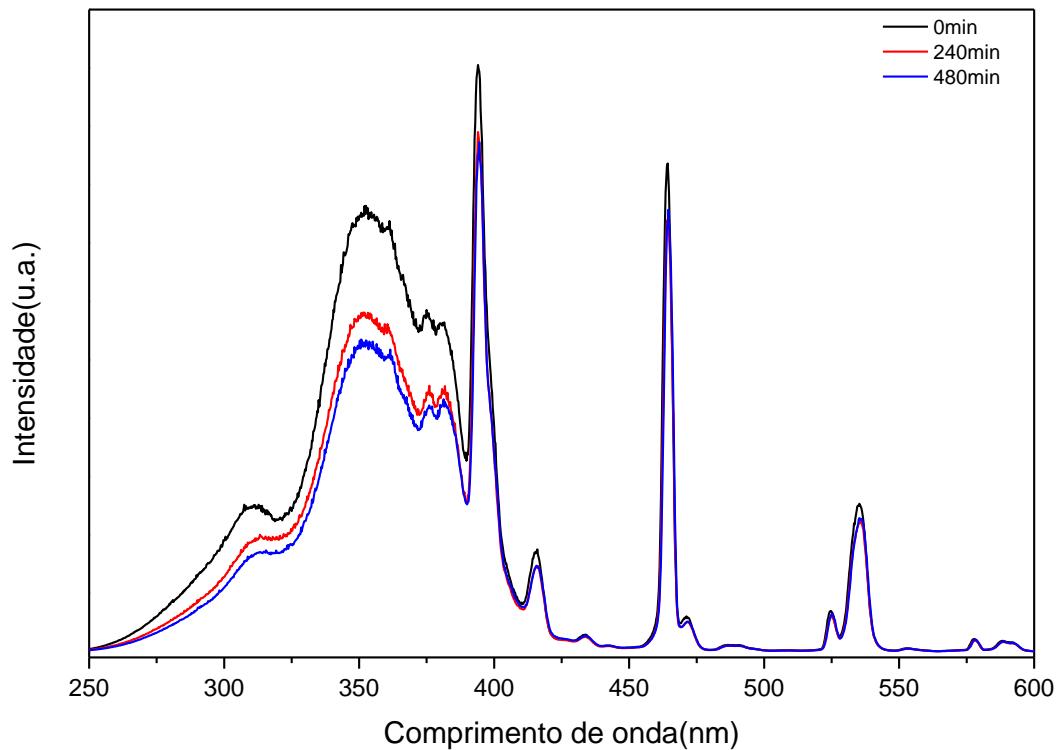
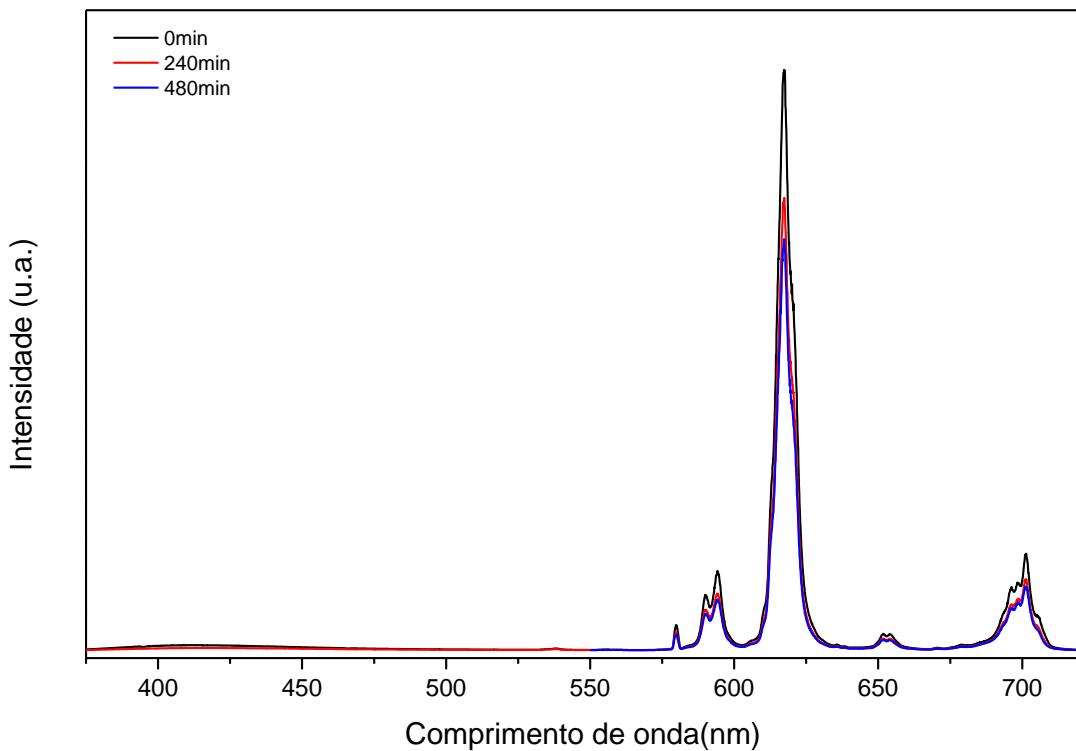


Figura 47: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação na banda do ligante do Eu₂MTB sólido quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480min.



Os tempos de vida do Eu₂MTB sólidos quando expostos a radiação UVB estão dispostos na tabela 8. As curvas de decaimento da emissão dos estados excitados foram obtidas a temperatura ambiente, monitorando-se o comprimento de onda de máxima emissão. Com o aumento do tempo de exposição não se observa mudança no perfil exponencial das curvas dos tempos de vida do Eu₂MTB sólido quando expostos a radiação UVB, ver anexos (Figura 7A). Os perfis das curvas de decaimento do estado excitado para o sólido sem irradiação e irradiado por 240 e 480 minutos são monoexponenciais. Estes dados mostram que não há mudança significativa no ambiente de coordenação do íon quando o material é exposto a radiação UVB até 480min.

Tabela 8: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu₂MTB sólidos quando expostos a radiação UVB a temperatura ambinete.

Eu₂MTB	UVB (0 min)	UVB (240min)	UVB (480min)
τ(ms)	0,48	0,45	0,43

A fim de obervar o comportamento do ligante, foi feita a exposição do Gd₂MTB sólido a radiação UVB durante os tempos de 0, 240min e 480min, sendo mostrados na figura 48 e 49 os espectros de excitação e de emissão sobrepostos deste experimento. Observando-se há diminuição da intensidade das bandas espectrais, o que sugere que mudanças podem estar acontecendo com o ligante que podem ser evidenciadas pela diminuição na intensidade apenas na banda das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante no espectro de excitação do Eu₂MTB sólido, figura 50.

Figura 48: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 404nm do Gd₂MTB sólido a temperatura ambiente quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480min.

