



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

Dissertação de Mestrado

Sistemas Trinucleares Contendo Íons Lantanídeos

Wagner Eduardo Silva

Recife-PE Brasil
Abril / 2006



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

Sistemas Trinucleares Contendo Íons Lantanídeos

Wagner Eduardo Silva*

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

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Menezes da Silva

***Bolsista CNPq**

Recife-PE Brasil
Abril / 2006

Silva, Wagner Eduardo
Sistemas trinucleares contendo íons
Lantanídeos / Wagner Eduardo Silva. – Recife : O
Autor, 2006.
83 folhas : il., tab., fig.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal
de Pernambuco. CCEN. Química, 2006.

Inclui bibliografia e anexos.

1. Química – Química inorgânica. 2. Lantanídeos
– Sistemas trinucleares – Luminescência. 3. Análise
de rendimento quântico – Parâmetros de
intensidade. 4. Espectroscopia eletrônica de
luminescência – Espectroscopia de emissão e de
excitação. I. Título.

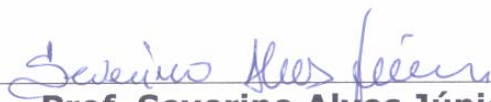
546.650
546.41

CDU (2.ed.)
CDD (22.ed.)

UFPE
BC2006 – 452

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 Júnior
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)



Profª Beate Saegesser Santos
Departamento de Ciências Farmacêuticas da UFPE



Prof. Fernando Hallwass
Departamento de Química Fundamental da UFPE

“Sistemas Trinucleares Contendo Íons Lantanídeos”

por

WAGNER EDUARDO DA SILVA

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
16 de junho de 2006

*“Dedico este trabalho a minha esposa
Mônica Freire Belian, pelo amor e
dedicação concebidos a mim, e pela lição de
caráter e moralização frente a algumas
adversidades”.*

“Você é aquilo que ama”.

Santo Agostinho

“Somos aquilo que fazemos repetidamente.
Portanto, a excelência não é um ato, mas um hábito”.

Aristóteles

“Obstáculo é aquilo que você vê quando tira os
olhos do seu objetivo”.

Anônimo

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, pelo amor e dedicação;
- Aos meus familiares pelos momentos de amor e descontração;
- Ao meu orientador, Júnior, pelos investimentos e dedicação em prol de minha formação;
- Ao professor Gilberto de Sá, pela ajuda e pelos inúmeros conselhos;
- Ao meu co-orientador, Prof. Paulo Menezes, pela amizade e contribuição intelectual de forma sincera;
- Aos meus amigos da Central Analítica: Conceição, Érida, Eliete, Ricardo, Lúcio e Severino;
- As minhas amigas Ana Paula (Tripa), Claudia Bejan e Juliana Manso;
- Aos meus amigos do BSTR: Rafael, Michelle, Ana Rosa e Bastos; e dos demais laboratórios: Clécio (Osama), Sidicleia, Fernanda, Débora, Lorinaldo, Denise, Ruth, Lisandra, pelos momentos agradáveis e serviços prestados;
- Aos funcionários do DQF: Dayse, Marta, Elisabete, Patrícia, Maurílio e Sr. Welligton.

RESUMO

Com o objetivo de desenvolver novos ligantes capazes de coordenarem mais de um íon lantanídeo, o presente trabalho mostra a síntese de sistemas trinucleares para aplicações em fotônica e sua caracterização, via análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e ultravioleta, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . Um estudo minucioso, acerca dos compostos inéditos sintetizados, mostrou a necessidade da substituição das moléculas de água (1^{a} esfera de coordenação) por ligantes. Após substituição por ligantes heterobi(tri)aris (bipiridina, fenantrolina e terpiridina), já descritos na literatura, os complexos apresentaram suas propriedades espectroscópicas promissoras quanto a aplicação desejada. Os dados de análise elementar (experimentais e teóricos) dos complexos apresentaram boa concordância; confirmando assim, as fórmulas mínimas propostas. Os dados da espectroscopia na região do ultravioleta e infravermelho corroboraram para intuir que os ligantes encontram-se coordenados aos íons lantanídeos. A espectroscopia de luminescência mostrou as transições características dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Para os complexos de gadolínio (III), foram determinados os estados tripletos, oriundos dos ligantes, através de medidas de fosforescência. A partir de um diagrama de energia, o qual estima valores de tripletos, pode-se entender alguns fenômenos observados experimentalmente, como a baixa luminescência apresentada pelo complexo precursor (sem ligantes heterocíclicos), bem como a emissão dos ligantes nos complexos de térbio. Os parâmetros R_{02} e de intensidades (Ω_{λ}), determinaram que o complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ apresenta um campo ligante forte (maior mistura nos J 's), maior fator de covalência e menor perturbação em seu efeito quelato (β -dicetona) com a coordenação de ligantes heterobiaris; isto, comparando-se aos complexos $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ e $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$. Os complexos sintetizados mostraram também altos valores de rendimento quântico em solução; 50% para o complexo EuTRIbipy , 26% para EuTRIterpy e 5,6 % no complexo EuTRIphen .

Palavras-chave: sistemas trinucleares, íons lantanídeos, rendimento quântico.

ABSTRACT

Aiming to develop new ligands capable to coordinate most of one lanthanide ions, this work shows the synthesis of trinuclear systems for photonics applications and characterization by elemental analysis, spectroscopic methods (infrared, electronic absorption and NMR of ^1H and ^{13}C). A particular study, about the new compounds synthesized, shows the substitution need of water molecules, from first coordination sphere, for organic ligands. After substitution for heterobi(tri)aryl ligands (bipyridine, phenanthroline and terpyridine), reported in the literature, the complexes present their spectroscopy properties promising for desired applications. The elemental analysis data (experimental and theory) from complexes shows great consonance; confirming minimal formula proposed. The electronic absorption and infrared data shows that ligands are coordinated to lanthanide ions. The luminescence spectroscopy presents the characteristics transition of Eu^{3+} and Tb^{3+} . For the Gd^{3+} complexes, the triplet states are determinate by phosphorescence measurement. From energy diagram, that estimate triplets levels, it is possible to understand some experimental phenomenon observed, as weak luminescence for precursor complex (without heterocyclics ligands), as will ligands emission in terbium complexes. The parameters R_{02} and the intensities (Ω_{λ}), determinate that complex $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ shows a strong ligand field (major blend J's), major covalence factor and minor perturbation in complexation effect (β -diketone), when compared with $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ and $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$. The synthesized complexes shows high values of quantum yield in ethanolic environment; 50% for complex EuTRIbipy , 26% EuTRIterpy and 5,6% for EuTRIphen .

Keywords: Trinuclear System, lanthanide ion, quantum yield.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	01
OBJETIVOS	03
CAPÍTULO I - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	05
1. LANTANÍDEOS	06
1.1 Propriedades Fotofísicas dos Íons Lantanídeos	07
<i>1.1.1 Transições Radiativas</i>	09
1.2 Propriedades Magnéticas dos Íons Lantanídeos	10
2. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS	11
2.1 β-Dicetonas	13
2.2 Ligantes Heterobiaris e Heterotriaris	14
2.3 Transferência de Energia Ligante/Metal	15
2.4 Taxas Radiativas e Não-Radiativas	18
2.5 Determinação Experimental dos Parâmetros de Intensidade	20
2.6 Parâmetro R02	22
CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL	24
3. MATERIAIS UTILIZADOS	25
4. SÍNTESE DOS SAIS DE LANTANÍDEOS	25
5. SÍNTESE DO LIGANTE	26
6. SÍNTESE DOS COMPLEXOS	27
6.1 Síntese dos complexos com o ligante (TRI)	27
7. CARACTERIZAÇÃO	28
7.1 Análise Elementar	28
7.2 Espectroscopia de Absorção Eletrônica UV/Visível	28
7.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	29
7.4 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência	29
<i>7.4.1 Espectroscopia de Emissão</i>	29
<i>7.4.2 Espectroscopia de Excitação</i>	29
7.4 Medidas de Rendimento Quântico	29
7.5 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear ¹H e ¹³C	30
CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
8. Ligantes	32

8.1	<i>Ressonância Magnética de ^1H e ^{13}C</i>	32
8.2	<i>Análise Elementar</i>	34
8.3	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	34
9.	Complexos	35
9.1	<i>Análise Elementar</i>	35
9.2	<i>Espectroscopia de Absorção Eletrônica</i>	35
9.3	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	41
9.4	<i>Espectroscopia de Excitação</i>	43
9.5	<i>Espectroscopia de Emissão</i>	48
9.6	<i>Parâmetros de Intensidades Fenomenológicos Ω_2, Ω_4 e $R02$</i>	58
9.7	<i>Rendimento Quântico (Φ_x)</i>	59
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES		60
CAPÍTULO V – PERSPECTIVAS		62
ANEXO 1 – Gráficos de Linearidade das Amostras		64
ANEXO 2 – Espectros na Região do UV-Visível		71
ANEXO 3 – Espectros na Região do Infravermelho		76
ANEXO 4 – Artigos Publicados no Período		83

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 01 – Parte radial de orbitais hidrogenóides plotados como: (a) Probabilidade de se encontrar um elétron a uma distância “ <i>r</i> ” do núcleo para os orbitais 4f, 5d e 6s; (b) Gráfico da densidade de carga em função da distância aos núcleos para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s.	07
Figura 02 – Desdobramento dos níveis de energia da configuração [Xe]4f ⁷ 5d ⁰ , íon Eu ³⁺ , devido a interações dos potenciais H _O , H _C , H _{SO} , e H _{CL} .	08
Figura 03 - Estrutura de alguns compostos de coordenação relatados por Weissman.	11
Figura 04 - Exemplo de um DMCL: Complexo trinuclear de Eu ³⁺ . A luz ultravioleta (hν) é absorvida pelas antenas e transferida para o íon central, que converte energia em luz visível.	12
Figura 05 – Estrutura de algumas β-dicetonas utilizadas, comumente, na química de coordenação de íons lantanídeos.	13
Figura 06 – Ligantes heterobi(tri)aris: (a) 4,4'-bipiridina, (b) 1,10-fenantrolina e (c) 2,2':6',2''-terpiridina.	14
Figura 07 – Acoplamento vibrônico do grupo O-H, devido a estados ressonantes ao íon.	15
Figura 08 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (T ₁) para o nível ressonante do íon lantanídeo.	17
Figura 09 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S ₁) para o nível (Ln ³⁺) [*] do lantanídeo.	17
Figura 10 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S ₁) para o nível (N ₂) do lantanídeo.	18
Figura 11 – Estrutura dos complexos sintetizados: a)[Ln ₃ (TRI)(Bipy) ₆ (H ₂ O) ₆]Cl ₆ ; b)[Ln ₃ (TRI)(Phen) ₆ (H ₂ O) ₆]Cl ₆ e c)[Ln ₃ (TRI)(terpy) ₆]Cl ₆ .	28
Figura 12 – Espectro RMN ¹ H (300MHz, D ₂ O) do ligante TRI.	32
Figura 13 – Espectro RMN ¹³ C (75MHz, D ₂ O) do ligante TRI.	33
Figura 14 – Espectro na região do infravermelho do ligante TRI.	34
Figura 15 – Comportamento linear do ligante TRI, onde o erro encontra-se menor que 0,00166.	36

Figura 16 - Espectro de absorção do ligante TRI (----) e do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$ (____).	37
Figura 17 - Espectro de absorção dos ligantes TRI (____), 2,2'-bipiridina (____), e dos complexos $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ (----) e $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ (.....).	38
Figura 18 - Espectro do ligante TRI (____), 1,10-fenantrolina (.....) e o complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ (-----).	39
Figura 19 - Espectro do ligante TRI (____), a terpiridina (.....) e o complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$ (-----).	40
Figura 20 - Espectro na região do infravermelho do ligante TRI (____) e o complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ (-----).	42
Figura 21 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	43
Figura 22 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	44
Figura 23 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	44
Figura 24 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	45
Figura 25 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	46
Figura 26 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ em estado sólido (____) e em solução (----).	46
Figura 27 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ em estado sólido (____) e em solução (----).	47
Figura 28 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$ em estado sólido (____) e em solução (----).	48
Figura 29 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	49
Figura 30 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	50
Figura 31 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ em solução (----) e estado sólido.	51
Figura 32 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$ em solução (----) e estado sólido.	52
Figura 33 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	53
Figura 34 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	53
Figura 35 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	54
Figura 36 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	54
Figura 37 - Fosforescência do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	55

Figura 38 – Fosforescência do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	56
Figura 39 – Fosforescência do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	56
Figura 40 – Fosforescência do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	57
Figura 41 – Níveis de energia dos complexos e dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .	57
Figura 42 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	65
Figura 43 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{Bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	65
Figura 44 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	66
Figura 45 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	66
Figura 46 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	67
Figura 47 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	67
Figura 48 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	68
Figura 49 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	68
Figura 50 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	69
Figura 51 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	69
Figura 52 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	70
Figura 53 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	70
Figura 54 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	72
Figura 55 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	72
Figura 56 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	73
Figura 57 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	73
Figura 58 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	74
Figura 59 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	74
Figura 60 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	75
Figura 61 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	75
Figura 62 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	77
Figura 63 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	77
Figura 64 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	78
Figura 65 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	78
Figura 66 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	79
Figura 67 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	79
Figura 68 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	80

Figura 69	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.	80
Figura 70	- Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	81
Figura 71	- Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.	81
Figura 72	- Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	82

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 – Características das transições eletrônicas para os níveis 7F_J indicados por $J^{9,11}$ para o íon Eu^{3+} .	09
Tabela 2 - Materiais utilizados na síntese dos ligantes e complexos.	25
Tabela 3 – Dados de análise elementar do ligante TRI.	34
Tabela 4 – Dados de análise elementar dos complexos TRI.	35
Tabela 5 – Dados referentes ao ligante e complexo (Figura 16).	37
Tabela 6 – Dados referentes aos ligantes e complexo (Figura 17).	39
Tabela 7 – Dados referentes aos ligantes e complexo (Figura 18).	40
Tabela 8 – Dados referentes aos ligantes e complexo (Figura 19).	41
Tabela 9 – Principais bandas de absorção no IV dos ligantes e complexos.	42
Tabela 10 – Complexos de európio com seus máximos de excitação observados.	45
Tabela 11 – Complexos de európio com seus máximos de excitação observados.	48
Tabela 12 - Parâmetros de intensidades e R02 das transições intraconfiguracionais nos complexos de európio.	58
Tabela 13 - Dados de rendimento quântico dos complexos $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ e $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.	59

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

A produção de novos compostos de coordenação, envolvendo íons lantanídeos, constitui uma das mais promissoras áreas da atualidade; conseqüentemente, angaria enormes recursos financeiros e intelectuais por parte dos pesquisadores que trabalham dentro de uma perspectiva nanométrica da química molecular (Dispositivos Moleculares Conversores de Luz $\Leftrightarrow$ DMCL), óptica-eletrônica (Lasers e Displays), e até mesmo telecomunicações (amplificadores ópticos).

Os sistemas trinucleares¹ são compostos de coordenação contendo ao longo de uma mesma estrutura molecular três centros de íons metálicos². Dentro do âmbito DMCL, tem-se os lantanídeos como esses centros, os quais são pesquisados quanto aos aspectos luminescentes intrínsecos.

Neste trabalho, sintetizou-se um ligante capaz de se coordenar a três íons lantanídeos simultaneamente. Aos sistemas trinucleares contendo um único tipo de íon, sejam Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , incorporou-se ligantes heterobi(tri)aris (bipiridina, fenantrolina e terpiridina), com o intuito de maximizar as propriedades espectroscópicas dos complexos.

Esta dissertação está subdividida com os seguintes itens:

- Capítulo 1 – introdução sobre aspectos relevantes para os íons lantanídeos, propriedades fotofísicas e características gerais dos ligantes utilizados;
- Capítulo 2 - Procedimentos de síntese do ligante e complexos, métodos de caracterização utilizada para os complexos de lantanídeos;
- Capítulo 3 - Resultados e discussão dos dados obtidos, em particular determinação do rendimento quântico em solução dos complexos;
- Por último, nos capítulos 4 e 5 apresentaremos as conclusões acerca do presente trabalho e perspectivas dentro desta mesma linha de pesquisa.

¹ D. Chapon, C. Husson, P. Delangle, C. Lebrun, P. J. A. Vottero; *Journal of Alloys and Compounds*, 323 (2001) 128–132.

² Y. Wang, C.-Y. Sun, X.-J. Zheng, S. Gao, S.-Z. Lu, L.-P. Jin; *Polyhedron*, 24 (2005) 823–830.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

1. Sintetizar e caracterizar um ligante inédito capaz de formar sistemas trinucleares com íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}), com alto rendimento e reprodutibilidade;
2. Sintetizar complexos que apresentem elevados rendimentos quânticos de emissão, comportando-se como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL's);
3. Investigar os espectros de emissão e excitação dos sistemas trinucleares propostos, para avaliar a influência dos sítios metálicos próximos;
4. Determinar os estados tripleto dos sistemas envolvidos, através dos complexos de Gd(III) , que estão em ressonância com os estados excitados dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} ;
5. Avaliar a influência da natureza dos ligantes, os quais participam diretamente da transferência de energia, agindo na intensificação da luminescência e no rendimento quântico de emissão dos complexos;

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Capítulo I

1. LANTANÍDEOS

Os elementos localizados no III grupo e sexto período da tabela periódica, que vai do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), segundo recomendação da IUPAC, são designados lantanídeos. Ao se fazer a inclusão do ítrio (Y, $Z = 39$) e do escândio (Sc, $Z = 21$) a este último intervalo de elementos, tem-se as terras raras (TR). Apesar dessa última denominação induzir uma idéia de escassez, torna-se imprópria, tendo em vista que os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm), que são as terras raras mais escassas, são mais abundantes na crosta terrestre que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm)^{3,4}.

Em 1751, o mineralogista suíço A. F. Cronstedt, quem também primeiro descreveu as zeólitas, descobriu o primeiro elemento das terras raras, o cério. Segundo todas as outras evidências históricas acerca dos lantanídeos, verificou-se, de forma unânime, a grande dificuldade enfrentada para se obter as espécies puras, comparada a uma separação isotópica. Isto deve-se à semelhança das propriedades físicas e químicas desse grupo, tornando-o assim, pouco explorado durante anos; somente em 1907 é que todas as terras raras foram conhecidas⁵.

A aplicação industrial das terras raras teve início com a fabricação de camisas para lâmpões (óxidos de tório e cério). Com o passar do tempo, seus compostos passaram a ser mais utilizados, tais como na produção de “mischmetal” (composição típica La ~ 25%, Ce ~ 50%, Pr ~ 6%, Nd ~ 15%, Fe ~ 3% e 1% de impurezas como silício e chumbo) o qual pode ser utilizado: na produção de pedras para isqueiro, na metalurgia e na confecção de baterias recarregáveis⁶.

O desenvolvimento tecnológico tornou ainda mais abrangente as aplicações das TR, as quais passaram a ser utilizadas como catalisadores automotivos (tratamento de emissões poluentes), no craqueamento de petróleo, produção de ímãs permanentes, na fabricação de lasers, síntese de materiais luminescentes (fabricação de lâmpadas fluorescentes), produção de televisores coloridos, agentes de contraste (RMI), marcadores biológicos (fluoroimunoensaios)⁷.

³ N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f elements*, Oxford University Press. Inc. (1999).

⁴ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press. Oxford (1984).

⁵ Dissertação de Mestrado de F. R. G. Silva (1995), do Departamento de Química Fundamental, da UFPE.

⁶ T. S. Martins, P. C. Isolani; *Química Nova*, 28, 1 (2005) 111-117.

⁷ (a) Sabbatini, N., Guardigli, M., Lehn, J. M. *Coord. Chem. Rev.*, 123, 201-228 (1993); (b) G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.*, 196 (2000), 165-195; (c) P. Wang, M. Saadioui, C. Schmidt, V. Böhmer, V. Host, J. F. *Sistemas Trinucleares contendo Íons Lantanídeos*

1.1 Propriedades Fotofísicas dos Íons Lantanídeos

As propriedades semelhantes dos lantanídeos são conseqüências da configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n 5d^{0\leftrightarrow 1} 6s^2$; ou seja, todos os elementos neutros possuem em comum a configuração $6s^2$ e uma ocupação variável dos níveis $4f^n$ (exceto o lantânio $\Leftrightarrow$ sem elétron f no seu estado fundamental); porém, para o estado de oxidação trivalente observa-se um aumento gradual da configuração $4f^n$ ($n = 1 \Leftrightarrow 14$), a qual se encontra protegida do ambiente químico (blindagem) pelos orbitais $5s$, $5p$ e ainda $5d$ $6s$. Este efeito de blindagem faz com que às transições eletrônicas, observadas nos espectros de absorção e luminescência, apresentem-se sob a forma de linhas finas e bem definidas, tendo em vista que os elétrons são marginalmente afetados pelo ambiente químico (Figura 01)^{8,9}.

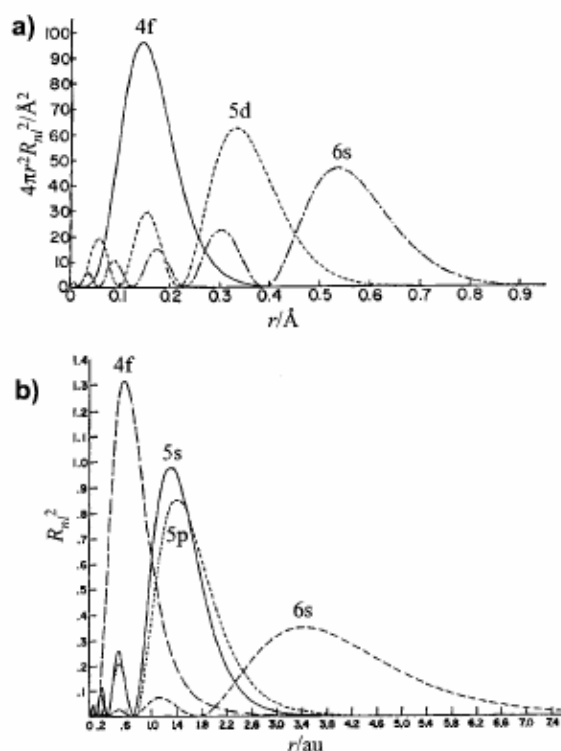


Figura 01 – Parte radial de orbitais hidrogenóides plotados como: (a) Probabilidade de se encontrar um elétron a uma distância “ r ” do núcleo para os orbitais $4f$, $5d$ e $6s$; (b) Gráfico da densidade de carga em função da distância aos núcleos para os orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$.

Desreux, J-F. Dozol, Tetrahedron, 60 (2004) 11, 2509-2515; (d) J. Tianzhu, W. Xiangyun, V. Comblin, J. F. Desreux, J. of Inorg. Biochem., 43(1991) 2-3, 637; (e) R. Reyes, M. Cremona, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, O.L. Malta, Chem. Phys. Lett., 396 (2004), 1-3, 54-58; (f) C. G. Gameiro, C. A. Achete, R. A. Simão, E. F. da Silva, Jr., P. A. Santa-Cruz, J. of Alloy.Comp.,344 (2002) 1-2, 385-388.

⁸ Luminescent Materials, G. Blasse, B. C. Grabmaier Heidelberg, Spring-Verlag (1994).

⁹ O. L. Malta, L. D. Carlos, Quim. Nova, 26 (2003), 889-895.

A ocorrência de diferentes níveis de energia pertencentes à mesma configuração eletrônica é resultado de diversas interações intrínsecas ao íon metálico. Mesmo ocorrendo uma dependência com o número de elétrons, os mesmos podem apresentar inúmeras distribuições entre 7 orbitais do tipo 4f, sendo que algumas são energeticamente mais favoráveis às outras.

Entre todas as interações, a *coulombica*, que representa as repulsões eletrônicas no interior dos orbitais 4f, é a maior e produz termos (níveis) cuja a separação é da ordem de 10^4 cm^{-1} ; tais termos, por sua vez, são separados em vários outros *J*-níveis segundo efeito do *acoplamento spin-órbita*, o qual é relativamente grande (10^3 cm^{-1}) devido ao elevado peso dos núcleos dos lantanídeos; dessa forma, para um íon livre os níveis de energia podem ser descritos pelos estados $^{2S+1}L_J$, onde “2s+1” representa a multiplicidade de spin total, “L” o momento angular orbital total e “J” o momento angular total dos elétron f (Figura 02)⁷.

Quando o íon encontra-se numa vizinhança coordenante, seja em um cristal ou rodeado por ligantes orgânicos, os vários *J*-níveis são separados segundo uma ação do campo elétrico ou magnético, efeito Stark ou Zeeman respectivamente. Esta separação ($2J+1$ estados) é da ordem de 10^2 cm^{-1} e depende da resolução do espectrômetro, aparecendo nos espectros como linhas finas em cada banda individual. A partir dessa última interação, os *Js* deixam de ser bons números quânticos e os estados do íon podem ser descritos pelas representações irredutíveis do grupo pontual a qual este pertence.

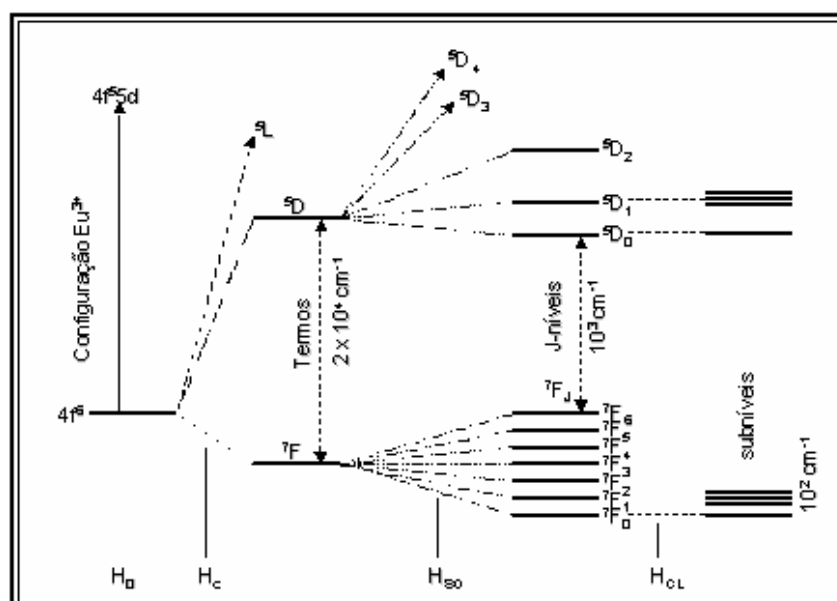


Figura 02 – Desdobramento dos níveis de energia da configuração $\{Xe\}4f^7 5d^0$, íon Eu^{3+} , devido a interações dos potenciais H_O , H_C , H_{SO} , e H_{CL} .

1.1.1 Transições Radiativas

A luminescência dos íons lantanídeos é devida à transições do tipo 4f-4f as quais, segundo regra de *Laporte*, são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico (DE), porém é relaxada em complexos sem centro de inversão, pois neste caso a paridade não é bem definida¹⁰. Para um íon livre, apenas transições por dipolo magnético (DM) são permitidas, as quais submetem-se à regra de transição de estados cuja variação de J seja dada por ($\Delta J = 0, \pm 1$); porém para $J = 0 \leftarrow \rightarrow J' = 0$ é proibido; a exemplo disso, a transição puramente por dipolo magnético ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) presente no espectro de emissão do Eu^{3+} .

Em um ambiente de coordenação, as transições por dipolo elétrico são induzidas segundo uma ação do campo ligante, o qual mistura configurações de paridade ímpar; dessa forma, a maioria das linhas de absorção e emissão, caracterizam-se como o resultado de transições por dipolo elétrico forçado (DEF); sendo que algumas transições podem apresentar caráter duplo (DM e DE). Tendo em vista que as transições por DEF sofrem grandes efeitos do campo ligante, o mesmo encontra-se atrelado às intensidades, para este mecanismo, de tal forma que algumas linhas espectrais podem ser intensificadas ou suprimidas, dependendo do campo ligante (vizinhança química). Exemplificando esta última correlação, tem-se a linha espectral de emissão do Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) como sendo uma transição **hipersensível** (Tabela 01)¹¹.

Tabela 01 – Características das transições eletrônicas para os níveis 7F_J indicados por J^9 para o íon Eu^{3+} .

Nível emissor	J	Tipo de mecanismo	Intensidade
5D_0	0	DEF	Fraca
	1	DM	Forte
	2	DEF - AD	Forte-muito forte
	3	DEF	Fraca
	4	DEF	Forte
	5	DEF	Fraca

¹⁰ B. R. Judd, Phys. Rev., 127(1962), 750-761.

¹¹ (a) Blasse, G. e Grabmaier, B. C.; “Luminescent Material”, Ed. Springer Verlag Berlim Heidelberg, Alemanha (19994); (b) Samelson, H.; Brecher, C. e Lempicki, A.; J. Chem. Phys., 64, 10 (1967).

5D_1	6	DEF	Fraca
	0	DM	Fraca
	1	DEF	Fraca
	2	DEF	Fraca

* DEF = dipolo elétrico forçado; AD = acoplamento dinâmico; DM = dipolo magnético.

1.2 Propriedades Magnéticas dos Íons Lantanídeos

Como alguns dos elementos de transição interna possuem subcamadas f parcialmente preenchidas, os mesmos possuem íons com um número ímpar de elétrons, sendo assim, apresentam propriedades magnéticas peculiares. Dependendo do grau de emparelhamento dos elétrons nesses orbitais, os íons lantanídeos apresentarão as características:

- (a) **Diamagnéticas**, para os elementos com alto emparelhamento eletrônico, por exemplo, o lutécio “Lu”, cuja configuração fundamental é $[Xe]4f^{14}5d^16s^2$;
- (b) **Paramagnéticas**, os que apresentam alto desemparelhamento (maior multiplicidade), como por exemplo, o gadolínio “Gd”, cuja configuração eletrônica fundamental é $[Xe]4f^75d^16s^2$.

Tais propriedades, do ponto de vista magnético, são características importantíssimas e responsáveis pela variedade de aplicações. Uma delas baseia-se no fato de íons lantanídeos, quando complexados a uma molécula, perturbarem o deslocamento químico¹² no espectro de RMN. Alguns desses complexos são conhecidos como *reagentes de deslocamento químico*, os quais são de grande importância na resolução espectroscópica de moléculas relativamente grandes e com grupos magneticamente e quimicamente semelhantes, que podem ser separados, evitando a superposição de sinais e facilitando a interpretação e comprovação do sistema sob análise.

Experimentos realizados com ressonância magnética nuclear (RMN), mostraram que, o paramagnetismo dos íons lantanídeos provoca grandes variações no deslocamento químico dos sinais, como também os alargam devido à diminuição dos tempos de relaxação T_1 e T_2 .

¹² Banci, L., Bertini, I., Luchinat, C. *Nuclear and Electron Relaxation*, VCH (1991).

A interpretação dos parâmetros de relaxação, como os tempos T_1 e T_2 , baseia-se nas propriedades dinâmicas macroscópicas de um “ensemble” de núcleos magnéticos em interação com um ambiente; por isso os métodos de estudo estão atrelados à Termodinâmica e à Mecânica Estatística.

2. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS

A teoria mais consistente acerca de compostos de coordenação foi desenvolvida por Alfred Werner em 1900, onde se postulou que o íon metálico era rodeado por vários ligantes e suas propriedades resultantes eram determinadas pela natureza da ligação e geometria dos ligantes ao redor do íon¹³. Na década de 40, iniciaram-se estudos sobre compostos de coordenação contendo íons lantanídeos cuja finalidade era a melhoria nos processos de separação desses elementos¹⁴.

A primeira notícia sobre complexos fotoluminescentes contendo íons lantanídeos coordenados a β -dicetonas e compostos aromáticos (Figura 03), como ácido dipicolínico e fenantrolina) foi relatado em 1942, por *Weissman*; cujo trabalho pode ser considerado o ponto de partida para a pesquisa e desenvolvimento dos complexos de terras raras. Em 1961, complexos de lantanídeos (Ln^{3+}) com ligante β -dicetonas foram estudados avaliando-se sua transferência de energia intramolecular, excitação do íon metálico e eficiência quântica¹⁵, tais estudos, levaram a descoberta da ação laser do complexo por benzoilacetato de európio em 1962 e 1964¹⁶.

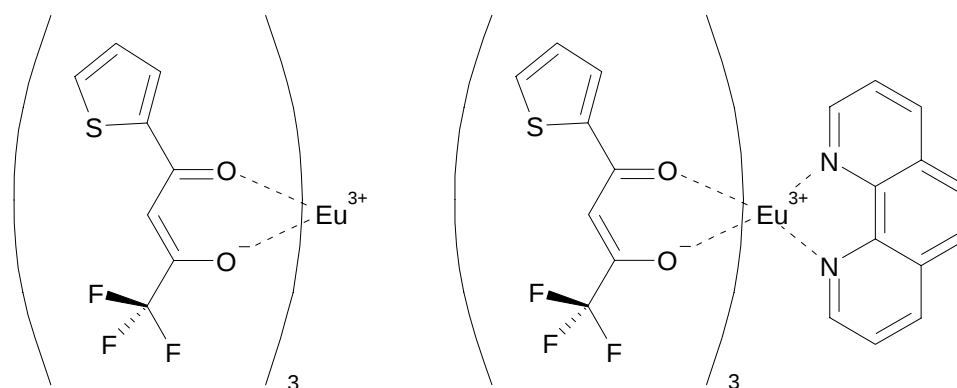


Figura 03 - Estrutura de alguns compostos de coordenação relatados por Weissman.

¹³ A. Werner, Zeitschr. Inorg. Chem., 3 (1893), 276.

¹⁴ D. F. Peppard. Separation of Rare Earths, John Wiley and Sons, new York, 38 (1961).

¹⁵ G. A. Grosby, R. E. Whan, R. M. Aline, J. Chem. Phys., 34 (1961) 743.

¹⁶ H. M. Samelso, A. Lampic, V. A. Brophy, C. Breecher, J. Chem. Phys., 40 (1964), 2545.

Por volta dos anos 80, este campo de pesquisa recebeu fortes impulsos, devido à clara percepção que tais compostos poderiam ser empregados em várias técnicas de diagnose médica; como também, durante a segunda metade da mesma década, vários grupos de física e química supramolecular começaram a crescer segundo às aplicações tecnológicas envolvendo compostos de coordenação com íons lantanídeos.

Alguns destes compostos apresentam alto rendimento quântico de emissão e são denominados Dispositivos Moleculares Conversores de Luz^{17,18,19} (DMCL), cuja proposta para tal denominação foi dada primeiramente por Lehn²⁰. Basicamente, a composição de um DMCL consiste de cromóforos orgânicos e um íon central (Ln^{3+}). Os cromóforos servem como “antenas”, cuja função é absorver luz ultravioleta e transferir sua energia para o íon central, que por sua vez a converte em luz visível (Figura 04).

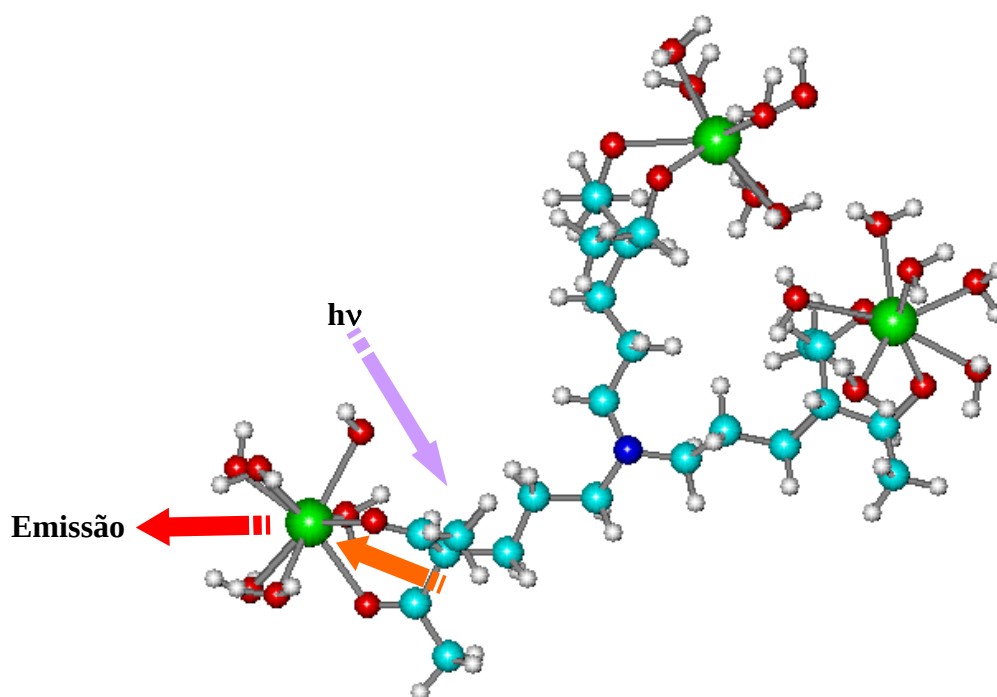


Figura 04 - Exemplo de um DMCL: Complexo trinuclear de Eu^{3+} . A luz ultravioleta ($h\nu$) é absorvida pelas antenas e transferida para o íon central, que converte energia em luz visível.

¹⁷ Sabbatini, N., Guardigli, M., Lehn, J. M. *Coord. Chem. Rev.*, 123, 201-228 (1993).

¹⁸ G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.*, 196 (2000), 165-195.

¹⁹ V. Alexader; *Chem. Ver.*, 95 (1995) 273.

²⁰ J.-M. Lehn; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1304.

2.1 β -Dicetonas

As β -dicetonas (Figura 05) são compostos orgânicos dicarbonilados, cuja separação entre as carbonilas consiste de uma unidade de carbono (posição β de uma em relação à outra).

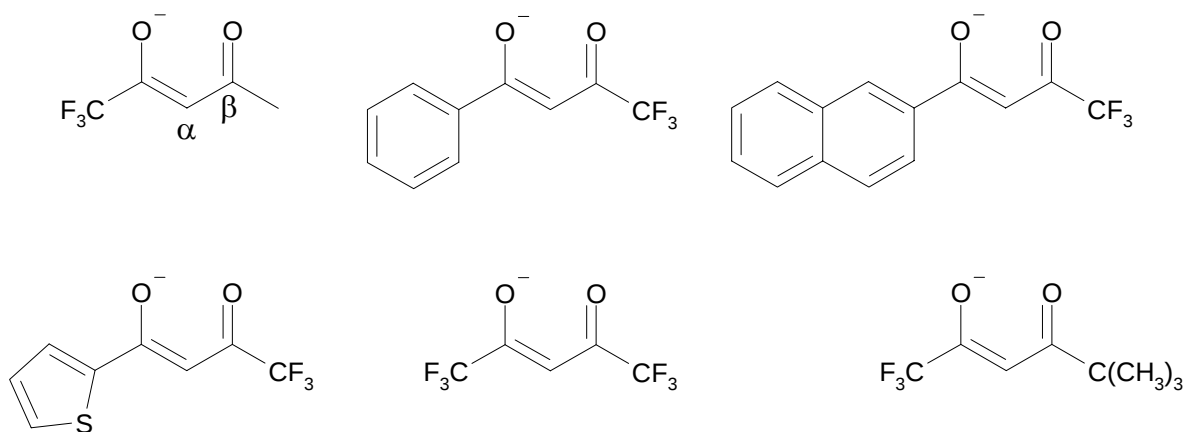


Figura 05 – Estrutura de algumas β -dicetonas utilizadas, comumente, na química de coordenação de íons lantanídeos.

Complexos de lantanídeos com ligantes β -dicetonas têm atraído uma considerável atenção devido a sua eficiência de emissão causada pelo alto coeficiente de absorção da molécula de β -dicetona²¹. Podemos dividir os complexos de β -dicetonas em duas classes distintas, segundo (i) componentes estéricos e (ii) efeitos de estrutura eletrônica, dependendo da razão da β -dicetona/ Ln^{3+} : (i) complexos de fórmula $\text{Ln}(\text{L})_3\text{B}$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ou Gd^{3+} , L é a β -dicetona (como por exemplo acac= acetilacetato) e B é a base de Lewis como por exemplo 1,10-phenantrolina (phen)²²; (ii) complexos tetrakis, usando a proporção 4:1 ligante/metá, nesse caso a carga assumida no complexo é negativa²³.

Estes ligantes quando coordenados a íons lantanídeos, tais como európio (Eu^{3+}) e térbio (Tb^{3+}), são capazes de transferir a energia eletromagnética de estados excitados

²¹ O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. Silva, C. M. Donegá, S. Alves Jr.; Chem. Phy. Let., 282 (1998) 233-238.

²² L. Thompson, J. Legendziewicz, J. Cybinska, Li Pan, W. Brennessel; J. of Alloys Comp., 341 (2002) 312–322.

²³ R.D. Adati, S.A.M. Lima, M.R. Davolos, M. Jafelicci Jr.; J. Alloys Comp. (2005) in press.

(EE*) para estados do íon metálico que melhor se encontram em ressonância; ou seja, $[^5D_0 (\text{Eu}^{3+}) \leftarrow \text{EE}^*]$ ou $[^5D_4 (\text{Tb}^{3+}) \leftarrow \text{EE}^*]$.

Os compostos de coordenação do bloco f, contendo como ligantes as β -dicetonas, são de grande interesse de estudo, tendo em vista as inúmeras aplicações como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL)²⁴, sensores bioinorgânicos e design de novas tecnologias optoeletrônicas^{25,26,27,28,29, 30}.

2.2 Ligantes Heterobiaris e Heterotriaris

São classificados ligantes heterobi(tri)aris os compostos orgânicos aromáticos, contendo em seu esqueleto estrutural, dois ou três heteroátomos. No presente trabalho, foram utilizadas aminas heterocíclicas aromáticas, entre as quais destacam-se como heterobiaris os ligantes 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina; e heterotriaril a 2,2':6',2''-terpiridina (Figura 06)³¹.

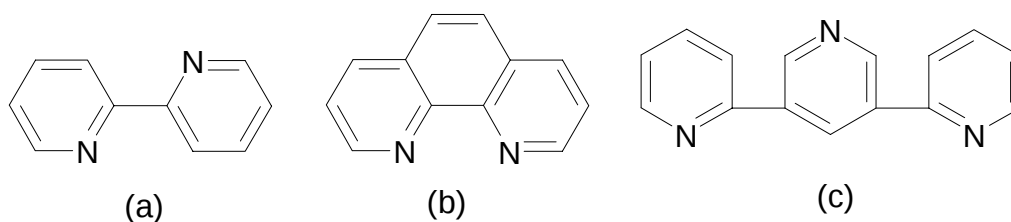


Figura 06 – Ligantes heterobi(tri)aris: (a) 4,4'-bipiridina, (b) 1,10-fenantrolina e (c) 2,2':6',2''-terpiridina.

²⁴ D. Ma, Y. Wu, X. Zuo; *Mat. Let.*, 59 (2005) 3678 – 3681.

²⁵ F.A. Sigoli, H.F Brito, M. Jafelicci Jr, M.R. Davolos; *Int. J. of Inorg. Materials*, 3 (2001) 755–762.

²⁶ O. L. Malta, F. R. G. Silva, R. Longo; *Chem. Phy. Let.*, 307 (1999) 518–5263.

²⁷ G. F. de Sá, S. Alves Jr., B. J.P. da Silva, E. F. da Silva Jr.; *Opt. Materials*, 11 (1998) 23-28.

²⁸ G. Imbuchi, *Phys. Rev.*, 153 (1967).

²⁹ J. Tianzhu, W. Xiangyun, V. Comblin, J. F. Desreux, *J. of Inorg. Biochem.*, 43(1991) 2-3, 637.

³⁰ P. Wang, M. Saadioui, C. Schmidt, V. Böhmer, V. Host, J. F. Desreux, J-F. Dozol, *Tetrahedron*, 60 (2004) 11, 2509-2515.

³¹ G. Solomons, C. Fryhle; *Química Orgânica*, 7ª edição, 2000.

Segundo a literatura^{32,33}, os compostos de coordenação, contendo íons lantanídeos, apresentam suas propriedades luminescentes inteiramente afetadas por moléculas de água coordenadas, as quais diminuem a intensidade de emissão devido à ressonância entre seus estados vibracionais e os estados emissores do íon metálico, tornando possível o favorecimento de uma via não-radiativa, segundo mecanismo de acoplamento vibrônico (Figura 07). Na tentativa de contorno dessas vias, torna-se imprescindível o uso de heteroligantes³⁴.

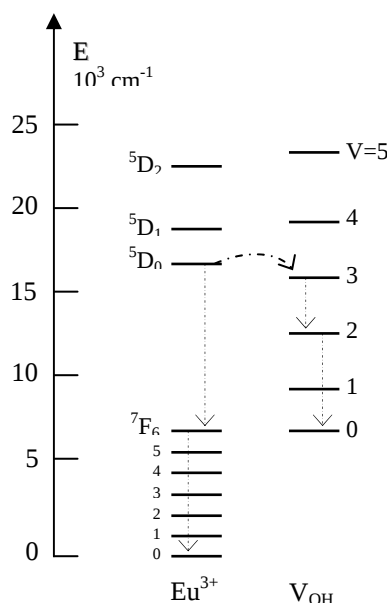


Figura 07 – Acoplamento vibrônico do grupo O-H, devido a estados ressonantes ao íon.

Essas aminas aromáticas são capazes de se coordenarem a íons metálicos através dos seus sítios básicos (átomos de N), os quais doam pares eletrônicos (base de Lewis) que contribuem para ligação coordenativa³⁵.

2.3 Transferência de Energia Ligante/Metal

O termo luminescência refere-se a uma emissão de fótons (na região do ultravioleta, infravermelho ou visível) a partir de espécies excitadas eletronicamente; o mesmo foi, primeiramente, introduzido pelo físico e historiador científico *Eilhardt Wiedemann* em 1888, “para todos os fenômenos de luz não condicionados ao aumento

³² Cheng, M. T. e Rinehart, K. L.; JACS, 100, 7411 (1978).

³³ a) Napier, G. D. R.; Neilson, J. D. e Sherpherd, T. M.; J.C.S. Faraday 2, 71, 1487 (1975). b) Neilson, J. D. e Shepherd, T.M.; J.C.S. Faraday 2, 72, 557 (1976).

³⁴ G. F. de Sá, L. H. A. Nunes, J. Alloys Comp., 196 (1993), 17-23.

³⁵ Frey, S. T.; Gong, M. L. e De W., W. Horrocks Jr.; Inorg. Chem., 33 (15), 3229 (1994).

da temperatura”³⁶. Em 1942, foi relatado por *Weissman* o processo de sensibilização da luminescência dos complexos de íons lantanídeos³⁷, demonstrando que sob excitação na região dos ligantes, estes sistemas exibem emissões características do íon metálico central. Desde então, percebeu-se que um ligante orgânico, apresentando alto coeficiente de absortividade molar (ϵ), quando coordenado ao íon metálico é capaz de transferir energia eficientemente para o íon lantanídeo; intensificando assim, sua luminescência^{38,39}.

Os compostos de coordenação, contendo íons lantanídeos, podem apresentar propriedades luminescentes segundo a ocorrência de mecanismos de transferência de energia envolvendo os ligantes e o próprio íon central. As moléculas orgânicas, coordenadas ao íon lantanídeo, participam da luminescência mediante processos de transições eletrônicas radiativos e não-radiativos, os quais contribuem para a supressão da luminescência; como por exemplo, a fluorescência, transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade ($S_1^* \rightarrow S_0$), e fosforescência, transição radiativa entre estados de multiplicidade diferentes ($T_1^* \rightarrow S_0$)⁴⁰.

Os processos de transferência de energia intramolecular podem ser descritos através de três mecanismos^{41,42}:

- **Mecanismo I** – Mediante absorção de radiação eletromagnética ($S_0 \rightarrow S_1$), ocorre um cruzamento inter-sistema ($S_1 \rightarrow T_1$). Posteriormente, ocorre uma transferência de energia do estado tripleto (localizado no ligante) para um estado ressonante de baixa energia (Ln^{3+})*, localizado no íon lantanídeo (Figura 08). Dessa forma, ocorre emissão de luz através das transições $4f^N$ intrínsecas do íon lantanídeo.

³⁶ Bünzli, J-C e Choppin, G. R.; “Lanthanides Probes In Life, Medical and Environmental Science”, Ed. Elsevier, Amsterdam (1989).

³⁷ S. I. Weissman, J. Chem. Phys., 214 (1942) 10.

³⁸ R. Reyes, M. Cremona, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, O.L. Malta, Chem. Phys. Lett., 396 (2004), 1-3, 54-58.

³⁹ C. G. Gameiro, C. A. Achete, R. A. Simão, E. F. da Silva, Jr., P. A. Santa-Cruz, J. of Alloy.Comp.,344 (2002) 1-2, 385-388.

⁴⁰ J. N. Demas. J. Chem. Educ., 60(1983) 803.

⁴¹ G. A. Crosby, R.E. Whan, R. M. Alire, J. Chem. Phys., 34 (1961), 223.

⁴² Tese de Doutorado de F. R. G. Silva (1999), Departamento de Química Fundamental, UFPE.
Sistemas Trinucleares contendo Íons Lantanídeos

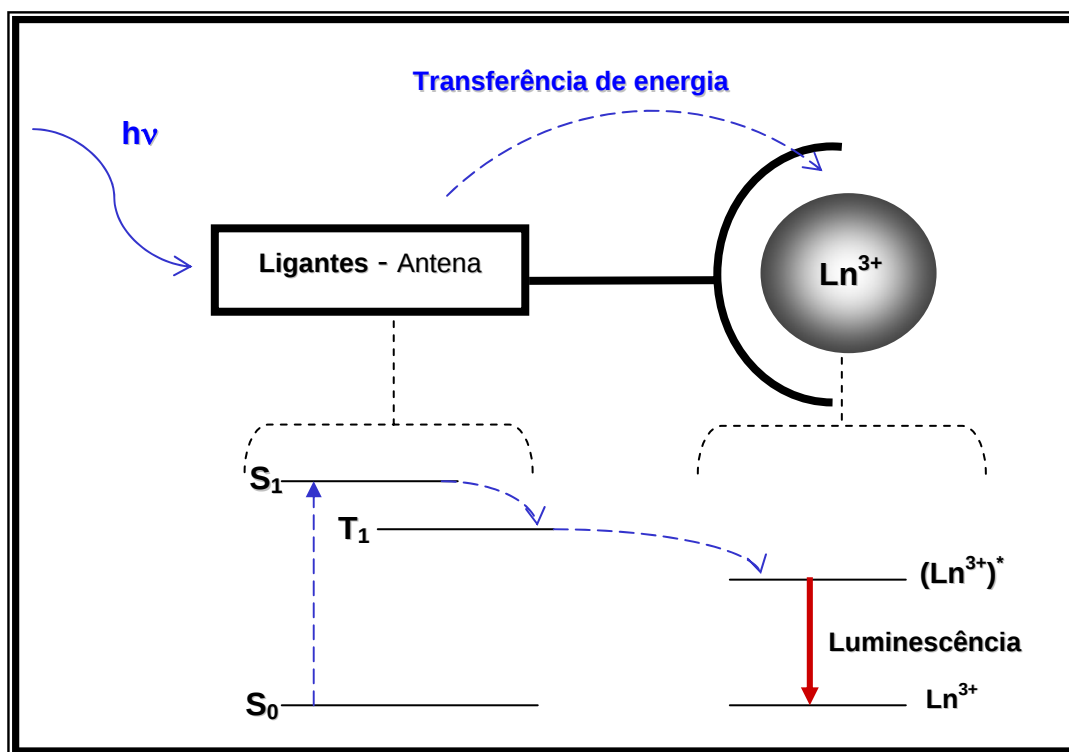


Figura 08 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (T₁) para o nível ressonante do íon lantânido.

- **Mecanismo II** – Ao absorver energia eletromagnética, o ligante passa de um estado singlete para um estado singlete excitado, e este transfere energia para um estado excitado ressonante (Ln³⁺)^{*} localizado no íon lantânido (Figura 09).

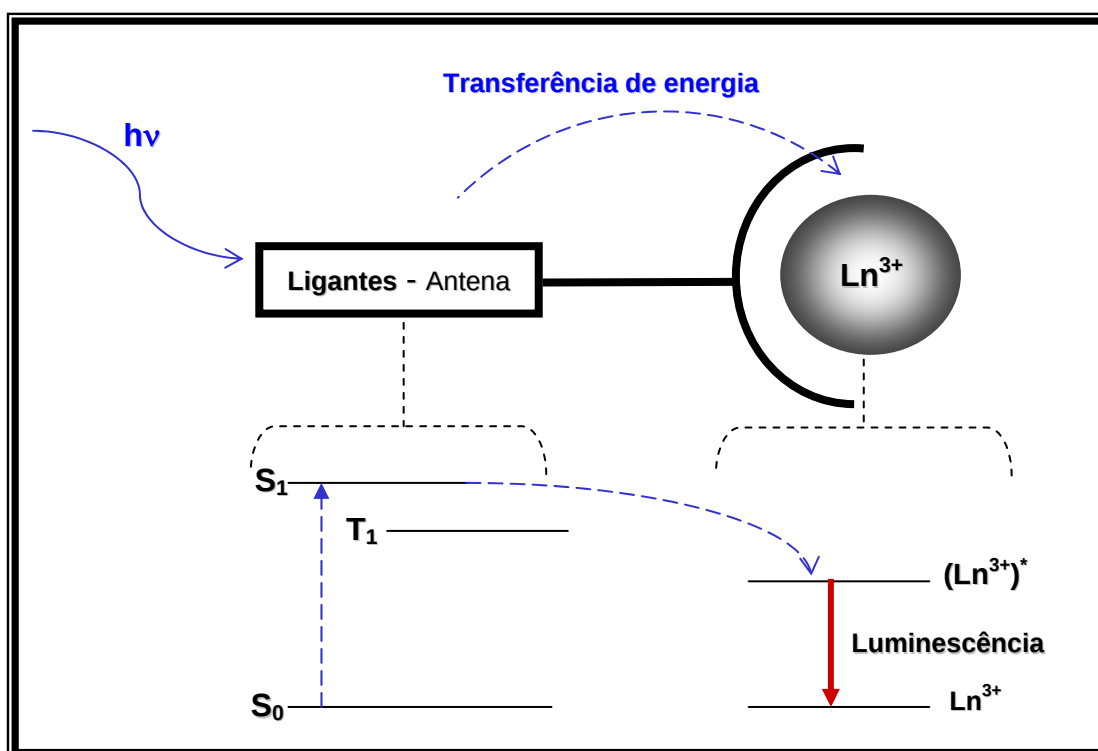


Figura 09 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S₁) para o nível (Ln³⁺)^{*} do lantânido.

- **Mecanismo III** – Após absorção, ocorre uma transferência de energia do estado S_1 para um nível excitado do íon metálico $(Ln^{3+})^{**}$. Posteriormente, o estado localizado no íon lantanídeo transfere energia para o estado tripleto do ligante, que retrotransfere energia para o nível de mais baixa energia $(Ln^{3+})^*$ do íon lantanídeo (Figura 10).

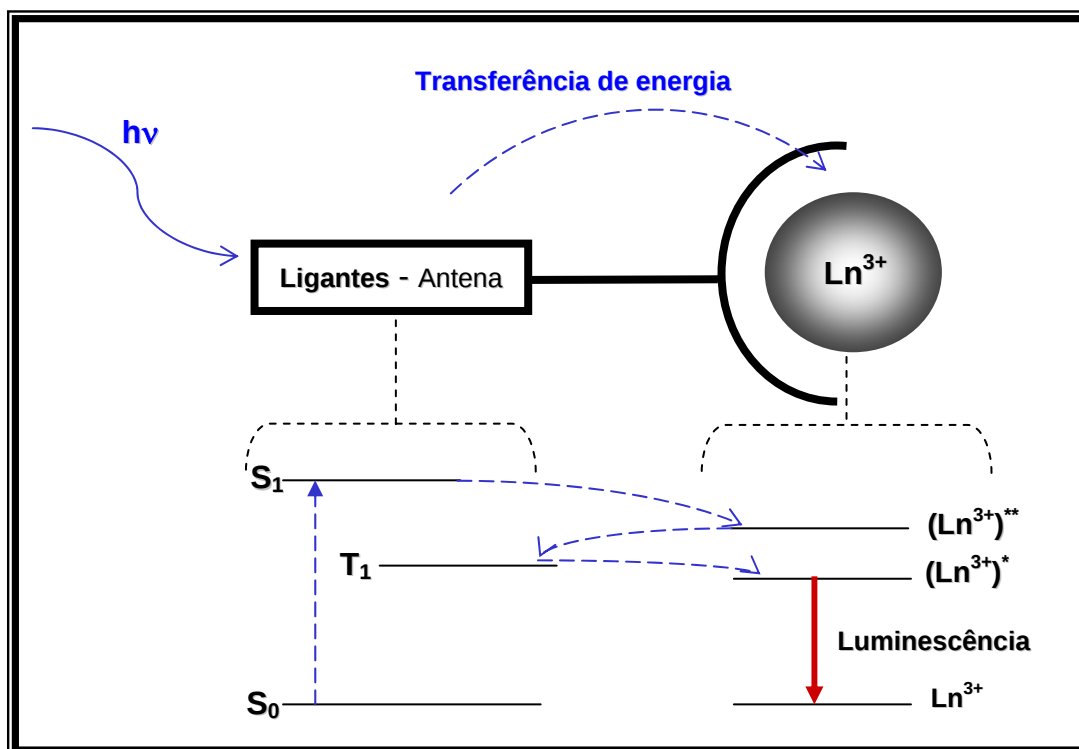


Figura 10 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_2) do lantanídeo.

2.4 Taxas Radiativas e Não-Radiativas

O estudo das taxas radiativas e não-radiativas, também para complexos contendo íons lantanídeos, são de grande interesse para a ciência, tendo em vista que haja a possibilidade de aplicação tecnológica, segundo análise dessas propriedades.

A magnitude tempo de vida (τ) pode ser descrita a partir de um sistema de dois níveis^{43,44}, levando-se em conta ambas as taxas; dessa forma, a variação da população do nível emissor envolvido, 5D_0 e 5D_4 , para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} respectivamente, é dada por:

⁴³ M. D. Lumb; Luminescent Spectroscopic, Academic Press Inc., london, 109 (1978).

⁴⁴ E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, L. C. Thompson, V. G. Young, O. L. Malta; J. Mol. Structure, 751 (2005) 85-94.

$$\frac{dN_{emissor}}{dt} = -K_T N_{emissor} \quad (2)$$

Onde K_T é dado pela soma da taxa radiativa (K_{RAD}) com a não-radiativa (K_{NR}).

Fazendo-se a integração de ambos os lados da equação (2), obtêm-se um decaimento exponencial da luminescência de cada complexo, cujo tempo de vida é definido como, o tempo necessário para a população do estado emissor decair de $1/e$ ($e = 2,718$) da população inicial, equação (3):

$$N_{emissor}^* = N_{emissor}^0 \cdot e^{-K_T T} \quad (3)$$

Onde:

$$\rightarrow T = \tau; \quad (4)$$

$$\rightarrow \frac{N_{emissor}^*}{N_{emissor}^0} = \frac{1}{e} \therefore \frac{1}{e} = e^{-K_T \tau} \Leftrightarrow \tau = 1/K_T \quad (5)$$

Dessa forma, podemos determinar a taxas radiativas e não-radiativas à partir da taxa total que é dada pela equação (6):

$$K_T = \frac{1}{\tau} = K_{RAD} + K_{NR} \quad (6)$$

De acordo com os parâmetros acima explanados, pode-se definir a eficiência quântica (η) como razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons totais⁴⁵ (absorvido e emitidos), equação (7):

$$\eta = \frac{K_{RAD}}{K_{RAD} + K_{NR}} \quad (7)$$

O rendimento quântico (Φ_x) é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon lantanídeo e o número de fótons absorvido pelo ligante. A

⁴⁵ A. Bril; Absolute efficiencies of phosphors with ultraviolet and cathode-ray excitation, in: Luminescence of organic and Inorganic Materials, Ed. Kallman and Spruch John Wiley, New York, 479-493 (1962).

determinação experimental desta grandeza, para o presente trabalho, foi realizada em solução; dessa forma, utilizou-se a equação (8) descrita na literatura⁴⁶.

$$\Phi_x = \Phi_{ref} \left(\frac{S_x}{S_{ref}} \right) \left(\frac{A_{ref}(\lambda_{ref})}{A_x(\lambda_x)} \right) \left(\frac{I^{exc}(\lambda_{ref})}{I^{exc}(\lambda_x)} \right) \left(\frac{n_x^2}{n_{ref}^2} \right) \quad (8)$$

Onde Φ_{ref} = rendimento quântico da referência; S_x/S_{ref} = razão entre as áreas sob as curvas (espectro de emissão) da amostra e da referência, respectivamente; $A_{ref}(\lambda_{ref})/A_x(\lambda_x)$ = razão entre os produtos do máximo de absorção e seu comprimento de onda, da referência e amostra (nessa ordem); $I^{exc}(\lambda_{ref})/I^{exc}(\lambda_x)$ = razão entre os produtos do máximo de intensidade de excitação e seu comprimento de onda (referência / amostra); e n = índice de refração da amostra e da referência.

2.5 Determinação Experimental dos Parâmetros de Intensidade

Uma das principais características dos espectros de emissão, contendo íons lantanídeos, é o fato de apresentarem linhas finas, atribuídas às diversas transições dos níveis 4f. Essas transições são proibidas segundo mecanismo de dipolo-elétrico; porém, são permitidas para outros tipos de mecanismos (quadrupolo elétrico, vibrônico, dipolo magnético e dipolo elétrico forçado). O mecanismo de dipolo elétrico forçado foi primeiramente estudado e detalhado por volta de 1962, por Judd e Ofelt, os quais utilizaram a técnica de operadores tensoriais irreduzíveis na explanação de seu trabalho.

