



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

Dissertação de Mestrado

**Estudo Espectroscópico de Sistemas
Homonucleares de Íons Lantanídeos com os
Ligantes 18-coroa-6 e 2,3-bis(2-piridil)pirazina**

Andreza Ribeiro Tavares

Recife-PE Brasil
Julho / 2008



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

Estudo Espectroscópico de Sistemas Homonucleares de Íons Lantanídeos com os Ligantes 18-coroa-6 e 2,3-bis(2-piridil)pirazina

Andreza Ribeiro Tavares*

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

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

***Bolsista CNPq**

**Recife-PE Brasil
Julho / 2008**

Tavares, Andreza Ribeiro
Estudo espectroscópico de sistemas
homonucleares de íons lantanídeos com os ligantes
18-coroa-6 e 2,3-bis(2-piridil)pirazina / Andreza
Ribeiro Tavares. - Recife : O Autor, 2008.
57 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2008.

Inclui bibliografia

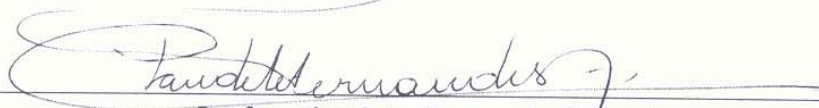
1. Química inorgânica. 2. Lantanídeos. 3. 18-coroa-6
2,3-dpp. 5. Complexos. 6. Estudo espectroscópico I. Títu

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.

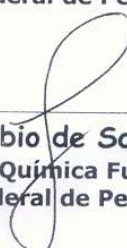
Aprovada:



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



Profa. Claudete Fernandes Pereira
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

"Estudo Espectroscópico de Sistemas Homonucleares de Íons Lantanídeos com Ligantes 18-coroa-6 e 2,3-bis (2-Piridil) Pirazina".

por

Andreza Ribeiro Tavares

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
25 de julho de 2008

AGRADECIMENTOS

Ao entender que *a gratidão é a memória do coração* é impossível não se remeter ao paradigma da dádiva. A aprendizagem pela dádiva infere a compreensão de que existe uma tendência espontânea dos indivíduos para dar, receber e retribuir. Portanto, é imprescindível o mecanismo da dádiva nesta pesquisa, já que *a dádiva se exprime na linguagem da obrigação*. Todo ser humano existe pelas relações que estabelece com os outros, logo, a noção de vínculo, para mim, impera sob a forma de paixão, amor, compreensão e respeito por cada relação instaurada ao longo deste trabalho. Exponho nos agradecimentos a incorporação do verdadeiro ciclo que a dádiva nos submete: dar-receber-retribuir. Retribuo com palavras o que cada um fez por mim através de gestos construtivos.

Dessa forma, agradeço inicialmente às diversas amizades criadas/construídas no Departamento de Química Fundamental. Mônica Belian e Ana Paula Souza pela incessante determinação, por ter participado diretamente da construção dessa dissertação; o profissionalismo perene, a paciência e a preocupação são pontos essenciais a serem lembrados nesta minha *memória do coração*. Grata ao professor Júnior pela orientação, pelo depósito de confiança e por ter contribuído para mais saberes na área da Química. Ana Rosa e Michele France *exprimem a linguagem da obrigação* que a dádiva nos submete, tendo em vista todo o laço afetivo instaurado entre nós; a nossa relação emergiu através dos diversos incentivos, dos conselhos, das diversas risadas e até mesmo nas brigas; transcendemos qualquer âmbito profissional e instauramos algo tão essencial no meu contexto de vida atual: amizade. Agradeço a Prazeres e Euzébio pela humildade em Ser, pela amizade e pelos momentos de estudo. Agradeço de forma simples a Lucas Carvalho e ao professor Hermi Brito do Instituto de Química da USP, a Robson Farias do Departamento de Química Fundamental da UFPE, pelo suporte para a conclusão desta dissertação. A Roberto Braga e Wagner Eduardo pelo apoio, Eliete da Central Analítica pelo trabalho imprescindível. Ao professor Paulo Menezes pelo ensinamento em Química Orgânica.

A família surge nestes agradecimentos por entender o vínculo-base que possuo com cada um deles. Expresso a gratidão à minha mãe por perceber a total disposição dela para mim; o amor incondicional tão discutido pelas pessoas é vivenciado, por mim, nesta “simples” relação: mãe e filha. À minha irmã, Ana Cláudia, sou grata pelas inquietações, por entrar em momentos de lucidez e perceber que *é somando as incompreensões que se ama verdadeiramente*. Às minhas primas, Luciana, Cybele e Maria Emília demonstro minha

gratidão ao afirmar que elas são meu ponto de apoio; a certeza, a segurança que cada uma transmite, molda a minha temperança e os meus anseios. Ao meu primo Rafael pelo apoio e pela confiança. Aos meus avôs maternos, Gilvanira e Sebastião, pela contribuição nos meus estudos e na minha vida.

Sou grata aos momentos de alegria e de descontração com Silas, Sidney e Cleiton; exponho a sensação de prazer que sinto em estar ao lado deles. Especifico essa gratidão através de Sidney ao demonstrar *parresiasicamente* preocupações com o desenvolvimento da dissertação e por ter SEMPRE um jeito de me fazer rir.

E por fim, agradeço à Juliana Rodrigues por me fazer ter em um único ser um misto de sensações e de relações; com ela vivencio experiências semelhantes às experiências que tenho com cada pessoa citada acima: exerço o papel de mãe, amiga, irmã, prima com uma única pessoa. Através dessa vivência despertei para o fato de que se deve olhar o Outro na sua inteireza, respeitando os seus medos, as inseguranças e as suas diversas formas de amar.

RESUMO

As propriedades fotofísicas dos íons lantanídeos têm motivado a busca por novos ligantes que possuam uma maior eficácia no processo de transferência de energia, contribuindo, portanto, para elevados rendimentos quânticos de emissão. A excitação direta dos íons é dificultada por causa da sua baixa absortividade molar, decorrente da natureza proibida das transições 4f-4f. A escolha de um ligante apropriado é muito importante para os processos luminescentes. Neste trabalho, os ligantes macrocíclicos (oligoéteres) chamados éteres coroa, especificamente, o 18-coroa-6, foi usado na síntese de compostos de coordenação precursores com Eu (III), Tb (III) e Gd (III). Com o interesse em remover moléculas de água, na primeira esfera de coordenação, utilizou-se o 2,3-bis(2-piridil)pirazina (2,3-dpp). Todos os complexos foram caracterizados por análise elementar e por métodos espectroscópicos (ultravioleta e infravermelho). O espectro de emissão de $[\text{Eu}(\text{18C6})(\text{2,3-dpp})]\text{Cl}_3$ apresentou anormalidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, indicando que o mesmo apresenta um ambiente de mais alta simetria em torno do íon Ln^{3+} . Com a substituição das moléculas de água, houve um aumento na intensidade de luminescência, ficando evidenciado através dos cálculos das taxas radiativas.

Palavras-chave: Lantanídeos. 18-coroa-6. 2,3-dpp. Complexos. Estudo Espectroscópico.

ABSTRACT

Photophysical properties of lanthanide ions had motivated the searching for new ligands capable to transfer energy efficiently, contributing for higher quantum yield. The direct excitation of lanthanide ions are made difficult by low molar absorptivity, due to forbidden 4f-4f transitions. Then, an appropriate ligand choosing is very important for luminescent processes. In this work, the macrocycle ligands (oligoethers) called crown-ethers, specifically 18-crown-6, were used in the precursors coordination compounds synthesis with Eu (III), Tb (III) and Gd (III). Aiming to remove water molecules of first coordination sphere, the 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (2,3-ddp) was used. All complexes were characterized by elemental analysis and spectroscopic methods (ultraviolet and infrared). The emission spectra of Eu^{3+} and Tb^{3+} compounds show some typical transitions ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0, 1, 2, 3, 4}$) and an abnormal intensity of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transition, suggesting a high symmetry around the Ln^{3+} . The water molecules exclusion by (2,3-ddp) contributes for enhancing luminescence intensity, proved by radiative rates calculations.

Keywords: Lanthanide, 18crown6, 2,3-ddp, complexes, spectroscopic study.

SUMÁRIO

Introdução	8
Objetivos	10
1.Fundamentação Teórica	11
1.1 Os íons lantanídeos e seus complexos.....	11
1.2 Compostos de coordenação.....	14
1.3 Tipos de ligantes.....	15
1.4 Ligantes utilizados.....	17
1.4.1 Éter 18-coroa-6.....	17
1.4.2 2,3-bis(2-piridil)pirazina (2,3-dpp).....	18
1.5 Tempo de vida (τ).....	19
1.6 Parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4	21
1.7 Parâmetro R02.....	21
Referências Bibliográficas	23
2. Parte Experimental	25
2.1 Reagentes e solventes utilizados.....	25
2.2 Sínteses dos sais hidratados de lantanídeos.....	25
2.2.1 Cloretos de gadolínio e európio.....	26
2.2.2 Cloreto de térbio.....	26
2.2.3 Síntese dos complexos	26
2.3 Caracterização dos complexos.....	27
2.3.1 Análise elementar.....	27
2.3.2 Espectroscopia de infravermelho.....	28
2.3.3 Espectro de absorção de UV-visível.....	28
2.3.4 Espectroscopia de excitação e emissão.....	28
2.3.5 Medidas de tempo de vida de luminescência.....	28
3. Resultados e Discussões	30
3.1 Análise elementar.....	30
3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	31
3.3 Espectroscopia na região do ultravioleta/ visível (UV/ Vis).....	34
3.4 Espectroscopia eletrônica.....	35
3.4.1 Espectroscopia de excitação.....	35
3.4.2 Espectroscopia de emissão.....	41
3.4.3 Tempo de vida de luminescência (τ) e eficiência quântica.....	48
3.4.4 Parâmetros de intensidades fenomenológicos Ω_2 , Ω_4 e R02.....	50
Referências Bibliográficas	52
4. Conclusões	53
5. Perspectivas	54
Apêndice A – Espectros na Região do Infravermelho	55

INTRODUÇÃO

De todos os grupos da tabela periódica, um dos mais fascinantes é aquele chamado de lantanídeos, que correspondem aos elementos desde o lantânio ao lutécio, e com a inclusão do ítrio (Y) e escândio (Sc) também chamados de terras raras. Há um grande interesse no estudo de compostos de coordenação formados com seus íons, pois exibem a propriedade de luminescência, quando coordenados a moléculas orgânicas ou espécies inorgânicas. Isto permite que estes íons possam ser utilizados na fabricação de lasers, em tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão e como sonda em sistemas biológicos [1].

As propriedades fotofísicas dos íons lantanídeos têm motivado a busca por novos ligantes que possuam uma maior eficácia no processo de transferência de energia, contribuindo, portanto, para elevados rendimentos quânticos de emissão. A excitação direta dos íons é dificultada por causa da sua baixa absortividade molar, decorrente da natureza proibida das transições 4f-4f [2]. Dentre os ligantes mais utilizados destacam-se os podantes, macrocíclicos e criptantes. Um ligante macrocíclico é aquele que possui átomos doadores com orientação adequada para se ligar e circundar o íon metálico; os criptantes são bicíclicos capazes de encapsular totalmente o íon; e os podantes incluem a classe dos ligantes que possuem a característica de um oligoéter de cadeia aberta [3].

Dentre os macrocíclicos, os éteres coroa são oligoéteres cíclicos que possuem átomos doadores de oxigênio com pares de elétrons livres através dos quais os íons são coordenados [4]. Esta classe de ligantes é amplamente estudada e utilizada como sensores biomédicos e no processo de transferência de fase em reações orgânicas. Pedersen [5], em 1960, isolou o primeiro éter coroa, denominado dibenzo-18-coroa-6, cuja estrutura é mostrada na Figura 1. Os éteres coroa possuem uma variedade de estruturas conhecidas, dentre essas a escolhida para o desenvolvimento do trabalho foi o 18-coroa-6, que possui um diâmetro de cavidade apropriado para encapsular o íon [6].

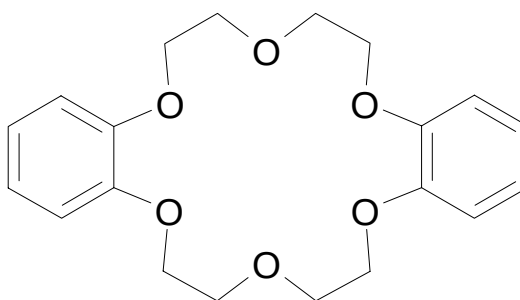


Figura 1 – Primeira estrutura sintetizada por *Pedersen* (dibenzo-18-coroa-6).

Quanto aos ligantes de classe quelante, as β -dicetonas [7], as polipiridinas [8,9] e β -cetoésteres [10] são os mais descritos na literatura. Foi utilizado na síntese dos compostos de coordenação, deste trabalho, um ligante polipiridínico tetradentado, o 2,3-bis(2-piridil)pirazina (2,3-dpp), que possui um sistema π deslocalizado e apresenta ângulo adequado, proporcionando o sítio quelato. O 2,3-dpp tem uma conformação não-rígida, e é usado na construção de compostos supramoleculares de metais de transição (rutênio e ósmio) [11] e emprego de novos fotocatalisadores com rutênio [12]. Diante do exposto, foram sintetizados compostos de coordenação contendo os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} utilizando como ligantes o 18-coroa-6 e 2,3-dpp, cuja finalidade foi propor sistemas ainda não descritos na literatura, bem como estudar suas propriedades espectroscópicas.

OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivos principais:

1. Sintetizar os compostos de coordenação precursores $[\text{Ln}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}_3$ e $[\text{Ln}(\text{2,3-dpp})(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}_3$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} ;
2. Substituir as moléculas de água do complexo $[\text{Ln}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}_3$ pelo ligante 2,3-bis(2-piridil)pirazina, para investigar a influência deste ligante na luminescência dos complexos formados;
3. Caracterizar os sistemas obtidos utilizando técnicas de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e ultravioleta;
4. Estudar espectroscopicamente os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , através da espectroscopia de excitação e emissão, medidas de tempo de vida, parâmetros de intensidades (Ω_2 e Ω_4) e R02;
5. Realizar medidas de fosforescência dos complexos de Gd^{3+} , para determinar os possíveis processos de transferência de energia.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Os íons lantanídeos e seus complexos

Os lantanídeos (Ln) integraram a tabela periódica a partir do ano de 1913, data esta em que efetivamente constituíram uma nova série de elementos [13]. Os elétrons de valência estão situados no subnível 4f que se encontram protegidos pelos subníveis 5s e 5p totalmente preenchidos, portanto, são pouco influenciados pelo ambiente químico [14]. O estado de oxidação mais comum destes íons é o trivalente (3+), isto devido a sua estabilidade termodinâmica, gerando uma configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$. O cério, o praseodímio e o térbio além de exibirem um estado de oxidação 3+, também, podem exibir um estado de oxidação 4+ em seus óxidos e fluoretos. O európio e o itérbio, no fluoreto, podem ter estado de oxidação 2+ ou 3+.

Os Ln^{3+} quando coordenados a moléculas orgânicas exibem a propriedade de luminescência, oriunda de transições intraconfiguracionais da subcamada 4f [14,15], geralmente observada na região do visível. O processo de luminescência observado nestes complexos pode ser explicado a partir do mecanismo de transferência de energia ligante-metal (Figura 2).

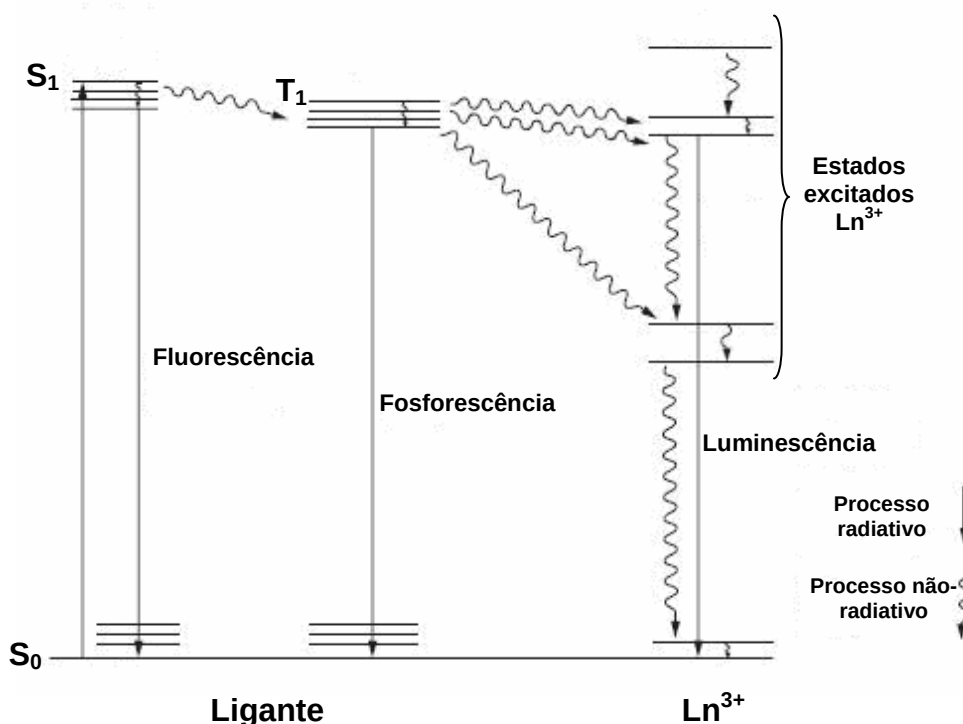


Figura 2 – Principais processos fotofísicos envolvendo mecanismos de transferência de energia intramolecular em compostos de coordenação contendo íons Ln^{3+} [15].