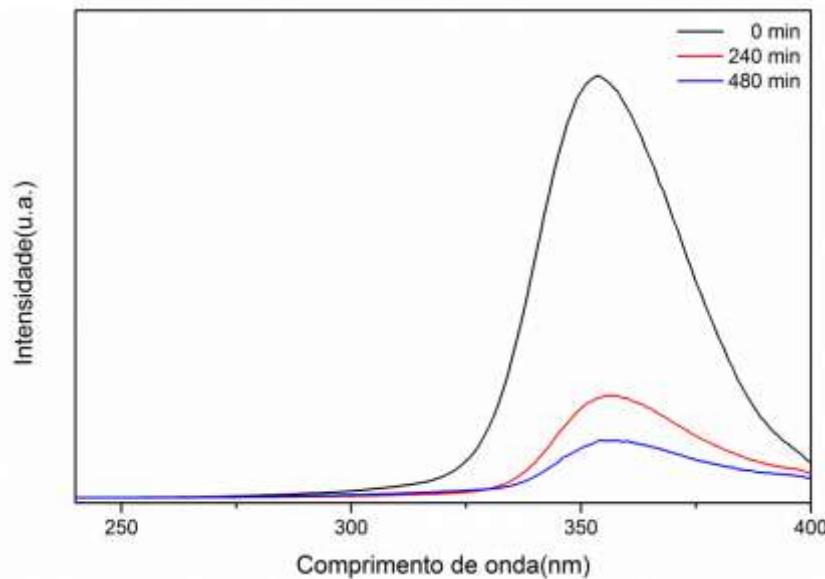
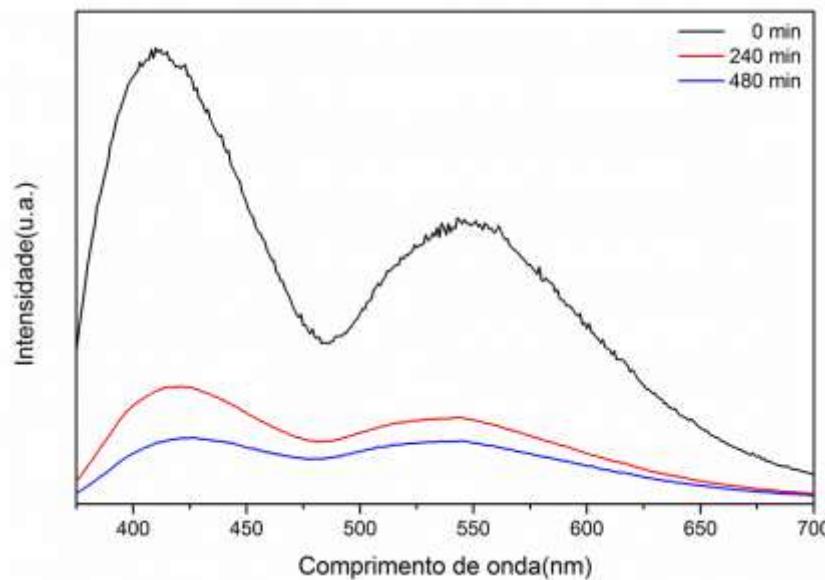


Figura 49: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 351nm do Gd₂MTB sólido a temperatura ambiente quando exposto a UVB durante 0, 240 e 480min.



Os tempos de vida do Gd₂MTB sólido quando expostos a radiação UVB estão dispostos na tabela 9. As curvas de decaimento da emissão dos estados excitados foram obtidas a temperatura ambiente, monitorando-se o comprimento de onda de máxima emissão. Pode-se observar que as curvas de decaimento radiativo para o sólido Gd₂MTB do estado excitado apresentam perfil di-exponencial (Figura 8A). Nota-se que a partir da exposição a radiação UVB por 240min não ocorrem

mudanças significativas nos tempos de vida com excitação em 347nm e emissão em 390nm. A partir de 240min até 480min de irradiação para os tempos de vida com excitação em 347nm e emissão em 533nm é observado um aumento em τ_1 de 0,19ms a 0,44ms e uma diminuição em τ_2 de 2,52ms para 0,02ms, mudanças significativas sugerem fortemente alterações no empacotamento cristalino do material, além de degradação do ligante.

Tabela 9: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd₂MTB sólidos quando expostos a radiação UVB a temperatura ambinete.

Gd₂MTB	τ(ms)	τ(ms)	τ(ms)
	UVB (0 min)	UVB (240min)	UVB (480min)
$\lambda_{\text{exc}}=347\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}}=390\text{nm}$	$\tau_1 = 0,001$ $\tau_2 = 0,01$	$\tau_1 = 0,003$ $\tau_2 = 0,02$	$\tau_1 = 0,002$ $\tau_2 = 0,01$
$\lambda_{\text{exc}}=347\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}}=533\text{nm}$	$\tau_1 = 0,19$ $\tau_2 = 2,52$	$\tau_1 = 0,24$ $\tau_2 = 2,07$	$\tau_1 = 0,44$ $\tau_2 = 0,02$

As figuras 50 e 51 mostram a sobreposição dos espectros de excitação com emissão e de emissão com excitação no ligante do complexo Eu₂MTB sólido após a exposição a UVC durante os tempos de 0, 240 e 480 minutos. Pode-se observar que há uma diminuição na intensidade dos espectros na banda referente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante o que dá indícios de que o material pode estar degradando após 240 minutos de exposição a este tipo de radiação.

Figura 50: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão na banda do ligante do Eu₂MTB sólido quando exposto a UVC durante 0, 240 e 480min.

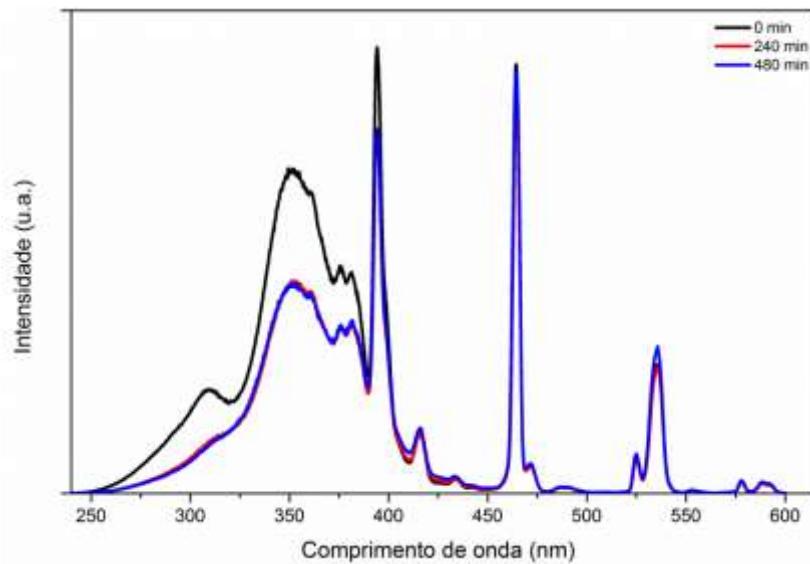
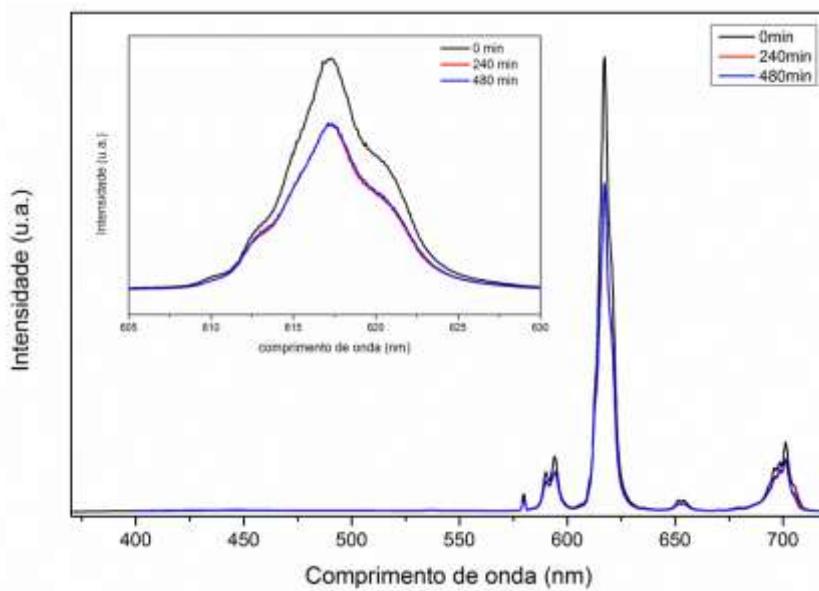


Figura 51: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação na banda do ligante do Eu₂MTB sólido quando exposto a UVC durante 0, 240 e 480min.