Fazendo-se um estudo fenomenológico (experimental) de íons európio (Eu^{3+}), pode-se obter importantes parâmetros:

$$I_{J-J'} = \hbar \omega_{J-J'} A_{J-J'} N_J \quad (9)$$

⁴⁶ (a) F. R. Gonçalves e Silva, O. L. Malta, C. Reinhard, H. U. Gu1del, C. Piguet, J. E. Moser, J.-C. G. Bünzli; J. Phys. Chem. A, 106 (2002) 1670-1677; (b) S. Quici, G. Marzanni, M. Cavazzini, P. L. Anelli, M. Botta, E. Gianolio, G. Accorsi, N. Armaroli, F. Barigelletti; Inorg. Chem., 41 (2002) 2777-2784; (c) N. Iki, T. Horiuchi, H. Oka, K. Koyama, N. Morohashi, C. Kabuto, S. Miyano; J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 2 (2001) 2219-2225.

Sendo $I_{J-J'}$ a intensidade da transição $J-J'$, N_J a população do nível emissor (J), $\hbar\omega_{J-J'}$ a energia da transição e $A_{J-J'}$ o coeficiente (taxa) de emissão espontânea de Einstein.

A transição ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) possuindo seu mecanismo puramente por dipolo magnético, invariável com o ambiente químico, tem seu coeficiente de emissão espontânea definido como:

$$A_{0-1} = 0,31.10^{-11} (n)^3 (\tilde{\nu})^3 \quad (10)$$

Onde n é o índice de refração (valor médio utilizado é 1.5) e $\tilde{\nu}$ refere-se ao número de onda da transição 0-1.

Dessa forma, definindo-se uma transição como referência, as demais são descritas a seguir:

$$A_{J-J'} = \frac{S_{J-J'}}{S_{0-1}} \frac{\omega_{0-1}}{\omega_{J-J'}} A_{0-1} \quad (11)$$

Onde podemos observar uma relação entre as frequências das transições ($\omega_{0-1}/\omega_{J-J'}$), as áreas sob as curvas das transições requeridas ($S_{J-J'}$) e a taxa de emissão da referência (A_{0-1}).⁴⁷

A partir das equações descritas anteriormente, torna-se possível a obtenção dos parâmetros de intensidades experimentais⁴⁸, dados pela equação 12.

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3\hbar c^3 A_{0-\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle ^7F_{\lambda} \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \rangle^2} \quad (12)$$

Esses parâmetros, também chamados de parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt*, são inteiramente dependentes do ambiente químico e do íon lantanídeo; por exemplo, para os complexos contendo o íon európio (Eu^{3+}), os valores de λ experimentais podem ser 2 e 4, pois dificilmente a transição 0-6 é detectada. O termo de correção local de campo de *Lorentz* (χ) é dado pela equação 13:

⁴⁷ M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. E. S. Teotonio, O. L. Malta, J. of Sol. State Chem., 171 (2003), 189-194.

⁴⁸ O. L. Malta, Mol. Phys., 42 (1981), 65-72.

$$\chi = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (13)$$

Onde n é o índice de refração ($n = 1,5$).

Os elementos de matriz reduzido quadráticos $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$, estão estabelecidos, por *Carnall et al.*⁴⁹, cujos valores são: $\langle {}^7F_2 \| U^{(2)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0032$ e $\langle {}^7F_4 \| U^{(4)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0023$, para $\lambda = 2$ e 4 respectivamente.

Analisando-se experimentalmente os parâmetros de intensidade, pode-se fazer estimativas quanto ao grau de covalência das ligações coordenativas nos complexos, como também, prever o tipo dominante de um mecanismo, para uma determinada transição; como por exemplo, para altos valores de Ω_λ , temos transições permitidas pelo mecanismo de acoplamento dinâmico⁵⁰.

2.6 Parâmetro R02

A ocorrência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (íon európio) foi bastante discutida na década de 60⁵¹. O principal motivo de estudo, deve-se a sua presença no espectro de emissão, mesmo havendo uma proibição, quanto aos formalismos matemáticos que descrevem os mecanismos de dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e vibrônico; ou seja, o elemento de matriz reduzido do operador $U^{(0)}$ é igual a zero.

Sugere-se para a presente transição, o mecanismo pseudomultipolar⁵², o qual considera uma mistura dos J 's; dessa forma, ocorre uma participação dos estados ${}^7F_{2,4,6}$ na composição do 7F_0 , cujo maior percentual de participação vem do estado 7F_2 . A mistura ocorre através dos termos pares do hamiltoniano do campo ligante, descritos na equação 14. Dessa forma o estado 7F_0 pode ser descrito como combinação linear dos estados $J = 0, 2, 4$ e 6 :

$$| {}^7F_0 \rangle = \sum_{JM_J} C_{JM_J} | {}^7FJM_J \rangle \quad 14$$

⁴⁹ W. T. Carnall, H. Crosswhite; Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃, Argonne National Laboratory.

⁵⁰ O. L. Malta, L. D. Carlos, Quim. Nova, 26 (2003) 6.

⁵¹ G. Blasse, A. Bril, Philips Res. Repts, 21, (1966), 368-378.

⁵² O. L. Malta, Molec. Phys., Vol. 42, N° 1, (1981), 65-72.

Assume-se duas condições: (i) a mistura dos J's ocorre somente no termo 7F e (ii) apenas o termo $J = 2$ é considerado. Sendo assim, reescreve-se a equação 14 da seguinte forma:

$$\left| {}^7F_0 \right\rangle = C_{00} \left| {}^7F_{00} \right\rangle + \sum_{M_J} C_2 M_J \left| {}^7F_2 M_J \right\rangle \quad 15$$

Considerando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ como pseudo-hipersensível, uma vez que existe dependência entre a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e 7F_2 , gera-se um parâmetro (equação 16) que é utilizado para análise da intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e efeito de mistura dos J's.

$$R02 = \frac{I_{(0,0)}}{I_{(0,2)}} = \frac{S_{(0,0)}}{S_{(0,2)}} = \frac{\sigma_{0,0} A_{(0,0)}}{\sigma_{0,2} A_{(0,2)}} \cong \frac{A_{(0,0)}}{A_{(0,2)}} \quad 16$$

Onde $I_{J-J'}$ é a intensidade da transição $J-J'$, $S_{J-J'}$ é a área sob a curva da transição e $\sigma_{J-J'}$ é uma média da energia da transição (em cm^{-1}).

Este parâmetro determina a mistura dos J's analisando o efeito do campo ligante nos compostos de coordenação com íons lantanídeos; ou seja, quanto maior for tal parâmetro maior o efeito do campo ligante.

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo II

3. MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes e solventes utilizados na síntese dos ligantes e complexos inéditos, como também nas medidas experimentais estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Materiais utilizados na síntese dos ligantes e complexos.

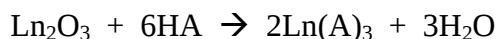
Reagentes/Solventes	Procedência Industrial
Eu ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
Gd ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
HCl PA	Merck
Solução padrão EDTA 0,01M	Merck
Etanol PA	Carlo Erba
Acetona PA	Vetec
2,4-Pentanodiona (99%)	Aldrich
4,4'-Bipiridina (98%)	Fluka
1,10-Fenantrolina Monohidratada (99+%)	Aldrich
2,2':6',2''-Terpiridina (98%)	Aldrich
Iodeto de Potássio	Vetec
K ₂ CO ₃ PA	Vetec
Diclorometano PA	Vetec
Acetonitrila PA	Aldrich

4. SÍNTESE DOS SAIS DE LANTANÍDEOS

Em um béquer de 100mL, colocou-se 0,258g (1mmol) de óxido de európio, 1mL de ácido clorídrico concentrado e 20mL de água destilada, deixando o sistema sob agitação magnética e aquecimento (110-150°C) até ponto de secura. Nesse momento, adicionou-se mais água destilada para aferição do pH. Ao verificar que o mesmo encontrava-se entre a faixa 5-6, deixou-se evaporar todo o solvente e colocou-se, agora, um pouco de álcool etílico absoluto. Por conseguinte, fez-se uma titulação complexométrica, utilizando uma bureta de pistão, cujo o recipiente interior continha uma solução padrão de EDTA (0,01mol/L). O analito (10µL da solução etanólica do sal de lantanídeo) foi colocado em um erlenmeyer de 100mL, contendo 10mL de uma solução tampão (ácido

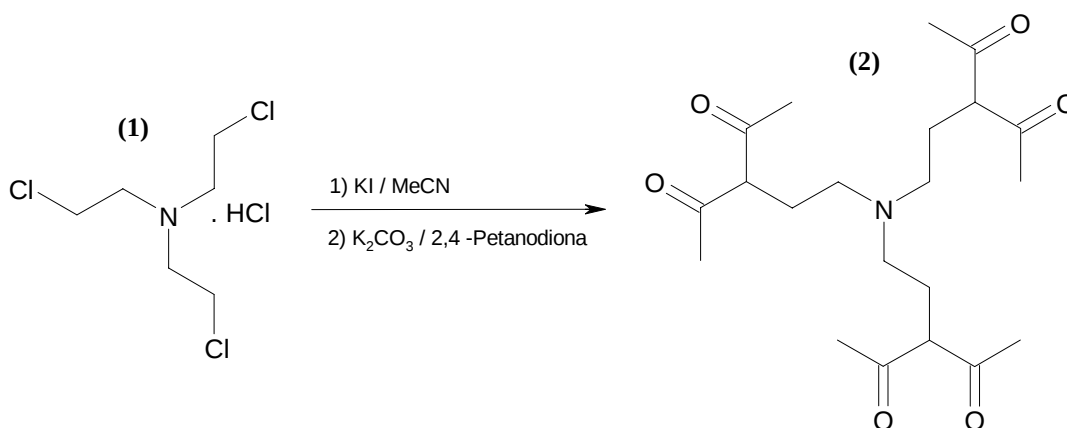
acético $\rightleftharpoons$ acetato de sódio), com o indicador alaranjado de xilenol. Por último, calculou-se a concentração molar da solução etanólica de cloreto de európio. Utilizou-se da mesma metodologia para sintetizar o cloreto de gadolínio.

Abaixo segue equação estequiométrica geral utilizada como base dos cálculos (para óxidos de európio e gadolínio), onde $A^- = Cl^-$:



5. SÍNTESE DO LIGANTE

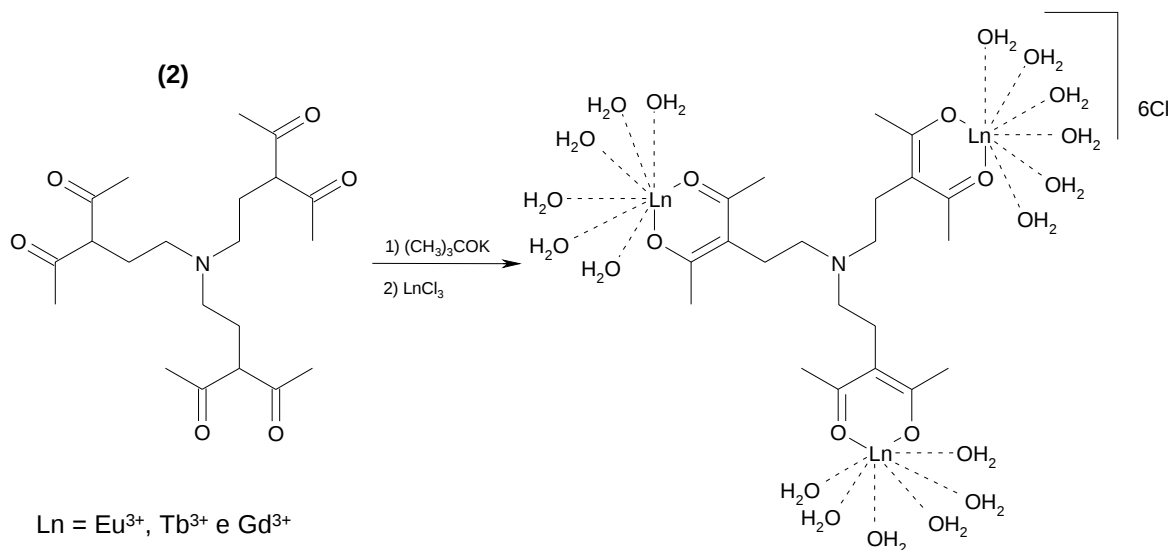
- **Tris[2(3'-petano-2,4-diona)etil] amina (TRI)**



Em um balão de 100mL, contendo 50mL de MeCN, adicionou-se 0,5g (2,1mmol) de **(1)** e 1,38g (8,3mmol) de iodeto de potássio, deixando-se o sistema sob agitação durante 12 horas; decorrido este tempo, fez-se uma filtração simples (retirar precipitado de cloreto de potássio formado), seguindo para uma evaporação de todo o solvente, onde adquiriu-se um produto sólido amarelado, o qual foi lavado com solução saturada de bissulfito de sódio (1mL), água destilada (1mL) e diclorometano (5mL); repetindo-se evaporação do último solvente utilizado. Obtendo-se a triálquilamina iodada, 0,25g (0,41mmol) da mesma foi adicionada a um balão de 100mL após 30 minutos de agitação do seu conteúdo (60mL de etanol seco, 126,3μL (1,23mmol) de 2,4-pentanodiona e 170mg de K_2CO_3). Deixou-se este último sistema sob agitação e refluxo durante 3 dias. Ao término, fez-se uma filtração simples, obtendo-se da fase líquida (evaporação sob vácuo) o produto final **(2)**.

6. SÍNTESE DOS COMPLEXOS

6.1 Síntese dos complexos com o ligante (TRI)



Em um balão de fundo redondo (50mL), contendo 20mL de etanol seco, colocou-se 60mg (0,15mmol) do ligante tris[2(3'-petano-2,4-diona)etil] amina e 18mg (0,16mmol) de t-butóxido de potássio, deixando-se o sistema sob agitação durante 15 minutos; em seguida, adicionou-se 3,85mL (0,45mmol) de uma solução etanólica de EuCl₃ (0,117mol.L⁻¹), ficando-se o sistema sob agitação durante 24 horas. Após este tempo, o solvente foi evaporado e o sólido obtido foi seco sob vácuo. Utilizou-se da mesma metodologia para obtenção dos complexos com gadolínio e térbio.

Após a síntese dos complexos trinucleares precursores (Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺), as moléculas de água, existentes na primeira esfera de coordenação, foram substituídas por ligantes heterobiaris (bipiridina / fenantrolina) e heterotriaril (terpiridina), dissolvendo-se, em etanol, um equivalente do complexo com seis equivalentes dos ligantes; deixando-se sob agitação durante 24 horas (Figura 11). Após evaporação do solvente, os complexos contendo terpiridina e bipiridina foram lavados com hexano para remoção de possível excesso do ligante; já os de fenantrolina, foram lavados com clorofórmio.

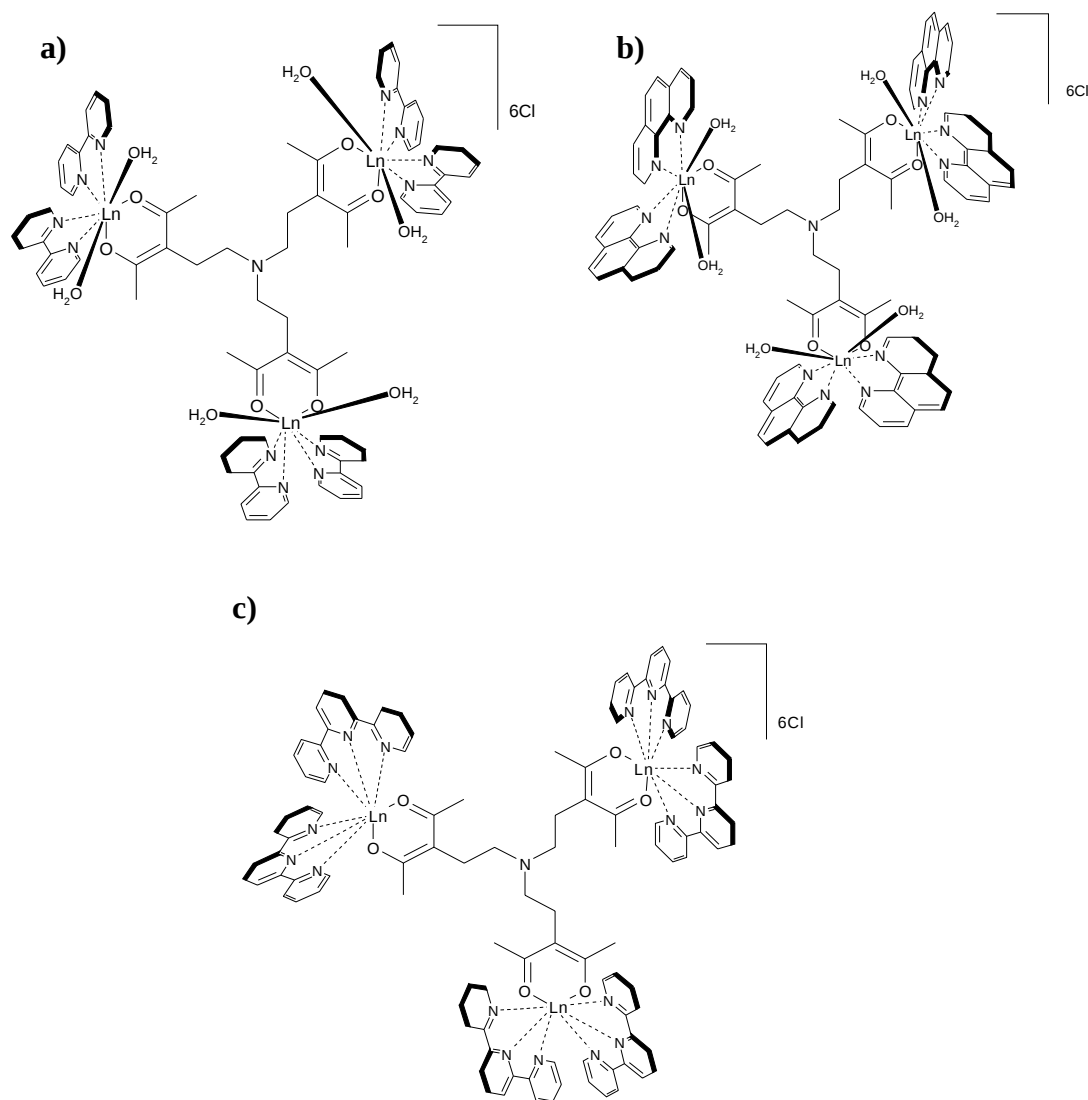


Figura 11 – Estrutura dos complexos sintetizados: a) $[\text{Ln}_3(\text{TRI})(\text{Bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$; b) $[\text{Ln}_3(\text{TRI})(\text{Phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ e c) $[\text{Ln}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

7. CARACTERIZAÇÃO

7.1 Análise Elementar

As análises elementares de C, H e N foram realizadas em um equipamento modelo EA 1110, Carlo Erba (CE Instruments), o qual utiliza gás hélio como arraste.

7.2 Espectroscopia de Absorção Eletrônica UV/Visível

Os espectros de absorção dos ligantes e complexos foram obtidos em solução etanólica, com concentrações em torno de 10^{-5} mol/L. O espectrofotômetro utilizado foi

o Perkin Elmer modelo Lambda 6, operando com lâmpada de tungstênio (faixa de 800-340nm) e com lâmpada de deutério (faixa 350-190nm).

7.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais dos ligantes e complexos foram obtidos à partir da técnica de pastilha de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier, Bruker, modelo IF66, abrangendo a região de 4000 à 400cm⁻¹, cuja resolução espectral foi de 4cm⁻¹.

7.4 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência

7.4.1 Espectroscopia de Emissão

As medidas foram realizadas utilizando-se uma lâmpada de xenônio (150W) para fazer a excitação num espectrofotômetro Jobin Yvon Ramanor U1000, modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Yvon, modelo U1000 de 1,0m. A emissão dispersa foi detectada por uma fotomultiplicadora RCA C31034-02 refrigerada por um sistema Peltier. O registro e processamento do sinal foram feitos através de uma interface Spectralink ligada a um computador. As medidas foram realizadas utilizando o mesmo alinhamento e fendas. Os espectros foram obtidos em solução e estado sólido, à 278 e 77 K, respectivamente.

7.4.2 Espectroscopia de Excitação

As aquisições dos espectros de excitação das amostras em estado sólido e solução, cuja concentração foi de 10⁻⁵ mol/L, foram feitas pelo equipamento ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer.

7.4 Medidas de Rendimento Quântico

As medidas de rendimento quântico, em solução etanólica, foram realizadas somente para os complexos contendo íons európio, tendo em vista que esses foram o únicos que apresentaram sinais nos espectros de excitação e emissão, para a faixa de concentração corrigida do efeito inner-filter (linearidade Absorção x concentração). Os espectros de emissão e excitação foram obtidos pelo equipamento ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer, e os espectros na região do ultravioleta obtidos no

espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 6, operando com lâmpada de tungstênio (faixa de 800-340nm) e com lâmpada de deutério (faixa 350-190nm).

7.5 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C

As análises de RMN foram feitas no equipamento VARIAN Unity Plus 300, com frequência de 300MHz para ^1H e 75Mz para ^{13}C . Os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação aos picos residuais de D_2O e CDCl_3 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo III

8. Ligantes

8.1 Ressonância Magnética de ^1H e ^{13}C

Tris[2(3'-petano-2,4-diona)etil] amina (TRI)

O produto final (Tris[2(3'-petano-2,4-diona)etil] amina) apresentou-se como um sólido de coloração amarelada, cujo rendimento foi de 75%. A Figura 12 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , cujos picos foram caracterizados como o ligante desejado.

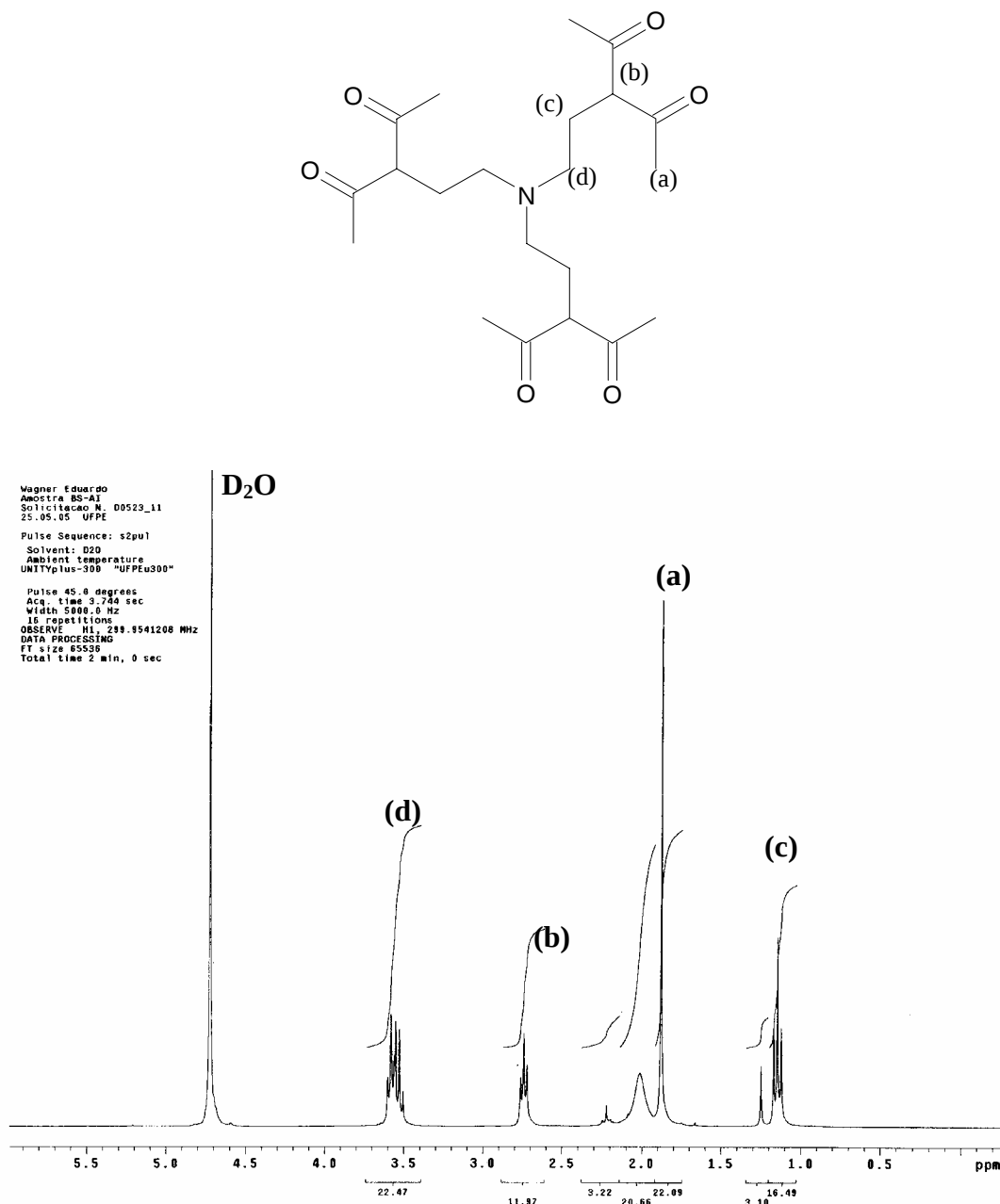


Figura 12 – Espectro RMN ^1H (300MHz, D_2O) do ligante TRI.

Segundo análise dos dados referentes ao espectro de RMN ^1H (Figura 12), atribuiu-se os picos aos seguintes H:

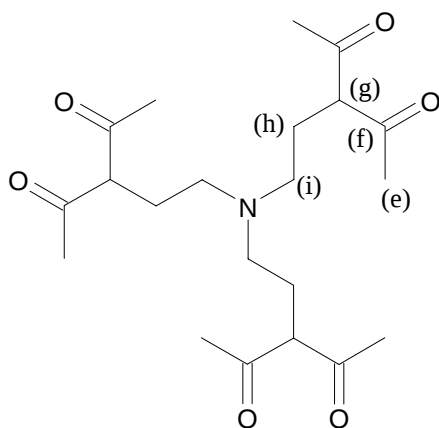
Ha: δ 1,85; s; 18H.

Hb: δ 2,73; t; 3H.

Hc: δ 1,15; t; 6H.

Hd: δ 3,55; m; 6H.

A Figura 13 mostra o espectro de ^{13}C do ligante sintetizado, no qual encontram-se os picos esperados.



Wagner Eduardo
América, RS-01
Solicitação N. 00523_11
25.05.05 UFPE
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: D2O
Ambient temperature
UNITYplus-300 "UFFEUS00"
Relax. delay 1.500 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 2.500 sec
Width 16501.7 Hz
180 repetitions
OBSERVE C13, 75.4235097 MHz
DECOUPLE H1, 299.9556368 MHz
Power 35 dB
on during acquisition
off during delay
wait 2.000000 sec
DATA PROCESSING
line broadening 1.0 Hz
FI size 131072
Total time 1 hr, 8 min, 27 sec

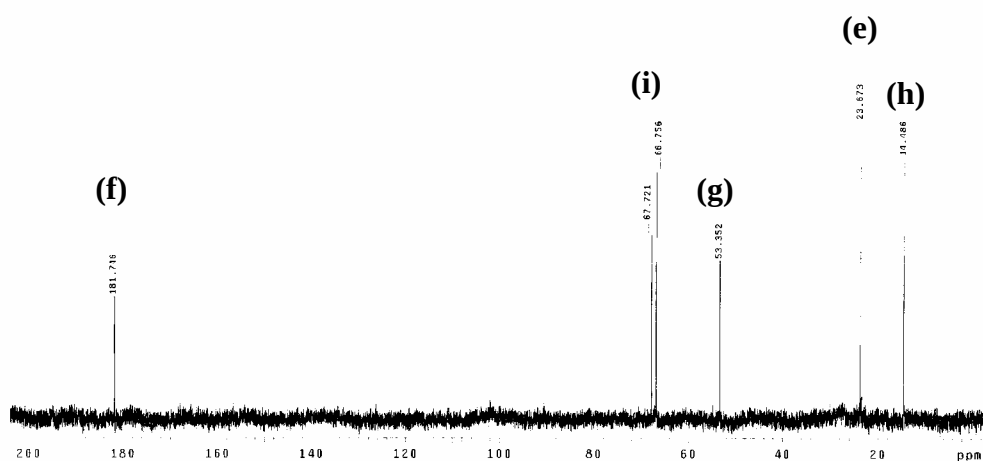


Figura 13 – Espectro RMN ^{13}C (75MHz, D_2O) do ligante TRI.

O espectro de RMN ^{13}C apresentou os seguintes picos:

Ce: δ 23,673; 6C.

Cf: δ 181,746; 6C.

Cg: δ 53,352; 3C.

Ch: δ 14,486; 3C.

Ci: δ 67,72 – 66,756; 3C.

8.2 Análise Elementar

Os dados de análise elementar do ligante sintetizado encontram-se coerentes com os esperados teoricamente, confirmando o produto obtido (Tabela 03). Os erros variaram entre 1-7%, o que determinaram o êxito na síntese do ligante.

Tabela 03 – Dados de análise elementar do ligante TRI.

Ligante	%C		%H		%N	
	E	T	E	T	E	T
Tris[2(3'-petano-2,4-diona)etil] amina	63.15	63.80	8.12	8.35	3.27	3.54

8.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Tratando-se de um ligante inédito, realizou-se a caracterização de seus grupos funcionais, utilizando a espectroscopia na região do infravermelho. A partir do espectro (Figura 14) observou-se uma banda intensa em 1600 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O, e outra banda em 1420 cm^{-1} , referente ao estiramento C-N do ligante.

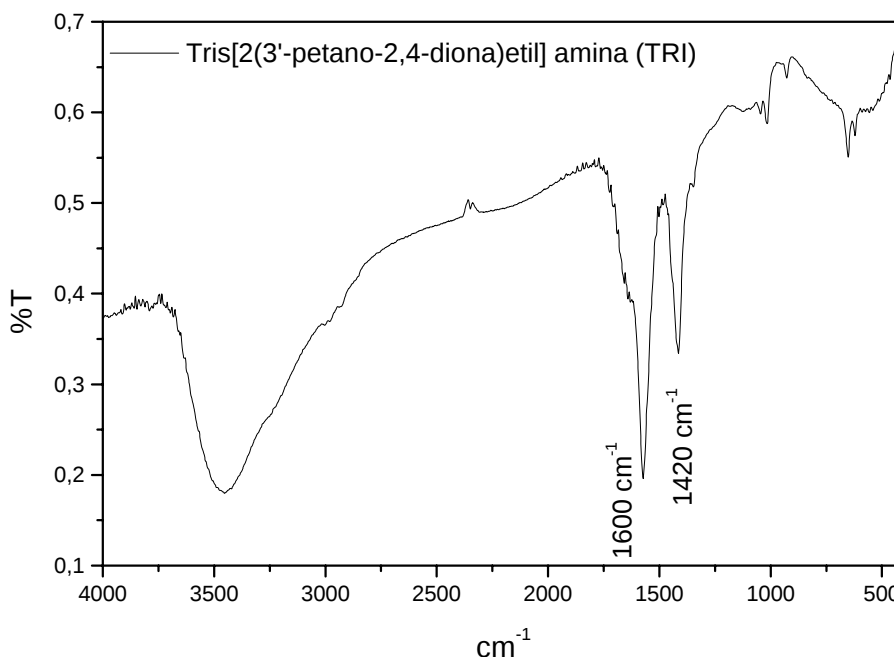


Figura 14 – Espectro na região do infravermelho do ligante TRI.