Os principais processos observados na Figura acima podem ser descritos como [14,15]:

- Absorção de energia na região do ultravioleta pelos ligantes, levando a promoção de um elétron do estado singleto fundamental (S_0) para o estado singleto excitado (S_1);
- O estado S_1 pode retornar ao estado fundamental de forma não-radiativa ou radiativa, sendo este último caso chamado de fluorescência ($S_0 \leftarrow S_1$);
- O estado tripleto pode retornar para o estado fundamental de forma radiativa (fosforescência) ou ainda transferir energia de forma não-radiativa para um nível excitado do Ln^{3+} ;
- O íon Ln^{3+} pode sofrer decaimentos para o estado excitado de mais baixa energia, e posteriormente emitir luz, em regiões características de cada íon, sendo o európio na região do vermelho e térbio na região do verde.

As transições f-f decorrentes dos compostos de coordenação de lantanídeos são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico [16], mas são permitidas pelos mecanismos de dipolo magnético, quadrupolo elétrico, acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado. Existem duas regras que permitem mostrar as transições que serão observadas em um complexo [13]. A primeira é a **regra de seleção de spin**, onde define que não se pode haver mudança no número quântico de spin total S ($\Delta S=0$). A segunda regra é conhecida como **regra de seleção de Laporte** que está relacionada com as paridades dos estados, e é relaxada quando um complexo não apresenta centro de inversão [17]. O espectro de luminescência desses compostos apresenta bandas espectrais finas correspondentes às transições f-f, e estão relacionadas à blindagem dos elétrons 4f. Porém, nem todas as transições eletrônicas que ocorrem acarretarão em emissão de luz visível. Também são possíveis as transições $5d \leftarrow 4f$, que originam bandas de emissão largas, pois o subnível 5d é desdobrado pelo campo ligante ao redor do íon. Estas transições aparecem geralmente nos compostos de cério (Ce^{3+}), praseodímio (Pr^{3+}) e térbio (Tb^{3+}).

Nos íons lantanídeos há interação spin-órbita que é representada pelo número quântico J (momento angular total) [18]. A componente do momento angular é dada por: $m_J = J, J-1, \dots, -J$, e o valor de J é adquirido pelo acoplamento de L e S , onde L é o número quântico orbital total e S representa o número quântico de spin total. Os valores de J podem ser: $J = (L + S), (L + S-1) \dots (L - S)$. Os termos espectroscópicos são representados por $^{(2S+1)}L_J$ [5].

As bandas de emissão do Eu^{3+} originárias das transições eletrônicas entre os estados excitados, geralmente, ocorrem do estado excitado de menor energia, do termo $^5\text{D}_0$, para um dos estados fundamental $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) conhecida como hipersensível, devido à susceptibilidade ao ambiente químico. Na Tabela 1 são apresentadas algumas informações sobre o estado emissor do Eu^{3+} [15]:

Tabela 1 - Características da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} .

<i>J</i>	<i>Região (nm)</i>	<i>Tipo de mecanismo</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Observações</i>
0	577-581	DEF – AD	Fraca	Ausente em compostos de alta simetria.
1	585-600	DM	Forte	Grande intensidade que independe do ambiente químico.
2	610-625	DEF – AD	Fraca a forte	Ausente se o íon estiver no complexo em que haja centro de inversão; é a hipersensível.
3	640-655	DEF – AD	Fraca	Proibida.
4	680-710	DEF – AD	Média a forte	Sensível ao ambiente.

DEF = Dipolo Elétrico Forçado; AD = Acoplamento Dinâmico; DM = Dipolo Magnético.

As transições referentes ao Tb^{3+} ocorrem através da transição partindo do estado excitado $^5\text{D}_4$ a um dos estados do termo fundamental $^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$), sendo a de maior intensidade $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm) [15,19] (Tabela 2).

Tabela 2 – Características da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Tb^{3+} .

<i>J</i>	<i>Região (nm)</i>	<i>Tipo de mecanismo</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Observações</i>
6	480-505	DEF – AD	Média a forte	Sensível ao ambiente.
5	535-555	DM – AD	Forte	Boa sonda.
4	580-600	DEF – AD	Média a forte	Sensível ao ambiente.
3	615-625	DEF – AD	Média	_____
2	640-655	DEF – AD	Fraca	Sensível ao ambiente.

DEF = Dipolo Elétrico Forçado; AD = Acoplamento Dinâmico; DM = Dipolo Magnético.

Os complexos de Gd^{3+} são usados para obter informações sobre os níveis de energia oriundo dos ligantes, considerando que o primeiro nível excitado $^6\text{P}_{7/2}$ do Gd^{3+} encontram-se

em 32.000 cm^{-1} , e os estados tripletos dos ligantes, geralmente, encontram-se localizados energeticamente abaixo do nível ${}^6P_{7/2}$ do íon, dificultando, portanto, a transferência de energia intramolecular [20].

1.2 Compostos de coordenação

A química dos compostos de coordenação teve início com Werner, em 1893, com a tentativa de explicar a natureza da ligação que havia nestes compostos [21]. Inicialmente, o seu estudo consistiu na síntese dos compostos com cobalto e amônia, e a partir desses foram formulados alguns postulados: (i) o primeiro tipo de ligação ou valência nos compostos de coordenação seria denominado de *valência primária*. Esta valência servia para equilibrar a carga do íon central. A valência primária é de natureza iônica e não-direcional; (ii) o segundo seria chamado de *valência secundária*, que atualmente é denominada de *número de coordenação*, representa o número de ligantes coordenados ao íon central, é direcional e formada por íons ou moléculas neutras.

O número de ligantes ao qual o íon metálico se liga diretamente é definido como número de coordenação. Este, adotado em um determinado complexo é atribuído ao modo como os ligantes podem ser arranjados em torno do íon central. São conhecidos números de coordenação entre 2 e 12 nos complexos dos lantanídeos [15]. Na Tabela 3, são mostrados alguns exemplos dos números de coordenação diferentes nestes compostos.

Tabela 3 – Exemplos de complexos com número de coordenação diferente.

<i>Número de coordenação</i>	<i>Exemplos de complexos</i>
2	$[\text{Yb}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$
6	$[\text{Ln}(\text{NPh}_2)_4]$ (Ln = Er, Yb)
12	$\text{Ln}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3$

Um composto de coordenação consiste em um ácido e uma base de Lewis, onde o ácido é um receptor de pares eletrônicos e a base um doador de pares eletrônicos. De acordo com Pearson [22], os íons metálicos são divididos em duas classes: **classe a** e **classe b**. Os de classe a, também denominados de **ácidos duros**, são íons pequenos, possuem carga elevada, não são muito polarizáveis e combinam-se preferencialmente com ligantes que têm átomos doadores como o oxigênio, nitrogênio ou flúor, estes ligantes são conhecidos como **bases duras**. A classe b é chamada de íons metálicos **moles** (ácidos moles), são maiores e

polarizáveis, muitas vezes em seu menor estado de oxidação e formam ligações fortes com **bases moles**, que contêm átomos doadores mais polarizáveis e menos eletronegativos, como por exemplo, enxofre e arsênio. Os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros.

1.3 Tipos de Ligantes

Os ligantes são classificados de acordo com a sua estrutura, e do modo como se ligam ao íon metálico. Particularmente, há uma classe de agentes complexantes denominada de **ionóforos**, que significa transportadores (foros) de íons em meio aquoso para uma fase hidrofóbica, que pode ser um solvente apolar em contato com um solvente polar (clorofórmio e água) [3]. Podem ser substâncias cíclicas ou acíclicas, porém devem conter átomos doadores de elétrons como o nitrogênio e oxigênio. Dentre essa classificação, têm-se ligantes denominados **coronantes**, que são moléculas macrocíclicas que quando se coordenam ao cátion formam um complexo que se assemelha, em sua estrutura, com uma coroa. Dentre os coronantes, destacam-se os éteres coroa, que tem grande relevância na área de reconhecimento molecular e conceitual, tais como a química de hospedeiro-convidado e química supramolecular. Os éteres coroa também são utilizados em nanopartículas que se ligam a *clusters* com monocamadas protegidas (*monolayer-protected clusters* - MPCs). Lin e colaboradores [23] relataram a modificação de nanopartículas coloidais com o ligante 15-coroa-5, onde este se liga seletivamente ou na forma “sanduíche” a íons metálicos em solução (K^+ e Na^+), estimulando tanto a agregação quanto a resposta de um indicador colorimétrico. Porém, a coordenação de um íon metálico específico no “sanduíche” formado entre nanopartículas vizinhas, causa a mudança súbita da cor da solução de vermelho para azul, sendo isto uma indicação da agregação do sistema. Os **criptantes** são compostos que apresentam também átomos de nitrogênio em sua estrutura e se encontram ligados por cadeias de oligoéteres de tamanhos diferentes; os oligoéteres de cadeia aberta ou que possuem cadeias em que os heteroátomos estão dispostos de uma forma particular são conhecidos como **podantes**. Na Figura 4, são mostrados exemplos de coronantes, criptantes e podantes.

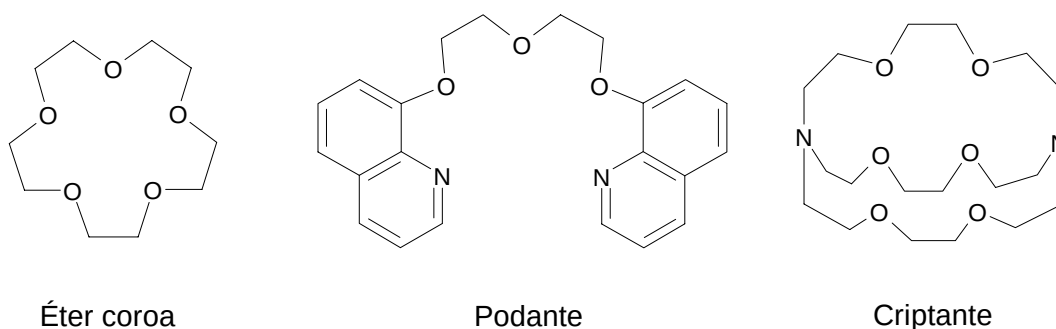


Figura 4 – Classes de compostos macrocíclicos.

Os **quelantes** podem ligar-se a um único íon metálico através de dois ou mais átomos doadores, formando dessa maneira um complexo quelato. Um exemplo de ligantes quelantes são as polipiridinas [24], dentre as quais se podem citar as mais comumente usadas na formação de complexos de lantanídeos ou com os metais de transição, como por exemplo, a 2,2'-bipiridina (2,2-bipy), 2,3-bis(2-piridil)pirazina (2,3-dpp) e 2,3-bis(2-quinoxalina) (dpq). A 2,2'-bipiridina tem uma vasta aplicabilidade, desde propriedades catalíticas, eletroquímicas e até estudos com interação com DNA, através da formação de seus complexos metálicos [25]. Outro tipo de quelante, bastante encontrado na literatura [13], é a β -dicetona que forma compostos de coordenação estáveis. O uso destes ligantes deve-se ao fato de diferentes β -dicetonas serem comercialmente disponíveis e suas sínteses relativamente fáceis [26]. As β -dicetonas têm sido utilizadas na imobilização de sílica para determinação de traços de metais, presentes em baixas concentrações em água [27].

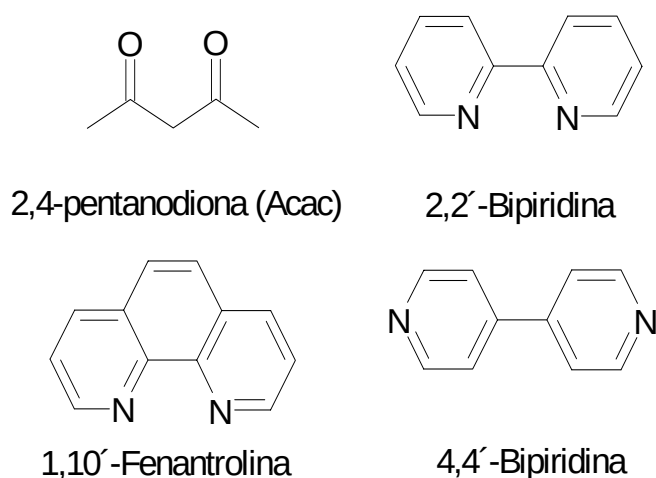


Figura 5 – Exemplos de ligantes quelantes.

1.4 Ligantes utilizados

1.4.1 Éter 18-coroa-6

Charles J. Pedersen relatou pela primeira vez os éteres coroa, definindo-os como sendo moléculas cíclicas obtidas pela repetição da estrutura $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ [28]. Ele descreveu a formação de complexos estáveis entre o dibenzo-18-coroa-6 (B_{218}C_6) e diclohexil-18-coroa-6 ($\text{Cy}_{218}\text{C}_6$) com os sais de lantânio (La^{3+}) e cério (Ce^{3+}), dando início a uma nova abordagem na química de coordenação dos lantanídeos.

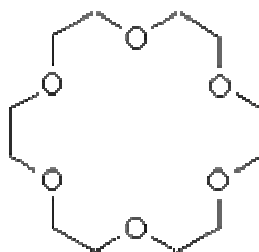


Figura 6 – Estrutura do 18-coroa-6.

Os éteres coroa fazem parte dos compostos que interagem de maneira hospedeiro-convidado [29], servindo para explicar a especificidade de alguns processos biológicos baseados em reconhecimento, que representa a complementariedade da fechadura e da chave. A fechadura constitui o receptor molecular e a chave constitui o substrato, definindo um complexo receptor-substrato. A estabilidade da interação dos complexos hospedeiro-convidado dá-se através de ligações fortes do tipo íon-dipolo, que são interações que ocorrem entre um íon com carga positiva e os pólos negativos de uma molécula covalente polar.

A seletividade dos éteres coroa, como agentes complexantes, resulta do tamanho definido da cavidade dos éteres, que somente admite cátions de raio iônico compatíveis.

A interação dos íons lantanídeos com os éteres-coroa, em meio não aquoso, é forte o que permite a formação e isolamento dos compostos sintetizados. A formação de complexos com os éteres-coroa depende de alguns fatores, como por exemplo: o tamanho da cavidade do éter, diâmetro do íon, natureza do contra-íon, solvente utilizado e presença ou ausência de moléculas de água [5].

Os complexos formados com ligantes macrocíclicos possuem, geralmente, a constante de estabilidade maior do que os formados com ligantes acíclicos, isto se deve ao **efeito macrocíclico**. Se houver uma semelhança na cavidade do ligante macrocíclico e o diâmetro do íon, a ligação metal-ligante é otimizada e a entalpia é favorecida. Se o contrário ocorrer, ou seja, a cavidade for pequena para envolver o íon metálico, haverá uma diminuição na entalpia de formação do complexo macrocíclico. Então, é necessário considerar o princípio da forma induzida que utiliza receptores flexíveis para otimizar as interações entre os átomos doadores e o íon metálico. Estes receptores (ligantes) em sua conformação de menor energia, já possuem os seus átomos doadores em um arranjo estrutural que favorece a ligação, então é necessária pouca energia de reorganização para formar o complexo, neste caso diz-se que o ligante é **pré-organizado**. A aplicação desse princípio permite o aumento da entalpia para a formação de complexos que são estáveis quando comparados aqueles em que os éteres-coroa não envolvem o íon metálico.