Os tempos de vida do Eu₂MTB sólidos quando expostos a radiação UVC estão dispostos na tabela 10. As curvas de decaimento da emissão dos estados excitados foram obtidas a temperatura ambiente, monitorando-se o comprimento de onda de máxima emissão. Com o aumento do tempo de exposição não se observa mudança no perfil exponencial das curvas dos tempos de vida do Eu₂MTB sólido quando expostos a radiação UVC, ver anexos (Figura 9A). Os perfis das curvas de

decaimento do estado excitado para o sólido sem irradiação e irradiado por 240min são monoexponenciais no entanto após 480min de exposição a UVC o perfil das curvas de decaimento muda para di-exponencial e diminuições nos tempos de vida. Estes dados sugerem mudança no ambiente de coordenação do íon quando o material é exposto a radiação UVC até 480min.

Tabela 10: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu₂MTB sólidos quando expostos a radiação UVC a temperatura ambinete.

Eu₂MTB	UVC (0 min)	UVC (240min)	UVC (480min)
	(ms)	(ms)	(ms)
$\lambda_{\text{exc}}=351\text{nm}$	0,46	0,39	$\tau_1 = 0,07$
$\lambda_{\text{em}}=617\text{nm}$			$\tau_2 = 0,44$

Visando observar o comportamento do ligante o Gd₂MTB sólido foi exposto a radiação UVC durante os tempos de 0, 240min e 480 minutos, na figura 52 e 53 são mostrados os espectros de excitação sobrepostos e de emissão sobrepostos, respectivamente, deste experimento. Observa-se que, para ambos os espectros há diminuição da intensidade espectral dando indícios de degradação. Também foi observado que no espectro de emissão após 240 min de exposição a UVC observa-se a diminuição na intensidade apenas na primeira banda de emissão e manutenção da segunda banda de emissão. Este comportamento reflete a estabilidade adquirida através do empacotamento cristalino na estrutura no sólido.

Figura 52: Sobreposição dos espectros de excitação com emissão em 405nm do Gd₂MTB sólido quando exposto a UVC durante 0, 240 e 480min.

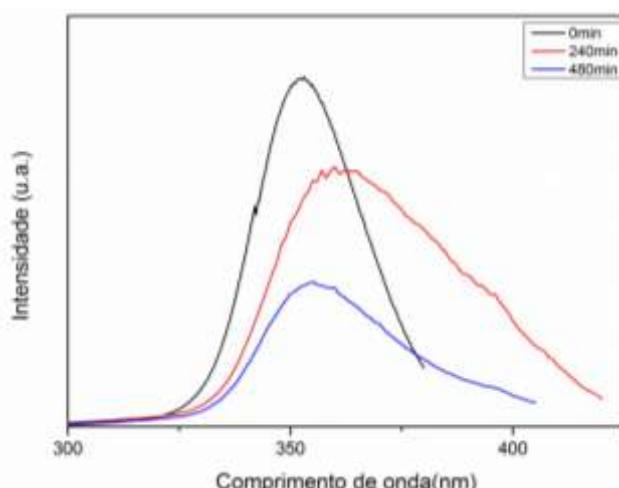
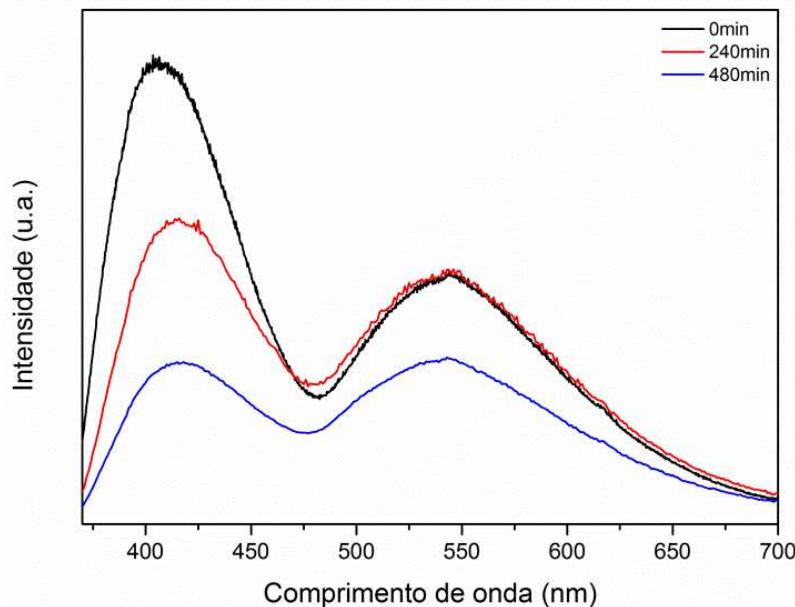


Figura 53: Sobreposição dos espectros de emissão com excitação em 352nm do Gd_2MTB sólido quando exposto a UVC durante 0, 240 e 480min.



Os tempos de vida do Gd_2MTB em estado sólido quando expostos a radiação UVC estão dispostos na tabela 11. As curvas de decaimento da emissão dos estados excitados foram obtidas a temperatura ambiente, monitorando-se o comprimento de onda de máxima emissão. Pode-se observar que as curvas de decaimento radiativo para o sólido Gd_2MTB do estado excitado apresentam perfil diexponencial (Figura 10A). Nota-se que a partir da exposição a radiação UVC por 240min ocorrem um aumento significativo nos tempos de vida com excitação em 347 e emissão em 390nm. Com relação ao tempo de vida com excitação em 347nm e emissão em 533nm após 240min de exposição ocorre um aumento significativo no t_1 e uma diminuição significativa no t_2 . Após 480min de irradiação nos tempos de vida com excitação em 347nm e emissão em 533nm é observado uma diminuição significativa no t_1 no entanto t_2 se mantém. Com relação ao tempo de vida com excitação em 347nm e emissão em 390nm uma diminuição significativa é observada em ambos os tempos. Estes resultados associados às mudanças observadas nos espectros de excitação e emissão reforçam a hipótese de degradação do ligante no composto.

Tabela 11: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd_2MTB sólidos quando expostos a radiação UVC a temperatura ambinete.

Gd₂MTB	$\tau(\text{ms})$	$\tau(\text{ms})$	$\tau(\text{ms})$
	UVC (0 min)	UVC (240min)	UVC (480min)
$\lambda_{\text{exc}}=347\text{nm e}$	$\tau_1 = 0,001$	$\tau_1 = 0,22$	$\tau_1 = 0,001$
$\lambda_{\text{em}}=390\text{nm}$	$\tau_2 = 0,01$	$\tau_2 = 2,75$	$\tau_2 = 0,01$
$\lambda_{\text{exc}}=347\text{nm e}$	$\tau_1 = 0,19$	$\tau_1 = 2,81$	$\tau_1 = 1,92$
$\lambda_{\text{em}}=533\text{nm}$	$\tau_2 = 2,52$	$\tau_2 = 0,23$	$\tau_2 = 0,24$

Conclusão

Nesta dissertação, foram realizados testes de fotoestabilidade dos compostos $\text{Eu}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Gd}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, quando expostos à radiação UVA (315 a 400 nm), UVB (280 a 315 nm) e UVC (100 a 280 nm) por 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min, em estado sólido e em solução. Utilizou-se como parâmetro para o monitoramento da degradação dos compostos, os perfis dos espectros de excitação e de emissão, bem como seus máximos de intensidade.

