



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

Dissertação de Mestrado

Uma Investigação Teórica e Experimental das Propriedades Luminescentes de Novos Complexos de Lantanídeos com β -cetoésteres

Ana Paula Teixeira de Souza

Recife-PE Brasil

Abril/ 2005



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

Uma Investigação Teórica e Experimental das Propriedades Luminescentes de Novos Complexos de Lantanídeos com β -cetoésteres

Ana Paula Teixeira de Souza*

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

Orientador: Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

Co-Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

***Bolsista CAPES**

Recife-PE Brasil

Abril/ 2005

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. Oscar Manoel Loureiro Malta
Departamento de Química Fundamental - UFPE
(Orientador)



Profa. Beate Saegesser Santos
Departamento de Farmácia - UFPE



Prof. Gilberto Fernandes de Sá
Departamento de Química Fundamental - UFPE

**Uma Investigação Teórica e Experimental das Propriedades Luminescentes de
Novos Complexos de Lantanídeos com Ligantes β -ceoesteres**

por

Ana Paula Teixeira de Souza

**Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Recife - PE - Brasil
05 de Abril de 2005**

“À minha amada filha Letícia”.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida.

Ao Prof. Oscar L. Malta, pela paciência e dedicação.

Ao Prof. Severino Alves Júnior, pela orientação e por estar sempre presente.

Ao meu esposo Eduardo pelo carinho e companheirismo.

À minha filha Letícia e meu sobrinho Guilherme, por serem motivo de constante alegria em minha vida.

Aos meus Pais, irmãos e sobrinhos.

Aos meus sogros Maria Rosário e Eduardo, pelo apoio e incentivo.

Aos professores do Departamento de Química Fundamental que contribuíram para minha formação intelectual.

Aos Professores Hermi Brito e Maria Claudia Felinto, por terem me acolhido durante minha estadia em São Paulo.

Ao Instituto de Química da USP, pelas análises fornecidas, especialmente ao aluno de pós-doutoramento Ércules Teotônio.

À Profa. Rejane Martins, pela amizade e incentivo sempre.

À Central Analítica do Departamento de Química Fundamental, especialmente a Eliete, Ricardo Oliveira, Lúcio, Érida e Severino.

A Ricardo Oliveira Freire, pela amizade e pela modelagem dos complexos.

Aos meus amigos Ana Rosa, Silvânia, Joacir e Jefferson pela amizade e incentivo.

Aos meus amigos do DQF Mônica Belian, Wagner Eduardo, Cláudia Cristina, Fernanda e Rogério.

À Patrícia Lima, Viviane e aos demais colegas do Departamento de Química Fundamental.

Aos funcionários do DQF, especialmente Elizabete, Patrícia e Maurílio.

A CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

O estudo teórico e experimental das propriedades luminescentes dos complexos de európio (Eu^{3+}), térbio (Tb^{3+}) e gadolínio (Gd^{3+}) com ligantes β -cetoésteres, Etil-4,4,4-trifluoroacetoacetato (ETA), Etil acetoacetato (EAA), Metil-4-metoxiacetoacetato (MMA) e Etil benzoilacetoacetato (EBA) revelou uma nova classe de complexos que apresentam propriedades ópticas semelhantes aos complexos com ligantes β -dicetonas. Estes compostos são, portanto, potencialmente úteis como dispositivos moleculares conversores de luz.

Os complexos mostraram as transições características dos íons lantanídeos, exceto o ligante EBA, onde a emissão típica do íon térbio na região do verde não foi observada. O espectro de emissão dos complexos de gadolínio mostrou que os estados tripletos dos ligantes são ressonantes com os estados excitados dos íons európio e térbio, levando a uma eficiente transferência de energia intramolecular ligante-metal. A otimização da geometria de coordenação obtida pelo modelo SMCL (*Sparkle Model for the Calculations of Lanthanide Complexes*) indicou um ambiente químico de baixa simetria ao redor do íon lantanídeo (C_1), corroborando com os espectros de emissão, particularmente no caso do íon európio em que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ está presente. Os parâmetros de intensidades teóricos 4f-4f apresentaram boa concordância com os valores experimentais. Os cálculos mostraram que o mecanismo de acoplamento dinâmico ($\Omega_\lambda^{A.D.}$) é dominante.

Palavras-chave: Complexos de lantanídeos, β -cetoéster, Modelo SMCL.

ABSTRACT

The theoretical and experimental study of the luminescent properties of the complexes of trivalent europium, terbium and gadolinium ions with β -ketoesters, ethyl 4,4,4-trifluoroacetoacetate (ETA), ethyl acetoacetate (EAA), methyl 4-methoxy acetoacetate (MMA) and ethyl benzoilacetoacetate (EBA) ligands revealed a new class of complexes that present optical properties similar to complexes with ligands β -diketones. These compounds are, therefore, potentially useful as light converting molecular devices.

The complexes show the characteristic transitions of the ions lanthanide, except for the case with ligand EBA, where the typical emission from the terbium ion in the green region was not observed. The emission spectra of the gadolinium show that the ligands triplet states are resonant with the excited states of the europium and terbium ions, leading to efficient ligand-to-metal intramolecular energy transfer. The optimized coordination geometries obtained from the SMCL model (Sparkle Model for the Calculations of Lanthanide Complexes) pointed to a chemical environment of very low symmetry around the lanthanide ion (C_1), in agreement with the luminescence spectra, particularly in the case of the europium ion in which the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition is present. The theoretical 4f-4f intensities parameters are in good agreement with the experimental values. The calculations have shown that the dynamic coupling mechanism ($\Omega_{\lambda}^{A.D.}$) is dominant.

Keywords: Complexes of lanthanide, β -ketoesters, SMCL model.

INTRODUÇÃO	01
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	02
1.1 Os íons Lantanídeos	02
1.2 Ligantes Cetoésteres e Heterobiaris	03
1.3 Transferência de Energia Intramolecular	05
1.4 O Campo Ligante	06
1.4.1 Modelo Simples De Recobrimento (MSR)	08
1.5 Intensidades f-f	10
1.6 Coeficiente de Emissão Espontânea e Ω_λ Fenomenológico	13
1.7 Tempo de Vida da Luminescência (τ)	15
1.8 O Parâmetro R02	16
1.9 Taxas de Transferência de Energia Intramolecular	17
1.12 Modelagem	19
1.12.1 O Modelo Sparkle	19
2. DADOS EXPERIMENTAIS	23
2.1 Materiais Utilizados: Solventes e Reagentes	23
2.2 Obtenção do Cloreto de Lantanídeo	23
2.3 Síntese dos Complexos	24
3. CARACTERIZAÇÃO	25
3.1 Análise Elementar	25
3.2 Espectros de Infravermelho	25
3.3 Espectros de Absorção Eletrônica	25
3.4 Ponto de Fusão	25
3.5 Espectros de Emissão	26
3.6 Tempo de Vida	26
3.7 Análise Termogravimétrica	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 Análise Elementar	28
4.2 Ponto de Fusão	29
4.3 Análise Termogravimétrica	30
4.4 Espectros de Absorção na Região do Uv-Visível	34

4.5 Espectros de Infravermelho	40
4.6 Estudo Espectrocópicos	44
4.6.1 Espectros de Excitação	44
4.6.2 Espectros de Emissão	51
4.7 Tempo de Vida da Luminescência e Eficiência quântica dos Complexos de Európio	61
4.8 Parâmetros de Intensidades Fenomenológicos Ω_2 , Ω_4 e R02	65
5. RESULTADOS TEÓRICOS E DISCUSSÃO	67
5.1 Geometria de Coordenação	67
5.2 Espectros de Absorção Teóricos	71
6. CONCLUSÕES	79
7. PERSPECTIVAS	81
APÊNDICE 1 – Espectros na Região do Ultravioleta	82
APÊNDICE 2 – Espectros de Excitação	90
APÊNDICE 3 – Espectros de Emissão	96

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 - Representação das interações intra-atômica e do campo ligante nos lantanídeos.	03
Figura 2 - Ligantes utilizados nas sínteses dos complexos	04
Figura 3 - Diagrama de níveis de energia do ligante e do íon lantanídeo envolvidos no processo de transferência de energia	06
Figura 4 – Representação do modelo simples de recobrimento	09
Figura 5 - Representação do acoplamento dinâmico.	12
Figura 6 – Sistema de refluxo utilizado na síntese dos complexos	24
Figura 7 – Curva de TGA do composto $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	30
Figura 8 – Curva de TGA do composto $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	31
Figura 9– Curva de TGA do composto $[\text{Eu}(\text{MMA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	31
Figura 10 – Curva de TGA do composto $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	32
Figura 11 – Curva de TGA do composto $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	32
Figura 12 – Curva de TGA do composto $\text{Tb}(\text{ETA})_3 \cdot \text{bipy}$	33
Figura 13 – Curva de TGA do composto $[\text{Tb}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	33
Figura 14 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	34
Figura 15- Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	35
Figura 16 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	35
Figura 17 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	37
Figura 18 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{dfen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	37
Figura 19 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	38
Figura 20 - Espectros de absorção do ligante e dos complexos da série MMA	39
Figura 21 - Espectros de absorção do ligante e dos complexos da série EAA	39
Figura 22 - Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	40
Figura 23 - Espectros de infravermelho do ligante ETA e do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	41
Figura 24 - Espectros de infravermelho do ligante EAA e do complexo $[\text{Eu}(\text{EAA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	41
Figura 25 - Espectros de infravermelho do ligante MMA e do complexo $[\text{Eu}(\text{MMA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	42

Figura 26 - Espectros de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	42
Figura 27- Espectros de infravermelho do complexo $\text{Tb}(\text{ETA})_3 \text{bipy}$	43
Figura 28 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	44
Figura 29 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \text{dfen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	45
Figura 30 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{MMA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	45
Figura 31 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{EAA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	46
Figura 32 - Espectro de excitação do complexo $\text{Tb}(\text{ETA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47
Figura 33 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	47
Figura 34 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{EAA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	48
Figura 35- Espectro de excitação do complexo $\text{Gd}(\text{ETA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49
Figura 36- Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	49
Figura 37- Espectro de excitação do complexos $[\text{Gd}_2(\text{EAA})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	50
Figura 38- Espectro de excitação do complexos $[\text{Gd}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	50
Figura 39 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 77 K	52
Figura 40 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 77 K	52
Figura 41– Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 77 K	53
Figura 42 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K	53
Figura 43 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K	54
Figura 44 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \text{dfen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K	54
Figura 45 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{EAA})_2 \text{dfen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K	55
Figura 46 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{MMA})_2 \text{dfen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K	55
Figura 47 – Espectro de emissão do complexo $\text{Tb}(\text{ETA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 77 K	56
Figura 48 – Espectro de emissão do complexo $\text{Tb}(\text{ETA})_3 \text{bipy}$ a 77 K	56
Figura 49 – Espectro de emissão do complexo $\text{Tb}(\text{ETA})_3 \text{fen}$ a 77 K	57
Figura 50 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{EAA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K	57
Figura 51 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K	58
Figura 52 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{ETA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	59
Figura 53 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{EAA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	59
Figura 54– Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	60
Figura 55 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	60
Figura 56 – Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	61

Figura 57 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(ETA)_2bipy.2H_2O]Cl$	62
Figura 58 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(ETA)_2fen.2H_2O]Cl$	62
Figura 59 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(EBA)_2.4H_2O]Cl$	63
Figura 60 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(EBA)_2fen.2H_2O]Cl$	63
Figura 61 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[Eu(EBA)_2dfen.2H_2O]Cl$	64
Figura 62 - Geometrias otimizadas dos compostos (a) $[Eu(ETA)_2.4H_2O]Cl$, (b) $[Eu(ETA)_2bipy.2H_2O]Cl$ e (c) $[Eu(ETA)_2fen.2H_2O]Cl$	67
Figura 63 - Geometrias otimizadas dos compostos (a) $[Eu(EBA)_2.4H_2O]Cl$, (b) $[Eu(EBA)_2fen.2H_2O]Cl$ e (c) $[Eu(EBA)_2dfen.2H_2O]Cl$	68
Figura 64 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[Eu(ETA)_2.4H_2O] Cl$	72
Figura 65 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[Eu(ETA)_2bipy.2H_2O]Cl$	72
Figura 66 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[Eu(ETA)_2fen.2H_2O]Cl$	73
Figura 67 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[Eu(EBA)_2.4H_2O]Cl$	73
Figura 68 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[Eu(EBA)_2fen.2H_2O]Cl$	74
Figura 69 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[Eu(EBA)_2dfen.2H_2O]Cl$	74
Figura 70 - Espectro de absorção do ligante 2,2'-bipiridina	83
Figura 71 - Espectro de absorção do ligante 1,10-fenantrolina	83
Figura 72 - Espectro de absorção do ligante 4,7-difenil-1,10-fenantrolina	84
Figura 73- Espectro de absorção do complexo $Tb(ETA)_3.2H_2O$	84
Figura 74 - Espectro de absorção do complexo $Tb(ETA)_3.bipy$	85
Figura 75- Espectro de absorção do complexo $Tb(ETA)_3fen$	85
Figura 76- Espectro de absorção do complexo $Gd(ETA)_3.2H_2O$	86

Figura 77 - Espectro de absorção do complexo $\text{Gd(ETA)}_3\text{bipy}$	86
Figura 78 - Espectro de absorção do complexo $\text{Gd(ETA)}_3\text{fen}$	87
Figura 79- Espectro de absorção do complexo $[\text{Gd(EBA)}_5.6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	87
Figura 80- Espectro de absorção do complexo $[\text{Gd(EBA)}_5(\text{fen})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	88
Figura 81 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Gd(EBA)}_5(\text{dfen})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	88
Figura 82- Espectro de absorção do complexo $[\text{Tb(EBA)}_5.6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	89
Figura 83- Espectro de absorção do complexo $[\text{Tb(EBA)}_5(\text{dfen})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	89
Figura 84 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu(ETA)}_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	91
Figura 85- Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu(ETA)}_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	91
Figura 86 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu(EBA)}_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	92
Figura 87 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu(EBA)}_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	92
Figura 88 - Espectro de excitação do complexo $\text{Tb(ETA)}_3\text{bipy}$	93
Figura 89 - Espectro de excitação do complexo $\text{Tb(ETA)}_3\text{fen}$	93
Figura 90 - Espectro de excitação do complexo $\text{Gd(ETA)}_3\text{bipy}$.	94
Figura 91 - Espectro de excitação do complexo $\text{Gd(ETA)}_3\text{fen}$	94
Figura 92 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{ETA})_5(\text{fen})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	95
Figura 93 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{ETA})_5(\text{dfen})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	95
Figura 94 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd(ETA)}_3\text{bipy}$	97
Figura 95 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5(\text{fen})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	97
Figura 96 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5(\text{dfen})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	98

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos	23
Tabela 2- Resultados Analíticos dos Compostos, EBA = etil benzoilacetato, MMA = metil 4-metoxi acetoacetato, ETA = etil 4,4,4-trifluoroacetoacetato e EAA = etilacetoacetato	28
Tabela 3- Temperatura de fusão ou decomposição dos Compostos	29
Tabela 4: Transições observadas nos compostos da série ETA, com seus respectivos comprimentos de onda (λ_{max}) e coeficientes de extinção molar (ϵ)	36
Tabela 5: Transições observadas nos compostos da série EBA, com seus respectivos comprimentos de onda (λ_{max}) e coeficientes de extinção molar (ϵ).	38
Tabela 6 – Bandas de absorção na região do infravermelho características dos ligantes livres e dos complexos	43
Tabela 7 – Máximos de excitação dos complexos de európio de todas as séries	46
Tabela 8 – Máximos de excitação dos complexos de térbio com as séries de ligantes estudados	48
Tabela 9 – Máximos de excitação dos complexos de gadolínio de todas as séries	51
Tabela 10 – Tempo de decaimento (τ) e níveis de energia dos estados tripletos dos ligantes nos complexos de gadolínio	61
Tabela 11 - Tempo de decaimento do nível emissor 5D_0 , taxas de emissão radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}), taxa total (A_{tot}), e eficiência quântica (η)	65
Tabela 12 - Parâmetros de intensidades das transições 4f-4f nos complexos de európio	66
Tabela 13 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação das geometrias otimizadas dos compostos da série ETA	69
Tabela 14 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação das geometrias otimizadas dos compostos da série EBA.	70
Tabela 15 – Valores das polarizabilidades (α) e dos fatores de carga (g) utilizados na determinação dos parâmetros Ω_2 e Ω_4	71
Tabela 16 – Posições dos estados singleto e tripleto teórico e experimental dos complexos da série EBA	75
Tabela 17 – Posições dos estados singleto e tripleto teórico e experimental dos complexos da série ETA	76

Tabela 18 – Valores experimentais e teóricos dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 em unidades de 10^{-20} cm^2	76
--	----

Tabela 19 – Valores teóricos dos parâmetros de intensidades Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 considerando a as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico (d.e.) e acoplamento dinâmico (A.D.) isoladamente (10^{-20} cm^2)	77
--	----

INTRODUÇÃO

A teoria da química de coordenação postulada por *Werner*, nas primeiras décadas de 1900, assume que o íon metálico está rodeado por vários ligantes e as propriedades físico-químicas do complexo resultante são determinadas pela natureza da ligação química e geometria dos ligantes em volta do íon [1]. Estudos de complexos com íons lantanídeos começaram durante os anos de 1940, no intuito de melhorar os processos de separação dos elementos terras raras. Muitos avanços aconteceram nessa área de pesquisa desde 1940 até os anos recentes. Vários tipos de compostos foram obtidos com diversos tipos de ligantes, isto devido às suas propriedades luminescentes e suas aplicações como: lasers, dispositivos eletroluminescentes, marcadores luminescentes, dosímetros e fósforos.

O processo de transferência de energia em compostos com íons lantanídeos foi primeiro descrito por *Weissman* [2], com a finalidade de explicar a forte luminescência de alguns compostos com o íon európio. A intensidade da luminescência nestes compostos depende de um balanço entre a absorção, decaimento não radiativo, eficiência da transferência de energia entre o metal e o ligante, e das rotas de emissão envolvidas [3].

Uma classe de eficientes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) é formada por complexos de európio e térbio com ligantes orgânicos. Os íons lantanídeos possuem uma afinidade especial por moléculas orgânicas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, obedecendo a seguinte ordem de preferência: O>N>S [4]. As β -dicetonas são agentes quelantes que formam compostos estáveis com os lantanídeos, geralmente com número de coordenação 8 ou 9. As similaridades nos sítios doadores dos β -cetoésteres com as β -dicetonas, despertou o interesse em trabalhar com estes ligantes, uma vez que podem ligarem-se aos lantanídeos através de suas carbonilas (éster e cetona).

Buscando desenvolver novos compostos de coordenação contendo lantanídeos, com melhores propriedades luminescentes, tivemos como objetivos neste trabalho: sintetizar, caracterizar e determinar as propriedades espectroscópicas de complexos com íons lantanídeos Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes β -cetoésteres. Entre os diversos compostos sintetizados, foram selecionados aqueles com o íon európio pertencentes às séries ETA (Etil-4,4,4-trifluoroacetoacetato) e EBA (Etil benzoilacetoacetato) para o estudo teórico, objetivando-se realizar a otimização da geometria do estado fundamental, estudar os processos de transferência de energia intramolecular e calcular os parâmetros de intensidades 4f-4f.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Os Íons Lantanídeos

Os lantanídeos, também conhecidos como terras raras, fazem parte do bloco f da tabela periódica e são caracterizados pelo preenchimento gradativo da sub-camada 4f, a qual é protegida do ambiente químico pelas sub-camadas 5s e 5p. Os íons trivalentes são os mais estáveis e apresentam configuração fundamental $[\text{Xe}]4f^N$. Os estados $4f^N$ possuem níveis discretos de energia representados pelos símbolos $^{2S+1}L_J$, estados de momento angular total, onde L é o número quântico de momento angular orbital total, S é o número quântico de momento angular de spin total e J é o número quântico de momento angular total [5].

Quando o íon lantanídeo encontra-se em um ambiente de simetria esférica (íon livre) o seu hamiltoniano (H_{IL}) é representado como uma soma de três parcelas referentes ao campo central (H_0), a repulsão intereletrônica, H_C , e a interação spin-órbita, (H_{SO}); esta é responsável pelo surgimento dos J's.

$$H_{IL} = H_0 + H_C + H_{SO} \quad (1.1.1)$$

A presença de um ambiente químico induz uma quebra de degenerescência nos $2J+1$ estados, de acordo com a simetria da vizinhança do íon em um dado ambiente químico. Este efeito é conhecido como efeito Stark, sendo geralmente da ordem de 100 cm^{-1} . A Figura (1) mostra um esquema das interações intra-atômicas e do campo ligante nos lantanídeos.

As transições intraconfiguracionais 4f-4f são proibidas por paridade e o espectro de emissão e absorção destes metais exibem baixa intensidade quando sob excitação direta do íon lantanídeo. Entretanto, os metais com número de oxidação 3+ formam compostos de coordenação ou quelatos com ligantes orgânicos exibindo alta estabilidade e forte luminescência.

A luminescência do íon é consequência de um processo de transferência de energia intramolecular a partir de estados eletrônicos associados ao ligante para estados 4f do íon metálico [3]. As interações que ocorrem entre os íons lantanídeos e sua vizinhança podem ser tratadas usando-se várias teorias. O modelo das cargas pontuais, introduzido por Bethe [6], constitui a essência da teoria do campo cristalino, onde as interações são puramente eletrostáticas. A teoria dos orbitais moleculares faz uma consideração a respeito dos efeitos de covalência, possibilitando uma melhor descrição das configurações eletrônicas e espectros

eletrônicos. No entanto, o custo computacional é alto quando se pretende montar o diagrama de energia ou determinar o comportamento espectroscópico destes compostos teoricamente. Um intermediário entre as teorias citadas, a teoria do campo ligante, possui modelos que se aproximam da teoria dos orbitais moleculares ou da teoria do campo cristalino. Um exemplo é o modelo simples de recobrimento desenvolvido por *Malta* [7,8], onde são considerados efeitos de ligação química, mantendo a simplicidade do modelo das cargas pontuais sem a complexidade das ligações químicas.

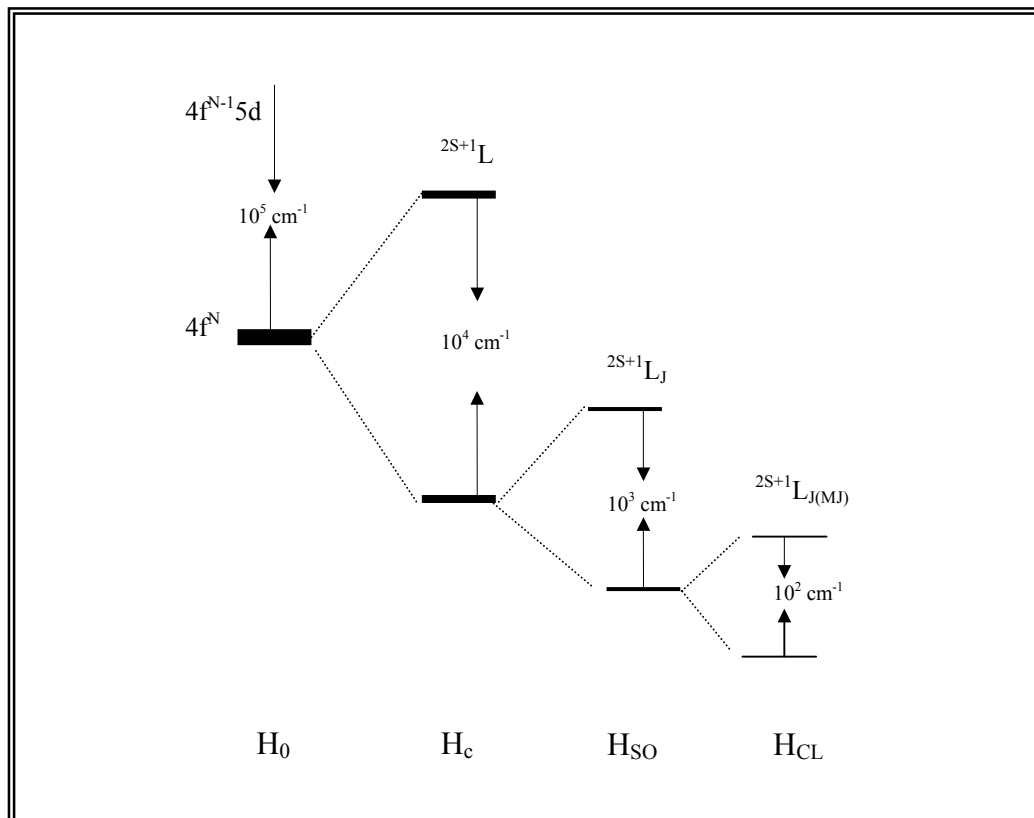


Figura 1 - Representação das interações intra-atômicas e do campo ligante nos lantanídeos.

1.2 Ligantes Cetoésteres e Heterobiários

A busca por eficientes DMCL (dispositivos moleculares conversores de luz), tem conduzido a comunidade científica ao desenvolvimento de novos ligantes com características específicas, como por exemplo: elevado coeficiente de extinção, efeito quelato e níveis eletrônicos ressonantes ao íon [9]. Os ligantes orgânicos com grupos funcionais como carboxilas, cetonas, aldeídos e álcoois, podem atuar como oxigênios doadores. Sendo assim, as β -dicetonas formam compostos muito estáveis com íons lantanídeos trivalentes e por isso têm sido amplamente usadas na síntese destes compostos [10].

A escolha por ligantes do tipo β -cetoésteres deve-se às semelhanças entre os sítios doadores destes com os das β -dicetonas, apresentando oxigênios doadores e elevados coeficientes de extinção; portanto, possíveis agentes quelantes. Estes ligantes foram explorados na década de 70. Dutt, entre outros, sintetizaram complexos de íons lantanídeos com estes ligantes e fórmula geral $\text{Ln}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})$, onde $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ e Y^{3+} e $\text{L} = \text{Etil acetoacetato}$ e $\text{Etil benzoilacetoacetato}$ [11, 12].

Além dos β -cetoésteres, para sínteses dos nossos compostos também foram utilizados ligantes contendo nitrogênios doadores, entre eles a 1,10-fenantrolina, 2,2' bipiridina e 4,7-difenil 1,10-fenantrolina. Estes ligantes têm sido bastante utilizados na substituição de moléculas de água, que propiciam a perda não radiativa de energia pelo acoplamento vibrônico com o estiramento O-H, contribuindo para aumentar a luminescência destes compostos e completar o número de coordenação que é normalmente 8 ou 9. Os ligantes cetoésteres e heterobiaris utilizados nas sínteses dos complexos estão apresentados na Figura 2.

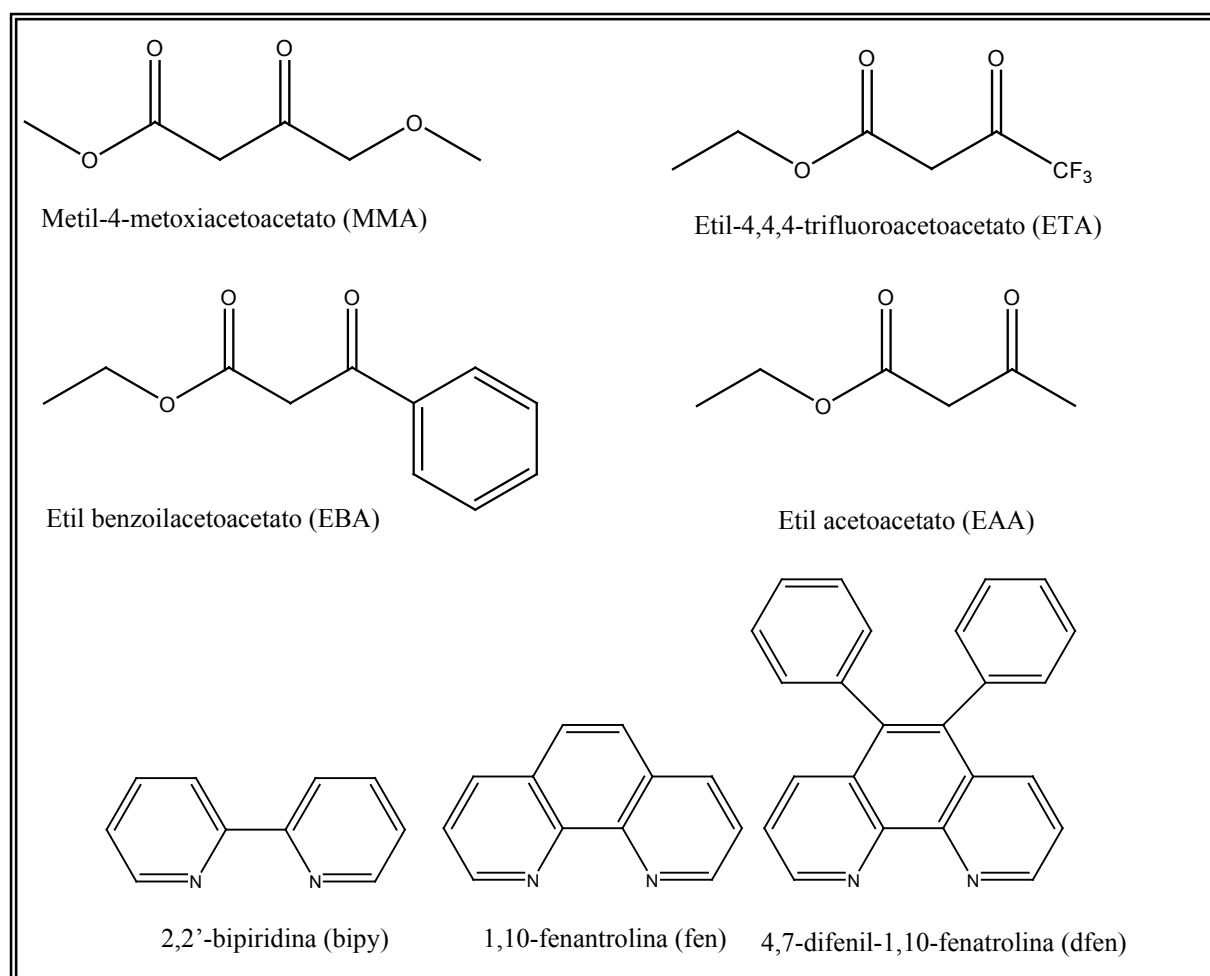


Figura 2 – Ligantes utilizados nas sínteses dos complexos.

1.3 Transferência de Energia Intramolecular

Os primeiros estudos sistemáticos e interpretação dos mecanismos da luminescência nos compostos de coordenação com íons lantanídeos foram realizados por Crosby e colaboradores [13, 14]. Durante o processo de absorção na região do ultravioleta o ligante é excitado para o estado singlete (S_1) de alta energia que decai não radiativamente para o estado tripleto (T_1). Este estado pode decair, de forma radiativa ou não radiativa, para o estado fundamental (S_0), ou a energia pode ser transferida de forma não radiativa para o íon lantanídeo, o qual emite na região do visível.

As transições radiativas que ocorrem sem mudança de multiplicidade, $S_1 \rightarrow S_0$, referem-se à fluorescência, enquanto que aquelas com mudança de multiplicidade, $T_1 \rightarrow S_0$, estão relacionadas à fosforescência. A energia transferida a partir do estado tripleto do ligante para estados excitados do íon lantanídeo pode ser perdida através de processos radiativos (luminescência do íon) ou não radiativos (Figura 3).

Crosby classificou os complexos de lantanídeos em três categorias de acordo com a sua luminescência. O primeiro grupo possui três elementos: o lantânio (La^{3+}) e o lutécio (Lu^{3+}) que possuem um único estado de energia, não podendo assim apresentar transições intraconfiguracionais entre estados 4f, e o gadolínio (Gd^{3+}) que tem seu primeiro estado excitado com energia acima dos estados tripletos dos ligantes, o que prejudica a transferência de energia do ligante para o metal. Sendo assim, os complexos com estes íons não exibem luminescência, podendo ser observado apenas a fluorescência e fosforescência dos ligantes. No segundo, grupo estão os complexos de samário (Sm^{3+}), európio (Eu^{3+}), térbio (Tb^{3+}) e disprósio (Dy^{3+}), que possuem o estado excitado um pouco abaixo do nível tripleto do ligante, o que proporciona uma eficiente transferência de energia entre o ligante e o metal, apresentando forte luminescência do íon e baixa fluorescência e fosforescência do ligante. No último grupo encontram-se os complexos com praseodímio (Pr^{3+}), neodímio (Nd^{3+}), hólmio (Ho^{3+}), érbio (Er^{3+}), túlio (Tm^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}) que exibem fraca fluorescência e fosforescência dos ligantes, o que indica uma eficiente transferência de energia intramolecular. Porém a diferença de energia entre os estados nos íons é relativamente pequena, o que aumenta a probabilidade de decaimentos não radiativos do estado excitado [15].

A intensidade da luminescência dos complexos de lantanídeos depende de um balanço entre forte absorção de radiação pelos ligantes, quantidade de energia transferida entre o ligante e o metal e taxas de decaimento radiativa e não radiativa.