9. Complexos

9.1 Análise Elementar

Com base nos dados de análise elementar, confirmaram-se as fórmulas propostas, observando-se uma concordância com os valores teóricos. Na Tabela 04, estão descritos os percentuais de C, H e N experimentais (E) e teóricos (T) dos complexos com o ligante TRI, bem como a substituição de moléculas de água por ligantes heterobi(tri)aris. Os erros obtidos encontraram-se na faixa de 1-7%, corroborando com as fórmulas moleculares propostas.

Tabela 04 – Dados de análise elementar dos complexos TRI.

Complexos	%C		%H		%N	
	E	T	E	T	E	T
[Eu ₃ (TRI)(H ₂ O) ₁₈]Cl ₆	18.00	18.19	4.50	4.76	0.89	1.01
[Eu ₃ (TRI)(bipy) ₆ (H ₂ O) ₆]Cl ₆	45.90	46.17	4.10	4.27	8.50	8.65
[Eu ₃ (TRI)(fen) ₆ (H ₂ O) ₆]Cl ₆	49.20	49.62	3.52	4.00	7.91	8.09
[Eu ₃ (TRI)(terpy) ₆]Cl ₆	58.12	58.56	3.84	3.90	10.56	10.82
[Tb ₃ (TRI)(H ₂ O) ₁₈]Cl ₆	17.50	17.92	4.62	4.70	0.90	0.99
[Tb ₃ (TRI)(bipy) ₆ (H ₂ O) ₆]Cl ₆	45.53	45.72	4.06	4.23	8.48	8.56
[Tb ₃ (TRI)(fen) ₆ (H ₂ O) ₆]Cl ₆	49.00	49.16	3.84	3.96	7.83	8.02
[Tb ₃ (TRI)(terpy) ₆]Cl ₆	57.98	58.06	3.60	3.87	10.50	10.73
[Gd ₃ (TRI)(H ₂ O) ₁₈]Cl ₆	17.45	18.00	4.54	4.71	0.98	1.00
[Gd ₃ (TRI)(bipy) ₆ (H ₂ O) ₆]Cl ₆	45.71	45.80	4.13	4.25	8.49	8.58
[Gd ₃ (TRI)(fen) ₆ (H ₂ O) ₆]Cl ₆	49.04	49.29	3.86	3.97	8.01	8.04
[Gd ₃ (TRI)(terpy) ₆]Cl ₆	58.17	58.20	3.73	3.88	10.47	10.75

9.2 Espectroscopia de Absorção Eletrônica

Os gráficos referentes à correção da lei de Beer (comportamento linear em relação a concentração) das amostras serão apresentados no Anexo 01. Para realização deste experimento foram feitas soluções das amostras, ligantes e complexos, com concentração 10^{-3} , e, posteriormente as soluções foram diluídas quantitativamente e medidos seus espectros na região do ultravioleta. A Figura 15 mostra o experimento realizado para o ligante TRI, onde sua faixa linear de concentração varia entre 0.25 e 12×10^{-5} mol/L.

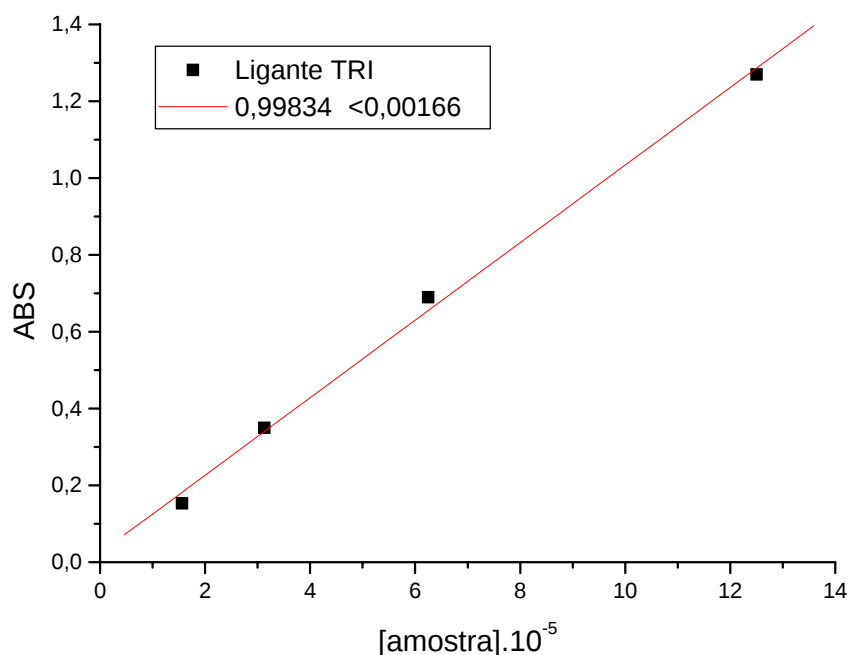


Figura 15 – Comportamento linear do ligante TRI, onde o erro encontra-se menor que 0,00166.

Os dados de absorção foram obtidos para uma janela espectroscópica compreendendo uma região de 190 nm a 900 nm, com soluções etanólicas (amostras de ligantes e complexos) nas concentrações 10^{-5} mol/l e percurso óptico de 1cm. Os compostos de coordenação com os íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}), apresentaram as bandas de absorção com comportamento semelhante, quando comparados aos seus análogos (mesmo tipo de ligante). Dessa forma, serão apresentados os espectros sobrepostos do ligante e o complexo de európio correspondente, e os demais espectros encontram-se dispostos no Anexo 02.

A Figura 16 mostra o espectro de absorção eletrônica do $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$, no qual observa-se o máximo em 230 nm ($\epsilon = 7616 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), e transições em 291 e 358 nm; sendo estas últimas intensificadas e deslocadas devido a uma provável coordenação com o íon metálico⁵³. No espectro referente ao ligante (----) observamos 3 bandas de absorção; 230, 324 e 415 nm, essas oriundas de transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$,

⁵³ G. F. de Sá, S. Alves Jr., B. J.P. da Silva, E. F. da Silva Jr.; Opt. Materials, 11 (1998) 23-28.

$n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ respectivamente⁵⁴. Quando complexado o ligante exibe também 3 bandas, sendo as observadas em torno de 291 e 358 nm referentes a transições $\pi \rightarrow \pi^*$, isto, provavelmente deve-se a formação do enolato, cuja característica esta associada a uma transição desse tipo.

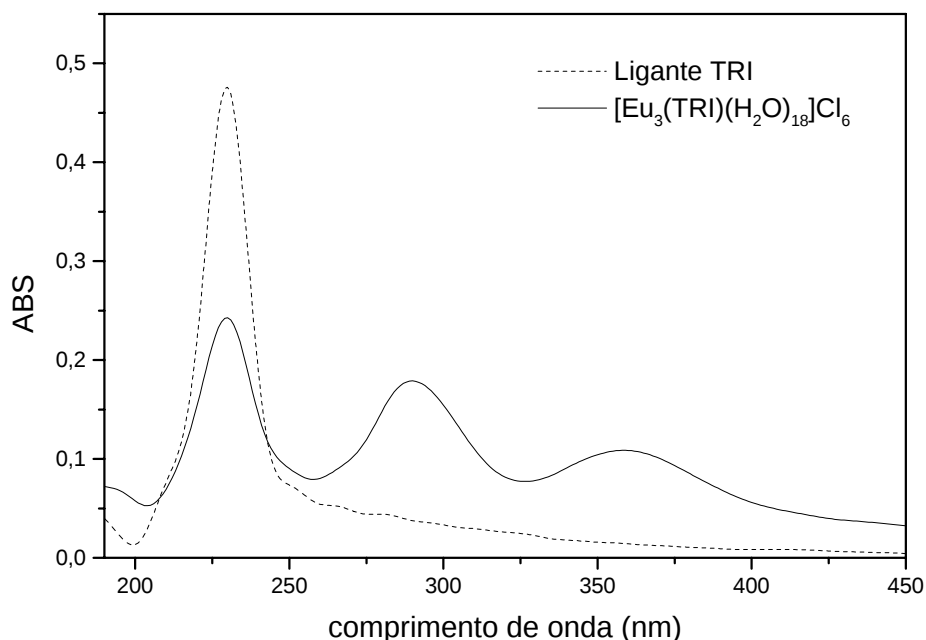


Figura 16 - Espectro de absorção do ligante TRI (----) e do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$ (—).

A Tabela 05 contém os dados dos comprimentos de onda das transições, os coeficientes de extinção molar (ϵ); bem como, os tipos de transições existentes para as espécies descritas na Figura 16.

Tabela 05 – Dados referentes ao ligante e complexo (Figura 16).

Ligante	Comprimento de onda (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)	Transição observada
TRI	230*	7616	$\pi \rightarrow \pi^*$
	324	401	$n \rightarrow \pi^*$
	415	1318	$\pi \rightarrow \pi^*$
Complexo	Comprimento de onda (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)	Transição observada

⁵⁴ R. M. Silverstein, F. X. Webster; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 6ª edição, Ed. LTC, 2000.

[Eu ₃ (TRI)(H ₂ O) ₁₈]Cl ₆	230*	2427	$\pi \rightarrow \pi^*$
	291	1785	$\pi \rightarrow \pi^*$
	358	1087	$\pi \rightarrow \pi^*$

*máximo de absorção observado.

A Figura 17 mostra o espectro de absorção do complexo [Eu₃(TRI)(bipy)₆(H₂O)₆]Cl₆, o qual mostra o máximo de absorção (281 nm) deslocado quando comparado aos ligantes livres (TRI = 230 nm e bipy = 283 nm). O complexo apresenta bandas oriundas dos ligantes associados, porém seu deslocamento e mudanças de intensidade podem sugerir uma provável coordenação ao íon lantanídeo⁵⁵. Quando comparado ao espectro do complexo precursor, ou seja, o que não apresenta ligantes heterobi(tri)aris, não é possível observar nenhuma banda na região de 358 nm, isto corrobora com uma modificação na estrutura eletrônica do complexo, sugerindo a substituição das moléculas de água.

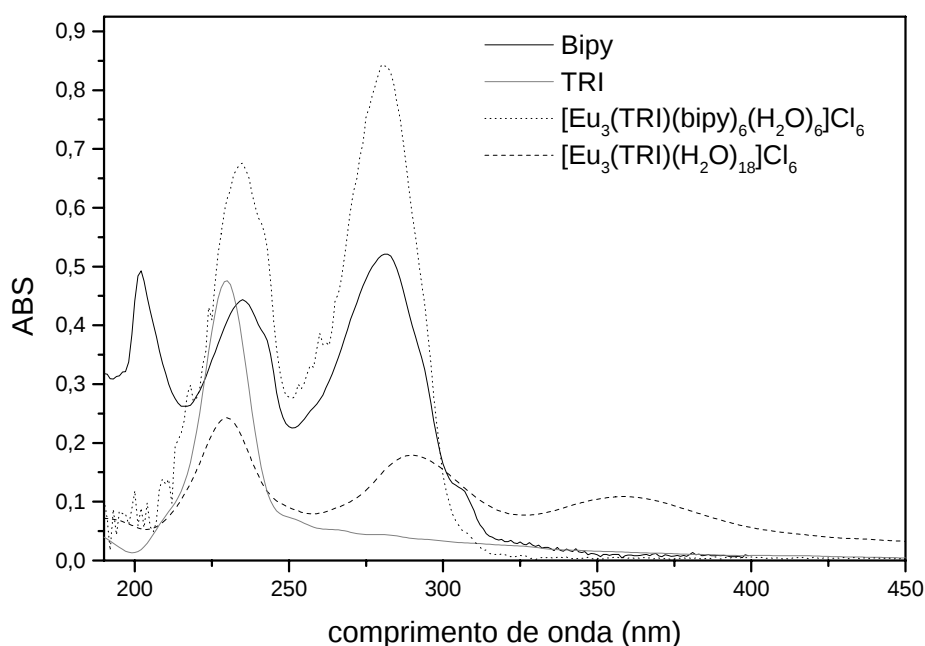


Figura 17 - Espectro de absorção dos ligantes TRI (—), 2,2'-bipiridina (—), e dos complexos [Eu₃(TRI)(bipy)₆(H₂O)₆]Cl₆ (----) e [Eu₃(TRI)(bipy)₆(H₂O)₆]Cl₆ (.....).

Na Tabela 06 estão contidos os valores dos comprimentos de onda das transições, os coeficientes de extinção molar (ϵ); bem como, as transições relacionadas às espécies descritas na Figura 17.

⁵⁵ D. Ma, Y. Wu, X. Zuo; Mat. Letters, 59 (2005) 3678 – 3681.

Tabela 06 – Dados referentes aos ligantes e complexo (Figura 17).

Ligantes	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)	Transição observada
TRI	230*	7616	$\pi \rightarrow \pi^*$
	324	401	$n \rightarrow \pi^*$
	415	1318	$\pi \rightarrow \pi^*$
Bipy	202	49.260	$\pi \rightarrow \pi^*$
	236	44.370	$\pi \rightarrow \pi^*$
	243	37.410	$\pi \rightarrow \pi^*$
	282*	84.120	$\pi \rightarrow \pi^*$
Complexo	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)	Transição observada
[Eu ₃ (TRI)(bipy) ₆ (H ₂ O) ₆]Cl ₆	234	216.128	$\pi \rightarrow \pi^*$
	241	178.566	$\pi \rightarrow \pi^*$
	280*	269.184	$\pi \rightarrow \pi^*$

*máximo de absorção observado.

Na Figura 18 estão apresentados os espectros dos ligantes TRI, phen e o complexo [Eu₃(TRI)(phen)₆(H₂O)₆]Cl₆ sobrepostos. O espectro do complexo mostra duas bandas oriundas dos ligantes TRI (230 nm) e phen (269 nm). A banda em 269 nm apresenta deslocada para regiões mais energéticas quando comparada ao ligante livre. O espectro do complexo não mostra a banda mais intensa do ligante 1,10-fenantrolina, isto deve-se a uma mudança na estrutura eletrônica dos ligantes quando coordenado ao íon central.

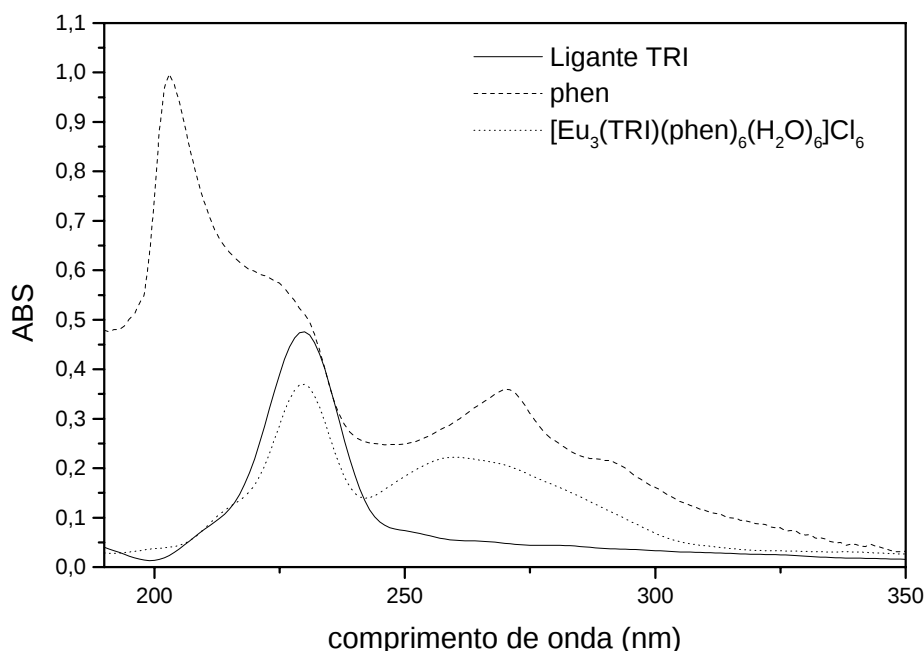


Figura 18 - Espectro do ligante TRI (—), 1,10-fenantrolina (.....) e o complexo [Eu₃(TRI)(phen)₆(H₂O)₆]Cl₆ (-----).

Na Tabela 07, encontram-se descritos os dados referentes aos comprimentos de onda com os valores do coeficiente de extinção molar (ϵ) e as transições observadas.

Tabela 07 – Dados referentes aos ligantes e complexo (Figura 18).

Ligantes	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)	Transição observada
TRI	230*	7616	$\pi \rightarrow \pi^*$
	324	401	$n \rightarrow \pi^*$
	415	1318	$\pi \rightarrow \pi^*$
1,10-fenantrolina	203*	658.980	$\pi \rightarrow \pi^*$
	226	372.737	$\pi \rightarrow \pi^*$
	270	238.007	$\pi \rightarrow \pi^*$
	291	142.527	$\pi \rightarrow \pi^*$
Complexo	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)	Transição observada
[Eu ₃ (TRI)(phen) ₆ (H ₂ O) ₆]Cl ₆	230*	236.672	$\pi \rightarrow \pi^*$
	262	141.440	$\pi \rightarrow \pi^*$

*máximo de absorção observado.

Nos complexos com terpiridina (Figura 19) foi possível observar apenas uma mudança na banda oriunda do ligante terpy, em torno de 203 nm, que não aparece no espectro do complexo. Isto deve-se provavelmente a uma alteração na estrutura eletrônica do ligante, quando este apresenta-se coordenado ao íon metálico. Todas as transições observadas no espectro do complexo são oriundas de transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

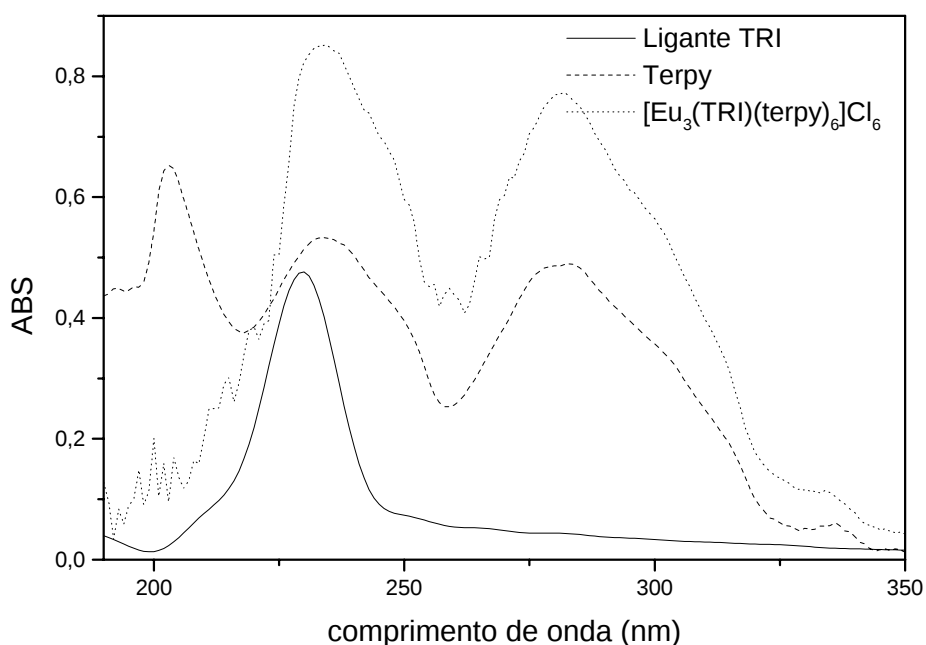


Figura 19 - Espectro do ligante TRI (—), a terpiridina (-----) e o complexo [Eu₃(TRI)(terpy)₆]Cl₆ (.....).

Na Tabela 08 estão descritos dos comprimentos de onda com seus respectivos coeficientes de extinção molar.

Tabela 08 – Dados referentes aos ligantes e complexo (Figura 19).

Ligantes	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)	Transição observada
TRI	230*	7616	$\pi \rightarrow \pi^*$
	324	401	$n \rightarrow \pi^*$
	415	1318	$\pi \rightarrow \pi^*$
2,2':6',2''-terpiridina	203*	28.383	$\pi \rightarrow \pi^*$
	234	23.169	$\pi \rightarrow \pi^*$
	279	21.065	$\pi \rightarrow \pi^*$
	283	21.274	$\pi \rightarrow \pi^*$
	336	2.674	$\pi \rightarrow \pi^*$
Complexo	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)	Transição observada
[Eu ₃ (TRI)(terpy) ₆]Cl ₆	234*	149.315	$\pi \rightarrow \pi^*$
	247	118.614	$\pi \rightarrow \pi^*$
	282	135.666	$\pi \rightarrow \pi^*$
	336	19.491	$\pi \rightarrow \pi^*$

*máximo de absorção observado.

9.3 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 (Figura 20) são mostradas na Tabela 09. Os espectros do ligante TRI e respectivo complexo [Eu₃(TRI)(bipy)₆(H₂O)₆]Cl₆, tiveram as bandas de absorção no infravermelho deslocadas para menores frequências inferindo que neste caso houve coordenação dos ligantes ao íon lantanídeo. O espectro do complexo também mostra a presença de água coordenada em torno de 3400 cm⁻¹, corroborando com a fórmula molecular proposta.

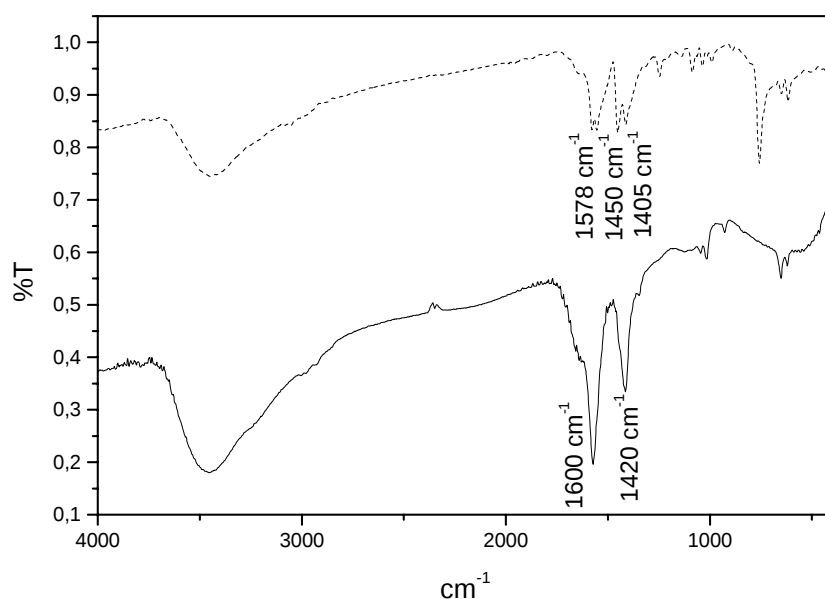


Figura 20 - Espectro na região do infravermelho do ligante TRI (—) e o complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ (-----).

Os espectros, na região do infravermelho, para os complexos de Tb^{3+} e Gd^{3+} mostraram-se semelhantes aos de Eu^{3+} , portanto encontram-se dispostos no Anexo 03.

Tabela 09 – Principais bandas de absorção no IV dos ligantes e complexos.

Ligantes / Complexos	$\nu \text{ C=O}$	$\nu \text{ C=N}$	$\nu \text{ OH}$	$\nu \text{ C=C}$
TRI	1600 cm^{-1}	1420 cm^{-1}	3460 cm^{-1}	-
1,10-fenantrolina monohidratada	-	1420 cm^{-1}	3380 cm^{-1}	1540 cm^{-1}
2,2'-bipiridina	-	1420 cm^{-1}	3380 cm^{-1}	1540 cm^{-1}
2,2':6',2''-Terpiridina	-	1420 cm^{-1}	-	1541 cm^{-1}
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$	1542 cm^{-1}	1420 cm^{-1}	3400 cm^{-1}	1501 cm^{-1}
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	1578 cm^{-1}	1405 cm^{-1}	3400 cm^{-1}	1450 cm^{-1}
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	1560 cm^{-1}	1415 cm^{-1}	3340 cm^{-1}	1510 cm^{-1}
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$	1560 cm^{-1}	1410 cm^{-1}	3435 cm^{-1}	1460 cm^{-1}

Analisando os dados apresentados, tornou-se possível inferir uma coordenação por parte do ligante TRI; onde o estiramento C=O encontra-se deslocado para menores frequências, devido a formação do enolato estabilizado pelo sítio de coordenação. Nos complexos que apresentam ligantes heterobi(tri)aris, encontram-se deslocadas para menores frequências, as bandas características do grupo C-N , indicando uma coordenação desses, aos íons lantanídeos. Na região de $3400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$, verificou-se uma banda intensa, referente ao estiramento OH , porém não foi possível afirmar o caráter da água presente (coordenação ou hidratação) tendo em vista que os complexos

apresentaram-se higroscópicos. Sugere-se para confirmação do caráter dessas águas a análise termogravimétrica.

9.4 Espectroscopia de Excitação

Complexos contendo Eu^{3+}

Os espectros de excitação foram obtidos com as amostras em soluções etanólicas (10^{-5}mol/L – 298K. Os espectros dos complexos de európio foram realizados com emissão fixa em 620 nm (transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) e janela espectroscópica de 200 a 500 nm. Através dessa aquisição, tornou-se possível estimar em quais comprimentos de onda, tem-se a maior taxa de população para a referida transição. Os dados de excitação do complexo precursor (sem ligantes heterobi(tri)aris), foi obtido apenas em estado sólido a 77K, tendo em vista que a cada íon encontram-se coordenadas 6 moléculas de água, as quais suprimem a luminescência a temperatura ambiente.

Na Figura 21, encontra-se o espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$, cujo máximo de excitação foi determinado em torno de 356 nm. Através do espectro não foi possível detectar a excitação seletiva do íon európio ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_{1,2,3}$), apenas a presença de uma banda larga associada ao ligante TRI.

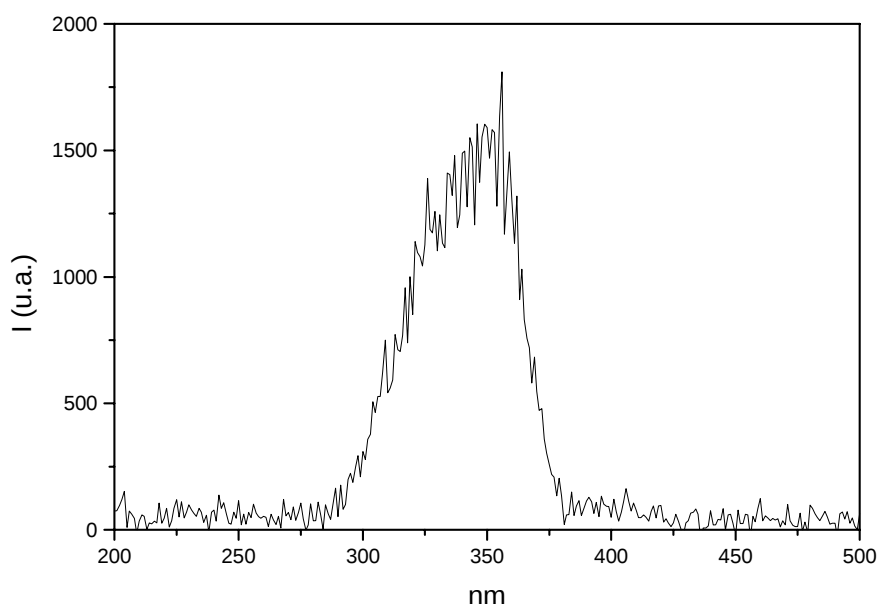


Figura 21 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.

A Figura 22 mostra o espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ em solução etanólica a 298K. A partir do mesmo foi

possível determinar o máximo de excitação em 290 nm, o qual foi utilizado para a obtenção do espectro de emissão. As demais bandas ficaram em torno de 242 e 332 nm.

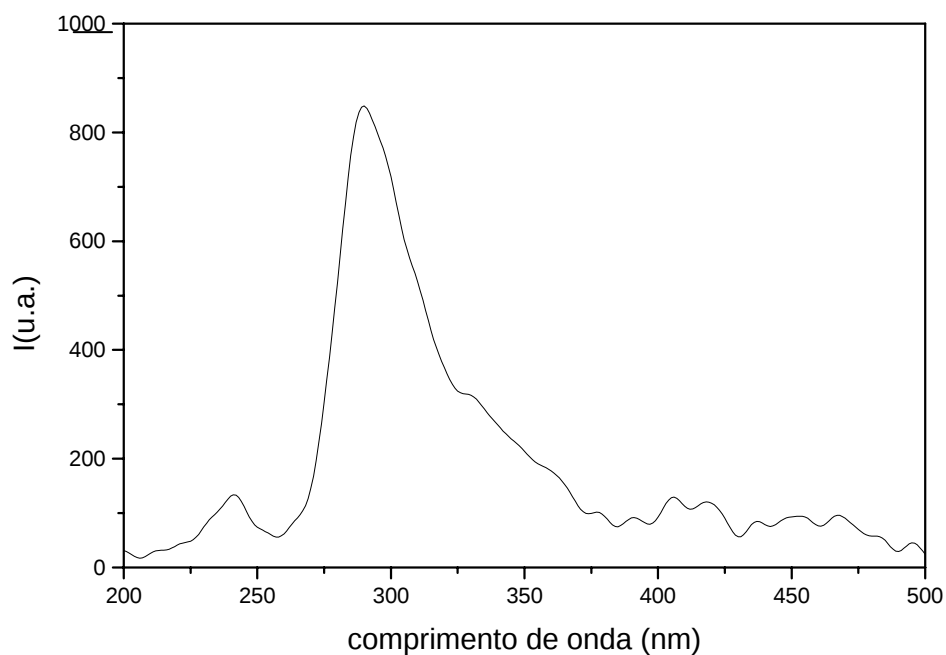


Figura 22 - Espectro de excitação do complexo $[Eu_3(TRI)(bipy)_6(H_2O)_6]Cl_6$.

A Figura 23 mostra o espectro de excitação do complexo $[Eu_3(TRI)(phen)_6(H_2O)_6]Cl_6$, o qual apresenta o máximo em 290 nm. As demais bandas de excitação ficaram em 238, 255, 324 e 343 nm.