Com base nas informações espectroscópicas, verificou-se que os íons Ln^{3+} encontram-se num ambiente de simetria baixa havendo evidências de apenas uma espécie emissora.

Quando os compostos $\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ são expostos a radiação UVA, tanto no estado sólido quanto em solução 10^{-3}M , mudanças significativas não são observados nos espectros de excitação e emissão no intervalo de tempo considerado.

Nos testes com radiação UVB e UVC, tanto no estado sólido quanto em solução, é observada a diminuição progressiva das intensidades espectrais tanto de emissão quanto de excitação além do deslocamento nos máximos das intensidades das mesmas, dando indícios da degradação com o aumento do tempo de exposição. Verifica-se ainda que os compostos são mais sensíveis à radiação UVC.

Foi também observado para o sistema em solução que, quando irradiado com UVC por 120, 240 e 480 minutos há uma inversão nas intensidades das $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ que é atribuída a mudanças no ambiente de coordenação do íon em direção a uma simetria mais alta.

A partir dos dados dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^1H da solução que foi exposta a UVC no intervalo de 8 horas foi possível, de forma preliminar, inferir que o sistema em solução contém também características de ligante livre.

Em resumo, os materiais se mostraram promissores a dosímetros de radiação UVB e UVC.

Perspectivas

- ✓ Complementar o estudo de fotodegradação elucidando o mecanismo e identificar os possíveis produtos da degradação dos Ln_2MTB ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Gd);
- ✓ Realizar o estudo de fotodegradação utilizando as radiações UVA, UVB e UVC com o composto Tb_2MTB ;
- ✓ Preparar filmes com os compostos Ln_2MTB ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb e Gd) e realizar o estudo de fotodegradação;

Referências

1. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5^a ed. Rio de Janeiro; Ganabara Koogan, 1994.
2. DEACON, G.B.; PHILLIPS, R.J.; **Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination**. Coordination Chemistry Reviews, v. 33, p. 227-250, 1980.
3. PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; **Introduction to Spectroscopy. s1.**: Thomson Leaning, 2001.
4. NAKAMOTO, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds**. New York; Wiley, 1968.
5. LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Quím. Nova, v.27, n.4, p. 670-673, 2004.

6. BETTENCOURT-DIAS, A; ZIMMERMAN, J.R.; **New $k^1\text{-}k^1$ -benzoato-bridged complexes of Eu(III) and Tb(III) with a triazine-benzamide ligand**, Main Group Chemistry, v.11, p.31-44, 2012.
7. DAMETTO, P. R. et al; **Synthesis, characterization and thermal studies on solid state 3-methoxybenzoate of lighter trivalent lanthanides**. Eclet. Quím., v.32, n.2, p.17-21, 2007.
8. BINNEMANS, K., VAN HERCK, K., GÖRLLER-WALRAND, C. **Influence of Dipicolinate Ligands on the Spectroscopic Properties of Europium(III) in Solution**. Chemical Physics Letter, 266, p.297-302, 1997.
9. SAILAJA, S. et al; **Synthesis, Photoluminescence and Mechanoluminescence Properties of Eu³⁺ ions active Ca₂Gd₂W₃O₁₄ Phosphor**. Journal of Material Science, 46, p.7793-7798, 2011.
10. BLASSE, G.; et al; **Luminescence processes in [Tb.cntnd.bpy.bpy.bpy]³⁺ cryptate: a low-temperature solid-state study**; Phys. Chem., 92, 2419, 1988.
11. RODRIGUES, M. O. **Estudos Espectroscópicos de Materiais Metal-Órgânicos Baseados em Íons Lantanídeos**. (Exame de Qualificação de Doutorado), UFPE, 2010.

12. SILVA, W. E., et al; **New Homotrinuclear Lanthanide Complexes: Synthesis, Characterization and Spectroscopy Study.** Journal of Physical Chemistry A, 114, p.10066-10075, 2010.
13. WANDERLEY, K.A. **Espectroscopia de fotoluminescência e reações de acoplamento usando redes de coordenação,** (Tese de doutorado), UFPE, 2013.
14. LIM, E.C. **Molecular triplet excimers,** Accounts of Chemical Research, 20, p.8-17, 1987.
15. MATHEUS, L.G.M.; KUREBAYASHI, A.K.; **Fotoproteção: A Radiação Ultravioleta e sua Influência na Pele e nos Cabelos.** São Paulo: Tecnopress, p.80, 2002.
16. TAKAHASHI, A.; OHNISHI, T.; **The significance of the study about the biological effects of solar ultraviolet radiation using the exposed facility on the international space station.** Biol Sci Space. Dec, 18, 4, p.255-260, 2004.
17. KULUNCICS, Z. et al; **Wavelength dependence of ultraviolet-induced DNA damage distribution: involvement of direct or indirect mechanisms and possible artefacts.** J. Photochem Photobiol B, Mar, 49, 1, p.71-80, 1999.

18. ICNIRP – International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection. **Guide protecting workers from ultraviolet radiation.** Oberschleibheim, 14/2007.

19. PURIM, K.S.M.; LEITE, N.; **Fotoproteção e Exercício Físico.** Rev. Bras. Med. Esporte. 16, 3, p.224–229, 2010.

ANEXOS

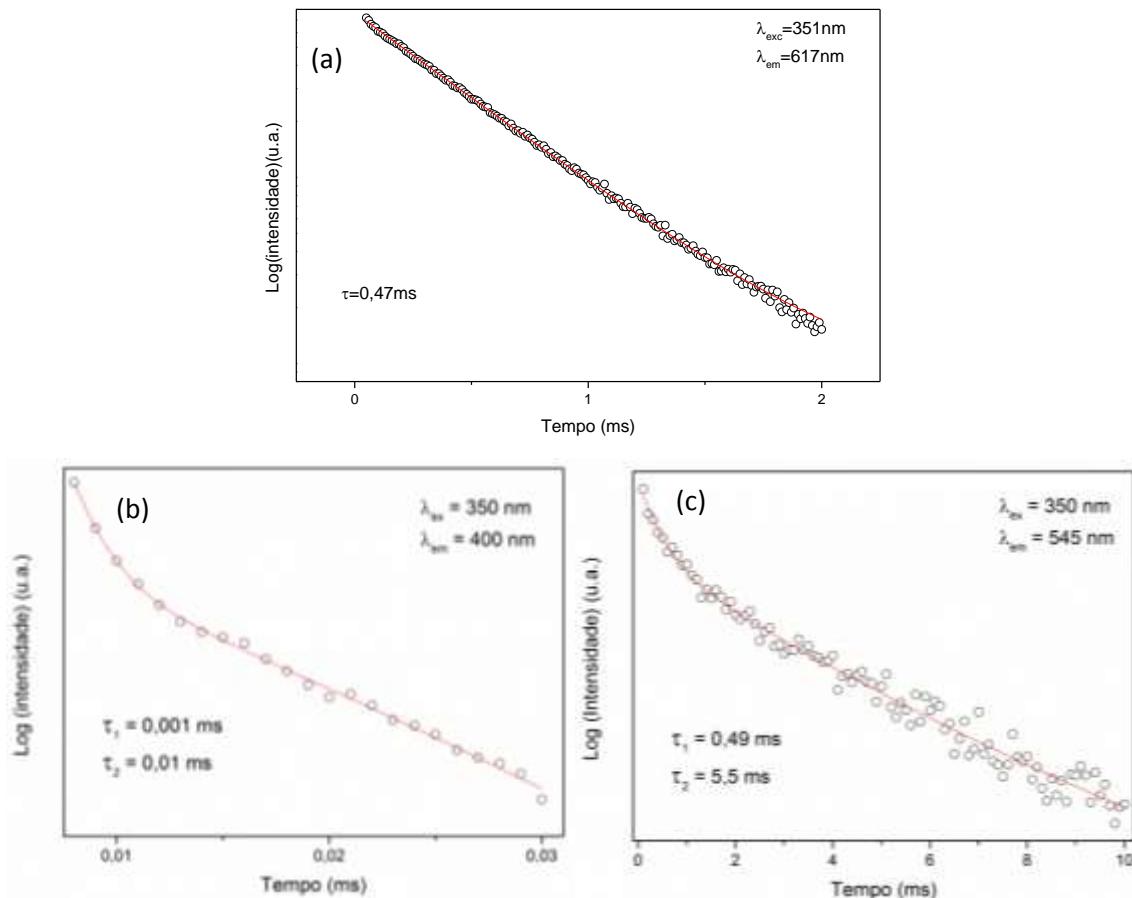


Figura 1A: Tempos de vida do Eu_2MTB (a) e Gd_2MTB (b) e (c) sólidos a 10K.