1.4.2 2,3-bis(2-piridil)pirazina (2,3-dpp)

É uma α -diimina [24] que pode adotar ambos os modos de coordenação: quelante e bis(quelante), pois possui um ângulo adequado para o sítio quelato e conformação não rígida [30]. É capaz de formar complexos mononucleares, bem como bi- e polinucleares [31]. O interesse em complexos metálicos do bloco d com este tipo de ligante deve-se à forte transferência de carga metal-ligante normalmente presente em seus complexos. Uma variedade de estruturas é possível tornando este ligante uma opção atraente na preparação de compostos porosos baseado na montagem de moléculas orgânicas, onde Groove e colaboradores [31] relatam a preparação e sínteses de estruturas cristalinas polinucleares de complexos com Cu^{2+} e o ligante 2,3-dpp. Do ligante ponte, 2,3-dpp, pode-se esperar a troca magnética entre centros metálicos paramagnéticos e, portanto, estes compostos são também de interesse para o estudo de afinidade magnética-estrutural. Em 2003, Armentano e colaboradores [32] sintetizaram o composto binuclear de princípio magnético $[\text{Mn}(\text{dpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os compostos possuem uma variedade de aplicações na Física, na Biologia, na Biomedicina e em Ciências de Materiais. Conforme Jain e colaboradores [33], o complexo $[(\text{tpy})\text{RuCl}(\text{dpp})\text{PtCl}_2](\text{PF}_6)$, onde tpy = 2,2':6',2''-terpiridina, foi utilizado na inibição *in vivo* de *Escheria coli*. O 2,3-bis(2-piridil)pirazina não está limitado a uma conformação planar devido aos dois grupos piridil [34].

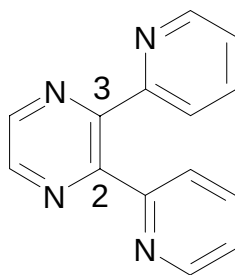


Figura 6 – Uma das possíveis conformações do 2,3-bis(2-piridil)pirazina (2,3-dpp).

Quando um ligante bi- ou polidentado se coordena a um centro metálico diz-se que se formou um complexo **quelato**. O efeito quelato está relacionado com as constantes de estabilidade dos complexos, onde os contendo agentes quelantes possuem maior estabilidade que os análogos. Este efeito pode ser compreendido, de maneira, qualitativa, considerando que a dissociação de um ligante monodentado causa a perda total deste ligante. Quando o quelante se dissocia, este ainda permanece coordenado ao íon metálico. A entropia é o motivo mais provável pelo efeito quelato, pois considerações termodinâmicas de formação dos complexos mostram que o termo entrópico é a força que direciona este efeito. Os complexos quelantes são ainda mais estáveis quando contêm ligações simples e duplas alternadas, pois a densidade eletrônica se distribui por todo o ligante.

1.5 Tempo de vida (τ)

O tempo de vida, τ , é calculado através de medidas experimentais de decaimento de luminescência. A intensidade de emissão é diretamente proporcional ao número de moléculas no estado excitado:

$$I_j(t) = I_{j(0)} e^{-k_j t} \quad \text{e } k_j = 1/\tau_0 \quad (\text{Eq.1})$$

onde $I_{j(t)}$ é a intensidade de emissão no tempo t ; $I_{j(0)}$ é a intensidade de emissão em $t = 0$; τ_0 é o tempo de vida radiativo e k_j é a constante de velocidade de decaimento.

Os processos radiativos e não-radiativos são englobados nas medidas experimentais de decaimento. Nestas medidas, o valor de τ é obtido e não o valor de τ_0 . O tempo de vida de um estado emissor é definido como sendo o tempo necessário para que a população do nível emissor diminua a $1/e$ da população inicial. O tempo de vida total pode ser escrito, levando-se

em consideração os decaimentos radiativos, com o tempo de vida τ_0 e não-radiativo, com o tempo de vida τ_n , como,

$$\tau_T = 1/k_{j \text{ rad}} + 1/k_{j \text{ n-rad}} \quad (\text{Eq.2})$$

$$\tau_0 = 1/k_{j \text{ rad}} \quad (\text{Eq.3})$$

onde, $k_{j \text{ rad}}$ é a constante de velocidade do processo de emissão; $k_{j \text{ n-rad}}$ soma das constantes de velocidade dos processos não-radiativos.

O decaimento do estado emissor, experimentalmente, obedece a um decaimento exponencial, sendo

$$I_{j(t)} = I_{j(0)} e^{-(1/\tau)t} \quad \tau = \text{tempo de vida} \quad (\text{Eq.4})$$

Nos complexos dos íons lantanídeos, o processo de transferência de energia envolve vários estados, de maneira que o tempo de vida da luminescência será função deste sistema complexo. Portanto, o tempo de vida será dado por

$$\frac{dN_{emissor}}{dt} = -K_T N_{emissor} \quad (\text{Eq.5})$$

sendo que K_T é a soma das taxas radiativa e não-radiativa, e, N é a variação do nível emissor. As taxas radiativas e não-radiativas são determinadas pela taxa total que pode ser obtida pela seguinte equação:

$$A_{total} = \frac{1}{\tau} = A_{RAD} + W_{NR} \quad (\text{Eq.6})$$

Reescrevendo a equação 6, temos

$$\tau = \frac{1}{A_T} \quad (\text{Eq.7})$$

onde A_{RAD} e W_{NR} expressam a razão de fótons emitidos e de fótons totais que através dessa razão obtém-se a eficiência quântica (η) que é dada pela equação:

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{rad} + W_{NR}} \quad (\text{Eq.8})$$

1.6 Parâmetros de Intensidades Ω_λ

A teoria de Judd-Ofelt é aplicada para estimar a intensidade das transições de paridade ímpar dos elétrons [35]. Os parâmetros de intensidade do campo ligante são dados pelos parâmetros Ω_λ com λ tendo valores 2, 4 e 6 [20]. Especificamente, Ω_2 é sensível à simetria e sequência do campo ligante. Esses parâmetros são obtidos experimentalmente, de acordo com a equação:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0-\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (\text{Eq.9})$$

onde, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , c é a velocidade da luz, e é a carga do elétron, ω é frequência de transição, χ é o fator de correção de Lorentz que é expresso por $(n^2 + 2)^2 / 9n$, e n é o índice de refração do meio, $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ são os elementos de matriz reduzido ao quadrado, $A_{0-\lambda}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein das transições eletrônicas dos estados dos íons lantanídeos e pode ser obtido através de

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right) \quad (\text{Eq.10})$$

sendo que ν_{0J} é o numero de onda da transição cm^{-1} , e S_{0J} é a área sobre as curvas de cada transição no espectro de emissão [36].

1.7 Parâmetro R02

O parâmetro experimental R02 é definido como a razão entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} , onde expressa a magnitude do efeito da mistura dos J 's [37]. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ depende da contribuição da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ havendo uma dependência entre ambas. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não deveria acontecer pelos mecanismos de dipolo elétrico, quadrupolo e vibrônico, porém aparece devido ao efeito de mistura dos estados. O parâmetro R02 pode ser obtido através da expressão

$$R_{02} = \frac{I(0,0)}{I(0,2)} = \frac{S(0,0)}{S(0,2)} = \frac{\sigma_{0,0} A(0,0)}{\sigma_{0,2} A(0,2)} \cong \frac{A(0,0)}{A(0,2)} \quad (\text{Eq.11})$$

onde S representa a área sob a curva da transição correspondente e σ é a energia média (cm^{-1}) da transição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. S. Martins, P. C. Isolani. *Quím. Nova*, 28 (2005), 1, 111-117.
- [2] F. Rizzo, et al. *Mat. Scien. and Engine. B*, 146 (2008) 45-49.
- [3] W. Oh Lin, J. T. X. B. Neto, *Quím. Nova*, 21 (1998), 5.
- [4] G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* 104 (2004) 2723-2750.
- [5] V. S. Sastri, J-C. Bünzli, V. Ramachandra Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*, Ed Elsevier, 2003.
- [6] Y. Liu et al. *Coord. Chem. Rev.* 200-202 (2000) 53-73
- [7] G. A. Grosby, R. E. Whan, R. M. Aline, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 743.
- [8] S. Camapigna et al., *Coord. Chem. Rev.* 229 (2002) 67-74.
- [9] M. Maracaccio et al., *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 1154-1162.
- [10] K. Dutt, S. Sur, S. Rahut, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1971) 1717-1724.
- [11] R. Miao, K.J.Brewer, *Inorg. Chem. Com.* 10 (2007) 307-312.
- [12] S.M. Arachchige. et al., *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 197 (2008) 13-17.
- [13] C. J. Jones. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Porto Alegre, Ed. Bookman, 2002.
- [14] Gscheneidner Jr., J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 35, Chapter 225, Eds. K.A. (Elsevier, Amsterdam, 2005), 107-272.
- [15] S. Cotton. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, A Wiley Textbook Series, Ed. Wiley, 2006.
- [16] S.I. Weissamn, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 1782.
- [17] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127 (1962), 750-761.
- [18] O. L. Malta, L. D. Carlos, *Quím. Nova*, 26 (2003), 889-895.
- [19] Blasse, G. e Grabmaier, B. C.; “*Luminescent Material*”, Ed. Springer Verlag Berlim Heidelberg, Alemanha (1994).
- [20] E. E. S. Teotonio, et al. *Inorg. Chim. Acta*, 357 (2004) 451-460.
- [21] A. Werner, *Zeitschr. Inorg. Chem.*, 3 (1893) 276.
- [22] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc*, 85 (1963), 22.
- [23] S.Y. Lin, S.W. Liu, C.M. Chen. *Anal. Chem.* 74 (2002) 330.
- [24] R. A. Machado, et al. *J. Orgnomet. Chem.* 692 (2007) 894-902.
- [25] C. L. Donnici, et al. *Quím. Nova*, Vol. 24 (2002), Nº 4, 668-675.

- [26] N. Sabatinni, M. Guardigli, I. Manet, 1996. Antenna effect in encapsulation complexes of lanthanide ions. In: Gschneider Jr., K.A., Eyring, L. (Ed), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 23. North-Holland, Amsterdam, p.69.
- [27] T. Seshadri, A. Kettrup, Z. Fresenius. Anal. Chem. 296 (1979) 247.
- [28] G. W. Gokel, et al. Chem. Rev. 104 (2004) 2723-2750.
- [29] I. O. Mazali. Revista Científica do IMAPES (2004), p. 4-11.
- [30] Y. J. Kim, Y. Lee, U. Lee, O. Jung, K. Jou. Cryst. Vol. 11 (2000), Nº 1, p. 28-33.
- [31] H. Grove, J. Sletten, M. Julve, F. Lloret, L. Lezama, Inor. Chim. Acta, 310 (2000) 217-226.
- [32] Armentano et al. Dalton Trans. (2003) 4626-4634.
- [33] A. Jain et al. J. Inorg. Biochem. 101 (2007) 1525-1528.
- [34] Y. J. Kim, et al. J. Cryst. 11 (2000), 1, p. 28-33
- [35] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
- [36] A. P. T. Silva, Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza – UFPE, Recife, 2006.
- [37] E. Niyama, et al. Spect. Acta Part A 61 (2005) 2643-2649.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes e solventes utilizados:

Os reagentes e os solventes utilizados nas sínteses dos complexos de lantanídeos, sem necessidade de purificação prévia, estão listados na Tabela 1.

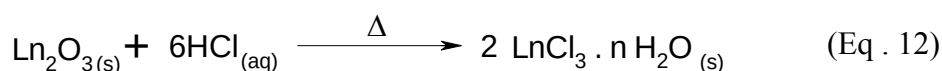
Tabela 1 – Reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos complexos de lantanídeos.

<i>Reagentes e solventes</i>	<i>Procedência</i>
Gd ₂ O ₃ (99,999%)	ALFA [®]
Eu ₂ O ₃ (99,9%)	ALFA [®]
Tb ₂ O ₃	ALFA [®]
HCl PA	QUIMEX
Etanol PA	DINÂMICA
Etanol absoluto PA	F. MAIA
Acetona	F. MAIA
2,3-bis(2-piridil)pirazina (98%)	ALDRICH
18-coroa-6 (99%)	ALDRICH

2.2 Síntese dos sais hidratados de lantanídeos

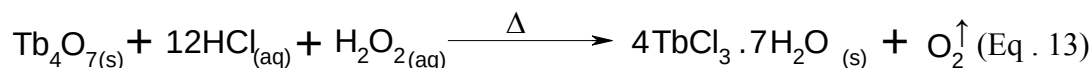
2.2.1 Cloretos de gadolínio e európio

Os óxidos de lantanídeos comerciais são utilizados como materiais de partida para a obtenção dos sais. Para a síntese dos cloretos de Ln, o procedimento consistiu na pesagem de 1mmol de seu respectivo óxido (európio ou gadolínio), logo após transferiu-se para um béquer e acrescentou-se 10 mL de água deionizada, em seguida, adicionou-se um excesso de HCl concentrado até a solução ficar incolor. O sistema ficou sob agitação mecânica e aquecimento (100-150°C). A água e o excesso de ácido foram evaporados; e, adicionou-se mais água deionizada e aferiu-se o pH do meio. O processo de dissolução-evaporação foi repetido até o pH ficar entre 5-6. Quando o pH desejado foi atingido, a água foi evaporada e, em seguida, acrescentou-se etanol, o qual foi totalmente evaporado. O sal obtido foi guardado sob vácuo no dessecador com sílica até a secagem completa. A Equação 12 mostra a reação de formação do cloreto de lantanídeo.



2.2.2 Cloreto de Térbio

Inicialmente, pesou-se cerca de 1mmol (0,3734g) de óxido duplo de térbio (III) e (IV), em seguida, transferiu-se para um béquer, adicionou-se água deionizada e HCl concentrado. O sistema ficou sob agitação mecânica e aquecimento (100-150°C). Acrescentou-se peróxido de hidrogênio até a solução ficar incolor, evidenciando a redução do térbio (IV). A água, o excesso do ácido e peróxido são evaporados até a secura, acrescentou-se mais água deionizada e aferiu-se o pH do meio. O processo de dissolução-evaporação foi repetido até o pH = 5-6. Quando foi atingido, a água foi totalmente evaporada e acrescentou-se etanol. A solução resultante foi totalmente evaporada e o sal obtido foi mantido sob vácuo em dessecador até a secagem completa. A reação química do processo descrito está representada na Equação 13.



2.2.2 Síntese dos complexos

Primeiramente, foram sintetizados os complexos precursores de lantanídeos (Gd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) com o ligante 18-coroa-6 (18C6) e 2,3-dpp. Em um balão de 100 ml foram adicionados 1 mmol do LnCl_3 e 1 mmol do ligante respectivo (18C6 ou 2,3-dpp), em meio etanólico sob agitação constante. O sistema foi mantido sob agitação por um período de 24 horas. O sólido resultante (Figura 7) foi então lavado com acetona e seco sob vácuo.

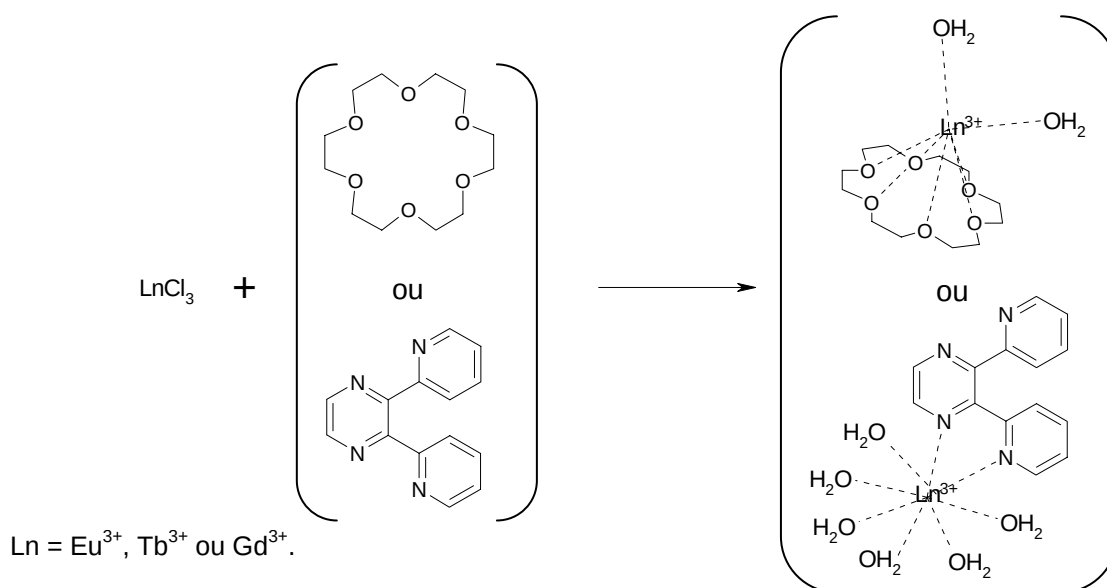


Figura 7 – Reação de formação dos complexos precursores.