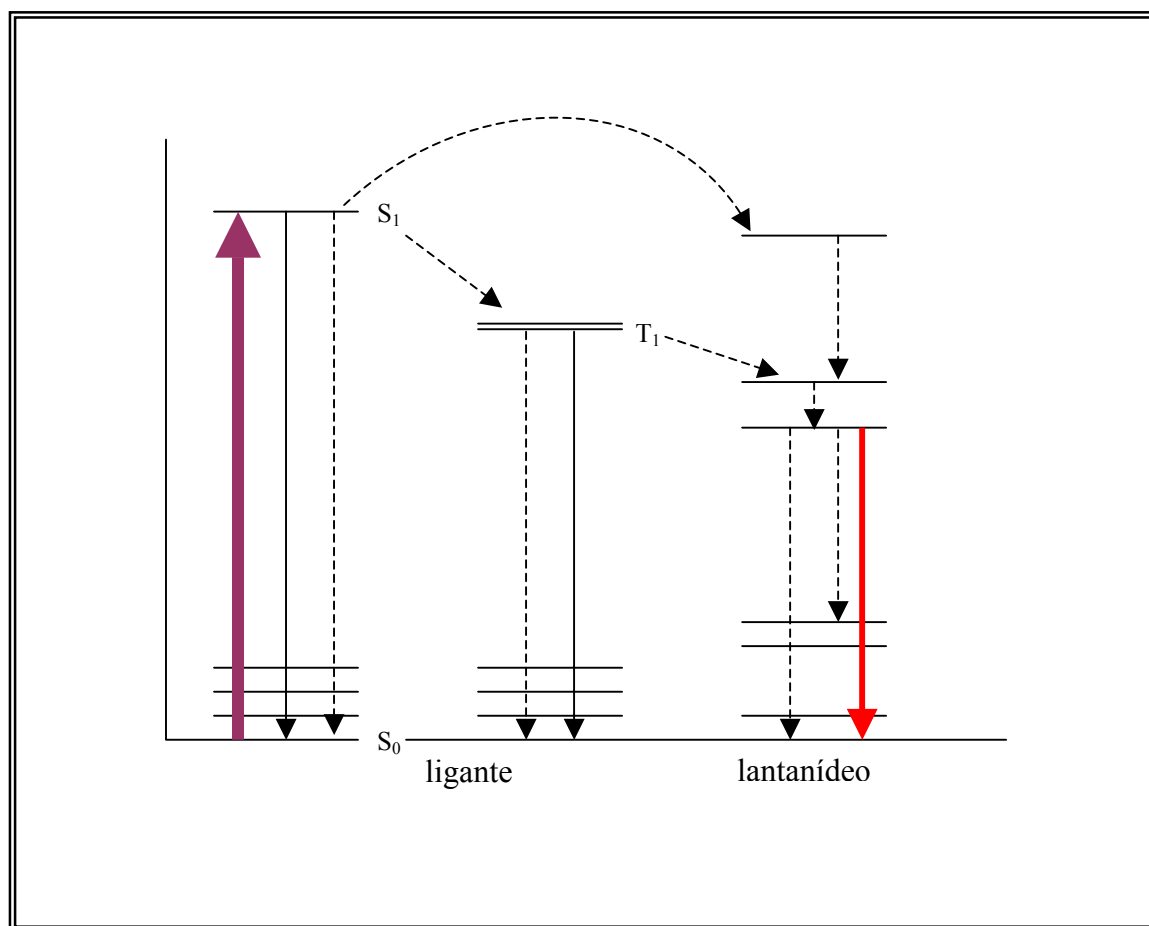


Figura 3 - Diagrama de níveis de energia do ligante e do íon lantanídeo envolvidos no processo de transferência de energia (os processos radiativos estão representados por linhas sólidas e os não radiativos por linhas pontilhadas).

1.4 O Campo Ligante

A teoria do campo ligante é considerada por alguns autores como um intermediário entre as teorias do campo cristalino e dos orbitais moleculares; esta última permite-nos compreender de forma qualitativa as ligações químicas. No caso dos lantanídeos, torna-se bastante complicado realizar cálculos de orbitais moleculares devido à grande demanda computacional para descrever todos os estados eletrônicos das configurações $4f^N$. Como os orbitais $4f$ são pouco influenciados pelo ambiente químico, normalmente são adotadas as teorias do campo cristalino e do campo ligante para descrever as propriedades espectroscópicas desses compostos. Embora seja fraca a interação entre o ambiente químico e os elétrons $4f$, muitas das características dos espectros dos lantanídeos são consequências destas interações.

O hamiltoniano que descreve as interações do campo ligante (H_{CL}) é constituído de duas parcelas, uma par e a outra ímpar. A forma geral de H_{CL} é dada pela expressão abaixo

$$H_{CL} = H_{CL(par)} + H_{CL(impar)} \quad (1.4.1)$$

A parcela par é responsável pelo desdobramento Stark dos níveis 4f, sendo expressa por

$$H_{CL(par)} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (1.4.2)$$

onde os B_q^k 's ($k = 2, 4$ e 6) são chamados parâmetros de campo ligante e $C_q^{(k)}$ são os operadores tensoriais de Racah. Os valores permitidos de k são dados pelas regras de paridade e triangularidade para orbitais f, e são dependentes da simetria do campo ligante ao redor do íon. A soma em (i) é feita sobre os elétrons 4f [16]. Embora os valores de B_q^k possam ser obtidos a partir de modelos teóricos, um procedimento muito comum é conseguir parâmetros ajustáveis, chamados fenomenológicos ou experimentais, obtidos das energias dos níveis 4f sob a ação do campo ligante. Nos casos em que os compostos apresentam centro de inversão a parcela ímpar é nula, uma vez que a paridade é bem definida. No entanto, na ausência de centro de inversão a parte ímpar de H_{CL} não é nula, sendo a responsável pela mistura de estados com paridades opostas, fazendo com que as transições entre níveis 4f tornem-se parcialmente permitidas por dipolo elétrico. A componente ímpar é geralmente expressa como

$$H_{CL(impar)} = \sum_{t,p,i} \gamma_p^t r_i^t C_p^t(i) \quad (1.4.3)$$

onde r_i é a coordenada radial do i-ésimo elétron e os γ_p^t 's ($t = 1, 3, 5$ e 7) são os parâmetros de campo ligante de posto t . Os valores de t são dados por regras de paridade e triangularidade envolvendo orbitais d, f e g. Em princípio, a soma é feita sob todos os elétrons do lantanídeo e os valores de p dependem da simetria ao redor do íon lantanídeo. A mistura dos estados com paridades opostas pelo termo ímpar é, em parte, responsável pelas intensidades das transições f-f.

1.4.1 O Modelo Simples de Recobrimento (MSR)

No modelo de campo ligante desenvolvido por *Malta* [7], são considerados efeitos de ligação química. O MSR descreve o efeito do campo ligante nos orbitais 4f dos lantanídeos e, ao mesmo tempo, resolve parte das discrepâncias entre resultados teóricos e experimentais pelo uso do modelo das cargas pontuais nos cálculos das intensidades 4f-4f.

Segundo o MSR a energia potencial dos elétrons f, devido à presença do campo ligante, é produzida por cargas uniformemente distribuídas em pequenas regiões centradas em torno da meia distância entre o íon central e cada ligante. A carga total em cada região é dada por $-ge\rho$, onde g é o fator de carga, que varia de zero à valência do ligante e ρ é a integral de recobrimento (módulo) entre o par íon central-ligante, que pode ser calculada pela expressão abaixo

$$\rho(R_j) = \rho_0 \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^n \quad (1.4.4)$$

onde R_0 é a menor das distâncias entre o íon central e o ligante, ρ_0 é uma constante igual a 0.05 para lantanídeos e $n = 3.5$ [17].

A figura 4 mostra os vetores \vec{r}_i e \vec{R}_j , os quais correspondem aos vetores posição dos elétrons 4f e dos átomos ligantes, respectivamente. O fator β_j é uma correção do baricentro da região de recobrimento entre as funções de onda do ligante e do íon central que pode não ser exatamente em $R_j/2$. Quando $\beta < 1$ a região de recobrimento está deslocada no sentido dos ligantes (átomos pequenos como oxigênio e flúor), e quando $\beta > 1$ a região está deslocada no sentido do íon central (átomos volumosos como cloro).

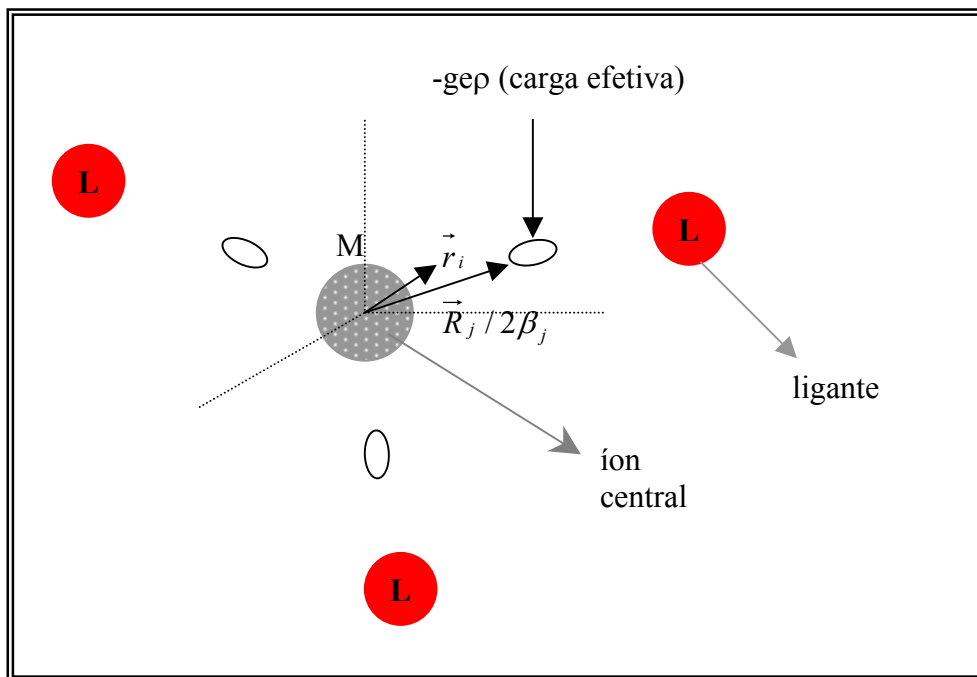


Figura 4 – Representação do modelo simples de recobrimento.

Independentemente do modelo de campo ligante usado, H_{CL} sempre poderá ser colocado na forma da equação abaixo, tendo esta expressão um caráter geral.

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(i) \quad (1.4.5)$$

Os parâmetros B_q^k descrevem as interações entre o ambiente químico e o íon-central, sendo importantes no estudo das propriedades luminescentes dos compostos com lantanídeos. Entretanto, para calcular estes parâmetros é necessário conhecer a geometria do composto, o que nem sempre é possível. Em alguns casos utilizamos as geometrias otimizadas pelo modelo sparkle [18, 19]. De acordo com os postulados do MSR, o parâmetro B_q^k é dado por

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j g_j \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \frac{Y_q^{k*}(\Omega_j)}{R_j^{k+1}} \quad (1.4.6)$$

onde e é a carga do elétron, $\langle r^k \rangle$ é uma integral radial, Ω_j são as coordenadas angulares dos ligantes, Y_q^{k*} é o complexo conjugado do harmônico esférico Y_q^k e g_j é o fator de carga, que já foi mencionado acima.

1.5 Intensidades f-f

O interesse pelas intensidades f-f dos lantanídeos iniciou com os trabalhos de Van Vleck em 1937 [20]. Naquela época não foram estabelecidas quais linhas do espectro pertenciam às transições intranconfiguracionais e quais pertenciam às transições entre a configuração $4f^N$ e uma de energia mais alta ($4f^N 5d$).

Os espectros de absorção e emissão característicos dos lantanídeos são atribuídos às transições entre níveis 4f, apresentando bandas estreitas e força do oscilador da ordem de 10^{-6} . Transições entre estados de mesma paridade são proibidas por dipolo elétrico, mas são permitidas pelos mecanismos de dipolo magnético, quadrupolos elétricos, vibrônico, por dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico [16].

Atualmente os estudos relacionados às intensidades f-f foram propostos pela teoria, publicada independentemente em 1962 por Judd e Ofelt [21, 22], mais conhecida como a teoria de Judd-Ofelt. Eles trataram o mecanismo de dipolo elétrico forçado através da técnica de operadores tensoriais irredutíveis.

A força do dipolo entre dois estados ϕ e ϕ' é dada por

$$S_{d.e.} = e^2 \left| \langle \phi' | \sum_i \vec{r}_i | \phi \rangle \right|^2 \quad (1.5.1)$$

Quando os estados ϕ e ϕ' são pertencentes a uma configuração $4f^N$ pura, o elemento de matriz é identicamente nulo pela regra de seleção da paridade (regra de Laporte). Quando o sítio ocupado pelo lantanídeo não tem centro de inversão, a regra de Laporte é relaxada, devido à mistura de estados de configurações eletrônicas com paridades opostas. Na teoria de Judd-Ofelt a mistura dos estados de paridades opostas ocorre devido à perturbação causada pelos termos ímpares do campo ligante (1.4.3).

Primeiramente Judd e Ofelt consideraram a mistura entre os estados através da teoria das perturbações em primeira ordem. Os novos estados têm contribuições de estados com paridades opostas, sendo representados pela expressão abaixo

$$\Psi = \left| (4f^N) \Gamma \right\rangle + \sum_{B\beta} \frac{\langle B\beta | H_{CL} (impar) | (4f^N) \Gamma \rangle}{E(\Gamma) - E(B\beta)} | B\beta \rangle \quad (1.5.2)$$

onde B representa configurações de paridade oposta a $4f^N$ e β seus estados. O novo estado passa a ter contribuições de estados $4f^N$ e B, possuindo paridade não bem definida. Estes

estados são de configurações excitadas do tipo $4f^{N-1}nl$ ($l = 2, 4$) e $4f^{N+1}n'd^{4l+1}$ (excitações do caroço). Como o interesse não é nas transições entre níveis Stark ($\Gamma \Gamma'$), mas nas intensidades entre estados J e J' , desconsidera-se a mistura dos J 's e as autofunções podem ser escritas como as do acoplamento intermediário. O resultado para a força do dipolo é

$$S_{d.e.} = \frac{e^2}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda}^{d.e.} \langle (4f^N)_{J'} \| U^{(\lambda)} \| (4f^N)_J \rangle^2 \quad (1.5.3)$$

onde os $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$ (1.5.4) são os parâmetros de intensidades 4f-4f dados pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado

$$\Omega_{\lambda}^{d.e.} = (2\lambda+1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}^{d.e.}|^2}{2t+1} \quad (1.5.4)$$

A quantidade $B_{\lambda tp}^{d.e.}$ representa a parcela de dipolo elétrico forçado, onde $\lambda = 2, 4$ e 6 , sendo dada por [23]

$$B_{\lambda tp}^{d.e.} = \Xi(t, \lambda) \gamma_p^t \quad 1.5.5$$

com

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n,l} \left\{ \begin{matrix} f & 1 & l \\ t & f & \lambda \end{matrix} \right\} \langle f \| C^t \| l \rangle \langle l \| C^t \| f \rangle \langle 4f \| r \| nl \rangle \langle nl \| r^t \| 4f \rangle \frac{1}{\Delta E(nl)}$$

No acoplamento intermediário as regras de seleção contidas na equação (1.5.3) são

$$\lambda-1 \leq t \leq \lambda+1$$

$$|J-J'| \leq \lambda \leq J+J'$$

Utilizando as mesmas condições para encontrar a equação 1.5.3, pode-se demonstrar que a força do dipolo magnético ($S_{d.m.}$) pode ser dada pela equação 1.5.6 abaixo, onde os operadores de momento angular L e S estão em unidades de \hbar e m é a massa do elétron.

$$S_{d.m.} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} \langle J' \| L + 2S \| J \rangle^2 \quad (1.5.6)$$

O mecanismo de dipolo elétrico forçado justificava as intensidades de transições 4f-4f. No entanto, observou-se que algumas mudanças ocorridas nos parâmetros de intensidade (Ω_k) não podiam ser explicadas apenas por mudanças no campo ligante. Deveria haver outro fator interferindo em tais mudanças. Assim, em 1964 Jorgensen e Judd [24] propuseram um mecanismo adicional, chamado de pseudoquadrupolar, que visava explicar uma variação anormal nas intensidades de algumas transições 4f-4f chamadas hipersensíveis. De acordo com esse mecanismo, a radiação incidente induz dipolos oscilantes nos átomos vizinhos ao íon metálico. Como consequência, um campo oscilante adicional é produzido e pode induzir transições 4f-4f com força do oscilador da ordem ou até maior que 10^{-6} (figura 5). Estes dipolos induzidos dependem de uma constante de proporcionalidade que é a polarizabilidade (α), que depende da natureza do ligante.

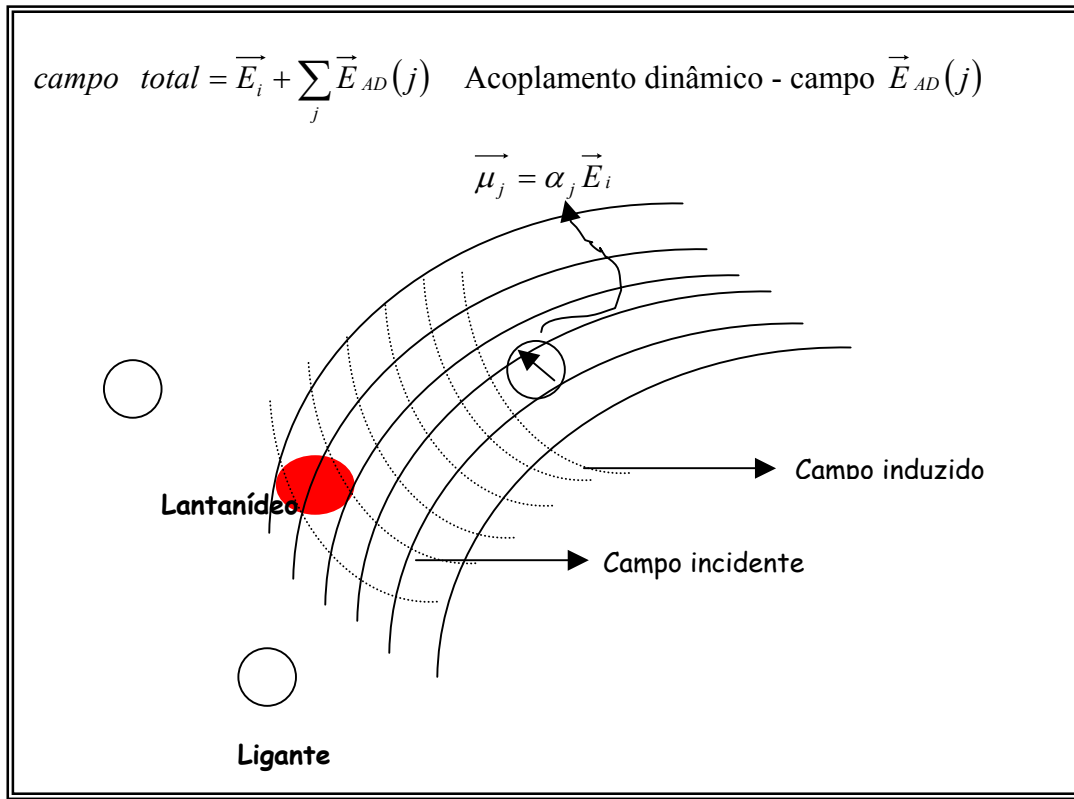


Figura 5 - Representação do acoplamento dinâmico.

A energia de interação com os elétrons 4f é dada pela expressão a seguir:

$$H_{AD} = e \sum_{i,j} \vec{\mu}_j \cdot \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} \quad (1.5.7)$$

O H_{AD} é somado à interação que induz o mecanismo de dipolo elétrico forçado. A expansão em termos de operadores tensoriais irredutíveis, leva as componentes de ordem par ao momento de transição, que é

$$\vec{\mu}_{AD} = \sum_{\lambda,t,Q,p,q} (-1)^Q (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & t & \lambda \\ q & p & -Q \end{pmatrix} B_{\lambda,t,p}^{AD} \langle (4f^N) \Gamma' | U_Q^{(\lambda)} | (4f^N) \Gamma \rangle \vec{e}_q^* \quad (1.5.8)$$

onde

$$B_{\lambda tp}^{AD} = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{1/2} \langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f || C^{(\lambda)} || f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1} \quad (1.5.9)$$

e

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \quad (1.5.10)$$

$(1-\sigma_\lambda)$ na equação (1.5.9) é um fator de blindagem. O parâmetro de intensidade total passa a ser calculado considerando $B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{ed} + B_{\lambda tp}^{AD}$, que é a quantidade usada na equação (1.5.4) para obter os Ω_λ teóricos.

1.6 Coeficientes de Emissão Espontânea e Ω_λ Fenomenológicos

Com os resultados das curvas de decaimento do estado emissor (5D_0), podemos determinar a taxa de emissão total, $A_{\text{total}} = 1/\tau = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$, onde A_{rad} e A_{nrad} são as taxas de emissão radiativa e não radiativa, respectivamente. Estes resultados nos permitem determinar a eficiência quântica através da equação abaixo:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (1.6.1)$$

A partir dos espectros de emissão obtidos com amostras dos compostos é possível determinar a taxa de emissão radiativa; o processo é baseado nos resultados experimentais para o coeficiente de emissão espontânea de algumas transições 4f-4f, dado na seguinte expressão

$$I = \hbar\omega AN \propto S \quad (1.6.2)$$

onde I é a intensidade de emissão, S é a área sob a curva do espectro de emissão, referente à transição em análise. A é o coeficiente de emissão espontânea, N é a população do nível emissor e $\hbar\omega$ é a energia da transição. Porém, determinar a população de um estado emissor torna-se complicado, uma vez que a emissão ocorre em várias direções. Normalmente são calculadas as intensidades relativas, eliminando assim N . No entanto, isto somente é válido para transições oriundas de um mesmo estado emissor. As intensidades relativas são determinadas através da equação

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{A_2}{A_1} = \frac{S_2}{S_1} \quad (1.6.3)$$

Geralmente utiliza-se a transição por dipolo magnético como referência ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) para o íon Eu^{3+} , e as intensidades relativas são determinadas pela equação (1.6.3). O coeficiente de emissão espontânea para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é dado por

$$A_{0,1} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 (\nu_{01})^3 \quad (1.6.4)$$

O valor estimado para A_{01} é $\sim 50\text{s}^{-1}$, n é o índice de refração do composto, considerado neste trabalho igual a 1,5 e ν_{01} é o número de onda da transição em cm^{-1} . Conhecendo as intensidades relativas, podemos determinar os coeficientes de emissão espontânea referente às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2 \text{ e } 4}$ utilizando a equação a seguir

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right) \quad (1.6.5)$$

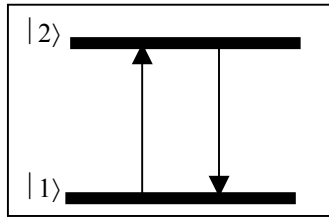
Após determinamos os A_{0J} podemos determinar os Ω_λ experimentais, ($\lambda = 2$ e 4), de acordo com a expressão abaixo [4]

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0J}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle ^7F_J \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \rangle} \quad (1.6.6)$$

onde A_{0j} é o coeficiente de emissão espontânea, χ é o fator de correção de Lorentz dado por $\chi = n(n^2+2)^2/9$, com $n = 1.5$ e $\langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ são os elementos de matriz reduzidos ao quadrado, com valores iguais a 0.0032 para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e 0.0023 para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ do íon európio [25]. As constantes utilizadas no cálculo do Ω_λ estão no sistema CGS e os valores dos parâmetros de intensidade são obtidos em 10^{-20} cm^2 .

1.7 Tempo de Vida da Luminescência (τ)

De modo geral o tempo de vida da luminescência pode ser definido considerando a aproximação de dois níveis. Com a incidência da radiação os estados serão populados até atingir o regime estacionário. A variação da população com o tempo é dada pela equação de taxa abaixo:



$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{12}N_2 + P_{21}N_1 \quad (1.7.1)$$

Ao cessar a radiação incidente, não haverá mais absorções ($P_{21}N_1$) e a tendência é que a população $|2\rangle$ retorne ao estado fundamental. A população N_2 (nível emissor) pode ser determinada pela equação

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{12}N_2 \quad (1.7.2)$$

donde

$$N_2(t) = N_2^0 e^{-A_{12}t}$$

O valor de τ é inversamente proporcional à taxa A_{12} e, por conseguinte, está relacionado ao fato da transição ser permitida ou não. O tempo de vida é uma estimativa de quanto tempo a população de N_2 precisa para atingir o valor de $1/e$ do valor inicial [26].

$$\tau = \frac{1}{A_{12}} \quad (1.7.3)$$

1.8 O Parâmetro R02

Durante algum tempo a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon európio foi bastante discutida na literatura [27]. A razão é que, em princípio, ela não deveria ocorrer dentro da configuração $4f^N$ pelos mecanismos de dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e vibrônico, pois o elemento de matriz reduzido do operador $U^{(0)}$ é igual a zero.

Segundo *Malta* [28], esta transição pode ocorrer pelo mecanismo pseudomultipolar quando for considerada a mistura dos J's, que descreve a participação dos estados 7F_2 , 7F_4 e 7F_6 na formação do 7F_0 , havendo maior participação do estado 7F_2 . Esta mistura ocorre através dos termos pares $B_q^k C_q^{(k)}$ do hamiltoniano do campo ligante descritos na equação (1.4.2). Desta forma o 7F_0 é escrito como uma combinação linear dos estados com $J = 0, 2, 4$ e 6

$$| ^7F_0 \rangle = \sum_{JM_J} C_{JM_J} | ^7FJM_J \rangle \quad (1.8.1)$$

Duas condições foram assumidas, a mistura dos J's somente ocorre dentro do termo 7F e apenas o termo com $J = 2$ é considerado. A equação (1.8.1) pode ser reescrita como

$$| ^7F_0 \rangle = C_{00} | ^7F00 \rangle + \sum_{M_J} C_{2M_J} | ^7F2M_J \rangle \quad (1.8.2)$$

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pode ser considerada pseudo-hipersensível, uma vez que existe dependência entre ela e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. O parâmetro obtido a partir da equação (1.8.3), pode ser utilizado na análise da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e na avaliação do efeito de mistura dos J's.

$$R02 = \frac{I(0,0)}{I(0,2)} = \frac{S(0,0)}{S(0,2)} = \frac{\sigma_{0,0} A(0,0)}{\sigma_{0,2} A(0,2)} \cong \frac{A(0,0)}{A(0,2)} \quad (1.8.3)$$

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

1.9 Taxas de Transferência de Energia Intramolecular

Segundo a regra de ouro de Fermi e a aproximação de Born-Oppenheimer, a taxa de transferência de energia é dada por:

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi' \phi | H | \psi \phi \rangle|^2 F \quad (1.19.1)$$

onde ψ e ϕ são estados eletrônicos iniciais do íon lantanídeo e ligante, respectivamente. Após o processo de transferência de energia, o íon lantanídeo e o ligante encontram-se em novos estados ψ' e ϕ . Na equação (1.19.1), F é um fator dependente da temperatura, que possui uma soma sobre os fatores de Franck-Condon e a condição de ressonância energética apropriada. O hamiltoniano H contém a interação coulombiana direta (H_c) e a interação de troca (H_{troca}).

$$H = H_c + H_{troca} \quad (1.19.2)$$

O hamiltoniano referente à interação coulombiana, entre os elétrons do ligante (j) e do íon lantanídeo (i), é dado por

$$H_c = \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.19.3)$$

onde i representa os elétrons do íon lantanídeo em um sistema de coordenadas centrada em seu núcleo, e j indica os elétrons do ligante em um sistema de coordenadas localizado na região do ligante. A expressão para taxa de transferência de energia considerando apenas o hamiltoniano da interação coulombiana direta utilizando técnicas de operadores tensoriais [3], é

$$W_{TE} = \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (1.19.4)$$

correspondendo ao mecanismo multipolar, com $\lambda = 2, 4$ e 6 , e

$$W_{TE} = \frac{4\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)GR_L^6} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{d.e.} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (1.19.5)$$

correspondendo ao mecanismo dipolo-dipolo, também com $\lambda = 2, 4$ e 6 .

Nas equações (1.19.4 e 1.19.5) S_L é a força do dipolo associada à transição entre estados eletrônicos do ligante, J é o número quântico de momento angular total do íon lantanídeo e α especifica os estados de momento angular orbital e de spin da configuração $4f^N$. G é a degenerescência do estado inicial do ligante. R_L é a distância do íon lantanídeo à região do ligante que mais contribui para o estado doador ou receptor do ligante. A contribuição de dipolo elétrico forçado aos parâmetros de intensidade descritos na seção 1.5 são representados por $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$, e os γ_{λ} 's na equação (1.19.4) são dados por

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda + 1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})} \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 \quad (1.19.6)$$

onde

$\langle r^{\lambda} \rangle$ = Valor esperado (parte radial 4f) de r^{λ}

$(1 - \sigma_{\lambda})$ = Fatores de blindagem para os elétrons 4f

Através dos elementos de matriz reduzidos nas equações (1.19.4) e (1.19.5) chega-se às mesmas regras de seleção encontradas na teoria das intensidades 4f-4f. A interação spin-órbita provoca a relaxação da regra de seleção no spin para o íon lantanídeo, enquanto que para o ligante essa regra é considerada no valor da força do dipolo S_L . No caso do íon Eu^{3+} , os melhores candidatos envolvidos na transferência de energia são os multipletos 5D_2 , 5L_6 , 5G_6 e 5D_4 .

Quando se considera a interação de troca entre elétrons em dois centros diferentes, utiliza-se o hamiltoniano dado por

$$H_{troca} = - \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} P_{ij} \quad (1.19.7)$$

onde a soma é feita sobre os elétrons do íon lantanídeo e do ligante, separados por uma distância r_{ij} , e pelo operador de troca P_{ij} dado por [29, 30]

$$P_{i,j} = \frac{1}{2} + 2 \vec{s}_j \cdot \vec{s}_i$$

\vec{s}_j e \vec{s}_i são operadores de spin de um elétron (em unidades de \hbar). Usando técnicas de operadores tensoriais chega-se à seguinte contribuição do hamiltoniano de troca para a taxa de transferência de energia

$$W_{ET} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2(1-\sigma_0)^2}{(2J+1)GR_L^4} F \langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2 \sum_m \left| \langle \phi | \sum_k \mu_z(k) s_m(k) | \phi' \rangle \right|^2 \quad (1.19.8)$$

onde

S = operador de spin do íon lantanídeo

μ_z = componente z do operador dipolo elétrico para o elétron do ligante

s_m = componente esférica do operador de spin para o elétron do ligante

σ_0 = fator de blindagem com $\lambda = 0$

O elemento de matriz reduzido da equação (1.19.8) requer que $\Delta J = 0, \pm 1$ (excluindo $J' = J = 0$). Para o íon Eu^{3+} o mecanismo de troca torna-se importante uma vez que ele permite a transferência de energia direta para o nível 5D_1 . Sendo o operador de dipolo acoplado com o operador de spin, a regra de seleção na multiplicidade dos estados ϕ e ϕ' não se aplica e o elemento de matriz desses operadores pode assumir valores da ordem de transições permitidas por dipolo elétrico. Outro aspecto importante é que a transição 5D_0 para o íon Eu^{3+} é proibida pela regra de seleção acima, porém ela pode ser relaxada devido a efeitos de mistura dos J's e de população térmica para o nível 7F_1 .

1.12 Modelagem

1.12.1 O Modelo Sparkle

O SMCL [18, 19], *Sparkle Model for the Calculations of Lanthanide Complexes*, possibilitou o tratamento de complexos de lantanídeos com ligantes volumosos. O modelo, semi-empírico, foi desenvolvido pelo grupo de Arquitetura Molecular do Departamento de Química Fundamental (UFPE) com o objetivo de calcular as geometrias do estado fundamental e prever propriedades espectroscópicas de complexos de íons lantanídeos.

No SMCL os íons lantanídeos, são representados por um potencial eletrostático correspondente a uma carga pontual indicada pelo seu estado de oxidação 3+. A ligação entre

íon lantanídeo e ligante é considerada de natureza puramente eletrostática, devido ao pequeno “*overlap*” entre os orbitais 4f do íon e os orbitais dos ligantes.

O modelo SMCL tem sido bastante utilizado na determinação da geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos, devido às dificuldades na obtenção de um monocristal para determinação da estrutura cristalográfica através de raios-X.

Na determinação dos níveis de energia dos ligantes coordenados ao íon lantanídeo, utiliza-se o modelo INDO/S-CI, *Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic-Configuration Interaction*, implementado no programa ZINDO[31]. Este tem se mostrado bastante eficiente no cálculo das estruturas eletrônicas dos ligantes orgânicos dos complexos de lantanídeos.

Utilizando-se interação de configurações considerando apenas excitações simples (CIS) geradas dentro de um conjunto de orbitais moleculares ocupados e virtuais, determinam-se os estados excitados singletos e tripletos e as forças do oscilador das transições singlete-singlete. O conjunto de orbitais usados nos cálculos é aumentado até não se observar mudanças significativas nos espectros de absorção. Os valores de energia dos níveis singletos e seus respectivos valores de força do oscilador passam por um ajuste através de uma curva do tipo lorentziana para ser compatível com a largura de banda obtida a partir do espectro de absorção experimental.

Neste trabalho o modelo SMCL foi utilizado para a previsão teórica das geometrias dos complexos com íon európio estudados. No cálculo da estrutura eletrônica dos complexos usou-se o modelo INDO/S-CI, determinando-se os espectros de absorção e as posições dos estados tripletos e singletos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. A. Werner, *Zeitschr. Inorg. Chem.* 3 (1893) 267.
2. S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214.
3. O. L. Malta, *J. Lumin.*, 71 (1997) 229-236.
4. E. E. S. Teotonio, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito, O. L. Malta, A. C. Trindade, R. Najjar, W. Streck, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 451-460.
5. B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1998.
6. H. A. Bethe, *Ann. Physik*, 3 (1929) 133.
7. O. L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 27.
8. O. L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 353.
9. Wagner Faustino, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química Fundamental, UFPE, (2001).
10. L. Gmelin, *Handbuch der Anorg. Chem.*, New York 1981
11. N. K. Dutt, S. Sur, S. Rahut, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1971) 1717-1724.
12. N. K. Dutt, S. Rahut, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 2905-2909
13. G. A. Crosby, M. Kasha, *Spectrosc. Acta* 10 (1958) 377-382.
14. G. A. Crosby, R. E. Whan, *Naturwissenschaften* 47 (1960) 276-277.
15. R. E. Whan, G. A. Crosby, *J. Molec. Spectrosc.* 8 (1962) 315-327.
16. O. L. Malta, Luís D. Carlos, *Quím. Nova*, 26 (2003) 889-895.
17. A. J. Freeman, J. P. Desclaux, *J. Magn. Mater.* 12 (1979) 11.
18. G. B. Rocha, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química Fundamental, (UFPE), (1998).
19. R. O. Freire, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química Fundamental, (UFPE), (2004).
20. J. H. Van Vleck, *Chem. Phys.* 41, 67 (1937).
21. B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127 (1962), 750.
22. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962), 511.
23. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165-195.
24. C. K. Jorgensen, B. R. Judd, *Molec. Phys.*, 8 (1964), 281.
25. W. T. Carnall, H. Crosswhite, *Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory, United States, 1977.