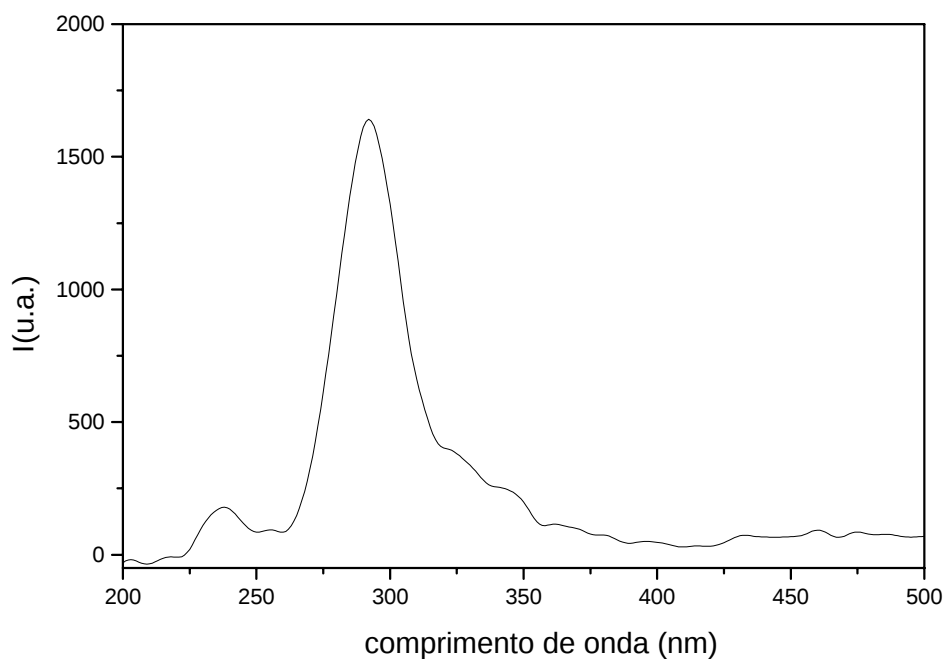


Figura 23 - Espectro de excitação do complexo $[Eu_3(TRI)(phen)_6(H_2O)_6]Cl_6$.

Na Figura 24, verificou-se o espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$, cujas bandas estão em 241, 288 e 331 nm, sendo esta última o seu máximo observado.

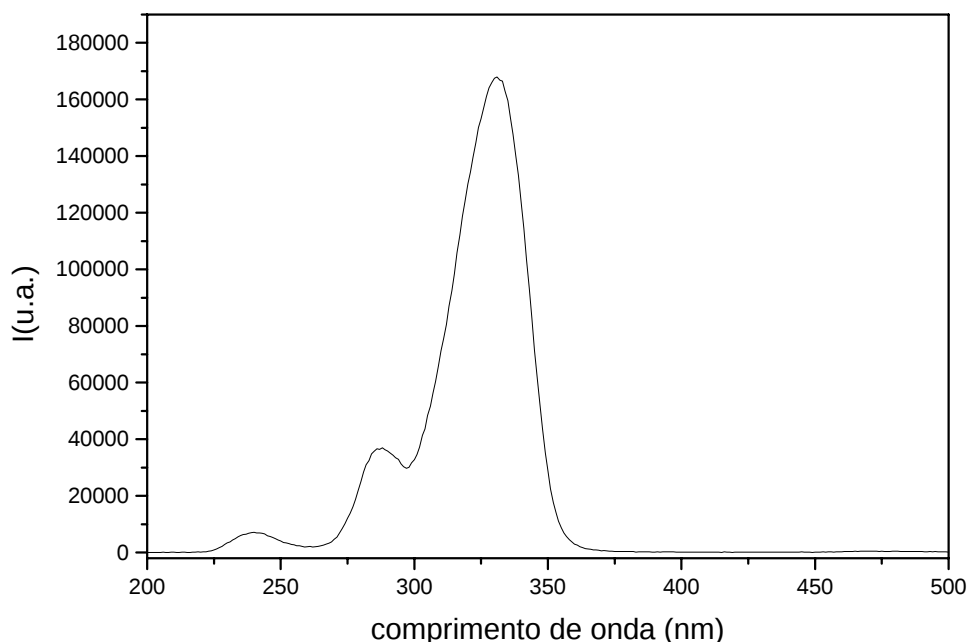


Figura 24 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

Na Tabela 10, estão resumidos os valores máximos de excitação com os respectivos complexos.

Tabela 10 – Complexos de európio com seus máximos de excitação observados.

Complexos	Máximo de excitação (nm)
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$	356
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	290
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	290
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$	331

Complexos contendo Tb^{3+}

Os espectros de excitação foram obtidos com as amostras em estado sólido (77K) e em soluções etanólicas (298K), com concentrações de 10^{-3}mol/L . Os espectros dos complexos de térbio foram realizados com emissão fixa em 540 nm (transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) e janela espectroscópica de 200 a 400 nm.

O espectro de excitação do complexo precursor (sem ligantes heterobi(tri)aris) foi obtido apenas em estado sólido a 77K, devido a ausência de sinal na obtenção do mesmo à temperatura ambiente. A Figura 25 mostra o espectro do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$. A partir dos dados, observa-se uma banda larga em torno de 353

nm e similaridade comparável ao complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$; isto sugere que a mesma espécie excitada (Ligante TRI) promove a maior população dos estados emissores dos íons.

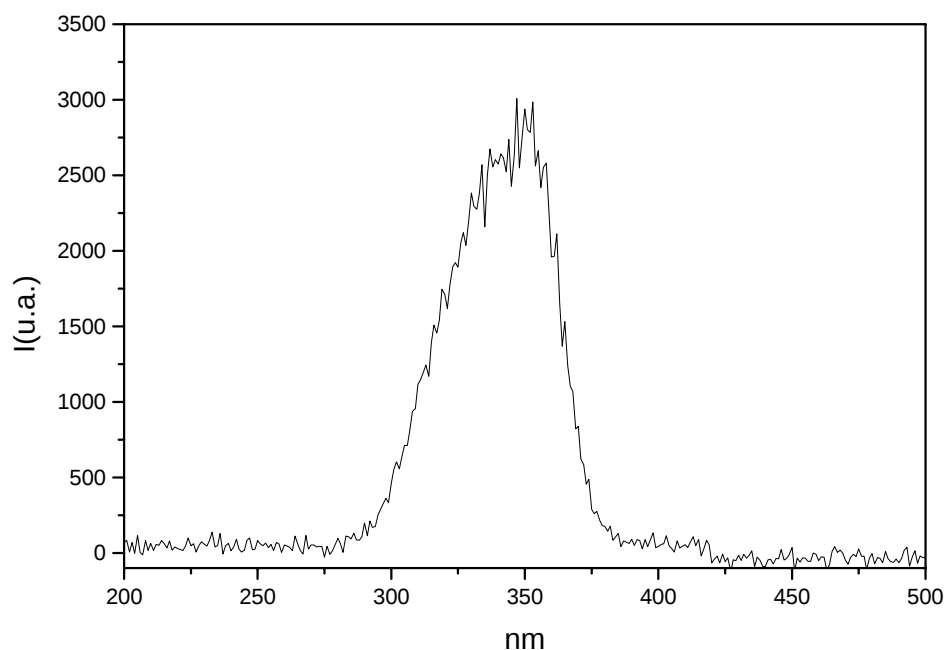


Figura 25 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.

Na Figura 26 estão dispostos os espectros de excitação do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ em solução etanólica (298K) e estado sólido (77K).

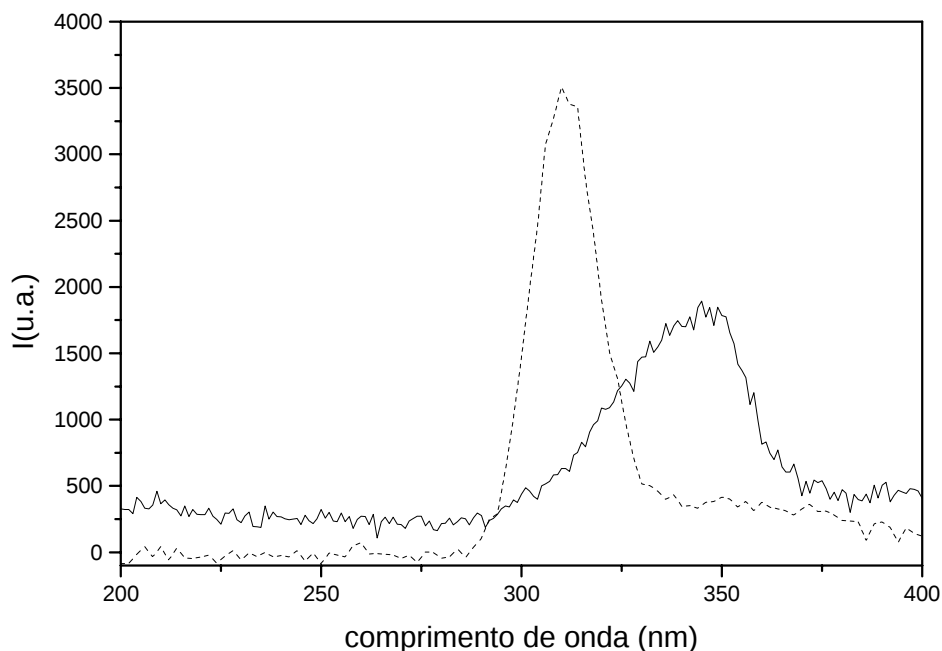


Figura 26 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ em estado sólido (—) e em solução (----).

Os espectros mostram máximos de excitação em 310 e 344 nm, para solução e estado sólido, respectivamente. A partir desses dados é possível atribuir tal mudança a uma provável substituição das moléculas de água por moléculas do solvente, nesse caso etanol. Isso deverá ser comprovado fazendo o estudo desse mesmo complexo variando-se o solvente empregado, desde que esse não se coordene ao íon metálico.

Na Figura 27 estão dispostos os espectros de excitação do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ em solução e estado sólido, os quais apresentam diferenças espectrais, com máximos em 308 e 354 nm, respectivamente.

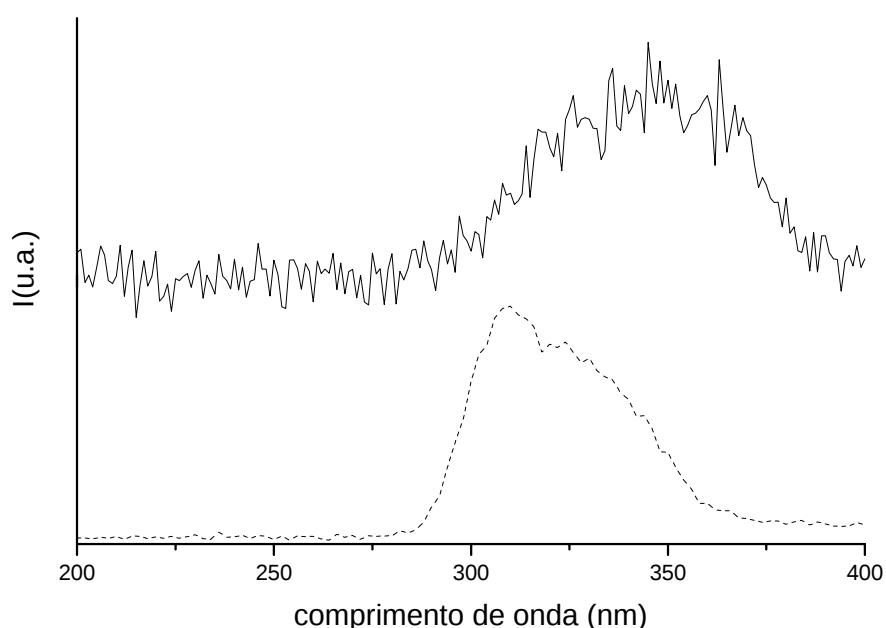


Figura 27 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ em estado sólido (—) e em solução (----).

A Figura 28 mostra o espectro do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$ em solução e estado sólido. Para ambos os casos, os máximos observados foram os mesmos (333 nm), sugerindo uma ausência de interferência do solvente para este caso.

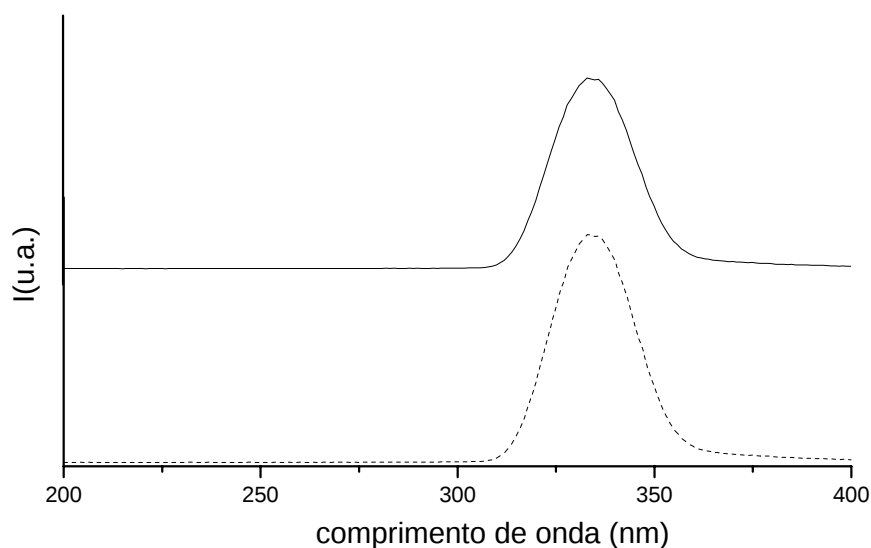


Figura 28 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$ em estado sólido (—) e em solução (----).

Na Tabela 11 estão descritos os complexos de térbio com seus respectivos máximos de excitação.

Tabela 11 – Complexos de európio com seus máximos de excitação observados.

Complexos	Máximo de excitação (nm)	
	Solução 289 K	Estado sólido 77 K
$[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$	-	353
$[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	310	344
$[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	308	354
$[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$	333	333

9.5 Espectroscopia de Emissão

Os espectros de emissão dos complexos contendo íons lantanídeos são caracterizados por linhas finas, devido a fraca interação com o ambiente químico (campo ligante) e ao efeito blindagem dos orbitais 4f, pelas camadas preenchidas mais externas $5s^2$ e $5p^6$. Avaliando-se os espectros dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , os quais

emitem na região do vermelho e verde respectivamente, foram observadas transições características de cada íon.

O európio trivalente apresenta transições do nível excitado 5D_0 , que é um estado degenerado, para níveis 7F_J , onde $J = 0, 1, 2, 3$ e 4. Para o térbio trivalente, as transições são do nível 5D_4 para níveis 7F_J , onde $J = 6, 5, 4$ e 3.

Os espectros de emissão serão agrupados por íon, sendo apresentados os complexos de európio e térbio, de ambas as séries estudadas.

Espectroscopia de emissão do íon európio

Os espectros de emissão foram obtidos em solução etanólica (10^{-5} mol/L) para todos os complexos e estado sólido para as amostras com fenantrolina e terpiridina. Todas as amostras tiveram o mesmo alinhamento com fendas de 0.5 mm no monocromador de excitação e emissão.

O espectro de emissão do complexo $[Eu_3(TRI)(H_2O)_{18}]Cl_6$ está disposto na Figura 29. A partir dos dados observados, tornou-se possível atribuir um ambiente de alta simetria ao íon central, devido a ausência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Ainda sobre a análise do mesmo espectro, concluiu-se, também, que o mecanismo dipolo magnético é favorecido, tendo em vista que a transição ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) encontra-se menos intensa que a ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$).

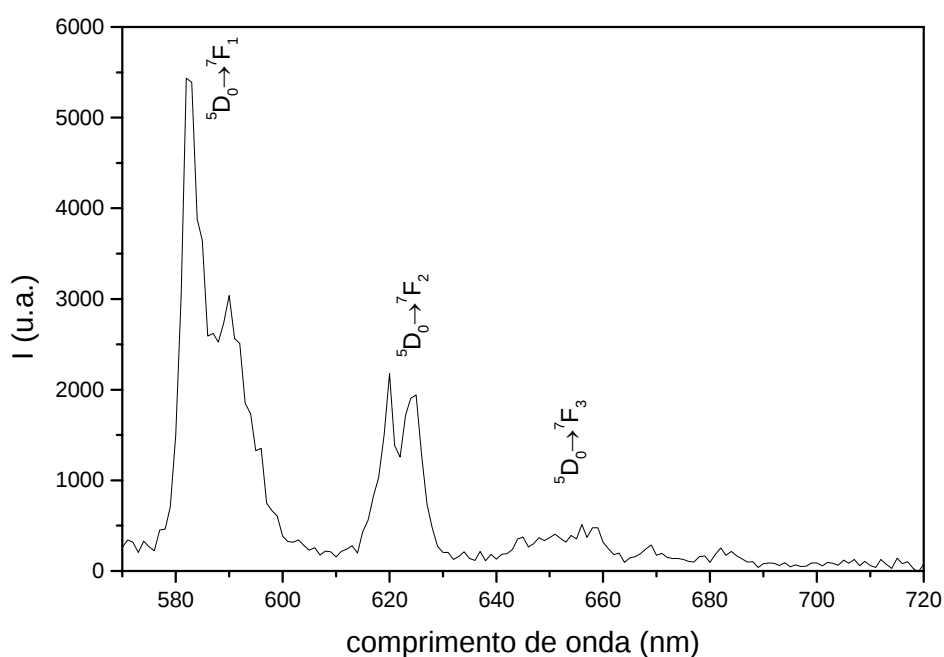


Figura 29 - Espectro de emissão do complexo $[Eu_3(TRI)(H_2O)_{18}]Cl_6$ a 77K.

A Figura 30 mostra o espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ em solução etanólica. Os sinais no espectro apresentam-se alargados devido ao efeito solvente⁵⁶. O complexo apresenta todas as transições características do íon Eu^{3+} . No espectro de emissão, a presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica que o complexo tem baixa simetria (grupo pontual tipo C_n , C_{nv} ou C_s)^{57,58}.

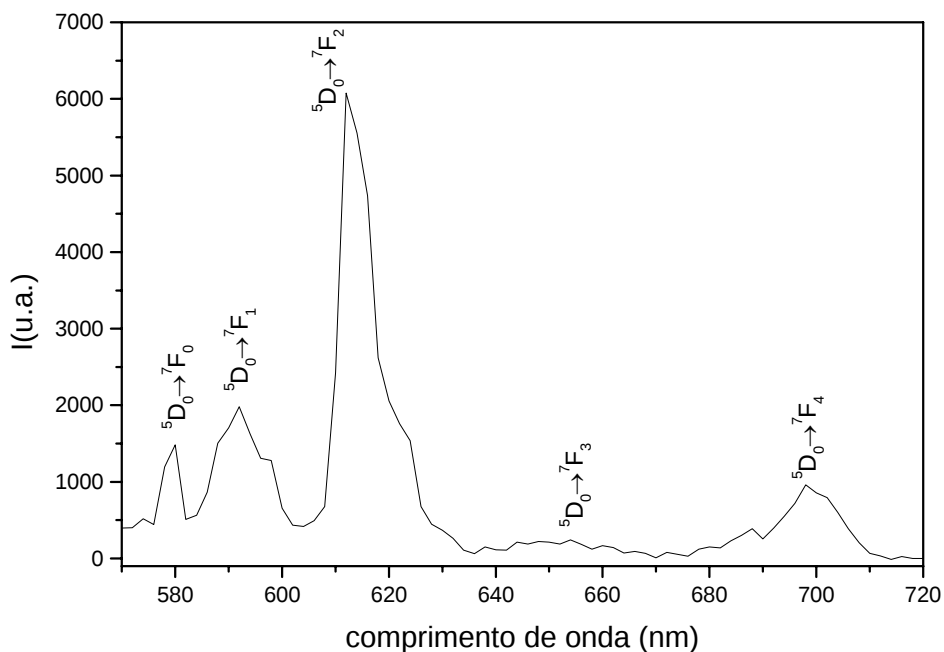


Figura 30 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

No espectro de emissão, do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ (Figura 31), em solução etanólica e estado sólido. Os espectros de emissão apresentam as transições do primeiro estado excitado ($^5\text{D}_0$) para o estado fundamental ($^7\text{F}_{0-4}$), típicas do íon Eu^{3+} .⁵⁹ A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica um ambiente de baixa simetria, assim como, a detecção desse sinal no espectro com uma largura de 0,2 nm à meia altura (espectro no estado sólido), indica que não há presença de isômeros conformacionalmente

⁵⁶ F. Wang, X. Fan, M. Wang, X. Zhang; J. Luminescence, 114 (2005) 281–287.

⁵⁷ P. Porcher, P. E. Caro, Étude En Phase Solide Du Chelate de Dipivaloymethane Di Europium, Semin. Chim. Etat Solide, 1972, 5, 141.

⁵⁸ G. F. de Sá, O. L. Malta, C. M. Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr, Coord. Chem. Rev., 2000, 196, 165.

⁵⁹ J. H. Forsberg, Coord. Chem. Rev., 1973, 10, 195.

semelhantes⁶⁰. O espectro do complexo em estado sólido mostra 2J+1 estados, corroborando com a ausência de isômeros. Observa-se um alargamento de sinais no espectro do complexo em solução, quando comparado com o estado sólido, o que evidência o efeito solvente sobre o complexo.

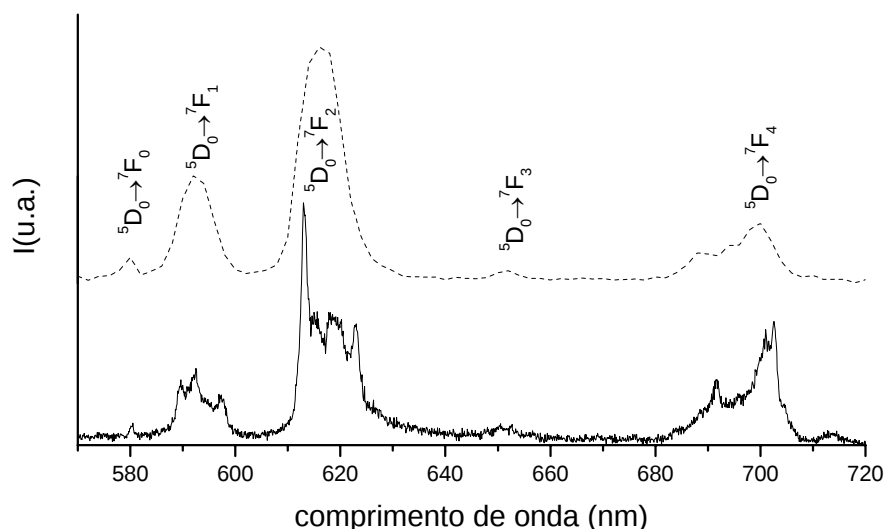


Figura 31 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ em solução (----) e estado sólido (—).

A Figura 32 mostra o espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$, em solução e estado sólido. Segundo análise dos dados, é possível observar a presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ que indica um ambiente de baixa simetria e ausência de isômeros, pois a transição apresenta apenas uma linha (2J+1) e largura a meia altura é de 0,3 nm^{61,62,63}. Também é possível observar a presença de todas as transições referentes ao íon európio $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,3,4}$. O efeito solvente é evidenciado também neste complexo.

⁶⁰ J. -C. G. Bünzli, G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, Elsevier: Amsterdam, 1989.

⁶¹ M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. S. Teotônio, O. L. Malta, *Sol. State Chem.*, 171 (2003), 189-194.

⁶² C. Galaup, M.-C. Carrié, P. Tisnès, C. Picard, *Eur. J. Org. Chem.*, 2165-2175 (2001).

⁶³ G. Blasse, G. J. Dirksen, D. Van Der Voort, N. Sabbatini, S. Perathoner, J.-M. Ienh, B. Alpha, *Chem. Phys. Lett.*, 146 (1988), 3-4.

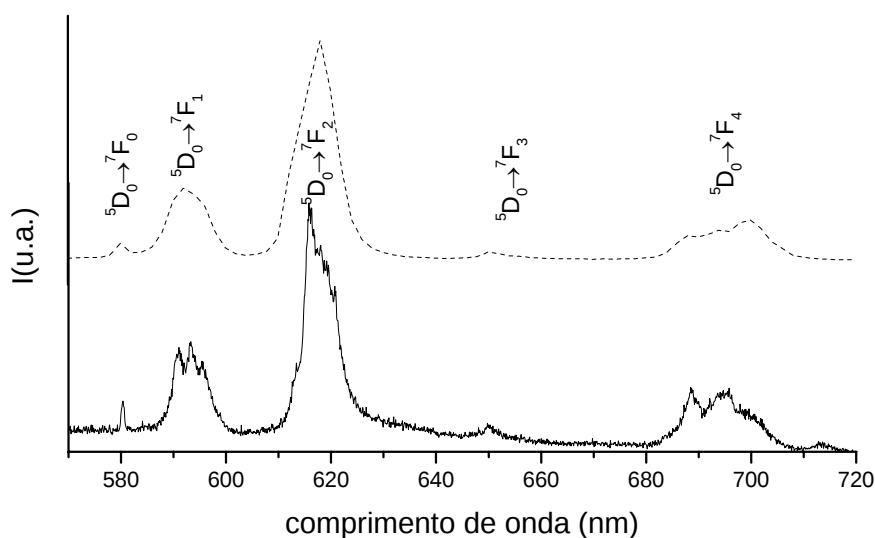


Figura 32 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$ em solução (----) e estado sólido.

Espectroscopia de emissão do íon térbio

Os espectros de emissão foram obtidos em solução etanólica (10^{-3} mol/L) para os complexos de térbio, os quais não apresentaram emissão com concentrações menores que 10^{-3} mol/L. Todas as amostras tiveram o mesmo alinhamento com fendas de 0.5 mm no monocromador de excitação e emissão.

Todos os complexos apresentaram uma banda em torno de 450 e 475nm referente a emissão do ligante, sugerindo que o processo de transferência de energia não ocorre de forma eficiente. Os complexos apresentaram transições entre níveis $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, onde $J = 6, 5, 4, 3$, referentes ao íon térbio.

O complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$ apresentou luminescência apenas a temperatura de 77K e em estado sólido (Figura 33). A partir de dados espectrais é possível verificar a presença das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, as demais se encontram sobrepostas devido à emissão do ligante e relação sinal x ruído.

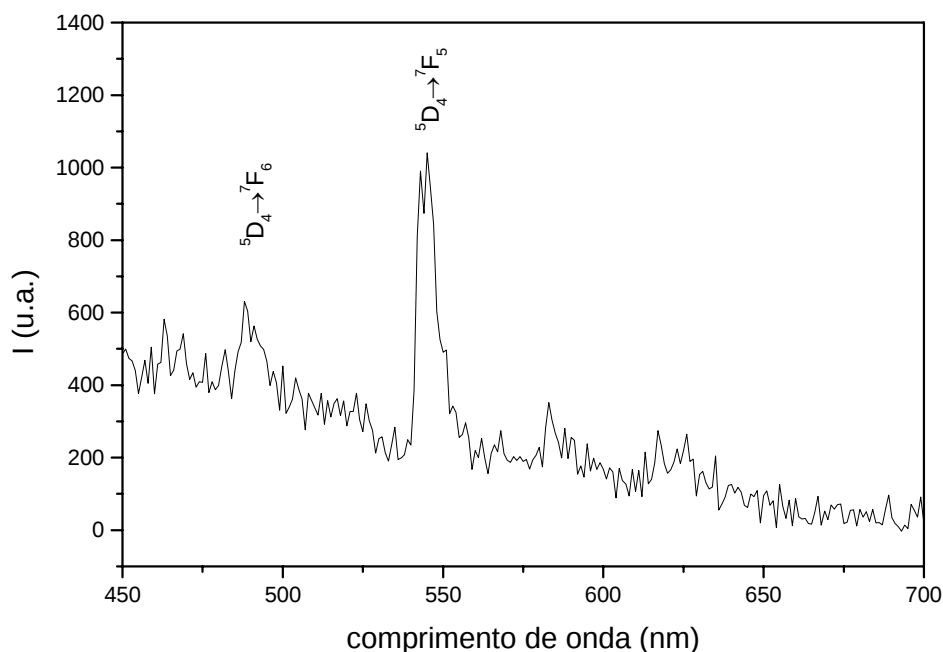


Figura 33 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$ a 77K.

A Figura 34 mostra o espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$, onde verificamos a presença de todas as transições referentes ao íon Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3}$). Na região de 450 e 475 nm é possível verificar a presença de uma banda larga referente a emissão do ligante (ampliação do espectro); isto devido, a uma transferência de energia ineficiente.

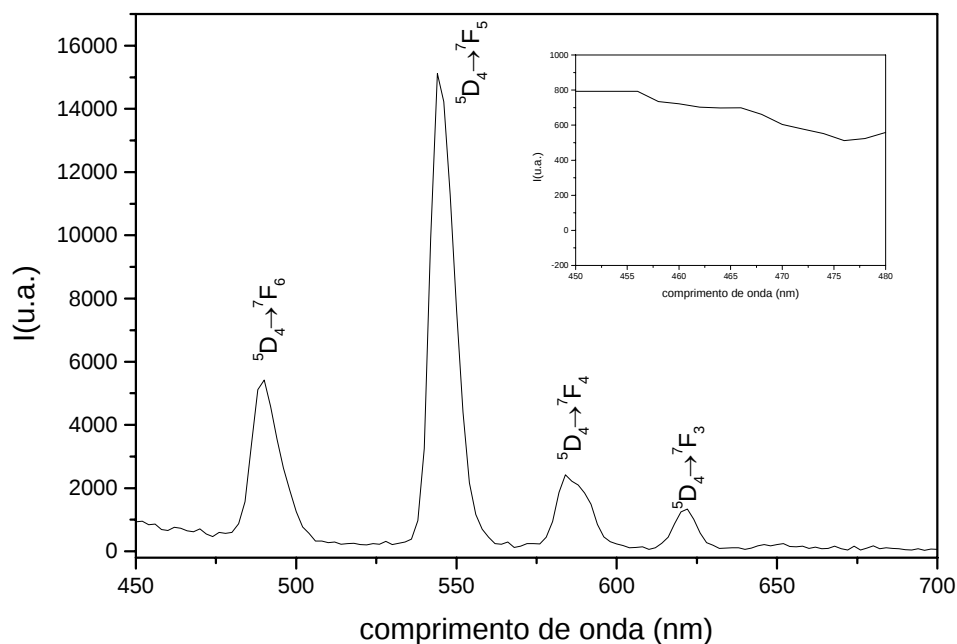


Figura 34 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

O espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ é mostrado na Figura 35. Esse apresenta todas as transições características do íon, além de uma banda larga entre 450-475 nm, referente à emissão do ligante (ver região ampliada).