Para a substituição das moléculas de água no complexo precursor contendo o ligante 18-coroa-6, foram utilizados 1 mmol do complexo sintetizado com 1 mmol do 2,3-dpp em meio etanólico sob agitação. O sistema foi mantido por 48 horas. Após percorrido o tempo, o material foi evaporado, lavado com acetona e seco sob vácuo. Na Figura 8 é apresentada a reação de formação dos complexos $[\text{Ln}(18\text{-coroa-6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$.

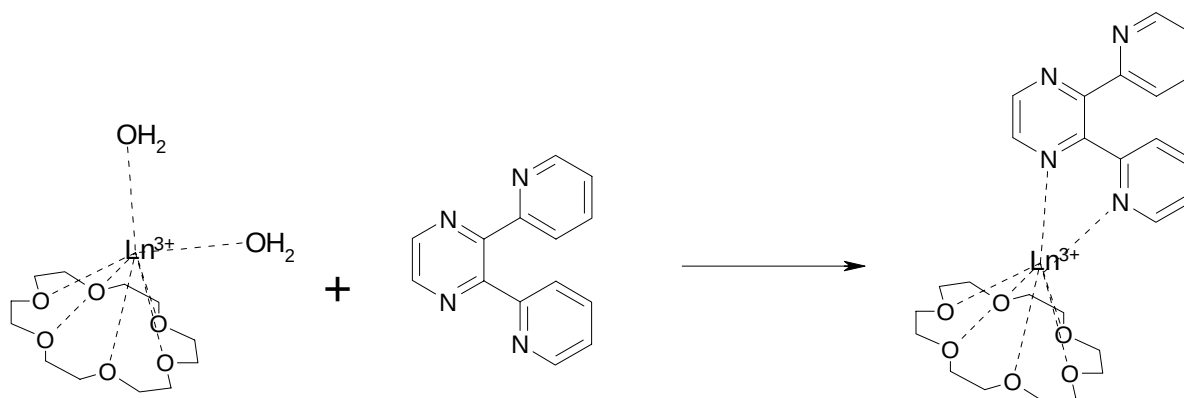


Figura 8 – Reação de formação dos complexos de fórmula $[\text{Ln}(18\text{-coroa-6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$.

Todos os complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do ultravioleta e infravermelho; e foi realizado o estudo espectroscópico dos compostos usando espectroscopia de excitação e emissão. O objetivo da síntese dos complexos com cada ligante separadamente foi averiguar a eficiência de cada um no processo de transferência de energia para o íon lantanídeo.

2.3 Caracterização dos complexos

As técnicas utilizadas para a caracterização dos complexos obtidos estão descritas a seguir.

2.3.1 Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada pela Central Analítica no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, em um equipamento modelo EA 1110 da Carlo Erba (CE Instruments) utilizando gás hélio como arraste.

2.3.2 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de IV foram obtidos utilizando-se pastilha de KBr (brometo de potássio). A região do espectro utilizada foi de $4000 - 400\text{cm}^{-1}$. As medidas foram feitas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier Bruker modelo IF66.

2.3.3 Espectro de absorção de UV-vísivel

Os espectros foram obtidos através do equipamento CHEM 2000 – UV- VIS. A região utilizada foi na faixa de 200 – 400 nm. As soluções etanólicas tiveram concentrações de 10^{-4} a 10^{-6} mol/L. Utilizou-se cubeta de quartzo de 10 mm.

2.3.4 Espectroscopia de excitação e emissão

Os espectros de emissão foram obtidos através do espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U 1000, modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Yvon no Laboratório de Espectroscopia I do Departamento de Química Fundamental da UFPE. As fendas utilizadas foram de 1 e 2 mm. As amostras sólidas dos complexos de európio e térbio foram feitas a 298 K e as de gadolínio a 77 K. Uma fotomultiplicadora RCA C31034-02 refrigerada por um sistema Peltier detectou a emissão dispersa. O processamento do sinal e o registro foram feitos através de uma interface Spectralink ligada a um computador. As medidas foram realizadas utilizando o mesmo alinhamento e fendas.

Os espectros de excitação foram feitos no Laboratório de Espectroscopia I e dados através do equipamento ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer e as janelas foram de 200-500nm. As amostras de európio e térbio foram obtidas na temperatura de 298 K e as de gadolínio a 77 K usando nitrogênio líquido.

2.3.5 Medidas de Tempo de Vida de Luminescência

As medidas de tempo de vida foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Para as amostras sólidas dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , as medidas foram feitas à temperatura ambiente, 298K, e para as do íon Gd^{3+} , a temperatura de 77K. As curvas

de decaimento dos níveis emissores do európio e do térbio e do estado tripleto dos ligantes nos complexos com o gadolínio, foram obtidas através do fosforímetro (SPEX 1934D) em conjunto com o espectrofluorímetro (SPEX-Fluorolog 2) com dois monocromadores de rede dupla 0,22 m (SPEX 1680) usando uma lâmpada pulsada como fonte de excitação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os complexos foram obtidos em forma de pó policristalino. Os complexos com o ligante 18C6 apresentaram coloração branca e aqueles com o 2,3-dpp tiveram coloração laranja, isto provavelmente deve-se à cor apresentada por este ligante. O teste de solubilidade dos complexos sintetizados indicou solubilidade dos mesmos em água e etanol, e também se mostraram bastante higroscópicos. Os resultados serão discutidos na seguinte ordem: complexos precursores e os sistemas contendo 18C6 e 2,3-dpp.

3.1 Análise Elementar

Para realização dessas medidas todos os complexos passaram por um processo de secagem a vácuo, no período mínimo de 48 horas. Os resultados da análise elementar apresentaram boa concordância entre os valores teóricos e experimentais, cujo erro foi em torno de 3 %, sugerindo as fórmulas mínimas propostas. Na Tabela 2 estão dispostos os valores percentuais dos complexos precursores.

Tabela 2 – Complexos dos íons lantanídeos com o ligante 18-coroa-6 e com o 2,3-dpp.

<i>Complexos</i>	%C		%H		%N	
	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>
[Eu(18C6)(H ₂ O) ₂]Cl ₃ ·3H ₂ O	23,44	23,51	5,43	5,55	0	0
[Gd(18C6)(H ₂ O) ₂]Cl ₃ ·4H ₂ O	22,33	22,65	5,47	5,66	0	0
[Tb(18C6)(H ₂ O) ₂]Cl ₃ ·4H ₂ O	21,90	22,58	5,44	5,64	0	0
[Eu(2,3-dpp)(H ₂ O) ₆]Cl ₃	27,16	27,96	4,42	3,66	8,87	9,32
[Gd(2,3-dpp)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	29,14	29,48	3,60	3,15	9,47	9,82
[Tb(2,3-dpp)(H ₂ O) ₆]Cl ₃	27,67	27,64	3,97	3,61	8,85	9,21

E = experimental; T = Teórico.

Na Tabela 3 estão os resultados dos complexos em que houve a substituição das moléculas de água pelo ligante 2,3-dpp. Os dados da análise elementar para estes complexos, também, mostram-se satisfatórios, corroborando para a fórmula mínima proposta, onde o erro percentual foi menor do que 4%.

Tabela 4 – Complexos dos íons lantanídeos com substituição das moléculas de água.

Complexos	%C		%H		%N	
	E	T	E	T	E	T
[Tb(18C6)(2,3-dpp)]Cl ₃ ·7H ₂ O	30,64	31,31	4,80	4,81	4,07	5,62
[Gd(18C6)(2,3-dpp)]Cl ₃ ·2H ₂ O	35,66	34,85	5,80	4,24	6,36	6,25
[Eu(18C6)(2,3-dpp)]Cl ₃	37,52	36,15	5,26	4,26	6,76	6,48

E = experimental; T = Teórico.

3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada como ferramenta adjunta na caracterização dos ligantes livres e coordenados, através da identificação de grupos funcionais. As bandas características de estiramentos (ν) no espectro vibracional dos ligantes livres com os respectivos complexos são mostradas superpostas. Os espectros do ligante 18C6 e respectivo complexo [Eu(18-coroa-6)(H₂O)₂]Cl₃·3H₂O (Figura 9), tiveram as bandas de absorção no infravermelho deslocadas para menores frequências inferindo que neste caso houve coordenação do ligante ao íon metálico.

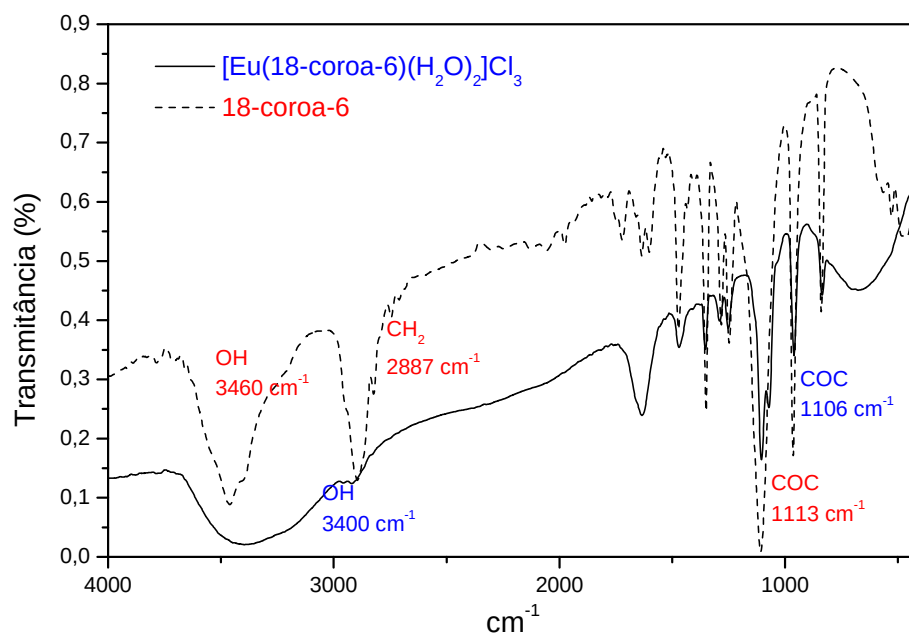


Figura 9 – Espectros de IV do ligante 18-coroa-6 livre e o respectivo complexo.

A principal banda a ser observada na espectroscopia de IV dos éteres coroa é a $\nu\text{C-O-C}$, porque o íon coordena-se aos átomos de oxigênios presentes no 18C6. Quando o complexo é formado, esta banda característica da deformação axial assimétrica aparece deslocada para menores frequências (1106 cm^{-1}), o que significa que o íon se coordena ao éter diminuindo os graus de liberdade deste ligante, sugerindo, portanto, a formação do complexo. O espectro do complexo também mostra a presença de água coordenada em torno de 3400 cm^{-1} , corroborando com a fórmula molecular proposta. O alargamento observado na banda pode ser atribuído ao fato de que o complexo referido é higroscópico, tendo moléculas de água coordenadas ou/e de hidratação, porém tal fato será confirmado através de análise termogravimétrica.

Na Figura 10 estão apresentados os espectros do ligante 2,3-dpp e o respectivo complexo.

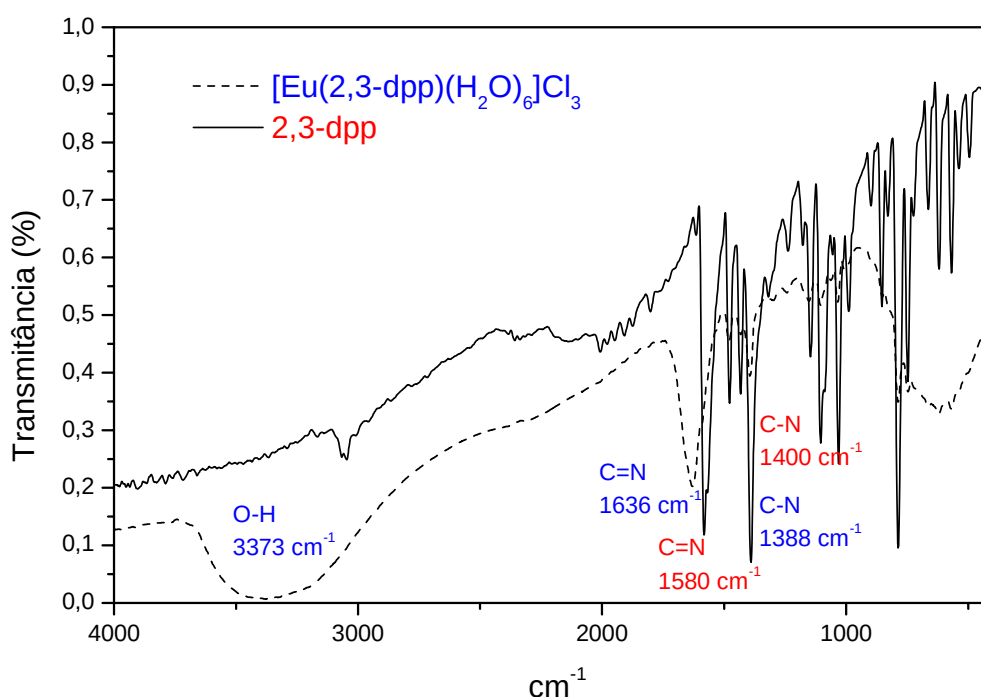


Figura 10 – Espectros do ligante livre 2,3-dpp e do complexo $[\text{Eu}(2,3\text{-dpp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

A banda referente ao grupo C=N do ligante 2,3-dpp aparece deslocada para frequências maiores no complexo sintetizado, isto é, sugere que a α -diimina encontra-se coordenada apenas por um dos nitrogênios que compõe a sua estrutura (Figura 11) [38]. Este fato pode ser explicado pela ligação entre os anéis apresentar livre rotação.

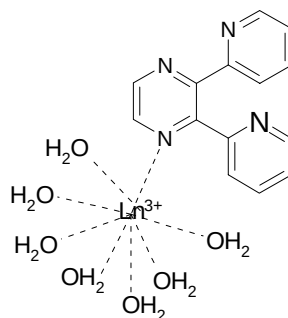


Figura 11 – Estrutura proposta a partir do espectro de infravermelho.

Também é possível observar no espectro da Figura 10, uma banda larga na região de 3373 cm^{-1} correspondente às moléculas de água coordenadas. A banda C-N, no complexo, apresenta fraca intensidade quando comparada ao ligante livre podendo ser atribuído ao grau de liberdade do ligante quando coordenado ao íon central.

O espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{18C6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$ (Figura 12) mostra bandas semelhantes àsquelas dos complexos $[\text{Eu}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Eu}(2,3\text{-ddp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Entretanto, a banda de $\nu\text{C}=\text{N}$ no espectro $[\text{Eu}(\text{18-coroa-6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$ aparece deslocada para uma frequência maior (1673 cm^{-1}) quando comparada a do espectro $[\text{Eu}(2,3\text{-ddp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, que aparece em 1636 cm^{-1} . A banda $\nu\text{C-O-C}$ aparece na mesma região do complexo $[\text{Eu}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e de mesma intensidade, o que sugere a formação do complexo em que houve a substituição de moléculas de água pelo 2,3-dpp.

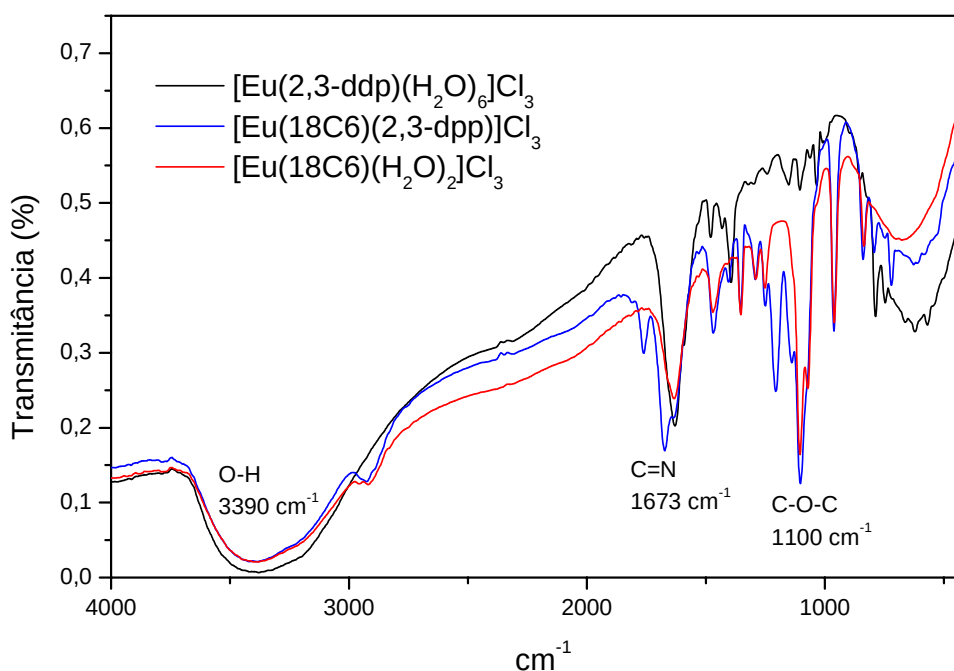


Figura 12 – Espectros de infravermelho dos complexos Eu-ddp, Eu-18C6-dpp e Eu-18C6, sobrepostos.