26. M. H. V. Werts, *Luminescent Lanthanide Complexes*, Universal Press (2000).
27. G. Blasse, A. Bril, *Philips Res. Repts*, 21, (1966), 368-378.
28. O. L. Malta, *Molec. Phys.*, Vol. 42, N^o 1, (1981), 65-72.
29. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A123, (1929) 714.
30. P. M. Levy, *Phys. Rev.*, 177 (1969).
31. J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 42 (1976) 223.

2. DADOS EXPERIMENTAIS

2.1 Materiais Utilizados: Reagentes e Solventes

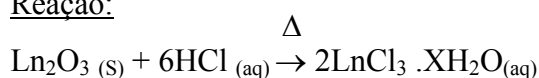
Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos

<i>Reagentes/ Solventes</i>	<i>Procedência</i>
Cloreto de Európio (EuCl₃.6H₂O)	Aldrich
Cloreto de Térbio (TbCl₃.6H₂O)	Aldrich
Óxido de Gadolínio (Gd₂O₃)	Aldrich
Etil benzoilacetato (90%)	Aldrich
Methyl 4-metoxi acetoacetato (99%)	Aldrich
Etil-4,4,4-trifluoroacetoacetato	Aldrich
Etil acetoacetato	Aldrich
2,2'-bipiridina	Aldrich
1,10-fenantrolina	Aldrich
4,7-difenil-1,10-fenantrolina	Aldrich
Tetrahidrofurano (THF)	Vetec
Clorofórmio	Carlo Erba
Hidreto de sódio (NaH)	Aldrich
Ácido clorídrico P.A. (37%)	Merk

2.2 Obtenção do Cloreto de Lantanídeo

Na síntese dos complexos com európio e térbio foram utilizados os respectivos cloretos comerciais, apenas o cloreto de gadolínio foi sintetizado. Para a síntese do cloreto de gadolínio pesou-se 5,5 mmol do óxido de gadolínio (Gd₂O₃), adicionou-se 2,73 ml de ácido clorídrico 12 M. A reação foi realizada sob agitação e aquecimento (150°C a 200°C) para retirada do excesso de ácido. Em seguida adicionou-se água deionizada mantendo-se a temperatura < 70°C até ser obtida uma solução límpida e com pH em torno de cinco. Após a evaporação de toda água, adicionou-se etanol até ser obtido pH entre cinco e seis, a solução resultante foi evaporada.

Reação:



2.3 Síntese dos Complexos

Os compostos de coordenação sintetizados apresentaram fórmulas moleculares diferentes; ou seja, o íon európio (Eu^{3+}) formou complexos de fórmula $[\text{Ln}(\text{L})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, enquanto que os íons térbio (Tb^{3+}) e gadolínio (Gd^{3+}) formaram dímeros $[\text{Ln}_2(\text{L})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$. No caso particular da série ETA, os íons Tb^{3+} e Gd^{3+} apresentaram fórmula $[\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Nas situações acima o ligante L pode ser: etil benzoilacetato, metil 4-metoxi acetoacetato, etil 4,4,4-trifluoroacetoacetato ou etil acetoacetato.

O complexo precursor foi preparado em atmosfera de argônio, partindo de 2 mmol do cloreto de lantanídeo dissolvido em 3 ml de trietilortoformiato, ficando sob agitação durante alguns minutos, em seguida a mistura foi secada a vácuo e adicionou-se 15 ml de THF seco. Enquanto isso, desprotona-se o ligante L com NaH em 10 ml de THF seco e depois transfere-o para o balão com o cloreto de lantanídeo, usando-se uma cânula. A mistura resultante ficou sob agitação durante 24 horas. O complexo obtido foi secado, neutralizado com NH_4Cl , filtrado e lavado com água e solvente para retirar o excesso de ligante e cloreto. O sólido obtido foi secado sob vácuo em dessecador com sílica.

Os complexos obtidos a partir da síntese descrita acima tiveram suas moléculas de água substituídas por ligantes heterobiariis, onde $\text{L}' = 2,2'$ -bipiridina, 1,10-fenantrolina ou 4,7-difenil-1,10-fenantrolina. A substituição foi feita utilizando-se a proporção molar de 1:1 do complexo precursor e dos ligantes L' em clorofórmio, a solução foi mantida sob refluxo (Figura 6) por aproximadamente 24 horas. Posteriormente o complexo foi secado, lavado com água e solvente para retirar o excesso de ligante e depois secado sob vácuo em dessecador com sílica.

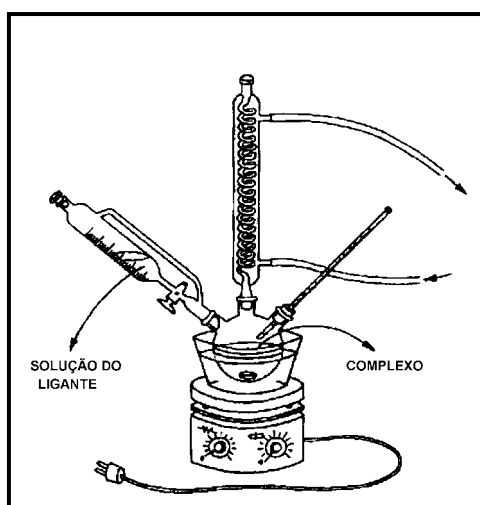


Figura 6 – Sistema de refluxo utilizado na síntese dos complexos.

3. CARACTERIZAÇÃO

Os complexos obtidos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de infravermelho e ultravioleta, análise termogravimétrica, ponto de fusão, espectroscopia de emissão e excitação e por medidas do tempo de vida da luminescência.

3.1 Análise Elementar

A análise elementar de C, H e N foi realizada pelo Laboratório Microanalítico da Universidade de São Paulo e pela Central Analítica da Universidade Federal de Pernambuco.

3.2 Espectros de Infravermelho

Os espectros vibracionais dos ligantes e complexos foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando-se a técnica de pastilha de KBr. O equipamento usado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Bruker modelo IF66. As medidas foram realizadas no Laboratório de Química do Departamento de Física (UFPE).

3.3 Espectros de Absorção Eletrônica

Os espectros nas regiões do ultravioleta e visível dos ligantes e complexos foram adquiridos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 6, operando com lâmpada de tungstênio para excitação na região do visível e lâmpada de deutério para excitação na região do ultravioleta. As medidas foram feitas utilizando soluções dos ligantes e complexos com concentrações em torno de 10^{-5} ou $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

3.4 Ponto de Fusão

As medidas de ponto de fusão foram realizadas no intervalo de 25°C à 300°C, utilizando aparelho digital Electrothermal modelo 9100. As amostras foram colocadas em tubos capilares de aproximadamente 1 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento.

3.5 Espectros de Emissão

Os espectros de emissão foram obtidos no laboratório de espectroscopia de terras-raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE. A excitação foi feita utilizando-se lâmpada de xenônio (150 W) em um espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Ivon modelo U1000 de 1,0 m. Na detecção da emissão dispersa utilizou-se 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.

Os espectros foram realizados com amostras dos complexos no estado sólido. Para os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} as medidas foram feitas a temperatura de 298 K e 77 K (temperatura do nitrogênio líquido). Os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} (fosforescência) foram obtidos a 77 K. Nas medidas de emissão a 77 K, as amostras foram colocadas em cubetas de quartzo imersas em nitrogênio líquido num frasco Dewar com janela também de quartzo.

3.6 Tempo de Vida

As curvas de decaimento dos níveis emissores $^5\text{D}_0$ dos complexos de európio, $^5\text{D}_4$ dos complexos de térbio e do tripleto dos ligantes nos complexos de gadolínio foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Os resultados foram obtidos com as amostras no estado sólido à temperatura de 298 K para os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} e a 77 K para os complexos de Gd^{3+} .

As medidas foram registradas em um espectrofluorímetro SPEX fluorog F212 acoplado com um fosforímetro modelo 1934 D com lâmpada pulsada de xenônio de 150W. Os espectros de emissão e excitação foram realizados em um espectrofluorímetro (SPEX-Fluorolog 2) com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se lâmpada de xenônio contínua de 450 W como fonte de excitação.

3.7 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos complexos foram realizadas em um equipamento modelo TGA 50/50H da Shimadzu, sob atmosfera controlada de nitrogênio, utilizando 2-8mg de amostra. O equipamento consiste basicamente em uma microbalança analítica bastante

sensível e um forno programável, podendo atingir até 1500°C, com taxa de até 50°C/min. Os termogramas foram obtidos com taxas de 10°C/min, até atingir a temperatura de 900°C.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO:

Os compostos com os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} foram obtidos na forma de pó, não sendo possível determinar a estrutura cristalográfica dos mesmos, por este motivo calculou-se suas geometrias utilizando o modelo sparkle. Os complexos da série ETA e EAA apresentaram cor branca e os demais variaram suas cores em diferentes tons de amarelo, sendo os da série MMA os mais escuros.

4.1 Análise Elementar

Tabela 2- Resultados Analíticos dos Compostos, EBA = etil benzoilacetato, MMA = metil 4-metoxi acetoacetato, ETA = etil 4,4,4-trifluoroacetoacetato e EAA = etilacetoacetato.

<i>Complexo</i>	% C		% H		% N	
	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.
[Eu(ETA) ₂ .4H ₂ O]Cl	23,00	24,50	3,19	2,70	-	-
[Eu(ETA) ₂ bipy.2H ₂ O]Cl	35,40	33,00	3,21	3,00	3,75	2,40
[Eu(ETA) ₂ fen.2H ₂ O]Cl	37,40	35,40	3,11	2,70	3,30	2,50
Tb(ETA) ₃ .2H ₂ O	29,00	28,00	2,95	3,60	-	-
Tb(ETA) ₃ bipy	38,87	37,50	3,00	3,02	3,24	3,28
Tb(ETA) ₃ fen	40,52	40,53	2,93	3,20	3,15	3,00
Gd(ETA) ₃ .2H ₂ O	29,09	30,00	2,95	3,48	-	-
Gd(ETA) ₃ bipy	38,96	37,30	3,00	3,46	3,24	3,14
Gd(ETA) ₃ fen	40,62	41,95	2,93	3,00	3,15	3,62
[Eu(EBA) ₂ .4H ₂ O]Cl	41,15	42,91	4,67	4,60	-	-
[Eu(EBA) ₂ (fen).2H ₂ O]Cl	51,94	52,00	4,32	4,19	3,56	3,49
[Eu(EBA) ₂ (dfen).2H ₂ O]Cl	58,88	59,20	4,48	4,41	2,98	2,56
[Tb ₂ (EBA) ₅ .6H ₂ O]Cl	45,50	46,00	4,89	4,06	-	-
[Tb ₂ (EBA) ₅ (dfen) ₂ .2H ₂ O]Cl	60,43	60,25	4,64	4,43	2,80	3,30
[Gd ₂ (EBA) ₅ .6H ₂ O]Cl	45,60	46,50	4,90	4,32	-	-
[Gd ₂ (EBA) ₅ (fen) ₂ .2H ₂ O]Cl	54,59	53,00	4,54	4,13	3,22	3,67
[Gd ₂ (EBA) ₅ (dfen) ₂ .2H ₂ O]Cl	49,00	48,00	4,72	4,40	1,76	1,72
[Eu(EAA) ₂ .4H ₂ O]Cl	28,00	28,69	5,00	4,02	-	-
[Tb ₂ (EAA) ₅ .6H ₂ O]Cl	32,53	32,44	5,00	4,61	-	-
[Gd ₂ (EAA) ₅ .6H ₂ O]Cl	28,00	27,42	5,00	4,00	-	-
[Eu(MMA) ₂ .4H ₂ O]Cl	26,20	28,00	4,73	4,20	-	-
[Tb ₂ (MMA) ₅ .6H ₂ O]Cl	30,34	30,44	4,80	4,01	-	-
[Gd ₂ (MMA) ₅ .6H ₂ O]Cl	30,44	31,23	4,80	4,40	-	-

As fórmulas moleculares propostas para os compostos foram sugeridas a partir dos resultados obtidos através da análise elementar, embora tenha sido utilizada uma proporção molar 3:1 (ligante cetoéster: lantanídeo), apenas os compostos com Tb^{3+} e Gd^{3+} da série ETA apresentaram esta proporção. Os complexos com íon európio de todas as séries foram obtidos na proporção de 2:1 do ligante cetoéster para cada íon, e os demais compostos provavelmente formaram dímeros como demonstram os resultados da análise elementar.

4.2 Ponto de Fusão

O ponto de fusão somente foi observado em alguns compostos da série ETA, os demais, quando aquecidos, modificaram sua coloração decompondo-se. As temperaturas apresentadas na Tabela 3 referem-se ao ponto de fusão ou a temperatura inicial de decomposição.

Tabela 3- Temperatura de fusão ou decomposição dos Compostos

<i>Complexo</i>	<i>Ponto de fusão °C</i>	<i>Observações</i>
[Eu(ETA) ₂ .4H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 132°C
[Eu(ETA) ₂ bipy.2H ₂ O]Cl	106	-
[Eu(ETA) ₂ fen.2H ₂ O]Cl	135	-
Tb(ETA) ₃ .2H ₂ O	-	Temperatura de decomposição 139°C
Tb(ETA) ₃ bipy	115	-
Tb(ETA) ₃ fen	136	-
Gd(ETA) ₃ .2H ₂ O	91	-
Gd(ETA) ₃ bipy	113	-
Gd(ETA) ₃ fen	114	-
[Eu(EBA) ₂ .4H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 168°C
[Eu(EBA) ₂ fen.2H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 98°C
[Eu(EBA) ₂ dfen.2H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 114°C
[Tb ₂ (EBA) ₅ .6H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 159°C
[Tb ₂ (EBA) ₅ (bipy) ₂ .2H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 87°C
[Tb ₂ (EBA) ₅ (dfen) ₂ .2H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 96°C
[Gd ₂ (EBA) ₅ .6H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 94°C
[Gd ₂ (EBA) ₅ (fen) ₂ .2H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 91°C
[Gd ₂ (EBA) ₅ (dfen) ₂ .2H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 98°C
[Eu(EAA) ₂ .4H ₂ O]	-	Temperatura de decomposição 245°C
[Tb ₂ (EAA) ₅ .6H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 187°C
[Gd ₂ (EAA) ₅ .6H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 186°C
[Eu(MMA) ₂ .4H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 90°C
[Tb ₂ (MMA) ₅ .6H ₂ O]Cl	-	Temperatura de decomposição 92°C

4.3 Análise Termogravimétrica

Realizamos medições por meio de análise termogravimétrica da massa perdida por alguns compostos em função da temperatura. Nessa análise utilizou-se atmosfera de nitrogênio e a massa da amostra foi medida em uma balança eletrônica altamente sensível. A partir desta análise obtivemos informações sobre o comportamento da decomposição dos compostos.

As curvas mostradas nas figuras 7 a 11 referem-se aos compostos $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{MMA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, respectivamente. Considerou-se a perda de massa total, devido à dificuldade em associar cada evento a uma perda específica. Comparando-se o valor percentual do resíduo experimental e do calculado, podemos sugerir que se trata de EuClO , oxiclreto de európio. Os valores calculados e determinados foram baseados nas fórmulas mínimas propostas para os complexo e estão indicados nas legendas de cada curva.

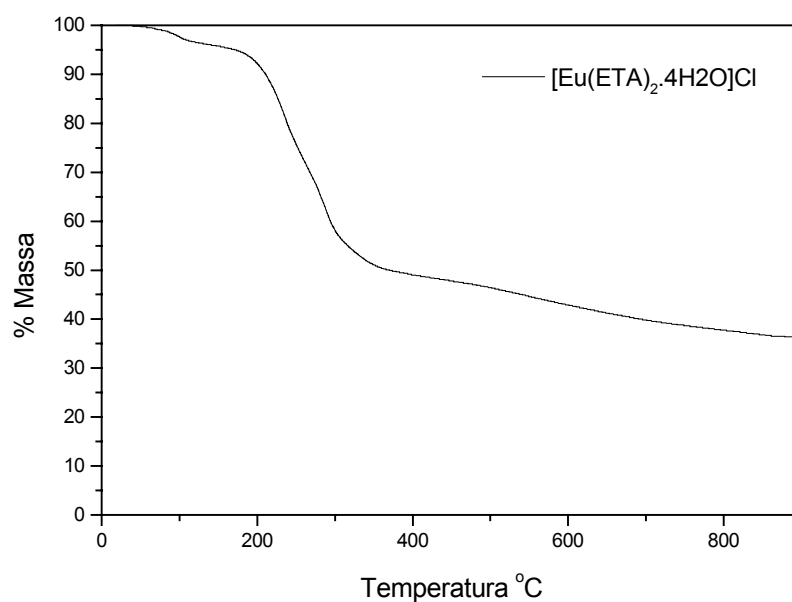


Figura 7 – Curva de TGA do composto $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, resíduo (calc.33%/exper.36%).

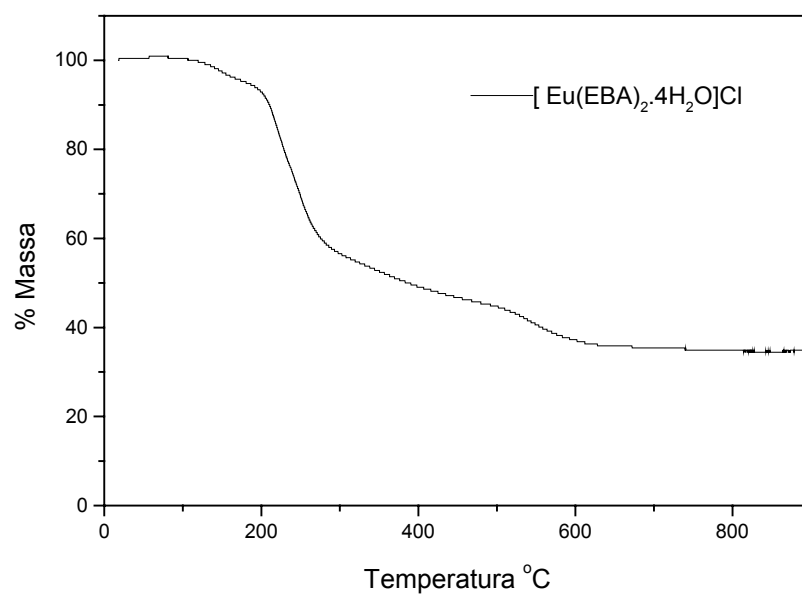


Figura 8 – Curva de TGA do composto $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, resíduo (calc.32%/exper.34.8%).

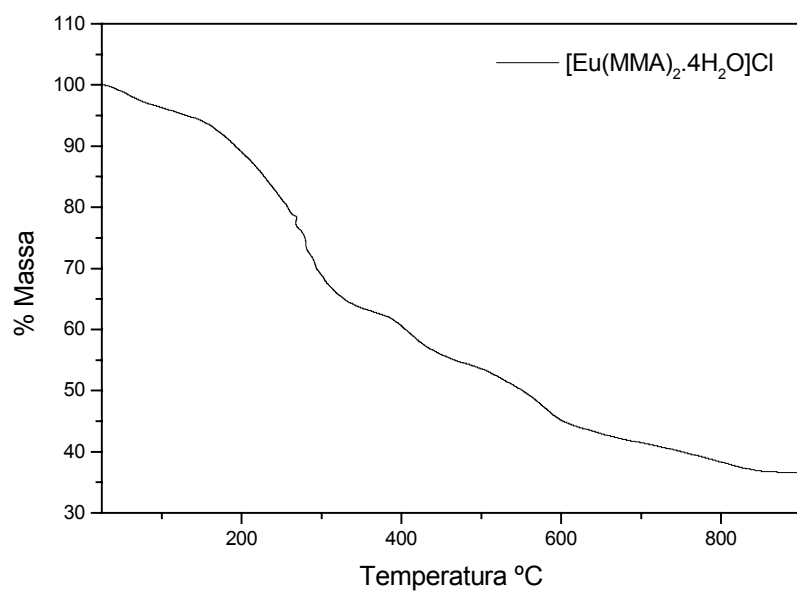


Figura 9 – Curva de TGA do composto $[\text{Eu}(\text{MMA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, resíduo (calc.37%/exper.36.6%).

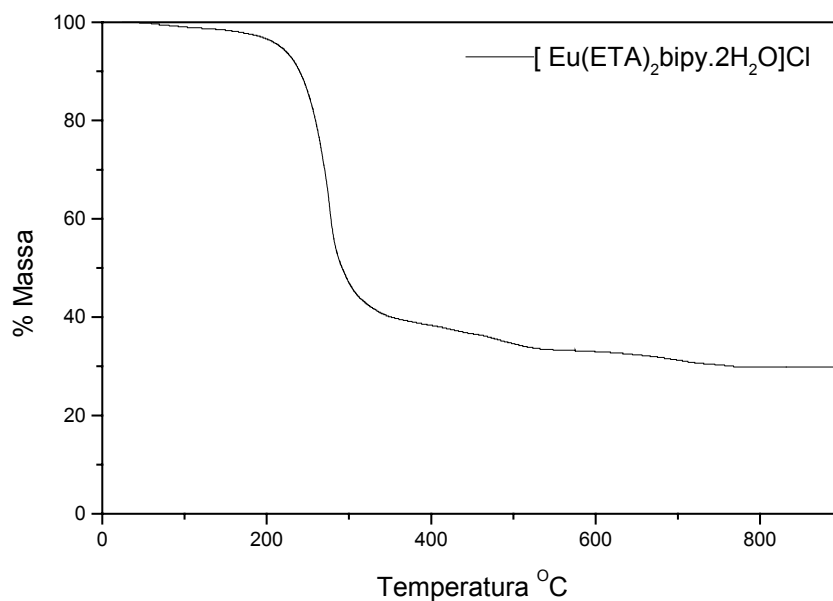


Figura 10 – Curva de TGA do composto $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, resíduo (calc.32%/exper.30%).

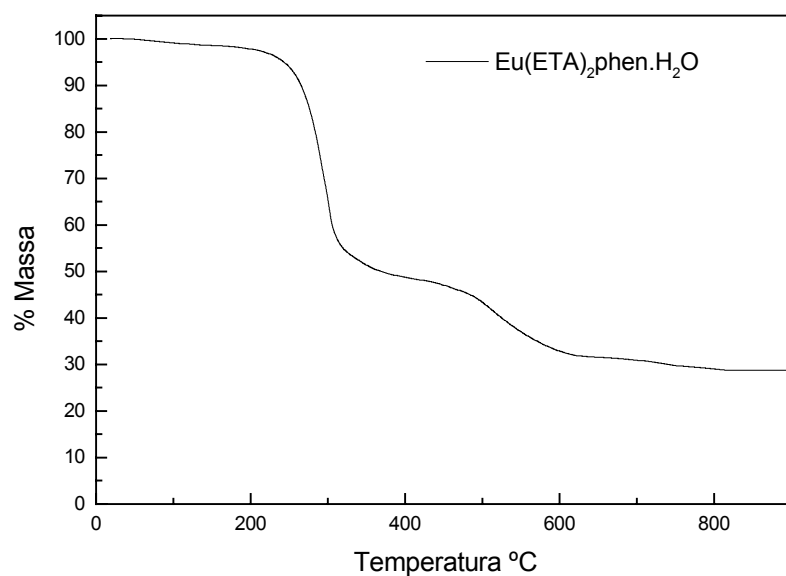


Figura 11 – Curva de TGA do composto $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, resíduo (calc.27%/exper.29%).

A figura 12 mostra a curva de TGA do complexo $\text{Tb}(\text{ETA})_3\text{bipy}$, um aspecto importante é a ausência de perda de água corroborando com a fórmula molecular proposta. Além disso, podemos observar apenas um evento referente a perda de massa total, restando

apenas Tb_2O_3 . O comportamento da curva indica que este complexo sublima, podendo ser aplicado na produção de filmes finos.

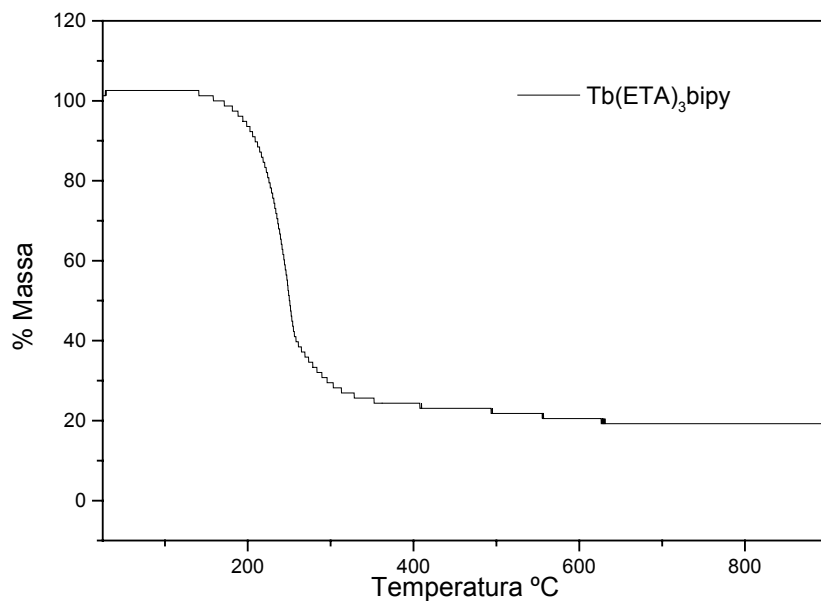


Figura 12 – Curva de TGA do composto $Tb(ETA)_3.bipy$, resíduo (teor.19%/exper.19,5%).

A figura 13 mostra a curva de TGA para o complexo $[Tb_2(MMA)_5.6H_2O]Cl$. Considerando a perda total de massa e a fórmula molecular proposta, o resíduo neste caso, trata-se de uma mistura de Tb_2O_3 (óxido de térbio) e $TbCl_3$ (cloreto de térbio).

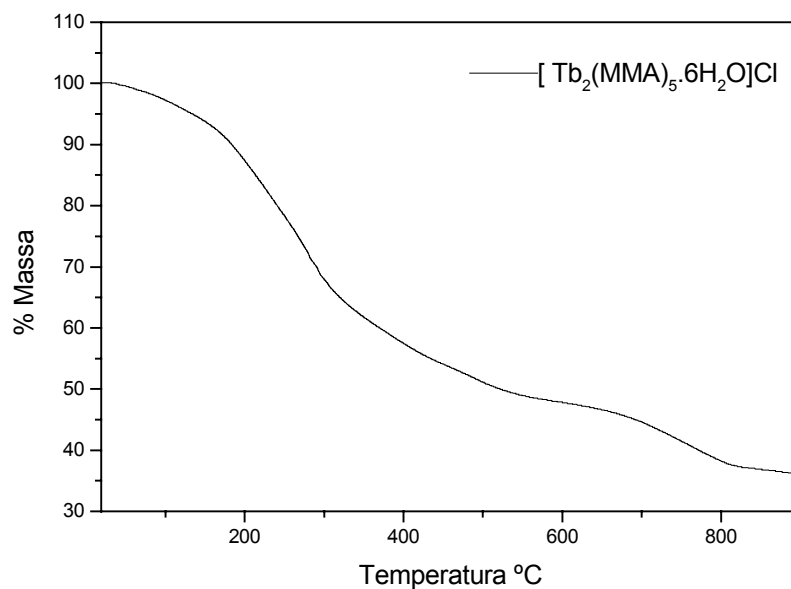


Figura 13 – Curva de TGA do composto $[Tb_2(MMA)_5.6H_2O]Cl$, resíduo (calc.33%/exper.36%).

4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Uv-Visível

Os espectros de absorção foram medidos na região de 200 nm a 700 nm, com soluções nas concentrações 10^{-5} mol/l ou 10^{-6} mol/l em percurso ótico de 1 cm. Os complexos foram dissolvidos em metanol, com exceção da série ETA que foi solubilizada em etanol.

Nos compostos da série ETA as curvas de absorção apresentaram comportamento semelhante para os diferentes lantanídeos. O espectro do $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ mostra uma banda com máximo em 270 nm ($\epsilon = 80000$), que encontra-se deslocada para comprimentos de onda menores quando comparada ao espectro do ligante livre; isto provavelmente, devido a sua desprotonação onde sua transição $n \rightarrow \pi^*$ passa a ter caráter $\pi \rightarrow \pi^*$, uma consequência da ressonância. Os complexos com 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina apresentaram bandas com máximos em 238 nm e 274 nm ($\lambda_{\text{max.}}$), 230 nm e 266 nm ($\lambda_{\text{max.}}$) respectivamente, sendo estas oriundas dos ligantes.

Um aspecto relevante no complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ é o deslocamento das bandas em 203 nm e 202 nm referentes aos ligantes ETA e fenantrolina, respectivamente. Isto sugere uma modificação nas estruturas eletrônicas dos ligantes, podendo ser atribuída à coordenação dos mesmos ao íon metálico. A análise do espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, de certa forma, é dificultada devido à superposição de algumas bandas apresentadas nos espectros dos ligantes livres (Figuras 14, 15 e 16). Os máximos de absorção e coeficientes de extinção molar referentes aos compostos com térbio e gadolínio desta série estão na Tabela 4 e seus espectros no Apêndice 1.

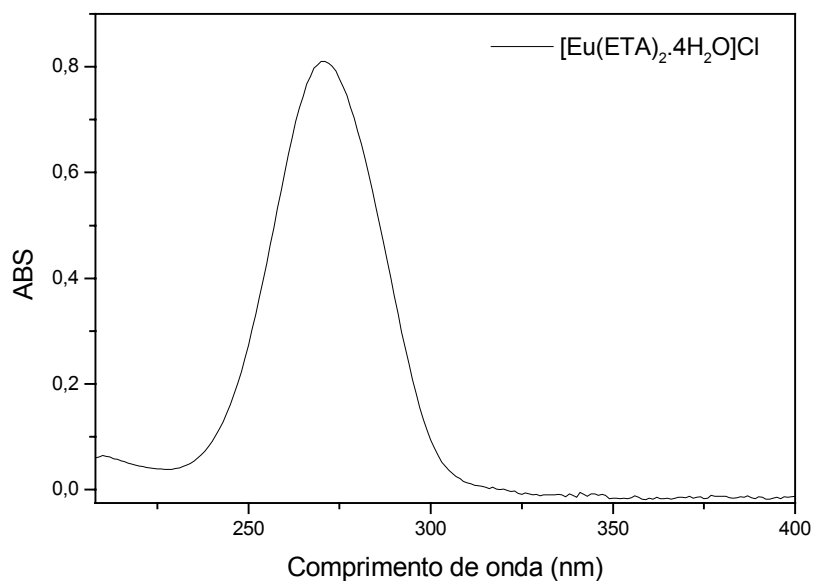


Figura 14 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

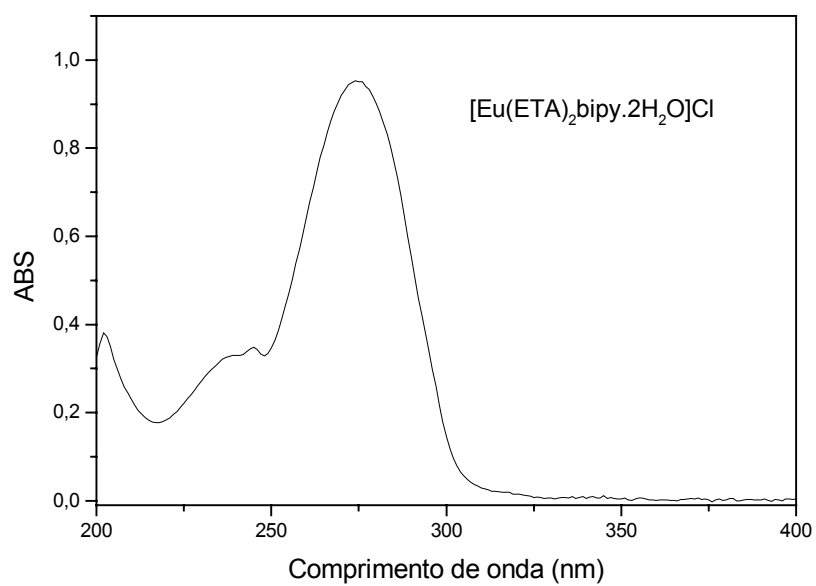


Figura 15- Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

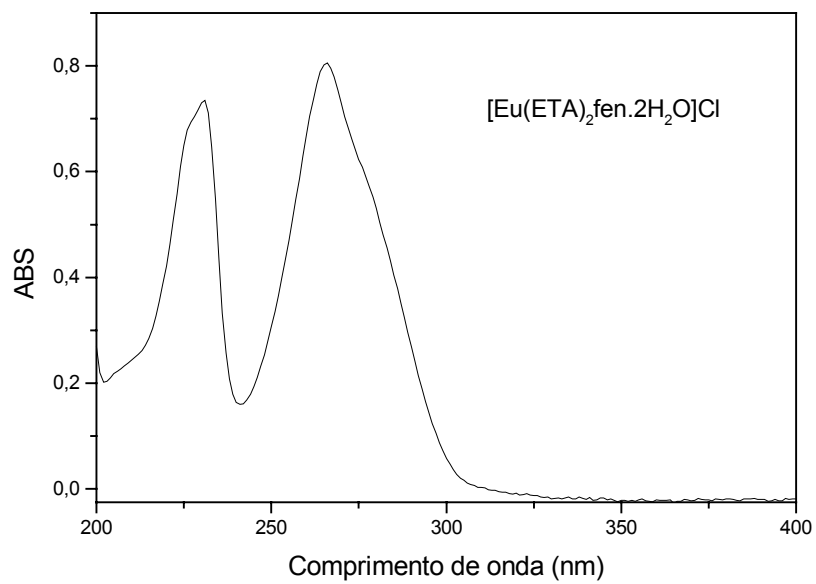


Figura 16 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

Tabela 4: Transições observadas nos compostos da série ETA, com seus respectivos comprimentos de onda (λ_{max}) e coeficientes de extinção molar (ϵ).

<i>Complexo</i>	<i>$\epsilon (mol^{-1}.dm^3.cm^{-1})$</i>	<i>$\lambda_{max} (nm)$</i>
Tb(ETA)₃2H₂O	94000	292
Tb(ETA)₃.bipy	748000	285
Tb(ETA)₃.fen	585570	249
Gd(ETA)₃.2H₂O	65285	272
Gd(ETA)₃.bipy	554960	264

A série de compostos com o ligante EBA (Figuras 17, 18 e 19) mostrou o mesmo comportamento, com relação ao número de bandas e suas posições, quando variamos o íon lantanídeo. O espectro de absorção para o complexo [Eu(EBA)₂.4H₂O]Cl apresentou três bandas semelhantes as do ligante EBA, situadas em 204 nm ($\epsilon = 94010$), 237 nm ($\epsilon = 72650$) e 309 nm ($\epsilon = 74786$). Porém, as mesmas estão deslocadas quando comparadas as bandas do ligante isolado, sugerindo a coordenação ao íon metálico.