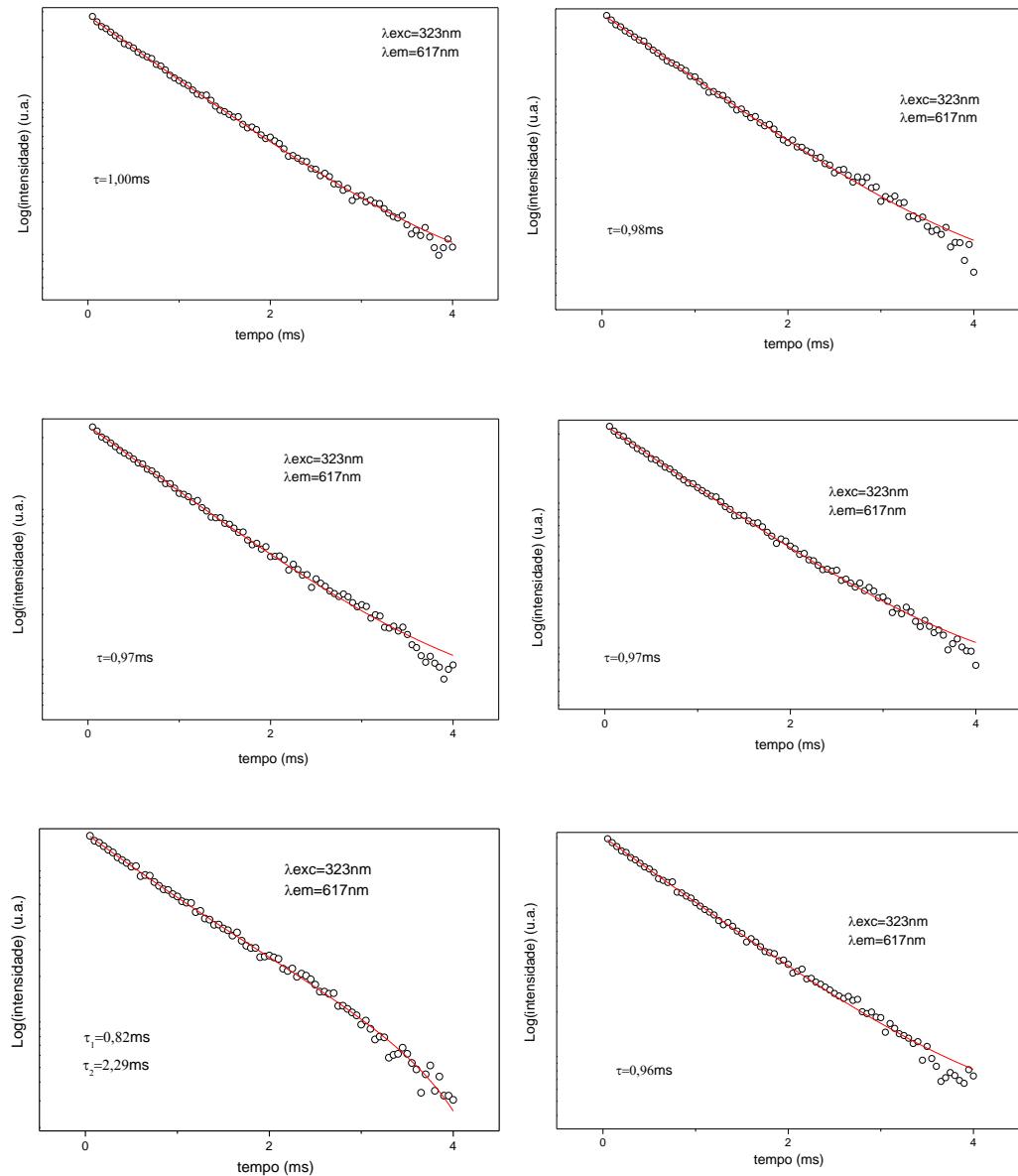


Figura 3A: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu_2MTB solução 10^{-3}M quando expostos a radiação UVA a temperatura ambinete. Tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min respectivamente de cima para baixo e da esquerda para a direita.