Os espectros de IV dos demais complexos contendo os íons térbio e gadolínio não apresentaram nenhuma mudança com relação aos espectros apresentados, portanto, encontram-se no Apêndice A.

3.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta/ Visível (UV/ Vis)

A espectroscopia região do ultravioleta está relacionada com a estrutura eletrônica dos ligantes. Foram realizados espectros de UV/Vis para os ligantes livres e coordenados aos íons lantanídeos. As transições ocorrem através da excitação de um elétron localizado no orbital molecular ocupado, geralmente σ ou n (não ligante) ou π ligante, ao primeiro orbital de energia mais elevada, nesse caso antiligante designado por π^* ou σ^* [39]. Os éteres absorvem em comprimentos de onda menores que 185 nm, portanto, os espectros do ligante 18-coroa-6 não serão apresentados.

Os espectros do 2,3-dpp livre e coordenado exibem duas bandas com máximo em 243 nm e 283 nm ($\epsilon = 905900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$, transição $\pi \rightarrow \pi^*$), sugerindo que não é possível verificar coordenação por parte do ligante a partir desta técnica. A Figura 13 mostra os espectros de absorção do ligante 2,3-dpp e os respectivos complexos.

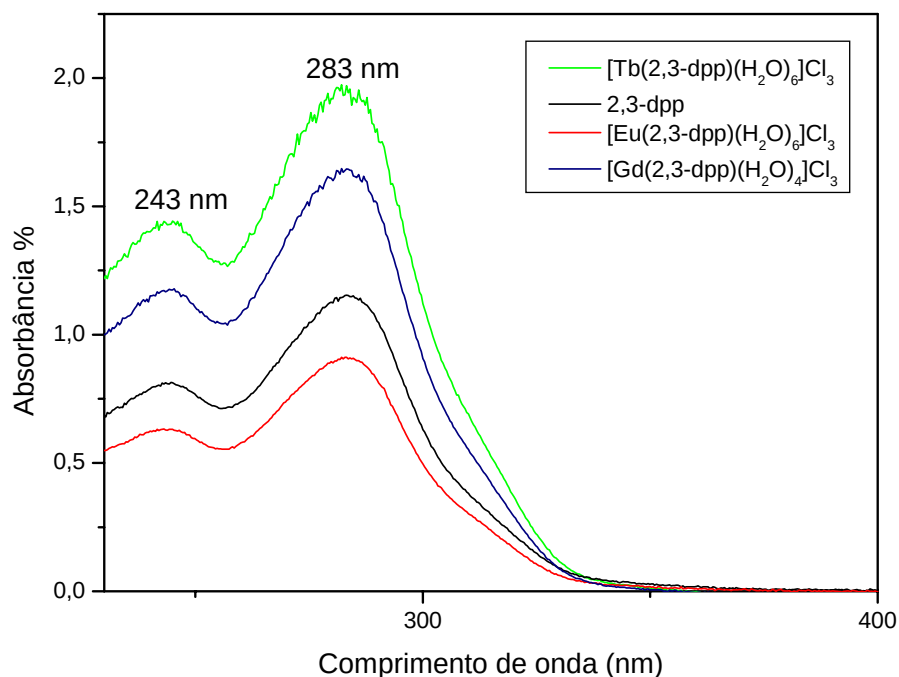


Figura 13 – Espectros de absorção do ligante livre 2,3-dpp e dos complexos dos íons lantanídeos.

3.4 Espectroscopia eletrônica

3.4.1 Espectroscopia de excitação

Complexos de európio

As medidas de excitação para os complexos, no estado sólido, do íon Eu^{3+} foram realizadas a temperatura ambiente (298 K), na região de 200 – 550 nm, com o monitoramento em 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). O espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ está mostrado na Figura 14, onde o máximo aparece em 396 nm, correspondente ao estado $^5\text{L}_6$ ($\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$), e as bandas que aparecem em 465 nm e 534 nm são atribuídas, respectivamente, aos estados $^5\text{D}_2$ ($\sim 21500 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_1$ (~ 19000) do Eu^{3+} .

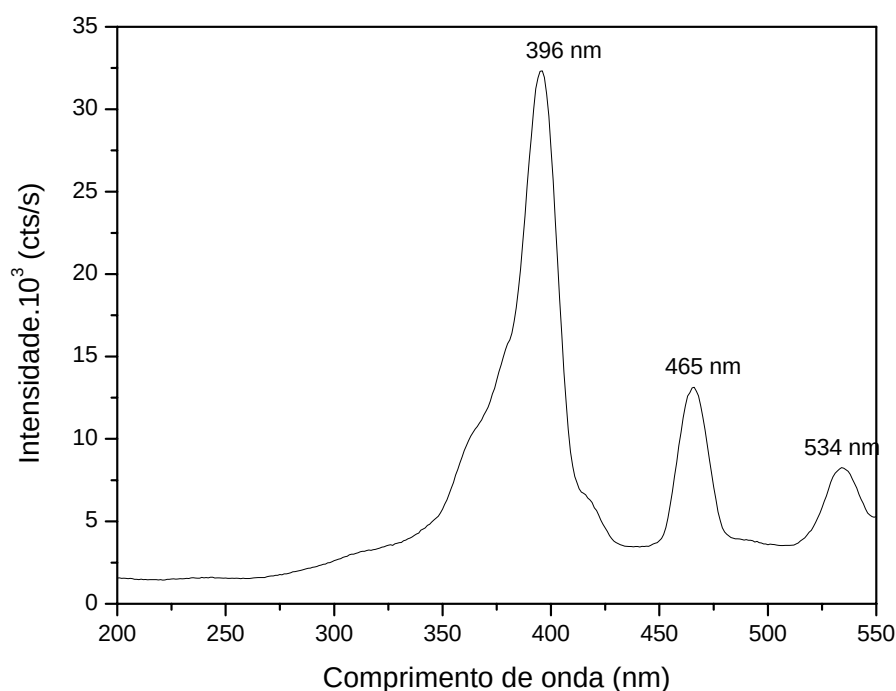


Figura 14 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

O espectro acima não exhibe bandas referentes ao ligante devido ao fato de que 18-coroa-6 não absorve na região onde foi realizada a medida, portanto neste caso, observou-se apenas a excitação direta do íon Eu^{3+} .

O espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{2,3-dpp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, mostrado na Figura 15, exibe uma banda na região de 365 nm, atribuída à transição dos estados singletos ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$) do ligante. As bandas em 393 nm, 466 nm e 513 nm correspondem à excitação direta do íon,

características dos estados 5L_6 (25.445 cm^{-1}), 5D_2 (21.459 cm^{-1}) e 5D_1 (19.493 cm^{-1}), respectivamente.

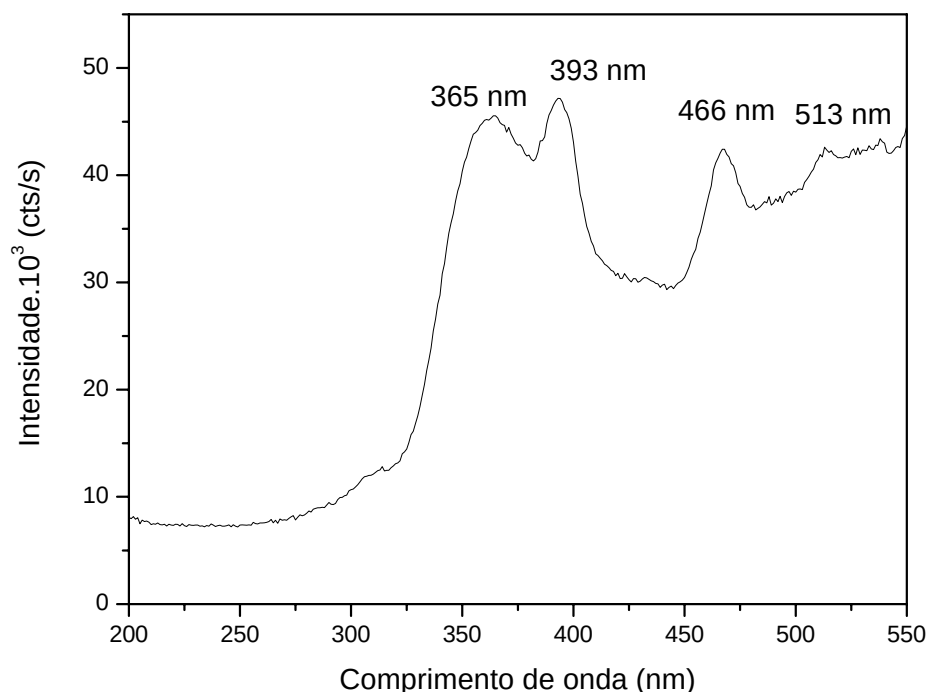


Figura 15 – Espectro de excitação do complexo [Eu(2,3-dpp)(H₂O)₆]Cl₃.

O espectro do complexo [Eu(18C6)(2,3-dpp)]Cl₃ (Figura 16) apresenta uma banda larga com máximo em 356 nm, oriundo do sistema de ligantes (18C6 + 2,3-dpp). O pico estreito na região de 466 nm deve-se ao estado 5D_2 (21.459 cm^{-1}) atribuída à excitação direta do íon európio.

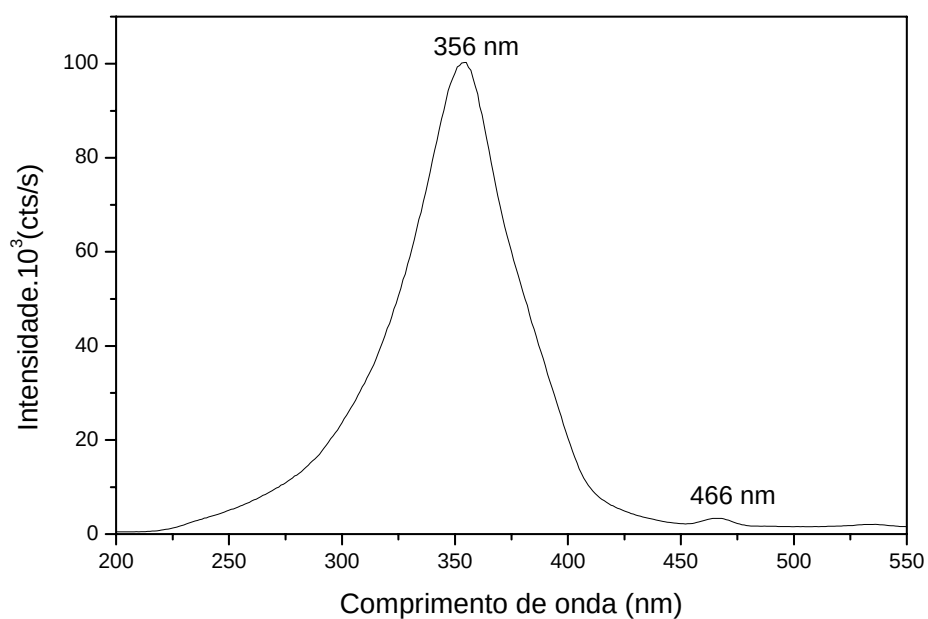


Figura 16 – Espectro de excitação do complexo [Eu(18C6)(2,3-dpp)]Cl₃.

Complexos de térbio

As medidas de excitação para os complexos de Tb^{3+} foram realizadas com amostras sólidas a 298 K, monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (542 nm). A região do espectro foi de 200 a 500 nm. Os espectros dos complexos exibem os máximos que são mostrados nas Figuras 17, 18 e 19.

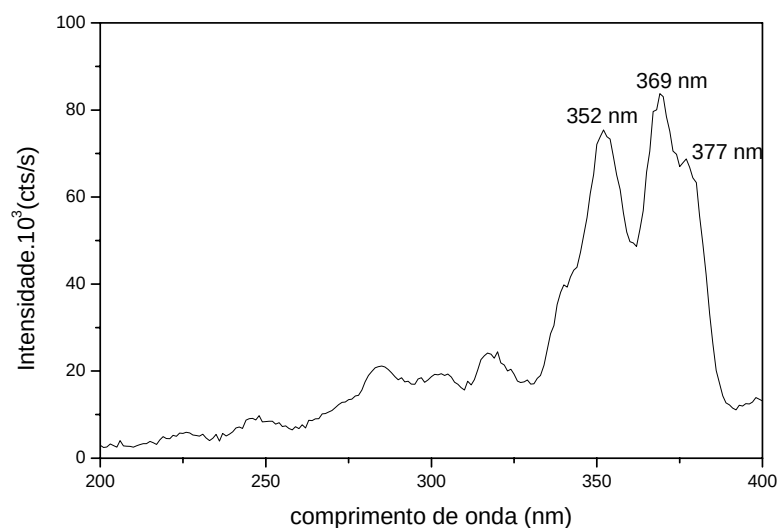


Figura 17 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(18\text{-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

O espectro da Figura 17 exhibe bandas em 352 nm (28.409 cm^{-1}), 369 nm (27.100 cm^{-1}) e 377 nm (26.525 cm^{-1}) que são correspondentes aos estados $^5\text{L}_9$, $^5\text{L}_{10}$ e $^5\text{D}_3$, respectivamente. As bandas que aparecem antes de 352 nm podem ser atribuídas a possíveis transições do ligante. As Figuras 18 e 19 mostram os espectros dos complexos $[\text{Tb}(2,3\text{-dpp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ e $[\text{Tb}(18\text{C}6)(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$.

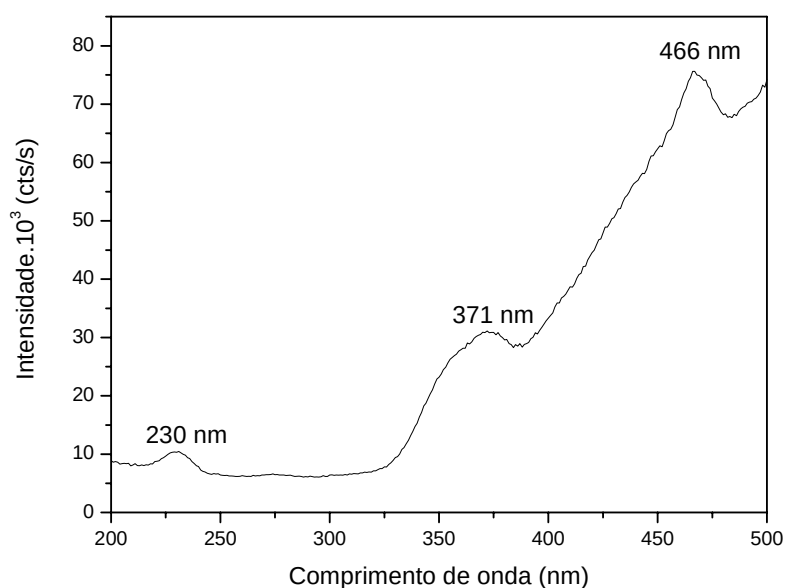


Figura 18 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(2,3\text{-dpp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

No espectro acima, a banda em 230 nm deve-se a transição eletrônica do ligante. As bandas em 371 nm (26.954 cm^{-1}) e 466 nm (21.460 cm^{-1}) correspondem à excitação direta do Tb^{3+} que correspondem aos estados no estado emissor $^5\text{L}_{10}$ e $^5\text{D}_4$.