O espectro referente ao [Eu(EBA)₂dfen.4H₂O]Cl mostra três bandas situadas em 204 nm ($\epsilon = 58818$), 223 nm ($\epsilon = 36364$) e 283 nm ($\epsilon = 35795$). Estas bandas encontram-se sobrepostas dificultando a associação com o respectivo ligante. O espectro do complexo com o ligante 1,10-fenantrolina apresentou quatro bandas em 203 nm ($\epsilon = 175438$), 231 nm ($\epsilon = 163158$), 266 nm ($\epsilon = 89474$) e 305 nm ($\epsilon = 66667$), as quais são resultantes de absorções dos ligantes. No entanto, não é possível associar as bandas a um dos ligantes isoladamente, já que as mesmas encontram-se sobrepostas, todas as transições observadas nos espectros desta série possuem caráter $\pi \rightarrow \pi^*$. Os dados dos demais complexos, máximos de absorção e coeficientes de extinção molar, estão na Tabela 5 e seus gráficos no Apêndice 1.

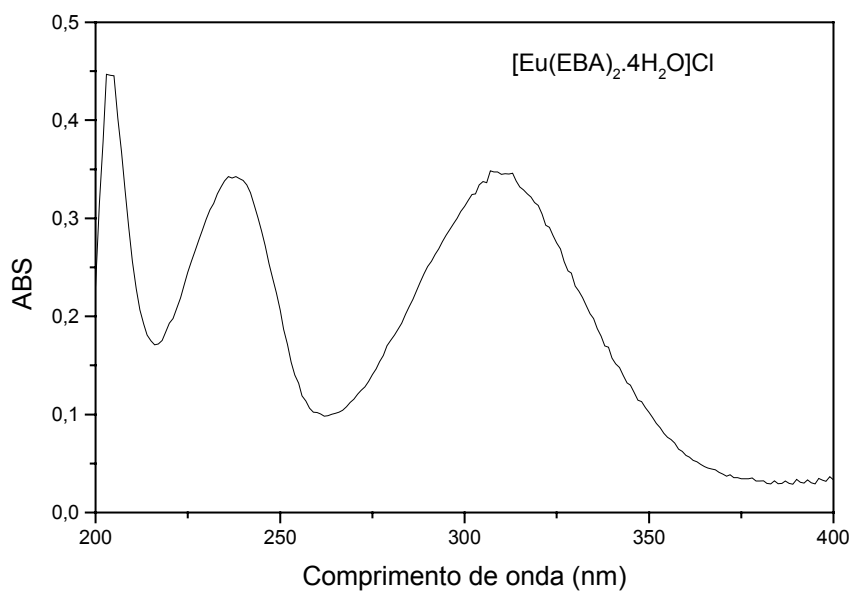


Figura 17 - Espectro de absorção do complexo [Eu(EBA)₂.4H₂O]Cl.

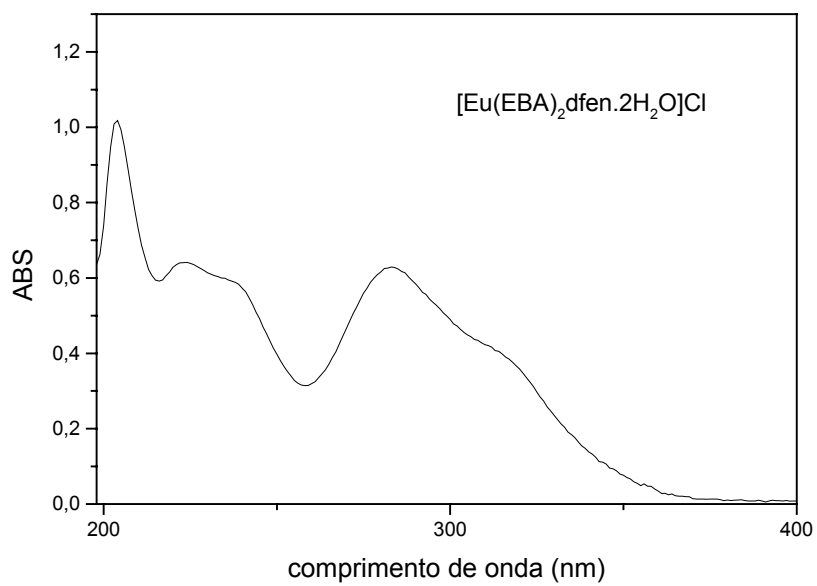


Figura 18 - Espectro de absorção do complexo [Eu(EBA)₂dfen.2H₂O]Cl.

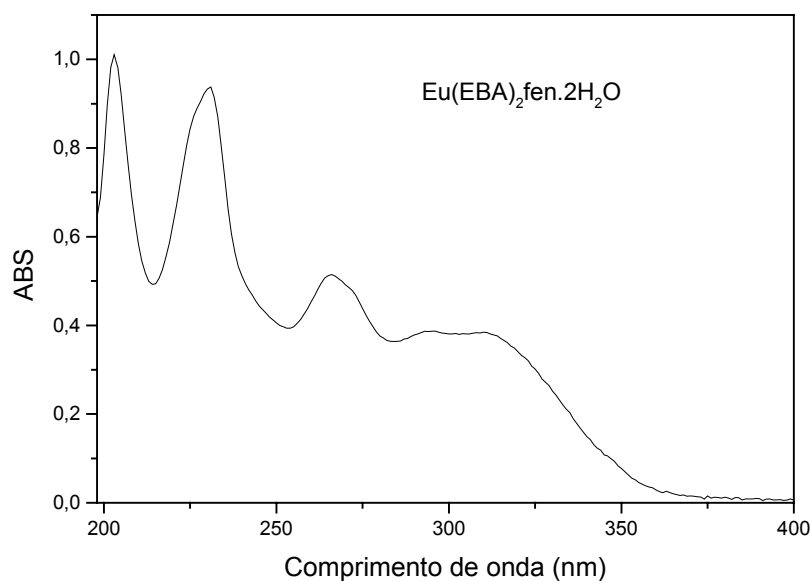


Figura 19 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

Tabela 5: Transições observadas nos compostos da série EBA, com seus respectivos comprimentos de onda (λ_{max}) e coeficientes de extinção molar (ϵ).

<i>Complexo</i>	$\epsilon (\text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
$[\text{Tb}_2(\text{EBA})_5.6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	94000	204
$[\text{Tb}_2(\text{EBA})_5(\text{dfen})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	149078	276
$[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5.6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	84252	202
$[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5(\text{bipy})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	145000	204
$[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5(\text{fen})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	89831	202
$[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5(\text{dfen})_2.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	163880	203

Os espectros de absorção eletrônica dos complexos da série MMA apresentaram uma banda situada em 272 nm ($\epsilon = 35976$) para o íon Eu^{3+} e 274 nm para os íons Gd^{3+} ($\epsilon = 45263$) e Tb^{3+} ($\epsilon = 33333$). A Figura 20 mostra o espectro do ligante sobreposto aos dos complexos, estes últimos encontram-se deslocados para comprimentos de ondas maiores. As transições $n \rightarrow \pi^*$ do ligante passaram a ter caráter $\pi \rightarrow \pi^*$, como consequência da ressonância causada pela desprotonação do ligante. A mudança na posição das bandas pode ser atribuída a coordenação do ligante aos íons lantanídeos.

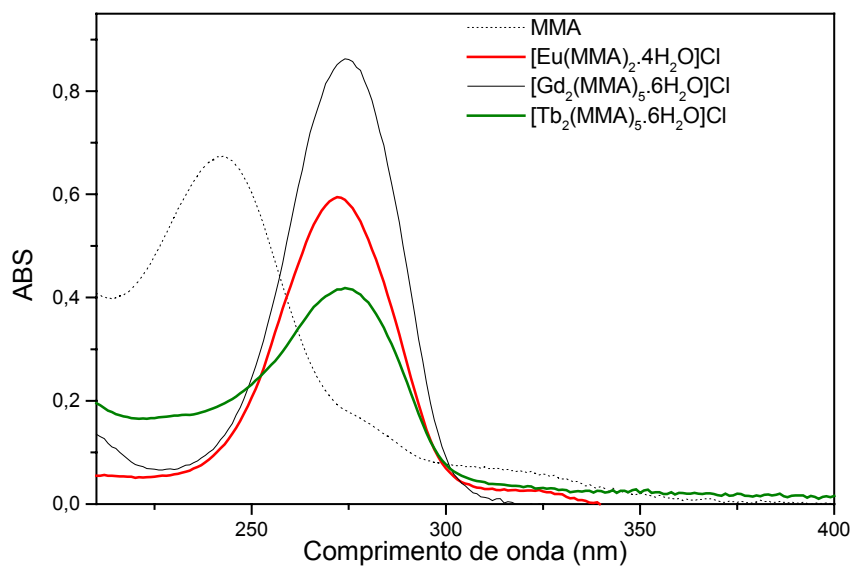


Figura 20 - Espectros de absorção do ligante e dos complexos da série MMA.

Na série EAA a banda do ligante nos complexos (Figura 21) se apresenta deslocada para região de menor energia (maior comprimento de onda) com relação às apresentadas no espectro do ligante livre. Isto é indicativo da coordenação deste ligante ao íon metálico. Os espectros de absorção dos complexos mostram bandas situadas em 273 nm para o Eu^{3+} ($\epsilon = 10345$) e 274 nm para os íons Tb^{3+} ($\epsilon = 30952$) e Gd^{3+} ($\epsilon = 15740$).

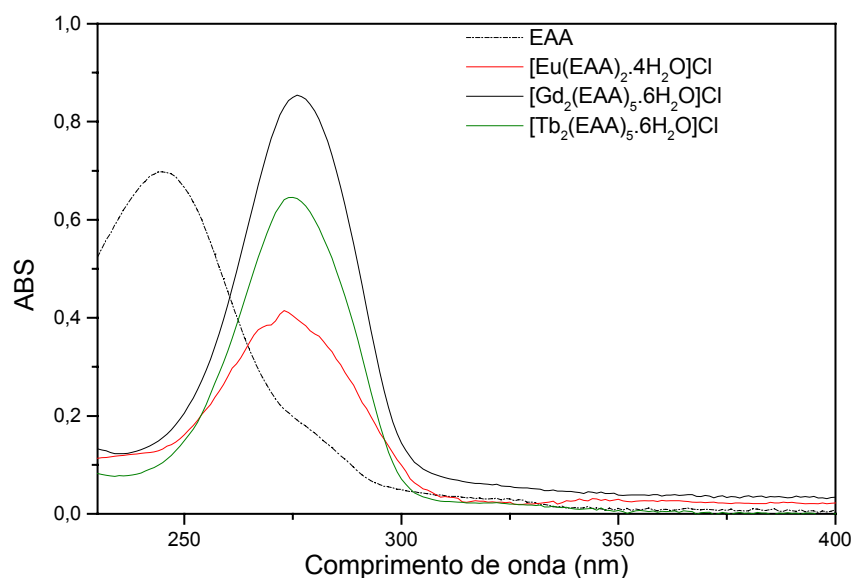


Figura 21 - Espectros de absorção do ligante e dos complexos da série EAA.

4.4 Espectros de Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram utilizados para identificar grupos funcionais presentes nos diferentes ligantes. Os deslocamentos de algumas bandas foram associados a possíveis centros de coordenação ao íon metálico.

Nos espectros vibracionais dos complexos $[\text{Eu}(\text{L})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ foram analisadas, principalmente, as bandas do estiramento $\text{C}=\text{O}$ do grupo carbonila. Estas e outras frequências observadas encontram-se na Tabela 6. Tais bandas encontram-se deslocadas quando comparadas as suas posições no espectro do ligante livre, sendo, portanto, consistente com um sítio de coordenação ao íon metálico. A presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos íons lantanídeos foi sugerida com base na existência de bandas intensas situadas entre $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$.

As Figuras 22 a 25 mostram os espectros vibracionais dos compostos $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{EAA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{MMA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ com seus respectivos ligantes.

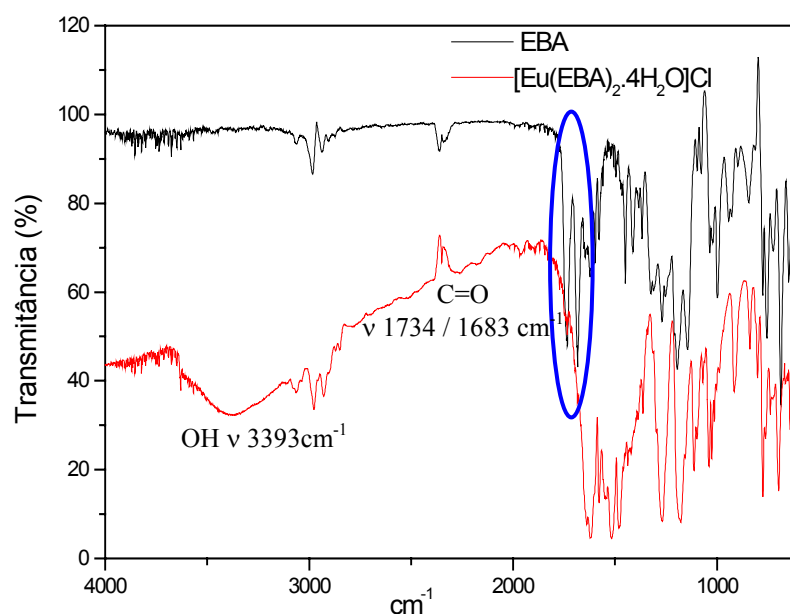


Figura 22 - Espectros de infravermelho do ligante e do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

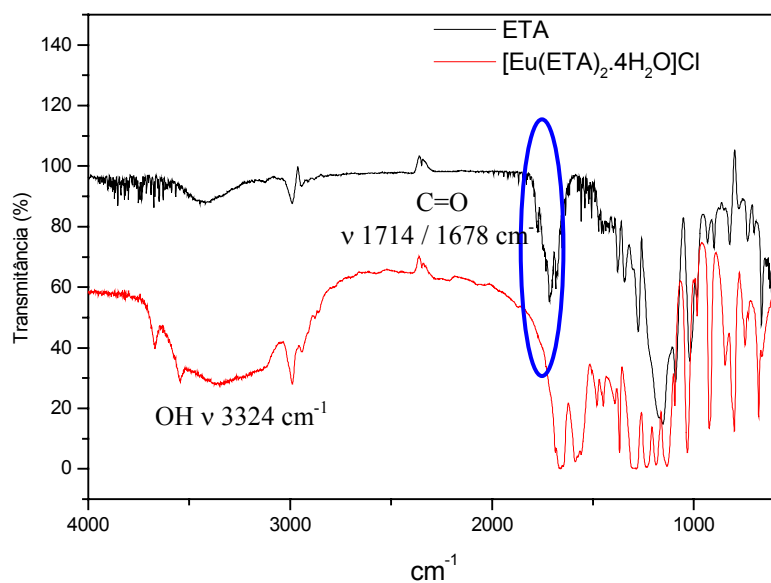


Figura 23 - Espectros de infravermelho do ligante ETA e do complexo [Eu(ETA)₂.4H₂O]Cl.

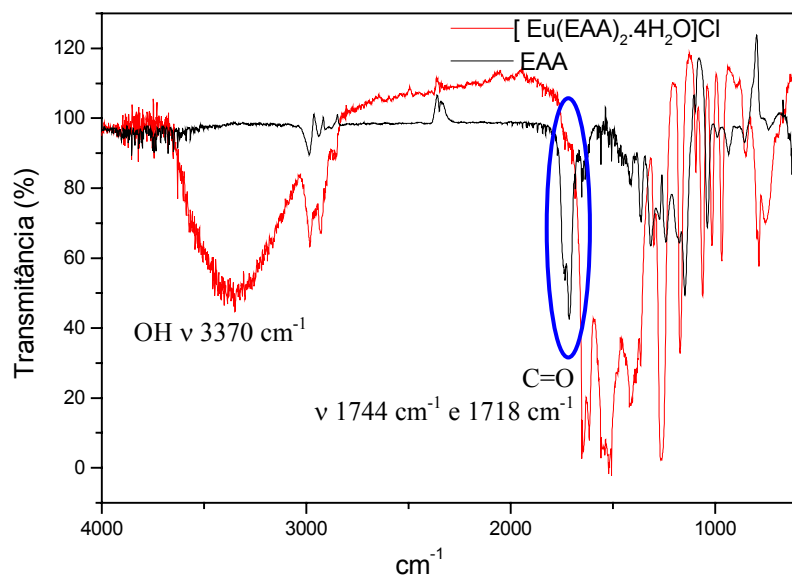


Figura 24 - Espectros de infravermelho do ligante EAA e do complexo [Eu(EAA)₂.4H₂O]Cl.

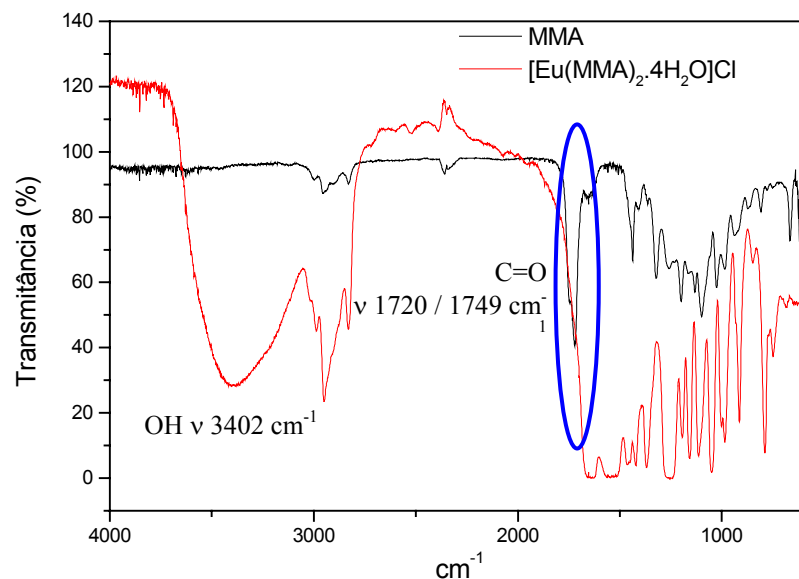


Figura 25 - Espectros de infravermelho do ligante MMA e do complexo $[\text{Eu}(\text{MMA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

Os espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $\text{Tb}(\text{ETA})_3 \text{bipy}$ (Figuras 26 e 27), conforme apresentado na Tabela 6, apresentam algumas bandas que são comuns àquelas atribuídas aos complexos $[\text{Eu}(\text{L})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$. No entanto, a coordenação da fenantrolina (fen) e bipyridina (bipy) ao íon lantanídeo pode ser indicada através de uma banda em 1430 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{N}$, respectivamente.

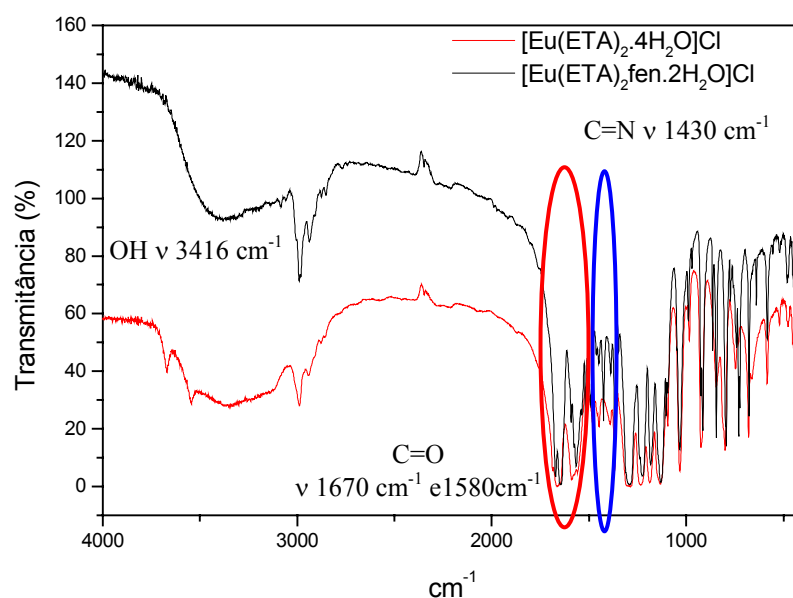


Figura 26 - Espectros de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

A inexistência de bandas no complexo $\text{Tb(ETA)}_3\text{bipy}$, atribuídas aos modos vibracionais OH da água, é um indicativo da ausência dessa molécula na composição deste complexo, corroborando com a fórmula molecular proposta.

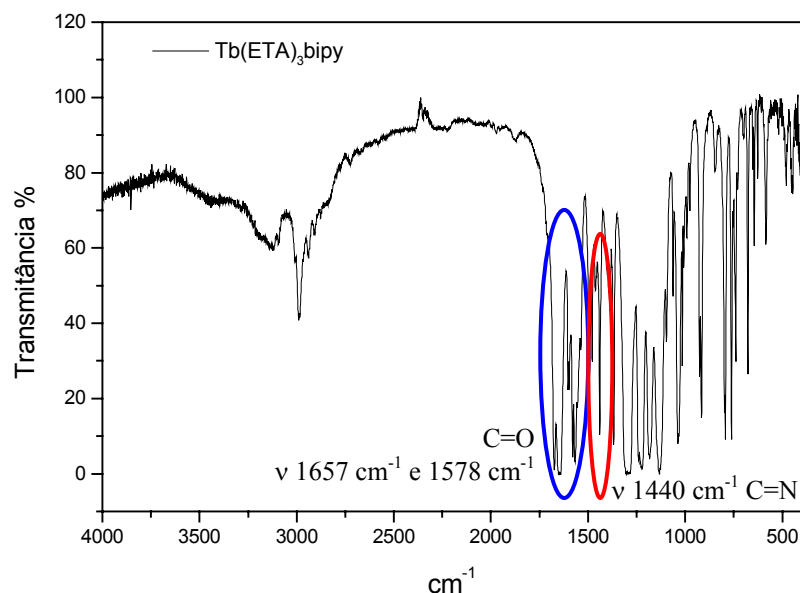


Figura 27- Espectros de infravermelho do complexo $\text{Tb(ETA)}_3\text{bipy}$.

Tabela 6 – Bandas de absorção na região do infravermelho características dos ligantes livres e dos complexos.

<i>Ligantes / complexos</i>	$\nu \text{C=O}(\text{cm}^{-1})$	$\nu \text{C=N}(\text{cm}^{-1})$	$\nu \text{O-H}(\text{cm}^{-1})$
[Eu(ETA)₂.4H₂O]Cl	1662 / 1573 (F)*	-	3324 (F)*
[Eu(ETA)₂bipy.2H₂O]Cl	1677 / 1559 (F)*	1435 (M)*	3412 (M)*
[Eu(ETA)₂fen.2H₂O]Cl	1670 / 1580(F)*	1430 (M)*	3416 (F)*
Tb(ETA)₃bipy	1674 / 1578 (F)*	1440 (M)*	-
ETA	1714 / 1678 (F)*	-	-
[Eu(EBA)₂.4H₂O]Cl	1624 / 1580 (F)*	-	3393 (F)*
EBA	1734 / 1683 (F)*	-	-
[Eu(EAA)₂.4H₂O]Cl	1650 / 1615 (F)*	-	3350 (M)*
EAA	1739 / 1709 (F)*	-	-
[Eu(MMA)₂.4H₂O]Cl	1671 / 1632 (F)*	-	3402 (F)*
MMA	1720 / 1749 (F)*	-	-
1,10-fenantrolina.H₂O	-	1420-30 (F)*	3380 (F)*
2,2' bipiridina	-	1420-30 (F)*	-
4,7-difenil 1,10 fenantrolina	-	-	-

* F = Forte; M = Média e Fr = Fraca.

4.6 Estudo Espectroscópico

4.6.1 Espectros de Excitação

Complexos de európio

As medidas de excitação dos complexos de európio foram realizadas a 298 K, na região de 200 a 600 nm, sob monitoramento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

O espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ está apresentado na figura 28. Conforme pode ser observado, o espectro possui uma banda larga com máximo em 340 nm, a qual aparece deslocada nos demais compostos da mesma série. As linhas finas localizadas na região acima de 400 nm são referentes à excitação direta do íon, sendo observadas transições intraconfiguracionais a partir do estado 7F_0 para os estados excitados 5D_2 (21000 cm^{-1}), 5D_1 (19000 cm^{-1}), 5D_3 (24000 cm^{-1}) e 5L_6 (25000 cm^{-1}). Os espectros de excitação dos demais compostos da série ETA estão apresentados no Apêndice 2.

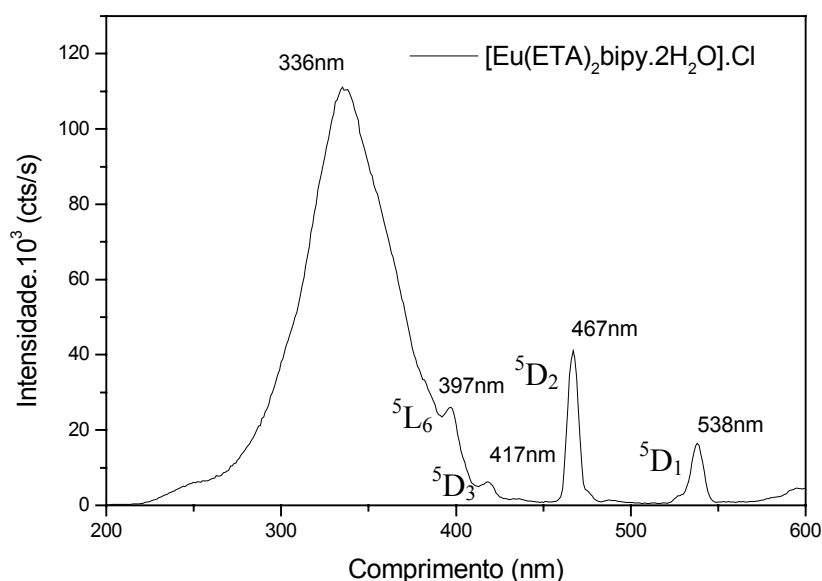


Figura 28 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

Os compostos da série EBA apresentaram uma banda larga com máximo em torno de 390 nm, associada à excitação dos ligantes. Assim como nos compostos da série ETA foi possível observar transições a partir de excitações direta do íon. Porém, apenas verificamos excitações oriundas do 7F_0 para os estados excitados 5D_2 (21000 cm^{-1}) e 5D_1 (19000 cm^{-1}) do

europio. Na Figura 29 tem-se o espectro do composto com o ligante 4,7-difenil 1,10-fenantrolina. No Apêndice 2 encontram-se os espectros dos demais compostos da série EBA.

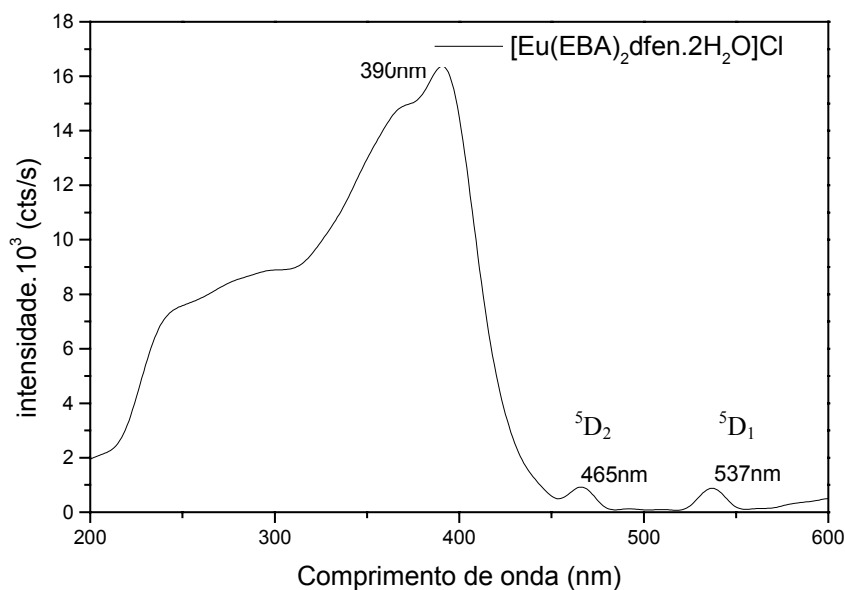


Figura 29 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{dfen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

As figuras 30 e 31 mostram os espectros de excitação dos compostos $[\text{Eu}(\text{MMA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{EAA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$. Observou-se uma banda larga com máximo em 357 nm e em 361 nm, respectivamente. As linhas finas são referentes à excitação direta do íon Eu^{3+} , estas oriundas do estado $^7\text{F}_0$ para os estados $^5\text{D}_2$ (21000 cm^{-1}) e $^5\text{D}_1$ (19000 cm^{-1}). A tabela 7 mostra os máximos de excitação dos compostos de európio pertencentes a todas as séries.

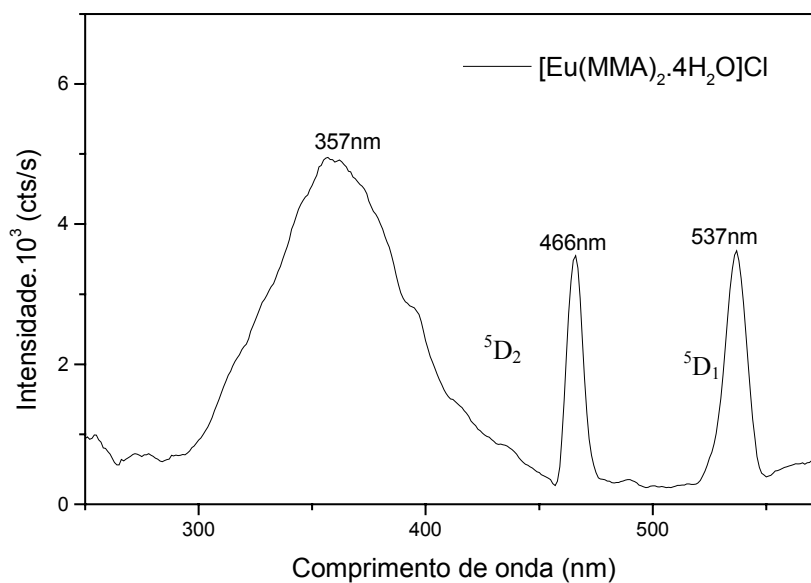


Figura 30 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{MMA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

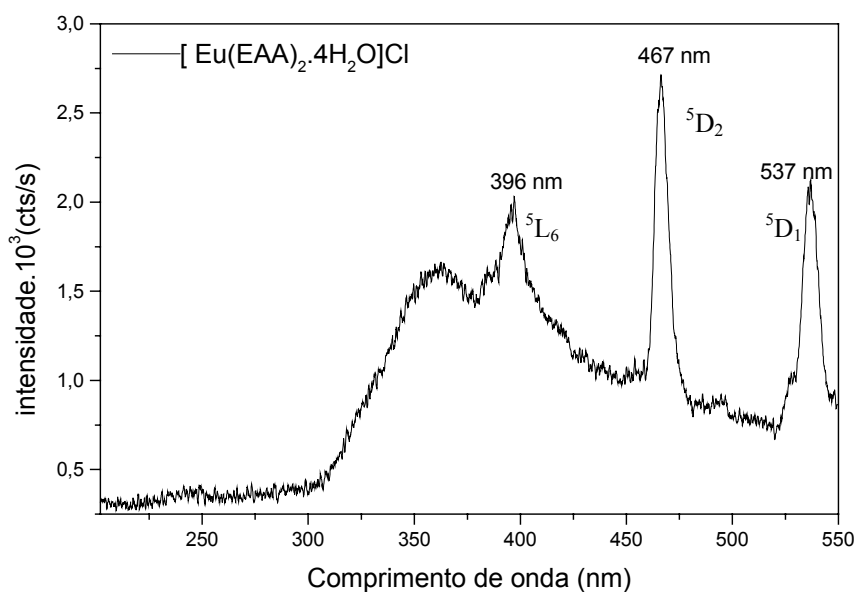


Figura 31 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{EAA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

Tabela 7 – Máximos de excitação dos complexos de európio de todas as séries.

<i>Complexo</i>	<i>Máximo de excitação (nm)</i>
$[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	328
$[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	336
$[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	345
$[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	383
$[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	392
$[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{dfen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	390
$[\text{Eu}(\text{EAA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	396 ($^5\text{L}_6$)
$[\text{Eu}(\text{MMA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	357

Complexos de térbio

Os espectros de excitação dos complexos com o íon Tb^{3+} foram realizados a temperatura 298 K, com amostras sólidas, na região de 200 a 400 nm, com emissão monitorada em 540 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$).

Os complexos $\text{Tb}(\text{ETA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Tb}_2(\text{EAA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ apresentaram uma banda larga com máximo em 321 nm, 316 nm e 312 nm, respectivamente,

associada à excitações dos ligantes. Os espectros de excitação dos complexos da série EBA não foram obtidos, devido à baixa intensidade dos mesmos. As figuras 32 a 34 mostram os espectros dos compostos citados acima. A tabela 8 apresenta os máximos de excitação dos complexos de térbio, os espectros dos demais compostos da série ETA estão no Apêndice 2.