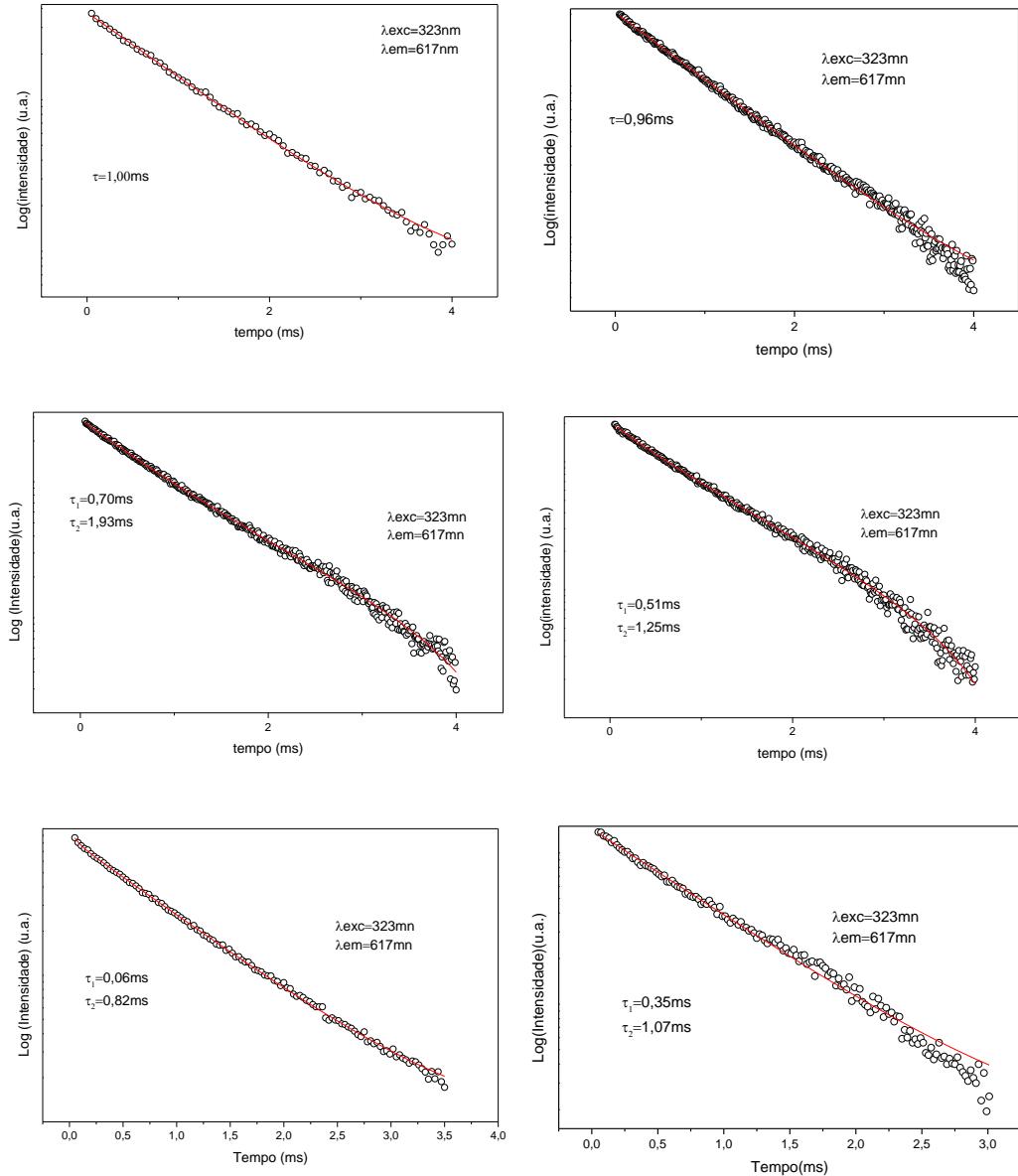


Figura 4A: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu₂MTB solução 10⁻³M quando expostos a radiação UVB a temperatura ambinete, tempos 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min respectivamente de cima para baixo e da esquerda para a direita.

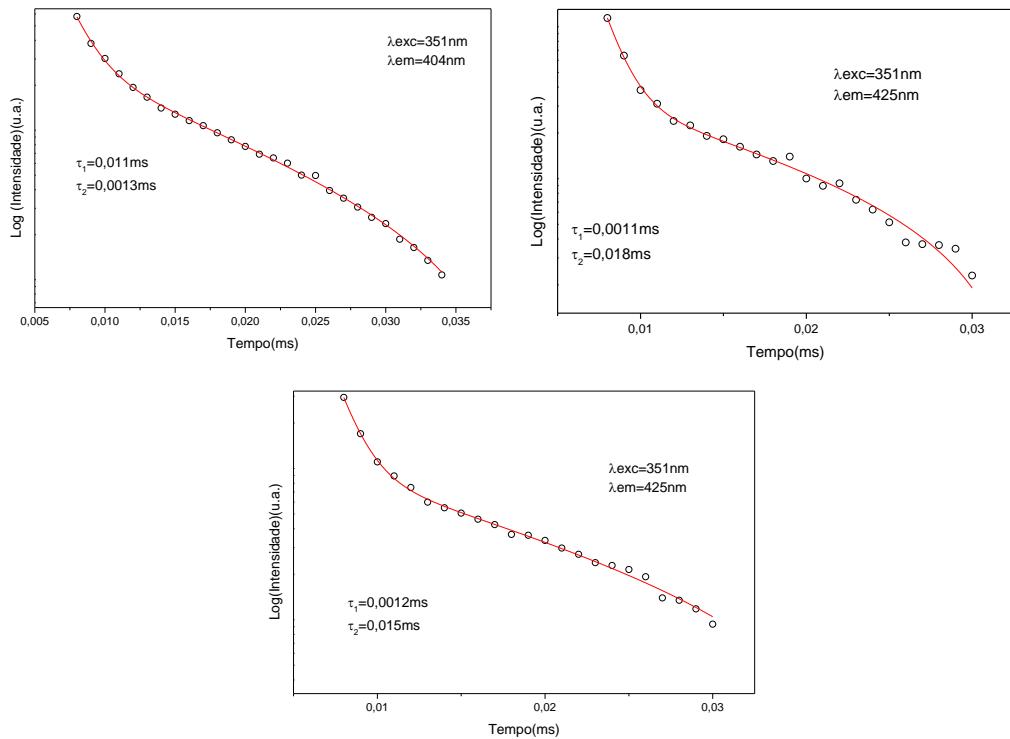


Figura 5A: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd_2MTB solução 10^{-3}M quando expostos a radiação UVB a temperatura ambinete. Tempos 0, 240 e 480 min, respectivamente de cima para baixo e da esquerda para a direita.

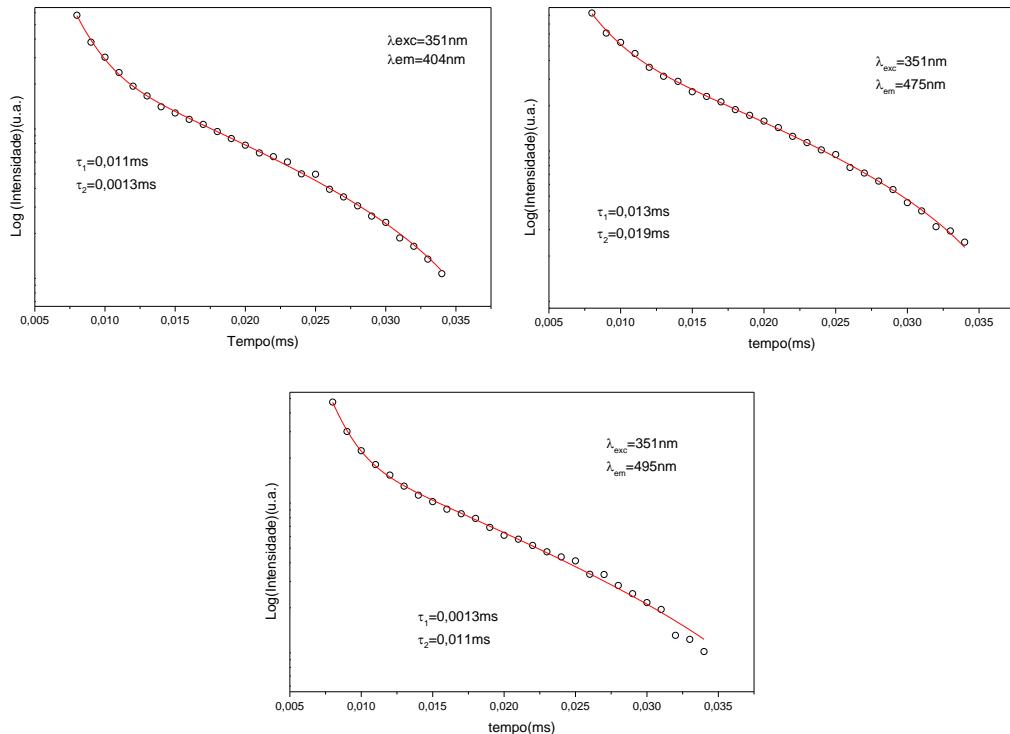


Figura 6A: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd_2MTB solução 10^{-3}M quando expostos a radiação UVC a temperatura ambinete. Tempos 0, 240 e 480 min, respectivamente de cima para baixo e da esquerda para a direita