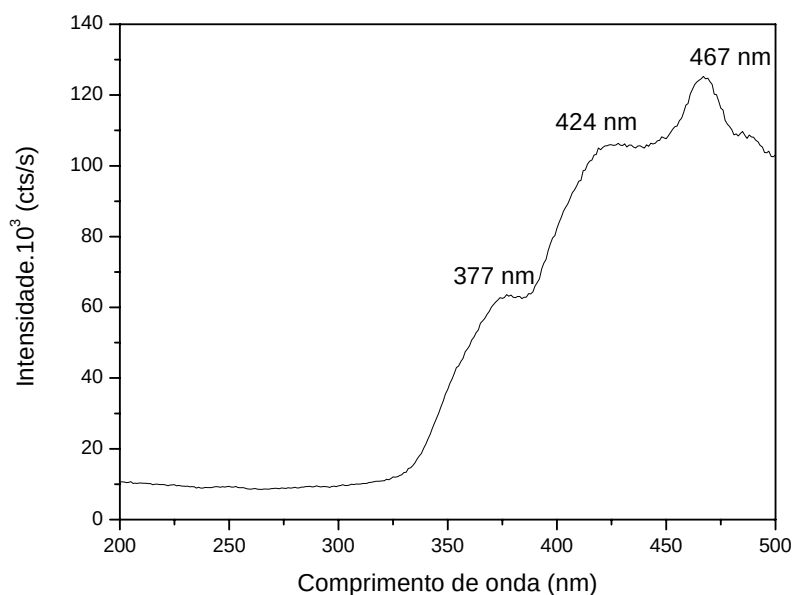


Figura 19 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(18\text{C}6)(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$.

O espectro do $[\text{Tb}(18\text{-coroa-6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$ exibe três bandas referentes à excitação direta do Tb^{3+} , a primeira em 377 nm (26.525 cm^{-1}) que corresponde ao estado $^5\text{G}_6$; a segunda em 424 nm (23.584 cm^{-1}), e a terceira em 467 nm (21.413 cm^{-1}) estão relacionadas ao estado emissor $^5\text{D}_4$.

Complexos de gadolínio

Os espectros de excitação dos complexos de gadolínio foram obtidos na região de 200 a 400 nm, a 77 K. As Figuras 20, 21 e 22 exibem os espectros de $[\text{Gd}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Gd}(2,3\text{-dpp})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ e $[\text{Gd}(\text{18C6})(2,3\text{-dpp})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ com os seus valores máximos de excitação em 366 nm e 398 nm, respectivamente. As bandas são referentes à transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante.

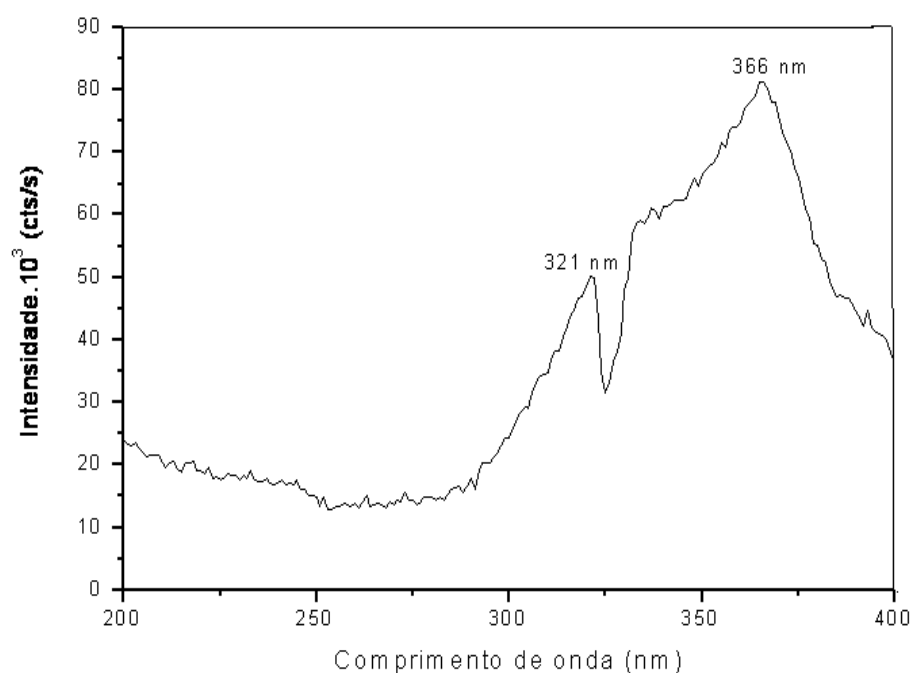


Figura 20 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

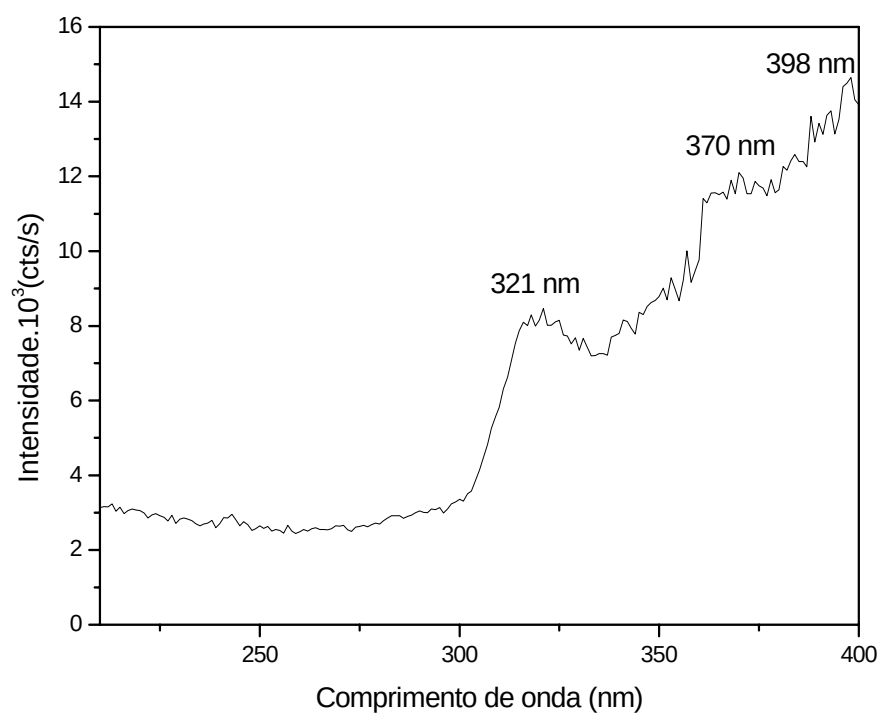


Figura 21 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}(\text{2,3-dpp})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

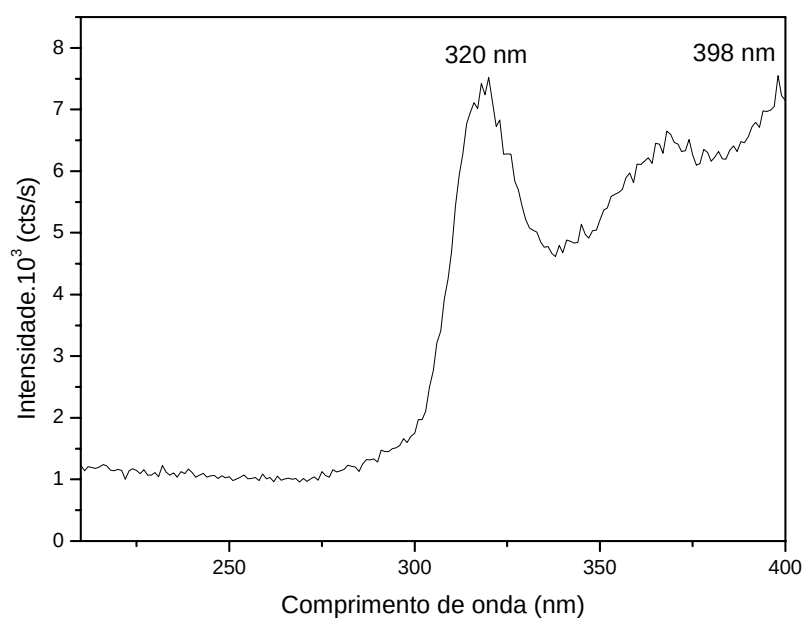


Figura 22 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}(\text{18C6})(\text{2,3-dpp})]\text{Cl}_3$.

3.4.2 Espectroscopia de emissão

Complexos de európio

Os espectros de emissão dos complexos de európio foram realizados a temperatura ambiente (298 K), no estado sólido, varrendo-se a região de 500-750 nm com excitação em 398 nm, 394 nm e 342 nm, respectivamente. Utilizou-se fenda de excitação de 2 mm para os complexos $[\text{Eu}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{2,3-dpp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, e de 1mm para o complexo $[\text{Eu}(\text{18C6})(\text{2,3-dpp})]\text{Cl}_3$.

A característica principal dos espectros dos complexos de Eu^{3+} é a presença de bandas finas que correspondem às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 0-4$), sendo a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ conhecida como hipersensível. A Figura 23 exibe o espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ com máximo de emissão em 618 nm.

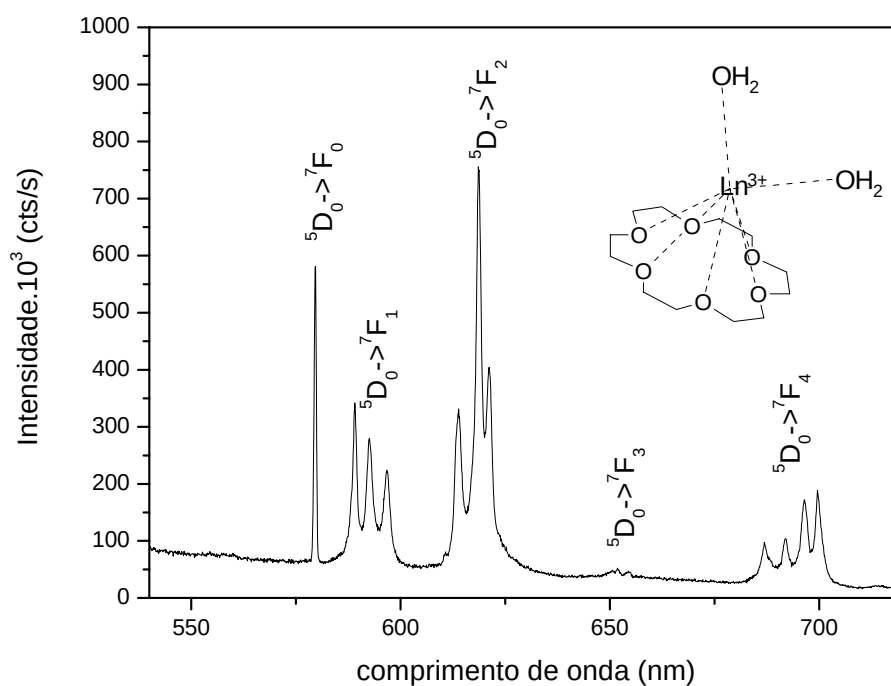


Figura 23 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

A presença da banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é permitida devido a um ambiente de baixa simetria para o complexo, sugerindo que o íon európio pode estar em um grupo simétrico C_s , C_n ou C_{nv} [40]. Como o espectro mostra as bandas com número de linhas bastante distintas, o grupo pontual de simetria provável é o C_{3v} , pois o número de raias das bandas é condizente com esta simetria. A intensidade da transição $^5\text{D}_0$ pode ser atribuída à

influência da mistura dos J 's da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, como será mostrado através do valor experimental de R02 adiante. O espectro também apresenta uma banda larga no início do espectro de emissão, sugerindo que o processo de transferência de energia não ocorre de forma eficiente.

O complexo com o 2,3-dpp (Figura 24) apresentou menor intensidade e apresentou também, uma banda larga referente ao ligante. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apresenta duas linhas, sugerindo a presença de isômeros conformacionais, isto foi evidenciado no espectro de infravermelho onde o ligante 2,3-dpp pode se ligar de forma unidentada ou bidentada.

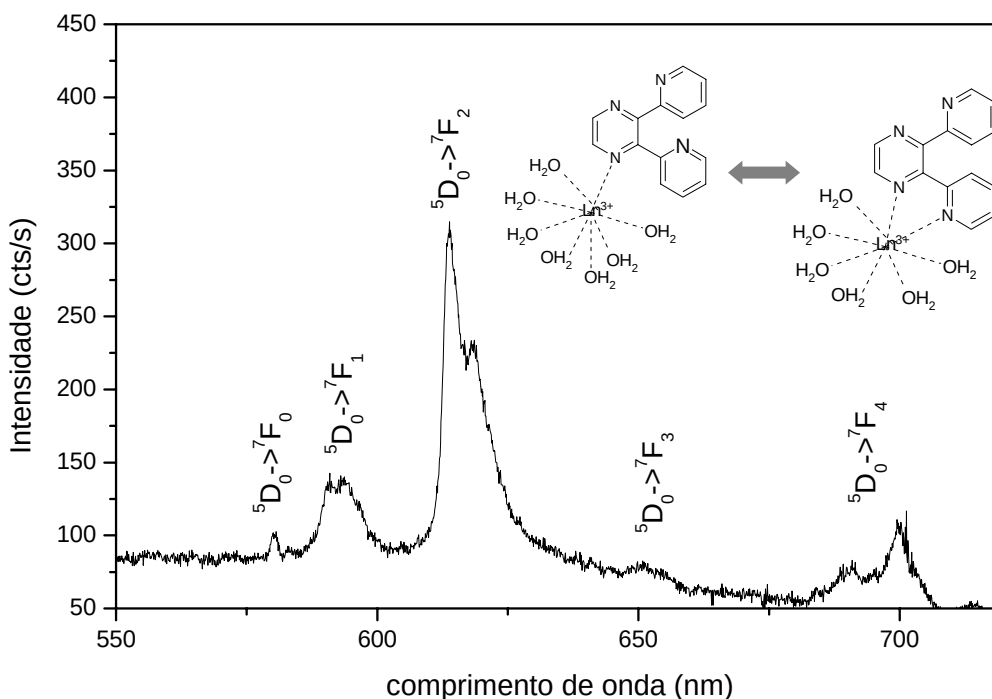


Figura 24 – Espectro de emissão do complexo de $[Eu(2,3\text{-dpp})(H_2O)_6]Cl_3$.

A Figura 25 mostra o espectro do complexo $[Eu(18C6)(2,3\text{-dpp})]Cl_3$. O máximo de emissão foi em 613 nm. A baixa relação entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ / $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sugere um ambiente de baixa simetria ao redor do íon. É possível observar um aumento da intensidade de luminescência neste complexo quando comparados com os complexos precursores (Eu-18C6 e Eu-dpp), mostrando neste caso que o sistema 18C6 + 2,3-dpp é eficiente em termos de luminescência.

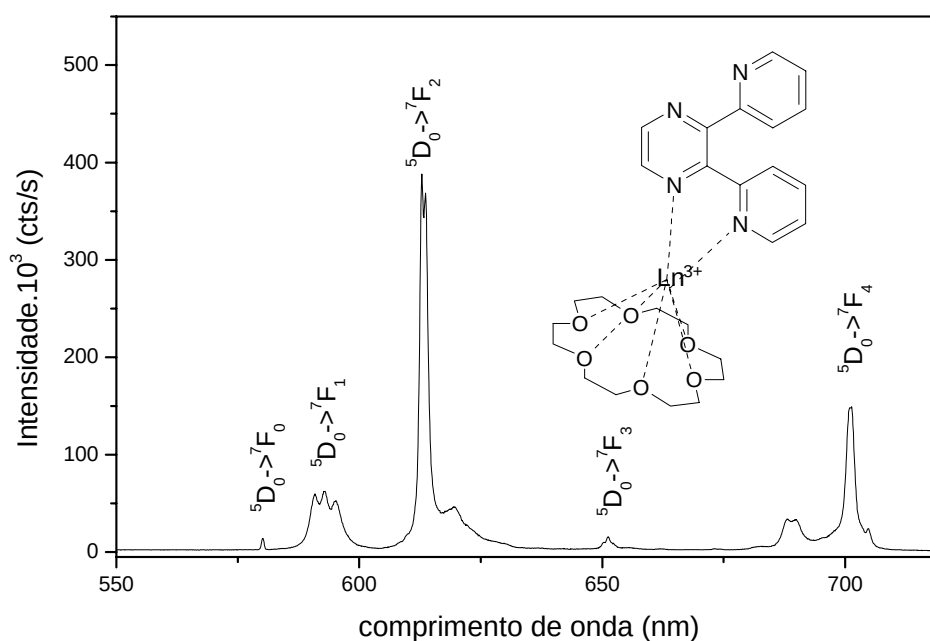


Figura 25 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(18\text{C}6)(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$.