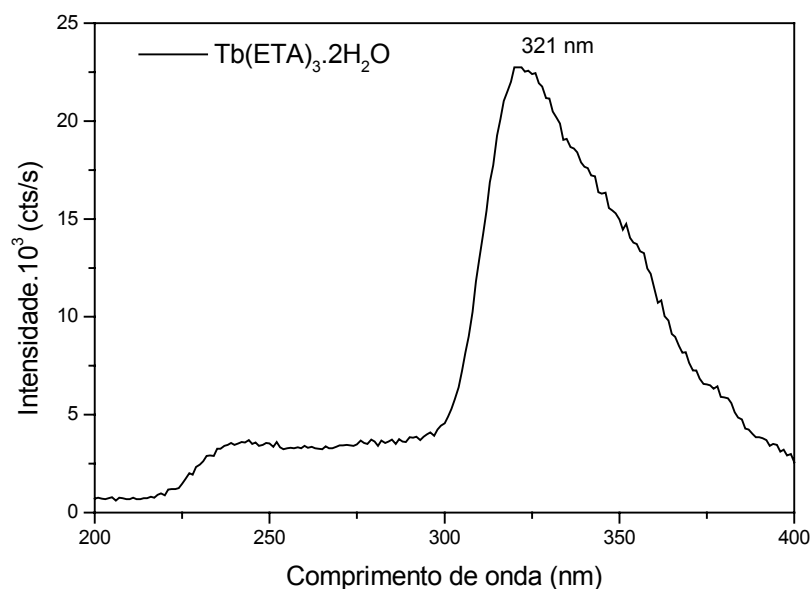


Figura 32 - Espectro de excitação do complexo $\text{Tb(ETA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

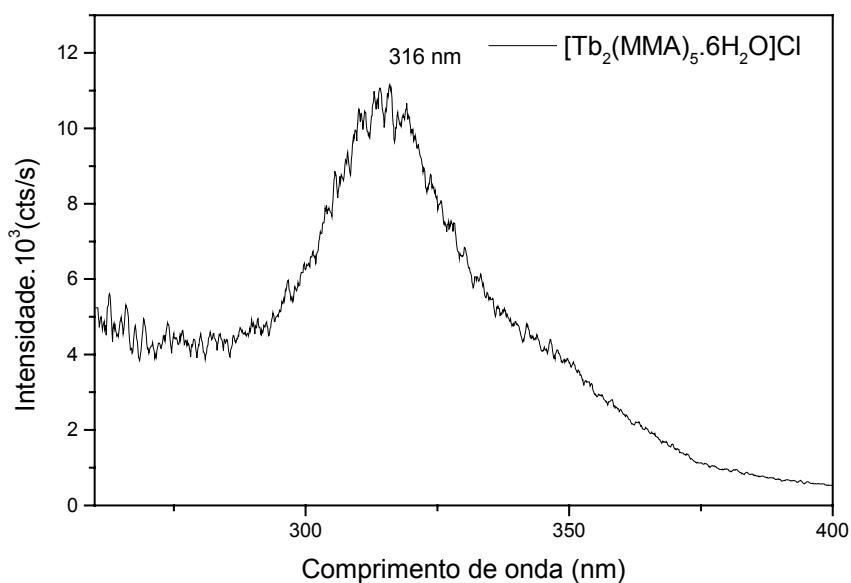


Figura 33 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

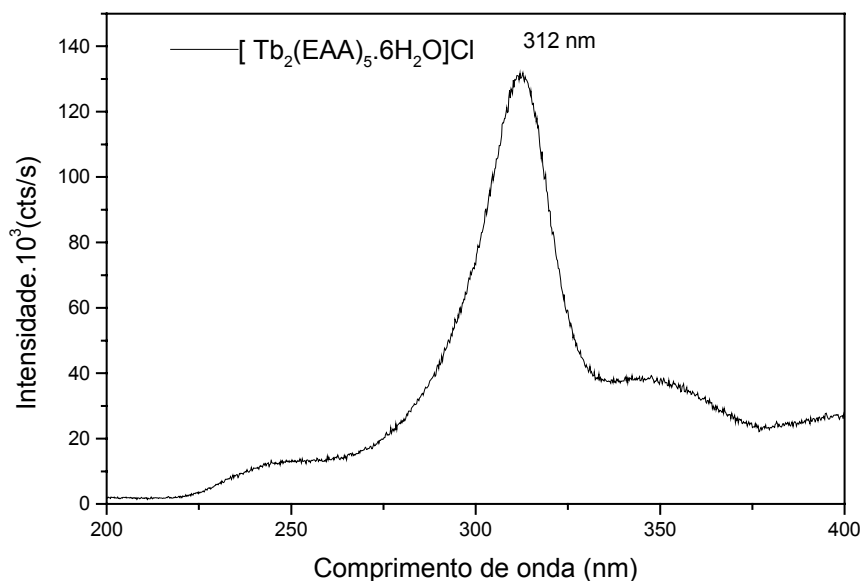


Figura 34 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}_2(\text{EAA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

Tabela 8 – Máximos de excitação dos complexos de térbio com as séries de ligantes estudados.

<i>Complexo</i>	<i>Máximo de excitação (nm)</i>
Tb(ETA)₃·2H₂O	321
Tb(ETA)₃bipy	321
Tb(ETA)₃fen	346
[Tb₂(EAA)₅·6H₂O]Cl	312
[Tb₂(MMA)₅·6H₂O]Cl	316

Complexos de Gadolínio

Os espectros de excitação dos compostos de gadolínio foram obtidos a 77 K, na região de 250 a 550 nm para as amostras sólidas. As figuras de 35 a 38 mostram os espectros de excitação dos compostos $\text{Gd}(\text{ETA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}_2(\text{EAA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Gd}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ com máximos de excitação em 354 nm, 352 nm, 394 nm e 370 nm, respectivamente. Estas bandas podem ser atribuídas às transições $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^* e n, π^*) centradas nos ligantes [8]. Os espectros dos demais compostos das séries EBA e ETA encontram-se no Apêndice 2. Os dados apresentados na tabela 9 referem-se aos máximos de excitação dos complexos.

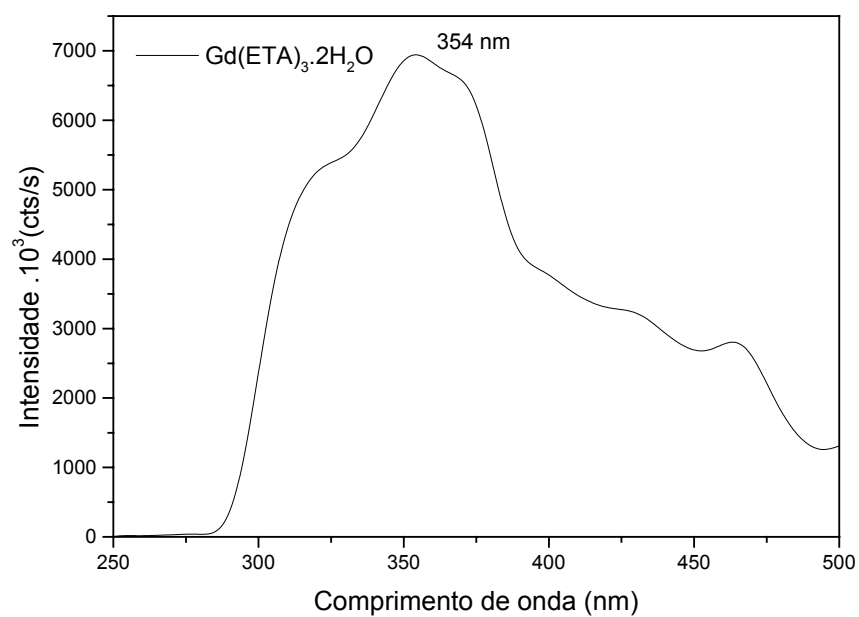


Figura 35- Espectro de excitação do complexo $\text{Gd(ETA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\lambda_{\text{emissão}} = 520$ nm.

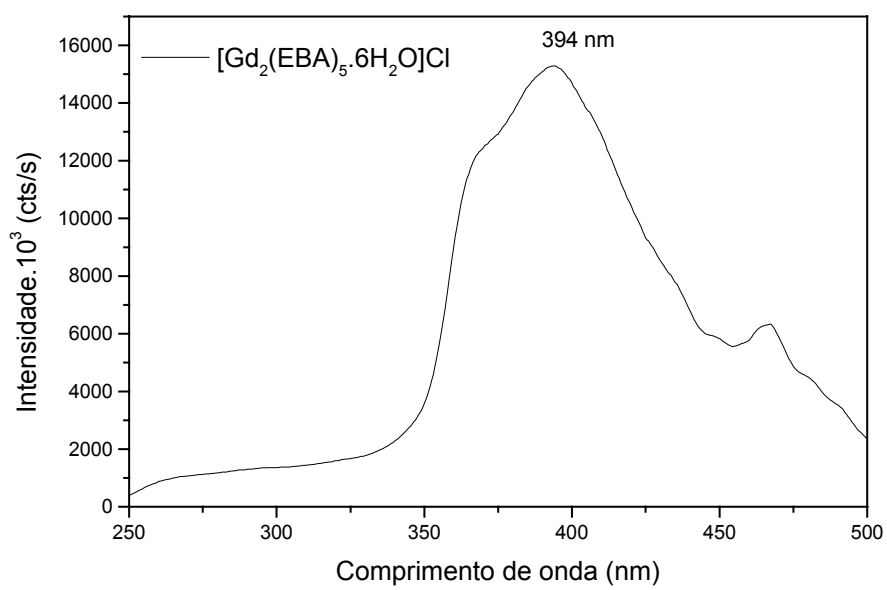


Figura 36- Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $\lambda_{\text{emissão}} = 538$ nm.

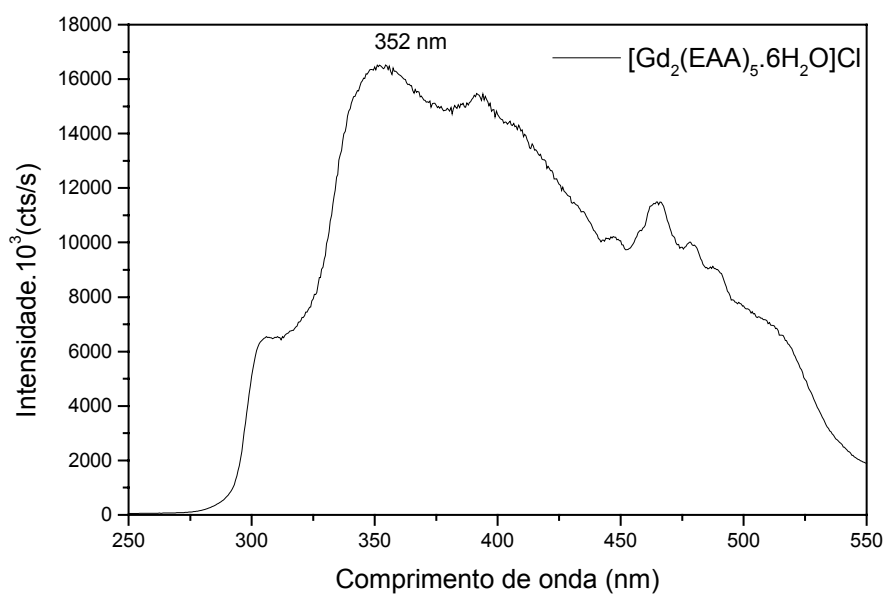


Figura 37- Espectro de excitação do complexos $[\text{Gd}_2(\text{EAA})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $\lambda_{\text{emissão}} = 575 \text{ nm}$.

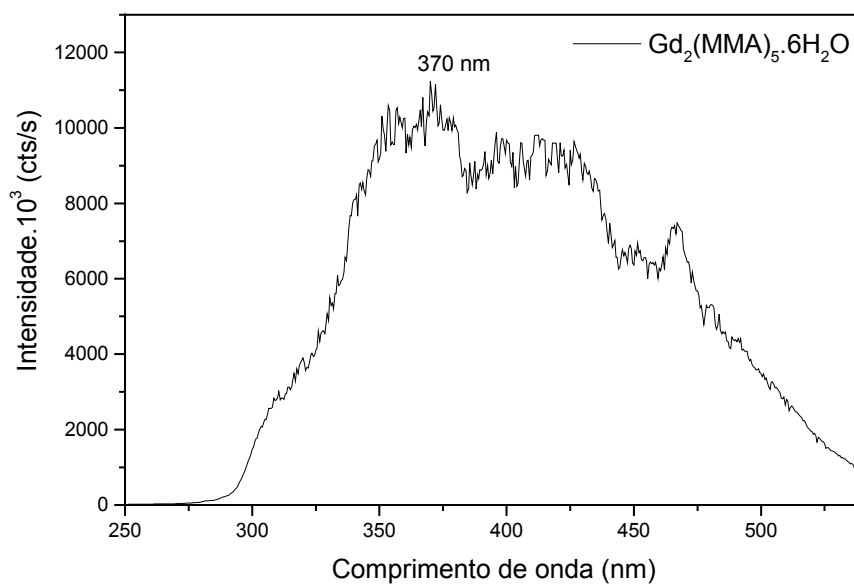


Figura 38- Espectro de excitação do complexos $[\text{Gd}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $\lambda_{\text{emissão}} = 570 \text{ nm}$.

Tabela 9 – Máximos de excitação dos complexos de gadolínio de todas as séries.

<i>Complexo</i>	<i>Máximo de excitação (nm)</i>
Gd(ETA)₃.2H₂O	354
Gd(ETA)₃bipy	313
Gd(ETA)₃fen	349
[Gd₂(EBA)₅.6H₂O]Cl	394
[Gd₂(EBA)₅(bipy)₂.2H₂O]Cl	394
[Gd₂(EBA)₅(fen)₂.2H₂O]Cl	394
[Gd₂(EBA)₅(dfen)₂.2H₂O]Cl	391
[Gd₂(EAA)₅.6H₂O]Cl	352
[Gd₂(MMA)₅.6H₂O]Cl	370

4.6.2 Espectros de Emissão

Complexos de európio

Os espectros de emissão dos complexos sólidos, das séries ETA, EBA e MMA foram obtidos excitando as amostras nos comprimentos de onda 340 nm, 395 nm e 357 nm, respectivamente. As transições foram observadas varrendo-se de 570 a 720 nm.

A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ nos espectros dos complexos (Figuras 39 a 45), é consistente com um ambiente de baixa simetria ao redor do íon, o qual pode está ocupando um sítio de simetria C_{nv} , C_n ou C_s [1]. A substituição das moléculas de água por ligantes heterobiaris provocou um aumento na intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, isto pode ser atribuído a uma mudança no ambiente químico do íon európio, uma vez que essa transição é hipersensível a variações no campo ligante [2,3].

Os espectros realizados a 77 K dos complexos da série ETA apresentaram uma melhor resolução das bandas quando comparados aos obtidos a 298 K. Apenas, os complexos [Eu(ETA)₂.4H₂O]Cl e [Eu(EBA)₂.4H₂O]Cl apresentaram um número de linhas maior que 2J+1, com relação a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, sugerindo a presença de isômeros [4]. O mesmo comportamento não foi observado para os demais complexos da série ETA, possivelmente, devido a uma reorganização dos ligantes ao redor do íon quando as moléculas de água foram substituídas.

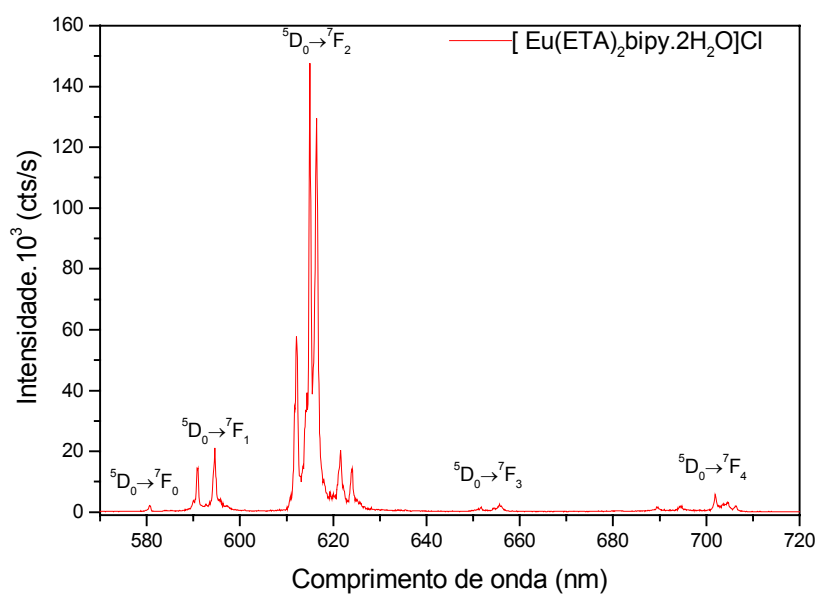


Figura 39 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 77 K.

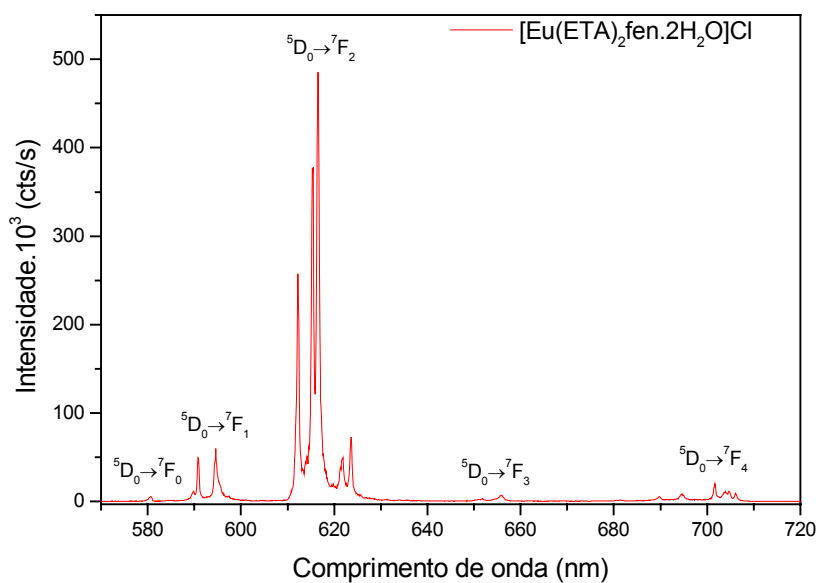


Figura 40 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 77 K.

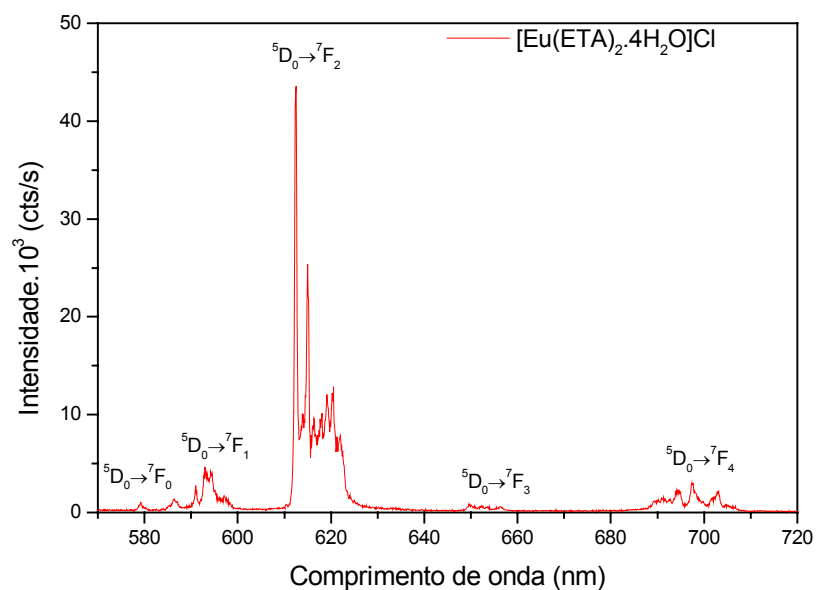


Figura 41– Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 77 K.

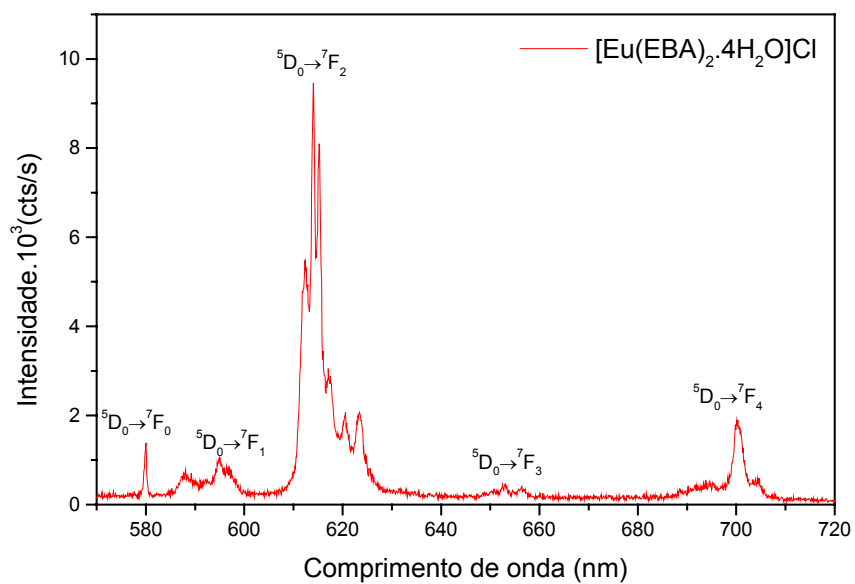


Figura 42 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K.

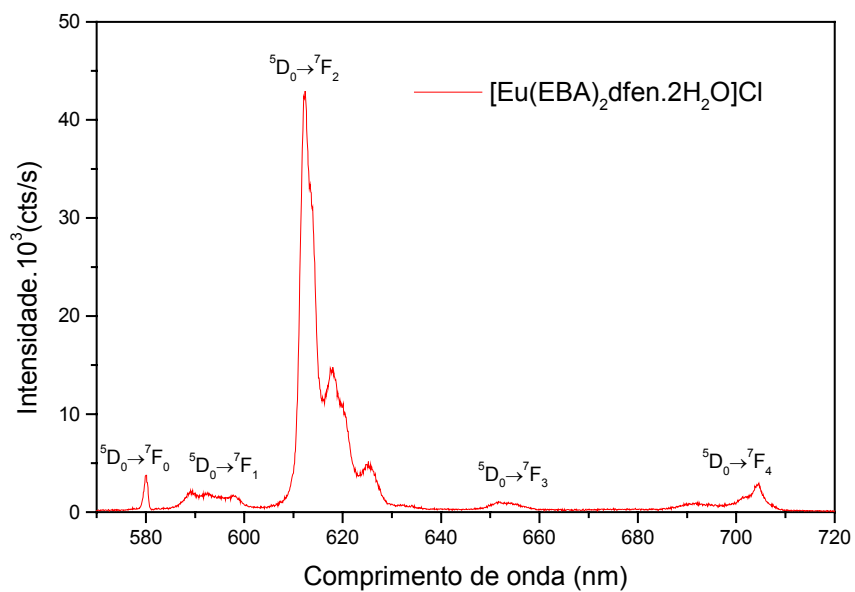


Figura 43 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{dfen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K.

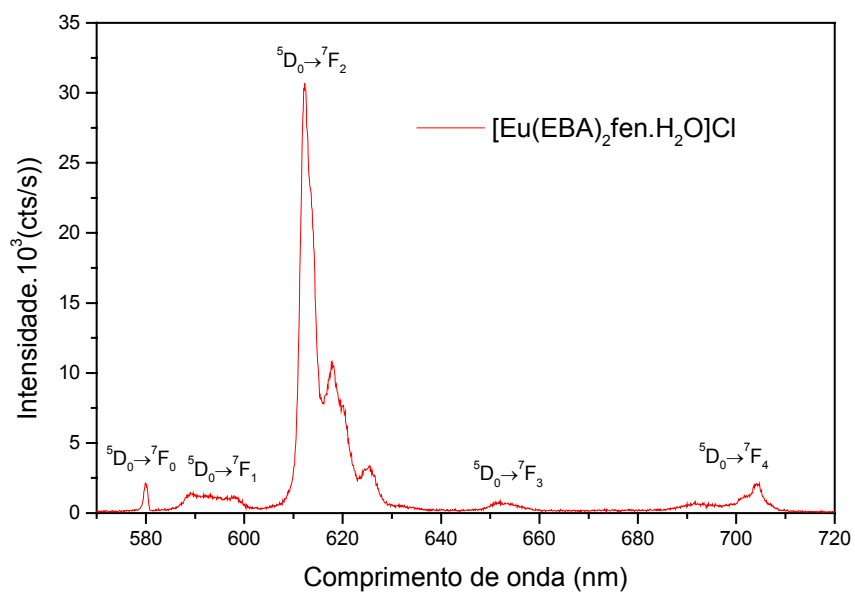


Figura 44 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K.

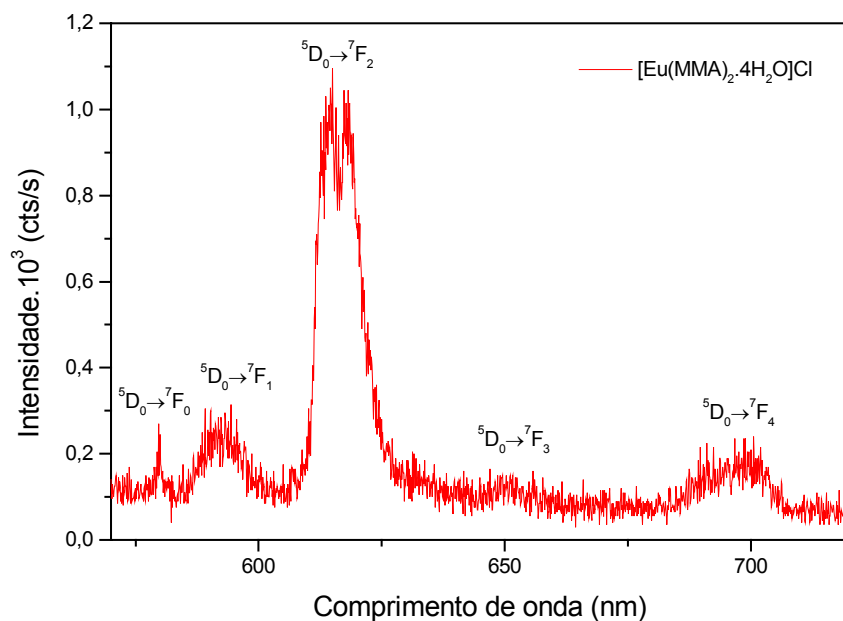


Figura 45 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{MMA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K.

A Figura 46 apresenta o espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{EAA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$. A presença da banda do ligante indica que o processo de transferência de energia ocorre de forma ineficiente. O complexo apresentou as transições características do íon Eu^{3+} , com exceção da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ que pode estar sobreposta pela banda do ligante.

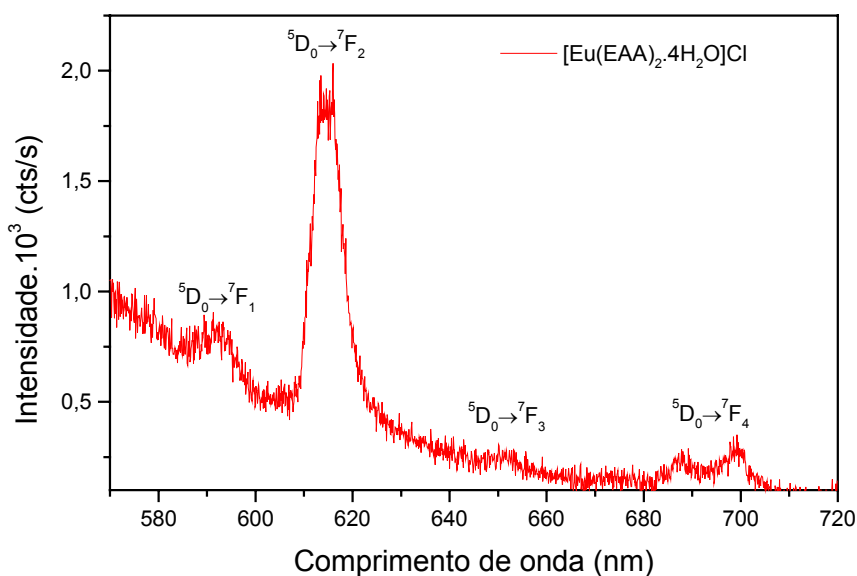


Figura 46 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{EAA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K.

Complexos de térbio

Os espectros dos complexos de Tb^{3+} (Figuras 47 a 51) apresentaram emissão na região do verde, com exceção daqueles com o ligante EBA. As medidas foram obtidas através da excitação das amostras sólidas, nos comprimentos de onda 350 nm para série a ETA e 310 nm para as séries restantes. A emissão foi observada varrendo-se a região de 450 a 700 nm.

Quando comparados os respectivos espectros de emissão a 298 K e 77 K, observou-se maior resolução no espectro a 77 K. No entanto, não foi possível determinar o número de estados $2J+1$ nos complexos, devido ao valor alto do J do estado emissor. Os espectros dos compostos $[\text{Tb}_2(\text{EAA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Tb}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ foram obtidos apenas a 298 K.

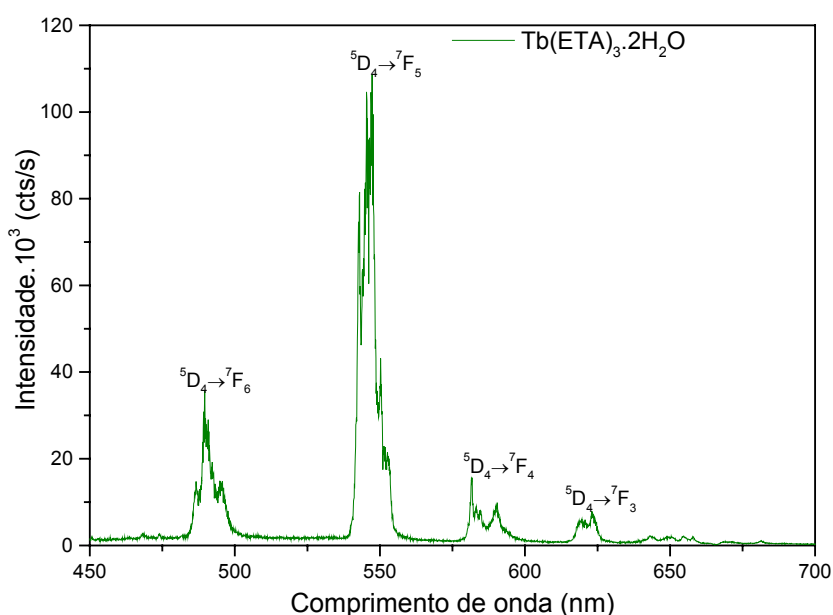


Figura 47 – Espectro de emissão do complexo $\text{Tb}(\text{ETA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 77 K.

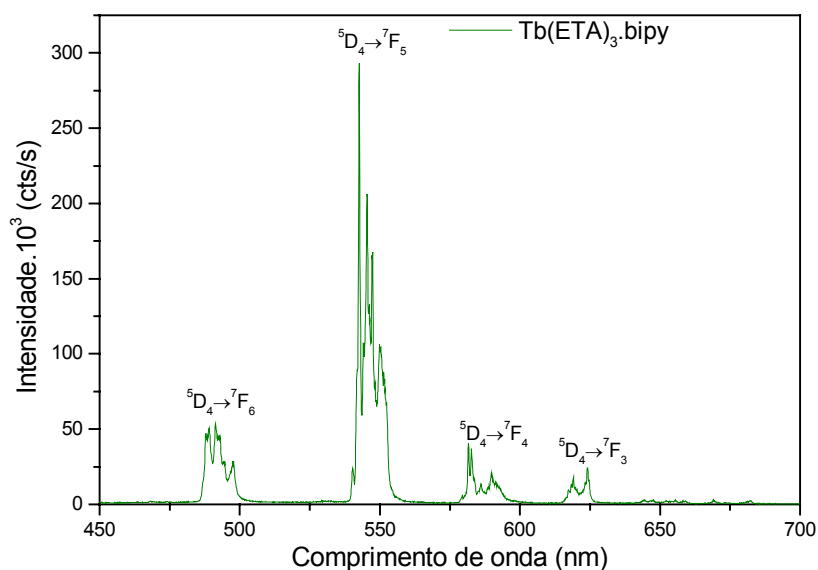


Figura 48 – Espectro de emissão do complexo $\text{Tb}(\text{ETA})_3 \text{bipy}$ a 77 K.

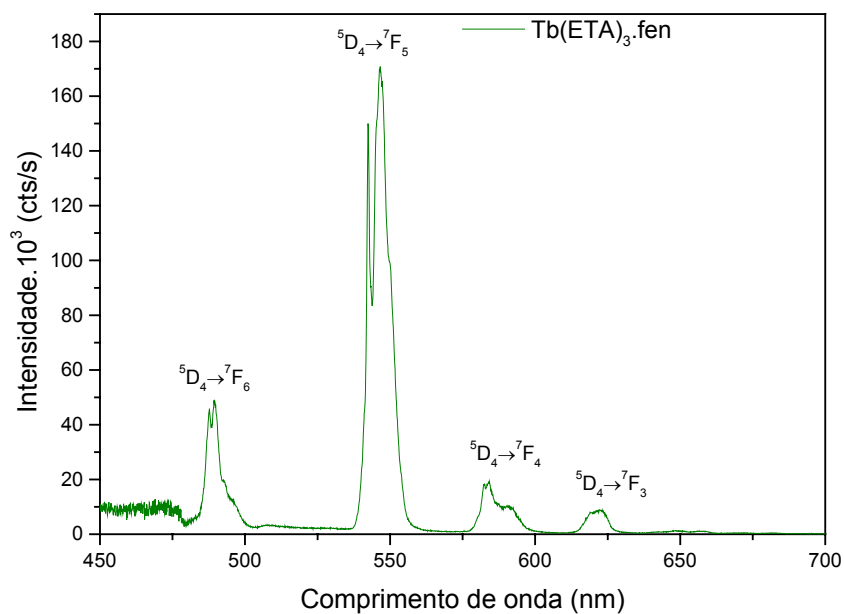


Figura 49 – Espectro de emissão do complexo Tb(ETA)₃fen a 77 K.