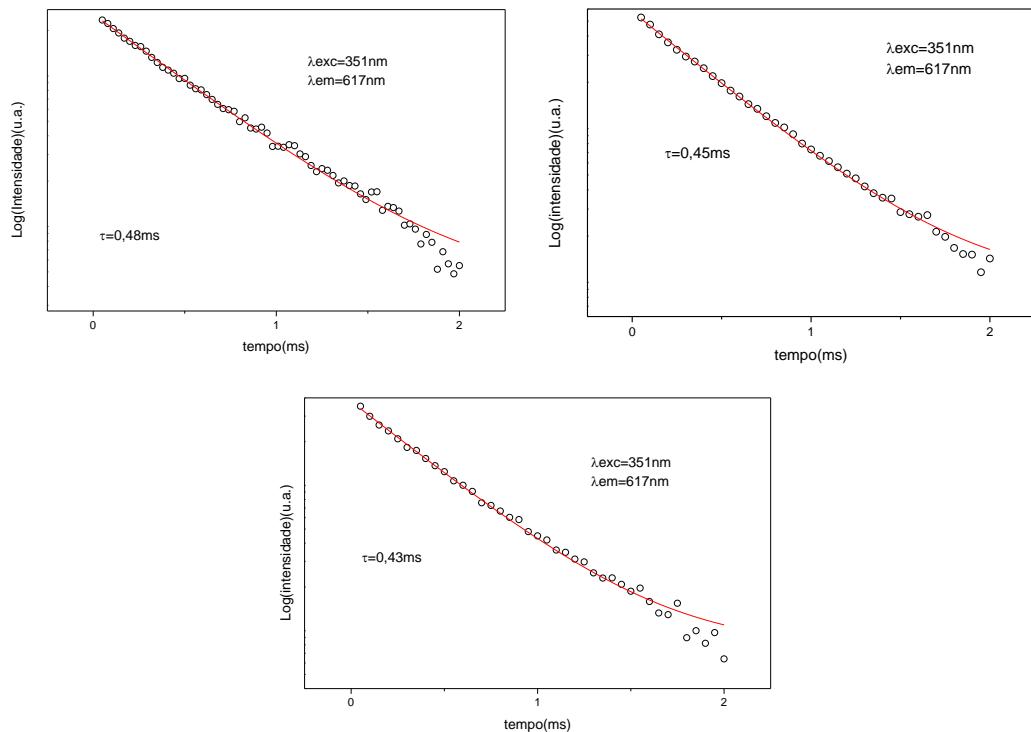


Figura 7A: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu_2MTB sólido quando expostos a radiação UVB a temperatura ambinete.

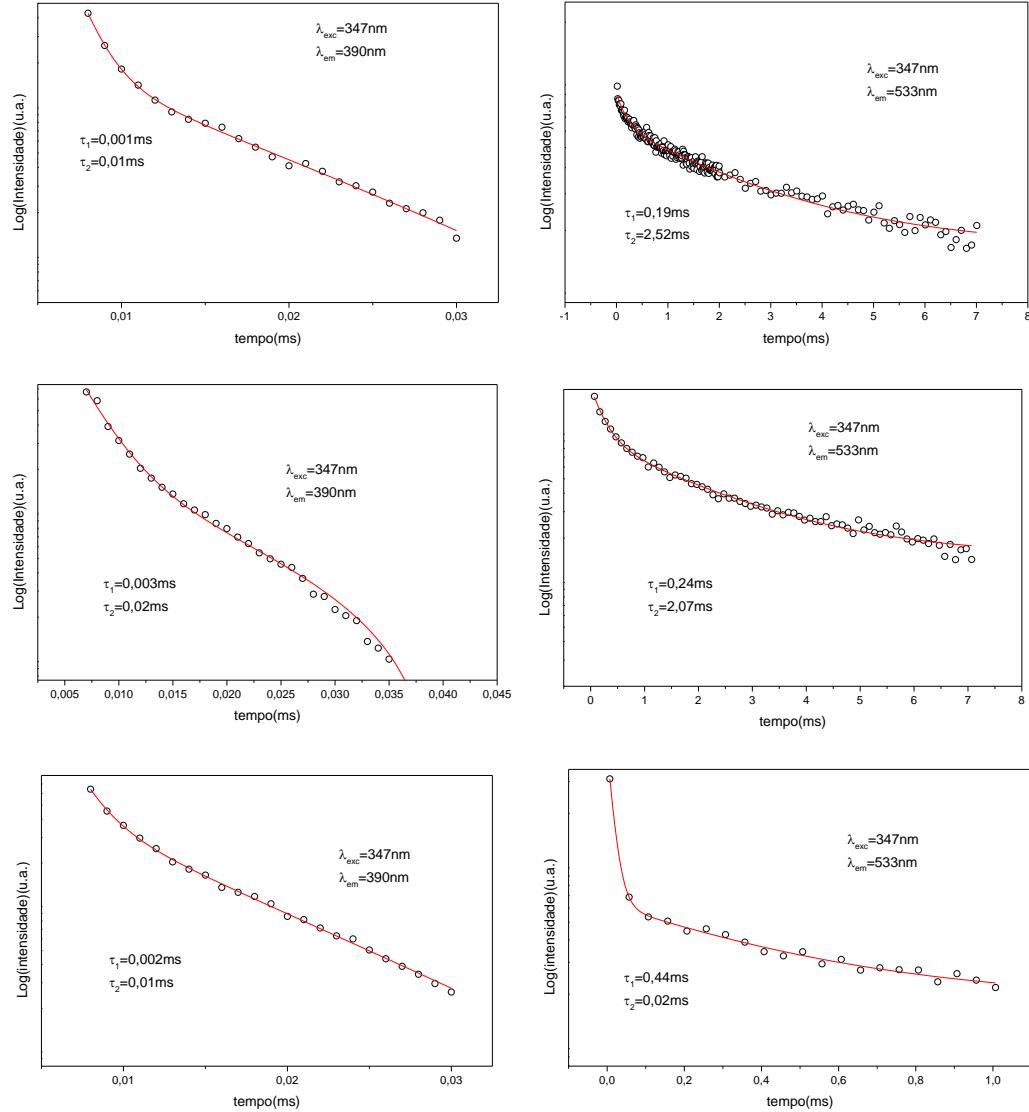


Figura 8A: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd_2MTB sólido quando expostos a radiação UV-B a temperatura ambinete. De cima para baixo cada par representa respectivamente 0, 240 e 480min.

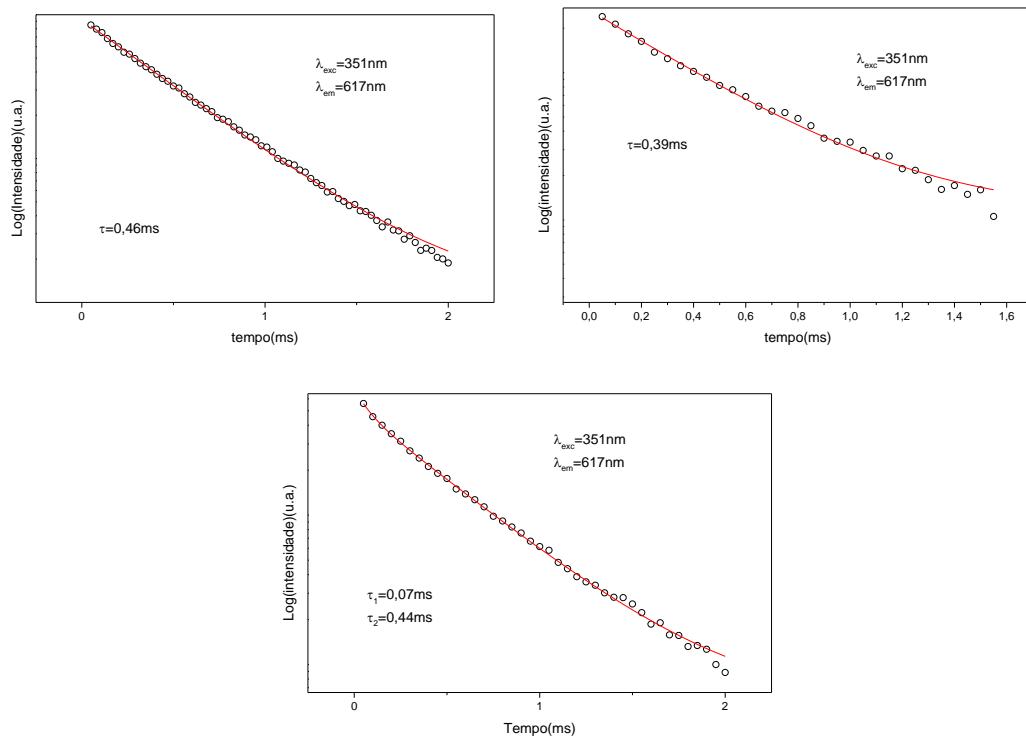


Figura 9A: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Eu_2MTB sólido quando expostos a radiação UVC a temperatura ambiental. Tempo 0, 240 e 480min, da esquerda para a direita e de cima para baixo, respectivamente.