Como se pode observar no espectro acima a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresenta baixa intensidade e a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ é mais intensa do que a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que é permitida por dipolo magnético. Ferreira e colaboradores [41] abordam estas duas questões: a baixa intensidade da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e a anormalidade da intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ em um composto de Eu^{3+} (polioxometalato $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$). Os autores interpretaram teoricamente estes dois resultados em termos dos parâmetros de intensidade Ω_λ e sua dependência na natureza e sítio simétrico do ambiente químico ao redor do Eu^{3+} , sugerindo que o ambiente químico é altamente polarizável com um ambiente de alta simetria (D_{4d} distorcido).

Complexos de térbio

As Figuras 26, 27 e 28 mostram os espectros de emissão dos complexos sólidos do íon Tb^{3+} obtidos a 298 K e com os máximos de excitação em 369, 371 e 397 nm, varrendo-se a região de 450 a 700 nm.

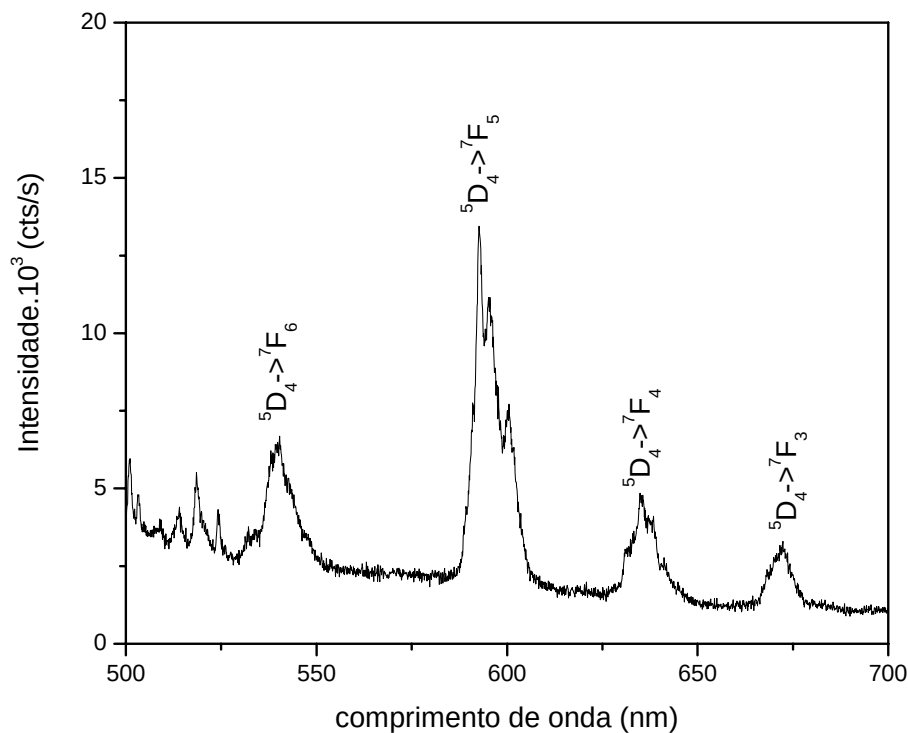


Figura 26 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

O espectro acima exibe todas as transições do estado excitado $^5\text{D}_4$ ao estado fundamental do íon $^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$), sendo a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (540 nm) a transição sensível ao ambiente químico. Na Figura 27 tem-se o espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{2,3-dpp})(\text{H}_2\text{O})_7]\text{Cl}_3$.

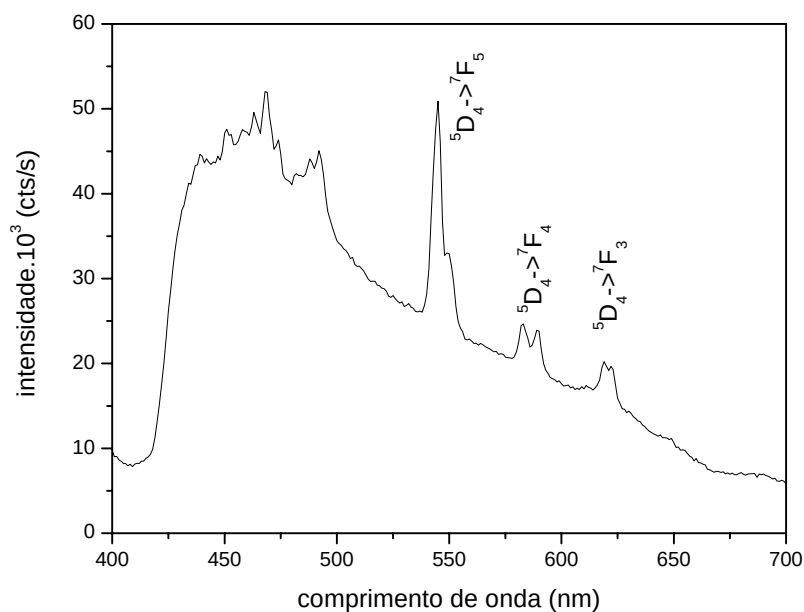


Figura 27 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{2,3-dpp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

O espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(2,3\text{-dpp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ foi feito no equipamento ISS K2, pois o complexo referido não foi possível a realização da medida utilizando o espectrofotômetro Jobin Yvon. As bandas apresentadas no espectro são largas por apresentar a emissão por parte do ligante, sugerindo que o processo de transferência de energia acontece de forma ineficiente. Porém é possível observar ainda, a presença das transições referentes ao íon térbio, sugerindo sua coordenação a este ligante. A Figura 28 mostra o espectro de emissão do $[\text{Tb}(18\text{C}6)(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$, com comprimento de onda de excitação em 397 nm.

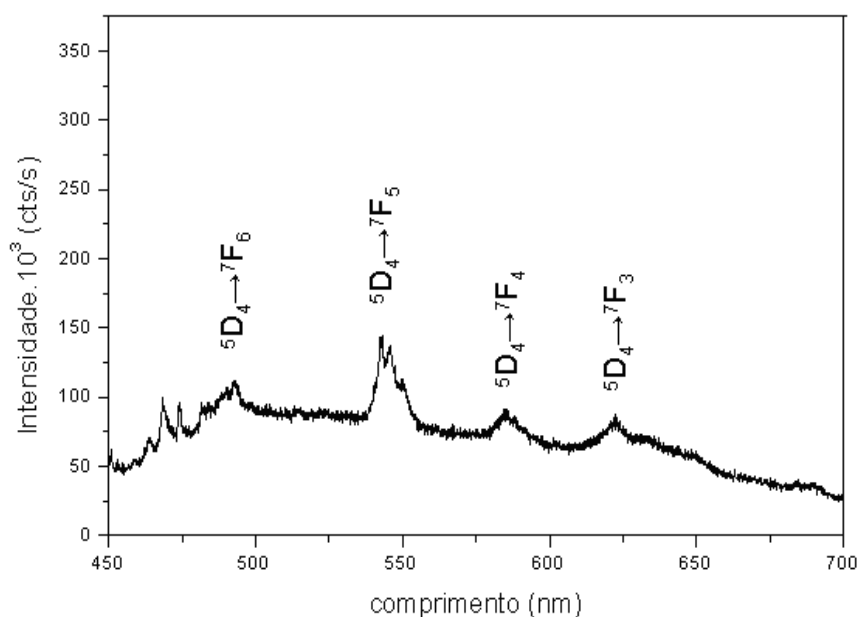


Figura 28 – Espectro de emissão $[\text{Tb}(18\text{C}6)(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$.

Pode-se observar uma banda larga e baixa intensidade das transições referentes ao íon térbio. O espectro do complexo $[\text{Tb}(18\text{C}6)(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$, sugere que a substituição de moléculas de água pelo ligante 2,3-dpp, ocasiona uma redução na eficiência no processo de transferência de energia quando comparado ao espectro do complexo precursor contendo 18C6.

Complexos de gadolínio

Os espectros de fosforescência dos complexos do íon Gd^{3+} são adequados para se ter de informações a respeito dos ligantes. Foram utilizadas amostras sólidas para a obtenção dos espectros de emissão de gadolínio, as medidas foram realizadas a 77 K, varrendo-se a região de 400 a 700 nm. As bandas exibidas nos espectros referem-se à energia do estado tripleto

oriundo dos ligantes [42]. Os valores das energias encontram-se na Tabela 5. Os valores máximos de comprimento de onda observados nos espectros foram obtidos pelo baricentro.

Tabela 5 – Máximo de emissão e níveis de energia dos estados tripleto oriundo dos ligantes nos complexos do Gd^{3+} .

<i>Complexos</i>	<i>λ (nm)</i>	<i>$E(cm^{-1})$</i>
[Gd(18C6)(H ₂ O) ₂] ₃	468	21.276
[Gd(2,3-dpp)(H ₂ O) ₄] ₃	537	18.621
[Gd(18C6)(2,3-dpp)] ₃	525	19.047

A Figura 29 mostra o espectro de fosforescência do complexo [Gd(18C6)(H₂O)₂]₃ com o máximo de excitação fixo em 361 nm.

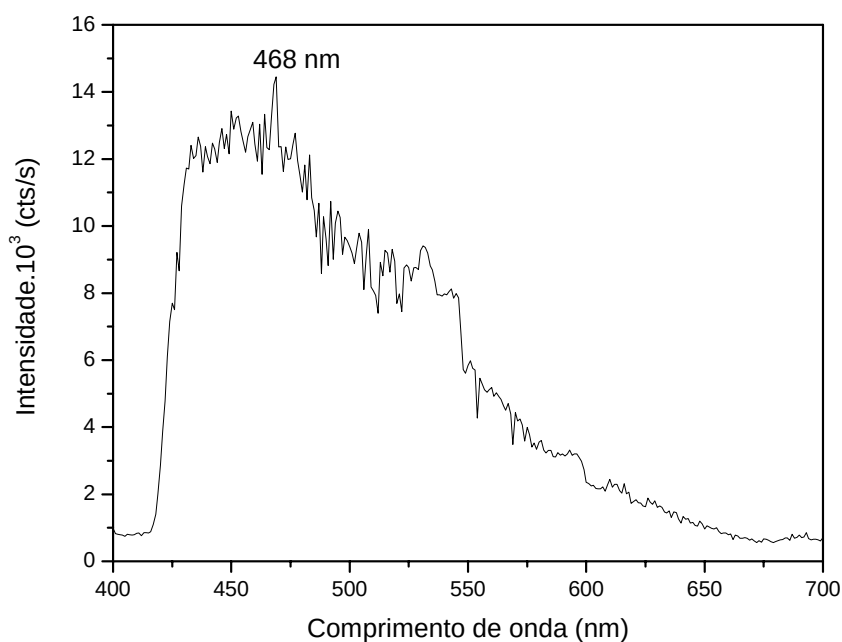


Figura 29 – Fosforescência do complexo [Gd(18C6)(H₂O)₂]₃.

As Figuras 30 e 31 exibem o espectro de fosforescência dos complexos [Gd(2,3-dpp)(H₂O)₇]₃ e [Gd(18C6)(2,3-dpp)]₃ com os máximos de excitação em 368 nm e 396nm, respectivamente.

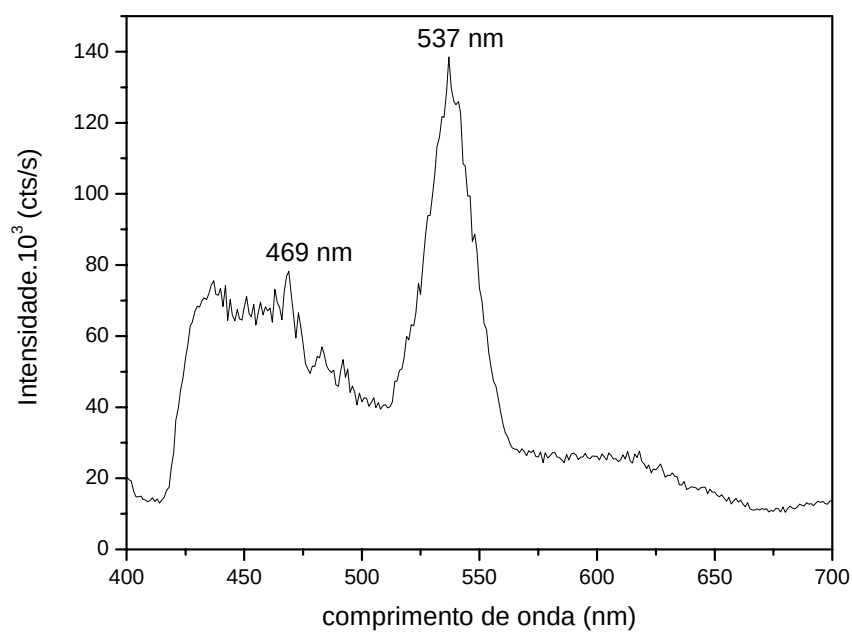


Figura 30 – Fosforescência do complexo $[\text{Gd}(2,3\text{-dpp})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

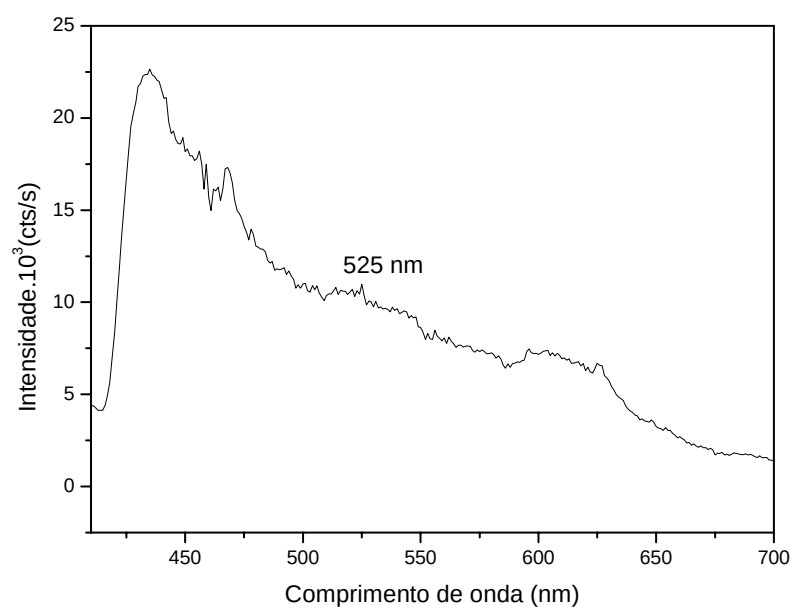


Figura 31 – Fosforescência do complexo $[\text{Gd}(18\text{C}6)(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$.

A Figura 32 mostra os níveis de energia dos ligantes e dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

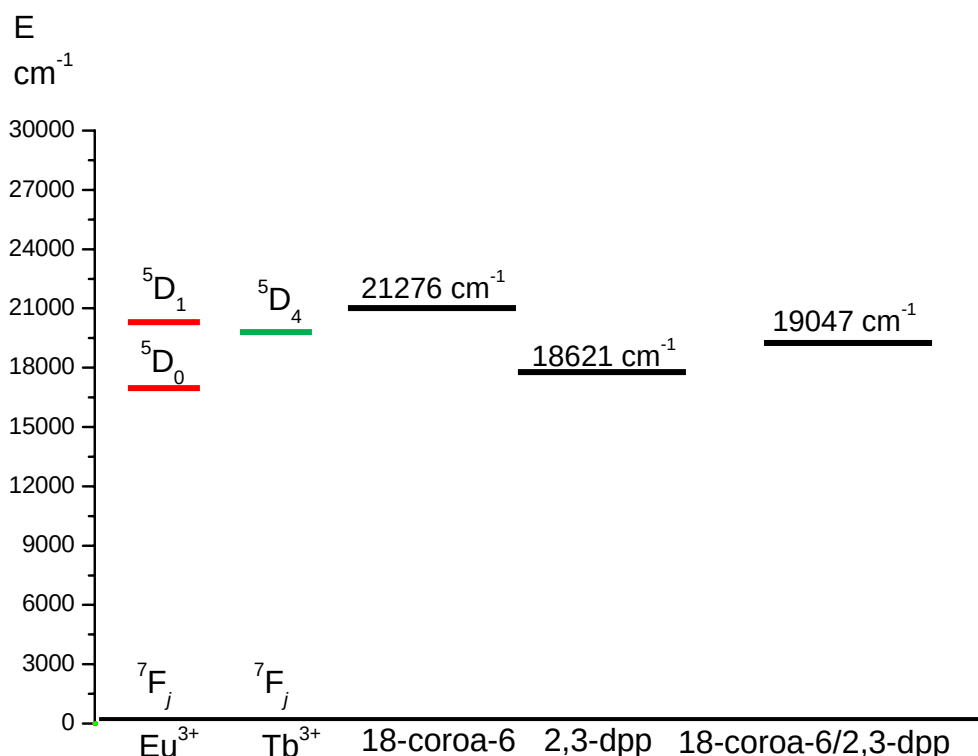


Figura 32 – Níveis de energia dos estados tripleto dos ligantes (à direita) e níveis emissores dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

A partir do diagrama de energia é possível observar que o nível tripleto do complexo contendo 18C6 está acima dos níveis emissores dos íons európio e térbio, o que sugere que a transferência de energia pode se feita pelo estado de termo $^5\text{D}_1$ do európio e do estado emissor ($^5\text{D}_4$) do térbio. O estado tripleto do complexo contendo 2,3-dpp, cuja energia é 18.621 cm^{-1} , está abaixo do estado emissor do Tb^{3+} , o que explica a fraca luminescência de seu complexo, como também a dificuldade de aquisição do espectro. Analisando ainda o sistema contendo dpp, o estado tripleto encontra-se ressonante com o nível $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} , favorecendo o mecanismo de transferência de energia, proporcionando luminescência neste caso. Nos complexos onde houve a substituição de moléculas de água, os estados referentes ao európio encontram-se mais ressonante ao dos estados do conjunto de ligantes, evidenciando, portanto, a forte luminescência observada neste complexo. Já para o complexo de Tb^{3+} , observa-se também luminescência, porém o mecanismo de retro-transferência é favorecido.