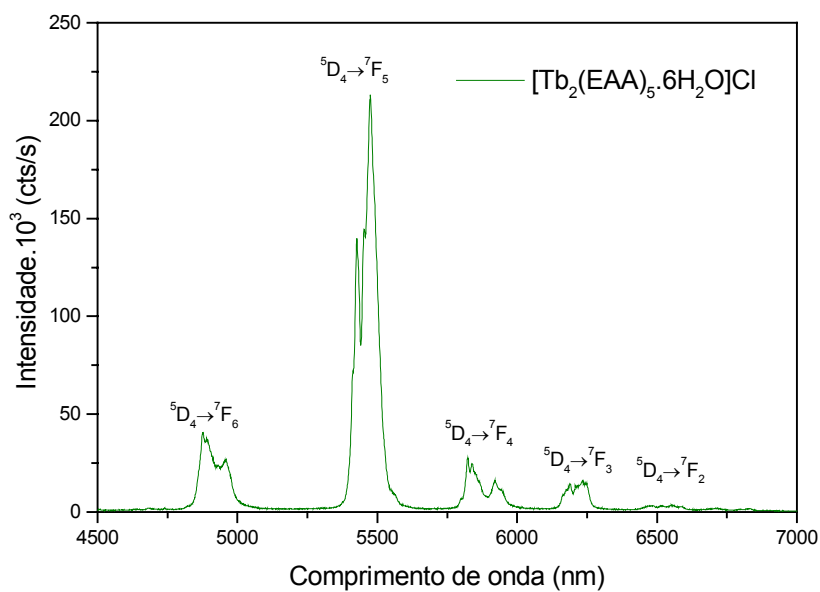


Figura 50 – Espectro de emissão do complexo [Tb₂(EAA)₅.6H₂O]Cl a 298 K.

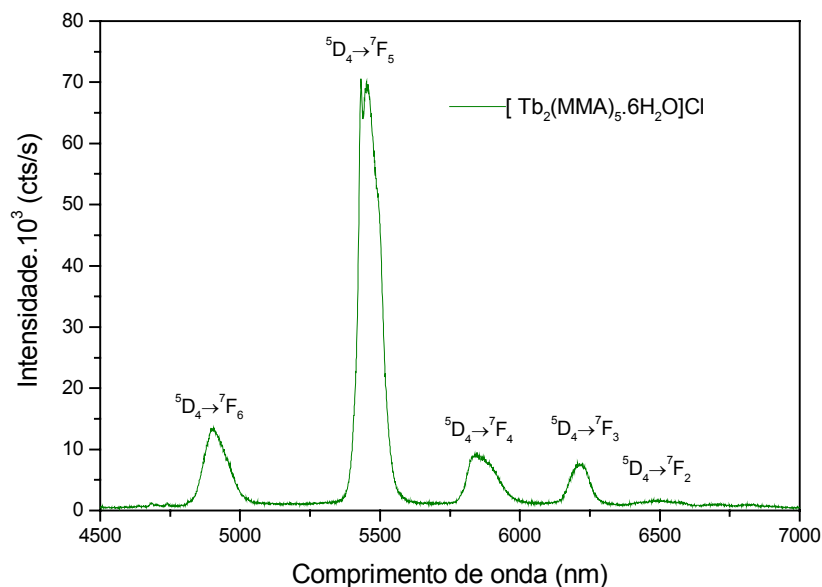


Figura 51 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}_2(\text{MMA})_5.6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a 298 K.

Complexos de gadolínio

Os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} foram utilizados para obter informações do nível eletrônico do ligante responsável pelo processo de transferência de energia; uma vez que este íon tem seu primeiro estado excitado com energia acima dos estados eletrônicos dos ligantes [5].

Os espectros das amostras sólidas foram obtidos a 77 K, varrendo-se a região de 450 a 750 nm. Conforme pode ser observado (Figuras 50 a 53), as bandas localizadas em 431 nm, 574 nm, 446 nm e 472 nm nos espectros de emissão dos complexos $\text{Gd}(\text{ETA})_3.2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5.6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $[\text{Gd}_2(\text{EAA})_5.6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Gd}_2(\text{MMA})_5.6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ respectivamente, são atribuídas a emissão do estado responsável pela transferência de energia para o íon lantanídeo.

Os complexos de gadolínio da série EBA possuem os níveis de energia dos ligantes abaixo do primeiro estado excitado do íon Tb^{3+} , corroborando com os dados já apresentados, onde não foi possível observar a emissão do térbio. No entanto, os estados eletrônicos destes complexos (Tabela 10) estão em condição de transferir energia para os níveis $^5\text{D}_0$ ($\sim 17260 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_1$ ($\sim 18700 \text{ cm}^{-1}$) do íon európio; justificando assim, a forte luminescência observada nos complexos deste íon com o ligante EBA. É importante ressaltar, que a transferência de energia para o nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} não é permitida pela regra de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$, porém ela pode ser relaxada devido à mistura do J's.

Os estados eletrônicos dos ligantes nos demais complexos encontram-se acima dos níveis emissores dos íons térbio e európio, sendo possível a transferência de energia para estes íons. Os resultados são compatíveis com a luminescência observada através dos espectros de emissão dos complexos das séries ETA, EAA e MMA. Os espectros dos demais complexos de gadolínio estão no Apêndice 3.

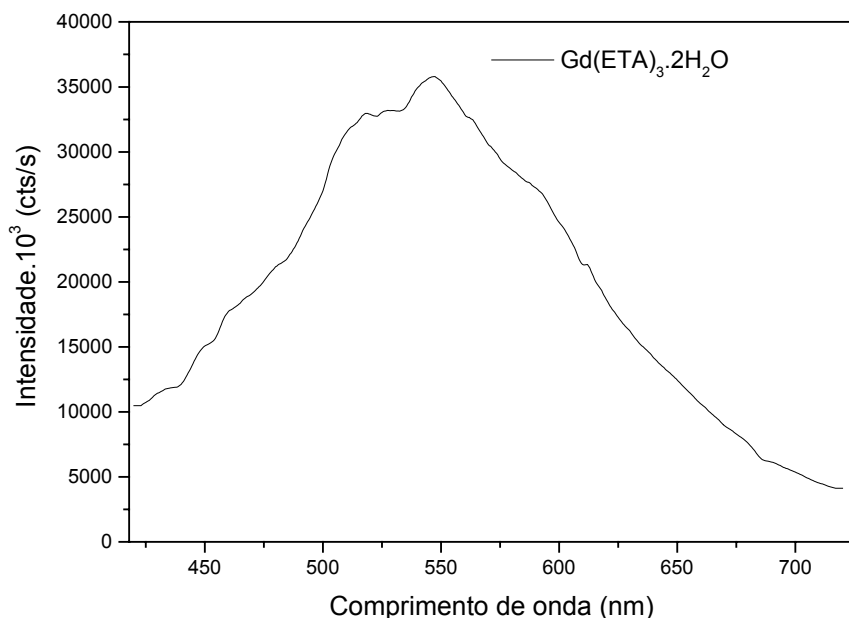


Figura 52 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd(ETA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\lambda_{\text{exct}} = 370 \text{ nm}$.

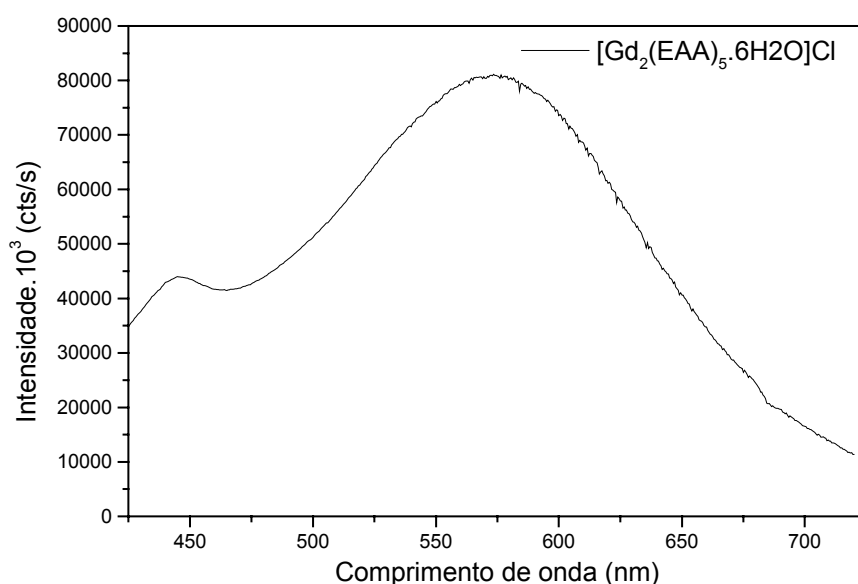


Figura 53 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{EAA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $\lambda_{\text{exct}} = 350 \text{ nm}$.

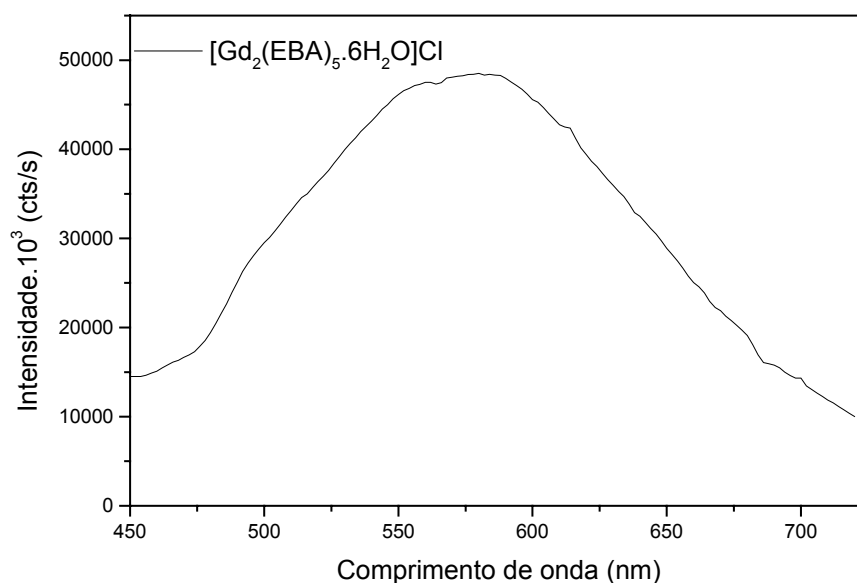


Figura 54 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$.

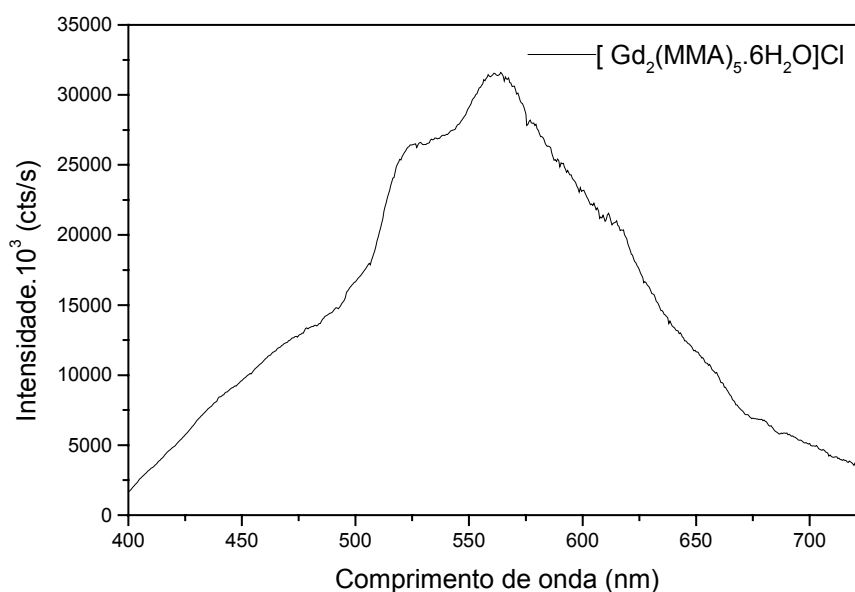


Figura 55 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{MMA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$.

As curvas de decaimento da luminescência dos compostos de gadolínio foram registradas a 77 K, sob excitação nos comprimentos de onda citados acima, com emissão monitorada no λ do máximo da curva do espectro de emissão. Os resultados mostram que os estados eletrônicos situados no λ_{max} dos espectros dos complexos de gadolínio correspondem a estados tripletos.

Tabela 10 – Tempo de decaimento (τ) e níveis de energia dos estados tripletos dos ligantes nos complexos de gadolínio.

<i>Complexo</i>	τ (ms)	E (cm ⁻¹)	λ (nm)
Gd(ETA)₃.2H₂O	0.81	23202	431
Gd(ETA)₃.bipy	1.11	21598	463
Gd(ETA)₃.fen	1.17	23809	420
[Gd₂(EBA)₅.6H₂O]Cl	1.67	18282	547
[Gd₂(EBA)₅(fen)₂.2H₂O]Cl	2.45	19802	505
[Gd₂(EBA)₅(dfen)₂.2H₂O]Cl	1.70	20000	500
[Gd₂(MMA)₅.6H₂O]Cl	1.81	21186	472
[Gd₂(EAA)₅.6H₂O]Cl	1.00	22422	446

4.7 Tempo de Vida da Luminescência e Eficiência Quântica dos Complexos de Európio

Os tempos de vida do estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} , nos complexos das séries ETA e EBA, foram obtidos a partir do ajuste de uma curva exponencial de primeira ordem para cada decaimento obtido experimentalmente (Figuras 54 a 59). Os experimentos foram realizados a 298 K e os resultados estão dispostos na Tabela 11.

Os complexos onde as moléculas de água foram substituídas por ligantes heterobiaris apresentaram valores maiores de tempo de vida do estado emissor 5D_0 . Este aumento se deve a diminuição dos osciladores OH, os quais contribuem para a perda de energia através de processos não radiativos nos complexos $[\text{Eu}(\text{L})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

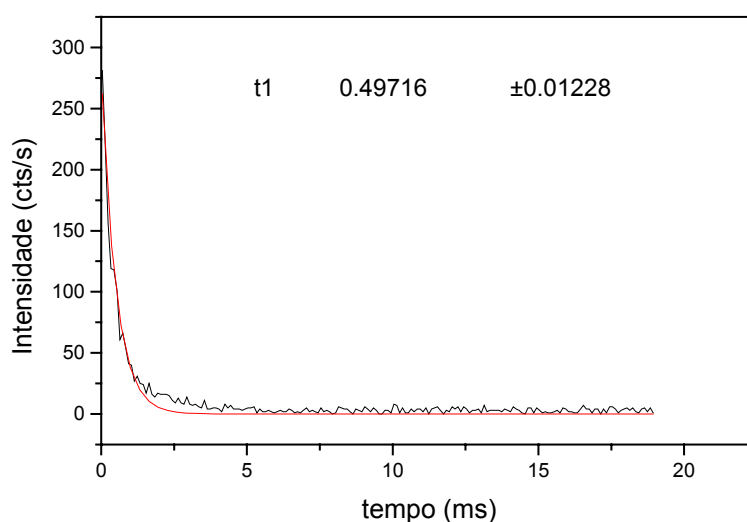


Figura 56 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

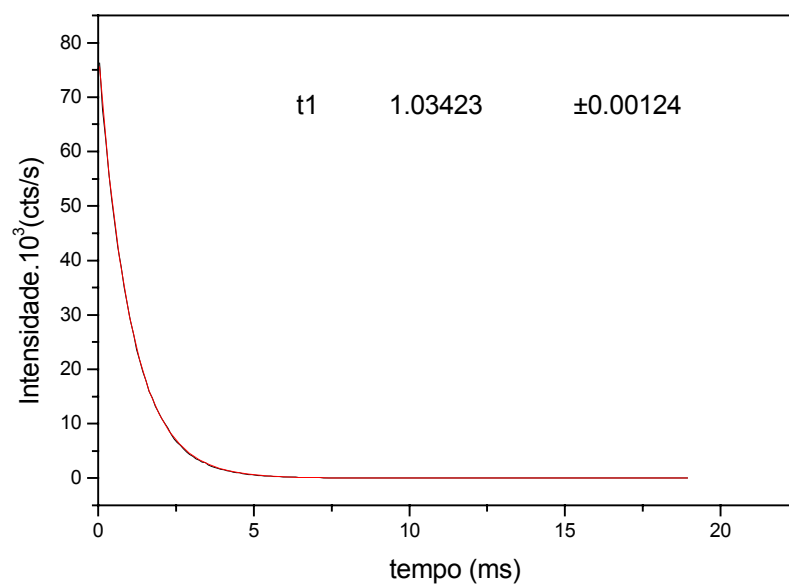


Figura 57 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

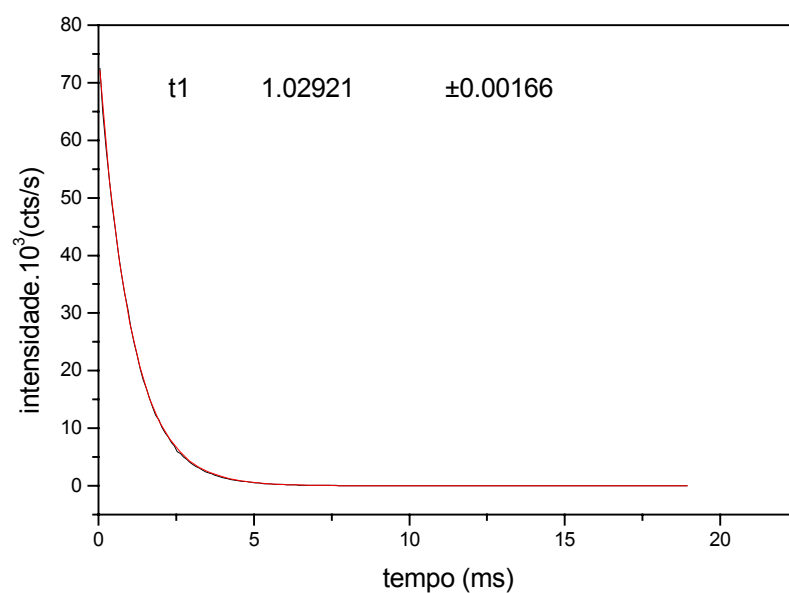


Figura 58 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

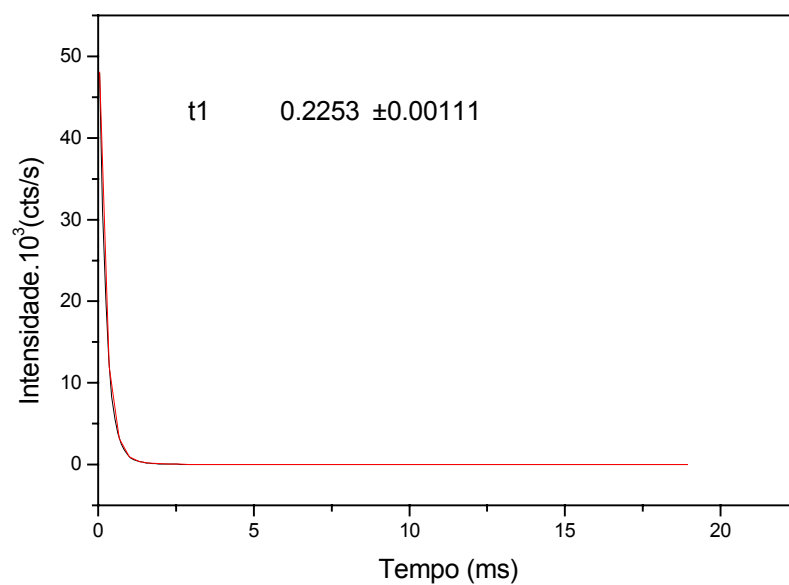


Figura 59 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

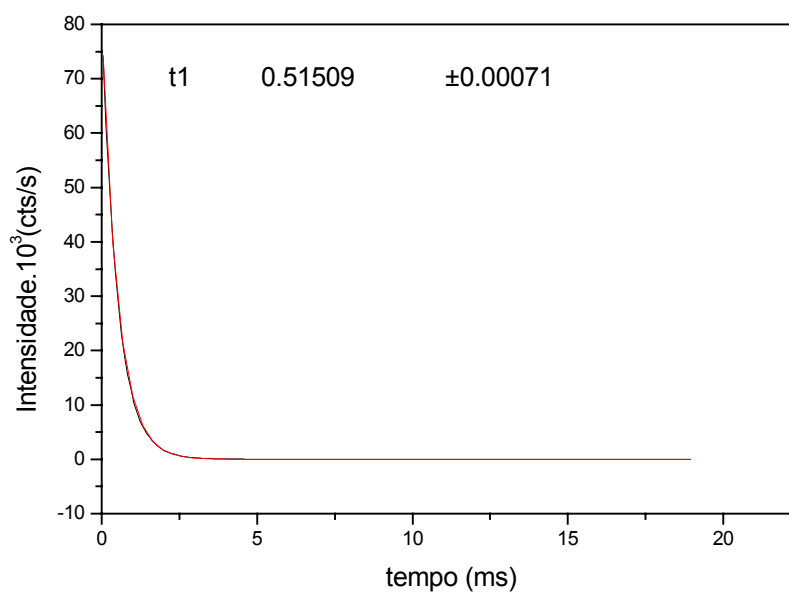


Figura 60 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

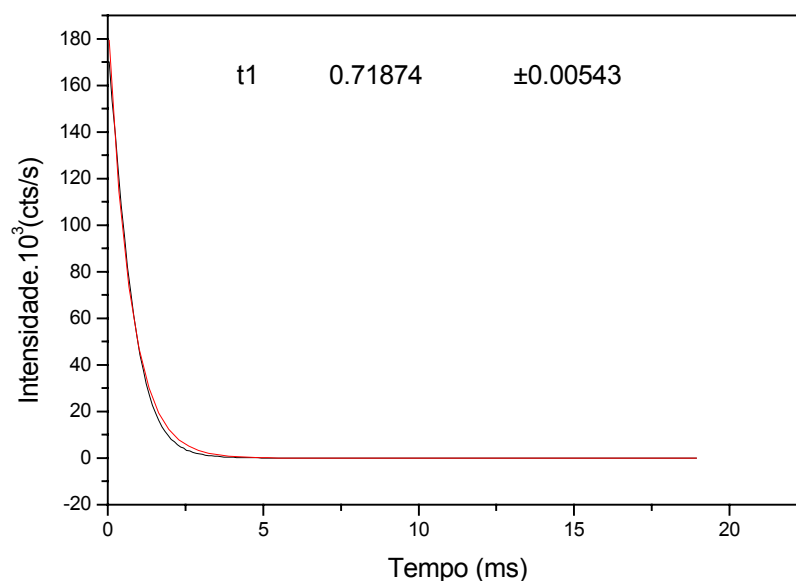


Figura 61 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{dfen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

Os valores dos tempos de vida foram utilizados na determinação da taxa de emissão total (radiativa + não radiativa) dos complexos. A taxa de emissão radiativa (A_{rad}) foi obtida com base nos espectros de emissão e a taxa não radiativa (A_{nrad}) foi determinada pela subtração da taxa radiativa da taxa total. Com os valores das taxas A_{rad} e A_{nrad} , calculou-se a eficiência quântica de emissão dos complexos usando a expressão abaixo

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}}$$

Os valores de eficiência quântica nos complexos com ligantes heterobiariis da série EBA (Tabela 11) foram condizentes com uma intensificação da luminescência, proporcionada pela substituição das moléculas de água na primeira esfera de coordenação do metal. Estes valores e o decréscimo significativo das taxas não radiativas sugerem que no complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ a desativação do estado 5D_0 ocorre, preferencialmente, através do processo não radiativo por decaimento multifônon.

A substituição de duas moléculas de água pelos ligantes 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina nos complexos da série ETA aumentaram sua eficiência quântica em 57%, devido

à diminuição dos osciladores OH que suprimem a luminescência [8]. Podemos observar que os ligantes heterobiariis contribuem igualmente para o aumento da eficiência quântica nos complexos dessa série.

O complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ apresentou eficiência quântica três vezes maior que a do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, embora sua taxa de emissão total seja inferior. Conforme mostra a Tabela 11 as taxas radiativas de ambos são equivalentes, porém o mesmo não acontece com a taxa não radiativa, a qual é duas vezes maior no complexo com ligante EBA. Pode-se dizer que as perdas não radiativas, devido aos osciladores OH, são mais significativas no complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ do que no complexo com o ligante ETA.

Tabela 11 - Tempo de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$, taxas de emissão radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}), taxa total (A_{tot}), e eficiência quântica (η).

<i>Complexo</i>	τ (ms)	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{tot}} (\text{s}^{-1})$	η (%)
$[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	0.23	477	3868	4345	11
$[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	0.52	690	1233	1923	36
$[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \text{dfen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	0.72	860	529	1389	62
$[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	0.49	410	683	1093	38
$[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	1.03	580	387	967	60
$[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	1.03	596	376	972	61

4.8 Parâmetros de Intensidades Fenomenológicos Ω_2 , Ω_4 e R02

Os parâmetros de intensidades e R02 dos complexos com Eu^{3+} foram determinados a partir dos espectros de emissão ($T = 298 \text{ K}$). Os valores de R02 para $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ foram maiores, indicando que a mistura dos J's é mais eficiente nesses compostos que nos demais com ligantes 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina e 4,7-difenil-1,10-fenantrolina.

Conforme os resultados mostrados na Tabela 12, o complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ possui maior eficiência na mistura dos J's entre os níveis $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_2$, considerando que a força do campo ligante apresenta uma relação linear com a mistura dos J's [6]. Podemos sugerir que o campo ligante é mais forte neste complexo.

Tabela 12 - Parâmetros de intensidades das transições 4f-4f nos complexos de európio.

<i>Complexo</i>	Ω_2	Ω_4	<i>R02</i>
[Eu(EBA) ₂ .4H ₂ O]Cl	11.6	6.4	0.027
[Eu(EBA) ₂ fen.2H ₂ O]Cl	18.6	4.6	0.018
[Eu(EBA) ₂ dfen.2H ₂ O]Cl	19.0	5.5	0.016
[Eu(ETA) ₂ .4H ₂ O]Cl	10.0	3.7	0.013
[Eu(ETA) ₂ bipy.2H ₂ O]Cl	16.4	2.6	0.005
[Eu(ETA) ₂ fen.2H ₂ O]Cl	17.0	2.8	0.005

Os valores dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 foram obtidos a partir das respectivas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e da expressão (1.6.6), que descreve a intensidade de emissão em termos das áreas sob as curvas das transições correspondentes.

Os complexos das séries EBA e ETA com ligantes heterobiaris apresentaram valores maiores para os parâmetros Ω_2 quando comparados ao Eu(EBA)₂.4H₂O e Eu(ETA)₂.4H₂O, respectivamente. Esses valores estão associados ao comportamento hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. No entanto, observou-se comportamento inverso para os valores de Ω_4 , ou seja, os complexos Eu(EBA)₂.4H₂O e Eu(ETA)₂.4H₂O apresentaram valores maiores para este parâmetro. As mudanças observadas nos valores de Ω_4 sugerem uma perturbação no efeito quelato do ligante cetoéster por fatores estéricos a partir do ligante heterobiaril [9].

5. RESULTADOS TEÓRICOS E DISCUSSÃO

A modelagem e os parâmetros de intensidades teóricos Ω_λ , foram calculados apenas para os compostos com európio das séries ETA e EBA. A metodologia usada para o cálculo se restringe a primeira esfera de coordenação. O uso do sistema de coordenadas centradas no íon lantanídeo possibilitou a determinação das coordenadas esféricas R , θ e ϕ .

Dispondo dos dados apresentados nas tabelas 13 e 14, realizamos os cálculos dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 .

5.1 Geometria de Coordenação

As geometrias dos compostos foram determinadas pelo doutorando do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, Ricardo Oliveira Freire. A Figura 60 mostra os compostos da série ETA, onde o poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ é formado por 4 oxigênios dos 2 ligantes ETA e 4 oxigênios pertencentes as moléculas de água. Para os complexos $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ observamos 2 nitrogênios referentes a 1,10-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina substituindo 2 oxigênios das moléculas de água. As geometrias, de simetria C_1 , otimizadas pelo modelo SMCL, são consistentes com um ambiente de baixa simetria como foi observado nos espectros de emissão, os quais apresentaram a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

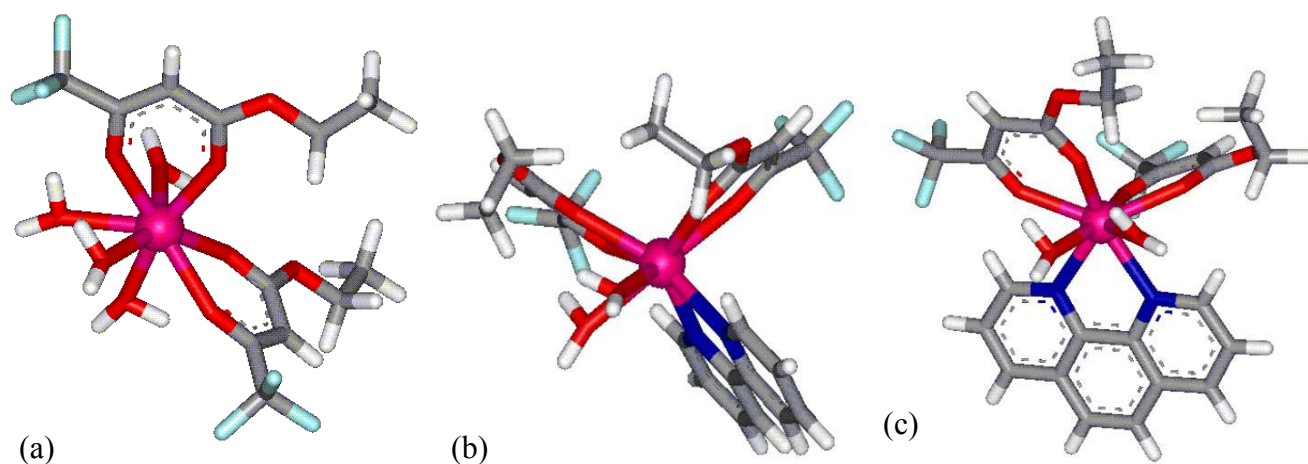


Figura 62 - Geometrias otimizadas dos compostos (a) $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e (c) $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

As geometrias otimizadas, Figura 61, exibem o poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ formado por 4 átomos de oxigênio pertencentes aos ligantes EBA e 4 as

moléculas de água. Os complexos em que duas moléculas de água foram substituídas pelo ligante 1,10-fenantrolina ou 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, observa-se à presença de 2 átomos de nitrogênio. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, no espectro de emissão dos compostos, é consistente com um ambiente de baixa simetria, corroborando com as geometrias, C_1 , otimizadas.

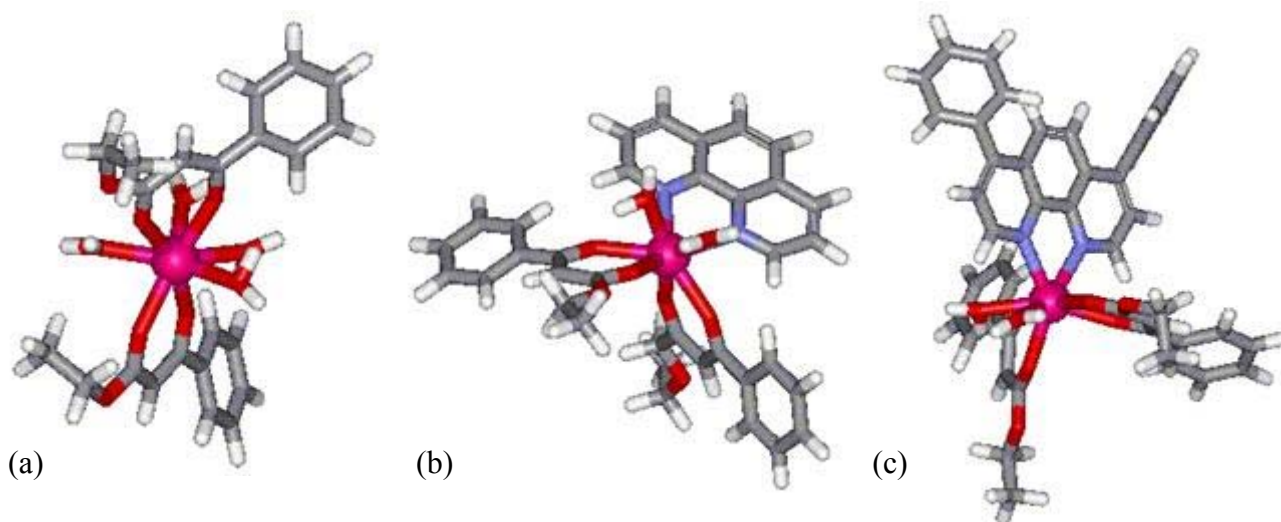


Figura 63 - Geometrias otimizadas dos compostos (a) $[Eu(EBA)_2 \cdot 4H_2O]Cl$, (b) $[Eu(EBA)_2 fen. 2H_2O]Cl$ e (c) $[Eu(EBA)_2 dfen. 2H_2O]Cl$.

Os espectros de absorção obtidos a partir do modelo INDO/CI, implementado no programa ZINDO e os parâmetros de intensidades Ω_λ dos complexos, com $\lambda = 2$ e 4, foram calculados a partir das geometrias otimizadas. Para os parâmetros Ω_λ utilizamos o programa Mathcad. Os dados de entrada foram às coordenadas esféricas (Tabelas 13 e 14), os fatores de carga (g) e as polarizabilidades (α), sendo os dois últimos ajustados para reproduzir os valores experimentais.

Tabela 13 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação das geometrias otimizadas dos compostos da série ETA.

<i>Complexo</i>	<i>Átomo</i>	<i>R(Å)</i>	<i>θ(grau)</i>	<i>φ(grau)</i>
Eu(ETA)₂.4H₂O	O (cetoéster)	2.360	96.30	111.38
		2.377	33.32	117.21
		2.370	75.01	253.40
		2.373	65.45	319.00
	O (água)	2.389	88.68	23.36
		2.389	130.71	297.22
		2.392	156.75	80.43
		2.386	117.88	179.19
Eu(ETA)₂bipy.2H₂O	O (cetoéster)	2.366	165.17	339.71
		2.382	124.99	216.73
		2.375	70.34	348.47
		2.384	55.83	278.99
	O (água)	2.395	13.24	65.44
		2.396	51.74	191.00
	N (bipiridina)	2.501	92.73	64.56
		2.503	103.05	131.10
Eu(ETA)₂fen.2H₂O	O (cetoéster)	2.366	148.449	78.962
		2.382	99.204	25.061
		2.376	78.22	159.063
		2.383	33.456	101.772
	O (água)	2.396	40.978	327.079
		2.394	42.329	229.175
	N (fenantrolina)	2.500	121.409	226.348
		2.503	113.899	302.871

Tabela 14 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação das geometrias otimizadas dos compostos da série EBA.