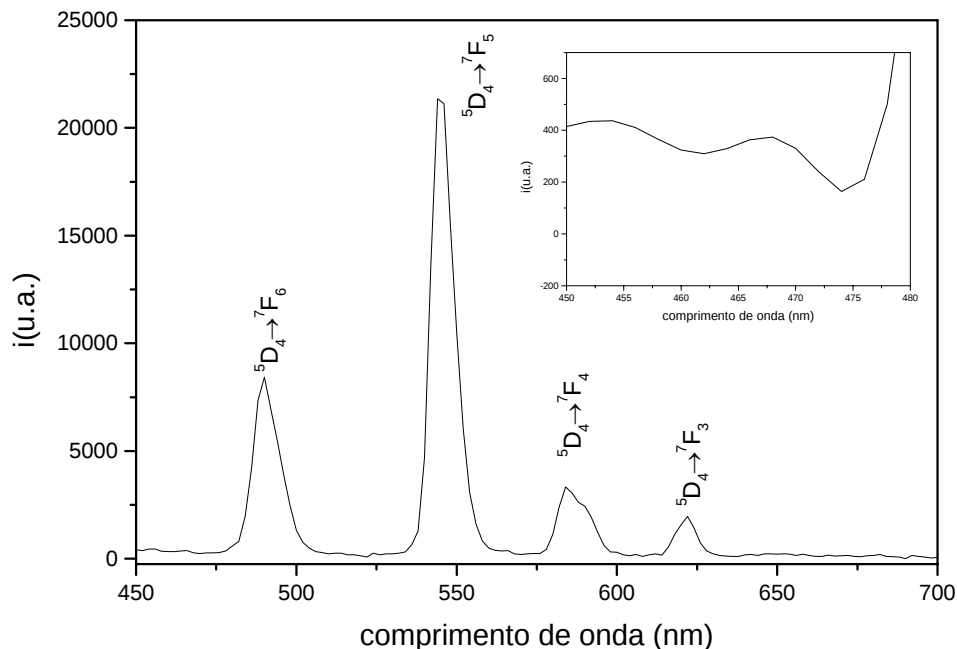


Figura 35 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

A Figura 36 mostra o espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$. Esse complexo apresentou maior intensidade de emissão quando comparados aos demais.

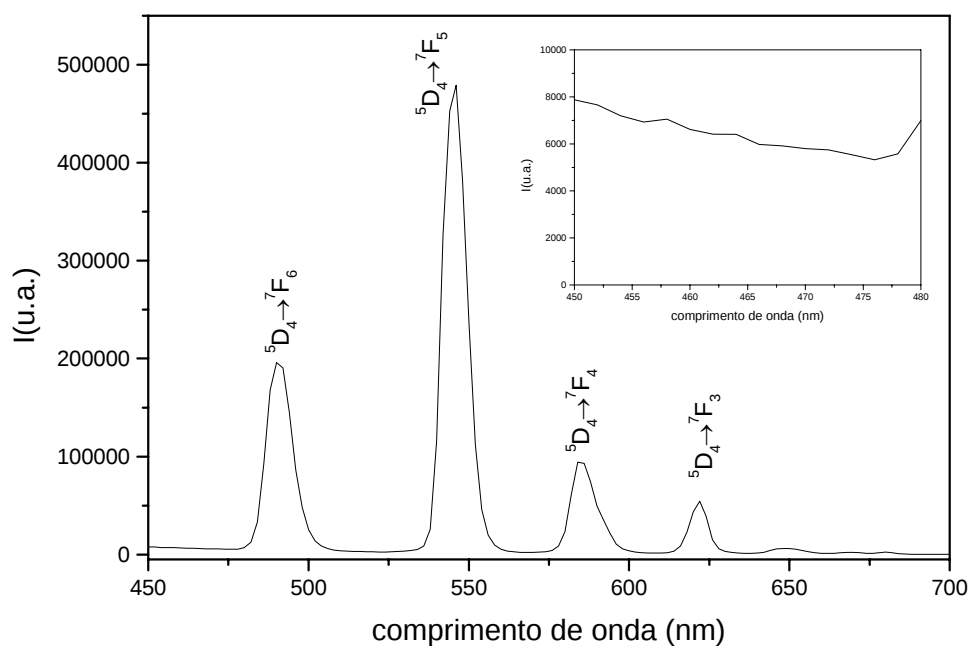


Figura 36 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

Fosforescência dos complexos de Gadolínio

Os complexos de gadolínio são usados para estimar os níveis tripleto dos ligantes, devido, ao alto caráter energético do seu primeiro estado excitado; ou seja, sob radiação ultravioleta o Gd^{3+} não apresenta emissão.

As medidas de fosforescência dos complexos no estado sólido, contendo íons gadolínio (Figuras 37, 38, 39 e 40), foram obtidas à baixa temperatura (77K – N_2 líquido). Os estados determinados são atribuídos a tripletos, devido ao acoplamento spin-órbita do íon Ln^{3+} e a medida ter sido feita a baixa temperatura (baixa população térmica). O valor do estado tripleto foi calculado a partir do baricentro da banda espectral. O diagrama de energia dos complexos de Gd^{3+} , e íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , mostra a correlação entre estados associados aos ligantes e níveis ressonantes dos respectivos íons; o que justifica, para o presente trabalho, o fato dos complexos com o ligante TRI apresentarem baixa luminescência (Figura 41).

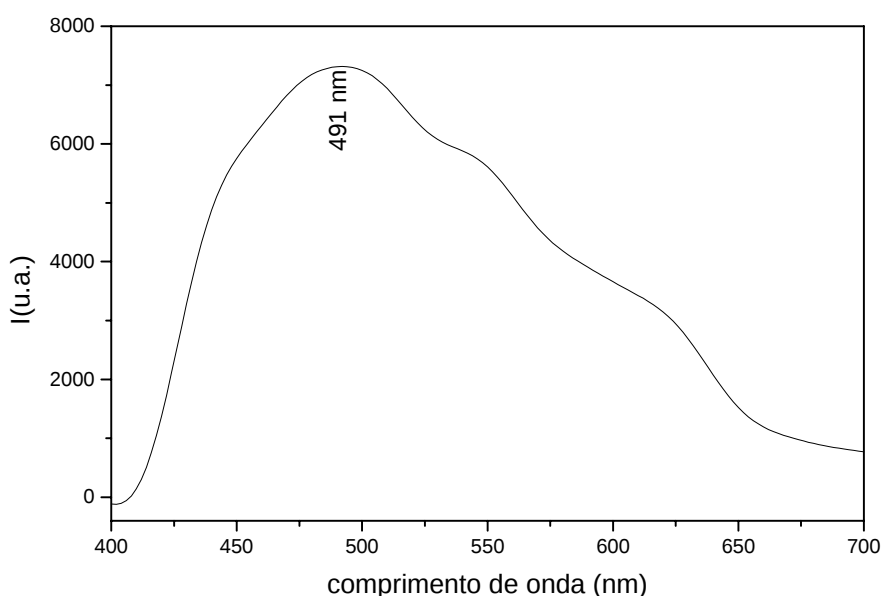


Figura 37 – Fosforescência do complexo $[Gd_3(TRI)(H_2O)_{18}]Cl_6$.

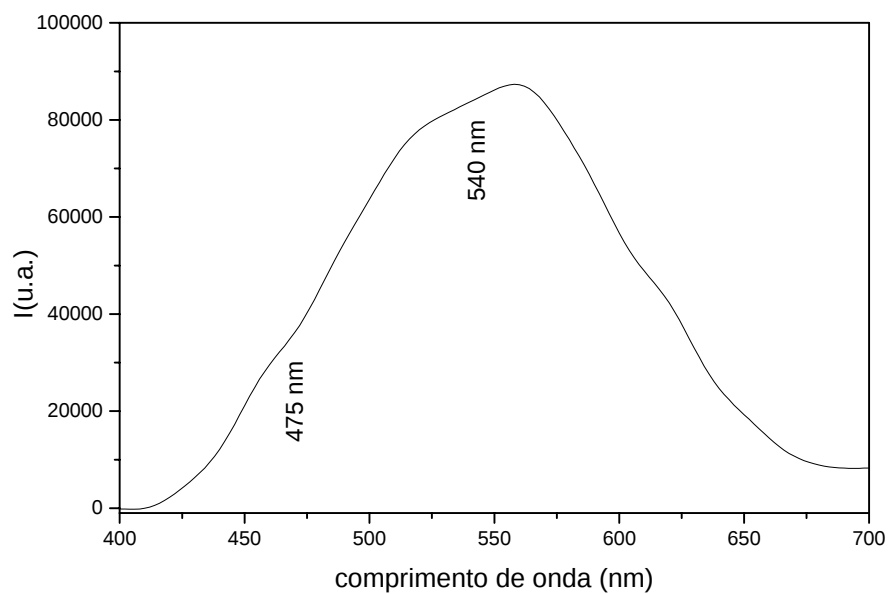


Figura 38 – Fosforescência do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

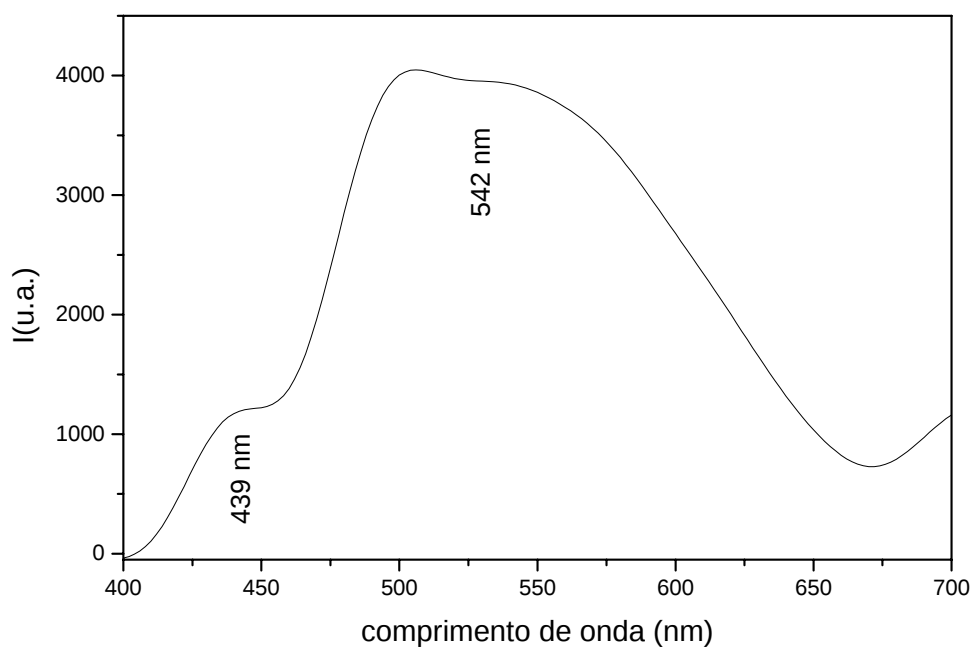


Figura 39 – Fosforescência do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

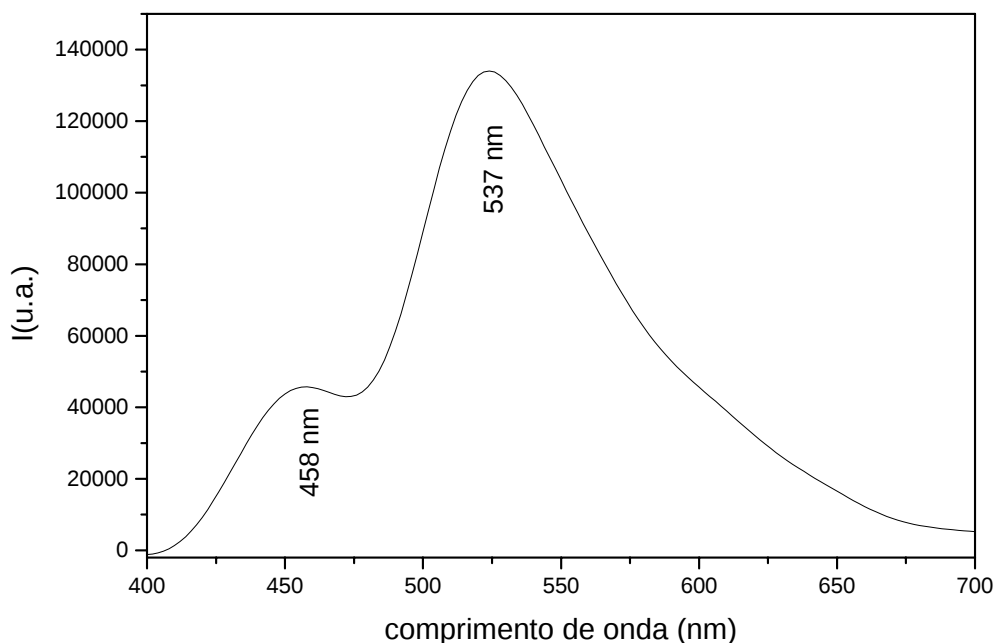


Figura 40 – Fosforescência do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

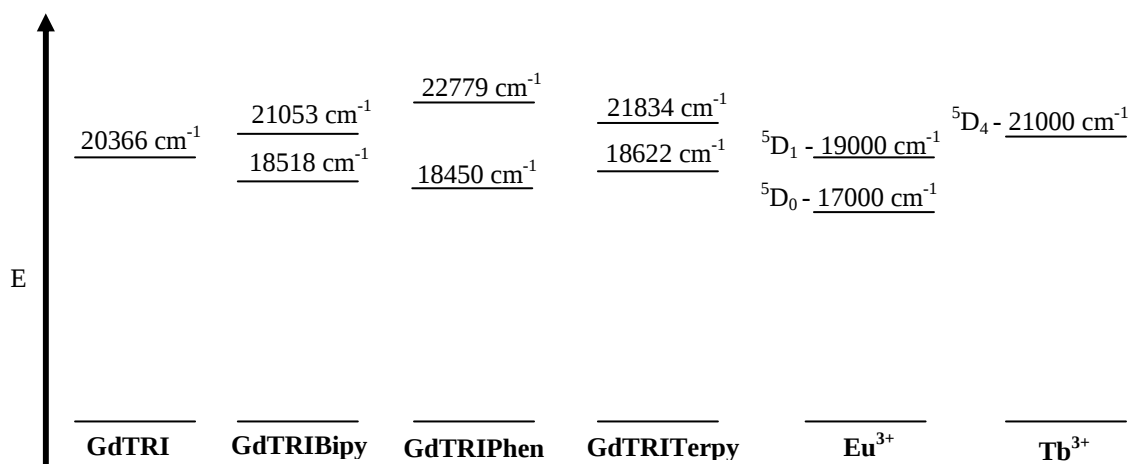


Figura 41 – Níveis de energia dos complexos e dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

O diagrama, sugerido pela Figura 41, mostra uma boa correlação energética entre o íon Eu^{3+} e os estados tripletos dos complexos GdTRIBipy, GdTRIPhen e GdTRITerpy; dessa forma, sugere-se que a transferência de energia se dá entre $\text{T}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$. No caso do íon Tb^{3+} , o mecanismo de retrotransferência é favorecido devido aos estados tripletos apresentarem-se energeticamente abaixo do ${}^5\text{D}_4$, o que será comprovado segundo obtenção dos tempos de vida e equações de taxa. Este último, acarreta numa baixa luminescência e surgimento de uma banda larga observada no espectro de emissão (fosforescência do ligante).

Os complexos trinucleares precursores (sem os ligantes heterocíclicos), além do canal supressor, que seriam os modos vibracionais das moléculas de água ($18\text{H}_2\text{O}$), o nível tripleto associado ao complexo, não se encontra em boa concordância com os estados dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} ; explicando assim, a baixa luminescência.

9.6 Parâmetros de Intensidades Fenomenológicos Ω_2 , Ω_4 e $R02$

A partir dos espectros de emissão ($T = 298\text{ K}$) foram determinados os parâmetros de intensidades e $R02$ dos complexos com Eu^{3+} . Os valores do parâmetro $R02$ para os complexos de $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ e $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$ foram maiores, indicando que a mistura dos J 's é mais eficiente nesses compostos que nos demais com o ligante 1,10-fenantrolina (Tabela 12).

Tabela 12 - Parâmetros de intensidades e $R02$ das transições intraconfiguracionais nos complexos de európio.

Complexo	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$R02$
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	4,20	2,4	0.14
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	3,08	7,1	0.051
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$	3,84	6,0	0.092

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 12, o complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$, possui maior valor do parâmetro $R02$ (maior mistura dos J 's) entre os níveis $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_2$. A força do campo ligante apresenta uma relação linear com a mistura dos J 's⁶⁴; logo, pode-se sugerir que o campo ligante é mais forte neste complexo que os demais da sua série.

Os valores dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 , os quais descrevem a intensidade de emissão em termos das áreas sob as curvas, foram obtidos a partir das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ respectivamente⁶⁵.

Os valores obtidos de Ω_2 , que descrevem o comportamento hipersensível da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, foram maiores para os complexos de EuTRibipy e EuTRIterpy ; dessa forma, observou-se um fator de covalência maior nesses complexos, quando comparados ao complexo EuTRIPhen . Foi observado um comportamento inverso para o

⁶⁴ O. L. Malta, E. Antie-Findacev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang, M. Taibi, J. Alloys Compd., 228 (1995), 41.

⁶⁵ A. A. S. Araújo, H. F. Brito, O. L. Malta, J. R. Matos, E. E. S. Teotônio, S. Storpirtis, C. M. S. Izumi, J. Inorg. Biochem., 88 (2002), 87-93.

parâmetro Ω_4 , com maior valor no complexo de EuTRIphen, sugerindo assim, uma perturbação do efeito quelato (β -dicetona) por fatores estéricos, à partir da inclusão do ligante heterobiaryl (1,10-fenantrolina)⁶⁶. Os resultados reforçam a importância da contribuição do mecanismo de acomplamento dinâmico para as intensidades 4f-4f⁶⁷.

9.7 Rendimento Quântico (Φ_x)

A partir dos espectros de emissão, excitação e absorção, obteve-se os rendimentos quânticos dos complexos de európio e padrão ($[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$, em solução etanólica (10^{-5}mol/L). O índice de refração das amostras foram obtidos a partir de um refratômetro.

A Tabela 13 mostra os valores de rendimento quântico obtidos dos complexos de európio.

Tabela 13 - Dados de rendimento quântico dos complexos $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$, $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ e $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

Complexo	Φ_x (%)
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	50,0
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	5,6
$[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$	26,0

A partir dos dados da tabela verificamos uma concordância entre os rendimentos quânticos e os parâmetros determinados (R_{02} e Ω_4). No complexo de bipy, que possui maior R_{02} e Ω_2 , e menor Ω_4 encontra-se o maior valor de rendimento, isto sugere que nesse complexo o campo ligante é mais forte.

⁶⁶ A. A. S. Araújo, H. F. Brito, O. L. Malta, J. R. Matos, E. E. S. Teotônio, S. Storpirtis, C. M. S. Izumi, J. Inorg. Biochem., 88 (2002), 87-93.

⁶⁷ O. L. Malta, Luis D. Carlos, Quím. Nova, 26 (2003) 889-895.

CONCLUSÕES

Capítulo IV

10. CONCLUSÕES

Foram sintetizados 1 ligante e 12 complexos inéditos. Aos complexos trinucleares dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , contendo somente o ligante TRI, coordenou-se bipyridina, fenantrolina e terpiridina, otimizando as propriedades luminescentes, segundo substituição das moléculas de água da primeira esfera de coordenação dos mesmos.

A síntese do ligante, 75% de rendimento, e dos complexos ocorreram de forma reprodutível, demonstrando resultados de análise elementar em boa concordância com o valor calculado. Com base nos dados obtidos dos espectros de absorção eletrônica dos complexos TRI estudados, pode-se sugerir a coordenação do íon lantanídeo com os ligantes bipyridina, fenantrolina e terpiridina, a partir de deslocamentos e mudanças nas bandas de absorção. Os complexos de TRI, assim como a substituição das moléculas de água destes, foram indicadas através dos espectros vibracionais na região do Infravermelho, que tiveram bandas características dos ligantes ($\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{N}$) deslocadas para menores frequências, quando comparadas aos complexos.

Foram observadas todas as transições características dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} no espectro de emissão. A ausência de mais de uma espécie luminescente foi evidenciada nos complexos $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ e $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$, evidenciado pelos $2J+1$ estados. Para todos os complexos de európio, inferiu-se baixa simetria (C_n , C_{nv} e C_s), devido a presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. O parâmetro R02 indicou que o complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ apresenta um campo ligante mais forte (maior mistura dos J's), quando comparados aos complexos $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ e $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

Os valores Ω_2 para os complexos EuTRIBipy e EuTRIterpy foram maiores que o complexo EuTRIPhen. Foi observado um comportamento inverso para o parâmetro Ω_4 , com maior valor no complexo de EuTRIPhen, sugerindo assim, uma perturbação do efeito quelato (β -dicetona) por fatores estéricos. Os resultados obtidos dos parâmetros de intensidade reforçam ainda, a importância da contribuição do mecanismo de acomplamento dinâmico.

O sistema $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ teve um rendimento quântico de 50%, mostrando que o processo de transferência de energia, neste complexo, se dá de forma eficiente, quando comparado aos demais complexos.

PERSPECTIVAS

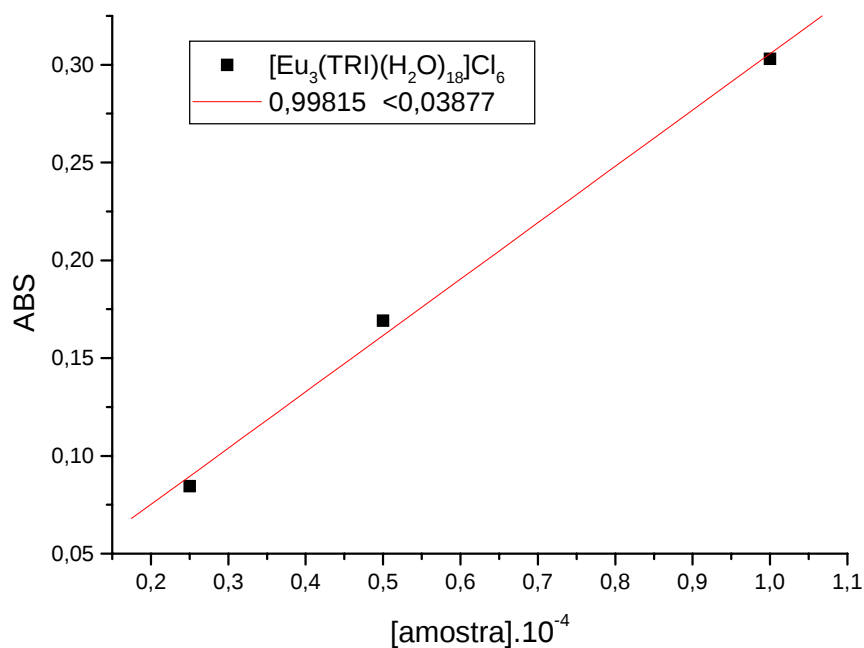
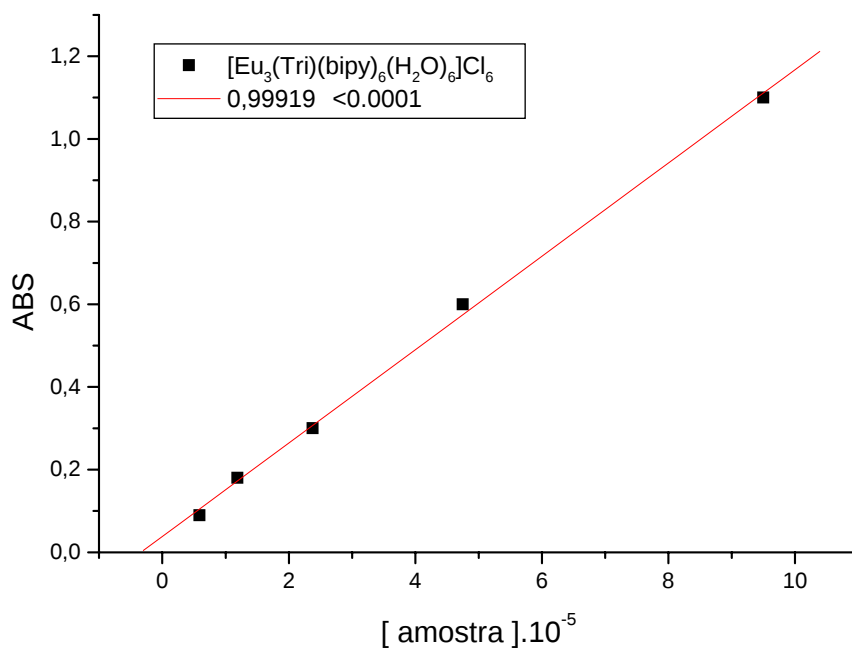
Capítulo V

11. PERSPECTIVAS

1. Realizar análises termogravimétricas, com a finalidade de descrever o caráter das moléculas de água dos complexos; bem como, confirmar as fórmulas mínimas propostas;
2. Determinar os tempos de vida, taxas radiativas, não-radiativas e eficiência quântica dos complexos; visando elucidação dos processos de transferência de energia envolvidos;
3. Preparar cristais dos complexos para determinar a estrutura via DRX (Difratometria de Raio X);
4. Realizar modelagens dos complexos sintetizados;
5. Calcular, teoricamente, os rendimentos quânticos e parâmetros de intensidade para os complexos;
6. Sintetizar outros sistemas trinucleares com novas β -dicetonas;
7. Determinar todos os parâmetros espectroscópicos para os novos sistemas;

ANEXO 01

Gráficos de Linearidade das Amostras

Complexos com íon európio (III)**Figura 42** – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.**Figura 43** – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{Bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

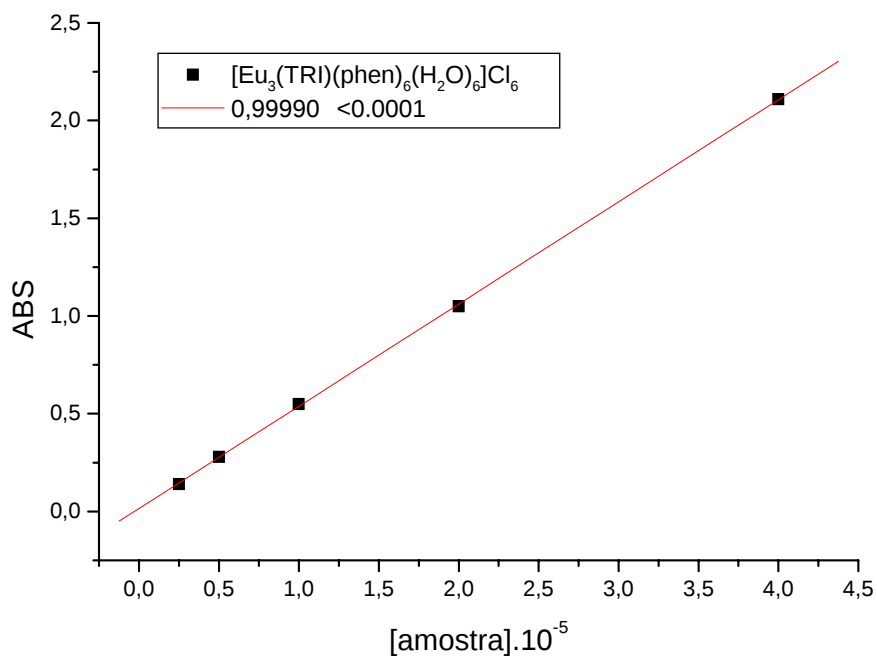


Figura 44 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

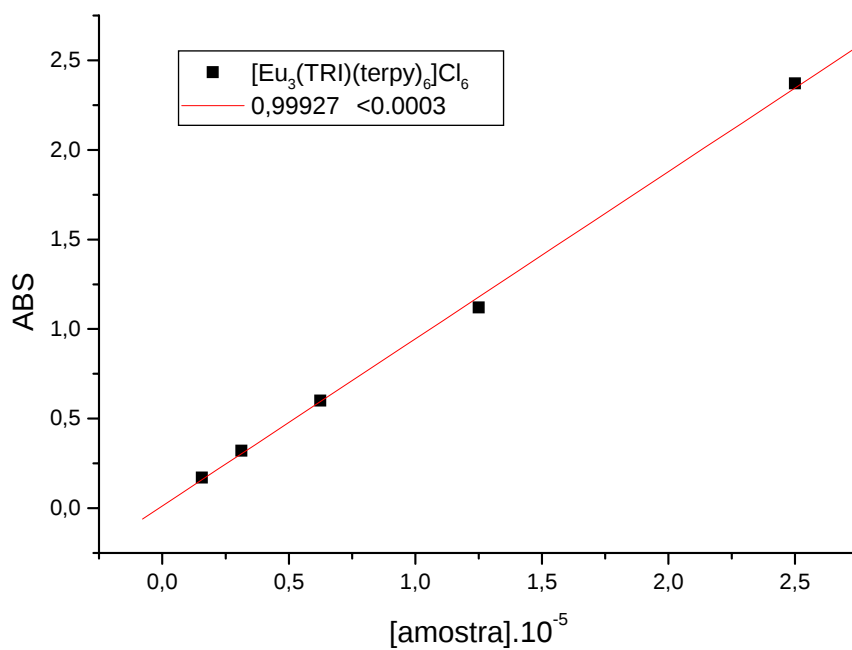
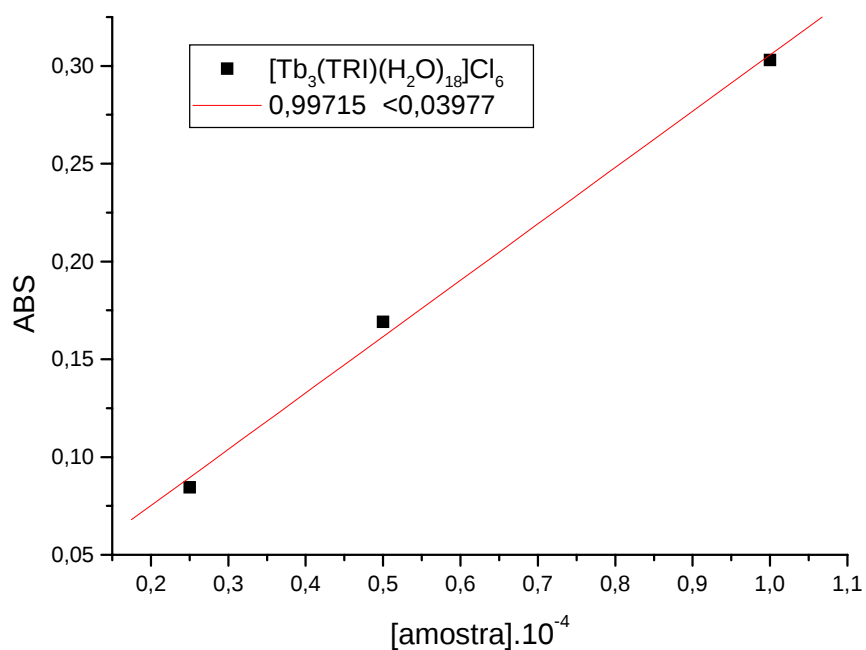
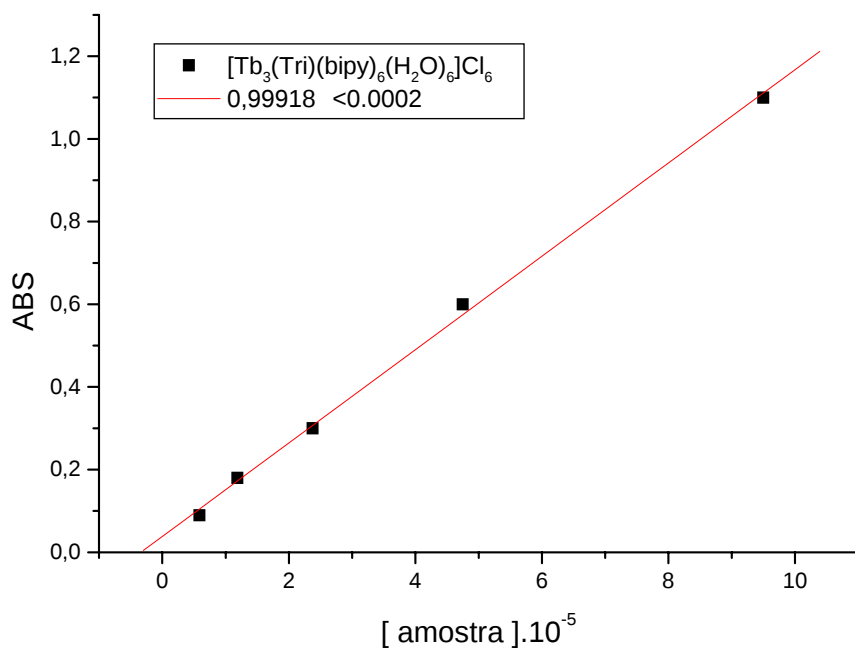