3.4.3 Tempo de Vida de Luminescência (τ) e Eficiência Quântica de Emissão

As medidas de tempo de vida para os estados emissores dos complexos de európio ($^5\text{D}_0$) e térbio ($^5\text{D}_4$) foram feitas à temperatura de 298 K, e as dos complexos de Gd^{3+} feitas a

77 K. Os máximos de excitação foram os mesmos dos espectros de excitação observada para os complexos. Os complexos de európio tiveram monitoramento em 612 nm e térbio em 540 nm. Na Tabela 6 encontram-se os valores de tempo de vida dos estados emissores dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e do sistema de ligantes nos complexos de gadolínio. Os tempos de vida obtidos experimentalmente tiveram ajustes das curvas de decaimento em primeira ordem para os complexos $[\text{Eu}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ e $[\text{Tb}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$. Para os demais complexos, o ajuste das curvas foi em segunda ordem, o que sugere a formação de possíveis isômeros.

Tabela 6 – Tempos de vida dos níveis emissores dos complexos dos íons lantanídeos.

Complexos	$\tau(\text{ms})$
$[\text{Eu}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	0,3
$[\text{Eu}(2,3\text{-dpp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	0,2
$[\text{Eu}(\text{18C6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$	1,5
$[\text{Gd}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	4,2
$[\text{Gd}(2,3\text{-dpp})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$	1,0
$[\text{Gd}(\text{18C6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$	0,2
$[\text{Tb}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	1,0
$[\text{Tb}(2,3\text{-dpp})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	8,6
$[\text{Tb}(\text{18C6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$	0,9

Os valores do tempo de vida (τ) permitiram a determinação das componentes não-radiativas (A_{nrad}) e radiativas (A_{rad}) do íon trivalente de európio, pois τ é dado através da realção:

$$\tau^{-1} = A_{\text{tot}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde A_T é a taxa total de decaimento, A_{rad} é a soma dos A_{0J} para cada transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e A_{nrad} é obtida pela subtração dos valores da taxa radiativa da taxa total [43, 44]. Com os dados obtidos das taxas não-radiativas e radiativas, pode-se calcular a eficiência quântica de emissão do nível emissor $^5\text{D}_0$ através da equação abaixo:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (\text{Eq. 15})$$

Na Tabela 7 estão os valores das taxas radiativas, não-radiativas, total e a eficiência quântica para os complexos de európio:

Tabela 7 – Taxas de emissão radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}), taxa total (A_{tot}), e eficiência quântica (η).

Complexos	$A_{rad} (s^{-1})$	$A_{nrad} (s^{-1})$	$A_{tot} (s^{-1})$	$\eta (\%)$
[Eu(18C6)(H ₂ O) ₂] ₃	186	3147	3333	5,6
[Eu(2,3-dpp)(H ₂ O) ₆] ₃	184	4816	5000	3,7
[Eu(18C6)(2,3-dpp)]Cl ₃	310	356	666	46,5

A substituição de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu³⁺ pelo ligante 2,3-dpp aumenta a eficiência quântica conduzindo a diminuição da taxa não-radiativa em relação aos complexos precursores. As moléculas de água atuam como um canal supressor no processo de transferência energia devido ao acoplamento do nível emissor ⁵D₀ e os osciladores OH [42]. Observam-se na Tabela 7, os valores das taxas não-radiativas são maiores que as radiativas. No complexo [Eu(18C6)(2,3-dpp)]Cl₃, verifica-se uma menor diferença entre as taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), o que colabora para o aumento da eficiência quântica de emissão, indicando que este complexo é mais luminescente do que os demais de Eu³⁺.

3.4.4 Parâmetros de Intensidades Fenomenológicos Ω_2 , Ω_4 e R02

Através dos espectros de emissão é possível calcular os parâmetros de intensidades experimentais Ω_2 e Ω_4 e R02 (Tabela 8).

Tabela 8 – Valores experimentais dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4) e R02.

Complexos	$\Omega_2 (10^{-20} cm^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} cm^2)$	R02
[Eu(18C6)(H ₂ O) ₂] ₃	3,13	2,94	0,15
[Eu(2,3-dpp)(H ₂ O) ₆] ₃	2,88	3,17	0,13
[Eu(18C6)(2,3-dpp)]Cl ₃	5,09	7,26	0,008

O complexo [Eu(18C6)(H₂O)₃]₃.2H₂O apresenta o valor de R02 maior indicando que a mistura dos *J*'s (campo ligante forte) neste complexo é maior que nos complexos [Eu(2,3-dpp)(H₂O)₆]₃ e [Eu(18C6)(2,3-dpp)]Cl₃. No complexo contendo 18C6+2,3-dpp o

ambiente é mais polarizável, isto conforme os valores obtidos dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 , que apresentam-se maiores que nos demais complexos, isto provavelmente leva à anormalidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, observada no espectro de emissão [41].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [38] K. Nakamoto. Infrared e Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4^a ed. John Wiley e Sons. 1997.
- [39] R.M. Silverstein. F.X. Webster. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6^a ed. LTC. 2000.
- [40] E. Niyama. Spectrochim. Acta A 61 (2005) 2643-2649.
- [41] R.A.S. Ferreira. J. of Luminescence 121 (2006) 561-567.
- [42] P. P. Lima, O. L. Malta, S. Alves Jr. Quím. Nova, 28 (2005), 5, 805-808.
- [43] S. Lis. J. of Alloys and Comp. 341 (2002) 45-50.
- [44] A. P. T. Silva, Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza – UFPE, Recife, 2006.

4. CONCLUSÕES

- Os resultados de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de excitação e emissão, sugerem a formação dos compostos de coordenação;
- Os espectros de emissão dos íons európio e térbio apresentaram as bandas características destes íons. O espectro de emissão de $[\text{Eu}(\text{18C6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$ apresentou anormalidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, indicando que o mesmo apresenta um ambiente de mais alta simetria;
- Com a substituição das moléculas de água, houve um aumento na intensidade de luminescência nos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , pois colaborou para a diminuição dos osciladores OH, isto fica evidenciado através dos tempos de vida e valores das taxas radiativas e não-radiativas;
- Os espectros de fosforescência dos complexos de gadolínio que os estados tripletos oriundos dos ligantes encontram-se em melhor ressonância com Eu^{3+} , evidenciando uma melhor luminescência por parte destes complexos;
- A taxa não-radiativa foi menor para o $[\text{Eu}(\text{18C6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$, proporcionando um aumento na eficiência quântica deste complexo;
- O parâmetro R02 para o complexo $[\text{Eu}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ é maior do que os demais complexos, indicando que o efeito da mistura do J 's é maior neste complexo (campo ligante forte), o que pode implicar no aumento da intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ mostrado no espectro de emissão deste complexo;
- O complexo $[\text{Eu}(\text{18C6})(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$ possui valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 maiores, indicando que o ambiente é mais polarizável do que nos outros complexos, o que sugere à anormalidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, no espectro de emissão.

5. PERSPECTIVAS

- Realizar medidas de rendimento quântico dos complexos de európio e térbio;
- Reproduzir a síntese de complexos binucleares utilizando a proporção 2 do complexo com 18C6 e 1 do ligante 2,3-dpp;
- Obtenção de cristais dos complexos obtidos com o 2,3-dpp;
- Verificar a presença de isômeros dos complexos com o 2,3-dpp através de ressonância magnética nuclear de prótons (tempo de relaxação dos prótons vizinhos);
- Realizar análise termogravimétrica dos compostos de coordenação obtidos para verificar a natureza das moléculas de água presentes nos complexos.

APÊNDICE A

Espectros na Região do Infravermelho

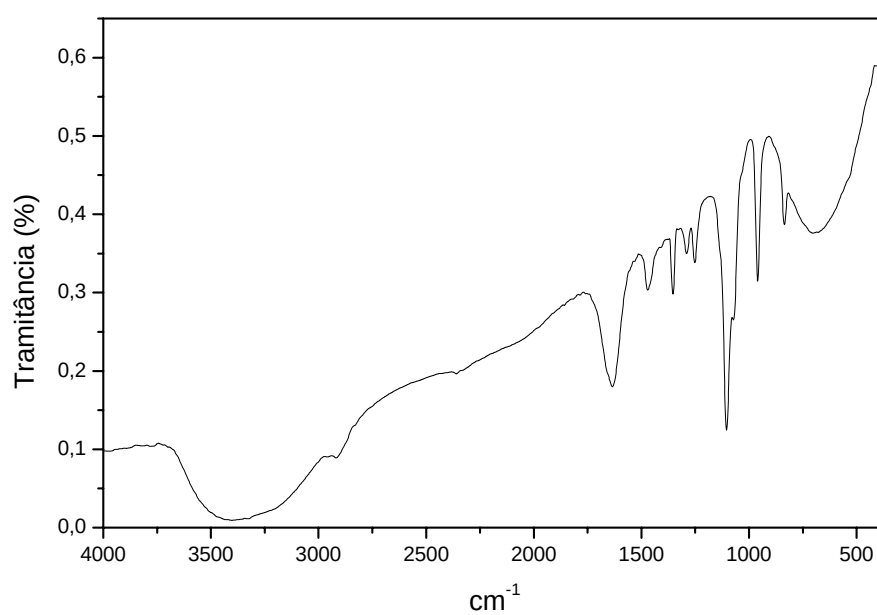


Figura 33 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

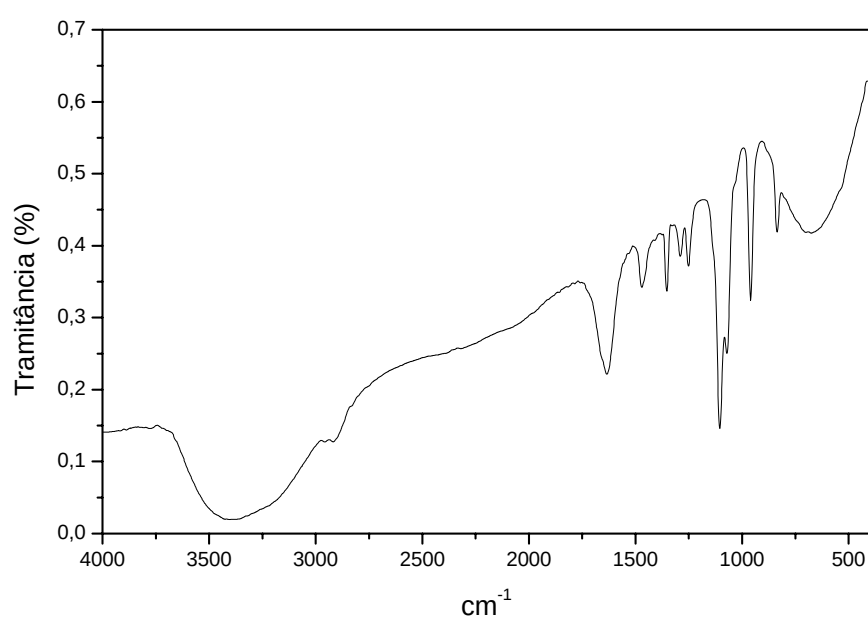


Figura 34 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

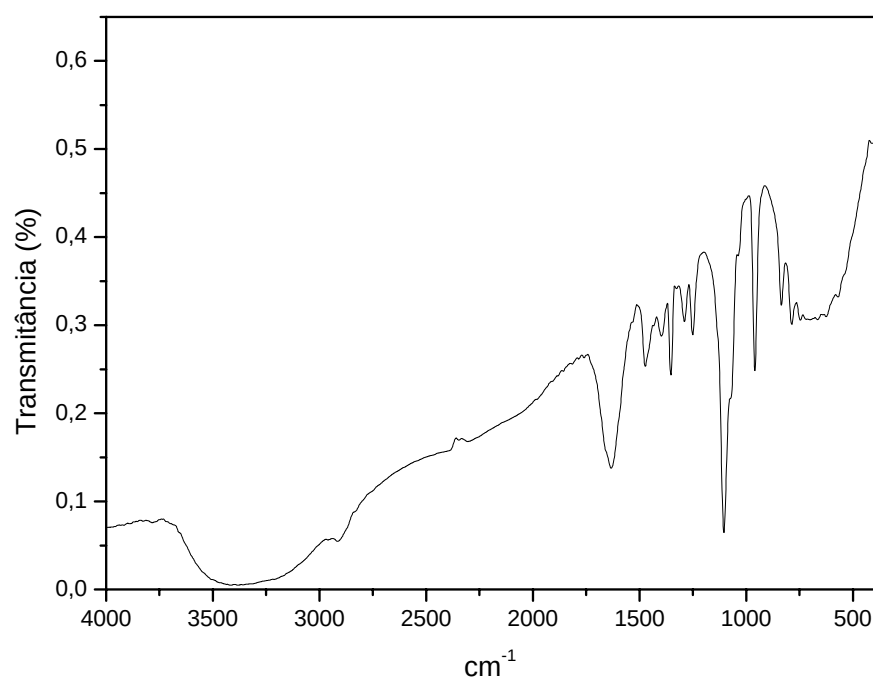


Figura 35 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}(18\text{C}6)(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$.

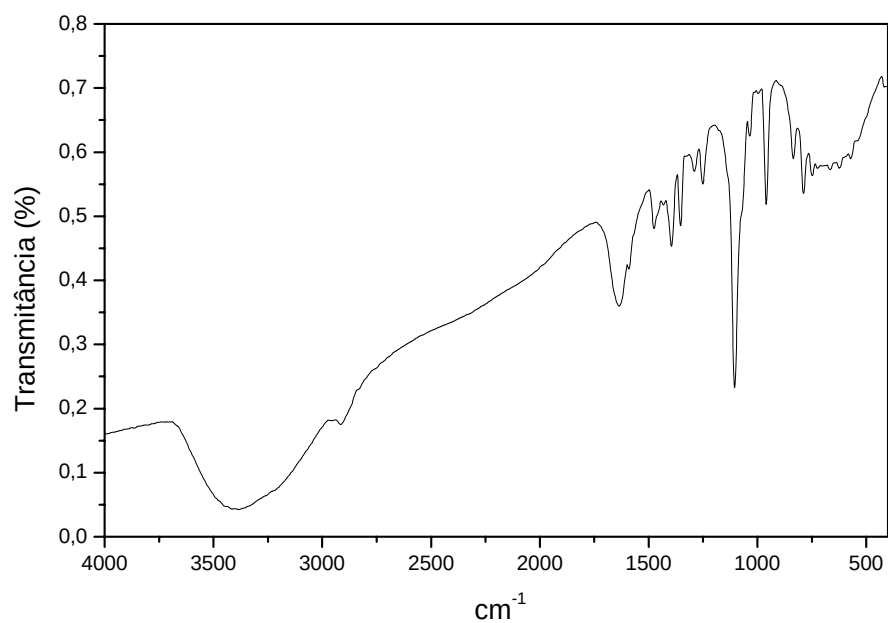


Figura 36 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}(18\text{C}6)(2,3\text{-dpp})]\text{Cl}_3$.