<i>Complexo</i>	<i>Átomo</i>	<i>R(Å)</i>	<i>θ(grau)</i>	<i>φ(grau)</i>
Eu(EBA)₂.4H₂O	O (cetoéster)	2.37	13.75	340.18
		2.04	52.82	272.00
		2.36	161.68	-89.80
		2.37	109.10	23.86
	O (água)	1.30	84.32	23.14
		2.40	62.17	82.684
		1.90	137.40	285.00
		2.39	102.38	287.67
Eu(EBA)₂fen.2H₂O	O (cetoéster)	2.37	72.39	5.34
		2.37	91.12	67.72
		2.20	170.13	42.34
		2.38	134.04	290.64
	O (água)	2.02	102.95	298.81
		2.40	67.62	278.38
	N (bipiridina)	2.51	9.21	-63.20
		1.95	68.55	29.99
Eu(ETA)2dfen.2H₂O	O (cetoéster)	2.37	120.95	1.26
		2.37	77.62	49.38
		2.32	150.55	20.35
		2.31	114.63	299.43
	O (água)	2.28	81.65	3.45
		2.35	74.54	66.60
	N (fenantrolina)	2.50	67.14	307.56
		2.49	9.72	304.65

Os valores atribuídos às polarizabilidades dos oxigênios nos ligantes ETA e EBA foram estabelecidos considerando-se o tamanho do átomo e a presença de uma carga deslocalizada, gerada pela desprotonação dos ligantes. Sendo assim, espera-se que o oxigênio seja mais polarizável nos cetoésteres que na água, uma vez que esta é uma molécula neutra. Os fatores de carga foram determinados de acordo com as cargas apresentadas pelos átomos, os oxigênios dos ligantes ETA e EBA receberam valores maiores devido à carga deslocalizada que os mesmos possuem. O comportamento com relação aos valores de α e g foi semelhante para todos os compostos das classes ETA e EBA, como pode ser observado nos dados mostrados na Tabela 15. Os átomos de nitrogênio dos ligantes heterobiaris tiveram valores menores para α por se tratarem de átomos menores que os oxigênios.

Tabela 15 – Valores das polarizabilidades (α) e dos fatores de carga (g) utilizados na determinação dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 .

<i>Complexo</i>	<i>Atomo</i>	α (\AA^3)	g
[Eu(ETA) ₂ .4H ₂ O]Cl	O (cetoéster)	3.2	1.1
	O (água)	0.9	0.4
[Eu(ETA) ₂ bipy.2H ₂ O]Cl	O (cetoéster)	3.1	0.9
	O (água)	0.7	0.4
	N (2,2'-bipiridina)	0.5	0.3
[Eu(ETA) ₂ fen.2H ₂ O]Cl	O (cetoéster)	3.4	1.6
	O (água)	1.2	0.6
	N (1,10-fenantrolina)	0.8	0.4
[Eu(EBA) ₂ .4H ₂ O]Cl	O (cetoéster)	1.2	1.5
	O (água)	0.2	0.3
[Eu(EBA) ₂ fen.2H ₂ O]Cl	O (cetoéster)	1.6	1.8
	O (água)	1.3	1.4
	N (1,10-fenantrolina)	0.3	1.2
[Eu(EBA) ₂ dfen.2H ₂ O]Cl	O (cetoéster)	3.1	1.3
	O (água)	2.9	1.2
	N (4,7-difenil-1,10-fenantrolina)	2.6	1.0

5.2 Espectros de Absorção Teóricos

Os espectros de absorção teóricos dos complexos [Eu(ETA)₂.4H₂O]Cl e [Eu(ETA)₂bipy.2H₂O]Cl (Figuras 62 e 63) apresentaram o mesmo número de bandas dos espectros experimentais. No entanto, há um deslocamento das bandas nos espectros experimentais quando comparados aos teóricos, que pode ser atribuído ao efeito do solvente que não foi considerado no cálculo, uma vez que os espectros teóricos são calculados para a molécula no vácuo.

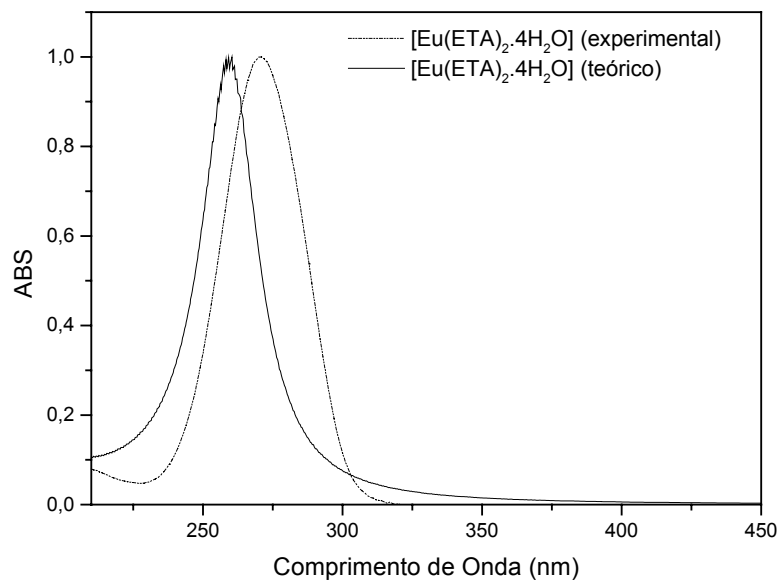


Figura 64 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2.4\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}$.

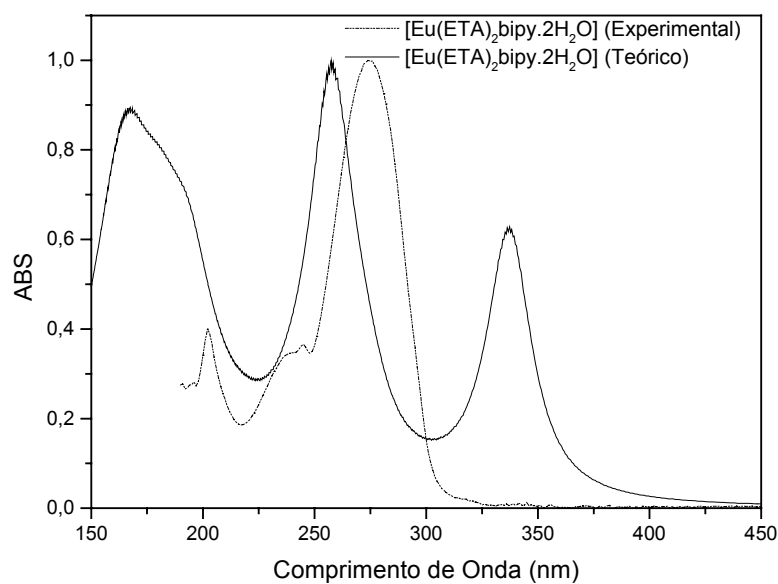


Figura 65 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy}.2\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}$.

O complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}$ (Figura 64), diferentemente dos complexos $[\text{Eu}(\text{ETA})_2.4\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy}.2\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}$ não apresentou boa concordância entre os espectros teórico e experimental. O espectro calculado possui um número maior de bandas que o obtido experimentalmente.

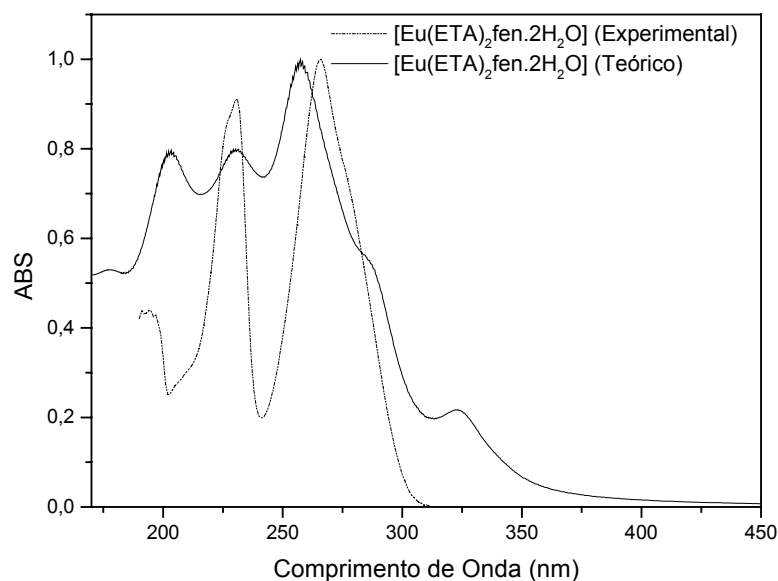


Figura 66 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

O espectro de absorção teórico do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ apresenta o mesmo número de bandas que o espectro experimental, porém estas diferem com relação as suas intensidades e as suas posições no espectro, conforme pode ser observado na Figura 65.

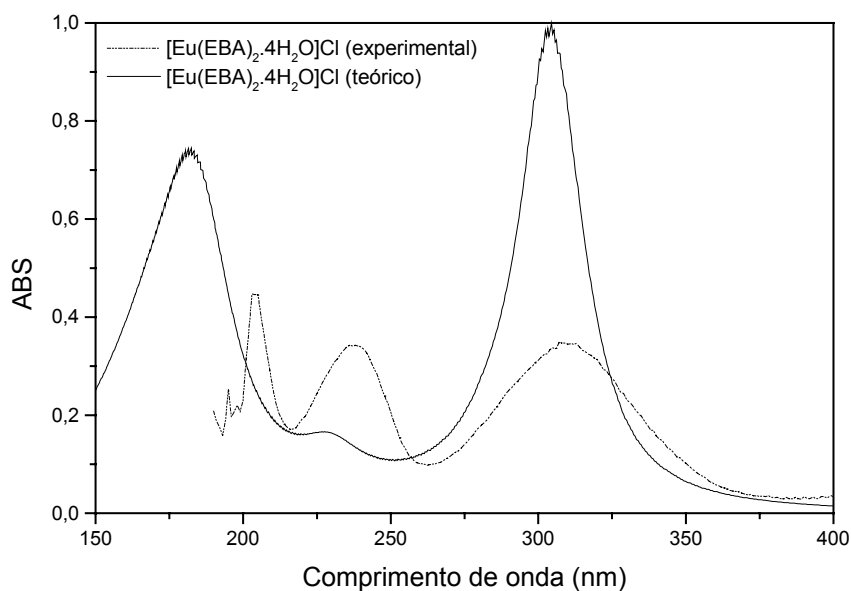


Figura 67 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

De acordo com as Figuras 66 e 67, os complexos $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{fen}.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{dfen}.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ apresentaram espectros de absorção teóricos com quatro e cinco bandas respectivamente, um comportamento semelhante é observado experimentalmente. No entanto as bandas possuem intensidades e posições diferentes nos espectros teóricos.

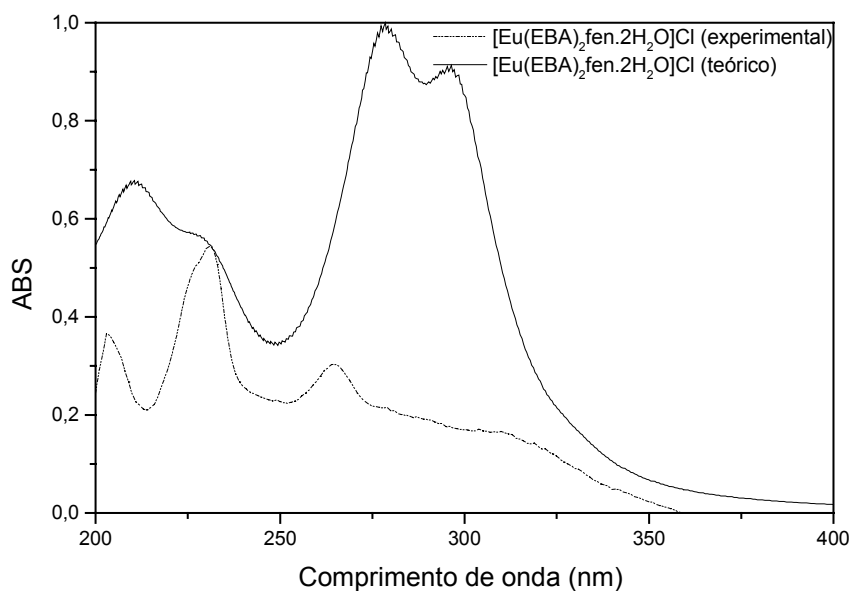


Figura 68 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

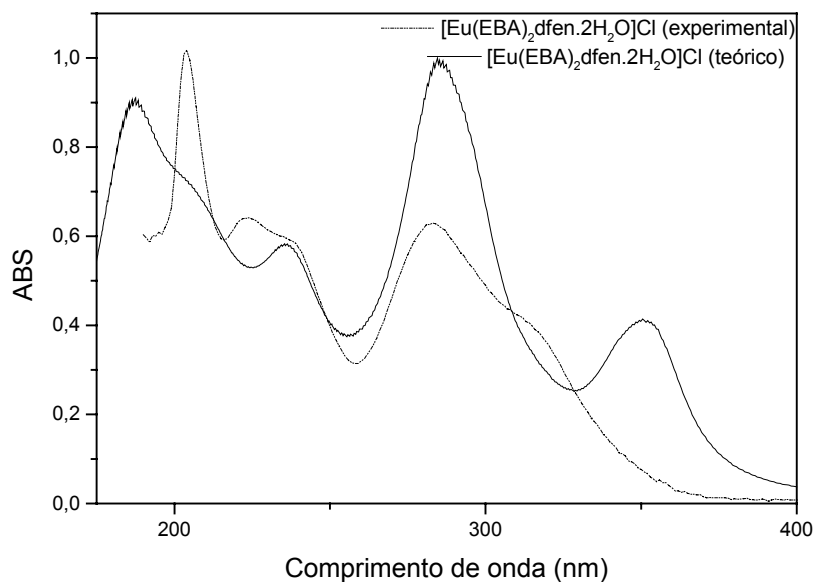


Figura 69 – Espectros de absorção teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{dfen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

As posições dos estados tripletos e singletos experimentais foram obtidas a partir dos espectros de emissão dos complexos de gadolínio e dos espectros de absorção dos complexos de európio, respectivamente. Nos complexos da série EBA (Tabela 16) os estados singletos e tripletos calculados não estão em boa concordância com os valores experimentais.

Tabela 16 – Posições dos estados singleto e tripleto teóricos e experimentais dos complexos da série EBA.

<i>Complexo</i>	<i>Singlete Experimental (cm⁻¹)</i>	<i>Singlete Teórico (cm⁻¹)</i>	<i>Tripleto Experimental (cm⁻¹)</i>	<i>Tripleto Teórico (cm⁻¹)</i>
[Eu(EBA) ₂ .4H ₂ O]Cl	49020	32204	18282	20390
		32979		20664
		35243		24770
[Eu(EBA) ₂ fen.2H ₂ O]Cl	43478	28461	19802	21263
		30777		22551
		31951		22768
[Eu(EBA) ₂ dfen.2H ₂ O]Cl	49000	28216	20000	20946
		29108		22095
		31413		22471

As diferenças entre os valores energéticos calculados e experimentais podem ser devido aos efeitos do solvente ou ao próprio erro inerente ao método INDO/SCI. Deve-se mencionar ainda os erros oriundos das medidas experimentais dos estados excitados. As posições dos estados tripletos e singletos teóricos nos complexos da série ETA estão em concordância com os valores experimentais, conforme se observa na Tabela 17.

Tabela 17 – Posições dos estados singleto e tripleto teóricos e experimentais dos complexos da série ETA.

<i>Complexo</i>	<i>Singleto Experimental (cm⁻¹)</i>	<i>Singleto Teórico (cm⁻¹)</i>	<i>Tripleto Experimental (cm⁻¹)</i>	<i>Tripleto Teórico (cm⁻¹)</i>
		38348		19805
[Eu(ETA) ₂ .4H ₂ O]Cl	36979	39011	23202	21530
		39343		35763
		29749		17747
[Eu(ETA) ₂ bipy.2H ₂ O]Cl	36496	35000	21598	20774
		36703		21204
		29563		19667
[Eu(ETA) ₂ fen.2H ₂ O]Cl	37736	30924	23809	20805
		34738		21108

Os valores dos parâmetros de intensidades teóricos estão em boa concordância com os valores experimentais (Tabela 18), indicando a viabilidade do método de cálculo empregado. Estes resultados também sugerem que as geometrias otimizadas possivelmente estão corretas.

Tabela 18 – Valores experimentais e teóricos dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 em unidades de 10^{-20} cm^2 .

<i>Complexo</i>	Ω_2 (experimental)	Ω_2 (teórico)	Ω_4 (experimental)	Ω_4 (teórico)
Eu(ETA)₂.4H₂O	10,20	10,00	3,70	3,85
Eu(ETA)₂bipy.2H₂O	16,40	16,00	2,60	3,00
Eu(ETA)₂fen.2H₂O	17,20	17,00	2,80	3,25
Eu(EBA)₂.4H₂O	11,80	11,78	6,40	6,20
Eu(EBA)₂fen.2H₂O	18,78	18,80	4,60	4,60
Eu(EBA)₂dfen.2H₂O	19,00	19,00	5,50	5,70

No cálculo dos parâmetros de intensidades, $\Omega_{\lambda}^{d.e.}$, as polarizabilidades de todos os ligantes tiveram seus valores igualados a zero. Assim, os parâmetros calculados referem-se apenas à contribuição do mecanismo de dipolo elétrico. Conforme podemos observar na

Tabela 19, a contribuição do mecanismo de dipolo elétrico é menor que a do mecanismo de acoplamento dinâmico nos complexos estudados. No entanto, na série EBA, o primeiro mecanismo parece ter uma importância um pouco maior que nos complexos da série ETA.

Os parâmetros de intensidades teóricas, $\Omega_{\lambda}^{A.D.}$, foram calculados anulando os fatores de carga. Desta forma os valores obtidos referem-se somente a contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico. Os resultados reforçam a importância da contribuição desse mecanismo para as intensidades 4f-4f [7].

Tabela 19 – Valores teóricos dos parâmetros de intensidades Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 considerando as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico (d.e.) e acoplamento dinâmico (A.D.) isoladamente em unidades de 10^{-20} cm^2 .

Complexo	$\Omega_2^{d.e.}$	$\Omega_2^{A.D.}$	$\Omega_4^{d.e.}$	$\Omega_4^{A.D.}$	$\Omega_6^{d.e.}$	$\Omega_6^{A.D.}$
Eu(ETA)₂.4H₂O	0.15	8.20	0.15	2.60	0.18	0.31
Eu(ETA)₂bipy.2H₂O	0.22	13.60	0.12	2.00	0.10	0.14
Eu(ETA)₂fen.2H₂O	0.80	13.70	0.35	2.92	0.33	0.27
Eu(EBA)₂.4H₂O	0.65	7.9	1.6	1.7	5.9	3.5
Eu(EBA)₂fen.2H₂O	3.44	8.84	0.89	1.00	0.54	0.1
Eu(EBA)₂dfen.2H₂O	3.33	12.80	0.28	3.80	0.30	3.20

REFERÊNCIAS:

1. M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. E. S. Teotônio, O. L. Malta, J. Solid State Chem., 171 (2003) 189-194.
2. R. D. Peacock, J. Molec. Struct., 70 (1978), 4830.
3. O. L. Malta, W. M. Azevedo, E. A. Gouveia, G. F. de Sá, J. Lumin., 26 (1982), 337.
4. G. F. de Sá, L. H. A. Nunes and O. L. Malta, J. Chem. Research(S), (1992), 78.
5. R. E. Whan, G. A. Crosby, J. Molec. Spectrosc. 8 (1962) 315-327
6. O. L. Malta, E. Antie-Findacev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang, M. Taibi, J. Alloys Compd., 228 (1995), 41.
7. O. L. Malta, Luís D. Carlos, Quím. Nova, 26 (2003) 889-895.
8. B. Dietrich, J. M. Lehn and J. P. Sauvage, Tetrahedron, 29, (1973), 1647.
9. 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.

6. CONCLUSÕES

- Foram sintetizados 23 complexos de íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) com ligantes β -cetoésteres e heterobiaris, dos quais 21 são inéditos. Estes foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do UV-Visível, espectroscopia no infravermelho, ponto de fusão e análise termogravimétrica. Os resultados obtidos estão em concordância com as fórmulas moleculares propostas e evidenciam a coordenação dos ligantes aos íons lantanídeos.
- O estudo teórico e experimental das propriedades luminescentes dos complexos de európio, térbio e gadolínio com ligantes β -cetoésteres revelou uma nova classe de complexos, que possuem propriedades ópticas semelhantes àqueles com ligantes β -dicetonas.
- Os espectros de emissão apresentaram as transições características dos íons európio e térbio trivalentes. A luminescência foi intensificada pela substituição das moléculas de água por ligantes heterobiaris, devido à diminuição dos osciladores OH que suprimem a luminescência.
- A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ nos espectros de emissão dos complexos de európio indicou um ambiente de baixa simetria ao redor do íon, com exceção do complexo $[\text{Eu}(\text{EAA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ em que a banda de emissão do ligante apareceu na região característica desta transição. Apenas os complexos $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ apresentaram um número de linhas maior que $2J+1$ para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, indicando a presença de isômeros ou de deformações no sólido.
- A partir dos espectros de emissão e do tempo de vida dos complexos de gadolínio foi possível concluir que os processos de transferência de energia dos ligantes ETA, EAA e MMA são oriundos de estados tripletos com energia em torno de 21000 cm^{-1} . Para o ligante EBA o estado tripleto possui energia $\sim 18000 \text{ cm}^{-1}$, justificando apenas a emissão dos complexos de európio.

- Os complexos de európio das séries ETA e EBA com ligantes heterobiariis apresentaram eficiência quântica, tempo de vida e parâmetros de intensidades maiores que seus precursores. O aumento nos valores dos Ω_2 e Ω_4 sugere que estes complexos estão em um ambiente químico mais polarizável.
- Os valores encontrados para R02 indicaram que a mistura dos J's é maior nos complexos $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, que nos demais complexos pertencentes às mesmas séries.
- As geometrias otimizadas classificam os complexos de európio com os ligantes ETA e EBA como pertencentes ao grupo de simetria C_1 , corroborando com o ambiente de baixa simetria observada nos espectros de emissão.
- Os espectros de absorção teóricos encontram-se em concordância satisfatória com os experimentais. As diferenças com relação às posições das bandas nos espectros experimentais podem ser consequência do efeito do solvente (etanol ou metanol), o qual não foi considerado no cálculo.
- Os valores teóricos dos parâmetros de intensidades, $\Omega_\lambda^{d.e.}$ e $\Omega_\lambda^{A.D.}$, comprovam a importância do mecanismo de acoplamento dinâmico nas intensidades 4f-4f. Os parâmetros teóricos Ω_2^{total} e Ω_4^{total} estão em boa concordância com os experimentais, indicando que a geometria otimizada possivelmente é a correta.

7. PERSPECTIVAS

- Realizar as medidas dos rendimentos quânticos experimentais e teóricos dos complexos de európio e térbio sintetizados.
- Calcular as taxas de transferência e retro-transferência de energia para os complexos de európio.
- Avaliar a viabilidade dos complexos de európio e térbio com o ligante Etil-4,4,4-trifluoroacetoacetato na produção de filmes finos, devido à sublimação observada nas curvas de análise térmica.
- Reproduzir as sínteses dos complexos de európio estudados, com a finalidade de verificar a coordenação de três ligantes cetoésteres.

ESPECTROS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA

APÊNDICE 1

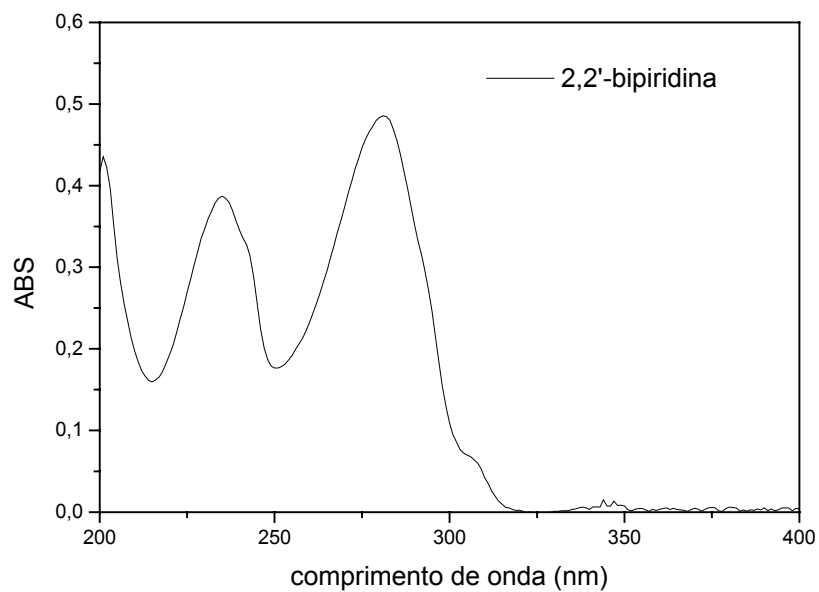


Figura 70 - Espectro de absorção do ligante 2,2'-bipiridina.

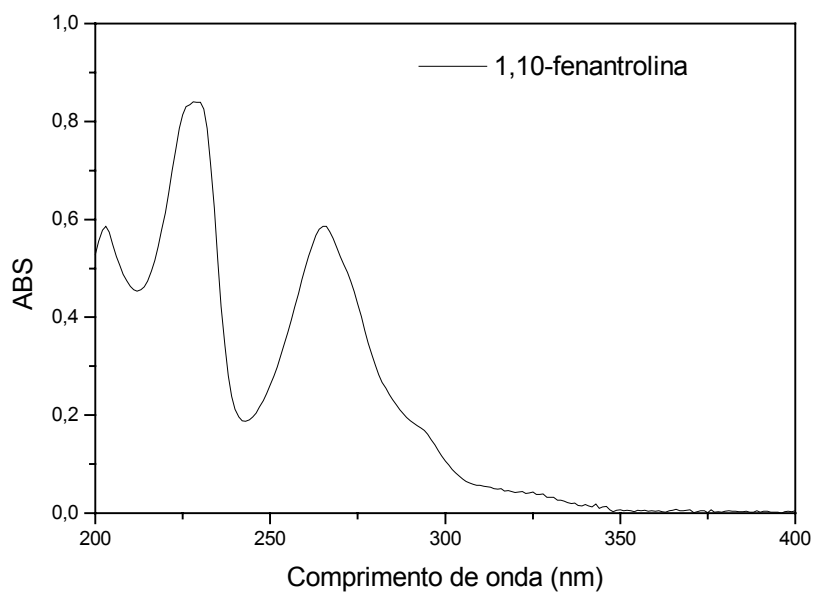


Figura 71 - Espectro de absorção do ligante 1,10-fenantrolina.

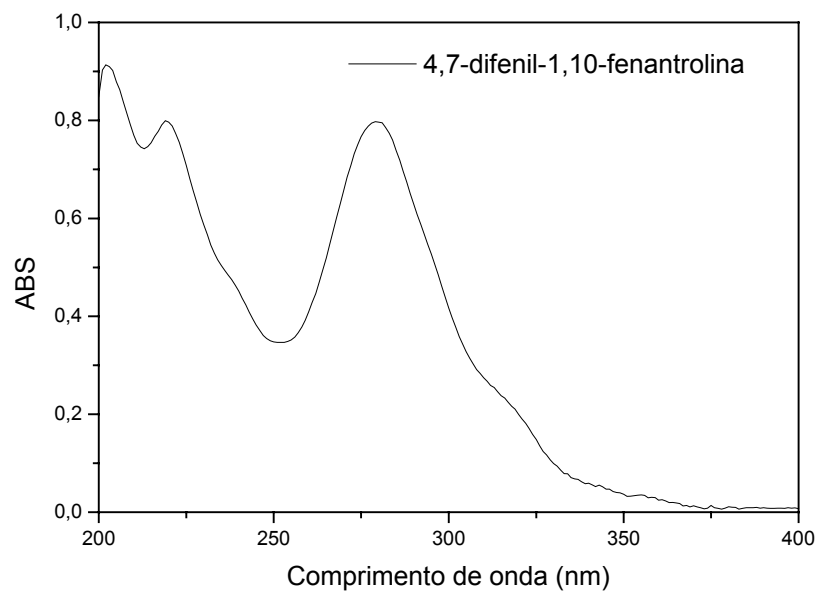


Figura 72 - Espectro de absorção do ligante 4,7-difenil-1,10-fenantrolina.

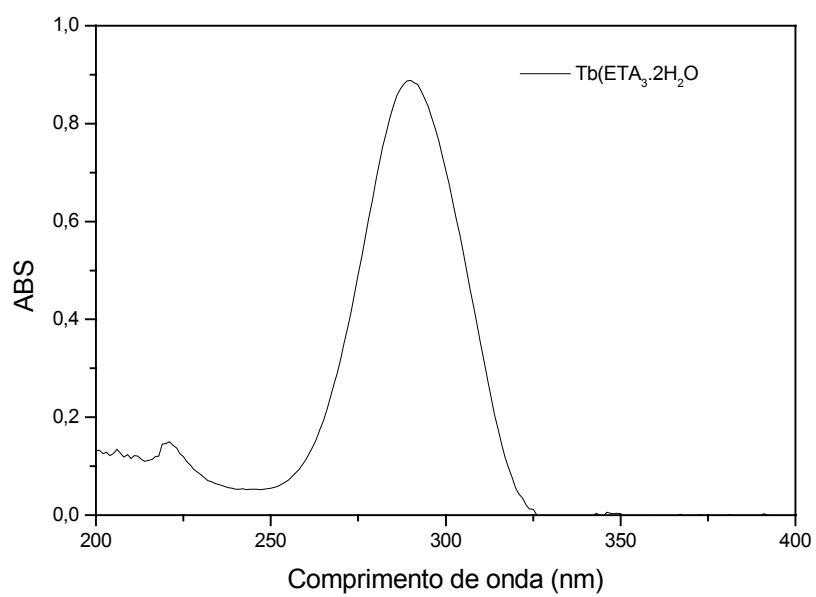


Figura 73 - Espectro de absorção do complexo Tb(ETA)₃.2H₂O.

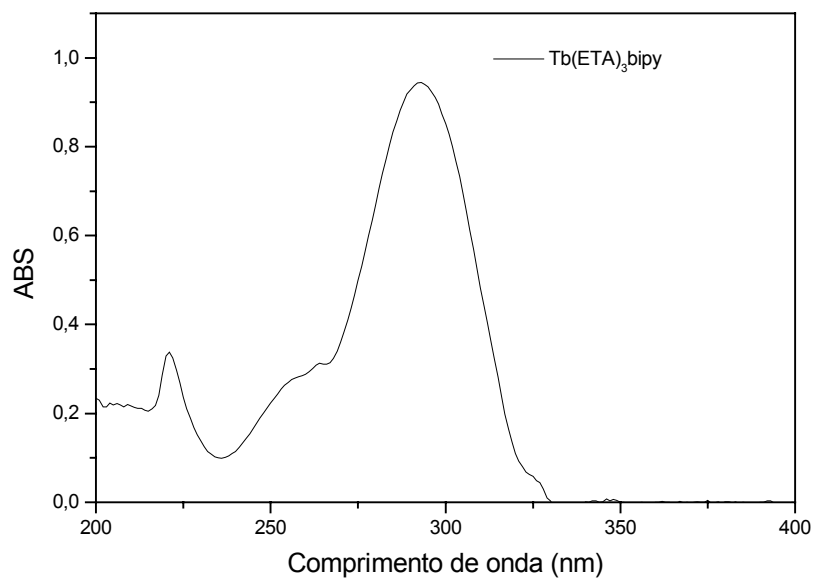


Figura 74 - Espectro de absorção do complexo Tb(ETA)₃.bipy.

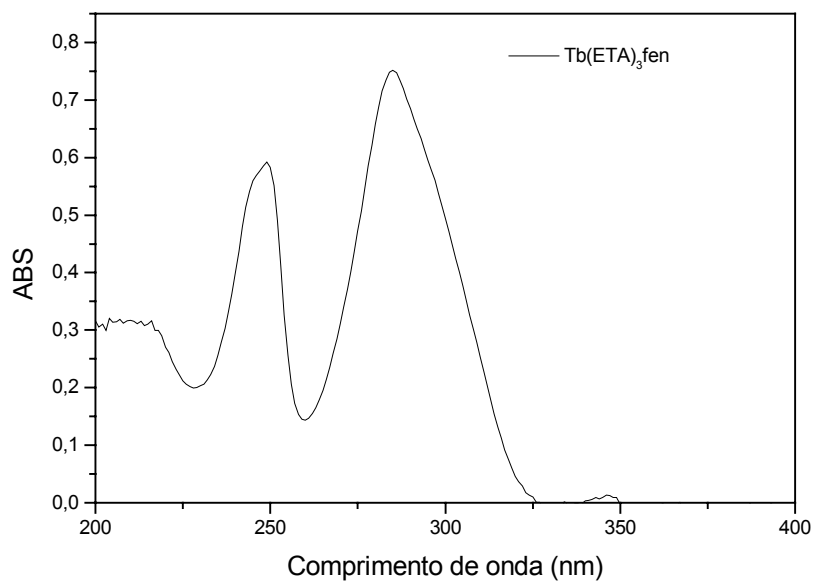


Figura 75 - Espectro de absorção do complexo Tb(ETA)₃.fen.