Figura 45 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

Complexos com íon térbio (III)**Figura 46** – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.**Figura 47** – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

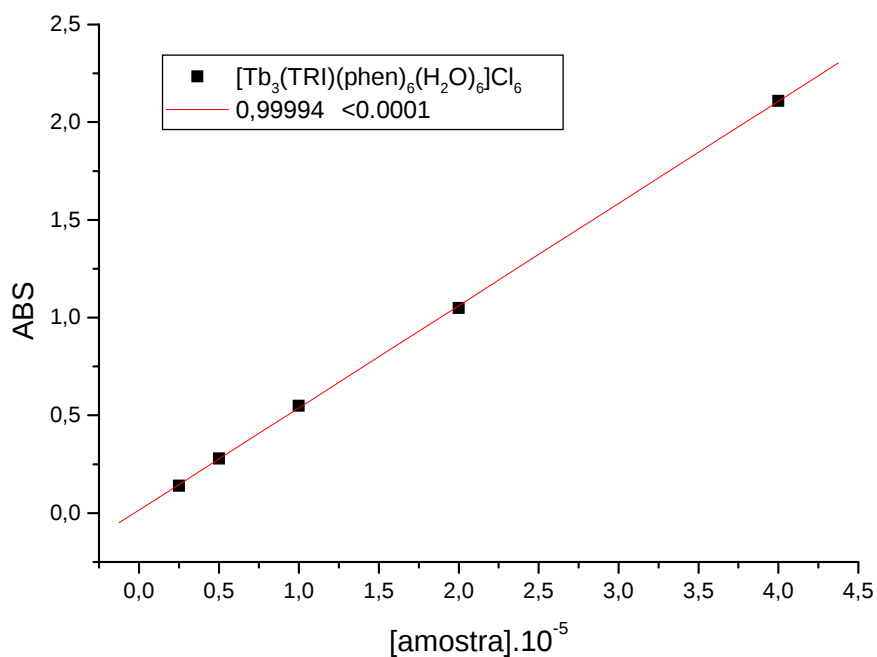


Figura 48 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

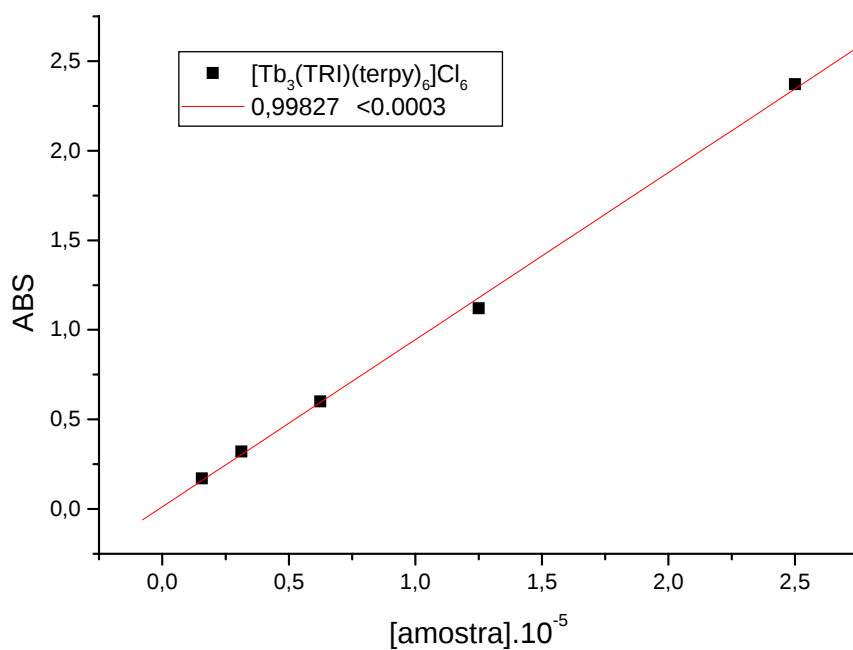
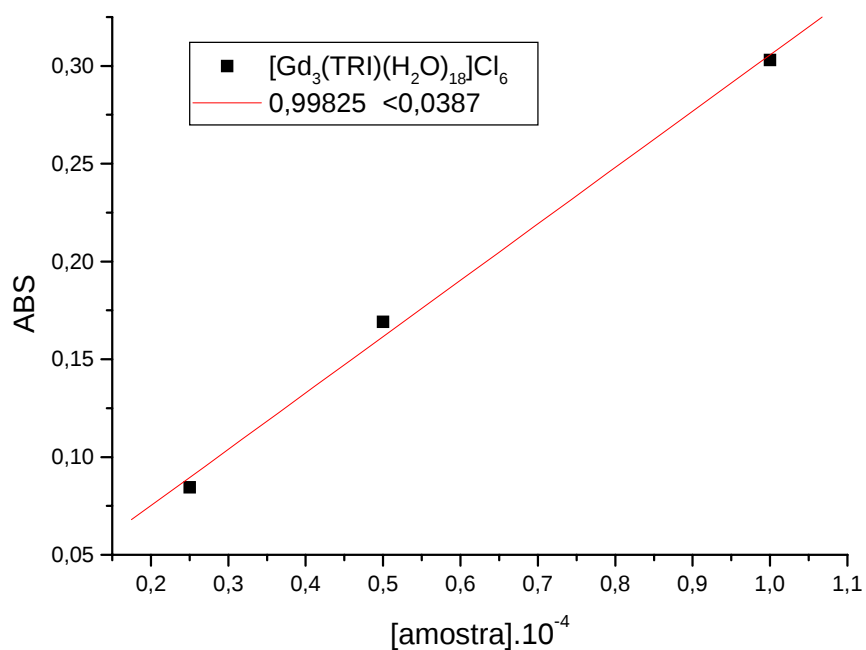
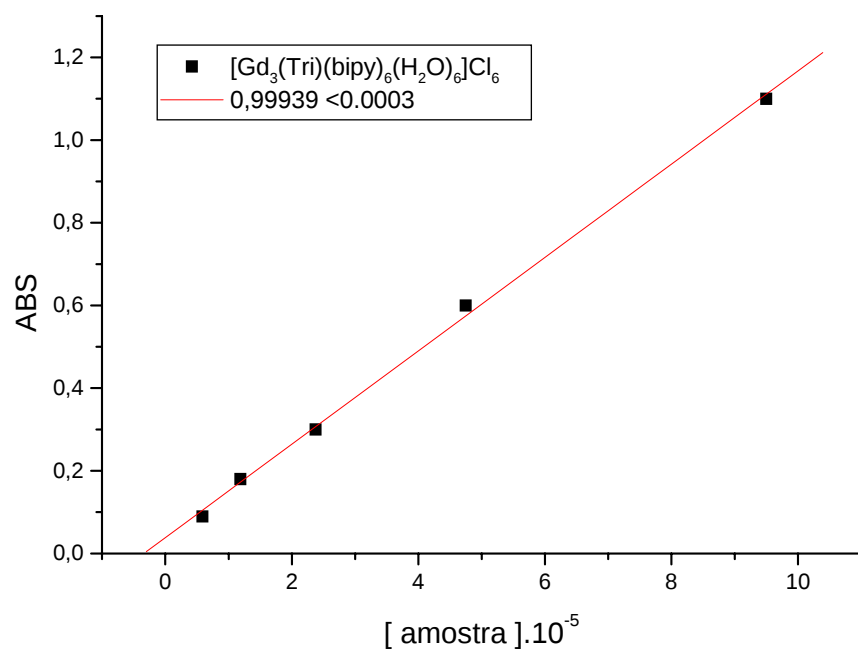


Figura 49 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

Complexos com íon gadolínio (III)**Figura 50** – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.**Figura 51** – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

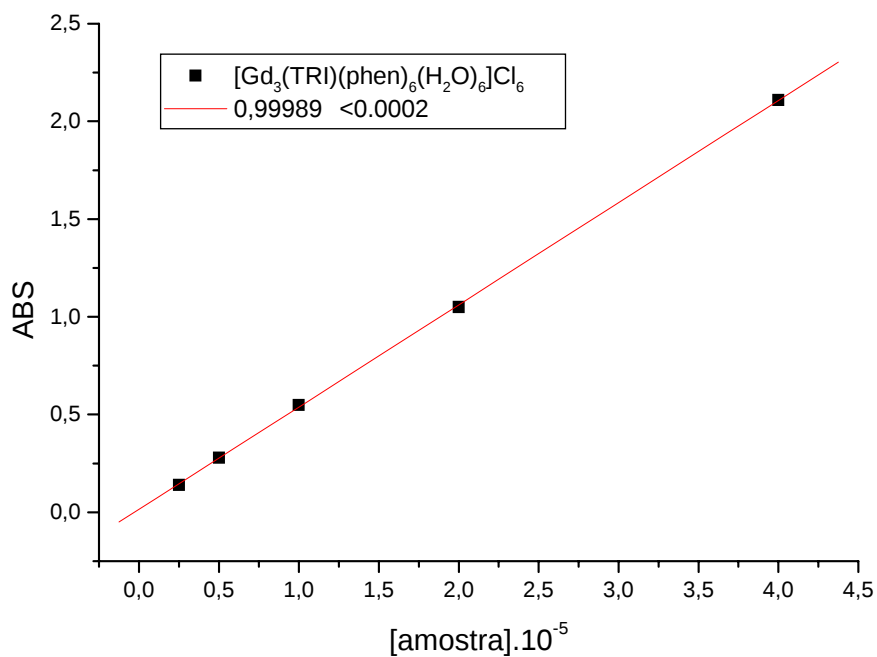


Figura 52 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

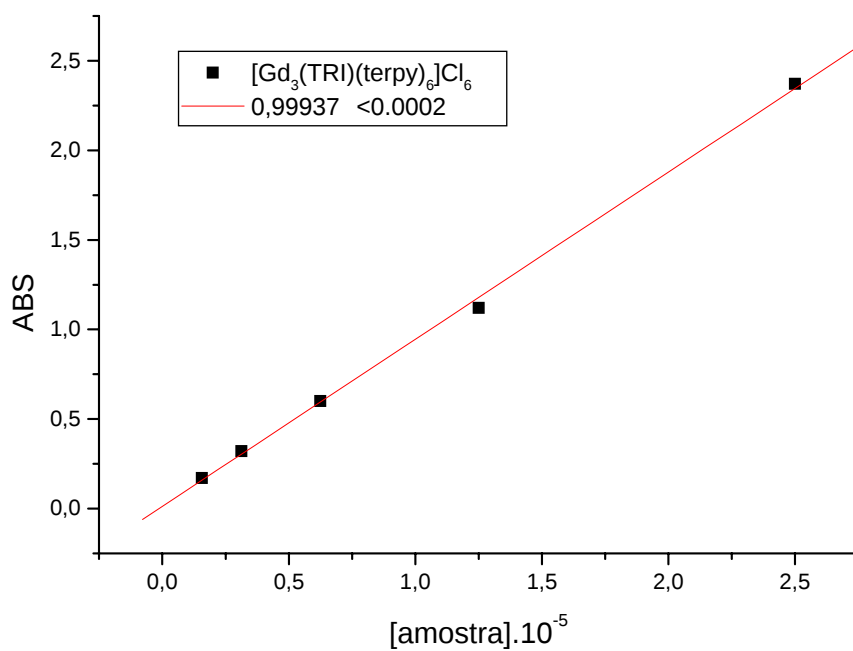
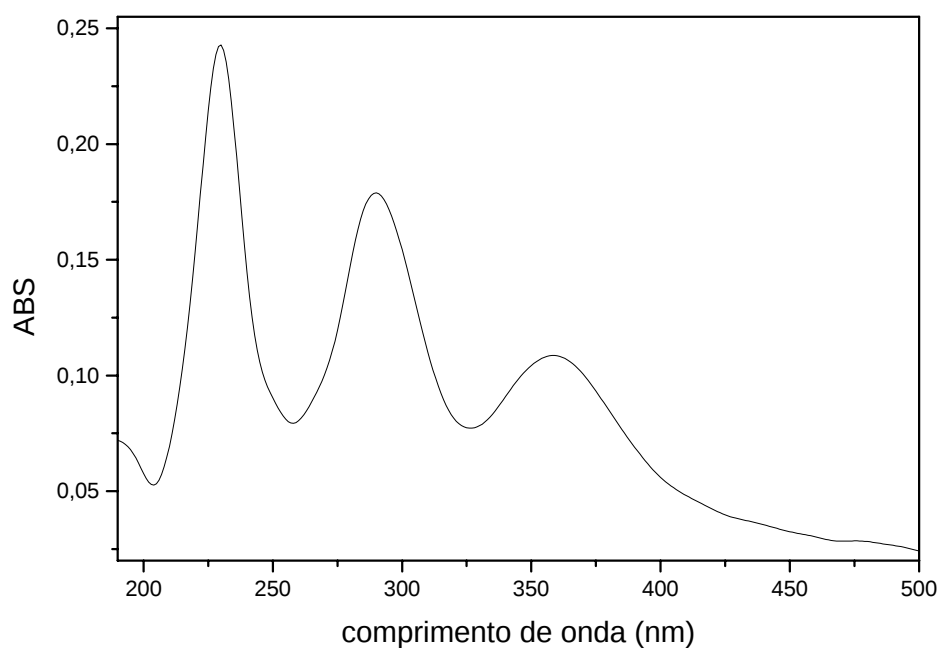
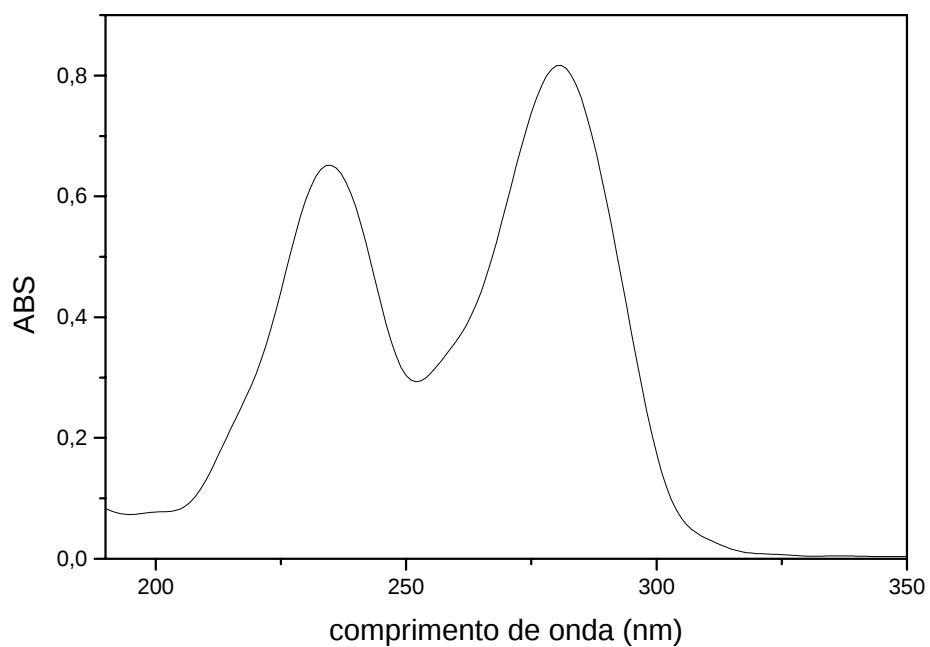


Figura 53 – Gráfico de linearidade do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

ANEXO 02

Espectros na Região do UV-Visível

Complexos com íon térbio (III)**Figura 54** – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[Tb_3(TRI)(H_2O)_{18}]Cl_6$.**Figura 55** – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[Tb_3(TRI)(bipy)_6(H_2O)_6]Cl_6$.

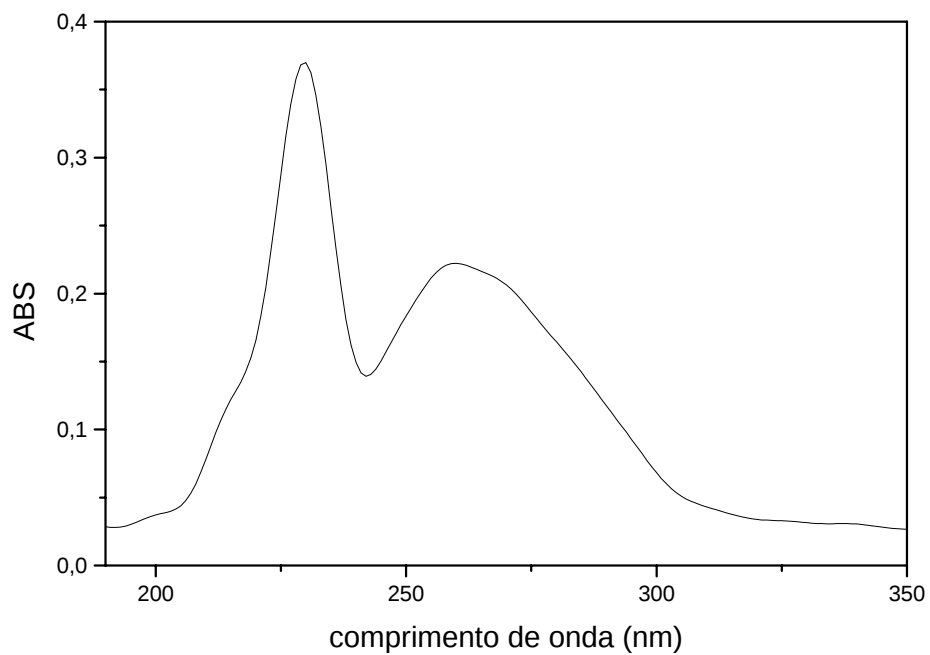


Figura 56 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[Tb_3(TRI)(phen)_6(H_2O)_6]Cl_6$.

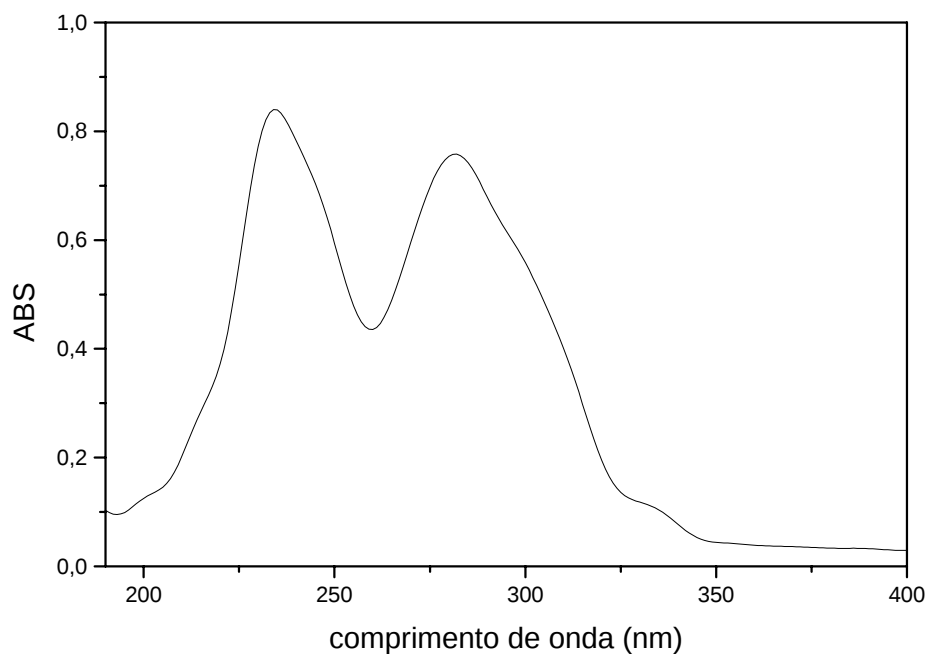
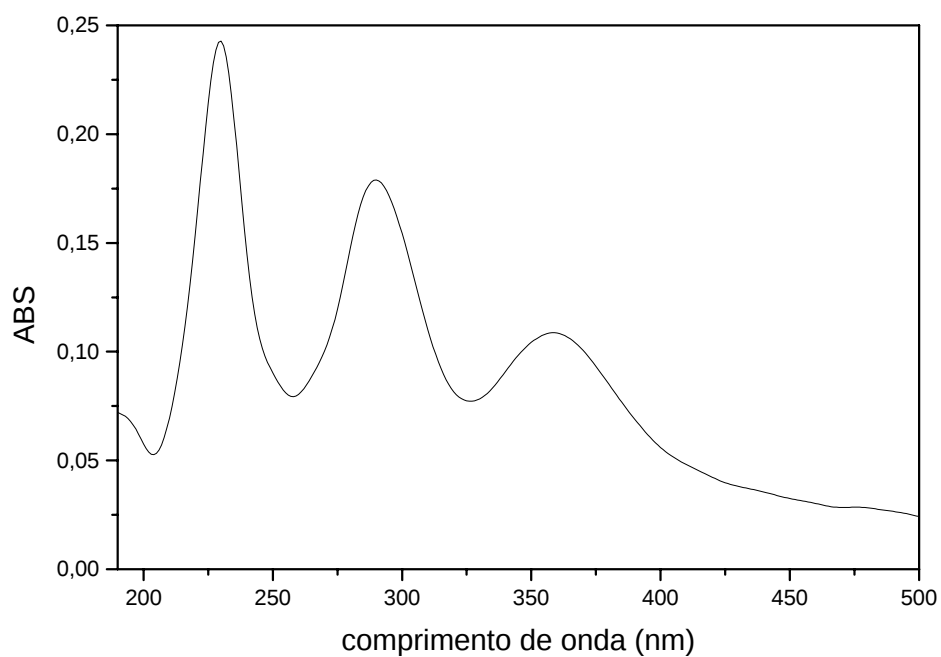
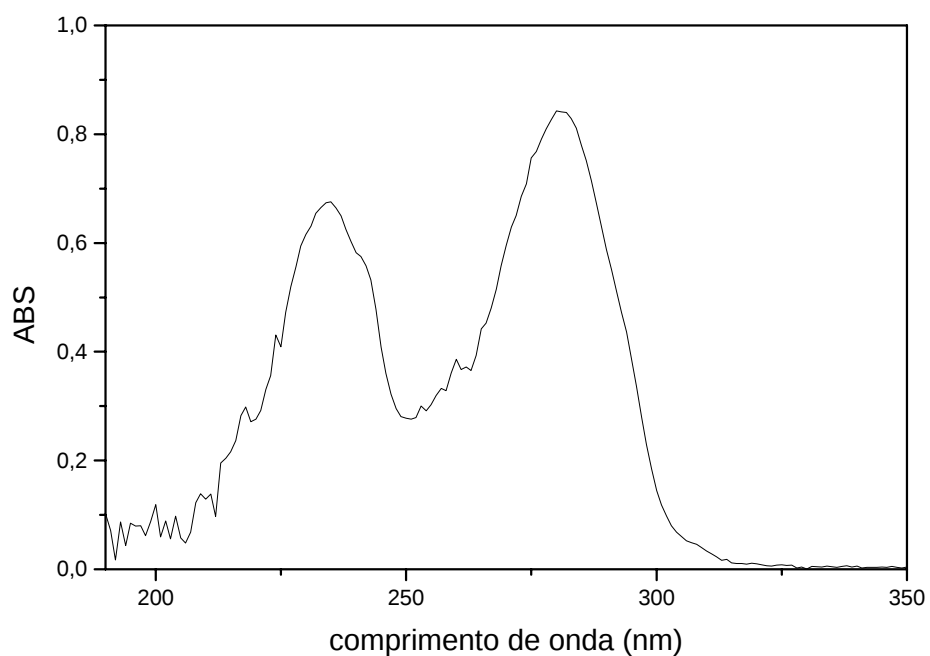


Figura 57 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[Tb_3(TRI)(terpy)_6]Cl_6$.

Complexos com íon gadolínio (III)**Figura 58** – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[Gd_3(TRI)(H_2O)_{18}]Cl_6$.**Figura 59** – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[Gd_3(TRI)(bipy)_6(H_2O)_6]Cl_6$.

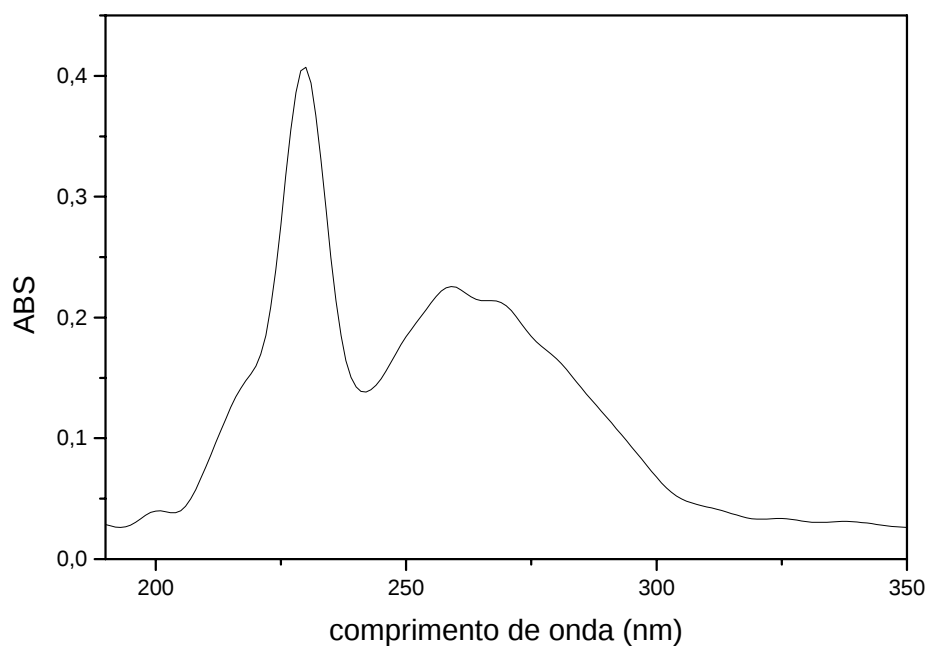


Figura 60 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[Gd_3(TRI)(phen)_6(H_2O)_6]Cl_6$.

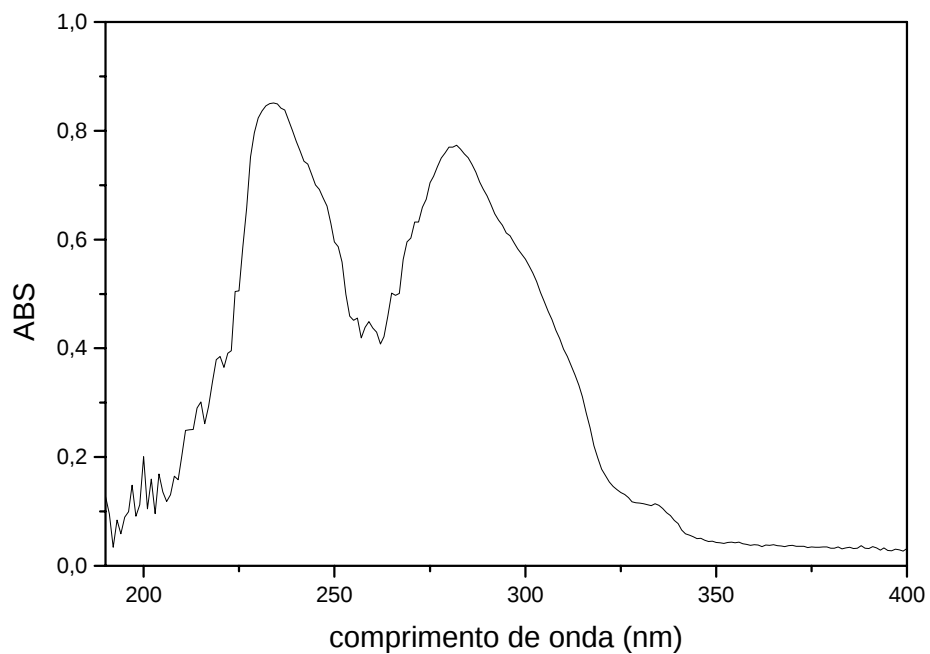
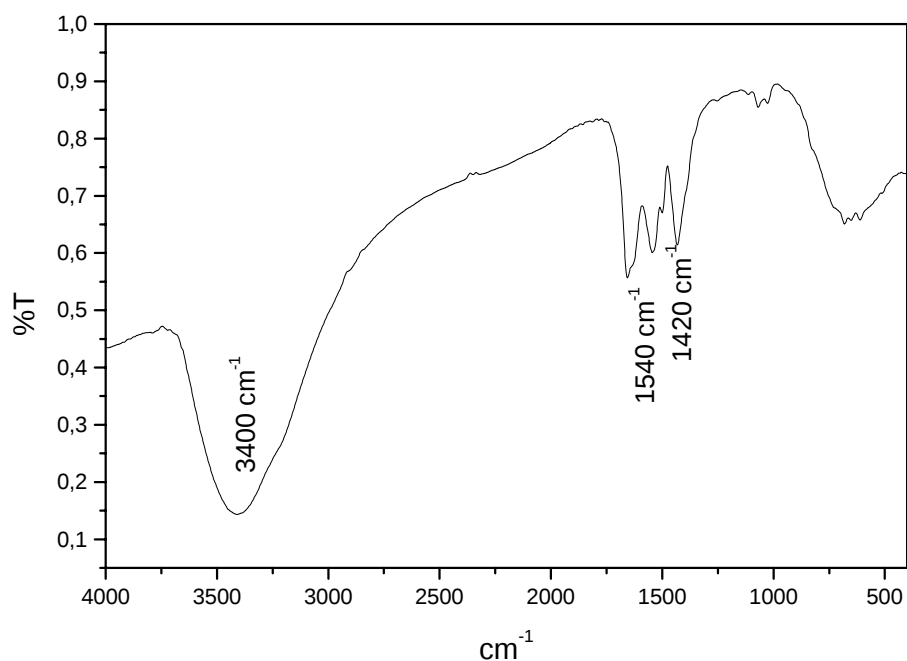
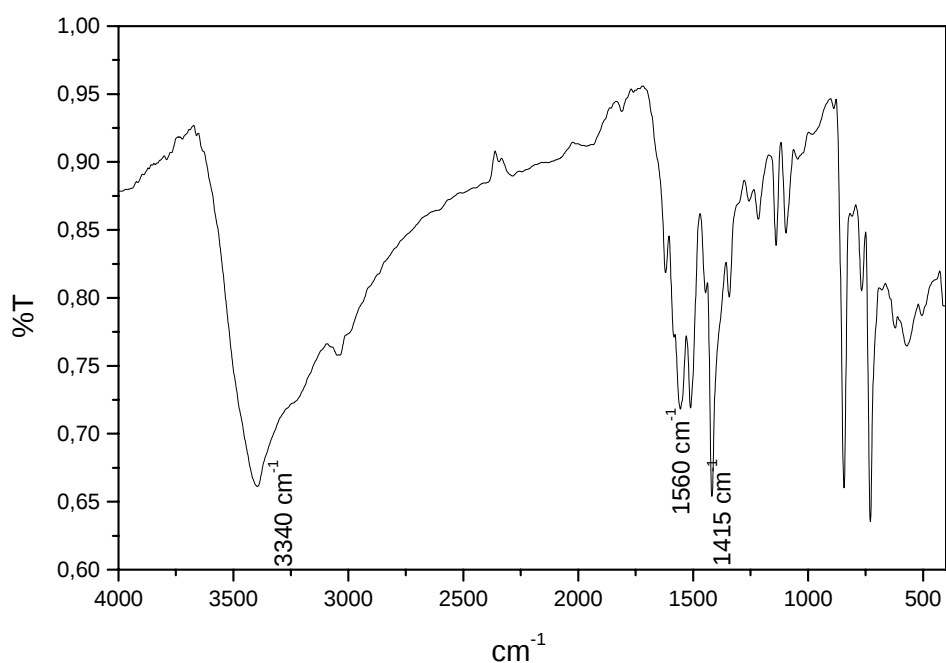


Figura 61 – Espectro de absorção eletrônica do complexo $[Gd_3(TRI)(terpy)_6]Cl_6$.