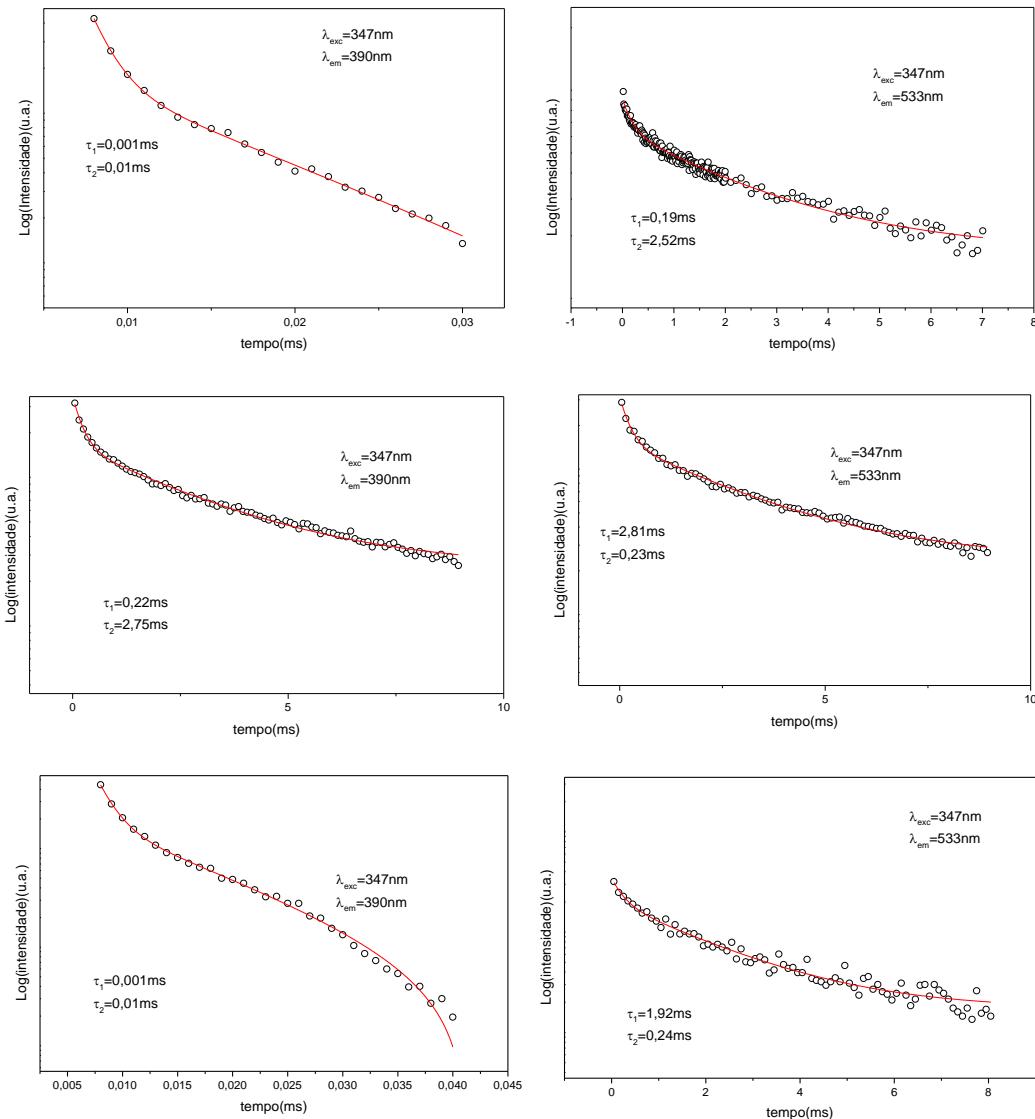


Figura 10A: Tempos de vida (τ) dos estados excitados do Gd_2MTB sólido quando expostos a radiação UVC a temperatura ambiental. De cima para baixo cada par representa respectivamente 0, 240 e 480min.

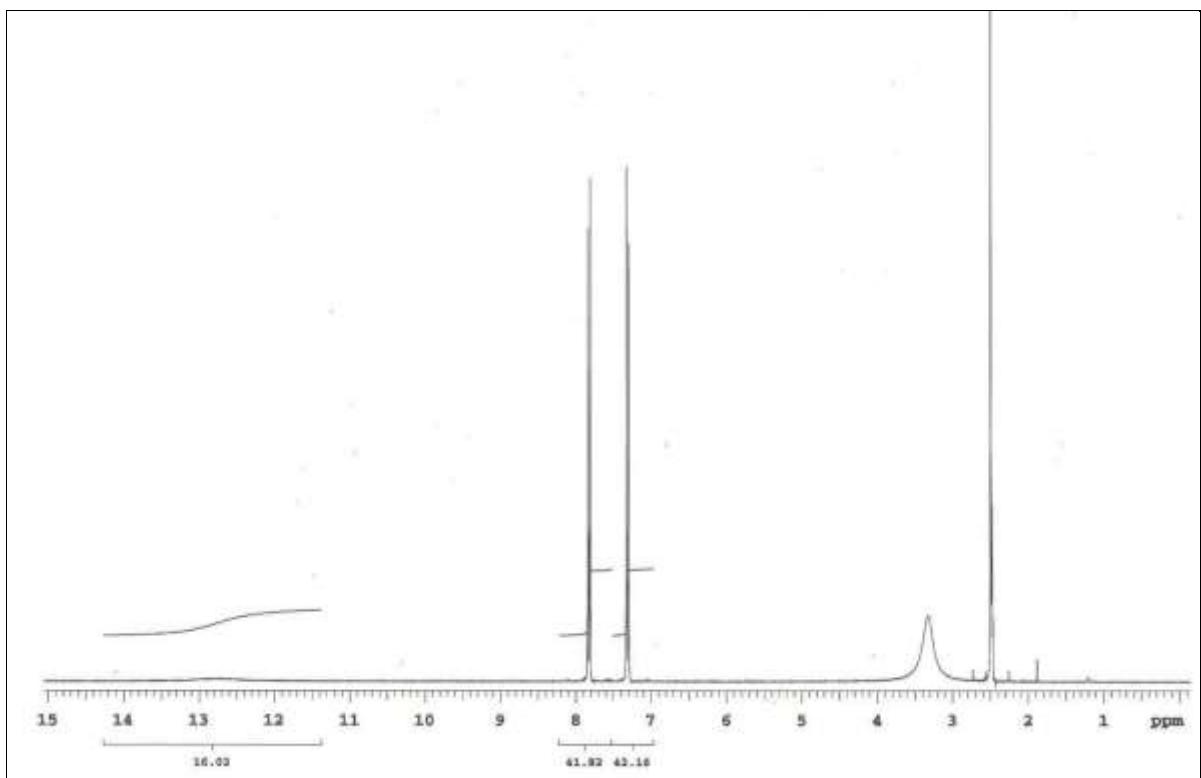


Figura 11A: RMN- ^1H do ácido p-metiltiobenzóico em DMSO deuterado.