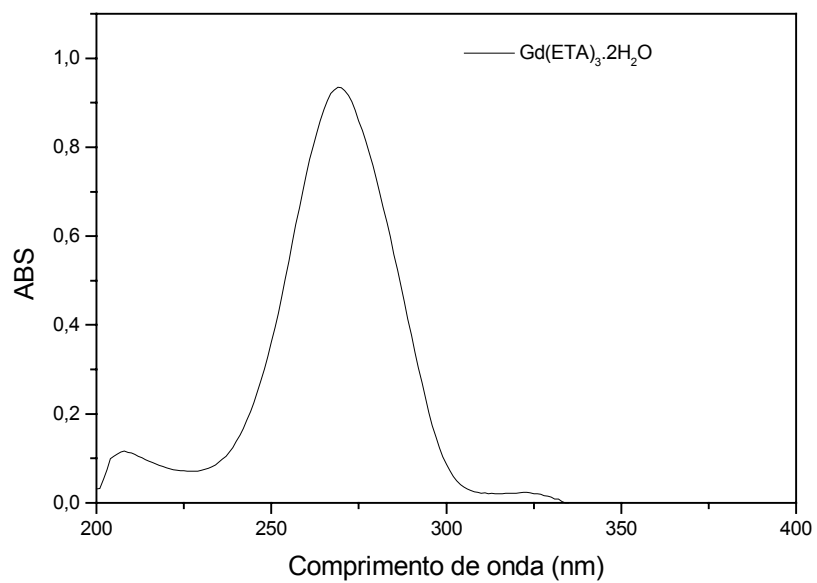


Figura 76 - Espectro de absorção do complexo $\text{Gd(ETA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

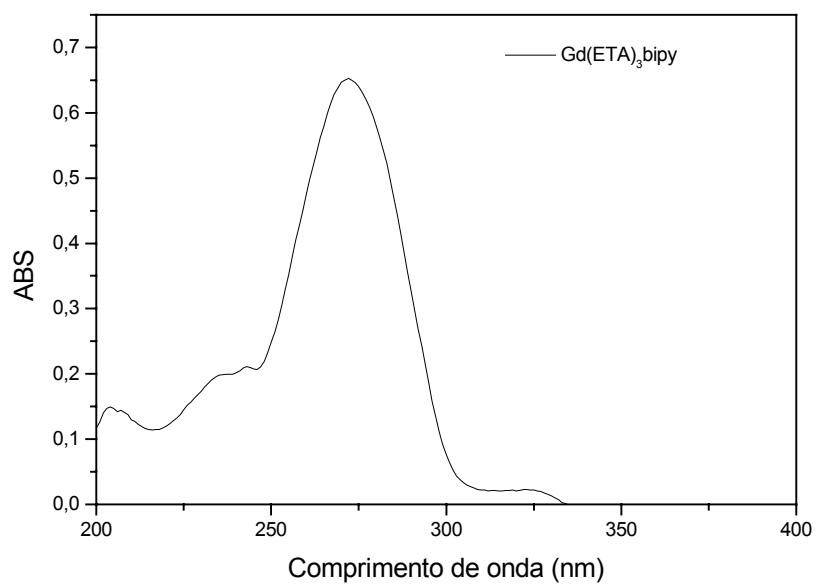


Figura 77 - Espectro de absorção do complexo $\text{Gd(ETA)}_3\text{bipy}$.

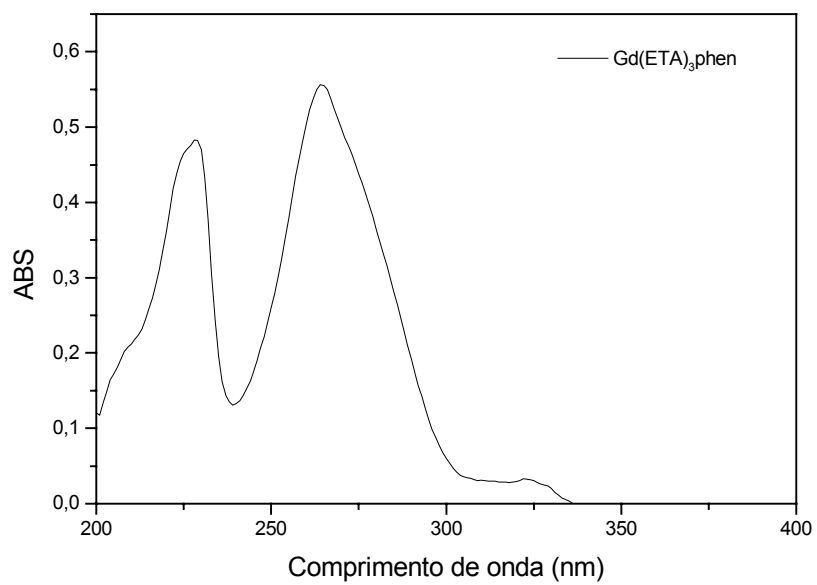


Figura 78- Espectro de absorção do complexo $\text{Gd(ETA)}_3\text{phen}$.

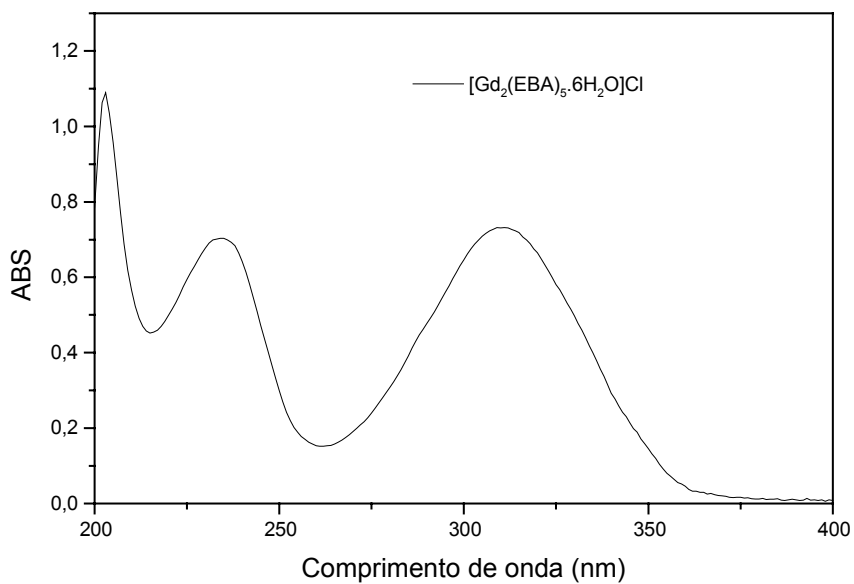


Figura 79 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Gd}(\text{EBA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

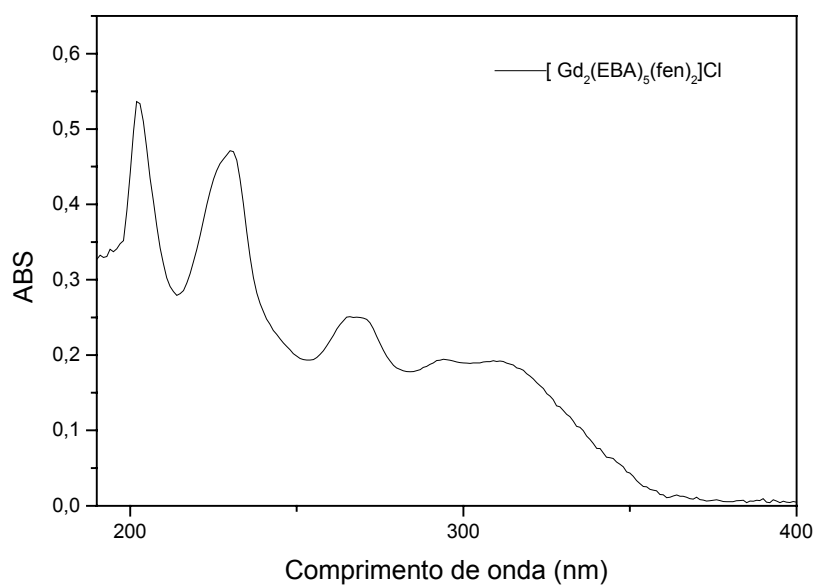


Figura 80 - Espectro de absorção do complexo $[Gd(EBA)_5(fen)_2 \cdot 2H_2O]Cl$.

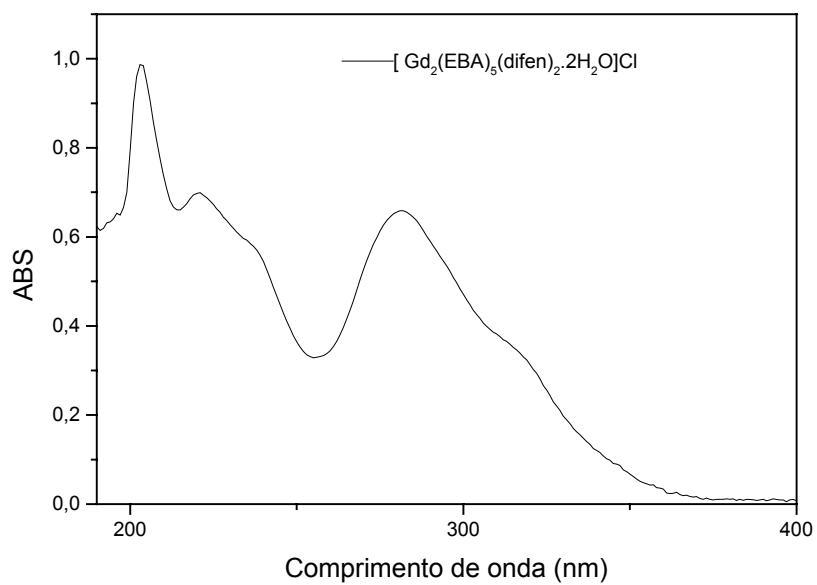


Figura 81 - Espectro de absorção do complexo $[Gd(EBA)_5(dfen)_2 \cdot 2H_2O]Cl$.

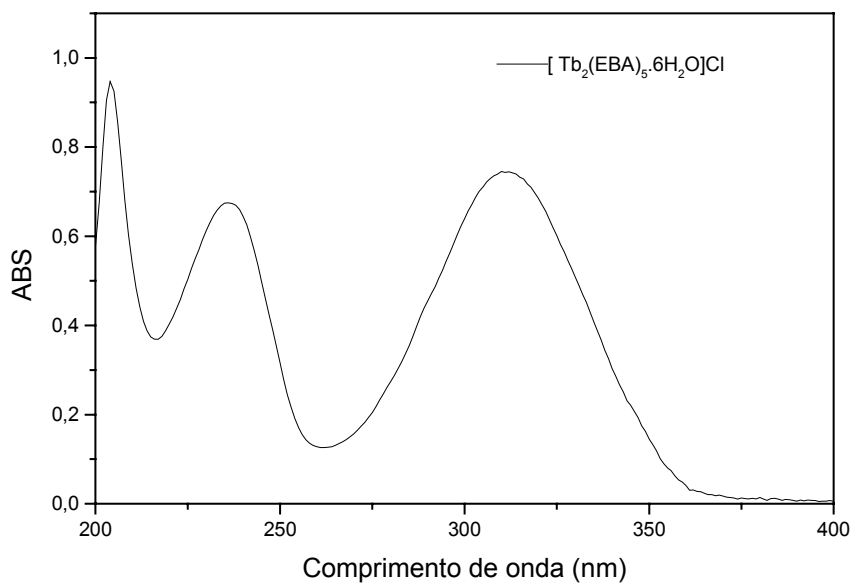


Figura 82 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Tb}(\text{EBA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

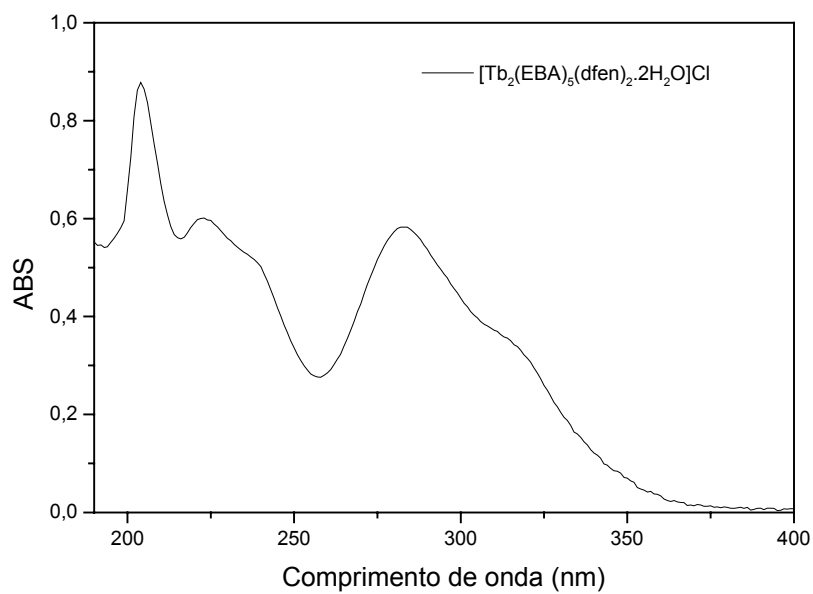


Figura 83 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Tb}(\text{EBA})_5(\text{dfen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

ESPECTROS DE EXCITAÇÃO

APÊNDICE 2

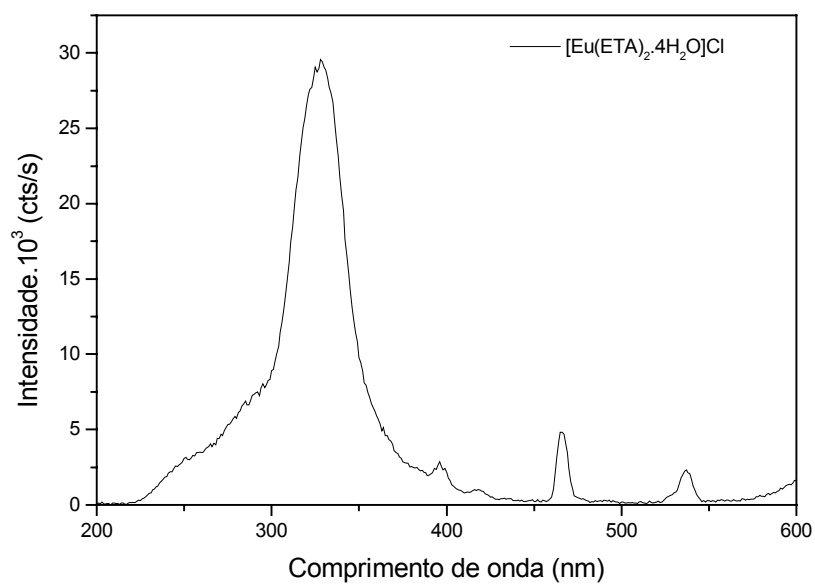


Figura 84 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

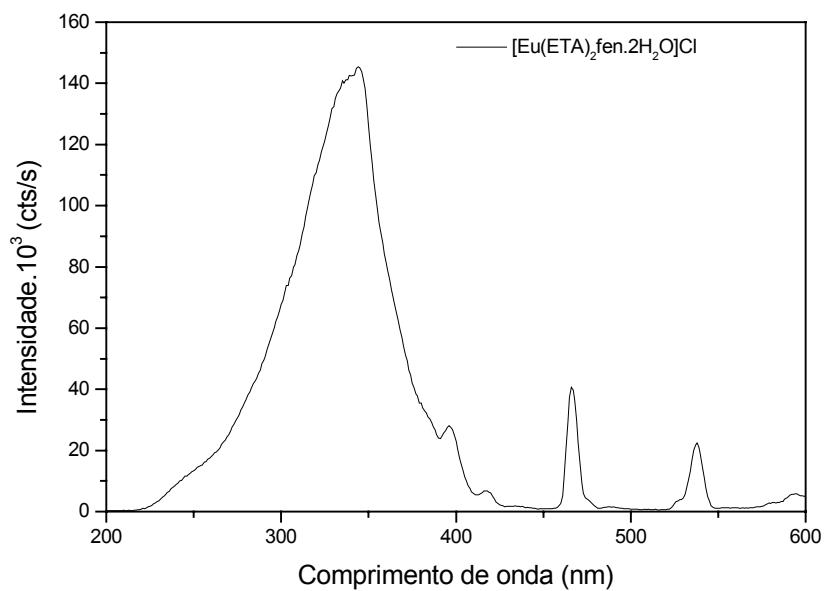


Figura 85 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{ETA})_2 \cdot \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

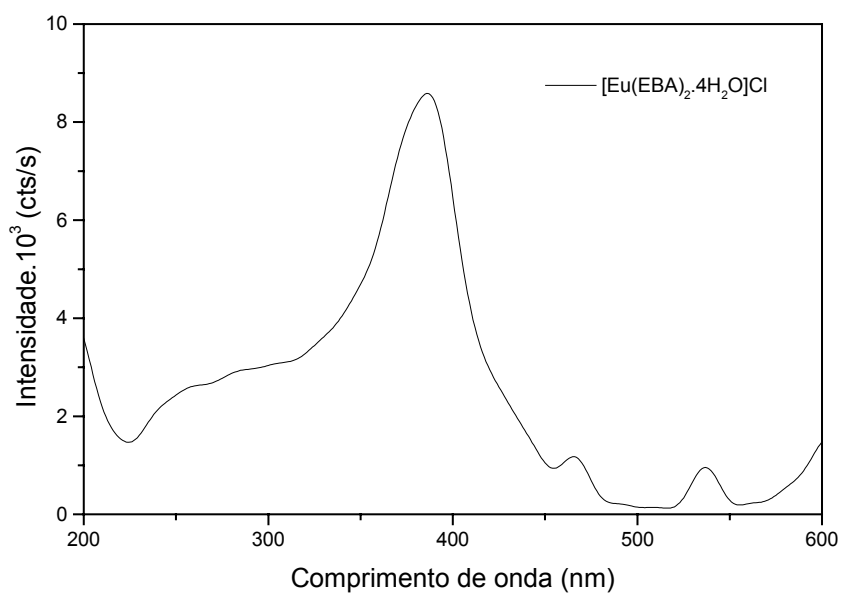


Figura 86 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

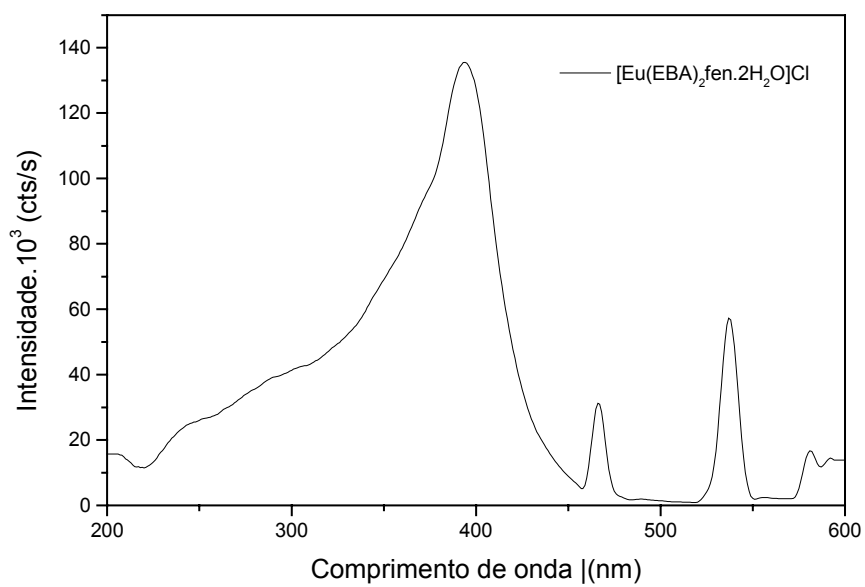


Figura 87 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{EBA})_2 \cdot \text{fen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

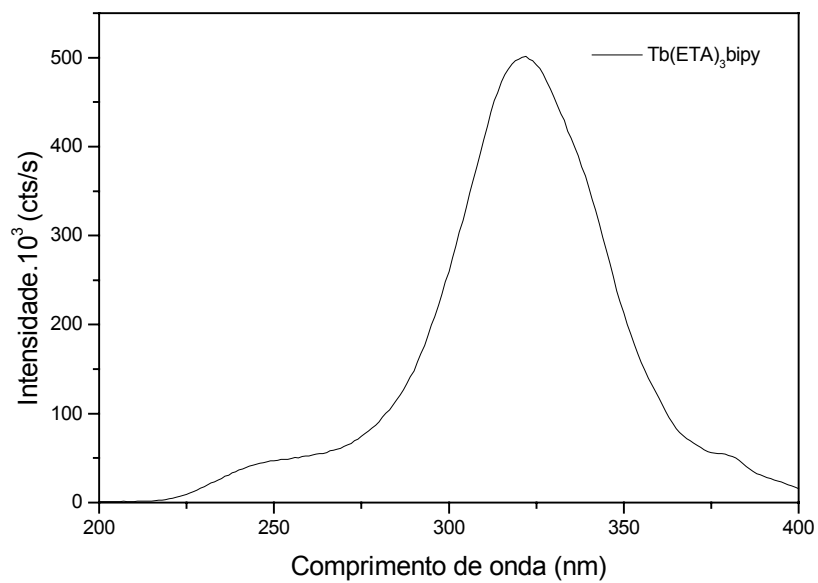


Figura 88 - Espectro de excitação do complexo Tb(ETA)₃bipy.

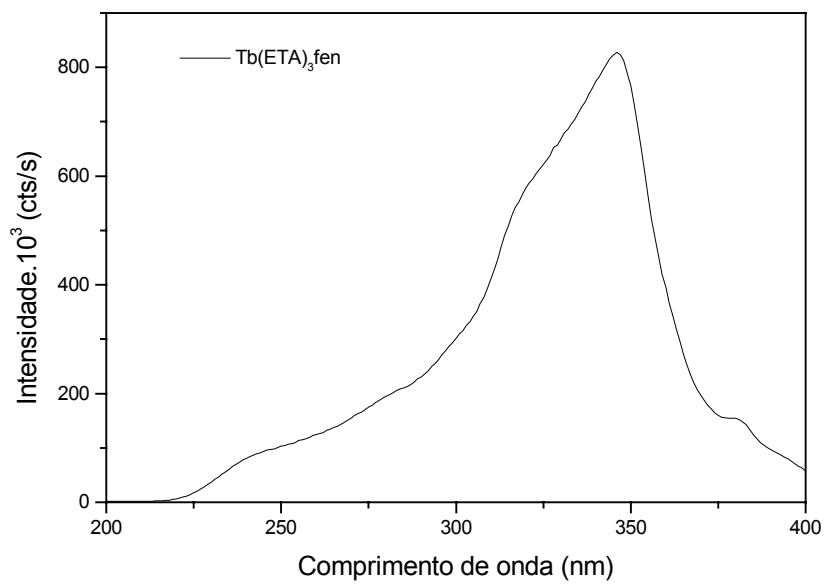


Figura 89 - Espectro de excitação do complexo Tb(ETA)₃fen.

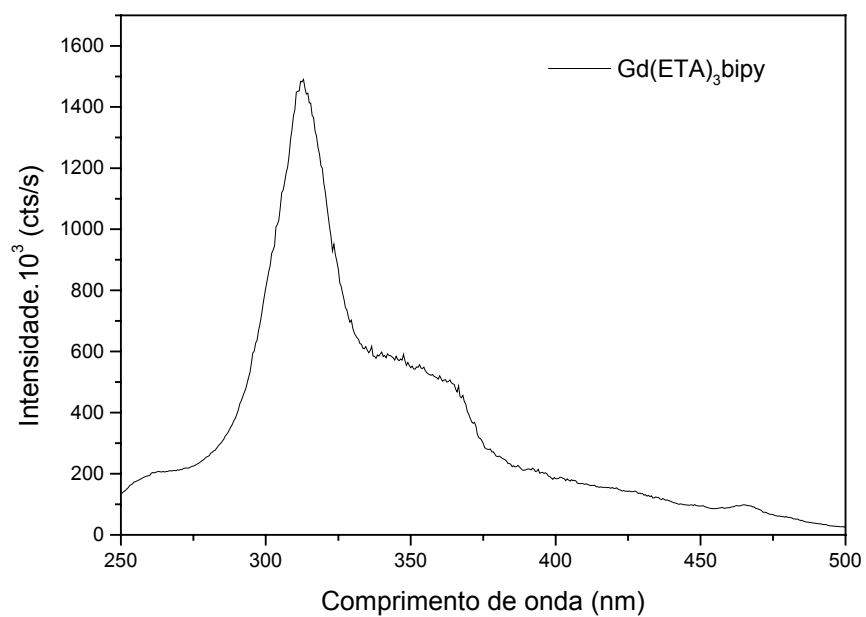


Figura 90 - Espectro de excitação do complexo $\text{Gd(ETA)}_3\text{bipy}$.

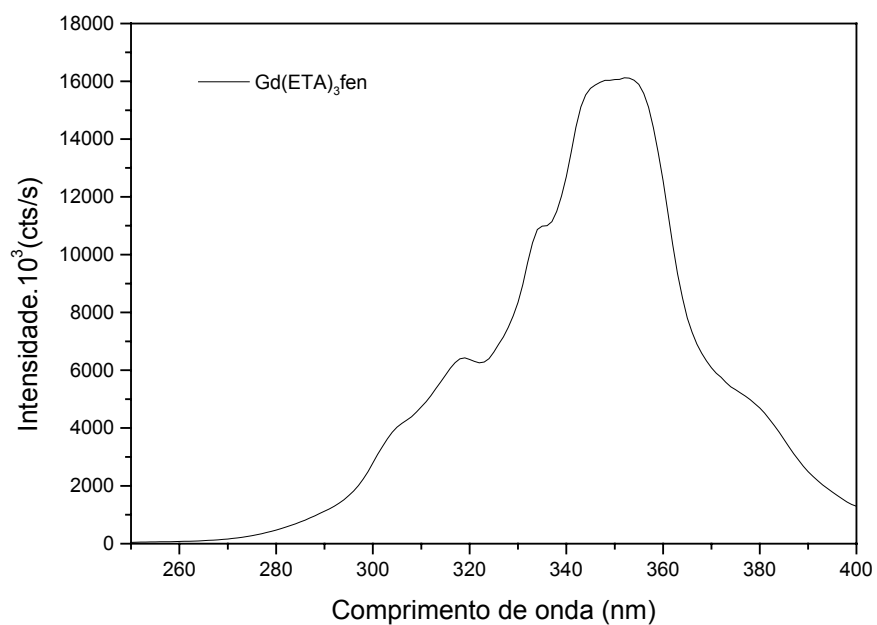


Figura 91 - Espectro de excitação do complexo $\text{Gd(ETA)}_3\text{fen}$.

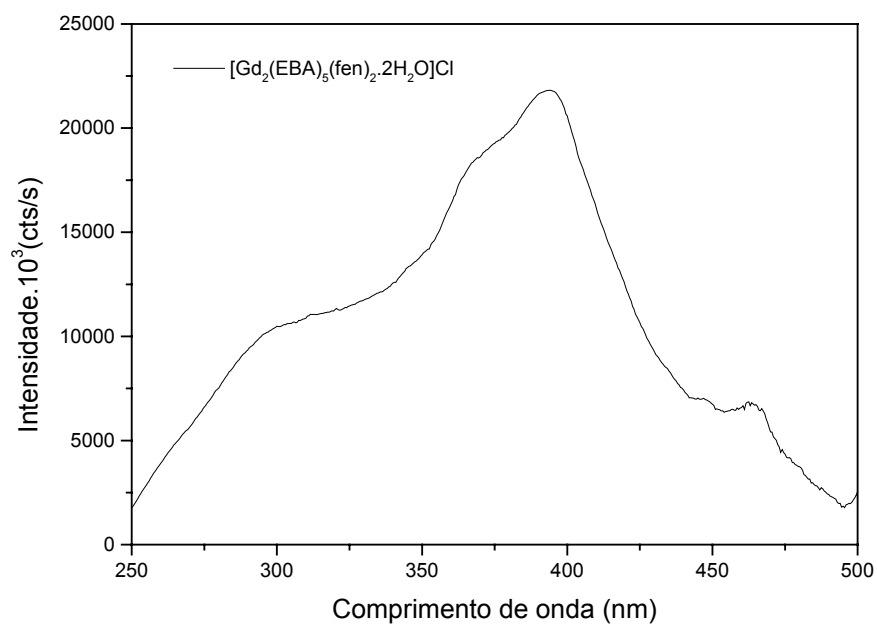


Figura 92 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{ETA})_5(\text{fen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

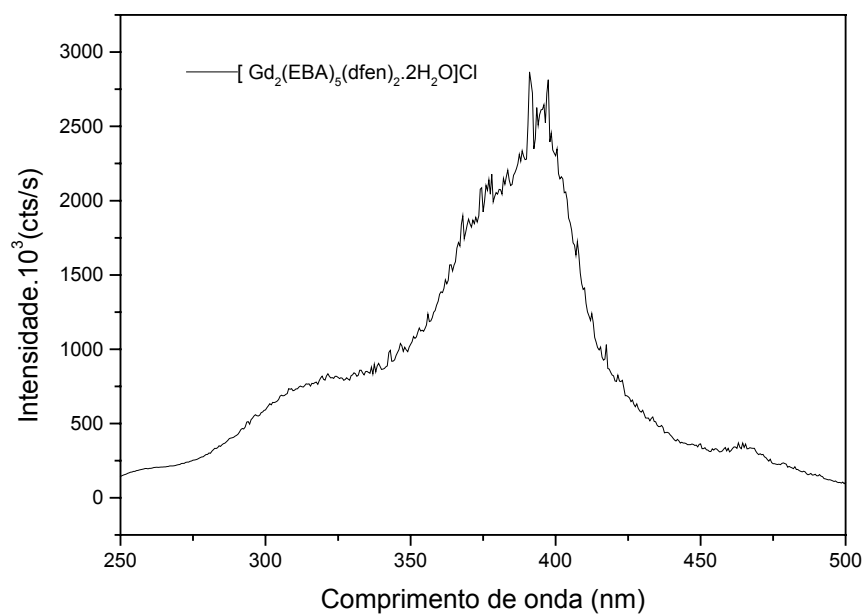


Figura 93 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}_2(\text{ETA})_5(\text{dfen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$.

ESPECTROS DE EMISSÃO

APÊNDICE 3

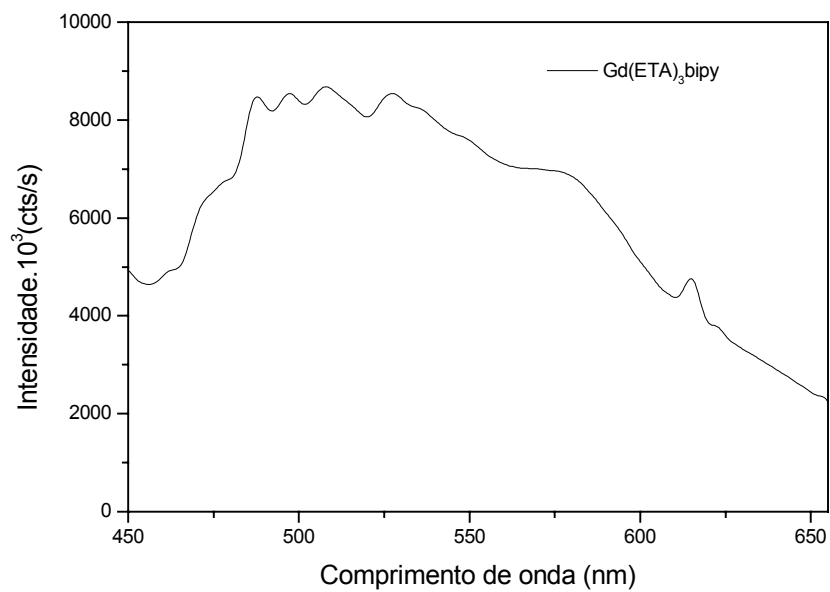


Figura 94 – Espectro de emissão do complexo $\text{Gd}(\text{ETA})_3\text{bipy}$, $\lambda_{\text{exct}} = 312 \text{ nm}$.

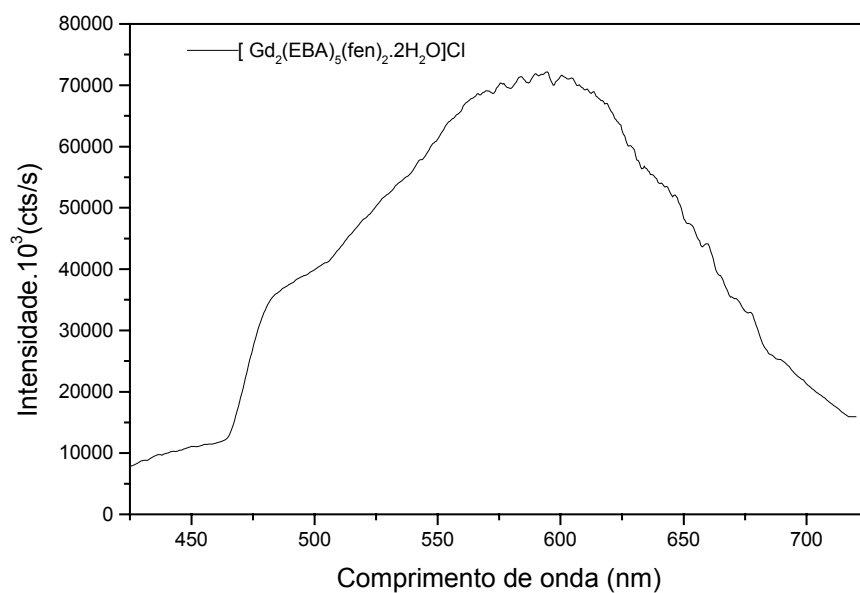


Figura 95 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5(\text{fen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $\lambda_{\text{exct}} = 393 \text{ nm}$.

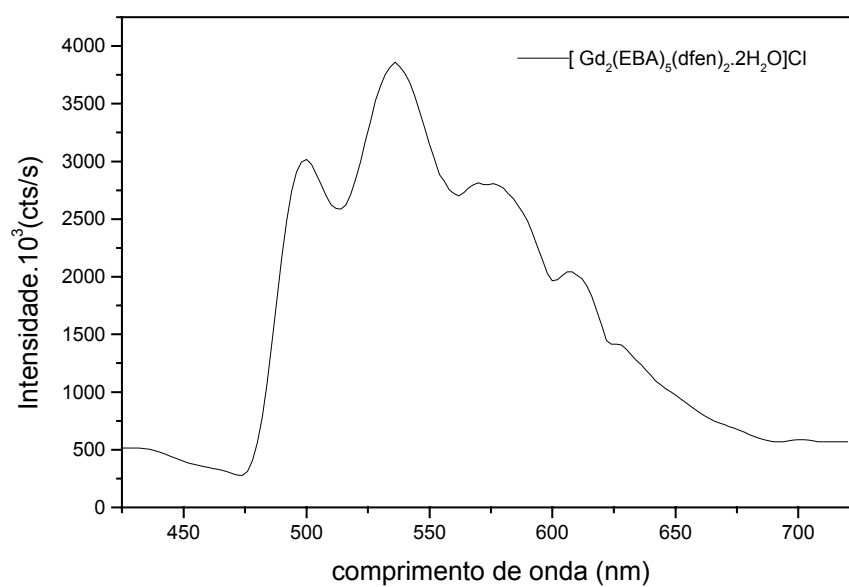


Figura 96 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}_2(\text{EBA})_5(\text{dfen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, $\lambda_{\text{exct}} = 350$ nm.