ANEXO 03

Espectros na Região do Infravermelho

Complexos com íon Európio (III)**Figura 62** – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.**Figura 63** – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

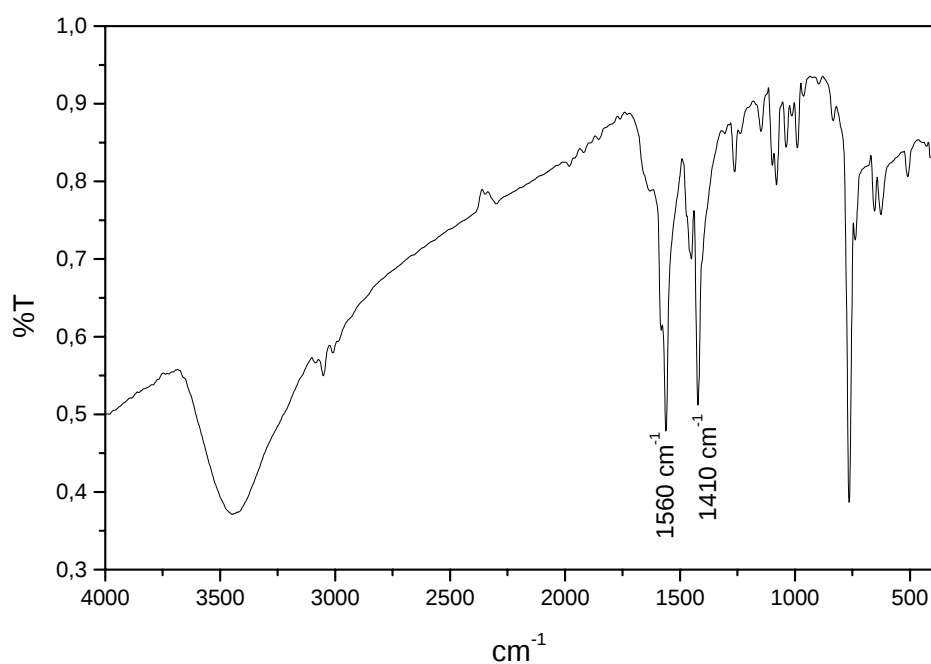


Figura 64 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

Complexos com íon Térbio (III)

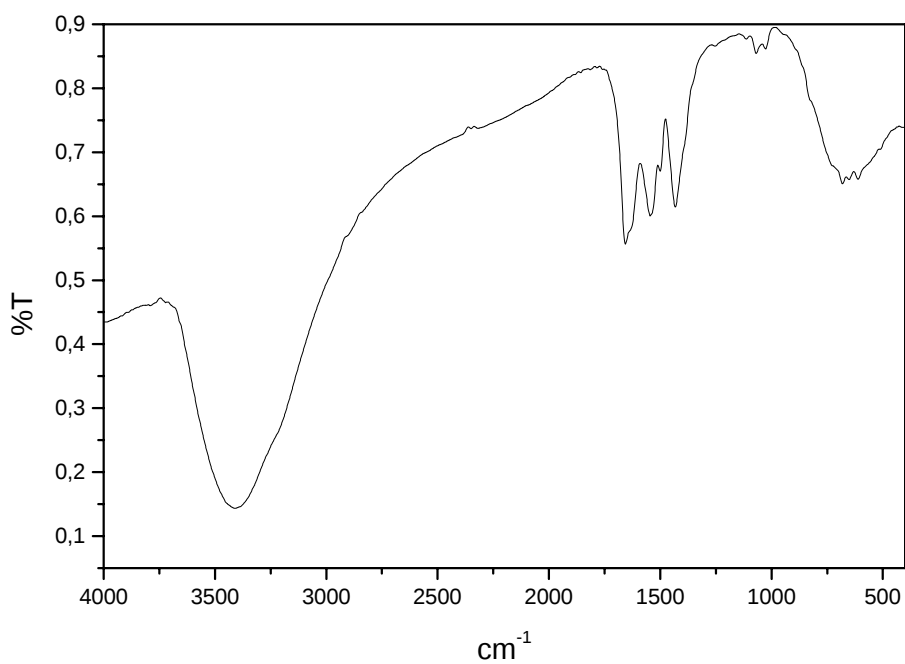


Figura 65 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.

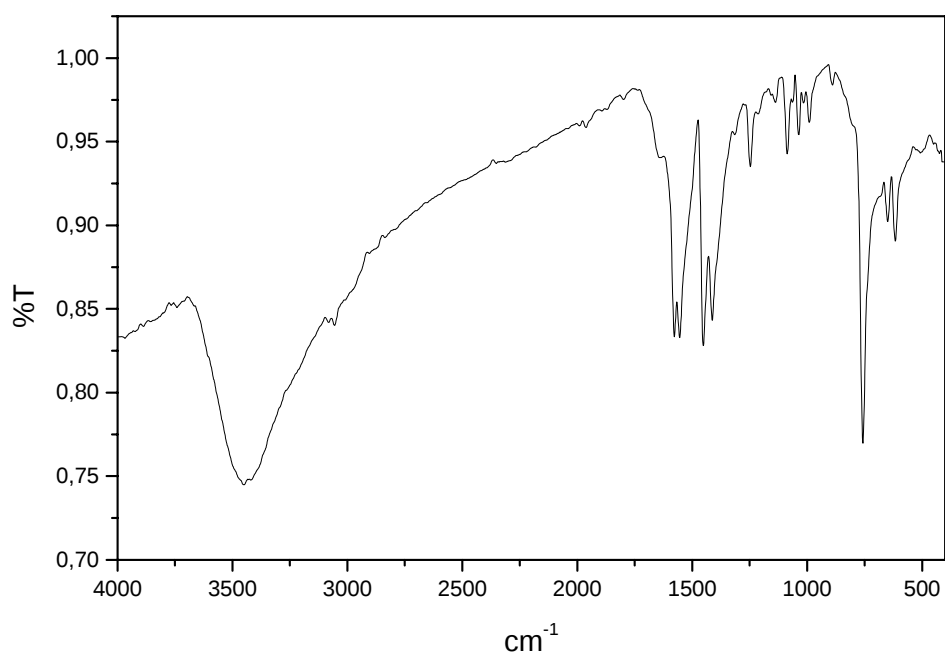


Figura 66 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

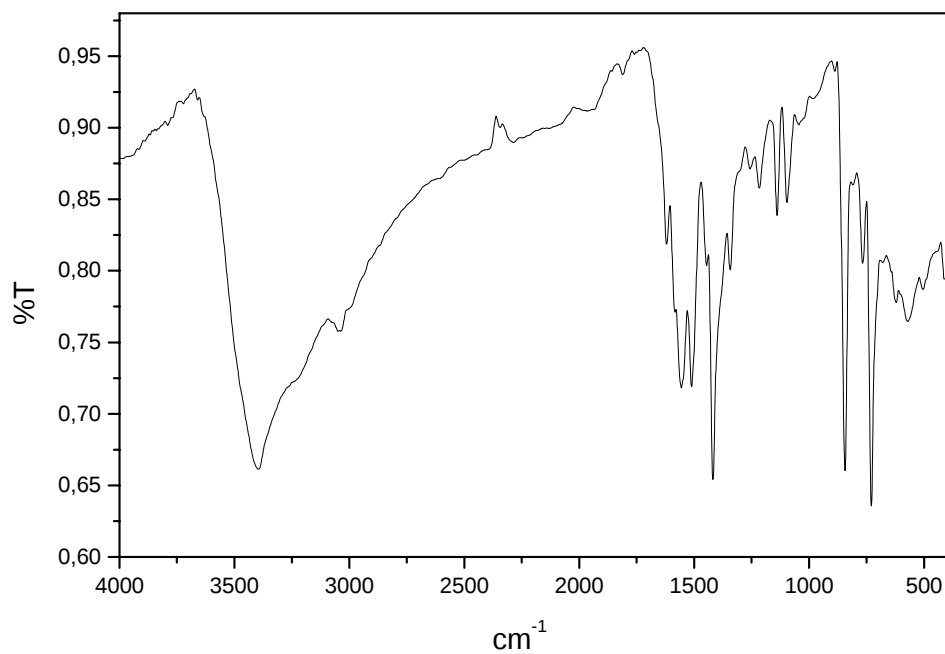


Figura 67 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

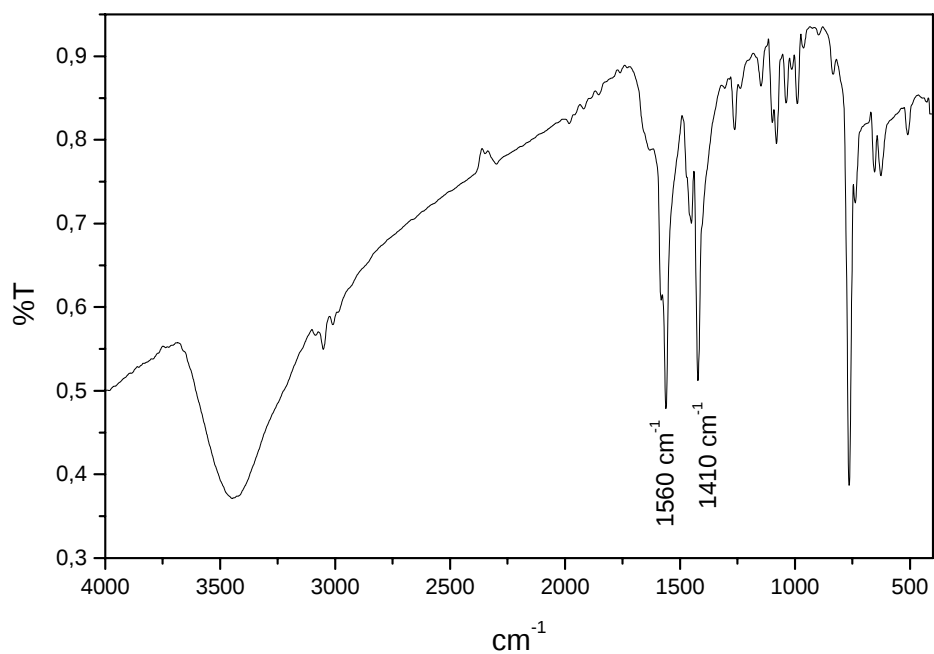


Figura 68 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

Complexos com íon Gadolínio (III)

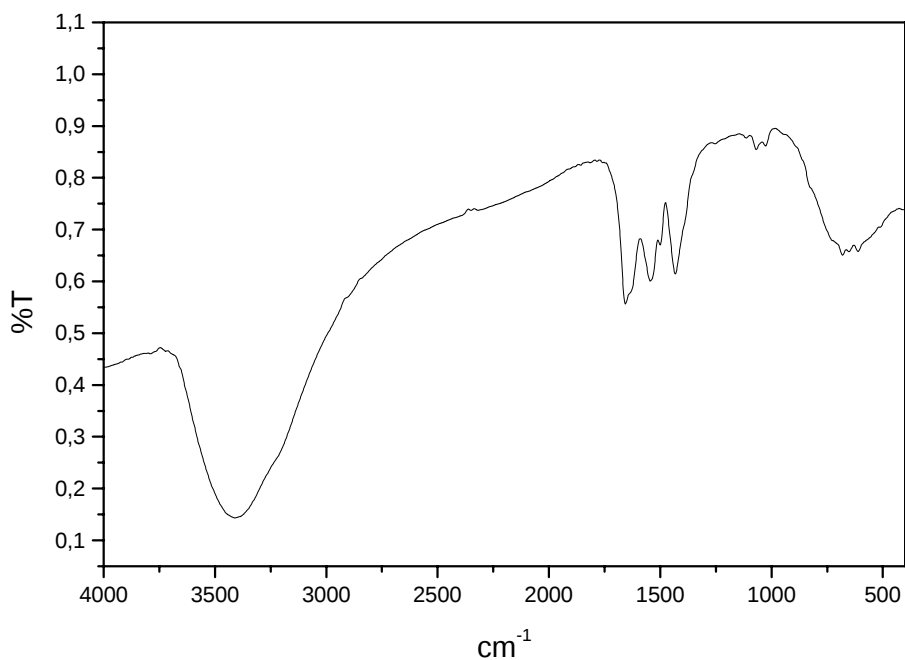


Figura 69 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_6$.

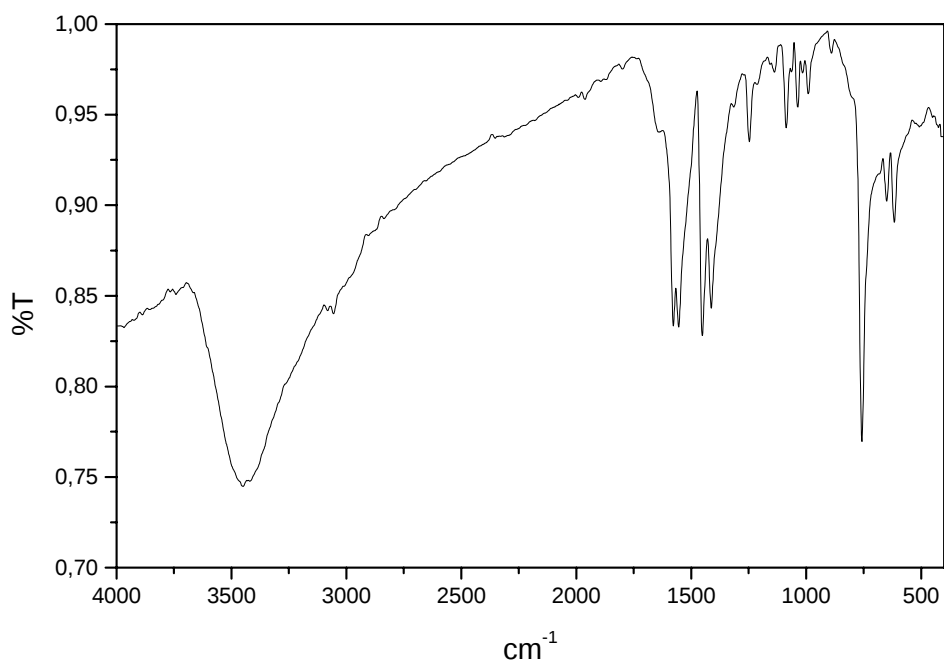


Figura 70 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

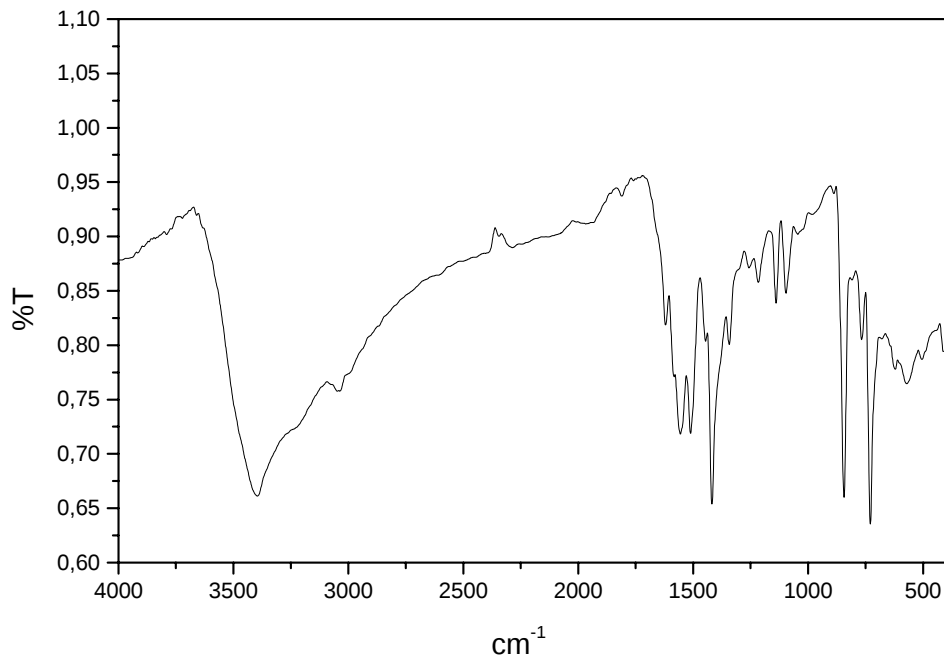


Figura 71 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$.

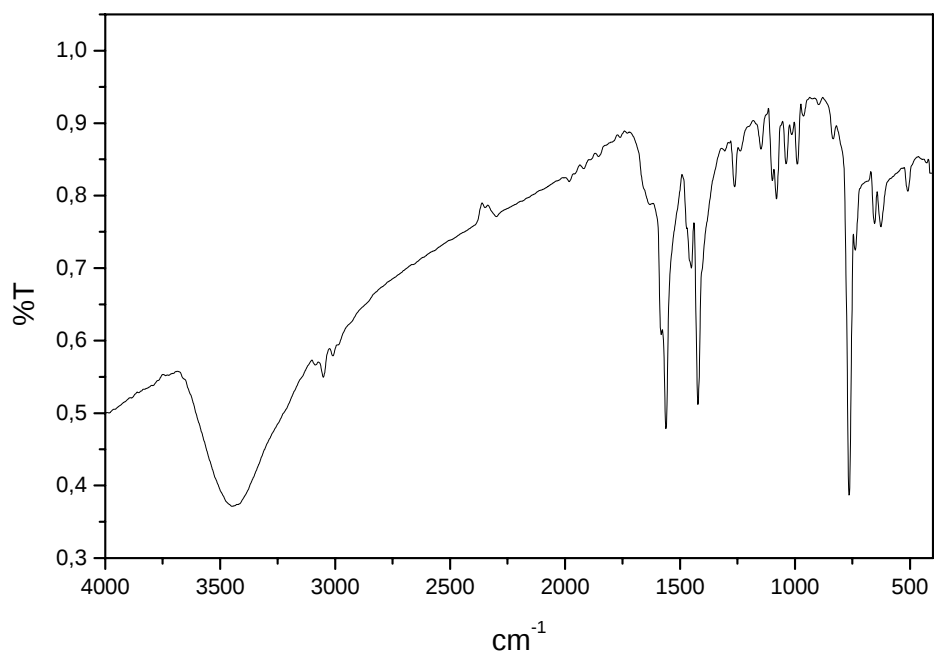


Figura 72 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Gd}_3(\text{TRI})(\text{terpy})_6]\text{Cl}_6$.

ANEXO 04

Artigos Publicados no Período



Synthesis, characterization and thermogravimetric study of the complexes $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot\text{phen}_2]\cdot\text{X}_3$ (phen = 1,10-phenanthroline; X = F, Cl, Br, SCN, ClO_4 and NO_3): Effect of the counter-ion on the thermal degradation profile

Mônica F. Belian^a, Severino Alves Jr.^a, Gilberto F. de Sá^a,
Wagner E. Silva^a, Robson F. de Farias^{b,*}

^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, Pernambuco, Brazil

^b Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Cx. Postal 1664, 59078-970 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

Received 3 March 2005; received in revised form 9 June 2005; accepted 16 June 2005

Abstract

The complexes $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot\text{phen}_2]\cdot\text{X}_3$ (phen = 1,10-phenanthroline; X = F, Cl, Br, SCN, ClO_4 and NO_3) were synthesized and characterized by elemental analysis, UV–vis and IR spectroscopy. A thermogravimetric study was performed to evaluate the effect of the counter-ion on the thermal degradation profile of the $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot\text{phen}_2]^{+3}$ complex cation. In general, the 1,10-phenanthroline molecules are the first to be released, showing that the crown ether molecule forms more stable bonds with the +3 cation. The fluorine complex sublimates and thus could be employed as a precursor for preparation of luminescent films.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Crown ether; Thermogravimetry; Counter-ion; Europium

1. Introduction

Thermogravimetry is a reliable tool to study the physico-chemical behavior of coordination compounds. There is a very close relation between thermogravimetric, reaction calorimetric and spectroscopic data for coordination compounds [1]. The present work describes the synthesis, characterization and thermogravimetry of $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot\text{phen}_2]\cdot\text{X}_3$ (phen = 1,10-phenanthroline; X = F, Cl, Br, SCN, ClO_4 and NO_3) to evaluate the effect of the anion on the thermal degradation of the complex cation.

2. Experimental

All reagents were of analytical grade (Aldrich) and were employed without further purification. With the exception of EuF_3 , all europium salts were prepared from the respective oxide: EuX_3 , where X = Cl, Br, NO_3 and ClO_4 were prepared by reacting stoichiometric amounts of Eu_2O_3 and HCl, HBr, HNO_3 and HClO_4 , respectively. The europium content was checked by EDTA titration. The $\text{Eu}(\text{SCN})_3$ was prepared by reacting an ethanolic solution of EuCl_3 with KSCN. The secondary product (KCl) was removed by filtration and the obtained solution of $\text{Eu}(\text{SCN})_3$ was used to prepare the respective crown ether complex.

The complexes were synthesized as follows: 5.0×10^{-4} mol of the europium salt and the same amount of 12-crown-4 were added to a 1:1 (v:v) mixture of acetone/

* Corresponding author. Tel.: +55 95 81118206; fax: +55 95 6213137.
E-mail address: robdefarias@yahoo.com.br (R.F. de Farias).

ethanol with magnetic stirring. After precipitation of the crown complexes (3 h), 1.0 mmol of 1,10-phenanthroline was added. After evaporation of the solvent, the complex was isolated, washed with cold acetone, and dried under vacuum at room temperature.

All complexes were characterized by CHN elemental analysis (Carlo Erba model EA 1110), melting point (Isothermal 9100), UV (Perkin-Elmer lambda 6, W lamp, 800–340 nm, deuterium lamp, 350–190 nm, 10^{-5} to 10^{-6} mol dm $^{-3}$ in ethanol) and IR spectroscopy (KBr discs, Bruker FTIR, model IF66). Thermogravimetric curves were obtained on a TGA 50/50H Shimadzu under N $_2$ atmosphere at 10 °C min $^{-1}$.

3. Results and discussion

The CHN elemental analysis are in good agreement with the proposed formulas, as shown in Table 1. The measured melting points are also summarized in Table 1.

With exception of the fluoride complex, the complexes degrade without melting suggesting that the ionic bonds of the crystal lattice are stronger than the intramolecular bonds.

The crown ether molecule is UV silent, hence the absorption is due to phenanthroline only. All absorptions are of the $\pi \rightarrow \pi^*$ type, and the observed shifts, as well as the inversion of the bands at 203 and 226 nm (comparing free phenanthroline and complexes) agree with coordination of phen to the metal ion.

In all the complexes, negative shifts of the C–O–C (crown ether) and C=N (phenanthroline) IR absorption bands are observed, in agreement with coordination through oxygen and nitrogen, respectively. Despite the fact that a structural study was not performed in this work, taking into account the coordination features of 12-crown-4 and phen, we propose the structure shown in Fig. 1.

The thermogravimetric curves are shown in Figs. 2 and 3. From the experimental mass loss percentages, as a general behavior, the 1,10-phenanthroline molecules are released first. The crown ether molecule apparently forms more stable bonds with the +3 cation.

In the halide complexes, a first mass loss step is associated with the release of physisorbed water molecules. For

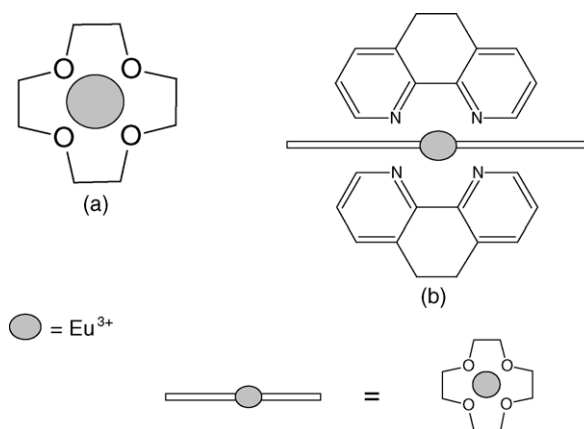


Fig. 1. Schematic representation for the supposed structure of the 12-crown-4/phen prepared complexes. The Eu(III) cation is coordinated to the four O atoms in the crown ether ring, as shown in (a) as well as to four N atoms of two phen molecules, as shown in (b).

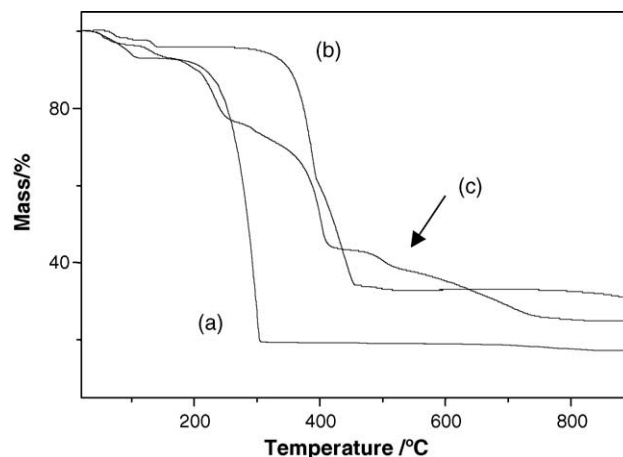


Fig. 2. Thermogravimetric curves for the complexes: (a) [Eu(12-crown-4)-phen $_2$] F_3 , (b) [Eu(12-crown-4)-phen $_2$] Cl_3 and (c) [Eu(12-crown-4)-phen $_2$] Br_3 .

the fluoride complex, the ligand mass loss corresponds to 73.4%, with a final residue of 26.6%, due to EuF $_3$ (calculated value = 27.8%). This could be employed as a good precursor for the preparation of luminescent films. For the chloride

Table 1

Elemental analysis results (calculated values are between parenthesis) and melting points for the synthesized Eu-(12-crown-4) complexes

Complex	C	H	N	mp (°C)
[Eu(12-crown-4)-phen $_2$] F_3	52.3 (52.0)	4.0 (4.2)	8.0 (7.5)	97
[Eu(12-crown-4)-phen $_2$] Cl_3	48.2 (48.0)	3.3 (4.0)	7.0 (7.1)	^b
[Eu(12-crown-4)-phen $_2$] Br_3	40.6 (41.0)	3.0 (3.4)	6.6 (6.1)	236 ^a
[Eu(12-crown-4)-phen $_2$](ClO $_4$) $_3$	38.6 (38.9)	3.8 (3.3)	6.0 (5.7)	171 ^a
[Eu(12-crown-4)-phen $_2$](SCN) $_3$	49.4 (49.0)	3.6 (3.7)	11.9 (11.4)	240 ^a
[Eu(12-crown-4)-phen $_2$](NO $_3$) $_3$	44.0 (43.9)	3.7 (3.7)	11.1 (11.2)	259 ^a

^a The complex degrades at the reported temperature.

^b This complex does not melt, and does not degrade until 300 °C.

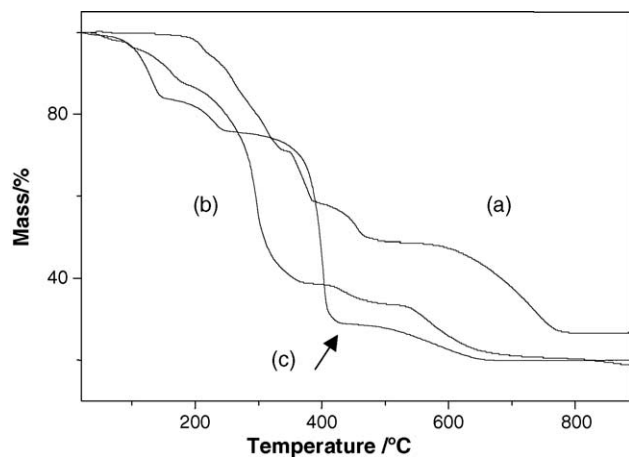


Fig. 3. Thermogravimetric curves for the complexes: (a) $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot\text{phen}_2](\text{SCN})_3$, (b) $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot\text{phen}_2](\text{ClO}_4)_3$ and (c) $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot\text{phen}_2](\text{NO}_3)_3$.

complex, a total ligand mass loss of 67.9% is observed. The first ligand mass loss is associated with the release of phenanthroline molecules, and the second one with the release of 12-crown-4. The final residue is 32.2% (calculated

value = 32.4% = EuCl_3). For the bromide complex, the final residue is 34.2%, due to the formation of europium oxide (calculated value = 36.0%).

The SCN^- , ClO_4^- and NO_3^- complexes release phenanthroline before the crown ether. In these three complexes, the final residue is Eu_2O_3 , within 2–10% of calculated values. The difference between the fluoride and chloride complexes (the F^- complex loses both ligands at 250 °C, whereas the Cl^- complex releases the ligands above 300 °C) is remarkable.

Acknowledgement

The authors thanks the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for fellowships and financial support.

Reference

- [1] R.F. de Farias, C. Airolti, H. Scatena Jr., *Polyhedron* 21 (2002) 1677.